湿潤造粒物の収率と引張強度および引張破断エネルギー*

寺下 敬次郎**、西村 清彦**
神家 規寿**、宮南 啓**

Effects of Tensile Strength and Tensile Breakup Energy on the Yield of Wet Granular Structures

by

Keijiro TERASHITA†, Kiyohiko NISHIMURA†, Norihisa SHINKE†
and Kei MIYANAMI†

To investigate the relationship among the yield, tensile strength and tensile breakup energy of green (wet) granular structures, mulled products obtained under various experimental conditions were disintegrated for granulation, and the tensile breakup process curves of the wet granular structures were determined. The results demonstrated that the tensile strength of wet granular structures under high yield remains unchanged regardless of the type and content of a binder, the type of powder and the time of mulling, and also that large tensile strength and tensile breakup energy are not necessarily required. Furthermore, on the basis of the behavior of the tensile strength it was found that prolongation of the mulling procedure produces a state of excess mulling and results in reduction of the yield of wet granular structures. These findings suggest that the measurement of tensile breakup process curves is of great importance in studies on the yield of green granular structures.

1. 緒 言

医薬、農薬、食品、金属、セラミックスなどの広範な工業分野においては、流動性の向上、発塵防止、成分偏析の防止、かさ密度の調整などを目的として、最近、顆粒化に関する研究が活発に行なわれてきている。顆粒化においては古くから主に湿式造粒法が採用されてきており、造粒物の収率(顆粒収率)および顆粒の物性などに及ぼす結合剤とその液率や操作条件の影響が調べられている³⁾。湿式造粒法における造粒機構は、液体架橋による表面張力および毛細管負圧に起因した粒子間の付着力によることが知られている。しかしな

がら、粒子間付着力(引張強度)と造粒収率の関係を定量的に検討した研究は見当たらないようである。われわれは先に、造粒機構が付着・凝集(粒子間付着力)などに基づく造粒においては、グリーン状態における造粒物層の引張強度を測定することにより、湿潤造粒物の収率を評価できることを示唆した⁴⁾。

ここでは、さらにグリーン状態の造粒物の収率と引張強度および引張破断エネルギーの関係を明らかにするために、粉体試料、結合液の種類とその液率、あるいは混練(練合)時間などを種々変化させて得られた混練物について破砕造粒を行ない、湿潤造粒物層の破断過程曲線を測定した。また、混練機の消費電力の大小およびその時間的変化から混練状態を考察したので、それらの結果について報告する。

2. 実験装置、実験方法および粉体試料

混練(練合)機として用いた万能混合攪拌機(DALTON, 5DM-r)は前報⁴⁾と同一のものであるが、Fig. 1

昭和60年3月13日受付

*第22回粉体に関する討論会発表(1964年10月5日, 秋田)

**大阪府立大学工学部化学工学科(〒591 大阪府堺市百舌鳥梅町4丁804)

TEL 0722-52-1161 内線2327

†Department of Chemical Engineering, University of Osaka Prefecture, Sakai 591

Fig. 1 A versatile mixer

にその概略と撹拌翼形状を示した。この撹拌機には種々の翼があるが、本研究では混練(練合)作用の大きいフックと呼ばれているものを採用した。1軸の撹拌翼は自転しながら遊星運動(公転速度 N_p)を行なうことにより、対象物質に剪断、圧縮などの作用を与えることで混練が促進される。ここで自転速度 N_s は公転速度 N_p の3倍である。この機種は操作や翼と混合槽の洗浄が容易であることから、食品、あるいはGMPが問題となる医薬品方面に比較的多く採用されているようである。混練(練合)過程および固液系の充てん状態を巨視的に把握するため、撹拌機の消費電力を市販の電力計で測定した。

実験に使用した堅型破砕造粒機[パワーミル(DALTON, P-02S)]は前報⁹⁾と同一のものである。この造粒機ではホッパーから投入された混練物が高速回転するナイフの剪断作用で破砕され、粒に働く遠心力とスクリーンにより粒径の均一化が行なわれる。ふるい分け作用のスクリーン[80×85(ϕ ×H)mm]には丸孔型で目開き2.5mmのものをを用いた。また、ナイフの回転速度は 57.5 s^{-1} とした。

Table 1 Formulations (3 Kinds)

Formulation	1	2	3
Lactose	0.8 kg	0.8 kg	0.8 kg
Corn starch	0.2 kg	0.2 kg	0.2 kg
Microcrystalline Cellulose	—	0.05 kg	0.05 kg
Brilliant blue	0.0005 kg	0.0005 kg	0.0005 kg
HPC-M2 % solution	17, 18, 19, 20, 21 wt. %	18, 19, 20, 21, 23 wt. %	—
Water	—	—	19, 21, 23, 25 wt. %

Fig. 2 Micro-computer system for tensile test

粉粒体層としてのグリーン状態の造粒物の破断過程曲線(引張応力 σ_x 対水平変位 δ_x の關係)を詳細に調べるために用いた引張破断試験機は、マイクロコンピュータを接続した吊り下げ式粉体層付着力測定機(コヒテスター)である⁹⁾。Fig. 2には引張破断試験のマイクロコンピュータシステムの概略を示した。引張応力 σ_x および水平変位 δ_x を測定する場合のサンプリング間隔は、種々の実験を行なった結果、破断過程曲線を明瞭に表わせる0.1秒(積算回数128)に設定した。したがって、粉粒体層(湿潤造粒物)の引張破断過程は通常のアナログ式記録計に比べて明確に知ることができるようになっている⁹⁾。

粉体試料の配合割合と結合液の種類(以後、処方と呼ぶことにする)をTable 1に示した。結合液には蒸留水とヒドロキシプロピルセルロース(以後H. P. C.と略す)M型の2%水溶液を用いた。ブリリアントブルーは通常青色1号と呼ばれているものである。

混練(練合)および破砕造粒実験は、まず、粉体試料を混合槽内に装入して公転速度 $N_p = 1.03\text{ s}^{-1}$ および自転速度 $N_s = 3.10\text{ s}^{-1}$ で約1800秒混合を行なった後、所定量の結合液を一度に加えて混練を行なった。つぎに、結合液の種類とその液率や混練時間などを種々変化させて得られた混練(練合)物について破砕造粒を行ない、湿潤(グリーン状態)造粒物の収率 Y を次式より求めた。

$$Y = \frac{\text{生成した湿潤造粒物の質量}}{\text{造粒機へ供給した混練物の質量}} \times 100 \quad (1)$$

Table 2 Powder samples used in the experiment

powder	ρ [kg/m ³]	d_p [μ m]	ρ_a [kg/m ³]	ρ_b [kg/m ³]	ϕ_r [rad]
Lactose	1430	74	458	798	0.773
Corn starch	1330	15	354	592	0.991
Microcrystalline cellulose	1370	40	321	440	0.768

すなわち、造粒機のホッパーに混練物を 0.35 kg 投入し、スクリーンを通過して得られた造粒物の質量を測定することにより湿潤造粒物の収率 Y を算出した。

グリーン状態における造粒物層の引張破断試験は、二分割セル内にスパチュラで湿潤造粒造物を静かに充てんし、約 600 秒圧密荷重を加えたのち除荷して引張速度 3.33×10^{-6} m/s で引張破断させた。

Table 2 は粉体試料とその主な物性値を示したものである。乳糖は DMV 製 (局方) で 200 メッシュと呼ばれているものであり、結晶セルロースはアビスル PH-101 (旭化成)、およびコーンスターチには日食製のものを用了。

3. 結果および考察

3.1 固液系の充てん状態および混練過程

湿式造粒法は固液系の充てん状態で表現すると funicular 域で操作されていることが多い。固液系の充てん状態は、消費電力 (搅拌トルク) と結合液率の関係⁹ および破断変位と結合液率の関係⁹ を調べることによって巨視的に知ることができる。**Fig. 3** は結合液率 W_b を種々変化させて定常消費電力 P_s を測定した結果の一例を示したものである。結合液率 $W_b = 7\%$ 前後においては粒子間の液体架橋によって粉体が凝集することで P_s は増加する。 $8 < W_b < 20\%$ では団塊の形成とその細分化の繰り返しにより P_s はほぼ一定な値を示している。また、結合液率 $W_b = 20\%$ 付近から P_s は急激に増大し $W_b = 23\%$ 付近で最大値を示した後減少していることがわかる。 P_s の最大値を示す付近が可塑限界であり、減少しているところはペースト状態であった⁹。このような結合液率変化による消費電力の結果から、固液系の充てん状態を図中に示したように区別することができた。また、funicular I 域と funicular II 域の区別は、混練物の流動状態および混練状態の観察結果などから行なった。なお、粉体試料に結晶セルロースを含む場合 (処方 2)、あるいは結合液に蒸留水を使用した場合 (処方 3) についても funicular 域を決定することができた。この領域において結合液率を種々変化させて混練し、破砕造粒を行なうことにした。

Fig. 3 Relation between steady mulling power P_s and binder content W_b

Fig. 4 には混練過程における消費電力 P の時間的変化を調べた結果の一例を示した。**Fig. 4(a)** からわかるように、結合液率 $W_b = 20\%$ の場合の消費電力 P は、まず、結合液の添加 ($t = 0$) 後、それを分散させるために増減する ($t < 153$ 秒)。その後、混合槽内に 3 つの大きな団塊が形成され、それらの一部が崩壊と再形成を繰り返すことから、 P は振動しながら増大している。 $t = 1140 \sim 1200$ 秒において P が大きい値を示しているところでは団塊が崩壊され良好に混練 (練合) されていた。その後、また団塊が形成されて P が一定の値を示すようになる。一方、結合液率 $W_b = 18\%$ の場合 (**Fig. 4(b)**) では、 $420 < t < 1020$ 秒において消費電力 P が最大値を示し、この状態での P は $W_b = 20\%$ (**Fig. 4(a)**) よりも大きく、かつ良好に混練されていることが観察された。このように、消費電力の時間的変化を調べることにより、混練物の流動状態あるいは混練過程を知ることができる。なお、本実験では特にことわらない限り、混練時間 t は 1800 秒とした。

3.2 グリーン状態における造粒物の引張破断過程曲線

結合液に H. P. C.-M 型 2% 水溶液を用い、かつ結晶セルロースを加えない場合 (処方 1) についてその結合液率 W_b を種々変化させて得られたグリーン (湿潤) 状態における造粒物層の引張破断過程曲線 (引張応力 σ_s 対水平変位 δ_s の関係) の一例を **Fig. 5** に示した。図中において点の間隔が広くなるほど湿潤造粒物が粉粒体層として引張破断されていることになる。**Fig. 5** からわかるように、低結合液率 W_b の場合 ($W_b = 17$ wt. %, fu-

Fig. 4 Changes in power onsumption P during the mulling process

Fig. 5 Tensile process curves of granular structure in a green state (Formulation 1)

nicular II 域前半)の引張強度 σ_x は比較的急勾配で増大し、水平変位 $\delta_x = 25 \mu\text{m}$ 付近で最大値 $\sigma_{x,r}$ を示すと“点”がほとんど存在していない。すなわち最大値 $\sigma_{x,r}$ を示す付近で粉粒体層として湿潤造粒物が明瞭に破断しているといえる。これに対し、高結合液率 ($W_B = 20\%$) の場合、水平変位 δ_x が大きくなるにつれて、点の間隔が増大し湿潤造粒物が破断されてくる様子がわかるとともに、破断点は不明確である。 $W_B = 20\%$ は固液系の充てん状態では funicular II 域後半であるので液体架橋の伸びなどにより破断点が不明確となったと考えられる。この固液系の充てん状態では豊浦砂および塩化ビニール粉末のような粉粒体においても、同様な破断過程曲線を示すことを確かめている⁹。ここで

Fig. 6 Tensile process curves of granular structure in a green state (Formulation 2)

は、いずれの場合でも σ_x の最大値を引張強度 $\sigma_{x,r}$ とし、その値を得る変位を破断変位 $\delta_{x,r}$ とした。Fig. 5 から低結合液率ほど引張強度 $\sigma_{x,r}$ が大きい値を示しているといえる。このように湿潤(グリーン状態)造粒物の引張強度が大きい値を示す場合、消費電力 P が大きく良好に混練されていた (Fig. 4 参照)。

Fig. 6 は結晶セルロースを加えて(処方 2)、かつ結合液率 W_B を種々変化させて得られた σ_x 対 δ_x 関係の一例

を示したものである。低結合液率ほど引張強度 $\bar{\sigma}_{s,r}$ は大きい値を示しているが、Eq.(2)で表わされる引張破断エネルギー E_T は小さい。

$$E_T = \int_0^{\bar{\sigma}_{s,r}} \bar{\sigma}_s d\bar{\sigma}_s \quad (2)$$

このように結合液率に対する引張強度の大小関係は、結晶セルロースを加えない処方1と同様である。しかし、結晶セルロースを加えた場合の引張強度 $\bar{\sigma}_{s,r}$ は(Fig. 6) 加えていないもの(Fig. 5)に比べて大きいことがわかる。これは崩壊剤として配合した結晶セルロースが保水性に優れていることなどから、一種の結合剤としての作用をしていることを走査型電子顕微鏡の観察結果から確かめられている。

3.3 湿潤造粒物の収率と引張強度および引張破断エネルギーの関係

結晶セルロースを加えない処方1について結合液率 W_b を変化させて得られた湿潤造粒物層の引張強度 $\bar{\sigma}_{s,r}$ と空隙率 $\bar{\epsilon}_0$ の関係をFig. 7に示した。同図にはEq.(1)およびEq.(2)より求めた湿潤造粒物の収率 Y と空隙率 $\bar{\epsilon}_0 \approx 0.45$ における引張破断エネルギー E_T を示してある。さらに結晶セルロースを加えた処方2で得られた測定結果も併せて示した。処方1で湿潤造粒物の収率 Y が最も良好なのは、引張強度 $\bar{\sigma}_{s,r}$ が大きく、引張破断エネルギー E_T の小さい結合液率 W_b であることがわかる。また、結晶セルロースを加えた処方2においても、グリーン状態の造粒物の収率 Y がよいのは $\bar{\sigma}_{s,r}$ が大きくて、 E_T の小さい結合液率 W_b である(Fig. 6 参照)。すなわち、粉粒体層として湿潤造粒物がぜい性材料のような破断を示す場合において、造粒物が高収率で得られるということになる。なお、得られた湿潤造粒物層の引張破断エネルギー E_T が大きい場合、破砕造粒過程においてス

Fig. 7 Relation between the tensile strength $\bar{\sigma}_{s,r}$ and granular yield Y of wet (green) granular structure (Formulation 1 and 2).

Fig. 8 Relation between the tensile strength and granular yield of wet granular structure.

クリーンへの造粒物の付着現象が著しく収率が悪くなる。

Fig. 8は結合液として蒸留水を用いた場合(処方3)の湿潤造粒物層の引張強度 $\bar{\sigma}_{s,r}$ 及び引張破断エネルギー E_T を示したものである。同図における E_T は $\bar{\epsilon}_0 = 0.48$ で得られたものである。また同図には結晶セルロースを加えた処方2(一点鎖線)および3%馬鈴しよでんぶ糊液系⁶⁾(破線)を用いて高収率を得た引張強度をそれぞれ併せて示した。Fig. 8から結合液に蒸留水を用いた場合は、 $W_b = 23\%$ で湿潤造粒物が高収率 Y で得られていることがわかる。この場合、引張破断エネルギー E_T は最も小さいが、引張強度 $\bar{\sigma}_{s,r}$ は必ずしも大きい値を示していない。しかし、高収率 Y を得る $\bar{\sigma}_{s,r} - \bar{\epsilon}_0$ 関係(○印)はFig. 7で高収率を与える $\bar{\sigma}_{s,r} - \bar{\epsilon}_0$ 関係(□印)と同一線上にあるという興味ある結果が得られた。さらにFig. 8から、結合液に蒸留水を用いて高収率を得る引張強度 $\bar{\sigma}_{s,r}$ は(○印)、H. P. C.-M(一点鎖線)のものに比べていくぶん小さい値であるが、3%馬鈴しよでんぶ糊液系の $\bar{\sigma}_{s,r}$ (破線)と同じような値を示していることがわかる。これらの結果より、高収率を得る湿潤造粒物層の引張強度は、結晶セルロースの有無あるいは結合液の種類とその液率が異なってもFig. 8の○印と一点鎖線の間にくことになる。以上のことから、グリーン状態における造粒物を高収率で得る造粒物層の引張強度は、粉体試料および結合液の種類が異なっても同じような値を示すことがわかった。なお、

引張破断エネルギーについても引張強度と同じような結果を得ている。

3.4 湿潤造粒物の収率と混練状態の関係

混練(練合)時間を変化させて得られた混練物について破砕造粒を行ない、グリーン状態における造粒物層の引張破断過程曲線と造粒収率 Y などをFig. 9に示した。また同図に示した記号 s は、湿潤造粒物中の水分の分散に基づく混合度であって、この値が小さいほど良好な混練状態である^{5,7)}。Fig. 9からわかるように、混練時間 t が長くなる場合には、引張強度 $\bar{\sigma}_{x,r}$ が大きくなり、かつ混合度 s が小さい値を示していることから良好な混練状態が得られているといえる。しかし、湿潤造粒物を高収率 Y で得る $t = 3000$ 秒における引張強度 $\bar{\sigma}_x$ は、必ずしも大きい値を示していないことがわかる。この高収率を得る $\bar{\sigma}_{x,r}$ はFig. 8中の○印と同様な値である。一方、混練時間 $t = 5400$ 秒において得られた湿潤造粒物層の引張強度はFig. 8中の一点鎖線よりも大きい値を示すことになる。前節で述べたように、高収率の湿潤造粒物を得る引張強度はFig. 8の○印と一点鎖線の内に位置しなければならない。このことから、 $t = 5400$ 秒での $\bar{\sigma}_{x,r}$ は大きすぎることになる。すなわち、造粒の前工程である混練が過混練状態であったといえる。このように過混練状態であると造粒収率が低下することは、結合液に3%馬鈴しよでんぷん糊系を用いた場合においても得られている⁸⁾。

4. 結 言

粉体試料、結合液の種類とその液率などを変化させて得られたグリーン状態における造粒物について、粉粒体層としての引張強度および引張破断エネルギーを求

Fig. 9 Relation between the tensile strength and granular yield by different mulling times (Formulation 3)

め、これらと造粒収率の関係を考察した。とくに湿潤造粒物を高収率で得る引張強度は、結合液の種類とその液率、粉体試料、あるいは混練状態が変化しても同じような値を示すことを明らかにした。また、グリーン状態の造粒物を高収率で得るには必ずしも大きい引張強度および引張破断エネルギーを必要としないで、適度の粒子間付着力があればよいことがわかった。すなわち、湿潤造粒物層がぜい性材料のような破断を示す場合において、造粒物が高収率で得られることになる。さらに造粒の前工程である混練操作を長時間続けると過混練状態となり、湿潤造粒物の収率が悪くなることを引張強度に基づいて説明した。これらのことから、グリーン状態の造粒収率を考察する場合、湿潤造粒物層の引張破断過程曲線を測定することは極めて重要であるといえる。

Nomenclature

d_p	: particle size	(μm)	δ_x	: horizontal displacement	(μm)
E_T	: tensile breakup energy	(mJ/m^2)	$\delta_{x,r}$	: tensile breakup displacement	(μm)
P	: mulling power	(W)	$\bar{\epsilon}_0$	: porosity	(-)
P_s	: steady mulling power	(W)	ρ	: density	(kg/m^3)
s	: standard deviation of moisture content in sample	(-)	ρ_a	: aerated bulk density	(kg/m^3)
t	: mulling time	(s)	ρ_b	: packed bulk density	(kg/m^3)
W_B	: binder content	(wt. %)	$\bar{\sigma}_x$	: tensile stress	(kPa)
Y	: granular yield	(%)	$\bar{\sigma}_{x,r}$	: tensile strength	(kPa)
			φ_r	: angle of repose	(rad)

References

- 1) Kimura, T., K. Terashita, H. Kimura and K. Miyamoto: The Preprint of 21th Discussions of Powder, p. 98 (1984)
- 2) Michaels, S. and V. Puzinauskas: *Chem. Eng. Prog.*, **60** 40 (1954)
- 3) Nihon Funtai Kougyou Kyokai: "Zoryu Binran"

Ohm-sha (1975)

- 4) Terashita, K., K. Miyanami, T. Konishi and
J. Yoshida: *J. Soc. Mat. Sci., Japan*, **30**, 873 (1981)
5) Terashita, K., K. Miyanami, T. Kimura and
M. Mori: *J. Soc. Powder Technol., Japan*, **20**, 548

(1983)

- 6) Terashita, K., T. Kimura and K. Miyanami: *ibid.*,
21, 327 (1983)
7) Terashita, K., T. Kimura, H. Tsukaguchi and
K. Miyanami: *KONA*, No **2**, 71 (1984)

◆第22回粉体に関する討論会関係他学会誌掲載論文一覧◆

日本材料学会編「材料」第34巻386号(1985年11号)掲載

〔論文〕

- ・微粉体の圧縮成形の検討 荒川 正文(京工繊大)

- ・湿潤微粉炭の引張強度および内部摩擦係数

寺下敬次郎・古林 和夫・小西 孝信・宮南 啓

(阪府大)

- ・摩砕による塩基性炭酸マグネシウムのメカノケミカル変化

坂井 徹・大井 信一・杉本 益規

(富山大)

- ・電気抵抗の異なる2種の粉粒体の混合シミュレーション

吉岡 哲也・兼子 孝宏・藤原 幸雄・吉村 慶英

(工学院大)

粉体粉末冶金協会編「粉体および粉末冶金」第33巻1号

(1986年1月)掲載

〔研究論文〕

- ・顆粒の圧縮成形過程における顆粒間および顆粒内空隙の変化

久野 洋・今井 宏明(慶応大)