調査・報告

ナノ分散系の製造・評価技術に関する調査研究

岡田　英樹[*]　笠原　勝次[*]　小林　泰則[**]　渋谷　恵太[***]
河原　崇史[***]　石井　治彦[***]　櫻井　貴文[****]

Report of Processing and Evaluation Technology of Nano-scale Dispersion Systems

OKADA Hideki[*], KASAHARA Katsuji[*], KOBAYASHI Yasunori[**], SHIBUYA Keita[***],
KAWAHARA Takashi[***], ISHII Haruhiko[***] and SAKURAI Takafumi[****]

1. 緒　　言

ポリマーアロイ・ポリマーコンポジット（固固系），エマルション（液液系），サスペンション（固液系）などの分散系は，食品，医薬品，電子材料など各種産業分野において幅広く利用されている。さらなる高機能化を目指して，素材や分散系のスケールの微細化が進みつつあり，今まで得られなかった物性，特性の発現が期待されている。例えば，記憶媒体の高密度化，光学特性の発現，高強度化などである。しかし，分散質の大きさがナノオーダーになると，材料同士の表面・界面の表面積が急激に増加し，今までは無視できていたような粒子間相互作用などが無視できなくなり，材料の取り扱いや加工が極端に難しくなる。ナノ分散系の評価においては，系の微細化により評価手法が限られており，大きな課題がある。また，ナノレベルまで分散させる技術を確立することによって，ミクロンオーダー分散系をナノオーダーで制御することが可能となり，既存の製品においてもより特徴的な機能を持った材料設計が可能となる。

そこで，本調査研究では，ナノ分散系の製造・評価技術に関して技術動向を調査し，新潟県内企業や試験研究機関におけるニーズを調査した。また，得られたニーズを基に予備実験を行った。その結果について報告する。

*　研究開発センター
**　研究開発センター
　　レーザー・ナノテク研究室
***　下越技術支援センター
****　県央技術支援センター

2. 活動概要

2.1 技術動向調査

2.1.1 ナノ分散系の製造技術

ナノ分散系の製造技術として，新潟県内企業の（株）ニイガタマシンテクノが（国研）産業技術総合研究所と共同で高せん断成形加工装置を開発し，相溶化剤を使用することなく，非相溶系ポリマーアロイの相容化が可能になった[1)]。この装置は，特殊な形状のスクリューによって強いせん断をプラスチック材料に与えることで，ナノレベルまで分散，混合することが特徴である。更に，プラスチック材料同士だけではなく，プラスチック材料に金属やガラス，セラミックスといった無機材料なども分散，混合することができる可能性がある。ただし，この装置の原理を開発した（国研）産業技術総合研究所の清水氏は，「非平衡状態下で非相溶系ポリマーアロイの相溶化がなぜ起こるのかということと，この方法で作製された微細構造はなぜ緩和しないのか，については理論的にわかっていないため，その解明が必要である」としている[2)]。我々は，平成27年度から平成29年度まで（公財）にいがた産業創造機構の市場開拓技術構築事業の一環として，高せん断成形加工装置による混合や分散のメカニズムを解明し，特性向上を目指した「新材料」の開発を行った[3)]。メカニズムの解明には至らなかったが，高せん断成形工

技術によってポリマーアロイや無機フィラーの高分散化を達成した。

2.1.2　分散系の評価技術

分散系における基本的な評価手法としては，溶解性パラメータ（SP値），ハンセン溶解性パラメータ（HSP値），親水親油バランス値（HLB値），表面張力，表面自由エネルギーなど基本的な性質に加えて，レオロジー，粒子径，粒子径分布，粒子形状，ゼータ電位，濡れ・界面情報，沈降試験など分散状態の評価が一般的である。工業技術総合研究所では，電界放出形電子顕微鏡や走査型プローブ顕微鏡などによる直接観察やレーザー回折式粒度分布測定装置，接触角計などを有効に活用し，ナノ分散系の評価が可能である。

2.2　技術動向調査

分散系を取り扱っている，または関心を持つ可能性がある新潟県内企業への訪問や面談を行い，ニーズ調査を行った。全体では，10企業・2研究機関について調査した。以下に調査結果の概要について記す。また，得られたニーズを基に行った実験については次項目で結果を示す。

食品分野においては，農林水産省の委託研究プロジェクト「食品素材のナノスケール加工及び評価技術開発」が2007年から5年間取り組まれており，（独法）農業・食品産業技術総合研究機構を中心に実施された。その内容は，加工基盤技術の開発，物理化学的特性・加工適性などの解明，実験動物などを用いた体内動態評価，品質安定性の解明，評価技術の開発，新機能解明と多岐に渡っている[4]。そういった中で，米デンプンの微細化や酒粕の高機能化といったニーズが確認された。

工業分野では，特に粒子が液体中に分散している固液分散系において，原料粒子のナノサイズ化による高機能化，製造プロセスや製品特性におけるシミュレーション技術の活用についてニーズが確認された。原料粒子のナノ化による高機能化においては，ナノ粒子が凝集して形成される二次粒子の解砕や分散の制御、分散剤の選定が重要であると考えられる。また，シミュレーション技術の活用に関しては，製造プロセスの最適化条件の探索やスケールアップにおいて課題がある。製品物性の予測や流動シミュレーションにおいては，ナノスケールの評価手法が限られるため，製品の微細構造がどのようにふるまっているかを知る手段として有効であると考えられる。

3.　工業技術総合研究所の取り組み

ナノ分散系に関する様々なニーズのうち，デンプンの微細化とナノ構造体の計算機シミュレーションによる物性予測についての取り組みを報告する。

3.1　デンプンの微細化

3.1.1　目的

一般に，食品の微細化は，吸収効率の向上，機能性成分の有効利用，食味・食感の改善，未利用食材の食品素材化などが期待されている。そこで，デンプン粒を微粉化することによって水中での分散安定化を目指した。

3.1.2　実験内容

デンプンとして市販されている片栗粉（馬鈴薯デンプン）を用いて，これを水中に分散させた。低粘度混錬装置（（株）ニイガタマシンテクノ製：NLVM2-6000）を用いて加工を行った。加工条件は回転数が3000rpm，加工時間を10sとした。

3.1.3　実験結果

図1に加工前後のデンプンの顕微鏡写真を示す。加工前のものはデンプン粒が沈降して水と分離していたが，加工後のものは分散が安定し，沈降が抑制されていた。顕微鏡写真から全体的にデンプン粒が小さくなっており，これによって水分散液の安定性が増したものと考えられる。

デンプンはハード層とソフト層が交互に繰り返した層構造をしているといわれており[5]，ソフト層ではく離して小さくなったものと推定される。また，はく離した層が分散安定剤として機能している可能性も考えられる。

3.2　シミュレーションによる物性予測

3.2.1　目的

計算機シミュレーションによるナノ分散複合材の物性（特に機械的性質）の予測に関する調査研究を行った。

3.2.2　方法

ヤング率の予測は文献[6]に示す方法に基づいて実施した。この手法により，各材料の体積分率および分散形態（孤立分散や層状分散など）などに依存した複合材料のヤング率の推算が可能である。具体的には，複合材料内での材料の分散状態を表現した形状モデルに対し，複合材料を構成する各材料のヤング率とポアソン比を既知として変形モードの異なる複数の仮想変形試験を有限要素法による静的弾性解析により実施し，それらの結果を重回帰分析することで複合材料のヤング率を求めるというものである。有限要素法の計算にはOCTA/MUFFIN（elastica 5e）を用いた。重回帰分析にはMicrosoft Excelを使用した。

対象材料はポリカーボネート（PC）中にアクリル（PMMA）を分散させたものを想定し，複合材中のPMMAの体積分率は0.2に固定し，分散形態を変化させた場合のヤング率の変化について調べた。分散形態としては球状分散と共連続分散，層状分散の3種類について検討した。シミュレーションに用いた計算モデルを図2～4に示す。モデルはすべて立方体形状とし，球状分散モデルではPMMAが球形状で規則的に並んで分散しているものとした。共連続分散モデルではPCがPMMA中にジャングルジムの骨組みのような形状で分散しているものとした。層状分散モデルではPMMAとPCが互いに板状に分散してい

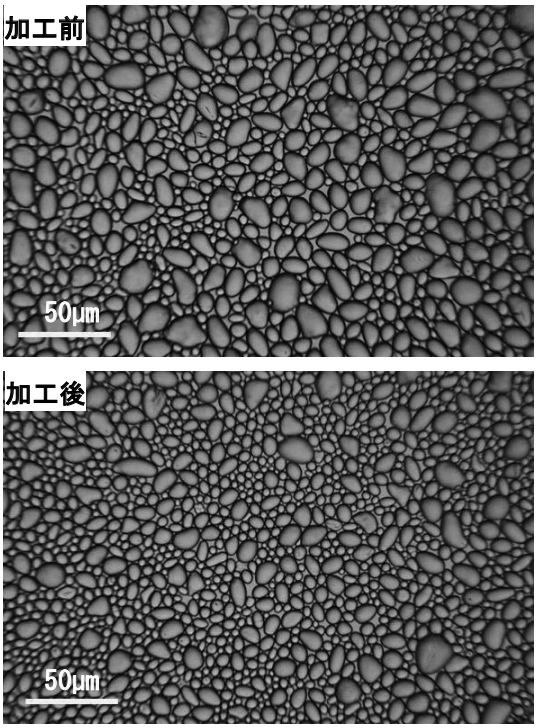

図１　加工前後のデンプンの顕微鏡写真

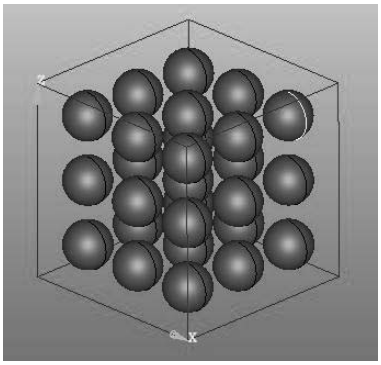

図２　球状分散モデル

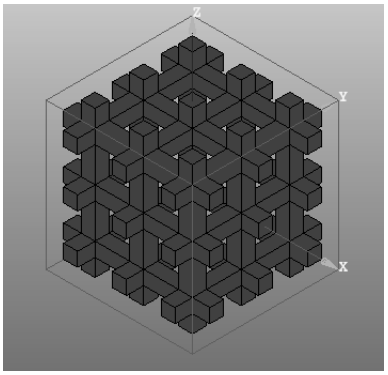

図３　共連続分散モデル

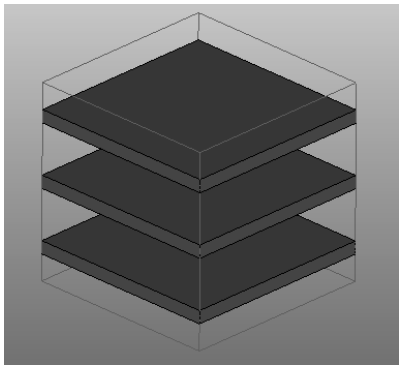

図４　層状分散モデル

るものとし，このモデルでは方向によってヤング率が異なることが予想されるため，図の縦方向（層面に垂直）と横方向（層面に平行）の2方向について解析した。

3.2.3 結果

シミュレーションに用いた構成材料の機械的性質（ヤング率とポアソン比）を表1に，計算結果から求めた複合材料のヤング率を表2に示す。

PMMAを分散させたPCのヤング率はPCのヤング率よりも上昇し，PMMAの体積分率が同じ場合でも分散状態により複合材料のヤング率に違いが現れることが確認できた。

また，PMMAが孤立状態で分散している球状分散モデルよりも連続的に分散している共連続分散モデルのほうが高いヤング率を示していることもわかる。さらに，層状分散モデルでは層面に垂直な方向と平行な方向ではヤング率が異なっており，層面に垂直な方向よりも層面に平行な方向のヤング率の方が高くなっていることもわかった。

これらの結果は分散形態の違いに基づく複合材料のヤング率の変化を良好に表現できていると思われるため，今回の検討によりシミュレーションによる複合材料のヤング率予測の可能性が示されたものと考える。

4. 結　言

（1）ナノ分散系に関して，食品分野では微細化や高機能化に関するニーズがあり，工業分野では，評価手法の確立，シミュレーション技術の活用に関してニーズがある。

（2）ナノ構造体のシミュレーション技術を確立し,今後の研究テーマ提案に活用する。

表1　構成材料の機械的性質

	ヤング率 (MPa)	ポアソン比 (-)
PC	2112	0.35
PMMA	3279	0.39

表2　計算結果から求めた複合材料のヤング率

		ヤング率 (MPa)
球状分散モデル		2289
共連続分散モデル		2330
層状分散モデル	垂直方向	2276
	平行方向	2366

参考文献

1）（株）ニイガタマシンテクノ，高せん断技術情報，http://n-mtec.com/publics/index/84/（2019年3月15日）.

2）清水博，Yongjin LI，“高せん断成形加工技術により創製した新規ナノコンポジットの構造と物性”，高分子論文集，Vol. 71，No. 3，2013，pp. 69-88.

3）岡田英樹ほか，”複合樹脂の特性評価と樹脂のナノ複合化による高機能性複合樹脂の開発”，工業技術研究報告書，No. 47，2018，pp. 58-60.

4）中嶋光敏，杉山滋，“フードナノテクノロジー”，シーエムシー出版，2009.

5）藤田直子，東京農業大学先端研究シンポジウム，”米デンプンの改変”，http://www.nodai.ac.jp/teacher/symposium/pdf/2008/hujita.pdf（2019年3月15日）.

6）名古屋大学土井プロジェクト高機能材料設計プラットフォーム研究体，財団法人化学技術戦略推進機構，”ソフトマテリアルのための統合化シミュレータOCTA適用研究事例AMUSE”，第3章，2002.