粒子設計のための技術と評価

—濡れと分散—

Technology and Evaluation Methods for the Particulate Design —Wetting and Dispersion—

小 石 真 純*
Masumi KOISHI†

Key Words : Particulate Design, Wetting, Dispersion, Composite, Encapsulation

1. はじめに

最近の粉粒体工学の研究分野では、界面現象に関する関心が高まっている。混合・粉碎・分級・造粒のいずれの単位操作をとってみても、界面に関する情報はきわめて大切である。特に、ミクロンあるいはサブミクロン領域の粉碎では、どうしてもそのことに注目しなくてはならない。したがって、精密な粒子設計における界面化学の導入が大切であろう。

ここでは、粒子設計のための技術と評価のなかで、主として“濡れと分散”を中心にまとめてみることにする。

2. 粒子設計における分散の有効利用

メカノケミカル効果の有効利用には、粉碎助剤の利用と過粉碎粉の有効利用がある。

粉碎助剤のなかで固体助剤は、主として融点の低い

もの、超微粒子粉などが用いられているが、これらはいずれも大きい粒子の表面で分散し、同粒子間の付着を防止していると考えてよい。コロイド状シリカ、カーボンブラック、ステアリン酸カルシウム、アミンアセテートなどその機能を十分に果している。

助剤が固体表面に付着・吸着することによって、固体の表面エネルギーが減少する。結果として粉碎所要エネルギーが減少すると考えられている。

しかし、単純にそのような解釈でよいだろうか。いま扱っている系は、少なくとも2成分系である。しかも助剤は十二分に粒子径が小さい。したがって、そのかさ密度値も大きく、また空隙率も大きいので、それが完全に分散されたときには大きな威力を発揮するであろう。

ここで、Ordered mixture の概念の導入ができ、そのような条件下で分散を考えていくことが大切である。

つぎに、過粉碎粉の場合、負の効果もあるが、生成微粉によるクッシュニング現象は有効に活用できるだろう。

すなわち、同種類の粉体(2成分系)としてあらためて扱うことが望ましい。大粒子/小粒子系であるから、表面改質の技法の一つと考えることができる。

いま仮に10 μ m径の粒子を用いたとすると、1 μ m程度あるいはそれ以下の径の粒子が生成し、それが大粒子の表面に付着する重力をほとんど無視できる微粒子は容易に付着・固定化できる。このさい、操作の途中に粉碎助剤を加えるのも、一つの方法であろう。

元来、分散とは液中分散、気中分散を主として取り

昭和63年3月3日受付

* 東京理科大学基礎工学部

(〒049-35 北海道山越郡長万部町富野 102-1)

TEL 01377-2-5111

† Faculty of Industrial Science and Technology, Science University of Tokyo, 102-1, Tomino, Oshamanbe-cho, Yamakoshi-gun, Hokkaido 049-35

〈著 者 紹 介〉

昭和32年東京理科大学理学部卒、東京理科大学薬学部教授を経て、昭和62年から同大学基礎工学部教授、教養部長、理学博士。専門：界面化学、粉体の表面改質に関する粒子設計の研究。現在、微粒子の複合表面改質とその高機能性付与に関する素材開発の基礎研究を行なっている。

図1 乾式における微粒子複合処理過程モデル

扱うこととされているが、必ずしもその条件に限定すべきではない。固中分散という扱いがあってもよいのである。

いま、臨界粒子径(100 μm 径程度以下の大きさの粉体は、その体積に比して表面積が大きい。粉体物性が大きく変化する粒子径の意味)を配慮し、その大きさ以下の粉体を中心に分散を扱ってみる。

2.1 乾式における粒子複合処理

1975年に、Hersey は粉体の混合状態に注目し、2種の粉体の相互作用の概念を導入した。Hersey の発表した Ordered mixture は、異種の粉体間に付着の相互作用のある状態で、従来の統計的にランダムな粉体の混合状態より、さらに均一性に優れた混合物の得られる可能性を示した。その後、Ordered mixture は、Egermann, Staniforth, Thiel, Nyström らによって研究されている。

また、著者らも Ordered mixture を粉体の表面改質技法の一つとして応用する研究を進めている。

これまでに用いられた用語を整理すると、Random mixing, Partially ordered random mixing, Ordered mixing, Non-interactive mixing, Interactive mixing, Pseudorandom, Perfect ordered, Ordered mixture などが知られている。

これらの考え方をさらに展開してみると、図1のように Ordered mixture だけでなく、Composite particles も調製できる。条件によっては、Capsule particles も可能である。核となる粒子をマイクロスポンジにしてもさらに興味ある複合粒子を得ることが

できる。

図2はマイクロスポンジの三つの可能性を示してある。

これらは単に配合比を変えることによってできる簡単な方法で、その利用用途は幅広い。

カプセルとしては、全く新しい多数のナノカプセルを含む微小球ができる。さらに、表面改質を配慮した含ナノカプセル微小球も可能である。部分的あるいは全面的な表面改質のできる点、活用面も幅広い。マイクロスポンジとしては、シリコン、ナイロン6、セルロース多孔球など使うことができ、それぞれ特徴のある膜になる。

ここで、マイクロスポンジの使い方の幅を広げると、図3のようになる。いろいろの組み合わせが考

図2 マイクロスポンジを用いた複合処理過程モデル

図3 マイクロスポンジを用いた各種の処理過程モデル

えられるので、工業利用面での工夫に期待したい。

さて、マイクロスポンジは容易に調製できる。図4にその例を示した。250 μm 径のポリエチレン球と5 μm 径のナイロン12球を混合(a)し、それを高速気流中衝撃カプセル化法¹⁾で処理(b)すると、マイクロスポンジ類似の表面になる。ナイロン12は20wt%，処理は15,000rpm，5分である。Ordered mixture から Composite microsphere へとなる。材料の選択によって各種のスポンジができる。(c)はアキノウナギツカミの花粉，(d)はシリコーン樹脂スポンジである。

湿式処理で調製されている。

いずれにしても、ある程度の表面構造をつくることが可能とってよいだろう。

2.2 粒子設計における分散の評価

分散は1次粒子で考えるべきものといわれているが、粉体すべてがそのような状態にあるとは限らない。いま顔料(有機・無機の区別はしない)を例にとると、図5のようにナノメーターオーダーで凝集体を見ることができる。針状、粒状結晶などその形がはっきりとわかる。これらはいずれも液中分散して用いられ

図4 いろいろなマイクロスポンジ

図5 顔料の凝集体モデル

る市販の有色顔料である。もちろん、粉碎されて粒度の整えられたものである。これらの凝集体をバラバラにするのは容易ではなかろう。液中に分散し、湿式ボールミル処理、湿式サンドミル処理なども考えられるが、乾式では図1に示した方式が活用できる。このさいには、最終目的に適した素材を利用し、複合化の手順を用いていく。

実際の例としては、磁性粉/樹脂粉の系での適用がある。また、顔料/ポリスチレンの系でも活用されている。

分散は、一般に分散性、分散度、分散安定性の面より評価できるが、このいずれもこれまでに述べた方法で複合化された粒子については、若干その扱いに差異を感じる。また、濡れ(以下ぬれと記す)現象も複合によって大きく変化する。

以上、粒子設計を中心に分散を考えてみたが、これらの発想を有効利用していくことが大切であろう。

3. 粒子設計における分散とぬれ現象

粉体のぬれ性を測定する方法には、接触角、付着力、湿潤熱などがある。順に説明すると、(1)成形した粉体上の接触角測定、付着力の測定結果を液体表面張力で除す方法、(2)浸透速度法、圧力変位法；接触角を測定し、 $\cos \theta$ にして液体の表面張力をかける、(3)熱量計による測定などである。いずれの方法でもよいが、目的によって使われることが望ましい。

一般にぬれには三つの型がある。拡張ぬれ、浸漬ぬれ、付着ぬれである。付着仕事 $W_a = r_i (\cos \theta + 1)$ 、浸漬仕事 $W_i = r_i \cos \theta$ 、拡張仕事 $W_s = r_i (\cos \theta - 1)$ の形であらわされる。

ぬれについて、とくに固体表面の不均一性が関与する。Wenzel によると粗面では Young 式が成立せず、 $r(r_s - r_i) = r_i \cos \theta'$ が用いられるという。ここで、 θ' は粗面に対する見掛けの接触角、 r は粗度因子である。

ここで、 $r_s = r_i + r_i \cos \theta$ の式と組み合わせると、 $r \cos \theta = \cos \theta'$ となり、また $r > 1$ であるから、 $\theta < 90^\circ$ なら $\theta > \theta'$ 、 $\theta = 90^\circ$ なら $\theta = \theta'$ 、 $\theta > 90^\circ$ なら $\theta < \theta'$ となる。

したがって、真の接触角が 90° より小さければ、面の粗度を増すほど見掛けの接触角は減る。また、真の接触角が 90° より大ならこの逆となる。

以上のように表面の粗度とぬれは相関があるので、複合粉体のぬれを考えるとときには、十分な配慮が望ましい。

3.1 ぬれの測定の具体例

つぎに具体的な測定方法を説明する²⁾。

付着仕事 $W_a = r_i (\cos \theta + 1)$ のなかで、 $r_i \cos \theta$ は付着張力と呼ばれるが、これを実際に測定するにはぬれ測定装置の応力センサーの下部に懸垂された試料(板状)が、一定の深さで浸漬し平衡状態にある場合を考

えると、このとき固体に加わる力によって液体は固体表面に沿って引上げられ、または引下げられてメニスカスを形成する。この作用力は、 $F = \gamma_l \cos \theta \cdot l - v \cdot \rho \cdot g$ であるから、したがってこれより付着張力 $\gamma_l \cos \theta = (F + v \cdot \rho \cdot g) / l$ を求めることができる。ここで、 l : 固体-液体の接触長、 v : 浸漬部分の体積 ρ : 液体の密度、 g : 重力の加速度、 F : 作用力である。

固体に加わる力は、高い応答の電子天秤によって計測する。また固体が液体内に浸漬しぬれが進行する過程は図6に示すようになる。すなわち、浸漬とともに増大する浮力によって作用力はいったんマイナスになる。このときのメニスカスは、 $90^\circ < \theta < 180^\circ$ の間にある。次に第1段階ではぬれの始まりとともに作用力はプラスの方向に転じ、メニスカスは 90° となって作用力はゼロになる。第2段階ではぬれがさらに進行してある飽和値に達するまでの過程を示しており、メニスカスは 90° より 0° に漸近する。第3段階では固体の引き上げが行われ、作用力も最初の平衡状態にもどる。

この曲線は液体の流動性や固液間の反応などの影響を含んでいるが、大略のぬれ時間変化としてとらえることができ、各種材料の表面性状の評価に役立つ。

粉体、多孔体、繊維などの不定形の素材についても、同じ測定装置を使用して測定を行ない定量化できる。

図7はぬれ測定装置のブロックダイアグラムである。

つぎに、比較的簡便な粉粒体のぬれ特性測定器を紹介する³⁾。

図8は、(定流量法+空気透過法)を利用した疎液性用のぬれ測定器と毛管吸引時間法利用の親液性用のぬれ測定器の原理図である。図9に疎液性ぬれ測定器の写真を示す。疎液性用の測定手順を説明しよう。測定セル中の粉粒体は圧密され、所定の空隙率に粉粒体層が形成される。最初エアープンプを使用し、空気透過

図7 ぬれ測定装置ブロックダイアグラム

(1)

(2)

図8 疎液性(1)と親液性(2)ぬれ特性の測定原理図

図6 ぬれの過程

図9 疎液性ぬれ特性測定器

法による粉粒体層の比表面積 S_v を測定する。そのときの空気流量 Q と圧力損失 ΔP は流量計、圧力変換器および記録計による。つぎに液体ポンプにより液を注入する。液が粉粒体層下面に到達しても粉粒体層は疎液性であるため、液は浸透しない。そこで液の圧力はしだいに上昇する。この経過は圧力変換器を介して記録計に記録される。すなわち、液の圧力 P はボイルの法則により上昇する。ある圧力(負の毛管圧力) P_c に到達すると、液が粉粒体層に浸透を始める。その後の圧力 P の上昇は P_c を変曲点として、ボイルの法則から外れる。これらの測定値を用いて接触角 θ を計算する。ここでは計算方法を省略した。

3.2 複合微粉体のぬれ現象

粉体層に浸透する液体の重量をコンピュータに通信できる電子天秤を用いて秤量し、これにより浸透速度を測定し、コンピュータにより解析する装置の概略を図 10 に示す⁴⁾。親液・疎液のいずれにも使用できる利点がある。

いま、ナイロン 12 球 (5 μ m) のような疎水性粉体を用い、その表面に二酸化チタン (0.3 μ m) を、乾式混合で付着させたとする。図 11(a), (b) に示したように、水に対する接触角値と浸透速度は変化するであろう。このように変化する理由は、二酸化チタンが親水性であることによる。

なお、二酸化チタン 33.3 wt % のとき、ナイロン 12 球の表面は完全被覆される。いずれも Ordered mixture であるが、二酸化チタンが水に対して接触角値が 90° より小さいことより、表面粗度の程度も関係しているのであろう。図 11(b) の急激なぬれ性の向上は上記のことに関係しているといっても過言ではない。

つぎに、Ordered mixture をさらに高速気流中衝撃法で処理⁵⁾ すると、図 12(a), (b) のようになる。図 12(a) の⑥と④は、二酸化チタン 33.3 wt % のときの、

図 10 浸透速度測定装置

図 11(a) 粉体の表面改質(乾式単純混合法を利用)

図 11(b) 粉体の表面改質とぬれ特性

図 12(a) 粉体の表面改質(高速気流中衝撃法を利用)

図 12(b) 粉体の表面改質とぬれ特性

Ordered mixture と Composite である。二酸化チタンが十分に単粒子層に固定されると、凝集体で付着しているものと比べて比較的疎水性であることがわかる。

図 14 粉体のカプセル化(高速気流中衝撃法の利用)

このように、粉体の性質は条件によって大きく変化する
るので、ぬれ現象の単純な評価には十分な注意が大切
である。図 13 は図 12 (b)と同じ粉体を用い錠剤成形

図 13 改質粉体の錠剤上の液滴の経時変化

のあと、水滴を置きその錠剤中への浸透速度を調べた
ものである。前述のことが十分に確められる。

なお、二酸化チタンの代わりに、ポリメチルメタク
リレートを用いると、処理によって PMMA 粒子が軟
化・溶融のあと、造膜する。図 14 はその例である。
このような造膜がなされると、複合粉体の性質はきわ
めて大きく変化することになる。

あ と が き

粒子設計を実際に行なって複合粉体ができるとき、
その分散とぬれの評価はきわめて大切である。単なる
混合物でないものができてくると、従来よりの考え方
を変更しなければならない。この点に関し、一助とな
れば幸いである。

参 考 文 献

- 1) 小石真純編著：微粒子設計，p. 235，工業調査会(1987)
- 2) 佐々木信博：材料技術，**5**，298 (1987)
- 3) 渡辺金之助：材料技術，**5**，264 (1987)；松本幹治，佐藤宗武，長谷川路子，洪 公弘，渡辺金之助：第3回製剤と粒子設計シンポジウム講演要旨集，p. 4 (1986)
- 4) 本田宏隆，谷口義章，石坂隆史，横山豊和，彼谷憲美，横山藤平，松野昂士，小石真純：材料技術，**3**，489 (1985)；小石真純，彼谷憲美，横山豊和，北井宏美：粉碎[3]，11 (1987)；小石真純，彼谷憲美，北井宏美：粉体工学会誌，**24**，604 (1987)
- 5) 本田宏隆，小野憲次，石坂隆史，松野昂士，片野俊雄，小石真純：粉体工学会誌 **24**，593 (1987)