重質炭酸カルシウムの付着力と充てん性

The Packing Property and Adhesive Force of Heavy Calcium Carbonate Powder

近 沢 正 敏*

Masatoshi CHIKAZAWA

金 澤 孝 文*

Takafumi KANAZAWA

1. 緒 言

各種粉体の充てんにおいて、湿度¹⁾・温度^{2),3)}あるいは粉体の粒度⁴⁾・形状⁵⁾・そしてそれらの分布⁶⁾の差異などが、粉体の充てん性に大きな影響をおよぼしている。また付着力による凝集体の形成、そしてその崩壊が充てんカーブの形状を左右している点は一般に良く知られている事柄である⁶⁾。しかし充てん性を著しく変化させる重要因子の一つである湿度の広い範囲にわたり粉体の充てん性がどのように変化するのか詳細に調べた例は少ない。これは粉体表面への水蒸気吸着機構、あるいは吸着水膜の厚みやその物性の変化が不明で、付着力の発生機構やその大きさの変動などが明らかにされてなく、複雑な面が多いためと考えられる。

本報では試料として重質炭酸カルシウムを、吸着質として付着力の発生機構が異なると考えられる水蒸気、メタノールを採用した。実験は各々蒸気のみ雰囲気下においてタップ充てんを繰返し、粉体の付着力と充てん性の関係について検討した。さらに粉体の粒度、タップ高さや充てん性との相関についても調べた。

2. 実 験

2.1 試料と実験方法

試料の重質炭酸カルシウムは石灰石（広島県東城産）を粉砕した市販の粒径の異なる2種類（A，B）を用いた。試料A，Bの平均粒子径は、島津製自動粒度測定器（沈降天秤）を用いてそれぞれ23.7 μm ，5.6 μm と測定された⁷⁾。試料の充てんは細川粉体工学研究所製パウダーテスターのタッピング装置を利用した。装置のタップ高さは2 cmであるが、スぺーサーを間に入れることにより、また手で試料管を毎回一定高さもち上げることにより、タップ高さを0.5～2.9 cmの範囲で変化させた。試料容器は、内径20.5 mm 高さ約20 cmのバイレ

ックスガラス管に、雰囲気調整用の真空コック付のものを用いた。試料雰囲気調整は次のように行なった。試料管に適当量の試料を採取する。真空ラインに充てん容器を接属し、十分に減圧脱気する。次に適当な水蒸気圧を有する飽和水溶液の水溜と試料とを真空コックを通じて連絡させ粉体に水蒸気を吸着させる。飽和水溶液中の溶存空気はあらかじめ液体窒素を用い、凍結→脱気→融解を5回以上繰返すことにより取除いておく。一方、メタノールの場合は、蒸気を少量ずつ充てん容器内に導入し適当な平衡圧にする。平衡圧は水銀マノメーターにて読取った。また充てん性の大小はタップ充てんにより充てん率が一定化した時の空隙率をもって表わした。各値は、5～10回測定したものの平均値である。

2.2 条件の設定

粉体の充てん性を比較検討する際、充てん粉体層中の充てんの不均一は問題の整理を著しく複雑にする。したがってここでは条件の設定を検討した。

◇ : A, Tap. 0.5cm, 75%rH, ○ : A, Tap. 2.0cm, 70%rH
 △ : A, Tap. 2.9cm, 78%rH, ▽ : B, Tap. 2.9cm, 78%rH
 □ : B, Tap. 2.9cm, 75%rH

Fig. 1 Relationship between porosity and height of powder bed.

昭和58年2月25日受付

* 東京都立大学工学部工業化学教室 (〒158 東京都世田谷区深沢2-1-1)
 TEL 03-717-0111

試料を容器内に少量づつ採取し、一定湿度下で充てん率が一定化するまでタップ充てんを行なった時の粉体層の平均空隙率 (ϵ_m) と高さ (L) との関係を図 1 に示す。以後粉体層の高さはタップ充てん終了後の密づめ状態の高さを指すこととする。いずれの条件下においても試料量が少なく粉体層の高さが低い場合空隙率が大きく充てん性は小であった。これはタップ充てんした時の粉体のハネアガリによるもので、粉体層の高さが 8 cm 以上になるとその効果は少ない。また粉体層の高さが大きくなるにつれ空隙率がわずかに増大したものもあった。ガラス管容器の内径を約半分 (11.7 mm) にした場合このような空隙率の増大現象は認められなかった。したがってガラス管壁の効果による空隙率の増大作用はないものと判断される。

本実験では粉体層の高さや、タップ高さの違いによる空隙率の変動が小さくなるように粉体層の高さは約 10 cm 以上とした。またタップ高さ 2 cm で充てんしたものの粉体層の高さが約 15 cm の場合、層上部表面から 3 cm 下までの粉体層の空隙率は、全体の平均空隙率よりも約 1.5% 大きく、一方底から 3 cm 上までの粉体層の空隙率は逆に平均より 1.5% 程度小さかった。それゆえ充てん層内の位置の違いによる充てん度の大きな差異はないものとみなした。

3. 結果と考察

3.1 付着力と充てん性

粉体の充てん性が付着力と密接に関係していることは論をまたない。ここでは雰囲気質の変化あるいは圧力の変動から付着力を変化させ、粉体の充てん性に与えるその影響を調べた。室温において試料 A, B の各々に水蒸気、メタノールを吸着させた場合の、それらの粉体の充てん性変化を図 2, 3 にそれぞれ示す。縦軸はタップ充てんが飽和した時の空隙率 ϵ_m を表わす。水蒸気あるいはメタノール蒸気のない減圧下における充てん性は非常に小さく空隙率は大きであった。この原因として、粉体の表面エネルギーが吸着質を他も吸着していない表面ゆえに大きく、粉体の付着力が大になること、あるいはタッピング時における粉体の摩擦による帯電効果などが考えられる。粉体が帯電している場合、水蒸気の単分子吸着層を形成させることによりその帯電は除去される⁹⁾。したがって水蒸気の単分子層形成以後、すなわち吸着等温線の測定結果から $P/P_0 > 0.1$ の条件下では帯電による効果は少ないと判断される。

粉体の充てん性の大小を表わす空隙率 ϵ_m は水蒸気の単分子層が形成されるまで急減し、その後は徐々に減少

Tapping height: 2 cm, ○: H₂O, △: CH₃OH

Fig. 2 Change in porosity of powder bed (A) with increasing of vapor pressure.

Tapping height: 2 cm, ○: H₂O, △: CH₃OH

Fig. 3 Change in porosity of powder bed (B) with increasing of vapor pressure.

した。rH60%前後で空隙率は最小となりその後 ϵ_m は著しく増大した。rH85~90%で空隙率は最大となり。以後急激に減少した。高圧領域におけるこのような充てん性の変動現象は、先に報告した⁹⁾湿度による粉体の付着力の変化傾向とよく対応している。また粒径の小さいB試料の場合、試料の充てん性はAよりも当然小さい。

水蒸気吸着層の厚みと充てん性との関係を図 4 に示す。炭酸カルシウム粉体に対する水蒸気吸着の BET プロットから吸着力の大小を判定する c 値が求められる。この場合の c 値は約 100 と大きく、水蒸気の単分子層は表面に強く吸着していると推定される。しかし単分子吸着層の完成点における被覆率 θ は約 0.7 と小さいことから 2 分子層はある程度ルーズなパッキング状態になると考えられる。一方空隙率は約 60% rH まで吸着量の増大につれ直線的に減少した。もしも粉体の帯電が顕著ならば、先にのべたように帯電の除去が可能となる水蒸気の単分子吸着層の完成点付近 (0.244~0.35 ml/STP/m²) で明瞭な変化点が生じて良いはずである。しかしながらそのような変化が認められないことから帯電によ

Fig. 4 Change in porosity of powder bed (A) with amount of adsorbed water.

る空隙率への影響は小さいものとみなせ、吸着初期における付着力の減少は、吸着による粉体の表面エネルギーの減少に起因したものと思われる。また空隙率が最小となる60%rHにおける吸着量は、吸着等温線から求められる単分子吸着量 0.244 ml STP/m^2 の約3.1倍量に、窒素吸着にもとづく表面積を基準とし水の分子断面積を $10.5 \text{ \AA}^2$ とすると約2.2分子層に相当した。この相対湿度以上すなわち吸着量が約 0.76 ml STP/m^2 以上で空隙率は急増し、およそ 1.3 ml STP/m^2 から微増となった。一方炭酸カルシウム上の吸着水膜の固 $\rightleftharpoons$ 液の相変化温度はFig. 4に示したように約2~3分子層で大きく変化することが確められている¹⁰⁾。したがって空隙率の急増は吸着水膜の物性の急変に若干遅れて開始していることになる。パイレックスガラスやVycorガラスの細孔内への水蒸気の毛管凝縮が約60%rHを境にして顕著に起こること¹⁰⁾や、毛管凝縮半径あるいは付着力の大小に大きな影響を与える凝縮液体の表面張力の値が、その場合バルクの水の値の約66%と小さいこと¹⁰⁾を考慮すれば若干の遅れは妥当といえよう。

メタノールを吸着させると充てん性は水蒸気吸着の場合よりも全領域にわたり大きく、付着力が水蒸気吸着のそれよりも小さいことがわかる。メタノールの表面張力が水のその約1/3.1であるので、毛管凝縮開始圧は水蒸気の場合よりも高圧側に、また同一形状の液橋にもとづく付着力を比較するとメタノール吸着では水蒸気吸着の場合の1/3.1となる。したがって高圧側の液橋形成が可能な領域では、メタノール吸着の充てん性が水蒸気吸着のときよりも大きくなり、さらに ϵ_s の極大値は水のそれよりも高圧側になったと解釈される。一方液橋形成が困難な低圧領域で、メタノール吸着の充てん性が大である理由として吸着による表面エネルギーの減少量や、粉体粒子間の有効距離の増大量がメタノール吸着の場合に

大きいことや、水蒸気吸着の場合水素結合にもとづく付着力が発生するのに対しメタノール吸着ではそれが期待できないことなどが挙げられるが詳細な点は今後の課題といえる。またB試料の場合吸着質の違いによる充てん性の差異に敏感であった。今一接点における付着力の大きさが粒子径に比例すると仮定すると、A試料の付着力はB試料のその約4.2倍になる。一方A、B両試料の自重の比は平均粒子径で比較すると76:1となる。したがってA、B両試料における(付着力/自重)の値の比は1:19となるのでB試料の場合付着力の変化の影響が大きく現われていると考えられる。

3.2 充てんの機構

種々の圧力のメタノール雰囲気下におけるA試料の充てん性とタップ高さとの関係をFig. 5に示す。また再現性を調べる意味で同一条件で繰返し実験を行なった。タップ高さが小さい場合、空隙率 ϵ_s とタップ高さとの間に直線的関係があった。しかし高さが1.5 cm以上となると ϵ_s は一定化するが、さらに高さが2 cmとなると再び ϵ_s は急減した。これらの現象は次のように解釈できる。粉体粒子間に付着力がある場合、粉体はその付着力の大小に応じた強さで凝集し、二次粒子が形成されていると考えられる。この凝集二次粒子が充てんの過程中そのまま凝集体として存在するか、あるいは崩壊し一次粒子となるかは、タッピング時の衝撃力と付着力との間の相対的な大小関係に依存する。したがってタップ高さの小さい時の充てんはタッピングの衝撃力が小さいので二次粒子そのままの充てんと推定される。タップ高さが若干増大しても二次粒子は崩壊せず充てんしていくと考えられるので ϵ_s とタップ高さは直線関係を示す。また充てん率の一定化した領域では二次粒子の最密充てんに対応すると推定される。さらにタップ高さが増大す

Fig. 5 Relationship between porosity of powder bed (A) and tapping height under various vapor pressures of CH_3OH .

Relative pressure (P/P_0): ○: 0.58(H_2O)
●: 0.86(CH_3OH)

Fig. 6 Relationship between porosity of powder bed (A) and tapping height under vapor pressures of H_2O and CH_3OH .

ると、タッピングによる衝撃力の大きさが粉体の付着力による凝集力よりも大となり、二次粒子の崩壊が始まり、充てんは一次粒子の充てんに移行するので粉体層の空隙率は再び減少する。

付着力の大である粉体の充てんであるならば、Fig. 5で認められたような二次粒子の一次粒子への崩壊現象にもとづく空隙率減少の再開始時期は、より高いタップ高さへと移行するはずである。付着力が大きい水蒸気雰囲気下で充てんを行なった時、空隙率とタップ高さとの関係をFig. 6に示す。同一タップ高さで比較すると付着力が大である水蒸気吸着の方が充てん性は小さく、また予想されたように二次粒子の一次粒子への崩壊現象はより衝撃力の大きな方への移行していた。

粉体の充てん構造は、以上のようにタッピングによる衝撃力と付着力とのバランスの上に特定の構造をとるものと解釈された。付着凝集によって形成された二次粒子のタッピングによる一次粒子への崩壊現象の存在は次の点からも認められる。一定量の試料を採取し、一定のメタノールの蒸気圧下低いタップ高さで粉体を充てんさせ ϵ_0 を求めた後、スプーサーを抜きとりタップ高さを高くして新しい条件下での ϵ_0 を決定する。このような操作を次々に行なってタップ高さを段階的に増大させた場合の充てん率変化をFig. 7に示す。各値は20回測定したものの平均値である。図の縦軸は $(\epsilon_x - \epsilon_0) \times 100 / (\epsilon_{max} - \epsilon_0)$ で表わされている。ここで ϵ_0 、 ϵ_{max} 、 ϵ_x はそれぞれタップ高さが最小(0番目)、最大(5番目)そして x 番目の高さの時の空隙率を示す。またタップ高さの増大に伴う空隙率の変化割合は、図中の曲線の接

Fig. 7 Change in porosity of powder bed (A) under CH_3OH vapor pressure.

線で表わされるが、ここでは曲線の曲率が小さいので便宜上二点間の勾配を用い、Fig. 7にあわせて示した。 ϵ_x の変化率は最初単調に減少していくがタップ高さが1.7~2.0 cmの領域で増大するため、約1.5 cm付近で極小値をもった。この極小値を与えるタップ高さは、Fig. 5で認められた二次粒子が最密充てんするタップ高さに、また変化率が増大する領域は二次粒子の一次粒子への崩壊充てん過程に対応するものと考えられる。 ϵ_{max} は最初からタップ高さを最大(2 cm)で充てんした時の空隙率より若干小さかった。

4. 要 約

粒度の異なる重質炭酸カルシウムを用い、水蒸気、メタノールの蒸気のみ雰囲気下でタップ充てんを行ない、付着力と充てん性の関係について調べた結果以下の点が明らかにされた。

(1) 水蒸気圧の変動に伴う付着力の変化に対応して粉体の充てん性は異なった。水蒸気の単分子吸着層が形成されるまで ϵ_0 は急激に減少し、その後60%rH付近まで単調に減少した。rH85~90%で ϵ_0 は極大値をもちその後急減した。一方メタノール吸着における付着力は水蒸気吸着のときよりも小さいので、充てん性は水蒸気吸着の場合よりも大きく、その変化傾向は細かい点で異なったものの、大体において水蒸気吸着と同一であった。

(2) 粉体の充てん機構はタップ高さの違いにより異なった。タップ高さの小さい時のそれは二次粒子の充てんで、タップ高さが大きくなると二次粒子は崩壊し一次粒子の充てんと変わった。この二次粒子の崩壊時期は付着力が大きくなると、衝撃力のより大きなタップ高さの大きい方へと移行した。

引 用 文 献

- 1) Danjo, K. and A. Otsuka: *Chem. Pharm. Bull.* 26, (9) 2705 (1978)
- 2) Jayasinghe, S. S., N. Pilpel and C. F. Harwood: *Mater. Sci. Eng.* 5, 287 (1970)
- 3) 壇上和美, 大塚昭信: *薬学雑誌*, 100, (9) 893 (1980)
- 4) 荒川正文: *粉体および粉末冶金*, 15, 55 (1968)
- 5) 荒川正文, 岡田隆夫, 水渡英二: *材料*, 14, 764 (1965)
- 6) 荒川正文: *材料*, 29, 881 (1980)
- 7) 壇社和美: *粉体工学会誌*, 15, 491 (1978)
- 8) 海保守, 栗原現司, 近沢正敏, 金沢孝文: *粉体工学研究会誌*, 12, 328 (1975)
- 9) 近沢正敏, 中島渉, 金沢孝文: *粉体工学研究会誌*, 14, 18 (1977)
- 10) Chikazawa, M., T. Yamaguchi and T. Kanazawa: "Proceedings of International Symposium on Powder Technology 81, The Society of Powder Technology (Kyoto, Japan), p. 202 (1982)

Authors' Abstract

The Packing Property and Adhesive Force of Heavy Calcium Carbonate Powder by

Masatoshi CHIKAZAWA and Takafumi KANAZAWA

(Department of Industrial Chemistry, Faculty of Technology, Tokyo Metropolitan University)

The packing property of CaCO_3 under a fixed vapor pressure of water or methanol was studied by the tapping compression method. The compaction behavior was evaluated from the value of the final porosity (ϵ_∞) of a powder bed formed by tapping.

In the region of low water vapor pressure, the ϵ_∞ decreased rapidly with increase in the vapor pressure, and it took a minimum value at about 60%rH. The vapor pressure rose to about 85–90%rH, a maximum was observed, and then the value decreased markedly with an increase in vapor pressure. On the other hand, in the case of CH_3OH adsorption the packing behavior resembled that of H_2O adsorption, except for slight differences observed between the shapes of their $\epsilon_\infty - P/P_0$ curves.

Discussion on ϵ_∞ change has clarified that the packing structure of CaCO_3 powder varies with the height of tapping. At a low height, a powder bed consists of secondary particles. However, at a great height the secondary particle disaggregates in to primary particles due to a strong external force, and the powder bed is recognized as the packing of the primary particles.