



Measurement of Hansen Solubility Parameters on
Surface of Fine Particles Using
Capillary-Penetration Method and Their
Technical Application [論文要旨及び審査の要旨]

著者	堤 慎一
発行年	2020-09-20
学位授与機関	関西大学
学位授与番号	34416甲第805号
URL	http://hdl.handle.net/10112/00021295

[8]

氏名	堤 慎一 <small>つつみ しんいち</small>
博士の専攻分野の名称	博士（工学）
学位記番号	理工博第79号
学位授与の日付	2020年9月20日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
学位論文題目	Measurement of Hansen Solubility Parameters on Surface of Fine Particles Using Capillary-Penetration Method and Their Technical Application
論文審査委員	主査教授 山本 秀樹 副査教授 三宅 孝典 副査教授 田中 俊輔

論文内容の要旨

機能性複合材料は、導電性、磁性、熱伝導などの様々な分野で応用されている。無機材料と有機材料からなる機能性複合材料の性能向上には、無機フィラーとポリマー間の親和性改善による無機フィラーの分散性や充填率向上が必要である。一般に、親和性は無機フィラー表面に表面処理を施すことで高められる。但し、その表面処理の種類は多様で、かつ親和性の定量的な評価手法もないため、最適な組合せを見つけることは困難であった。

一方、物質間の親和性を評価する手法として Hansen Solubility Parameters (HSPs) が注目を浴びている。HSPs は物質における凝集エネルギー密度の平方根で表される物性値であり、HSPs は London 分散力、双極子間力および水素結合力の 3 つの項から成っている。当初、HSPs はポリマーの溶解性等に使用されたが、近年、微粒子の分散等の物質間の相互作用評価にも用いられ始めた。そこで、機能性複合材料であるボンド磁石に HSPs を適用し、親和性の定量的な評価とボンド磁石の性能向上を試みた。

ボンド磁石の主構成要素である磁石粉末は、比重が 7600 kg/m^3 と重く、粒子径も $1 \sim 100 \mu\text{m}$ と比較的大きく、沈降法や粒子径法等の既存の微粒子の HSPs 測定方法では、粒子が測定前に沈降するため測定困難であった。そこで、液体と微粒子の接触角測定方法である浸透速度法を活用し、磁石粉末の HSPs の新しい測定手法を確立した。この手法は粒子を固定し、液体を浸透させるため測定前の沈降等の課題はない。また、提案した新測定方法は、粒子比重、形状、大きさに制限されず、これまで測定が困難であった粒子表面の HSPs 測定を

可能にし、微粒子表面の HSPs の測定対象を拡大することができた。本手法を用い、表面処理した磁石粉末の HSPs を測定し、磁石粉末と樹脂の HSPs を比較することで、親和性を定量的に評価でき、磁性粉表面の HSP を樹脂の HSP に近づけることで、ボンド磁石性能を大幅に向上できた。

開発した新しい HSP 測定方法の工学的応用として、非球形で、20~30 μm と比較的大きい花粉粒子の HSPs を測定した。アレルギー予防の観点から、ミストによる花粉の捕集を想定し、花粉粒子表面の HSPs に近い液体や混合液体を提案した。今後、生体に安全な捕集ミストや、空気清浄機等のフィルタ材料開発に応用できると考える。

第一章では、HSPs の概要や算出方法、測定方法について説明した。また、現在報告されている HSPs 関連の研究について紹介した。

第二章では、筆者が考案した新しい微粒子の HSPs 測定手法について説明した。高比重の粒子は、沈降法や粒子径法等の既存の微粒子の HSPs 測定方法では、粒子が測定前に沈降してしまい測定困難であった。そこで、液体と微粒子の接触角測定方法である浸透速度法を活用し、磁石粉末の HSPs 測定手法を考案した。この手法は粒子を固定し、液体を浸透させるため沈降等の課題はない。本手法を、DLS 法でも測定可能な 1 μm の球形シリカ粒子に用いて、手法の妥当性を検証した。DLS 法と浸透速度法で測定した HSPs の距離 Ra は 1.48 と極めて近い、同等の値が得られ、新手法で HSPs が測定可能であることを明らかにした。また、DLS 法では測定困難な 63 μm 以下の非球形シリカ粒子の測定も行い、1 μm の球形シリカ粒子の HSPs との距離 Ra が 1.5 以下であることを確認し、比較的大きな粒子へも適用可能であることを明らかにした。この新手法は、粒子比重、形状、大きさに制限されず、粒子の HSPs 測定対象を拡大することができたと考える。

第三章では、第二章で確立した微粒子の HSPs 測定技術を用いて、非球形で比重が重い磁石粉末を有するボンド磁石の性能改善を試みた。磁石粉末と樹脂とを主構成要素とするボンド磁石において、磁石粉末と樹脂との相溶性を改善することができれば、射出流動性と高い磁気特性を両立できる。本章では、まず磁石粉末と樹脂の HSPs を測定し、磁石粉末に表面処理することで磁石粉末表面の HSPs を樹脂の HSPs へ近づけることを試みた。また、選定した表面処理剤と HSPs の関係を明らかにするために、予め表面処理剤の HSPs をグループ寄与法による計算から求めた。また、実際に表面処理した磁石粉末の HSPs も測定した。計算による表面処理剤の HSPs と樹脂の HSPs との距離 Ra と磁石粉末の粘度には、せん断速度で違いはあるが 0.66~0.9 の相関関係が得られ、グループ寄与法による表面処理剤の計算によって射出流動性の予測が可能であることを明らかにした。さらに、実際に表面処理した磁石粉末の HSPs 測定値と粘度には 0.87~0.98 の高い相関が得られ、実際に HSPs を測定することで高精度に射出流動性が予測可能であることを明らかにした。最も親和性の高い UPTMS 表面処理剤では、磁粉充填率、磁気特性を変えることなく、せん断速度 760 s^{-1} での粘度を 1221 $\text{Pa}\cdot\text{s}$ から 713 $\text{Pa}\cdot\text{s}$ へと大幅に低減した。この結果は、理論的には、他の複合材料へも応用が可能であり、表面処理剤の HSPs 計算や、フィラー表面の HSPs 測定により複合材料の性能予測が可能であることを示唆している。

第四章では、第二章で確立した浸透速度法による HSPs 測定手法を用いて、花粉粒子表

面の HSPs 測定を試みた。スギ花粉表面の HSPs は $(\delta_d, \delta_p, \delta_h) = (15.8, 5.4, 11.7)$ で、ヒノキ花粉表面の HSPs は $(\delta_d, \delta_p, \delta_h) = (16.0, 4.7, 11.3)$ と特定するとともに、花粉表面と親和性の高い混合溶媒を HSPs の 3D グラフ上で決定することができた。現段階では、化学的な見地からの混合溶媒提案であるため、今後、人体や環境への影響を考慮したクリーンかつ HSPs が花粉と近い液体や、フィルタ材料の検討が必要である。今後の花粉アレルギー対策への HSPs の貢献が期待できる。

第五章では、各章を総括し、今後の展望および工学的応用について論じた。

論文審査結果の要旨

本論文では、これまで測定が困難であった非球形、高比重の微粒子表面の Hansen 溶解度パラメータ測定に対し、微粒子表面に対する複数の純溶媒の浸透速度の測定による新しい親和性評価法を導入することで、多くの微粒子表面の HSP 測定を可能にした。提案する方法は微粒子表面の Hansen 溶解度パラメータの測定対象（サイズ・形状）範囲を大幅に拡大したといえる。

また、シリカ粒子表面の Hansen 溶解度パラメータ測定において、新しく考案した浸透速度を用いた HSP 測定方法の値と、既存の方法である DLS 法（濃厚系粒形アナライザ）を用いた方法によって得られた値を比較した結果、本論文が提案する浸透速度を用いた HSPs 測定の精度に関する妥当性を検証している。

さらに、本研究で開発した浸透速度法を用いて、これまで測定困難であったボンド磁石用の表面処理を行った磁性粉末表面の HSP を測定に適用し、作製したボンド磁石の射出流動性との関係を調べた結果、表面処理剤と樹脂との親和性の影響を、それぞれの HSP から Hansen の提案する 3D グラフを用いて評価できることを明らかにしている。これまで定性評価のみであり、数値的な評価が困難であった複合材料評価に Hansen 溶解度パラメータを用いた新たなアプローチを提案し、ボンド磁石の射出流動性が定量的に予測可能であることを明らかにしている。

提案する浸透速度法を用いた HSP 測定法の工学的応用として、これまで測定が困難であった花粉表面の HSP を明らかにし、花粉表面と親和性の高い混合溶媒を HSPs の 3D グラフ上で決定した。

以上のように、本論文は、これまで測定が困難であった非球形、高比重の微粒子表面の Hansen 溶解度パラメータ測定を可能にし、提案する新しい測定手法を用いることで、磁石粉末表面、花粉表面の HSP 測定が可能であることを明らかにした。本論文は微粒子の分散・凝集を中心に物質間の相互作用の HSP を用いた新しい評価方法および工学的応用について提案しており、この成果は、新規材料開発の設計に著しく貢献するものと認められる。

よって、本論文は博士論文として価値あるものと認める。