

噴霧乾燥法による機能性粒子の調製と評価に関する研究

山田, 則行

<https://doi.org/10.11501/3073316>

出版情報：九州大学, 1993, 博士（工学）, 論文博士
バージョン：
権利関係：



噴霧乾燥法による機能性粒子の
調製と評価に関する研究

山 田 則 行

①

噴霧乾燥法による機能性粒子の

調製と評価に関する研究

平成5年10月

山田則行

目 次

頁

第 1 章 緒論	1
1.1 はじめに	1
1.2 噴霧乾燥で得られる粒子の粒径，強度に関連する既往の研究	4
1.2.1 噴霧液滴の平均径及び粒度分布	4
1.2.2 造粒粒子の強度	10
1.3 無機質殻マイクロカプセルの製造に関する既往の研究	12
1.3.1 界面反応法	12
1.3.2 噴霧乾燥法	14
1.4 本研究の概要	14
第 2 章 噴霧乾燥粒子の平均径及び粒度分布	18
2.1 緒 言	18
2.2 実験試料	18
2.3 実験装置及び方法	19
2.3.1 微粒子懸濁液の表面張力及び粘度	19
2.3.2 二流体ノズル噴霧化装置	19
2.3.3 噴霧乾燥装置	21
2.4 実験結果及び考察	22
2.4.1 微粒子懸濁液の表面張力及び粘度	22
2.4.2 二流体ノズルによる噴霧	26
(1) 噴霧液滴量の分布	26
(2) 平均液滴径と滴径分布	27

2.4.3	噴霧乾燥粒子の粒度分布	34
(1)	乾燥による液滴の収縮	34
(2)	噴霧乾燥粒子のメディアン径	36
(3)	噴霧乾燥粒子の粒度分布	36
2.5	結 言	39
第3章	単一噴霧乾燥粒子の強度及び吸湿した粒子強度の評価	40
3.1	結 言	40
3.2	実験試料	40
3.3	実験装置及び方法	41
3.3.1	噴霧乾燥粒子の乾燥状態における強度	41
3.3.2	吸湿した噴霧乾燥粒子の強度	42
3.4	実験結果及び考察	43
3.4.1	噴霧乾燥粒子の強度	43
(1)	噴霧乾燥粒子の引張強度に関する理論	43
(2)	引張強度の実測値と理論値との比較	48
(3)	粉体層の圧縮特性	51
3.4.2	噴霧乾燥粒子の吸湿による強度の変化	53
(1)	バインダーの添加に伴う噴霧乾燥粒子の比表面積の変化	53
(2)	噴霧乾燥粒子の水蒸気吸着特性	56
(3)	吸湿した噴霧乾燥粒子の強度	58
3.5	結 言	61
第4章	噴霧乾燥粒子の平均強度	63

4.1	緒言	63
4.2	新しい圧縮式の導出	63
4.3	考察	69
4.3.1	新しい圧縮式と川北式との関係	69
4.3.2	新しい圧縮式中の σ_t と川北式中の $1/b$ との関係	71
4.3.3	間接法における σ_t と $1/b$ 及び直接法における引張強度との比較	72
4.3.4	圧壊試験による引張強度と圧縮試験による引張強度との比較	73
4.4	結言	75
第5章 噴霧乾燥粒子の農薬担体としての利用		77
5.1	緒言	77
5.2	実験試料	77
5.2.1	D L 粉剤用担体	77
(1)	噴霧乾燥粒子	77
(2)	市販のD L 粉剤用担体	78
(3)	モデル担体	78
5.2.2	液状農薬原体	78
(1)	アマニ油	78
(2)	イソキサチオン	79
(3)	B P M C	79
5.2.3	分散剤	79
5.3	実験装置及び方法	80
5.3.1	アマニ油の添加による担体の凝集性	80
(1)	噴霧乾燥粒子	80
(2)	標準担体	80

(3) モデル担体	80
5.3.2 空気噴流による担体の分散性	81
5.3.3 モデル担体からの剥離によるホワイトカーボンの浮遊性	82
5.3.4 製剤としての諸性質	83
5.4 実験結果及び考察	83
5.4.1 アマニ油による噴霧乾燥粒子及び標準担体の凝集性とホワイト カーボンによる流動性の改善	84
5.4.2 ホワイトカーボンによるモデル担体の流動性の改善と担体粒子 層の見かけ密度の変化	85
5.4.3 空気噴流による担体の分散性	86
5.4.4 モデル担体からの剥離によるホワイトカーボンの浮遊性	87
5.4.5 製剤としての諸性質	92
5.5 結 言	94
 第6章 徐放性無機質殻マイクロカプセルの調製	 96
6.1 緒 言	96
6.2 実験試料	97
6.3 実験方法	97
6.3.1 マイクロカプセルの製造	97
(1) 懸濁液の調製	97
(a) 大小二成分粒子系	97
(b) コロイダルシリカ系 I	98
(c) コロイダルシリカ系 II	99
(2) 噴霧乾燥	100
6.3.2 乾燥速度	100
6.3.3 噴霧乾燥粒子の性状	101

6.4	実験結果及び考察	102
6.4.1	大小二成分粒子系の噴霧乾燥	102
6.4.2	コロイダルシリカ系 I の噴霧乾燥及びMCからの有効成分の 溶出特性	105
6.4.3	コロイダルシリカ系 II の噴霧乾燥及びMCからの有効成分の 溶出特性	109
6.4.4	有効成分の溶出機構	110
6.4.5	溶出特性への拡散モデルの適用	112
6.5	結 言	118
Appendix 6-1		119
第7章	総 括	122
	使用記号	127
	参考文献	134

図一覽

	頁
Fig.1-1 Process stages of spray drying illustrated by co-current layout -----	1
Fig.1-2 Pesticide formulation of solid type -----	2
Fig.1-3 Transm ⁱ ssion of strss in a p ^a cking -----	10
Fig.1-4 Stress of hydrostatic pressure and distribution of compressive force -----	10
Fig.1-5 Force in an interparticle contact -----	11
Fig.1-6 Illustration of deposited binder bridge at a contact point of constituent particles -----	12
Fig.2-1 Particle size distributions of roseki, talc A and talc B ---	18
Fig.2-2 Experimental apparatus for atomization by pneumatic nozzles -----	20
Fig.2-3 Schematic diagram of a spray dryer -----	21
Fig.2-4 Comparison of particle size distribution measured by micro-sieve and ELZONE -----	22
Fig.2-5 Effect of PVA concentration and temperature on surface tension of water and slurries -----	22
Fig.2-6 Effect of PVA concentration on apparent viscosity of roseki and talc B slurries -----	23
Fig.2-7 Effect of PVA concentration on flow pattern of roseki slurries -----	23
Fig.2-8 Apparent viscosity of roseki and talc B slurries over the wide range of shear rate -----	25
Fig.2-9 Mass distribution of water droplets and air velocity	

	distribution -----	27
Fig.2-10	An example of droplet size distributions of count and mass basis -----	29
Fig.2-11	Apparent viscosity of coagulated roseki, roseki added PVA and red-mud slurries -----	30
Fig.2-12	Comparison of observed and calculated median diameter from Eq.(2-6) -----	30
Fig.2-13	Comparison of observed and calculated median diameter from Eq.(2-6) -----	31
Fig.2-14	Comparison of observed and calculated x_{vs} from three different equations in the case of atomization of water ---	31
Fig.2-15	Photograph of droplets of talc A slurry($c_w=50wt\%$) -----	31
Fig.2-16	Relationship between x_m and x_{vs} -----	33
Fig.2-17	Relationship between geometric standard deviation and mass median diameter -----	33
Fig.2-18	An example of pore size distribution of spray-dried particles measured by mercury porosimetry -----	35
Fig.2-19	Comparison of observed and calculated mass median diameters -----	36
Fig.2-20	Relationship between median diameter and geometric standard deviation -----	38
Fig.2-21	Relationship between mass and number median diameters ---	38
Fig.3-1	SEM photograph of spray-dried particles -----	41
Fig.3-2	Experimental apparatus for measurement of strength of spray-dried particles -----	42
Fig.3-3	Change in hygroscopic moisture content of spray-dried	

	particles with time	-----	43
Fig.3-4	Schematic representation of a cross section of spray-dried particle	-----	44
Fig.3-5	Relationship between crushing load and diameter of single spray-dried particles	-----	48
Fig.3-6	Comparison of observed and calculated tensile strengths	---	50
Fig.3-7	Schematic diagram of powder compression	-----	51
Fig.3-8	Relationship between tensile strength of single spray-dried particles and the constant, $1/b$, in Kawakita's equation	---	52
Fig.3-9	Change in specific surface area of spray-dried particles with additive amount of binder	-----	53
Fig.3-10	Model showing PVA deposit on and among constituent particles		54
Fig.3-11	Relationship between adsorption potential of water vapor and thickness of the adsorption layer	-----	57
Fig.3-12	Results of compression test of spray-dried particles under different relative humidities	-----	59
Fig.3-13	Influence of relative humidity on tensile strength of spray-dried particles	-----	60
Fig.3-14	Comparison of σ_{tcal} and σ_{tobs}	-----	60
Fig.4-1	Illustration of compression process	-----	66
Fig.4-2	Relationship between porosity and strain	-----	68
Fig.4-3	An example of the relation between compressive force and displacement in compression test of a single particle	---	74
Fig.4-4	Comparison of Kawakita's equation(Eq.(4-1)) with new compression equation(Eq.(4-14))	-----	74

Fig.5-1	Particle size distribution	78
Fig.5-2	Experimental apparatus for measurement of angle of slide ---	81
Fig.5-3	Experimental apparatus for measurements of scattering property and dust concentration	82
Fig.5-4(a)	Effect of additive ratio of linseed oil to carrier on angle of slide, θ_s and porosity of powders, ϵ_b	84
Fig.5-4(b)	Effect of additive ratio of white carbon to carrier on θ_s and ϵ_b ($A_L=0.025$)	84
Fig.5-5	Effect of additive ratio of WC to model carrier on bulk density	85
Fig.5-6	Effect of additive ratio of WC to model carrier on angle of slide ($A_L=0.01$)	86
Fig.5-7	Scattering property of carrier particles due to air jet ---	87
Fig.5-8	Effect of additive ratio of WC to model carrier on dust concentration	88
Fig.5-9	Packing model for WC particles	89
Fig.5-10	Packing models for (a)model carrier alone and (b)model carrier particles coated with WC particles	90
Fig.5-11	Schematic diagram of a distributor for DL dust	93
Fig.6-1	Schematic diagram of co-current spray-dryer	100
Fig.6-2	Pore diameter distributions of microcapsules(MC) consisting of two different-sized particles	102
Fig.6-3	SEM photograph of MC of combination A series	103
Fig.6-4	Schematic diagram of drying process of a droplet of suspension of two different-sized particles	104
Fig.6-5	Influence of volume fraction of colloidal silica Si500	

	on drying rate of slurries of combination D series	-----	105
Fig.6-6	Release profiles of magnesium hydroxide carbonate(MHC) in acidic solution from MC of combination D series	-----	106
Fig.6-7	SEM photograph of MC of combination D2 series	-----	106
Fig.6-8	Influence of (a)volume fraction of shell material in MC and (b) volume fraction of Si500 in shell material on release time	-	107
Fig.6-9	Pore diameter distributions of MC of combination D series	-----	108
Fig.6-10	Release profiles of MC	-----	109
Fig.6-11	Relationship between reduced release time of MHC from MC and volume fraction of MHC in core materials	-----	110
Fig.6-12	SEM photograph of fractured MC_{CSM} after dissolution	----	111
Fig.6-13	Pore size distributions of MC_{CSGM3} measured by N_2 gas desorption(BJH method)	-----	111
Fig.6-14	Release of sodium and MHC from MC	-----	112
Fig.6-15	Change in release profiles of MHC from MC with pH of dissolution medium	-----	113
Fig.6-16	Change in transmissivity of MC submerged in dissolution medium of pH 2	-----	114
Fig.6-17	Change in intrusion volume of MC with release time measured by mercury porosimetry	-----	114
Fig.6-18	Influence of volume fraction of MHC in core material on pore volume of MC measured by BJH-method	-----	117
Fig.A6-1	Schematic diagram of concentration distribution in MC and outer liquid phase	-----	119

表一覽

	頁
Table 1-1 Values of coefficients and exponents in Eq.(1-3) -----	8
Table 2-1 Correction of median diameter and geometric standard deviation measured by glass plate collector -----	28
Table 3-1 Physical properties of constituent particles and spray-dried particles -----	41
Table 4-1 Comparison of σ_t in Eq.(4-14) with $1/b$ in Eq.(4-1) in compression process -----	73
Table 5-1 Properties of linseed oil -----	78
Table 5-2 Estimation of porosity of coating layer formed by WC ---	91
Table 5-3 Properties of newly developed solid formulation(DL dust) ---	93
Table 5-4 Effectiveness of newly developed solid formulations for brown rice hopper adults -----	94
Table 6-1 Combinations of shell and core materials -----	97
Table 6-2 Volume fraction of finer particles in various binary mixtures of different-sized particles -----	98
Table 6-3 Composition of colloidal silica systems -----	98
Table 6-4 Composition of suspensions -----	99
Table 6-5 Calculated values of effective diffusion coefficient -----	116

1.1 はじめに

噴霧乾燥⁴⁶⁾は液状物質を熱風中に噴霧して微細な液滴とすることにより熱風と液状物質との接触面積を大きくし、これを短時間のうちに乾燥する操作である。噴霧乾燥では、装置の大きさ、微粒化の方法あるいは液状物質の性状により異なるが、液状物質を 10~200 μm に微粒化するので他の乾燥法、例えば、ドラム乾燥法等に較べ乾燥速度が極めて大きくて乾燥は10~30秒で終了する。この方法では、乾燥時間が短いことに加えて液滴の温度が大部分の乾燥期間中、熱風の湿球温度に保たれることにより乾燥粒子の温度が低く抑えられるので熱に敏感な物質の乾燥に適している。また、溶液や微粒子懸濁液の噴霧乾燥により粒子の集合体からなる多孔質球形粒子が得られる^{24,42)}点に特徴がある。

現在、このような特徴を利用して、噴霧乾燥操作は無機及び有機化合物を問わず、例えば、脱脂粉乳に代表される食品類及びセラミックス分野における微粒子懸濁液の乾燥等に適用されている⁶⁷⁾。

湿潤粒子の乾燥操作としては、乾燥時間の比較的短いものとして気流乾燥やドラム乾燥が知られている¹⁹⁾が、これらの乾燥操作によって得られる粉粒体は塊状ないしフレーク状でありハンドリングに難点があるのに加え粒度の調製が困難であるのに対し、噴霧乾燥によって得られる粉粒体は多くの場合、球状の流動性に優れしかも粒度のある程度

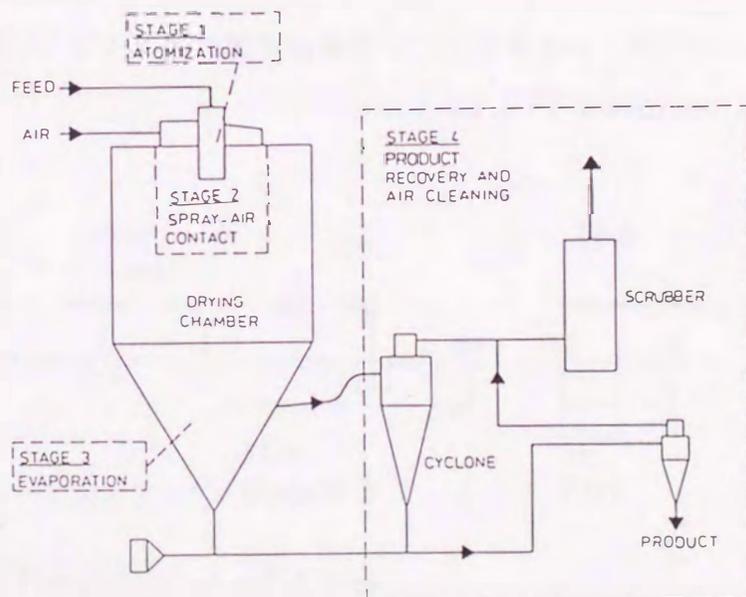


Fig.1-1 Process stages of spray drying illustrated by co-current layout

調整された造粒粒子となる。

噴霧乾燥工程は、その概略を Fig.1-1⁶⁷⁾に示すように、主として次の4つの段階から成る。第1は液状物質の微粒化であり、第2は液滴と熱風との接触（濃厚ゾーン）、第3は乾燥（希薄ゾーン）そして第4は回収である。このうち特に液状物質の微粒化が乾燥物の粒度や乾燥装置の性能に関して重要であり、噴霧乾燥だけではなく石炭・水懸濁液（CWM）の噴霧燃焼技術においても重要な課題⁴⁹⁾となっている。微粒化方式は多数知られており、それぞれ長所と短所がある^{35, 39, 59, 67)}。おもな微粒化方式として(1)回転円板方式：高速で回転する円板上に液状物質を供給し遠心力で微粒化する、(2)圧力ノズル方式：小さなオリフィスから高圧の液状物質を噴射して微粒化する、(3)二流体ノズル方式：空気などの圧縮性ガスで液状物質を微粒化するものなどがある。これらのうち二流体ノズル方式は低圧で液状物質をノズルに供給できるので高粘度液に適用できること及び比較的小さい液滴を生成する特徴がある。微粒化特性、すなわち、生成する液滴の大きさ及び分布は微粒化方式及び液状物質の性状に依存する。

噴霧乾燥法を単に乾燥の手段としてだけでなく、ある特殊な用途に利用する粒子の調製手段として位置づけるとき、粒子に要求される特性、例えば、所望の粒度分布及び粒子強度を持つ噴霧乾燥粒子を得るための操作方法の確立が必要となる。

近年、農薬を散布する際の漂流飛散による環境汚染を低減することを目的として Fig.1-2

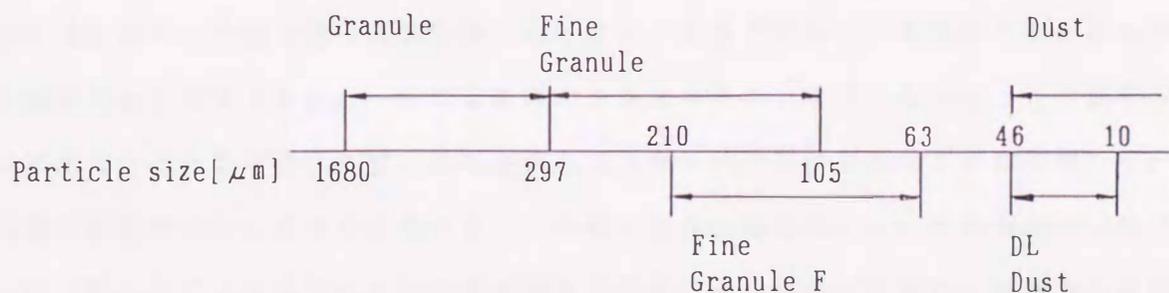


Fig.1-2 Pesticide formulation of solid type

に示す各種の農薬製剤²⁾のうち、粉剤³⁰⁾(Dust) - 固体または液状の農薬原体を粒径46 μ m以下(300mesh通過98%以上、平均粒径10 μ m程度)の担体と混合したもの。担体として固体農薬原体には粘土鉱物が、液状農薬原体には吸油能を持つけい藻土や含水けい酸が用いられる - についてはその粒径を大きくしたDL粉剤^{10, 15, 26)}(DLはDrift lessを意味し、粒径10~46 μ mに粉碎・分級されたろう石、タルク等の鉱物質担体の表面に液状の農薬原体を付着させて製造される)が開発されている。したがって、DL粉剤用担体を粉碎法により製造すれば10 μ m以下の微粒子が大量に副生し、その処理が問題になる。その解決策の一つとして、DL粉剤用担体を製造する際に副生する10 μ m以下の微粒子を噴霧乾燥によって10~46 μ mの大きさに粗粒化し、低飛散性の担体として再利用することが考えられる。そのためには、微粒子懸濁液の調製条件と噴霧乾燥粒子の大きさ及び分布ならびに強度との関係を明らかにしなければならない。

セラミックス分野における乾式加圧成形では、微粒子懸濁液を噴霧乾燥して得られる粒子を金型で成形するが、その際、粒子の再配列過程では粒子は崩壊せず、圧縮過程では崩壊して高密度に充填されることが要求されており⁶⁸⁾、所望の強度を持つ噴霧乾燥粒子の設計法の確立が望まれている。

微粒子懸濁液の噴霧乾燥において、懸濁している粒子に広い粒度分布がある場合には、造粒物としての噴霧乾燥粒子内に粒径の違いに起因する粒子の偏析が生じることが知られている²³⁾。本来、造粒操作は粒子の偏析を防ぎ均質な造粒物を得るための手段であり、噴霧乾燥においては滴内粒子の偏析現象は好ましい現象ではない。それにもかかわらず、この偏析現象に関する要因については何も明らかにされていない。しかし、この偏析現象を逆に利用することを考えれば、粒径の異なる大小二成分粒子懸濁液を噴霧乾燥して、粒子の偏析を顕著に起こさせることにより、大粒子集合体を芯として、その周囲を小粒子で覆った一種のマイクロカプセルの調製が期待される。そのためには微粒子懸濁液の噴霧乾燥にともなう滴内の粒子の偏析現象の解明がなされねばならない。

医薬及び農薬の製剤分野においては有効成分を所望の濃度、速度で放出させる徐放性マイクロカプセル^{9, 43)}の研究開発が活発に行われているが、工業的に活用できる方法の一つ

である噴霧乾燥法による無機質殻マイクロカプセルの製造に関する研究はこれまでのところ知られていない。

本研究では、微粒子懸濁液の噴霧乾燥に関する上述の課題を取り扱う。すなわち、上述のDL粉剤用担体の製造において副生する粘土状微粒子の処理・再利用問題を解決することを一つの具体例として、微粒子懸濁液の噴霧乾燥に関して以下の検討を行った。

まず、微粒子懸濁液の性状及び噴霧乾燥条件と得られる噴霧乾燥粒子の粒度分布及びメディアン径の関係を明らかにした。ついで、懸濁液の組成と噴霧乾燥粒子の強度との関係について理論的、実験的に検討した。また、噴霧乾燥粒子からなる粉体層の圧縮試験から、噴霧乾燥粒子の平均引張強度を推算することを目的として、個々の噴霧乾燥粒子の引張強度と、それらの粒子からなる粉体層の圧縮過程との関係について理論的考察を加えた。最後に、噴霧乾燥による粒子設計法の実応用として、廃棄粘土状微粒子懸濁液の噴霧乾燥による新規な農薬製剤DL粉剤用担体の製造・評価を行った。さらに、噴霧液滴の乾燥収縮にともなう滴内粒子の偏析現象を利用して、大小二成分粒子懸濁液を噴霧乾燥することにより、徐放性を有する無機質殻マイクロカプセルを製造する新規なマイクロカプセル化法について検討した。

1.2 噴霧乾燥で得られる粒子の粒径、強度に関連する既往の研究

1.2.1 噴霧液滴の平均径及び粒度分布

前述したように、各種の液体微粒化方式があるが、本研究で取り扱う懸濁液の微粒化、すなわち、高粘度液を比較的小さい液滴に分裂させることに適していると考えられるのは、二流体ノズル方式である。二流体ノズルによる微粒化は高速の空気噴流によって液体を分裂させるものである。微粒化の機構は高速の空気流により液体に乱流場による分散力ないしは強いせん断力を与え、これにより液体を噴霧滴に分裂させることである。

このような液体の分裂は二流体ノズルに限らず他の分野、例えば異種液体の乳化等に共通の現象である。分裂には大きく分けて次の2つの機構(Turbulent Comminution Mechanism 及び Mean Shear Flow Dispersion Mechanism⁶⁾)が考えられる^{22,69,71)}。

第1の機構は、高速の空気流の乱流場による液体の液滴化である。液体は乱流により全体が同時に分裂して小さな液滴となる⁷¹⁾。局所等方性乱流場での液滴化現象については、表面張力の支配のもとに分散力と液体内部の圧力とのバランスで滴の大きさが決まるとの考えがなされており、体面積平均径は慣性力と界面張力の影響を表すWeber数の $-3/5$ 乗と関係づけられている²²⁾。

第2の機構は、空気流のせん断場による液体の液滴化である。液体は速度勾配に基づくエネルギーにより引き裂かれてひも状ないしは大きな液滴となる⁷¹⁾。円管内における壁近傍のせん断場での液滴化現象については、粘性支配のもとに液体を变形させる動圧とその变形を阻止しようとする液体内部の圧力とのバランスで滴の大きさが決まるとの考えがなされており、体面積平均径は粘度と界面張力の影響を表すCapillary数(Ca)の $-1/3$ 乗とRe数の $-11/12$ 乗とに関係づけられている²²⁾。Ca数はWe数とRe数との比で定義され、曳糸性と深い関連のある無次元数である。なお、これらの無次元数に含まれる物性値や代表寸法は後述するように対象とする現象や注目している相に応じて使い分けられる。

一般的には気体流量が十分にありノズルからの噴出速度が大きくて液体流量が少ない場合には第1の機構が支配的となって均質性の高い小さな液滴を生じ、気体流量が少なくて相対的に液体流量が多い場合には第2の機構が支配的となって噴霧は不完全となり広い滴径分布をもつ液滴となる。実際の場合においてはこれら二つの微粒化機構が操作条件に応じて関与することになるので、操作条件の広い範囲において平均滴径を推算する式としては二つの項で表されることが考えられる。

二流体ノズルをもつ噴霧乾燥装置によって、微粒子懸濁液から所望の粒度の噴霧乾燥粒子を得るためには液滴の平均径及び分布を懸濁液の調製条件及び噴霧乾燥条件に基づいて制御し得ることが必要である。しかし、二流体ノズルに関する従来の研究では液滴の平均径の推算式はニュートン流体を用いて実験的に定められている^{25,32,56)}のみで、本研究で取り扱う非ニュートン流動を示す懸濁液に対する液滴径の推算式は見あたらない。また、液滴の分布については実験データをガンマ分布関数^{31,55)}やロジスチック曲線²⁵⁾などの既存の分布関数にあてはめて近似的に表わした報告はあるものの、微粒子懸濁液の噴霧液滴

への適用性については明らかではない。

抜山らは⁵⁶⁾、液体ノズル孔が二流体ノズル本体内部にある内部混合式二流体ノズルを用いて、液体微粒化の一連の研究を行い、噴霧滴の体面積平均径 x_{vs} [μm]を与える次の実験式を得た。

$$x_{vs} = 5.85 \times 10^5 \frac{\sigma_L^{0.5}}{v_{rel} \rho_L^{0.5}} + 1.68 \times 10^3 \left\{ \frac{\mu_L}{(\sigma_L \rho_L)^{0.5}} \right\}^{0.45} \left[1000 \frac{Q_L}{Q_A} \right]^{1.5} \quad (1-1)$$

ここで ρ_L [kg/m^3]:液体の密度, σ_L [N/m]:液体の表面張力, μ_L [$\text{Pa}\cdot\text{s}$]:液体の粘度, v_{rel} [m/s]:空気, 液体間の相対速度, Q_L [m^3/s]:液体の体積流量, Q_A [m^3/s]:空気の体積流量である。実験条件の範囲は $800\text{kg}/\text{m}^3 < \rho_L < 1200\text{kg}/\text{m}^3$, $0.03\text{N}/\text{m} < \sigma_L < 0.073\text{N}/\text{m}$, $0.001\text{Pa}\cdot\text{s} < \mu_L < 0.03\text{Pa}\cdot\text{s}$ である。

抜山らの式は、長さの次元が欠如しているため完全な無次元式に変形することはできないがノズルの直径 D を代表長さとする、無次元量 $[(1/v_{rel})(\sigma_L/\rho_L)^{0.5} D^{-0.5}] = We^{-0.5}$ を基礎とした第1項及び、 $[(\mu_L/\rho_L)(\rho_L/\sigma_L)^{0.5} D^{-0.5}] = We^{0.5}/Re = (Ca/Re)^{0.5}$ と (Q_L/Q_A) の積を基礎とした第2項からなると見ることができる。ここで、 We は慣性力の代表量 $(\rho_L v_{rel}^2)$ と表面張力の代表量 (σ_L/D) との比として定義されるWeber数、 $Re(= \rho_L v_{rel} D / \mu_L)$ は慣性力の代表量 $(\rho_L v_{rel}^2)$ と粘性力の代表量 $(\mu_L v_{rel} / D)$ との比として定義されるReynolds数である。したがってEq.(1-1)は、気・液流量比が大きくて粘性力が無視できる場合、すなわち、前述の第1の分裂機構のみが働くときの極限の滴径が第1項で与えられるのに対し、気・液流量比 Q_A/Q_L が小さくなってくると第1の分裂機構の滴径への寄与が減少し、第2の分裂機構の滴径への寄与が相対的に増加して、Ca数、Re数及び気・液流量比の積に依存して滴径が大きくなることを示していると考えられる。

抜山らの式は気・液流量比 Q_A/Q_L が5000以上において右辺第1項が支配的となり、この場合、滴径が空気と液体間の相対速度と液体の密度及び液体の表面張力によってほぼ決定されることを示している。

液体の空気流による分裂は確率過程とみなされ、そのため噴霧滴は分布を生じる。抜山ら⁵⁵⁾は水量に対し空気量が充分にあり、しかも高速噴霧の場合には液滴の個数頻度分布関数 dn_x/dx が Rosin-Rammler 式を改良したガンマ分布関数

$$\frac{dn_x}{dx} = ax^p \exp(-bx^q) \quad (1-2)$$

で表されるとき p 及び q を実験的に求め、 $p=2$, $q=1$ を得ている。ここで n_x は滴径 x の個数、 a は規格化のための係数、 b は定数である。ガンマ分布関数の実験定数である p, q 及び b はグラフ上で Eq. (1-2) を満足するように試行錯誤的に決定される。

佐賀井ら³²⁾は、抜山らの実験が $Q_A/Q_L > 1500$ において行われたものであり、 $Q_A/Q_L < 1500$ では噴霧滴径の実測値と実験式 Eq. (1-1) から得られる計算値との一致が十分ではないとの見地から実験範囲を拡大して研究を行っている。彼らの実験式は液体ノズルが噴出孔の内部にある内部混合式ノズルについて、噴霧滴の体面積平均径 x_{vs} [m] とそれに対する影響因子の関係を π 定理を用いて Re 数、We 数及び空気と液体の体積流量比からなる無次元式で表したもので次式で与えられる。

$$x_{vs} = A_s \left[\frac{D_N \rho_L v_{rel}}{\mu_L} \right]^{B_s} \left[\frac{D_N \rho_L v_{rel}^2}{\sigma_L} \right]^{C_s} \left[\frac{Q_A}{Q_L} \right]^{D_s} \quad (1-3)$$

ここで D_N はノズルの直径で、実験条件の範囲は $200 < Q_A/Q_L < 13000$, $71 \text{ m/s} < v_{rel} < 168 \text{ m/s}$ である。各因子の次元が D_N [m], ρ_L [kg/m^3], v_{rel} [m/s], μ_L [$\text{Pa}\cdot\text{s}$], σ_L [N/m] であるとき、式中の係数及び指数は Table 1-1 の通りである。

Table 1-1 Values of coefficients and exponents in Eq.(1-3)

	$Q_A/Q_L > 1500$	$Q_A/Q_L < 1500$
A_s	1790	66.6
B_s	-0.35	-0.099
C_s	-0.29	-0.41
D_s	-0.33	-0.096

佐賀井ら³¹⁾は、Eq.(1-2)で表されるガンマ分布関数の定数を解析的に求めており、その中で、同式で個数分布を表すためには体面積平均径及び算術平均径を知る必要があることを指摘した。

Kimら²⁵⁾は、噴霧滴をサンプリングする場合の欠点 - 抜山ら⁵⁶⁾、佐賀井ら³²⁾は液滴の一部をガラスプレートで捕集しており、この捕集滴で噴霧滴の全体を代表させている - を避けるため、液体として溶融ワックスを用い、これを噴霧冷却し、固体粒子として回収する方法を採用して実験を行った。質量基準のメディアン径 x_m [μm]の推算式は抜山ら⁵⁶⁾の式Eq.(1-1)と同じ形式の次式で与えられる。実験で用いられた二流体ノズルは液体ノズル孔と気体ノズル孔が同一平面にある外部混合式ノズルである。

$$x_m = 6.1 \frac{\sigma_L^{0.41} \mu_L^{0.32}}{(v_{rel}^2 \rho_A)^{0.57} A_A^{0.36} \rho_L^{0.16}} + 329 \left[\frac{\mu_L^2}{\rho_L \sigma_L} \right]^{0.17} \frac{1}{v_{rel}^{0.54}} \left[\frac{M_A}{M_L} \right]^m \quad (1-4)$$

ここで A_A [cm^2]は空気孔面積、 ρ_A [$\times 10^3 \text{kg/m}^3$]は空気の密度、 M_A 、 M_L はそれぞれ空気及び液体の質量流量である。m は $M_A/M_L < 3$ で-1、 $M_A/M_L > 3$ で-0.5をとる指数で、各因子の次元は

σ_L [mN/m], μ_L [mPa·s], v_{rel} [m/s], ρ_L [$\times 10^3$ kg/m³]である。

Kimらの式はノズル断面積の他に空気の動圧，液体の物性として粘度，表面張力及び密度からなる第1項と長さの次元は欠如しているがCa数とRe数の比と見なされる量，空気の相対速度及び空気と液体の質量流量比の積を基礎とした第2項からなると見ることができる。

Eq.(1-4)は抜山らの式 (Eq.(1-1)) と同様に，空気と液体の流量比が大きくなるほど第1の分裂機構を示すと考えられる第1項が支配的となりメディアン径は空気の動圧と液体の物性として決まる極限值に漸近する傾向を示す。Kimらは，極限のメディアン径はTaylor理論⁴¹⁾による粘性流体と高速の空気流との相互作用によって生じる最頻波長にほぼ比例し，実測された極限のメディアン径は最頻波長の $\pm 50\%$ 以内の値を示したと述べている。気・液流量比 M_A/M_L が小さくなってくると第1の分裂機構の滴径への寄与が減少し，第2の分裂機構の滴径への寄与が相対的に増加して，Ca数，Re数及び気・液流量比の積に依存して滴径が大きくなることを示していると考えられる。例えば，第2章において用いるろう石懸濁液を噴霧する場合，液体の物性は $\sigma_L=50$ mN/m, $\rho_L=1.4 \times 10^3$ kg/m³, $\mu_L=14$ mPa·sであり $v_{rel}=303$ m/sの条件でEq.(1-4)を計算してみると， $M_A/M_L=0.5$ においてメディアン径 (約 $61 \mu\text{m}$) に与える右辺第1項と第2項のそれぞれの割合はおよそ 40% 及び 60% となり， $M_A/M_L=3$ ($x_m \approx 31 \mu\text{m}$) においては 80% 及び 20% となる。

Eq.(1-4)は $0.1 < M_A/M_L < 10$ あるいはメディアン径で示せば $8 \mu\text{m} < x_m < 400 \mu\text{m}$ の範囲に適用される。また，Eq.(1-4)はEq.(1-1)と同じ形式ではあるが，同一条件のもとではEq.(1-1)の方が大きい値を与える。

Kimら²⁵⁾は滴径 x をメディアン径 x_m で規格化したとき，質量積算分布関数 F_m が次のロジスティック曲線で表されることを報告している。すなわち，

$$F_m = \frac{1.15}{1 + 6.67 \exp(-2.18x/x_m)} - 0.15 \quad (1-5)$$

である。Eq.(1-5)は， x/x_m の相対的な頻度， $(1/F_m)dF_m/d(x/x_m)$ ，が大粒子側からの積算量

($1-F_m$)と比例関係にあることを基礎として、実測値に合うように係数を求めたものであり、これは、小さい液滴の占める質量に比較して大きい液滴の占める質量が少ないことによる。なお、Eq.(1-5)の計算値を対数正規確率紙上にプロットすると $0.4 < x/x_m < 2$ の範囲において、幾何標準偏差1.83の直線で近似することができる。

以上の通り、噴霧液滴の平均径の推算については、抜山らの実験式を基礎として、その適用範囲を拡大するための検討がなされており、また、噴霧液滴の分布については、小粒子域にピークを持ち大粒子域に裾野を引く対数正規分布的に表現されている。

1.2.2 造粒粒子の強度

Rumpf³¹⁾は、直径 d [m]の均一球によってランダムに充填された空隙率が $\epsilon_v[-]$ の粉体層の引張強度について、粉体層に作用する応力は等方的であるとの仮定のもとに以下のように理論式を導いている。

Fig.1-3に示すように、粉体層中に応力の作用している平面 gg' を考える。平面 gg' が横切る球の球冠上の接触点において応力伝達が行われるとする。ランダム充填を仮定しているので、接触している球は Fig.1-4に示すように、球の回りに一様に分布する。応力が等方的であることから接触点に働く力も等方的となり、球の中心から外向きに同じ大きさで働くと考える。

Fig.1-5に示すように、球冠上の微小面積 ΔS にある接触点数 Δk は、 $k[-]$ を平

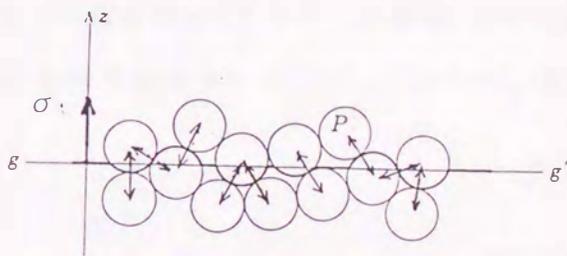


Fig.1-3 Transmission of stress in a packing

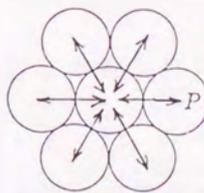


Fig.1-4 Stress of hydrostatic pressure and distribution of compressive force

均配位数として次式で与えられる。

$$\Delta k = (\Delta S / \pi d^2) k \quad (1-6)$$

接触点に働く力を P [N] とすると、応力の作用する z 方向の ΔS 上に働く力の総和 ΔF は次式で与えられる。

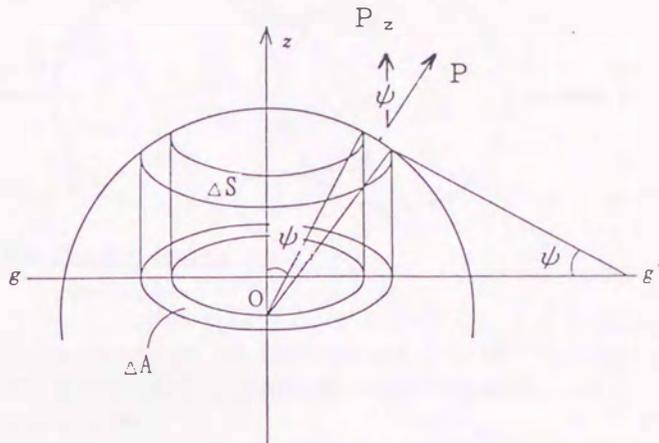


Fig.1-5 Force in an interparticle contact

$$\begin{aligned} \Delta F &= \Delta k P_z \\ &= \frac{kP \Delta S \cos \psi}{\pi d^2} \quad (1-7) \end{aligned}$$

$\Delta S \cos \psi$ は、応力の作用している平面への ΔS の投影面積 ΔA であり、平面 gg' の単位面積当たりの ΔA の総和は $1 - \epsilon_b$ であるから、平面 gg' の単位面積当たりの力、すなわち、引張強度 σ_t [Pa] は次式で与えられる。

$$\sigma_t = \frac{1 - \epsilon_b}{\pi} k \frac{P}{d^2} \quad (1-8)$$

造粒粒子についても、構成粒子の集合体である点で粉体層と本質的に同じであり、Eq. (1-8) が適用される。

Newittら⁵⁷⁾ は、粒子間の空隙に液体が存在する場合の粒子層の引張強度に対し、飽和度 s [-] (構成粒子間の空隙容積に対する液体の容積の比) と液体の表面張力 σ_L 、接触角 θ [rad] 及び細孔半径 r_p [m] によって与えられる毛管負圧 p_c [Pa] ($= 2\sigma_L \cos \theta / r_p$) によって次式の関係

$$\sigma \propto s p_c \quad (1-9)$$

で与えられるとしている。
Ouchiyamaら³⁾は、湿った状態の造粒物の強度がEqs. (1-8)及び(1-9)から推算できることを示唆した。

Tanaka³⁷⁾は構成粒子の接点に形成されていた液体

橋が蒸発して析出した結晶による固体橋に基づく粉体の引張強度について考察している。

Tanakaによれば、Fig.1-6に示す最狭部半径 r_B [m]をもつ固体橋により構成粒子間に働く力、すなわち、固結力 P [N]は、析出して結晶化した固体の引張強度 σ_z [Pa]を用いて次式で表される。

$$P = \pi r_B^2 \sigma_z \quad (1-10)$$

しかし、上式を噴霧乾燥粒子の引張強度の推算式として適用するには r_B を懸濁液及び噴霧乾燥粒子の性状から決定する必要があるが、現在のところ噴霧乾燥粒子に対する r_B を決定する方法は知られていない。

1.3 無機質殻マイクロカプセルの製造に関する既往の研究

1.3.1 界面反応法

界面反応法は、本来は有機膜からなるマイクロカプセルの製造の物理化学的手法の一つとして良く知られており、エマルションの界面における重合反応を利用するものである。その際には、乳化剤の種類、濃度、水溶液と有機溶媒の量比及び乳化のための機械的条件などのエマルション生成の条件がマイクロカプセル生成のための重要な因子となる⁴⁸⁾。

中原ら⁴⁸⁾は、水溶液中で進行する無機物質の沈澱生成反応($A+B \rightarrow C \downarrow + D$)において、A、

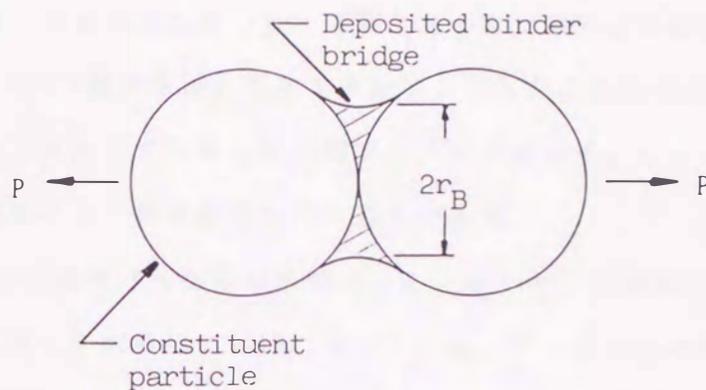


Fig.1-6 Illustration of deposited binder bridge at a contact point of constituent particles

Bの化合物水溶液のうちのどちらか一方を有機溶媒（多くの場合非イオン系界面活性剤を溶解している）と混合・乳化して、W/O（油中水滴）型エマルジョンとし、このエマルジョンを他方の化合物水溶液中に注入して反応させ沈澱Cを調製する「界面反応法」によって無機質で中空の多孔質球形粒子を得ている。具体例は以下の通りである。

1号けい酸ナトリウム 3.0 mol/dm^3 水溶液（A化合物水溶液）と、非イオン系界面活性剤（Tween 85） 0.03 kg/dm^3 ヘキサン溶液とを容積比で1対2に混合した後、タービンミキサー（4000rpm, 60sec.）で乳化し、W/O型エマルジョンを調製する。このエマルジョンを過剰量の炭酸水素アンモニウム 1.5 mol/dm^3 水溶液（B化合物水溶液）と0.5時間、激しく攪拌しながら反応させた。反応終了後2時間静置し、遠心分離による油相、水相、沈澱物の分別の後、沈澱物を水洗後、メタノール洗浄して 110°C で17~24時間乾燥させる。これにより水和シリカを殻とする中空の球形粒子を得た。

本界面反応法において無機質殻の生成は、けい酸ナトリウム水溶液を原料とするとき、次の反応で進行する。



これより、殻物質として生成するシリカ粒子層に存在する細孔量は脱離する Na_2O 量に対応すると考えられることから、殻の細孔構造の制御はけい酸ナトリウム水溶液の組成によって可能であることを示した。

中空の多孔質粒子をマイクロカプセルとして、これに有効成分を封入する手段として、次の方法を提案している。

- a) 含浸法：界面反応法により調製したマイクロカプセルに液状の芯物質を注入する方法。
あるいは、マイクロカプセルの空隙内で芯物質の沈澱生成反応を行わせる方法。
- b) 懸濁法：マイクロカプセル壁を形成させるためのA化合物水溶液中に微細化した非溶解性の芯物質を分散させた懸濁液と有機溶媒とからW/O型エマルジョンを調製し、B化合物水溶液中で界面反応を行わせる方法。
- c) 複合エマルジョン法：芯物質である油または油性溶液とマイクロカプセル壁を形成させる

ためのA化合物水溶液からO/W型エマルジョンを調製し、このエマルジョンと有機溶媒とから(O/W)/O型複合エマルジョンを調製してB化合物水溶液中で界面反応させる方法。

1.3.2 噴霧乾燥法

噴霧乾燥法は有機膜をもつマイクロカプセル製造の機械的方法の一つとして良く知られている方法である。

Takenakaら³⁶⁾は、噴霧乾燥によってサルファメトキサゾール(抗菌薬)を有効成分とし、酢酸フタル酸セルロース(腸溶性コーティング剤)をバインダーとする錠剤のためのマイクロカプセルを調製した。その際、賦形剤としてホワイトカーボン(微粉シリカ)、モンモリロナイト、タルクを用い、これらの粒子径、密度及び噴霧乾燥粒子の充填性及び圧縮性との関係、さらに、噴霧乾燥粒子の打錠による製剤からの有効成分の溶出特性(日本薬局方に基づく溶出試験⁵³⁾における溶出量と時間の関係)について検討した。ホワイトカーボンを含むマイクロカプセルから成形した錠剤の溶出速度は遅延したが、これはホワイトカーボンの充填性改善によるところが大きいとしている。

1.4 本研究の概要

上述の既往の研究においては、二流体ノズルを微粒化装置とした場合のニュートン流体に対する平均滴径の推算式あるいは分布に関する研究例はあるものの、非ニュートン流動を示す微粒子懸濁液を噴霧乾燥することによって所望の平均径、分布及び強度を有する噴霧乾燥粒子を製造するための操作条件についてはほとんど検討されていない。また、無機質殻マイクロカプセルを物理化学的手法により調製した研究例はあるものの、噴霧乾燥法による徐放性の無機質殻マイクロカプセルの製造に関しては、本法が物理化学的手法よりも簡単な操作により、極めて短時間の内にマイクロカプセルを製造することができる可能性を有しているにもかかわらずほとんど検討されていない。

本研究は微粒子懸濁液の噴霧乾燥による機能性粒子の調製に関して主として次の5点、すなわち、

(1) 微粒子懸濁液の調製条件と噴霧乾燥粒子の平均径及び分布の関係を明らかにする

こと。

(2) 単一の噴霧乾燥粒子の強度を解析すること。

(3) 噴霧乾燥粒子の平均強度を求めるための新しい粉体層の圧縮式の提案。

(4) 微粒子懸濁液の噴霧乾燥により得た粒子の農薬製剤への利用

(5) 大小二成分粒子懸濁液の噴霧乾燥による無機質殻徐放性マイクロカプセルの調製。

を目的として行われた。

第2章では、微粒子懸濁液の性状及び噴霧乾燥条件と得られる噴霧乾燥粒子の粒度分布及びメディアン径の関係について検討した。すなわち、まず、擬塑性流動あるいはダイラタント流動を示す非ニュートン性懸濁液を二流体ノズルにより噴霧した時、液滴のメディアン径はニュートン流体に対して提案されているメディアン径の推算式、Kim-Marshall 式中の粘性値として、せん断速度がおよそ 300 s^{-1} における懸濁液の見かけ粘度を適用することにより求められること、滴径分布は対数正規分布により近似することができ、その幾何標準偏差とメディアン径とが相関関係にあることを明らかにした。ついで、噴霧乾燥粒子の粒度分布及びメディアン径の実測値は液滴の乾燥収縮を考慮することにより、懸濁液の滴径分布から算出されるそれらの計算値と一致することを認めた。これにより所望の粒度分布、メディアン径を持つ噴霧乾燥粒子を得るための懸濁液の調製と噴霧乾燥条件が明らかになった。

第3章では、懸濁液の組成と噴霧乾燥粒子の強度との関係について理論的、実験的に検討した。Rumpfの粉体層の引張強度を与える式を基礎式として、噴霧滴の乾燥過程の考察から構成粒子間に残留したバインダー量を見積もることにより、懸濁液の組成およびバインダー強度を含む噴霧乾燥粒子の引張強度に関する理論式を導いた。試作した微小粒子圧壊試験機により粒子の乾燥状態における引張強度を測定し、また、吸湿状態における引張強度は粉体層の圧縮試験から求めた。これら噴霧乾燥粒子の引張強度の実測値と理論値との比較を行い、両者が比較的良く一致することを認めた。したがって、微粒子懸濁液の噴霧乾燥によって所望の強度を有する造粒物を得るためのバインダーの選択及び添加量に対して、本理論式から有用な知見が得られることが明らかになった。

第4章では、個々の噴霧乾燥粒子の引張強度とそれらの粒子からなる粉体層の圧縮特性との関係について考察を加え、粉体層の圧縮特性から粉体層を構成する粒子の平均引張強度を推算できることを明らかにした。粒子の変形を伴う粉体層の圧縮過程にRumpf式を適用し、接触点での粒子の変形が圧縮力に比例するという限定条件下で圧縮式を導いた。この圧縮式には単一粒子の引張強度が含まれており、粉体層の圧縮試験を行うことにより粒子の平均引張強度を推算することができる。圧縮試験から得られた粒子の引張強度は圧壊試験により求めた個々の粒子の引張強度の平均値にほぼ一致した。これにより造粒物の引張強度を簡便に測定する方法とその理論的根拠が明らかとなった。

第5章では、低飛散性の農薬製剤用担体を製造する際に副生する廃棄粘土状微粒子（ろう石）を噴霧乾燥することにより粒径10-46 μm の多孔性かつ低飛散性の新規な農薬製剤用担体を製造することを試みた。噴霧乾燥粒子は良好な流動性とその多孔性の効果としてすぐれた吸油能を有する。本粒子へ液状の農薬原体を含浸させると、その添加量が増大するにつれて、凝集性を示すようになるので、散布に必要な流動性を保つためにホワイトカーボン（微粉シリカ）を添加しなければならない。液状農薬原体として用いたアマニ油の添加量と噴霧乾燥粒子、既存の非多孔性担体及び炭化けい素からなるモデル担体の流動性及び空気噴流によるホワイトカーボンの剥離について検討した結果、散布に必要な流動性を与えるホワイトカーボンの最小添加量は、噴霧乾燥粒子の場合、既存の非多孔質の担体と比べて僅かであり、また、最小添加率において全添加量の約20%が飛散浮遊することがわかった。このようにして調製した本低飛散性農薬製剤は従来品と比べて優れた効力を有することを生物試験によって確認した。

第6章では、噴霧液滴の乾燥収縮にともなう滴内粒子の偏析現象を利用して、大小二成分粒子懸濁液を噴霧乾燥することにより、徐放性を有する無機質殻マイクロカプセルを製造する新規なマイクロカプセル化法について検討した。大粒子と小粒子の粒径比を変えて調製した様々な懸濁液の噴霧乾燥実験から、粒径比がおよそ0.2以下でかつ小粒子の質量分

率が0.67以上あれば、噴霧乾燥粒子の表面が小粒子で被覆されることを明らかにした。大粒子として2-3 μm の塩基性炭酸マグネシウムを用い、小粒子として無機質超微粒子である数nmのコロイダルシリカ（シリカのコロイド溶液）を用いて得られた噴霧乾燥粒子は酸性溶液中での塩基性炭酸マグネシウムの溶出速度を遅延し、徐放性のマイクロカプセルとなっていることが認められ、本マイクロカプセル化法が無機質殻マイクロカプセルの製造法として有用であることが明らかになった。

第7章では本研究を総括する。

第2章 噴霧乾燥粒子の平均径及び粒度分布

2.1 緒言

前章で述べたように、農薬製剤における低飛散性粉剤（前章Fig.1-2中のDL粉剤²⁶⁾の担体はろう石やタルク、石灰石などから製造されている。DL粉剤の場合、まず原石を $46\mu\text{m}$ 以下に粉碎し、つぎに $10\mu\text{m}$ 以下を沈降分離して、 $10\sim 46\mu\text{m}$ の担体が製造されている。したがって、この製法では担体として利用されない $10\mu\text{m}$ 以下の粘土状微粒子が約50%も副生する。これをDL粉剤用担体として有効利用するためには、 $10\mu\text{m}$ 以上に粗粒化することが必要である。本研究では、この粗粒化の方法として噴霧乾燥法を採用し、廃棄粘土状微粒子の再利用を目的としたDL粉剤用担体の製造方法の確立を図る。

噴霧乾燥による粗粒化では、噴霧乾燥粒子の平均径及び粒度分布へ及ぼす微粒子懸濁液の粘度特性、懸濁粒子の濃度及び噴霧化の方法の影響を明らかにすることが必要である。

本章では、まず、微粒子懸濁液の性状及び噴霧化の条件とそれから得られる噴霧液滴のメディアン径及び滴径分布との関係について検討する。次に、液滴の乾燥収縮を考慮することによって噴霧乾燥粒子のメディアン

径及び分布が推算できることを述べ、これらの検討により、目的とするDL粉剤用担体の製造条件を明らかにする。

2.2 実験試料

粘土状微粒子として、五島鉱山（株）及びクニミネ工業（株）よりそれぞれ提供されたろう石微粉とタルク微粉を主として用い、一部の実験では三井アルミナ（株）若松工場において廃棄されているボーキサイトからアルミナを抽出した残分、赤泥⁷³⁾も用いた。ろう石微粉（ $10\mu\text{m}$

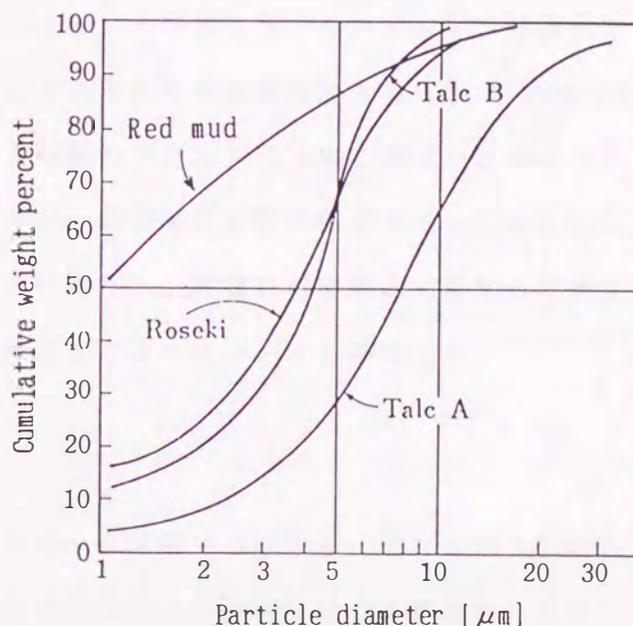


Fig.2-1 Particle size distributions of roseki, talc A and talc B

以下、50wt%ストークス径 $4\mu\text{m}$) はDL粉剤用担体の製造工程において硫酸による凝集沈澱処理を受けているので、これを中性になるまで水洗して用いた。タルク微粉としては市販品(これをタルクAと呼ぶ)とこれをヘキサメタリン酸ソーダの0.2wt%水溶液中で $10\mu\text{m}$ 以下に沈降分級したもの(タルクBと呼ぶ)との両者を用いた。赤泥は $25\mu\text{m}$ のフルイを用いて分級後、水洗した。これらの試料の粒度分布をFig.2-1に示す。噴霧乾燥粒子に強度を付与するためのバインダーとしては、水溶性バインダーとして農薬製剤分野で広く使用されているポリビニルアルコール(日本合成化学工業(株)ゴーセノール GL05-S, 以下PVAと略す)を使用した。なお、噴霧乾燥粒子の強度に及ぼすバインダーの効果については第3章で述べる。

2.3 実験装置および方法

2.3.1 微粒子懸濁液の表面張力及び粘度

噴霧操作における懸濁液の主要な物性は密度、表面張力及び粘度である。懸濁液の密度は懸濁粒子の密度と固体の質量濃度により決定され、表面張力と粘度はそれぞれデュ・ヌーイ型表面張力計、回転二重円筒型粘度計(内筒半径 14mm , 外筒半径 15mm)により測定した。一部では毛細管粘度計(内径 1.03mm , 長さ 200mm)も使用した。非ニュートン流体の正確な粘度を求めるにはニュートン流体を仮定して得られるせん断速度の補正¹²⁾が必要であるが、ここで用いた2種類の粘度計はいずれも隙間が十分小さく、補正量は小さかった。

噴霧乾燥においては、特に二流体ノズルの場合、懸濁液供給管が乾燥塔内に設置されているため、懸濁液と加熱空気との間で熱交換が行われて、懸濁液の温度が上昇することになる。そのため懸濁液の粘度及び表面張力と温度との関係についても測定した。

2.3.2 二流体ノズル噴霧化装置

二流体ノズルによる噴霧方式は、ノズルの中心から供給する液体を、それを取り囲む高速の空気噴流によって微粒化するもので、他の噴霧方式より高粘度液でも噴霧化できることや、液滴径が比較的小さいことなどが知られている⁷²⁾。したがって、この噴霧方式は高粘度懸濁液からDL粉剤用担体の粒度、約 $10\sim 46\mu\text{m}$ 、に相当する粒子を調製することに適

していると考えられる。

噴霧化実験はFig.2-2 に示す装置を用いて行った。ノズルとして抜山ら⁵⁴⁾、Kimら²⁵⁾が用いたものと基本的に同じノズルを採用した。すなわち、空気孔面積 A_A を異にする外部混合式（液体の噴出口と気体の噴出口が共にノズルの外に設けられている。図中、A,B type）のもの二種類と内部混合式（液体の噴出口がノズル本体の中に設けられており、ノズルからの噴出口は1つである。図中、Sp type）のものである。噴霧化された液滴は、ノズルの鉛直下方で、しかも回転円板方式のシャッター（直径30cmで、液滴をサンプリングするために円周部に幅80mm、奥行き80mmのスリットが設けられている。回転速度は捕集液滴がスライドガラス上に適当に分散するように適宜調整した）の下およそ3cmの位置（ノズルの鉛直下方80cm）に置いた大きさ4.5cm×2cmのスライドガラスによって捕集した。スライドガラスには動粘度 $3 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$ のシリコンオイルを塗付しており、これの中心部（約1cm×1cm）を顕微鏡写真にとり液滴径測定の対象とした。液滴径の測定は万能投影機により拡大したフィルム上の液滴の定方向径を求めることによって行った。計測した液滴の個数は1000個以上であった。

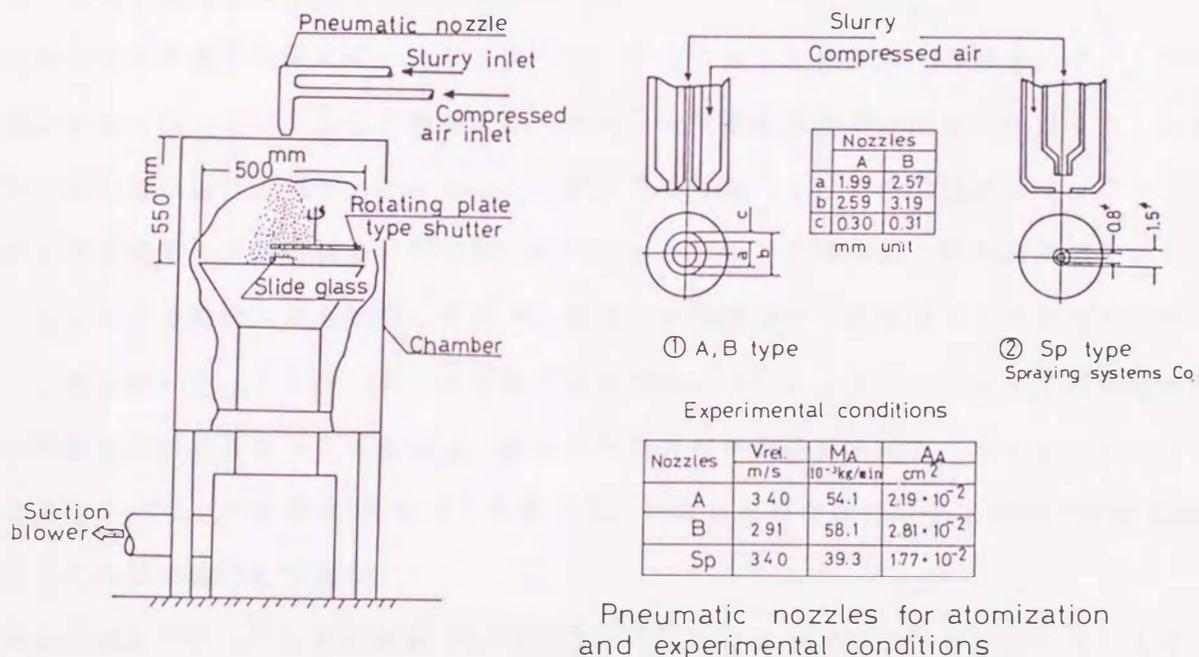


Fig.2-2 Experimental apparatus for atomization by pneumatic nozzles

2.3.3 噴霧乾燥装置

Fig.2-3に噴霧乾燥装置の概略を示す。

加熱された空気は乾燥塔上方よりせん回流として供給される。実験では熱風温度を乾燥塔内の噴霧ノズル近傍で $343 \pm 5\text{K}$ となるように調節した。噴霧化のためのノズルにはFig.2-2中に示したA及びB型の外部混合式二流体ノズルを用いた。ノズルは塔内の中央下部に設置し、熱風の上流方向へ噴霧する向流乾燥を行った。ノズルからの空気の噴出速度は 300m/s 以上とした。噴霧乾燥粒子の粒度分析のためのサンプリングは、乾燥された粒子が本装置付属のサイクロンでは完全に回収できないこと、塔壁へ沈積すること及び導管を通過することによる粒

子の粉化等が懸念されるために、ブフナーロータを改造した内径 10cm の吸引式ダストコレクターによった。サンプリング誤差を除くために吸引速度は空塔速度と一致させた。コレクターの位置はほぼ二流体ノズルの出口と同一平面にあって、その位置ではサンプリング装置の検定のための基準粉体（ $50\text{wt}\%$ 径 $30\mu\text{m}$ のろう石粉で市販のDL粉剤用担体である）を二流体ノズル設置点から吐粉したとき、回収品の粒度分布が供給品のそれとほぼ一致することを確認した。したがって、本実験では吸引式ダストコレクターによって捕集した噴霧乾燥粒子の粒度分析からメディアン径および幾何標準偏差を求めた。ダストコレクターによるサンプリング時間は5分間以上であった。回収した噴霧乾燥粒子は 333K の恒温乾燥器でさらに一昼夜乾燥して保存した。

噴霧乾燥粒子のような多孔性粒子は沈降媒体中における粒子の密度を正確に求めることが難しく、沈降法により粒度分布を測定することが困難であるため、ふるい分け法（昭和電工製マイクロシープ）と電気抵抗法（パーチクルデータ社製 ELZONE）を併用し、前

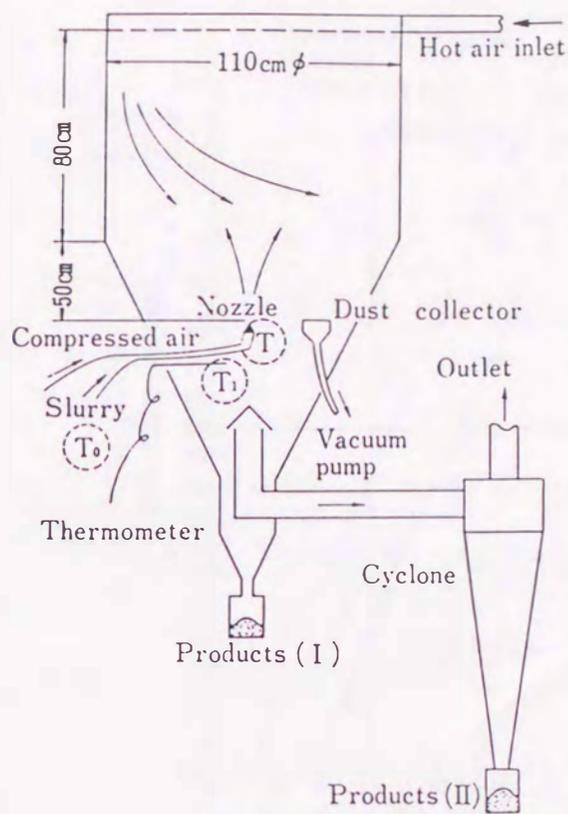


Fig.2-3 Schematic diagram of a spray dryer

者はメタノール中に、後者は4% LiCl-メタノール溶液中に噴霧乾燥粒子を分散させて粒度分布を測定した。同一試料の両方法による測定例をFig.2-4に示す。同図に示すように、マイクロシブとELZONEのそれぞれによって測定されたメディアン径はほぼ一致し、分布も両測定結果は近いことが確認されたので、噴霧乾燥粒子の粒度分析には主として簡便で再現性のよい値が得られるELZONEを用いた。

2.4 実験結果および考察

2.4.1 微粒子懸濁液の表面張力及び粘度

Fig.2-5は懸濁液の表面張力 σ_L [mN/m]におよぼす固体粒子の種類、PVAの濃度、温度の影響について測定した結果である。同図より、ろう石とタルクそれぞれの懸濁液の表面張力は大差ないこと及び分散媒-水-中のPVA濃度の増加あるいは液温の上昇によって表面張力は低下することがわかる。

Fig.2-6は質量濃度 $c_w = 50\text{wt}\%$ のろう石及びタルクB懸濁液にPVAを添加していったときの見かけ粘度 $\mu_{L,3}$ [mPa·s]の変化を 81s^{-1} 及び 731s^{-1} の二つのせん断速度において比較したものである。同図よりPVAを添加していない場合、ろ

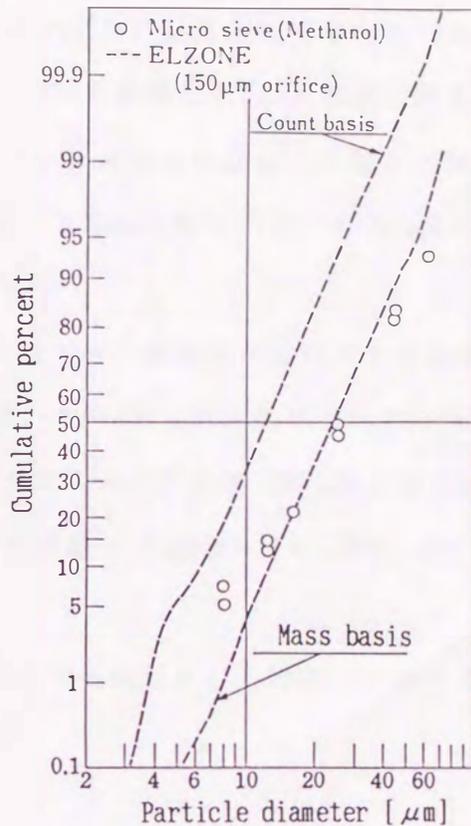


Fig.2-4 Comparison of particle size distribution measured by micro-sieve and ELZONE

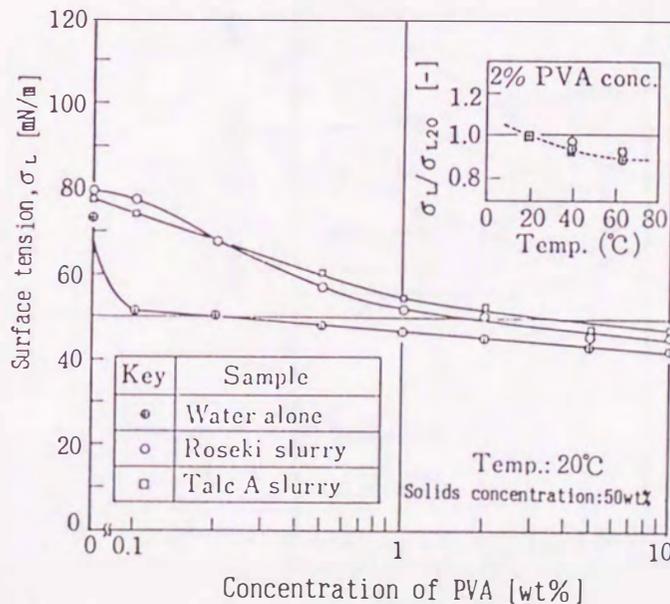


Fig.2-5 Effect of PVA concentration and temperature on surface tension of water and slurries

う石及びタルクBの懸濁液は、せん断速度が高くなるほど見かけ粘度が低くなっていることから凝集状態にあると考えられる。分散媒である水にPVAを溶解したPVA水溶液に固体粒子を懸濁させると、PVA水溶液中のPVA濃度が0.1wt%までは粘度の変化はほとんどないかむしろ粘度を高める傾向を示し、さらに0.2wt%程度になると急激な粘度の低下が見られ、1wt%前後で最低値をとることがわかる。

Fig.2-7は $c_w = 50\text{wt}\%$ ろう石懸濁液について見かけ粘度とせん断速度との関係を分散媒中のPVA濃度をパラメータとして調べたものである。同図よりPVA濃度の増加につれて、流動特性は擬塑性流動 (PVA濃度 = 0~0.5wt%) → 見かけ上のニュートン流動 (PVA濃度 = 0.5wt% ~ 1wt%) → 粒子間の相互作用が強く現れるダイラタント流動 (PVA濃度 = 1~5wt%) へと変化する。

このようにPVAの添加量の増加とともに流動挙動が変化する理由として次のことが考えられる⁶¹⁾。

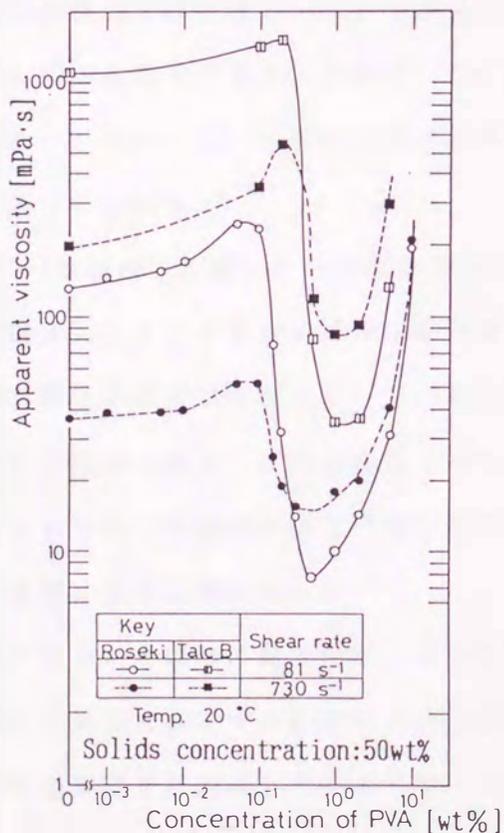


Fig.2-6 Effect of PVA concentration on apparent viscosity of roseki and talc slurries

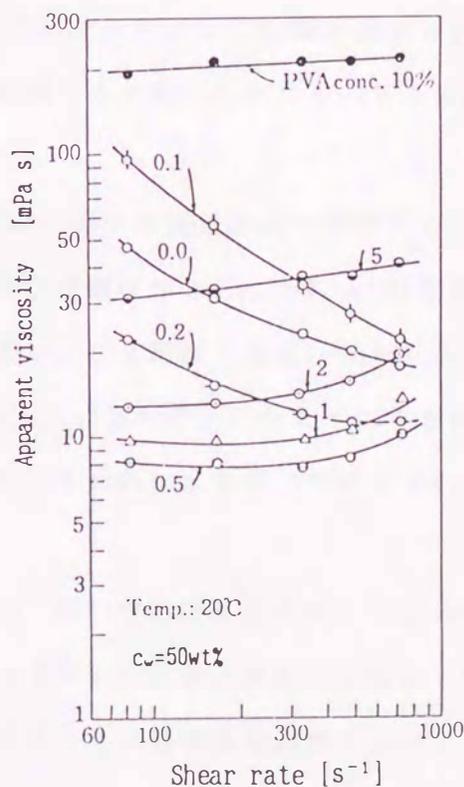


Fig.2-7 Effect of PVA concentration on flow pattern of roseki slurries

疎水性の炭化水素鎖と親水性の水酸基とからなるPVAを微粒子懸濁液に添加するとPVAの添加量が0.2wt%程度まではPVA中の水酸基が粒子に吸着してその表面を疎水性にする。そのため粒子は凝集して擬塑性流動を示す。さらにPVAを添加すると粒子表面に吸着しているPVAと水中のPVAがファンデルワールス力により結合し、水酸基を外に向けて第2分子層を形成するようになる。このとき粒子間の凝集力が弱くなるので見かけ粘度は低くなるものの流動特性としては擬塑性を示す。このことが0.5wt%まで続く。PVA濃度が0.5wt%~1wt%では、粒子へのPVAの吸着は飽和状態となり、粒子は水中に良く分散する。このとき懸濁液は擬塑性流動からダイラタント流動へ遷移する段階として比較的狭いせん断速度の範囲において見かけ上ニュートン粘性で近似できる弱いダイラタント流動を示す。PVA濃度が1~5wt%においては、PVAは粒子間に親水性コロイドとして存在するようになり粒子の分散性は変わらず弱いダイラタント流動を示す。

1wt%PVA水溶液で調製した $c_w = 50\text{wt}\%$ のろう石およびタルク懸濁液は、回転二重円筒型粘度計の測定範囲ではほぼニュートン流体とみなせたが、見かけ粘度を毛細管粘度計によって高せん断速度域まで測定した結果、Fig.2-8に示すようにダイラタント流動を示すことがわかった。したがって、本研究における微粒子懸濁液はほとんど全てが非ニュートン流動を示すと考えられる。

1wt%PVA水溶液で調製したろう石懸濁液の見かけ粘度は、固体の質量濃度の増加とともに急激に増大し、またダイラタンシーも顕著になった。同懸濁液の場合、 $c_w = 63\text{wt}\%$ 程度になると粘度計での測定が困難となった。また平均粒径の違いによる粘度の差は、タルクA、B両者の比較から顕著には見られなかった。しかし、Fig.2-8から明らかなようにろう石とタルクそれぞれの懸濁液の粘度は明らかに異なっており、その原因は両者の形状あるいは表面の性質にあると考えられる⁷⁵⁾。

噴霧化においては液の粘度が低いほど微粒化しやすい。換言すれば粘度が低下した分だけ懸濁液の濃度を高くすることができ、噴霧乾燥にとって有利となる。本研究ではDL粉剤用担体の製造を目的としているので、この目的に適するように懸濁液を調製するとすれば、それは適当に低粘度でかつ高濃度であることが望ましい。ここではその条件としてFig.2-7からPVA水溶液の濃度を1wt%とし、懸濁液の固体の質量濃度 c_w を50wt%とした。ただ

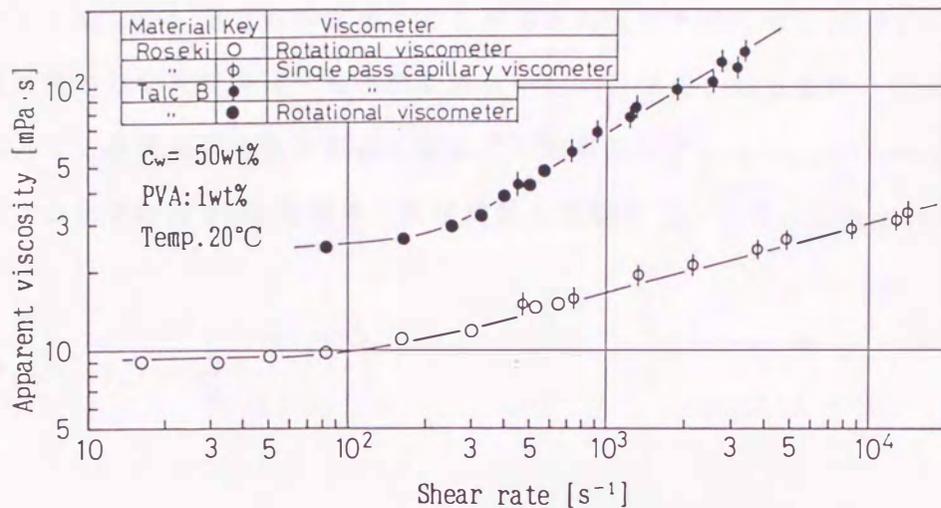


Fig.2-8 Apparent viscosity of roseki and talc B slurries over the wide range of shear rate

し、PVA水溶液の濃度 1wt%という値は懸濁液の流動特性から決められたものであるが、第3章で述べるように、噴霧乾燥粒子の強度はバインダーのない場合の約30倍となり、また、第5章で示すように、DL粉剤用担体として製剤化及び散布に耐え得る強度をもつことが認められた。

Fig.2-3に示したように二流体ノズルは断熱材等で保護されることなく乾燥塔の内部に設置されている。そのためノズルに供給される懸濁液の温度が塔内の熱風の影響を受けて上昇するので、その温度上昇を見積もり、懸濁液の表面張力及び粘度の変化を明らかにしておく必要がある。液体の粘度 μ_L [Pa·s]は温度 T [K]の上昇とともに低下し、それはアンドレードの式³⁾を、293Kにおける液体の粘度 μ_{L293} を基準値として、無次元化した次式で表される。

$$\frac{\mu_L}{\mu_{L293}} = \exp \left\{ K \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{293} \right] \right\} \quad (2-1)$$

ただし、 $283\text{K} < T < 333\text{K}$ で、 K [-]は係数である。 $c_w = 40 \sim 60\text{wt}\%$ のろう石懸濁液の場合、 μ_{L293} として293Kにおける見かけ粘度 $\mu_{L,a}$ を用いるとき、見かけ粘度と温度との関係は $K \approx$

2830 KとしてEq.(2-1)で近似的に表すことができた。したがって、非ニュートン流動を示す懸濁液の見かけ粘度に及ぼす温度の影響はEq.(2-1)で表されるものと見なした。

前述のように懸濁液供給管の周囲を温度 T_1 の熱風が流れるため、ノズル出口の液温は上昇する。このときの温度 T は通常の二重管式熱交換器について用いられている次式から求められる。

$$T = T_1 - (T_1 - T_0) \exp\left(\frac{-U A_t}{C_s M_L}\right) \quad (2-2)$$

ここで $313 \text{ K} < T < 366 \text{ K}$ で、 $T_0[\text{K}]$ は懸濁液のはじめの温度、 $C_s[\text{J}/(\text{kg}\cdot\text{K})]$ は懸濁液の比熱、 $M_L[\text{kg}/\text{h}]$ は懸濁液の質量流量である。Fig.2-2に示した形式の二流体ノズルの場合、総括伝熱係数 $U[\text{J}/(\text{m}^2\cdot\text{K}\cdot\text{h})]$ と熱風との接触面積 A_t との積は実験的に $UA_t \approx 1582 \text{ J}/(\text{K}\cdot\text{h})$ であった。Eqs.(2-1)及び(2-2)から噴霧時の懸濁液の見かけ粘度を計算することができ、これを用いて後述のEq.(2-6)から噴霧液滴のメディアン径の推算を行った。

2.4.2 二流体ノズルによる噴霧

(1) 噴霧液滴量の分布

空気噴流により噴霧化された液滴は空気流に乗って運動する。したがって液滴量の分布は、噴流の速度分布式³⁴⁾

$$\frac{u}{u_0} = \left[1 + 34.2(r/z)^2 \right]^{-2} \quad (2-3)$$

と同形になることが予想される。ここで $u[\text{cm}/\text{s}]$ はノズルの中心線を原点とする半径 $r[\text{cm}]$ における流速、 $u_0[\text{cm}/\text{s}]$ は中心での流速である。 $z[\text{cm}]$ はノズルの噴出口を原点とする噴流方向の距離である。Fig.2-9はA型ノズルについて、空気の質量流量を $M_A = 64.2 \times 10^{-3} \text{ kg}/\text{min}$ とし水の供給速度 $M_L[\text{kg}/\text{min}]$ を変化させたときの $z = 82.5 \text{ cm}$ における半径方向の液滴量分布を示したもので、図中の実線はEq.(2-3)で表される噴流の速度分布である。

$r_{1/2}$ は捕集液滴量 q [kg/(cm²·min)]及び空気速度 u [cm/s]が噴流の中心におけるそれぞれの値 q_0 及び u_0 の1/2となる半径 r の値である。液滴量分布は、噴流と垂直な平面に直径15mmの試験管を19本並べて単位面積、単位時間あたりの捕集液滴量 q [kg/(cm²·min)]を測定することにより求めた。同図から液滴量の分布もEq.(2-3)と類似の関係で与えられることがわかる。ただしノズルへの水の供給速度

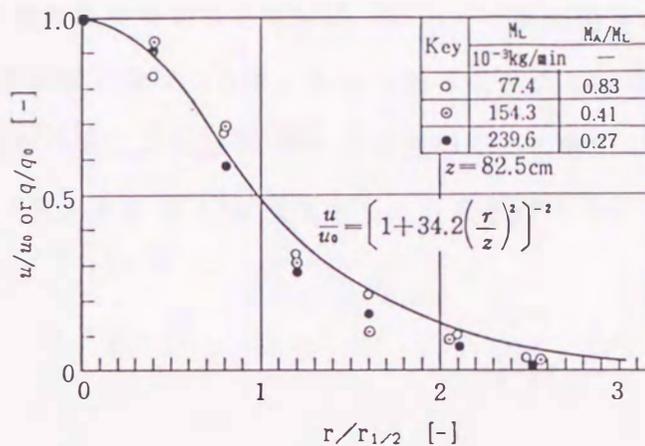


Fig.2-9 Mass distribution of water droplets and air velocity distribution

が大きくなるにつれて液滴は中心部に集まる傾向にある。また水の供給速度を0とした空気噴流のみの場合は、 $u = u_0/2$ となる半径 $r_{1/2}$ とノズルからの距離 z とは $r_{1/2} = 0.11z$ により表されるのに対し、噴霧液滴の場合には、 $q = q_0/2$ となる半径 $r_{1/2}$ と z とは水の供給速度が0.08~0.24kg/minのとき $r_{1/2} = 0.06z$ により近似的に表されることが実験的に確かめられたことから、噴霧液滴量の分布は、Eq.(2-3)に類似の $q/q_0 = (1 + 115(r/z)^2)^{-2}$ となり、液滴の流れが空気噴流よりかなり狭い流れを形成していることがわかった。

(2) 平均液滴径と滴径分布

噴霧液滴は、2.3.2に既述したように回転円板型シャッターの下に置いたスライドガラスによって捕集した。液滴の流れが噴流の中心部に集中していることから、液滴の捕集は噴流の中心付近で行い、この捕集滴が噴霧滴全体を代表するものとした。液滴の捕集のためにスリット付きの回転円板を設けることによってスライドガラス近傍の噴流をかく乱することが懸念される。しかし、回転円板を静止させた状態でスリット下部のスライドガラスを置く位置において、液滴を含まない空気噴流の速度を熱線風速計により測定したところ、回転円板の有無にかかわらず時間平均の速度として10m/sが得られ、回転円板によるかく乱効果は認められなかった。したがって、液滴の捕集に際してのシャッターの妨害はほとんど無いと判断した。シリコンオイルを塗布したスライドガラスに捕集された噴霧液滴はその直径の大小にかかわらず滴径の経時変化はなかった。

スライドグラスによる噴霧液滴の捕集は慣性衝突を利用したものである。空気の粘度が μ_a [Pa·s] の噴流はスライドグラスのために流線を曲げられる。しかしある限界よりも中心に近い流線に沿って流れてきた密度 ρ_L [kg/m³] で直径 x [m] の液滴は慣性のために幅 L [m] のスライドグラスに衝突する。このとき慣性パラメータ λ [-] は次式で与えられる²⁰⁾。

$$\lambda = \frac{u \rho_L x^2}{9 \mu_a L} \quad (2-4)$$

また捕集効率(捕集粒子量/流入粒子量) η [-] は慣性パラメータを用いた次式で与えられる。

$$\eta = \left[\frac{-\lambda^2 + \lambda(\lambda^2 + 4)^{0.5}}{2} \right]^{0.5} \quad (2-5)$$

Eqs.(2-4)及び(2-5)から小さい液滴ほど捕集効率が悪いことがわかる。したがって噴霧液滴径に分布がある場合、スライドグラスによって捕集した液滴群は真の滴径分布を代表していないことになる。いま、実際の実験条件に近い $u=10$ m/s, $\rho_L=1400$ kg/m³, $\mu_a=1.8 \times 10^{-2}$ Pa·s, $L=0.02$ m の条件下で液滴を捕集し、液滴径を測定したとする。その結果、液滴径分布は対数正規分布で表され、質量基準のメディアン径 x_m [μ m] は 10, 20, 30, 40 及び 50 μ m で、幾何標準偏差 σ_g [-] は 1.66 であったとする。これらの場合の真の滴径分布を Eqs.(2-4)及び(2-5)を用いて推算してみる。まず、ある液滴径のひん度をその捕集効率で除し、その累積値を対数確率

Table 2-1 Correction of median diameter and geometric standard deviation measured by glass plate collector

	Median diameter x_m^*				
	10	20	30	40	50
Estimated value of x_m [μ m]	8	18	29	39	49
Estimated value of σ_g [-]	1.78	1.71	1.71	1.70	1.69

*) $\sigma_g = 1.66$

紙にプロットし、これらのメディアン径と幾何標準偏差を求めた。結果を Table 2-1 に示す。同表からメディアン径が 20 μ m 以上となれば、メディアン径や幾何標準偏差にお

よぼす測定誤差は小さいことがわかる。よって本研究ではスライドグラスによって捕集した液滴の液滴径分布を求めるに際し捕集効率による補正は行わなかった。

噴霧化においては平均液滴径や液滴径分布、最大液滴径の予測が重要である。過去、多数の平均液滴径の推算式が報告されている³²⁾。液滴径分布に関しては、第1章で述べたように、抜山ら⁵⁵⁾、佐賀井ら³²⁾はガンマ分布関数で表現している。また、Kimら²⁵⁾はロジスチック曲線で表している。

本研究で用いたノズルにおいては液滴径分布は、個数分布及び質量分布ともFig.2-10示すように近似的に対数正規分布に従う。本分布の場合、分布関数はメディアン径と幾何標準偏差によって規定される。したがって、噴霧液滴の分布 — 対数正規分布

— を噴霧化条件から推定しようとするれば、噴霧化条件とメディアン径及び幾何標準偏差の関係を明らかにしなければならない。Fig.2-10からわかるように、対数正規分布においては個数基準の分布と質量基準の分布のそれぞれの幾何標準偏差は等しい⁷⁾。

本研究では、後述する液滴径の実測値とこれまでに提案された推算式による計算結果との比較から、最も適当な噴霧液滴の質量基準のメディアン径 x_m [μm]の推算式として以下に示すKim-Marshall式²⁵⁾を採用した。

$$x_m = 6.1 \frac{\sigma_L^{0.41} \mu_L^{0.32}}{(v_{rel}^2 \rho_A)^{0.57} A_A^{0.36} \rho_L^{0.16}} + 329 \left(\frac{\mu_L^2}{\rho_L \sigma_L} \right)^{0.17} \frac{1}{v_{rel}^{0.54}} \left(\frac{M_A}{M_L} \right)^m \quad (2-6)$$

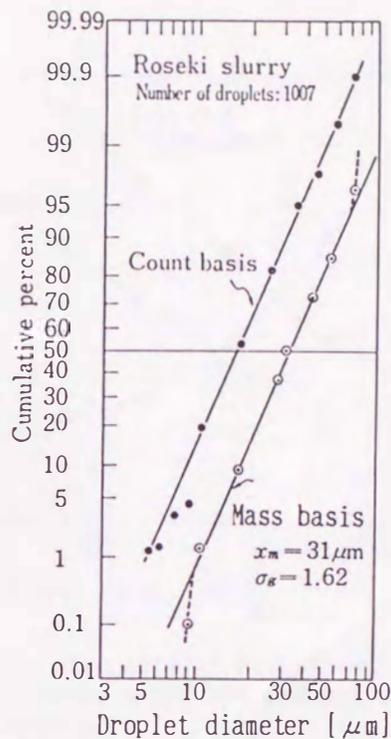


Fig.2-10 An example of droplet size distributions of count and mass basis

ここで、 σ_L [mN/m] は液体の表面張力、 μ_L [mPa·s] は液体の粘度、 v_{rel} [m/s] は気体と液体の相対速度、 ρ_A [10^3 kg/m³] は気体の密度、 A_A [cm²] はノズルの空気口面積、 M_A/M_L [-] は空気と液体の質量流量比である。指数 m は $M_A/M_L < 3$ のとき $m = -1$ 、 $M_A/M_L > 3$ のとき $m = -0.5$ である。

上式はニュートン流動を示す加熱溶解ワックスについて得られたものである。

ろう石、タルク懸濁液は Figs. 2-6 及び 2-7 に示したように非ニュートン流動を示すので、Eq. (2-6) 中の粘度 μ_L

を特定することができない。そこで、非ニュートン流体についても Eq. (2-6)

が適用されると仮定して、Fig. 2-11 に示すような擬塑性流動を示すように凝集させたろう石懸濁液、

赤泥懸濁液及び PVA 水溶液でダイラタント流動を示すようにした高濃度

ろう石懸濁液を調製した。そしてこれらの懸濁液を空気と懸濁液の相対

速度 v_{rel} がおよそ 300 m/s の条件下で M_A/M_L を変化させて噴霧し、質量基

準のメディアン径の実測値を得た。これらの実測値と Eq. (2-6) から計算されるメディアン

径とが一致するように式中の μ_L の値として至適な懸濁液の見かけ粘度 μ_{La} を決定した。

Fig. 2-12 は粘度をパラメータとして Eq. (2-6) で計算した質量基準のメディアン径 x_m を実

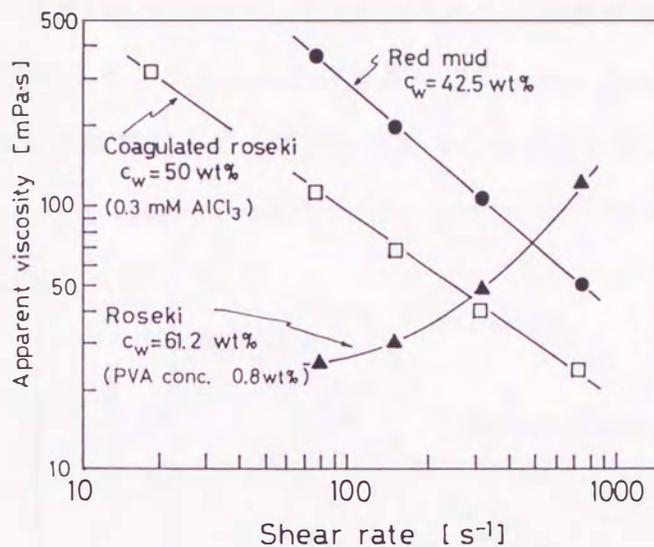


Fig. 2-11 Apparent viscosity of coagulated roseki, roseki added PVA and red-mud slurries

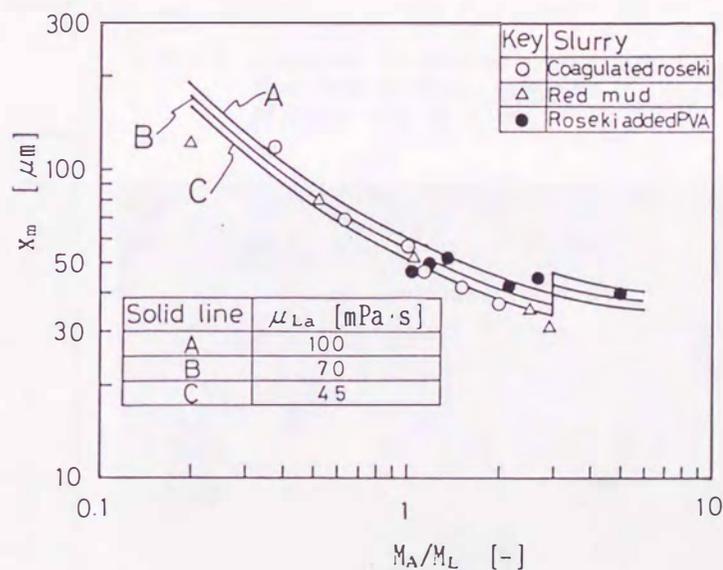
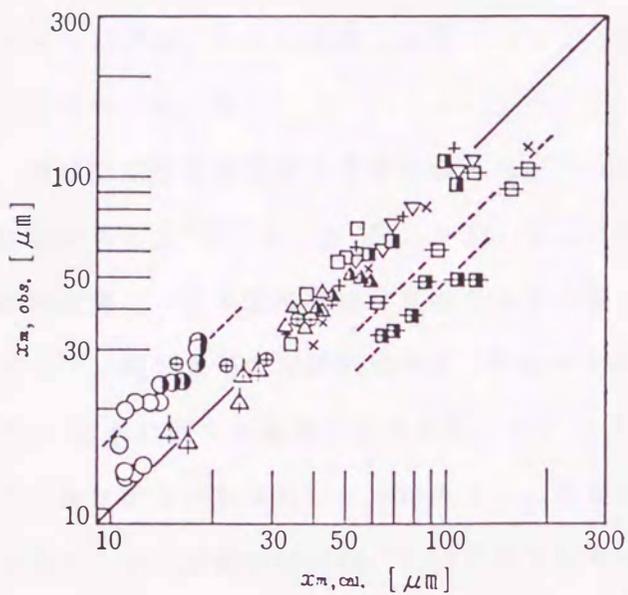


Fig. 2-12 Comparison of observed and calculated median diameter from Eq. (2-6)

測値と比較したものである。これより、実測値と計算値を一致させる粘度は、凝集ろう石懸濁液の場合 45~70mPa·s, 赤泥懸濁液の場合 70~100mPa·s, PVAを加えたるろう石懸濁液の場合 45~70 mPa·s程度をとればよいことがわかる。これらの粘度を見かけ粘度とするせん断速度域は Fig.2-11 から3種の懸濁液それぞれがおおよそ 300s^{-1} であることがわかる。



Key	Slurry	c_w wt%	Nozzle	μ_{La} Pa s	M_A/M_L [-] min. ~ max.
○	Water	—	A	1	1.3 6.5
●	"	—	B	1	0.9 2.1
⊕	"	—	Sp	1	0.26 1.6
△	Roseki	50	A	10	0.6 3.4
+	"	50	A	70	0.35 2
▽	"	55	B	300	0.6 4
▲	"	61.2	B	45	1 5.5
△	"	40	Sp	5	0.7 4
⊕	Talc A	50	A	38	0.16 0.7
⊕	"	57.6	B	330	0.8 7
□	Talc B	50	A	35	0.7 3
■	"	50	B	35	0.26 0.8
×	Redmud	42.5	A	100	0.2 6

* Shear rate = 300s^{-1}

Fig.2-13 Comparison of observed and calculated median diameter from Eq.(2-6)

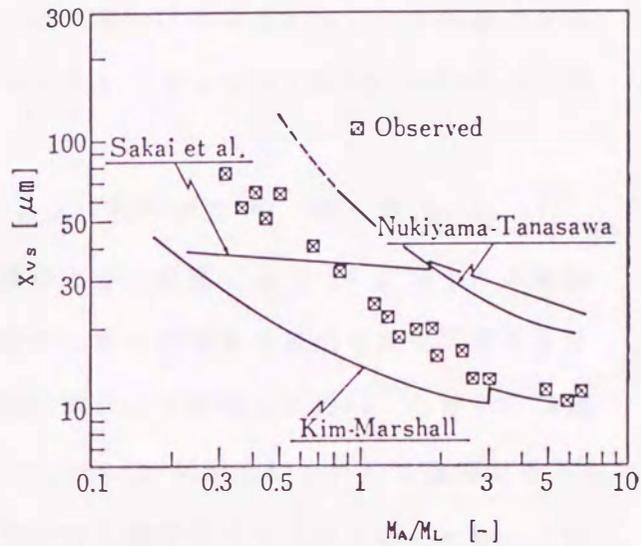


Fig.2-14 Comparison of observed and calculated x_{vs} from three different equations in the case of atomization of water

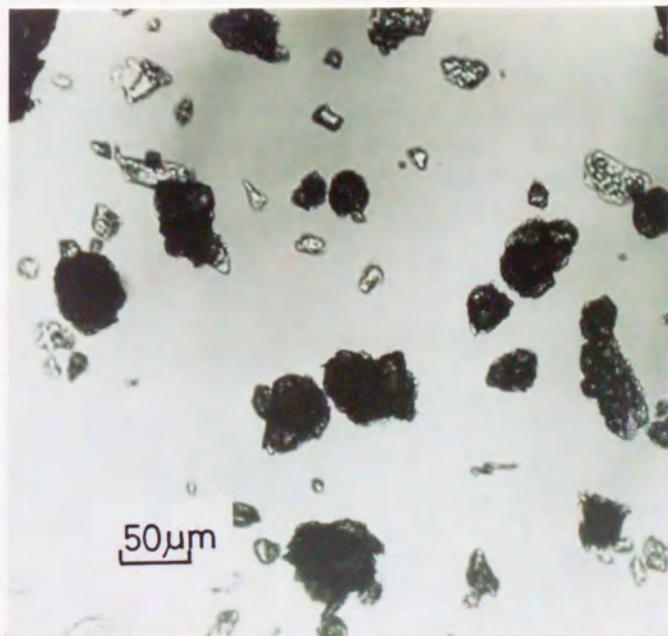


Fig.2-15 Photograph of droplets of talc A slurry ($c_w = 50\text{wt}\%$)

ただし、これは二流体ノズルにおいて懸濁液の受けるせん断速度を必ずしも意味しない。

Fig.2-13に懸濁液の粘度としてせん断速度が 300s^{-1} における見かけ粘度を採用した場合の噴霧液滴の質量基準のメディアン径の実測値とEq.(2-6)によるその推算値とを比較して示す。図より非ニュートン懸濁液を噴霧したときの液滴のメディアン径 x_m はEq.(2-6)において、懸濁液の粘度をせん断速度が 300s^{-1} における見かけ粘度とすることで推算できることがわかる。ただし同図に示しているように水とタルクAについてはEq.(2-6)との一致はみられなかった。

水に関する噴霧液滴径の実測値と Eq.(2-6)、抜山・棚沢の式⁵⁶⁾ (第1章 Eq.(1-1))、佐賀井らの式³²⁾ (第1章 Eq.(1-3)) による推算値との比較を Fig.2-14 に示す。本実験の実測値と一致する推算式は見あたらないが、空気と液体の質量流量比の変化に対するメディアン径の変化の実験的傾向は、Kim - Marshall式による推算値に近い。ただし、Kimら²⁵⁾は水に関する噴霧化実験を行っていないので、Eq.(2-6)が水にたいして適用できるかどうかは明らかではない。本研究では、微粒子懸濁液の噴霧特性を検討することが主目的なので、水の噴霧液滴がEq.(2-6)で表せなかったことについては特に検討しなかった。

Eq.(2-6)と抜山・棚沢式は形式的に類似しているだけでなく各変数の指数の値もほとんど同じように定められている。とくに右辺第1項は M_A/M_L を ∞ に近づけた極限の液滴径を与えるもので、この値は両式とも大きな差異はない。一方、右辺第2項は、 M_A/M_L が3以下の範囲で液滴径に対して大きく寄与し、両式での値が最も異なる。これは、抜山・棚沢式が本来 M_A/M_L の大きい範囲に適合するように作られており、 M_A/M_L の小さい範囲はあまり検討されていないためと考えられる。

懸濁液に分散している固体粒子がろう石のような微粒子の場合には、液滴中に固体粒子はとどまり、かつ液滴は乾燥されて球形粒子となる。しかしタルクAのように固体粒子が液滴径に比較しうる程度に大きくなると、噴霧によって液滴中にとどまらず、液滴外に飛び出すようになる。Fig.2-15はタルクAの噴霧液滴の一例である。この写真から多数の非球形粒子が存在していることがわかる。また粒子を含んだ液滴にしても球形からのずれがはなはだしくなっているものが見られる。Fig.2-13においてタルクAの液滴径がEq.(2-6)からの推算値より小さく観測されたのは、タルクAに含まれる大きな粒子が造粒されずに単

独の粒子として存在するためと思われる。ちなみにタルク B の液滴径については Eq.(2-6) との一致を見ていることから上記のことが首肯される。

噴霧液滴の質量基準のメディアン径 x_m と体面積平均径 x_{vs} との関係として本実験においては、ろう石及びタルク懸濁液の噴霧液滴に対し、Fig.2-16 に示すように次式で相関することができた。

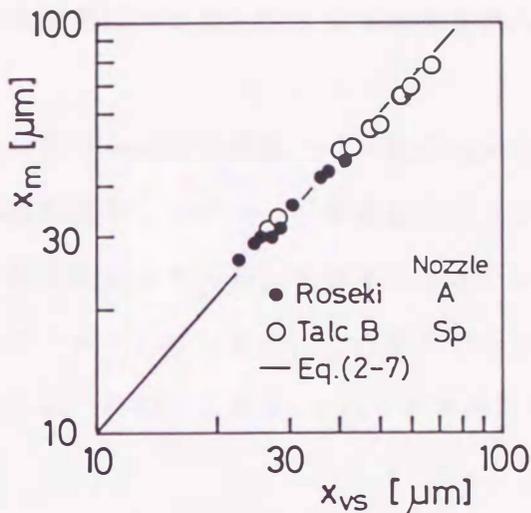


Fig.2-16 Relationship between x_m and x_{vs}

$$x_m = 0.77 x_{vs}^{1.11} \quad (2-7)$$

液滴径分布が対数正規分布であるとき、 x_{vs} と x_m とが次の関係⁷⁾

$$x_{vs} = x_m \exp(-0.5 \ln^2 \sigma_g) \quad (2-8)$$

にあることから、Eq.(2-7) の関係を用いて、 x_m と σ_g の関係が次式で与えられる。

$$\ln^2 \sigma_g = -2 \ln(1.265 x_m^{-0.11}) \quad (2-9)$$

一方、Kimら²⁵⁾ は、 $x_m = 1.20 \cdot x_{vs}$ の関係式を得てい

る。Kimらは x の分布をロジスチック曲線で表しており対数正規分布とはしていないが、彼らのデータを対数確率紙上にプロットするとほぼ直線関係を示すことから、この関係式を

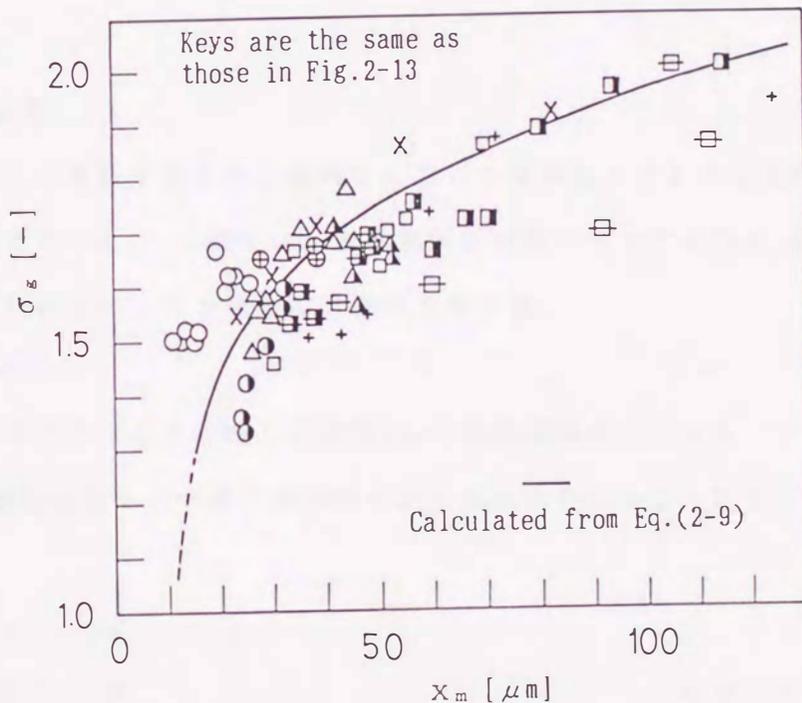


Fig.2-17 Relationship between geometric standard deviation and mass median diameter

Eq.(2-8)に代入すると、幾何標準偏差 σ_g は x_m に無関係に一定値1.83となる結果が得られる。

Fig.2-17に個数基準の噴霧液滴径の分布曲線から得た幾何標準偏差 - 対数正規分布の場合、個数基準と質量基準のそれぞれの幾何標準偏差は等しい⁷⁾ - と質量基準のメディアン径の実測値とEq.(2-9)からの計算線を示す。両者はおよそ一致していることがわかる。なお、同図中にはタルクAを用いた場合の結果もプロットしているが、これらのデータはFig.2-13に示した実験結果からも予想されるようにEq.(2-9)による σ_g と x_m の相関線からの偏倚が大きい。

以上述べた検討の結果、微粒子懸濁液を二流体ノズルで噴霧したとき、質量基準のメディアン径はせん断速度が 300s^{-1} における見かけ粘度をとることによりEq.(2-6)で推算することができ、液滴径分布を規定する幾何標準偏差は質量基準のメディアン径によりEq.(2-9)の関係で表されることが明らかとなった。

2.4.3 噴霧乾燥粒子の粒度分布

前節では、二流体ノズルによる微粒子懸濁液の噴霧化において液滴のメディアン径及び液滴径分布が推算できることを述べた。本節では、噴霧乾燥粒子のメディアン径とKim-Marshall式から得られる液滴径のメディアン径との関係を考察する。

(1) 乾燥による液滴の収縮

直径 x の噴霧液滴は乾燥することにより収縮して直径 d_{sp} の噴霧乾燥粒子となる。このとき、液滴の収縮率 β [-]は噴霧乾燥粒子の体積と液滴中の固形分収支をとることにより次式で求められる。

$$d_{sp}/x = \{\phi/(1-\varepsilon_{sp})\}^{1/3} = \beta \quad (2-10)$$

ここで、 ϕ [-]は懸濁液中の固体の体積分率であり、 ε_{sp} [-]は噴霧乾燥粒子の空隙率である。したがって、 β は ϕ 及び ε_{sp} を知れば求めることができる。Fig.2-18に固体の質量濃度 $c_w=50\text{wt}\%$ のろう石懸濁液を噴霧乾燥して得た噴霧乾燥粒子の水銀圧入法による細孔半径

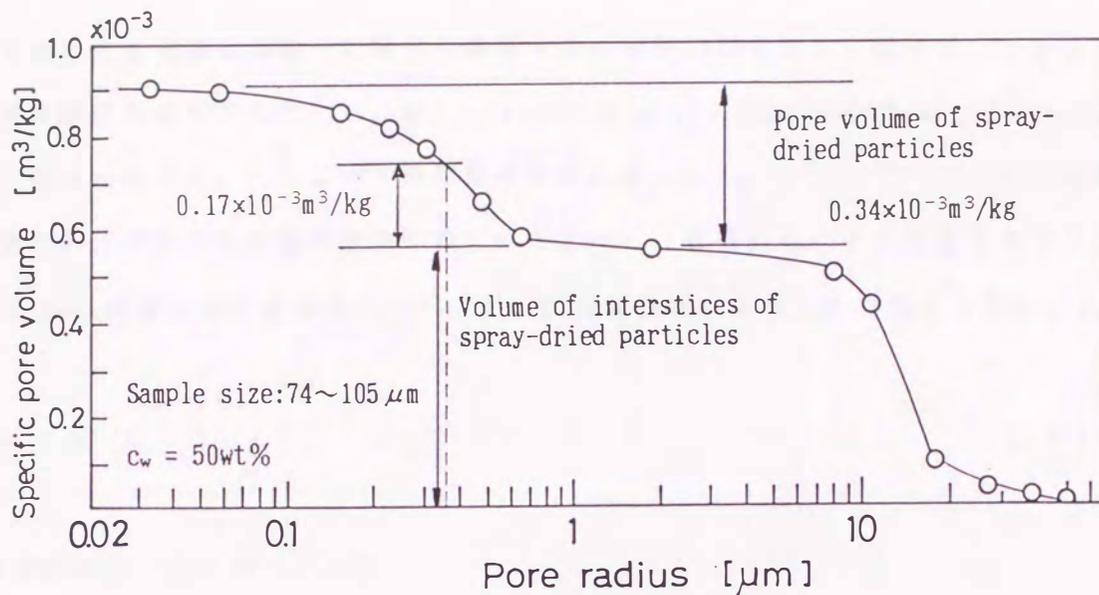


Fig.2-18 An example of pore size distribution of spray-dried particles measured by mercury porosimetry

と細孔容積の関係を示す。

細孔容積は微粒子集合体への水銀圧入⁷⁰⁾に見られるように噴霧乾燥粒子間の細孔容積と噴霧乾燥粒子内の細孔容積からなり、噴霧乾燥粒子内の細孔半径はほぼ $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ にわたって分布し、中位径はおよそ $0.4 \mu\text{m}$ 、細孔容積 v_c は $0.34 \times 10^{-3} \text{m}^3/\text{kg}$ である。空隙率 ϵ_{SP} は単位質量当たりの噴霧乾燥粒子内の細孔容積を用いて次式から求められる。

$$\epsilon_{SP} = \frac{v_c}{(1/\rho_p + C_B/\rho_B)/(1+C_B) + v_c} \quad (2-11)$$

ここで ρ_p 及び ρ_B はそれぞれ懸濁液中の固体及びバインダーの密度であり、 C_B [kg-binder/kg-solid] は固体単位質量当たりのバインダーの添加量である。Fig.2-18に示した噴霧乾燥粒子の場合、 ϵ_{SP} の値としておよそ0.5が得られた。

個数基準の液滴径分布が対数正規分布であるとき、幾何標準偏差は積算フルイ下84.13%における滴径 $x_{84.13}$ と個数基準のメディアン径 x_{cm} との比で与えられる。個数基準の分布から直ちにわかるように、収縮率 β が滴径によらず一定であるとき、 $d_{SP84.13}$ 、 d_{cm} 及び

σ_g' をそれぞれ噴霧乾燥粒子に関する積算フルイ下84,13%における粒子径, メディアン径及び幾何標準偏差とすると, $\sigma_g = X_{84.13} / X_{cm} = (X_{84.13} \beta) / (X_{cm} \beta) = d_{SP84.13} / d_{cm} = \sigma_g'$ となり, 乾燥収縮することによって幾何標準偏差は変化しない. したがって, 個数基準と質量基準のそれぞれの幾何標準偏差が等しいことから, 噴霧乾燥粒子の質量基準のメディアン径 d_{SPm} は液滴の質量基準のメディアン径 x_m に収縮率を乗じた次式で与えられる.

$$d_{SPm} = \beta x_m \quad (2-12)$$

(2) 噴霧乾燥粒子のメディアン径

2.4.2(2)で述べたように懸濁液の噴霧液滴の質量基準のメディアン径 x_m は Eq.(2-6) を用いて推算することができた. 噴霧乾燥粒子の質量基準のメディアン径 d_{SPm} は, 液滴径分布が対数正規分布に従うとき, Eq.(2-12)で示したように液滴の乾燥に伴う収縮率を考慮して求められる. Fig.2-19は $c_w = 40, 50$ 及び60wt%の濃度に調製した懸濁液をそれぞれ噴霧乾燥して得た噴霧乾燥粒子の質量基準のメディアン径とEqs.(2-6)及び(2-12)からの推算値とを比較したものである. 同図から, 推算値は実測値より大きくなる傾向にあるものの, 両者はおよそ一致することがわかる.

(3) 噴霧乾燥粒子の粒度分布

2.4.2(2)において, 二流体ノズルによって生成する噴霧液滴の分布は対数正規分布で近似できることを述べた. その場合の幾何標準偏差 σ_g と液滴の質量基準のメディアン径 x_m との関係は Eq.(2-9)で表わすことができた. 噴霧乾燥によって得られた噴霧乾燥粒子においてもその粒度分布は Fig.2-4に示したように個数基準, 質量基準ともに対数正規分

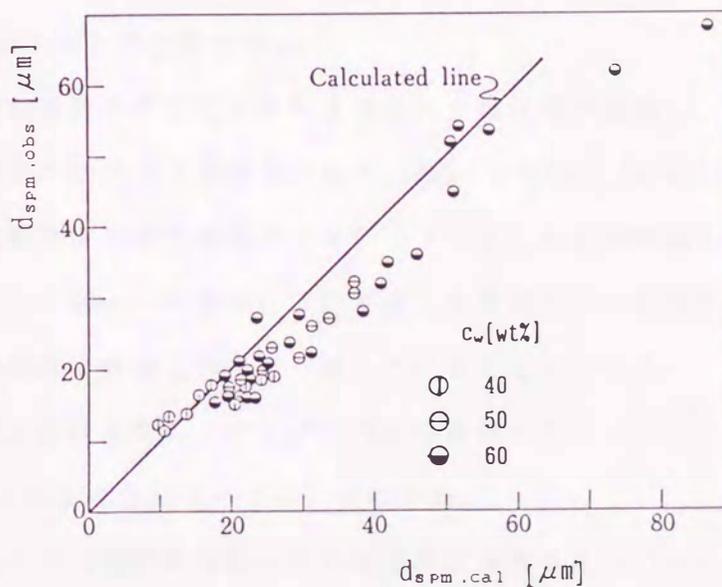


Fig.2-19 Comparison of observed and calculated mass median diameters

布で近似できることがわかる。滴径分布が対数正規分布にしたがう場合，個数基準のメディアン径 x_{cm} は Hatch の関係⁷⁾ ($x_m = x_{cm} \exp(3 \ln^2 \sigma_g)$) を Eq.(2-9) に代入することにより次式で表される。

$$\ln^2 \sigma_g = 0.33 \ln(0.029 x_{cm}^{1.5}) \quad (2-13)$$

また，質量基準と個数基準それぞれの滴径分布の幾何標準偏差は同じ⁷⁾なので，Eq.(2-9) と Eq.(2-13) を等置すると質量基準のメディアン径と個数基準のメディアン径との関係として次式を得る。

$$x_m = (0.243 x_{cm})^{2.5} \quad (2-14)$$

噴霧乾燥粒子の場合には液滴の収縮率 β を考慮して，次式で表される。

$$d_{s,pm}/\beta = (0.243 d_{cm}/\beta)^{2.5} \quad (2-15)$$

ここで d_{cm} は噴霧乾燥粒子の個数基準のメディアン径である。

Fig.2-20 は噴霧乾燥粒子の個数及び質量基準の粒度分布から得られる幾何標準偏差とメディアン径との関係を示している。図中の破線及び実線はそれぞれ Eqs.(2-9) 及び (2-13) に液滴の収縮率を考慮して計算した，個数基準及び質量基準のメディアン径と幾何標準偏差の関係を示している。同図において， $c_w = 60\text{wt}\%$ の場合には計算値と実測値とのずれが見られるものの全体の傾向としては計算値は実測値とおよそ一致していることがわかる。

Fig.2-21 は質量基準のメディアン径と個数基準のメディアン径との関係を示している。これより，Eq.(2-15) で表される関係がほぼ成立していることがわかる。

以上により，二流体ノズルを用いたときの噴霧乾燥粒子の個数基準及び質量基準のそれぞれのメディアン径及び幾何標準偏差が微粒子懸濁液の表面張力，見かけ粘度及び固体の質量濃度をあらかじめ測定しておくことによって推算できることが明らかとなった。本研

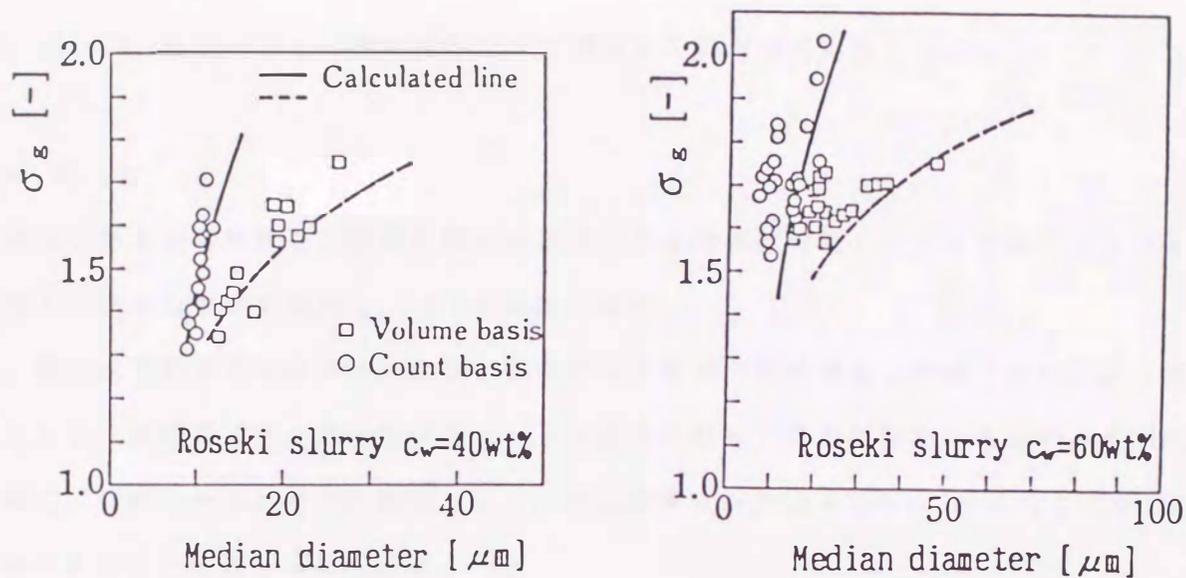


Fig.2-20 Relationship between median diameter and geometric standard deviation

究の具体的目標であるDL粉剤用担体を噴霧乾燥法により製造するための懸濁液の調製条件は、まず、市販のDL粉剤用担体の粒度分布を対数正規分布で近似的に表わし、その幾何標準偏差を持つような液滴のメディアン径 x_m をEqs.(2-13)及び(2-14)から決定する。噴霧乾燥粒子のメディアン径 $d_{SPM}(=\beta x_m)$ は市販のDL粉剤用担体のメディアン径に一致しなければならないことから、収縮率が定まり、よって、懸濁液の濃度が決定されて、懸濁液の物性($\rho_L, \mu_{La}, \sigma_L$)が定まる。次に、その x_m を生成する噴霧化条件をEq.(2-6)から決定するが、その

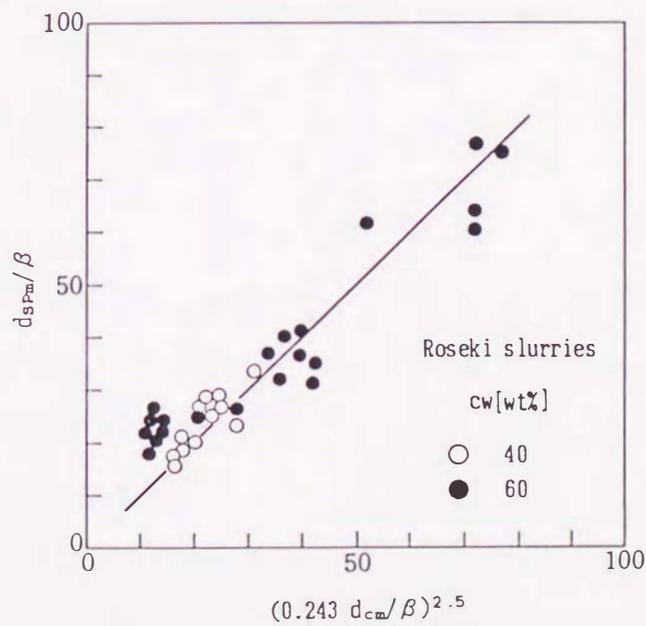


Fig.2-21 Relationship between mass and number median diameters

際, v_{rel}, A_A, M_A を一定とし操作変数として懸濁液の質量流量 M_L をとればよい.

2.5 結 言

微粒子懸濁液の性状及び噴霧乾燥条件と得られる噴霧乾燥粒子の粒度分布及びメディアン径との関係について検討し, 以下の結論を得た.

1. 擬塑性流動あるいはダイラタント流動を示す微粒子懸濁液を二流体ノズルにより噴霧したとき, 液滴のメディアン径はニュートン流体に対して提案されているメディアン径の推算式, Kim-Marshall式中の粘度として, せん断速度がおよそ 300 s^{-1} における見かけ粘度を適用することにより求められる.
2. 噴霧液滴径の分布は対数正規分布で近似でき, その幾何標準偏差とメディアン径とが相関関係にあることを明らかにした.
3. 噴霧乾燥粒子の粒度分布及びメディアン径の実測値は液滴の乾燥収縮を考慮することにより, 懸濁液の液滴径分布から算出されるそれらの計算値と一致することを認めた. これにより, 所望の粒度分布, メディアン径をもつ噴霧乾燥粒子を得るための懸濁液の調製条件と噴霧化条件が明らかになった.

第3章 単一噴霧乾燥粒子の強度及び吸湿した粒子強度の評価

3.1 緒言

噴霧乾燥によって造粒された粒子の強度は懸濁液の組成，すなわち，固体の質量濃度，バインダーの種類及び添加量などにより変化する．微小な造粒粒子の強度を理論的に解析し，それを評価することは，実際の使用目的あるいは使用条件に合致する強度を持った粒子を製造する上で重要である．本章では噴霧乾燥に供する懸濁液の組成と噴霧乾燥粒子の強度との関係について理論的，実験的に検討する．すなわち，まず，噴霧滴の乾燥過程を考察し，噴霧乾燥粒子を構成している粒子間に残留するバインダー量を見積る．つぎに，粉体層の引張強度を与えるRumpfの式⁸¹⁾を基礎式として懸濁液の固体の質量濃度，バインダーの添加量及びバインダー強度などを含む，噴霧乾燥粒子の引張強度に関する理論式を導く．さらに，数十 μm の粒子の圧壊力を測定する微小粒子圧壊試験機を試作して，噴霧乾燥粒子の乾燥及び吸湿状態における引張強度を求める．これらの実測値を理論値と比較し，引張強度に関する理論式の妥当性を評価する．

3.2 実験試料

噴霧乾燥に用いた懸濁液は前章の実験において用いたものと同じ水ひされたろう石（10 μm 以下，50wt%ストークス径4 μm ）をバインダー水溶液中に懸濁させたものである．懸濁液中の固体濃度は後出のFig.3-6中に示すように40~65wt%であり，バインダーとしては，バインダーの強度と噴霧乾燥粒子の強度との関係を調べるために，日本合成化学工業（株）のPVA（GL05, GH20及びNH20；ここでG, Nはそれぞれ部分けん化物（けん化度78-96mol%），完全けん化物（けん化度97mol%以上）を意味し，けん化度が異なると溶解性，フィルムの引張強度が異なる⁵⁸⁾，また，L05, H20はそれぞれ重合度が低い500, 高い2000であることを意味する），リグニンスルホン酸ソーダ（Na-LSA）及びNaClを用いた．なお，固体に対するバインダーの添加量 C_B は0~0.05であった．本章では，噴霧乾燥によって得られた乾燥粉体を噴霧乾燥粒子と呼び，これを構成する粒子を構成粒子と呼ぶ．構成粒子の性質及び噴霧乾燥粒子の性質をTable 3-1に示す．

噴霧乾燥粒子はFig.3-1に示す走査型電子顕微鏡写真からわかるように球状であることと多孔質であることが特徴である。水銀圧入法で求めたろう石を構成粒子とする噴霧乾燥粒子の細孔直径は Table 3-1に示すように構成粒子の直径の約20%となっている。また、噴霧乾燥粒子の内部の空隙率 $\varepsilon_{SP}[-]$ は前章 2.4.3に述べているように約0.5であった。

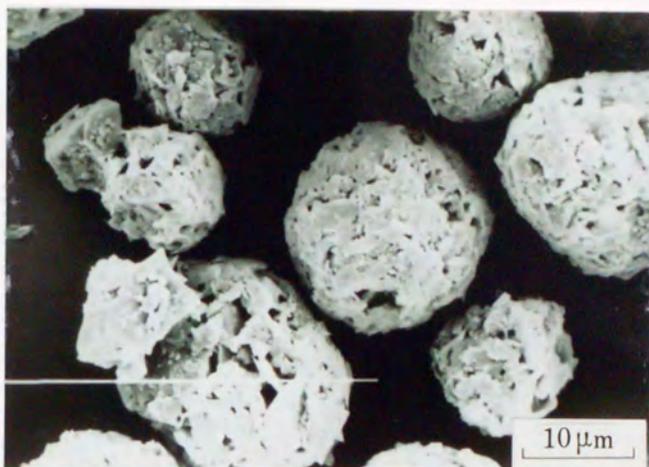


Fig. 3-1 SEM photograph of spray-dried particles

Table 3-1 Physical properties of constituent particles and spray-dried particles

(a) Constituent particles: Roseki				
Mass median diameter	Specific surface area*1	Surface volume diameter*1	Density	
[μm]	[m^2/m^3]	$\text{D}[\mu\text{m}]$	[kg/m^3]	
4.1	3.75×10^6	1.6	2720	
(b) Spray-dried particles				
Size range [μm]	Pore size*2		Porosity*2	
	$\text{D} 50\% \text{ dia.} [\mu\text{m}]$	$\text{D}/\text{D} [-]$	[-]	
0.08 - 0.8	0.35	0.22	0.5	

*1) Measured by air permeation method

*2) Measured by mercury porosimetry

3.3 実験装置及び方法

3.3.1 噴霧乾燥粒子の乾燥状態における強度

第2章に示した外部混合式ノズルをもつ噴霧乾燥装置を用いて製造した噴霧乾燥粒子をさらに333Kの恒温乾燥器で一昼夜乾燥したのち、デシケータで保存した試料を用いて、噴霧乾燥粒子の圧壊力を測定した。圧壊力の測定のために試作した微小粒子圧壊試験機の概略図をFig.3-2(a)に示す。以下この装置による測定法を直接法という。この装置では感度が10mgの電子天秤を力検出器として用い、これにより検出される噴霧乾燥粒子への圧縮力をDA変換器を介してダイヤルゲージで検出された変位量とともにXYレコーダー上に記録することができる。粒子径が小さいために変位量がきわめて小さく、また天秤の応答に遅れがあったので、レコーダー上のペンの動きを見ながら手動により圧縮力を変化させた。なお、圧壊力から引張強度を求める本法の理論的背景については3.4.1(2)において後述する。

粒子強度に関するこれまでの研究によれば、川北ら²¹⁾は粉体層の圧縮特性、すなわち、個々の粒子の変形に基づく粉体層体積の変化過程が粒子の強度を反映していることを報告している。噴霧乾燥によって得られる粒子の強度を一個づつ測定しようとする上記、本研究の方法に比べて、川北らの圧縮式を用いて個々の

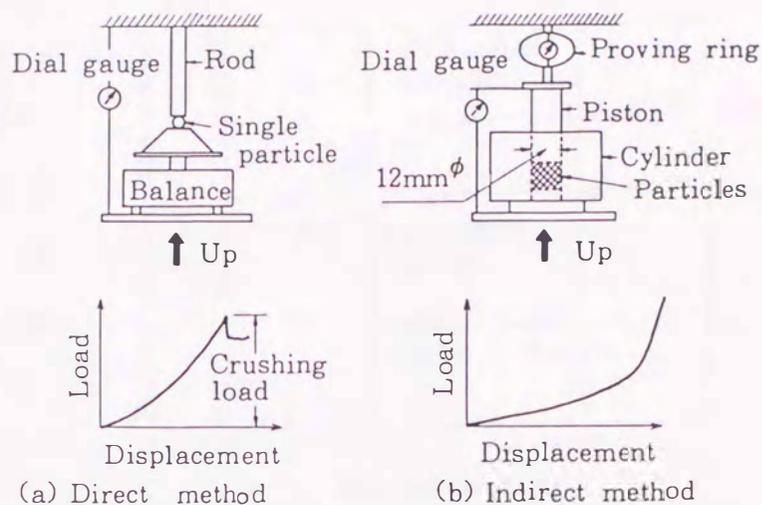


Fig. 3-2 Experimental apparatus for measurement of strength of spray-dried particles

粒子の強度を評価する方法は、粉体層を圧縮することによって、粉体層を構成する粒子群の特性値 - 後述のEq.(3-15)中の $1/b$ - を評価するものであり、簡便な操作から平均値としての粒子の特性値が得られる利点がある。そこで本章では単一粒子の引張強度とその粒子群からなる粉体層の圧縮特性値 $1/b$ との比較のために圧縮試験も行った。川北らの方法に基づく噴霧乾燥粒子に関する圧縮特性値は、直径12mmのピストン・シリンダーを用いて変位速度 $270\mu\text{m}/\text{min}$ の条件での圧縮試験から求めた。圧縮試験装置の概略図をFig.3-2(b)に示す。以下この装置による方法を間接法という。なお、圧縮特性値と粒子の引張強度との関係については第4章でさらに詳細に検討する。

3.3.2 吸湿した噴霧乾燥粒子の強度

噴霧乾燥粒子は大気中で吸湿し、強度もこの影響を受けるので、実用上、吸湿による噴霧乾燥粒子の強度の変化について把握しておく必要がある。

噴霧乾燥粒子の吸湿による引張強度の変化は、主としてバインダー（ここではPVAのみを使用した）の吸湿によって生じると予想される。したがって、吸湿による強度の変化を推算するためには粒子の内部に存在するPVAの吸湿特性を明らかにする必要がある。噴霧乾燥

粒子の吸湿量は、表面に吸着したものとPVAの内部に吸収されたものとの和であると考えられるので、まず、噴霧乾燥粒子の比表面積当たりの水蒸気吸着量 W_s を見積もる。次に、噴霧乾燥粒子単位質量当たりの全水蒸気吸湿量 W_t を測定する。これより、単位質量の噴霧乾燥粒子に含まれているPVAへの吸湿量は $(W_t - W_s)$ と見積もられる。

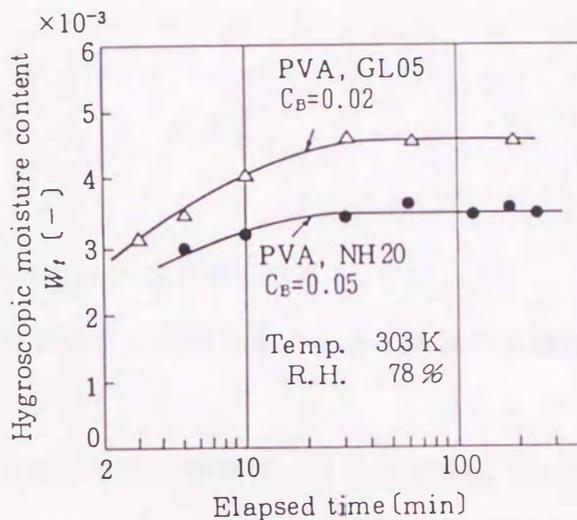


Fig. 3-3 Change in hygroscopic moisture content of spray-dried particles with time

比表面積は窒素ガス吸着法 (BET法) 及び恒圧通気式表面積測定法 (気体透過法) により、水蒸気吸着量は石英スプリングによる重量法 (柴田化学工業 (株) 製 P-850型) によりそれぞれ測定した。測定温度は 303Kであった。また、相対湿度の変化にともなうPVA自体の吸湿量は市販の粉末状PVA及びこれを水に溶解したのちフィルム状にしたものの二種類を用いて測定した。

噴霧乾燥粒子は Fig.3-3に示すように1時間以内で吸着平衡に達するが、強度の測定は、直接法においては湿度変化の少ない実験室内に1日放置した試料を用いた。また、間接法においては恒温恒湿機内で調湿した試料をすばやくシリンダー内に挿入して測定した。なお実験期間を通じ室温は約 293Kであった。

3.4 実験結果及び考察

3.4.1 噴霧乾燥粒子の強度

(1) 噴霧乾燥粒子の引張強度に関する理論

ここでは、1.2.2に詳述したRumpf⁸¹⁾の考えをもとにして単一の噴霧乾燥粒子の引張強度に関する理論的検討を行う。Rumpfによれば、直径 d [m]の均一球によってランダムに充填された空隙率 ϵ_b [-]の粉体層の引張強度 σ_t [Pa]は、粉体層に作用する応力が等方的で、せん断応力が作用しない場合、次式で与えられる。

$$\sigma_t = \frac{1 - \epsilon_b}{\pi} k \frac{P}{d^2} \quad (3-1)$$

ここでkは平均配位数，P[N]は粒子の接触点における付着力である。

Eq.(3-1)を基礎として噴霧乾燥粒子の引張強度式を誘導するために液滴の噴霧乾燥過程を以下のように考える。

乾燥機内に噴霧された液滴の乾燥初期においては，液滴は，その表面からのみ水分が蒸発するので，滴の表面のバインダー濃度を高めつつ収縮する。液状水移動期間においては，滴内の液はバインダーを伴って表面に移動し，そこで水分のみが蒸発してバインダーを析出する。したがって，滴内のバインダーの濃度は初期の濃度を保ったまま変化しない。液状水の移動がなくなった後の滴内にある液は構成粒子間の接触点に留まり，そこで水分が蒸発してバインダーを析出し固体橋を形成する²⁸⁾と考える。

このような過程を経た噴霧乾燥粒子の内部の概念図をFig.3-4に示す。噴霧乾燥粒子の表面に集積したバインダーについては，SEM観察により，表面を覆う連続した薄膜状の被膜を

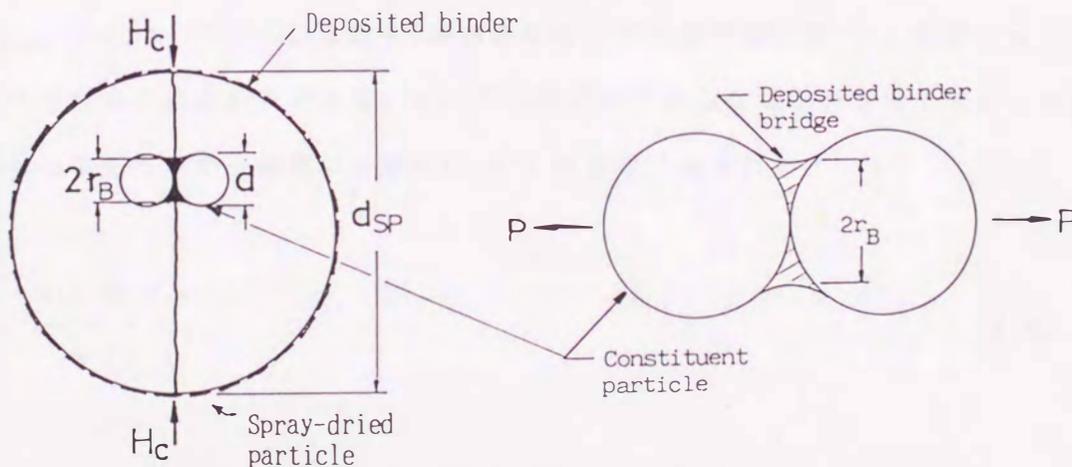


Fig. 3-4 Schematic representation of a cross section of spray-dried particle

形成していないと認められたので、引張強度への寄与を無視する。したがって、噴霧乾燥粒子の強度は、各構成粒子の接触点数と構成粒子の接触点に形成された固体橋の固結力 (Eq.(3-1)の付着力に相当する) との積によって与えられると考える。また、噴霧乾燥粒子内部の構成粒子表面へ吸着し固体橋を形成しないバインダーの強度への寄与も無視する。このとき、噴霧乾燥粒子の単位体積あたり、接触点に残留するバインダー量 B_p [kg/m³] は、 C_B [kg-binder/kg-solid] を構成粒子単位質量あたりのバインダー添加量、 C_{ad} [kg-binder/kg-solid] を構成粒子単位質量あたりの構成粒子表面へのバインダーの吸着量とし、 α_B [-] をバインダーの有効内部残留率、すなわち、懸濁液中のバインダー量 ($C_B - C_{ad}$) に対する固体橋を形成したバインダー量の比率とするとき次式で表される。

$$B_p = \rho_p \alpha_B (C_B - C_{ad}) (1 - \varepsilon_i) \quad (3-2)$$

ここで ρ_p [kg/m³] は構成粒子の密度、 ε_i [-] は次式で定義される噴霧乾燥粒子の構成粒子間空隙率である。

$$\varepsilon_i = \frac{(\text{噴霧乾燥粒子の内部空間体積}) + (\text{バインダーの体積})}{(\text{構成粒子の体積}) + (\text{噴霧乾燥粒子の内部空間体積}) + (\text{バインダーの体積})}$$

したがって、第2章で定義 (Eq.(2-11)) した噴霧乾燥粒子の内部空隙率 ε_{SP} と ε_i とは、 $\varepsilon_i = \varepsilon_{SP} \{1 + (\text{バインダーの体積}) / (\text{噴霧乾燥粒子の内部空間体積})\}$ の関係にある。

簡単化のために構成粒子が直径 d [m] の等大球形粒子からなる場合を考えると、噴霧乾燥粒子単位体積あたりの全構成粒子数 n_v [1/m³] は次式で表される。

$$n_v = \frac{6(1 - \varepsilon_i)}{\pi d^3} \quad (3-3)$$

構成粒子の平均配位数を k [-] とすれば単位体積当たりの総接触点数 G [1/m³] は次式で与えられる。

$$G = (1/2)k n_v \quad (3-4)$$

したがって一つの接触点に固体橋を形成するバインダー量は次式で与えられる。

$$B_p/G = \frac{\pi d^3 \rho_p \alpha_B (C_B - C_{ad})}{3k} \quad (3-5)$$

Fig.3-4に示した固体橋の最狭部半径 r_B [m]は、乾燥前の減率乾燥過程における液膜の輪郭を円弧とし、乾燥して固体となっても円弧の形を保つと仮定して、次式で表される²⁸⁾。

$$r_B^2 = 0.168d^2 (8v/d^3)^{0.5} \quad (3-6)$$

ここで固体橋の体積 v [m³]は ρ_B [kg/m³]をバインダーの密度として、

$$v = B_p / (\rho_B G) \quad (3-7)$$

である。このような最狭部半径をもつ構成粒子間の接触点における固結力 P [N]はバインダーの引張強度を σ_z [Pa]として次式で表される。

$$P = \pi r_B^2 \sigma_z \quad (3-8)$$

Rumpf⁸¹⁾によれば、均一球のランダム充填における平均配位数は次式で近似的に表される。

$$k \approx \pi / \varepsilon_i \quad (3-9)$$

なお、均一球の規則的配列における立方充填では $\varepsilon_i = 0.476$ であり $k = 6$ (Eq.(3-9)から k

≈6.6), 正斜方充填では $\varepsilon_i=0.395$ であり $k=8$ (Eq.(3-9)から $k \approx 7.9$) 六方最密充填では $\varepsilon_i=0.259$ であり $k=12$ (Eq.(3-9)から $k \approx 12.1$) である. また, 粒度分布をもつ球形粒子群のランダム充填における平均配位数は均一球のランダム充填における平均配位数とほぼ同じ値⁵⁾となり, したがって, ろう石を構成粒子とする噴霧乾燥粒子についても Eq.(3-9)を適用すると $\varepsilon_i \approx 0.5$ であることから $k \approx 6.3$ である.

以上により, 噴霧乾燥粒子の引張強度は Eq.(3-1)に Eqs.(3-6), (3-7), (3-8)及び(3-9)を代入することにより次式で与えられる.

$$\begin{aligned} \sigma_t &= \frac{1-\varepsilon_i}{\varepsilon_i d^2} \pi r_E^2 \sigma_z \\ &= 0.86 \frac{1-\varepsilon_i}{\varepsilon_i^{0.5}} \left\{ \alpha_B \frac{\rho_P}{\rho_B} (C_B - C_{ad}) \right\}^{0.5} \sigma_z \end{aligned} \quad (3-10)$$

Eq.(3-10)を用いて噴霧乾燥粒子の引張強度を計算するためにはバインダーの有効内部残留率 α_B が必要であるが, それは以下のようにして見積もられる.

懸濁液中の固体の質量濃度を $c_w[-]$ とすると, 懸濁液中の固体の体積及び密度をそれぞれ $V_P[m^3]$ 及び $\rho_P[kg/m^3]$ とし, 分散媒の体積及び密度をそれぞれ, $V_L[m^3]$ 及び $\rho_L[kg/m^3]$ として次式が成立する.

$$1-c_w = (\rho_L V_L) / (\rho_P V_P + \rho_L V_L) \quad (3-11)$$

液滴の含水率が限界含水率 $w_c[kg-H_2O/kg-solid]$ に達した時点では, 構成粒子間に存在する液体の量を $V_L'[m^3]$ として次式が成立する.

$$w_c = (\rho_L V_L') / (\rho_P V_P) \quad (3-12)$$

3.4.1で述べた液滴の乾燥過程の前提条件から, V_L 及び V_L' 中のバインダー濃度はそれぞれ等しいことになるので, 液滴が限界含水率に達した時に固体単位質量あたり内部に存在す

るバインダー量と初期値との比，すなわち，バインダーの有効内部残留率 α_B は V_L' / V_L に等価となり，これは Eq.(3-12) を Eq.(3-11) に代入して整理することにより得られる次式から求められる。

$$\begin{aligned} \alpha_B &= V_L' / V_L \\ &= w_c c_w / (1 - c_w) \end{aligned} \quad (3-13)$$

Eqs.(3-10) 及び (3-13) より懸濁液の調製条件，すなわち，懸濁液の濃度，バインダーの添加量，限界含水率及び噴霧乾燥粒子の内部空隙率がわかれば，構成粒子の物性及びバインダーの物性を用いて噴霧乾燥粒子の引張強度を計算することができる。

(2) 引張強度の実測値と理論値との比較

噴霧乾燥粒子は上下2点から圧縮力を受けると，力に比例して変位し，変位がある量に達したとき破壊する。本研究における粒子の圧壊試験によれば，噴霧乾燥粒子はおよそ数

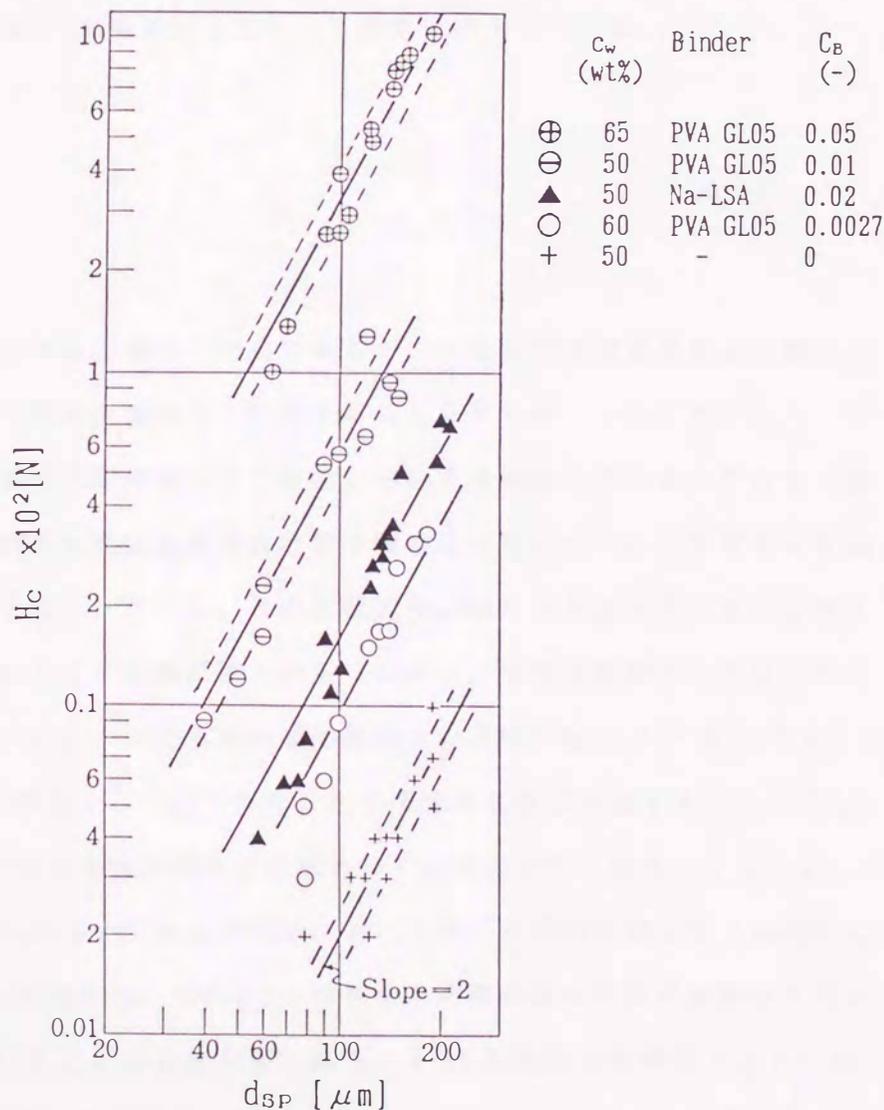


Fig. 3-5 Relationship between crushing load and diameter of single spray-dried particles

%の歪量まで変形したのち、力の作用点を結ぶ面で二つに破断することが認められた。

Fig.3-5は種々のバインダーを用いて得た完全乾燥状態の噴霧乾燥粒子をFig.3-2(a)に示した直接法により求めた圧壊力と粒径との関係である。圧壊力 H_c と粒径 d_{sp} とはバインダーの種類によらず、 $H_c \propto d_{sp}^2$ の関係にあることがわかる。このことは同じ種類および量のバインダーを用いて得た噴霧乾燥粒子の単位断面積当たりの強度が粒径によらず一定であることを意味している。さらに同図からバインダー濃度が高いものほど圧壊力が強くなっており、 $C_B=0.01$ においては $C_B=0$ の場合に比較して約30倍の圧壊力を示すことがわかる。

平松ら⁶⁰⁾は平板上においた直径 d の弾性球を圧壊力 H_c で押しつぶす圧壊試験における応力解析から、粒子の引張強度 σ_t を表す近似式として次式を提出している。

$$\sigma_t = 0.7 \frac{H_c}{(\pi/4) d^2} \quad (3-14)$$

平松らは、力の作用点付近では圧縮応力が主であるが二つの力の作用点を結ぶ球軸上のかなり広範囲にわたりほぼ一様な引張応力が作用することを示した。このことにより、非成形の試験片について点載荷（試験片は力の作用部において点接触している）による圧壊試験から、試験片が力の作用点を結ぶ直線を含む面で破壊した場合について引張強度がEq.(3-14)から得られることを示した。ただし、この試験法は試験片を単純引張試験する場合と異なり複雑な応力状態のもとでの引張試験であることから、引張試験法としては完全ではないことを同時に指摘している。平松らは非成形試験片の圧壊力をEq.(3-14)に代入して得られた σ_t が従来の円板状試験片について得られた引張強度とほぼ一致することを示し、このことから、Eq.(3-14)は引張強度の簡易評価法として実用上有用であるとしている。

本研究で得た噴霧乾燥粒子についても圧壊試験において粒子が球軸を含む面で破壊することを認めたのでEq.(3-14)を適用し、Fig.3-5の結果から噴霧乾燥粒子の引張強度を求めた。すなわち、Eq.(3-14)は H_c と d^2 が比例関係にあるとき σ_t が粒径に無関係となるので、Fig.3-5において実測値を代表する勾配2の直線上で $d_{sp}=100\mu m$ における H_c を読みとることで平均値としての σ_t を求めた。Fig.3-5中に破線で示しているように直接法による圧壊

力の実測値は勾配が2の直線に対して±15%以内のばらつきがあった。

他方、噴霧乾燥粒子の理論引張強度はEq.(3-10)より求められる。Eq.(3-10)の計算にあたっては、 σ_c の値としてPVA(GL05)⁵²⁾には32.4MPa、PVA(GH20)⁵²⁾には63.8MPa、NaCl³⁸⁾には4.91MPaを用いた。ろう石へのPVAの吸着は広末ら⁶¹⁾によればラングミュア型であり、飽和吸着量はおよそ $C_{ad}=0.0041$ である。同式中におけるバインダーの有効内部残留率 α_B は、Eq.(3-13)で定義されるものであるが、式中の限界含水率 w_c の値を懸濁粒子を含む微小な液滴について直接測定することは困難であること、また、乾燥された構成粒子の表面のうち、接触点に形成した固体

橋により被覆されている表面部分を除いた表面へのバインダーの付着量を見積もることが困難なのでその値を定めることができない。ここでは、乾燥による噴霧滴の収縮が停止した状態において、空隙のすべてを液体が満たしている場合を限界含水率 w_c の最大値($w_c=0.369$)として - 粘土では成立することが知られている⁸²⁾ - , その1/2, 1/4の3つの場合について強度を計算することを試みた。

Fig.3-6は引張強度の実測値と計算値の比較をしたものである。同図から限界含水率値を小さく見積もるにつれて計算値は実測値と一致する傾向を示すことがわかる。限界含水率 w_c の値として0.092を採用するとき実測値と計算値がおおよそ一致することから、内部に残留していると推測しているバインダーのうち0.092/0.369, すなわち、約25%程度が固体橋を形成し、残りは構成粒子の表面に付着しているものと推察される。

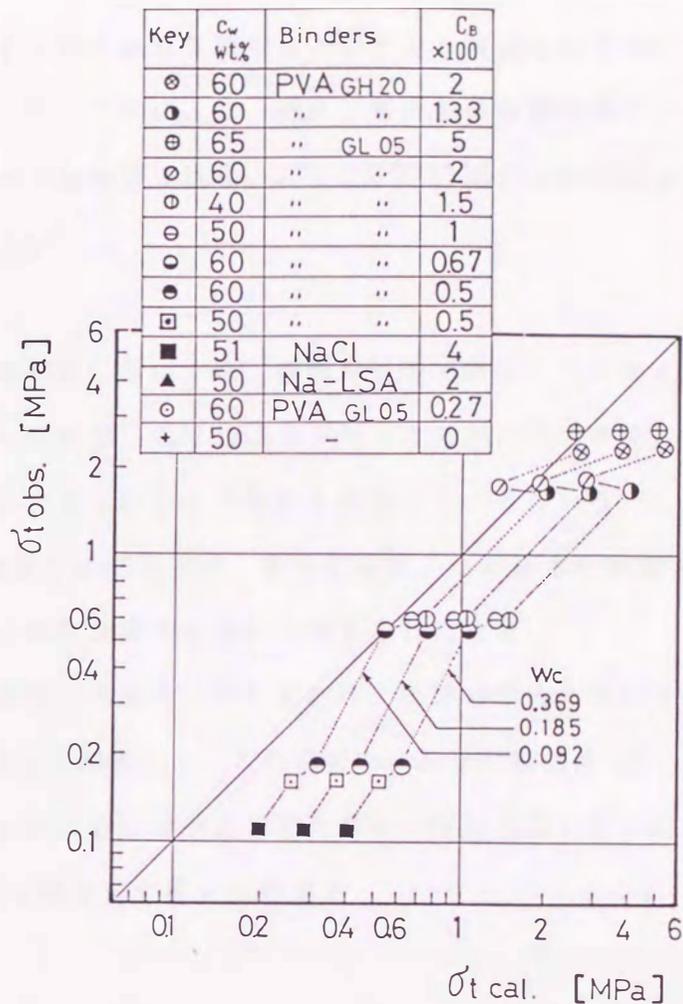


Fig. 3-6 Comparison of observed and calculated tensile strengths

以上により、構成粒子間に残留するバインダー量を見積もることにより噴霧乾燥粒子の引張強度を推算し得ることが明らかとなった。これにより、微粒子懸濁液の噴霧乾燥によって所望の強度を有する造粒物を得るための懸濁液の濃度、バインダーの選択及び添加量に対して設計指針が得られた。

(3) 粉体層の圧縮特性

噴霧乾燥粒子の引張強度の直接法による測定においては、操作が複雑であることに加えて測定値がばらつくため多数の粒子について測定しなければならないことが欠点である。粉体層の圧縮特性値がその粉体層を構成する個々の粒子の強度を反映しているという川北ら²¹⁾の指摘が噴霧乾燥粒子に対しても適用できるならば、噴霧乾燥粒子からなる粉体層を圧縮することにより個々の粒子の平均的な強度を簡便に評価し得ることになる。

造粒粒子からなる粉体層の静的な圧縮過程の定性的説明によれば、圧縮容器内において圧縮力が順次付加されていくとき、粒子はまず再配列し、次に変形し、最後に破壊する⁶⁴⁾。そこで、以下では、噴霧乾燥粒子からなる粉体層の粒子の再配列以後の圧縮過程に次の川北式²¹⁾を適用し、圧縮過程に及ぼす粒子の強度の影響を検討する。

$$p_K \frac{V - V_\infty}{V_{a0} - V_\infty} = \frac{1}{b} \frac{V_{a0} - V}{V_{a0} - V_\infty} \quad (3-15)$$

この川北式は左辺内の粉体層の未圧縮体積を表す $(V - V_\infty)$ と右辺内の粉体層の既圧縮体積を表す $(V_{a0} - V)$ のそれぞれを $(V_{a0} - V_\infty)$ の分率とした無次元式で表されている。上式中 p_K [Pa]は圧縮圧力、 $1/b$ [Pa]は係数、 V_∞ [m³]は粉体の真の体積、 V_{a0} [m³]は粉体層の初期体積、

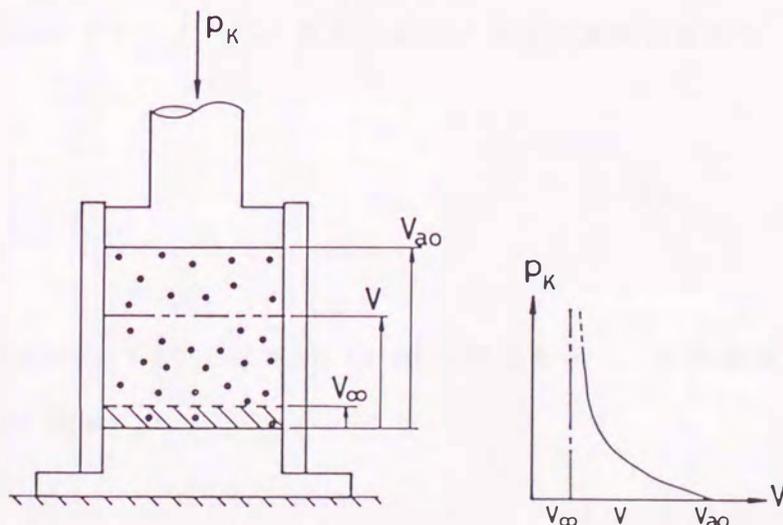


Fig. 3-7 Schematic diagram of powder compression

$V[m^3]$ は圧縮時の体積である。ただし、噴霧乾燥粒子からなる粉体の真の体積 V_∞ は、噴霧乾燥粒子の密度を ρ_p ($1-\epsilon_i$)として、 $V_\infty=(シリンダー中の粉体の質量)/(\rho_p(1-\epsilon_i))$ より求めた。圧縮過程の概念図を Fig.3-7 に示す。川北らは²¹⁾ Eq.(3-15)中の圧縮特性値としての係数 $1/b[Pa]$ が粉体特有のもので、しかも粉体を構成している物質の降状強度に近い値を示すことを見いだしている。そこで、前項(2)で求めた噴霧乾燥粒子の引張

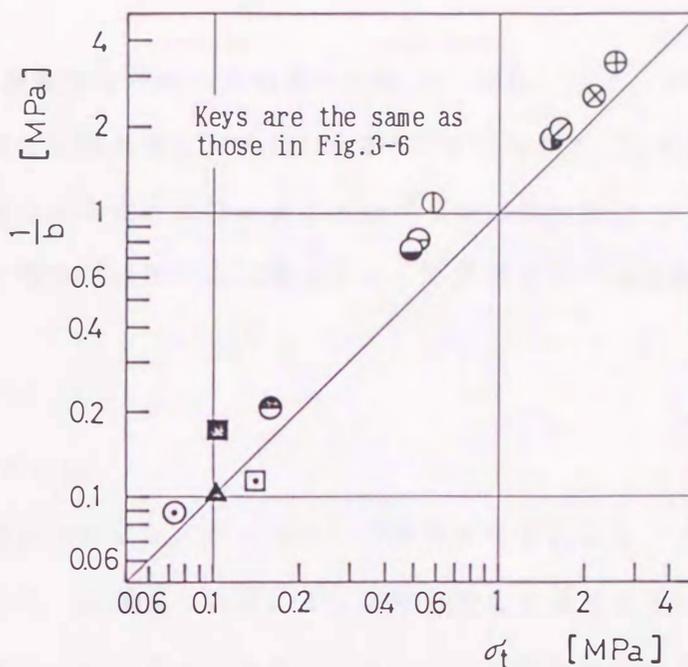


Fig. 3-8 Relationship between tensile strength of single spray-dried particles and the constant, $1/b$, in Kawakita's equation

強度と $1/b$ とがどのような関係にあるかを検討した。

予備実験の結果、直径 12mmのシリンダー中の粉体の初期高さとしリンダー直径の比を 0.17~1.0まで変化させても $1/b$ の値には明確な差は見られなかったので圧縮試験は粉体層の初期高さとしリンダー直径の比が1.0以下(大多数は0.4)で行った。

Fig.3-8は単一粒子に対する直接法から得られた σ_t と粉体層に対する間接法から得られた $1/b$ との比較を示す。同図から $1/b$ は明らかに σ_t と相関があり、次式の関係にあることがわかる。

$$\sigma_t \approx \frac{2}{3} (1/b) \quad (3-16)$$

したがって、噴霧乾燥粒子の引張強度式Eq(3-10)と上式Eq.(3-16)との比較から、噴霧乾燥粒子においては次式の関係が近似的に成立する。

$$(1/b) \approx \frac{3}{2} \sigma_t \propto \sigma_z \quad (3-17)$$

すなわち、川北らの圧縮特性値 $1/b$ は噴霧乾燥粒子の引張強度に比例し、また、バインダーの引張強度に比例することから、粉体層の圧縮試験に川北式(Eq.3-15)を適用することにより粉体層を構成している粒子群の平均引張強度が評価できることが明らかとなった。

3.4.2(3)に後述するように、吸湿した噴霧乾燥粒子の強度は主として粉体層の圧縮試験により求めた。

3.4.2 噴霧乾燥粒子の吸湿による強度の変化

噴霧乾燥粒子の水蒸気の吸着による強度の変化は、バインダーの水蒸気吸着によるバインダー強度の変化に起因すると考えられる。水蒸気の吸着による強度の変化を推算するには、噴霧乾燥粒子の吸着量の内どれだけがバインダーの吸着によるものかを知る必要がある。

(1) バインダーの添加に伴う噴霧乾燥粒子の比表面積の変化

ろう石を構成粒子とする噴霧乾燥粒子のBET法によって測定された比表面積 S_w [m^2/kg] の値をFig.3-9 に示す。図より噴霧乾燥粒子の比表面積はバインダーであるPVAの添加量が少ないうちは急激に減少し、添加量の増大に伴いある一定値に漸近することがわかる。これは Fig.3-10(a) に示すように構成粒子間に架橋を形成した PVAが噴霧乾燥粒子の比表面積を小さくすることによると考えられる。

以下ではバインダーの添加に伴う比表面積の変化を3.4.1のFig. 3-4に示した固体橋による隠ぺい作用によるものとして考察する。

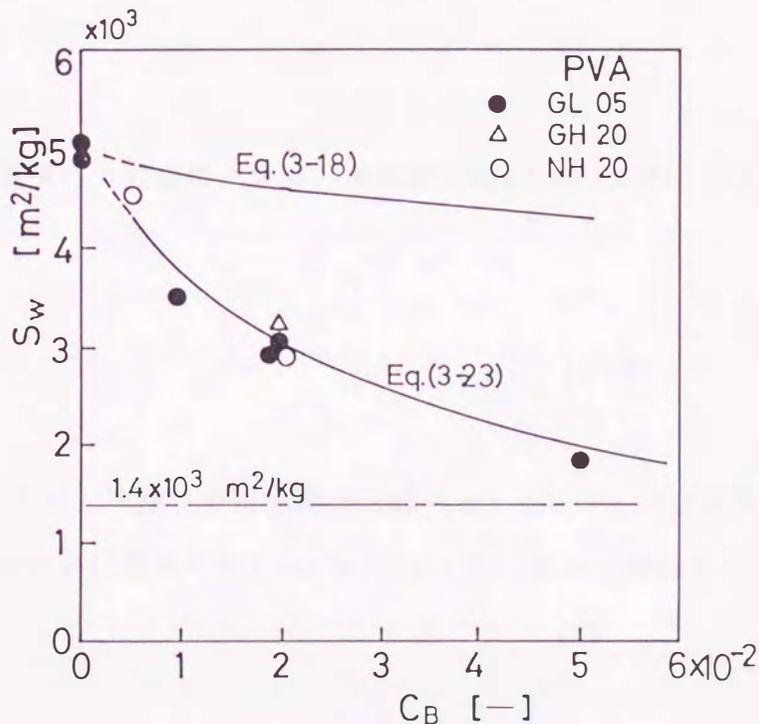


Fig. 3-9 Change in specific surface area of spray-dried particles with additive amount of binder

Fig.3-9 に示した比表面積はBET法により求めているので、簡単のために噴霧乾燥粒子は直径 d_{BET} の比表面積径の構成粒子からなると考える。噴霧乾燥粒子単位質量当りの構成粒子数を $N (= 6 / (\pi \rho_p d_{BET}^3 (1+C_B))) [1/kg]$ とすると全表面積は $\pi d_{BET}^2 N$ であり、これにバインダーが C_B だけ添加されると表面積は

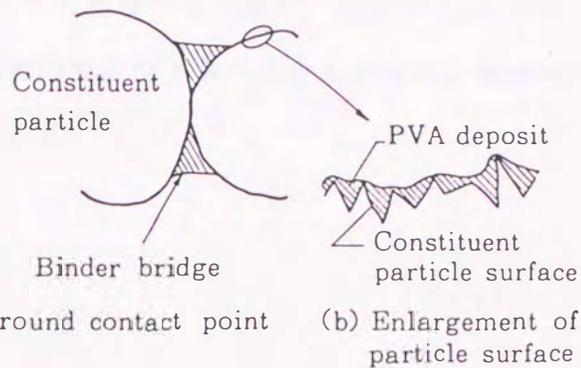


Fig. 3-10 Model showing PVA deposit on and among constituent particles

Fig.3-10(a)に示したように1つの接触点あたりバインダー架橋による面積の増加分 $A_B [m^2]$ と、この固体橋が構成粒子を隠ぺいすることによる面積の減少分 $S_B [m^2]$ だけ変化することになる。噴霧乾燥粒子の表面積に対するPVAの寄与が接点のみであれば、その比表面積は次式で与えられる。

$$S_w = \pi d_{BET}^2 N - G_w (S_B - A_B) \quad (3-18)$$

ここで $G_w [1/kg]$ は噴霧乾燥粒子単位質量当りの接触点数で、平均配位数 k を Eq.(3-9) に示されるように π / ϵ_i とするとき、

$$G_w = \pi N / 2 \epsilon_i \quad (3-19)$$

である。一つの接触点に接触角を0として、体積 v の固体橋を形成するバインダーの幾何学的関係、すなわち、表面が円弧であるという仮定から、 A_B/S_B は近似的に次式で表わされる³⁸⁾。

$$A_B/S_B = 1.5(4v/\pi d_{BET}^3)^{0.22} \quad (3-20)$$

v は一つの接触点に固体橋を形成するバインダーの体積であるから、密度が ρ_B のバインダーを C_B だけ添加した時には、3.4.1で述べた強度の理論的考察の場合と同様に、乾燥時に噴霧乾燥粒子内に留まるPVA量から次式で表わされる。

$$v = \frac{\alpha_B(C_B - C_{ad})}{G_w \rho_B(1 + C_B)} \quad (3-21)$$

このとき $((1 - \alpha_B)(C_B - C_{ad}) / (1 + C_B))$ だけのバインダーは噴霧乾燥粒子の表面に集積することになるが、この集積に基づく表面積の変化はとりあえず考えないで置く。また $S_B \doteq 10v^{2/3}$ である³⁸⁾から S_{B-A_B} は Eq.(3-20)より

$$S_{B-A_B} = 10v^{2/3} \{1 - 1.5(4v/\pi d_{BET}^3)^{0.22}\} \quad (3-22)$$

となる。Eqs.(3-19), (3-21)及び(3-22)を用いて Eq.(3-18)を計算した結果を Fig.3-9 中に示す。ただし、計算にあたっては構成粒子の直径として $C_B=0$ における比表面積径、 $d_{BET}=0.44 \mu m$,を用いた。計算結果は実測値と一致しておらず、表面積の減少を上記の固体橋による作用のみで表わすには無理がある。

バインダーの添加に伴う比表面積の減少は接触点に形成された固体橋による作用のみでは表せなかった。その理由の一つとして3.4.1(2)で示唆したように、バインダーが構成粒子の接触点以外の表面も被覆する (Fig.3-10(b)) ことが考えられる。このことは、構成粒子についてのBETによる比表面積値、 $5 \times 10^3 m^2/kg$,と気体透過法による比表面積値、 $1.4 \times 10^3 m^2/kg$,とが大きく異なることから構成粒子の表面に微細な凹凸が存在すると考えられること、及び Fig.3-9のBETによる比表面積の値がバインダーであるPVAの添加量の増大とともに気体透過法による測定値に漸近する傾向にあることから示唆される。

そこで次に、比表面積の変化が、(1)構成粒子の接触点に形成された固体橋によるものと、(2)構成粒子表面の凹凸を隠すものとの両者によって生じるとする仮定のもとに比表面積の変化の解析を行った。すなわち、比表面積は Eq.(3-18)において $d_{BET} = \alpha_R d_{aP}$ とおく

ことによって表されたとする。ここで $\alpha_R[-]$ は構成粒子のBETによる比表面積径と気体透過法による比表面積径, $d_{ap} = 1.6\mu m$,とを関係づける係数で, $C_B=0$ のとき0.28 — この時 $d_{BET}=0.44\mu m$ となる — であり, C_B が増大してある特定の値に達したとき1となるものとする。このとき比表面積は次式で与えられる。

$$S_w = \pi (\alpha_R d_{ap})^2 N - G_w(S_B - A_B) \quad (3-23)$$

α_R は0.28と1の間で変化する C_B の関数であり, Fig.3-9に示したように比表面積の減少量がバインダーの添加量に対し初期ほど急激であり, ある一定値に漸近する傾向にあることから, その関数形として次式を考える。

$$\alpha_R = \{1 - \exp(-k_B C_B)\} + 0.28 \quad (3-24)$$

Fig.3-9中に示した実線は $k_B=8.5$ としたときのEq.(3-23)による計算線で, 測定値とよく一致していることがわかる。Eq.(3-24)から $C_B=0.15$ において $\alpha_R=1$ となる。

以上のように, バインダーの添加に伴う噴霧乾燥粒子の比表面積の変化は, バインダーによる固体橋の形成及び構成粒子の表面の凹凸の被覆の二つのことによるとするモデルで表すことができた。このことから, 添加されたバインダーは構成粒子の接触点に固体橋を形成するだけでなく構成粒子の表面をも被覆していることが示唆された。

(2) 噴霧乾燥粒子の水蒸気吸着特性

Fig.3-11はPVA GL05をバインダーとして, ろう石に対するその添加量を変えて調製された懸濁液を噴霧乾燥して得た噴霧乾燥粒子の水蒸気吸着量を示す。図中の破線は活性白土などを用いた新井ら⁴⁾の測定値で水分が毛管凝縮することなく表面にのみ吸着する場合の結果である。PVAを含まない非造粒物であるろう石粉の場合, 表面に吸着した水の相当平均厚さは吸着ポテンシャル ($RT \ln(P_w/P_w)$) が500J/mol (相対湿度R.H. ≐ 80%) から5000J/mol (R.H. ≐ 15%) の範囲において対数グラフ上で直線関係を示し, 新井ら⁴⁾の測定値とほぼ一致した。しかしPVAの添加された噴霧乾燥粒子ではPVAへの水分の吸着がその表面の

みならず内部にまでおよぶためこの破線より大きな吸着量を示した。そこでPVAを含む噴霧乾燥粒子の水蒸気吸着量 W_t [kg-H₂O/kg-solid]はFig. 3-10(b)で示されるようなPVAで覆われた構成粒子表面への吸着量とPVA内部への吸着量との和であると考え。すなわち、

$$W_t = W_s + \frac{C_B W_B}{1+C_B} \quad (3-25)$$

とする。ここで W_s [kg-H₂O/kg-solid]は噴霧乾燥粒子表面への水蒸気吸着量、 W_B [kg-H₂O/kg-solid]はPVA単位質量当りの水蒸気吸着量であり、これらの吸着量が吸着ポテンシャルの関数で表されるとしてカーブフィッティングにより測定結果にあうように係数を求めると、それぞれの吸着量は次の各式で近似的に表された。ただし、 W_s はPVAを含まない構成粒子についての測定値であり、 W_B は噴霧乾燥粒子の比表面積に比較して極めて小さな比表面積のPVAフィルム及び粉末についての測定値である。

$$W_s = k_1 [-\ln \{RT \ln(P_{w0}/P_w)\} + k_2] \rho_L S_w$$

$$k_1 = 2.43 \times 10^{-10} [\text{m}], k_2 = 9.2 [-] \quad \text{ただし } 0.1 < P_w/P_{w0} < 0.8 \quad (3-26)$$

$$W_B = k_1 [-\ln \{RT \ln(P_{w0}/P_w)\} + k_2]$$

$$k_1 = 1.40 \times 10^{-2} [-], k_2 = 9.2 [-] \quad \text{ただし } 0.1 < P_w/P_{w0} < 0.4$$

$$W_B = k_1 [-\ln \{RT \ln(P_{w0}/P_w)\} + k_2]$$

$$k_1 = 8.40 \times 10^{-2} [-], k_2 = 7.9 [-] \quad \text{ただし } 0.4 < P_w/P_{w0} < 0.8$$

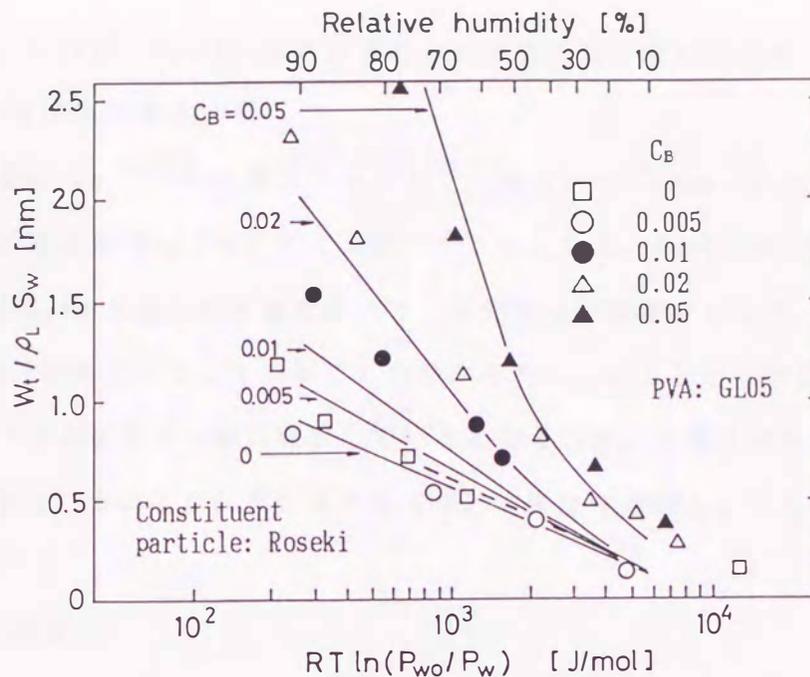


Fig. 3-11 Relationship between adsorption potential of water vapor and thickness of the adsorption layer

ここで ρ_L [kg/m³] は水の密度, P_w [Pa], P_{w_0} [Pa] はそれぞれ水の蒸気圧及び飽和蒸気圧, R [J/(mol·K)] は気体定数, T [K] は温度である.

噴霧乾燥粒子の水蒸気吸着量が Eq.(3-25) で表されるとして, Eq.(3-25) に Eqs.(3-26) 及び (3-27) を代入して得られる計算値を Fig.3-11 中に実線で示した. なお, Eqs(3-26) 及び (3-27) 中の S_w の値として Eq.(3-23) から得られる値を用いた. 実測値と計算値はおよそ一致しており, Eq.(3-25) の関係が近似的に成立していることが分かった. このことから噴霧乾燥粒子内のすべてのバインダーは水蒸気を一様に吸着していると考えられ, 噴霧乾燥粒子の吸湿にともなう引張強度の変化においては, 単に相対湿度のみを考慮すればよいことが示唆される.

(3) 吸湿した噴霧乾燥粒子の強度

3.4.1(1)において既述したように, 噴霧乾燥粒子の引張強度式として Eq.(3-10) を導いた. 同式によれば, 吸湿した噴霧乾燥粒子の強度に関するパラメータはバインダーの強度のみである. 以下において吸湿による噴霧乾燥粒子の強度の変化について述べる.

吸湿した噴霧乾燥粒子の強度は, 主として 3.3 実験方法で述べた間接法すなわち粉体層の圧縮に川北式を適用して得られる特性値, $1/b$, により評価した. 本法によれば噴霧乾燥粒子が雰囲気の変化を受けにくいことや極めて脆弱な粒子であっても粒子の特性値を検出できること, しかも多数の粒子を対象とするため平均値としての特性値, $1/b$, が得られることなどの利点がある. 間接法においては以下に示す測定を行うことにより, 粒子の引張強度が求められる.

乾燥状態にある噴霧乾燥粒子については, 3.4.1(3)で示したように σ_t と $(1/b)$ とは Fig. 3-8 に示されるように良い相関関係にあり, Eq.(3-17) の関係が成立することがわかった. したがって, この関係が吸湿した噴霧乾燥粒子においても成立するならば, 吸湿した噴霧乾燥粒子の引張強度は圧縮特性値, $1/b$, を測定することにより Eq.(3-17) から求めることができる.

Fig.3-12 は相対湿度がそれぞれ 52 及び 80% のもとで吸湿させた噴霧乾燥粒子の圧縮試験から得られた川北プロットの一例である. 川北ら²¹⁾ は $(V_{a_0} - V)/(V_{a_0} - V_\infty)$ が 0.7 付近までは直線関係が成立するとしているが, 本研究における噴霧乾燥粒子のような微粒子集合体であ

る粒子は一旦破壊されると粒子の密度や強度が初期とは全く異なったものとなるため直線関係は $(V_{a0}-V)/(V_{a0}-V_{\infty})$ が0.3付近まで観測されるに留まった。そこでこの直線部の勾配を $1/b$ とし、この値を噴霧乾燥粒子の引張強度に関連する特性値とした。本実験では、44~74 μm の噴霧乾燥粒子を用いて、シリンダーへの投入量は200mgとした。

Fig.3-12より高相対湿度での $1/b$ が低相対湿度におけるそれより小さくなっており、湿度の増加に伴い噴霧乾燥粒子の強度が低下することを示している。

いま、吸湿した噴霧乾燥粒子についてもEq.(3-17)が成立するものとすれば、ある基準の相対湿度における $1/b, \sigma_t, \sigma_z$ をそれぞれ $1/b_0, \sigma_{t0}, \sigma_{z0}$ で表すとき次の関係が成立する。

$$\frac{1/b}{1/b_0} \approx \sigma_t / \sigma_{t0} = \sigma_z / \sigma_{z0} \quad (3-28)$$

これより $1/b$ あるいは σ_t の比強度はバインダーの引張強度 σ_z の比強度と等しくなることが示唆される。

Fig.3-13は噴霧乾燥粒子とPVAフィルムそれぞれの引張強度の比強度と吸着ポテンシャル及び相対湿度との関係を示している。図中、Indirectは間接法を、Directは直接法を意味し、測定法が異なっても測定結果（一例としてPVA GL05, $C_B=0.01$ の場合）には大きな差は認められない。図中の3本の線は3種のPVAフィルムの引張強度^{58,69}の相対湿度50%における値に対する比強度である。噴霧乾燥粒子については、相対湿度50%における引張強度の

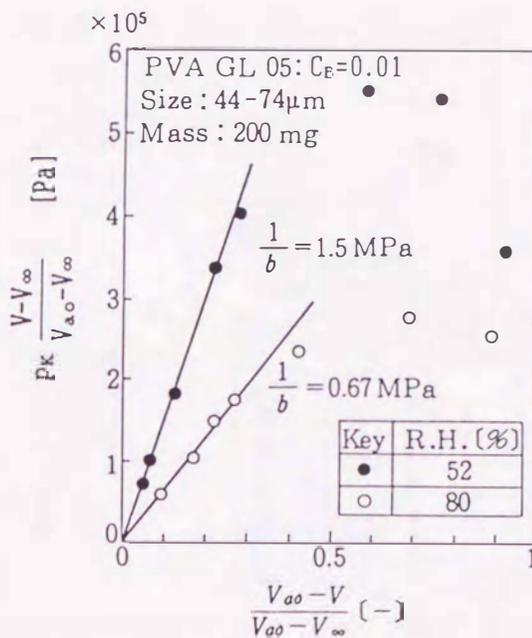


Fig. 3-12 Results of compression test of spray-dried particles under different relative humidities

値を内挿して求め、これに対する比強度を示した。同図より、噴霧乾燥粒子の比強度は相対湿度の増大とともに低下し、この傾向はPVAフィルムのそれとほぼ一致していることからEq.(3-28)の関係がおおよそ成立していることが認められた。

Fig.3-14 は、Eq.(3-10) による計算値 $\sigma_{t,cal}$ と実測値 $\sigma_{t,obs}$ との関係を示したものである。ここで $\sigma_{t,obs}$ は間接法より求めた噴霧乾燥粒子の $1/b$ を Eq.(3-17) を用いて σ_t に換算した値及び直接法、すなわち、Fig.3-2(a) に示した方法より求めた実測値から成る。

Eq.(3-10) の計算にあたってはGL05S, GH20 及びNH20の吸湿に伴う σ_z の値が必要であるが、GH20 及びNH20については相対湿度50%における値を除いて不明であったので、ここではそれらの値を以下のようにして求めた。すなわちGH20とGH17あるいはNH20とNH17とは同じゲン化度で、かつ接近した重合度をもつので、GH20とNH20の吸湿に伴う σ_z/σ_{z0} の変化は Fig.3-13 に示した GH17, NH17 のそれと同じであるとみなし、これらの関係においてGH20及びNH20の σ_{z0} の値を既知の76.6MPa及び88.3MPaとする⁶⁹⁾ ことによって σ_z の値を得た。同様にGL05については σ_{z0} として41.5

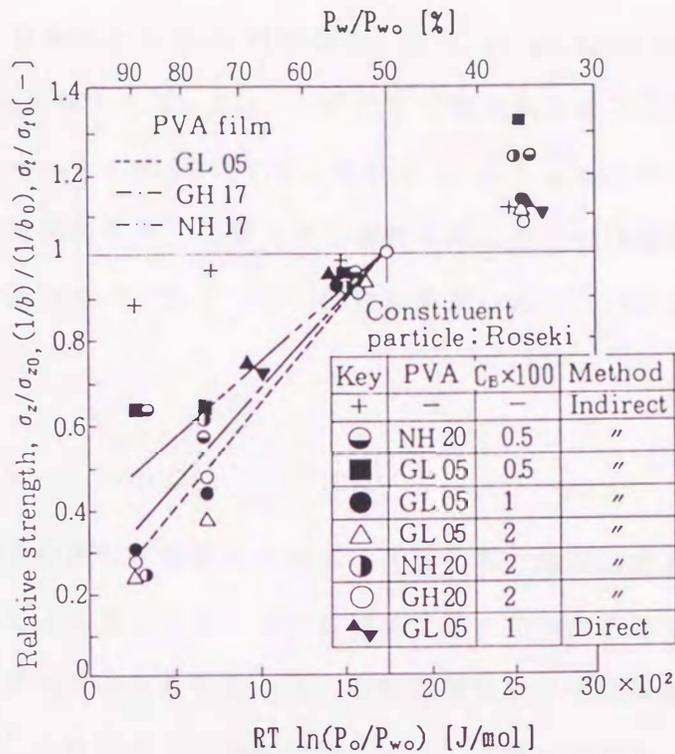


Fig. 3-13 Influence of relative humidity on tensile strength of spray-dried particles

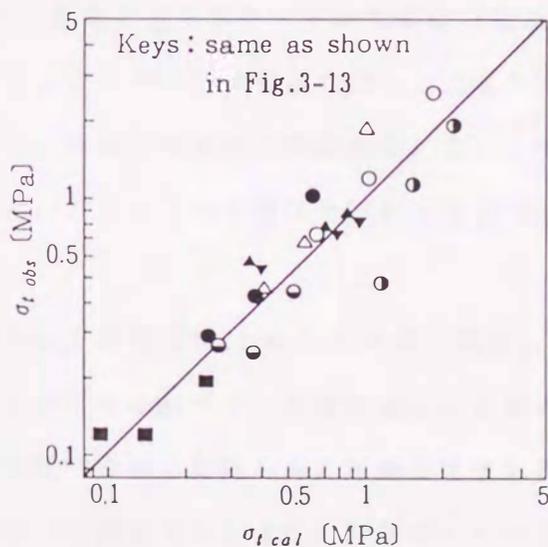


Fig. 3-14 Comparison of $\sigma_{t,cal}$ and $\sigma_{t,obs}$

MPaを用い⁵⁸⁾, Fig.3-13に示した比強度の関係から σ_z の値を得た. また Eq.(3-10)中の α_B を $w_c c_w/(1-c_w)$ から定めるに際して w_c の値として, Fig.3-6において噴霧乾燥粒子の引張強度の計算値と実測値の一致が最も良かった0.092を用いた. Fig.3-14より $\sigma_{tcal} \approx \sigma_{tobs}$ となっていることから, 任意の相対湿度条件下に置かれた噴霧乾燥粒子の引張強度はEq.(3-10)中の σ_z として, その湿度におけるバインダーの引張強度を用いればよいことが明らかとなった.

3.5 結 言

噴霧乾燥によって造粒された粒子の引張強度は, 懸濁液の組成, すなわち, 固体の質量濃度, バインダーの種類及び添加量などにより変化する. 使用目的に合致する強度を持った噴霧乾燥粒子を製造するための指針を得ることを目的として, 噴霧乾燥粒子の引張強度について理論解析を行うとともに, 試作した微小粒子圧壊試験機によって圧壊力を測定した. 乾燥及び吸湿した噴霧乾燥粒子の圧壊力から求められる引張強度の実測値と本研究において導出した理論式から得られた計算値との比較を行い以下の結論を得た.

1. 噴霧滴の乾燥過程の考察から構成粒子の接触点に残留したバインダー量を見積り, 接触点に形成したバインダーの固体橋の固結力が, 粉体層を形成する粒子間の付着力に相当するとして, Rumpfの式に基づく噴霧乾燥粒子の引張強度式を得た. 理論強度は接触点に残留したバインダー量を適切に見積もるとき, 粒子の乾燥あるいは吸湿状態における引張強度の実測値と一致することが認められたことから, 微粒子懸濁液の噴霧乾燥によって所望の強度を有する造粒物を得るための懸濁液の濃度, バインダーの選択及び添加量に対して設計指針が得られた.

2. 粉体層の圧縮過程に川北式を適用して得られる圧縮特性値, $1/b$, が粉体層を構成している個々の粒子の強度を反映しているという川北らの指摘に基づき, 噴霧乾燥粒子を構成粒子とする粉体層の圧縮過程に川北式を適用して圧縮特性値を測定した. 圧縮特性値は微小粒子圧壊試験機によって求められる引張強度とよい相関関係にあることが認められたことから, 粉体の圧縮試験により粉体層を構成する粒子群の引張強度の平均値を測定し得ることがわかった. このことにより, 粉体層の圧縮試験は, 個々の粒子の引張強度を直接測定

する圧壊試験に比較して、より微細な粒子、あるいはより脆弱な粒子に対する強度の評価法として極めて有用であることが示唆された。