

無機フィラー、無機 顔料充填ポリマーコン ポジットへの応用

シランの効果

- 表面改質
- カップリング剤
- 接着助剤
- 分散剤



エボニックデグサのシランカップリング剤Dynasylan(ダイナシラン)は、無機フィラーや無機顔料を充填したポリマーコンポジット(複合材料)分野で広く使われております。

ダイナシランの使用目的・効果としては以下が挙げられます。

- ・無機フィラー(及び顔料)の表面改質→表面エネルギーの低下
- ・無機フィラー(及び顔料)と有機ポリマーとのカップリング効果
- ・無機フィラー(及び顔料)ポリマーコンポジットの各種無機材料への接着助剤
- ・無機フィラー(及び顔料)のポリマー中への分散性改良

シラン処理有機/無機複合材料の応用例



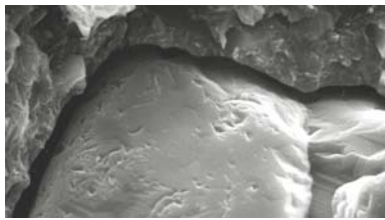
フィラー/顔料	ポリマー	応用例
ガラス(繊維、パウダー)	不飽和ポリエステル、アクリル	建材、プリント基板
無機繊維(ロックウールなど)	フェノール樹脂	断熱材
シリカ	不飽和ポリエステル	建材、化粧版
砂	フェノール樹脂、フラン樹脂	鋳物
クリストバライト	不飽和ポリエステル	人工大理石
ワラストナイト	PP/ウレタン 他	各種複合材料(自動車用他)
水酸化アルミニウム	EVA/PE	電線
カオリン・クレー	EPDM	電線
シリカ	エポキシ樹脂	封止材
酸化チタン	ポリオレフィン	各種包装材料


Dynasytan®

産業界では、無機/有機コンポジットは様々シーンで使われ、そのほとんどの場面でダイナシランが有効に“働いて”います。

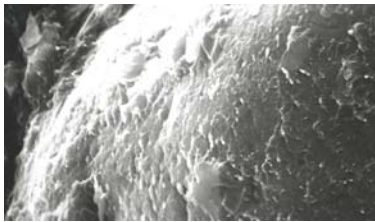
ダイナシランが使われる用途としては上記が挙げられます。特に長期強度保持性、耐湿熱性、電気特性が要求される分野において、ダイナシランは欠かせない材料となっています。

フィラーと樹脂とのカップリング効果が重要



シランがないと・・・
フィラーと樹脂界面が剥がれて
いる

シランなし



シランが界面にあると・・・
フィラーに樹脂間がはりついた
(カップリング)状態

シランあり

... Dynasylan®

図は、代表的な無機フィラーであるシリカと、代表的な有機ポリマーである不飽和ポリエステルコンポジットの断面写真です。このコンポジットは、例えば、浴槽やキッチン等水周り部位の材料として多く用いられています。

上の図のように、界面にダイナシランが無いと、無機/有機界面が剥がれた状態になり、このコンポジット成型品では、この界面に外部から徐々に水(湿気)が浸入し、結果成型品の強度低下や変色(白化)が起こります。

一方下の図では、界面にダイナシランが存在しています。シリカと樹脂がはりついた(ぬれた)状態となり、界面への水の浸入を防ぐために、結果として下記のような様々な特徴が現れます。

表面特性の改善: 無機フィラーの表面エネルギーを低下させて、有機ポリマーに近づける

フィラー/樹脂間のぬれ性改善: その結果上図のようなぬれ性が改善される

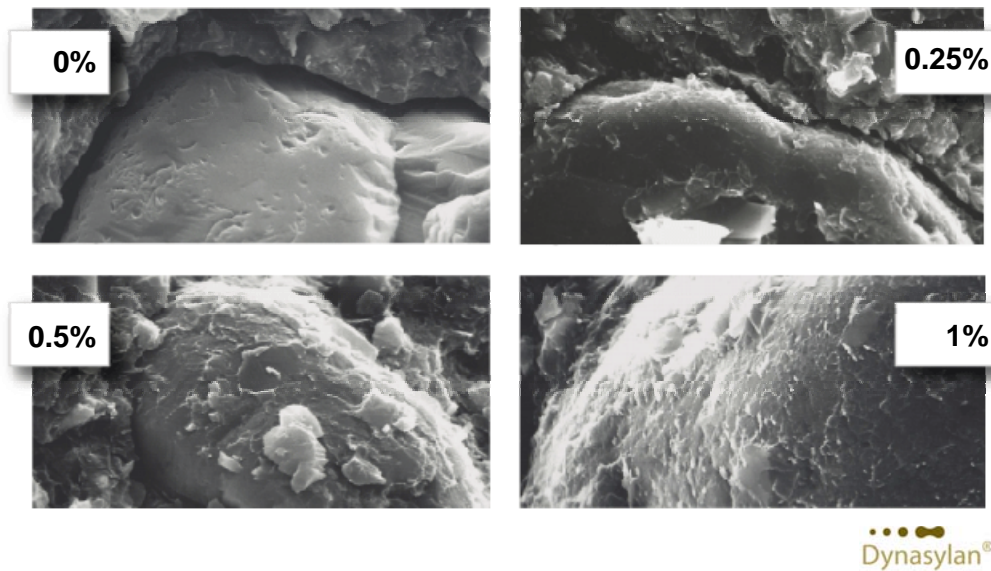
生産性の向上: フィラーとポリマーとのなじみ(相溶性)がよくなるために、フィラーが効率よく樹脂中に混ざり作業性が向上する

複合材料の機械強度向上: 無機フィラーとポリマーのぬれ性向上により、無機フィラーの補強性が最大限発揮される。

複合材料の界面吸湿性防止: 界面の“すきま”がなくなるので水の浸入がなく、耐湿性の高いコンポジットが出来る

フィラー、顔料の分散性向上: 無機フィラーの表面エネルギーを低下させて、有機ポリマーに近づけるので、フィラー(顔料)が有機ポリマーに効率よく分散する

不飽和ポリエステルとシリカ複合材料 各種シラン処理量でのカップリング効果



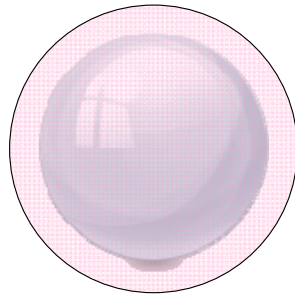
ダイナシランの最適添加量は各種コンポジットで異なります。

図のように、このシリカ/不飽和ポリエステルコンポジットでは、フィラーに対し1%の添加が最もフィラー/樹脂のぬれが改善されています。

ダイナシランの最適添加量 その1 理想添加量

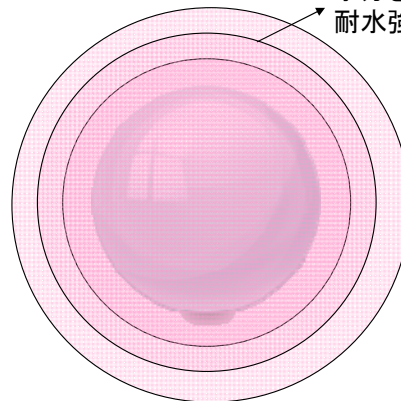


理想は1層コーティング



多層コーティングは副作用の
可能性あり

水分を呼び込み
耐水強度の低下



Dynasylan®

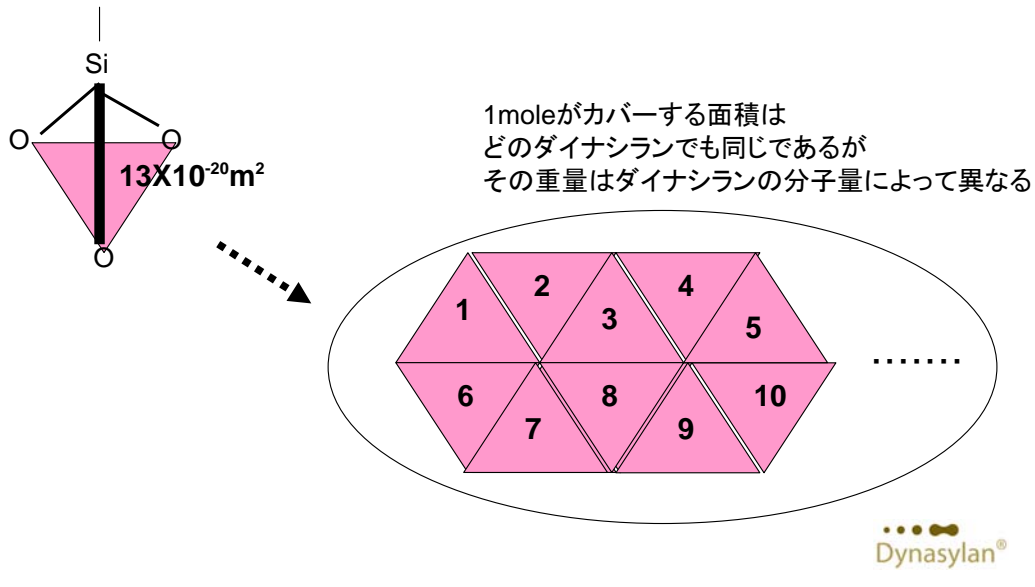
ダイナシランで無機粉体を表面処理する場合、理想としては無機粉体表面にダイナシラン層がただ1層コーティングされることが望ましいと考えられます。ダイナシランはそれ自身親水性基と親油性基を1分子中に持つ一種の界面活性剤であり、過剰なコーティングはかえって、長期耐水性の低下など、界面活性剤がもたらすデメリットが現れてしまいます。

ですが現実には、1層のダイナシラン皮膜を形成することは不可能であり、多くは複数のダイナシラン分子が房状に無機表面を覆っています。しかし、表面処理量の目安としてダイナシランの最適添加量を推量することはダイナシランの効果を最大限に引き出すためにも重要であり、理論上1層ダイナシラン皮膜の場合に必要なとされる添加量が最適添加量です。

ダイナシランの最適添加量 その2 最小被覆面積と最適添加量



シランの被覆面積の考え方



最適添加量の考え方:

ダイナシランの多くは有機官能性トリアルコキシシラン:Y-Si(OR)₃の構造です。このダイナシラン1分子が無機表面に

“着地”した際の面積は $13 \times 10^{-20} \text{m}^2$ です。従いまして、ダイナシラン1層がコーティングするために最低限必要な重量は、以下の数式で算出することができます。

はじめに、ダイナシラン固有の最小被覆面積を求めます。

ダイナシラングレード固有の最小被覆面積 (単位:m²/g)

$= 6.02 \times 10^{-23} \times 13 \times 10^{-20} / \text{ダイナシランの分子量}$

$= 78,260 / \text{ダイナシランの分子量}$

次に、ダイナシランの最適添加量(%)は、下記の式で算出されます。

$= \text{無機粉体の比表面積 (m}^2/\text{g)} / \text{最小被覆面積 (m}^2/\text{g)}$

計算例

比表面積 $200 \text{m}^2/\text{g}$ のシリカをDynasylan AMEO(分子量:221)で表面処理する場合の最適添加量は、

$78,260 / 221 = 354$

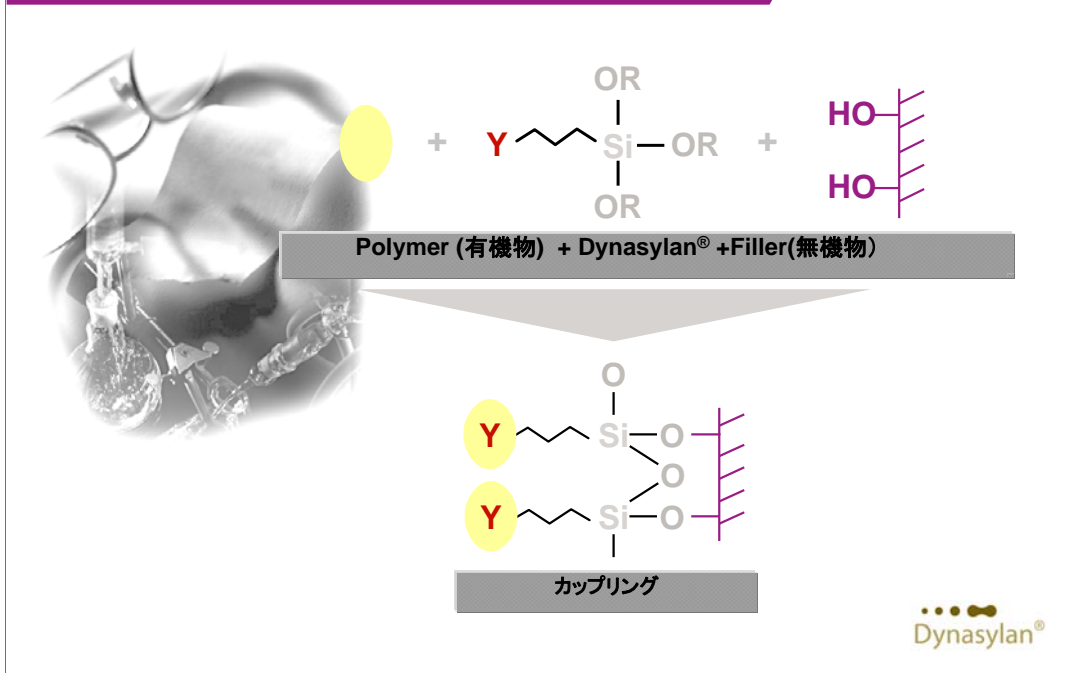
$200 / 354 = 0.56(\%)$

つまり、「シリカに対して0.56重量%(シリカ1kgに対して5.6g)使用すれば、理論上1層のシラン皮膜が形成される。」

ということです。

尚、無機粉体の比表面積が不明な場合は先ずはじめに無機粉体に対して1重量%のダイナシランで表面処理を行って効果をお確かめください。(その後最適添加量をご検討ください)

ダイナシランは有機(ポリマー)と無機(フィラー)の橋渡し役割を果たす



ダイナシランによる無機物と有機物間のカップリング反応のメカニズムは、

- 1) ダイナシランのアルコキシ基(OR)あるいはその加水分解物(OH)が、無機物表面の水酸基と脱アルコールあるいは脱水反応を起こす。
- 2) ダイナシランの有機官能基(Y)が有機ポリマーと反応ないし相溶する。

この反応から、ダイナシランの効果を最大限発揮する上で重要なポイントがいくつかわかります。

その1) 無機物とダイナシランの反応を遂行するためには、**脱水反応を加速することが望ましい**。つまり脱水を促進するためには、ダイナシランで無機フィラー(及び無機顔料)を処理する際には、**可能な限り加熱した方がより効率よく反応が進みます**。

その2) 表面に水酸基のない無機フィラーはダイナシランの効果が出にくい。後述しますが、ダイナシランが効率よく働く無機物とそうでないものがあります。一般的に表面水酸基の少ない無機フィラー(及び無機顔料)はシランが効きにくいとされています。

その3) ダイナシランは無機物への選択性はない。どのダイナシランも無機物との反応点はアルコキシ基(OR)ですので、無機物に対する反応性はどれも同じです。従って、原則として**特定の無機物に特に効果のあるダイナシランはありません**。

その4) ダイナシランの選択基準は相手側の有機ポリマーとの反応(相性)で決める。ダイナシランは無機物への選択性がない代わりに、**有機物への選択性があります**。

ダイナシランは有機物選択性あり ポリマー別ダイナシラン選択基準

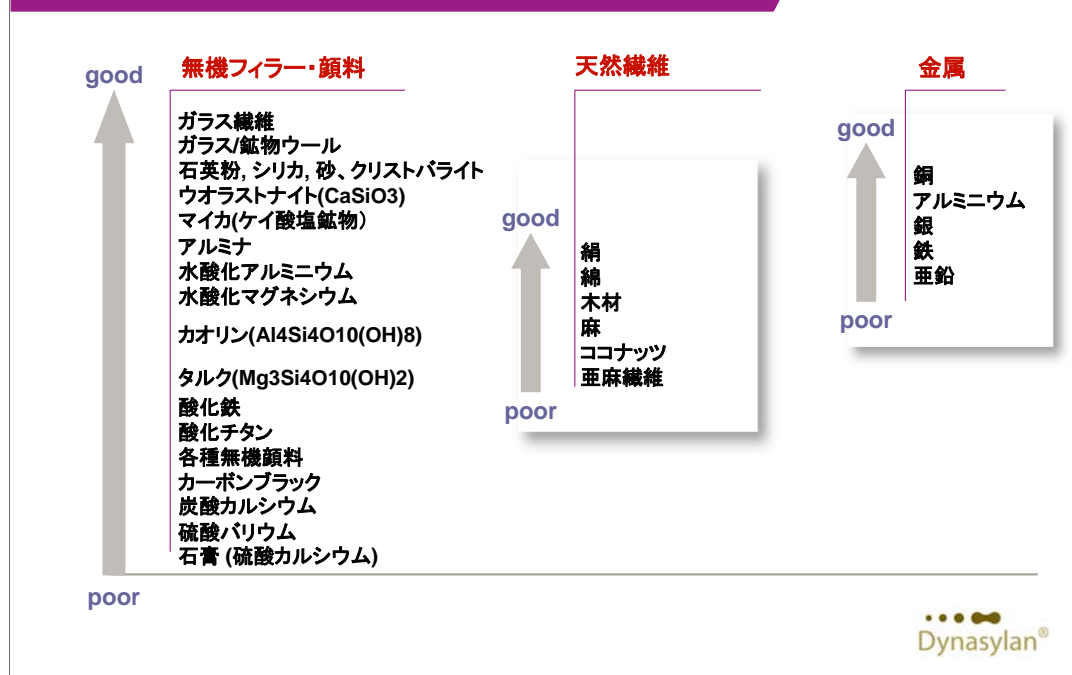


ポリマー	最適シラン
Acrylics (アクリル)	MEMO
Epoxies (エポキシ)	AMEO, GLYMO
Ethylene Propylene Rubber (EPゴム)	6598, VTMOEO
Ethylene Vinyl Acetates (EVA)	6490, 1204
Polyamides (ポリアミド)	1189, 1204, 1126*
Polyesters (不飽和ポリエステル)	MEMO
Polyolefins (ポリオレフィン)	6490, 9116
Polyurethanes (ポリウレタン)	GLYMO, 1189
Silicones (シリコーン)	6490, 9116
Styrene Butadiene Rubber (SBRゴム)	Si 69

 Dynasytan®

ダイナシランは有機物選択性があるために、どの有機ポリマーをコンポジットとして使うかによって、使うシランは異なります。選択の基本は、ダイナシランの有機官能基が「有機ポリマーと相溶性あるいは反応する」かどうかです。

ダイナシランは無機物選択性なし
どのシランも同じように効き、同じように効かない



ダイナシランの無機官能基はどれもアルコキシ基(OR)なので、基本的には、どの無機物に対しても反応性は同じです。

ダイナシランの効果があまりない無機フィラー(及び顔料)は一般的に、アルコキシ基と反応する表面水酸基が少ないと考えられえます。

ダイナシランの使用法



フィラー事前処理法

フィラー処理のコストが発生

プロセス中で、揮発性副生成物＝加水分解によるアルコールの発生が無い

ダスティングが起こらないのでフィラー取り扱いが容易、フィラーの吸湿防止、樹脂への濡れ性向上、分散性向上

In-situ法(インテグラルブレンド法)

フィラー処理のコストがかからないので相対的に低コスト

プロセス中にアルコールが発生し、しばしばトラブルの原因となる

フィラーの吸湿を防ぐことができない

液体であるシランを使う必要有(コンパウンディングで、主に固形物を取り扱う作業者には液体のハンドリングは難しい)

Dynasytan®

ダイナシランを無機フィラー(及び顔料)のポリマーコンポジットに使用する場合には大きく分けて次のような方法があり、それぞれメリット・デメリットがあります。

1)シラン事前処理法

- ・乾式法
- ・湿式法

2) In situ法(インテグラルブレンド法)

ダイナシランによる表面処理方法 1. 乾式法



乾式法

湿式法と比較しコスト安

フィラー全体への均一表面処理は難しい

硬いフィラーの場合、処理機内部からのコンタミネーションの懸念あり

Dynasylan®

乾式法

この方法は、無機粉体に対しシラン原液あるいは適当な溶媒に溶かした溶液をミキサー中で表面処理する方法です。

使用されるミキサーとしては、ヘンシェルミキサー、レディゲミキサー、スーパーミキサー、リボンブレンダー等があります。

処理例：

- 1) ミキサー中に無機粉体を投入する。
 - 2) アルコール/水=95/5比の溶媒を調製^{※1}し、ダイナシランを加えて全体の濃度が40%になるように調整する。
 - 3) ミキサーを回転させながら、ダイナシラン溶液^{※2}を滴下または噴霧する。
 - 4) ダイナシランを無機粉体表面に均一にまぶしたら、ミキサーから取り出し加熱乾燥する
- ※1 アルコールはエタノール、IPA等使用できます。特に限定はありません。
- ※2 無機粉体の比表面積(細かさの程度)やミキサーの攪拌効率などによってダイナシラン濃度は調節してください。より均一にまぶすかどうかポイントです。

引火性の液体を使用しますので、ミキサーの防爆対策は十分に行ってください。また、無機粉体の種類によっては、ミキサー内部が削れてしまいますので、内面溶射コーティング等の対策をとってください。

ミキサーに加熱乾燥設備がついたものであれば、ミキサー内で乾燥まで行うことができます。また最適乾燥温度はダイナシランの種類によって異なりますが、100℃程度まででしたらどのダイナシランでも問題ありません。乾燥時間は無機粉体の比表面積や最初に使用したダイナシラン溶液の濃度にもよりますが、概ね30分程度乾燥ください。

ダイナシランによる表面処理方法 2. 湿式法



湿式法

- 乾式法と比較しコスト高
- フィラー全体への均一処理が可能
- フィラー元来の形状を損なわない
- 硬いフィラーの場合も表面処理が可能

Dynasylan®

湿式法

この方法は、無機粉体をダイナシラン水溶液中でスラリー状に攪拌し、その後液を分離した後、ケーキを乾燥させて表面処理を行う方法です。乾式法に比べて、より均一な表面処理が可能で、またフィラー自身の形状を損なわない方法ですが、粉体の乾燥工程に時間がかかるので、乾式法に比べてプロセスコストは高くなります。

処理例：

ダイナシランの5%水溶液を調製する※¹

ダイナシラン水溶液中にフィラーを投入し、10分程度攪拌する。

攪拌後のスラリーをろ過し、ケーキを乾燥する※²

※¹ダイナシラン水溶液を調製する場合、ダイナシランの種類によっては容易に水に溶けませんので、酢酸等揮発性有機酸を使用してPHを約4に調整してください。（塩酸、硫酸等は酸が揮発せずフィラー上に残るので、その後のコンポジットを経時で劣化させるおそれがあります）また水溶液調製の際は、**水にダイナシランを入れてください**。ダイナシランに水を入れていくと、最初の段階で非常に高濃度の状態となり、突沸の恐れがあります。

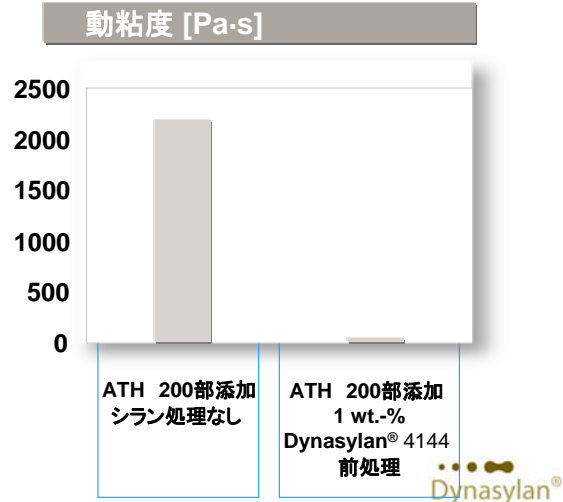
※²ダイナシランの種類によっては、ケーキ乾燥後全体が固化する場合があります。その場合は別途ケーキを粉砕機等で粉砕してください。

新製品の紹介① 流動性調整剤 Dynasylan® 4144



- ポリマーへの分散効果
- 不飽和ポリエステル用添加剤
- 各種フィラーの流動性調整剤
- 顔料処理剤
- フィラー/顔料高充填

不飽和ポリエステルへの
水酸化アルミの充填



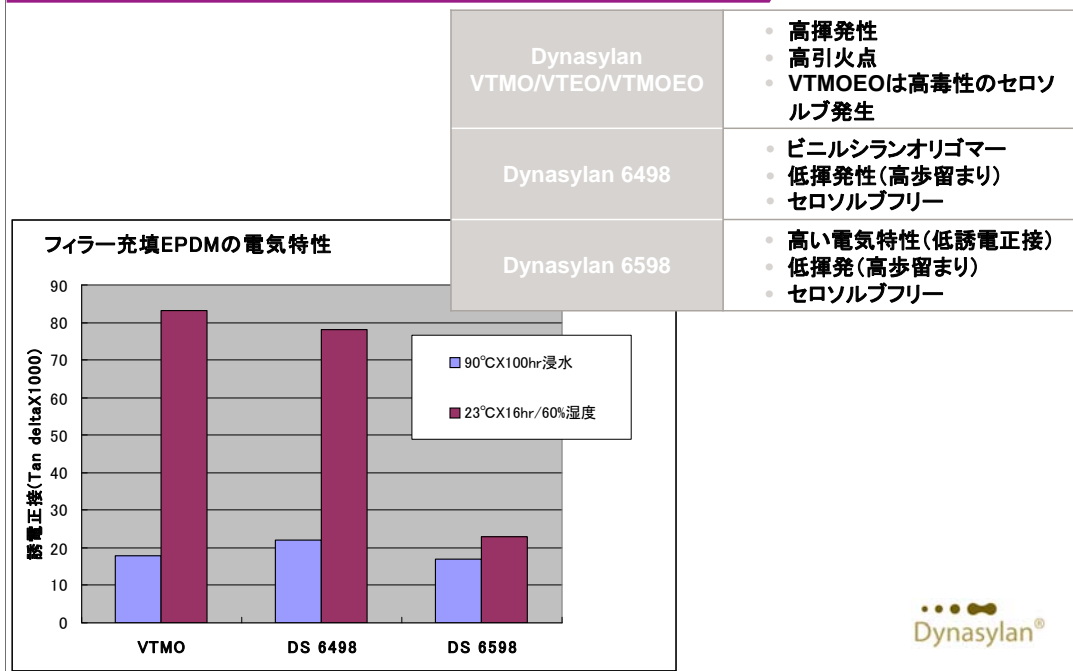
新製品 Dynasylan 4144の紹介です。

Dynasylan 4144は有機官能基としてポリエーテルを有するシランです。無機フィラー及び無機顔料を水または極性の高い樹脂に高分散させることが可能です。

図は、水酸化アルミニウム (ATH) を不飽和ポリエステルに充填した際の動粘度に与える影響を表しています。

Dynasylan 4144でATHを表面処理することにより、ATH表面エネルギーが大幅に下がり、不飽和ポリエステルへの分散性が向上するため、コンポジットの動粘度が大幅に下がります。動粘度低下により、プロセス性の改善及びより多量のATHの充填が可能になります。

新製品の紹介②
低揮発性ビニルシランDynasytan® 6498/6598



新製品 Dynasytan 6498及び6598の紹介です。

オレフィンやEVA, EPDMその他エラストマー用のダイナシランとして従来よりビニルシランが多く使われてきました。代表的なビニルシランとしては、ビニルトリメトキシシラン(Dynasytan VTMO)やビニルトリエトキシシラン(Dynasytan VTEO)等がありますが、これらは揮発性が高く樹脂とのコンパウンディング時の揮発による引火や、コンポジット中への歩留まり率の低下等の問題がありました。低揮発性のビニルシランとしては、ビニルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン(Dynasytan VTMOEO)という製品もありますが、発生するメトキシエタノールの毒性が問題になります。

そのような市場ニーズに対応したものが、Dynasytan 6498及びDynasytan 6598です。両者ともにビニル基を有するシランオリゴマーで、揮発性を大幅に抑え、かつビニルシランのカップリング特性を維持しています。またDynasytan 6598はより撥水性の高い分子構造に設計しており、従来のビニルシランと比べ、誘電正接等無機有機コンポジットの電気特性を大幅に改善することが可能です。

発色試験による、ダイナシラン処理無機粉体の定性分析法(アミノシラン)



ダイナシランの有機官能基の化学反応を利用した定性反応
フィラー処理後の品質管理に応用可

アミノシラン

Dynasytan AMEO

Dynasytan AMMO

Dynasytan DAMO

Dynasytan 1411

Dynasytan 1505


Dynasytan®

- 1) ニンヒドリン1%水溶液を調製する(調製液は0°Cで保存)
- 2) フィラー(または顔料)1-3部を用意し、試験管に入れる
- 3) イオン交換水5ml及びニンヒドリン調製液2mlを加える
- 4) 5分間激しく攪拌する
- 5) 試験管を、40度の恒温槽で30分間静置する
- 6) 恒温槽から取り出した後、15分間室温で静置する
- 7) 再び激しく攪拌する

モノアミノシラン(AMEO,AMMO,1505)で処理されている場合:濃紫色に着色

ジアミノシラン(DAMO,1411)で処理されている場合:ワインレッドに着色

表面処理されていない場合:変化なし

注意:

試験管やガラス製小皿は、類似のもので代用可能です。

ダイナシラン処理していない無機粉体も同時にブランク試験して、実際に違いをご確認ください。

本方法は定性反応です。ダイナシラン表面処理量や、ダイナシランと無機物表面の共有結合の有無を判断する定量反応ではありません。

調製液に使用する薬品の取り扱いは、各々のMSDSに準拠ください。

発色試験による、ダイナシラン処理無機粉体の定性分析法(メタクリルビニルシラン)



ダイナシランの有機官能基の化学反応を利用した定性反応
フィラー処理後の品質管理に応用可

メタクリルシラン

Dynasylan MEMO

ビニルシラン

Dynasylan VTMO

Dynasylan VTEO

Dynasylan VTMOEO

Dynasylan 6490

Dynasylan 6498

Dynasylan 6598

... Dynasylan®

- 1) 過マンガン酸カリウム(KMnO₄) 0.2%水溶液、及び炭酸ナトリウム(NaCO₃)1%水溶液を調製する
- 2) フィラー(または顔料)1-3部を用意し、試験管に入れる
- 3) イオン交換水10ml及び炭酸ナトリウム水溶液を加え、系自身のPHを弱アルカリ性にする
※炭酸ナトリウムの添加量は、顔料・フィラーの酸/塩基度によって変わります。
- 4) 過マンガン酸カリウム水溶液を滴下しながら、ゆっくりと攪拌する
メタクリルシラン(MEMO)、ビニルシラン(VTMO,VTEO,VTMOEO,6490,6498,6598等)で処理されている場合: 徐々に褪色し、**黄褐色**に変色
表面処理されていない場合: 変化なし

注意:

試験管やガラス製小皿は、類似のもので代用可能です。

ダイナシラン処理していない無機粉体も同時にブランク試験して、実際に違いをご確認ください。

本方法は定性反応です。ダイナシラン表面処理量や、ダイナシランと無機物表面の共有結合の有無を判断する定量反応ではありません。

調製液に使用する薬品の取り扱いは、各々のMSDSに準拠ください。

発色試験による、ダイナシラン処理無機粉体の定性分析法(エポキシシラン)



ダイナシランの有機官能基の化学反応を利用した定性反応
フィラー処理後の品質管理に応用可

エポキシシラン
Dynasytan GLYMO
Dynasytan GLYEO

...
Dynasytan®

- 1) チオ硫酸ナトリウムをエタノール/水=1/1混合溶媒に7%溶かした液を調製する
- 2) ブロムチモールブルー試薬液を調製する(ブロムチモールブルー40mgを100mlのエタノールに溶解し、2%の水酸化ナトリウムを加えて液をオレンジ～黄色にしておく。水酸化ナトリウムを過剰に加えると液が青くなるので注意)
- 3) 少量のフィラー(または顔料)をガラス状小皿に置き、使用直前によく振っておいたチオ硫酸ナトリウム調製液を1-2滴滴下する
- 4) 小皿を70°Cで15分程度攪拌し、フィラーから水分を蒸発させる(このテストでは、水とGLYMOは同じ発色作用をするので、水を蒸発させることが重要です)
- 5) 小皿を室温まで冷却し、ブロムチモールブルー試薬液を1滴滴下する
エポキシシラン(GLYMO, GLYEO)処理されている場合:最初に黄色～緑色に変色し、約30秒後に濃紺に変色する
表面処理されていない場合:黄色のまま

注意:

試験管やガラス製小皿は、類似のもので代用可能です。

ダイナシラン処理していない無機粉体も同時にブランク試験して、実際に違いをご確認ください。

本方法は定性反応です。ダイナシラン表面処理量や、ダイナシランと無機物表面の共有結合の有無を判断する定量反応ではありません。

調製液に使用する薬品の取り扱いは、各々のMSDSに準拠ください。