

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：



第4章 噴霧乾燥粒子の平均強度

4.1 緒言

前章において、種々のバインダーを添加した微粒子懸濁液を噴霧乾燥して得た粒子の引張強度について、理論的、実験的に検討した。その中で個々の噴霧乾燥粒子の引張強度が、それらの粒子からなる粉体層を圧縮するときの圧縮特性値 — 川北ら²¹⁾の圧縮式中の $1/b$ — とよい相関関係にあることを示した。しかし、圧縮特性値を求めるために用いた川北らの圧縮式は経験的に導かれたものであり、したがって、その特性値が粉体層を構成している個々の粒子の強度と関係があるとするには圧縮過程を理論的に考察する必要がある。

本章では、噴霧乾燥粒子のような微小粒子の引張強度の評価を簡便に行う方法の一つとして粉体層の圧縮試験に着目し、圧縮過程を理論的、実験的に検討する。すなわち、粒子の変形を伴う粉体層の圧縮過程にRumpf式⁸¹⁾を適用し、接触点における粒子の変形が圧縮力に比例するという限定された条件のもとで新しい圧縮式を導く。この圧縮式には粒子の引張強度が含まれており、粉体層の圧縮過程に本圧縮式を適用して得られる強度と前章で述べた微小粒子圧壊試験機により測定した粒子の引張強度との比較を行う。さらに、新しい圧縮式と川北式との関係について考察を行う。

4.2 新しい圧縮式の導出

粉体の圧縮成形時における充てん構造や粒子間相互作用にはいろいろな段階⁶⁴⁾が考えられる。ゆるく充てんされた粉体層では、粒子の重量と粒子間の付着力や摩擦力とが釣り合っている（本章ではこれを「Aの状態」と略称する）。この状態に外力が作用すると粒子の再配列が起こり、それ以上は粒子の摩滅あるいは変形なしには動けない状態になる（Bの状態）。さらに外力を付加すると、粒子は変形しはじめ、粒子の破壊が起って圧縮が進行する（Cの状態）。引続き圧縮して行くと空隙のほとんどない固体状態にいたる（Dの状態）。ここでは同じ性質を持つ均一球形粒子からなる粉体層が「Cの状態」にあるとき、すなわち、粒子の変形を伴うときの圧縮過程を取り扱う。

川北ら²¹⁾は、粉体の圧縮過程において、既に第3章のEq.(3-15)として示した次式が成

立することを経験的に導いている。

$$p_k \frac{V - V_\infty}{V_{a0} - V_\infty} = \frac{1}{b} \frac{V_{a0} - V}{V_{a0} - V_\infty} \quad (4-1)$$

ここで p_k [Pa] は圧縮圧力, V_{a0} [m^3], V [m^3] はそれぞれ粉体層の初期及び圧縮時の体積, V_∞ [m^3] は粒子の体積であり, $1/b$ [Pa] は係数で粉体の圧縮特性値である。以下では, 圧縮特性値に理論的根拠を与えることを目的として, 1.2.2 に既述した粉体層の引張強度の理論式である Rumpf 式⁸⁾

$$\sigma_t = \frac{1 - \varepsilon_b}{\pi} k \frac{P}{d_o^2} \quad (4-2)$$

を粉体層の圧縮過程に適用し, 粒子の引張強度を含んだ圧縮式を新たに導く。上式中, σ_t [Pa] は粉体層の引張強度, ε_b [-] は粉体層 (噴霧乾燥粒子間) の空隙率, k [-] は平均配位数, P [N] は各接点における付着力, d_o [m] は粒子径である。

Rumpf 式は, 1.2.2 に詳述したように粉体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の, 粉体層の引張強度と付着力の関係を表す一般式であるから, その逆の過程である粉体層の圧縮においても成立すると考えてよいであろう⁴⁴⁾。そこで Eq.(4-2) において, σ_t を圧縮圧力 p_k とおき, H を圧縮時に粒子の各接点に作用する力であると考え, Eq.(4-2) は次式となる。

$$p_k = \frac{1 - \varepsilon_b}{\pi} k \frac{H}{d_o^2} \quad (4-3)$$

加えて簡単のため次の仮定を設けて解析を進める。

(1) 圧縮はゆっくり行われ, 圧縮過程を通じて 1 個の球形粒子に作用している k 個の

力はつりあっている。

(2) 各接触点に作用する力はすべて等しい。

(3) 各接触点での変形は単一粒子の圧壊における接触点での状態と同じである。

平松ら⁶⁰⁾の提案した点載荷による圧壊試験から求められる引張強度は第3章に既述した Eq.(3-14)から近似的に次式で与えられる。

$$\sigma_t = 0.7 \frac{H_c}{(\pi/4)d_o^2}$$
$$\approx 0.9 H_c / d_o^2 \quad (4-4)$$

ここで H_c [N] は試験体である粒子が破壊したときの圧縮力で、本章ではこれを圧壊力とする。

長尾⁵⁰⁾によれば、力の作用による粒子表面の変形は塑性変形が主であり弾性変形は無視できる。粒子同士の接触モデルとして球と球の塑性接触を考えると、接触面に垂直な変位 Δd [m] は

$$\Delta d = \frac{H}{\pi d_o p_m}$$
$$= C H \quad (4-5)$$

となり、変位は圧縮力に比例する。ここで p_m [Pa] は降伏圧力で、 C [m/N] は定数である。

したがって粒子が破壊するときの力、すなわち、圧壊力を H_c 、その時の変位を Δd_c とすると、

$$H/H_c = \Delta d / \Delta d_c \quad (4-6)$$

が成立する。よって Eqs.(4-4) 及び (4-6) より次式を得る。

$$H = \frac{\sigma \cdot d_o^2}{0.9} \frac{\Delta d}{\Delta d_c} \quad (4-7)$$

Eq.(4-7)をEq.(4-3)に代入し、平均配位数を $k = \pi / \varepsilon_b$ と置く⁸¹⁾と次式となる。

$$\frac{\varepsilon_b}{1 - \varepsilon_b} p_k d_o^2 = \frac{\sigma \cdot d_o^2}{0.9} \frac{\Delta d}{\Delta d_c} \quad (4-8)$$

この式を圧縮過程に適用するには Δd を粉体層の圧縮量と関係づけなければならない。

いま、直径 d_o [m]の球形粒子からなる粉体層の圧縮過程をFig.4-1のように考えるとき、粉体層の初期体積は初期空隙率を ε_{bo} [-]として、

$$V_{ao} = \frac{\pi}{6} d_o^3 N_T \left[1 + \frac{\varepsilon_{bo}}{1 - \varepsilon_{bo}} \right] \quad (4-9)$$

で与えられる。ここで N_T [-]は粒子の個数である。圧縮中の個々の粒子は複雑に変形する

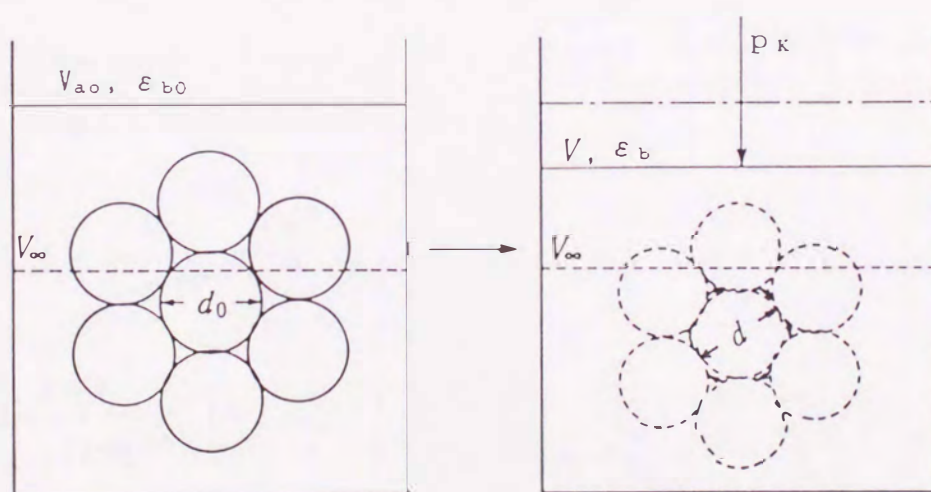


Fig. 4-1 Illustration of compression process

であろうが、その体積は変化しないものとする。圧縮の過程においては、粉体層中の粒子は k 個 — 4.3.4で述べるように本実験における粉体層の空隙率は約0.45なので、 $k \approx 7$ である — の接触点で等方的に圧縮力を受けて各接触点で $\Delta d/2$ だけ変形し、中心からの半径が $d/2 = (d_0 - \Delta d)/2$ となる。このことが全ての接触点において起こるので粒子のひずみを次式

$$y = \Delta d / d_0 \quad (4-10)$$

で定義すれば、接触点が粉体層の圧縮中に移動あるいは増減しない場合には粉体層の体積ひずみが $(1-y)^3$ となるので、圧縮中の粉体層の体積は次式で与えられる。

$$\begin{aligned} V &= \frac{\pi}{6} d_0^3 N_T \left[1 + \frac{\varepsilon_b}{1 - \varepsilon_b} \right] \\ &= V_{a0} (1-y)^3 \end{aligned} \quad (4-11)$$

これにより粒子のひずみと粉体層の体積の変化量が関係づけられた。

圧縮中の粉体層の空隙率はEq.(4-11)を用いることによって次式で表される。

$$\begin{aligned} \varepsilon_b &= 1 - \frac{V_\infty}{V} \\ &= 1 - \frac{1}{(1-y)^3} \frac{V_\infty}{V_{a0}} \\ &= 1 - \frac{1}{(1-y)^3} (1 - \varepsilon_{b0}) \end{aligned} \quad (4-12)$$

Eq.(4-12) の関係を ε_{b0} が0.5と0.4の場合について Fig.4-2に示す。粉体層の空隙率 ε_b

とひずみ y との関係を示す。破壊時にひずみの少ない比較的脆い粒子を対象として、 y が 0.15 以下の範囲で直線近似するとき、その範囲では、粒子が破壊されたときの粒子のひずみを $y_c (= \Delta d_c / d_o)$ 、そのときの空隙率を ε_{bc} とすると次式が成立する。

$$\frac{y}{y_c} \doteq \frac{\varepsilon_{bo} - \varepsilon_b}{\varepsilon_{bo} - \varepsilon_{bc}}, \quad y_c < 0.15 \quad (4-13)$$

$y / y_c = \Delta d / \Delta d_c$ であるので結局、Eq.(4-8)は

$$\frac{\varepsilon_b}{1 - \varepsilon_b} p_k \doteq \frac{\sigma_t}{0.9} \frac{\varepsilon_{bo} - \varepsilon_b}{\varepsilon_{bo} - \varepsilon_{bc}} \quad (4-14)$$

となる。Eq.(4-14)が本研究で新たに導いた粉体の圧縮式である。この式により粉体層に対する圧縮圧力 p_k と粒子の引張強度 σ_t とが関係づけられたので、粉体の圧縮試験により粉体層を構成する粒子群の平均引張強度を求めることができる。具体的には、直径が既知のシリンダー中に初期高さが直径以下となるよう粉体を充填する。このとき、粉体層を粒子が変形ないしは破壊されない程度（前述の B の状態）

に密充填し、粉体層の初期高さを測定する。つぎに、粉体層にピストンを用いて圧縮圧力を作用させ、圧縮圧力と粉体層の高さを同時に測定する（C の状態）。これらの測定により、 ε_{bo} 、 p_k 及び ε_b が求められる。 ε_{bc} は粉体層を構成する粒子が破壊されるときにの粉体層の空隙率であり、これは圧縮試験から求めることはできない。本研究では Eq.(4-12)に粒子が破壊したときのひずみ y_c を代入することにより ε_{bc} を求める。

そのためには、あらかじめ 1 個の粒子の圧縮力とひずみの関係を第 3 章で述べた直接法により求めておく必

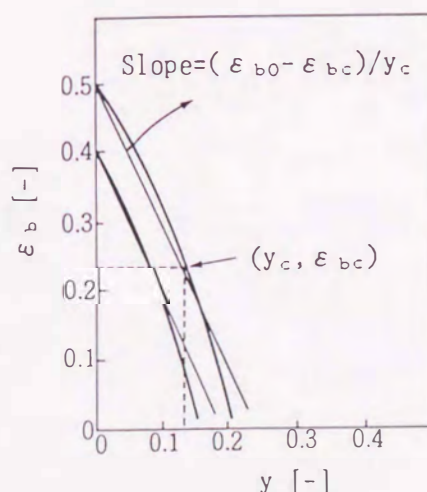


Fig. 4-2 Relationship between porosity and strain

要がある。以上により、Eq.(4-14)から粒子の引張強度を求めることができる。

4.3 考 察

4.3.1 新しい圧縮式と川北式との関係

第3章において粉体の圧縮過程を表す川北式Eq.(4-1)中の $1/b$ は粉体層を構成する粒子の引張強度とよい相関があることを示した。しかし、これまでのところ $1/b$ が引張強度と関連することについて理論的に説明した例はない。本研究で導出した新しい圧縮式Eq.(4-14)には粒子の引張強度が含まれており、Eq.(4-14)に何らかの近似あるいは仮定を導入することにより、これを川北式と同じ形式の式に変形することができれば、川北式中の $1/b$ が粉体の引張強度に関係する特性値であることを理論的に示すことができよう。

Eq.(4-14)の左辺において空隙率を粉体層の体積で表すと

$$\frac{\varepsilon_b}{1-\varepsilon_b} = \frac{V-V_\infty}{V_\infty} \quad (4-15)$$

であり、また右辺においても同様に

$$\frac{\varepsilon_{bo}-\varepsilon_b}{\varepsilon_{bo}-\varepsilon_{bc}} = \frac{(1-V_\infty/V_{ao})-(1-V_\infty/V)}{(1-V_\infty/V_{ao})-\varepsilon_{bc}} \quad (4-16)$$

である。したがって、Eq.(4-14)は次のように変形される。

$$\frac{V-V_\infty}{V_\infty} p_k \doteq \frac{\sigma_t}{0.9} \frac{(1-V_\infty/V_{ao})-(1-V_\infty/V)}{(1-V_\infty/V_{ao})-\varepsilon_{bc}} \quad (4-17)$$

いま、新しい圧縮式Eq.(4-17)と川北式Eq.(4-1)とを対比して、Eq.(4-17)を川北式と同じ形式の式に変形するためには以下のような置換えを必要とする。

まず、粉体層を構成する粒子が破壊されたときの粉体層の空隙率を次のように置く。
(以下→は置換えを意味する)

$$\varepsilon_{bc} \rightarrow 0 \quad (4-18)$$

これは、本研究の実験範囲では観察されなかったが、例えば、 $\varepsilon_{bo}=0.5$ であるときの粉体層ではEq.(4-12)より y_c が約0.2のとき $\varepsilon_{bc}=0.02 \approx 0$ となることから、比較的に変形しやすい粒子では実現されると考えられる。

次に、粉体層の初期空隙率を次のようにおく。

$$\varepsilon_{bo} \rightarrow 0.5 = V_{\infty} / V_{ao} \quad (4-19)$$

これは繊維状あるいはりん片状などの特別な形状の粒子を除いた通常の形状の粒子からなる粉体層では近似的に成立するとしてよいであろう。

最後に、圧縮されつつある粉体層の空隙率を次のようにおく。

$$\varepsilon_b = \frac{V - V_{\infty}}{V} \rightarrow \frac{V - V_{\infty}}{V_{ao}} \quad (4-20)$$

これは、後述するように粉体の圧縮特性値が圧縮過程の比較的に初期の段階で求められることから、空隙率が ε_{bo} から ε_{bc} に至る圧縮の初期の範囲においては近似として認めてもよいであろう。

Eq.(4-16)の左辺において、以上の置換えを行うと次のように変形される。

$$\frac{\varepsilon_{bo} - \varepsilon_b}{\varepsilon_{bo} - \varepsilon_{bc}} \rightarrow \frac{V_{\infty} / V_{ao} - (V - V_{\infty}) / V_{ao}}{V_{\infty} / V_{ao}} = \frac{2V_{\infty} - V}{V_{\infty}}$$

$$= \frac{V_{a0} - V}{V_{\infty}} \quad (4-21)$$

Eq.(4-17)においてEq.(4-21)を用いることによって次式を得る.

$$p_K(V - V_{\infty}) = \frac{\sigma_t}{0.9} (V_{a0} - V) \quad (4-22)$$

ここで $\sigma_t/0.9$ を $1/b$ とみなし, 両辺を $(V_{a0} - V_{\infty})$ で除すと次式となる.

$$p_K \frac{V - V_{\infty}}{V_{a0} - V_{\infty}} = \frac{1}{b} \frac{V_{a0} - V}{V_{a0} - V_{\infty}} \quad (4-23)$$

Eq.(4-23)は川北式そのものである. すなわち, 上述のいくつかの置換えによって, 新しい圧縮式(Eq.(4-14))は川北式と一致した. このことより川北式中の圧縮特性値 $1/b$ が粒子の引張強度 σ_t と関係があることが示唆された. ただし, 上述したように, 粒子が破壊されたときの粉体層の空隙率が $\varepsilon_{bc} = 0$ とならない, すなわち, ひずみの少ない比較的脆い粒子の場合はEq.(4-18)の近似が成立しなくなり, そのために σ_t と $1/b$ とは大きな差異を生じることが予想される. また, Eq.(4-22)はEqs.(4-18), (4-19)及び(4-20)の置換えを行って得られたものであることから, $\sigma_t/0.9$, すなわち, $1/b$ が必ずしも比例係数とはならないことも予想される.

以下では, 上述の置換えにより $1/b$ が σ_t とどのような差異を生じるかについていくつかの典型的な圧縮特性を有する粉体層を具体例として検討する.

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

上述のように, Eqs.(4-18), (4-19)及び(4-20)に示した近似あるいは置換えが容認されるような条件下では $\sigma_t/0.9$ と $1/b$ がほぼ等価であるとの結論が得られた. しかし実際の粉体

層の圧縮においては、それらの近似は必ずしも満足されない。そこで実際の粉体層の圧縮条件下において $y_c = 0.1$ の粒子が $\varepsilon_{b0} = 0.45$ で充填されている粉体層（この場合 Eq.(4-12)より $\varepsilon_{bc} = 0.246$ となる）の圧縮を典型例として考え、新しい圧縮式中の σ_t と川北式中の $1/b$ との関係について考察してみる。

いま、圧縮が進行して、ひずみが $y = 0.05$ の状態にあるとする。このとき、 V/V_{a0} は Eq.(4-11) より 0.857, また、Eq.(4-12) に $\varepsilon_{b0} = 0.45$ を代入して $\varepsilon_b = 0.359$ を得る。置換えを行っていない Eq.(4-16) の右辺、すなわち、左辺は 以上の値を用いて計算すると 0.45 となる。他方、置換えを行った Eq.(4-21) の右辺は、Eq.(4-11) より $V/V_{a0} = 0.857$, Eq.(4-19) より $V_{\infty}/V_{a0} = 0.5$ をそれぞれ代入して、0.26 となる。したがって、Eq.(4-16) と Eq.(4-21) の右辺同士の比は 1.73 であるから、置換えの近似を満足しないこの典型例の場合、 $1.73(\sigma_t/0.9) = (1/b)$ となる。したがって、新しい圧縮式 Eq.(4-14) から求められる σ_t と川北式中の $1/b$ とは次式の関係

$$\sigma_t = 0.52 (1/b) \quad (4-24)$$

にあることになる。上述の置換えによって得た圧縮式 Eq.(4-22) によれば、 $\sigma_t = 0.9(1/b)$ であったから、この典型例においては置換えにより $1/b$ の σ_t からのずれが $0.52/0.9$ だけ生じることを示している。

上述のように、川北式中の $1/b$ が粉体層の初期空隙率 ε_{b0} 及びそれを構成する個々の粒子が破壊されるときひずみ y_c の双方の値により異なる値をとること、及び $1/b$ が必ずしも比例係数とはならないことが示唆されたことから、次項において 3 種の仮想的な粉体についてモデル計算を行い、間接法における σ_t と $1/b$ との比較を行う。

4.3.3 間接法における σ_t と $1/b$ 及び直接法による引張強さとの比較

川北式中の圧縮特性値 $1/b$ と新しい圧縮式中の引張強度 σ_t との関連性を、破壊時のひずみ y_c と粉体層の初期空隙率 ε_{b0} が異なる次の仮想的な粉体によって考察する。

ひずみ y が 0 から y_c まで変化するときの σ_t と $1/b$ の関係について、(a) $\varepsilon_{b0} = 0.45$ で y_c

=0.1の場合, (b) $\varepsilon_{b0}=0.48$ で $y_c=$
 0.08の場合, 及び(c) $\varepsilon_{b0}=0.44$ で
 $y_c=0.03$ の場合とについて圧縮過
 程のモデル計算を行った結果を
 Table 4-1に示す. 同表より, $y <$
 y_c の範囲では, σ_t と $1/b$ の比は,
 ひずみが大きくなるにしたがって
 小さくなる傾向にあることがわか
 る. しかし, ひずみの初期の範囲
 ではほぼ一定と考えてよく, した
 がって, $1/b$ はほぼ比例係数と考
 えてよい. また, y_c の小さい,
 すなわち, 脆い粒子からなる粉体
 では上述の近似 (Eq.(4-18)) が
 成立しなくなるので, y_c が小さ
 くなるほど σ_t と $1/b$ の比は0.9か
 らのずれが大きくなっていること
 がわかる.

Table 4-1 Comparison of σ_t in Eq.(4-14) with
 $1/b$ in Eq.(4-1) in compression process

(a) $\varepsilon_{b0}=0.45, y_c=0.1$					
y	0.010	0.025	0.050	0.075	0.100
$\frac{\varepsilon_{b0}-\varepsilon_b}{\varepsilon_{b0}-\varepsilon_{bc}}$	0.083	0.212	0.450	0.712	1.00
$\frac{V_{a0}-V}{V_\infty}$	0.055	0.133	0.260	0.380	0.493
$\sigma_t/(1/b)$	0.60	0.56	0.52	0.48	0.49
(b) $\varepsilon_{b0}=0.48, y_c=0.08$					
y	0.020	0.040	0.060	0.080	
$\frac{\varepsilon_{b0}-\varepsilon_b}{\varepsilon_{b0}-\varepsilon_{bc}}$	0.220	0.457	0.715	1.00	
$\frac{V_{a0}-V}{V_\infty}$	0.113	0.221	0.325	0.425	
$\sigma_t/(1/b)$	0.464	0.436	0.409	0.384	
(c) $\varepsilon_{b0}=0.44, y_c=0.03$					
y	0.010	0.015	0.020	0.025	0.030
$\frac{\varepsilon_{b0}-\varepsilon_b}{\varepsilon_{b0}-\varepsilon_{bc}}$	0.327	0.486	0.662	0.832	1.00
$\frac{V_{a0}-V}{V_\infty}$	0.054	0.079	0.105	0.130	0.155
$\sigma_t/(1/b)$	0.15	0.15	0.14	0.14	0.14

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

Fig.4-3は, 第2章に述べた実験と同様に, 構成粒子として平均 $4\mu\text{m}$ のろう石を用い,
 バインダーとしてポリビニルアルコール(PVA)を $C_F=0.02\text{kg-PVA/kg-solid}$ 加えた懸濁液の噴
 霧乾燥により得た噴霧乾燥粒子1個について, 第3章3.3で述べた微小粒子圧壊試験機(直
 接法)で測定された圧縮力と変位との関係の一例である. この粒子の場合 $y_c \approx 0.105$ であ
 り, 比較的柔らかい. また変位は圧縮力と概ね比例関係にあり, Eq.(4-5)の関係が成立し
 ていると認められる. 複数個の粒子の直接法による測定から, この粒子の平均の引張強度
 はEq.(4-4)を用いて2.2MPaと計算された.

Fig.4-4はFig.4-3に示した粒子と同一の噴霧乾燥粒子を 44~74 μm にフルイ分けし、その 200mg を第3章で述べた圧縮試験装置を用いて行った圧縮試験（間接法）の結果を新しい圧縮式Eq.(4-14)及び川北式Eq.(4-1)によりそれぞれ整理したものである。Eq.(4-14)による整理においては、圧縮過程は理論上 $(\varepsilon_{b0}-\varepsilon_b)/(\varepsilon_{b0}-\varepsilon_{bc})=1$ までは直線的となるはずであるが、同図によれば直線近似

できるのは $(\varepsilon_{b0}-\varepsilon_b)/(\varepsilon_{b0}-\varepsilon_{bc}) \approx 0.3$ までである。

この理由の一つとして、

以下のことが考えられ

る。Eq.(4-11)におい

て、圧縮過程における

粉体層の見かけの体積

の変化を粒子のひずみ

と関係づけている。し

かし、この関係が圧縮

初期から粒子が破壊さ

れるまでの全圧縮過程

にわたっては成立せず、

そのため圧縮の後半に

においては直線からのず

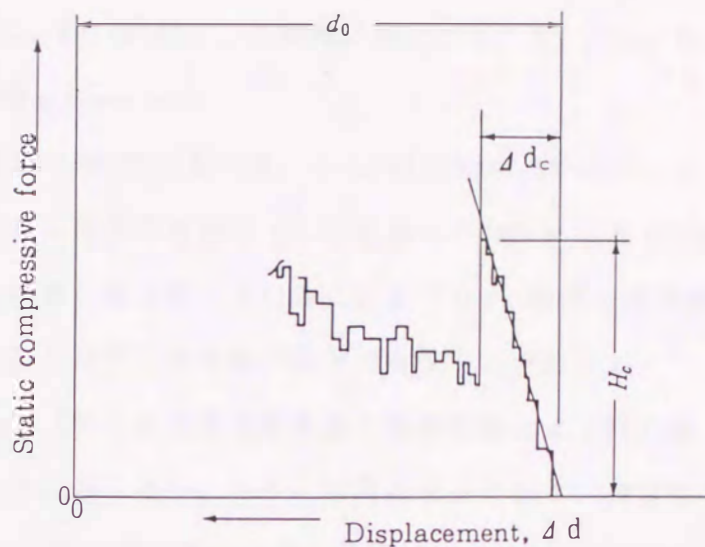


Fig. 4-3 An example of the relation between compressive force and displacement in compression test of a single particle

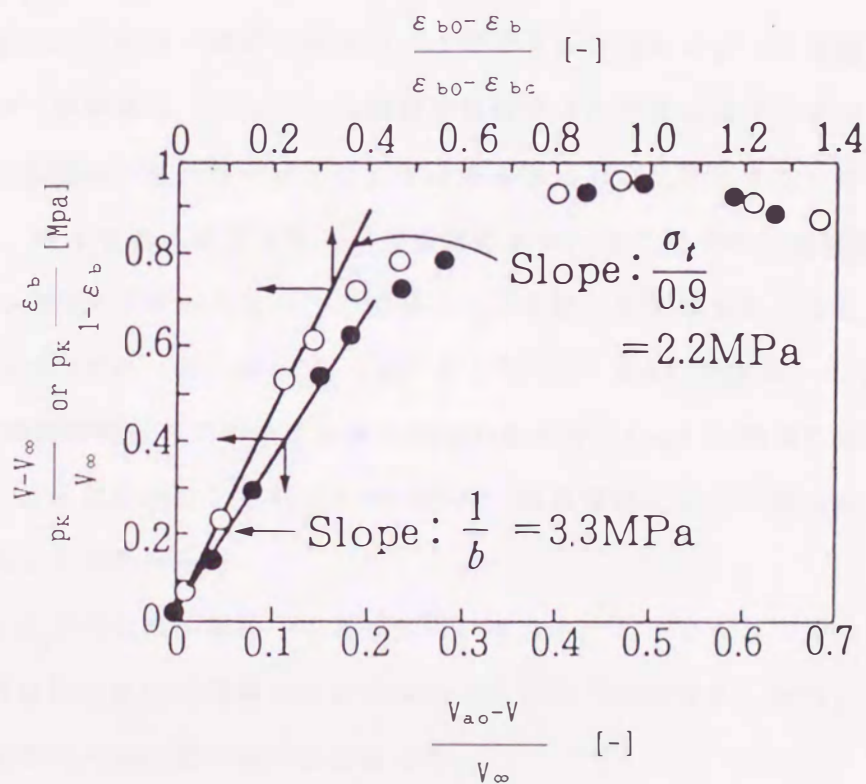


Fig. 4-4 Comparison of Kawakita's equation(Eq.(4-1)) with new compression equation(Eq.(4-14))

れが生じたのであろう。本実験では、 $0 \leq (\varepsilon_{bo} - \varepsilon_b) / (\varepsilon_{bo} - \varepsilon_{bc}) < 0.3$ の範囲を直線近似し、その勾配を $\sigma_t/0.9$ とした。同様に、Eq.(4-1)による整理についても、 $0 \leq (V_{ao} - V) / V_{\infty} < 0.2$ の範囲を直線近似し、その勾配を $1/b$ とした。

Fig.4-4より、 $1/b$ は3.3 MPa、 σ_t は2.0 MPaであるので、 $\sigma_t / (1/b) = 0.6$ であり、これは $\varepsilon_{bo} = 0.45$ 、 $y_c = 0.1$ である粒子からなる仮想的粉体について計算したTable 1(a)の関係、すなわち、 $\sigma_t / (1/b) \approx 0.6 \sim 0.49$ に近い値となっていること及び σ_t と前述の直接法で得た引張強度2.2MPaとがほぼ等しいことから、本理論が妥当であることがわかる。

また、PVAを $C_b = 0.005$ kg-PVA/kg-solid加えたらう石懸濁液の噴霧乾燥により得た噴霧乾燥粒子の場合には、 $\varepsilon_{bo} = 0.48$ 、 $y_c \approx 0.08$ であり、非常に脆弱な粒子である。直接法により得られたこの粒子の引張強度は0.17MPaであった。また、間接法により $1/b = 0.40$ MPa、 σ_t は0.22MPaであった。よって $\sigma_t / (1/b) = 0.55$ である。この結果は $\varepsilon_{bo} = 0.48$ 、 $y_c = 0.03$ のモデル粉体について計算されたTable 4-1(b)の関係に近い。また、 σ_t と直接法で得た引張強度も比較的良く一致している。

つぎに、芯物質として複数個の炭化けい素粒子を含み、コロイダルシリカによって皮膜を形成させた平均粒径 $43 \mu\text{m}$ （標準偏差 $7.5 \mu\text{m}$ ）の噴霧乾燥粒子（この粒子はマイクロカプセルとなっているが、その製造方法及び形状については第6章において詳述する）は、 $\varepsilon_{bo} = 0.44$ 、 $y_c \approx 0.03$ であり、硬くて脆い粒子である。直接法により、この粒子の引張強度として9.0 MPa（標準偏差8.0 MPa）が得られた。この粒子からなる粉体の間接法による結果は、 $1/b = 73$ MPa、 $\sigma_t = 9.2$ MPaであった。よって $\sigma_t / (1/b) \approx 0.13$ である。この結果は $\varepsilon_{bo} = 0.44$ 、 $y_c = 0.03$ の仮想的粉体について計算されたTable 4-1(c)の関係に近い結果となっている。また、この例においてもEq.(4-14)中の σ_t は直接法によって得られる引張強度とおよそ一致することがわかった。

以上により、噴霧乾燥粒子のような微小な粒子であっても、それらの粒子からなる粉体層を圧縮試験することで引張強度の評価が直接法による場合と同程度の信頼性で、かつ、それによるよりも簡便な方法で行えることが明らかとなった。

4.4 結 言

噴霧乾燥粒子のような微小粒子の引張強度の評価を簡便に行う方法の一つとして粉体層の圧縮試験に着目し、圧縮過程を理論的、実験的に検討することにより以下の結果を得た。

1. 粒子の変形を伴う粉体層の圧縮過程に Rumpf 式を適用し、接触点における粒子の変形が圧縮力に比例するという限定された条件下で圧縮式を導いた。本圧縮式には単一粒子の引張強度が含まれており、粉体層の圧縮試験結果を本圧縮式にしたがって整理することにより粉体層を構成する粒子群の平均引張強度を求めることができる。圧縮試験から得られた粒子の平均引張強度は微小粒子圧壊試験機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。このことにより、粉体の圧縮試験が噴霧乾燥粒子のような微小粒子の平均引張強度を簡便に評価する方法として適用できることが明らかになった。

2. 本研究で新たに導いた粉体層の圧縮式にいくつかの近似ないしは置換えを行うことにより、粉体層の圧縮式として現在よく用いられている川北式と同様の式に変形することができた。このことにより川北式中の圧縮特性値である $1/b$ が粉体層を構成する個々の粒子の引張強度と関連する定数であることを理論的に示した。

第5章 噴霧乾燥粒子の農薬担体としての利用

5.1 緒言

第1章1.1に述べたように、現在、農薬を散布する際の飛散・浮遊による農薬公害をなくすために、各種の製剤形態のうち、粉剤³⁰⁾—固体または液状の農薬原体を粒径 $46\mu\text{m}$ 以下(300mesh通過98%以上、平均粒径 $10\mu\text{m}$ 程度)の担体と混合したもの—より下限の粒径を大きくしたDL粉剤^{15, 20, 26)}—DLはDrift lessを意味し、粒径 $10\sim 46\mu\text{m}$ に粉碎・分級されたろう石、タルク等の鉱物質担体が用いられ、この担体の表面に液状の農薬原体を付着させて製造される—が用いられており、これ用の担体を製造すると、 $10\mu\text{m}$ 以下の粘土状微粒子が大量に副生する。本章では、この $10\mu\text{m}$ 以下の廃棄粘土状微粒子を再利用することを目的として粘土状微粒子の懸濁液を噴霧乾燥し、新規なDL粉剤用担体を製造する。得られた多孔質の噴霧乾燥粒子に液状の農薬原体を保持させることを特徴とする新しい型のDL粉剤の製造について検討を行う。

DL粉剤などの固体製剤を製造する際に、担体へ数wt%の液状の農薬原体を添加、混合すると凝集性を示すようになるので、農薬製剤工業においては、通常その流動性を改善するためにホワイトカーボン¹⁵⁾(微粉シリカ)を添加している。そこで、本章では担体への農薬原体の添加率とこの担体の流動性を改善するために必要なホワイトカーボンの添加率との関係、さらに公害問題の見地からホワイトカーボンの添加率と固体製剤の浮遊性¹⁶⁾との関係についても検討する。

5.2 実験試料

農薬DL粉剤は担体に液状農薬原体を付着させた後、流動性改善のための分散剤を混合して製造される。本研究ではこれらの担体、液状農薬原体及び分散剤として以下のものを用いた。

5.2.1 DL粉剤用担体

(1) 噴霧乾燥粒子

試作担体として、二流体ノズルを微粒化装置とする第2章 Fig.2-3の噴霧乾燥機により、 $c_w=50\text{wt}\%$ のろう石懸濁液を乾燥して得た噴霧乾燥粒子を用いた。噴霧乾燥に際しては、製剤化の過程で噴霧乾燥粒子が破壊されないようにバインダーとしてポリビニルアルコール(PVA)をろう石に対して $C_B=1\times 10^{-2}\text{ kg-PVA/kg-solid}$ 加えた。噴霧乾燥粒子の50wt%径は、Fig.5-1に示すように約

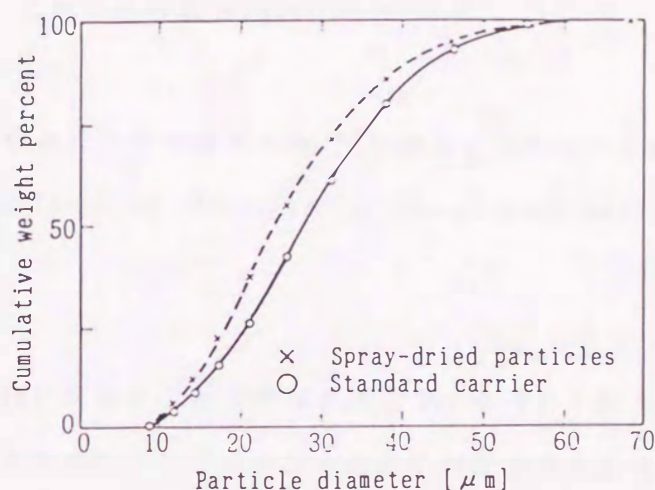


Fig.5-1 Particle size distribution

24μmであり、水銀圧入法で求めた粒子の内部空隙率 $\varepsilon_{sp}[-]$ は、第2章Fig.2-18に示したように、約0.5であった。

(2)市販のDL粉剤用担体

試作担体である噴霧乾燥粒子の比較対照担体として市販のDL粉剤用担体ーろう石ーを標準担体として使用した。この標準担体の50wt%径はFig.5-1中に示すように28μmであり、真密度は2710 kg/m³であった。

(3)モデル担体

液状農薬原体を付着または含浸した担体の流動性を改善するために添加した分散剤の担体からの剥離による浮遊性を調べるために、上記、標準担体と粒径が近く、また、よく整粒されて8μm以下の微粒子をほとんど含まない炭化けい素(不二見研磨剤工業(株)、GC #800)をモデル担体として用いた。モデル担体の真密度 ρ_s は3200kg/m³、粒度は10~25μmの範囲にあって50wt%径は15.7μmであった。

5.2.2 液状農薬原体

(1)アマニ油

製剤の物理的性質を調べるための液状農薬原体として、粒剤及び各種の微粒子の吸油量を測定す

Table 5-1 Properties of linseed oil

Density [kg/m ³]	Surface tension [N/m]	Viscosity [mPa·s]
924	0.0323	41.7
at 298K		

る際に用いられる¹⁴⁾アマニ油を代用した。これの諸性質をTable 5-1に示す。

(2) イソキサチオン

噴霧乾燥粒子を用いて製剤化したD L粉剤が同製剤の全農規格¹⁶⁾を満足するか否かを調べるためにイソキサチオン(0,0-Diethyl-0-(5-phenyl-3-isoxazolyl)phosphorothioate)を用いた。

(3) BPMC

噴霧乾燥粒子を用いて製剤化したD L粉剤が同製剤の全農規格を満足するか否かを調べるため、及び試作したD L粉剤の生物試験のためにトビイロウンカ成虫に対する農薬原体であるBPMC(2 Secondary-buthyl-n-methyl-carbamate)を用いた。

5.2.3 分散剤

アマニ油の添加によって凝集した担体を分散させるために、農薬製剤工程において通常添加されるホワイトカーボン(塩野義製薬(株)カープレックス#80。以後これをWCと略記する)を用いた。WCは一次粒子が平均20nm程度、二次粒子が2 μ m程度であることから吸液性に優れ、液状農薬原体を製剤化するときの中間希釈担体として重用される。また、WCの真密度 ρ_w は2120kg/m³であった。

JIS K-5101に基づいてWCの吸油量を測定した。すなわち、 1.5×10^{-3} kgのWCヘビュレットからアマニ油を滴下し、鋼ペラを用いて手練りし、WC全体がはじめて堅いパテ状の一つの塊となり、ガラス板に貼りついた時のアマニ油の滴下量を求め、これをWCの質量で除して吸油量を求めた。単位質量のWCに対しアマニ油の吸油量の平均値として2.39kg/kgが得られた。これを容積に換算すると2.59dm³/kgとなる。これは文献値¹⁴⁾2.36~2.39dm³/kgと比較してやや大きな値である。このように両者の値が異なる理由としては、両実験で用いたWC自体の違いの他に文献値はらいかい機を用いてWCとアマニ油を練り合わせて吸油量を求めたのに対して著者らの値は手練りによったためと考えられる。実測した吸油量の値から求められるWC粒子間の空隙率 ε_w (=吸油量/($1/\rho_w$ +吸油量))は0.85となり、文献値の場合は平均値として0.82となった。

また、WCの懸濁液を直径3cmの圧縮透過セルを用いてろ過圧密したところ 圧縮圧力78

kPa～510kPaにおいて圧縮ケーキの空隙率として0.87～0.83が得られ、WCは加圧下においても空隙率の大きい充填構造をとることが認められた。

5.3 実験装置及び方法

担体、液状農薬原体及び分散剤を用いて製剤化されるDL粉剤はそれらの性質や使用量により物理的な性質、すなわち、凝集性、分散性及び分散剤の剥離による浮遊性が大きく変化する。これらの特性を明らかにするために、以下に述べる装置及び方法を用いた。

5.3.1 アマニ油の添加による担体の凝集性

(1) 噴霧乾燥粒子

微粒子懸濁液を噴霧乾燥して得た噴霧乾燥粒子は、多孔質構造をもちある程度の吸油能¹⁾を持つため、市販の非多孔性のDL粉剤用担体と異なり、粒子内へ液状の農薬原体を含浸させて製剤化することにより分散剤の添加量を低減させることが可能であると考えられる。この場合、液状の農薬原体の添加によって生じる多孔性粉粒体の凝集度合いと添加量との関係、さらに凝集した担体を分散させるのに必要なWCの添加量について予め明らかにしておく必要がある。粉体の凝集度合いは付着力と関連することが知られているので²⁷⁾、ここでは、付着力と関係する滑り角³³⁾を測定することによって担体の凝集度合いとアマニ油及びWCのそれぞれの添加量との関係を調べるとともに、凝集すれば担体粒子間の空隙が増大すること²⁷⁾をも利用して、滑り角と担体粒子間の空隙率の関係を調べた。

噴霧乾燥粒子からなる担体に対しアマニ油及びWCを添加する際は、まずガラス棒で攪拌しつつある担体0.01kgへ、注射器を用いてアマニ油を所定量滴下し、担体へのアマニ油の付着量を均一化するように十分に混合、混練した。ついで、上記の担体へWCを所定量加え、WCが均一にコーティングされるように混合、混練した。

(2) 標準担体

試作担体である噴霧乾燥粒子の比較対照担体としての標準担体について上記と全く同じ操作を行った。

(3) モデル担体

モデル担体，すなわち， $8\mu\text{m}$ 以下の微粒子を含まない炭化けい素の場合には，通常の液状農薬原体の添加率に見合うようにモデル担体 $1\times 10^{-2}\text{kg}$ へ注射器を用いてアマニ油を1，2及び $4\times 10^{-4}\text{kg}$ 加え，アマニ油がモデル担体表面を均一に濡らすようにガラス棒を用いてピーカ内で

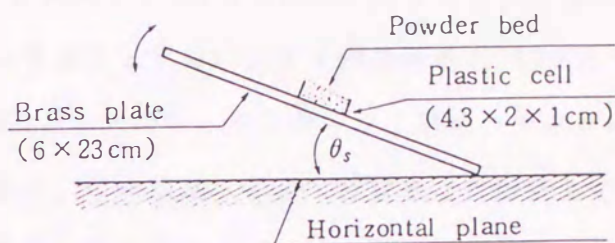


Fig.5-2 Experimental apparatus for measurement of angle of slide

10分間混練した。ついで，WCを所定量加え，さらに10分間ガラス棒を用いてWCがモデル担体上に均一にコーティングされるように混合，混練した。

上記(1)，(2)及び(3)の担体を用いて，つぎのようにして滑り角と担体粒子間の空隙率を求めた。Fig.5-2 に示すように黄銅板上へプラスチック製の枠を置き，この中へ担体を入れ，0.4Nの予圧密を加えた。次に，黄銅板の一端を板へわずかな衝撃も与えないように徐々に持ち上げ，粉体層を含む容器全体が滑ったときの黄銅板が水平となす角度を測定し，これをこの時の滑り角 θ_s [degree]とした。そして，黄銅板面をアルコールで湿らせたガーゼによって拭き，面を清浄にした後つぎの実験を行った。担体粒子間の空隙率 ε_b [-]は，見かけ密度 ρ_b [kg/m^3 -bed]を疎充填法によって測定し，以下の式に代入することにより求めた。

$$\varepsilon_b = 1 - (\rho_b / \rho_s) / (1 - \varepsilon_{sp}) \quad (5-1)$$

ここで， ρ_s [kg/m^3]:担体の真密度， ε_{sp} [-]:噴霧乾燥粒子の内部空隙率であり，非多孔性の標準担体及びモデル担体では $\varepsilon_{sp}=0$ である。

5.3.2 空気噴流による担体の分散性

農薬DL粉剤は，散布においてできるだけ均一に分散し，対象植物に付着することが，殺虫効果を上げるために必要である。

空気噴流による噴霧乾燥粒子及び標準担体の分散性及び付着性はDL粉剤の生物試験を

行うときに使用されるベルジャダスター⁶⁵⁾を模擬したFig.5-3に示す装置を用いて調べた。すなわち、ベルジャダスターを用いて実験する場合と同様に、まず内容積約0.012m³のデシケーター内を適当に減圧（40kPaまたは66.7kPa）したのち、デシケーター上部のコックを瞬時に開放して、外部より除湿した空気を流入させ、この噴流によって時計皿上に静置している500mgの担体を分散させた。そして噴流を中心軸とするノズル下約20cm、半径約11cmの円周上に中心角が90°で、水平に対して0, 22.5, 47.5及び90°で保持された2.5cm×7.5cmの植物表面に見立てた4枚のガラスプレートに沈積あるいは付着した担体量の測定と沈積状態の肉眼観察とから分散性及び付着性を求めた。

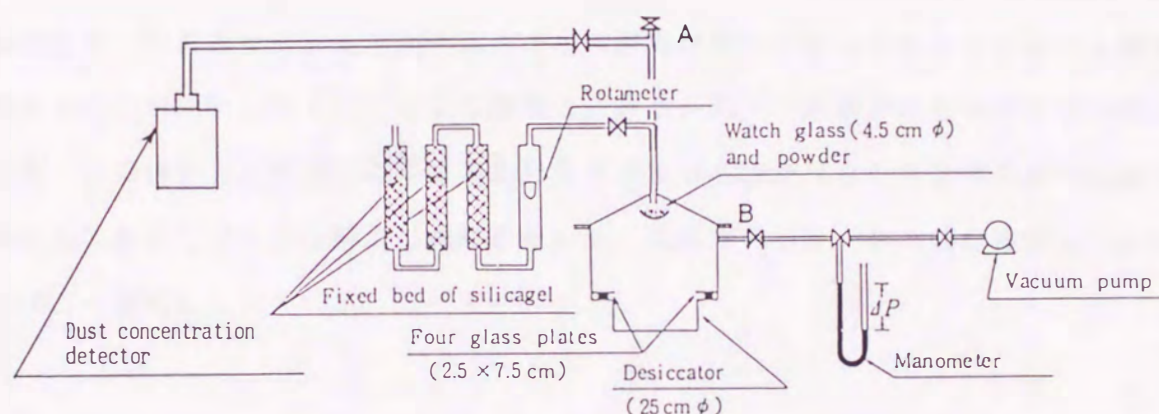


Fig.5-3 Experimental apparatus for measurements of scattering property and dust concentration

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

本来浮遊性は、現在市販されているDL粉剤中に存在する微粒の担体量の多少を評価するために定められている¹⁵⁾。しかし、担体自体に浮遊性の微粒子を含まないとしても、5.3.1で述べたように製剤化の過程で超微粒子であるWCが添加されており、これが担体から剥離して浮遊することが懸念される。

8μm以下の微粒子を含まない炭化けい素からなるモデル担体自体には浮遊性はないので、アマニ油を添加しWCでコーティングしたモデル担体の浮遊性は、モデル担体へ添加したWCの剥離量にのみ関係する。本実験ではモデル担体から剥離したWCの量をFig.5-3の装置を用いて測定した。

まず、5.3.1(3)で述べた方法にしたがってWCでコーティングしたモデル担体をおよそ50 mg精秤し、これを時計皿上に置き、デシケータ内部と外部との圧力差が80kPaとなるようにデシケータ内を減圧した。そして、Fig.5-3中のB近傍にあるコックを閉じたのち、デシケータ上部の二方コックを瞬間的に開放して（この時、後述の粉じん計はまだ連結されていない）空気噴流によって上記のコーティングされた粒子をデシケータ内へ散布した。ついで、5分経過する直前に、真空ポンプと連結している側方のコック（Fig.5-3中のB）をはずす一方、デシケータ上部の二方コックへ光散乱式デジタル粉じん計（日本科学工業(株)）をシリコンチューブを用いて連結した。そして散布後5分経過（3.5 μ mのモデル担体がデシケータの底に相当する24cmの距離を沈降するに要する時間）したのち、粉じん計を1分間作動させた。作動直後はシリコンチューブ内の空気が粉じん計へ入るために粉じん濃度は検出されないが、しばらくして粉じん濃度は上昇し、30～40秒過ぎからはおよそ一定値を示した。この値から各実験前に測定する空気中の粉じん濃度（この値は本実験では無視小であった）を差し引き浮遊粉じん濃度をもとめ、これをデシケータ上部に浮遊している粉じん、WC、の濃度とした。

5.3.4 製剤としての諸性質

噴霧乾燥粒子及び標準担体の製剤化及び生物試験は九州三共（株）において行った。

噴霧乾燥粒子及び標準担体は次のように製剤化した。それぞれの担体に対し、液状農薬原体であるイソキサチオンまたはBPMCを担体に対し質量比で約 2.5×10^{-2} 含浸させた。さらに噴霧乾燥粒子に対しては分散剤としてWCを担体に対して質量比で 1×10^{-2} 添加し、混合した。この場合のWCの添加率は、標準担体に対する添加率（約 1.5×10^{-2} ）より低い。この製剤の諸性質を後述のTable 5-2に示す全農規格¹⁶⁾に基づいて調べた。ついで、噴霧乾燥粒子及び標準担体にBPMCを添加して製剤化したDL粉剤の生物試験を次のようにして行った⁶⁵⁾。ベルジャダスター内におかれた稲へDL粉剤を散布した後、この中にトビイロウンカ成虫（稲害虫）を放飼し、所定時間後における死虫率を求めた。

5.4 実験結果及び考察

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

Fig.5-4(a) は、噴霧乾燥粒子及び標準担体へアマニ油を添加したときの担体の滑り角 θ_s [degree] 及び担体粒子間空隙率 ε_b [-] の変化を示したものである。また、Fig.5-4(b) は、アマニ油の添加率 A_L [kg-linseed oil/kg-carrier] が 5.3.4 で述べた農薬原体の添加率に等しい 2.5×10^{-2} の場合の両担体の θ_s 及び ε_b に及ぼす WC の添加率 W_d [kg-WC/kg-carrier] の影響を与えている。

Fig.5-4(a) からわかるように、標準担体のような非多孔性粒子の滑り角はアマニ油の添加率とともに急増し、またアマニ油の添加によって担体粒子間の凝集が増すために担体粒子間の空隙率も急増する。他方、噴霧乾燥粒子のような多孔性粒子の場合は、アマニ油の添加率が標準担体と同一であっても、毛管力によって粒子内へアマニ油を吸い込むために、粒子表面における付着量は少なく、したがって標準担体と異なり、 θ_s の実験値は徐々に増加するのみであること、及び ε_b も同様に漸増することがみられる。

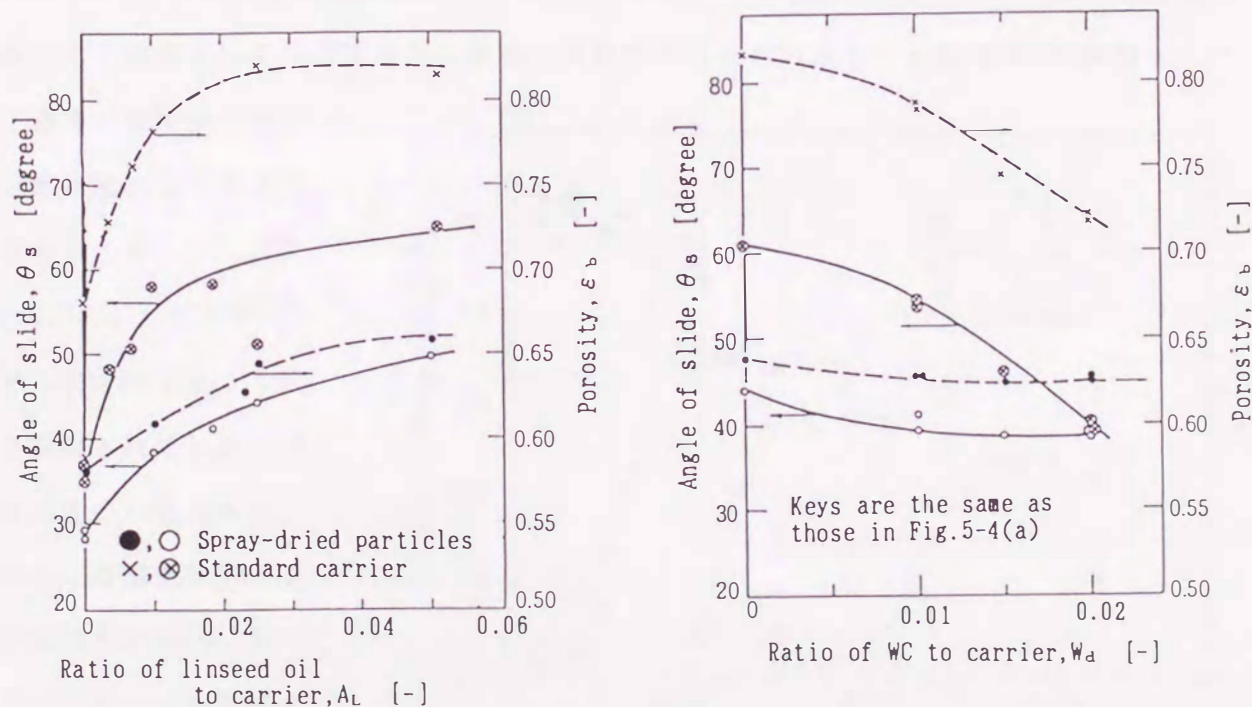


Fig.5-4(a) Effect of additive ratio of linseed oil to carrier on angle of slide, θ_s and porosity of powders, ε_b

(b) Effect of additive ratio of white carbon to carrier on θ_s and ε_b ($A_L = 0.025$)

Fig.5-4(b)よりつぎのことがわかる。噴霧乾燥粒子の場合は、多孔質であることによりアマニ油の担体表面への付着量が少なく、したがって、滑り角及び粒子間空隙率に対するWCの効果が顕著には現れていない。しかし標準担体の場合は、WCの添加率が増すほど滑り角及び粒子間空隙率が顕著に減少し、 $W_d \approx 2 \times 10^{-2}$ においては噴霧乾燥粒子の場合と同じ滑り角となっている。すなわち、凝集性の見地からは、噴霧乾燥粒子の方がより少ないWCの添加率で流動性を改善できることがわかる。以上の現象は5.3.4で述べたように、農薬原体を添加した場合にも同様であった。

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

Fig.5-5は炭化けい素からなるモデル担体にアマニ油を添加して凝集させたものに分散剤であるWCを添加していったときの見かけ密度の変化をアマニ油の添加率をパラメータとして示したものである。一例として、アマニ油の添加率 A_L が 1×10^{-2} の場合は、WCの添加率 W_d が 0.5×10^{-2} まではアマニ油がWCによって完全には吸収されないためモデル担体の凝集構造がほとんど改善されないの見かけ密度は初期の値と変わらない。これよりWCが増すにつ

れて凝集性は減少し見かけ密度は増大して流動性が改善される。ついには、 $W_d > 0.9 \times 10^{-2}$ においてアマニ油がWCによって完全に吸収されてしまい見かけ密度は一定となる。このような現象はアマニ油の添加率が 2×10^{-2} 及び 4×10^{-2} においても同様であった。Fig.5-5より、見かけ密度が一定となる

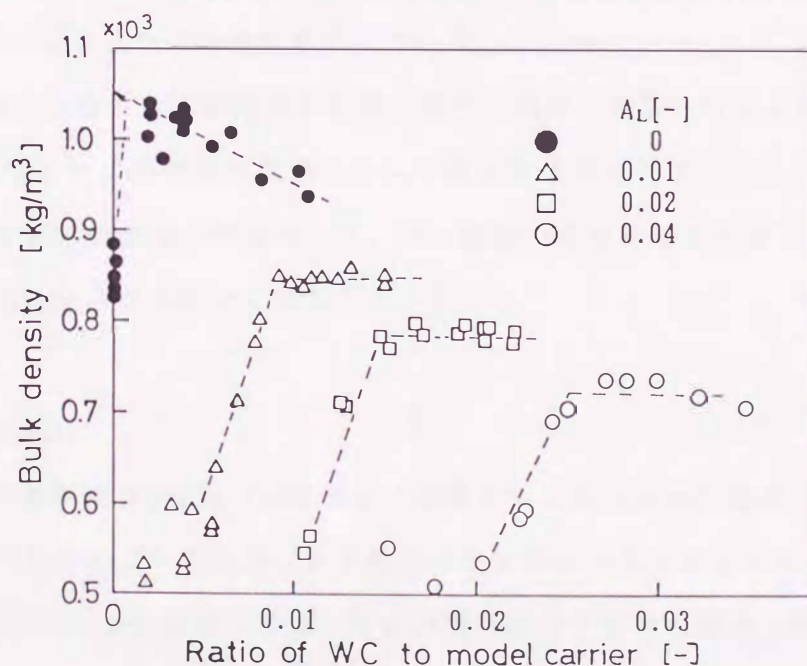


Fig.5-5 Effect of additive ratio of WC to model carrier on bulk density

WCの最小添加率 W_{dm} は、アマニ油の添加率が増すにつれて増大し、 $A_L=2 \times 10^{-2}$ の時の W_{dm} は 1.6×10^{-2} 、 $A_L=4 \times 10^{-2}$ では 2.6×10^{-2} であって、アマニ油の添加率 A_L にほぼ比例しており次式で近似的に表される。

$$W_{dm} = 0.7 A_L \quad (5-2)$$

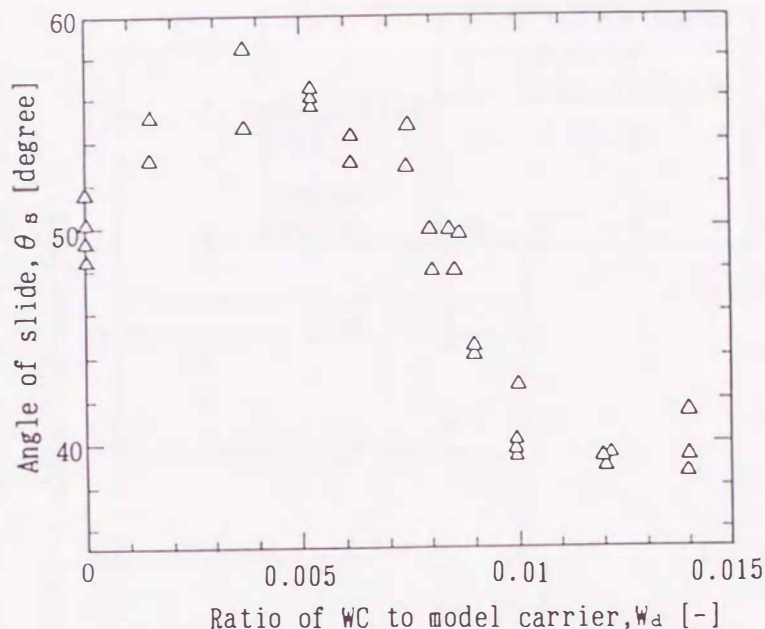


Fig.5-6 Effect of additive ratio of WC to model carrier on angle of slide($A_L=0.01$)

なお、同図にはアマニ油を添加していないモデル担体へWCを加えた場合の見かけ密度の変化も示して

いる。この場合は、モデル担体へ極めて少量のWC（同図では $W_d \approx 0.2 \times 10^{-2}$ ）を添加することによって見かけ密度は急上昇し、これはWCがステアリン酸金属塩と同様に一種の分散剤、潤滑剤⁴⁵⁾の役割を果たしていることによると考えられる。しかし、WCの添加率がこれ以上に増すと粒子間が広がるため逆に見かけ密度が低下している。

Fig.5-6はモデル担体の滑り角に及ぼすWCの添加率の影響を調べた結果である。同図より、WCの添加率 W_d が 0.95×10^{-2} 以下で、モデル担体が凝集している領域では滑り角が大きく、 $W_d > 0.95 \times 10^{-2}$ で凝集していない領域では滑り角は小さく、かつほぼ一定であることがわかる。この結果はFig.5-5の見かけ密度の変化によく対応している。

5.4.3 空気噴流による担体の分散性

Fig.5-7は、噴霧乾燥粒子及び標準担体をFig.5-3に示した装置のデシケータ内で散布したときに、水平に対して0、22.5及び47.5°に保持した3枚のガラスプレート上に沈積した担体量と垂直に保持したガラスプレートに沈積・付着した担体量に及ぼす担体の種類と担体を分散させる空気噴流の流量と流速に関する差圧 Δp [kPa]の影響を調べた結果である。図より、噴霧乾燥粒子と標準担体それぞれの沈積・付着量は Δp 及び植物の表面とみたてた

ガラスプレートの角度にかかわらずほぼ同一であり、さらに、前者の付着量は後者よりわずかに多いことが認められる。この結果は、噴霧乾燥粒子が標準担体と同等の分散性、付着性を有することを示している。また、図中の実線は、ガラスプレートへの担体の理想的な沈積量、すなわち、デシケータ内に担体が均一に分散し、それが均一に沈降したと考えたときの沈積量であり、本実験では、ベルジャーダスターを用いる試験法で定められたと同じ $\Delta p=66.7\text{kPa}$ の場合におよそこの値と等しくなることが認められた。

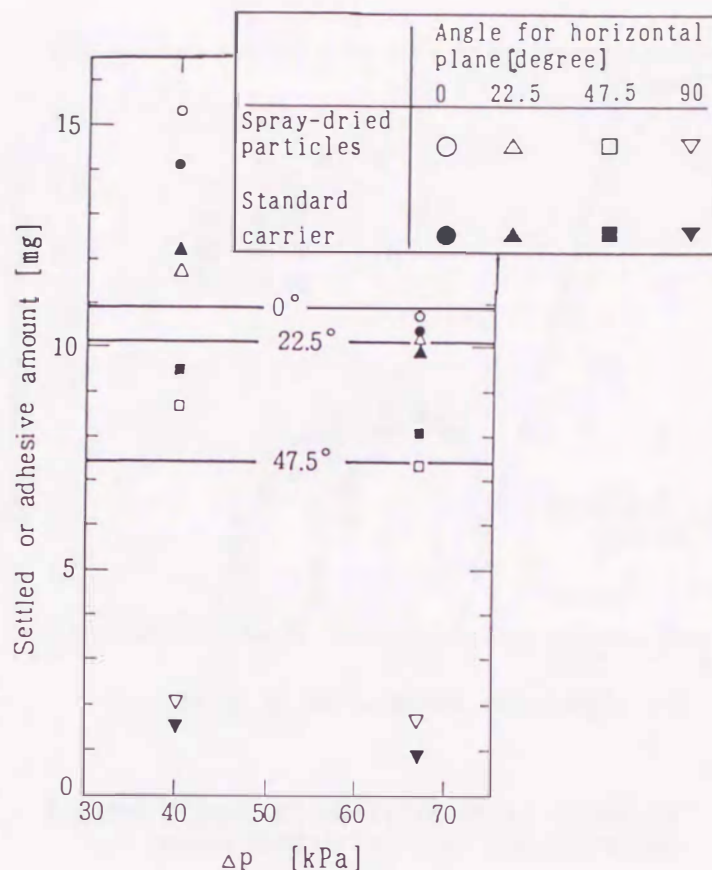


Fig.5-7 Scattering property of carrier particles due to air jet

つぎに担体へのアマニ油の添加率

A_L が 2.5×10^{-2} で、WCの添加率 W_d のみが異なる場合についての分散状態を肉眼観察によって調べたところFig.5-4(b)に示した W_d の滑り角に及ぼす効果と類似のつぎのような実験結果が得られた。標準担体は $W_d=1 \times 10^{-2}$ の場合には噴流による分散後もほぼ凝集状態のままデシケータ壁へ運ばれた。そしてWCの添加率が増すにつれて担体の凝集が減少し、 $W_d=2 \times 10^{-2}$ の場合には、わずかに凝集状態がみられるもののほぼ均一に分散した。一方、噴霧乾燥粒子は、すでに $W_d=1 \times 10^{-2}$ においてわずかに凝集粒子が見られる程度にまで分散し、ほぼ均一に分散した。 $W_d > 1.5 \times 10^{-2}$ においては凝集粒子はほとんど存在せず、均一な分散を示した。

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

Fig.5-8は、5.3.3において述べた方法によって求めた浮遊粉じん濃度とWCの添加率との関係をアマニ油の添加率をパラメータにして示したものである。ただし、縦軸の粉じん濃

度は、デジタル粉じん計で計測される1分間当たりのカウント数(1CPM)を $1\text{CPM} = 0.01\text{mg}/\text{m}^3$ (カタログ値)を用いて質量濃度へ換算したものである。

モデル担体へWCのみを添加、混合した場合の浮遊粉じん濃度はWCの添加率を高めてもかなり低い値にとどまっている。このことは、担体表面にアマニ油が存在しなくても、ある程度のWC量は担体表面に付着していることを示している。

モデル担体へアマニ油を 1×10^{-2} 加えたものはWCの添加率が $0.75 \times$

10^{-2} までは浮遊粉じんはほとんどないが、この値を過ぎると粉じん濃度が急増する。このときのホワイトカーボンの添加率を W_{dc} とする。アマニ油の添加率 A_L が 2×10^{-2} の時は $W_{dc} = 1.3 \times 10^{-2}$ から、また、 $A_L = 4 \times 10^{-2}$ の時は $W_{dc} = 2.25 \times 10^{-2}$ から粉じん濃度が急増し始め、最小添加率 W_{dm} が大きかったものほど高濃度に浮遊することがわかる。この場合においても最小添加率においてと同様に、粉じん濃度が急増し始めるときの W_{dc} はアマニ油の添加率にほぼ比例しており、近似的に次式で表すことができる。

$$W_{dc} = 0.6 A_L$$

(5-3)

以下において、簡単な充填モデルを導入することによってWCによるコーティング層の空隙率を評価し、Fig.5-8に示したホワイトカーボンの剥離について考察する。

WCの最小添加率 W_{dm} において、モデル担体表面へ付着するWC層の充填モデルをFig.5-9に示すように考える。すなわち、WCは直径 d_w の球形で、しかも立方配列をし、WC粒子表面間

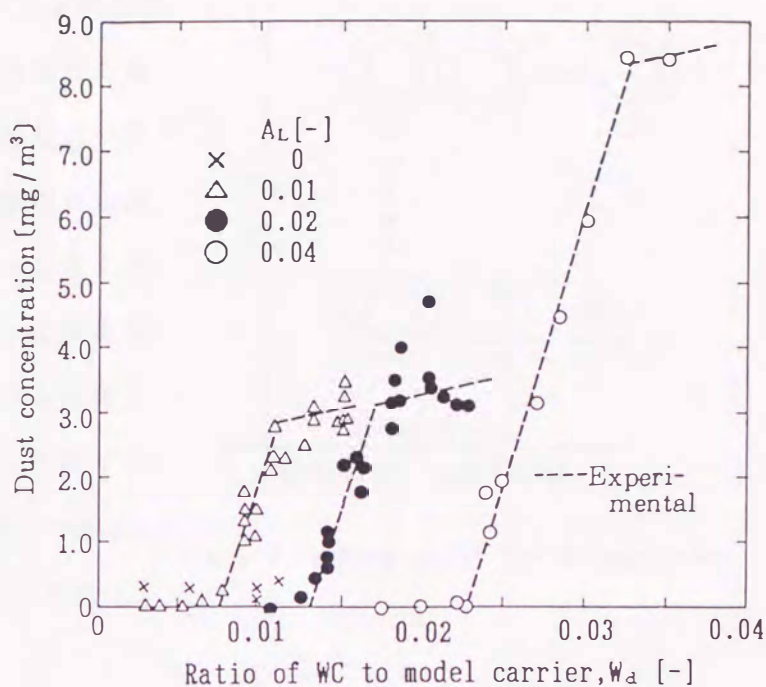


Fig.5-8 Effect of additive ratio of WC to model carrier on dust concentration

は $2T_w$ だけ離れているとする。これは定量的な取扱いを行うために非常に疎な充填構造をとる凝集粒子系を、最疎充填構造である立方配列で近似することに相当する。WC層は最小添加率において n_c 層からなり、厚さは T'_w であると考え。最小添加率以上に添加したWCはモデル担体表面へは付着せず、担体粒子間の空隙にのみ存在すると考える。したがって、担体表面に付着するWCの量は添加したWCの量に無関係に W_{dm} である。このときWC層の空隙率 ε_w は次式で与えられる。

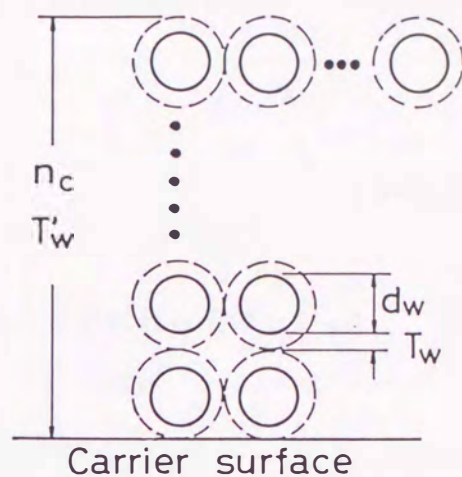


Fig.5-9 Packing model for WC particles

$$\begin{aligned}\varepsilon_w &= 1 - \frac{\pi}{6} \left(\frac{d_w}{d_w + 2T_w} \right)^3 \\ &= 1 - \frac{\pi}{6} \left(\frac{1}{1 + X_d} \right)^3\end{aligned}\quad (5-4)$$

ここで $X_d = 2T_w/d_w$ である。単位質量のモデル担体を一層だけ覆うのに必要なWCの質量 W_1 は、担体表面の曲率を無視すると近似的に次式で与えられる。

$$W_1 = \frac{\pi d_s^2 (d_w + 2T_w) (1 - \varepsilon_w) \rho_w}{(\pi d_s^3 / 6) \rho_s} \quad (5-5)$$

ここで ρ_w はWCの密度、 d_s はモデル担体の平均粒径、 ρ_s はモデル担体の密度である。

上式にEq(5-4)を代入して変形すると W_1 は次式となる。

$$W_1 = \frac{\pi d_w \rho_w}{d_s \rho_s} \left(\frac{1}{1 + X_d} \right)^2 \quad (5-6)$$

よって、見かけ密度が一定かつ最大となるWCの最小の添加率 W_{dm} においては、このようなWC層は n_c 層

$$n_c = W_{dm} / W_1 \quad (5-7)$$

だけ積み重なっていることになる。したがって、このときWC層の全厚さ T'_w は

$$\begin{aligned} T'_w &= (d_w + 2T_w)n_c \\ &= \frac{d_s \rho_s}{\pi \rho_w} (1 + X_d)^3 W_{dm} \end{aligned} \quad (5-8)$$

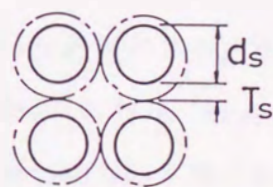
で与えられる。つぎにモデル担体自体も Fig.5-10(a)に示すようにやはり粒子間距離 $2T_s$ で、しかも立方配列を保って充填されていると考えると見かけ密度 ρ_b は次式で与えられる。

$$\rho_b = \frac{(\pi/6)d_s^3 \rho_s}{(d_s + 2T_s)^3} \quad (5-9)$$

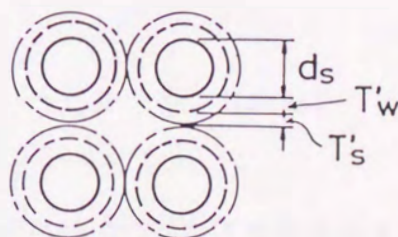
さらにアマニ油の添加後、WCによって十分にコーティングされたモデル担体粒子間の空隙率も上記のモデル担体のそれと同じであると仮定すれば、Fig.5-10(b)に示すようにコーティングされた担体粒子表面間の距離 $2T'_s$ は $T_s/d_s = T'_s/(d_s + 2T'_w)$ より次式となる。

$$2T'_s = 2T_s \{(d_s + 2T'_w)/d_s\} \quad (5-10)$$

アマニ油の添加率が A_L であるとき、WCの添加率が



(a)



(b)

Fig.5-10 Packing models for (a)model carrier particles alone and (b)model carrier particles coated with WC particles

W_{dm} において、 ρ_b は次式で与えられる。

$$\rho_b = \frac{\pi \rho_s (1 + A_L + W_{dm}) / 6}{(1 + 2T'_w / d_s + 2T'_s / d_s)^3} \quad (5-11)$$

Fig.5-5に示した実験結果をもとに、WCによる

コーティング層の空隙率 ε_w を評価してみる。同

図より、 $A_L=0.01$ の場合、 $W_{dm}=0.009$ において $\rho_b=850 \text{ kg/m}^3$ 、 $A_L=0.02$ の場合、 $W_{dm}=0.016$ において $\rho_b=790 \text{ kg/m}^3$ 、 $A_L=0.04$ の場合、 $W_{dm}=0.026$ において $\rho_b=700 \text{ kg/m}^3$ である。

まず、Eq.(5-9)中の ρ_b 、すなわち、モデル担体自身の見かけ密度として、Fig.5-5に示したように表面の付着力がWCによって低下したときの $W_d=0$ への外挿値、 $\rho_b=1050 \text{ kg/m}^3$ を用いる。Eq.(5-9)より T_s を得て、これをEq.(5-10)に代入することによって T'_s と T'_w の関係が得られる。一方、Eq.(5-11)に前述の A_L 、 W_{dm} 及び ρ_b の実測値を代入すると T'_s と T'_w の関係が得られる。これらを連立して解くことによって T'_w が得られ、これをEq.(5-8)に代入して $(1+X_d)^3$ を求める。さらに、これをEq.(5-4)に代入すれば ε_w が算出される。計算結果をTable 5-2に示す。表中には、5.2.3に既述した吸油量の測定結果(2.39kg-linseed oil/kg-WC)から得られる関係、すなわち、添加率 A_L のアマニ油をすべてWCの粒子間に取り込むのに必要なWCの添加率 $W_{d,ab}$ が

$$W_{d,ab} = (1/2.39) A_L \quad (5-12)$$

と表されることから、最小添加率 W_{dm} との比較のために $W_{d,ab}$ のEq.(5-12)による計算値も示している。

Table 5-2より、WCの最小添加率 W_{dm} - 5.4.2で述べたように $W_{dm} = 0.7 A_L$ が近似的に成立している。が吸油量の測定から計算される $W_{d,ab}$ の約1.7倍になっていること、及び、WCによるコーティング層の空隙率は5.2.3に既述した吸油量の測定から得た空隙率0.85よりかなり大きくなっていることがわかる。これらのことから、最小添加率においてはWCの粒子間

Table 5-2 Estimation of porosity of coating layer formed by WC

A_L [-]	$W_{d,ab}^*$ [-]	W_{dm} [-] Obs.	ρ_b [kg/m ³]	ε_w [-]
0	-	-	1050	0.85
0.01	0.0042	0.009	850	0.943
0.02	0.0084	0.016	790	0.928
0.04	0.0168	0.026	700	0.923

*Calculated from oil absorbing power

空隙はアマニ油によって完全には充たされておらず、相当量のWCがアマニ油を吸油せずに担体粒子上に比較的疎な状態で存在していることを示唆している。

以上のことから、WCは W_d のある限界値 W_{dc} - これは Eq.(5-3)とEq.(5-12)との比較から $W_{d,ab}$ の約1.4倍となっている - まではWCがモデル担体表面へアマニ油を介してある程度の強度を持って付着すること、そしてそれ以上ではアマニ油に濡らされていないWCが余剰となって担体から剥離することがわかる。同一のアマニ油の添加率においてWCが浮遊しはじめる限界の添加率 W_{dc} とWCによって粉体層の見かけ密度が一定となる最小添加率 W_{dm} との比はEqs.(5-2)及び(5-3)から $0.7/0.6 \approx 1.2$ である。このことはWCの最小添加率 W_{dm} で製剤化された担体の場合、添加されたWCのうちの約20%が空気中に飛散、浮遊することを意味しており、Fig.5-8に示した実験結果において W_{dm} が大きいものほど高濃度に浮遊したことに対応している。したがって、浮遊粉じん量を少なくして農薬公害を防止するためには、噴霧乾燥粒子のように多孔質で球形であることにより最小添加率の小さい担体を用いることが一つの有効な手段であろう。

5.4.5 製剤としての諸性質

担体として噴霧乾燥粒子を用いて5.3.4で述べた方法によって製剤化されたDL粉剤の諸性質の測定結果を、全農の品質規格¹⁶⁾とともにTable 5-3に示す。表より噴霧乾燥粒子を担体として用いた新規DL粉剤は、見かけ密度が規格に定められているDL粉剤のそれより若干小さい点を除けば、他の性質は規格を満足する。とくに、低飛散性粉剤として重要なDL指数は規格値20に対し7という小さな値を示したことから、本研究で製造した噴霧乾燥粒子が新規DL粉剤として粒度的にも強度的にも十分適用し得ることがわかった。見かけ密度については、つぎのことが考察される。

DL粉剤は、Fig.5-11に示すような散布機により、空気流に同伴させて圃場の植物体に散布される。吐出量はシャッターの開度によって調節され、散布機のエンジンの振動によってパイプ中に落下する。従来の粉剤及びDL粉剤の場合には、微粒子、とくに $10\mu\text{m}$ 以下の粒子を多く含むほど、一般的には粉体間の付着力が増し、凝集体を形成して見かけ密度は小さくなる²⁷⁾。そのため見かけ密度が小さい農薬製剤は流動性が低下し散布機のシャッ

Table 5- 3 Properties of newly developed solid formulation(DL dust)

Item	Zenno standard	DL dust prepared from spray-dried particles	
Fineness	Less than 46 μm :More than 95%	95%	
Mean diameter	More than 20 μm	24.2 μm	
Powder amount less than 10 μm	Less than 20%	3.5%	
Agricultural chemicals	-	Isoxathion* ¹ BPMT* ²	
Additive ratio of chemicals to solid formulation	-	2.37%	2.55%
Bulk density[kg/m ³]	700~1100	530	520
	Index: Less than 20		
Drifting characteristic[-]	Target value: 8~10 Admitted value: 5~15	7	7
Flowability[s]	Less than 30	6	11

*1) 0,0-Diethyl-0-(5-phenyl-3-isoxazolyl)-phosphorothioate

*2) 2,Secondary buthyl-phenyl-n-methyl-carbamate

ターを流下し難くなり、散布時に吐出が低下する¹⁾。しかし、本研究において新規DL粉剤用担体として用いた噴霧乾燥粒子は第2章の Fig.3-1 に示したように従来の粉剤またはDL粉剤用担体と全く異なり、見かけ密度が規格より小さくても、一次粒子はPVA等のバインダーにより互いに強固に結合されて球形の二次粒子となっており、微粒子である一次粒子をほとんど含まないので、Table 5-3に示されるよう

に流動性は非常によく、したがって、市販の粉剤またはDL粉剤より見かけ密度が小さくても吐出量の低下はないことが十分予想される。

噴霧乾燥粒子及び標準担体にBPMCを添加して製剤化したDL粉剤の、稲害虫であるトビイロウンカ成虫に対する効力を調べた結果をTable 5-4に示す。同表より、噴霧乾燥粒子を

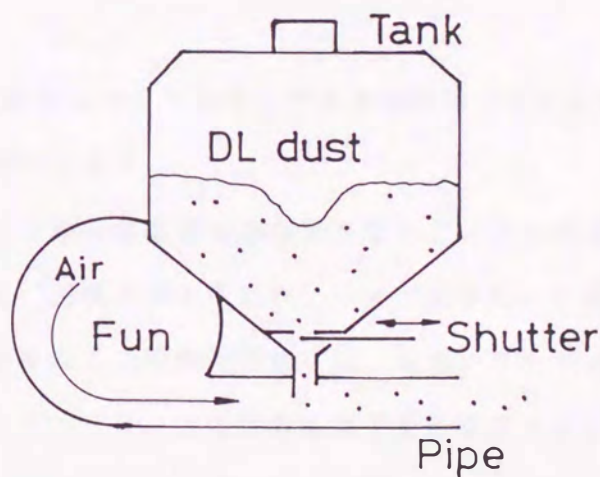


Fig.5-11 Schematic diagram of a distributor for DL dust

担体として用いた新規DL粉剤の殺虫率は、薬量が0.5kg/1000m²においては標準担体を用いたそれとおおよそ等しく、1.0kg/1000m²においては標準担体より優れていることがわかる。

Table 5-4 Effectiveness of newly developed solid formulations for brown rice hopper adults

	Amount of sprayed solid formulation [kg/1000m ²]	Ratio of number of dead insects to initial number[%]		
		2h	4h	24h
DL dust prepared from spray-dried particles	0.5	66.7	66.7	70.0
	1.0	100	100	100
DL dust on the market	0.5	71.4	71.4	71.4
	1.0	83.3	83.3	83.3
No treatment		0	0	0

5.5 結 言

1. 10μm以下の廃棄粘土状微粒子から噴霧乾燥法により製造した噴霧乾燥粒子をDL粉剤用担体として利用することを試み、つぎの結論をえた。

噴霧乾燥粒子は、その多孔性を利用して、これへ農薬原体を含浸させることで流動性の良い低飛散性のDL粉剤とすることができた。農薬原体の代わりにアマニ油を用いた基礎実験からつぎのことが分かった。アマニ油を添加した噴霧乾燥粒子は、同量のアマニ油を添加した市販のDL粉剤用担体より凝集しにくいこと、さらに凝集粒子を分散させるために通常用いられているホワイトカーボン（微粉シリカ）の添加量も少量でよいことを滑り角、見かけ密度、空気噴流を用いる分散性の実験から認めた。

2. 液状農薬原体の代わりにアマニ油で濡らされたモデル担体である炭化けい素の流動性を改善するために必要なホワイトカーボンの添加率及びホワイトカーボンでコーティングした炭化けい素からの空気噴流によるホワイトカーボンの剥離について調べ、以下の結論を得た。

a) アマニ油で濡らされた担体へ一定の流動性を与えるのに必要なホワイトカーボンの添

加率はアマニ油の添加率の増大とともに増大する。

b) ホワイトカーボンでコーティングした担体の見かけ密度の値から、ホワイトカーボンによるコーティング層の空隙率は、吸油量の測定から得られる空隙率よりかなり大きいことが示唆された。このことは、ホワイトカーボンがアマニ油を介して担体へ強固に付着しているものとそうでないものがあり、後者は使用条件によっては担体から剥離し、飛散、浮遊することを意味する。本研究では、一定の流動性を与えるのに必要なホワイトカーボンの最小添加率において全量の約20%が飛散、浮遊することを認めた。

3. 噴霧乾燥粒子へ液状の農薬原体を含浸させて製剤化したDL粉剤は市販品と同等以上の殺虫効果を示した。

第6章 徐放性無機質殻マイクロカプセルの調製

6.1 緒 言

微粒子懸濁液を噴霧乾燥して得られる噴霧乾燥粒子は、前章までに述べたように内部に空隙を持つ微粒子の集合体である。第5章においては、この多孔性を利用して浮遊性の低い低飛散性農薬粉剤の製造を試み有用な結果を得た。広い粒度分布を持つ粒子（以下ではこの粒子を噴霧乾燥粒子に対し一次粒子という）の懸濁液を噴霧乾燥して得られる造粒物（噴霧乾燥粒子）は多孔性になるだけでなく、その内部に一次粒子の粒径の相違に起因する偏析、すなわち、小粒子の大粒子集合体表面への偏在が起こることは古くから知られた現象であり、噴霧乾燥法により均質な造粒物を得ようとする場合の欠点として認識されている²³⁾。しかし、この偏析現象を逆に利用することを考えれば、大小二成分粒子からなる懸濁液を噴霧乾燥して、粒子の偏析現象を顕著に起こさせることにより主として大粒子の集合体からなる芯部分とそれを包み込む形で小粒子からなる殻部分とで構成された一種のマイクロカプセルが得られることが期待される。

マイクロカプセルの製造法には多くの方法²⁹⁾があるが、そのなかで噴霧乾燥法は工業的に活用できる技術の一つであり、本研究で提案する粒子の偏析現象を利用したマイクロカプセルの製造方法の開発は、一次粒子として無機質の微粒子を選択することができるため、徐放性、耐熱性あるいは高強度のマイクロカプセルの製造を可能とすることから有意義である。

本章では、大小二成分粒子を混合した懸濁液を噴霧乾燥することにより、小粒子が大粒子からなる集合体の表面を被覆したマイクロカプセルを製造する方法について検討する。まず、大小二成分粒子の粒径比と体積比を変えて調製した懸濁液を噴霧乾燥し、噴霧乾燥粒子がマイクロカプセル化される条件について実験的に明らかにする。次に、マイクロカプセル化が可能な条件のもとで、無機質殻を形成させる小粒子として数nmのコロイダルシリカ⁵¹⁾（シリカのコロイド溶液）を用い、大粒子として数 μm の塩基性炭酸マグネシウムを用いるとき、塩基性炭酸マグネシウムを芯物質とするマイクロカプセルが製造できることを示す。さらに、酸性溶液中における同マイクロカプセルからの塩基性炭酸マグネシウ

μの溶出特性に及ぼすマイクロカプセルの製造条件，すなわち，懸濁液の組成及び分散方法の影響について調べるとともに溶出特性を拡散モデルで表すことを試みる．

6.2 実験試料

噴霧乾燥法により無機質殻を形成させるには芯物質，殻物質ともに分散媒に不溶性の一次粒子を選択する必要がある．本研究では分散媒として水を使用したので，殻物質には水に不溶でかつ分散性の整粒されたμmオーダーの炭化けい素（不二見研磨材工業（株），GCシリーズ，以下GCと略称する）及びnmオーダーのコロイダルシリカ（触媒化成工業（株），カタロイドSシリーズ：Si500とSi80Pの混合物）を用いた．また芯物質には上述のGC及び水に難溶性の塩基性炭酸マグネシウム（ $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ，徳山曹達（株），品名：TT，以下MHCと略称する）を混合して用いた．

コロイダルシリカとしてSi500とSi80Pを混合して用いた理由は，6.4.2で述べるように，Si500が乾燥しにくい物質のためその一部をより大きな粒子で置き換えて乾燥を促進するためである．Si500は粒子径が公称6nm以下で曳糸性のある無色透明の水ガラス状のコロイド分散液である．この液は乾燥によって透明で強い皮膜を形成した．Si80Pは粒子径が公称80nmの乳白色のコロイド分散液である．この液の乾燥物は白色でわずかに強度を有する皮膜となるが，多くの亀裂が観察された．また，芯物質にMHCを混合した理由は，酸性溶液中におけるMHCの溶出過程を測定することにより殻の評価を行うためである．コロイダルシリカ及び芯物質の性質及びそれ

Table 6-1 Combinations of shell and core materials

らの組合せをTable 6-1に示

す．

	Combination			
	A	B	C	D
Shell material	GC* ¹ (#8000)	GC (#6000)	GC (#3000)	Colloidal silica* ² (Si500)+(Si80P)
Size	1μm	2μm	5μm	<6nm 80nm
Core material	GC (#1500)	GC (#1500)	GC (#1500)	GC + MHC* ³ (#4000) (TT)
Size	10μm	10μm	10μm	3μm 2μm

6.3 実験方法

6.3.1 マイクロカプセルの

製造

(1) 懸濁液の調製

(a) 大小二成分粒子系

*1) GC ;Green silicon carbide, solids density 3200kg/m³

*2) Si500;Solids density 2500kg/m³, Si80P;Solids density 2100kg/m³

*3) MHC;Magnesium hydroxide carbonate, solids density 2160kg/m³

本懸濁液は、大小二成分のGC粒子からなり、マイクロカプセル化に及ぼす大小二成分粒子の粒径比及び小粒子の体積分率の影響を調べるために調製した。

Table 6-1中の組合せA, B, Cのそれぞれの懸濁液は大小二成分粒子の粒径比を異にするもので、バインダーとして用いたポリビニルアルコールの1wt%水溶液にTable 6-2に示す組成

(小粒子の体積分率を変化させている)

の大小二成分粒子の所定量を投入後、スターラーで攪拌・混合して調製した。なお固体濃度は50wt%と一定にした。本章ではこの懸濁液を大小二成分粒子系と呼ぶ。

(b)コロイダルシリカ系 I

本懸濁液は、Si500及びSi80Pの混合物からなるコロイダルシリカとGC及びMHCの混合物からなる芯物質からなり、マイクロカプセルからの有効成分(MHC)の溶出速度に及ぼすコロイダルシリカの組成及び体積分率の影響を調べるために調製した。

Table 6-1 中の組合せD, すなわち、上記、大小二成分粒子系の小粒子をコロイダルシリカで置き換え、大粒子をGCとMHCの混合物とした場合については懸濁液を次のように調製した。まず、殻物質となるコロイダルシリカSi500及びSi80Pの原液を

Table 6-2 Volume fraction of finer particles in various binary mixtures of different-sized particles

Combination	Run	Volume fraction of finer particles[-]	Porosity [-]	
			Obs.	Cal.
(1 μm +10 μm)	A 0	0.00	0.51	-
	A 1	0.33	0.52	0.395
	A 2	0.50	0.51	0.423
	A 3	0.67	0.52	0.482
	A 4	0.75	0.53	0.507
	A 5	1.00	0.57	-
(2 μm +10 μm)	B 1	0.67	0.54	0.481
	B 2	1.00	0.56	-
(5 μm +10 μm)	C 1	0.67	0.54	0.512
	C 2	1.00	0.57	-

Table 6-3 Composition of colloidal silica systems (GC:MHC=0.41:0.59, volume basis)

Run	Volume fraction of Si500 f_{500} [-]	Volume fraction of shell material F_s [-]	Specific surface area of microcapsules $\times 10^{-3}$ [m ² /kg]
D 0	-	0	3.4
D 1	1	0.81	-
D 2	0.84	0.81	0.4
D 21	↓	0.76	0.3
Released			5.2
D 22	↓	0.68	0.2
D 23	↓	0.51	2.9
D 3	0.67	0.81	
D 4	0.48	0.81	0.9
D 41	↓	0.77	2.3
D 42	↓	0.66	3.2
D 43	↓	0.52	5.0
D 5	0.34	0.81	4.8
D 6	0	0.81	22.9

蒸留水により質量基準で1.5倍に希釈し、それぞれの所定量をスターラーで混合した。つぎに、このコロイド分散液に芯物質となるMHCとGCの所定量を投入しつつスターラーで混合・攪拌して懸濁液を調製した。殻物質中のSi500の体積分率 f_{500} 及び懸濁液中の固体のうち、殻物質の体積分率 F_s はTable 6-3に示すように設定した。なお芯物質のGCとMHCの混合割合は同表に示すように体積基準で0.41:0.59と一定にした。懸濁液の固体濃度は 24wt%~38 wt%の範囲であった。本章ではこの懸濁液をコロイダルシリカ系Ⅰと呼ぶ。

(c)コロイダルシリカ系Ⅱ

本懸濁液は、コロイダルシリカ系Ⅰと同様に、コロイダルシリカと芯物質からなり、マイクロカプセルからのMHCの溶出速度に及ぼす芯物質の組成及び懸濁液の分散方法の影響を調べるために調製した。

噴霧乾燥に供した懸濁液の組成をTable 6-4 に示す。殻物質としてのコロイダルシリカSi500とSi80Pの混合割合及び殻物質と芯物質との割合については6.4.2に後述するように溶出特性にすぐれ、かつ、乾燥しやすい組成に固定した。すなわち、殻物質中のSi500の体積分率は0.82とし、また、殻物質の体積分率は0.74とした。表中のRun-CsGM3がTable 6-3中のRun-D21にほぼ相当する。

Table 6-4 Composition of suspensions

Run	Si500*1 [cm ³]	Si80P*1 [cm ³]	Water [cm ³]	MHC/(MHC+GC)*2 [-]	Total volume of core materiales [cm ³]	Volume concentration of suspension [%]
CsG	3.24	0.69	39.4	0	1.4	12
CsGM1	↓	↓	↓	0.05	1.4	12
CsGM2	↓	↓	↓	0.25	1.4	12
CsGM3	↓	↓	↓	0.60	1.4	12
CsGM4	↓	↓	↓	0.75	1.4	12
CsM	↓	↓	↓	1.00	1.4	12

*1) Volume of solids, *2) Volume fraction of MHC in core materiales

懸濁液は次のように調製した。あらかじめ蒸留水により、質量基準で1.5倍に希釈したSi500とSi80Pの所定量をスターラーで均一に混合した。ついでこのコロイド分散液にMHCとGCの所定量を投入し、5分間スターラーで攪拌した。その後、そのままかあるいはさらに超音波乳化機(Branson, Sonifier 450, 350W, 20kHz)またはタービンミキサー (Janke& Kunkel,

ULTRA-TURRAXT45S2, 10000rpm)で30秒間処理して分散させた。本章ではこの懸濁液をコロイダルシリカ系Ⅱと呼ぶ。

(2) 噴霧乾燥

Fig.6-1に実験に用いた噴霧乾燥装置の概略を示す。装置は塔径 1.6m, 円筒部高さ 0.9m, 円錐部高さ1.3mの大きさを持ち前章までに使用した噴霧乾燥装置よりもやや大型のものである。前章までの噴霧乾燥実験においてはDL粉剤用担体に相当する粒度の粒子を得る必要上微粒化方式として二流

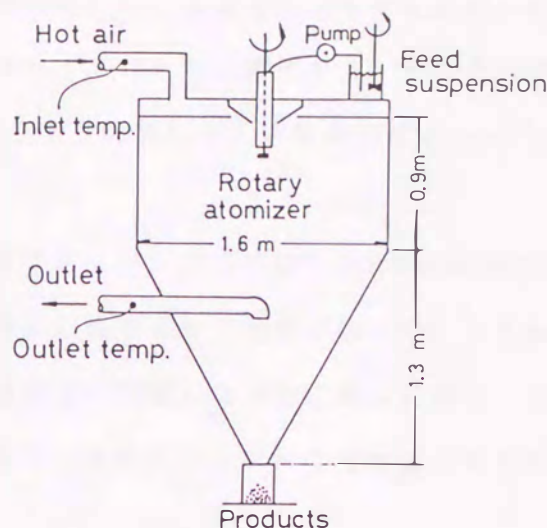


Fig.6-1 Schematic diagram of co-current spray-dryer

体ノズルを使用してきた。しかし、本章ではMCを調製することが主目的であること及びTable 6-3に示した組合せDの液滴が乾燥しにくく、乾燥塔下部に設置した二流体ノズルにより塔上部に向けて噴霧すると高速の空気噴流のため未乾燥のまま塔頂部側壁に衝突してそこでほとんどが付着してしまうことがわかったので、遠心力による微粒化方式である回転円板形噴霧器を用いた。これにより液滴の飛翔距離が比較的短くなり、未乾燥粒子の塔壁への付着量は二流体ノズルの場合よりも減少した。

前述の方法で調製した各種の懸濁液をチューブポンプを用いて12000rpmで回転している直径7cmの回転円板に約70ml/minの速度で供給し塔内へ噴霧した。噴霧滴は塔上部から塔内へ旋回流で流入する120℃の加熱空気と並流的に接触し乾燥した。後述する物性測定の対象とした噴霧乾燥粒子は塔最下部において回収した。このとき乾燥塔出口温度は約80℃であり、塔内の温度もこれにほぼ等しかった。懸濁液は放置するとゲル化する傾向にあったので噴霧乾燥は懸濁液の調製後直ちに実施した。

6.3.2 乾燥速度

Table 6-1中の殻物質と芯物質の組合せDにおいては、殻物質としてコロイダルシリカを用いているが、コロイダルシリカのうちSi500は公称6nm以下の超微粒子のためその乾燥速

度が小さく、噴霧乾燥のように限られた時間（数10秒）内に乾燥を完了させるためには、殻としての性質を損なうことなく乾燥速度を大きくすることが必要である。そのため乾燥速度の小さいSi500の一部を比較的大きな粒子からなり乾燥しやすい物質であるSi80Pで置き換えて乾燥の促進をはかった。

乾燥速度の測定は、本来液滴について行うべきであるが、ここではSi80Pの乾燥速度の促進におよぼす効果を知ればよいので、比較的簡単な方法によって測定を行った。すなわち、定置型の恒温乾燥器中に直径5.25cmの皿を乾燥器の上に設置した天秤に吊しておき、その中に測定すべき組成の懸濁液を所定量入れて、水分の蒸発による天秤の指示変化から乾燥速度を求めた。

6.3.3 噴霧乾燥粒子の性状

無機質殻をもつ噴霧乾燥粒子（以下マイクロカプセルの意味でMCと略称する）の性状は比表面積、細孔径分布、有効成分の溶出速度、SEM観察による表面状態及び大きさによって調べた。測定の対象としたMCは主として74 μ m以下のものであり、5wt%径は約25 μ m、50wt%径は約42 μ mであった。比表面積はBET法（脱気温度100 $^{\circ}$ C）で、細孔径分布は窒素ガス脱着法（BJH法）及び水銀圧入法で測定した。BJH法による細孔径の測定範囲は2~100nmであるので、本方法はコロイダルシリカ系Ⅰ及びⅡのMCについてコロイダルシリカからなる殻部の空隙を評価するために用いた。一方、水銀圧入法では細孔径の測定範囲は10nm~1 μ mであるので、本方法は大小二成分粒子系及びコロイダルシリカ系Ⅰ、ⅡのMCの全体の空隙を評価するために用いた。

コロイダルシリカ系Ⅰ、ⅡそれぞれのMCの徐放特性を調べるために溶出試験を以下の方法で行った。有効成分であるMHCは、水には難溶性であるが酸にはすみやかに溶解するので、試験液として、pH 2の緩衝溶液（HCl：0.2M, 161ml+ KCl:0.2M, 125ml + 水）500mlを調製し、この試験液中にMC、100~200mgを攪拌によって均一に浮遊させ、溶出液 - 溶出した有効成分を含む試験液 - 約4mlを経時的に分取、ろ過して検液とした。検液は希釈して溶出したMg²⁺あるいはNa⁺を原子吸光光度計により定量した。なお、攪拌速度はMCが十分均一に懸濁している状態を保つよう調節した。均一に分散した懸濁液を分取するの

で、溶出液中の懸濁粒子の濃度は一定に保たれるため、試験液の追加補充は行わなかった。溶出液の温度は20℃とした。溶出量と採液時間の関係から、 Mg^{2+} 全溶出量の63%（コロイダルシリカ系Ⅰ）または50%（コロイダルシリカ系Ⅱ），したがって、MHCの63%または50%が溶出する時間 $t_{63}[\text{min}]$ または $t_{50}[\text{min}]$ を求め、これをMCの溶出特性を評価するための指標とした。なお、コロイダルシリカ系Ⅰ及びⅡのMCを以下では”Run-CsGM1の懸濁液を噴霧乾燥して得た”という意味でMC_{CsGM1}と表す。

6.4 実験結果及び考察

6.4.1 大小二成分粒子系の噴霧乾燥

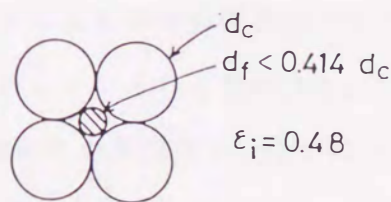
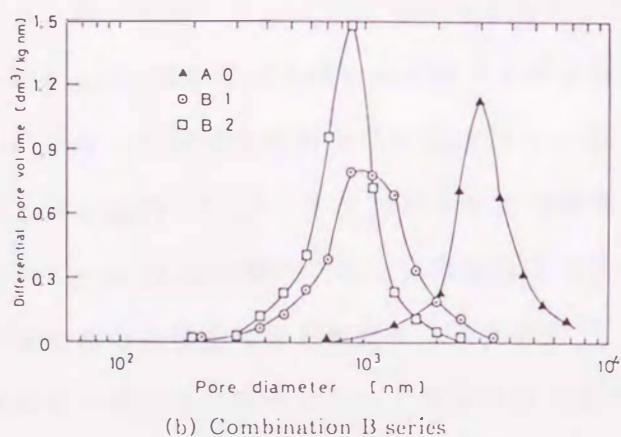
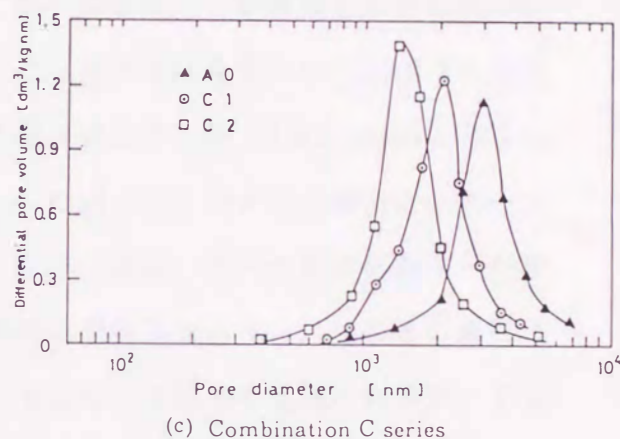
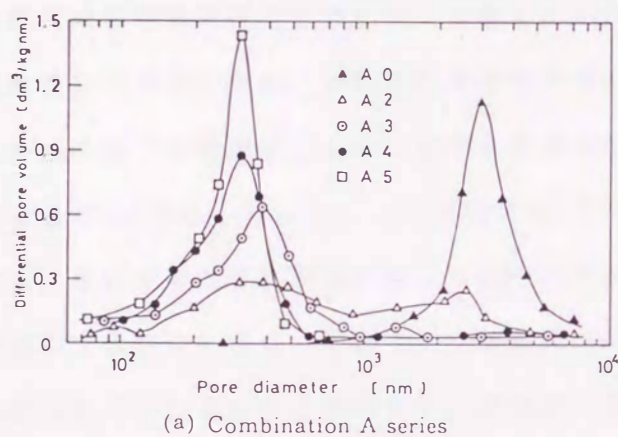


Fig.6-2 Pore diameter distributions of microcapsules(MC) consisting of two different-sized particles

大小二成分粒子系のMCの細孔径分布をFig. 6-2(a),(b),(c)に示す。図中のA0, A5, B2, C2は単一径の一次粒子か

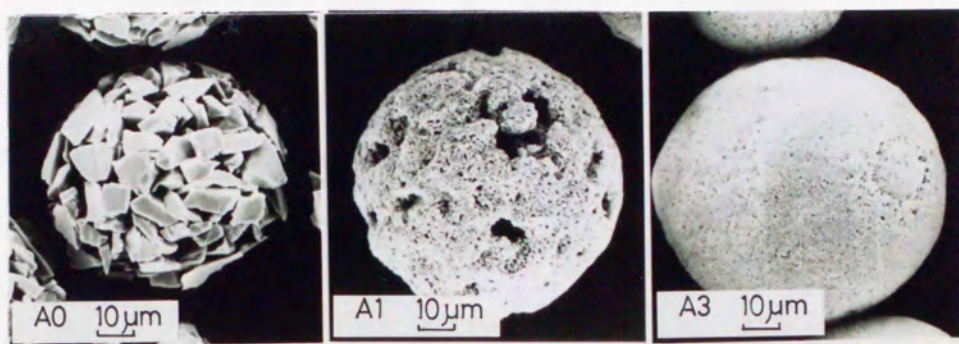


Fig.6-3 SEM photograph of MC of combination A series

らなる懸濁液の場合であり、細孔径のピーク値はそれぞれ $3\mu\text{m}$, $0.3\mu\text{m}$, $0.9\mu\text{m}$, $1.4\mu\text{m}$ であって、一次粒子径のおよそ $1/3$ の値となっている。これに対し大小二成分の混合粒子からなる懸濁液の噴霧乾燥から得たMCの細孔径分布は、単一成分粒子の懸濁液から得たMCのそれとは異なるものの、小粒子の体積分率が0.67以上においては粒径比が0.1と0.2のとき単一成分粒子の懸濁液から得たものとほぼ同じ細孔径分布を示した (Fig.6-2(a)のA3, A4及び(b)のB1)。しかし粒径比が0.5ではFig.6-2(c)のC1のように細孔径のピークが大・小粒子それぞれ単独のものとの中間にある。このことは、大小それぞれの粒子が懸濁液中では完全に混合していても、噴霧滴が乾燥される過程において、大小粒子の粒径比及び小粒子の体積分率に依存して、液状水の移動にともなう小粒子の表面への集積、すなわち、殻が形成されたりされなかったりすることを示している。

Fig.6-3に組合せAで得たMCのSEM写真を示す。同図より Fig.6-2(a)に示したように、小粒子の体積分率が0.33 (Run A1)においては小粒子による表面の被覆は不十分であるが、0.67 (Run A3)ではほぼ完全に被覆された粒子となっていることがわかる。

Table 6-2には水銀圧入法により測定した各RunのMCの空隙率の実測値と大小二成分粒子混合系の充填空隙率を推定する徳光の式⁴⁷⁾から得られた計算値とを示している。大小二成分粒子混合系の充填において空隙率はつねに単一成分の空隙率より低くなるが^{3,66)}、同表において、大小二成分粒子系のMCの空隙率の実測値は徳光の式から得た計算値よりかなり大きい。このことは、大小二成分粒子系のMCの内部では大粒子と小粒子は完全混合状態になくそれぞれが芯部と殻部にかなり偏在していることを示唆している。

大小二成分粒子系のMCにおける上記の偏析現象は液滴の乾燥過程を示す概念図Fig.6-4を用いて次のように説明することができる。乾燥は滴の表面で起こるので、表面近くの固体濃度を高くしつつ滴は収縮していく。滴の外周部にある粒子は中心部に向かって移動することになるので、中心部の液体

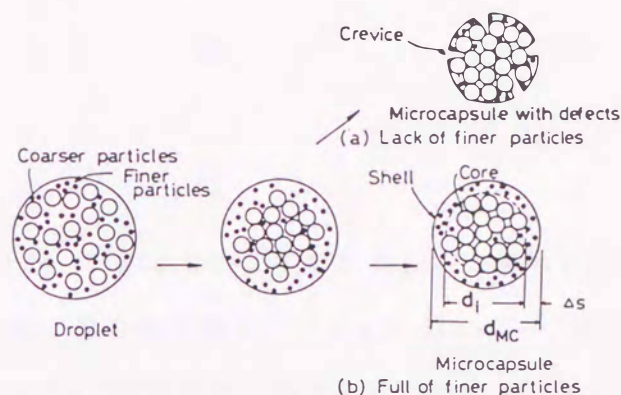


Fig.6-4 Schematic diagram of drying process of a droplet of suspension of two different-sized particles

は外周部に向かって移動することになる。このとき移動する液体に同伴される程度の大きさの粒子は滴の表面に集積していく。本研究で取り扱っている一次粒子の粒度においては収縮が停止した後も液状水の移動があり、したがって同様の現象が限界含水率になるまで継続すると考えられる。限界含水率については測定していないが0.1と見積もっても¹⁹⁾最終的に形成される空隙の2/3に相当する液は収縮停止後も液状水として表面に向かって移動するものと考えられる。その結果、完全に乾燥した粒子は表面に小粒子の殻を形成したMCになる。このとき、大粒子集合体を被覆するための小粒子が不足しておればFig.6-4(a)に示すように不完全なMCとなり、小粒子が十分あればFig.6-4(b)のように完全なMCとなる

すべての小粒子がMCの表面に集積すると理想化して殻の厚みをRun A3で粒子径 $50\mu m$ のMCの場合について推定する。小粒子、すなわち、殻物質の体積分率 $F_s[m^3/m^3]$ は、MC 1個の体積を $V_T[m^3]$ 、芯部の体積を $V_C[m^3]$ 、殻及び芯部の空隙率をそれぞれ $\varepsilon_s[-]$ 、 $\varepsilon_c[-]$ とすると、次式で与えられる。

$$F_s = \frac{(V_T - V_C)(1 - \varepsilon_s)}{V_C(1 - \varepsilon_c) + (V_T - V_C)(1 - \varepsilon_s)} \quad (6-1)$$

Fig.6-4に示したようにMCは球形で直径を $d_{mc}[\mu m]$ 、芯部の直径を $d_i[\mu m]$ とすると殻の厚み $\Delta s[\mu m]$ は次式で与えられる。

$$\Delta s = (d_{mc} - d_i) / 2 \quad (6-2)$$

Table 6-2より $\varepsilon_s=0.57$ 、 $\varepsilon_c=0.51$ とするとEq.(6-1)より V_c 、すなわち、 d_i が得られるのでEq.(6-2)より Δs は $8.1\mu m$ と求められる。大粒子集合体の細孔径はFig.6-1(a)より、およそ $3\mu m$ であることからこの場合、細孔径のおよそ2.7倍の厚さの殻が形成していることになる。

しかし、移動する液体に同伴されないほど大きい粒子や粒径比（小粒子径 d_f ／大粒子径 d_c ）がある程度以上大きい場合には偏析は起こらないであろう。滴の表面近くでは、限界含水率に達する以前であっても粒子はほとんど接触している状態、すなわち、大粒子の最粗充填構造が形成されていると考えるとFig.6-2(d)に示すように、大粒子間の空隙を通り抜けられる小粒子の大きさは大粒子のおよそ0.41倍以下である。

Fig.6-2に示した実験結果からは、懸濁液中に粒径比が0.2以下でしかも小粒子の体積分率が0.67以上である大小二成分の粒子を含む場合の噴霧乾燥粒子は、表面に小粒子の集積した殻を持つMCとなることがわかった。

このことは大粒子として有効成分を、小粒子として超微粒子を用いる時、より緻密な殻を持つ徐放性MCを製造できることを示唆している。

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

前項で述べたように、大小二成分粒子系懸濁液を噴霧乾燥することにより、小粒子で被覆されたMCが製造できる

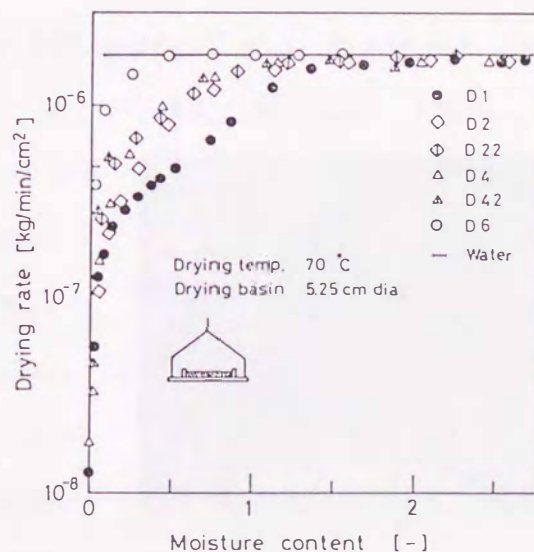


Fig.6-5 Influence of volume fraction of colloidal silica Si500 on drying rate of slurries of combination D series

ことがわかったので、本項では大小二成分粒子系の小粒子を超微粒子であるコロイダルシリカに置き換え、大粒子をGCとMHCの混合物としたコロイダルシリカ系IのMCからのMHCの溶出特性について述べる。

Table 6-3に示したようにコロイダルシリカ系Iにおいて殻物質

をSi500とSi80Pの混合物とした理由は、前述のようにSi500の乾燥の促進をはかるためである。Fig.6-5にコロイダルシリカ系Iの種々の懸濁液の乾燥速度の測定結果を示す。同図から、Si500のみの系(Run D1, $f_{500}=1$)は含水率が2程度から減率乾燥過程を示すのに対し、Si80Pのみの系(Run D6, $f_{500}=0$)は含水率が0.5程度から減率乾燥過程を示すことがわかる。後述するように、芯物質である有効成分の徐放化のためにはSi500は必要な物質であるので、噴霧乾燥法によりMCを製造するためには緻密な殻を形成し、かつ乾燥速度の速い組成を見いだすことが必要である。

Fig.6-6は殻物質の体積分率を一定($F_s=0.81$, D0のみは $F_s=0$)とし、コロイダルシリカの組成 f_{500} を変化させたRuns D0~D6から得たMCについて、MHCの溶出過程、すなわち所定時間毎のMHCの溶出率(全溶出量に対する溶出量の比)を測定した結果である。図より、溶出速度は殻の組成に依存することが明らかである。すなわち、コロイダルシリカの組成がSi80Pのみの系(MC_{D6}, $f_{500}=0$)では、コロイダルシリカ殻のないMC_{D0}とほぼ同じ溶出過程を示しており、粒径が80nm程度のコロイダルシリカにより形成された殻は徐放性を示していない。また、この噴霧乾燥粒子には河嶋ら²³⁾も指摘している大きな陥没孔が観察された。

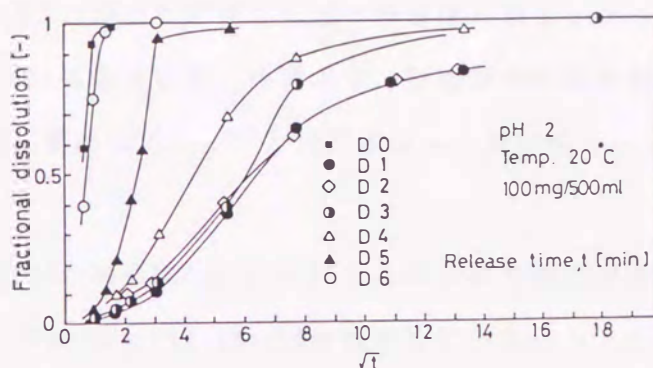


Fig.6-6 Release profiles of magnesium hydroxide carbonate(MHC) in acidic solution from MC of combination D series

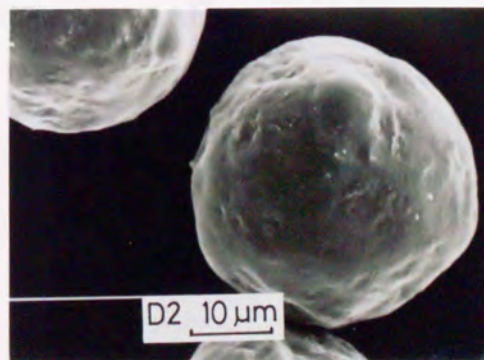


Fig.6-7 SEM photograph of MC of combination D2 series

一方、Si500のみの系 ($MC_{D1}, f_{500}=1$) はMHCの溶出を遅延しており徐放性のMCとなっていることがわかる。Fig.6-7は MC_{D2} のSEM写真である。同図より、殻物質の体積分率が0.81であるとき、コロイダルシリカは表面に集積していること及び陥没孔の無い滑らかな表面を形成していることがわかる。

Fig.6-6から明らかなようにRun D2またはD3のMCはRun D1のMCとほぼ同じ溶出特性を示すこと、及びFig.6-5から明らかなようにRun D2ないしD3 (D3は図示していないが、D2と比較してSi500の体積分率がさらに小さいので当然乾燥速度はD2よりも大きい) はD1と比較して、乾燥速度がかなり改善されることの2点からコロイダルシリカ系IにおいてMCの徐放性を良くするための殻の最適組成はD2ないしD3であると考えられる。

徐放性のMCは芯物質の溶出速度を制御することが必要である。溶出速度は殻の組成を一定にして殻物質と芯物質の体積分率、すなわち、殻の厚さを変化させること及び殻の組成、すなわち、殻の構造を変えることにより制御できる。

Fig.6-8(a), (b)はそれぞれ溶出時間 t_{63} (ここでは t_{63} =全溶出量の63%に達する時間)

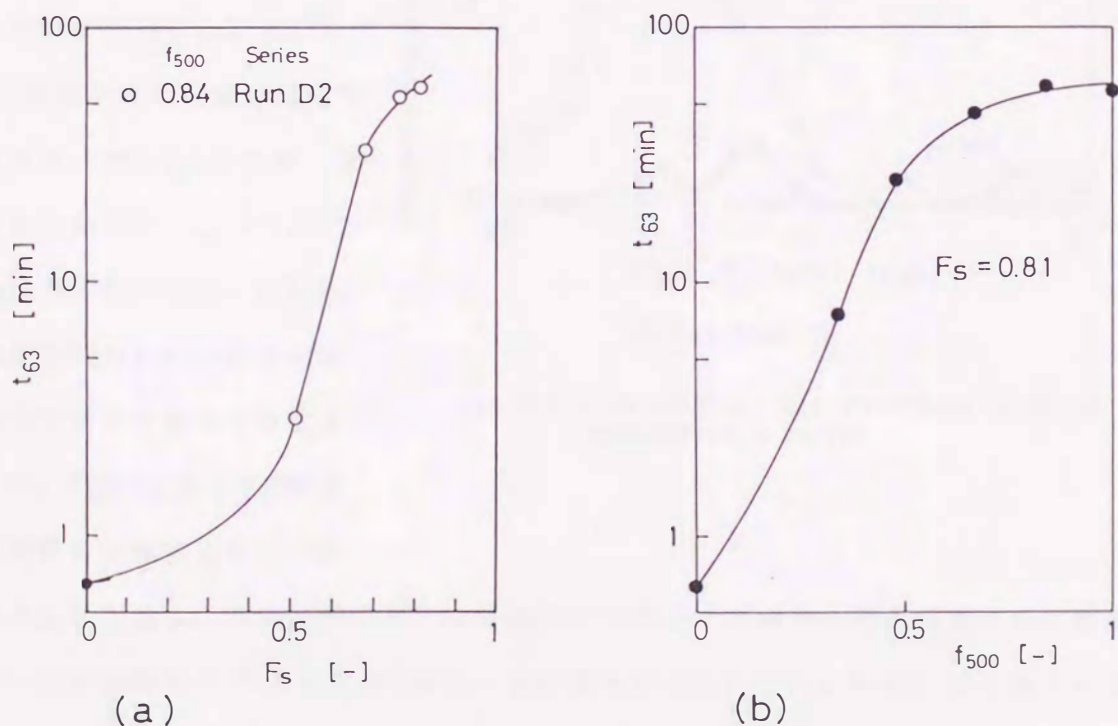
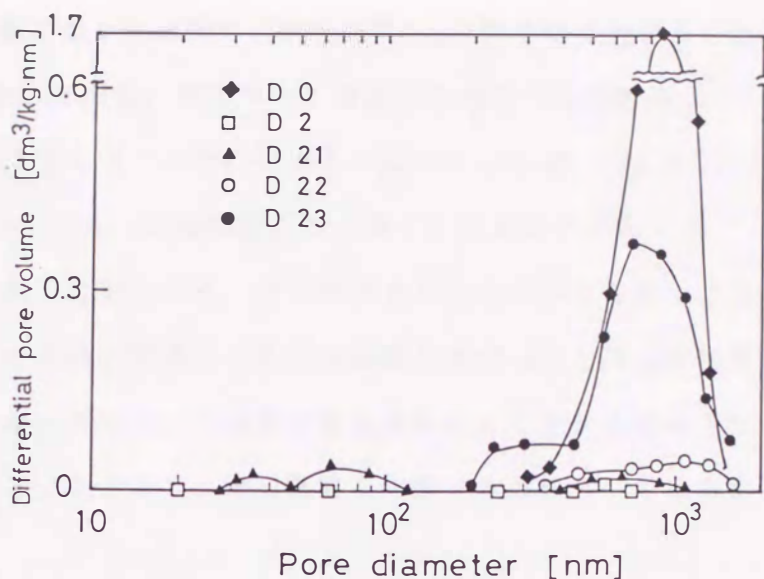


Fig.6-8 Influence of (a) volume fraction of shell material in MC and (b) volume fraction of Si500 in shell material on release time

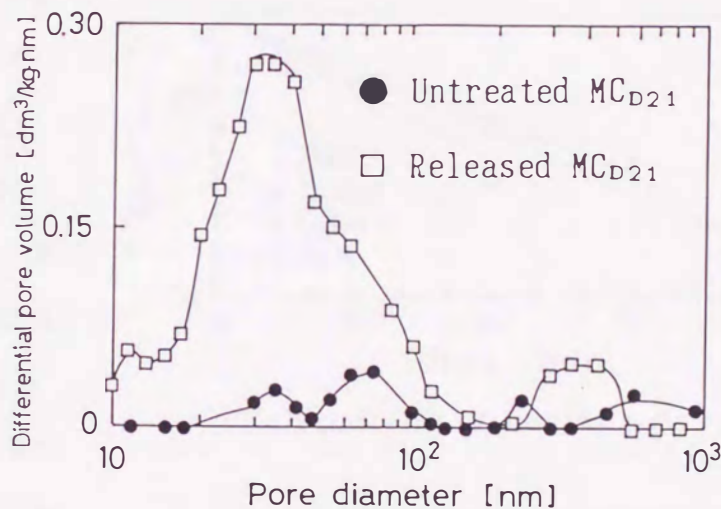
に及ぼす殻物質の体積分率 F_s 及びコロイダルシリカの組成 f_{500} の影響について調べた結果である。溶出時間に及ぼす殻物質の体積分率の影響は、乾燥速度及び溶出時間の測定結果から殻の最適組成であると位置づけたRun D2($f_{500}=0.84$)シリーズについて調べた。Fig.6-8(a)によれば、溶出時間におよぼす殻物質の体積分率の影響は著しい。

このことをFig.6-9(a)に示すRun D2シリーズのMCの細孔径分布の測定結果から検討する。Fig.6-9(a)においてRun D0($F_s=0$)は芯物質のみの場合の細孔径分布であり、約 $0.8\mu\text{m}$ にピークが存在を示している。これに対しRuns D2($F_s=0.81$), D21($F_s=0.76$)及びD22($F_s=0.68$)のMCは細孔の存在をほとんど示さないが、Run D23($F_s=0.51$)のMC

では芯物質の形成する細孔が相当量測定されており、この体積分率では殻物質が不足して芯物質の集合体を十分に被覆していない(系は異なるがFig.6-3中のA1またはモデル的にはFig.6-4の(a)に示される状態にあると考えられる)ことがわかる。したがって、Fig.6-8(a)の関係は、 $F_s < 0.5$ では殻物質による芯物質集合体表面の被覆が不完全なため溶出時間 t_{63} があまり大きくならない



(a)Untreated MC



(b)Released MC

Fig.6-9 Pore diameter distributions of MC of combination D series

こと、 $F_s=0.5\sim 0.7$ は殻の細孔が完全に塞がる過程で、溶出時間 t_{63} が顕著に増大すること、 $F_s>0.7$ では殻の細孔が完全に塞がれ、その後、殻の厚みが増加する過程で溶出時間 t_{63} が漸増することを示しているものと考えられる。また、溶出処理後のMCには、Fig.6-9(b)に MC_{D21} の場合について示すように、 $10\sim 100nm$ の細孔が生成していることがわかる。

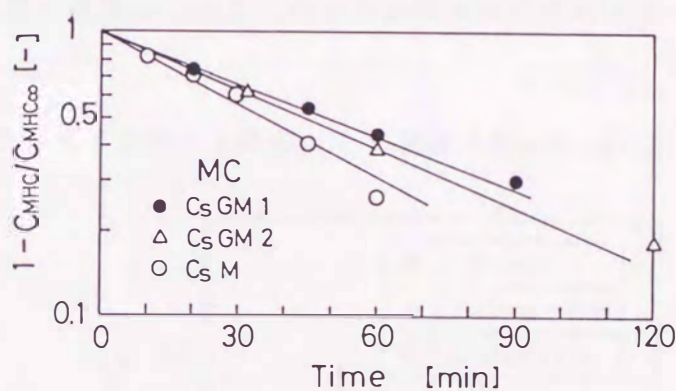
以上のように、コロイダルシリカ系Iにおけるマイクロカプセル化についても大小二成分粒子系で得たマイクロカプセル化のための所要の小粒子の体積分率(0.67)と同じ殻物質の体積分率が必要であることが明らかになった。殻物質の体積分率を変化させると場合によっては不完全なMCを調製することになるので、溶出時間を制御する方法としてはあまり望ましくない。

Fig.6-8(b)は、Fig.6-8(a)において明らかとなったマイクロカプセル化のための所要の殻物質の体積分率 $F_s = 0.81$ において、溶出時間 t_{63} に及ぼすコロイダルシリカ中のSi500の体積分率 f_{500} の影響を調べた結果である。同図より、 $f_{500}>0.7$ においては t_{63} はほとんど変わらないので、Si80Pはその体積分率が0.3程度まではSi500からなる殻の増量剤となること、また f_{500} を変化させることにより完全なMCの状態において溶出時間を制御できることがわかる。

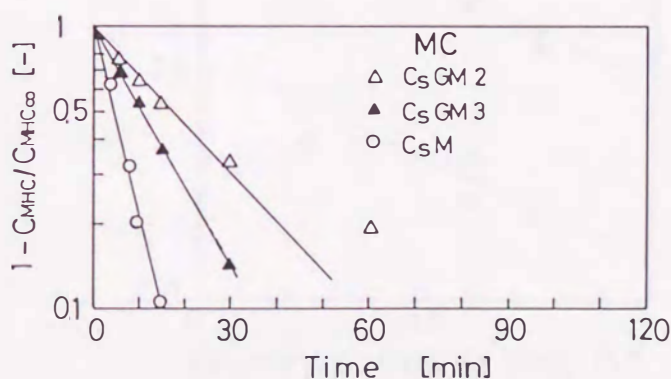
6.4.3 コロイダルシリカ系IIの噴霧

乾燥及びMCからの有効成分
の溶出特性

前項において、MCからの有効成分



(a)Dispersion by turbine mixer



(b)Dispersion by ultrasonic homogenizer

Fig.6-10 Release profiles of MC

の溶出特性への影響因子として殻物質の体積分率 F_s 及びコロイダルシリカの組成 f_{500} を取り上げた。本項では、前項で徐放性MCの調製において最も適当と考えられたコロイダルシリカの組成において、芯物質の組成を変化させたときの溶出特性への影響を検討する。同時に懸濁液の分散方法の影響についても検討する。

Fig.6-10(a),(b)はpH 2の試験液中に置かれたMCからのMHCの溶出挙動を $\ln(1-C_{MHC}/C_{MHC\infty})$ vs. t の関係としてプロットした例である。ここで $C_{MHC}[\text{mol}/\text{m}^3]$, $C_{MHC\infty}[\text{mol}/\text{m}^3]$ はそれぞれ時間 $t[\text{min}]$ 及び $t \rightarrow \infty$ における溶出液中のMHC濃度である。同図(a)は懸濁液をタービンミキサーで分散処理して得たMC（以下このMCをミキサー品という）の場合、(b)は超音波乳化機で分散処理して得たMC（以下このMCを超音波品という）の場合の溶出挙動である。いずれのMCもほぼ直線状に溶出過程が進行しており、MHCが1次速度的に溶出していることがわかる。図より、溶出挙動が芯物質の組成及び懸濁液の分散方法の影響を受けることがわかる。

芯物質中のMHCの体積分率と t_{50} （MHCの50%が溶出する時間）との関係をFig.6-11に示す。ただし、同一条件で得られたMCの体積平均径 $d_{MC}[\mu\text{m}]$ と $t_{50}[\text{min}]$ とはほぼ比例することが実験的に認められたので同図の溶出特性の比較においては、 t_{50} を d_{MC} で除すことで粒径効果を補正している。MHCの同一体積分率において複数の測定点があるのは一つのRunで得たMCを粒度分け（20～44 μm 及び44～74 μm ）しているためである。Fig.6-11よりMHCの体積分率が増加するほど t_{50}/d_{MC} が小さくなり、徐放性が悪くなることがわかる。

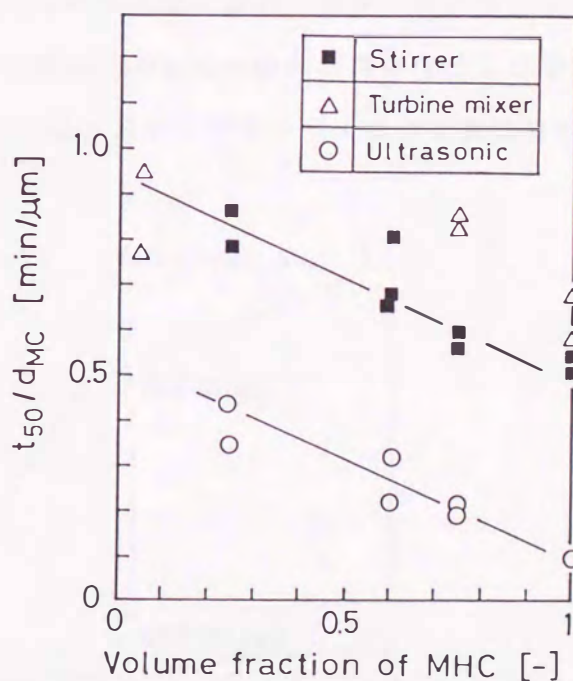


Fig.6-11 Relationship between reduced release time of MHC from MC and volume fraction of MHC in core materials

6.4.4 有効成分の溶出機構

上述のように、コロイダルシリカを殻物

質として用いることにより徐放性のMCを製造できることが明らかになった。以下ではコロイダルシリカ殻からのMHCの溶出機構について考察する。

Fig.6-12は溶出処理後の MC_{CSM} を圧壊したもののSEM写真であり、MCの表面にコロイダルシリカの殻を形成していることがわかる。

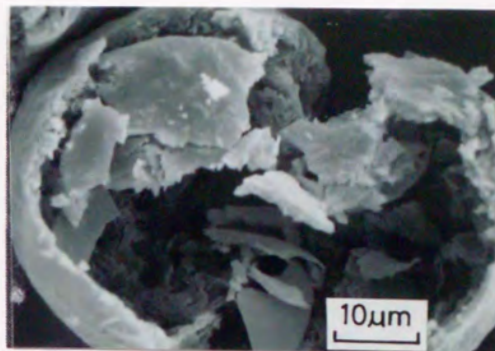


Fig.6-12 SEM photograph of fractured MC_{CSM} after dissolution

Table 6-3 中の比表面積の測定結果において Runs D2, D21, D22 の場合、MCにnmオーダー

の超微粒子が含まれていることを考慮すれば（構成粒子の粒径とその体積分率とから計算される比表面積はRun D2の場合約 $280 \times 10^3 \text{ m}^2/\text{kg}$ ），同表に示す比表面積の実測値は極めて小さい。この比表面積の実測値から計算される Runs D2, D21, D22のMCの比表面積は $10 \mu\text{m}$ 程度となり、この値はMCの実際の大きさ（50wt%径 $42 \mu\text{m}$ ）と同じオーダーである。また、Fig.6-9(a)に示したように、コロイダルシリカで完全に覆われたMCにはほとんど細孔が測定されず、Fig.6-13に示したBJH法による測定においても細孔容積がほとんど測定されなかった。したがって、これらの組成においては、コロイダルシリカは多孔質の微粒

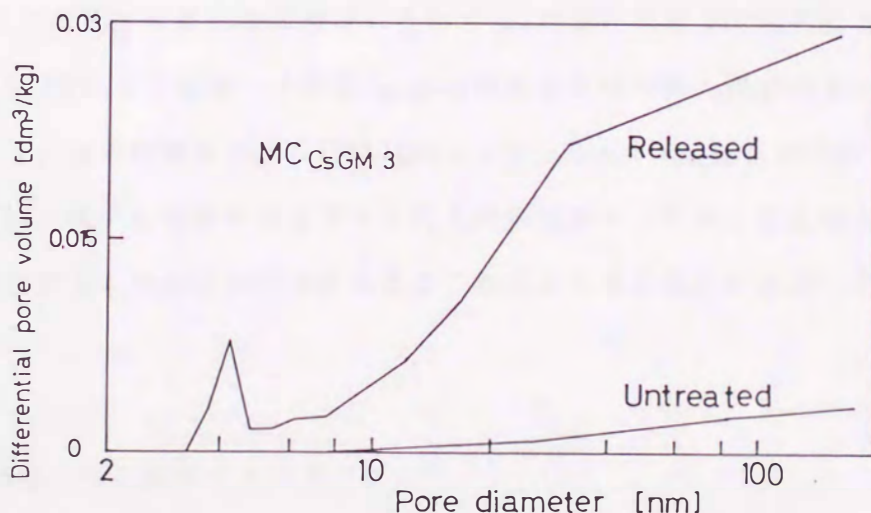


Fig.6-13 Pore size distributions of MC_{CSGM3} measured by N_2 gas desorption(BJH method)

子殻というよりむしろガラス状の非多孔質固体殻を形成していると推察される。しかし、Fig.6-8に示したように細孔の存在しないMC例えばD2シリーズにおいても有効成分であるMHCが溶出しているので、試験液に投入されたMCの殻に何らかの変化が生じていることが考えられる。

Fig.6-14 はコロイダルシリカ系IIの2種のMCについて、 Na^+ の溶出割合をMHCの溶出割合に対してプロットしたものである。コロイダルシリカSi500には多量のソーダ分($\text{Na}_2\text{O} =$

4.4wt%)が含まれており、これがMHCの溶出と密接に関連して溶出していることがわかる。ソーダ分は全溶出量の約50%がMHCの溶出に先んじて溶出することがわかる。また、この溶出挙動はpH 2とpH 7でほとんど変わらない。ソーダ分が溶出の初期段階に大量に溶出するのはソーダ分を含むコロイダルシリカの殻がMCの表面にあるためと考えられる。

Fig.6-9(b)に水銀圧入法により測定したMC_{D21}の溶出処理後の細孔径分布を、また、Fig.6-13中にBJH法により測定したMC_{CsGM3}の溶出処理後の細孔径分布を示しておいた。これらの図より、溶出処理後はMCには10nm以上で100nm以下の細孔が生成していることがわかる。これは、殻中に存在すると考えられる可溶性のナトリウム化合物あるいは殻中に取り込まれたマグネシウム化合物が溶出することにより殻に細孔が生成したことによると推察される。

6.4.5 溶出特性への拡散モデルの適用

MHCと試験液中の塩酸との反応は次の通りである。

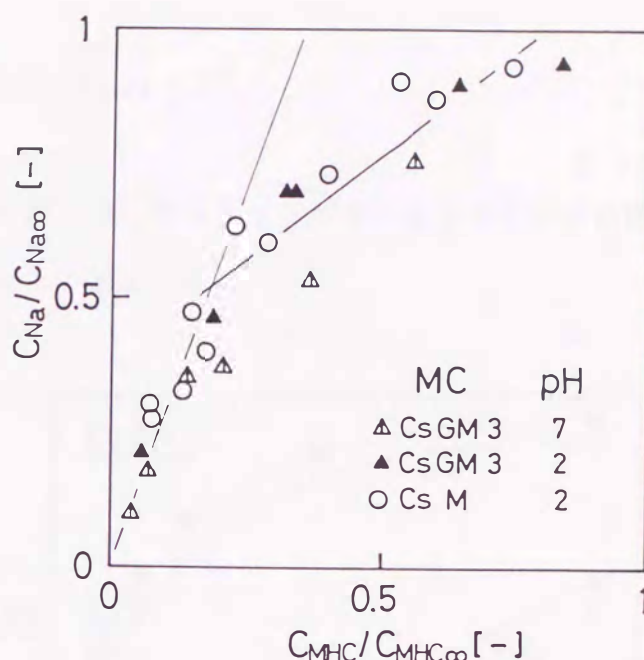


Fig.6-14 Release of sodium and MHC from MC



したがって、MC内のMHCは、試験液中の H^+ の侵入によって一部または全部が反応溶解し、MC内部と溶出液間の濃度勾配を推進力として溶出する。

Fig.6-15 に示すようにMHCの溶出プロファイルは試験液のpHによって異なり、pH 2~3.5及びpH 5~7では大きな差異はないが、両者間には顕著な違いがみられる。すなわち、前者では溶出量の時間変化が溶出の初期ほど速い1次速度的であるのに対し、後者では時間と共にほぼ一定の0次速度的に変化し、かつ溶出速度が小さい。これは以下に述べるように試験液のpHにより、

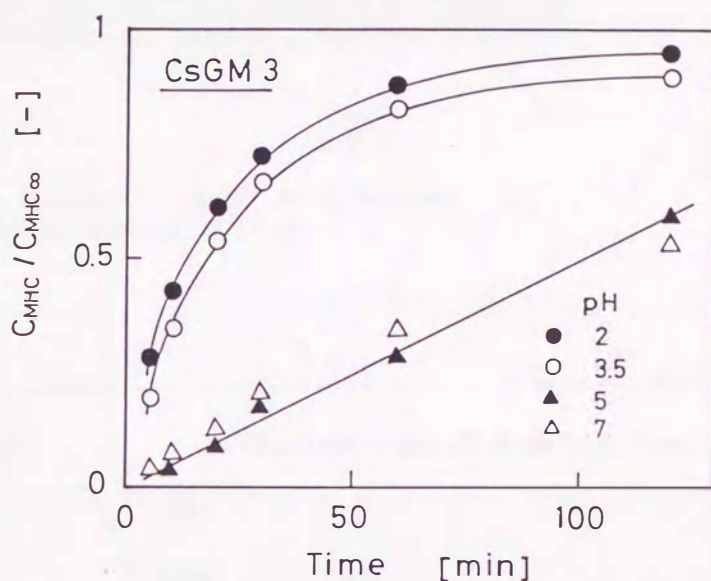
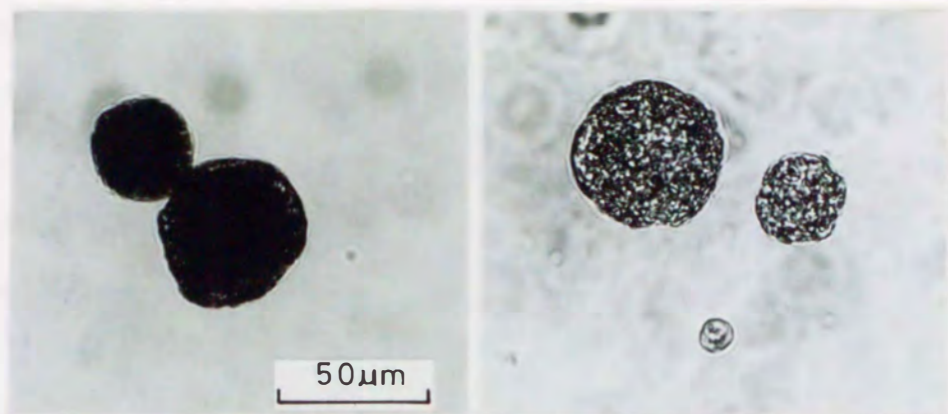


Fig.6-15 Change in release profiles of MHC from MC with pH of dissolution medium

MC内のMHCの溶解量に差があるためと推察される。1次速度的な溶出プロファイルを示す機構としては、まず、すべてのMHCが瞬時に溶解し、その後、溶出の進行に伴ってMC内部の濃度が低下することが考えられる。Fig.6-16はMC_{CSM}の溶出前及びpH 2で溶出処理したときの内部構造の変化を浸液透光法¹¹⁾により観察した例であり、pH 2の試験液に浸漬することによりMCが透明になっていることがわかる。このとき透明になるのに要した時間は数10秒のオーダーであった。このことからpH 2の試験液中においてMC内のMHCはほとんど瞬時に溶解すると見なして良いと考えられる。これに対し、0次速度的な溶出の機構としては、MC内部が、未溶解のMHCを含んだまま飽和濃度に達すること及び溶出液中の Mg^{2+} 濃度がMC内部の濃度に比較してほぼ一定と見なせるほどに希薄であることによると思われる。



Before dissolution

After dissolution

Fig.6-16 Change in transmissivity of MC submerged in dissolution medium of pH 2

Fig.6-17は $t_{50} =$

27minの MC_{CSGM4} につ

いて、経時的に溶出液

の pH をNaOHの添加に

より pH 2からpH 12

に瞬間的に変化させて

MHCの溶出を停止させ、

その洗浄・乾燥品の細

孔容積の変化を水銀圧

入法により測定した結

果である。細孔容積は

時間とともに増大し、

また細孔径の分布はい

ずれの時間においても10~100nmであって、溶出の初期と終了の時点であまり変化していな

いことが分かる。すなわち、溶出は最初から最後までほぼ同じ大きさの細孔を通して行わ

れると考えて良いであろう。

MCはマトリックス構造を持つものと殻構造を持つものとに分類できる。本研究のMC

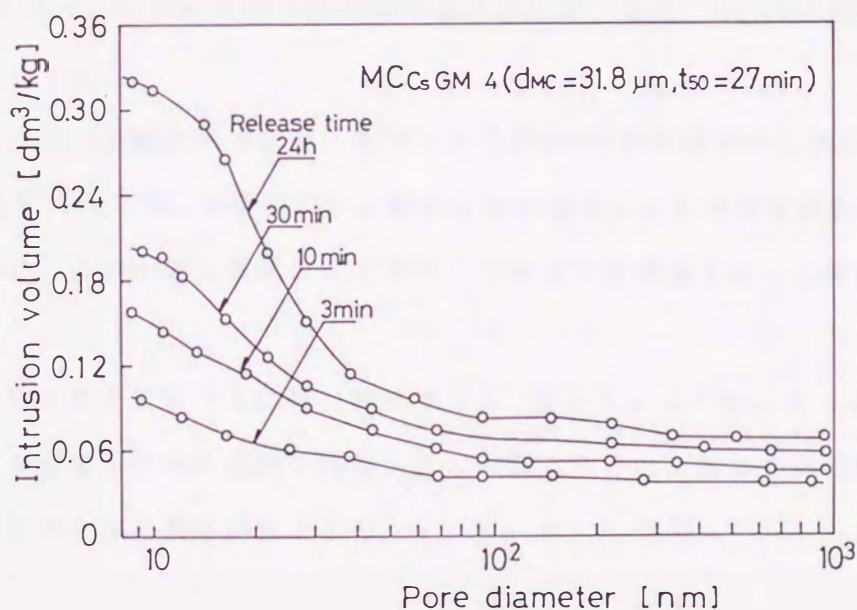


Fig.6-17 Change in intrusion volume of MC with release time measured by mercury porosimetry

は微細な細孔のある殻構造を持つので、有効成分の溶出過程はMC内部の有効成分が殻という大きな抵抗を越えて外部へ溶出していく過程であると考えられる。尾見¹⁷⁾はこのようなMCからの有効成分の溶出過程を拡散現象としてとらえ定式化しているが、著者らも尾見と同様の仮定のもとに次式を導出した (Appendix 6-1, Eq.(A6-10))。導出過程において、本研究のMC殻の細孔容積が小さいので殻中の有効成分の存在量を見捨てた点が尾見と異なる。

$$1 - C_{MHC}/C_{MHC\infty} = \exp \left[\frac{-12 \gamma^3 D_e t}{(\gamma - 1) d_{MC}^2 \varepsilon'_c} \right] \quad (6-3)$$

ここで D_e [cm²/s]は有効拡散係数、 ε'_c [-]は有効成分が全て溶解したときの芯部の空隙率である。また $\gamma = d_{MC}/d_i$ であり、 d_i [cm]はMCの芯部の直径である。また、Eq.(6-3)において d_{MC} は[cm]、 t は[s]の次元をとる。

Fig.6-10に示したように、pH 2の試験液中におけるMCからのMHCの溶出過程は近似的に $\ln(1 - C_{MHC}/C_{MHC\infty}) \propto t$ で表されたので、本研究のMCからの溶出過程に上記溶出速度式を適用して有効拡散係数を求め、この有効拡散係数によりMCの徐放性を評価することを試みる。

Eq.(6-3)を用いて有効拡散係数を計算するには、同式中の ε'_c 及び γ を知らねばならない。いま、簡単のため全ての殻物質がMC表面に集積したと理想化すると、MCの体面積平均径 d_{MC} と殻の厚さ Δs との間に次の関係が成立する。

$$\frac{2\Delta s}{d_{MC}} = 1 - \left[\frac{V_c/(1 - \varepsilon_c)}{V_s/(1 - \varepsilon_s) + V_c/(1 - \varepsilon_c)} \right]^{1/3} \quad (6-4)$$

ここで V_c [m³/kg]、 V_s [m³/kg]はそれぞれMC単位質量あたりの芯物質、殻物質の実体積、 ε_c [-]、 ε_s [-]はそれぞれ芯部、殻部の空隙率である。MC単位質量あたりの見かけの体積 V_{MC} [m³/kg]は殻部の見かけ体積 V_{SM} [m³/kg]と芯部の見かけ体積 V_{CM} [m³/kg]との和で与え

られ,

$$\begin{aligned}
 V_{MC} &= 1/\rho_{MC} \\
 &= V_{SM} + V_{CM} \\
 &= V_S/(1-\varepsilon_S) + V_C/(1-\varepsilon_C)
 \end{aligned}
 \tag{6-5}$$

である. ここで $\rho_{MC}[\text{kg/m}^3]$ は MC の見かけ密度である.

6.4.4に述べたように溶出処理前のMC殻には空隙がほとんどないので $\varepsilon_S=0$ とすると, 見かけ密度 ρ_{MC} を測定することにより Eq.(6-5) より ε_C が計算できる. これを Eq.(6-4) に代入すると, $d_{MC}-2\Delta s$ より d_i が得られ, γ が求められる.

さらに, ε'_C は単位質量のMC中のGCの実体積を $V_{GC}[\text{m}^3/\text{kg}]$ とすると $\varepsilon'_C = 1-V_{GC}/V_{CM}$ である. 以上により γ 及び ε'_C が定まり, Eq.(6-3) から有効拡散係数 D_e を求めることができ

Table 6-5 Calculated values of effective diffusion coefficient

(a) Dispersion by ultrasonic homogenizer

MC	Volume fraction of MHC [-]	d_{MC} [μm]	γ [-]	ε_C [-]	ε'_C [-]	ε_S [-]	D_e [cm^2/s]
CsGM2	0.25	50.6	1.21	0.72	0.78	0.041	1.35×10^{-10}
CsGM3	0.60	50.9	1.20	0.74	0.88	0.123	2.33×10^{-10}
CsGM4	0.75	49.4	1.20	0.74	0.92	0.149	2.64×10^{-10}
CsM	1.00	52.7	1.20	0.73	1.00	0.250	6.26×10^{-10}

(b) Dispersion by turbine mixer

MC	Volume fraction of MHC [-]	d_{MC} [μm]	γ [-]	ε_C [-]	ε'_C [-]	ε_S [-]	D_e [cm^2/s]
CsGM2	0.25	47.4	1.24	0.69	0.75	0.039	4.94×10^{-11}
CsGM3	0.60	46.6	1.18	0.77	0.89	0.106	6.82×10^{-11}
CsGM4	0.75	45.6	1.23	0.70	0.91	0.162	8.26×10^{-11}
CsM	1.00	49.1	1.23	0.69	1.00	0.193	1.15×10^{-10}

る。 D_e の計算値を Table 6-5 に示す。同表より、 D_e は MHC の体積分率が大きいほど大きく、超音波品の有効拡散係数 D_e はミキサー品の D_e より大きいことがわかる。

Fig.6-18 はミキサー品及び超音波品について BJH 法により求めた溶出処理後の MC の細孔容積 (細孔直径 100nm 以下) と MHC の体積分率との関係を示したものである。BJH 法により求まる細孔容積が MC の殻部の細孔容積のみを表していると見なして計算した殻の空隙率 ε_s を Table 6-5 中に示している。Fig.6-18 より、殻部の細孔容積は MHC の体積分率が増大するにつれて大きくなる傾向を示しており、これは、有効拡散係数が MHC の体積分率が大きいほど大きな値を示したことに対応している。しかし、溶出

挙動に及ぼす懸濁液の分散方法の影響をこの細孔容積により説明することはできない。また、図示はしていないが、水銀圧入法による MC の細孔容積及び細孔径分布の測定においても両分散方法の間に有意な差は認められなかった。このことは、BJH 法及び水銀圧入法は溶出挙動を支配していると考えられる殻表面の細孔構造を評価するには不十分であることを意味している。

しかし、Fig.6-18 中に示したように、超音波品の見かけ密度はミキサー品に比較して小さくなる傾向にある。このことは、MC の見かけ密度は懸濁液の凝集・分散性と関連しており、超音波の照射が MHC から解離した Mg^{2+} によって不安定になったコロイダルシリカ粒子の凝結ないし凝集を促進し⁴⁰⁾、BJH 法や水銀圧入法では検出されていないが、超音波品の殻表面の細孔構造をミキサー品よりポーラスな構造にしていることが考えられる。

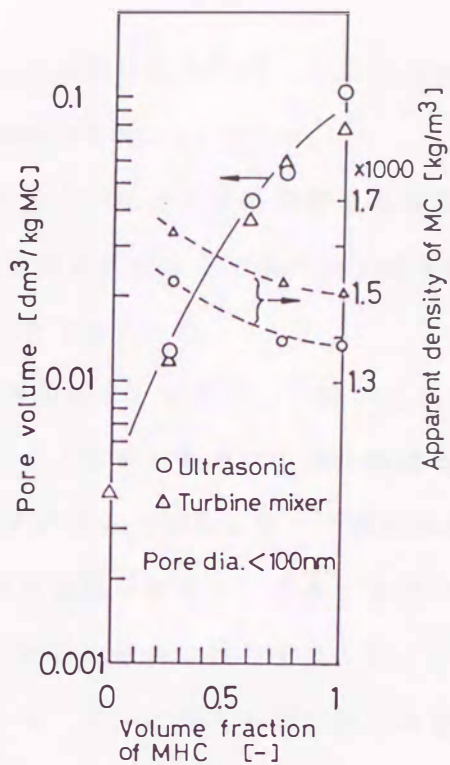


Fig.6-18 Influence of volume fraction of MHC in core material on pore volume of MC measured by BJH-method

6.5 結 言

微粒子懸濁液の噴霧乾燥において見られる滴内粒子の偏析現象を利用した新しい無機質殻マイクロカプセルの製造法について検討し、以下の結論を得た。

1. 大粒子と小粒子の粒径比を変えて調製した種々の大小二成分粒子系懸濁液の噴霧乾燥粒子は、粒径比がおよそ0.2以下でかつ小粒子の体積分率が0.67以上であれば大粒子集合体を芯としてその周囲を小粒子で被覆した粒子となることがわかった。

2. 大粒子として数 μm の塩基性炭酸マグネシウム（有効成分）を用い、小粒子として無機質の超微粒子であるコロイダルシリカ（シリカのコロイド溶液）を用いて得た噴霧乾燥粒子は、殻物質の体積分率が0.7以上において完全なマイクロカプセルとなり、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た。溶出速度は殻構造に關与するコロイダルシリカの組成、芯物質の組成、懸濁液の分散方法及び殻の厚さに關与するコロイダルシリカの体積分率によって変化することを認めた。したがって、これらの操作因子を変えることによりマイクロカプセルの溶出速度を制御することが可能である。

3. 溶出機構としては、溶出液中においてマイクロカプセルの殻から可溶性の物質が溶出することにより10~100nmの細孔が生じ、この細孔を通して芯物質中の有効成分が溶出することが示唆された。溶出特性は殻に大きな抵抗があるとする拡散モデルによって表すことができ、有効拡散係数は殻の細孔容積が大きいもの程大きくなっていることがわかった。

Fig.A6-1に概念図を示すように，十分に混合された媒体中に置いた，有効成分を内包するMCからの溶出を考える．溶出過程で殻中に有効成分が蓄積せず，また擬定常状態が成立する場合にはFickの第2法則から次式が得られる．

$$\frac{d}{dr} \left[r^2 \frac{dC_2}{dr} \right] = 0, \quad a \leq r \leq b_0$$

(A6-1)

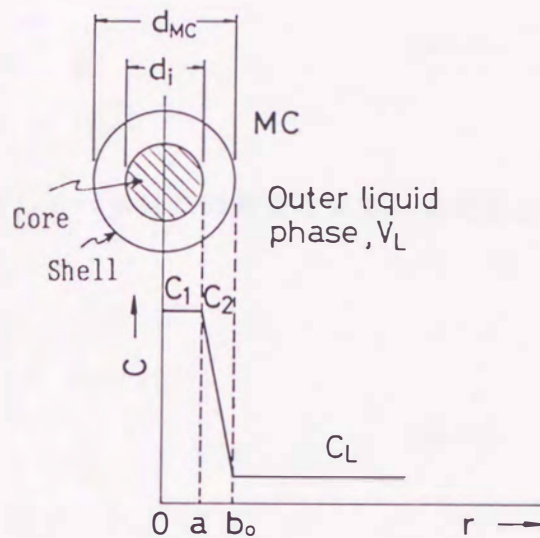


Fig.A6-1 Schematic diagram of concentration distribution in MC and outer liquid phase

ここで r はMCの中心からの距離， C_2 は殻内の有効成分濃度である．また， $a=d_i/2$ ， $b_0=d_{MC}/2$ である．初期条件及び境界条件はそれぞれ次の通りである．

$$\left. \begin{aligned} t=0 \text{ で } C_1 &= C_0, C_L = 0 \\ t \rightarrow \infty \text{ で } C_1 &= C_{L\infty}, C_L = C_{L\infty} \\ r=a \text{ で } C_2 &= C_1, \\ r=b_0 \text{ で } C_2 &= C_L \end{aligned} \right\}$$

(A6-2)

境界条件を用いてEq.(A6-1)を積分すると， C_2 は次式で与えられる．

$$C_2 = \frac{ab_0(C_1 - C_L)}{r(b_0 - a)} + \frac{b_0C_L - aC_1}{b_0 - a}$$

(A6-3)

Fickの第1法則から，外水相に対して次式が成立する．

$$V_L \frac{dC_L}{dt} = -4\pi b_o^2 N_{MC} D_e \left. \frac{dC_2}{dr} \right|_{r=b_o} \quad (A6-4)$$

ここで V_L は外水相の体積， N_{MC} は外水相に懸濁しているMCの総数である．有効成分の物質収支から次式が成立する．

$$\frac{4}{3} \pi a^3 \varepsilon'_c N_{MC} \frac{dC_1}{dt} + V_L \frac{dC_L}{dt} = 0 \quad (A6-5)$$

ここで ε'_c は，有効成分が全て溶解したときの芯部の空隙率である．なお，殻部に存在する有効成分の量は無視した． $(4/3)\pi a^3 N_{MC}/V_L = \beta_{MC}$ とおくと，Eq.(A6-5)は $d(C_L + \beta_{MC} \varepsilon'_c C_1)/dt = 0$ となり，初期条件から次の関係が得られる．

$$\left. \begin{aligned} C_1 &= C_0 - C_L / \beta_{MC} \varepsilon'_c \\ C_{L\infty} &= \beta_{MC} \varepsilon'_c C_0 / (1 + \beta_{MC} \varepsilon'_c) \end{aligned} \right\} \quad (A6-6)$$

Eq.(A6-4)を初期条件のもとで積分し，Eq.(A6-7)の関係を用いると次式が得られる．

$$\begin{aligned} \ln \left[\frac{C_0 - \{(1 + \beta_{MC} \varepsilon'_c) / \beta_{MC} \varepsilon'_c\} C_L}{C_0} \right] \\ = - \frac{3b_o D_e (1 + \beta_{MC}) t}{(b_o - a) a^2} \end{aligned} \quad (A6-7)$$

左辺は，Eq.(A6-6)から，

$$\text{左辺} = \ln \left[1 - \frac{(1 + \beta_{MC} \varepsilon'_c) C_L}{(1 + \beta_{MC} \varepsilon'_c) C_{L\infty}} \right]$$

$$= \ln (1 - C_L / C_{L\infty}) \quad (\text{A6-8})$$

となり、同様に右辺は、 $\beta_{MC} \ll 1$ （本報の場合、 3×10^{-4} 以下）であることから

$$\text{右辺} = - \frac{12 \gamma^3 D_e (1 + \beta_{MC} \varepsilon'_c) t}{(\gamma - 1) d_{MC}^2 \varepsilon'_c}$$

$$\simeq - \frac{12 \gamma^3 D_e t}{(\gamma - 1) d_{MC}^2 \varepsilon'_c} \quad (\text{A6-9})$$

Eq.(A6-8)とEq.(A6-9)より結局、Eq.(A6-7)は次式となる。

$$1 - \frac{C_L}{C_{L\infty}} = \exp \left[- \frac{12 \gamma^3 D_e t}{(\gamma - 1) d_{MC}^2 \varepsilon'_c} \right] \quad (\text{A6-10})$$

第7章 総括

微粒子懸濁液を噴霧乾燥することによる機能性粒子の調製に関する本研究は主として次の5点、すなわち

- (1) 非ニュートン流動を示す微粒子懸濁液の二流体ノズルによる噴霧特性を明らかにすること (第2章)
- (2) 懸濁液の組成と噴霧乾燥粒子の強度について、個々の粒子強度を測定すると同時にその強度を推定するための計算法を与えること (第3章)
- (3) 噴霧乾燥粒子の平均強度を粉体層の圧縮特性によって求めるための理論的根拠を明らかにすること (第4章)
- (4) 微粒子懸濁液から得た噴霧乾燥粒子の実際的应用 (第5章)
- (5) 大小二成分粒子懸濁液の噴霧液滴内での偏析現象を利用した、徐放性の無機質殻マイクロカプセルの調製条件を明らかにすること (第6章)

を目的として行われた。各章別に得られた結論を総括すると以下の通りである。

第1章では、非ニュートン流動を示す懸濁液の噴霧化に関して、これまでその平均径及び分布を予測することができないこと、また、噴霧乾燥粒子の強度に関する研究がほとんど行われておらず、強度に及ぼす操作条件の影響及び強度の測定方法についての検討がなされていないことを指摘し、その重要性を指摘した。さらに、噴霧乾燥法が無機質殻マイクロカプセルを製造するための手段として適用できる可能性を有していることを指摘した。

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。

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。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^{74,76)}。

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。

噴霧乾燥によって造粒された粒子の引張強度が、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ことから、噴霧乾燥粒子の強度を予測し、使用目的に合致する強度を持った粒子を製造するための指針を得るために、噴霧乾燥粒子の引張強度について理論解析を行った。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を見積もり、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、粉体層の引張強度を求める理論式であるRumpf式に基づく噴霧乾燥粒子の引張強度に関する理論式を得た。乾燥及び吸湿した噴霧乾燥粒子の引張強度は試作した微小粒子圧壊試験機及び粉体層の圧縮試験によって測定した。理論強度は接触点に残留したバインダー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。

なお、粉体層の圧縮過程に粉体層の圧縮式である川北式を適用して得られる圧縮特性値が粉体層を構成している個々の粒子の強度に関連した値を示す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。その結果、圧縮特性値は微小粒子圧壊試験機によって測定した引張強度とよい相関関係にあり、粉体層の圧縮試験により粉体層を構成する個々の粒子の引張強度を評価し得ることがわかった^{76,77)}。

第4章では、噴霧乾燥粒子のような微小粒子の引張強度の評価を簡便に行う一つの方法として粉体層の圧縮試験に着目し、圧縮過程を理論的、実験的に検討した。

粒子の変形を伴う粉体層の圧縮過程に、粉体層の引張強度を求める理論式である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された条件下で適用される圧縮式を導いた。この新たに導いた圧縮式には単一粒子の引張強度が含まれており、粉体層の圧縮試験結果を本圧縮式にしたがって整理することにより粉体層を構成する個々の粒子の平均引張強度が推算できる。圧縮試験から得られた粒子の平均引張強度は微小粒子圧壊試験機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。このことにより、粉体の圧縮試験が噴霧乾燥粒子のような微小粒子の引張強度を簡便に評価する方法として適用できることが明らかになった。

本研究で新たに導いた粉体層の圧縮式にいくつかの近似ないしは置換えを行うことで、粉体層の圧縮式である川北式に変形することができた。これにより川北式中の圧縮特性値が粉体層を構成する個々の粒子の引張強度と関連する定数であることがわかった。本研究で得た圧縮式中の引張強度と川北式中の圧縮特性値との比較から、粉体層の空隙率及び粒子が破壊するときのひずみの程度に応じて、圧縮特性値は引張強度からずれを生じることが明らかとなった⁷⁸⁾。

第5章では、 $10\mu\text{m}$ 以下の廃棄粘土状微粒子から噴霧乾燥法により製造した噴霧乾燥粒子をDL粉剤用担体として利用することを試みた。

噴霧乾燥粒子はその多孔性を利用して、これへ液状の農薬原体を含浸させることで流動性の良い低飛散性のDL粉剤とすることができた。噴霧乾燥粒子に対し液状農薬原体としてアマニ油を添加すると、同量のアマニ油を添加した市販のDL粉剤用担体より凝集しにくいこと、さらに凝集粒子を分散させるためのホワイトカーボン（微粉シリカ）の添加量も少量でよいことがわかった。

凝集した担体を分散させるために必要なホワイトカーボンの添加率は、添加されたアマニ油の量の増大とともに増大した。ホワイトカーボンはアマニ油を介して担体へ強固に付着しているものとそうでないものがあり、一定の流動性を与えるのに必要なホワイトカ

ーボンの最小添加率において全量の約20%が飛散，浮遊することがわかった。

噴霧乾燥粒子へ液状の農薬原体を含浸させて製剤化したD L粉剤は市販品と同等以上の殺虫効果を示した^{62,63)}。

第6章では，噴霧乾燥法により液滴の乾燥収縮に伴う粒子の偏析現象を利用した無機質殻マイクロカプセルの製造について検討した。

大粒子と小粒子の粒径比を変えて調製した種々の大小二成分系懸濁液の噴霧乾燥粒子は，粒径比がおおよそ0.2以下でかつ小粒子の体積分率が0.67以上あれば大粒子集合体を芯としてその周囲を小粒子で被覆された粒子となることがわかった。

大粒子として数 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の超微粒子であるコロイダルシリカ（シリカのコロイド溶液）を用いて得た噴霧乾燥粒子は，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ることがわかった。溶出速度は殻物質であるコロイダルシリカの組成，殻物質の体積分率，芯物質の組成及び懸濁液の分散方法によって変化し，殻物質の体積分率を0.67以上とするとコロイダルシリカの組成によって溶出速度を制御できることがわかった。

溶出機構としては，溶出液中においてマイクロカプセルの殻から可溶性の物質が溶出することで10~100nmの細孔を生成し，この細孔を通して芯物質中の有効成分が溶出することが示唆された。溶出特性は殻に大きな抵抗があるとする拡散モデルによって表すことができ，有効拡散係数は殻の細孔容積が大きいものほど大きくなっていることがわかった^{79,80)}。

噴霧乾燥操作は微粒子懸濁液からその微粒子とは異なる性質を持つ粒子を製造するのに有効な技術であり，本操作によって粒子の様々な性質，たとえば，粒子の溶解性，安定性，流動性，圧縮成形性，飛散性などを改善することや，マイクロカプセル化した場合には有効成分の保持・徐放性などの新しい機能を付与することが期待される。上述した本研究における成果が機能性粒子の製造技術に多少なりとも寄与するところのあることを切望する次第である。

謝 辞

本論文をまとめるに当たり、終始変わらぬ御指導、御助言を賜りました九州大学工学部宗像 健教授に厚く感謝の意を表します。

また、本論文の作成にあたって数多くの有益な御教示、御助言を賜りました九州大学工学部村上泰弘教授、加藤昭夫教授、西谷弘信教授に心から御礼申し上げます。

さらに、本研究を遂行するに当たり、種々の有益な御助言を頂いた九州工業技術研究所材料化学部広末英晴部長、ファイン素材部粉体プロセス研究室安部英一主任研究官に心から御礼申し上げます。

使 用 記 号

ΔA	: ΔS の平面 $\overline{gg'}$ 上への投影面積	$[m^2]$
A_A	: 空気孔面積	$[m^2]$
A_B	: 接触点のまわりで固結したバインダーによる表面積の増加	$[m^2]$
A_L	: アマニ油の添加率	$[kg\text{-linseed oil/kg-carrier}]$
A_t	: 伝熱面積	$[m^2]$
a	: $= d_i/2$	$[m]$
B_P	: 接触点に残留したバインダー量	$[kg/m^3]$
b_o	: $= d_{mc}/2$	$[m]$
$1/b$	: 係数	$[Pa]$
C	: 比例定数	$[m/N]$
C_o	: マイクロカプセル内部の有効成分の初濃度	$[mol/dm^3]$
C_1	: マイクロカプセル内部の有効成分濃度	$[mol/dm^3]$
C_2	: マイクロカプセル殻部の有効成分濃度	$[mol/dm^3]$
C_{ad}	: 構成粒子に吸着したバインダー量	$[kg\text{-binder/kg-solid}]$
C_B	: バインダーの添加量	$[kg\text{-binder/kg-solid}]$
C_L	: 外水相の有効成分濃度	$[mol/dm^3]$
C_{MHC}	: 溶出液中における塩基性炭酸マグネシウムの濃度	$[mol/dm^3]$
C_s	: 懸濁液の比熱	$[J/(mol \cdot K)]$
C_w	: 固体の質量濃度	$[-]$
D	: 微粒化における代表長さ	$[m]$
D_e	: 有効拡散係数	$[m^2/s]$
D_N	: ノズル直径	$[m]$
d	: 構成粒子の直径	$[m]$
Δd	: 変位	$[m]$
Δd_c	: 圧壊時の変位	$[m]$
d_{ap}	: 気体透過法による比表面積径	$[m]$

d_i	: 芯部の直径	[m]
d_{BET}	: BETによる比表面積径	[m]
d_c	: 大粒子の直径	[m]
d_{cm}	: 噴霧乾燥粒子の個数基準のメディアン径	[m]
d_f	: 小粒子の直径	[m]
d_{MC}	: マイクロカプセルの直径	[m]
d_o	: 粉体層を構成する粒子の直径	[m]
d_s	: モデル担体の平均粒径	[m]
d_{SP}	: 噴霧乾燥粒子の直径	[m]
d_{SPm}	: 噴霧乾燥粒子の体積基準のメディアン径	[m]
d_w	: ホワイトカーボンの平均粒径	[m]
ΔF	: ΔS 上に働く力の総和	[N]
F_s	: マイクロカプセル中の殻物質の体積分率	[-]
f_{500}	: 殻物質中のSi500の体積分率	[-]
G	: 噴霧乾燥粒子単位体積あたりの総接触点数	[1/m ³]
G_w	: 噴霧乾燥粒子単位質量あたりの総接触点数	[1/kg]
g	: 重力の加速度	[m/s ²]
H	: 粒子に作用する力	[N]
H_c	: 圧壊力	[N]
K	: 係数	[-]
k	: 構成粒子の平均配位数	[-]
k_B	: 係数	[-]
L	: スライドガラスの幅	[m]
M_A	: 空気の質量流量	[kg/s]
M_L	: 空気の質量流量	[kg/s]
m	: 指数	[-]
N	: 単位質量あたりの粒子数	[1/kg]

N_{MC}	: 外水相に含まれるマイクロカプセルの総数	$[-]$
N_T	: 粒子数	$[-]$
n_c	: ホワイトカーボン層の層数	$[-]$
n_v	: 単位体積あたりの粒子数	$[1/m^3]$
n_x	: 滴径 x の個数	$[-]$
P	: 構成粒子の接触点における付着力または固結力	$[N]$
Δp	: 差圧	$[Pa]$
p_w	: 蒸気圧	$[Pa]$
p_{w0}	: 飽和蒸気圧	$[Pa]$
p_c	: 毛管負圧	$[Pa]$
p_K	: 圧縮圧力	$[Pa]$
p_m	: 降伏圧力	$[Pa]$
Q_A	: 空気の体積流量	$[m^3/s]$
Q_L	: 液体の体積流量	$[m^3/s]$
q, q_0	: $(r, z), (0, z)$ における液滴流量	$[kg/(cm^2 \cdot s)]$
R	: ガス定数	$[J/(mol \cdot K)]$
r	: 半径方向の座標	$[m]$
r_B	: 固体橋の最狭部半径	$[m]$
$r_{1/2}$	: $u=u_0/2$ となる半径	$[m]$
r_p	: 細孔半径	$[m]$
ΔS	: 球面上の微小面積	$[m^2]$
S_B	: 接触点のまわりで固結したバインダーによる表面積の減少	$[m^2]$
S_w	: 質量基準の比表面積	$[m^2/kg]$
s	: 飽和度	$[-]$
Δs	: 殻の厚さ	$[m]$
T	: 温度	$[K]$
T_1	: 乾燥塔内の空気温度	$[K]$

T_o	:懸濁液の入口温度	[K]
T_s	:モデル担体粒子間距離の1/2	[m]
T_w	:ホワイトカーボン粒子間距離の1/2	[m]
T'_w	:最小添加率におけるホワイトカーボン層の全厚さ	[m]
t	:時間	[s]
t_{50}	:全溶出量の50%が溶出する時間	[min]
t_{63}	:全溶出量の63%が溶出する時間	[min]
U	:総括伝熱係数	[J/(m ² ·K·h)]
u, u_o	:(r, z), ($0, z$)における z 方向の気流速度	[m/s]
V	:圧縮過程における粉体層の体積	[m ³]
V_{ao}	:粉体層の初期体積	[m ³]
V_{cm}	:マイクロカプセル単位質量当たりの芯部の見かけの体積	[m ³ /kg]
V_c	:マイクロカプセル1個中の芯部の実体積または マイクロカプセル単位質量当たりの芯部の実体積	[m ³ or m ³ /kg]
V_{GC}	:マイクロカプセル単位質量当たりの炭化けい素の実体積	[m ³ /kg]
V_L	:外水相の体積	[m ³]
V_{MC}	:単位質量当たりのマイクロカプセルの見かけの体積	[m ³ /kg]
V_S	:マイクロカプセル単位質量当たりの殻部の実体積	[m ³ /kg]
V_P	:固体の体積	[m ³]
V_{SM}	:マイクロカプセル単位質量当たりの殻部の見かけの体積	[m ³ /kg]
V_T	:マイクロカプセル一個の体積	[m ³]
V_∞	:粉体の真の体積	[m ³]
v	:接触点で固体橋を形成しているバインダー量	[m ³]
v_c	:細孔容積	[m ³ /kg]
v_{rel}	:ノズルの出口における気・液の相対速度	[m/s]
W_1	:単位質量のSiCを1層だけ覆うのに必要なホワイトカーボン量	[kg-white carbon/kg-carrier]

W_B	: 単位質量のバインダーへの水蒸気吸着量	[kg-H ₂ O/kg-binder]
W_d	: ホワイトカーボンの添加率	[kg-white carbon/kg-carrier]
W_{dc}	: 浮遊性を示しはじめる限界のホワイトカーボンの添加率	[kg-white carbon/kg-carrier]
W_{dm}	: かさ密度が最大かつ一定となるホワイトカーボンの最小添加率	[kg-white carbon/kg-carrier]
$W_{d,ab}$	: アマニ油を粒子間に取り込むのに必要なホワイトカーボンの 最小の添加率	[kg-white carbon/kg-carrier]
W_s	: 単位質量の構成粒子への水蒸気吸着量	[kg-H ₂ O/kg-solid]
W_t	: 単位質量の噴霧乾燥粒子への水蒸気吸着量	[kg-H ₂ O/kg-solid]
W_c	: 限界含水率	[kg-H ₂ O/kg-solid]
X_d	: $2T_w/d_w$	[-]
x	: 液滴の直径	[m]
x_{cm}	: 液滴の個数基準のメディアン径	[m]
x_m	: 液滴の体積基準のメディアン径	[m]
x_{vs}	: 液滴の体面積平均径	[m]
y	: ひずみ	[-]
y_c	: 粒子が破壊されたときのひずみ	[-]
z	: 座標	[m]
α_B	: バインダーの有効内部残留率	[-]
α_R	: 係数	[-]
β	: 収縮係数	[-]
β_{mc}	: 単位体積の外水相に含まれるマイクロカプセルの体積	[-]
γ	: $= d_{mc}/d_i$	[-]

ε_i	: 噴霧乾燥粒子の構成粒子間の空隙率	[-]
ε_b	: 粉体層の空隙率	[-]
ε_{bc}	: 粒子が破壊された時点での粉体層の空隙率	[-]
ε_{bo}	: 粉体層の圧縮初期の空隙率	[-]
ε_c	: マイクロカプセル中の芯部の空隙率	[-]
ε'_c	: 有効成分が全て溶出したときのマイクロカプセル中の芯部の空隙率	[-]
ε_s	: マイクロカプセル中の殻の空隙率	[-]
ε_{sp}	: 噴霧乾燥粒子の内部空隙率	[-]
ε_w	: ホワイトカーボン層の空隙率	[-]
η	: 捕集効率	[-]
θ	: 接触角	[rad]
θ_s	: 滑り角	[rad]
λ	: 慣性パラメータ	[-]
μ_A	: 空気の粘度	[Pa·s]
μ_L	: 液体の粘度	[Pa·s]
μ_{La}	: 液体の見かけ粘度	[Pa·s]
ρ_A	: 空気の密度	[kg/m ³]
ρ_L	: 液体の密度	[kg/m ³]
ρ_E	: バインダーの密度	[kg/m ³]
ρ_b	: 粉体層の見かけ密度	[kg/m ³]
ρ_c	: 連続相の密度	[kg/m ³]
ρ_{mc}	: マイクロカプセルの見かけ密度	[kg/m ³]
ρ_s	: モデル担体の密度	[kg/m ³]
ρ_w	: ホワイトカーボンの密度	[kg/m ³]
ρ_p	: 粒子の密度	[kg/m ³]
σ_L	: 表面張力	[N/m]
σ_g	: 幾何標準偏差	[-]

σ_t	: 粉体層または噴霧乾燥粒子の引張強度	[Pa]
σ_z	: バインダーの引張強度	[Pa]
ϕ	: 固体の体積分率	[-]
ψ	: 角度	[rad]

参 考 文 献

- 1) 足立, 斉藤 : 粉体工学会誌, 18, 110(1981)
- 2) 足立 : 日本農薬学会誌, 7, 211(1982)
- 3) Abe, E. and H. Hirose : J. Chem. Eng., Japan, 15, 490(1982)
- 4) 新井, 羽丹, 高橋, 瀬川, 佐野 : 粉体工学会誌, 20, 265(1983)
- 5) 荒川, 西部 : 材料, 22, 658(1973)
- 6) Ali, A.M., H.H.S. Yuan and G.B. Tatterson: Liquid-Liquid Dispersion Mechanisms in Agitated Vessels, 1979 Engineering Foundation Conferences, Aug. 12 -17 New Hampshire(U.S.A.)
- 7) 井伊谷編 : "粉体工学ハンドブック", p.46, 朝倉書店(1965)
- 8) 井本 : "概説レオロジー (上)", p.27, 東京化学同人(1967)
- 9) 医薬ジャーナル社編 : "最近の製剤技術とその応用Ⅱ", p.139, 医薬ジャーナル社(1985)
- 10) 上島 : 農薬科学, 2, 151(1975)
- 11) 植松 : 粉体工学会誌, 28, 251(1991)
- 12) 梅屋, 磯田 : 粉体および粉末冶金, 16, 329(1970)
- 13) Ouchiya, N. and T. Tanaka : Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev., 19, 555(1980)
- 14) 大平, 伊関 : 材料, 27, 653(1978)
- 15) 岡田 : 粉体と工業, 11, No.1, 25(1979)
- 16) 岡田 : 粉体と工業, 11, No.2, 35(1979)
- 17) 尾見 : 製薬工場, 4, 603(1984)
- 18) 化学工学協会編 : "化学工学便覧第5版", p.128, 丸善(1988)
- 19) 化学工学協会編 : "化学工学便覧第5版", p.659, p.663, 丸善(1988)
- 20) 狩野 : "粉体粒子の挙動", p.381, 産業技術センター(1977)
- 21) 川北, 服部, 岸上 : 粉体工学会誌, 11, 453(1974)
- 22) 川口, 村上:九州大学工学集報, 46, 183(1973)
- 23) 河嶋, 村田 : 窯業協会誌, 61, 605(1953)

- 24) Kawashima, Y., K. Matsuda and H. Takenaka : J. Pharm. Pharmac. 24, 505 (1972)
- 25) Kim, K. Y., W. R. Marshall : AIChE Journal, 17, 575 (1971)
- 26) 九州三共株式会社 : 社内技術資料 No. 448
- 27) 久保, 水渡, 中川, 早川編 : "粉体", p. 212-216, 丸善 (1962)
- 28) 工藤, 倉前, 田中, : 化学工学論文集, 2, 625 (1976)
- 29) 近藤, 小石 : "マイクロカプセル", p. 71, 三共出版 (1978)
- 30) "最新粉粒体プロセス技術集成 基礎技術編", p. 349, 産業技術センター (1974)
- 31) 佐賀井, 杉山 : 化学工学, 29, 14 (1965)
- 32) 佐賀井, 小野瀬, 鬼頭, 杉山 : 化学工学, 33, 539 (1969)
- 33) 篠原, 田中 : 化学工学, 32, 88 (1968)
- 34) Schlichting, H. : "Boundary Layer Theory 4th ed", p. 607, McGraw-Hill Book Co. Inc. (1960)
- 35) Schmidt, P. and P. Walzel : Chem. Ing. Tech., 52, 304 (1980)
- 36) Takenaka, H., Y. Kawashima, S. Y. Lin and Y. Ando : J. Pharm. Sci., 71, 914 (1982)
- 37) Tanaka, T. : Ing. Eng. Chem., Prod. Res. Dev., 17, 241 (1978)
- 38) 田中 : "粉体プロセス入門", p. 62, 工学図書 (1981)
- 39) 棚沢 : 日本機械学会誌, 66, 542 (1963)
- 40) 玉虫文一監訳 : "コロイド化学", p. 251, 培風館 (1967)
- 41) Taylor, G. I. : Proc. Roy. Soc., A146, 501 (1934)
- 42) Charlesworth, D. H. and W. R. Marshall : AIChE Journal, 6, 9 (1960)
- 43) 辻, 大坪, 津田 : 粉体と工業, 23, NO. 4, 39 (1991)
- 44) 椿 : 粉体工学会誌, 21, 30 (1984)
- 45) 恒松, 陣内, 立山, 木村 : 日本鉱業会誌, 98, 953 (1982)
- 46) 桐栄編 : "乾燥装置", p. 87, 日刊工業新聞社 (1967)
- 47) 徳光 : 材料, 13, 752 (1964)
- 48) 中原 : 表面, 25, 578 (1987)
- 49) 永井, 平井, 稲村 : 燃料協会誌, 70, 1060 (1991)

- 50) 長尾 : 日本機械学会論文集, 33, 229(1967)
- 51) 日本化学会編 : "化学便覧 応用化学編 I", p.258, 丸善(1986)
- 52) 日本合成化学工業(株) : "総合カタログ ゴーセノール"(1983)
- 53) 日本公定書協会監修 : "第11改正日本薬局方解説書", p.B-424, 広川書店(1986)
- 54) 抜山, 棚沢 : 機械学会論文集, 4, No.15, 134(1938)
- 55) 抜山, 棚沢 : 機械学会論文集, 5, No.18, 63(1939)
- 56) 抜山, 棚沢 : 機械学会論文集, 5, No.18, 68(1939)
- 57) Newitt, M. and J.M.Conway-Jones : Trans.Inst.Chem.Eng., 36, 422(1958)
- 58) 野呂 : "水溶性高分子", p.88, 化学工業社(1973)
- 59) Walzel, P.: Chem. Ing. Tech., 62, 983(1990)
- 60) 平松, 岡, 木山 : 日本鉱業会誌, 81, 1024(1965)
- 61) 広末, 山田, 安部, 松雪 : 化学工学論文集, 10, 524(1984)
- 62) 広末, 山田, 安部 : 粉体工学会誌, 22, 151(1985)
- 63) 広末, 安部, 山田 : 粉体工学会誌, 23, 655(1986)
- 64) Van der Zwan J. and C.A.M.Siskens : Powder Technology, 33, 43(1982)
- 65) 深見, 上杉, 石塚, 富沢 : "農薬実験法 I", p.82-83, ソフトサイエンス社(1981)
- 66) Furnas, C.C. : U.S.Bur.Mines Prpt. of Invest., No.2894(1928)
- 67) Masters : "Spray Drying Handbook", p.1, p.230, Gorge Godwin(1979)
- 68) 松本 : 粉体と工業, 23, No.2, 61(1991)
- 69) 御手洗 : 未公表
- 70) Mukaida, K. : Powder Technology, 29, No.1, 99(1981)
- 71) 村上 : ケミカルエンジニアリング, No.10, 61(1980)
- 72) 持田, 荃田 : 化学装置, 13, No.9, 32(1971)
- 73) 山田, 広末 : 粉体工学会誌, 18, 760(1981)
- 74) 山田, 広末 : 粉体工学会誌, 20, 211(1983)
- 75) 山田 : 粉体工学会誌, 20, 218(1983)
- 76) 山田, 安部, 広末 : 粉体工学会誌, 21, 482(1984)

- 77) 山田,安部,広末 : 粉体工学会誌,24,582(1987)
- 78) 山田,安部,広末 : 粉体工学会誌,27,792(1990)
- 79) 山田,安部,広末 : 化学工学論文集,18,781(1992)
- 80) 山田,安部,広末 : 化学工学論文集 受理済み
- 81) Rumpf,H. : Chem.Ing.Tech.,42,538(1970)
- 82) 若林,山口,松本,三田 : 化学工学論文集,3,189(1977)

