

ビーズミル粉砕物の粒子径に及ぼす分散媒粘度の影響

濱山 真吾*¹・日野 未奈子*²・山本 建次*¹・清水 正高*¹・黒木 泰至*¹

Effect of Dispersion Medium Viscosity on Particle Size of Nano Particles Crushed with Bead Mill

Shingo HAMAYAMA, Minako HINO, Kenji YAMAMOTO,
Masataka SHIMIZU and Hiroyuki KUROKI

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、有機溶媒を分散媒とし、ビーズミルを用いた湿式粉砕を試みた。その際に用いる分散媒粘度の影響について調査した結果、ビーズミルのように粉砕室の体積に対して粉砕メディアの割合が多い場合、粘度よりも分散性の影響が大きいことが明らかになった。これは、粉砕メディアの加速から粉砕物への衝突までの距離が長いこと、粘度の影響が支配的に働くと考えられるボールミルなどとは異なる挙動であった。また、500 μm のビーズを用いたビーズミル粉砕により、サブミクロンの粒子が得られることを確認した。

キーワード：ビーズミル，粒子径，分散媒粘度，湿式粉砕

1 はじめに

製品をナノ粒子にすることは、高機能化または高付加価値化に非常に有用な手段のひとつとされている。近年では特に、合成または析出の過程でナノサイズの粒子に留めるなどといったビルドアップ法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、このようなビルドアップ法では、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、ブレイクダウン法としては、スタンプミルや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、量産性に優れ、少ないノウハウで他品種への応用が可能で

あることから、現在でもミクロンサイズへの微細化ではしばしば用いられている。しかし、1 μm 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。

ところが、セラミックスなどの無機酸化物^{2)~4)}を対象とし、1mm以下のボールを用いた湿式のボールミル粉砕において、エタノールなどの粉砕助剤を用いることで、ナノサイズの微粒子が得られることが明らかになっている。

そこで著者らは、著しい結晶成長のため、ビルドアップ法ではナノ粒子化が困難な結晶性を有する水溶性有機化合物の湿式粉砕⁵⁾に以前から取り組んできた。水を分散媒とするこれまでのボールミル湿式粉砕の研究において、ボール径による影響が最も大きく、次いでボールの充填率の影響が大きいことが明らかになっているが、他にも分散媒粘度が低いほど微細な粒子が得られると考えられている。

そこで本報は、湿式粉砕の中でも特に短時間で粉砕物が得られると言われているビーズミルにおいても同様の相関が得られるか、ビーズミル粉砕後の粒子径に及ぼす分散媒粘度の影響について調べた。具体的には、粉砕物である水溶性化合物とし

*1 材料開発部

*2 財団法人宮崎県産業支援財団

してタウリンを、分散媒としてオクタン酸、大豆油、ひまし油と粘度が大きく異なる脂肪酸を用いて、得られた粉砕物の粒子径を比較することとした。

2 実験方法

2-1 ビーズミルの特徴

ビーズミルは、粉砕メディアと呼ばれるビーズが充填された粉砕室内に粉砕物スラリーをポンプで送液し、粉砕室内のかくはん部材であるアジテーターを高速回転させることでビーズをかかはんし、スラリー中の粉砕物を微粉砕する装置である。スラリーは粉砕室出口でセパレーターによりビーズと分離され排出される。図1にビーズミルのイメージ図を示す。

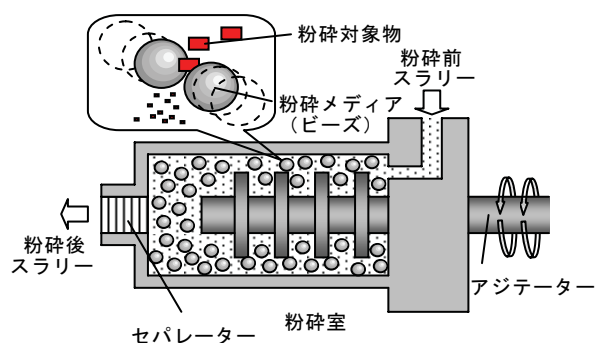


図1 ビーズミルのイメージ図

セパレーターは、ギャップタイプ、スクリーンタイプ、遠心分離タイプに大別される。

ギャップタイプは粉砕室出口に使用ビーズの約3分の1のクリアランスを設け、そのクリアランスを利用してビーズとスラリーを分離する方法である。高粘度スラリーにも対応できるメリットがあるが、微小ビーズが使用できないというデメリットもある。

スクリーンタイプは、ギャップタイプと比較すると開口面積が広く、クリアランスの設定により微小ビーズの使用が可能、というメリットがある一方、高粘度スラリーに対応できない、粗大粒子が存在すると目詰まりを起こすため予備粉砕が必要になる、といったデメリットもある。

遠心分離タイプは、遠心力を利用してビーズとスラリーを分離する方法であり、微小ビーズの使用が可能となる。しかし、分離能力がスラリー粘

度やアジテーターの回転数、ビーズとスラリーの比重差等に影響されるため、運転条件が制限されるというデメリットがある。

また、ビーズミルの高性能化に伴い、粉砕室の発熱も問題となってきた。スラリー温度の上昇に伴い、粉砕物によっては融解することも考えられ、添加した分散剤の能力が低下する要因にもなり得るからである。そのため、冷却機構を有しているのはもちろんのこと、冷却面積が大きい構造の粉砕室や冷却能力の高い材質が求められる。

このようなビーズミルの特徴を考慮し、本報ではビーズミル（アシザワ・ファインテック(株)製、スターミル LMZ-015）を用いて実験を行った。このスターミルはスクリーンタイプと遠心分離タイプを合わせた遠心分離固定スクリーンをセパレーターとしている。図2に示すとおり、スクリーンを使用することで微小ビーズが使用可能であり、さらに、遠心分離機構を併用することでスクリーン単独使用と比較して、高粘度スラリーの粉砕が可能となり、ビーズの衝突によるスクリーンの摩耗も軽減される。

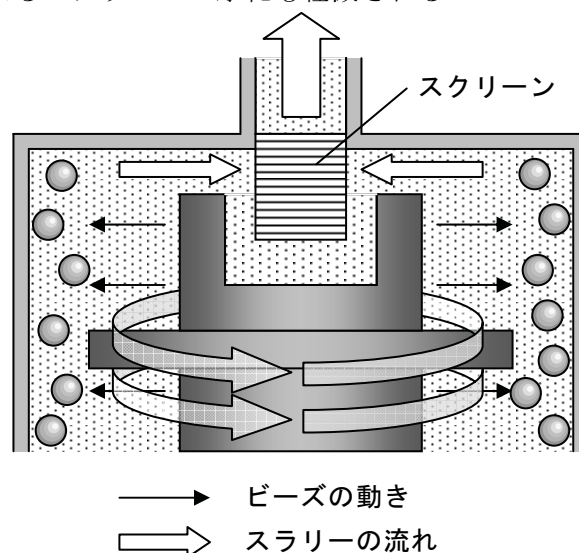


図2 遠心分離固定スクリーンの構造

2-2 粉砕方法

本報における湿式粉砕では、先に述べたビーズミル、イトリア安定化ジルコニアボール YSZ (株) ニッカトー製、YTZ ボール) および実験用遠心式ボールミル (フリッチュ・ジャパン(株)製、P-6) を用いた。

まず、粉砕対象物であるタウリン（和光純薬工業(株)製）50g、分散媒であるトルエン（和光純薬工業(株)製、特級）237.5g、分散剤である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)製、SY グリスターCRS-75）12.5g、粉砕メディアであるジルコニアボール（φ1mm）200gを遠心式ボールミルに入れ、5時間予備粉砕した。これは、ビーズミルのスクリーンに粗大粒子が目詰まりすることを防ぐためである。

得られたスラリーからボールを分離するため、目開きが100μmのふるいを用いた。ボールを分離後、表1に示す分散媒を250g加え、エバポレーターを用いてトルエンを除くことで分散媒の置換を行った。この際に、予備粉砕時から表1に示す分散媒を使用しなかったのは、ひまし油の場合、粘度が高すぎたためか予備粉砕で粒子が微細化できなかったためである。なお、表1の分散媒粘度は音叉振動式粘度計(株)エー・アンド・デイ製、SV-1A)を用いて測定⁶⁾した25℃における値である。

このように調製した予備粉砕スラリーを周速8m/sに設定したビーズミルを用いて2時間粉砕した。ビーズミル粉砕では500μmのジルコニアビーズを用い、ビーズ充填率を80%、スラリーの循環速度を150ml/minとした。さらに、粉砕室内の昇温を防止するため、ビーズミル粉砕時には冷却水を循環させ、粉砕室内およびタンクを室温に保った。

表1 粉砕に用いた分散媒とその粘度

実験No	分散媒	粘度[cP]
1	オクタン酸	5
2	大豆油	56
3	ひまし油	640

2-3 粒子の評価方法

得られた粉砕物スラリーの一部をトルエンで50倍に希釈したものをニュークリポアメンブレ(GEヘルスヘア・ジャパン(株)製、細孔径15nm, φ47mm)を用いて吸引ろ過し、そのまま25℃で一晩真空乾燥させた。乾燥させた粒子をフィルタごと電界放出形走査電子顕微鏡FE-SEM(日立

ハイテクノロジー(株)製、S-4800)で観察し、その電子顕微鏡写真を基に、画像解析ソフト(株)ネクサス製、nexus New Qube)を用いて、円相当径を算出した。⁷⁾さらに、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。

この際、画像解析による評価を行ったのは、サンプルによって著しく分散性が異なったため、レーザー回折散乱式粒度分布計や動的光散乱式粒度分布計では、一次粒子の粒子径を正しく測定することができなかったためである。

3 結果および考察

各分散媒を用いて得られた粉砕粒子の粒度分布およびメディアン径を図3に示す。

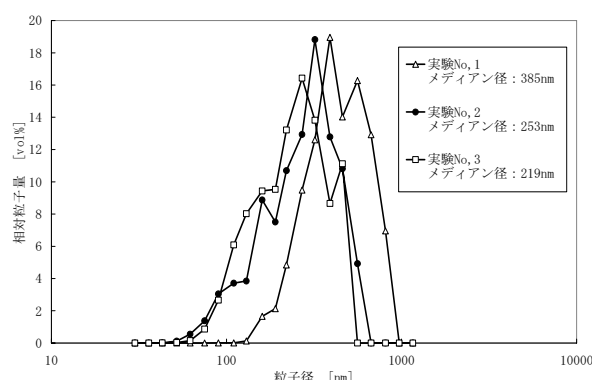


図3 粒度分布およびメディアン径

予想に反して粘度の低い分散媒ほど粒子が大きく、粘度の高い分散媒ほど小さい粒子が得られた。これは、各サンプルの分散性および分散安定性に起因するものと考えられる。

分散性が良好でない場合、ビーズミル粉砕時に粉砕物凝集体をビーズが押し固めるように作用するため、粒子が微細化されない。一方、分散性が良好な場合、粉砕物粒子が単独でビーズと衝突する確率が上昇するため、より微細な粒子が得られる。本報の実験においても、最も粘度の低いオクタン酸を用いたサンプルは、ビーズミル粉砕後、肉眼でも確認できるような凝集体となっており、大豆油やひまし油を用いたサンプルはそういった状況になかったことから合点がいく。

一方、一般的には粘度の高い分散媒ほど粉砕に

は不向きだと言われている。なぜならば、粉砕メディアが粉砕物粒子と衝突するまでに粘度による抵抗で運動エネルギーが大きく減少するためである。しかし、本報における結果はこの通説と矛盾する結果となっている。これは、ビーズ充填率が80%と高く、ビーズが加速されて衝突するまでの距離が非常に小さい、というビーズミルの特異的な構造に由来するものと考えられる。

先に述べたとおり、本報ではビーズミル粉砕前にボールミルを用い、トルエンを分散媒とした予備粉砕を実施したが、この際、ビーズミルと同じ分散媒を使用しなかったのは、ひまし油を分散媒とした際、大半の粒子は粉砕されず、100 μm 程度の粒子が多数残ったためである。このように粉砕メディアの加速から粉砕物への衝突までの距離が長い他の装置などでは粘度の影響が支配的に働くと考えられる。

4 まとめ

粉砕物である水溶性化合物としてタウリンを用い、湿式粉砕後の粒子径に及ぼす分散媒粘度の影響について調査した。その結果、以下のことが明らかになった。

- 1) ビーズミルのように粉砕室の体積に対してビーズの割合が多い場合、粘度よりも分散性の影響が大きい。
- 2) ボールミルのように粉砕室の体積に対してボールの割合が少ない場合、粘度の影響が非常に大きい。
- 3) 500 μm のビーズを用いてサブミクロン粒子が得られることを確認した。

これらのことから、ビーズミルでの粉砕を検討する際には、分散剤の選択が非常に重要であることがわかった。

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) 濱山真吾, 山本建次, 清水正高, 黒木泰至: 宮崎県工業技術センター・食品開発センター研究報告, **54**, 25-29(2009)
- 6) 清水正高, 佐藤文則: 宮崎県工業技術センター・食品開発センター研究報告, **54**, 9-14(2009)
- 7) 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)