乾式コーティング法による粉体の流動性の調整とその評価

寺下 敬次郎*, 梅田 公規**, 宮南 啓*

Improvement of the Flowability of Particles by Dry Coating Method and Its Evaluation

by

Keihiro TERASHITA[†], Kiminori UMEDA^{††} and Kei MIYANAMI[†]

A study of the improvement of the flowability of particles by a dry coating method was performed. With corn starch as source particles and silica as lubricant particles, experiments were carried out with Angmill at various rotation speeds and treatment times. The flowability was evaluated by the angle of repose, compressibility and discharge speed of particles. In addition, the electrifications of the particles were investigated.

It was found that the composite particles with superior flowability were obtained when the lubricant particles were well-dispersed and coated on the source particles. In this case, surface modification of the source particles confirmed. It was confirmed that particles of superior flowability were not obtained from either weak mechanical energy (shearing, compression) causing bad dispersion of the lubricant particles or excessive energy causing the burial of the lubricant particles in the source particles.

Subsequently, it was possible to model the process of surface modification by the dry coating method. In addition, it was indicated that the Angmill is a useful mixer for mixing fine powder.

Key Words : Dry Coating, Flowability, Composite Particles, Surface Modification, Mechanochemistry.

1. 緒言

粉体粒子の表面を制御して新しい機能を持たせたり性能を高めたりするための表面改質や粒子設計が各分野で注目を集めている^{1,2)}。さらに、粒子を複合化させて機能性材料を開発する研究が報告されるようになって

てきた。このような粒子の表面改質および複合化を行なう一手段にメカノケミカル効果を利用する方法がある^{1,3)}。この方法においては、湿式よりむしろ乾式に注目されているといえる⁴⁾。最近、乾式でメカノケミカル的な考えに基づいた装置が開発されてきているが⁵⁻⁸⁾ 圧縮摩砕法もその一つである⁵⁾。この方法を用いて2種類の粉体(PMMA-二酸化チタン)を複合化させることにより、粉体の流動性が改善されることが報告されている⁹⁾。しかし、複合化(表面改質)の程度と流動性の関係は、いまだ不明確である。

そこで本研究では、圧縮摩砕法を用いて母粒子への流動化剤の乾式コーティングを処理時間や回転速度を変化させて試みた。また、高速型混合機により二成分系の混合実験も行なった。得られた粒子の流動性は、安息角や流出速度あるいは帯電量分布の測定結果など

平成元年10月11日受付

粉体学会第25回夏期シンポジウム(1989年7月静岡)にて発表

* 大阪府立大学工学部化学工学科 (〒591 堺市百舌鳥梅町4丁804) TEL 0722-52-1161 内線 2327

** 三田工業(株)技術部 (〒540 大阪市中央区玉造1-2-28) TEL 06-764-3860

† Dept. of Chem. Eng., Univ. of Osaka Prefecture, 4-804 Mozu-Umemachi, Sakai, 591

†† Mita Industrial Co., Ltd. 2-28 Tamatsukuri, Higashi-ku, Osaka 540

により評価した。これらの結果に基づいて、流動性の良好な粉体を得る場合の粒子の分散状態あるいは複合化とその機構などについて考察を試みた。

2. 実験および評価方法

2.1 装置、方法ならびに粉体試料

乾式コーティングに用いたオングミル®の概略をFig.1に示す。この装置の基本は圧縮・摩砕式の粉碎機であるといえる¹⁾⁵⁾。本装置では、Fig.1に示されるように、ケーシングよりも曲率半径の小さいインナーピースが内壁に対してある間隔をもって固定されている。対象物質は、ケーシングが高速回転すると遠心力によってケーシング内壁に圧密されると同時に、インナーピースとケーシングの間隔において強力な機械的エネルギー(剪断力・圧縮力・転がり)を受ける。この作用により粒子が分散されるとともに、乾式コーティングされ粒子の複合化が促進される。なお、本実験においては、ケーシングに直径0.15m、深さ0.043mのものを用い、インナーピースとケーシングの間隔を0.005mとした。

乾式コーティング実験は、母粒子(50g)と流動化剤(0.5g)を予備混合しないでケーシング内に入れ、ケーシングの回転速度($N=5.0\sim33.3$ rps)あるいは処理時間($t=60\sim600$ sec)を変化させて行なった。

また、二成分系の混合はハイスピードミキサー®を用いて、攪拌翼の回転速度16.7rpsのもとで600秒間行なった。

母粒子(被改質用粉体)としてはコーンスターチ(平均粒径 $=6.9\mu\text{m}$)、流動化剤(改質用粉体)にシリカ粒子(平均粒径 $=16\text{nm}$)を、それぞれ採用した。

2.2 流動性の評価

圧縮摩砕法および混合操作によって得られた粒子の流動性の評価は、安息角、流出速度、圧縮度ならびに

帯電量分布に基づく。これらの物性測定には、パウダーテスタ®あるいは帯電量分布測定装置(E-SPARTアナライザー®)を用いた。安息角 ϕ_r は、直径0.04mの円盤上に篩により粉体を供給して堆積形成された角度とした。また、圧縮度 C を求めるための緩み見掛け密度および固め見掛け密度の測定には、直径0.031m、高さ0.05mの容器を用いた。ここで、固め見掛け密度は、タッピングを300秒行なって求めた。さらに流出速度 F は、一定時間内に篩を通過する粉体質量とした。篩にはいずれの場合も200メッシュ($74\mu\text{m}$)を用いた。

ここで安息角 ϕ_r および圧縮度 C が小さく、かつ、流出速度 F が大きい場合、流動性に優れた粒子が得られていることになる。すなわち、母粒子に流動化剤粒子が良好に分散あるいはコーティングされ、粒子の改質(複合化)が行なわれたと考えることにする。母粒子上の流動化剤の分散状態は、走査型電子顕微鏡(SEM)で観察した。

なお、帯電量測定の原理と測定方法などについては、別に述べられているので²⁾、ここでは省略した。

3. 結果および考察

3.1 流動性と回転速度の関係

乾式コーティングをケーシングの回転速度 N を変化させて行ない、得られた粒子の安息角 ϕ_r の測定結果をFig.2に示した。ここで処理(コーティング)時間 t は300秒間である。また、同図に示されている破線は、高速型混合機を用いて得られた混合物の物性値を示している。Fig.2より、安息角 ϕ_r が最も小さい値を示して流動性の良好な粒子が得られているのは、 $N=16.7$ rps付近で操作した場合であることがわかる。この条件において、コーンスターチにシリカ粒子(流動化剤)

Fig.1 Schematic diagram of the experimental apparatus

Fig.2 Relationship between angle of repose ϕ_r and rotation speed N

が良好にコーティングされ、母粒子の表面改質（複合化）が促進されていると考えられた。一方、 $N=33.3\text{ rps}$ においては安息角が極端に大きい値を示していることがわかる。すなわち、高回転速度で操作した場合、粒子の流動性は悪くなっている。これは対象物質に強力な機械的エネルギー（剪断力・圧縮力・転がり）が作用するので、シリカ粒子の一部が母粒子のコーンスターチ内に埋め込まれ、流動化剤としての機能を果たしていないことによるものと考えられる。さらに低回転速度($N=5.0\text{ rps}$)における ϕ_r は、 $N=16.7\text{ rps}$ に比べて幾分大きい値を示していることがわかる。この場合は、対象物質に対する剪断・圧縮作用などが弱いので、流動化剤を母粒子に良好に分散することが困難であることから、 ϕ_r が大きい値を示したといえる。すなわち、剪断・圧縮作用の弱い条件については、粒子の複合化を行ない流動性を改善することが難しいことがわかった。さらにFig. 2から、 $N=16.7\text{ rps}$ で得られた粒子の流動性は、混合機を用いて得た混合物よりも優れていることがわかる。したがって、圧縮摩砕法（オンギル）は微粒子を良好に分散することができる混合機であるともいえる。なお、コーンスターチ単体では、安息角測定に用いた節を通過させることが困難であったので、 ϕ_r を測定することができなかった。すなわち、コーンスターチそのものの流動性は非常に悪いということになる。

Fig. 3は粒子の流出速度 F と回転速度 N の関係を示したものである。流出速度が大きい値を示して流動性の良好な粒子が得られているのは、 $N=16.7$ および 25.0 rps 付近で操作した場合であるといえる。また、流動性が極端に悪いのは $N=33.3\text{ rps}$ である。これらの流出速度からの流動性の良否は、安息角の測定結果に基づく評価と一致していることがわかる。

Fig. 4には圧縮摩砕法を採用して、ケーシングの回転速度 N を変化させて得られた粒子のSEM観察結果

Fig. 3 Relationship between discharge speed F and rotation speed N

の一例を示した。ここで処理時間 t は 300 秒一定である。低回転速度の場合、流動化剤のシリカ粒子が母粒子のコーンスターチ表面上でいくぶん凝集体を形成していることが認められた (Fig. 4(a))。しかし、Fig. 4(b)に示す $N=16.7\text{ rps}$ においては、流動化剤粒子が母粒子上で良好に分散した状態でコーティングされていることがわかる。さらに回転速度 N が大きくなるとコーンスターチ表面上のシリカ粒子がほとんど観察されなくなっている。このことから高回転速度の場合、先述のように、対象物質に過度の剪断・圧縮などの作用が強く働くことから、コーンスターチ内にシリカ粒子が埋め込まれているといえる。

以上の考察から、流動性の良好な粒子が得られるのは、母粒子に流動化剤のシリカ粒子を良好に分散（コーティング）するための充分な機械的エネルギーが作用し、かつ、シリカが母粒子（コーンスターチ）に埋め込まれないエネルギーが与えられている条件においてであるといえる。すなわち、この条件においては母粒子が流動性の良好な粒子に改善（表面改質）されていることになる。

Fig. 4 Scanning electron microscopic pictures

3.2 流動性と処理時間の関係

流動性に優れた粒子が得られる回転速度 $N=16.7$ および 25.0 rps に注目して、処理(コーティング)時間を変化させ流動性に対してさらに検討を加えることにした。安息角 ϕ_r と処理時間 t の関係を **Fig. 5**、圧縮度 C と t の関係を **Fig. 6** に、それぞれ示した。**Figs. 5** および **6** から、 $N=16.7\text{ rps}$ (○印) で得られた粒子の安息角 ϕ_r ならびに圧縮度 C は、処理時間が長くなっても、それぞれの測定値に大差が見られないようである。このことから、流動性は処理時間が長くなっても類似であるといえる。しかし、短い処理時間においては、コーンスターチにシリカ粒子が凝集付着しているような状態が SEM 観察より確認できた。これに対し、処理時間の長い場合は、母粒子に流動化剤が高分散した状態でコーティングされていることがわかった。すなわち、 $N=16.7\text{ rps}$ で操作した場合において、母粒子に流動化剤のシリカ粒子が固定化されて複合粒子が形成されていた。しかし、 $N=25.0\text{ rps}$ で得られた粒子の安息角 ϕ_r および圧縮度 C 値は、処理時間 $t \geq 300$ 秒において増加していることがわかる(**Figs. 5, 6**)。この結果から、高速回転で長時間操作した場合、先述のように、母粒子に流動化剤のシリカ粒子が埋め込まれることに

Fig. 5 Relationship between angle of repose ϕ_r and treatment time t

Fig. 6 Relationship between compressibility C and treatment time t

Fig. 7 Relationship between discharge speed F and treatment time t

より、流動性が低下したと考えられた。

Fig. 7 には流出速度 F と処理時間 t の関係が示されている。流出速度 F は $N=25.0\text{ rps}$ の場合、処理時間の経過とともに小さい値を示していることがわかる。すなわち、処理時間が長くなれば流動性が悪くなることが流出速度の測定結果からも再確認された。一方、処理時間 t が変化しても F が同じような値を示しているのは $N=16.7\text{ rps}$ の場合であった。また、この回転速度で処理時間を長くしても、流出速度が混合機を採用したものよりも大きい値を示しているため、流動性に優れていることがわかった。これらの結果より、 $N=16.7\text{ rps}$ でコーティング操作を長時間行なった場合は、流動化剤が母粒子に埋め込まれないで、かつ、シリカ粒子を高分散させて表面改質する機械的エネルギー(剪断力・圧縮力・転がり)を持っていると考えられた。

3.3 帯電量分布と流動性の関係

複合粒子の流動性は、母粒子への流動化剤(シリカ)粒子の分散状態およびコーティング状態の影響を受けることを、これまで述べてきた。そこで、コーンスターチ粒子へのシリカ粒子の付着状態を帯電の面から考察を加えることにした。

Fig. 8 にコーンスターチおよびシリカ粒子の帯電量分布の測定結果を示した。さらに、**Fig. 9** には混合粉体および圧縮摩砕法で得られた粒子の帯電量分布の測定結果の一例も示してある。ここで縦軸は個数基準の頻度分布であり、横軸はクーロン/粒径である。**Fig. 8** に示されるコーンスターチやシリカ粒子あるいは**Fig. 9** に示した混合粒子の帯電量分布は、0帯電との交点が比較的高い位置にあることがわかった。これに対し、**Fig. 9** 中で実線で示されている圧縮摩砕法で得られた粒子の場合は、0帯電との交点が低い位置にあり、逆

Fig. 8 Investigation of electrification by an E-spart analyzer (corn starch, silica)

Fig. 9 Investigation of electrification by an E-spart analyzer (mixed particles, composite particles)

極性(帯電量)の粒子が少なくなっていることが認められた。この帯電量分布の差が流動性に関係していると考えられる。

Fig. 10には帯電量 Q およびマイナス帯電量の割合 R と処理時間 t の関係を示した。ここで Q は測定された粒子の全帯電量の和を、球と仮定して計算される粒子の全質量で割った値である。また、同図にはシリカ粒子(SiO_2)および混合粒子の Q と R もあわせて示してある。さて、コーンスターチはFig. 8の結果から帯電量が小さいといえる。これに対し、シリカ粒子そのものはFig. 10中に示されているように $-3.08\mu\text{C/g}$ の帯電量を持っている。この帯電量を持つシリカ粒子がコーンスターチ表面に存在すると帯電量が高くなり、また、均一に分散されることで個々のコーンスターチも負帯電となるといえる。Fig. 10から Q ならびに R は処理時間の経過とともに減少していることが認められる。以上のことから、コーンスターチ粒子表面からシリカ粒子の存在が

Fig. 10 Electrification Q and ratio of minus electrification R as a function of treatment time t

少なくなっていることがわかる。すなわち、母粒子のコーンスターチ表面上の流動化剤のシリカ粒子は、処理時間の増加に伴い母粒子に埋め込まれ減少していると考えられる。ここで、コーンスターチ粒子表面上のシリカが徐々に減少しているにもかかわらず、 $t=600$ 秒において流動性に優れた粒子が得られていることについて考えることにする。そこで、600秒における母粒子表面上のシリカ量を求めることにした。この場合、帯電量が処理時間の経過とともに直線的に減少しているという結果(Fig. 10)に注目し計算した。すなわち、処理時間 $t=60$ 秒においてシリカ量が1.0wt%であると仮定し、処理時間 $t=60$ 秒の帯電量 -1.45 と600秒の帯電量 -0.65 を用いて単純に計算すると

$$-1.45 : 1.0 = 0.65 : X$$

$$X = 0.45 \text{ wt\%} \text{ ということになる。}$$

通常、流動化剤としてシリカ粒子を使用する場合は、0.45 wt% もあれば十分な流動性を示すことが経験的に知られている。したがって、 $N=16.7\text{ rps}$ の場合 $t=600$ 秒においても流動化剤粒子が充分母粒子表面上に固定(コーティング)されていることから、優れた流動性を示したものと考えられる。

なお、本実験においては、母粒子の変形や母粒子同士の複合化は認められなかった。

以上の粉体物性や帯電量の測定結果ならびにSEMの観察結果の考察から、圧縮摩砕法による乾式コーティングの流動性の改善は、Fig. 11に示すようなモデルで表現することができるといえよう。

I) 母粒子(被改質用粉体)に微粒子の流動化剤(改質用粉体)が凝集体の形で付着する。

II) 剪断・圧縮作用などにより、凝集体が解砕され、流動化剤粒子が母粒子表面上に付着した状態で高分散

Fig.11 Model of flowability improvement

する。

Ⅲ) 母粒子に流動化剤がコーティング(固定化)され、複合粒子が形成される。

Ⅳ) 過度の機械的エネルギーの作用によって、流動化剤の一部が母粒子内に埋め込まれる。

Ⅱ)およびⅢ)の段階において流動性に優れた粒子が得られ、Ⅳ)の段階に移行すると流動性は逆に悪くなるといえる。なお、流動化剤は、Ⅱ)においては転がり、Ⅲ)では滑りの機能を持つ場合が多いと考えられた。

4. 結 言

流動性の優れた複合粒子は、母粒子上に流動化剤粒

子が高分散してコーティングされている場合に得られるといえる。この場合、目的にそくした表面改質が行なわれていることになる。機械的エネルギー(剪断・圧縮・転がり)が弱い場合は流動化剤の分散が悪く、過度のエネルギーが作用する条件においては流動化剤の一部が母粒子に埋め込まれることから、それぞれ流動性の良好な粒子を得ることが困難であることがわかった。このような条件下においては、流動性の改善を目的とした乾式コーティングが行なわれていないことになる。また、母粒子表面上の流動化剤粒子の付着状態は、帯電量分布測定を行なうことにより知ることができるとを示唆した。さらに、圧縮摩砕法を利用した流動性改善の過程をモデル的に示すことができた。

圧縮摩砕法は、高速型混合機に比べて微粒子を高分散できることから、流動性に優れた粒子が得られることがわかった。したがって、オングミル(圧縮摩砕法)は微粉末混合に適した混合機ともいえる。

Nomenclature

C : compressibility	[%]	R : ratio of minus electrification	[%]
F : discharge speed	[kg/s]	t : treatment time	[s]
N : rotation speed	[rps]	ϕ_r : angle of repose	[deg]
Q : electrification	[$\mu\text{C/g}$]		

References

- 1) Koishi, M : "Biryushi Sekkei", Kogyo Chosakai, (1987)
- 2) Hosokawa Micron Co. : "Mechanofusion", Nihon Kogyo, (1989)
- 3) Koishi, M : *J. Soc. Powder Technol. Japan*, **25**, 395 (1988)
- 4) Ishizaka, T. and M. Koishi : PHARM TECH JAPAN, **4**, 87 (1988) : **4**, 569 (1988)
- 5) Naitou, M. : *Kagaku Souchi*, **31** (5), 35 (1989)
- 6) Ono, K. : *Kagaku Souchi*, **31** (5), 41 (1989)
- 7) Nakamura, S. : *Kagaku Souchi*, **31** (5), 128 (1989)
- 8) Nomiyama, H., H. Ozaki and T. Katahata : *Kagaku Souchi*, **31** (5), 133 (1989)