噴霧乾燥法による微小粒子コーティングの試み

山 田 則 行*, 安 部 英 一*, 広 末 英 晴*

Coating of Fine Particles by Spray Drying of Suspensions

by

Noriyuki YAMADA[†], Eiichi ABE[†] and Hideharu HIROSUE[†]**Key Words** : Spray Drying, Atomization, Coating

1. 緒 言

従来の機械的方法, たとえば, 流動層コーティング法^{1,2)}では被コーティング粒子の粒度の下限が50 μm 程度とされている。一方, 比較的大きな粒子を含む懸濁液の微粒化においては, 粒子が液滴から飛び出す場合があることが知られている^{3,4)}。この現象を利用すれば懸濁液の調製, 微粒化の方法を適切に設定することで, 機械的方法の1つである噴霧乾燥法により, 50 μm 程度以下の粒子をコーティングできる可能性がある。本実験では, 噴霧液滴からの懸濁粒子の飛び出し現象を利用して, 1個の粒子の周囲を高分子膜で被覆することを試みる。そして, 凝集することなく被覆された粒子(後述の単核マイクロカプセル)の, 収率に及ぼす操作条件の影響を検討する。

2. 実験方法

実験に用いた粒子は既報⁵⁾の方法により調製した噴霧乾燥粒子である。すなわち, 中位径がそれぞれ約3 μm の炭化けい素及び約2 μm の塩基性炭酸マグネシウムを核物質とし, コロイダルシリカを殻物質とする球形の無機質殻粒子である。以下ではこの粒子を核粒子と呼ぶ。この粒子の組成をTable 1に示す。

噴霧乾燥に供する懸濁液は所定の粒度, すなわち,

20~44 μm 及び44~74 μm のフルイを用いて整粒された核粒子を, エチルセルロース(以下, ECと略称する)を溶解させたイソプロパノール溶液(以下, EC溶液と略称する)に分散させたものである。懸濁液の調製範囲をTable 2(a)に示す。すなわち, EC量とイソプロパノール量の比率, 核粒子量とイソプロパノール量の

Table 1 Compositions of core particles

Core material	SiC* ¹	MHC* ²		
Shell material			Si500* ³	Si80P* ⁴
Vol. fraction	0.24	0.08	0.33	0.35
Apparent particle density* ⁵		1610kg/m ³		

*1 : Green silicon carbide #4000(3 μm)*2 : Magnesium hydroxide carbonate(2 μm)

*3 : Si500 : <5nm

*4 : Si80P : 80nm

*5 : measured by mercury porosimetry at atmospheric pressure

Table 2 Experimental conditions

(a) Ratio of components in suspensions

Ratio of EC* to 2-propanol	0.03~0.145 kg/kg
Ratio of core particles to 2-propanol	0.20~0.960 kg/kg
Ratio of EC to core particles	0.07~0.200 kg/kg

*EC : ethyl cellulose

(b) Specification of two fluid nozzles

Air nozzle	: inside diameter	1.24mm
	: outside diameter	1.70mm
	: area	1.06mm ²
Liquid nozzle	: inside diameter	0.90mm
	: area	0.64mm ²
Air pressure :		98 or 196 kPa

1994年 11月 10日受付

粉体工学会第30回夏期シンポジウム(1994年7月, 函南)にて発表

* 九州工業技術研究所(〒841 佐賀県島田市宿町)

TEL. 0942-82-5161

† Kyushu Natinal Ind. Res. Institute.,
(Shuku, Tosu-Shi Saga 841)

比率を変化させた。それに伴い、EC量と核粒子量の比率も変化した。噴霧化装置として二流体ノズルを採用した。ノズルの仕様をTable 2(b)に示す。噴霧乾燥には既報³⁾に示した塔径1.6m、塔高2.2mの噴霧乾燥塔を用いた。乾燥塔への加熱空気の入口温度は80℃、出口温度はおよそ60℃であった。操作条件としては、二流体ノズルの空気圧を変化させた。懸濁液の供給速度は4.5kg/hで一定としたが、懸濁液の組成を変えることによって粘度はかなり変化した。

3. 実験結果および考察

3.1 噴霧乾燥粒子の性状

噴霧乾燥粒子のSEM写真をFig. 1(a), (b)に示す。(a)は噴霧乾燥粒子中に核粒子を1個含む場合で、以下ではこれを単核マイクロカプセル(単核MC)と呼び、(b)のように噴霧乾燥粒子中に核粒子を複数個含む場合を複核マイクロカプセル(複核MC)と呼ぶ。

単核MCは核粒子の周囲を薄いEC膜で被覆したものであるから、核粒子の粒度と単核MCの粒度とはほぼ同じものと見なすことができよう。そこで、噴霧乾燥粒子中の単核MCは、核粒子を整粒したふるいによるふるい分けによって回収した。SEMによる観察から、このようにして回収された粒子はほとんどが単核MCであることを確認したが、一部に後述のECのみの粒子や、複核のMCの混入も確認された。ただし、これらの量は極めて少ないものであったので、ふるい分けによって回収した粒子を単核MCと見なした。単核MCの収率は回収した全噴霧乾燥粒子中の単核MCの質量分率として求めた。

3.2 噴霧乾燥粒子へのECの付着量

噴霧乾燥粒子へのECの付着量は、噴霧乾燥粒子の所定量をジクロロメタンにより洗浄し、洗浄前後の質量差をEC量と見なし求めた。なお、核粒子はジク

Fig. 2 Relationship between X_{ad} and X_{ado}

ロロメタンには溶解しないことを確認している。

Fig. 2は単核MCとなっている噴霧乾燥粒子をジクロロメタンにより洗浄し、次式で定義したECの付着量 X_{ad} を示したものである。

$$X_{ad} = \frac{\text{ECの質量}}{\text{核粒子の質量}} \quad (1)$$

X_{ado} は懸濁液の調製時のそれであり、理論付着量である。図中には複核MCについてのECの付着量も示した。線で結ばれた測定点は同一実験で得た噴霧乾燥粒子を単核及び複核MCへふるい分けたものの X_{ad} と X_{ado} の関係を示している。同図より、単核MCの場合に付着量 X_{ad} が X_{ado} の増加とともに大きくなること、また、付着率 X_{ad}/X_{ado} は理論値の50%以下であることがわかる。一方、複核MCの場合には付着率は単核

Fig. 1 SEM photographs of spray-dried particles
(a) Under size products: Monocore microcapsules
(b) Over size products: Multicore microcapsules

Fig. 3 Split model of suspension into monocore or multicore microcapsules by atomization

MCのそれより大きくなり、149~297 μm のような大きな複核MCではほぼ100%の付着率となる場合があることがわかる。

Fig. 3は懸濁液及び噴霧化過程をモデル的に2次元表示したものである。すなわち、懸濁液を格子で分割し、1つの格子に核粒子が1個含まれるとし、そしてこのような懸濁液が単核及び複核MCへ分裂する過程を示している。噴霧化においては、(a)のようにある程度のEC溶液を付随した粒子とEC溶液のみの滴とに分裂すると推測される。前者は単核MCとなり、後者はECのみの粒子となる。現実には懸濁粒子の大きさのレベルにおいては粒子が懸濁液中では必ずしも均一に分散していないために、粒子を含まない格子が存在しECのみの粒子を生成することも考えられる。これらの現象のために、Fig. 2において示したように単核MC中のECの付着率が50%以下になったと考えられる。一方、(b)のように複数個の核粒子を含む場合には、Fig. 2の結果からみて、分裂時にECのみを含む滴への分離は少なく、ECの付着率がほぼ100%に近い複核MCが得られたと思われる。

3. 3 単核MCの収率と操作条件との関係

噴霧乾燥法による単核MCの調製においては、懸濁液を噴霧する際における液滴からの粒子の飛び出し現象を利用していることから、この現象に関する操作条件としては懸濁液の性質(懸濁粒子の粒径、固体濃度とEC濃度を反映する懸濁液の粘度など)、ノズルの空気圧力が考えられる。**Fig. 4**は、核粒子を懸濁させたときの懸濁液の粘度と単核MCの収率との関係を示したものである。収率は同一の空気圧力において、懸濁液の粘度が低くなるほど、また、空気圧力が高いほど高くなることがわかる。

二流体ノズルによる懸濁液の噴霧における液滴の中位径は、Kim-Marshall式により推算することができ

Fig. 4 Influence of atomizing pressure and apparent viscosity of suspensions on mass fraction of monocore microcapsules

る⁶⁾。たとえば、本実験で用いた懸濁液の物性値を同式に代入して中位径を計算すると、空気圧力が98kPaにおいて、粘度が1Pa $\cdot$ sのとき388 μm 、0.1Pa $\cdot$ sのとき179 μm であり、空気圧力が198kPaにおいて、粘度が1Pa $\cdot$ sのとき162 μm 、0.1Pa $\cdot$ sのとき75 μm である。このことから、単核MCの収率を高くする操作条件は中位径を小さくすることに対応していることがわかる。

噴霧乾燥操作は、本来、微粒子の造粒に適用されている。したがって、核粒子の粒径が小さくなるにつれて単核MCの収率が減少することが予想される。しかし、核粒子径の影響を空気圧力196kPaで操作した場合について見ると、本実験範囲、すなわち20~44 μm 及び44~74 μm の場合において、懸濁液の粘度にかかわらず収率には明確な差が認められなかった。単核MCの収率に及ぼす核粒子径の効果については、核粒子径の範囲を広げる等のより詳細な検討が必要である。

4. 結 言

比較的大きな粒子をエチルセルロースを溶解したイソプロパノール溶液に懸濁させて噴霧乾燥すると、操作条件に依存して、1個の粒子の周囲をエチルセルロースで被覆した単核のマイクロカプセルと、複数個を被覆した複核のマイクロカプセルが生成することが分かった。全回収粒子に対する単核マイクロカプセルの収率は、懸濁液の粘度が低いほど、また噴霧化のための空気圧力が高いほど高くなり、これは噴霧時に生成する液滴の中位径を小さくする条件に対応していることが分かった。

Nomenclature

X_{ad} : ratio of adhered ethyl cellulose to core particle (kg/kg)

X_{ado} : initial ratio of adhered ethyl cellulose to core particles in suspension (kg/kg)

References

- 1) Abe, E., N. Yamada and H. Hirose : *J. Soc. Powder Technol., Japan*, **28**, 689(1991)
- 2) Maki, T., N. Umeki, Y. Ozawa : *J. Soc. Powder Technol., Japan*, **25**, 338(1988)
- 3) Yamada, N., H. Hirose, H. Ihara and T. Murayama : *J. Soc. Powder Technol., Japan*, **20**, 211 (1983)
- 4) Sato, K., K. Okiura, A. Baba, K. Shoji and I. Akiyama : *Trans. Japan Soc. Mech. Eng.*, (B), **53**, 2995(1987)
- 5) Yamada, N., E. Abe and H. Hirose : *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **18**, 781(1992)
- 6) Kim, K. Y. and W. R. Marshall : *AIChE Journal*, **17**, 575(1971)