

エボニックのシリカとシリケート 流動助剤および固結防止剤



目次

	Page
1 はじめに	3
1.1 乾燥した粉体における流動助剤の基礎	3
1.2 湿った粉体における流動助剤の基礎	4
2 流動性の測定	5
3 流動助剤の使用	6
3.1 乾燥した硬い粉体用流動助剤	6
3.2 湿った粉体用流動助剤	7
3.3 まとめ:乾燥した硬い粉体と湿った粉体	8
3.4 柔らかい粉体用流動助剤／固結防止剤	9
4 混合技術	10
5 推奨の組み合わせ	11

1. はじめに

粉体原料は、多くの産業においてますます使用されるようになっていきます。粉体を適切に取り扱い、サイロから容易に排出し、正確に投入するためには、流動性が良好であることが前提条件となります。しかし、多くの粉体は凝集性が高く、適切な処理が難しくなります。さらに、多くの粉体は、気候条件や圧力のために、保管中や輸送中に固化する傾向があります。流動助剤は、流動性のある粉体の製造を可能にするソリューションを提供します。

1.1 乾燥した粉体における流動助剤の基礎

乾燥粉体では、図1に示すように、粒子はファンデルワールス力によってくっつきます。小さな粒子の場合、このファンデルワールス力は、粉体の流動につながる粒子を引き離す重力よりもはるかに強くなります。その結果、微粉は流動性が悪くなります。

流動助剤は非常に微細な粉体で、ホストパウダーの表面を覆い、粉体粒子上に表面粗さを形成することができます。表面粗さは、図2に示すように、2つの粉体粒子間の引力を減少させます。エボニックのシリカとシリケートは粉体粒子の表面を覆うのに最適で、粒子間の距離を保ち、粒子間引力を減少させます。これが、エボニックのシリカおよびシリケートが非常に効率的な流動助剤および固結防止剤である理由の一つです。この効果を図3に示します。このカタログでは、「固結」という用語を、時間に関連した流動性の低下として使用しており、極端な場合には、長期間の保管後に

1つの塊「固化物」が形成される可能性があります。反対に、「固結防止剤」という用語は、長期間保存される粉末の良好な流動性を保つことができる流動助剤の意味で使用されます。

図1 ファンデルワールス力によってくっつく粒子

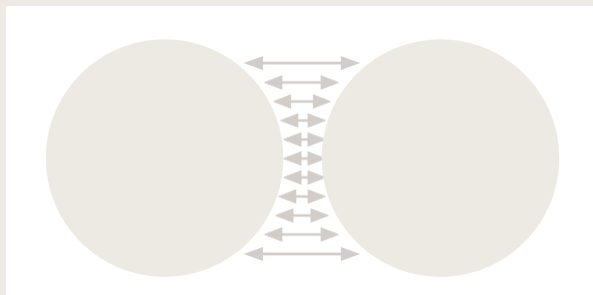


図2 粉体粒子間の引力に及ぼす表面粗さの影響¹

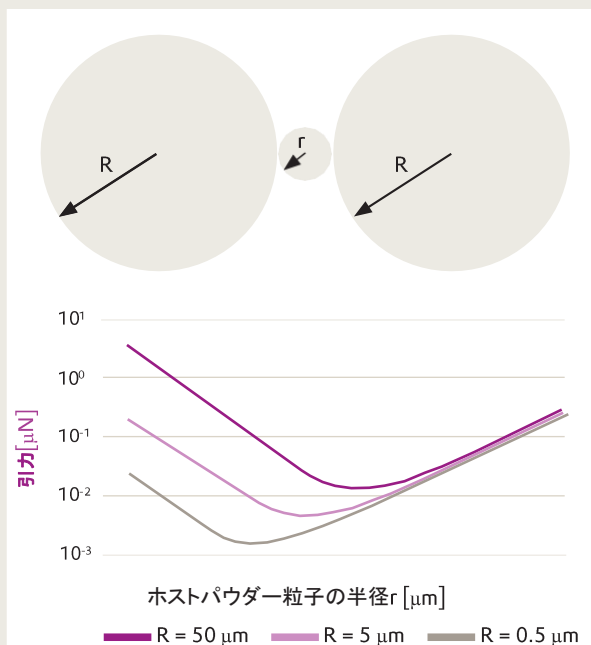
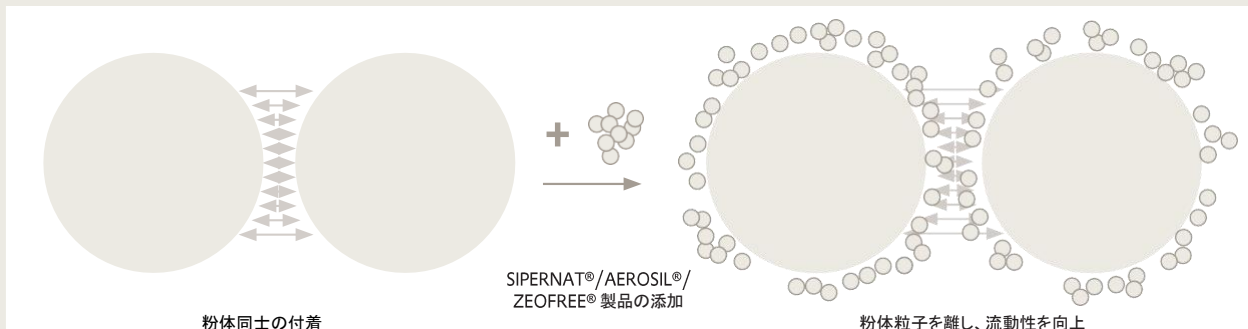


図3 エボニックのシリカとシリケートはホストパウダーの表面を覆い、スペーサーとして機能する。



¹H. Rumpf, Die Wissenschaft des Agglomerierens, Chemie Ingenieur Technik, 46, 1974, 1 – 11

1.2 湿った粉体における流動助剤の基礎

湿った粉体や吸湿性のある粉体の表面にある液膜は、粉体の流動性を悪化させるもう一つのメカニズムです。このような膜は、不完全な乾燥（水など）や製剤中の液体成分（油など）により、製造後の粉体表面に存在することがあります。さらに、特に吸湿性の粉体の場合、これらの膜は保管中の水分の吸着によっても形成されます。

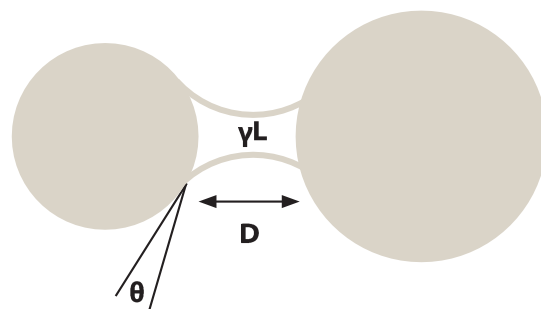
湿った粉体の流動性の悪さは、液体が単一の粉体粒子間にブリッジを形成し、それらを効果的に接着しているためにもたらされます。

液相が存在する場合、その状況を説明するのは乾燥した粉体の場合よりもはるかに難しくなります。理論的アプローチは、粒子間の引力を毛細管力 (F_c) の結果として説明することです。毛細管力は液体の特性（表面張力）、液体と粉体の相互作用（接触角）、および幾何学的要因²に依存します（図4）。

流動助剤は、ホストパウダー粒子表面の液膜を吸収することにより流動性を改善することができます。エポニックのシリカおよびシリケートの高い多孔性は、毛細管現象による細孔内への高効率の液体吸収を可能にします。このプロセスを図5に示します。

²Y.I. Rabinovich, Adv. Colloid Interface Sci. 96 (2002) 213–230.
H.J. Butt, Langmuir 24 (2008) 4715–4721.

図4 液膜が粉体粒子間の引力に及ぼす影響



$$F_c = f(\theta, \gamma_L, \text{geometry}, D)$$

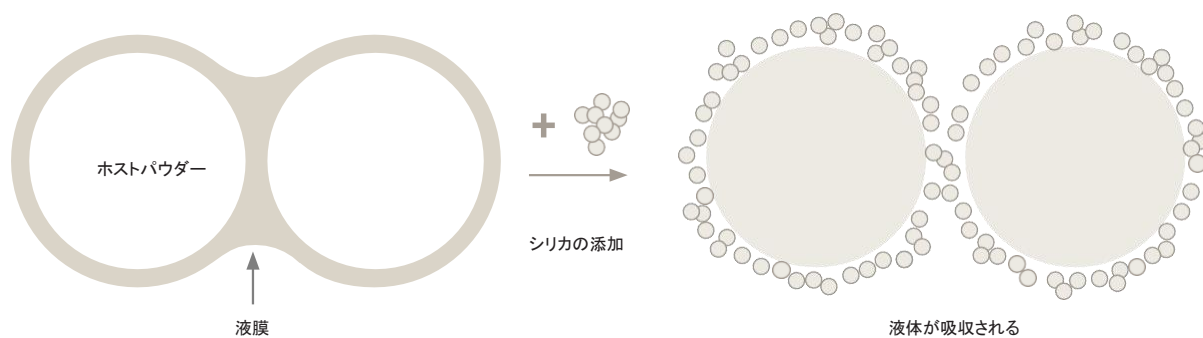
γ_L : 液体の表面張力 (liquid surface tension)

Θ : 接触角 (contact angle)

D : 粒子間の最小距離
(The smallest distance between the particles)



図5 シリカが湿った粉体表面から液体を吸収する



2. 流動性の測定

粉体の流動挙動を評価するには、いくつかの方法を用いることができます。そのひとつが「安息角」と呼ばれる方法です。粉体はふるいを通過し、金属円筒の上部に落下し円錐を形成します。粒子が円錐上に落下すると、円錐の角度と粒子の粘着性に基づいて、くっつくか転がり落ちます。より多くの粒子が互にくっつくと、重力が凝集力を上回るまで円錐は急勾配になります。この結果、円錐は一定の高さと傾斜を持ちます。高さ、または傾斜の角度を測定すると、「安息角」が得られます。図6の左側に示すように、粒子が粘着性であればあるほど円錐は高くなり、したがって「安息角」も高くなります。図6の右側に示すように、角度が低いほど流れが良いことを示します。

流動性を迅速に測定するもう一つの方法は、オリフィス径の異なる一連のガラス製漏斗(図7参照)を使用する方法です。測定は、粉体が中断することなく漏斗から流出しているかどうかを判定します。この方法の代替法として、粉体が特定の出口直径の漏斗を通過するのに必要な時間の長さを測定する方法があります。



図6
コーンの高さは流動性が悪い(左)または良い(右)を示す



図7
粉体の流動性を測定するためのガラス製漏斗のセット。
左からフローグレード1〜7(模範結果 図2および3を参照)

粉体のバルク密度(ρ_{bulk})とタップ密度(ρ_{tapped})を測定して得られるHausner比も、粉体の流動特性を予測するのに役立ちます:

方程式

Henry H. HausnerによるHausner比

$$\text{Hausner 比} = \frac{\rho_{\text{tapped}}}{\rho_{\text{bulk}}}$$

一般に、Hausner比が1に近いほど、粉末の流動性が良くなります。

せん断セル法はより精巧で、粉体が容易に排出されるようにサイロの寸法を計算することができます。Jenike³によれば、圧密応力とバルク材料強度の比は流動性 ff_c として定義されます。古典的なせん断セルを改良したものに、Schultze⁴によるリングせん断セルがあります。

方程式

Jenike³による流動性 ff_c

$$ff_c = \frac{\sigma_1}{f_c}$$

ff_c = 流動性 (flowability)
 σ_1 = 圧密応力 (consolidation stress)
 f_c = バルク材料強度 (bulk material strength)

さらに、パウダーレオメーターは粉体の流動挙動を評価するための有用で汎用性の高いツールとなっています。フリーマン・テクノロジー社のFT4パウダーレオメーター®のような代表的な装置では、様々な粉体の状況に対応するため、多くの異なる分析技術が提供されています。

Zimmermann⁵によると、引張強さ試験は、低密度状態の粉末粒子間の凝集力を定量化するために使用できるもう一つの方法です。この測定では、まず薄い粘着フィルム(石油ゼリーなど)を付けたプローブが粉体の平らな表面に触れ、その後再び持ち上げられます。粉体の上層を下層から離すのに必要な力は、高感度引張強度試験機に記録されます⁶。

³ Jenike, A. W.: Storage and flow of solids, Bulletin No 123, Utah Eng. Exp. Station, Univ. of Utah, Salt Lake City, 1970

⁴ Dr. Dietmar Schultze, Schüttgutmesstechnik, Am Forst 20, 38302 Wolfenbüttel, Germany

⁵ I. Zimmermann, M. Eber, K. Meyer, Z. Phys. Chem. 218, 2004, 51 – 102

⁶ Tensile strength tester, developed by Schweiger, modified by Anstett

3. 流動助剤の使用

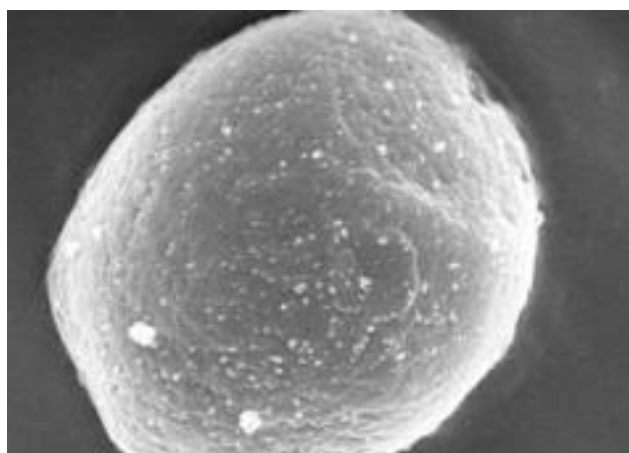
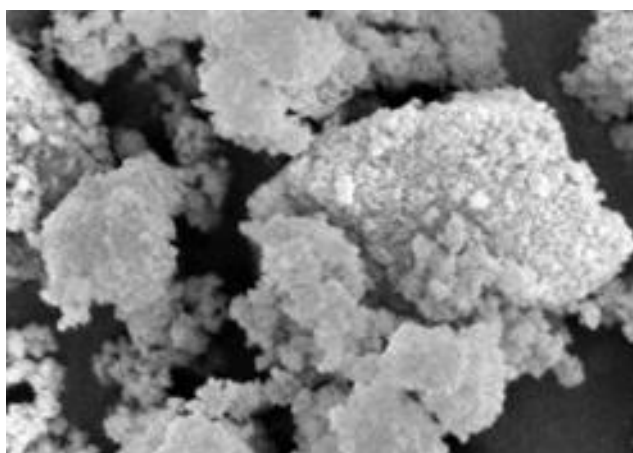


図8 純粋なSIPERNAT® 320 DS(左)とSIPERNAT® 320 DSで覆われたコーンスターチ粒子(右)のSEM写真

3.1 乾燥した硬い粉体流動助剤



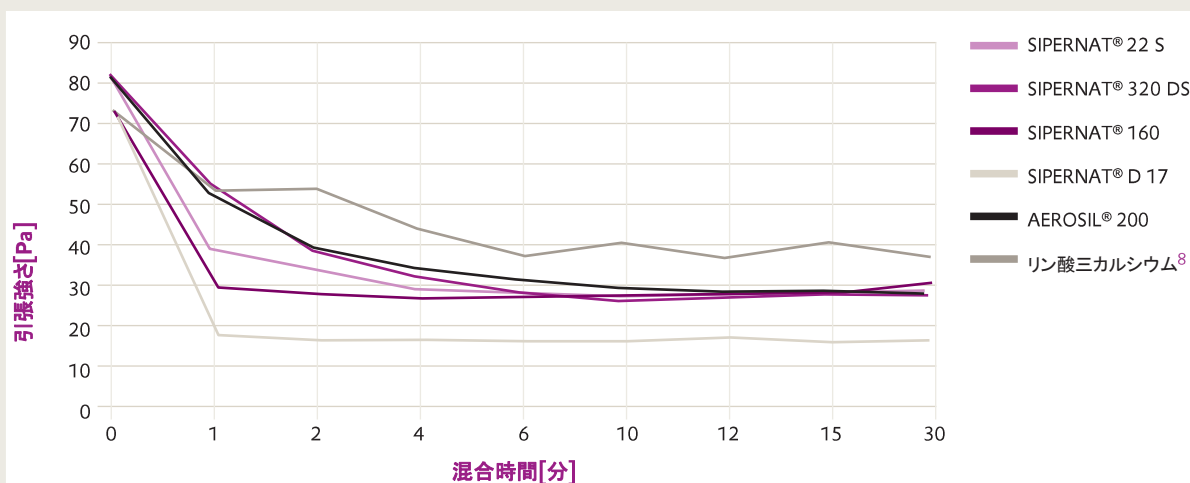
最適な流動性を得るためには、流動助剤はホストパウダーの表面に均一に分散していなければなりません。エボニックのシリカおよびシリケートでは、ホストパウダーとの混合により完全な分散を達成することができます。一般的に、個々の用途においてそれぞれのシリカやシリケート製品の最も効率的な分散レベルを決定するために、様々な混合条件をテストすることをお勧めします。適切なメカニカルミキサーの一例は、Ploughshare®ミキサー、パドルミキサー、リボンブレンダーなどです。

図8のSEM写真は、エボニックのシリカとシリケートの最適な粒子被覆を示しています。左の写真は純粋なSIPERNAT® 320 DSを、右の写真はSIPERNAT® 320 DSで覆われたコーンスターチ粒子の表面を示しています。

SIPERNAT®、AEROSIL®、ZEOFREE®の中には、他のグレードよりも分散しやすいものがあります。この効果はヴュルツブルク大学のツインマーマン教授⁷によって、様々なエボニックのシリカと、業界で頻繁に使用され測定にも含まれるもう一つの流動助剤であるリン酸三カルシウム⁸の引張強さの比較によって詳しく調査されました。

図表1にいくつかの結果を示します。これらの試験ではコーンスターチがモデル物質として使用され、49 rpmのTurbula®タンブルミキサーを用いて異なる混合時間でさまざまなタイプのAEROSIL®およびSIPERNAT®と混合されました。その後、流動性を評価するために引張強さを測定しました。引張強さが高いほど流動性が悪く、低いほど流動性が良いことを示します。1~2分という短い混合時間後、すべての流動助剤において粉体の流動性は改善されました。さらに、エボニックのシリカはリン酸三カルシウムよりも引張強さを著しく低下させました。疎水性シリカグレードのSIPERNAT® D 17は、適用した試験条件下で最良の流動性結果をもたらしました。

図表1 流動助剤を0.2%添加したコーンスターチの混合時間による引張強さ⁶



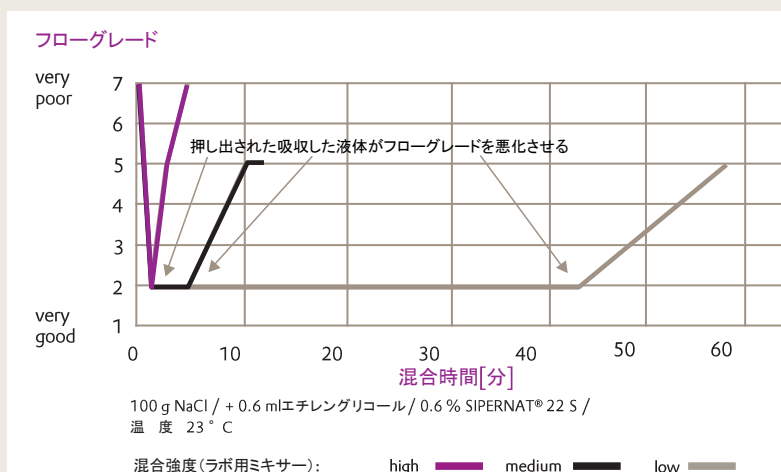
⁷ A.-K. Peter, PhD-Thesis, 2007, University Würzburg ⁸ Tricalcium phosphate, Cafos M, Budenheim, Germany

3.2 湿った粉体用流動助剤

ホストパウダー粒子表面の液膜を吸収するためには、毛細管現象によって液体を細孔内に吸収するため高い多孔質性を持つ流動助剤が必要です。これが、高多孔質製品 SIPERNAT®とZEOFREE®が湿潤粉体において優れた流動助剤である理由の一つです。混合条件によっては、流動助剤の多孔性の一部が失われることがあります。シリカの凝集体の劣化は吸収能力の低下につながります。従って、湿った粉体には穏やかな混合条件と、エボニックの多様な製品群から多孔質で機械的に安定したシリカまたはシリケートのグレードを選択することをお勧めします。

図表2は、ラボスケールにおいて混合時間と混合強度に依存した湿った塩混合物に対するSIPERNAT® 22 Sの効率を示しています。このように、混合強度を上げるとシリカの脱凝集の程度が高くなったり、あるいは破壊が起こり、それに伴い多孔質性が失われ、短い混合時間における流動性が低下します。

図表2 混合強度による過混合に対するSIPERNAT® 22 Sの耐性



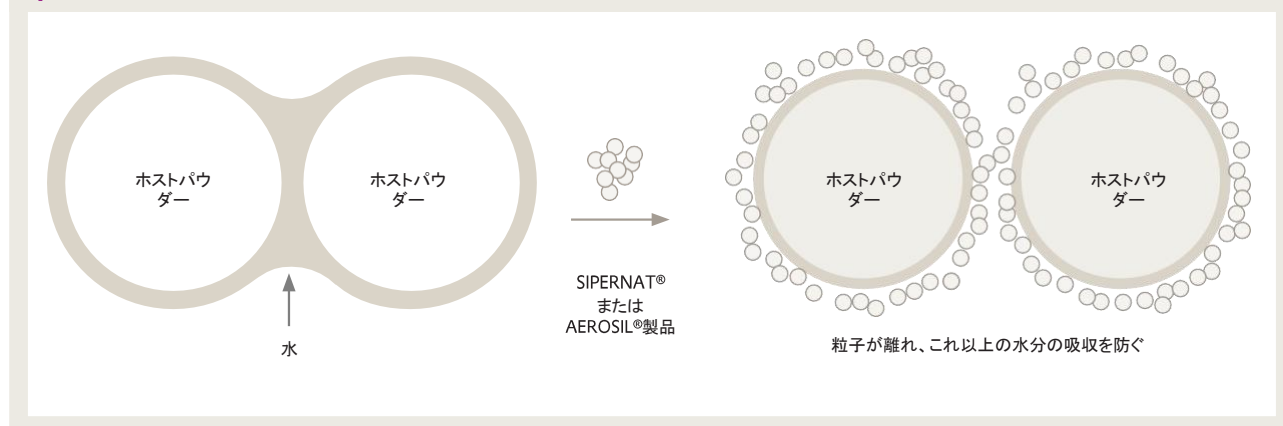
その結果、混合強度が高い場合にはこの過剰混合効果が数分後に現れます。混合強度が低い場合にはSIPERNAT® 22 Sの効率は、45分まで維持されます。

過混合に対するシリカやシリケートの耐性は、各グレードの機械的安定性や個々の用途に依存します。従って、最も効率的な性能を達成するために、各製品について様々な混合条件を評価することを強くお勧めします。

湿った粉体のべたつきの原因となる液体には、水性のものと油性のものがあります。水が湿潤剤として機能する場合、または吸湿性の粉体を扱う場合、疎水性シリカは流動助剤として非常に効率的であることが証明されています。

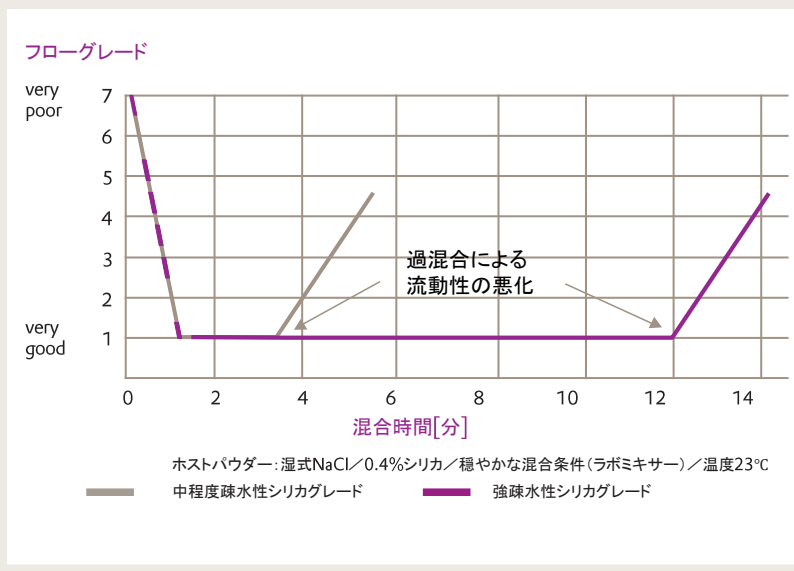
疎水性シリカ製品は水膜を吸収せず、図9に示すように水膜上に浮遊し粒子を離します。このような疎水性シリカは、その効率が吸液容量に限定されないため、低い添加量でも流動性を向上させます。疎水性シリカはせん断力が高すぎると水に濡れるため、過混合に敏感になります。一般に、疎水性が高いシリカほど過混合の影響を受けにくくなります。

図9 疎水性シリカが吸湿性粉体粒子上的水膜を分離する



3.2 湿った粉体用流動助剤

図表3 疎水性シリカグレードの過混合に対する感度



図表3は、ラボスケールにおける適用混合時間と強度に依存した湿った塩混合物に対する中程度及び強疎水性シリカの効果を示しています。この塩の流動性は、それぞれのシリカグレードを0.4%添加することで改善されます。混合時間が長くなると、適用された混合強度の下でシリカが濡れるため流動性が悪化します。この過混合効果は中程度の疎水性シリカグレードでは3分程度であるのに対し、強疎水性グレードはより耐性があり、粉体の流動性を低下させることなく、中程度の混合強度で12分まで混合できます。

3.3 まとめ: 乾燥した硬い粉体と湿った粉体

ホストパウダーとの混合中における流動助剤の解凝集は ...

- +

... ホストパウダーへの被覆性が向上し、乾燥した粉体において流動助剤としてのシリカやシリケートの効率が高まる。
- ... 親水性シリカおよびシリケートの多孔性を低下させ、湿った粉体において流動助剤としてのシリカおよびシリケートの効率を低下させる。
- >

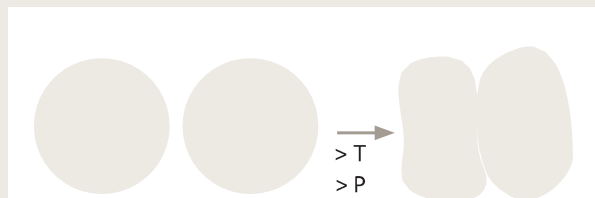
... 粉体の種類によって、異なる混合手順と異なるシリカまたはシリケートのグレードが推奨される。

3.4 柔らかい粉体用流動助剤 / 固結防止剤

油脂、ワックス、乳化剤のような柔らかい粉体や熱可塑性の粉体は、取り扱いや輸送が特に難しく、長期間保管すると激しい固結が起こる傾向があります。この問題は、製品が海上輸送で起こりやすい温度や湿度の変化にさらされると、さらに悪化します。図10に示すように、軟質や熱可塑性の粉体は、温度上昇や圧力がかかると変形し、粒子同士がくっつきます。したがって、このような粉体を長距離輸送する場合には、効率的な固結防止剤が必要となります。

エボニックのシリカとシリケートはソフトパウダーの表面を覆い、粒子同士がくっつくのを防ぎます。硬い粉体とは対照的に、これらの粉体が固結するのを防ぎ、特に長時間にわたって流動性を保つためには、シリカとシリケートの添加レベルを高くする必要があります。通常、柔らかい粉体ではシリカやシリケートの添加量は5%まで可能ですが、硬い、乾燥した粉体ではシリカやシリケートの添加量は1%以下で十分なことが多いです。その理由は、保管中に固結防止剤の一部が柔らかい粉体の表面に埋まり、その効果が失われる可能性があるからです。

図10 柔らかいまたは熱可塑性の粒子は、圧力と温度上昇で変形してくっつく。

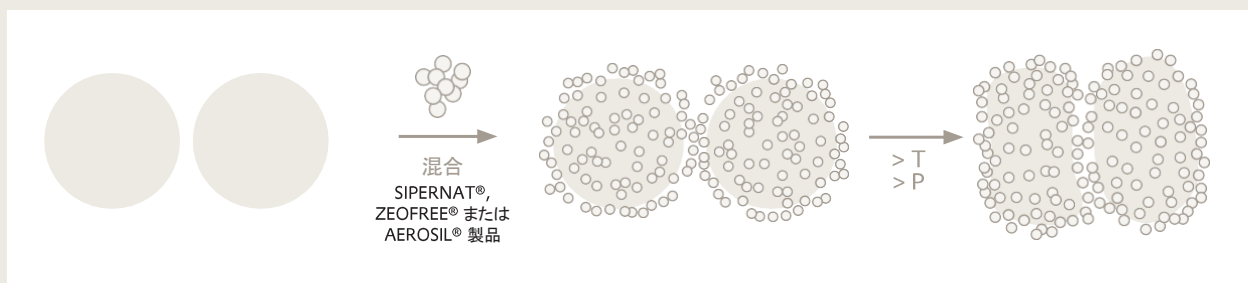


十分な量の固結防止剤が添加されている場合は、柔らかい粉体粒子の表面に十分な量の固結防止剤が残り、効率は保たれます（図11参照）。

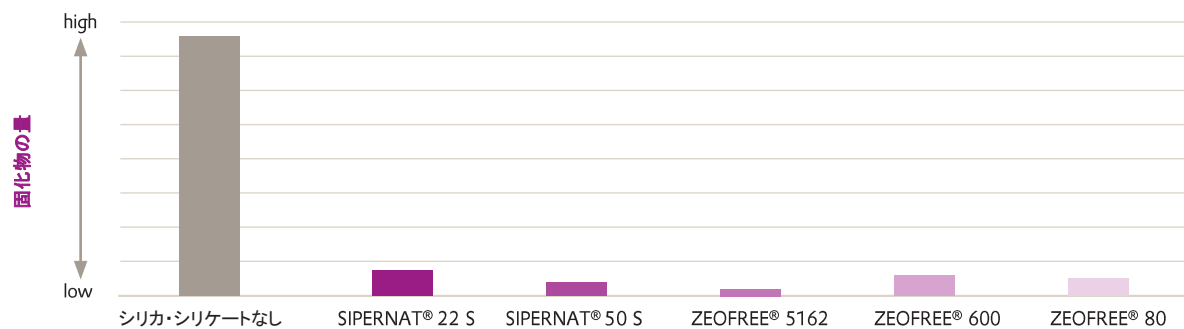
図表4は、柔らかく脂肪分の多い粉体におけるエボニックの異なるシリカとシリケート製品の固結防止剤としての非常に効率的な性能を示しています。シリカ無添加の試料と比較して、すべてのシリカとシリケート製品は添加量2%で固結物の量を著しく減少させました。



図11 柔らかい粉体が固結防止剤の一部を取り込む



図表4 エボニックのシリカとシリケート製品は、柔らかい粉体の固結傾向を軽減する



被覆粉末: 非乳製品クリーマー粉末 / 穏やかな混合条件 (ラボミキサー) / 2% シリカまたはシリケート

4. 混合技術

混合技術は流動助剤の効率に大きな影響を与えます。前の章で説明したように、硬い、乾燥した粉体の場合、混合はシリカの凝集物を分散させるのに十分に強くなければなりません。反対に、湿った粉体の場合は混合は非常に穏やかに行う必要があります。これは、親水性シリカやシリケートの粒子の多孔性を破壊しないために、また、疎水性シリカグレードの場合は濡れを防ぐために必要です。柔らかい粉体の場合、混合強度は、柔らかい粉体の粒子構造を損なわないように、粉体の個々の特性に合わせる必要があります。

タンブルミキサーやコーンブレンダーのような重力を利用したメカニカルミキサーは、湿った粉体や非常に柔らかい粉体に推奨される穏やかな混合を行います。湿った粉体、吸湿性のある粉体、柔らかい粉体へのシリカやシリケートの穏やかな混合に非常に適しているもう一つの方法は、パドルミキサーです。パドルミキサーは非常に穏やかであると同時に、より短い混合時間でマクロ的なスケールで効率的に混合物を均質化します。Ploughshare®ミキサーは、高い混合エネルギーを発揮しますが、流動助剤を柔らかい粉体粒子の表面に押し付けずに十分に穏やかです。これらは幅広い粉体に使用できます。リボンブレンダーは比較的強力で、乾燥した、硬い粉体に適しています。個々のニーズに応じて、混合は吸湿性のある粉体には短時間で、乾燥した硬い粉体には長時間で適用することができます。図12～図14に紹介したミキサーを示します。

特殊なケースとしては、スプレードライ製品の流動性改善です。スラリーとは別に、シリカをスプレードライヤーに直接添加することで、スプレードライ粉体に機械的ストレスを与えることなく、気流によって粒子表面にシリカを微細に分散させることができます。エボニックのシリカとシリケートのスプレードライ用途への使用に関する詳細については、当社の応用技術エキスパートにお問い合わせください。



©Willy A. Bachofen TURBULA® mixer

図 13 Laboratory scale TURBULA® 3D shaker mixer, Willy A. Bachofen AG, Switzerland



©Hosokawa Micron's Nauta® conical screw mixer

図 12 Nauta® conical screw mixer, Hosokawa Micron B. V., The Netherlands



©Lödige Ploughshare® mixer

図 14 Ploughshare® mixer, Gebr. Lödige Maschinenbau GmbH, Germany

5. 推奨の組み合わせ

表1は、様々な種類の粉体においてエボニックのシリカとシリケートを流動助剤/固結防止剤として使用する際の推奨事項をまとめたものです。

工業用粉体は、多くの場合、いくつかの特性を併せ持つ異なる成分の混合物です。例えば、果物や野菜の粉末は、デンプンのような乾燥した非吸湿性の成分と、糖のような吸湿性の成分を含むことがあります。乳製品粉体は、吸湿性の乳糖と、脂肪のような柔らかい成分を含むことがあります。

このような粉体の挙動は、多くの場合、表1にまとめられた特徴を複雑に組み合わせています。

このように、個々の物質には個々のソリューションが必要です。私たちはお客様のご質問にお答えし、個々の用途に適したエボニックのシリカまたはシリケート製品を見つけるお手伝いをさせていただきます。

さらに、当社製品の取り扱いや使用に関するご質問にもアドバイスいたします。

表1 推奨の組み合わせ: 各種粉体における流動助剤/固結防止剤

	乾燥した硬い粉体	湿った硬い粉体	柔らかい粉体
シリカ/ シリケート の種類	分散しやすいシリカ/ シリケートを使用する	機械的に安定で、吸液性の高い シリカ/シリケートを使用する	分散しやすいシリカ/シリケート を使用する
添加レベル	低添加量レベル、多くの場合1%未満	親水性シリカ/シリケート: 0.5-2 % 疎水性シリカ: 0.1-0.5 %	高添加レベル、特に粉体が 長期間流動性を保つ必要 がある場合: 最大5%まで
混合	強い混合	穏やかな混合	中程度の混合: シリカを分散させる が、柔らかい粉体を破壊しないこと

エボニック ジャパン株式会社
〒163-0938
東京都新宿区西新宿2-3-1
新宿モノリス12F
www.evonik.jp
ask-se-japan@evonik.com

日本アエロジル株式会社
〒163-0912
東京都新宿区西新宿2-3-1
新宿モノリス12F
www.aerosil.jp
infonac@evonik.com

本情報およびすべての技術的提案は、現時点における当社の知識と経験に基づくものです。ただし、既存の第三者の知的財産権、とりわけ特許権に関するものも含めて、当社側の賠償責任またはその他の法的責任の存在を含意するものではありません。特に、製品特性について、明示・黙示の如何を問わず、法的な意味においていかなる保証も意図あるいは意味しません。

当社は、技術的進歩または継続的開発に応じて記載内容を変更する権利を有します。お客様は、受入れ製品について十分な検査と試験を実施する必要があります。ここに記載されている製品の性能は試験により検証する必要があり、お客様の責任において、適格な専門家による試験を実施してください。他社商標名への言及は推奨を意味するものでなく、また類似製品が使用できないことを含意するものではありません。

AEROSIL®、SIPERNAT®およびZEOFREE®は、Evonik Industries AGまたはその子会社の登録商標です。

TI 11351-JP-202508

The Silica specialists at Evonik - Inside to get it right.