

## 連載 (IV)

セラミックコンサルタント  
永田 公一

連絡先 knagata0429@yahoo.co.jp

今回はサスペンションの3要素の相互作用について順に説明する。

## ①-② 粉体/溶剤の相互作用

ゼータ電位は①-②-③粉体/溶剤/バインダーの相互作用の項で合わせて説明する。粉体と溶剤のぬれを評価する方法として、湿潤熱、沈降速度、沈降体積がある。

・**湿潤熱**

粉体を溶剤の中に浸漬した時に発生する熱であり、よくぬれる溶剤ほど発熱する。小石ら<sup>1)</sup>は親水性粉体の酸化チタン(ルチル)と疎水性粉体のグラフェンを各種溶剤中に浸漬した時の湿潤熱を報告している。

結果を Table 4-1 に示す。酸化チタンは溶剤の極性が大きい (SP 値が高い) ほど湿潤熱は大きい、グラフェンは溶剤の極性にはあまり関係なく同じような値を示している。小石らによると粉体と溶剤の間に働く力の中で重要なのは (1) polar な van del Waals 力 (粉体表面の静電場と極性分子の双極子との間に働く力), (2) non polar な van del Waals 力 (分散力), (3) 誘起効果による力 (極性溶剤の分子構造のうちの非極性部分あるいは非極性溶剤が極性のある粉体に接近した時, 粉体の静電場によって分極され, そのために誘起した一時的な双極子と固体の静電場との間に働く力) の3つであるとしている。

Table 4-1 Immersional heat of rutile and graphene  
after dipped into organic solvents.

Solvent	Dipole moment (D)	Immersional heat (erg/cm <sup>2</sup> )	
		Rutile	Graphene
Methyl alcohol	1.69	426±11	102±2
n-Butyl alcohol	1.59	410±1	114±5
n-Butyl amine	1.15	330±40	106±6
Hexane	0	135±1	103±3
Heptane	0	144±5	112±2

ちなみに溶剤分子の双極子モーメント $\mu$ , 粉体表面の静電場 F と湿潤熱 Q との関係は次式で表され、酸化チタン (ルチル), グラフェンの粉体表面の静電場の値はそれぞれ 2.7, 0 ( $\times 10^{-5}$  e.s.u./cm<sup>2</sup>) である。

$$Q = -F\mu \quad \cdots \text{Eq. 4-1}$$

(Q: immersional heat, F: strength of static electricity field,  $\mu$ : dipole moment)

親水性粉体の酸化チタンと極性のある溶剤（アルコール）間に作用する力は前述の3つの力が全て関係していて、その中でも（1）に相当する力が最大である。疎水性粉体のグラフェンと極性溶剤および非極性溶剤の hydrocarbon の間に働く力は（2）のみであり小さい値であることから説明される。

・**沈降速度，沈降体積**

粉体／溶剤または粉体／溶剤／バインダー間の相互作用を簡便に調べる方法として、沈降速度・沈降体積測定がある。松本ら<sup>2)</sup>が  $\gamma$ -フェライト（比表面積 14.7m<sup>2</sup>/g）を各種溶剤および水と混合、振とうした後の沈降速度・沈降体積を調べた結果を Fig. 4-1 に示す（溶媒・1. n-hexane, 2. MIBK, 3. toluene, 4. benzene, 5. THF, 6. dioxane, 7. butanol, 8. ethanol, 9. methanol, 10. Water）。沈降速度は粉体 0.5 g，溶剤 20cc をよく混合、振とうして 6h 静置後、さらに振とうして 24h 後に沈降界面が上面から 5cm 下がった時間から計算している。沈降体積は粉体 2.0g，溶剤 20cc をよく混合、振とうして静置し 24h 後に測定している。

SP 値の小さな非極性溶剤中では凝集が、SP 値の大きい極性溶剤中では分散していること、またさらに SP 値の大きい水の場合には再び凝集の傾向がある。フェライト粉末を種々の溶媒中で沈降体積、沈降速度を評価した結果、分散性が良かったのは水（SP 値 23.4）よりもブタノール（11.4）、エタノール（12.7）等のアルコールだとしている。つまりフェライト粉体の SP 値はこの近辺であると考えられる。この他に凝集、分散の目安として、サスペンション中の粒子径を測る方法もある。分散している場合は元々の粉体の粒子径に近く、粒子径が数～数十倍になっていたら凝集していることが分かる。またこの粒子径から凝集体サイズも推測できる。

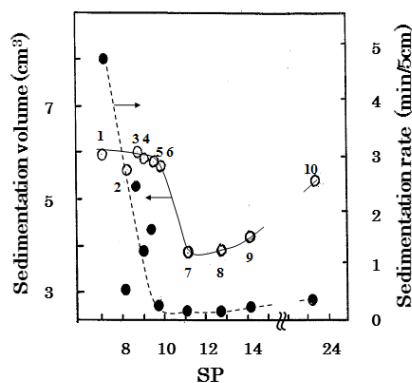


Fig. 4-1 Sedimentation volume and sedimentation rate of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

①-③ 粉体／バインダーの相互作用

・**ポリマーの吸着等温線**

吸着等温線はポリマーがある一定温度下で粉体に吸着する際の濃度と吸着量との関係を表した曲線である。吸着等温線には2つの描き方がある。縦軸は吸着量で同じだが、1つは横軸にポリマーの添加量をとる方法と、もう1つは分離した上澄み液中に含まれるポリマーの濃度（平衡濃度と呼ぶ）をとる方法である。後者が一般的である。また吸着量は比表面積 m<sup>2</sup> 当たりの mg で表すことが多い。

サスペンションの分離には長時間放置して沈降させる方法と、遠心分離機で短時間に分離する方法がある。筆者は 10000rpm, 1h という条件を採用している。遠心分離で気をつけないといけないのは、サスペンションの固形分濃度や粘度が高い時にきれいに分離できないことである。このような場合には希釈して分離しやすくするが、固形分濃度が低い程吸着量は減少する。デカンテーションを繰り返して測定の精度

を高める場合も含めて、遠心分離を行うときはいつも同じ固形分濃度でやること、方法を明記することが大事である。

吸着量の計算には2つの方法がある。1つは上澄み液のバインダー溶液の濃度とサスペンションを作製した時の濃度との差から求める方法である。濃度の測定は熱重量法と、既知の濃度のバインダー溶液をガスクロマトグラフィーや液体クロマトグラフィーで測定し、予め書いておいた検量線から求める方法がある。もう1つは沈殿物を乾燥し、熱分析（TGA）によって減少した重量から求める方法がある。

吸着等温線には Fig. 4-2 に示すように S, L, H, C 型と色々なモードがある。代表的なものはラングミュア型（L 型）と高親和型（H 型）である<sup>3)</sup>。

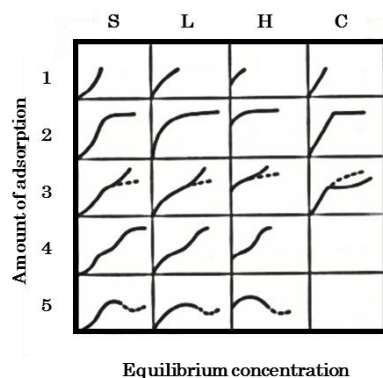


Fig. 4-2 Classification of isothermal adsorption curve.

L 型の等温線は、表面にある吸着サイトが吸着分子によって占拠されればされるほど、あいている吸着サイトを見つけることが困難になり、あいている吸着サイトを吸着させるためには、さらに吸着物質の濃度を増加させる必要がある。筆者が報告した論文で出てくる吸着等温線はすべてこの L 型であった。H 型の等温線は、表面に対して非常に強い親和性を吸着物質が持っている場合に現れる。一般的にバインダーの分子量が高いほど吸着量は多い。ちなみに IUPAC では粉体の脱吸着等温線を I, II, III, IV, V, VI 型の 6 つに分類している。

バインダーの吸着で出現するコンフォメーションはトレイン、ループ、テイル型の 3 つが唱えられている。この内、吸着層が厚い形態を取れるループ、テイル型が立体安定化に効果がある。Ullman ら<sup>4)</sup>は平滑表面に対する飽和吸着量  $\Gamma_s$  と分子量  $M$  の間に次のような関係があることを示した。

$$\Gamma_s = KM^\alpha \quad \cdots \text{Eq. 4-2}$$

K は定数であり、 $\alpha$  は  $\alpha=1$  のときテイル、 $0 < \alpha < 1$  のときループ、 $\alpha=0$  のときトレイン型をとっている。神鳥ら<sup>5)</sup>は、ポリマーの分子量を 3 点変化させてその吸着量から  $\alpha$  を計算している。

高橋ら<sup>6)</sup>はポリマーが粉体に対する吸着挙動を調べるために、単位面積当たりの吸着量、吸着層の厚さ、1 高分子当たりの吸着セグメントの割合、表面被覆率等の項目を挙げている。粉体の場合、単位面積当たりの吸着量以外は測定が難しいのが現状であり、測定方法の開発も望まれる。

## ②-③ 溶剤／バインダーの相互作用

### ・良溶媒，貧溶媒

バインダーをよく溶解する溶剤を良溶媒、膨潤させるが溶解しない溶剤または全く溶解しない溶剤を貧溶媒と呼んでいる。良溶媒中ではポリマー鎖は広がった形をして、溶剤とよく溶媒和している。通常グリ

ーンシート用のサスペンション作製には、良溶媒の溶剤を使用する。一方貧溶媒中ではポリマー鎖は縮まった形をしており、立体安定化による分散効果が小さい。バインダーの製品形態は溶液状、粒状に分けられる。溶液重合の場合、重合溶媒として良溶媒を使いそのまま製品形態となるので、サスペンションの作製には同じかまたは SP 値の近い溶剤を使用すればいい。一方粒状の場合溶剤の選択に際して SP 値を念頭に置くのは当然であるが、単独溶媒にするのかそれとも混合系にするのかの2つの選択肢がある。ブチラール樹脂については一般的に混合溶剤、例えばアルコールと芳香族炭化水素とケトン、あるいはエステルを使用した方が溶液粘度は低く、貯蔵中の粘度変化が少ないとされている。筆者は貧溶媒リッチの系で貧溶媒／良溶媒の比がサスペンションの特性、グリーンシートの特性に与える影響について報告した<sup>7)</sup>。サスペンション、ペーストを用いる業界として塗料があるが、貧溶媒を積極的に使っているので若干説明する。塗料はメーカーで固形分濃度が高い状態で作製したものを、実際の現場で希釈して使用するのが一般的である。長期間の貯蔵、保管で安定であることが要求されるが、塗料の降伏値を高めるのが効果的である。そのために溶剤として一部貧溶媒を使用し、塗料を塑性流体にする処方をとっている。また塗工後の乾燥性を上げる効果がある。貧溶媒として蒸発速度指数の高いものを溶剤として一部用いると、前述したように単独の溶媒と同じように蒸発するので乾燥時間の短縮に繋がる。セラミックスの業界では貧溶媒を積極的に使用している例は殆どないと思われる。

#### ①-②-③ 粉体／溶剤／バインダーの相互作用

##### ・ゼータ電位

粉体の表面電荷を直接測定することはできない。そこで考えられたのがゼータ電位であり、ゼータ電位で表面電位を近似して表現している。溶液中の微粒子の周りに形成する電気二重層中の、液体流動が起こり始める一番外側にある「すべり面」の電位として定義される<sup>8,9)</sup>。粒子の表面電位は粒子の分散性を検討する、また表面改質の効果を検討する上で重要なポイントとなる。ゼータ電位の測定方法は、電気泳動法、流動電位法、超音波法<sup>10)</sup>、電気音響法等多くが知られている。電気泳動法は以前水系でしかも希薄サスペンション系に限られていたが、最近では非水系や濃厚サスペンション系での評価や報告も多い。非水系の場合、低誘電率の溶媒中では電気伝導度が低く、電場をかけるには高印加電圧が必要である。極間距離を小さくすることで均一に高電圧を印加する方法が取られている。非水系で注意しなければならないのは、サスペンション中の水の影響が大きいことである。特に非水系で粉体に対するポリマーの吸着を研究する際には、使用する粉体、溶剤等をモレキュラーシーブ等で脱水処理して、水の影響を無くす必要がある。また超音波減衰法が用いられているが、原理は概略次の通りである。超音波を照射すると、粒子と溶媒の密度の違いにより、粒子は相対的に振動する。荷電粒子とその周囲のカウンターイオンの分極を生じ、コロイド振動電位と呼ばれる電場を発生する。この電場は溶液中に設置された電極表面の電位変化を生じ、電流として検出される。他の測定方法とのデータの対応が望まれる。

Fig. 4-3 に水系でのアルミナサスペンションの粘度、ゼータ電位の pH 依存性を示した。

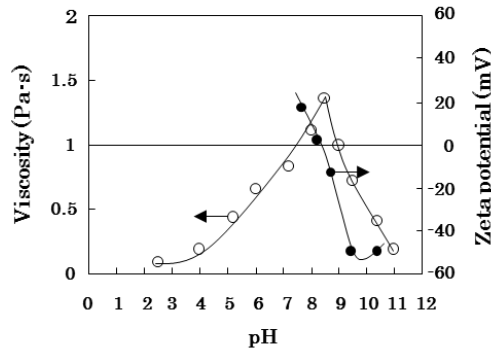


Fig. 4-3 Viscosity and Zeta potential of alumina suspension as a function of pH.

アルミナ粉体を水中で懸濁液を作り pH を酸性から塩基性に変化させると、ゼータ電位が pH8.5 で零になることから、このアルミナの等電位点は 8.5 であることが分かる。等電点より低い pH では+に、また高い pH では-にチャージしている。粘度も等電点の pH で大きく増加している。粘度を測ることで等電位点を推測できることが分かる。等電位点の異なる粉体を混合する際は、pH に注意が必要である。シリカの等電位点が約 3 なので、アルミナとの混合系であると、 $\text{pH} < 3$  および  $> 8.5$  で斥力、 $\text{pH} 3 \sim 8.5$  で引力が生じ凝集が起こる。

また界面活性剤の添加量によって、ゼータ電位がプラスからマイナス、またはマイナスからプラスに変化し、ゼータ電位が零になる濃度ではセラミックスの粒子径が大きくなることがあるので注意が必要である。

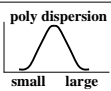
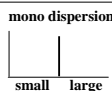
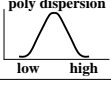
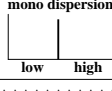

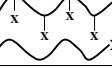
#### ・ポリマー吸着の立体安定化による分散

グリーンシート用のサスペンションでは、低分子量の分散剤とは異なり、高分子量のバインダーを多く用いている。この系の分散メカニズムはポリマーを粉体に吸着させて立体障害による安定化を図っている。グリーンシートを作製する際に通常ポリマーを粉体に対して数～十数%を添加する。添加したポリマーの内、吸着したポリマーと吸着していないポリマー（フリーポリマー）の比率がいくらなのかを知っておく必要がある。粉体に吸着しているポリマーは、フリーポリマーに比して少ない。筆者は吸着ポリマー、フリーポリマーがサスペンションの分散性<sup>11)</sup>、乾燥後のグリーンシートの内部応力<sup>12)</sup>、そしてグリーンシートの生加工性<sup>13)</sup>に対してそれぞれどのような役割を果たしているのか報告した。

バインダー（ポリマー）がどのような形態、それからどのような部位にどの基で吸着しているのかは、セラミックスでサスペンションを扱っている人には興味のあるところである。筆者は低分子のカルボン酸であるアジピン酸とアルミナとの吸着を調べ、それをポリマーとアルミナとの吸着挙動の推測へと考えを展開した<sup>14)</sup>。低分子のカルボン酸とセラミックスとの吸着挙動は、触媒分野で多くの報告があり、分子論的な議論がされている。一方ポリマーとセラミックスの吸着挙動に関しては、吸着等温線から吸着モードを予想しているのが殆どである。実際にどのような形態でポリマーの吸着が行われているかについては、分子論的な議論は試みられていない。実際に測定、解析するのが難しいのは、粉体の粒度分布がブロードであることと粒子の表面が全て同じ状態であるかについて追求、確認されていないことがある。またポリマーは分子量分布が広く、分散効果を上げるために導入した官能基がポリマーのどの部位に入っているのか確認されていないことなどが挙げられる。

Table 4-2 に現状の実験系と理想の実験系を比較した。

Table 4-2 Current and ideal experiment system.

		Current experiment system	Ideal experiment system
Ceramic particle	Particle size	poly dispersion 	mono dispersion 
	Surface of particle	not elucidated enough	clean and elucidated enough
Polymer	Mw	poly dispersion 	mono dispersion 
	Row of monomer units A,B and functional unit X	ABAABABBAABB 	or AAAAAAAAAAAA AAAAABBBBBBB or 

さらに基本的な研究をするためには、まず単一粒子径の粉体、単一分子量のポリマーで官能基の導入位置がはっきり確認できるものを用意する必要がある。今回ポリマーはモノマーユニットが A と B、そして官能基 X からなるコポリマーを例にとった。現在のポリマーはランダム重合であり、モノマー A とモノマー B は不規則に並んでおり、この並び方を解析するのは難しい。理想の実験系で用いるポリマーは、モノマー A またはモノマー B からなるホモポリマー、またはモノマー A とモノマー B がブロック重合でできたコポリマーが望ましい。また官能基は規則的に配置されているか、末端に導入されているポリマーが望ましいと考える。

・レオロジー

レオロジーとは流変学といい、物質の変形や流動に対する力学的な応答を扱う学問である。レオロジーの論文は高分子などの分子の運動を解析する専門性の高いものが多いが、工業的には化粧品、食品、インク等の業界でレオロジーを活用し、物質の変形や流動を定量化、数値化して積極的に制御している。分散コロイド系やサスペンションに関する報告は盛んに行われている。ファインセラミックス業界でもさらに活用が望まれる。レオロジーについては測定器メーカーやペイントメーカーから基本的な説明や応用例が多数出されているので、詳しく勉強したい方は参照して欲しい。レオメーターには2つの方式がある（応力制御、ずり速度制御）。

サスペンションの作製工程、テープ成形さらにテープの加工（切断、穴あけ等工程）でレオロジー、粘弾性の概念は必要である。プロセス順にサスペンション作製工程はボールミルやビーズミルでの粉碎、解砕、バインダー混合そしてタンクでの攪拌等である。テープ成形工程はドクターブレードやダイコーターでサスペンションを塗布し、乾燥する。具体的には（1）サスペンションのレオロジー、（2）サスペンションを塗布した後の造膜過程のレオロジー、（3）乾燥後のグリーンシートの粘弾性の3つの測定が望まれる。レオロジー評価の目的は2つある。（1）のサスペンションを例にとると、1つは見た目の判断（さらさら、ドロドロ）や、実際に触っての感覚（硬い、柔らかい）による判断を定量化することである。2つ目はこの現象がどのような粉体、溶剤、バインダー間の相互作用に起因するのかを科学的に解明することである。バインダーがどのようなコンフォメーションをして絡み合っているのか、また粉体にどのように吸着して凝集構造を形成しているのか、等々である。そうすれば逆にこれらの現象を意図的に再現するというレベルにまで達することができる。レオロジーをよく理解し、思うように使えるようになると、生産プロセスを全く違った目で見られるようになる。（2）の乾燥途中の粘弾性を直接測定することはできないが、模擬的なものとしてコーンタイプの粘度計でプレートに多孔質の紙を乗せ、サスペンション中の溶媒を徐々に浸透させながら測定する方法<sup>15)</sup>がある。また塗膜の粘弾性測定には剛体振子による自由減衰振動法<sup>16)</sup>

が知られている。硬化途中の塗膜にナイフエッジ形状の振子をあて、振動を与えた時の周期と振動の減衰現象から粘弾性を測定するものである。(3)のグリーンシートは高分子(バインダー)の特性である粘弾性を示す。高分子は分子鎖が長く、絡み合っているので熱力学的に安定するには時間がかかる。高分子フィルムを早く引っ張ると弾性的、ゆっくり引くと粘性的な挙動を示す。粘弾性の力学的モデルにはバネとダッシュポットを組み合わせた Maxwell モデル, Voigt モデル, 3要素モデル等がある。グリーンシートの生加工時に引っ張りや圧縮, せん断を受けるので, どのような力が, どのせん断速度領域で働いているのかを調べることで, 加工条件の適正化が図れる。

レオロジーの測定治具には二重円筒(シリンダー), 円錐円盤(角度のあるコーン), 平行円盤(平坦なコーン)がある。よく二重円筒型で粘度を測定している現場を見かけるが, 高せん断速度では容器の抵抗を受けやすいので正確な測定ができにくい欠点がある。どのプロセスを想定して測定しているか分かっていないで, ただ測定をしている人がいる。何のためにサスペンションのレオロジーや粘弾性を測定するのか, また現在行っている測定は正しいのかの意識を持つことが大事である。従来からやっていた方法だからとか, 漫然とやるのはサスペンションの改良, 開発に繋がらない。何のために測っているのか, それをどう活用しようとしているのかを明確にしなければならない。

レオロジーはせん断(ずり)速度によって一方向に回転する静的な測定法と振動させる動的な測定法がある。代表的な動的測定法は正弦振動を与える方式である。動的測定でのせん断速度依存性にあたるのが周波数分散である。動的測定の周波数の  $2\pi$  をかけて求める角速度  $\omega$  はせん断速度と経験的に等価であるという Cox-Mertz 則が成立する場合, 横軸を角速度  $\omega$  に縦軸を粘性率にあたる損失剛性率  $G''$  でグラフと描くとせん断速度とせん断応力のグラフが重なる。温度一定下で周波数を変えて測定する方法と, 一定の周波数で温度を連続的に変化させて測定する方法がある。前者を周波数分散, 後者を温度分散と呼んでいる。これらを同時に測定する方法も提唱されている。なお誘電正接は損失弾性率と貯蔵弾性率との比である。なおグリーンシートの引っ張り強度・伸び測定, クリープ, 応力緩和は静的な粘弾性であり正弦振動を与えるのは動的測定である。

Fig. 4-4 に静的測定での代表的な定常流動曲線, Shear-thinning flow (非ビンガム流動), ビンガム流動, 擬塑性流動, ニュートン流動, Shear-thickening flow (ダイラタント流動)を示す。横軸にせん断速度, 縦軸にせん断応力の関係をとっている。縦軸に粘度をとる場合もあるが, 低せん断速度での粉体間の相互作用の情報が分からないので, できるだけ縦軸にせん断応力をとることを勧める。

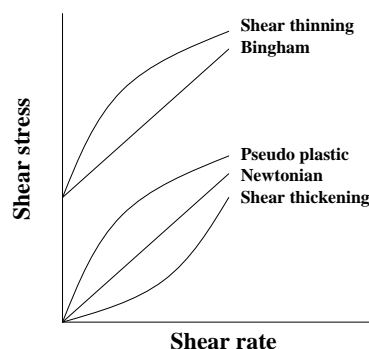


Fig. 4-4 Steady-state flow curve.

せん断速度 0 に外挿した時せん断応力がある値を示す場合と 0 の場合がある。またせん断応力をせん断速度で割った値(粘度に相当する)はせん断速度が大きくなると徐々に減少するもの(擬塑性流動), 変化せず一定であるもの(ニュートン流動), そして増加するものがある(ダイラタント流動)。ダイラタン

ト流動を示すサスペンションはせん断速度が大きくなると粘度が上がるので、塗布することが困難になり成形には不向きである。非ビンガム流動は実際の系でよく見られる曲線である。せん断速度が大きくなるほど、粘度が下がり構造粘性を示す。

また次のキャッソンプロット式, Eq. 4-3 により求めた降伏値は,サスペンションが動き出すまでの最小の応力である。

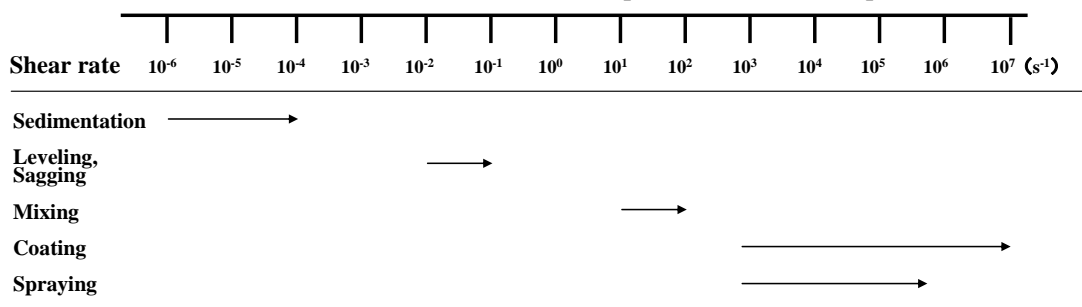
$$\sqrt{S} = a\sqrt{D} + \sqrt{S_0} \quad \cdot \cdot \text{Eq. 4-3}$$

(S : shear stress (Pa), D : shear rate (s<sup>-1</sup>), S<sub>0</sub> : yield stress (Pa))

ニュートン流動が一番分散はよく、安定性にも優れるといった誤解をしている人がいる。降伏値が 0 なので,長期間放置すると沈降し, 容器の底部には硬いケーキ層が形成される。長期間安定なサスペンションを作るには, ある降伏値を持った系が適している。ちなみに塗料業界では降伏値を持つ, ソフトな凝集系でインキを作製している。

ボールミル等で混合してサスペンションを作製し, ドクターブレード法等でキャリアフィルム上に塗工, 乾燥してグリーンシートを得る。Table 4-3 にプロセスとその時のずり速度の関係を示す(参考のために顆粒を作る際のスプレードライでのずり速度も示した)。論文やレオロジー測定器メーカーによると,せん断速度は小さい順に,粒子の沈降:10<sup>-6</sup>から 10<sup>-4</sup> s<sup>-1</sup>,レベリング(塗布直後のせん断がかかっているが, 平坦化しようとする段階):10<sup>-2</sup>から 10<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>,タンクでの攪拌:ボールミルでの粉碎,解砕,混合:10 から 10<sup>2</sup>s<sup>-1</sup>, コーターでの塗布:10<sup>3</sup>から 10<sup>7</sup>s<sup>-1</sup>としているものが多い。塗布課程でのせん断速度の計算は容易であるが, 他の値の根拠は明確でない。せん断速度の値は色々書かれているので大まかに捉えるのがいいと思う。プロセス順に該当するせん断速度を理解して, 連続してレオロジーを測定するのが基本であるが, これらの広いせん断速度を1つのレオメーターで測定するのは難しく, 外挿して値を求める方法や複数の測定器を併用することが多い。

Table 4-3 Shear rate of suspension in several processes.



筆者はサスペンションのレオロジー(流動曲線)の解析の結果,サスペンションの TI 値(5 と 50s<sup>-1</sup>の粘度の比)と乾燥後のグリーンシート中のアルミナの充填度の間には相関関係があるとの報告をした<sup>14,17-21</sup>。サスペンションを減圧下で溶剤を蒸発させ,固形分濃度を高めたサンプルの流動曲線,オシレーションの測定により,凝集構造が乾燥中に保持されていることが分かった<sup>22</sup>。

バインダーとしてブチラール樹脂を用い,可塑剤の量を変化させたときのポリマーフィルムの T<sub>g</sub>, グリーンシートの T<sub>g</sub> の変化を動的な粘弾性評価で測定した。熱圧着したときの接着性との関係を明らかにした<sup>23</sup>。

バインダーとして T<sub>g</sub> が-10℃と 20℃のもの,ならびに共重合して T<sub>g</sub> をこの間で変化させたものを合成



した。さらに  $T_g$  が  $-10^{\circ}\text{C}$  になるように可塑剤を添加した。測定は周波数を変化させオシレーションでポリマーフィルムの温度分散をみた。これらの (外部可塑, 内部可塑) を用いてグリーンシートの物性を評価した<sup>24)</sup>。

バインダーの量をアルミナに対して 1~11wt%まで変化させ、サスペンションのオシレーション測定をし、歪に対する  $G'$  の変化からサスペンション中のバインダーの絡み合いがどのバインダー量から始まるのかを評価した。その結果バインダーの吸着量と、サスペンション中のバインダーの絡み合いが始まる量との間には相関があった<sup>7)</sup>。

このようにサスペンション、グリーンシートのレオロジーを定量的に評価することにより、粉体/溶剤/バインダーまたは粉体/バインダー間の相互作用を評価でき、レオロジー発現のメカニズムを考察できるようになった。レオロジーを積極的に活用する意義を示せたのではないかと思っている。

#### Ref.)

- 1) 小石真純, 「機能性微粒子とナノマテリアルの開発」, pp.50, フロンティア出版 (2004)
- 2) 松本恒隆, 高分子論文集, 35, 565 (1978)
- 3) 小石真純, 「粉体の表面化学」, 日刊工業新聞社, 1, pp.106 (1975)
- 4) 小石真純, 「粉体の表面化学」, 日刊工業新聞社, 1, pp. 119 (1975)
- 5) 神鳥和彦, 博士論文「微粒子分散系の調製と分散安定性に関する研究」, pp. 128, 東京理科大 (1982)
- 6) 高橋 彰, 色材協会誌, 39, 168 (1986)
- 7) 永田公一, 粉体工学会誌, 46, 756 (2009)
- 8) 古澤邦夫, 分析, 5, 247 (2004)
- 9) E. Chibowski, J. Colloid and Interfaces Sci., 69, 326 (1979)
- 10) 武田真一, 粉体工学会誌, 41, 190 (2004)
- 11) 永田公一, 粉体工学会誌, 44, 574 (2007)
- 12) 永田公一, 粉体工学会誌, 44, 501 (2007)
- 13) 永田公一, 粉体工学会誌, 47, 450 (2010)
- 14) K. Nagata, J. Ceram. Soc., Japan, 116, 1208 (2008)
- 15) N. Willenbacher, TAPPI Journal, 8, 167 (1999)
- 16) 牛尾清治, 色材協会誌, 51, 403 (1978)
- 17) 永田公一, 粉体工学会誌, 43, 874 (2006)
- 18) K. Nagata, "Forming and Technology for Ceramics", ed. by M. J. Cima, The Am. Ceram. Soc., Inc., Westerville, Ohio, pp. 205 (1992)
- 19) 永田公一, 粉体工学会誌, 44, 784 (2007)
- 20) 永田公一, 日本セラミックス協会学術論文誌, 101, 845 (1993)
- 21) 永田公一, 日本セラミックス協会学術論文誌, 100, 1271 (1992)
- 22) 永田公一, 日本セラミックス協会学術論文誌, 100, 1352 (1992)
- 23) 永田公一, 粉体工学会誌, 42, 782 (2005)
- 24) K. Nagata, J. Ceram. Soc., Japan, 116, 298 (2008)