

粉体の分散性、粒径をTDNMRで評価する

卓上型時間領域核磁気共鳴装置 (TD-NMR)

■ 溶液に粉体が含まれるときの緩和時間

TD-NMRは緩和時間測定を行い、得られた緩和曲線から物性評価を行う手法である。粉体そのものの観測では固体であり、運動が制限されているためにSolid echo法で測定を行うことが多いが、分散性、粒径測定では分散溶液の緩和時間の測定を行うため、CPMG法が多く用いられる。例えば、溶液に水素を含むポリマーの塊を入れて緩和時間の測定を行うと、ポリマーの短い緩和成分及び、溶液の長い緩和成分が観測される

(Fig.1)。しかしポリマーを細かくして測定すると、ポリマー界面での溶液との相互作用によって、中間の緩和成分が観測される(Fig.2)。

さらに粉体まで細かくすると溶液全体が界面とバルク溶液との交換によって、溶液部分はやや短い緩和成分として観測される(Fig.3)。この緩和時間を観測することで、粉体の分散性や、比表面積についての情報を得ることが可能である。

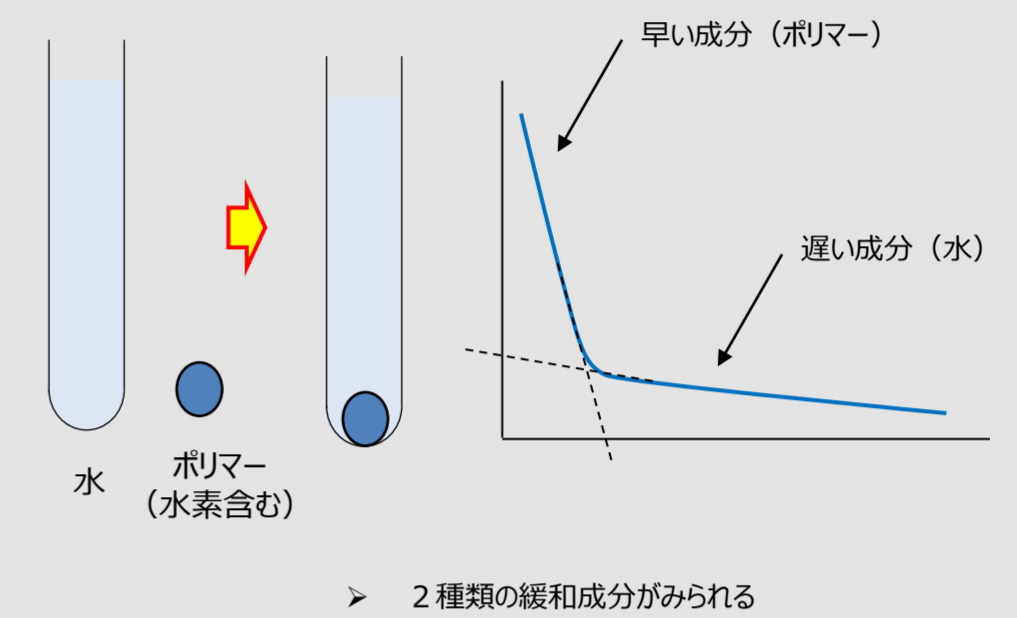


Fig.1 水とポリマー (塊) の混合試料の緩和時間

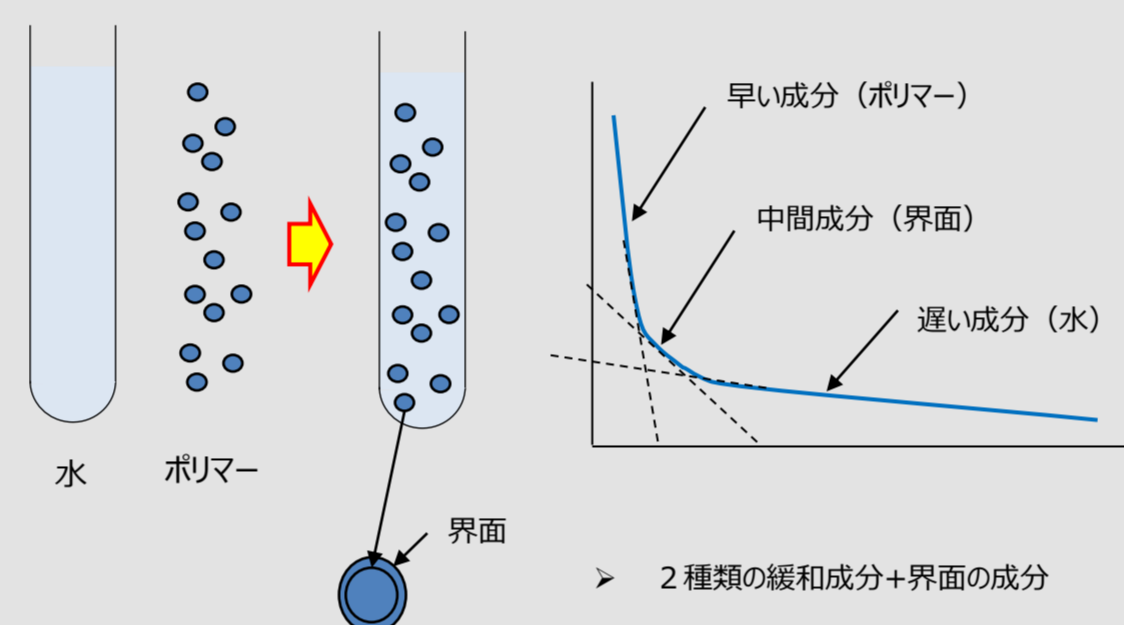


Fig.2 水とポリマー粒子の混合試料の緩和時間

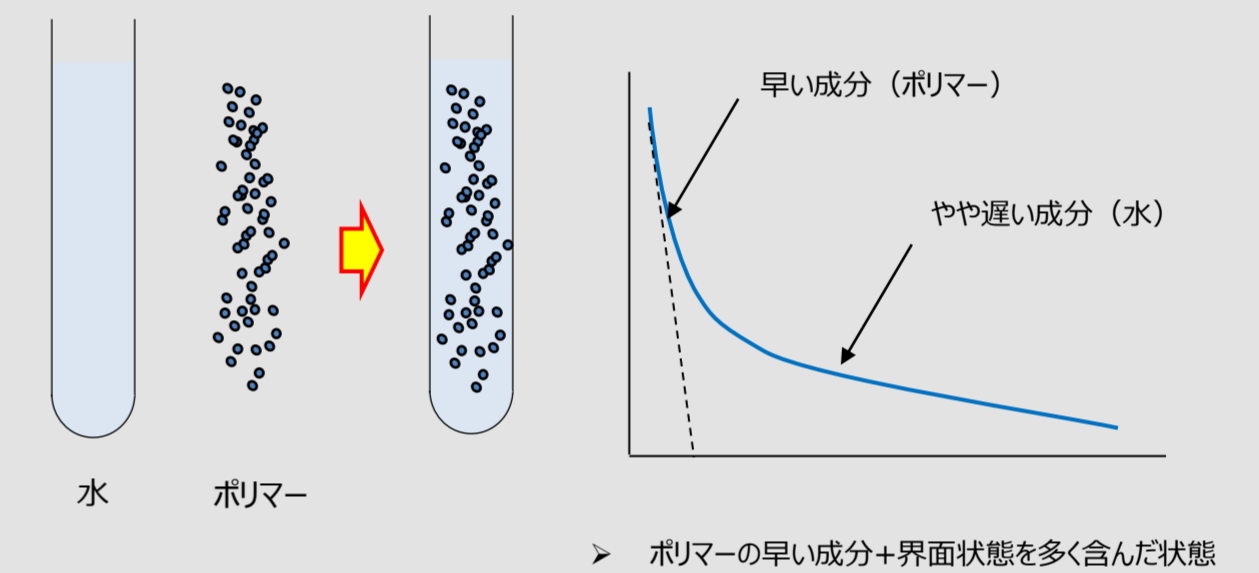


Fig.3 水とポリマー粉体の混合試料の緩和時間

■ 粉体の分散性の評価

粉体の溶液中の分散性の評価には①どのくらい分散性を保つか、と②どのくらい分散しやすいか、がある。Fig.4に分散溶液の試料例を示す。一般に①と②は同様の傾向を示すが粒径や溶液との親和性の違いにより、異なる傾向を示すこともある。①の分散性の持続に関しては、連続的に緩和時間を測定し、溶液に近い緩和時間までの回復の様子から評価できる。②に関しては、分散後の緩和時間の比較から評価する。粉体にプロトンが含まれる場合は、粉体の沈降により溶液部分の評価が難しくなる場合もあるので、Fig.5の様に観測部分を試料管中央部にして測定を行う。

粉体の粒子径が小さいほど、同じ質量でも溶液と接する比表面積は大きくなるため、溶液との相互作用が大きく、緩和時間は短くなる。また、同じ粒子径 (比表面積) でも溶液との親和性がことなると、分散性も異なる (Fig.6)。親和性が高いほど、溶液との相互作用が強くなり、緩和時間は短くなる。よって、TDNMR測定によって、これら粒径 (比表面積) および親和性の評価が可能となる。



Fig.4 粉体分散試料の例 分散沈降後 (左)、分散直後 (右)

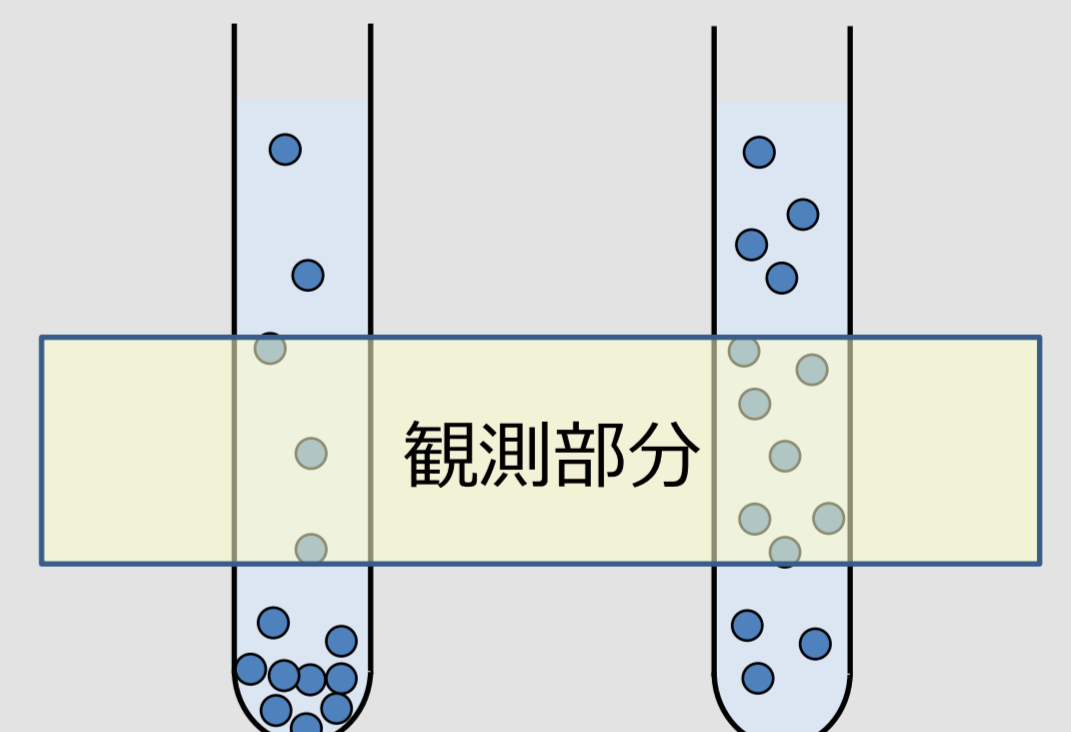


Fig.5 粉体分散測定の観測部分

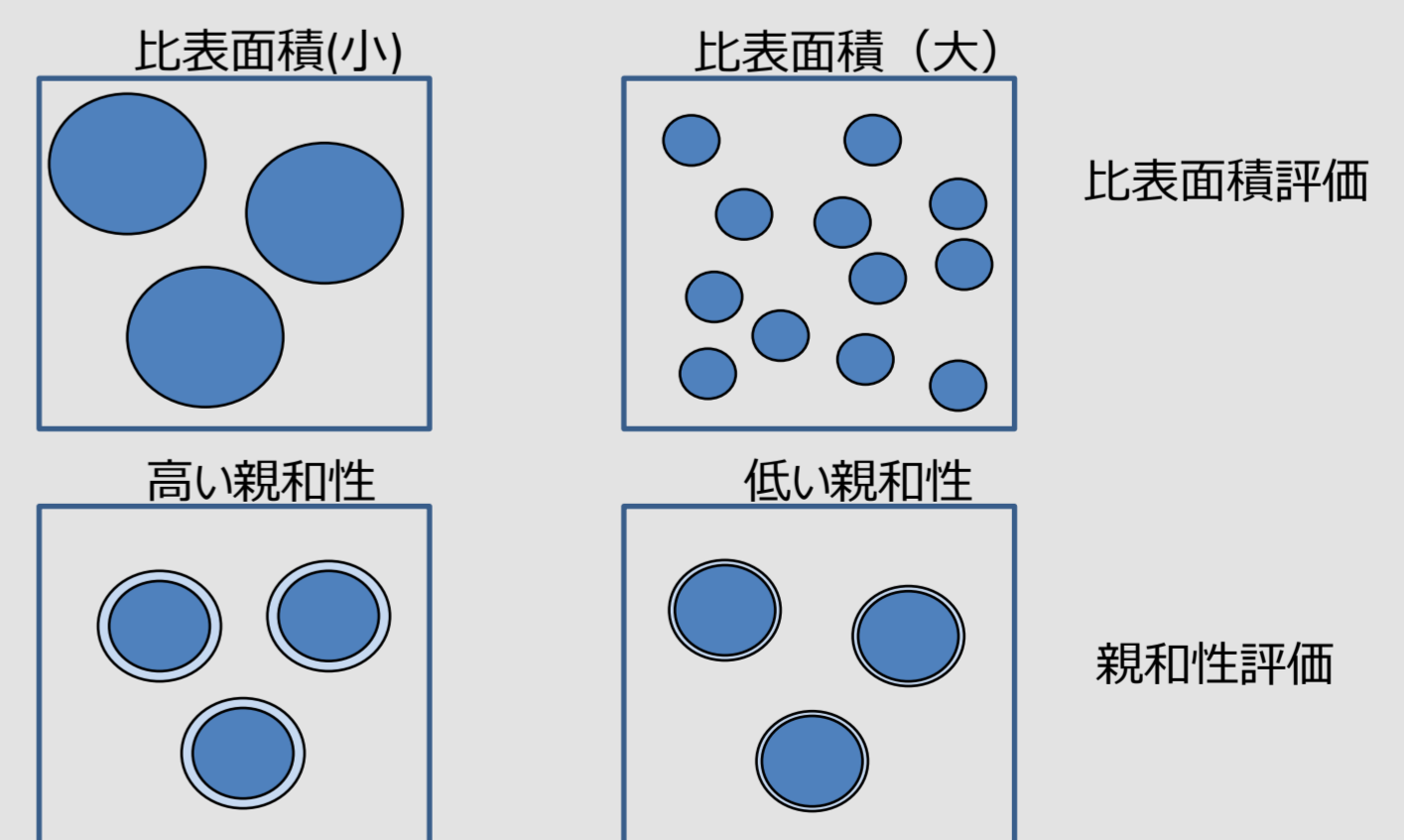


Fig.6 粉体の比表面積と親和性

粉体の粒径，比表面積の評価

Fig.7は分散改善処理を行ったものと、未処理の粉体を溶媒中に分散させたときの緩和時間の時間変化を示した図である。測定はCPMG法を用いて60分間、緩和時間の変化を記録した。縦軸は溶媒の緩和時間に対する緩和時間の比率である。時間0では分散改善処理を行った試料の緩和時間が未処理の試料よりも短く、よく分散されていることを示す。また、時間経過によっても緩和時間の増加は少なく、分散状態が保たれていることを示す。

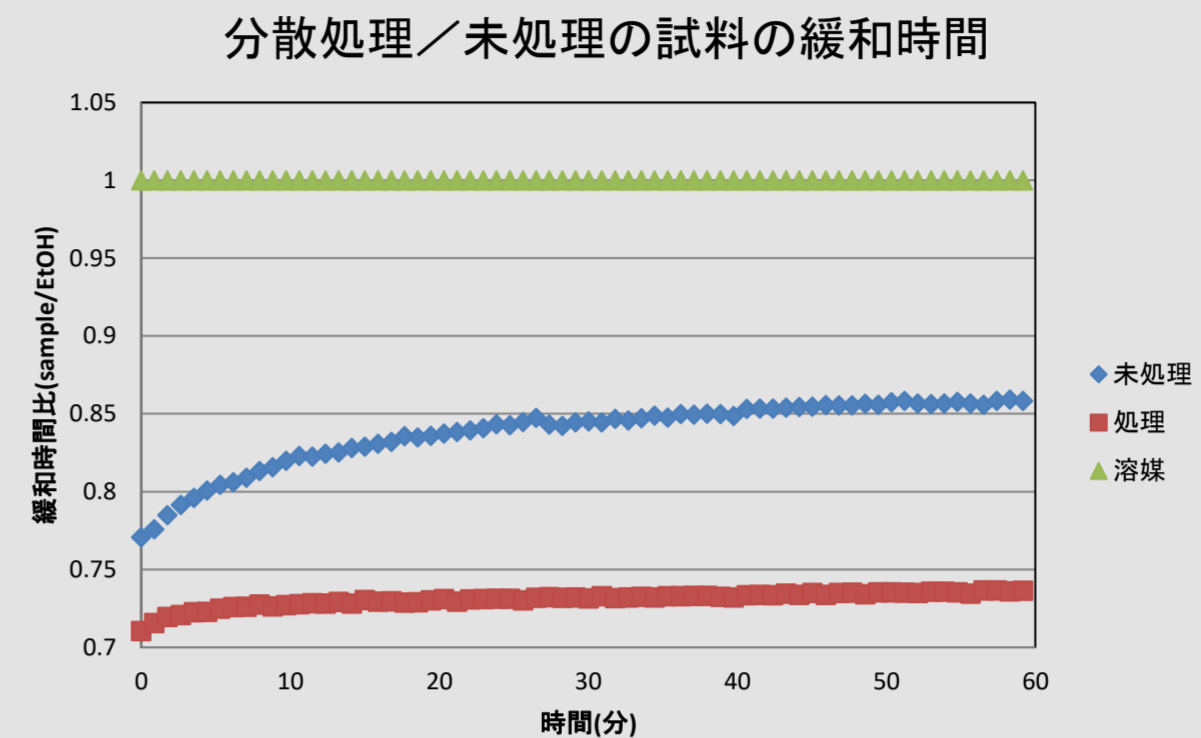


Fig.7 分散改善処理、未処理試料の緩和時間の変化

Fig.8は酸化チタンの粒径サイズの違いによる緩和時間の時間変化を示した図である。測定は同じ重量の試料をCPMG法を用いて60分間、緩和時間の変化を記録した。粒径サイズの小さい粒子の方が時間経過によっても緩和時間の増加は少なく、分散状態が保たれていることを示す。

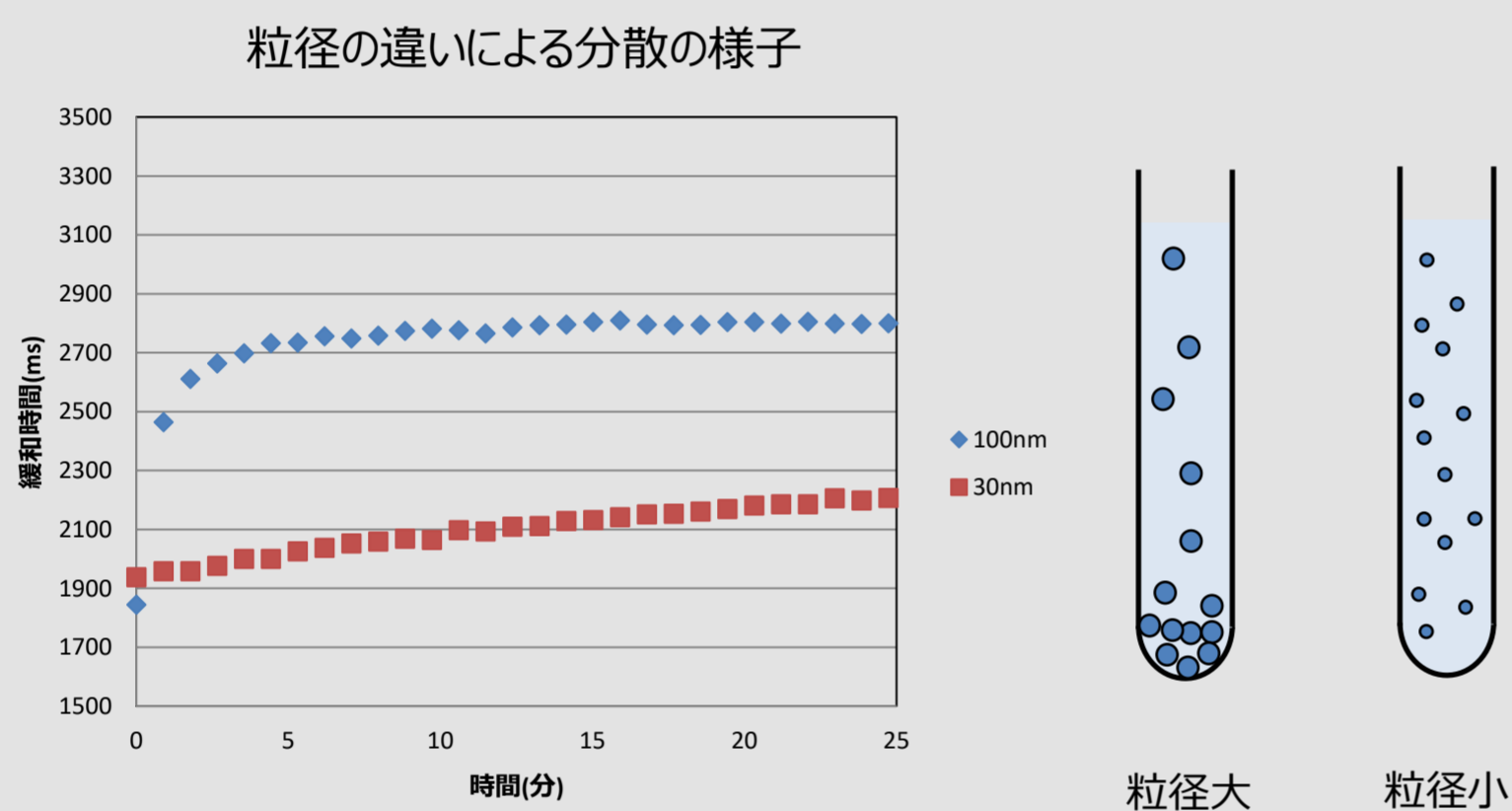


Fig.8 粒径による分散の違い

分散の実験では緩和時間は分布を持った成分として観測されるのでCONTINなどの解析によってより視覚的に示すことができる。Fig.9は分散の時間変化をCONTIN解析した例である。時間経過と共に緩和時間が長くなっていき、また分布も狭くなっている様子が観測された。

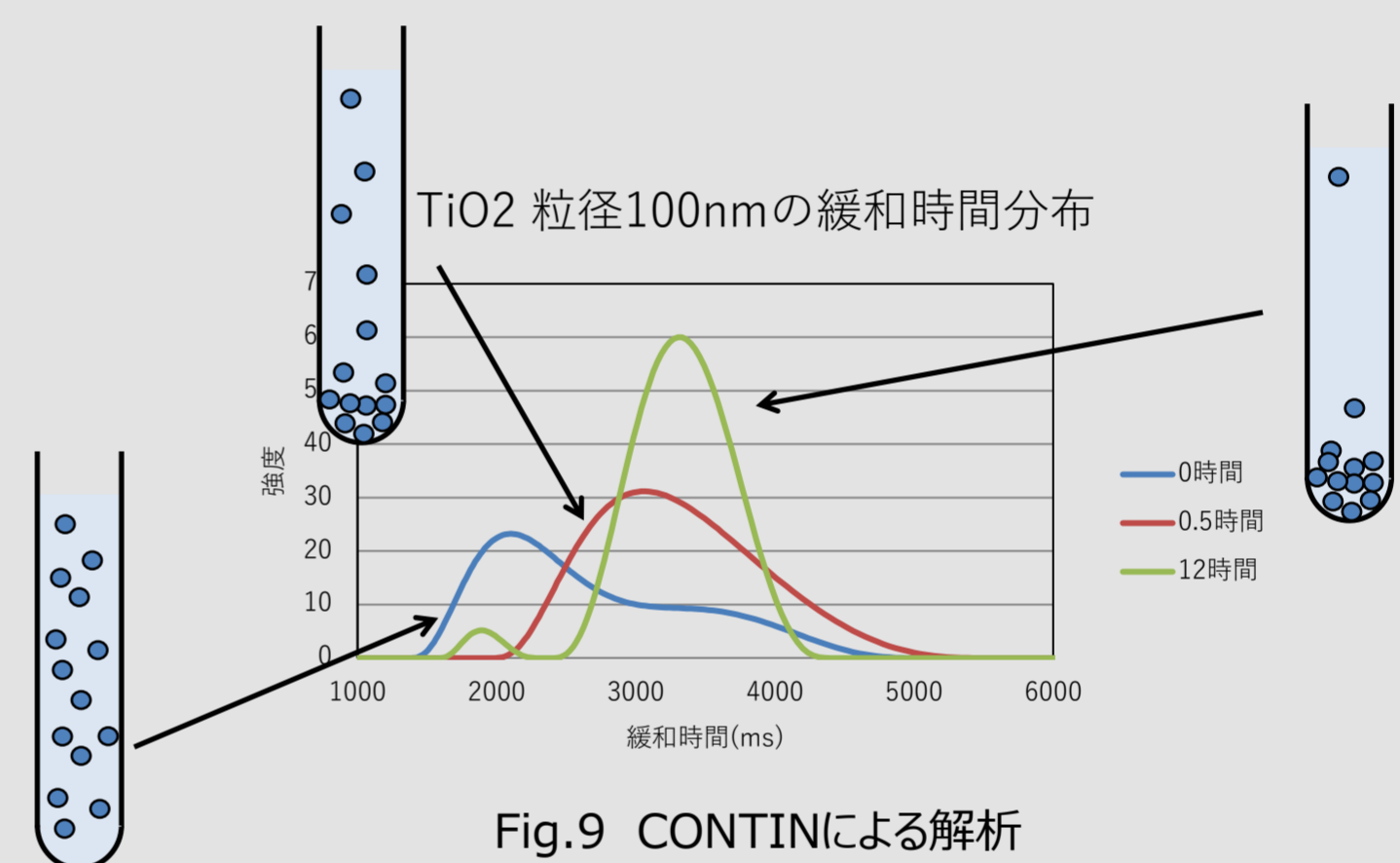


Fig.9 CONTINによる解析

Fig.9は酸化チタンを溶媒に分散させる量を変えたときの緩和時間の変化である。

試料量を増やすと、緩和時間は短くなるが (左図)、溶媒 (水) との比をとると直線のグラフが描かれ、高い相関係数が得られた (図右)。分散させた試料量の検量線が緩和時間から得られることが解る。グラフの傾きは親和度に依存するため異なる材質 (例えばアルミナ) では傾きも異なる。

Fig.10は粒径 (比表面積) の異なる酸化チタンを溶媒に分散させたときの緩和時間の変化である。比表面積が大きくなると、緩和時間は短くなり (左図)、溶媒 (水) との比をとると直線のグラフが描かれる (右図)。このグラフより、緩和時間から比表面積を求めることが可能となる。

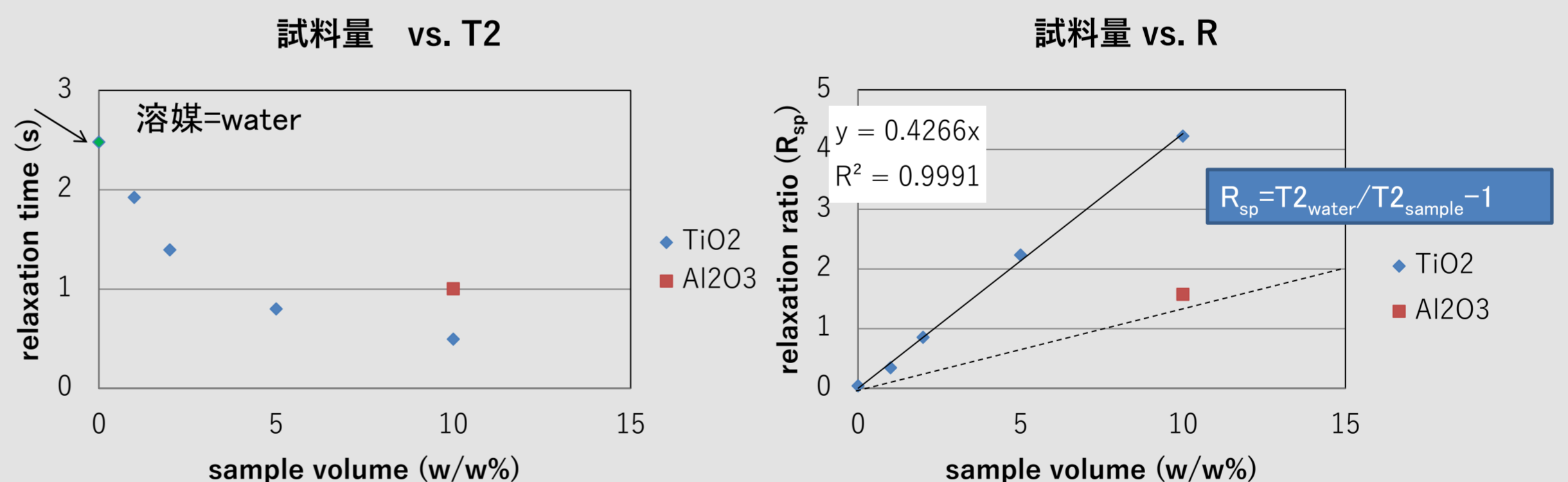


Fig.9 酸化チタンとアルミナの溶媒重量 (w/w%) による緩和時間の違い

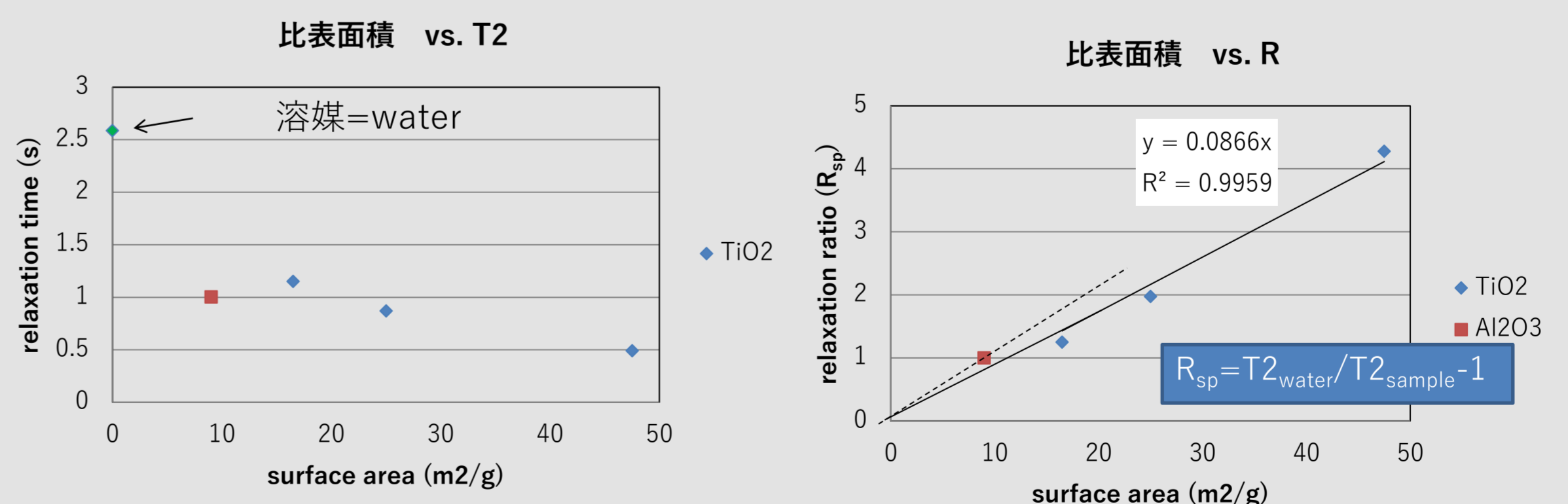


Fig.10 酸化チタンとアルミナの比表面積による緩和時間の違い