

## 平成 22 年度研究助成報告（兼、終了報告）

研究題名	粒子表面化学構造設計による流動性制御
研究期間	平成 21 年 4 月 1 日～平成 23 年 3 月 31 日
研究機関・所属 研究者名	岡山大学大学院 自然科学研究科 吉田 幹生

### 1. 平成 22 年度研究成果の概要

昨年度の結果において、粒子表面を末端基の異なる分子で被覆したところ、末端基の種類により乾式の粒子流動性が異なった。しかし、その結果は粒子の法線方向とせん断方向の付着力のどちらの影響が主要因であるかが不明であった。そこで、本年度は同分子をプレート上に被覆し、原子間力顕微鏡(AFM)を用いて両方向の付着力測定を行い、その寄与率の評価を試みた。その結果、本研究の粒子流動性変化の主要因は法線方向の付着力変化であることが示唆された。また、昨年度の結果において、粒子の表面自由エネルギーと流動性の関係に相関が見られ、表面自由エネルギーを測定することにより実験条件によらず流動性を予想できる可能性が示唆された。しかし、流動性の実験条件を変化させた実験では、未処理の粒子の場合と比較して被覆処理後のデータのバラツキが大きい結果となった。そこで、本年度は処理後の粒子物性を詳細に調べるため SEM 観察、粒径分布測定、FT-IR 解析を行った。その結果、SEM 観察と粒径分布測定結果より、処理前後で粒子の表面形状や粒度分布に大きな変化が無いことが示された。しかし、FT-IR 解析の結果より、処理した分子の種類によって被覆量が異なることが示唆され、これが上述したバラツキ増加の原因の 1 つであると考えられる。

### 2. 助成期間内での研究成果の概要

#### 1. はじめに

微小粒子は非常に大きな比表面積を持つことにより反応性や溶解性などが著しく増加するため、化学、医薬や食品などの多くの産業分野で幅広く用いられている。しかし、この大きな比表面積に基づく粒子間相互作用力が重力よりも支配的になるため流動性が低下し、ハンドリングが困難となる。この問題を解決するには粒子表面を化学的ならびに物理的に精密に設計することにより所望の粒子間相互作用力を与え、流動性を制御することが求められる。粒子間相互作用力には van der Waals 付着力や摩擦力があるが、これは粒径、粒子形状、表面粗さ、表面自由エネルギーなどにより変化することが知られている。特に、表面自由エネルギーは重要だと考えられており、流動性との関連性についてこれまでいくつ

かの報告がある<sup>1-4)</sup>。例えば、Spillmann et al<sup>1)</sup>はラクトース粒子に対して Ar/O<sub>2</sub>/hexamethyldisloxane の混合雰囲気中で粒子表面を被覆処理し、ring shear tester によって粒子流動性を評価した。その結果、表面自由エネルギーの減少に伴い流動性が増加したことを報告している。一方、Bajdik et al<sup>2)</sup>は噴出機能がついた固気流動層によってモデル薬剤粒子を腸溶解性ポリマーで被覆処理し、流動性評価として粒子の流量と安息角を調べた。その結果、処理後の粒子同士で比較すると表面自由エネルギーの減少に伴い流動性は増加せず、Spillmann らの傾向と一致しなかった。これは、これらの報告では処理時間、処理剤の量、投入エネルギーなどの被覆処理条件により表面自由エネルギーを変化させているが、この場合には表面自由エネルギーだけではなく流動性に起因する粒径、粒子形状、表面粗さなども同時に変化してしまうことが多いためだと考えられる。

表面自由エネルギーは材料すなわち化学構造によっても大きく変化することが知られている。例えばポリエチレンシートは-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)-の構造を有しているが、この H を Cl に置換すると表面自由エネルギーや付着力が増加するため密着性の高い食品用ラップに応用されている。一方、H を F に変えることにより表面自由エネルギーや付着力が低下するためフライパンなどに対して焦げ付かないテフロン加工を実現している。したがって、化学構造により表面自由エネルギーを変化させた粒子を用いて流動性との関係を調べれば、表面自由エネルギーのみの影響を分離して考察することが容易になると予想される。また、表面化学構造と流動性の関係の明らかとなれば、粒子の表面化学構造から流動性を予測すること、ならびに、所望の流動性を持つ粒子を設計することが期待できる。そこで本研究では末端基の異なるシランカップリング剤を用いることにより表面化学構造の異なる 5 種類 (-OH(unmodified), -H, -Cl, -NH<sub>2</sub>, -SH)の粒子を準備し、その表面自由エネルギーをキャピラリーライズ法で測定した。またこれらの粒子を用いて 2 種類の流動性試験を行い、表面化学構造が流動性に及ぼす影響を検討した。また、ある実験条件での流動性結果から異なる実験条件の結果を予測できることは重要である。そこで、表面自由エネルギーを用いた流動性予測の可能性についても検討した。さらに、仮に分子の種類により流動性が変化したとしても粒子の法線方向とせん断方向のどちらの付着力変化の影響が支配的であるかは不明である。そこで、その詳細を検討するため同分子をプレート上に被覆し、原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて両方向の付着力測定を行い、その寄与率の評価を試みた。

## 2. 実験

### 2.1 試料

表面被覆させる粒子とプレートにはそれぞれ球形親水性シリカ(個数中位径  $D_{p50}=0.44\mu\text{m}$ , 真密度  $\rho_p=2.2\times 10^3\text{ kg/m}^3$ , トクヤマ)と Si(100)プレート(約 10mm 四方に切断, Nilaco)を用いた。表面被覆剤には末端基の異なる 4 種類のトリメトキシプロピル系のシランカップリング剤 (CH<sub>2</sub>R-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si-(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, (1) R:H (n-propyl-trimethoxysilane(東京化成), (2) R:Cl (3-Chloropropyl-trimethoxysilane (信越化学工業), (3) R:NH<sub>2</sub> (3-Aminopropyl-trimethoxysilane (和光ケミカル), (4) R:SH (3-Mercaptopropyl-trimethoxysilane(Alfa Aesar)を用いた。過酸化水素水,

酢酸, アセトン, エタノール, メタノール, ジオキサン(Wako Pure Chemicals)は分析用を用い, 水は Direct-Q system (ミリポア)による純水を用いた。

## 2.2 粒子表面被覆方法

エタノール内にシリカ粒子を入れ超音波(BRANSON1200, yamato)を 10 分間照射した。続いて, 5vol%の過酸化水素水内にシリカ粒子を投入し超音波を 10 分間照射後, 純水ですすいだ。その後, 回収したシリカ粒子を 0.2vol%酢酸水 100mL に 5.0g 投入し, 攪拌しながら 20mmol/l の各種シランカップリング剤をゆっくり滴下した。1 時間攪拌した後, 純水, アセトンですすぎ, 120°Cの恒温槽で 12 時間以上乾燥を行った。これらの操作により, 未処理粒子を含めて末端基の異なる 5 種類の粒子を用意した。Fig.1 に本実験で作製した粒子表面の理想概略図を示す。また, Si プレートもほぼ同様の方法で処理を施した。

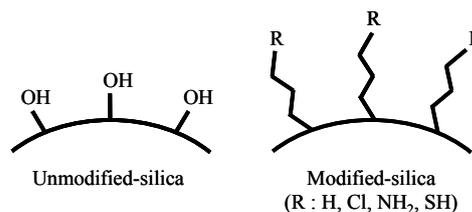


Fig.1 Schematic images of the particle surface employed.

## 2.3 被覆状態の評価方法

各被覆粒子の物性を調べるために, FT-IR スペクトル(Nicolet 4700, Thermo Electron Co.), SEM 写真(FE-SEM S-4300, 日立), 粒径分布(LA-300, 堀場)を測定した。粒径分布は粒子と測定時の液体の濡れ性に依存する。そこで, この濡れ性の影響を抑制するため, 測定時の液体にはエタノールを用いた。これはエタノールが水や多くの有機溶媒と混和しやすいためである。加えて, 濡れ性の影響を検討するため, 未処理の粒子のみ純水中でも測定を行った。

固体表面自由エネルギー $\gamma_s$ をキャピラリーライズ法により測定した。Fig.2 に装置の概略図を示す。内径が 3.8mm のガラス管内にスチールウールを詰め, その上に各粒子を 0.2g 充填後, 0.86MPa で加圧することにより粒子層を作製した。そのガラス管を電子天秤に吊り下げた後, その下端を様々な表面張力 $\gamma_L$ の液体中に浸した。この時, 液体は毛管現象により粒子層空隙を上昇する。その上昇速度を天秤表示質量の経時変化より算出した。算出結果を(1),(2)式に示す Lucas-Washburn の修正式に代入し, 各 $\gamma_L$ の液体における S 値を求めた。

$$S = K\gamma_L \cos \theta = \left(\eta/\rho^2\right)\left(M^2/t\right) \quad (1)$$

$$K = (A^2r/2) \quad (2)$$

ここで M は測定質量,  $\eta$  と  $\rho$  は液体の粘度および密度,  $\theta$  は接触角, t は経過時間, A は粒

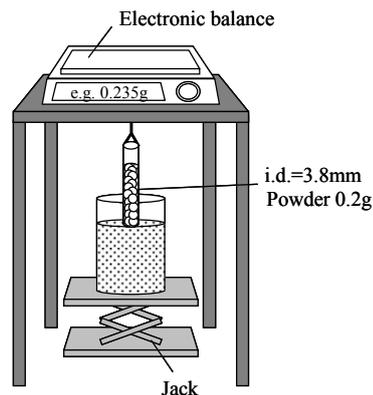


Fig.2 Schematic view of the capillary rise method apparatus.

子層空隙の有効断面積,  $r$  は空隙の半径である。このような粒子層の場合は  $K$  を決定するのは難しいが, 同種類の粒子かつ充填条件が同じの場合は定数とみなせる。 $\gamma_s$  と  $K\gamma_s \cos\theta$  関係をプロットした際に最大の  $S$  値を示す  $\gamma_s$  は固体の表面自由エネルギー  $\gamma_s$  とほぼ等しいという関係を利用して  $\gamma_s$  を決定した。

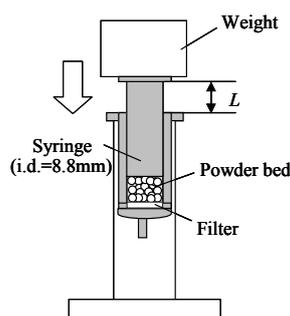
**Table 1** Properties of liquids employed in capillary rise method

Volume ratio [%]	$\gamma_s$ [mN/m]	$\rho$ [kg/m <sup>3</sup> ]	$\eta$ [mPa·s]
Ethanol = 100	23.1	785	1.10
Water : Ethanol = 30:70	26.8	863	2.04
Water : Ethanol = 50:50	30.0	910	2.40
Water : Ethanol = 70:30	35.7	951	2.18
Water : Ethanol = 80:20	41.5	967	1.82
Water : Methanol = 70 :30	45.5	952	1.54
Water : Dioxane = 70:30	48.9	1030	1.58
Water : Ethanol = 90:10	52.1	980	1.32
Water = 100	73.9	997	0.89

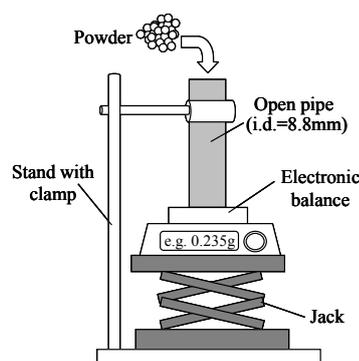
Table 1 に用いた液体の物性値を示す。なお液体の  $\gamma_s$  の調整には水とエタノール, メタノール, ジオキサンの混合割合を変化させ, その値は表面張力測定(DSA20, Krüss)により決定した。また, 密度と粘度の測定はピクノメーターとキャノンフェンスケ粘度計をそれぞれ用いた。

## 2.4 粒子流動性評価方法

流動性の評価には加圧型と非加圧型の2種類の試験を行った。Fig.3 に加圧型の装置の概略図を示す。内径 8.8, 12.5, 15.2mm のシリンジに 0.5-1.5g の粒子を投入した後, 0.049-0.51MPa の荷重圧力  $P_t$  により粒子層を圧縮し, その充填率  $\phi$  を算出した。



**Fig.3** Schematic view of the load-type experimental apparatus.



**Fig.4** Schematic view of the unload-type experimental apparatus.

Fig.4 に非加圧型の装置の概略を示す。内径 8.8mm の両端開放の円筒を支柱に垂直にとりつけ, 円筒底部に電子天秤を配置して底部を塞いだ後, 円筒上部から 0.1-1.2g の粒子を投入し, 底部にかかる質量を測定した。結果より, 流動性指数  $F_i = (\text{底部の天秤表示質量}) / (\text{円筒内への投入質量})$  を算出した。流動性の悪い粒子であれば円筒壁部に付着するため  $F_i \approx 0$  となり, 流動性が良い粒子であれば  $F_i \approx 1$  となる。

## 2.5 粒子接触点あたりの作用力算出方法

粒子容器内の圧力は粒子層上面からの深さに比例せず Janssen の式(Eq.(3)), 応力と粒子接触点あたりの力を表す一般式と粒子層の配位数はそれぞれ Rumpf の式(Eq.(4))と Ridgway-Tarbutck の式(Eq.(5))に従うことが知られている。

$$P_b = \frac{\rho_b D g}{4 \mu k} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{4 \mu k}{D} h\right) \right] + P_t \exp\left(-\frac{4 \mu k}{D} h\right) \quad (3)$$

$$F = \frac{P_b \pi D_p^2}{\phi K} \quad (4)$$

$$K_n = 13.8 - \sqrt{175 - 232\phi} \quad (5)$$

ここで、 $P_t$ と $P_b$ は粒子層の上部と下部の圧力、 $\rho_b$ は粒子の嵩密度、 $D$ はシリンジ内径、 $g$ は重力加速度、 $\mu$ は壁摩擦係数、 $k$ は垂直圧と水平圧の比、 $h$ は粒子層高、 $F$ は粒子接触点あたりの作用力、 $D_p$ は粒子径、 $\phi$ は充填率、 $K_n$ は配位数である。これらの式を用いて $F$ を次の方法で算出した。まず非加圧型の実験と同様に内径8.8mmの両端開放の円筒の底部に電子天秤を配置した。上部から0.5gの粒子を投入し、0.19MPaの荷重圧力 $P_t$ により圧縮し、そのときの底部にかかる質量を測定し、 $P_b$ に変換した。得られた $P_b$ を式(3)に代入することにより各粒子の $\mu \cdot k$ を算出した( $\mu \cdot k_{\text{未処理}}=0.06$ ,  $\mu \cdot k_{\text{(R:H,Cl,SH)}}=0.03$ ,  $\mu \cdot k_{\text{(R:NH}_2\text{)}}=0.04$ )。次にこの $\mu \cdot k$ を用いて加圧型の全試験における $P_b$ を算出し、(4)式により $F$ を算出した。

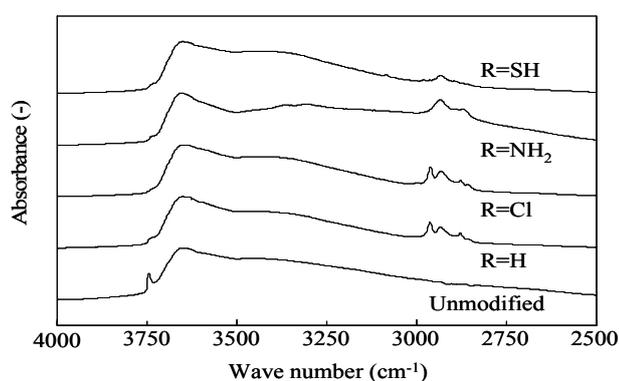
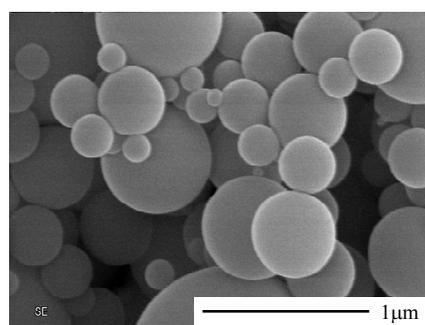


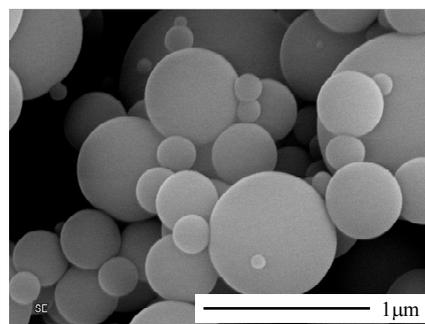
Fig.5 FT-IR spectra of the silica particle before and after the surface modification.

## 2.6 AFMによる法線、せん断付着力の測定と重回帰分析

シランカップリング剤を被覆したSiプレートに対して法線およびせん断付着力をAFM (MultiScan AFM, BMT)で測定した。カンチレバーはSiN<sub>4</sub>製(CSC38, Mikromasch)を用いた。spring constantは0.056N/mであり、共振周波数から決定した。法線方向の付着力に関しては、プレート上の51箇所でもフォースカーブを測定し、その中位値を算出した。一方、せん断付着力に関してはレバー本体に対して90度の角度でカンチレバーを9箇所走査させ、その平均値を算出した。なお、測定中の相対湿度と温度はそれぞれ33.4-40.9%、



(a) Unmodified



(b) R: H

Fig.6 SEM images of the unmodified and modified particle.

23.0-23.8°Cであった。得られた法線付着力，せん断付着力を説明変数，流動性結果を目的変数として，重回帰分析を行い，寄与率を算出した。

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 被覆粒子の FT-IR, SEM および粒径分布による評価

Fig.5 に各シランカップリング剤で被覆処理した FT-IR スペクトルを示す。2800-3000 と 3750  $\text{cm}^{-1}$  の吸収ピークはそれぞれ炭化水素鎖と孤立したシラノールグループであることが知られている。未処理の場合は炭化水素鎖が検出されていないが，シラノールグループが検出されていることが確認できる。一方，被覆粒子の場合炭素鎖が検出されて，シラノール

グループが検出されていないことがわかる。したがって，本結果より各シランカップリング剤により粒子表面を被覆できたと予想される。しかし， $3600\text{cm}^{-1}$  付近のピークを基準として各末端基の炭化水素鎖のピークの面積を比較すると，末端基によって被覆量が異なることが示唆される。

Fig.6 に未処理と末端基が H の分子で処理した場合の SEM 写真を示す。写真より未被覆シリカ粒子は球形であり，表面の粗さはそれほど大きくないことが確認できる。また，処理後の写真より，粒径，形状や表面粗さはそれほど変化していないと思われる。

Fig.7 に各被覆粒子の個数基準の積算分布，Table 2 に  $D_{10}$ ,  $D_{50}$ ,  $D_{90}$  と分布幅  $\Delta D (=D_{90}-D_{10})$  をまとめて示す。まず未処理粒子における純水とエタノール中での結果を比較すると，エタノール中での  $D_{50}$  と  $\Delta D$  は純水の場合と比べて約  $0.1\mu\text{m}$  大きい結果となった。これはシリカ粒子の濡れ性が純水とエタノールに対してわずかに異なるためであると考えられる。次に，被覆粒子の場合は  $D_{50}$  と  $\Delta D$  がそれぞれ  $0.49-0.61\mu\text{m}$  と  $0.45-0.50\mu\text{m}$  であることが確認できる。末端基によって濡れ性がわずかに異なることを考慮すると，被覆処理後も粒子は凝集していないと考えられる。

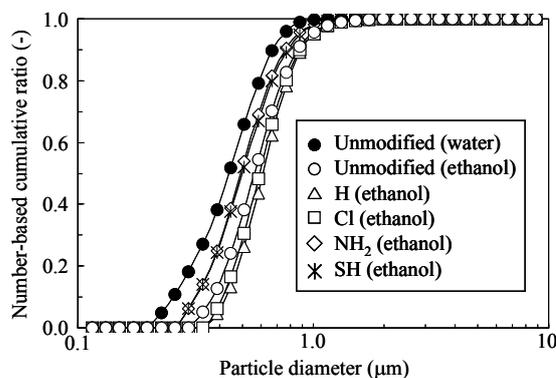


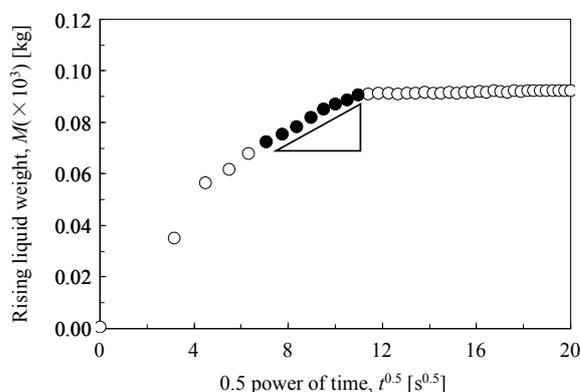
Fig.7 Number-based particle diameter distribution in the pure water and ethanol.

Table 2 Number-based diameter of the powder employed (Unit :  $\mu\text{m}$ )

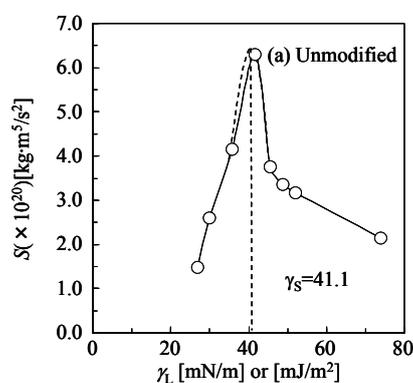
Terminal group	Dispersion media	$D_{10}$	$D_{50}$	$D_{90}$	$\Delta D(D_{90}-D_{10})$
Unmodified	Water	0.25	0.44	0.66	0.41
Unmodified		0.37	0.56	0.87	0.50
H	Ethanol	0.42	0.61	0.88	0.46
Cl	Ethanol	0.41	0.59	0.89	0.48
NH <sub>2</sub>	Ethanol	0.32	0.49	0.77	0.45
SH	Ethanol	0.32	0.50	0.78	0.46

### 3.2 キャピラリーライズ法による被覆粒子の表面自由エネルギー

**Fig.8** にキャピラリーライズ法における典型的なデータを示す。なお粒子は未被覆、浸漬液体は水の場合である。横軸は経過時間の0.5乗  $t^{0.5}$ 、縦軸は上昇した液体の質量  $M$  を示す。 $t^{0.5}$  の増加に伴い、 $M$  は急激に増加した後、緩やかに増加し、 $t^{0.5} \geq 11$  では  $M$  はほぼ一定であることが確認できる。これは液体が最下部のスチールウール中を上昇した後、粒子層を上昇し、 $t^{0.5} \approx 11$  において粒子層が液体でほぼ満たされたためだと考えられる。したがって、この場合は粒子層の上昇速度(黒のキー)の部分から傾き ( $M/t^{0.5}$ ) を求め、(1)式より  $S$  値を求めた。**Fig.9** に未処理粒子の表面張力  $\gamma_L$  に対する  $S$  を示す。結果より  $\gamma_L$  に対して  $S$  は極大値を持ち、 $\gamma_S = 41.1 \text{ mJ/m}^2$  であることが確認できる。また、末端基が H, Cl,  $\text{NH}_2$ , SH の場合はそれぞれ  $\gamma_S = 37.7, 38.4, 36.2, 38.7 \text{ mJ/m}^2$  であった。従って、 $\gamma_S$  の値は末端基によって異なることが明らかとなった。



**Fig.8** Dependences of rising liquid weight on 0.5 power of time (Powder = the unmodified, Liquid = pure water 100%).



**Fig.9** Dependences the  $S$  value on surface tension of liquid.

### 3.3 表面自由エネルギーと粒子流動性の関係

**Fig.10(a)** に粒子量 0.5g、管内径 8.8mm における様々な圧縮荷重  $P_f$  における表面自由エネルギー  $\gamma_S$  に対する  $\phi$  を示す。いずれの荷重圧力  $P_f$  に対してもほぼ同様に  $\gamma_S$  の減少に伴い  $\phi$  が緩やかに増加していることが確認できる。**Fig.10(b)** に粒子量 0.5g、 $P_f = 0.19 \text{ MPa}$  における様々な管内径を用いた場合の結果を示す。管内径が 8.8, 12.5mm の場合は  $\gamma_S$  に対する  $\phi$  がほぼ同様の傾向であるが、15.2mm の場合はその変化幅が小さい。この理由については後述する。**Fig.10(c)** に管内径 8.8mm で粒子量を変えた場合の  $\gamma_S$  に対する流動性指数  $F_f$  を示す。この場合も  $\gamma_S$  の減少に伴い  $F_f$  が増加することが明らかとなった。しかし、投入量によってその増加幅が大きく異なることが明らかとなった。このように管内径や投入量によって、その増加幅が異なったのは粒子層のアスペクト比  $h/D$  が異なり、それにより Eq.(3) の式で表されるように粒子層にかかる圧力分布に大きな影響を及ぼすためだと考えられる。

### 3.4 異なる実験条件における流動性予測の試み

前節では表面自由エネルギーと流動性に相関があることが確かめられた。しかし、実験条件によりその流動性の変化幅が異なることが明らかとなった。仮に1つの実験条件の流動性結果から異なる実験条件の結果を予測できれば非常に有用となる。そこで(4)式の粒子接触点あたりの作用力  $F$  に注目して流動性予測の可能性について検討した。Fig.11(a)に未被覆粒子の様々な圧縮条件における  $F$  に対する  $\phi$  を示す。いずれの条件であっても  $F$  の増加に伴い  $\phi$  が直線的に増加し、その結果は非常に類似していることが確認できる。したがって、 $F$  を考慮すれば実験条件が異なっても流動性が予測できる可能性が示された。Fig.11(b)に末端基がHの場合の様々な圧縮条件における  $F$  に対する  $\phi$  を示す。未処理の場合と同様に各実験条件では  $F$  に対して  $\phi$  が直線的に増加するが、実験条件ごとに傾きが大きくバラつく結果となった。これは本研究での粒子の被覆が表面に対して完全に一様ではなく分布が生じているためだと考えられる。また末端基によりそのバラツキの大きさが異なったが、それは Fig.5 の結果から示唆されたように末端基により被覆量が異なることも影響していると考えられる。Fig.12に Fig.11の  $F$  と  $\phi$  の結果における傾きと切片を表面自由エネルギーに対して示す。傾きについてはデータに大きくバラツキがあるものの、表面自由エネルギーによらずほぼ一定であると考えられる。一方、切片に関しては  $\gamma_s$  の減少に伴い緩やかに増加し、差があることが確認できる。したがって、本研究で用いた  $\gamma_s$  の範囲では  $F$  に対する  $\phi$  の増加割合(傾き)は同じであるため、各粒子の種々の実験条件での流動性結果を予測するには1つの実験条件における実験を行うだけで十分であることが示唆された。

### 3.6 AFM の測定結果と粒子流動性の関係

各末端基により法線付着力=6.5-19.4nN、せん断付着力パラメータ=67.5-86.9mV と変化することが明らかとなった。重回帰分析の目的変数は、両流動性のうちデータのバラツキが少なかった加圧型の流動性結果( $P_f=0.049, 0.19, 0.51$ MPa)を用いた。重回帰分析の結果、寄与率はそれぞれ法線付着力=85.4 $\pm$ 0.1%、せん断付着力=14.6 $\pm$ 0.1%であった。したがって、末端基の変化による本粒子流動性変化の主要因は法線方向の付着力変化であることが示唆さ

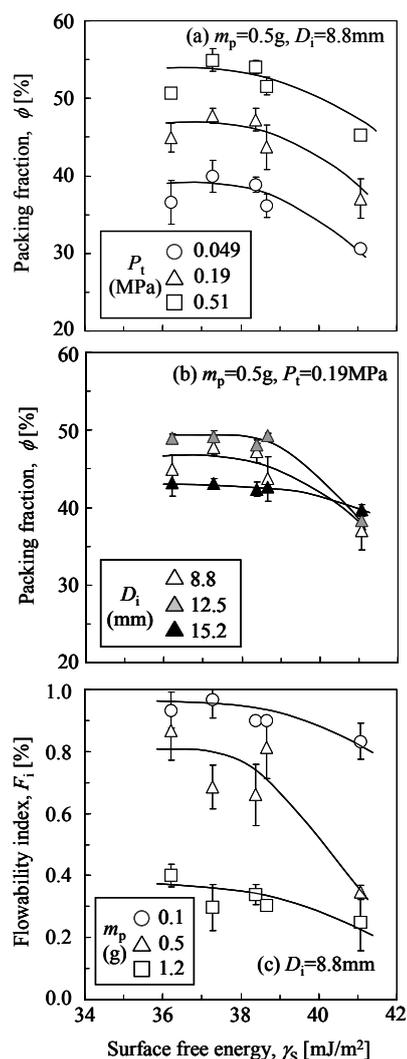


Fig.10 Dependences of (a),(b) packing fraction and (c) flowability index on surface free energy.

れた。

#### 4. おわりに

本研究では表面化学構造に伴う表面自由エネルギーに注目し、その影響のみを検討しやすくするため、末端基の異なるシランカップリング剤を用いて表面化学構造の異なる 5 種類(-OH(unmodified), -H, -Cl, -NH<sub>2</sub>, -SH) の粒子を作製した。そして、それらを用いて表面自由エネルギーが流動性に及ぼす影響を検討した。キャピラリーライズ法により被覆処理後の表面自由エネルギーを測定したところ、 $\gamma_s$  は末端基によって異なることが明らかとなった。また、加圧型と非加圧型のいずれの流動性実験においても  $\gamma_s$  の減少に伴い流動性が緩やかに増加することが確認された。しかし、その増加率は実験条件により異なっていたが、粒子接触点あたりの作用力を考慮することにより種々の条件における充填率を予測可能であることが示唆された。また、AFM の測定結果より末端基の変化による本粒子流動性変化の主要因は法線方向の付着力変化であることが示唆された。粒子工学情報センターより、平成 21 年から 22 年までの 2 年間、「粒子表面化学構造設計による流動性制御」をテーマとして研究助成を頂き、上記のように表面化学構造が流動性に及ぼす影響に関する基礎知見を得ることができた。助成を頂きました粉体工学情報センターに感謝の意を表します。

#### 参考文献

- 1) Spillmann A., Sonnenfeld A., Rudolf von Rohr P., *Plasma Process. Polym.*, **5**, 753 (2008)
- 2) Bajdik J., Pintye-Hódi K., Planinšek O., Regdon Jr. G., Dreu R., Srčić S., Erős I., *Int. J. pharm.*, **269**, 393 (2004)
- 3) Bajdik J., Pintye-Hódi K., Planinšek O., Tüske Z., Tasic L., Regdon Jr. G., Srčić S., Erős I., *Drug Dev. Ind. Pharm.*, **30**, 381 (2004).
- 4) Chen Y., Jallo L., Quintanilla M.A.S., Dave R., *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **361**, 66 (2010).

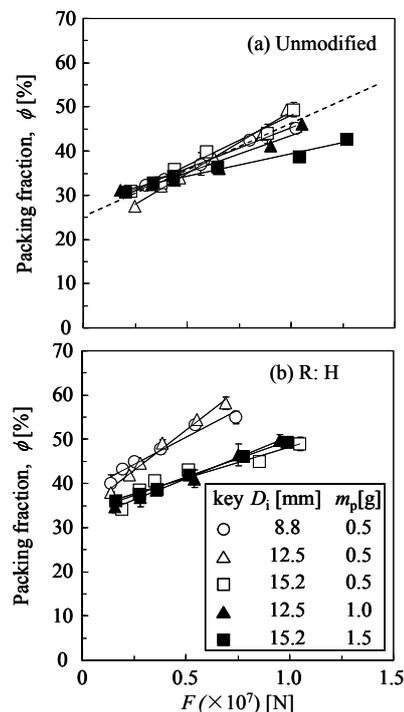


Fig.11 Dependences packing fraction on the force acting at a contact point.

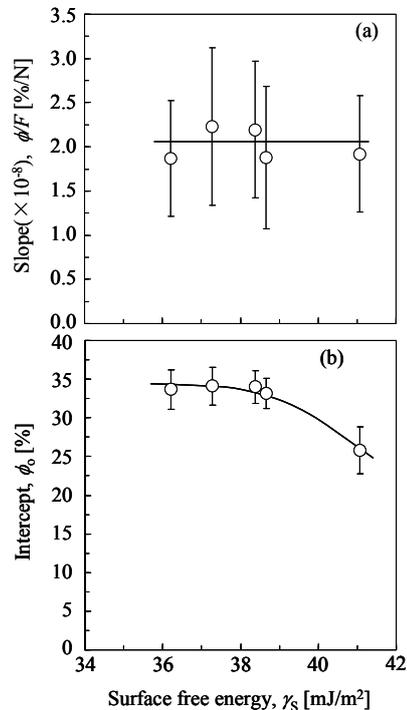


Fig.12 Dependences of (a) slope and (b) intercept calculated from the plots in Fig.11 on surface free energy.

### 3. 研究発表

#### 平成 21 年度

(1) : 吉田幹生

「粒子の表面自由エネルギーと流動性」

日本画像学会 2009 年度 第 2 回技術研究会, p.76-93

2009.10.19 東京(発明会館)

(2) : 岡野俊一郎, 押谷潤, 後藤邦彰, 吉田幹生

「化学構造に基づく表面自由エネルギーが粒子流動性に与える影響」

2009 年度 粒子工学会 秋期研究発表会, BP-18, pp.35-36

2009.10.21 大阪市(コスモスクエア国際交流センター)

(3) : 吉田幹生, 岡野俊一郎, 押谷潤, 後藤邦彰

「表面自由エネルギーによる粒子流動性予測の試み」

第 47 回粒子に関する討論会, 24, pp.121-124

2009.12.2, 八王子市, 八王子市学園都市センター

#### 平成 22 年度

(4) : 吉田幹生

「シランカップリング処理による表面官能基変化が粒子流動性に及ぼす影響」

第 3 回化学工学 3 支部合同徳島大会, B115, p.22

2010.10.23, (徳島, 徳島大学)

(5) : Mikio Yoshida, Shun-ichiro Okano, Jun Oshitani, Kuniaki Gotoh, Thomas Koch  
and Wolfgang Peukert

“Effect of Surface Free Energy by Changing Terminal Group on Powder Flowability”

Core-to-Core 2010 World Network Seminar on Advanced Particle Science and Technology, p.88

2010.11.25, (Kyoto(Japan), Miyako Messe & Kyoto University)

(6) : Mikio Yoshida, Shun-ichiro Okano, Jun Oshitani and Kuniaki Gotoh

“Effect of Terminal Group Changed by Silane Coupling Treatment on Powder Flowability”

The 19th Nisshin Engineering Particle Technology International Seminar, pp.105-118

2010.12.6, (Sendai(Japan), Hotel Zuiho)