

高分子電解質のイオン架橋を利用した粒子の可逆的分散凝集制御

佐藤根大士*・†・飯村健次*・鈴木道隆*・那須昭夫**

*兵庫県立大学大学院工学研究科化学工学専攻 兵庫県姫路市書写2167番地 (〒671-2280)

**(株)資生堂グローバルイノベーションセンター 神奈川県横浜市都築区早瀬2-2-1 (〒224-8558)

† Corresponding Author, E-mail: satone@eng.u-hyogo.ac.jp

(2018年7月25日受付, 2018年9月27日受理)

要 旨

スラリー状製品における保存時の粒子の沈降・堆積・固化防止と塗布時の低粘性実現のため、形成される堆積層は非常に疎で、なおかつ弱い攪拌で良分散状態に戻り容易に流動可能となる軟凝集性スラリーの調製を試みた。本研究では、高分子電解質分散剤を用いていったん粒子を良分散状態とした後、多価イオンを添加して粒子表面の高分子分散剤をイオン架橋させた。これにより、低い降伏応力をもつ緩いゲルが形成され、軟凝集性スラリーの調製に成功した。このスラリーは、軽く振盪するだけで容易に流動状態へと移行し、時間が経過すれば再度ゲル状態に戻るといった可逆性を有していた。さらに、ゲル化の度合いは添加する多価イオンの量で調整可能であった。

キーワード：スラリー、イオン架橋、高分子電解質、ゲル、可逆的分散制御

1. 緒 言

固体粒子が媒液中に分散したスラリーは、乾燥粉体よりもハンドリング性が高いことから、化粧品、塗料、食品といった非常に幅広い分野で使用されている。スラリーを取り扱っている現場においては、調製したスラリーを長期間保存するという作業が日常的に行われているが、保存中にスラリー内の微粒子が沈降、堆積、固化してしまい、そのスラリーが使用できなくなるという問題が起こることがある。現場ではこの現象は経験的に知られており、製品を少量の容器に小分けし、使用前によく攪拌する、または、定期的な攪拌やスラリーの保存容器を回転させるなどして対応している¹⁻³⁾。しかしながら、これらの作業はエネルギー的に無駄が多く、とくに輸送中においては、これらの作業を行うことは困難である。また、固化後の攪拌による再分散で、スラリーが調製直後と同等の状態に戻る保証はなく、製品の品質低下の一因となる可能性がある。

これまでにわれわれは、重力沈降により形成された粒子堆積層について、その固化メカニズムについて調査を行ってきた。その結果、スラリー内の粒子が沈降して形成した堆積層は全体が固化しているわけではなく、堆積層上部には一定高さの、攪拌により容易に再分散可能な流動性のある層が存在していること、その下部から底部までは、再分散が困難な固化した層が存在していることを明らかにした⁴⁾。さらに、流動性のある層の高さ、および固化した堆積層が形成され始める時間は、いずれも粒子間に働く最大反発力から推定可能であることを明らかにした。この結果、固化層形成を防止するための攪拌のインターバルが設定可能となり、効率的な固化防止が可能となった⁵⁾。

しかし実プロセスを考えると、定期的な攪拌はエネルギー的に不利であることに加え、少量の容器に小分けにされた製品な

どは、これらの作業を行うことは困難である。堆積層が形成されても固化しないようにするためには、形成される堆積層を薄くする、すなわち粒子濃度を低く抑えればよいが、粒子濃度の低下はその後の成形工程の効率低下を引き起こす。また、一般的には粒子濃度を下げることでスラリー粘度が低下するため⁶⁾、とくに使用時に塗布などの工程がある場合には問題が発生することになる。堆積層の再分散が非常に難しい原因としては、良分散スラリーから得られる堆積層は非常に緻密で、攪拌などで媒液が入り込む余裕が少ないことが挙げられる。

理想としては、重力の影響が非常に小さくなる数nmオーダーの粒子を良分散状態に保つことで堆積層の形成をほぼ防止できる。しかし、製品の粒子径はさまざまであることに加え、粒子と媒液との間に密度差が存在する限りは粒子の沈降そのものを防止することはできず汎用的な手法とは言い難い。増粘剤などの添加剤を使用することで粒子の沈降速度を非常に小さくする手法もあるものの、化粧品、食品、製薬等多くの分野では使用できない場合も多いのに加え、長時間が経過すれば粒子は沈降堆積することになるため根本的な解決とは言い難い。

そこで次善の策として、堆積層が形成されたとしても、容易に再分散可能であればよいと考えた。すなわち、非常に疎で含水率の高い堆積層が形成され、なおかつ粒子間には弱い引力しか作用せず粒子が緩く凝集して網目構造を形成する条件であればよい。これにより、静置時はスラリー全体が凝集してゲル化することで安定に保存可能でありながら、使用時には弱い攪拌でも良分散状態に戻り容易に流動可能となる。より具体的な例としてFig. 1にイメージ図を示す。いったん分散剤などを使用してスラリー中の粒子を良分散状態とした後、何らかの添加剤を添加して粒子に吸着した分散剤間を架橋させることで粒子が凝集してゲル化させる。その後、攪拌などでこの架橋が切れる