高速気流中衝撃法における粉体物性の効果

本田 宏隆*, 松野 昂士**, 小石 眞純*

The Effect of Powder Properties on the Dry Impact Blending Preparation Method

by

Hiroataka HONDA,[†] Takashi MATSUNO^{††} and Masumi KOISHI[†]

This study deals with a surface modification method in a dry powder / powder handling system. The method is a dry impact blending method which is capable of changing an interactive mixture to composite or encapsulated particles. The effect of powder properties in this method was observed in terms of SEM observations.

Nylon12(5.0 μ m, positive charge) and polyethylene(5.0 μ m, negative charge) were used as core materials. Polymethylmethacrylate particles(0.4 μ m) having a positive or negative charge as wall materials were used for each core material for studies on the effect of electrostatic conditions in dry impact blending preparation.

No remarkable differences in the preparation of encapsulated particles were found between the combination of identical charged powders and the combination of opposite charged powders. Namely, surface appearances of the encapsulated particles were the same as those in SEM observations. In another experiments, silica particles (0.6 μ m) as the wall material and polyethylene(2-10 μ m) as the core material were used for studies of adhesion mechanism in the preparation.

Silica particles were homogeneously embedded into polyethylene core surfaces because of the mechanochemical effect by hard impact force. Finally, the silica mono-particle layer coated powders were prepared by embedding adhesion mechanism.

It was concluded from these results that one of the important factors for creating surface modification particles is the strength of the impact force in producing mechanochemical effects.

Key Words : Ordered Mixture, Interactive Mixture, Surface Modification, Encapsulation, Mono-particle Layer

1. 緒 言

高速気流中衝撃法は、2種粉体の混合状態の1つである ordered mixture (または interactive mixture) を利用した粉体の表面改質法である。Ordered mix-

tureとは、粒子径の異なる粉体を混合したとき、粗大粒子表面上に微粒子が付着した混合状態である。この状態は分離や偏析が生じにくく均一性に優れているため、1975年 Hersey によって random mixture に対して、ordered mixture と命名された¹⁾。しかし、粒子間相互作用の有無と混合の均一性には必ずしも関係がないことが明らかとなり、interactive mixture の用語が用いられることが多い^{2,3)}。

著者らは、この粉体間に付着現象のある混合物を、単に均一な混合状態としてだけでなく、乾式での粗大粒子表面の微粒子による改質という立場よりとらえ、これに関する研究を進めてきた。その結果、従来の混合操作のみでは得られない、表面改質粉体を調製する

平成元年3月3日受付

第26回粉体に関する討論会(1988年10月、金沢)にて発表

* 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

** 北里大学医学部(〒228 相模原市北里1-15-1)

† Faculty of Industrial Science and Technology, Science Univ. of Tokyo, Tomino, Oshamanbe-cho, Yamakoshi-gun, Hokkaido 049-35

†† School of Medicine, Kitasato Univ., Kitasato, Sagami-hara-shi 228

方法を見いだすことができ得た。その方法が高速気流中衝撃法である⁴⁾。

すでに、著者らは本誌において、Herseyの研究にはじまり、多くの研究者が考えた“相互作用のある粉体/粉体系の研究”上での、高速気流中衝撃法の位置づけ、および改質状態として単粒子層コーティング粒子(composite particle)や単粒子膜カプセル粒子(encapsulated particle)が可能であることを報告した^{5,6)}。

そこで、本報では高速気流中衝撃法におよぼす粉体の帯電の影響と衝撃による付着の機構について報告する。

2. 実験

2.1 試料

被改質用粉体には、ナイロン12(SP-500, 東レ(株)) 平均粒子径 $5.0\mu\text{m}$ 、ガラス転移点 97°C 、融点 167°C 、比重 1.02) とポリエチレン(LE-1080, 製鉄化学工業(株))、平均粒子径 $5.0\mu\text{m}$ 、融点 107°C 、比重 0.98) を用いた。なお、ナイロン12は帯電序列の正側に、ポリエチレンは負側に位置する。

改質用粉体としては、正帯電のポリメチルメタクリレート(MP-2701, 綜研化学(株))、平均粒子径 $0.4\mu\text{m}$ 、ガラス転移点 130°C 、融点 340°C 、比重 1.02、以下 PMMA(+)と略す)と負帯電のポリメチルメタクリレート(MP-1000, 綜研化学(株))、平均粒子径 $0.4\mu\text{m}$ 、ガラス転移点 130°C 、融点 340°C 、比重 1.02、以下 PMMA(-)と略す)、さらに球形シリカ(三菱化成(株))、平均粒子径 $0.6\mu\text{m}$ を用いた。

2.2 表面改質粉体の調製

表面改質粉体の調製は、自動乳鉢(Yamato-Nitto LABO-MILL UT-21, ヤマト科学(株))とナラハイブリダイゼーションシステム(NHS-O, (株)奈良機械製作所)を用いて行った。

前者の処理法が粉体/粉体系混合法(powder / powder system blending method)であり、後者が高速気流中衝撃法(dry impact blending preparation method)に相当する。

粉体/粉体系混合法では、まず被改質用粉体 20.0g と改質用粉体 10.0g を計量する。次に、総量 30.0g の試料をあらかじめ乳鉢中でゴム製はけを用いて簡単に混合し、そのあと自動乳鉢で60分間、室温で混合した。

高速気流中衝撃法は、ナラハイブリダイゼーションシステムの構成装置であるハイブリダイザーを用いて行った。この装置の概要図をFig. 1に示す。(1)投入口から供給された試料は、10,000 から 16,000 rpm で回転する衝撃羽根によって、衝撃力を受ける。さらに、

Fig. 1 Schematic diagram of machine for dry impact blending preparation method

(2)羽根の回転による気流により、試料粉体は装置中央から遠心方向に分散される。周囲に拡散された粉体は、循環パイプを通して再び装置中央に戻される。これによって、試料は短時間に大きな衝撃力を繰り返し受けることになる。

本実験では、粉体/粉体系混合法で調製した試料粉体 15.0g をハイブリダイザーに投入し、衝撃羽根の回転数を 16,000 rpm に設定し、2 から 10 分間処理した。

2.3 表面改質状態の評価

調製された表面改質粉体は、イオンスパッタリング装置(JFC-1100, JEOL)を用いて、金コーティングを施した後走査型電子顕微鏡(JSM-T220, JEOL)でその細部を観察し、あわせて写真撮影を行った。

3. 結果および考察

3.1 粉体の荷電の影響

Figs. 2 ~ 5 に、PMMA(+)およびPMMA(-)とナイロン12およびポリエチレンの“粉体/粉体系混合法”および“高速気流中衝撃法”による表面改質粉体の表面状態を示す。帯電序列からナイロン12は正に帯電しやすく、ポリエチレンは負に帯電しやすい。すなわち、PMMA(+)/ナイロン12とPMMA(-)/ポリエチレンの混合系は、同一の帯電特性を有した粉体同士の組み合わせになり、PMMA(+)/ポリエチレンとPMMA(-)/ナイロン12は異符号の帯電特性を有した粉体の組み合わせになる。

まず粉体/粉体系混合法では、異符号の組み合わせによって、粉体間に相互作用のある ordered mixture が得られることが分かる。すなわち、表面改質粉体と見なせる ordered mixture の調製には、静電気が大きく関与している。ところで、これまでの著者らの研究から、粉体/粉体系混合法では、(1)帯電序列の

Fig. 2 PMMA(+)-modified nylon 12 particles
(a):blending by automatic ceramic mortar,
(b) and (c):impacted pressing and embed-
ding by impact type hybridization machine

位置が離れ、(2)異種粒子の粒子径比が1/10以下で、(3)芯となる粉体の粒子径が100μm以下の粉体の組み合わせのとき、表面改質粉体と見なせる ordered mixtureが調製できることが明らかになっている⁷⁾。

次に、高速気流中衝撃法では、**Figs. 2 ~ 5** から同符号の荷電を持つ粉体の組み合わせでも、表面改質粉体が調製されていることがわかる。この単粒子膜を形成させるための処理時間は、異符号帯電の粉体の組み合わせで5分、同符号帯電では10分で十分である。したがって、ordered mixtureの形成に大きな影響を与えた静電気力は、高速気流中衝撃法では全く無視はできないが、それほど大きな影響を与えていないことがわかる。このことは以下のように考えるとよい。

すなわち、粉体/粉体系混合では、静電気力による粒子間付着が支配的であったため、重力と静電気力のバランスから粒子径に関する条件が必要となったと言える。すなわち、芯となる粉体は臨界粒子径以下であることと、付着する被改質粒子の安定のため、およそ芯粉体に対して1/10以下の粒子径であることの

Fig. 3 PMMA(-)-modified nylon 12 particles
(a):blending by automatic ceramic mortar,
(b) and (c):impacted pressing and embed-
ding by impact type hybridization machine

2つが必要となった。さらに、単なる ordered mixture (interactive mixture) と表面改質と見なせる ordered mixtureの違いは、芯粒子表面上での壁粒子の付着の安定性にある。すなわち、乾式混合において、芯粒子の粒子径が100μm以上でも2種粉体間に付着のある混合状態は得られるが、壁粒子の固定化に問題があり、容易に芯粒子表面から剝離する。

他方、静電気力と重力のバランスによる付着でない高速気流中衝撃法では、芯粒子の大きさと用いた2種粒子の粒子径比は、表面改質できる粉体の必要条件とはならない。すなわち、高速気流中衝撃法では、粒子径や粒子径比によらず、うまく衝撃力を2種混合粉体に与えることができれば、表面改質が可能になると考えられる。言い換えれば、いかに粉体を分散させ、高速気流に乗せ、最適の衝撃を与えるかによっている。なお、高速気流中衝撃の前処理としての粉体/粉体系混合は、これら粉体の分散と最適衝撃を与えるためにも必要である。同符号帯電の粉体の組み合わせによる粉体/粉体系混合では、表面改質と見なせる混合状態

Fig.4 PMMA(+)-modified polyethylene particles
(a): blending by automatic ceramic mortar,
(b) and (c): impacted pressing and embed-
ding by impact type hybridization machine

は得られないが、混合操作によって粉体系全体としての均質さは増している。いま、前処理なしに高速気流中で処理しても、装置内で次節に述べる「粉体の付着機構」が直ちに働かなければ、表面改質は可能であると考えられる。すなわち、帯電荷によらない付着が強制的に壁粒子と芯粒子間、あるいは壁粒子間、芯粒子間でも生じるとすれば、芯粒子と壁粒子の不均質な混合系では、高速気流中衝撃法によっても均質なカプセル化粉体を得ることは難しくなる。ただし、改質操作的に考えて分散性のよい粉体は、装置内に投入されたと同時に、混合と同じ効果としての「高速気流に粉体の分散した状態」が得られるので、前処理を省いても表面改質粉体は得られる。また、装置内の衝撃羽根の回転数を徐々に増していくといった操作によっても、上記のことと同様の効果が期待できる。現段階の研究からは、予備混合によって均質分散系を調製することが、高度な表面改質（単粒子層コーティングやカプセル化）を実現するための必要条件と考えている。なお、十分条件であるかは今後の研究課題である。現段階で

Fig.5 PMMA(-)-modified polyethylene particles
(a): blending by automatic ceramic mortar,
(b) and (c): impacted pressing and embed-
ding by impact type hybridization machine

は、芯粒子にポリエチレン、ナイロン12、ポリメチルメタクリレートなどの高分子を用いた場合、粒子径が0.4から500μmの領域で単粒子層コーティングやカプセル化が可能である。なお、0.4μmの場合は不十分な点も多い。

3.2 付着の機構

Fig.6に、粉体/粉体系混合および高速気流中衝撃法によるシリカ改質ポリエチレンの表面状態を示す。壁粒子として用いたシリカは、前述のPMMAと異なり、変形しない。この場合においても、高速気流中衝撃処理後に、シリカ粒子がポリエチレン表面に単層付着していることがわかる。さらに、その表面への付着状態の拡大写真を**Figs.7,8**に示しておく。

このシリカ改質ポリエチレン粒子をエポキシ樹脂に埋め込み、切断したところ、シリカ粒子をポリエチレン粒子表面からはがすことができた。その写真を**Fig.9**に示す。

ポリエチレン表面が均一な大きさの波状にくぼんで

Fig. 6 Silica - modified polyethylene particles
(a):blending by automatic ceramic mortar,
(b):impacted pressing and embedding by
impact type hybridization machine

Fig. 7 Surface appearance of close packed silica
particles on polyethylene surface

Fig. 8 Surface appearance of packed silica
particles on polyethylene surface
Note : hexagonal closed packed silica

Fig. 9 Polyethylene surface and silica arrangement
after fracture
Note : silica particles were peeled off from
polyethylene sphere

いることから、シリカ粉体が打ち込まれていたことが
わかる。また、はがされたシリカ粒子の並びから、単

一粒子層を形成していたこともよくわかる。

これらの事実よりポリエチレン表面へのシリカの付着・固定化は、静電的なもの以上に、ポリエチレン表面の部分的な融解・軟化を基にした埋設による付着、安定化が大きい。さらに、変形しないシリカ粒子においても単粒子層コーティングがおこなわれることより、この埋設を生み出す衝撃力の加わり方が、単粒子層コーティングに関与していると考えられる。

すなわち、高速気流中衝撃法における付着・固定化は、前述のように芯粒子表面の部分的な融解や変形が大きく関与している。この表面部分に局在する熱や歪エネルギーが重要な働きを演じていると考えられる。これは単粒子コーティングに限らず、膜形成についても同様である。また、粒子間の付着は機械的エネルギーによる粒子表面の部分的な融解 (partial melting) だけでなく、部分的な接触・摩擦による分極現象などの働く可能性もある。これらの物理化学的現象は、メカノケミカルな現象といえる。特に高分子粉体を用いた場合、機械的エネルギーによる部分的な融解、すなわち芯粒子への壁粒子の埋設や壁粒子の芯粉体表面上での膜化が見られることが大きな特徴である。また、単粒子層化の現象と芯粒子が変形しないことを考え合わせれば、物理的には、衝撃が数多く、多方向から粒子表面に局在して加えられたと言えるであろう。このことは、粉体を高速に循環する気流中に分散させ、衝撃を加える高速気流中衝撃の装置原理を支持している。

4. 結 言

電子顕微鏡観察から、高速気流中衝撃法の特徴について考察した。直接的かつ定量的データを得ることは難しいが、この新しい表面改質法により調製される粉体と、従来の ordered mixture との違いが明らかになったと考える。

最後に、前述の付着機構を支持する例を示しておく。

装置全体の温度は、衝撃羽根を 10,000 から 16,000 rpm で回転させることにより上昇する。そのため、装置の外壁に冷却水を通し、その温度、流量によって制

御する。

前述の付着機構で考えた場合、装置内の温度を高くしても、単粒子化に必要なのは、ある程度以上の衝撃の回数であるから、大きな影響は与えないはずである。逆に、温度を上昇しすぎた場合、芯粒子の表面局在の変形ではなく、全体の変形あるいは融解をまねく。芯粉体にポリエチレンを用いた場合、装置全体の温度を高温にすると、ポリエチレンが融解し、凝集体が形成されることが知られている。

また、壁粒子の膜化への温度の影響は、温度が高いほど膜形成は行われやすい。しかし、高い温度で膜の形成を行うと、緻密な膜の形成は見られない。すなわち、衝撃による単粒子層化が十分に行われていないと考えられる。緻密な膜形成のためには、できるだけ低温での処理が望ましい。

装置の温度は、冷却水の流量、温度と衝撃羽根の回転数、そして装置への粉体試料の投入量に影響される。また、衝撃に関しては、衝撃羽根の回転数、処理時間と装置内の粉体の量に影響される。

具体的なハイブリダイザーを用いた表面改質は、冷却水の流量、温度、試料粉体の投入量、衝撃羽根の回転数を制御することにより、単粒子層コーティングやカプセル化粒子の調製が可能である。このとき、改質できる粉体の条件は、電気的物性や粒子径ではなく、壁粒子と芯粒子との衝撃に対する部分融解などの変化の有無である。

粉体 / 粉体系混合法が、粉体の物性を利用する受身的な改質法とすれば、高速気流中衝撃法は、衝撃によって粉体の物性をうまく変化させ利用する、能動的な改質法と言える。今後、いかに能動的手段を取り入れられるかが重要なポイントである。

液体を用いない乾式の表面改質は、多くの産業分野で有効である。従来の混合や粉碎で培われた単位操作としての技術をさらに有効に用いることにより、大きく発展できるであろう。この報告に対し、粉体工学の観点から、示唆いただければ幸いである。

References

- 1) Hersey, J. A. : *Powder Technol.*, **11**, 41 (1975)
- 2) Egermann, H. and N. A. Orr : *Powder Technol.*, **36**, 117 (1983)
- 3) Thiel, W. J. : *Powder Technol.*, **39**, 147 (1984)
- 4) Honda, H., K. Ono, T. Ishizaka, T. Matsuno and M. Koishi : *J. Soc. Powder Technol., Japan*, **24**, 593 (1987)
- 5) Koishi, M., H. Honda, T. Ishizaka, T. Matsuno, T. Katano and K. Ono : *Chimicaoggi, (Chemistry today) lugilo - agosto*, 43 (1987)
- 6) Honda, H., N. Watanabe and M. Koishi : *J. Soc. Powder Technol., Japan*, **25**, 597 (1988)
- 7) Honda, H., F. Suzuki, T. Ishizaka, T. Matsuno, S. Aotani and M. Koishi : *Zairyo Gijutsu*, **3** (No. 4), 187 (1985)