CST法による親液性粉体の接触角の測定

松 本 幹 治^{*1} 田 畑 裕 二^{*2}
 洪 公 弘^{*3} 渡 辺 金 之 助^{*3}

The Measurement of the Wettability of Hydrophilic Powder by the CST Method

by

Kanji MATSUMOTO^{†1}, Yuji TABATA^{†2}
 Gonghong HONG^{†3} and Kinnosuke WATANABE^{†3}

The equipment for measuring the wettability (i.e. the contact angle) of hydrophilic powder was newly developed, based on the so-called CST (Capillary Suction Time) method. This equipment has a feature in which the wetting liquid spreads horizontally and radially into the powder bed having a disk shape 2mm thick. The contact angle is calculated from the time (CST) which it takes for the wetting liquid to move from the 1st sensor to the 2nd one. The wetting front was detected by either an electrical conductance method or a reflecting light method.

The availability of this equipment was confirmed by investigating the effect of the type of sensor, the distance between the two sensors, the porosity of the powder bed, and the temperature, etc. on the contact angle of untreated aluminum hydroxide powder or that treated with stearic acid.

Key Words : Wettability, Contact Angle, Hydrophilic Powder, Capillary Suction Time, Aluminum Hydroxide Powder

1. 緒 言

粉粒体の濡れ性は造粒、混練などの操作および薬剤や新素材の表面改質の評価などにおいて重要な物性で

ある。そのため従来から各種の測定法が開発されており、それらの測定法の原理や問題点については既に報告している¹⁾。親液性粉体の濡れ性の測定によく用いられる方法はWashburn法である。この方法は粉体層により形成された毛細管内に浸透する液が形成する気液界面(wetting front)の浸透距離を直接的にあるいは浸透液量から間接的に測定することにより毛細管圧力 P_c を求め、Eq.(1) から接触角 θ を求める方法である。

$$\cos \theta = \frac{P_c \cdot r_c}{2\sigma} \quad (1)$$

$$r_c = \frac{2\varepsilon}{(1-\varepsilon)S_o} \quad (2)$$

ここで r_c は毛細管半径、 σ は液体の表面張力、 ε は粉体層の空隙率および S_o は粉体の比表面積である。

Washburn 法を用いた測定装置がいろいろと工夫されており²⁻⁴⁾、いずれの装置においても円筒容器内に充てんされた試料粉体層内を垂直方向に液体を浸透させ

昭和63年3月3日受付

第3回製剤と粒子設計シンポジウムにて発表(1986年11月、兵庫)
 および第23回夏期シンポジウムにて発表(1987年7月、静岡)

*1 横浜国立大学工学部物質工学科

(〒240 横浜市保土ヶ谷区常盤台156)

TEL 045-335-1451 内線 2866

*2 法政大学工学部機械工学科(〒184 小金井市梶尾町3-7-2)

TEL 0423-81-5341 内線 227

*3 三協電業(株)(〒164 東京都中野区本町1-14-13 成子ビル)

TEL 03-372-8911

†1 Dept. of Material Science and Chemical Engineering,
 Yokohama National Univ., Hodogaya-ku, Yokohama
 240

†2 Dept. of Mechanical Engineering, Hosei Univ.,
 Koganei Tokyo 184

†3 Sankyo Dengyo Co., Ltd., 1-14-13 Honmachi,
 Nakano-ku, Tokyo 164

る方式が一般的である。しかしながら、この方式には以下のような問題点がある。

(1) 粉体の充てん層高が大きいと微粉体ではタッピング充てん法を用いても均一な充てんは困難である。

(2) 微粉体においては液体の浸透速度が粉体層を抜けるガス(空気)の透過速度よりも大きくなる場合がある。この場合浸透してくる液体により粉体層内に圧縮されたガスの背圧のため液体の浸透が阻害されることがある。

上記の問題点から生じる測定誤差は粉体層を薄く成形してガスを抜け易くし、水平方向に液体を浸透させれば軽減すると考えられる。そこでこの考え方に基いてCST(Capillary Suction Time)法による親液性粉体の接触角の測定装置を開発した。本報告では、試作した測定装置の測定原理と測定方法を述べ、接触角測定に及ぼす諸因子の影響を調べ、本測定装置の有効性を検討した。

2. 測定原理と装置

測定装置の概略図をFig. 1に示す。圧密荷重器により直径6.0cm、厚さ0.2cmの円板状に成形された粉体層の表面に底のない円筒形の液溜(内径 $r_0=0.5$ cm)を密着させ、その中に濡らす液体を一定量注入する。注入された液体は毛細管吸引作用により粉体層内をほぼ円形状に浸透する。その浸透液のwetting frontが第1センサー(中心からの距離 r_1)を通過してから、より外側にある第2センサー(中心からの距離 r_2)に達するまでの時間すなわちCSTを測定する。このCSTの値が注入した液体に対する試料粉体の濡れ性に対応するものとなる。

Fig. 1 Schematic diagram of measuring system of wettability for hydrophilic powder by CST method

1. Powder bed, 2. Upper cell, 3. Lower cell,
4. Liquid reservoir, 5. Liquid, 6. Electrodes,
7. Time counter, 8. Optical fibers,
9. Amplifier, 10. Recorder.

Fig. 2 Wet Tester with optical sensors

Wetting front の位置を検知する方法として電気伝導度法および反射光量法を用いたセンサーを使用している。電気伝導度法は水のような導電性液体に対して適用される。この検知法においては、同心円状に浸透している液体が中心から同距離にある1組(2本)の電極(第1センサー)に到達するとタイムカウンターが作動し始め、第2センサーの電極に到達すると計測が停止する。タイムカウンターに表示された時間がCSTになる。

反射光量法(Fig. 2 参照)は濡れた状態と濡れていない状態において反射光量に差の出る粉体と液体のあらゆる組み合わせの系に対して適用できる。Ga-P 発光ダイオードから出る570nmの波長の光が直径1mmの耐熱ガラス製オプティカルファイバーにより導かれ、粉体表面で反射した光が同じセンサーに組み込まれたもう一本のオプティカルファイバーに入り、増幅器により波長570nmの光の反射光量の変化が検知され、その変化が記録計にあるいはデジタル量として表示される。したがって、反射光量法では第1センサーと第2センサーにおいて現われる出力波形に変化の生じる時間の差がCSTになる。

3. 理論的解析⁵⁾

粉体層へ液体が浸透する場合の駆動圧力 P は毛細管吸引圧力を P_c 、外部圧力を P_F とすると

$$P = P_c + P_F \quad (3)$$

粉体層を液体が流れる場合、粉体層の毛細管内における微小半径差 dr の間の圧力損失 dP は、中心からの位置 r における浸透液の平均流速を v とするとPoiseuilleの式からEq.(4)で与えられる。

$$v = \frac{r_c^2}{8\mu k} \cdot \frac{dP}{dr} \quad (4)$$

ここで μ は液体の粘度、 k は管路の実効長さを表わすための係数。 $r=r_0$ における流速を v_0 とすると、任意の半径 r における流速 v は半径方向に一定の空隙率を

もつ粉体層では物質収支から Eq.(5)が成立する。

$$vr = v_0 r_0 \quad (5)$$

Eq.(4)とEq.(5)から Eq.(6)が得られる。

$$\frac{dP}{dr} = \frac{8\mu k}{r_c^2} \cdot \frac{v_0 r_0}{r} \quad (6)$$

液体が粉体層へ最初に浸透する位置 r_0 から wetting front の位置 r までの圧力損失すなわち P は Eq.(6)を積分して

$$P = \frac{8\mu k}{r_c^2} v r \ln\left(\frac{r}{r_0}\right) \quad (7)$$

となる。 $v = k dr/dt$ であるから、浸透時間 t と wetting front の位置の関係は Eq.(8)で表わせる。

$$\frac{dt}{dr} = \frac{8\mu k^2}{r_c^2 \cdot P} r \ln\left(\frac{r}{r_0}\right) \quad (8)$$

したがって、wetting front が第1センサーから第2センサーに達する時間すなわち CST は Eq.(8)を r_1 から r_2 まで積分すると得られる。

$$CST = \frac{4\mu K k^2}{r_c^2 \cdot P} \quad (9)$$

$$K = r_2^2 \ln\left(\frac{r_2}{r_0}\right) - r_1^2 \ln\left(\frac{r_1}{r_0}\right) - \frac{1}{2}(r_2^2 - r_1^2) \quad (10)$$

ここで Eq.(9)における未知数である k は Carino⁹⁾によれば $k \approx 2$ としている。また P に関しては、本測定装置では P_f は液溜内にある液体のヘッドによる圧力(200 Pa 以下)であるから P_c に比較して無視できる場合が多い。今、粉体層内の間隙が完全に液体により満たされ、 $P \approx P_c$ とすると親液性粉体の接触角は Eq.(1)と Eq.(9)から Eq.(11)で求められる。

$$\cos \theta = \frac{8\mu K}{\sigma \cdot r_c \cdot CST} \quad (11)$$

4. 試料粉体と使用液体

試作した測定装置の性能を検証するために用いた試料粉体は未処理あるいはステアリン酸で疎水化処理をした水酸化アルミニウム(日本軽金属(株)提供)である。疎水化処理は以下のようにして行なった。2 kg の未処理粉体と所定量のステアリン酸をヘンシェルミキサーに入れ、353 K に加温しながら一定時間攪拌した。Table 1 に試料粉体の粒度(カタログ値)、比表面積および疎水化処理の条件(ステアリン酸濃度と攪拌時間)を示す。比表面積は疎水性粉体の接触角測定装置 Wet Tester WTY 型(三協電業(株)製)により求めた値であり、Eq.(2)の毛細管半径はこの値を用いて求めた。

使用した液体は純水、四塩化炭素および DOP (ジオ

Table 1 Characterization of powder used in this experiment

Sample	Particle size [μm]	Specific surface area [$10^4 \text{cm}^2 \cdot \text{cm}^{-3}$]	Conc. of stearic acid [wt%]	Mixing time [min]
B103A	3~4	1.9~2.1	0.1	2
				10
				30
			0.25	5
			0.5	10
B103B	3~4	1.4~1.6	0	—
		1.3	0.05	30
		1.3	0.1	
		1.4	0.25	
		1.3~1.6	0.5	
B153	10~20	1.1~1.2	0	—
B303	20~35	0.66~0.73		

クチルフタレート) である。純水および四塩化炭素の粘度と表面張力は化学便覧を参照した。高温における DOP の粘度の値は、373 K と 423 K においてオストワルド粘度計で測定した粘度(それぞれ $6.81 \times 10^{-3} \text{Pa} \cdot \text{s}$ と $2.96 \times 10^{-3} \text{Pa} \cdot \text{s}$) から求めた $\mu = 5.45 \times 10^{-6} \exp(2660/T)$ の関係式から推算した。また高温における DOP の表面張力の値は DOP の臨界温度(1086 K)と常圧における沸点(634 K)を用いて化工便覧⁷⁾に示されている方法で求めた。この場合デュヌーイの表面張力計(古川製作所(株)製)で求めた 295 K における DOP の表面張力は $3.52 \times 10^2 \text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ であった。また DOP の分子構造による加算因数は 0.464 とした。373 K と 423 K における DOP の表面張力の推算値はそれぞれ $2.85 \times 10^2 \text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ と $2.45 \times 10^2 \text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ となった。なお高温における接触角の測定は測定セルを恒温槽に入れて行った(Fig.2 参照)。

5. 接触角の測定に及ぼす各因子の影響

5.1 センサーの種類

CST 測定に及ぼすセンサーの種類すなわち wetting front の検知方法の種類の影響を B 103 B の試料粉体と水に濡れると反射光量の変化に特徴のある磁性粉体を主とした複合粉体(物性は不明)を用いて調べた。

電気伝導度法では CST はタイムカウンターにより自動計測され表示される。反射光量法では、反射光量の変化が記録計に出力されるので、その出力波形の代表例を Fig.3 に示す。Fig.3 に示した Type A の波形は B 103 B 試料粉体を純水、四塩化炭素および DOP で濡らした場合に得られ、Type B の波形は複合粉体

Fig. 3 Typical patterns of output obtained in optical sensors

を純水で濡らした場合に得られた。

Table 2に第1センサーと第2センサーの位置を変化させてB 103 B試料粉体を純水で濡らした場合に、各検知方法で得られたCSTの値を示す。反射光量法におけるCSTは**Fig. 3**のType Aの波形に示した t_a 、すなわち二つの光学センサーにおいて反射光量が減少し始める点aの時間差である。複合材料において電極とオプティカルファイバーを同時に測定セルに取り付けて同一条件で3回測定した結果を**Table 3**に示す。この場合のCSTはType Bの波形から t_a と t_b が考えられる。Type Bの波形において、粉体がa点で濡れ始めると反射光量が増加し、ある程度濡れるとType Aと同様にb点から反射光量が減少することを示している。

以上の**Table 2**と**Table 3**の結果から電気伝導度法で得られるCSTの値は反射光量法で得られる t_a の値とよく一致しており、いずれの検知法においても粉体が濡れ始める時の時間差を測定していることがわかる。またType AとBの波形において第2センサーのa点以降の反射光量の変化速度すなわち液体の移動速度 v_2 が第1センサーにおける移動速度 v_1 よりも小さいのはEq.(5)の関係式、すなわち $v_2 = (r_1/r_2)v_1 < v_1$ 、から説明できる。

Table 2 Dependence of CST on position of sensors

No	r_1 [cm]	r_2 [cm]	K [cm ²]	CST [s]		θ [deg.]
				Electrical sensor	Optical sensor	
1	1.6	2.5	5.2	186	184	72.5
2	1.6	2.1	2.4	95.5	93	73.0
3	2.1	2.5	2.8	97	92	72.1

Sample : B103B (conc. of S.A. = 0 wt%, $\epsilon = 0.43$)

Liquid : Pure water (at 293K)

Table 3 Dependence of CST on type of sensors

No	Electrical sensor	Optical sensor	
	t_a [s]	t_a [s]	t_b [s]
1	729	732	888
2	744	732	810
3	786	786	858

Sample : Powder containing magnetic material

Liquid : Pure water (at 293 K)

5.2 測定間距離(センサーの位置)

試料粉体の接触角測定に及ぼすセンサーの位置すなわちEq.(11)における K の影響を調べた。**Table 2**に示された各 K と反射光量法で求めたCSTの値を用いてEq.(11)から求めた接触角の値を**Table 2**の右端に示した。この結果から同一成形条件では接触角測定に及ぼす測定間距離の影響は少なく、Eq.(11)の有効性が確認された。

5.3 粉体層の空隙率

ステアリン酸処理をしたB 103 A 試料粉体をDOPで濡らした場合(反射光量法)と未処理のB 103 B 試料粉体を純水で濡らした場合(電気伝導度法)における接触角と空隙率の関係を**Fig. 4**に示した。**Fig. 4**から本実験範囲内においてB 103 B 試料粉体の接触角は空隙率にかかわらずば一定の値となっているが、B 103 A 試料粉体の接触角は空隙率の増加につれて、わずかではあるが接触角が増大していることがわかる。

粉体の種類により接触角の空隙率依存性が生じる理由は、装置特性によるのかあるいは濡れ性の相違によるのかは現状では不明であり今後の課題である。したがって、表面改質などによる粉体の濡れ性の評価や品質管理を行う場合には同一成形条件で比較を行う必要がある。

Fig. 4 Dependence of contact angle on porosity of powder bed

5.4 測定温度

常温におけるDOPの粘度は純水や四塩化炭素に比較して大きく、測定時間を短縮するために温度を上げて粘度を低下させる必要がある。**Fig. 5**にステアリン酸処理条件の異なる4種類のB103A試料粉体の接触角と測定温度の関係を示す。また**Fig. 5**に各温度における0.1wt%のステアリン酸濃度で30分間攪拌処理したB103A試料粉体のCSTも同時に示した。

Fig. 5からCSTの値は測定温度の増加につれてDOPの粘度の低下により減少しているが、同一処理条件における試料粉体の接触角は多少のばらつきはあるが測定温度によらずほぼ一定となっていることがわかる。この結果から本測定装置は高温における粉体の接触角測定にも適用できることがわかった。なお、このような接触角と測定温度の関係が他の粉体と液体の組み合わせの系についても適用できるかどうかは不明である。

5.5 使用液体とステアリン酸濃度

粉体として未処理およびステアリン酸処理をしたB103B試料粉体を用い、液体としてDOPおよび四塩化炭素を用いて、接触角測定に及ぼす使用液体とステアリン酸濃度の影響を調べた。**Fig. 6**にこの結果を示す。**Fig. 6**からB103B試料粉体の接触角は液体の種類とステアリン酸濃度に対応して変化しており、両液体ともステアリン酸濃度の増大につれて接触角が増加していることがわかる。

ところで、DOPによる測定においてステアリン酸濃度が0.75wt%以上になると粉体が詰まり易くなる。DOPで濡れると試料粉体が溶解したような状態となり0.5wt%以下の濃度の場合とはかなり異なった状態となった。この状態における接触角は $\epsilon = 0.33$ におい

Fig. 6 Relationship between concentration of stearic acid and contact angle

Table 4 Effect of particle size on contact angle

Liquid	Sample	Porosity [-]	CST [s]	Contact angle [deg.]
Pure water (293K)	B103B	0.43	95.5	75.2
			109.0	75.4
	B153	0.40	88.0	75.5
	B303		69.5	77.0
DOP (423K)	B103B	0.43	588	67.4
			696	69.5
	B153	0.40	534	68.8
	B303		366	68.0

て0.75 wt%の濃度では $\theta = 70^\circ$ 、1.0 wt%では $\theta = 68^\circ$ となり**Fig. 6**における結果と傾向が一致しなかった。このような結果が生じる原因の解明は、接触角測定における空隙率をいくりにするかという問題を含め今後の課題である。

5.6 粒 径

接触角測定に及ぼす粒径の影響を調べるために、同一空隙率に成形した3種類の粒径の異なる未処理試料粉体を用い、それらの接触角の比較を2種類の液体を用いて行なった。その結果を**Table 4**に示した。**Table 4**から同じ素材の試料粉体では使用する液体が同じであれば粒径にかかわらずほぼ同じ接触角になっていることがわかる。

6. 結 言

CSTと呼ぶ方法に基づいて、親液性粉体の接触角を測定する装置を開発した。親液性粉体として未処理およびステアリン酸処理をした水酸化アルミニウム粉体を用い、いろいろな測定条件で接触角を測定することにより試作した測定装置の有効性を確かめた。なお

Fig. 5 Relationship between temperature and CST or contact angle

本装置における接触角の測定精度は測定値 $\pm 1^\circ$ である。 た日本軽金属(株)に対し、厚く感謝の意を表します。

〔謝 辞〕

本研究を行うに当たり各種の試料粉体の提供を受け

Nomenclature

k : tortuosity factor in powder bed	[-]	t : time	[s]
K : value defined by Eq.(10)	[m ²]	v : velocity of liquid or wetting front	[m·s ⁻¹]
P : pressure defined by Eq.(3)	[Pa]	ϵ : porosity of powder bed	[-]
P_c : capillary pressure of powder bed	[Pa]	μ : viscosity of liquid	[Pa·s]
P_F : external pressure	[Pa]	θ : contact angle of powder	[deg.]
r : distance from the center of powder bed	[m]	σ : surface tension of liquid	[N·m ⁻¹]
r_c : capillary radius	[m]	<Subscripts>	
r_0 : inner radius of liquid reservoir	[m]	1 : at first sensor	
S_0 : specific surface area of powder	[m ² ·m ⁻³]	2 : at second sensor	

References

- 1) Matsumoto, K., S. Omenyi and C. E. Capes : *J. Soc. Powder Technol., Japan*, **20**, 15 (1983)
- 2) Heertjes, P. M. and N. W. F. Kossen : *Powder Technology*, **1**, 33 (1967)
- 3) Morishima, M., K. Maehara and Y. Nomura : Preprint of Autumnal Meeting held by J. Soc. Powder Technol., Japan. p.40, Tokyo (1983)
- 4) Koishi, M., N. Kaya and H. Kitai : *J. Soc. Powder Technol.*, **24**, 604 (1987)
- 5) Ueda, K., H. Motone and N. Yoshioka : *J. Soc. Powder Technol.*, **18**, 287 (1981)
- 6) Carino, L : *Colloid and Polymer Sci.*, **254**, 108 (1976)
- 7) Soc. Chem. Eng.(ed.) : "Kagaku Kogaku Binran , 4th ed.", p. 42, Maruzen (1978)