水面上における造粒ステアリルアルコールの 凝集のモデル実験*

砂 田 久 一,** 平 井 淑 子,** 大 塚 昭 信**

Flocculation Studies of Agglomerated Stearylalcohol Particles on the Surface of the Water

by

Hisakazu SUNADA[†], Yoshiko HIRAI[†] and Akinobu OTSUKA[†]

The Process of the flocculation of suspending particles was carried out by using a two-dimensional model. In this work, agglomerated stearylalcohols were employed as the model particles, and surface active agents such as sodium lauryl sulfate, sodium 1-octanesulfonate and benzalkonium chloride were used as aggregating agents. The contact angles were measured under various concentrations of aggregating agents.

The results obtained were in agreement with Smoluchowski's theory, and the rate constant k varied with the concentration of aggregating agents. These Phenomena may be caused by the orientated adsorption of the molecules of the aggregating agents.

1. 緒 言

懸濁粒子の凝集機構を解明するために、懸濁粒子の凝集速度を測定し、凝集粒子の数や大きさや形態の変化について検討を行っている報告は多い。たとえば、Smoluchowski¹⁾は単分散系の急速凝集速度に関する理論を提出し、さらに Müller²⁾はこの理論を多分散系や薄板状、棒状粒子に適用できるように修正した。これらの急速凝集の理論の実験的研究は Westgren³⁾、Kruyt⁴⁾、Tuorila⁵⁾、Weigner⁶⁾らにより行なわれ、その理論は十分に確認されている。

一方、緩慢凝集については Fuchs⁷⁾の理論があり、Buzagh⁸⁾、Ottewill⁹⁾がこのことについて詳しい検討を行っている。

また Matthews ら¹⁰⁾はコールタカウンターと電子計

算機を組み合わせ、ポリスチレン粒子の凝集にたいする塩濃度の影響について検討を行い安定度を求めている。仙名ら¹¹⁾はポリスチレンビーズをポリエチレングリコールや流動パラフィン中に懸濁させ、凝集体の大きさや形、体積分率や強度について検討をしている。

凝集体の成長速度や形態の変化を電子計算機を用いたシミュレーションにより追跡しようとする試みが Vold¹²⁾、Kausch¹³⁾、Medalia¹⁴⁾、Sutherland¹⁵⁾、吉沢¹⁶⁾、Goodarz-Nia¹⁷⁾、Meakin¹⁸⁾らによって行なわれているが、いずれも一次粒子を中心になる粒子に順次凝集させたり、凝集体同志を接触凝集させたときの形態について論じたものであり、凝集体の成長速度や、形態の経時変化についての検討をしていない。

著者等はこの点に注目し、種々のモデル粒子を用いて凝集過程のコンピュータシミュレーションを行い、凝集の速度過程の粒子数や形態変化について検討を行ってきた¹⁹⁾。本報では、これらの結果を実際の系について確かめる一つの手段として、造粒ステアリルアルコールを用いた二次元の系について凝集の実験を行った²¹⁾。

昭和61年3月6日受付

*第22回粉体に関する討論会(1985. 10名古屋)

**名城大学薬学部(〒468 名古屋市天白区天白町八事裏山15)
TEL 052-832-1781

†Faculty of Pharmacy, Meijo University,
Tenpaku-cho, Tenpaku-ku, Nagoya 468

2. 試料および実験方法

2.1 試 料

試料のサスペンション粒子は、花王株式会社製の造粒ステアリアルアルコール、商品名カルコール80を分級したもので、フェレー径で1.3 mmのものを用いた。

凝集剤には陰イオン界面活性剤のラウリル硫酸ナトリウム(SLS)、1-オクタスルホン酸ナトリウム(SOS)と、陽イオン界面活性剤である塩化ベンザルコニウム(いずれも局方品)を用いた。これらのc.m.c.値は毛管上昇法により測定したところ文献値と一致した。

2.2 実験方法

直径14.5 cmのシャーレに、種々の濃度に調整した凝集剤溶液を満たし、この水面上にステアリアルアルコール粒子1 gを均一に分散させたのち、一定時間毎に写真撮影を行い、各時間における凝集粒子数や形態係数をニレコ社製画像解析装置ルーゼックス500を用いて測定した。なお、実験は各6回繰り返して行った。

2.3 濡れの測定

造粒ステアリアルアルコール1 gをインストロン型圧縮成型機を用いて1000 kg、318 kg/cm²、加圧速度1 mm/minで圧縮成型して、直径2 cm、厚さ5 mm

の錠剤を製し、その上に種々の濃度の凝集剤溶液10 μ lを滴下し、液滴の高さと低面径を測定しBikerman²⁰⁾の方法により接触角 θ を算出した。

3. 結果と考察

3.1 凝集状態の変化

Fig. 1にはSLSを用いたときの凝集過程を撮影した写真の一部を示したものである。凝集剤濃度がゼロ、0.10 g/100 ml, 0.25 g/100 ml, 0.50 g/100 ml溶液の場合で、それぞれゼロ、1分後、5分後、20分後の様子を示したものである。この図からも明らかに、凝集剤濃度により凝集の様子が異なっている。すなわち、濃度ゼロではやや凝集、0.10 g/100 mlでは完全な分散状態、0.25 g/100 ml, すなわちc.m.c.では急速な凝集が、0.50 g/100 mlでも凝集が起きていることがわかる。

3.2 凝集速度

従来より、懸濁粒子の凝集速度は二次過程に従うといわれている。このことは、二次元においてもRandom Walk Modelによる造粒のシミュレーションにより確かめられている²⁰⁾。今回の結果についても、このことを確かめるために、初期の粒子数 N_0 と t 分後粒子数 N より粒子数の減少率 $1/N - 1/N_0$ と時間の関係

Fig. 1 Flocculation process of agglomerated stearl alcohol under the various concentration of sodium lauryl sulfate

Fig. 2 Applicability of a second-order rate equation. sodium lauryl sulfate as an aggregating agent
 ○ 0 g / 100 ml; ○ 0.1 g / 100 ml; ● 0.25 g / 100 ml;
 ● 0.4 g / 100 ml

を求めプロットしたところ、SLS の場合には**Fig. 2**に示されているような関係が得られた。ただし、直線からのずれが比較的大きいのは、粒子の散布直後では系が安定していないためであり、特に濃度ゼロ場合の直線からのずれが大きいの、後に述べられているように、粒子間の凝集機構が他の場合と異なるためであると思われる。また、時間が経過するのに従い偏差が大きくなっていることがわかる。なお他の凝集剤を用いた場合にも、同様の結果を得ることができた。

これらの測定値を直線とみなし、その傾きより速度定数 k を求め、凝集剤濃度との関係を示したのが、**Figs. 3, 4** である。**Fig. 3** は SLS と SOS について

Fig. 3 Rate constant k as a function of the concentration of aggregating agents
 ● 1-Octanesulfonate, ○ Sodium lauryl sulfate

Fig. 4 Rate constant k as a function of the concentration of benzalkonium chloride as an aggregating agent

である。この図の右上には SLS の部分を拡大して示してあるが、いずれの場合にも濃度ゼロでは凝集速度は遅く、濃度が増加すると速度は一旦ゼロとなり、c. m. c. 付近では最大となり、さらに濃度が高くなると速度は小さくなり一定となっている。また最大の凝集速度は SOS よりも SLS の方が大きく、しかも低濃度に最大値のあることから、この凝集力は界面活性剤のミセル形成能に関係のあることがわかる。

Fig. 4 には塩化ベンザルコニウムを凝集剤として用いたときの結果を示したものである。この場合には c. m. c. より濃度が高くなったところで凝集が認められ、それ以上の濃度では次第に凝集速度が増大するが、SLS や SOS のようなシャープな変化は認められない。これは塩化ベンザルコニウムの純度が良くないためと思われる。

3.3 濡れ

Fig. 5 は種々の凝集剤濃度にたいする濡れの度合の測定結果を示したものである。これより最初は疎水性であったステアリルアルコールの表面が、界面活性剤

Fig. 5 Wettability of stearylalcohol
 ○ sodium 1-octanesulfonate; ○ sodium lauryl sulfate; ● benzalkonium chloride

Fig. 6 Explanation of flocculation behavior. (b)~(d), anionic surfactant; (e)~(f), cationic surfactant

により親水性に変化し、濡れが生じてくることがわかる。しかも濡れが最大に達するのは塩化ベンザルコニウムではc.m.c.付近であるに対して、SLSなどではc.m.c.よりもずっと低い濃度であることがわかる。

4. 考 察

以上の結果より、凝集剤濃度による凝集速度の変化は次のように説明することができる。濃度ゼロではFig. 6 (a)に示したように粒子表面が疎水性であるために、粒子同志が接近すると、粒子表面間に疎水性の結合力が働き、これが凝集作用を引き起こすものと考えられる。これに界面活性剤が加わると、濡れが最大に達する濃度付近ではFig. 6 (b)に示されているように、粒子表面が完全に親水化されるために凝集力が無くなり分散状態となる。さらに濃度が高くなりc.m.c.付近ではFig. 6 (c)に示されているように、界面活性剤分子が水面に密な状態で配向吸着され、それらのアルキル鎖同志の凝集力により粒子が凝集するものと思われる。このことは、SOSよりもアルキル鎖の長いSLSの方が大きな凝集速度を示すことから明らかである。濃度がc.m.c.以上になると凝集速度が低下し

たのち一定値を示すのは、Fig. 6 (d)に示されているように溶液中に形成されたミセルやヘミミセルがアルキル鎖同志の凝集を妨害しているためと思われる。

塩化ベンザルコニウムの凝集作用がc.m.c.以上においてみられ、しかもSLSなどのように顕著な変化が見られないのは、Fig. 6 (e)に示したように粒子表面が僅かに帯電しているために吸着状態がSLSなどと異なりc.m.c.付近で濡れが最大に達し、分散状態を示すと考えられる。

なお、凝集体の形態より濃度ゼロの場合にはかなり強い力で付着、凝集しているものと思われる。これは粒子同志が界面活性剤分子を介してではなく、ほとんど直接接触しているためである。また、水面上に散布された粒子が移動をする原因には、散布の際の衝撃力、水の熱運動や対流とか振動などが考えられるが、今のところ特定するに至っていない。これらのことに関する検討や究明は次報において行う予定である。

謝 辞

本実験の一部を担当された斎藤紀子、藤田奈美の諸氏に深謝する。

References

- 1) Smoluchowski, M. von : *Z. Physik. Chem.*, **92**, 129 (1918)
- 2) Müller, H. : *Kolloid-Z.*, **38**, 1 (1926); *Kolloidchem. Beihefte*, **26**, 257 (1928)
- 3) Westgren, A. : *Z. Phys. Chem.*, **92**, 750 (1917)
- 4) Kruyt, A. : *Rec. Trav. Chim.*, **39**, 656 (1920); **40**, 169 (1921)
- 5) Tuorila, P. : *Kolloidchem. Beihefte*, **22**, 191 (1926)
- 6) Weigner, G. and P. Toulira : *Kolloid-Z.*, **38**, 3 (1926)
- 7) Fuchs, N. : *Z. Physik.*, **89**, 736 (1934)
- 8) Buzagh, A. von : *Kolloid-Z.*, **47**, 370 (1929); **51**, 105, 230 (1930)
- 9) Otterwill, R. H. : *Diss. of Faraday Soc.*, **42**, 154 (1966)
- 10) Matthews, A. and C. T. Rhodes : *J. Pharm. Sci.*, **57**, 557 (1968)
- 11) Senna, T., et al. : Preprints of the 21th Symposium. on Powder, Tokyo (1988)
- 12) Vold, M. J. : *Colloid Sci.*, **18**, 684 (1963)
- 13) Kausch, H. H., et al. : *J. Colloid and Interface Sci.*, **37**, 603 (1971)
- 14) Medalia, A. I. : *J. Colloid and Interface Sci.*, **24**, 393 (1967)
- 15) Sutherland, D. N. : *J. Colloid and Interface Sci.*, **25**, 373 (1967)

- 16) Yoshizawa, A. : Preprints of the 5th Summer Symposium on the Fundamentals in Powder Technol., Soc. of Powder Technol., Japan((1969)
- 17) Goodarz-Nia, I. : *J. Colloid and Interface Sci.*, **32**, 29 (1975)
- 18) Meakin, P. : *J. Colloid and Interface Sci.*, **102**, 491 (1983), *Phys. Review*, **28**, 2985 (1984); *J. Chem. Phys.*, **80**, 2115 (1984)
- 19) Sunada, H., Y. Kawashima, A, Otsuka, et al. : *Chem. Pharm. Bull.*, **27**, 3061 (1979) ; **30**, 280 (1982) ; **39**, 4457 (1982) ; *Powder Technol.*, **38**, 211 (1984)
- 20) Sunada, H., A. Otsuka, Y. Kawashima and J. T. Carstensen : *Powder Technol.*, **38**, 211 (1984)
- 21) Bikerman, J. J. : *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **13**, 443 (1941)