研究報告

液中における粉体の界面化学的性質と湿式球形造粒

Interfacial Chemical Properties of Powder and Spherical Agglomeration in Liquid

竹 中 英 雄*

Hideo Takenaka

川 島 嘉 明*

Yoshiaki Kawashima

中 島 昌 弘**

Masahiro Nakashima

倉 知 祥 介*

Yoshisuke Kurachi

1. 緒 言

湿式球形造粒法は、液体サスペンション中の粒子を直接液中でペレット化させる、いわゆる湿式（液中）造粒法の主要方法の一つとして知られている¹⁾。その方法は、系内に分散媒と非混和性の第二の少量の液体（架橋剤）を添加して粒子間に液体架橋を形成させ粒子を凝集させることに基づいている。したがって、本造粒法は、液中における粉体の界面化学的特性を巧みに利用した造粒法といえる。

先に著者²⁾は、系内に非イオン性界面活性剤を添加し、界面活性剤の添加濃度やHLBと、造粒挙動との関係を明らかにした。本研究では、イオン性界面活性剤やエタノールが造粒過程に及ぼす影響を明らかにした。さらに前報²⁾のイオン性界面活性剤を添加した場合の結果とを考慮併せて、造粒系の界面化学的性質と造粒物の粒子径との関係を明らかにした。ここでは界面化学的パラメータとして、分散媒中の液体架橋剤／粒子間接触角と、液体架橋剤／分散媒間界面張力を選んだ。液中における接触角の測定実験例は空気中に比して少なく、その測定方法や測定値に及ぼす界面活性剤の影響の検討も本報告の目的の一つである。

2. 実験方法

造粒方法；造粒器として内径14cmの円筒型ポリエチレンタンクを使用し、これに分散媒（クロロホルム1.95l）と原料粉体（スルフィソミジン、73.3 μ m, 100g）を導入する。造粒器の中心上底から3.5cmの位置に6枚

羽根タービン型かくはん翼（径4cm）を設置しかくはん速度630rpmで系をかくはんする。次に分散媒50mlに液体架橋剤50mlを分散させたものを添加して造粒を開始した。同時にエタノールまたは界面活性剤を系内に添加する。液体架橋剤は、pH10.2の緩衝液（グリシン＋NaCl－NaOH系）である。添加した界面活性剤は、ラウリル硫酸ナトリウム（アニオン性）、およびヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド（カチオン性）である。添加濃度は、0.0673、または6.73(g/2l)である。エタノールの添加量は、100, 150, 200, 500 (ml/2l)の4水準である。

接触角および界面張力の測定法；接触角の測定は、1) hanging drop, 2) sessile drop, 3) Wilhelmy法の3方法³⁾で行なった。スルフィソミジンを圧縮成形体（径1.0cm, 厚さ3.5mm, 空隙率0.13）とし、これを分散媒中に水平に置き液体架橋剤の液滴（径約1.8mm）を成形体の上面または下面に付着させる。これをコンクタングルメーター（協和科学 CV-1）の試料台にのせ、液滴を写真撮影した。上面に付着させた液滴をsessile drop, 下面のそれをhanging dropとよぶ。sessile drop法では、圧縮成形体をホルダーに取り付けこれをガラス製の直方体容器内に水平に置く。容器内に分散媒を成形体の上面近くまで導入した後マイクロシリンジで液体架橋剤の液滴を上面に付着させる。その後分散媒を静かに導入して測定系とした。hanging drop法は、圧縮成形体表面を液体架橋剤で濡らした後同様にガラス容器内にとりつけ、分散媒を満たす。先を折り曲げたマイクロシリンジで液体架橋剤の液滴を下面に付着させる。以上の方法で、もっとも安定な滴を作ることができた。この液滴の半径(r)と高さ(h)を測定し(1)式により接触角(θ)を算出した。

昭和54年8月24日受理

* 岐阜薬科大学（〒502 岐阜市三田洞東5-6-1）

TEL 0582-37-3931

** 現在・三和化学研究所

$$\tan \left(\frac{\theta}{2} \right) = \frac{h}{r} \quad \cdots \cdots (1)$$

Wilhelmy 法では、ガラス容器内に圧縮成形体を垂直に置き、液体架橋剤を静かに導入し成形体の半分程を浸す。続いて分散媒を静かに導入して、分散媒／成形体／液体架橋剤界面に形成されるメニスカスの高さ(h)を測定し、(2)式により θ を求めた。

$$\sin \theta = 1 - \rho g \cdot h^2 / 2 \gamma \quad \cdots \cdots (2)$$

ここで g :重力換算係数、 ρ は液体の密度(g/cm^3)、 γ は液体架橋剤／分散媒間界面張力(dyne/cm)である。以上の方法により、系内に非イオン性界面活性剤を添加した場合の接触角に及ぼす影響について検討した。界面活性剤は Tween 80 で、その濃度は本造粒系に対応させて表わすと $0.02 \sim 6.73 \text{g}/2\text{l}$ の 4 水準である。界面活性剤は液体架橋剤または分散媒に溶解させた。界面張力は毛管上昇法^{4,5)}で測定した。

3. 結果と考察

3.1 エタノールおよびイオン性界面活性剤が造粒過程に及ぼす影響

造粒体の面積長さ平均粒子径を造粒時間に対してプロットし、エタノールの添加が粒子の成長過程に及ぼす影響を調べた。その結果を Fig.1 に示す。造粒初期に形成される造粒物の粒子径はエタノールの添加量が增大するにつれ減少した。一方、平衡粒子径は、エタノールを 100ml 添加した場合には、無添加の場合よりも増大した。エタノールの添加量が 150ml では逆に減少効果が認められた。添加量が 200ml~500ml になると、さらにこの効果は増大した。また、平衡粒子径と造粒初期の粒子

Fig.1 Agglomerate size as a function of agitation time

径との差は少なくなり、系が速かに平衡に達することがわかった。カチオン性界面活性剤を添加した場合、添加濃度のいかにかわらず、造粒現象はまったく起こらず、原料回収に終わった。アニオン性界面活性剤の場合には、添加濃度が $6.73 \text{g}/2\text{l}$ では、系全体がペースト状となり、かくはんが困難となった。濃度が $0.673 \text{g}/2\text{l}$ では、かくはん初期には造粒体の生成が認められたが、かくはんを続けると同様なペースト状に変化した。この結果と非イオン性界面活性剤を添加した場合の結果²⁾とを比較すると、非イオン性界面活性剤の場合には、添加濃度の増大とともに造粒初期並びに平衡時の造粒体の粒子径は減少した。しかしながら造粒現象がまったく生じないという現象は認められなかった。イオン性界面活性剤は、非イオン性界面活性剤よりも粒子／分散媒、液体架橋剤／分散媒界面に強く吸着し、粒子や液体架橋剤を分散させるため、粒子間に液体架橋が形成され難くなるものと思われる。エタノールの添加量と造粒体の粒子径との間には、非イオン性界面活性剤の場合のような一義的な相関関係が認められなかった。この結果は、エタノールが添加量に応じて系の界面化学的性質を変化させるばかりでなく、液体架橋剤に溶解して、液体架橋剤量の増加にも寄与することになり、造粒挙動を複雑にしているものと思われる。

3.2 界面張力が造粒に及ぼす影響

3.1 の結果から、造粒体の生長過程が、エタノールの添加量や界面活性剤の種類や濃度によって著しく変化することが判明した。造粒系へのエタノールや界面活性剤の添加は、系の界面化学的性質を変化させ、液体架橋剤や粒子の分散媒における分散性と、液体架橋剤の粒子間架橋力(凝集力)に影響を及ぼすものと思われる。そこで界面活性剤またはエタノールを添加した場合の液体架橋剤／分散媒間界面張力並びに分散媒中の液体架橋剤／粒子間接触角を測定し、造粒過程や造粒体の平均粒子径との関係を調べた。

エタノールや界面活性剤を分散媒に添加すると、液体架橋剤／分散媒間界面張力は添加濃度の増大とともに減少する。界面張力の変化に対応した造粒体の平均粒子径の変化を、エタノールと界面活性剤(Tween 80)の場合とを対比させて Fig.2 に示す。界面活性剤の場合には、界面張力と平均粒子径との間にはほぼ正の直線関係が成立した。しかしながら、エタノールの場合には界面活性剤のような直線関係が見られなかった。この結果は、エタノールの添加が界面張力を低下させるとともに、液体架橋剤の液量を増大せしめるため、界面張力と造粒体の粒子径との間には一義的な相関関係が成立しな

Fig.2 Effect of interfacial tension on agglomerate size

いことを示している。すなわち、界面張力の低下は粒子径の減少効果をもたらすが、液体架橋剤量の増大は、粒子径を増大させる⁶⁾働きをし、両効果が相殺し、造粒挙動を複雑にしている。

一方、Fig.1に示されたように、造粒初期に生成される造粒体の平均粒子径は、エタノールの添加量との間に負の相関関係を示した。エタノールの添加による、界面張力減少効果が、液体架橋剤の液滴径を減少させ、造粒初期に形成されるフロック状造粒体の粒子径を減少させるものと思われる。この関係は、界面張力に対して、系内の粒子個数濃度 (population density) ν 、をプロットすることにより、より明確に示された。 ν は(3)式により定義される。

$$\nu = \frac{W}{\sum \frac{\pi}{6} D^3 \rho (1 - \epsilon) n} \times \frac{1}{V} \quad \text{.....(3)}$$

ここで n は粒径 D の粒子個数、 W は造粒体の総重量、 V は懸濁液の体積、 ρ および ϵ は各々造粒粒子の真密度および空隙率である。造粒初期 ($t \rightarrow 0$) における ν 、すなわち ν_f は、 ν の造粒時間に対する変化曲線を $t=0$ に外挿して得られる。 ν_f を界面張力で整理した結果を Fig.3 に示す。Tween 80 の添加により界面張力を変化させた場合には、 ν_f の対数と界面張力との間には負の直線関係が認められたが、エタノールの場合には認められなかった。この結果はエタノールの造粒に及ぼす効果が二面性であることを示唆している。

3.3 分散媒中の接触角の測定結果

分散媒における液体架橋剤/粒子間接触角と造粒と

Fig.3 Effect of interfacial tension on population density of flocculate

Fig.4 Variations of contact angles between measuring way

の関係を明らかにするにあたり、その測定法と、測定値に及ぼす界面活性剤の影響を検討した。系に Tween 80 が添加された場合の分散媒における接触角の測定結果を Fig.4 に示す。接触角は測定法並びに界面活性剤の添加方法の影響を受けることが判明した。界面活性剤無添加の場合には、Wilhelmy 法および hanging drop 法の測定値はほぼ等しく (46~47°), sessile drop 法による測定値 (60°) より低い値となった。この結果は Fig.4 の縦軸上に示されている。hanging drop 法では、分散媒中に圧縮成形体を浸す時にあらかじめ表面が水で濡らさ

れることになる。sessile drop 法の場合には、成形体の上面に液滴を形成させる前に、上面近くまで分散媒を浸すので、その表面は毛管作用によって分散媒で濡らされた状態になる。以上の成形体表面の履歴の差が測定値に反映されたものと思われる。空気中における、液体架橋剤並びに分散媒の接触角と表面張力との間には、Young の式、(4)、(5)式が成立する。

$$\gamma_s - \gamma_{sw} = \gamma_w \cos \theta_w \quad \cdots \cdots (4)$$

$$\gamma_s - \gamma_{so} = \gamma_o \cos \theta_o \quad \cdots \cdots (5)$$

ここで、 γ_s は固体の表面張力、 γ_{sw} および γ_{so} は各々、固体／液体架橋剤、固体／分散媒間界面張力、 γ_w および γ_o は、各々、液体架橋剤、分散媒の表面張力、 θ_w および θ_o は、液体架橋剤並びに分散媒の接触角である。分散媒中における Young の式は(6)式で表わされる。

$$\gamma_{so} - \gamma_{sw} = \gamma_{ow} \cos \theta_{ow} \quad \cdots \cdots (6)$$

ここで、 γ_{ow} は液体架橋剤／分散媒間界面張力、 θ_{ow} は分散媒中における液体架橋剤の接触角である。ここで $\gamma_w, \gamma_o, \gamma_{ow}, \theta_w$ および θ_o を知れば、Bartell-Osterhof の(7)式より、 θ_{ow} を推定することができる。

$$\gamma_{ow} \cos \theta_{ow} = \gamma_w \cos \theta_w - \gamma_o \cos \theta_o \quad \cdots \cdots (7)$$

θ_{ow} の推定値を同様に Fig.4 に示した。実測値は推定値よりも大きな値を示した。この結果は、Young の(6)式に、あらかじめ固体表面が分散媒または液体架橋剤で濡らされることによる吸着の影響を考慮すべきであることを示唆している(8式)。

$$\gamma_{so} - \gamma_{sw} = \gamma_{ow} \cos \theta_{ow} + \pi \quad \cdots \cdots (8)$$

ここで π は、吸着による固体表面のエネルギー変化の項で、接触角を増大させる効果を持つ。系内に Tween 80 が添加された場合には、Wilhelmy 法では、界面活性剤が液体架橋剤に添加された場合の方が、接触角が大きくなった。この方法では、測定時、固体は必然的に液体架橋剤とあらかじめ接触する。したがって界面活性剤が液体架橋剤に添加された場合の方が、活性剤の固体表面への吸着に基づく(8)式の π は大きくなる。その結果接触角が大きくなったのであろう。sessile drop 法の場合には、Tween 80 の添加濃度が高くなると、活性剤が分散媒中に添加された時の方が接触角が大きくなることが分かった。sessile drop 法の場合には、固体と分散媒が先に接触する。したがってこの時に、固体表面に吸着した界面

Fig.5 Effect of contact angle on agglomerate size

活性剤が(8)式中の π を大きくし、接触角を増大させるものと思われる。hanging drop 法の場合には、測定値が他の方法よりも増大した。また測定値は、測定中に減少し、著しい経時変化をすることが分かった。Fig.4 には、液滴形成後5分後の経時変化がほぼおさまった時点の測定値が示されている。hanging drop 法のこの特異な現象の原因については未だ不明である。以上、分散媒中における接触角の測定結果を検討した結果、sessile drop 法の系が、造粒実験の場合の系にもっとも近い状態にあること、他の二方法に比較して、Bartell-Osterhof 式による推定値と測定値が比較的合致することの二点より、sessile drop 法の場合で界面活性剤を分散媒に添加した場合の接触角と造粒結果との関係を調べることにした。

3.4 分散媒中の接触角が造粒に及ぼす影響

分散媒中の接触角と造粒体の平衡粒子径との関係を調べた。その結果、Fig.5 に示されるごとく、接触角の増大とともに造粒体の粒子径は減少し、負の相関関係が認められた。この結果は分散媒中において、固体が液体架橋剤に濡れやすい程、粒子間に液体架橋が形成されやすく、造粒物の粒子径が増大することを示している。接触角と r_f との間には、 r_f と界面張力との間に見られたような明らかな相関関係は認められなかった。

そこで、造粒が平衡状態になった時に得られる造粒物の平均粒子径 ($D_{av}(\text{mm})$) と、界面張力および接触角の両パラメータとの間の相関関係を調べることにした。造粒物の粒子径は、造粒物の構成粒子間に働く凝集力(保形力)と造粒物に働く外力(破壊力)とが釣りあう点まで成長して平衡に達する。Newitt⁷⁾ らは、液体の毛管力によって形成された造粒物の保形力 (F_{Ad}) をその圧潰強度に等しいとして、(9)式で表わした。Capes⁸⁾ は造

Fig.6 Effect of interfacial tension and contact angle on agglomerate size

粒物に加わる外力 (F_p) は主としてかくはんによる慣性力であるとして(10)式を導いた。平衡状態では $F_{AD}=F_p$ であるので、(9)および(10)式より造粒物の粒子径は(11)式で表わされる。

$$F_{AD} = k \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right) \frac{\gamma}{d} D_{av}^2 \quad \dots\dots(9)$$

ここで、 d は造粒体の構成粒子の粒子径(cm)、 ε は造粒体の空隙率、 γ は液体の表面張力または界面張力 (dyne/cm)、 k は定数で (sec^2/cm) の次元を持つ。

$$F_D = k' D_{av}^3 \quad \dots\dots(10)$$

$$D_{av} = C \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right) \frac{\gamma}{d} \quad \dots\dots(11)$$

ここで、 C ($\text{sec}^2 \cdot \text{cm}^2/\text{g}$) は造粒条件(造粒器の形状、サスペンションの濃度、かくはん速度、etc)によってきまる定数である。(11)式に基づいて、造粒体の平衡粒子径を整理した結果をTween80を添加した場合について Fig.6 に示す。 D_{av} と $(1-\varepsilon/\varepsilon) \cdot \gamma/d$ の間にはほぼ直線関係が成立したが、原点を通る直線とはならなかった。この結果は、Newitt が(9)式を導くにあたり、仮定した、造粒体中の液体架橋剤を構成粒子の充てん構造が capillary 状態には必ずしもなっていないことによるものと思われる。なぜならば、分散媒中における接触角は60~80度であり、粒子は完全には液体架橋剤によって濡らされないからである。液体架橋剤と構成粒子の充てん構造を考慮した(11)式の修正については、今後の課題である。

引用文献

- 1) 川島嘉明：粉体工学会誌，16，319 (1979)
- 2) 竹中英雄，川島嘉明，中島昌弘：材料(受理)，1979
- 3) Adamson, A.W.: "Physical Chemistry of Surface" John Wiley and Sons (1976)
- 4) 竹中英雄，川島嘉明，中島昌弘，大岸祐子：粉碎，23，10 (1978)
- 5) Bartell, F.E. and F.L.Miller : *J. Am. Chem. Soc.*, 50, 1961 (1928)
- 6) Kawashima, Y. and C.E. Capes : *Powder Technol.*, 10, 85 (1974)
- 7) Newitt, D. M. and J. M. Conway-Jones : *Trans. Inst. Chem. Engrs.*, 36, 422 (1958)
- 8) Capes, C.E. and J.P.Sutherland : *Ind. Eng. Chem. (P.D.D.)*, 6, 146 (1967)

質疑応答

牧野(京大)：湿式造粒機構の力学モデルは？

著者：液体架橋剤により凝集した粒子がかくはん力により圧密され、そのために造粒粒子表面に滲出した架橋剤が、液中に分散している新しい粒子の凝集を促すという過程で造粒物が成長していくと考えている。

井上(東大)：造粒体に対する接触角は edge angle の平均値と同様なものと思われるのでヒステリシスも大きいと考えるが、それらに関する測定結果があれば教えてほしい。

著者：興味があるがまだ詳細な結果は得ていない。

Authors' Abstract

Interfacial Chemical Properties of Powder and Spherical Agglomeration in Liquid

by

Hideo TAKENAKA, Yoshiaki KAWASHIMA, Masahiro NAKASHIMA, Yoshisuke KURACHI

(Gifu College of Pharmacy)

The wet spherical agglomeration technique with a small amount of bridging liquid which prefer-

entially wets solid particles, is one of the accepted method to agglomerate the particles dispersed in liquid. In the present study, the effects of addition of ethanol and surface active agent to the suspension on the agglomeration behavior of sulphisomidine dispersed in chloroform were investigated. Addition of a suitable amount of ethanol, say 100ml, slightly increased the agglomerate size compared with the case without addition. When the ethanol was added more than this amount, the agglomerate size decreased significantly. While, the agglomeration did not occur absolutely when ionic surfactant was added.

The contact angles of bridging liquid on solid particles in the same system as the agglomeration process were measured as a function of surfactant concentration and the methodology, i.e. sessile drop, hanging drop and Wilhelmy method. The contact angles obtained by the sessile drop method were reasonably correlated with the agglomerate size, which decreased with increasing the contact angle. The correlation of agglomerate size with both parameters of the interfacial tension between the bridging liquid and the dispersing medium and the contact angle were described linearly by equation (11) as seen in Fig. 6.

研究報告

コヒテスタによる粉体層の付着力測定について

Measurement of Cohesive Force of Powder Bed by Cohetester

藤井 謙治* 横山 藤平*
Kenji Fujii Tohei Yokoyama

1. はじめに

粉体処理プロセスにおける粉体の付着・凝集現象を把握し、これを防止あるいは利用することができれば粉体技術にとって大きな進歩である。したがって粉体の付着性あるいは凝集性の評価とその機構を明らかにするため、Rumpfをはじめ多くの研究者によって付着力の測定が試みられてきている。

粉体層の引張り付着力（以下単に付着力と記す）、すなわち引張強度は、剪断試験や圧縮試験によって得られる破壊包絡線から推定することもできるが、引張り試験によって直接求める方が望ましいと考える。この測定法には、各研究者の考案した数多くの方法があるが、粉体を充てんしたセルを垂直方向に破断する場合と水平方向に破断する場合の2型式に大別することができる。本測定に用いたコヒテスタは水平引張り型のものであるが、従来のこの型式と異なる点は可動セルを吊り下げている

点である。

筆者らは付着力の測定が実際のプロセスや粉体の性質にどうかかわるかということがもっとも興味ある問題であると考えており、本報告では、従来経験的に判断されている粉体の噴流性と付着力との相関性を検討したのでその結果を報告する。

2. 測定装置および測定方法

2.1 測定装置

測定に用いた装置をFig.1に示す。測定系は、測定機本体と演算増幅器そしてX-Yレコーダの3つの部分か

Fig.1 Schematic diagram of apparatus

昭和54年9月6日受理

* 細川粉体工学研究所（〒573 枚方市招提田近1-9）
TEL 0720-57-3721