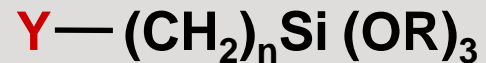


Dynasylan® を用いた フィラー修飾方法

エボニックジャパン株式会社
スマートエフェクト部
杉山 寛



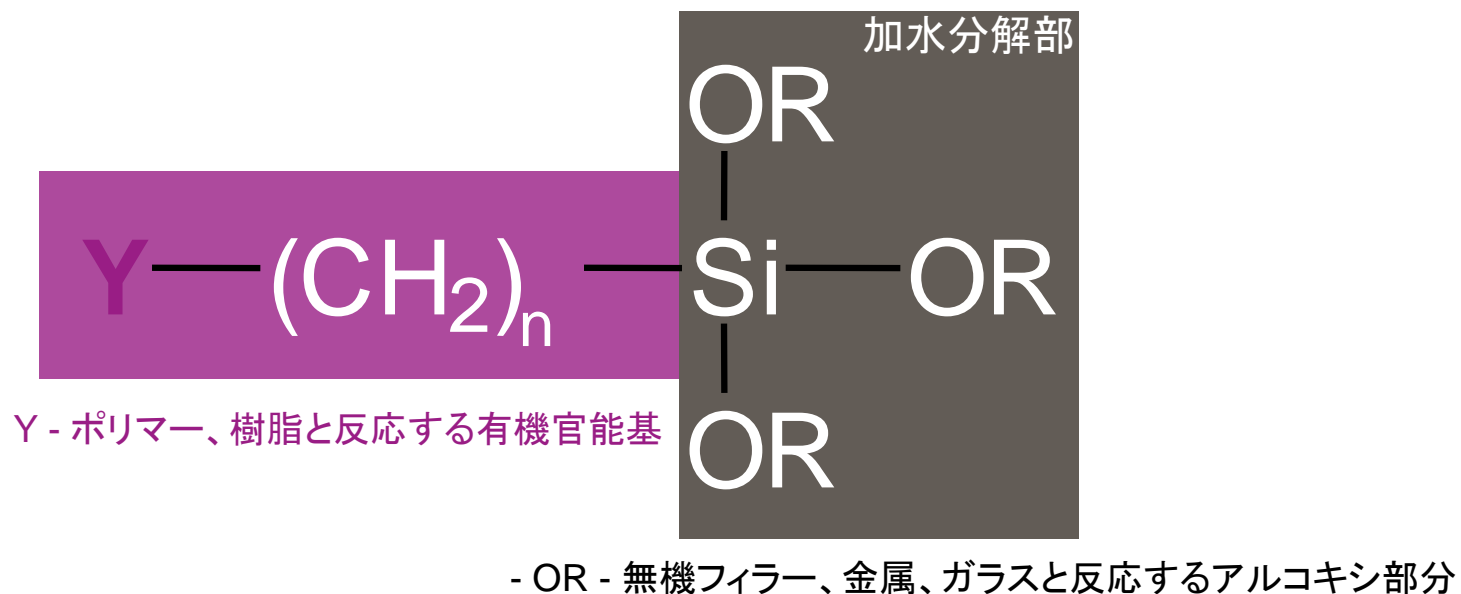
2つの有機官能基を持つシラン



$$n = 0, 3$$

$$R = CH_3, C_2H_5, (CH_2)_2OCH_3$$

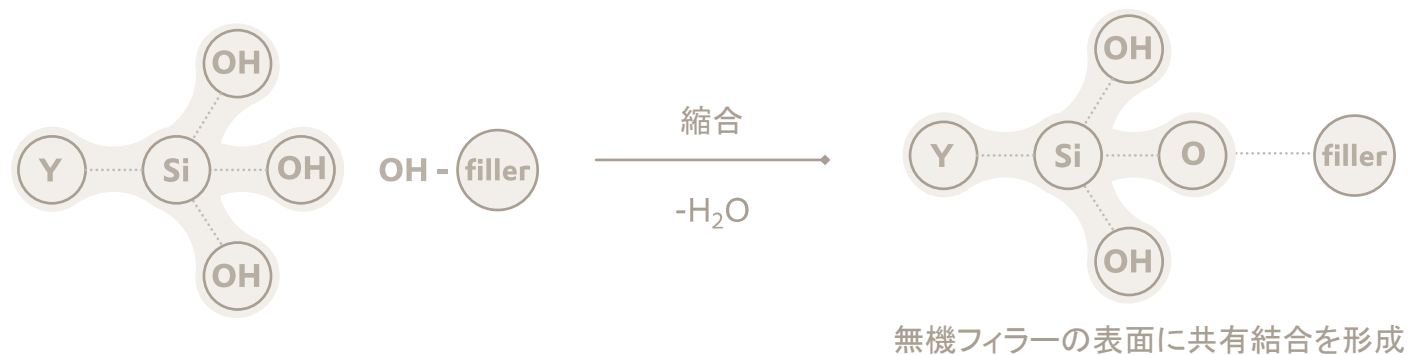
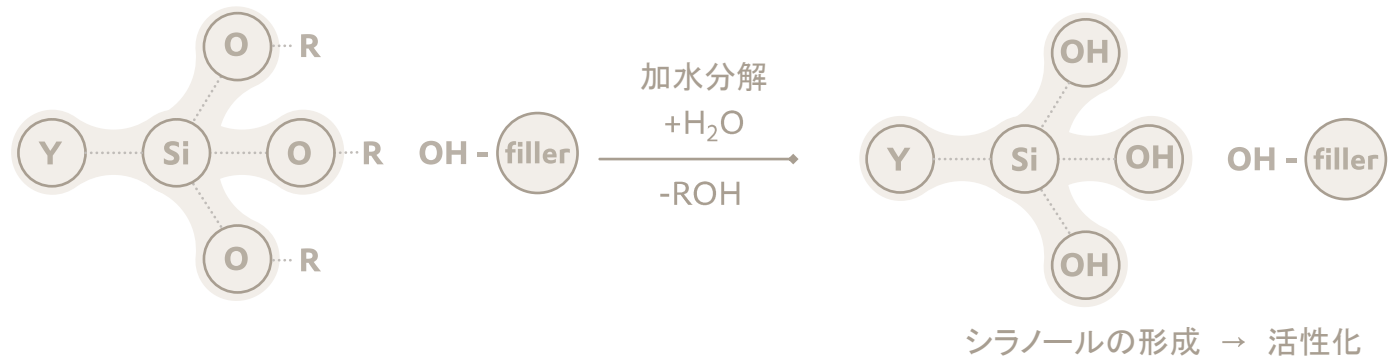
$$Y = \text{有機官能基}$$



接着剤、シーラント、シリコーン分野にて、有機と無機を接合

用途

- ・接着助剤
- ・表面修飾剤
- ・助触媒
- ・バインダー
- ・架橋剤
- ・脱水剤

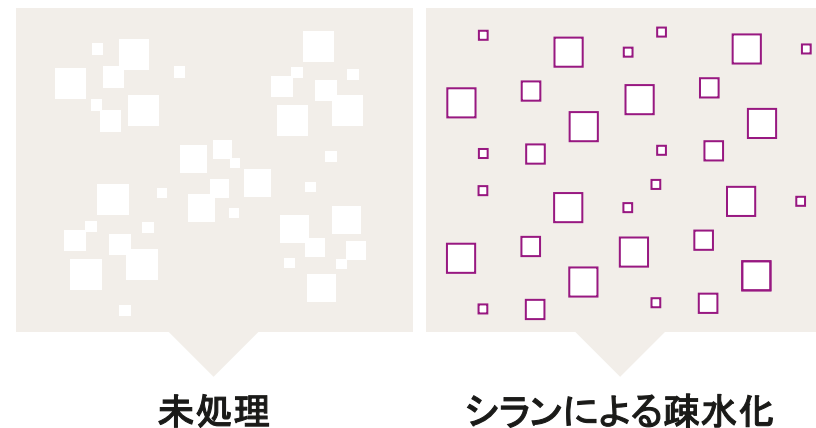


シランによりフィラーのポリマーマトリックスへの分散が改善

Dynasylan®
ポリマーコンポジット(有機-無機複合材料)分野で採用実績あり

Dynasylan®の使用目的・効果

- ・無機フィラー(及び顔料)表面改質による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
- ・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



未処理

シランによる疎水化

ポリマーマトリックス

無機フィラー

シラン処理した無機フィラー

フィラー / 顔料	ポリマー	用途
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)	フェノール樹脂	断熱材
シリカ	不飽和ポリエステル	建材、化粧品
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	ポリオレフィン等	各種包装材料、化粧品

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、Dynasylan®は必要不可欠

ベストなシランは最終製品により決定される

POLYMER

推奨製品

MAH-PP

Dynasylan® 1189
Dynasylan® SIVO 214
Dynasylan® HYDROSIL 1153*

EVA / PE

Dynasylan® SIVO 214
Dynasylan® 1189
Dynasylan® 6498

ポリアミド

Dynasylan® SIVO 214
Dynasylan® 1189
Dynasylan® HYDROSIL 1153*

ゴム、ラジカル硬化タイプのポリマー

Dynasylan® 6498
Dynasylan® 6598
Dynasylan® HYDROSIL 2907*

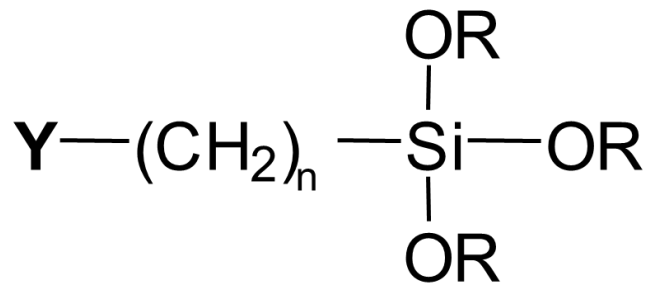
不飽和ポリエステル

Dynasylan® SIVO 560
Dynasylan® HYDROSIL 2907*

エポキシ樹脂

Dynasylan® GLYEO
Dynasylan® HYDROSIL 1153*
Dynasylan® HYDROSIL 2926*

* water based



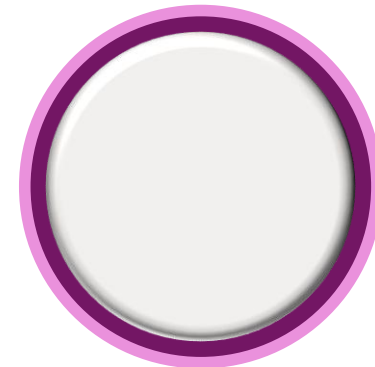
Dynasylan®の一般構造

1層コーティング



理想形

多層コーティング



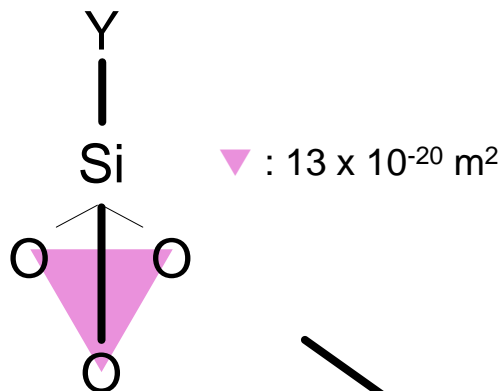
副作用の可能性あり
水を呼び込み耐水性の低下等

- ・理想としては無機フィラー表面に単一のシラン層がコーティングされること。
- ・Dynasylan®はそれ自身に親水性基と親油性基を1分子中に持つ界面活性剤。
- ・多層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出現。

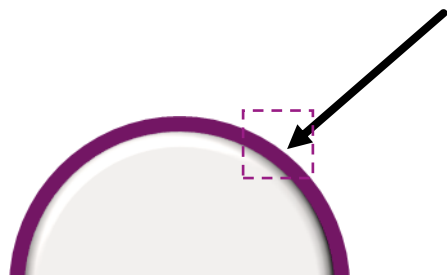
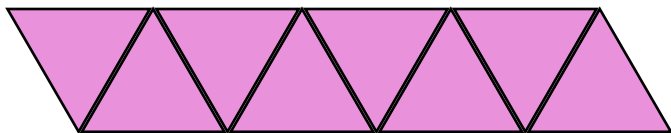
現実には、1層のダイナシラン皮膜を形成することは不可能。多くは複数のダイナシラン分子が層状に無機表面を被覆。
→ 表面処理量の目安としてシランの最適添加量を推量することはダイナシランの効果を最大限に引き出すためにも重要。

7 理論上1層シラン皮膜の場合に必要な添加量が最適添加量

シランの最小被覆面積



1分子がカバーする面積はシラン種に因らず同じ。
面積を固定した場合、必要添加量はシランごとに異なる



最適添加量の考え方:

Dynasylan®の多くはトリアルコキシシラン:Y-Si(OR)₃の構造を持つ。
左図に倣い、最低限必要な重量は、以下の手順で算出可能。

①シラン固有の最小被覆面積を算出。

$$\begin{aligned} & \text{各Dynasylan®固有の最小被覆面積(単位:m}^2\text{/g)} \\ & = (6.02 \times 10^{23}) \times (13 \times 10^{-20}) / (\text{Dynasylan®のMw}) \\ & = 78,260 / (\text{Dynasylan®のMw}) \end{aligned}$$

② Dynasylan®の最適添加量(%)は、下記の式で算出。
= 無機粉体の比表面積(m²/g) / 最小被覆面積(m²/g)

計算例

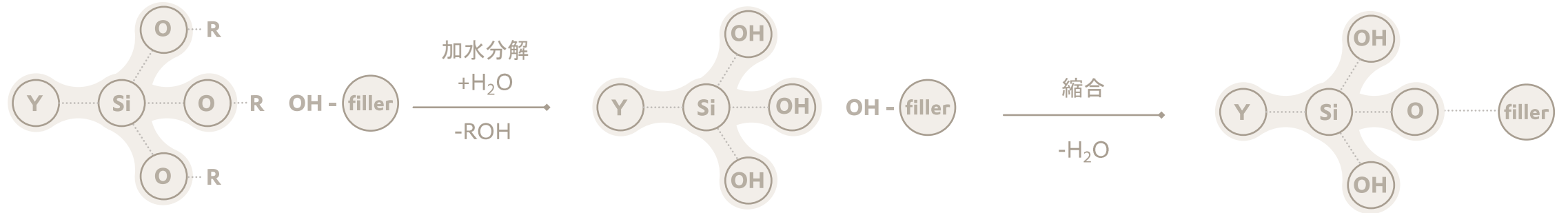
比表面積200 m²/gのシリカをDynasylan® AMEO(分子量:221)で表面処理する場合の最適添加量は、

$$78,260 / 221 = 354 \quad 200 / 354 = 0.56$$

つまり、シリカに対して0.56wt%(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ます。

もし、1重量%のDynasylan®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)

Dynasytan® Dynasytan® の加水分解と縮合反応



Dynasytan®の効果を最大限発揮する上で重要なポイント

- ① 無機物と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、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**した方がよい。
- ② 表面に水酸基のない無機フィラーはシランの効果が出にくい。シランが効率よく働く無機物とそうでないものがある。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。
- ③ Dynasytan®は無機物への選択性はない。どの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。従って、原則として**特定の無機物に特に効果のあるシランはない**。
- ④ 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)で決まる。Dynasytan®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る**。

ポリマー	Dynasylan®
アクリル	MEMO
エポキシ	AMEO、GLYMO
EPDM等のEPゴム	6598、VTMOEO
EVA	6490
ポリアミド	AMEO、1107等アミノシラン
不飽和ポリエステル	MEMO
ポリオレフィン	6490、9116
ポリウレタン	GLYMO、種々のアミノシラン
シリコーン	6490、9116等アルキルシラン

- ・Dynasylan®はポリマーに対し選択性があります。ポリマー種に応じたシラン選定が必要です。
- ・基本思想は、Dynasylan®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。

種々のフィラーに対するDynasylan®の修飾効率

Good

無機フィラー・顔料

ガラス繊維
 ガラス / 鉱物 ウール
 石英紛、シリカ、砂、クリストバライト
 ウオラストナイト(CaSiO₃)
 マイカ(ケイ酸塩鉱物)
 アルミナ
 水酸化アルミニウム
 水酸化マグネシウム
 カオリン(Al₄Si₄O₁₀(OH)₈)
 タルク(Mg₃Si₄O₁₀(OH)₂)
 酸化鉄
 酸化チタン
 各種無機顔料
 カーボンブラック
 炭酸カルシウム
 硫酸バリウム
 硫酸カルシウム

天然繊維

Good



Poor

絹
 綿
 木材
 麻
 ココナッツ
 亜麻繊維

無機フィラー・顔料

Good



Poor

銅
 アルミニウム
 鋼
 鉄
 鉄
 亜鉛

シランの修飾効果が少ない無機フィラー(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ます。

フィラー事前処理方法

乾式法、湿式法

- ・フィラーの処理コストが発生。
- ・フィラー修飾後の混練プロセス中の揮発性副生成物が発生しない。
- ・ダスティングが起こらないので、フィラーの取り扱いが容易。
フィラーの吸湿防止、樹脂への濡れ性向上、分散性向上が達成しやすい

In-situ法(インテグラルブレンド法)

- ・フィラーの処理コストが発生しないので、低コスト化が可能。
- ・プロセス中の揮発性副生成物が発生する。
- ・フィラーの吸湿を防ぐことができない。
- ・液体を扱う装置が追加が必要。

フィラー事前処理方法(乾式)

- ・湿式法に対し、コスト安となる。
- ・フィラー全体への均一処理は難しい。
- ・硬いフィラーの場合、処理装置からのコンタミの懸念あり。

処理方法概要

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

ミキサー例 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

処理方法

Step1. ミキサー中に無機粉体を投入する。

Step2. アルコール/水=95/5比の溶媒を調製※₁し、シランを加えて全体の濃度が40%になるように調整。

Step3. 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。

Step4. 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がポイントです。

フィラー事前処理方法(乾式)

- ・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°C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。

フィラー事前処理方法(湿式)

- ・乾式法に対し、コスト高となる。
- ・フィラー全体への均一処理が可能
- ・フィラーの形状、硬さに対し、寛容

処理方法概要

湿式法

無機粉体を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

Step.1 ダイナシランの5%水溶液を調製する※1。

Step.2 シラン水溶液中にフィラーを投入し、10分程度攪拌する。

Step.3 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。

アミノシラン修飾有無の確認

- Step.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)。
- Step.2 フィラー(または顔料)1-3部を用意し、試験管に入れる。
- Step.3 イオン交換水5ml及びニンヒドリン調製液2mlを加える。
- Step.4 5分間激しく攪拌する。
- Step.5 試験管を、40度の恒温槽で30分間静置する。
- Step.6 恒温槽から取り出した後、15分間室温で静置する。
- Step.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。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、各々のSDSに準拠ください。

メタクリル/ビニルシラン修飾有無の確認

Step.1 過マンガン酸カリウム(KMnO_4) 0.2%水溶液、及び炭酸ナトリウム(NaCO_3)1%水溶液を調製する。

Step.2 フィラー(または顔料)1-3部を用意し、試験管に入れる。

Step.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。

Step.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。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。シラン表面処理量や、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。

エポキシシラン修飾有無の確認

Step.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。

Step.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)。

Step.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滴ほど滴下する。

Step.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)。

Step.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。

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。

