

結晶性を有する水溶性有機化合物のボールミル粉砕

濱山 真吾*1・山本 建次*1・清水 正高*1・黒木 泰至*1

Ball Milling of Crystalline Water Solubility Organic Compounds

Shingo HAMAYAMA, Kenji YAMAMOTO, Masataka SHIMIZU and Hiroyuki KUROKI

結晶成長により、合成の過程または再結晶、析出の過程で粒子径をナノサイズに留めることが困難な結晶性を有する水溶性有機化合物のナノ粒子を得るため、有機溶媒中でのボールミルを用いた湿式粉砕を試みた。粉砕に用いるボール径および分散媒の影響について検討した結果、予備粉砕を行った場合、ボール径が小さいほど微細化できた。また、非極性溶媒に分散剤を添加した分散媒を用いることで、溶解などの問題が起きずに良好な微細化粉体が得られることが明らかになった。

キーワード：水溶性有機化合物、ナノ粒子、湿式粉砕、微細化

1 はじめに

近年、多くの分野において、製品の高機能化または新しい材料を開発するため、原料や製品粉体の微細化が一段と加速されている。特に、ナノサイズを目標とした微細化が必要とされている現在では、合成の過程でナノサイズの粒子に留めるなどといったボトムアップ的なアプローチで多数の機関がナノ粒子の調製方法を報告している。例えば、銀などの金属錯体を熱分解あるいはアミン還元することで、表面が有機物で被覆されるため、金属表面の酸化が防止でき、高い分散性を有した金属ナノ粒子を調製する方法¹⁾などが挙げられる。

ところが、このボトムアップ的なアプローチでは、結晶性を有する物質を単独で用いて微小な粒子を得ることは難しい。なぜならば、固体として析出し始めると著しい速度で結晶成長が進行してしまい、ナノサイズの粒子径に留めることが非常に困難なためである。

一方、ブレイクダウン的なアプローチの手法としては、ボールミルなどを用いた粉砕などが挙げられる。乾式粉砕は非常に簡便であるため、現在でもミクロンサイズへの微細化ではよく用いられているが、 $1\mu\text{m}$ 程度が微細化の限界であり、ナノ

サイズへの粉砕は困難であると言われている。

しかし、セラミックスなどの無機酸化物^{2)~4)}やセルロースなどの水に不溶な高分子に関しては、水やアルコール中で 1mm 以下のボールを用いた湿式のボールミル粉砕によって、ナノサイズの微粒子を得ることができていることが明らかになっている。また、目的物の水溶液が油中分散したW/Oエマルジョンを脱水することで目的物のナノ粒子が油中分散したS/Oサスペンションを得る、という当県が有する技術でも、結晶性の低い高分子などではナノ粒子が得られている。

そこでこれらを応用して、結晶成長により合成の過程または再結晶、析出の過程で粒子径をナノサイズに留めることが困難な結晶性を有する水溶性有機化合物のナノ粒子を得るため、ボールミルを用いた有機溶媒中での湿式粉砕の可能性について検討した。本報では、粉砕物である水溶性有機化合物としてタウリンを用い、粉砕に用いるボール径の影響と分散媒の影響について報告する。

2 実験方法

2-1 湿式粉砕の方法および粒子の回収方法

本報における湿式粉砕では、すべて振動ボールミル(三田村理研工業(株)製, MM-2)、イットリア安定化ジルコニアボールYSZ(株ニッカトー製、

*1 材料開発部

YTZ ボール) およびイットリア安定化ジルコニア製の粉碎ジャー (株) レッチェ製, MM200, 内容量 10ml) を用いた。容器およびボールにジルコニア材を用いた理由だが, まず, ジルコニアは比重が約 $6\text{g}/\text{cm}^3$ とアルミナなどと比較して非常に密であるため, 同じボール径でもボールのエネルギーが大きく, 粉碎に有利であることが挙げられる。また, 容器とボールの材質が異なる場合, 互いが衝突した際に, 硬度の低い材質が摩耗しサンプルに混入してしまうことも考えられる。さらに, ボールがアルミナなどの場合, ボール同士が衝突した際にも摩耗してしまい, 無視できない量のコンタミネーションを引き起こしてしまうことなどが挙げられる。

実験 No1 から実験 No4 については, 粉碎対象物であるタウリン (和光純薬工業(株)製, 原料のメディア径約 $400\ \mu\text{m}$) が 10wt%, ジルコニアボールが 40wt%, 分散媒であるトルエン (5wt%の分散剤を含む。) が 50wt%の混合割合で 10 時間粉碎した。なお, 分散剤はポリグリセリン縮合リシノレイン酸エステル PGCR (阪本薬品工業(株), SY グリスター CRS-75) を用いた。粉碎に用いたボール径および分散媒を表 1 に示す。

実験 No1 および実験 No2 については, 最初の 5 時間はボール径が $800\ \mu\text{m}$ のボールを用いて粉碎し, その後, ボール径が $100\ \mu\text{m}$ または $500\ \mu\text{m}$ のボールをそれぞれ用いてさらに粉碎した。粉碎に用いるボールを変更する際は, ボールのみが沈降した直後にスポイトを用いて, 容器上層からスラリーのみを抜き取り, 変更後のボールを入れた容器に移し取った。なお, 実験 No1 および実験 No2 に関

して, 最初の 5 時間は $800\ \mu\text{m}$ のボールを用いて予備粉碎するのは, ボールのエネルギー不足による未粉碎物と衝突頻度の低さによる未粉碎物を混同して評価しないためである。

また, 実験 No5 から実験 No7 については, 分散媒の影響を確認するため, 表 1 に示すようにアセトン, 酢酸エチル, 分散剤添加なしのトルエンを用い, その他の条件は実験 No3 と同じ条件とした。

10 時間の粉碎の後に得られたサンプルは, ボールを変更する際と同様に, ボールのみが沈降した直後にスポイトを用いて容器上層から抜き取った。得られたスラリーから粒子を回収するため, 実験 No1 から実験 No4 については, 遠心分離機 (株) 久保田製作所製, テーブルトップ遠心機 5400, 6000rpm, 30min) を用いてデカンテーションし, トルエンで 3 回洗浄することで分散剤を取り除いたものを, 25°C で一晩真空乾燥させた。実験 No5 から実験 No7 に関しては, ニュークリポアメンブレン (GE ヘルスケア・ジャパン(株)製, 細孔径 15nm , $\phi 47\text{mm}$) を用いて吸引ろ過後, そのまま 25°C で一晩真空乾燥させた。

2-2 粉碎粒子の評価方法

先に述べたように, 実験 No1 から実験 No4 については, デカンテーションにより分散剤を取り除き, 回収, 真空乾燥した粒子を, 電界放出形走査電子顕微鏡 FE-SEM (株) 日立製作所製, S-4800) で観察した。実験 No5 から実験 No7 に関しては, ニュークリポアメンブレンを用いて吸引ろ過後, 乾燥したものをフィルタに載せたまま FE-SEM で観察した。

今回の実験方法では, FE-SEM で撮影した電子顕

表 1 粉碎に用いたジルコニアボール径と分散媒

実験No	開始から5時間まで 使用したボール径	5時間から10時間まで 使用したボール径	分散媒
1	$800\ \mu\text{m}$	$100\ \mu\text{m}$	トルエン (5wt%PGCR含む)
2	$800\ \mu\text{m}$	$500\ \mu\text{m}$	トルエン (5wt%PGCR含む)
3	$800\ \mu\text{m}$	$800\ \mu\text{m}$	トルエン (5wt%PGCR含む)
4	5mm	5mm	トルエン (5wt%PGCR含む)
5	$800\ \mu\text{m}$	$800\ \mu\text{m}$	アセトン
6	$800\ \mu\text{m}$	$800\ \mu\text{m}$	酢酸エチル
7	$800\ \mu\text{m}$	$800\ \mu\text{m}$	トルエン

微鏡写真を基に、画像解析ソフト（㈱ネクサス製、nexus New Qube）を用いて、写真中の微粒子と背景を2値化により区分した後、図1に示すように微粒子を微小な正方形の集合体として認識させ、正方形の数と基準スケールを基に微粒子の面積を計測し、円相当径を算出した。⁵⁾ 得られた円相当径から体積を算出し、そこからメディアン径（50vol%径）および各粒子径における体積頻度をプロットした粒度分布を得た。



図1 nexus New Qube 集合体認識イメージ

3 結果および考察

3-1 ボール径が微細化に及ぼす影響

まず、実験 No1 から実験 No4 についての粒度分布およびメディアン径を図2に、最も良好な結果を示した実験 No1 の電子顕微鏡写真を図3に示す。

図2からも分かるように、粉碎に用いたボール径が小さくなるほど、得られたタウリン粒子も小

さくなっている。これはボール数の増加により衝突頻度が増大したためと考えられる。例えば、ボール径が1mmのボール1個と同じ重量のボール径100 μ mのボール数は1000個となることから、ボール径が衝突頻度に与える影響がいかにか想像に難くない。なお、実験 No2 と実験 No3 で粒度分布およびメディアン径に有意差がないことについては、それぞれと実験 No1 または実験 No4 とのボール数の差に比べて、互いのボール数の差が極端に小さいことが挙げられる。

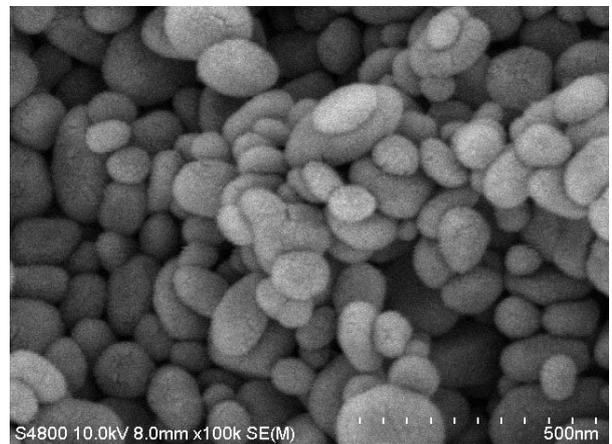


図3 実験 No1 電子顕微鏡写真（ $\times 100,000$ ）

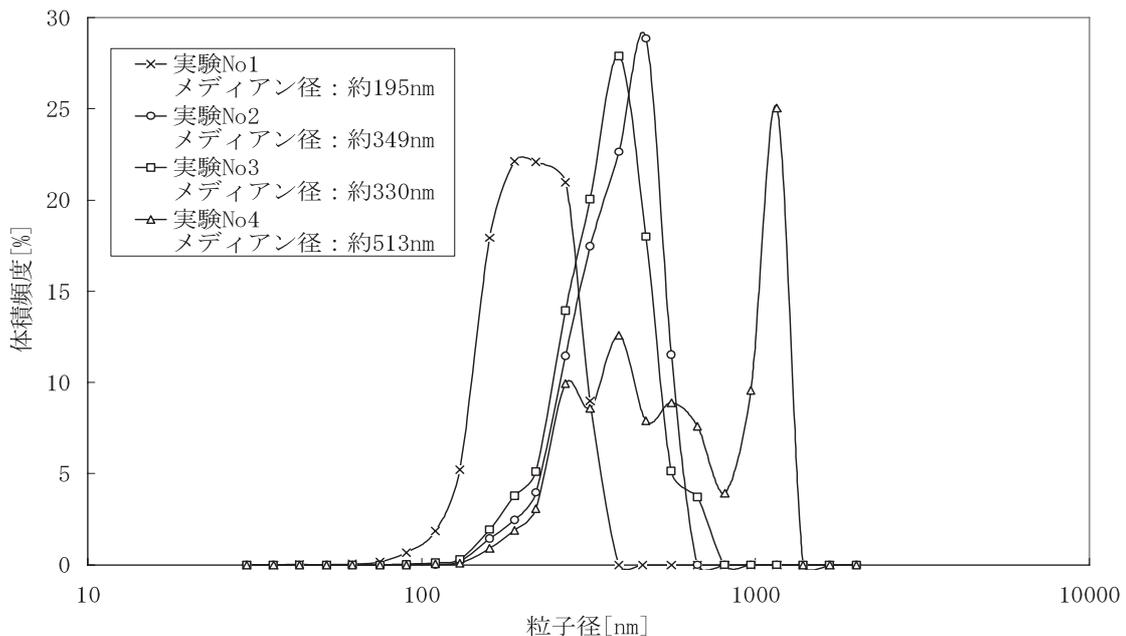


図2 実験 No1～実験 No4 の粒度分布およびメディアン径

また、結晶性の物質の場合、乾式のボールミル粉碎で数ミクロン以上の粒子を得た際は、粉碎粒子の形状が角張っているが、湿式粉碎によってナノ粒子を得た場合、図3のように比較的球状の粉碎物が得られることはこの方法の特長のひとつだと言える。

次に、実験 No4 の粒度分布が $1\mu\text{m}$ 付近と 200nm から 800nm 付近に二極化したことについて考察する。実験 No4 の 5 時間時点と 10 時間時点の粒度分布を図4に示す。

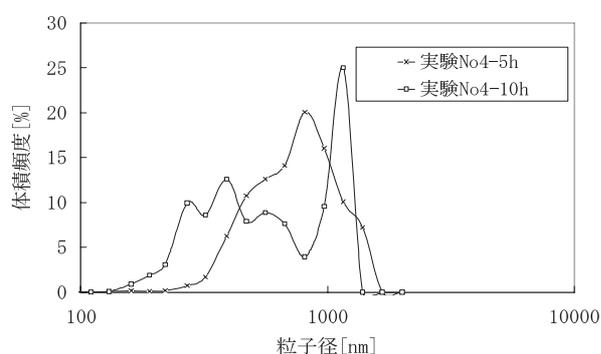


図4 実験 No4 の 5 時間および 10 時間時点の粒度分布

5 時間時点と比較して 10 時間時点では、600nm から 800nm の粒子の体積頻度が低くなり、400nm

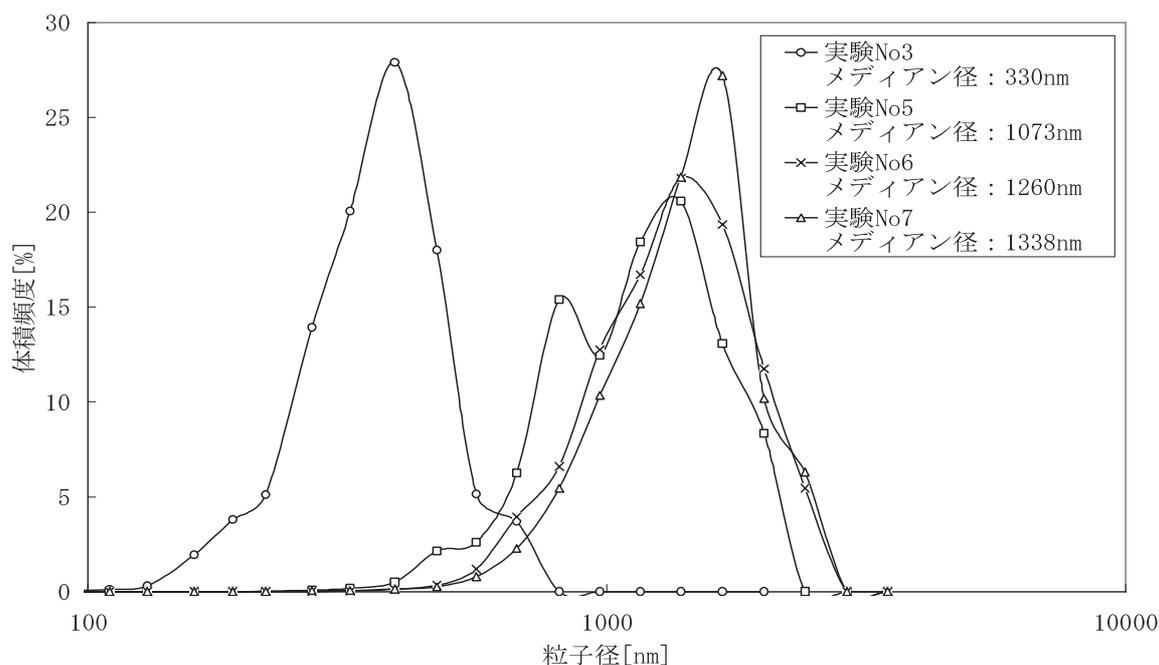


図5 実験 No3 および実験 No5～実験 No7 の粒度分布およびメディアン径

以下の粒子の体積頻度が高くなっていることから、一部の粗大粒子が粉碎されたものの、ボール数の少なさから十分に粉碎されていないと考えられる。さらに、ボールを面心立方格子構造に最密充填した場合でも、ボール径の約 0.224 倍の粒子が入り込む空隙を有することから、5mm のボールを用いた場合、最低でも常時 1mm 以上の隙間が多数存在することになる。このように、ボール数の少なさのみならず、この空隙の大きさも衝突頻度を低下させる大きな要因と考えられる。

3-2 分散媒が微細化に及ぼす影響

実験 No3 および実験 No5 から実験 No7 について、粒度分布およびメディアン径を図5に示す。

図5から、トルエン、酢酸エチル、アセトンと極性が比較的高くなるほど粒子径が小さくなっていることが分かる。これは水溶性であるタウリンが比較的極性の高い分散媒中の方が良好な分散性を示すため、衝突頻度が高まり、粉碎効率が向上したことが要因であると考えられる。そこで、トルエンを分散媒とする実験 No7 と、分散剤 PGCR を添加したトルエンを分散媒として同じ条件で粉碎したサンプル No3 を比較すると、同じ径のボールを用いたにも関わらず、粒度分布もメディアン径も大きく異なっていることが分かる。

これらのことから、水溶性有機化合物の湿式粉碎に用いる分散媒は、極性が高いものほど、良好な分散性を示しやすく、微細化に有利だと考えられるが、一方で極性が高すぎると粉碎物の溶解などの問題点が発生してくる。

つまり、湿式粉碎によってタウリンに限定しない水溶性有機化合物のナノ粒子を得るには、極性の低い分散媒を用いて分散剤を添加した方が、溶解などの問題も起こらず、著しく分散性を高めることができるため、非常に良好な粉碎結果が得られると考えられる。

4 まとめ

タウリンを分散媒中でボールミル粉碎する場合、非極性溶媒であるトルエンに分散剤であるPGCRを添加した分散媒を用いると最も微細な粒子が得られた。また、得られた粉碎物は、比較的球状であった。しかし、これはタウリンに限らず水溶性有機化合物全般に対しても同様の条件が必要であると考えられる。つまり、溶解が起こらないよう非極性溶媒を用いて、分散剤を添加することで効率よく微細化できる。

さらに、予備粉碎を行うなどして段階的にボール径を小さくすることで、乾式粉碎では難しいナノ粒子を調製することができた。

今後は粉碎時間をさらに延ばした場合やさらに小さなボールを用いて粉碎した際の限界、サンプルに対するボールの比率が及ぼす粉碎結果への影響、分散媒の粘度の影響などについて検討していきたい。

5 参考文献

- 1) 中許昌美, 山本真理, 柏木行康, 長岡亨, 森貞好, 昭, 福角真男: Mate 要旨集, **2010**, 99-104(2010)
- 2) 西田正光, 安藤浜江, 釘宮公一: 粉体および粉末冶金, **37**, 827-831(1990)
- 3) 釘宮公一: 粉砕, **36**, 177-180(1992)
- 4) 阿部修実, 岡部貴子: 粉体工学会研究発表会講演論文集, **1998 秋季**, 270-273(1998)
- 5) 山本建次, 清水正高, 溝添光洋, 鳥越清: 宮崎県工業技術センター・食品開発センター研究報告, **51**, 13-17(2006)