

氏名	砂田久一 すなだひさかず
学位の種類	薬学博士
学位記番号	論薬博第56号
学位授与の日付	昭和42年11月24日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
学位論文題目	球形粒子の沈積層の構造とその物理化学的性質に関する研究
論文調査委員	(主査) 教授 中垣正幸 教授 岡田寿太郎 教授 大崎健次

## 論文内容の要旨

サスペンションの安定性や散剤の物性などに重要な関係をもつものとして粒子の沈降現象があり、特に粒子の沈降容積、すなわち沈積層の空隙率の測定が広く行なわれている。これに関与する因子としては、粒子間引力、粒度分布、沈積層の高次構造など種々のものが考えられる。そのなかで粒子間引力の問題は最も基本的であり重要であって、粒子相互間に引力が存在するときには、引力が存在しないときにくらべて沈降容積が大きくなることが経験的に知られている。

著者はこれらの点を明らかにするために引力の大きさと沈降容積の関係を理論的計算により求め、かつ沈積層の構造をも明らかにした。さらにこの結果を用いて沈積層に与える温度、誘電率、粒度分布などの影響を検討し、また沈積層の二次構造を研究する方法についても検討を行ない、これらの理論的研究の結果を実験値の解析に応用した。

まず粒子の大きさが均一の場合について沈降容積の理論的計算を行なった。模型粒子をすべて等大球とし、これを一定の底面積を有する容器中へ無作為的に次々と落下させて、その静止位置より沈降容積を算出したのであるが、その際に器壁の影響を消去するように計算方法を改良し、従来のものとは異なる結果を得た。これによれば粒子が互に牽引して凝集する場合には、沈降容積  $V_s$  と粒子間引力の間には  $\delta$  を引力の及ぶ範囲、 $\rho$  を粒子の比重、 $r$  を粒子の半径として

$$\rho V_s = 5.6 + 14 (\delta/r)$$

また粒子間に牽引力がない場合については、粒子がお互いに接触した際に滑らずにその位置に粘着する確率を  $p$ 、滑り落ちる確率を  $(1-p)$  とすると

$$\rho V_s = 3.9p^2 (3-2p) + 1.7$$

なる関係のあることが見出された。

次に沈降容積に対する温度、誘電率、粒度分布などの影響について研究した。誘電率の小さい無極性溶媒中では粒子間引力は主として Van der Waals 力によるものと考えられ、種々の粉体について  $D$  を誘

電率, Bを定数として

$$\log (1+\delta / r)=B-(1 / 6) \cdot \log D$$

なる関係が示された。また粒子が互にすべり合う場合には粘着確率Pと温度Tおよび誘電率Dの間にはB', p<sub>0</sub>を定数として

$$\ln p=B' / D T+\ln p_0$$

の関係が成立していることが示された。以上の結果はいずれも粒度分布のない場合であるが、粒子の大きさに分布のある場合にはそのために沈降容積が変化する。粒子の大きさがあまり違わないときには、大粒子の間に小粒子が割り込みすき間を広げるために沈降容積は大きくなるが、比較的小さな粒子が多数存在すると、小粒子は大粒子を取り囲み空隙を埋めるために沈降容積は反対に減少する。粒度分布のある系の粒小間に引力が存在する場合には、沈降容積は粒子の大きさや分布の程度によって変化することが示された。

次に、沈降容積の変化は沈積層の構造の変化を伴うものであり、これにもとづいて沈積層の性質も変化すると考えられるので、この点についてさらに詳細な研究を行なった。沈積層の構造と沈積層中の粒子の接触数とは密接な関係がある。すなわち粒子間に引力が存在する場合には空隙率は大きく、粒子は長く鎖状に連なり、平均接触数も2に近いが、粒子がお互いに滑り合う場合には空隙率は小さく、平均接触数も大きい。平均接触数 $\langle q \rangle$ と空隙率 $\epsilon$ の関係は接触凝集性粒子 ( $\delta=0, p=1, \epsilon=0.82$ ) を境として

$$\langle q \rangle=1.61 \times \epsilon^{-1.48} \quad (\epsilon \leq 0.82)$$

$$\langle q \rangle=0.428 \times \epsilon^{-17.8}+2.00 \quad (\epsilon > 0.82)$$

の二つの式で示された。また粒子が沈積するとき、粒子間に引力があれば粒子は他の粒子の上に、また粒子が互いにすべり合うときには粒子は粒子間の空隙の上に積重なる傾向のあることが示された。また沈積層の二次構造について考察し、沈降速度、沈降容積、濾過速度などを測定することにより一次粒子および二次粒子の凝集状態を知り得ることを結論し、実際にNa-CMC水溶液中に懸濁させた酸化アルミニウム粉末について実験を行ない、上記の理論にもとづいて実験結果を解析してその凝集状態を明らかにした。

以上、著者は沈降容積と粒子間引力の関係を理論的に研究し、また沈降容積に与える温度、誘電率、粒度分布などの影響を検討した結果、沈降容積の測定値から粒子間引力を求めることができることを示し、また粒子間引力によって沈積層の構造が変化し、したがって沈積層の物理化学的性質も変化することを示し、これらの理論を実験により確めて満足すべき結果を得た。

### 論文審査の結果の要旨

本論文は、散剤、懸濁液剤などを研究する上で重要な沈積層の構造とその物理化学的性質に関する研究、およびその基礎として球形粒子の凝集に関する研究を行なったものである。

著者はまず、電子計算機を用いる数値計算によって、一定の半径を有する球形粒子の沈降容積を計算し、粒子間引力と沈降容積の関係をあらわす理論式を得、さらに半径の異なる球形粒子の混合系についても同様の研究を行なうとともに、分散系の温度および分散媒の誘電率が沈降容積におよぼす影響について

も論じた。つぎに粒子間引力の大きさと沈積層の構造との関係を明らかにし、さらに、沈積層の物理化学的性質を測定することによってその高次構造を研究する方法についても考察し、これをカルボキシメチルセルロースナトリウムの分散作用の研究に応用した。

以上の研究は薬品物理化学上価値あるものと認められ、分散系に関する基礎研究およびその薬学への応用研究の発展に寄与するところが大きい。したがって本論文は薬学博士の学位論文として価値あるものと認定する。