噴霧乾燥製品特性値におよぼすバインダー(PVA)の性質と挙動の関係

Influence of Binder(PVA) on Physical Properties of Spray-dried Particles

広末 英 晴*, 山 田 則 行*, 安 部 英 一*
Hideharu HIROSUE†, Noriyuki YAMADA†, Eiichi ABE†

Key Words : Polyvinyl Alcohol, Adsorption, Flow Curve, Spray-dried Particles, Strength

はじめに

噴霧乾燥法による顆粒化技術はセラミックス分野をはじめ、製剤、化学工業等の各分野において広く用いられている。そのさい、噴霧乾燥粒子の強度あるいは流動性、可塑性を増すために添加されるバインダーの種類も多岐にわたっている¹⁻³⁾。

水溶性高分子を含む微粒子懸濁液を噴霧乾燥法によって顆粒化する場合、つぎのような各プロセスを調べることが目的とする噴霧乾燥粒子をえるために必要であると考えられる。

- (1) 微粒子懸濁液の調製・評価
- (2) 微粒子懸濁液の噴霧特性
- (3) 噴霧滴の乾燥特性
- (4) 噴霧乾燥粒子の諸性質の評価

以下に、分散媒として水、微粒子として粘土状粒子(ロウ石、タルク)、結合剤としてポリビニールアルコ

ール(PVA)を用いて上記の各プロセスのうち、(1)と(4)について調べた結果を中心に述べる。

1. 微粒子懸濁液の調製・評価

PVAは合成繊維ビニロンの原料として用いられる他、ここで述べるバインダー(結合剤)¹⁻³⁾、懸濁重合における高分子懸濁安定剤^{4,5)}、土壌改良剤^{6,7)}としても用いられている。これ以外にも幅広い用途が開発されており⁸⁾、PVAに関する基本的性質から応用にいたるまでかなり広範囲に研究されている。

さて、PVAは良く知られているように疎水性の炭化水素主鎖と親水性の水酸基とから構成されている。これを粘土状微粒子懸濁液へ添加すると他の微粒子系⁷⁻¹²⁾と同様に図1¹³⁾および2¹⁴⁾へ示すようにLangmuir型の吸着特性を示す。ここで、図1は平均粒径7.9 μ mのタルクと重合度500、ケン化度86.5~89.0のPVA(日本合成化学工業(株), GL-05S)を用いてえられた吸着等温線であり、PVA濃度が低い場合の結果で

昭和63年3月4日受付

*九州工業技術試験所(〒841 島栖市宿町)

TEL 0942-82-5161 内線 265

† Government Industrial Research Institute, Kyushu, Shuku-machi, Tosu 841

広末英晴

〈著 者 紹 介〉

昭和39年九大工教卒、昭和46年~58年佐賀大非常勤講師、昭和51年工学博士、昭和60年から資源開発部第二課(現プロセス工学課)課長。

専門：粉体工学、化学工学：装置内の現象解析、湿式微粒子処理、機能性粉粒体の製造プロセスについて研究中。

趣味：テニス、アルコール。

図1 タルクへのPVAの吸着等温線(希薄系)

図2 ロウ石へのPVAの吸着等温線(濃厚系)

ある¹³⁾。一方、図2は平均粒径3.6 μ mのロウ石と上記のPVAを用いた場合であり、PVA濃度が高い場合の結果である¹⁴⁾。飽和吸着量はタルクの場合が0.46%、ロウ石の場合が0.41%である。このような吸着特性を示すPVAを含む微粒子懸濁液の流動特性はPVAの添加率に応じて、図3に示すように擬塑性流動からダイラタント流動へ変化する¹⁴⁾。すなわちロウ石に対するPVAの添加率 A_r が0.1%においては0%と同様に擬塑性流動を示すが、そのみかけ粘度は0%のそれより大きい。さらに添加率をふやすと0.5%までは、微粒子懸濁液はみかけ粘度を低下させながら擬塑性流動から弱いダイラタント流動へ移行すること、さらに添加率を増しても流動形式は変化せずみかけ粘度のみが上昇することがわかる。このようにPVAの添加率に応じて流動特性が擬塑性流動からダイラタント流動へ変化したり、みかけ粘度が増減する理由は、喜田⁶⁾、井本⁷⁾、Iler¹¹⁾の吸着モデルにもとづいて以下のように説明される。すなわち、PVAの添加率が少ない

中はPVAの親水基が微粒子へ吸着して微粒子を疎水化し、凝集させる。さらにPVAの添加率が増加してPVAが微粒子を完全に覆ったのはPVA中の炭化水素主鎖がロウ石を覆っている炭化水素主鎖とvan der Waals力によって結合し、水酸基を外側へ向けて第二分子層を形成するように吸着し微粒子を親水化し、分散させるためである¹⁴⁾。

そして、後述の噴霧乾燥粒子の強度の推定とも関連するが飽和吸着量以上に添加されたPVAは、図1および2あるいはLangmuirの式からわかるように最早微粒子へは吸着せず親水性コロイドとして微粒子間に存在する。なお、呉ら¹⁶⁾の研究によれば重合度550のPVAの場合、約6.2wt%までは球形かつ密な糸まり状と考えられるPVA分子相互間の接触は少なくPVA分子は分散状態であること、しかしこの濃度を越えると分子間が密に接触し合うことによって粘度-濃度特性上に大きな変化が観察されることが指摘されている。

2. 微粒子懸濁液の噴霧および噴霧滴の乾燥

つぎに上記のような流動特性を示す微粒子懸濁液を噴霧する場合には、噴霧方式(二流体ノズル、加圧型ノズル、回転円板)を決め、かつ平均噴霧滴径および分布を予測することが重要である。これについての一般的な取り扱い、高島ら¹⁷⁾による液体の微粒化に関する特集あるいは解説を参照していただくとして、著者らは各種の流動特性を示す微粒子懸濁液を二流体ノズルによって噴霧した場合の平均液滴径および乾燥粒子径とも、ニュートン流体について得られたKim-Marshall式¹⁸⁾を用いて予測する方法、さらには分布は対数正規分布に従うので同式中のパラメータの一つである幾何標準偏差を求める方法を提案した¹⁹⁾。しかし、これらは本題とは直接関係しないのでここでは割愛する。ただし、微粒子懸濁液を噴霧する際に、懸濁液を構成する微粒子の大きさが噴霧滴径と比べてある程度まで大きくなると懸濁液滴と微粒子自身とに分離する現象が観察された¹⁵⁾。この現象の解析は実験的にも、また理論的にもあまりなされていないように思われるので、今後検討する必要がある。

また噴霧化された液滴の乾燥挙動を知るために、通常単一滴の乾燥速度の測定が行われる。最初溶解して乾燥するにつれて析出してくる液滴の乾燥についてはかなり調べられているが²⁰⁻²²⁾、最初から懸濁状態にある場合は三浦ら²¹⁾による測定結果があるのみで、水溶性高分子を含む懸濁液滴の乾燥速度を測定した例はほとんどみられない。これは微粒子懸濁液滴の乾燥

図3 流動曲線上へのPVAの添加率の影響

図4 湿り微粒子層の乾燥速度曲線

速度の測定の困難さに基因すると思われるが、より詳細な乾燥挙動を把握するためには今後検討すべき課題であると思われる。

以下では、このように測定および解析の困難な微粒子懸濁液単一滴の代わりに測定の容易な微粒子成型体の乾燥特性およびこれの乾燥時における結合剤の挙動を調べた結果を述べる。これは4.で取り扱う噴霧乾燥粒子の強度解析モデルを導出する際の重要な現象の一つである。

3. 結合剤を含む湿り微粒子層の乾燥特性

図4は前述のタルク成型体についてえられた乾燥特性を示す¹³⁾。同図より、恒率乾燥速度期間、減率乾燥速度第一段、第二段が現われ、限界含水率 w_c は0.21であることが分かる。したがって、PVAのような結合剤あるいは無機塩類が水へ溶解していれば、これらは恒率乾燥速度期間中に液状水として表面へ運ばれ、そこへ蓄積することになる^{2, 23-26)}。このとき、注意を要するのは、結合剤や他の添加剤が増えるにつれて、恒率乾燥速度期間が現われなくなることである。この場合においても前述の w_c までは液状水の移動があると仮定すれば、乾燥表面近傍における結合剤の蓄積量 M_d は近似的に次式によって求められる¹³⁾。

$$M_d = \{(w_i - w_c) / w_i\} M_a \quad (1)$$

ここで、 w_i ：初期含水率、 w_c ：限界含水率、 M_a ：乾燥前に微粒子層内の水溶液中に存在するPVA量。

表1 乾燥表面近傍へのPVAの蓄積量の実測値と計算値の比較

c_b [%]	試料の長さ [cm]	実測値 × 10 ⁶ [kg]	計算値 × 10 ⁶ [kg]
0.475	5.9	1.3	1.7
0.94	5.0	37.3	45.9
0.94	6.3	50.5	60.6
0.94	6.3	51.6	60.6

式(1)による計算値と実験値の比較を表1に示す。両者はおおよそ一致していることより、添加された結合剤は必ずしも全量が微粒子層内に留まらず、上式によって近似されるようにある部分は微粒子層表面へ移動することがわかる。

つぎに、微粒子間に結合剤を含む液状水がある微粒子成型体を乾燥したのち、成型体の固結強度が乾湿両状態においていかに推算されるかについて述べる。

4. 噴霧乾燥粒子の強度

4.1 固結モデル

直径 d_p の球形粒子が空隙率 ϵ で充填されている時の固結強度 σ_t は次式によって与えられる^{27, 29)}。

$$\sigma_t = \frac{1}{2} n_A \left(\frac{k}{2} \right) H = \frac{1}{2} \frac{(1-\epsilon)}{\pi d_p^2 / 4} \left(\frac{k}{2} \right) H = \frac{(1-\epsilon) H}{\epsilon d_p^2} \quad (2)$$

ここで、 n_A ：単位面積あたりの粒子総数、 k ：接触点数、 H ：各接点の付着力。

接点における付着力 H は結合剤の強度を σ_b とすれば

$$H = \pi r^2 \sigma_b \quad (3)$$

ここで、 r は d_p の直径をもつ充填粒子接点に形成された固体橋の最狭部半径であり、これと析出固体容積 v とは²⁸⁾

$$r / (d_p / 2) = 0.82 \{v / (d_p / 2)^3\}^{1/4} \quad (4)$$

となる。

4.2 乾燥状態の場合

噴霧乾燥粒子の強度の解析へ入るまえにえられた噴霧乾燥粒子の特徴をあげてみると、すでに一般的に知られているように粒子は球形で平均粒径は数十 μm 、平均空隙率は50%、平均細孔径は構成粒子の平均径の約1/10である¹⁹⁾。

結合剤としてPVAを含む噴霧乾燥粒子の圧壊(引張)強度を上式に基づいて解析した結果を以下に示す。

3.で述べたように乾燥初期の液状水移動期間においては、噴霧滴内の液は結合剤をともなって表面へ移動し、そこで蒸発する。そののち、各構成粒子(たとえばここではロウ石、タルク)間の接点に留まり、そこで蒸発して結合剤を析出すると考える。そして噴霧乾燥粒子の強度は、乾燥後における各構成粒子の接触点数と各接点の固体橋の強度との積に等しいと考える。若干の解析後、圧壊強度 σ_t として次式が誘導される。

$$\sigma_t = 0.86 \left(\frac{1-\epsilon}{\epsilon^{1/2}} \right) \left\{ \alpha \frac{\rho_p}{\rho_b} (C_b - C_{ad}) \right\}^{1/2} \sigma_b \quad (5)$$

ここで、 ϵ ：空隙率、 α ：未吸着の結合剤のうち、噴霧乾燥粒子内に留まる割合、 ρ_p ：構成粒子の密度、

ρ_b : 結合剤の密度, C_b : 結合剤の構成粒子への添加割合, C_{ad} : 構成粒子表面へ吸着された結合剤の割合, σ_b : 結合剤の強度である。

いま噴霧滴の含水率が限界含水率 w_c に達した時に構成粒子単位質量あたり内部に存在する結合剤の割合 α は次式で求められる。

$$\alpha(C_b - C_{ad}) = \frac{C_w}{1 - C_w}(C_b - C_{ad})w_c \tag{6}$$

ここで, C_w : 構成粒子の濃度である。
 w_c として粘土について成立する粒子間空隙のすべてを水が満たしている場合を最大値($w_c = 0.369$)とし, さらにその $1/2$, $1/4$ の値を用いた場合の式(5), (6)による計算値と実測値の比較を図5に示している。
 $w_c = 0.092$ を用いた場合に結合剤の濃度および種類の違いにかかわらず計算値は実測値をおおよそ説明していることが分かる。ただし $w_c = 0.092$ とすることの妥当性は, 2.の末尾で述べた実験によって今後検討する必要がある。また, 用いた噴霧乾燥粒子の強度は図6(a)に示すように粒子一個ずつを圧壊して求めた値である¹⁹⁾。これと図6(b)に示す方法によって求まる川北式(式(7)³⁰⁾)中の定数 $1/b$ とはおよそ式(8)の関係にあることを認めた³¹⁾。

$$P\left(\frac{V - V_\infty}{V_{a0} - V_\infty}\right) = \frac{1}{b}\left(\frac{V_{a0} - V}{V_{a0} - V_\infty}\right) \tag{7}$$

ここで P は圧縮圧力, V_∞ は粉体の真の体積, V_{a0} は粉体層のみかけの初期体積, V は圧縮時の体積, $1/b$ は単粒子の強度と関係がある^{30,31)}係数である。

図5 噴霧乾燥粒子の圧壊強度の実測値と計算値の比較(乾燥状態, 構成粒子: ロウ石)

図6 噴霧乾燥粒子の圧壊強度測定装置

$$\sigma_t \approx \frac{2}{3} \frac{1}{b} \tag{8}$$

4.3 吸湿状態の場合

PVAは自分のもつ水酸基によって水分を吸着し, 強度を低下させる⁸⁾。ここでは噴霧乾燥粒子の吸湿特性およびそれが強度へ与える影響について略記する。
噴霧乾燥粒子の水蒸気吸着量はPVAの添加量とともに増加する。この変化は, 一定である構成粒子表面への吸着量とPVAの添加量によって変化するPVAによる吸着量との和を考えることによっておおよそ説明される³¹⁾。

さらに吸湿にともなう噴霧乾燥粒子の強度低下を, 前出の式(5)中の σ_b へ各PVAの吸湿にともなう強度変化を代入することによって予測し, 主として式(8)の関係を用いて求めた実験値と比較してみると図7がえられた³¹⁾。これより, ある湿度条件下における噴霧

図7 噴霧乾燥粒子の圧壊強度の実測値と計算値の比較(吸湿状態, 構成粒子: ロウ石)

乾燥粒子の圧壊強度は式(5)中の σ_b として、その湿度条件下における結合剤の強度を用いればよいことがわかる。

まとめ

以上、バインダー(結合剤)として水溶性高分子の一種であるPVAを用いた微粒子懸濁液を噴霧乾燥した場合に、PVA自身をもつ性質および懸濁液調整時・乾燥時におけるPVAの挙動が噴霧乾燥粒子の特性、すなわち吸湿特性および乾湿両状態における強度特性へ与える影響について概説した。

結論をまとめると、まず微粒子懸濁液へ添加された

PVAは微粒子表面へ吸着し、残部は水中へ親水性コロイドとして存在し、懸濁液の粘度特性を変化させる。ついで懸濁液が乾燥される時、PVAのある部分は液状水とともなわれて乾燥表面近傍へ移動し、析出する。一方、微粒子間に残存するPVAは乾燥が進むにつれて微粒子間に析出し、噴霧乾燥粒子の強度を向上させる。しかしながら、噴霧乾燥粒子がある湿度場に置かれるとPVA自身の吸湿特性と構成微粒子の吸湿特性の和で与えられる吸湿特性を示し、この吸湿によって噴霧乾燥粒子の強度は低下することがある程度定量的に明らかになった。

引用文献

- 1) 東畑平一郎：粉体工学会誌，**16**，368 (1979)
- 2) Williams, J. C. and T. Allen: "Handbook of Powder Technology, Vol. 1 (Particle Size Enlargement, Chap. 2)", p. 23, Elsevier Sci. Pub. Co. (1980)
- 3) 加藤昭夫，山口 喬：“ニューセラミックス粉体ハンドブック(第18章 造粒)”，p. 325，サイエンスフォーラム (1983)
- 4) Konno, M., K. Arai and S. Saito: *J. Chem. Eng. Japan*, **15**，131 (1982)
- 5) 田中真人，細貝和彦，森島尚見：油化学，**36**，125 (1987)
- 6) 喜田大三：高分子，**13**，306 (1964)
- 7) 井本三郎：化学と工業，**16**，442 (1963)
- 8) 長野浩一，山根三郎，豊島賢太郎：“ポバール”，高分子刊行会(1981)
- 9) 中西浩一郎：色材，**36**，126 (1963)
- 10) Fleer, G. J. and J. Lyklema: *J. Colloid and Interface Sci.*, **46**，1 (1974)
- 11) Iler, R. K.: *J. Colloid and Interface Sci.*, **51**，388 (1975)
- 12) van den Boomgaard, Th., T. A. King, Th. F. Tadros, H. Tang and B. Vincent: *J. Colloid and Interface Sci.*, **66**，68 (1978)
- 13) Hirose, H.: *J. Chem. Eng. Japan*, **17**，331 (1984)
- 14) 広末英晴，山田則行，安部英一，松雪義信：化学工学論文集，**10**，524 (1984)
- 15) 山田則行，広末英晴，井原 潤，村山 隆：粉体工学会誌，**20**，211 (1983)
- 16) 呉 祐吉，松沢秀二，中村和男，斉藤磁雄，林 隆男，伊奈 勉：高分子化学： **24**，715 (1967)
- 17) 高島洋一：化学工学，**36**，2 (1972)；松本史郎，高島洋一：*ibid.*, **47**，540 (1983)
- 18) Kim, K. Y. and W. R. Marshall: *AIChE Journal*, **17**，575 (1971)
- 19) 山田則行，広末英晴：粉体工学会誌，**21**，482 (1984)
- 20) Charlesworth, D. H. and W. R. Marshall: *AIChE Journal*, **6**，9 (1960)
- 21) 三浦邦夫，大内 功，新谷浩介，大谷茂盛：化学工学，**35**，643 (1971)
- 22) Cheong, H. W., G. V. Jeffreys and C. J. Mumford: *AIChE Journal*, **32**，1334 (1986)
- 23) 桐栄良三：“最近の化学工学”，p. 203，丸善(1968)
- 24) 若林嘉一郎：化学工学，**28**，12 (1964)
- 25) Newitt, D. M., P. Na Nagara and A. L. Papadopoulos: *Trans. Instn. Chem. Engrs.*, **38**，273 (1960)
- 26) 広末英晴，安部英一，横田 章：粉体工学会誌，**16**，453 (1979)
- 27) Rumpf, H.: *Chem. Ing. Tech.*, **42**，538 (1970)
- 28) Tanaka, T.: *I & EC, Prod., Res. Dev.*, **17**，241 (1978)
- 29) 椿 淳一郎：粉体工学会誌，**21**，30 (1984)
- 30) 川北公夫，服部一郎，岸上守孝：粉体工学研究会誌，**11**，453 (1974)
- 31) 山田則行，広末英晴，安部英一：粉体工学会誌，**24**，582 (1987)