

# コロイド振動電位による水系アルミナスラリーの分散特性評価

機能製品研究所 高機能製品グループ 高木 修

ゼータ電位<sup>1)</sup>は、DLVO理論<sup>2)</sup>における粒子間の反発・吸引力を検討する上で重要である。しかし、ゼータ電位測定は希薄濃度で測定しなければならないなど、実際の使用条件と環境が大きく異なるため、泥漿（陶磁器などの鑄込み用途）やペースト（塗料や繊維被覆用添加剤用途）の分散性を評価する場合に用いられることは少ない。

近年、debye効果<sup>4)</sup>を応用したコロイド振動法<sup>5)</sup>によるコロイド振動電位（Colloid Vibration Potential：CVP）測定装置が開発され、高濃度でもゼータ電位が測定出来るようになった。

そこで、筆者らは、分散剤添加量及び電解質濃度を変化させることで粘性を変化させたアルミナスラリーを用いて、従来の分散性評価法である粘性評価及びコロイド振動法によるCVPの評価を行なった。その結果、従来の粘性評価による分散性の評価とCVP測定による分散性の傾向は一致することが分かった。CVP測定による高濃度スラリーの分散性評価の有意性が確認された。

## 1 緒 言

ペーストや泥漿の調製に、分散性の評価は非常に重要である。従来、分散性を評価する方法としては、高濃度スラリーの場合、レオロジー的な考え方に基いてスラリーの粘性評価を行っていた。特に、Hunterらは、剪断速度に対する粘性の変化から、スラリーがBingham流動する場合には、降伏値によって分散性を評価できると報告している<sup>7)</sup>。

一方、粒子表面（界面）のゼータ電位（界面動電位）測定による粒子間の反発・吸引力から、DLVO理論に基いて分散性を評価する研究が報告されている。しかし、通常のゼータ電位測定は、測定条件が限定されており、特に高濃度での測定は出来なかった。

近年、ゼータ電位測定法として、振動電位測定法が注目されている。本法は、帯電した粒子を超音波などで強制的に振動させることにより、粒子は対イオンより移動する量が少なくなるというdebye効果<sup>4)</sup>を応用している。超音波の半波長の奇数倍位置に電極を置いて発生した電位差を測定すると（Fig.1-1）ゼータ電位に比例した電位差となる。

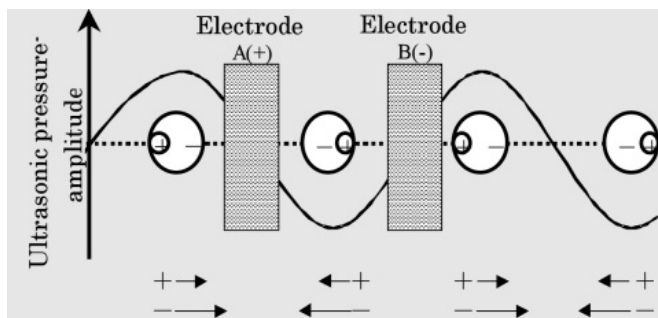


Fig.1-1 Occurrence principle of an ultrasonic vibration potential

この電位はコロイド振動電位（Colloid Vibration Potential：CVP）または超音波振動電位（Ultrasonic Vibration Potential：UVP）と呼ばれ、ゼータ電位式（1.1）、または（1.2）の関係で表される<sup>5)</sup>。

$$=CVP \cdot \frac{1}{2P} \cdot \frac{1}{\epsilon_0} \cdot \frac{1}{\epsilon_r} \cdot \frac{1}{\rho_1 - \rho_2} \cdot \frac{1}{c} \cdot \frac{1}{\rho_1} \cdot \frac{1}{\rho_2} \cdot \frac{1}{\rho_0} \quad (1.1)$$

（希薄系， $0 < c < 0.01$ ）

$$=CVP \cdot \frac{1}{2P} \cdot \frac{1}{\epsilon_0} \cdot \frac{1}{\epsilon_r} \cdot \frac{1}{\rho_1 - \rho_2} \cdot \frac{1}{c} \cdot \frac{1}{\rho_1} \cdot \frac{1}{\rho_2} \cdot \frac{1}{\rho_0} \quad (1.2)$$

（濃厚系， $0.01 < c < 1$ ）

但し、

- ：ゼータ電位（mV）
- ：連続相の粘性（Ns・m<sup>2</sup>）
- P：水中の音圧（N・m<sup>2</sup>）
- c：コロイド系の電気伝導度（S・m<sup>-1</sup>）
- ：体積濃度（kg・m<sup>-3</sup>）
- <sub>1</sub>：連続相の密度（kg・m<sup>-3</sup>）
- <sub>2</sub>：コロイド相の密度（kg・m<sup>-3</sup>）
- <sub>0</sub>：真空中の誘電率（C・N<sup>-1</sup>・m<sup>2</sup>）
- r：媒質の比誘電率（C・N<sup>-1</sup>・m<sup>2</sup>）

他のゼータ電位測定法と異なる点は、実使用条件下とほぼ同じ濃度（60mass%まで）のスラリーでの測定が可能なことである。本研究では、従来の粘性測定結果に基く分散性を評価したスラリーのCVPを測定し、両測定法の関係について検討を行った。

## 2 理 論

セラミック水分散系では、溶媒と溶質の比重差が大きいために沈降しやすく、また多くのセラミック粉体は荷電状態にあるため、凝集し易い。そこで工業的に使用されているセラミック水分散系では、分散性を向上させるために分散剤が添加されている。また他に防カビ剤や防腐剤、選運剤なども添加される場合がある。この内、スラリーの分散性に特に寄与するのは分散剤の添加濃度と他の添加物による電解質濃度及びpH変化であると考えられる。そこで、本実験系では以下の2つの場合を検討することとした。

- (1) スラリーの分散剤濃度変化による粘性の変化とCVP
- (2) スラリーの電解質濃度変化による粘性の変化とCVP

### (1) 分散剤濃度の影響

一般に、分散剤の添加量が粒子の分散性に及ぼす影響はFig.2-1に示すように考えられており、最適な添加量が存在する。

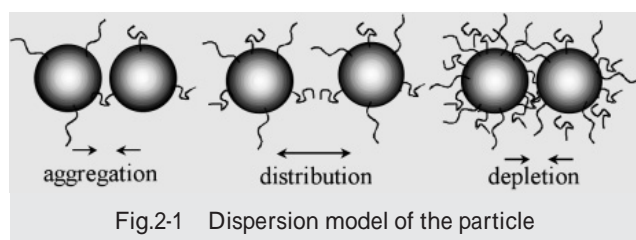


Fig.2-1 Dispersion model of the particle

即ち、分散剤が不足であると粒子表面は十分な反発力を得られないので凝集し、分散剤濃度を増加していくと適当な濃度で分散できるようになる。しかし、分散剤濃度が高くなりすぎると枯渇現象 (Depletion<sup>8)9)</sup>) により凝集する。

本実験系では、粒子が凝集し易い条件で分散剤添加効果を検討するために、電解質濃度を通常のゼータ電位測定に用いられる電解質濃度よりも高い、臨界凝集濃度 (塩化カリウムの場合 $0.02\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ )<sup>10)</sup> 以上に添加して、故意に凝集系スラリーを作製し、それに分散剤を添加することによって分散性を変化させた。

### (2) 電解質濃度の影響

通常の酸化物セラミックではpH及び電解質の変化によりFig.2-2に示すような変化をされると考えられている。即ち、スラリー中の電解質濃度が高いと分散剤などの効果により得られる反発力も電荷中和され、あるいはpHにより分散剤がイオン解離出来ない場合に、分散剤はHelix状態<sup>1)11)</sup>となり粒子は凝集する。電解質濃度が低く、スラリーのpHが適当でイオン解離している状態であれば、分散剤はstretch状態<sup>1)11)</sup>になり、スラリーは分散しやすい状態になる。

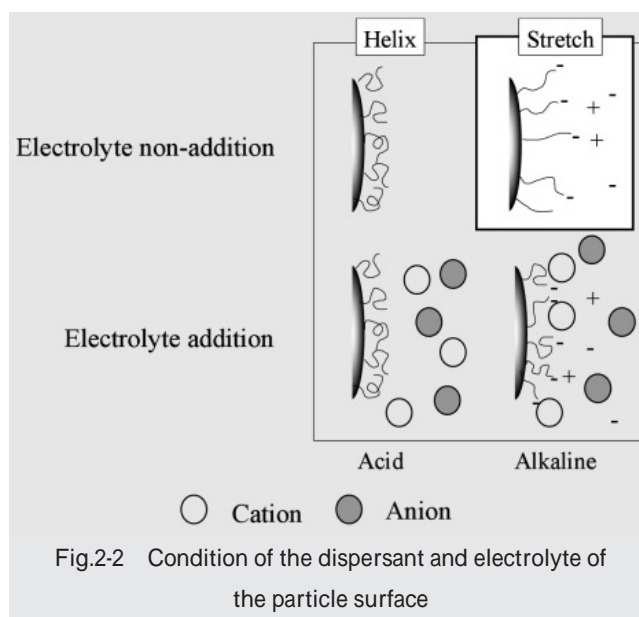


Fig.2-2 Condition of the dispersant and electrolyte of the particle surface

## 3 実 験

### 3.1 試薬

本実験系では、粉体にアルミナ (Fig.3-1、住友化学工業 (株)製 AKP-50 :  $\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、純度99.99%以上、平均粒径 $0.2\sim 0.3\ \mu\text{m}$ 、BET比表面積 $10.4\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ) を用い、分散剤にはポリカルボン酸アンモニウム塩 (東亜合成 (株)製 A-6114 : 分子量約10000) を用いた。電解質濃度の調製には塩化カリウム (和光純薬 (株)製、試薬特級) を用い、pH調節には $1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 塩酸及び水酸化カリウム水溶液 (共に和光純薬 (株)製、試薬特級) を用いた。

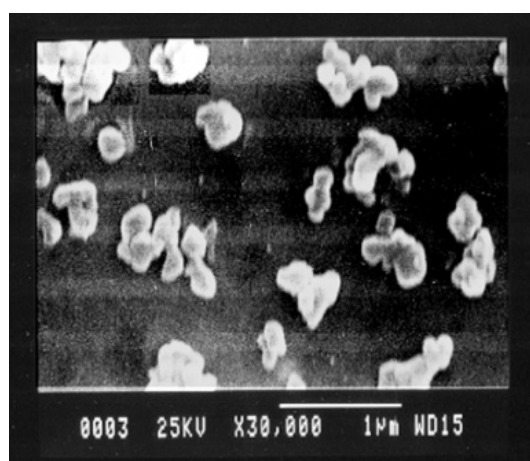


Fig.3-1 SEM of the alumina particle (AKP-50)

### 3.2 測定装置と実験方法

スラリーは、電解質濃度及び分散剤濃度を調整した溶液にアルミナ粉末を添加し、ホモミキサー (特殊機化工業 (株)製 T.K.AUTO HOMO MIXER) を用いて十分攪拌 (3000rpm、30min.) して調製した。

PEN-KEM7000 (PEN-KEM社製、Fig.3-2) を用いてコロ

イド振動法（500MHz）によりスラリーのCVP値及びpHと電気伝導度を測定した。スラリーは、 $1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 塩酸を添加し、pHが3~4に安定したものを初期状態としてCVP測定用ポットに用意した。次にポンプを用いて、スラリーをポット下部から上部へ還流させ、またポット底部にスターラーを入れてスラリーを攪拌し、スラリー中のアルミナ粒子が沈殿しないようにした。スラリーのpHは、 $1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 水酸化カリウム水溶液を還流中に徐々に添加することにより調整した。

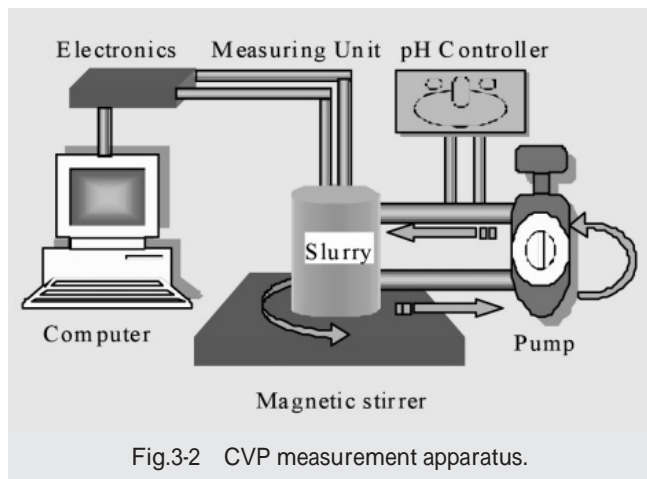


Fig.3-2 CVP measurement apparatus.

スラリーの粘性評価は、CVP測定スラリーと同条件でスラリーを作製し、二重円筒型粘弾性測定装置（レオロジー社製：MR-500）を用いて剪断速度を $0\sim 210\text{s}^{-1}$ の範囲で変化させ、剪断応力と粘性を測定することにより行なった。

#### (1) 分散剤濃度の検討

分散剤濃度の検討では、スラリー中のアルミナ固体濃度を40mass%に固定した。分散剤の添加率は0.04~4.0mass%の範囲とした。また、CVP測定スラリーの条件に合わせて $1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 塩化カリウム溶液に分散剤及びアルミナ粒子を添加し、十分混合させた後に $1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 塩酸及び水酸化カリウム水溶液でpHを4、6、8、10に調整した。更に2時間混合し、十分に平衡化させた後に、メンブレンフィルター（ニトロセルローズ製、孔径 $0.10\mu\text{m}$ ）で吸引濾過し、110℃、8時間乾燥して粉末を得た。この粉末をTG-DTA（株式会社マックスサイエンス、TG-DTA2000S）により500℃まで加熱し、発熱を伴う重量減少分から、分散剤吸着量を算出した。

#### (2) 電解質濃度の検討

電解質濃度は、 $0\sim 2000\text{mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ の範囲で変化させ、スラリー中のアルミナ固体濃度は、10mass%、分散剤濃度は0.5mass%（アルミナ固体に対して5mass%）として、同様にCVP、電気伝導度、pH及び粘性を測定した。別に電

解質濃度を調整したスラリーを用意し、粒度分布測定装置（日機装機社製：UPA150）を用いて、それぞれの電解質濃度における粒度分布を測定した。また、濾液及び溶解させた固体分のICP（株式会社島津製作所）測定結果から電解質の吸着量を算出した。

## 4 結果及び考察

### 4.1 分散剤濃度の影響

スラリー（pH7）への分散剤添加濃度を变化させたときの剪断速度と粘性の関係をFig.4-1に示した。測定結果から、剪断速度増とともに粘性が低くなるshear-thinning<sup>12)</sup>現象を示していることが分かった。

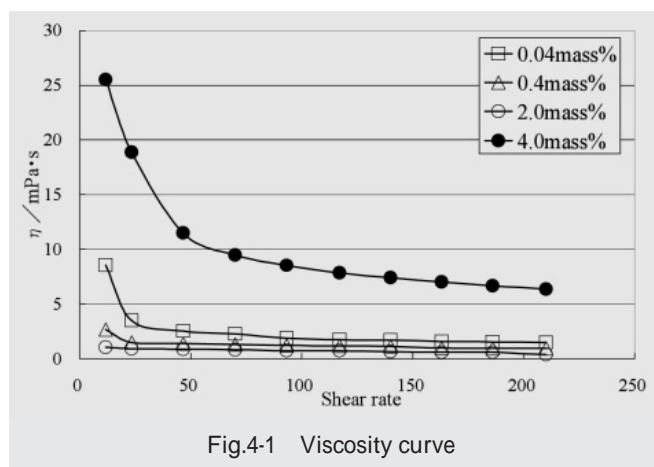


Fig.4-1 Viscosity curve

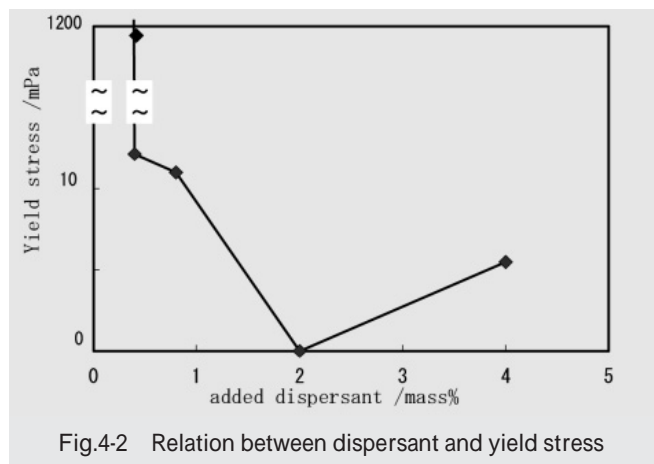


Fig.4-2 Relation between dispersant and yield stress

スラリーをBingham流体と考えて、剪断速度の変化に対する剪断応力の変化を直線近似し、その切片を降伏値として求めたものと分散剤添加濃度との関係をFig.4-2に示した。Hunterらによれば、降伏値が高いほど凝集体が存在することを示唆している<sup>13)</sup>。Fig.4-2の結果より、分散剤添加濃度が2.0mass%の時に最も分散性が良くなっていると考えられた。これらのことから、分散剤添加濃度が0.04mass%から2.0mass%へ増加するに従って分散性は向上するので分散剤は正常に機能していたと思われた。また、分散剤が

4.0mass%になるとスラリーの状態は変化し、分散状態は、むしろ低下した。この原因としては分散剤が過剰であるため、Depletion凝集<sup>8)</sup>が生じたと考えられた。

分散剤濃度2.0mass%以下の範囲でCVPを測定した(分散剤4.0mass%では、測定時にスラリーが発泡し正確に測定できなかった)。その結果をFig.4-3に示した。分散剤濃度が低い0.04mass%の場合、スラリーのpH変化に関係なくCVPは、ほぼ0 $\mu$ Vであった。即ち、スラリー中の粒子表面の荷電状態は0 $\mu$ Vで、スラリーの分散性は悪く、凝集しやすい状態にあったと考えられた。分散剤濃度が0.20mass%になるとスラリーが中性からアルカリ側の範囲でCVPは僅かに負を示した。このことから、このpHの範囲でスラリーは多少分散しやすくなったと考えられた。更に分散剤添加濃度が0.8mass%以上では、CVPはpH 4付近で0 $\mu$ Vとなるが、スラリーがpH4よりもアルカリ側になると、大きく負の方向へ移行した。更に分散剤濃度が2.0mass%になると同様にpH 4付近でCVPは0 $\mu$ Vになり、スラリーがpH4よりもアルカリ側になると、CVPは更に大きな負の方向にシフトした。分散剤添加濃度が2.0mass%以下の範囲では、分散剤濃度の増加にともなってCVP値はpH4よりもアルカリ側にシフトするに従って負の値が大きくなる傾向を示したことから、スラリー中での粒子間の反発力が大きくなったと考えられ、アルカリ領域で分散性は向上したと思われた。

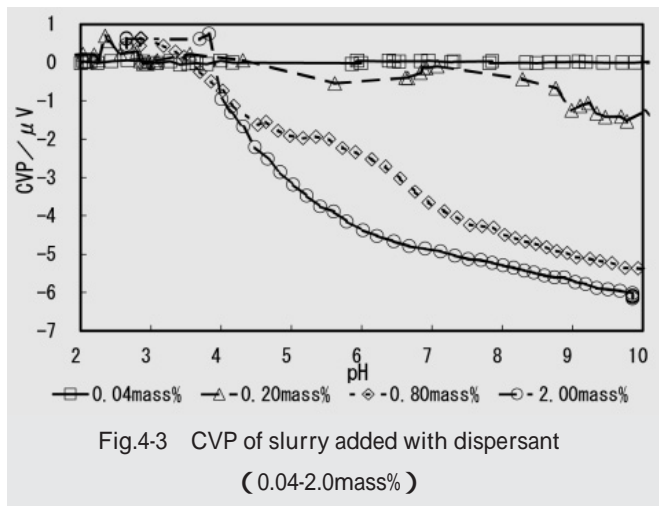


Fig.4-3 CVP of slurry added with dispersant (0.04-2.0mass%)

熱分析結果から、250~450 の範囲で発熱を伴う重量減少が存在したので、この減量分をアルミナ粒子への分散剤の吸着量であると判断し、分散剤の添加量と粒子への吸着量の関係をFig.4-4に示した。

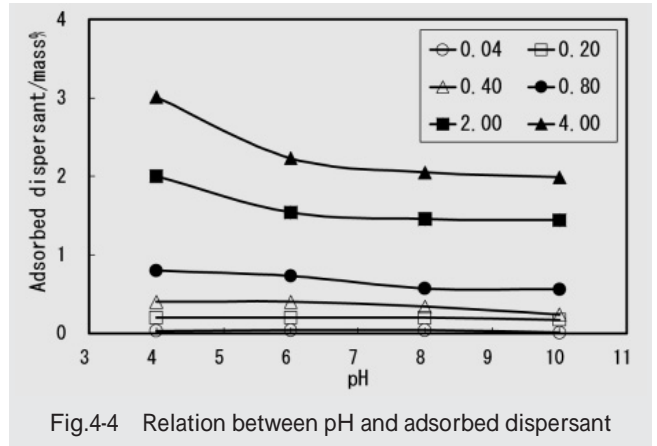


Fig.4-4 Relation between pH and adsorbed dispersant

図から、分散剤添加量が2.0mass%までは添加した分散剤の殆どが粒子に吸着していたが、それ以上に分散剤を添加しても粒子への吸着は行われなかったと思われた。このことから、本分散剤は、アルミナ40mass%の場合に2mass%(粒子に対して5mass%)の時に飽和吸着すると考えられた。

以上から、分散剤がアルミナに対して添加される場合、0~2.0mass%では分散剤の添加量の増加に従って、粘性における分散性の向上が見られた。また、CVPも負に大きく変化することにより、粒子間の反発力が大きくなると考えられ、粘性測定における分散性の変化とCVPの変化は対応していた。分散剤の添加量が2.0mass%の時に分散剤はアルミナ粒子に飽和吸着し、その時に粘性測定における降伏値は0、即ちニュートン流動に近い分散性を示し、CVPの値も負に最も大きくなるので、最も粒子間反発力が大きくなったと考えられた。分散剤添加量の変化に対するCVPと降伏値の変化をFig.4-5に示した。分散剤添加による粘性における分散性の変化とCVP値による反発力の間で、相関性があることが分かった。

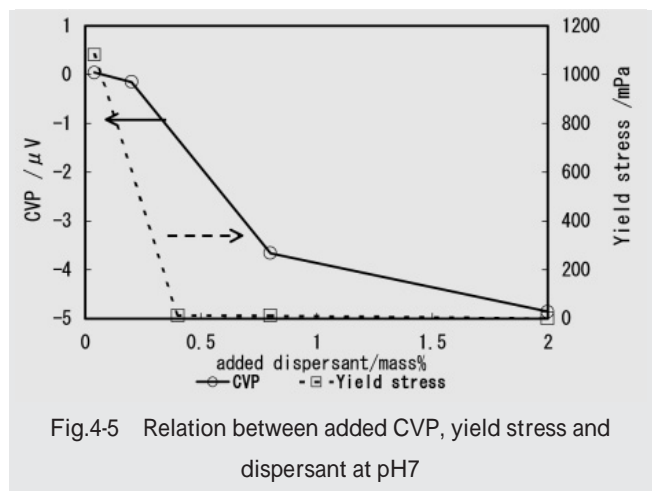


Fig.4-5 Relation between added CVP, yield stress and dispersant at pH7

#### 4.1 電解質濃度の影響

スラリー中の電解質濃度を变化させた場合の粘性の変化をFig.4-6に示した。スラリーは剪断速度の増加と共に粘性が低下するshear-thinning現象を示した。前章と同様に、剪断速度と粘性の変化から、Bingham流動と仮定して直線近似し、分散性を検討するために降伏値を求めて、電解質添加濃度との関係をFig.4-7に示した。電解質濃度が $200\text{mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 以上で急激に降伏値が大きくなっていることが分かった。Hunter<sup>7)</sup>によれば、降伏値の小さいことが良好な分散性を示すことから、電解質濃度が $200\text{mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 以上で極端に分散性が低下したと考えられた。

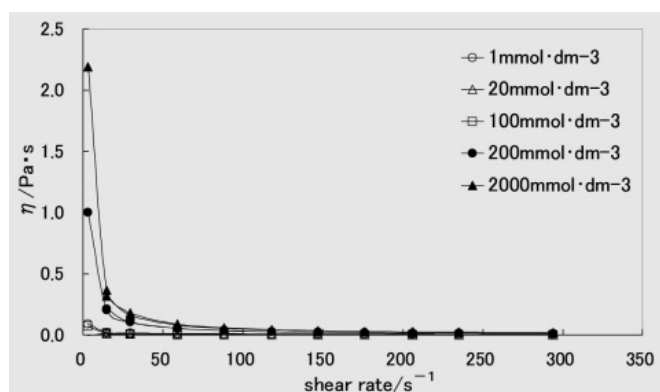


Fig.4-6 Viscosity as a function of shear rate at the various concentrations of electrolyte KCl.

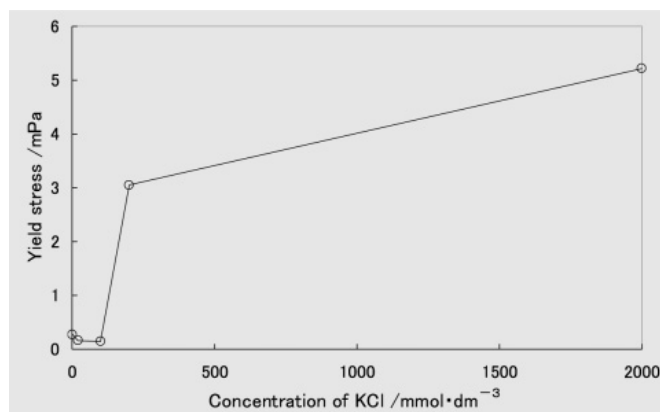


Fig.4-7 Yield stress at the various concentrations of electrolyte KCl

電解質添加濃度とCVPとの関係及び電気伝導度との関係をFig.4-8に示した。電解質としてKCl濃度が増加すると、CVPは約 $-50\mu\text{V}$ から急激に0に近づき、KCl濃度が $200\text{mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ でほぼ0になった。このことから、粒子間の反発力は、KCl濃度が $200\text{mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 以上で小さくなっていると考えられた。

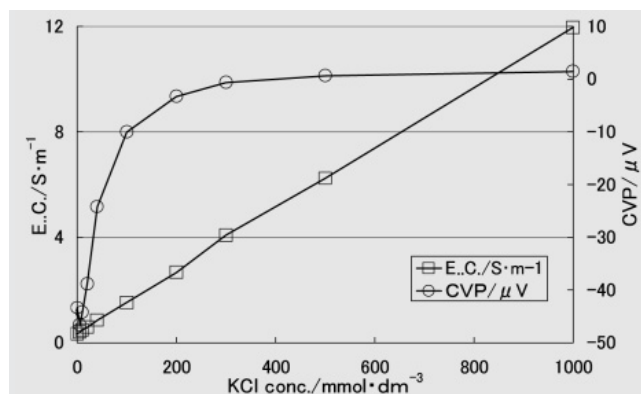


Fig.4-8 CVP and E.C. at the various concentrations of electrolyte KCl

各KCl添加濃度のスラリーに対して粒度分布測定した結果をFig.4-9に示した。KCl濃度が $100\text{mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ までは、粒度分布は殆んど変化が認められなかった。しかし、 $500\text{mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ では粒径が異常に大きくなっており、凝集が生じたと考えられた。なお、KCl濃度が $200\text{mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ の場合、凝集する場合と分散する場合があり、更にKClが $500\text{mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ より高濃度になると急速に沈降が生じて粒度分布が測定できなかった。凝集粒子の巨大化により沈降速度は、早くなることから<sup>14)</sup>、更に大きな凝集が生じたと考えられた。

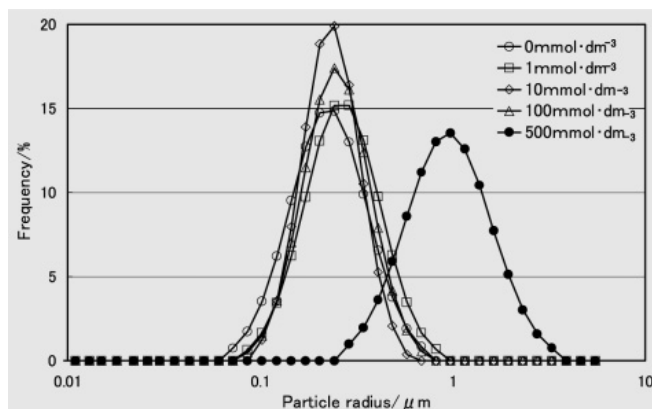


Fig.4-9 Particle size distribution at the various concentrations of electrolyte KCl.

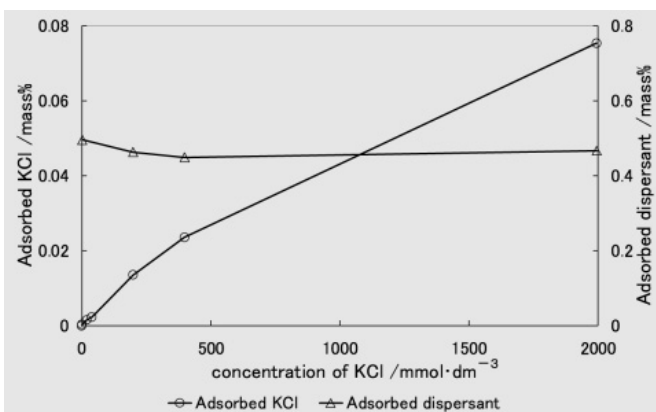


Fig.4-10 Adsorbed KCl and Adsorbed dispersant

次に、Fig.4-10に添加電解質濃度を変化させ平衡化した溶液中のKCl濃度と、アルミナ粒子に吸着したKCl量（KとClの合計）と分散剤量の変化を示した。この吸着等温線では、KCl平衡濃度の傾きが $200 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 前後で変化していることが分った。即ち、KCl平衡濃度が低い範囲（ $< 200 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ）では、スラリーへ添加されたKClのアルミナへの吸着量割合は高く、KCl平衡濃度が高い範囲（ $> 200 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ）ではKClのアルミナへの吸着量割合は低くなった。吸着等温線で示される吸着型の分類をFig.4-11に示した<sup>13)</sup>。KClの吸着は、図のⅡ型に示されるBET型吸着であると考えた。BET吸着では、物質は低濃度域で単分子層吸着し、表面吸着が飽和する濃度以上で多分子層吸着すると考えられている。図中Ⅱ型のB点が単分子層飽和吸着する濃度である。Fig.4-10ではKCl濃度 $200 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ がB点に近い点であると思われた。KCl濃度が低い範囲では、粒子表面にKClが単分子層吸着し、高い範囲では多分子層吸着していると考えた<sup>13)</sup>。

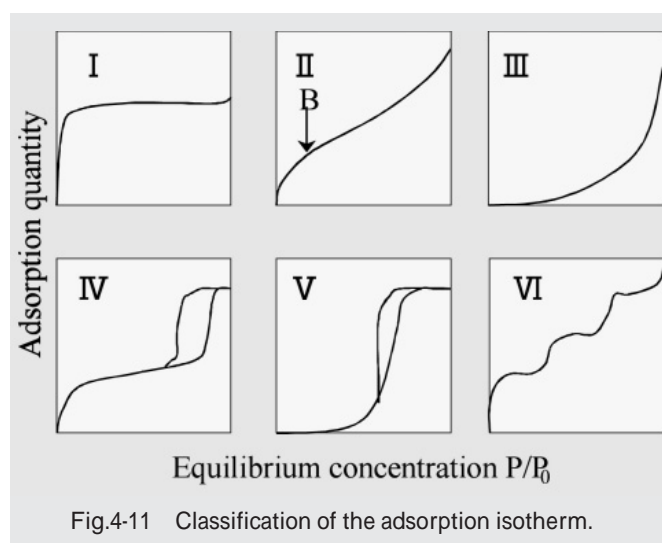


Fig.4-11 Classification of the adsorption isotherm.

以上のことから、粘性の変化による分散性と、CVPによ

る粒子間の反発力、粒度分布測定による粒子半径の変化から、電解質濃度 $200 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 以下ではスラリーは分散状態にあり、電解質濃度が高くなると凝集する傾向が同じであると考えられた。また、電解質に塩化カリウムを用いた場合に、KClがアルミナ粒子に単分子層吸着する濃度（ $200 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ）で、分散性が大きく変化することから、添加した電解質が分散剤を吸着した粒子の反発力を電荷中和して、スラリーの分散性に影響を及ぼすと思われた。

## 5 まとめ

分散剤及び電解質濃度を変化させた実用に近い条件のスラリーを用意し、コロイド振動電位法によるCVP測定と従来の粘性測定法などによる分散性評価の比較を行なった。

その結果、以下のことが明らかとなった。

- 1) 分散剤添加濃度を変化させた場合、分散剤濃度が $2 \text{ mass}\%$ （アルミナに対して $5 \text{ mass}\%$ ）で分散性が最も高くなり、粘性測定から考えられる分散・凝集性の変化とCVPの測定による分散性評価の傾向は一致した。
- 2) 電解質濃度を変化させた場合、粘性及び粒度分布のデータでは、電解質濃度が $0 \sim 200 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ では粒子が分散しており、電解質濃度が $200 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 以上に高くなると、凝集しているという結果が得られた。CVP測定結果でも、電解質濃度が $0 \sim 200 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ では、負の絶対値が大きいことから粒子間反発力が大きく、電解質濃度が $200 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 以上に高くなると、CVPは0に近似することから粒子間反発力は小さくなり、CVP測定結果と粘性などによる分散性評価結果は一致した。
- 3) 従来の粘性評価による分散性の評価とCVP測定による分散性の傾向が一致することから、CVP測定による高濃度スラリーの分散性評価の有意性が確認された。

## 謝 辞

本報告は、名古屋工業大学における博士課程在学中の研究成果の一部をまとめたものである。大学への就学を勧めていただいた関係各位、ならびに叱咤激励くださった方々に、この場をお借りして深謝します。

## 引用文献

- 1) 北原文雄、渡辺昌編; “界面電気現象” 共立出版(1983)
- 2) E.J.W.Verwey and J.Th G Overbeek; Theory of the Stability of Lyophobic Colloids, 193(1948)
- 3) B.V.Derjaguin and L.Landau; Acta Physicochim., URSS, 14, 633(1941)
- 4) P.Debye, J. Chem. Phys., 1, 13(1933)
- 5) B.J.Marlow and R.L.Rowell, Langmuir, 1, 83(1985)

- 
- 6) C.F.Zukoski and D.A.Saville, J.Colloid Interface Sci., 115, 422(1987)
  - 7) R.J.Hunter and J.Frayne, J.ColloidSci., 71, 30-38(1979)
  - 8) S.Asakura and F.Osawa: J.Chem.Phys., 22, 1255(1954)
  - 9) G.A.Parks; Chem.Rev., 65, 77(1965)
  - 10) S.Brunauer,L.S.Deming,W.E.Deming, E.Teller, J.Amer.Chem.Soc. , 62, 1723(1940)
  - 11) K.Furusawa,M.Kanesaki and S.Yamashita, J.Colloid Interface Sci. , 99, 341(1984)
  - 12) B.A.Firth and R.J.Hunter,J.Colloid Sci. ,57, 248-56(1976)
  - 13) D.H.Napper: Polymeric Stabilization.Academic Press, London(1983)
  - 14) 柳田博明 監修,“微粒子工学大系 第 巻” 株式会社・テクノシステム(2001)