

## 粉体技術者のための粉体入門講座 39

### スラリー徒然草-4

#### An Essay about Slurry-4

JHGS 株式会社こな椿ラボ、名古屋大学名誉教授 椿 淳一郎

JunIchiro TSUBAKI

#### 4. 粒子/分散媒界面での挙動 (続き)

前回<sup>1)</sup>は、粒子集合状態を支配する、粒子と分散媒の親和性・濡れ性、粒子の帯電挙動について概観した。

今回は、粒子と分散媒の親和性向上や粒子の凝集防止のために添加される、高分子電解質の吸着挙動を紹介してみたい。

一般に化学反応を伴わない物理吸着では、粒子表面への吸着量は分散媒中の吸着質(吸着する物質)濃度で決まるとされている。ところが分散剤としてよく用いられる高分子電解質の吸着挙動は、吸着量と吸着質濃度の関係では説明できない不思議な挙動を示す。

図-4.1<sup>2)</sup>は我々が体験した不思議である。粉体粒子は、焼結助剤としてMgをMgO換算で0.1mass%含んでいる高純度アルミナで(住化AES-11E)、使用した高分子電解質はポリカルボン酸アンモニウム(PCA)である。

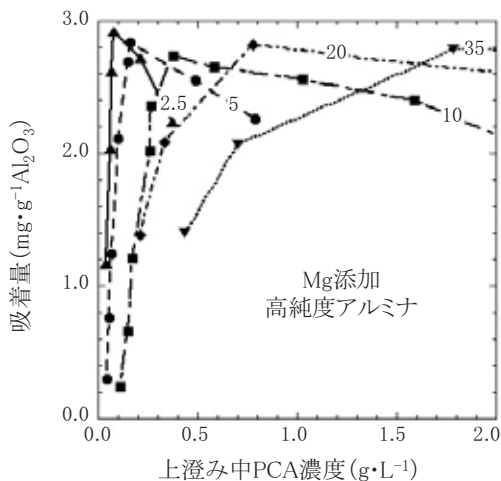


図-4.1 Mg含有高純度アルミナとポリカルボン酸塩の吸着等温線(図中の数字はスラリー濃度(vol%))

図-4.1から明らかな通り、吸着量は分散媒中のPCA濃度では決まらず、大きくスラリー濃度の影響を受けている。ところが、分散媒中PCA濃度ではなくアルミナ1g当たりのPCA添加量で整理すると、図-4.2に示すようにスラリー濃度に関係なく添加量によって吸着量は決まっていることがわかる。さらに不思議なことは、添加量を増すとやはりスラリー濃度によらず同じように吸着量が減ることである。

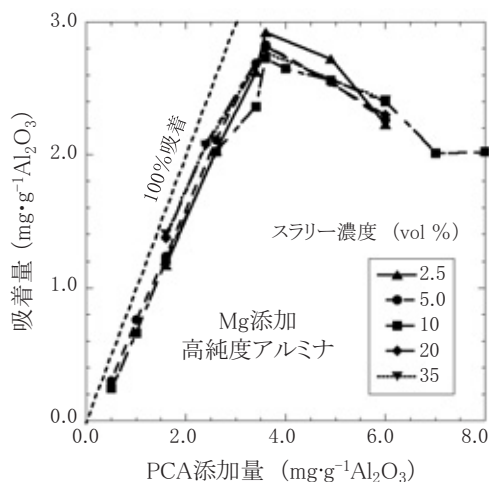


図-4.2 Mg含有高純度アルミナとポリカルボン酸塩の吸着挙動

住化さんは、Mgを含有していない高純度アルミナAES-12も販売しているので、参考のためAES-11Eと同じように吸着量を測定してみた。

吸着等温線を図-4.3に、添加量で整理した結果を図-4.4に示した。図-4.3と図-4.4を見ると、吸着量は溶媒中のPCA濃度で決まるともPCA添加量で決まるともいえない微妙な結果である。

さらに、AES-11EではPCA添加量を増すと吸着量は減るが、AES-12では脱着は見られずいわゆるラングミュア型吸着パターンになっている。

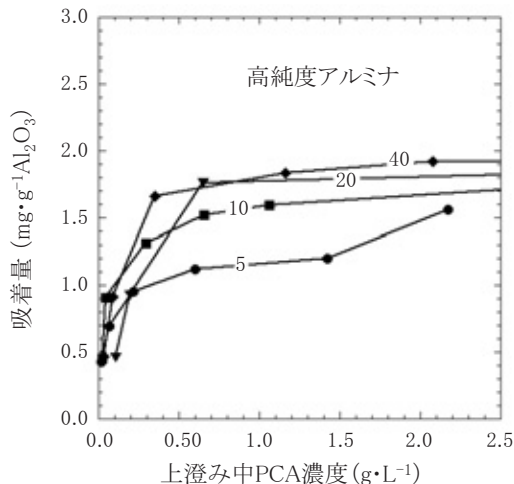


図-4.3 高純度アルミナとポリカルボン酸塩の吸着等温線(図中の数字はスラリー濃度(vol%))

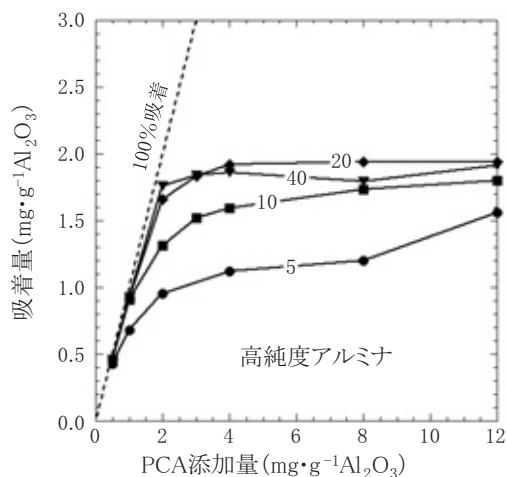


図-4.4 高純度アルミナとポリカルボン酸塩の吸着挙動

図-4.2 (AES-11E) と図-4.4 (AES-12) を少し詳しく比べると、AES-11E では添加 PCA が 100% 吸着することはないが、AES-12 では添加量が少ない場合は添加した全量が吸着している。

この吸着挙動の違いはどこから来るのか、添加している高分子電解質は同じ、実験装置も手順も同じなので、違いの原因は試料粉体と考えられる。AES-11E は AES-12 に Mg を 0.1mass% だけ添加したものであるから、犯人は 0.1mass% の Mg に違いない。

では、どのようにして Mg はわずか 0.1mass% の添加量で吸着挙動を激変できるのか。そのメカニズムを推理するためには、PCA に関する情報も必要のようである。

図-4.5 に PCA の分子構造を示した。使用した PCA の分子量は 6,000~10,000 なので、図-4.5 の基本構造が 50~80 個紐状につながった高分子である。

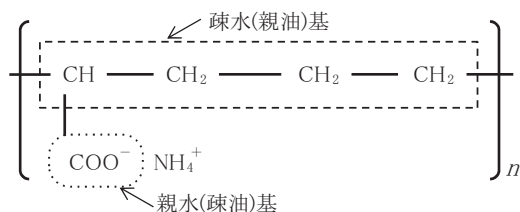


図-4.5 ポリカルボン酸アンモニウム構造式

この紐状の PCA は水に対してどのように振る舞うのか。PCA の  $\text{-COONH}_4$  は解離してアニオン性の親水基  $\text{-COO}^-$  となるので、水にはよく溶ける。また  $\text{-COO}^-$  は静電的に互いに反発するので、水中では図-4.6(a) に示す伸びた紐のような状態で存在している。

それに対して、水中に  $\text{Mg}^{2+}$  のような金属イオンがあるとどうなるか。  $\text{-COO}^-$  と  $\text{Mg}^{2+}$  は静電的に引きつけ合うので、PCA は  $\text{Mg}^{2+}$  によって架橋され絡まった糸状になるだけでなく、親水基  $\text{-COO}^-$  の数が減るので、  $\text{Mg}^{2+}$  が多くなると PCA は析出して来る。

このように水中の  $\text{Mg}^{2+}$  は、PCA のコンフォーメーションと溶解度に大きく影響することがわかる。次に考えなければならないのは、PCA はア

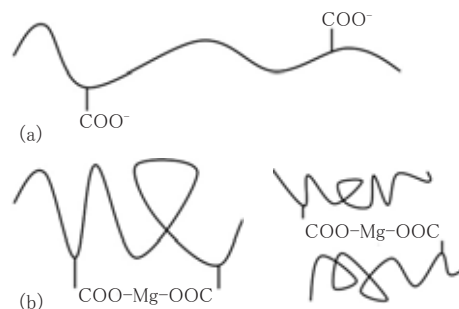


図-4.6  $\text{Mg}^{2+}$  がポリカルボン酸アンモニウムのコンフォーメーションに及ぼす影響

ルミナ粒子にどのように吸着するかである。

吸着の仕方として2通り考えられる。一つは、親水基を水側に向け疎水基がファンデアワールス力で粒子に吸着するメカニズムと、次の静電的な吸着である。

アルミナは誘電率が比較的高い材料なので、分極により局所的に正に帯電している部分が粒子表面に存在し、この正に帯電した部分が吸着サイトとなって、PCA の  $\text{-COO}^-$  が静電気力により吸着するメカニズムである。

どちらの吸着機構なのか？高純度アルミナ AES-12 で、pH により粒子表面電位を変えながら吸着量を測定したところ、吸着量は表面電位の低下とともに減っていることから、PCA は静電的に吸着していると推測される。

また、表面電位が負になっても PCA が吸着する結果が得られた。粒子表面の電位が平均的に負になっていても、粒子表面に分極によって正に帯電した吸着サイトが存在すると考えれば、納得できる実験結果である<sup>3)</sup>。

これで役者はそろったので謎解きに進みたいが、紙数も尽きたので次回の楽しみにとっておきたい。

(続く)

## 引用文献

- 1) 椿 淳一郎：“粉体技術者のための粉体入門講座38 スラリー-徒然草-3”、粉体技術、4、p.1248-1249 (2012)
- 2) Mori, T., I. Inamine, R. Wada, T.Hida, T. Koguchi, H. Satone and J. Tsubaki: “Effects of particle concentration and additive amount of dispersant on adsorption behavior of dispersant to alumina particles”, *J. Chemical Engineering of Japan*, 117, p. 917-921 (2009)
- 3) 木口 崇彦、森 隆昌、椿 淳一郎：“アルミナ粒子へのカルボン酸塩の吸脱着機構の解明”、粉体工学会誌、49、p. 274-280 (2012)



つばき じゅんいちろう  
椿 淳一郎  
JHGS (株) こな椿ラボ 主宰  
名古屋大学名誉教授

〒509-0135 各務原市鵜沼羽場町5-72  
TEL: 058-370-4538 FAX: 058-370-4538  
E-mail: tsubaki@jhgs.jp