

ISSN 0429-9051
CODEN : FUNSAA

粉砕

THE MICROMERITICS
No.48 2004



株式会社 **ホソカワ** 粉体技術研究所

【巻 頭 言】 ナノパーティクル・テクノロジーの構築に向けて

.....大阪大学接合科学研究所 内 藤 牧 男..... (1)

＜特 集＞ ナノ構造制御による粉体産業の飛躍をめざして

ナノカーボンの量産、機能、応用

～カーボンナノチューブを中心として～

.....信州大学 工学部 遠 藤 守 信..... (3)

薬物の精密送達を目的としたナノ粒子製剤設計

.....岐阜薬科大学 竹 内 洋 文..... (14)

微粒子を用いたフォトリソグラフィ構造の設計と応用展開

大阪大学接合科学研究所 附属スマートプロセス研究センター

官 本 欽 生..... (21)

桐 原 聰 秀

信州大学理学部 物理科学科

武 田 三 男

信州大学理学部 数理・自然情報科学科

本 田 勝 也

物質材料研究機構 ナノマテリアル研究所

追 田 和 彰

古くて新しいカプセル形成技術

.....岡山大学 環境理工学部 環境物質工学科 吉 澤 秀 和..... (29)

＜小特集＞ 液中ナノ微粒子の分散と応用

液相ナノ粒子の表面微細構造と凝集・分散性

.....京都大学 工学研究科 東 谷 公..... (36)

高分子分散剤による液中微粒子の分散制御とその応用

.....ライオン株式会社 角 井 寿 雄..... (46)

材料特性向上のための液中粒子分散制御の重要性

.....大阪大学 接合科学研究所 内 藤 牧 男..... (56)

阿 部 浩 也

【テクニカルレポート】

微粒子のメカニカル分散処理技術

……………(株)ホソカワ粉体技術研究所 粉体工学研究所 猪 木 雅 裕………… (63)

粒子・材料のナノ構造制御と応用

～固体酸化物形燃料電池開発への適用～

……………(株)ホソカワ粉体技術研究所 燃料電池開発部 福 井 武 久………… (69)

生体適合性高分子ナノパーティクルの経皮浸透性評価とその応用

……………(株)ホソカワ粉体技術研究所 ミクロン美容科学研究所 原 香 織………… (74)
塚 田 雄 亮
辻 本 広 行

新製品“ファカルティ”によるトナー粒子の球形化

……………ホソカワミクロン(株) 粉体システムカンパニー………… (80)

【新製品紹介】 複合化微粒子製造装置 ナノキュラTM

……………ホソカワミクロン(株) 粉体システム事業本部………… (85)

新世代高機能 精密分散・複合化粒子設計装置 ノビルタ

……………ホソカワミクロン(株) 粉体システム事業本部………… (87)

卓上型乾式複合化粒子設計装置 メカノフュージョンAMS-Mini

……………ホソカワミクロン(株) 粉体システム事業本部………… (90)

粒子配列構造制御試験装置 ナノパレード

……………ホソカワミクロン(株) 粉体システム事業本部………… (91)

JISに基づく集塵性能試験装置……………ホソカワミクロン(株) 環境システム事業本部………… (92)

ホソカワ粉体技術研究所の紹介……………(株)ホソカワ粉体技術研究所………… (93)

ナノ粒子・ナノ複合粒子……………(株)ホソカワ粉体技術研究所 営業部………… (94)

高機能化粧品 Nano Crysphere prime serum…………… (96)

Nano Crysphere anniversary prime cream & prime powder…………… (97)

(株)ホソカワ粉体技術研究所 ミクロン美容科学研究所

粉体特性・材料分析評価サービスのご案内

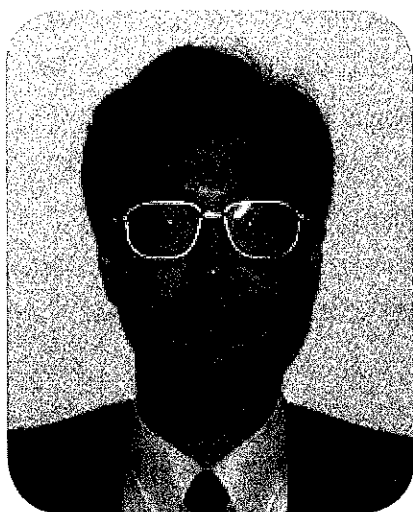
……………(株)ホソカワ粉体技術研究所 分析・評価ユニット………… (99)

粉碎誌投稿要領・編集後記

ナノパーティクル・テクノロジーの構築に向けて

大阪大学接合科学研究所

内藤 牧男



「ナノパーティクル・テクノロジーと言う視点で 世界初のナノテクの教科書を発行してはどうか」と言う細川益男氏（ホソカワミクロン（株）代表取締役社長）の提言があったのは、2002年の暮れも押し迫った頃であった。我が国が世界をリードするためには1年以内の発行が不可欠ということから、早速、野城 清先生（編集委員長、現接合科学研究所所長）、向阪保雄先生（大阪府立大学名誉教授、現（株）ホソカワ粉体技術研究所社長）らと編集委員会を構成して発刊に向けた作業を進め、昨年11月に発行されたのが、新刊書「ナノパーティクル・テクノロジー」（日刊工業新聞社発行）である。全体で約250ページのコンパクトな本であるが、その中に我が国を代表するナノテク研究者41名が執筆した最新の情報が構造化されて詰まっている。

今まで様々な本の発行に関わってきたが、このような短期間で発行されたことに大変驚いている。これは編集幹事である私の努力と言うよりも、産業界のみならず学会にも大きな求心力を持つ細川氏の監修による。さらに本書の出版を通じて改めて感じたのは、我が国の先端技術に実に多くの粉体工学研究者が活躍しているということである。

本書は、技術者や学生、研究者に分かりやすく



最新の情報を説明するという観点から、ナノパーティクル・テクノロジーを単純化した構造でまとめている。即ち、ナノ粒子の構造制御とその使い方から始まり、ナノ粒子から構成される分散構造、多孔体、複合構造などのナノ構造制御とその使い方、さらにはナノバイオテクノロジー、エネルギー分野への応用へと話を進めている。そして最後に基盤的な情報として、ナノ粒子の安全性とも関係する環境とナノ粒子の話と、ナノ粒子・ナノ構造の調べ方についてまとめている。

このような構成は、ナノパーティクル・テクノロジーの体系化を明確に意識したものではないが、意外にも各執筆者にシナジー効果が現れ、最終的に全体をまとめてみると、不思議にもある種の体系的思考を感じる。もちろん学問の体系化には長年の積み重ねと深い思考が必要であり、到底短期間で出来上がるものではないが、世界の研究開発競争がますます熾烈化している中で、我が国の知を適宜結集してその融合を進めるとともに、先端技術を支える基盤としての貢献を目指すことは意味あることと思われる。

ナノテクに見られるように研究開発のスピードが加速する中、このような知識の体系的な提供とともに、これまでの産業構造を越えた新たな異業種間の交流もますます活発になっている。それを

支援する試みとして、現在接合科学研究所では、ナノパーティクル・テクノロジーに関わる産業横断的な研究コンソーシアムを二つ進めている。一つは、ナノ粒子の分散、集合構造、接合と言った構造制御に関する「粉体接合プロセス研究会」、そしてもう一つが主に有機系材料を主体としたナノ粒子設計に関する「ソフトボンディング研究会」である。これらのコンソーシアムでは、大学の技術シーズと産業界のニーズとのマッチングに加えて、異業種間での技術交流が活発に展開されている。

このような新しい産業構造が形成される中にあって、古くから最新の粉体技術情報を産業界に提供してきた「粉砕誌」が、今回第二世代の活動を開始した。本誌がまさにその第一号とのことである。粉砕誌の今後のますますの発展に期待している。



ナノカーボンの量産、機能、応用

～カーボンナノチューブを中心として～

信州大学 工学部

遠藤 守信

〒380-8553 長野市若里 4-17-1

1. はじめに

C₆₀等フラーレン類の大量合成法の発見以来、高純度のC₆₀が容易に入手され、フラーレンの基礎科学と新規な応用開拓の両分野で活発に研究が展開されるようになった。一方、カーボンナノチューブ¹⁻⁴⁾は1991年の飯島氏による発表以来、巨大フラーレンの最も可能性の高い形態として大きな注目を集め、フラーレン科学の一分野として発展してきた。しかしカーボンナノチューブは構造完全性に起因する他に類を見ない新物性が明らかとされ、ナノスケール工学や新エレクトロニクスへの応用等、きわめて広範な興味を対象として検討が進められてきた。今、カーボンナノチューブ研究は、大量合成法の確立と具体的な応用を目指した新たな局面に移っている。単層ナノチューブ(SWCNT)は多層ナノチューブと比べて構造が簡単のため、理論と比較し易い点がある。単一の炭素原子で構成されているにもかかわらず、構造によって電子的性状が変化し、STM探針、分子ワイヤーあるいは量子線として、ナノスケールの新規な電子デバイスの可能性を秘めている。一方、多層カーボンナノチューブ(MWCNT)はSWCNTに比べて強靱性を有し、加工プロセス性により優れている。各種複合材料やLiイオン電池、FPD、バイオ応用等を対象に開発が進んでいる。今後数年間でナノチューブの基礎科学と応用の研究は飛躍的に進展し、新産業が創出されよう。これまでカーボンナノチューブの調製法は実験室レベルで、アーク放電法、レーザ蒸発法、気相熱分解法によって、小規模ながら高い収率が達成されている。最近、ナノチューブの量産性、欠陥の除去、粒子状副生成物の

低減、高収率、直径やカイラリティの制御、積層数の調製法など、具体的な応用を視野に研究が展開されている。特に気相成長炭素繊維(VGCF)と同様の方法で金属触媒を用いる製法によって単層、多層ナノチューブの大量合成が視野に入ってきた。例えば、Smalley教授らのグループによって触媒とCOの不均化反応をベースとして単層ナノチューブが比較的効率よく大規模で調製されている。さらに、有機溶媒や酸化処理によってナノチューブの完全分離法も開発され、実用的にも弾みがついてきた。ここではかかるカーボンナノファイバーやナノチューブの基礎と応用を中心に、最近の成果と将来の可能性についてを概説したい。

2. カーボンナノチューブの定義

カーボンナノチューブは図1(a),(b)に示すように、『グラファイト六角網平面を筒状に丸めて形成される欠陥の無い“単層”あるいはそれらが入れ子状に積層した“多層”のチューブ状物質』(図1(c))と定義される。最小の直径は1nm以下のチューブも見出されている。CNTの直径の上限は、どの程度に定義されるべきであろうか。CNTにおける各チューブの積層間隔を様々な直径を持つナノチューブについて計測した結果から、チューブ積層間隔はCNTの直径に依存して変化することが示された(図2)⁵⁾。直径15nm以下ではチューブ間隔が3.6Åと広いのに対し、直径15nm付近より太いチューブでは3.4Å程度でいわゆる乱層構造の炭素層間に近く、さらに太くなると黒鉛結晶の層間間隔(3.35Å)に近づいていく。

炭素六角平面の自由エネルギーの変化による理論計

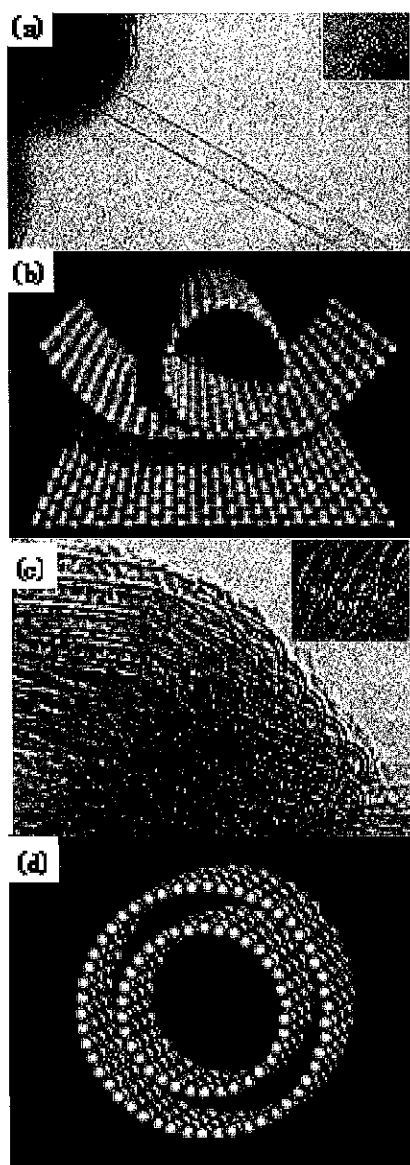


図1(a) 単層カーボンナノチューブ (CCVD法による) のHR-TEM像。(b) チューブはグラフェンシートを丸めたような構造を有している。(c) 2層カーボンナノチューブ (CCVD法による) のHR-TEM像、及びその構造モデル(d)。

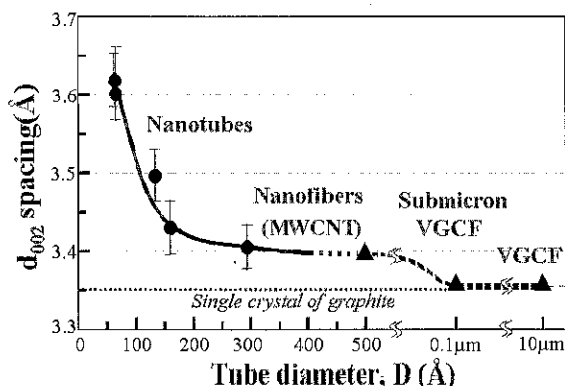


図2 VGCFからCNTまでの直径によるチューブ層間の変化

算から、グラフェンシートの曲率が15nm以上ではポリゴニゼーションが発生して三次元グラファイト構造になっていくと計算された⁶⁾。すなわち、直径15nm以下の細いナノチューブでは炭素原子は同一平面上から大きくずれて曲面上に位置し、グラフェンレイヤーの曲率によって独自の量子効果を発生する。かかる観点から、これまでかなり太いものもナノチューブと称されてはいるが、CNT物質としては単層、多層いずれも直径15nm以下と規定するのが妥当である。理論計算によっても、チューブの径が太くなるに従って、電子的性状も半金属のグラファイトに近づいていくことが示されている⁷⁾。

そして直径が15nm~100nm(0.1 μm)の領域がナノファイバー、0.1 μm以上がバルクグラファイト的なカーボンファイバーの範疇に入っていく。図3は、これらの区分を図的に示したものである。かかる直径や構造の違いは、主としてサイズの減少によって不連続な性能を惹起する。図4(a),(b)はPAN系炭素繊維で結び目を作った際の破断を起こさない限界の曲率を示すSEM像である。脆いグラファイト・バルクでも繊維状にすることによってかくもしなやかで強靱な繊維になり、この炭素繊維が宇宙航空やスポーツ分野で貢献できた性能の源でもある。一方、カーボンナノチューブでは、分子レベルの屈曲に対しても破壊されず(図4(c))、カーボンファイバーとは著しく異なった魅力的な機械的性質を有している。つまり、機械的機能のように極めてprimitiveな物性であっても、CNTでは異次元の特性を発現し得る。

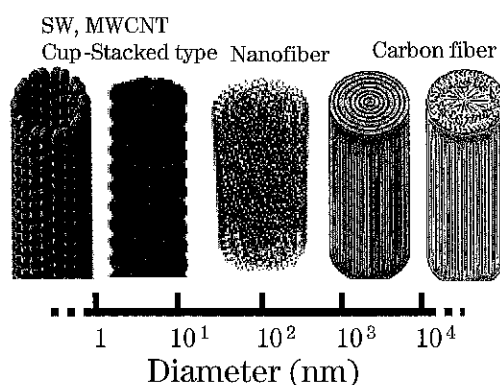


図3 炭素繊維からファイバーそしてナノチューブによる区分

3. SWCNTの構造モデルと電子的性状

Iijimaらにより、CNTでは六員環ネットワークは螺旋状に配置されていることが示された¹⁾。以来、理論

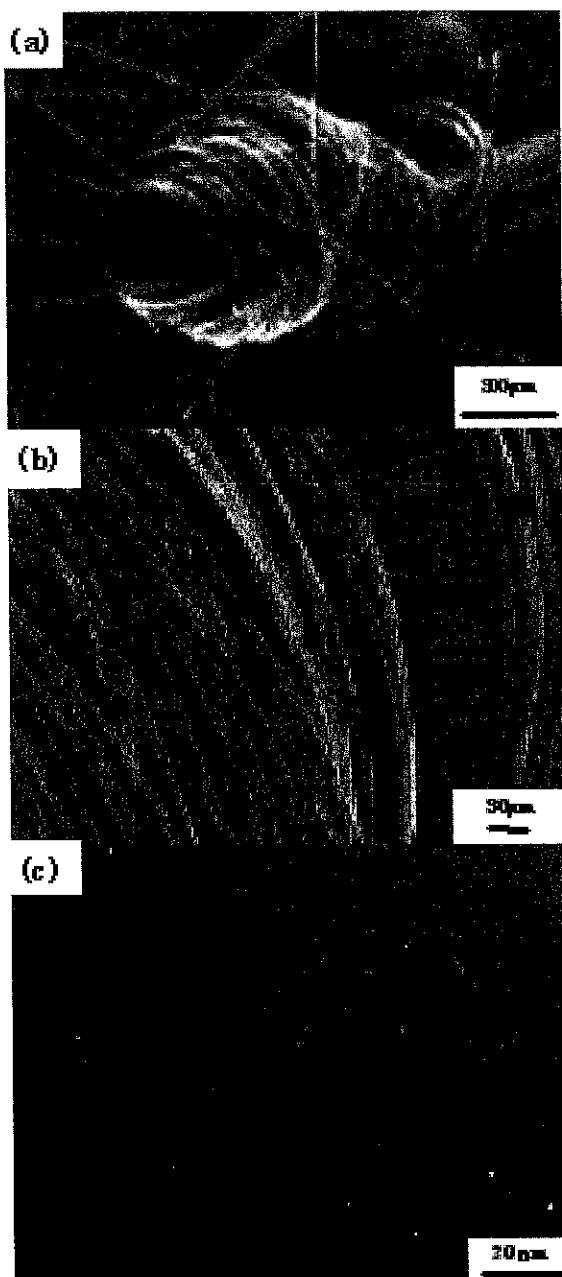


図4 炭素繊維(PAN)で作った結び目(a)とその拡大(b)のSEM像, 折り曲げても破壊しないSWCNT (TEM像) (c)

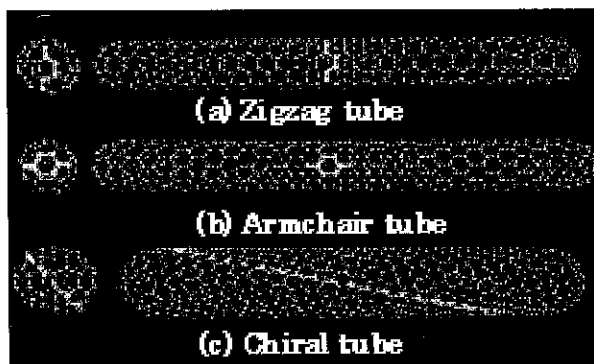


図5 単層カーボンナノチューブの3つの構造モデル

的観点からSWCNTについてカイラルファイバー, アームチェア状切り口の C_{60} 半球を先端に持つ“アームチェアファイバー”, 頂点が六員環で構成され切り口がジグザグ状の C_{60} 半球を先端に持つ“ジグザグファイバー”の3タイプ(図5)が提案された²⁷⁾。

これらの構造は, いずれも指数 (m,n) で示される任意の六員環を原点のそれに重ねるようにグラフェンシートを丸めてチューブが形成され, このチューブはカイラルベクトル (m,n) と定義される(図6)。図から, 螺旋角度 $\theta = 0^\circ$ のときにジグザグファイバー, $0^\circ < \theta < 30^\circ$ のときにカイラルファイバー, $\theta = 30^\circ$ の時にアームチェアファイバーとなることが分かる。

SWCNTの電子構造は, チューブ径およびカイラル角度に応じて大きく変わり(図6), SWCNTの1/3が金属的で残りの2/3が半導体的になると計算されている⁷⁾。最近, 磁気抵抗効果, ESRおよびSTMによる電気伝導度等の実測により, SWCNTの電子物性が予測とよく一致していることが明らかにされている。特に, Dekkerらは得られた個々のSWCNTに関してSTMを用い, カイラル角度の関数として電子的性状を調べているが, 電子物性がカイラル角度に極めて敏感に依存し, バンドギャップも理論計算とほぼ一致することを示している⁸⁾。また, 一次元エネルギーバンドが生じる際にファン・ホーベ特異点が発生することから, ナノチューブ内の伝導は予測通りかなり一次元性が強いことも示唆されている。これらの事実から, SWCNTをSiを超える電子デバイスとして応用する試みも進められている。

今後, チューブ径やカイラル構造を制御したSWCNTの生成技術の確立が必要である。特定の特性を持つSWCNT, あるいは異なる特性のSWチューブを積層したMWCNTではその電子的機能も設計される可能

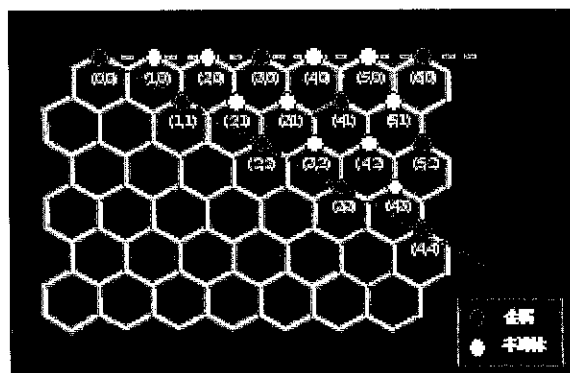


図6 カーボンナノチューブの展開図並びに, カイラルベクトルと導電性の関係

性があり、ナノサイズの電子素子としての期待も拡大している。

4. カーボンナノチューブの生成法

カーボンナノチューブの代表的な製法として⁹⁾、1) グラファイト電極のアーカ放電法、2) ベンゼン等の炭化水素の気相熱分解法、3) グラファイトのレーザ昇華法、4) 凝縮相の電解法¹⁰⁾が見出されてきた。最近、Co、Fe、Ni等を混入したグラファイトを用い、上述の1)2)3)等を組み合わせた方法でSWCNTを効率よく生成する方法も確立された。用いる金属の種類や生成温度¹¹⁾によってチューブ径が変化し、直径の精緻な制御の可能性を拓くものと期待されている。電子機能性を用いる用途では、少量生産でも、ナノチューブの直径、結晶性などを制御して生成することに関心が高まってきており、これは用途に適した材料設計と機能発現に不可欠なためである。また産業用途を目指した大量合成法としては、VGCF(気相成長炭素繊維)と同様に縦型炉と浮遊触媒を用いた方法が有利である。これには産業総合研究所・湯村氏と昭和電工㈱のプロジェクトの成果が実用レベルに入ってきた。

鉄系化合物のナノ粒子を用いた場合には、多くの制御パラメータの中でもキャリアガスの種類、炭化水素ガスの流量、出発物質の反応管内への導入法が重要な役割を果たす。流動触媒法において、以上のような条件を厳密に設定することで、均質性の高いサブミクロンファイバー、ナノファイバーやナノチューブを区

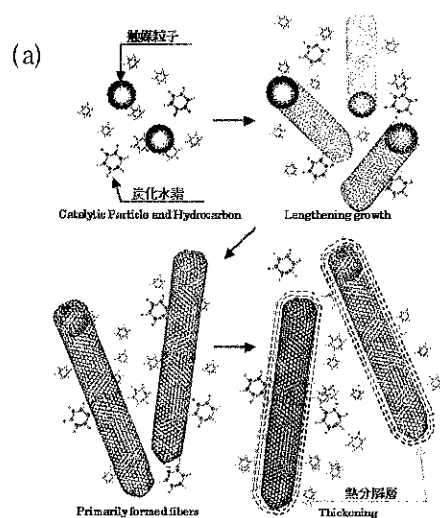


図7(a) 大量合成可能な気相熱分解法によるナノファイバー、ナノチューブの成長プロセス（流動触媒法による）

分して得ることができ、上述のように量産化の目途も立っている。一般的にキャリアガスの流量を増やすと結晶性やチューブの発生密度が高くなり、チューブの

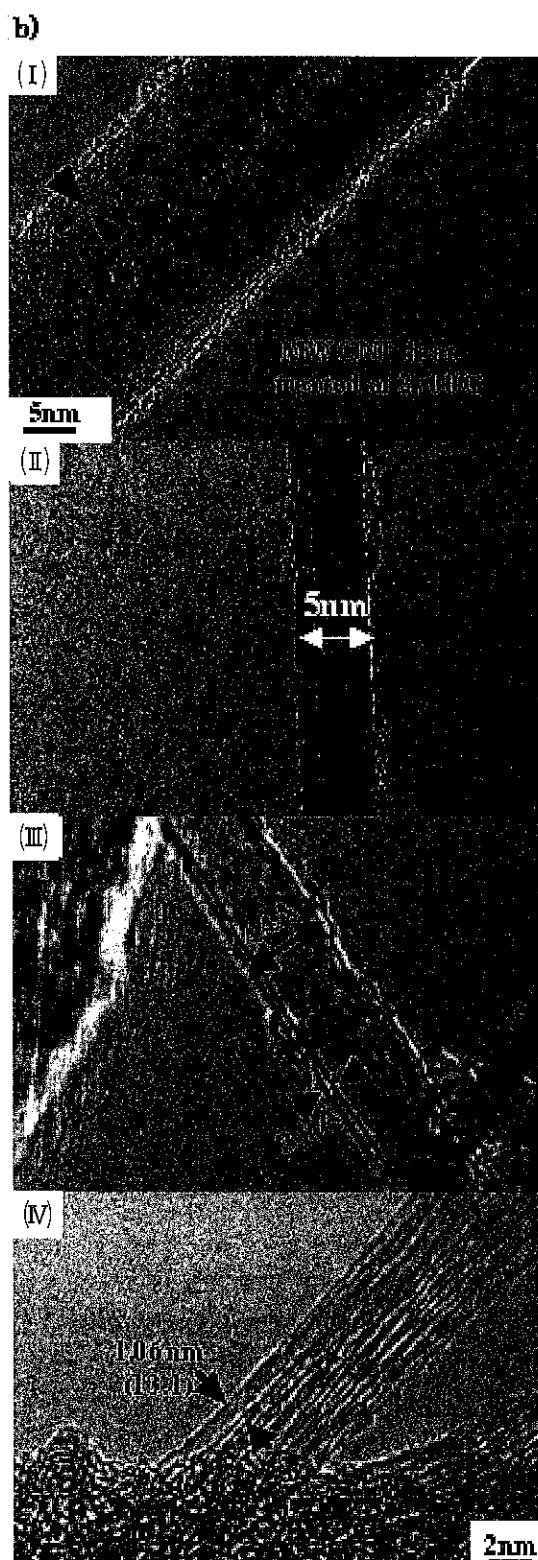


図7(b) 気相成長法（触媒CVD法）で得られた(I)多層（熱処理温度2,700℃）(II)6層、(III)2層、(IV)単層CNT

形状にも変化が現れてくる。図7(a)に、流動床法によるナノファイバーやナノチューブの形成過程のモデルを示した。各段階の制御によって長さや太さのコントロールが連続的に可能である。

一方, ThessらはNi/Coを含有したグラファイトのレーザ昇華法により, SWCNTが束になったナノチューブ



図7(c) 生成されたSWCNTのロープ

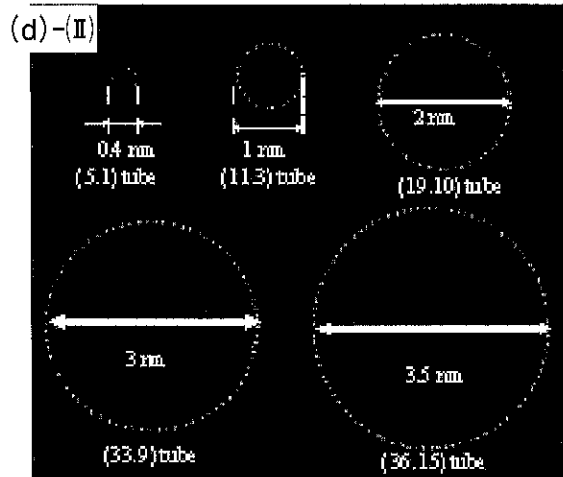
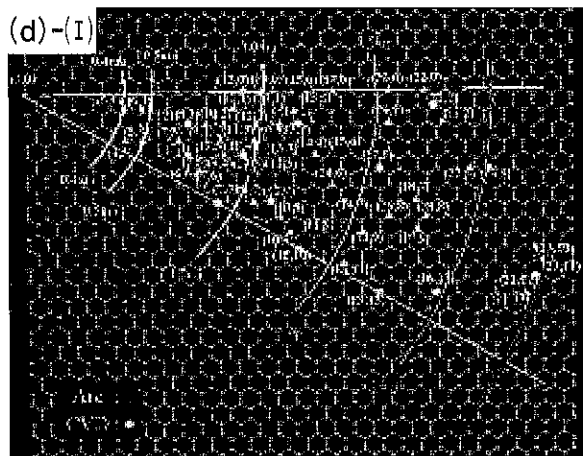


図7(d)-(I) アーク法, 触媒CVD法によって得られるSWCNTの同定されたカイラルベクトルの分布と
(d)-(II)CCVD法によって得られるチューブモデル

ロープを70%を越える高収率で合成している¹²⁾。チューブ径は13.8Åでよく揃っており, ロープの直径は50~200Å, 長さは約100nmであった。ロープ状ナノチューブの抵抗率は300Kにおいて $0.34 \sim 1.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ で金属的温度依存性を示し, 低温ではナノスケールの量子ワイヤーと見なせる電子輸送特性を持つ¹³⁾。ロープを構成するSWCNTのカイラルベクトルは(10,10)で, チューブ径が13.8Åのアームチェア形の集合体であった。第1原理計算によると, ロープ中では個々のチューブ間の相互作用によって対称性が崩れ, フェルミ・ギャップに約0.1eVの疑似ギャップが生じることも示されている。半金属のグラファイトと同様に電荷担体として電子とホール両方が存在することから, 熱起電力やホール効果は通常の金属とは異なると考えられる。さらに個々のSWCNTは, van der Waals力で相互に結合して二次元三角格子を形成しており, このチューブ束にKやBr₂をドーピングすることも可能である。C₆₀結晶さらにはグラファイト層間化合物と同様に, ドーパントからチューブに電荷移動が起こり, チューブ自身の抵抗率やその温度依存性が金属的に変化することも明らかとされている¹⁴⁾。図8には, (10,10)アームチェアチューブのロープにカリウム(K)をインターカレートのようにドーピングしたものを示すが¹⁴⁾, ここでのKは全部ではないが大部分がK⁺になり, 電子がチューブに移動してその導電性を高めるのに役立っている。すなわちドーピングの手法によってナノスケールの合

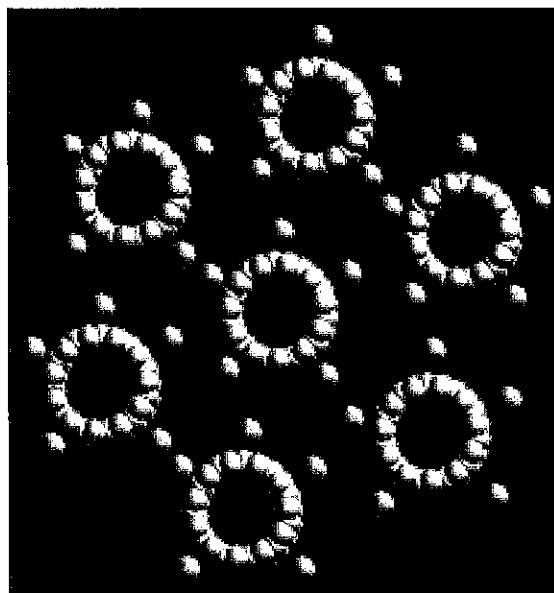


図8 結晶学的に配列したSWCNTとチューブ間に規則的に配置したドーパント (K, Br₂), のモデル

成金属線が得られ、興味深い一次元性の量子現象の発現も期待できよう。

応用上の観点からは当然、副生成物がなく、均一なチューブ径でかつ高度に配列したCNTの合成法の要請も強い。Terronesらはシリカ基板上にコバルト触媒をレーザエッチングで縞状に配置し、この触媒上で有機前駆体（2-アミノ-4, 6-ジクロ-*s*-トリアジン）を熱分解する方法で高度に配列したCNTの合成に成功している。またチューブC-C結合内にC-N結合を含ませることもでき、電子機能性の拡大にも有効となる¹⁵⁾。

単層のナノチューブはヤング率の測定により炭素繊維より引っ張り強度が遙かに高いと報告されている。これは、図9に示すように芯にCNTを有する気相成長炭素繊維を機械的に破碎しても直径数nmの芯のCNTは依然として残存していることから伺える。図から分かるように分子レベルの破碎エッジに沿ってCNTが走っており、CNTの高い柔軟性と強度、『充分Softで十分に強い』機能を示唆するものである。また図9に示すようにより高い弾性率を示唆するCNTの芯もあり、この両者の違いは前者がSWCNT、後者はMWCNTと考えられる。

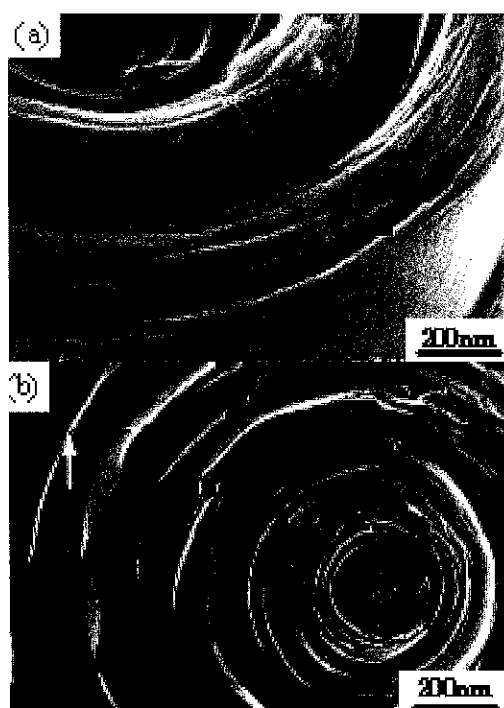


図9 VGCF（気相成長炭素繊維）の芯として露出したCNTの2つのタイプ、それぞれ単層、多層に相当すると考えられる

5. ナノファイバー、量子性とバルク性の混在

上述したようにナノチューブでは量子効果が発現し、一方、カーボンファイバーはまだバルクグラファイトの延長として捉えられた。両者の中間物質であるナノファイバーは、量子性とバルク性の両方を備えた興味深い物質である（図10(a)）。つまり巨視的にはカーボンファイバーの極限として、また微視的にはナノチューブの極限として捉えることができる。例えば機械的特性ではその強度や弾性率は直径の関数として炭素繊維の延長上にくる。また熱伝導率はグラファイ

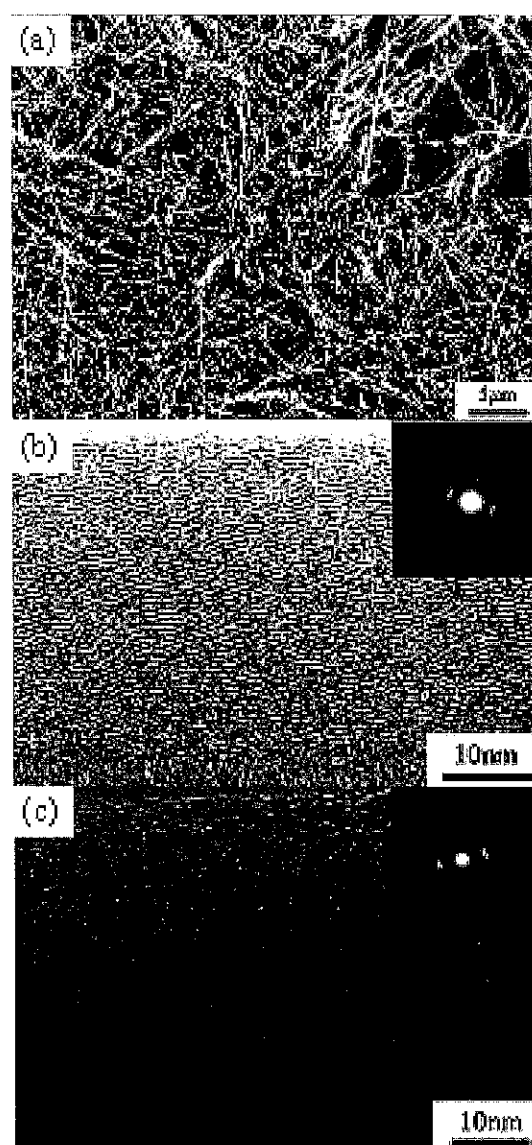


図10 (a)ナノファイバーのSEM像、(b)表面のTEM像(As-grown)。(c)2800℃の熱で処理したナノファイバーのTEM像
(b),(c)に挿入された電子回析パターンでも典型的な乱層構造が明らかである)

ト独特のC-C結合をベースとした硬い格子による高いフォノン伝播性に起因した数1000W/mKの高い値が期待でき、またフォノン伝播に関してナノファイバー間の相互作用も期待できる。導電性はグラファイト的ながらも、カーボン物質独特の分散性や混練性もナノ的になり、導電フィラーとして新規な機能も生まれよう。これらは、さまざまな複合材に、強度性能、熱伝導性、導電性を付与し、さらに樹脂複合材では光の透過性を阻害せずに高い導電性も発現し得る。ナノファイバーの界面特性はチューブほど完璧ではない表面構造によって、炭素繊維に関する従来からの技術蓄積が転用できるのも強みである。

一般にナノファイバーではSWあるいはMWCNT表面に沈積した炭素層面によって太くなっており、数10nmの直径のMWCNTはまれである。ナノファイバーでは基材として機能している芯のナノチューブの大きな曲率のためにその表面層は結晶化できずに、独特の表面構造となる。すなわち、ナノファイバーを2000℃で熱処理しても明確な構造変化が現われず、ようやく2800℃でラマンスペクトルの2Dピークの強度が大きくなり、乱層構造からグラファイト型の構造に変化する。しかしながら図10(c)に示すようにナノファイバーの場合は2800℃で熱処理を施しても100nm以下というファイバー直径のためにグラファイト層が未発達で、炭素繊維やナノチューブの両者とも異なる

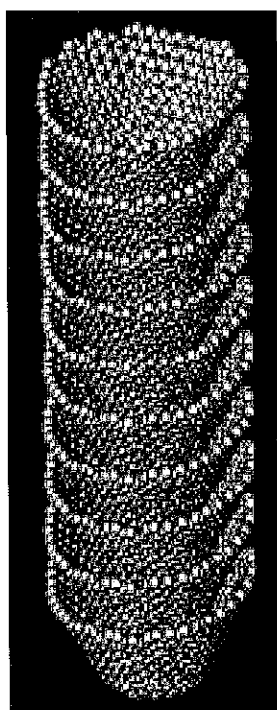


図11 カップ積層型CNTの構造モデル

独特の表面構造を有している。これは、整った表面のSWCNTやMWCNTに比べて複合材料フィラーとしての多様な可能性を示唆するものである。

このように、ナノファイバーは複合材料など、Massをベースとした機能的応用に重要である。

6. 形態と機能の多様化：カップ積層型CNT

円筒状組織のナノチューブ、ナノファイバーとは異なり、底の抜けた紙コップを積層したタイプのナノチューブが量産され、上市された¹⁶⁾。図11に構造モデルを示したが、カップ状シートがチューブ軸に対しておよそ30°の角度で配置している。図12に示す通り、直径は80nmでナノファイバー的であるが熱分解層が無く、同心状MWCNTとは異型の新型カーボンナノチューブと言える。ここで興味深いことは、グラフェンシートで構成されたカップのエッジがチューブ表面に露出して活性の高いナノ表面となっている点である。またチューブの肉厚が15nmと薄く、かつ中空チューブ径が50nmと太く、そのチューブ内壁

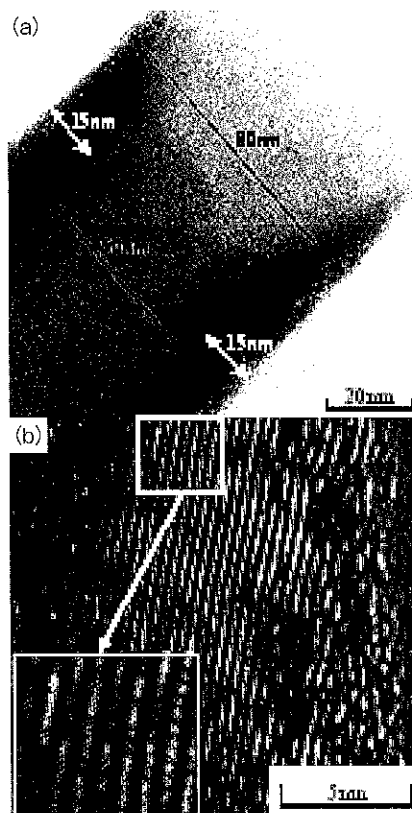


図12 (a)カップ積層型カーボンナノチューブのTEM像、空洞の太いチューブが見られる、(b)チューブ壁の格子像、チューブ軸に対して傾斜して配向している

にもグラフェンシートのエッジが露出している特長がある(図12)。当然、物理、化学的特性は従来型のMWCNTとは大きく異なり、機能性においてもナノチューブの可能性を大きく広げるものである。チューブ表面と隠面や中空チューブ自体またチューブ両端の異方性を用いた用途開拓がことに興味深い。

7. 産業応用

カーボンナノチューブの応用として、その特異的な電子構造に基づくエレクトロニクス分野での展開に期待が寄せられている。走査型トンネル顕微鏡(STM)の探針やフラットパネルディスプレイ用電子源としては、具体的応用の目途もつきつつある。またSWCNTを用いる量子ドットデバイスなども提案され、ナノエレクトロニクスの先陣を切っている。これらの応用は従来素子技術の限界を凌駕するものであるが、使用量はナノチューブ数本、あるいは大型の用途でも例えばディスプレイ1台当たり1g程度である。かかる分野では、量よりもカイラリティーや直径、均質性、高純度性など質を制御した生成法の確立が不可欠である。SWCNTのロープ形態やMWCNTは、リチウムイオン電池(LIB)の負極材料として魅力的な特性が報告されている。SWCNTロープは二次元3角格子状に配列しており、グラファイト層面間と同様に相互のチューブがvan der Waals力で結合されている。チューブ間に挿入された Li^+ と各チューブの間で電荷移動を起し、LIB負極として充電できる。 LiC_6 に相当したグラファイトの理論容量(372mAh/g)の4倍以上もの充電容

量が報告されている。今の所その放電効率は低いが、大きな可能性を秘めている。一方、チューブ内部は電荷移動を起こし得るのサイトとしては機能できないと考えられ、ナノチューブロープで見られた LiC_2 を越えた大量のLiの格納サイトの解明は興味深い研究対象である。年間2500tの負極用黒鉛系材料が使用されているが、SWやMWCNT、またカップ積層型など次々世代LIB負極用素材として期待の一角を占める物質である。

様々なマトリクスを対象としたカーボンナノチューブファイラーの複合材料についても検討されている。目下のところ量的な制約から複合構造や界面性能が中心的検討課題であるが、導電性、加工性、熱伝導性等の機能が期待されている¹⁷⁾。具体的応用としては昭和電工(株)製のナノファイバーをベースとしたプラスチック複合材が精密プラスチック用歯車(図13)として検討され、成形性や形状安定性、転写性で従来技術をプレークスルーできる成果が得られている。直径3mm以下の精密歯車はナノレベルで補強され、かつ摺動性に優れており、マイクロマシニングそしてナノマシニング分野やOA機器分野での発展が期待できる。また、炭素、アルミニウムとの複合化で、800W/mKの高い熱伝導性を有したプレート(図14)がグンゼ産業(株)から発表されている。Endoらによって報告されているVGCFに関する熱伝導率の類推からカーボンナノチューブやナノファイバーでは室温で1000~2000W/mKの高い値が推定され、かかる複合材料によって熱伝機能で新規用途も開拓できよう。

これまでの実績では、カーボンナノファイバーがリ

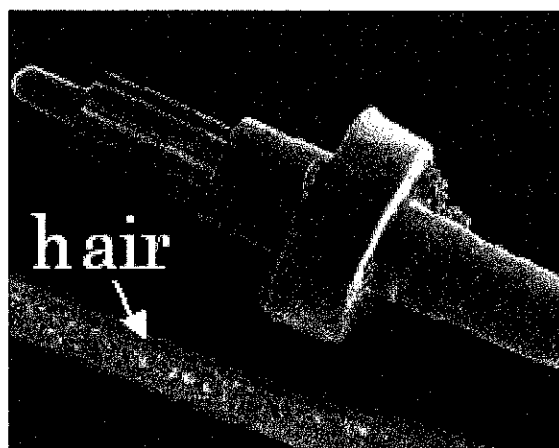


図13 ナノファイバーコンポジットの精密歯車への応用マイクロマシンからナノマシンまでの発展が期待される

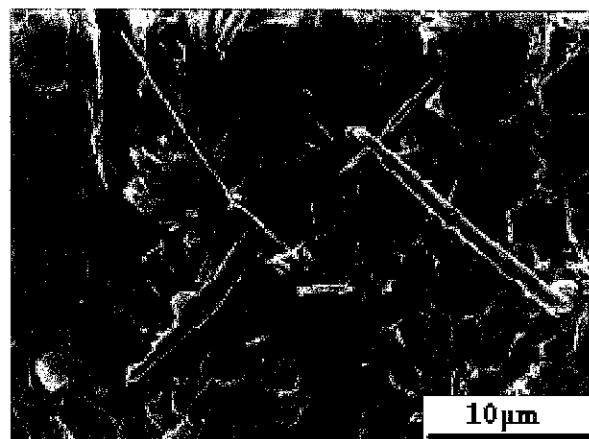


図14 炭素とナノチューブ複合材料のSEM像、様々な径のチューブ物質が混在して複合効果を高めているとみられる

チウムイオン電池の電極添加剤として大変有効であり、昭和電工㈱のナノファイバーが広く利用されてきた¹⁸⁾。10wt.%のナノファイバーを含む実用LIB電極のFE-SEM像を図15(a)に示す。これから、母相のグラファイト粒子中に均一にナノファイバーが分散し、ブリッジ構造が良好に形成されていることが分かる。図15(b)にアノード用人造黒鉛に添加されたナノファイバーの重量パーセントによるリチウムイオン二次電池のサイクル特性を示す。添加したファイバー量が増えるに従ってサイクル特性が向上し、10wt.%では50サイクルまではほぼ100%の高い効率を示す。添加量が増えるとナノファイバーが電極のグラファイト粒子をうまく連結する役割を果たし、導電性ネットワークが形成されるためである。その他にも添加メリットはいくつかのLIB性能を強化しており、LIBの特長を増強する不可欠の存在と認識されている。

同様の発想から、電気二重層キャパシタの活性炭電極に添加するとカーボンブラックと比較して高電流密度領域での顕著な性能向上が見られ、これもファイバー添加による導電性ネットワーク形成によって抵抗値が低下するためである¹⁹⁾。このキャパシタは電気自動車や燃料電池車に将来重要な位置を占めよう。かかる機能は、カーボンファイバー的な導電性やナノサイ

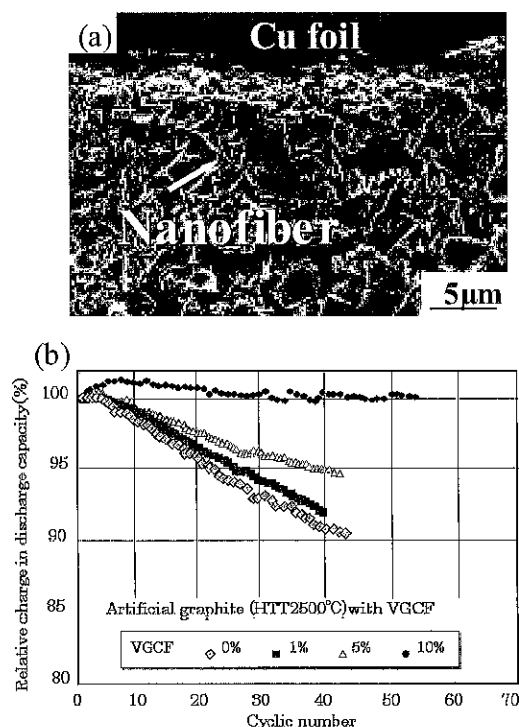


図15 (a) カーボンナノチューブ(MW CNT)を添加した実用LIB電極のSEM像と(b)サイクル特性

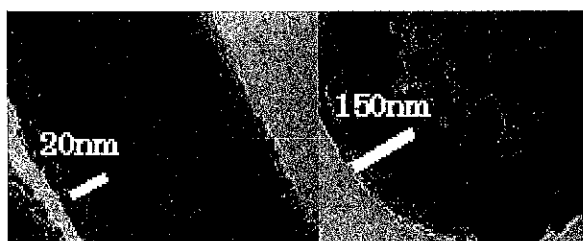


図16 燃料電池用Pr担持カップ積層型CNT

ズから惹起される独特の機械的性能の反映である。以上に挙げたカーボンナノファイバーの優れた性質により、近い将来には種々の電気化学システムのフィラー材や燃料電池用触媒担持分野(図16)での用途が見込まれる。

8. カーボンナノファイバー複合めっき

カーボンナノファイバーやナノチューブをフィラーとする複合材料を作製する際、マトリクスとフィラーの界面構造制御は重要である。そのためカーボンナノファイバーまたはナノチューブへの様々な表面処理が検討されている。その一つとしてめっきは有効な手法と考えられる。すでにニッケルコーティングされたカーボンナノファイバーが分散めっき法²⁰⁾や無電解めっき法により作製可能となっている。図17に分散めっき法によって得られた銅-カーボンナノファイバー複合電解粉²¹⁾を示す。カーボンナノファイバーが銅の粒子に取り込まれてウニ状のユニークな形状を有している。めっき法によって創製されたこれらの新規材料が今後、各分野で実用されることを期待する。

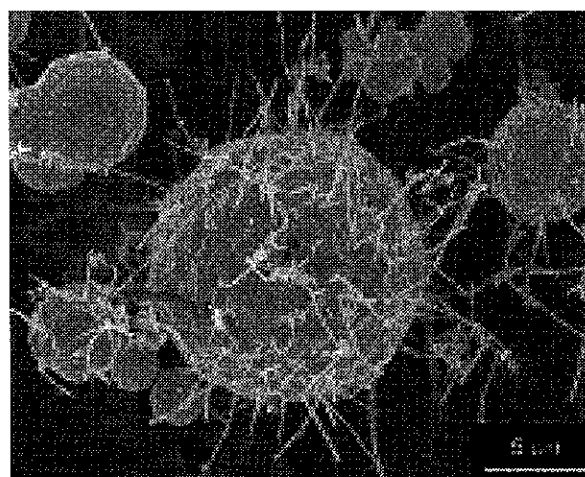


図17 分散めっき法で作製した銅-カーボンナノファイバー複合電解粉

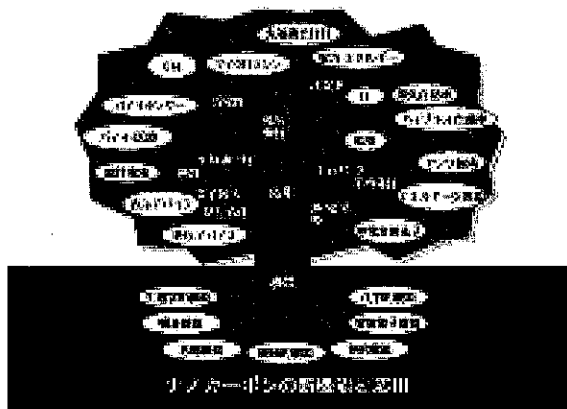


図18 カーボンナノチューブ，ナノファイバーに関する機能と応用の木

9. まとめにかえて

カーボンナノチューブはその優れた諸特性により軽量で高強度の構造材用複合材への応用や金属的/半導体的性質を利用した新電子材料分野での応用，そしてナノファイバーはミクロとナノ領域を橋渡しする材料としての産業用途が期待できる(図18)²²⁾。これらの特性を最大限に活用するためには高品質のナノチューブやカーボンナノファイバーを安価に生成する手段の開発は，当然のことながら極めて重要である。この点で熱分解法による大量合成はきわめて有望であり，実用技術の確立も近いと思われる。

巨大フラーレン“SWCNTやMWCNT”，そしてナノファイバーが物質科学発展の一翼を担い，新産業創出に向けて大きく発展することを期待したい。

終わりに関係データやサンプル情報をご提供いただいた昭和電工(株)，グンゼ産業(株)に御礼申し上げます。

参考文献

- 1) S.Iijima, *Nature*, 354, 56 (1991).
- 2) M.Endo, S.Iijima and M.S.Dresselhaus, *Carbon Nanotubes*, Pergamon Press (1996).
- 3) A.Oberlin, M.Endo, and T.Koyama, *J. Cryst. Growth*, 32, 335 (1976)
- 4) Edited By T.W.Ebbesen, *Carbon Nanotubes*, CRC Press (1997).
- 5) M.Endo, K.Takeuchi, T.Hiraoka, T.Furuta, T.Kasai, X.Sun, C.H.Kiang and M.S.Dresselhaus, *J.Phys. Chem. Solids*, 58, 1707 (1997).
- 6) J.S.Speck, M.Endo. and M.S.Dresselhaus, *J.Crystal Growth*, 94, 834 (1989).
- 7) R.Saito, M.Fujita, G.Dresselhaus, and M.S.Dresselhaus, *Appl. Phys. Lett.*, 60 18, 2204 (1992).
- 8) J.W.G.Wildoer, L.C.Venema, A.G.Rinzler, R.E.Smalley, and C.Dekker, *Nature*, 391, 59 (1998).
- 9) 遠藤守信, 竹内健司, 繊維と工業, 51, 412 (1995).
- 10) W.K.Hsu, J.P.Hara, M.Terrones, H.W.Kroto, D.R.M.Walton, P.J.F.Harris, *Nature*, 377, 687 (1995).
- 11) S.Bandow, S.Asaka, Y.Saito, A.M.Rao, L.Grignorian, E.Richter, and P.C.Eklund, *Phys. Rev. Letter*, 80 (17), 3779. (1998).
- 12) A.Thess, R.Lee, P.Nikolaev, H.Dai, P.Petit, J.Robert, C.Xu, Y.H.Lee, S.G.Kim, A.G.Rinzler, D.T.Colbert, G.E.Scuseria, D.Tomanek, J.E.Fischer, R.E.Smalley, *Science*, 273, 483 (1996).
- 13) J.E.Fischer, H.Dai, A.Thess, R.Lee, N.M.Hanjani, D.L.Dehaas, and R.E.Smalley, *Physical Review B*, 55, R4921 (1997).
- 14) R.S.Lee, H.J.Kim, J.E.Fischer, A.Thess and R.E.Smalley, *Nature*, 388, 255 (1997).
- 15) M.Terrones, N.Grobert, J.Okivares, J.P.Zhang, H.Terrones, K.Kordatos, W.K.Hsu, J.P.Hara, P.D.Townsend, K.Prassides, A.K.Cheetham, H.W.Kroto, and D.R.M.Walton, *Nature*, 388, 52 (1997).
- 16) グンゼ産業(株)資料 (2001).
M.Endo, Y.A.Kim, T.Fukai, T.Hayashi, K.Oshida, M.Terrones, T.Yanagisawa, S.Higaki and M.S.Dresselhaus, *Appl. Phys. Lett.* 80, 1267, (2002).
- 17) L.Piriaux, B.Nysten, A.Haquetenne, J-P. Issi, M.S.Dresselhaus, M.Endo. *Solid State Communications*, 50, 697 (1984).
- 18) M.Endo, Y.A.Kim, T.Hayashi, K.Nishimura, T.Matsumita, K.Miyashita and M.S.Dresselhaus, *Carbon* 39, 1287 (2001).
- 19) M.Endo, T.Takeda, Y.J.Kim, K.Koshiba, K.Ishii, *Carbon Science*, 1, 91-97 (2000).
- 20) S. Arai, M. Endo and N. Kaneko, *Carbon* 42, 641 (2004).

- 21) S. Arai and M. Endo, *Electrochem. Commun.*, 5, 797 (2003).
- 22) M.S.Dresselhaus, G.Dresselhaus, K.Sugihara, I.L.Spain and H.A.Goldberg, *Graphite Fibers and Filaments*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg NewYork London Paris Tokyo (1988).

薬物の精密送達を目的としたナノ粒子製剤設計

岐阜薬科大学

竹内 洋文

〒502-8585 岐阜市三田洞東5-6-1

1. はじめに

薬物 (Drug) を必要とされる時間の間、適切な量を、目的の場所へ送達 (Delivery) するためのシステム (System) がDDSである。狭義には体内に入った薬物の患部への標的化(ターゲティング)を指す。ターゲティングには、特異的な生体内の親和性(抗体など)を利用したアクティブターゲティング、血液内に投与した薬物の滞留性を高め、炎症部位、癌細胞組織への薬物移行の効率を高めるパッシブターゲティングの2種がある。

一方、製剤設計の観点では、薬物投与法、そのコンプライアンスを含めた広義のDDS設計の捉え方も重要である。近年開発される薬物は難水溶性なものが多く、また、バイオテクノロジーの進展によりタンパク、ペプチドが医薬品として開発される頻度も高まっている。これらの薬物を精密に体内に送り込むためのDDS技術の開発が強く求められている。

これらDDS製剤の開発において、ナノ粒子の役割はきわめて大きい。特に薬物を封入した微粒子ドラッグキャリアーはDDSを実現する手法として大きな注目を集めている。本稿では、DDSの設計における粒子設計、特にサブミクロンサイズの粒子を用いたDDS製剤の設計について述べたい。

2. ナノ粒子製剤

DDSの設計においてナノ粒子は重要な役割を期待されている。基本となるナノ粒子としては、研究中のものを含めると、リボソーム、リピッドエマルション、

高分子ナノスフェア、高分子ミセルなどを挙げることができる。リボソームはリン脂質の水中での自発的な2重膜構造生成により得られる閉鎖小胞であり、今から40年ほど前にその形成が報告されている。リピッドエマルションはリン脂質を乳化剤としたO/Wエマルションであり、体内に栄養源である油を注射剤として供給する製剤としては比較的古くから用いられている。高分子ナノスフェアはモノマーを重合する場合とポリマーを溶媒に溶解させた後析出させる2法に大別される。前者では、ポリアルキルシアノアクリレート粒子が、後者ではポリ乳酸、乳酸グリコール酸共重合体粒子が代表的である。

ナノ粒子の調製という観点でこれらの微粒子ごとに見てみると、リボソームの粒子径は調製法によってもコントロールできるが、粒子が比較的柔らかいため、調製時のサイズを超音波法、エクストルーダー法などでサブミクロンにサイジングすることもできる。リピッドエマルションは、通常の攪拌ではサブミクロンサイズに粒度をそろえることは難しいが、高圧乳化などを適用することによりサブミクロンサイズに調整されている。高分子ナノスフェアの場合、調製時の、溶媒組成、温度など微妙なノウハウで粒子径をコントロールできることもある。例えば、我々の研究室で開発されたESD法(emulsion-solvent-diffusion method)では、容易に水相に拡散し得る溶媒を混合して用いることで、極めてゆるやかな攪拌によってサブミクロンサイズの高分子微粒子を調製することができる¹⁾。このようにして得られたナノ粒子は、いずれも薬物担体としての機能が期待されており、粒子径がほぼコロイドの範疇にあることからコロイダルドラッグデリバ

リーシステムとも呼ばれる²⁾。

ナノ粒子を用いた製剤設計をするためには、その役割、挙動などを十分に理解する必要がある。例えば、薬物を微粒子内に封入して静脈中に注射するためには、その粒子径はサブミクロンサイズであることは必須である。血管には極めて細い領域があり、粒子がそれらを塞栓してしまうからである。しかし、粒子径が十分小さくても体外から投与された粒子は体内では異物とみなされ、肝臓、脾臓などの細網内皮系 (RES: reticuloendothelial system) に取り込まれやすく、それらの組織に多く分布してしまい血流中での滞留性を上げることは容易ではない。このRES回避を目的として、多くの研究が行われてきたが、例えばリポソームではポリエチレングリコールのリン脂質結合体を通常のリン脂質に混ぜてリポソームを調製すると滞留性を大きく改善できることが明らかにされている。このリポソームは、レーダーを掻い潜る戦闘機になぞらえステルスリポソームと呼ばれる³⁾。

一方、薬物を注射以外の方法で体内に入れる方法としては、種々の粘膜経由で薬物を吸収させる手法に注目が集まっている。消化管粘膜はもとより、鼻粘膜、肺粘膜などである。粘膜は外界と接している皮膚と比べれば、はるかに薬物を吸収しやすい。また、その面積も大きく、ヒトにおいて皮膚の面積と比較するとその200倍程度であるといわれている。しかし、薬物の中には、分子量、親水性-疎水性などの薬物分子そのものの性質により粘膜からも吸収されない、あるいは、されにくいものは数多くある。現時点ではほとんどが注射投与されているペプチド性薬物はその代表である。これらは、また、粘膜上のプロテアーゼなどの酵素により容易に分解されてしまう。このような場合でも、微粒子キャリアーを利用することにより薬物送達を達成できることが期待される。その際には、薬物を放出させるか、粒子と共に目的部位に到達させるか、また、その投与方法なども考慮して適切な粒子の大きさ、種類、構造の選択、設計が必要である。

このように、ナノ粒子を用いた製剤設計、活用には様々な側面があるが、以下には、我々が行ってきたリポソームの表面修飾による粒子設計法を中心に述べ、設計されたナノ粒子によるパッシブターゲティング、経粘膜薬物送達の可能性について示す。

3. リポソームの表面修飾

リポソームは、細胞膜と同じリン脂質二重膜でできている、生体親和性に優れ、早くからドラッグキャリアの候補として期待され、研究が続けられてきた。その特徴の一つとして、膜特性、表面特性を比較的容易に調整できることがあげられる。リポソーム調製時に、リン脂質と共に少量の荷電物質を処方すれば、正電荷、負電荷いずれにも帯電した粒子を作ることができる。また、コレステロールを適量処方すれば、その処方量により表面膜の流動性は変化し、疎水化度もコントロール可能である。

一方、リポソーム粒子の表面は高分子、界面活性物質などで修飾することも可能である^{4,5)}。我々は、ポリマーコーティングリポソームの製剤への応用を企図し、いくつかのポリマーについて、リポソーム表面の修飾が可能であることを粒子の ζ 電位測定により明らかにした⁶⁾。特に、ポリマーに化学結合させたコレステロール、長鎖アルキル基のような疎水基がリポソーム脂質二重膜に貫入することによる被覆 (アンカーリング法) に着目し、保護コロイド作用の知られているポリビニルアルコール (PVA) の末端にアルキル基を導入したPVA-Rを用いて表面修飾効果を詳細に検討した⁷⁾。その結果、PVA-R溶液と混合したリポソームの ζ 電位は、その濃度に応じて変化し、同様な分子量 (約20,000) であっても疎水基を有さないPVAの場合は、このような ζ 電位の変化しないことが明らかになった。

動的光散乱法により粒子径を測定すると、PVAではコーティングをしてもほとんど同一の粒子径が観察されたのに対し、PVA-Rの場合は混合時の溶液濃度が高くなるにつれて微増した。この増加分をコーティング層の厚みとみなすと、数 μm から20 μm 程度のコーティング層が形成されていると見積もられる。また、コーティング後に混合液中に残存するポリマー量を定量することにより、リポソームへの各ポリマーのコーティング量を算出したところ、同一濃度において比較すると、PVA、PVA-R両者のコーティング量が大きく異なることも明らかとなった。

これらの結果を総合すると、分子末端に疎水基を有するPVA-Rは、その溶液をリポソーム懸濁液と混合するだけでFig.1に模式的に示すように、脂質層に疎水基を貫入させ、リポソーム粒子表面に厚みを持ったコーティング層を形成し得るといえる。

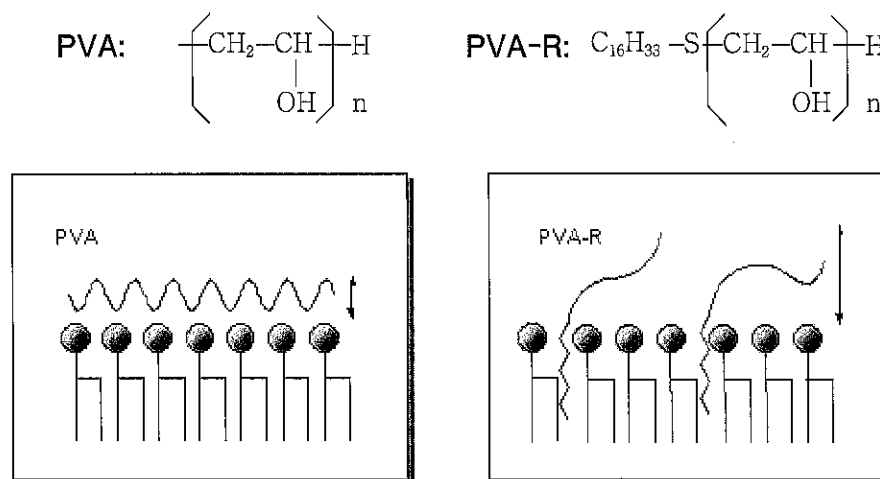


Fig.1 Schematic drawing of different manners of coating of PVA and PVA-R on the surface of liposomes

4. ポリマーコーティングリポソームによるパッシブターゲティング

4.1 ポリマーコーティングリポソームの血中滞留性

すでに述べたように、血中に投与するパッシブターゲティングを目的とした微粒子薬物キャリアーにとってRES回避は重要な問題である。リポソームのように生体親和性の高い微粒子であっても他の粒子同様RESへの取込みがある⁸⁹⁾。従って、リポソームの中に薬物を封入して、血流中に投与しても長時間にわたって薬物を血流中に保持することができない。この問題を解決するために、多くの研究が行われてきているが、シアル酸を有するガングリオシドGM₁、ポリエチレングリコール (PEG) のリン脂質結合体をリポソーム処方に添加することにより、表面修飾が行われRES回避効果が認められている^{10,11)}。RES回避の機構は十分に

は解明されていないが、オプソニン、補体など様々な血流中に存在する物質の粒子表面への吸着が一因であることは明らかである。PEGリポソームにおいては、表面に存在するPEG分子の水和によってこの吸着が抑制されていると考えられている。

我々はアンカーリング法によりコーティングしたリポソームに、前述のステルスリポソームと同様なRES回避効果を期待して、血流中での安定性を評価した。その結果、PVA-Rコーティングリポソームはコーティングしてないリポソーム、PVAでコーティングしたリポソームに比較して有意に滞留性が增大することが判明した^{12,13)}。すでに報告されているようにリポソーム組成中のコレステロール含量を変化させると血中滞留性は大きく変化した、いずれの場合もPVA-Rコーティングにより滞留性は改善された (Fig. 2)。また、PVAの物理的吸着によるコーティングでは、ほとんど効果は認められず、血中滞留性の増大には厚

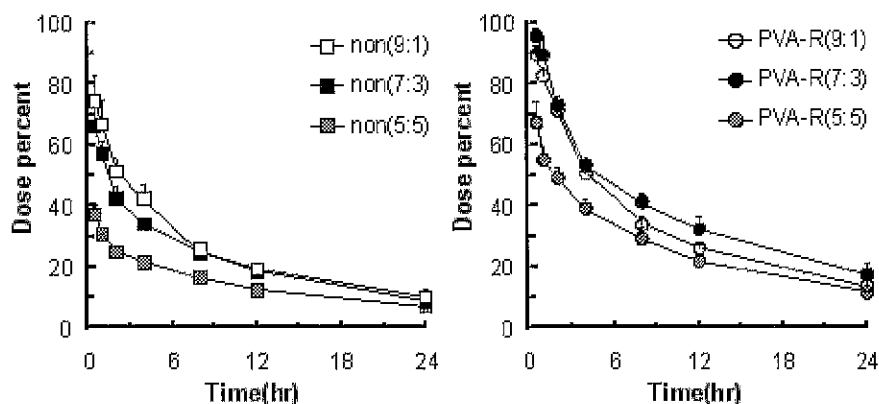


Fig.2 Effect of polymer coating and cholesterol content in the liposomal formulation on the circulation property of liposomes after i.v. injection in rats (left: non-coated liposomes, right: PVA-R coated liposomes).

みを持ったコーティング層が重要であることが示された。PVA-Rの分子量を変化させた場合は、分子量が小さくなるとその効果も低下したことからこの推定は支持された。また、肝臓、脾臓での取り込みに関してもPVA-Rコーティングリポソームには抑制効果が有意に認められ、血中滞留性の増大はRES回避によるものであることも明確となった (Fig.3)。

PVA-Rの他に、HPMC、PVPに疎水基を導入したポリマーについて検討したが、PVA-Rが最も効果は高かった¹⁴⁾。これはポリマーの種類というよりは、疎水基の導入法の違いにより、高分子の末端に疎水基が導入されるのが最も効率が良いことが推定された。さらに、ステルスリポソームとの比較では、PVA-Rコーティングリポソームはより少量のコーティング量でほぼ同等の効果があることが確認された¹⁵⁾。これはPEGとPVAの分子量の違いが大きな要因となっていると推定される。PEGリポソームの場合、リポソーム調製時にリン脂質PEG結合体を処方するため、あまり大きな分子量のPEGを導入することができないことが報告されている。この点では、末端疎水化ポリマーによるコーティングが有利であろう。

リポソーム粒子のRES回避の機構は現在も検討中であるが、判らない事も多い。例えば、同一リポソーム処方で同じサブミクロンサイズでも粒子径を100 nmから300-400 nmとすると、RES取り込みが顕著に増大する。この程度の差異で、血中での表面吸着物質量がそれほど大きく異なるのであろうか。PVA-Rで表面修飾するとその程度は軽減されるが、相対的には滞留性は有意に低い。試験管内で血清存在下でのリポ

ソームの凝集を粒子径を指標にして評価したところ、PVA-Rコーティングにより凝集が有意に抑制されることが確認された。すなわち、現象論的には、ポリマーコーティングにより血中においても初期の粒子径が保たれていることも粒子の血中滞留性向上の要因の一つとも解釈できる。

4.2 制癌剤封入リポソーム

ポリマーコーティングリポソームの製剤としての有効性を明らかにするために、制癌剤ドキソルビシンを封入し、担癌ラットを用いその効果を評価した¹⁶⁾。薬物溶液を投与した場合は投与数分後で血中濃度は測定限界以下となる。一方、薬物をリポソームに封入すると薬物の血中濃度はリポソームの滞留性を反映して担癌動物においても24時間後でも充分測定できた。さらに、その値はコーティングすることにより有意に高くなった。癌組織への薬物移行量 (集積量) の経時変化は、Fig.4に示すようにこれらの結果をよく表したのものとなった。さらに、癌組織への移行をファーマコキネティックパラメータを計算して比較すると、コーティングすることによって血中滞留性が大きくなった効果に加えて、腫瘍への移行性が高くなる因子が存在することが示唆された¹⁷⁾。

このポリマーコーティングによるターゲティング効果を確認するために、担癌動物を用いて、実際に、腫瘍増殖抑制効果を検討した¹⁸⁾。その結果、ポリマーコーティングリポソームを用いた場合は、有意にその効果は大きく、同時に延命効果の増大も観察された。

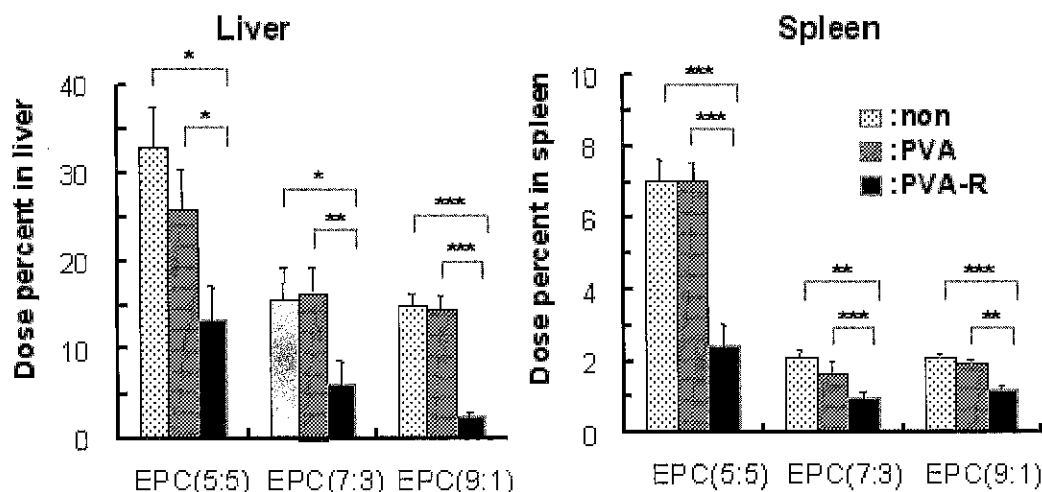


Fig.3 Effect of polymer coating and cholesterol content in the liposomal formulation on the distribution of the liposomes in a) liver and b) spleen at 1 hr post i.v.

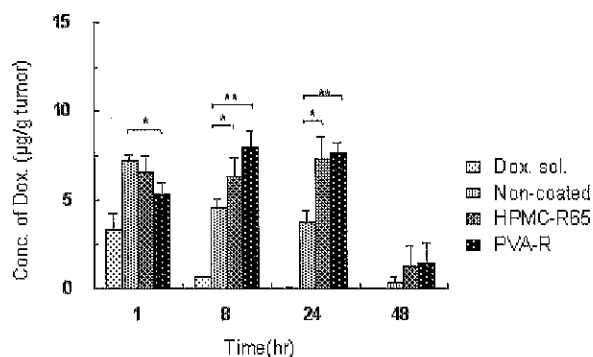


Fig.4 Drug accumulation in tumor after i.v. administration of doxorubicin solution or various liposomal doxorubicins in Walker rat carcinoma bearing rats

5. 消化管粘膜付着性リボソームの設計とペプチド性薬物の経口投与

5.1 微粒子製剤による吸収性の改善

経口投与剤としてのコロイダルドラッグデリバリーシステムは今のところ実用化されていないが、研究レベルでは様々な試みがなされている。最も有名な研究例はリボソームを用いてインスリンの消化管吸収を目指したもので、1970年代半ばからいくつかの研究グループによって検討が重ねられた^{19,20)}。血糖値低下を指標としてリボソームによるインスリン吸収の有無を判定した結果は、リボソームは有効、無効の両者に分かれた。両者のデータがかなり蓄積された1980年代には、統一的な見解を得るため脂質組成、調製法、バッファーなど実験条件を詳細にコントロールした系統的な実験も行われた²¹⁾。しかし、これらの研究を通して得られた結論は、リボソームによるインスリン経口投与は可能性は否定できないが個体差が大きく実用的には不可能というものであった。

5.2 粘膜付着性リボソーム

リボソームが腸管壁をそのままの形で透過するか否かを別にして、薬物単独で極僅かであっても透過性を有する薬物であれば、そのmucosal側での濃度を高めてやれば結果として透過速度が増大すると考えられる。実際的にはmucous layer (粘液層) での薬物濃度を高めることができればよい。このような仮説の元に、我々は消化管滞留性に優れた微粒子製剤の設計を企図し、粘膜付着性を有するキトサンでコーティングしたリボソームを調製してペプチド性薬物の経口投与

にチャレンジした。キトサンとは、カニなどの甲殻類の殻を分解、化学処理をして得られるカチオン性高分子である。

キトサンでコーティングしたリボソーム粒子は、摘出したラット腸管を用いるin vitro実験において優れた粘膜付着特性を有することが明らかになった⁶⁾。そこでインスリンを封入したキトサンコーティングリボソームをラットに経口投与し、血糖値の変化を測定した。その結果、Fig.5に示すように、コーティングしてないリボソームの場合は過去の研究者のデータ同様一過性の血糖値低下が観察されたのに対して、キトサンコーティングリボソームの場合は、12時間までその低下が持続した²²⁾。使用したリボソームが、平均粒子径数マイクロメートルのMLVであることも考え合わせると、この場合キトサンリボソームが粘液層中に滞留してインスリンを放出し、その濃度が高まり吸収されたと考えるのが妥当であろう。

キトサンコーティングリボソームの有用性は、他のモデルペプチド性薬物カルシトニンを用いても確認された²³⁾。脂質組成でリボソームに正電荷を持たせて同様な検討をしても顕著な効果が認められなかったことから、粘膜付着にはポリマー層の存在が重要であることが再確認された。また、アニオン性の粘膜付着ポリマー、カーボポールでコーティングしたリボソームもキトサンコーティングリボソーム同様な薬理効果の持続性が得られることが判った。

一方、キトサンコーティングリボソームについて、粒子サイズをサブミクロン化すると薬理効果が著しく増大することも明らかになった (Fig. 6)。また、コーティングしてないリボソームを用いた場合も、粒子径を変化させるとその減少とともに薬理効果が増大する傾向が認められ、粒子径が重要なファクターである

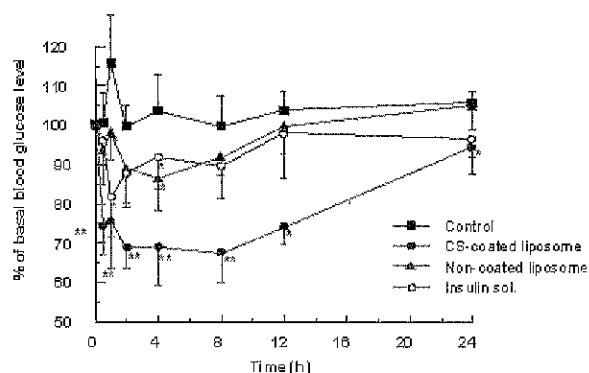


Fig.5 Change in serum glucose level (%) after oral administration of insulin (24IU/rat)

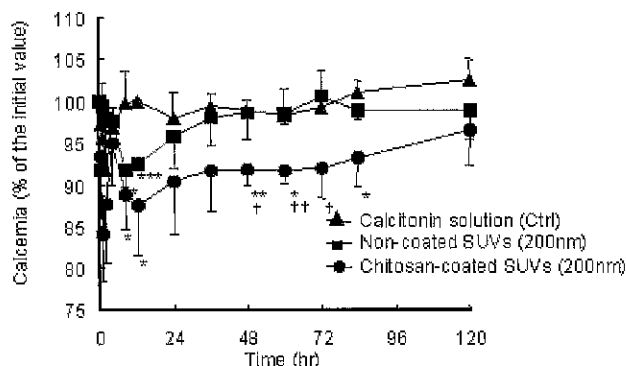


Fig.6 Profile of plasma calcium level after intragastrical administration of sub-micronized liposomes

ことが確認された²⁴⁾。

消化管内でのリポソームの挙動を明らかにするため、脂溶性蛍光マーカーを封入したリポソームをラットに投与後、腸管を取り出し、共焦点レーザー顕微鏡で観察した²⁵⁾。その結果、キトサンコーティングリポソームは腸管内により多く滞留し、また、腸管上部に付着する割合が多かったことからその粘膜付着性が確認された。さらに、その付着量を定量すると、その傾向は顕著に見られた (Fig. 7)²⁶⁾。また、顕著な薬理効果が認められたサブミクロン化リポソームについては、経時的に粘膜内部へ浸入していく様子が観察できた²⁷⁾。この現象は、現在も解析を続けているが極めて興味深い現象である。

ペプチド性薬物の吸収を示唆する薬理効果は、リポソームと同様な表面修飾を施したPLGAナノスフェアでも観察されている²⁸⁾。また、リビッドナノスフェアでも消化管内挙動に関してリポソームと同様なコーティング効果、サイズ効果が認められている。これらの結果も考え合わせると、ペプチド性薬物消化管吸収のための微粒子キャリアー設計には、粒子の表面特性、それによる粘膜付着、浸入性がキーになることは間違いないであろう。

6. おわりに

コロイダルドラッグデリバリーシステム設計において重要なテクノロジーはサブミクロンオーダーの微粒子を調製することはもとより、その特性を支配する表面、粒子内構造をナノレベルで制御すること、またそれを解析することにある。従来のパーティクルテクノロジーに加え、このような視点での研究 (ナノパーティクルテクノロジー) はまだまだ進展の余地がある。製剤設計におけるこのようなパーティクルを中心としたナノテクノロジーの発展は、精密製剤設計にとってはもちろん、医薬品産業とナノテクノロジーの接点を明確にする上でも極めて重要であると思われる。

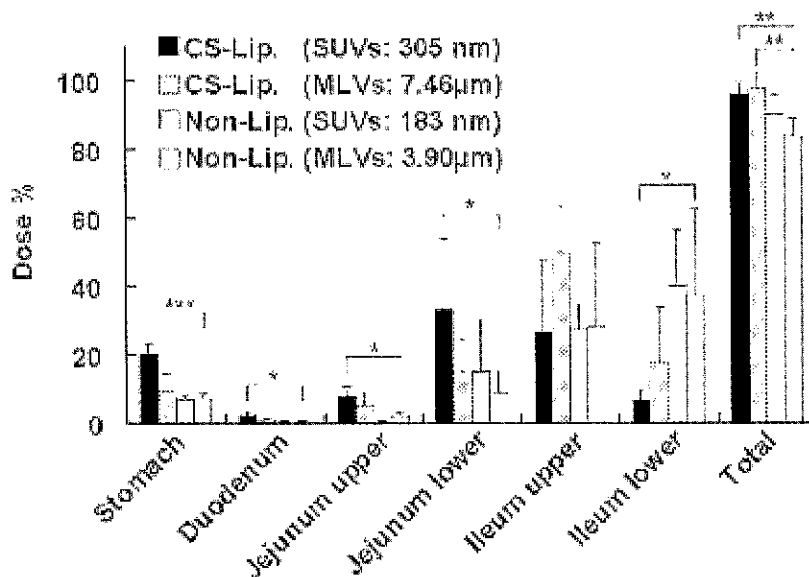


Fig.7 Dose percentage of various types of liposomes in various parts of the gastrointestinal tract at 60min after intragastrical administration. * $P < 0.05$, ** $P < 0.01$, *** $P < 0.001$ Significantly different from Non-Lip. (MLVs)

引用文献

- 1) Niwa, T., H.Takeuchi, , T.Hino, N.Kunou and Y.Kawashima: J. Controlled Release, 25, 89-98 (1993)
- 2) Kreuter, K.: "Colloidal Drug Delivery Systems" ed. by Kreuter, K., Marcell Dekker (1994).
- 3) Papahadjopoulos, D.: "Stealth Liposomes" , ed. by Lasic D. & Martin, F., pp1-7,CRC Press (1995)
- 4) Sunamoto, J., K.Iwamoto, M.Takada, T.Yuzuriha and K.Katayama: "Polymer coated liposomes for drug delivery to target specific organs" Recent Advances in Drug Delivery Systems, eds by Anderson, J.M. and Kim, S.W., pp. 153-162 (1984).
- 5) Ringsdorf , H. and W. N.Konings: Biochim. Biophys. Acta, 1106, 23-30(1992).
- 6) Takeuchi, H., H.Yamamoto, T.Niwa, T.Hino and Y.Kawashima: Chem. Pharm. Bull., 42, 1954-1956 (1994)
- 7) Takeuchi, H., H.Yamamoto, A.Toyoda, H.Toyobuku, T.Hino and Y.Kawashima: Int. J. Pharm., 164, 103-111 (1998)
- 8) Senior J. H.: Crit. Rev. Ther. Drug Carrier Syst. 3, 123-193(1987).
- 9) Allen T. M., C. Hansen, J. Rutledge: Biochim. Biophys. Acta. 981, 27-35 (1989).
- 10) Allen T.M., C. Hansen, F. Martin, C. Redemann, A. Yau-Young: Biochim. Biophys. Acta. 1066, 29-36 (1991).
- 11) Papahadjopoulos D., T. M. Allen, A. Gabizon, E. Mayhew, K. Matthey, S. K. Huang, K. D. Lee, M. C. Woodle, D. D. Lasic, C. Redemann, F. J. Martin: Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 88, 11460-11464 (1991).
- 12) Takeuchi H., H. Kojima, T. Toyoda, H. Yamamoto, T. Hino and Y. Kawashima: Eur. J. Pharm., 48, 123-129 (1999).
- 13) Takeuchi H., H. Kojima, H. Yamamoto, Y. Kawashima : J. Control. Rel., 68, 195-205 (2000)
- 14) Takeuchi H., H. Kojima, H. Yamamoto, Y. Kawashima: 薬剤学, 61, 86-92 (2001)
- 15) Takeuchi H., H. Kojima, H. Yamamoto, Y. Kawashima: J. Control. Rel., 75, 83-91 (2001).
- 16) Takeuchi H., H. Kojima, H. Yamamoto, Y. Kawashima: Pharm. Pharmacol. Commun., 5, 445-448 (1999).
- 17) Takeuchi H., H. Kojima, H. Yamamoto, Y. Kawashima: Biol. Pharm. Bull., 24, 795-799 (2001).
- 18) Takeuchi H., H. Kojima, H. Yamamoto, Y. Kawashima: S.T.P. Pharm. Sci., 11, 271-274 (2001)
- 19) Patel, H.M. and Ryman, B.E. (1976): FEBS Letters, 62, 60-63.
- 20) Dapergolas, G. and Gregoriadis, G. (1976): Lancet, 2, 824-827.
- 21) Shenfield, M. and Hill, J. (1982): Clinical and Exp. Pharmacol. Physiol., 9, 355-361.
- 22) Takeuchi, H., H.Yamamoto, T.Niwa, T.Hino, and Y.Kawashima: Pharm. Res., 13, 896-901 (1996).
- 23) Takeuchi, H., Y. Matsui H. Yamamoto, Y. Kawashima: J. Control. Rel., 86, 235-242 (2003).
- 24) Takeuchi, H., H.Yamamoto, Y.Kawashima: Adv. Drug Delivery Reviews, 47, 39-54 (2001)
- 25) 松井裕司, 山本浩充, 竹内洋文, 川島嘉明: 日本薬剤学会第14年回講演要旨集, p.66, 岡山 (1999)
- 26) 杉原光, 山本浩充, 竹内洋文, 川島嘉明: 2001年度秋期研究発表会発表論文集, pp.20-21, 大阪 (2001)
- 27) Takeuchi, H., Y.Matsui, H.Sugihara, H.Yamamoto, Y.Kawashima: Int. J. Pharm., submitted.
- 28) Kawashima Y., H.Yamamoto, H.Takeuchi, Y.Kuno: Pharm. Develop. Technol., 5, 77-85 (2000)

微粒子を用いたフォトニックフラクタル構造の設計と応用展開

宮本 欽生¹⁾, 桐原 聡秀¹⁾, 武田 三男²⁾, 本田 勝也³⁾, 迫田 和彰⁴⁾

1) 大阪大学接合科学研究所 附属スマートプロセス研究センター

2) 信州大学理学部 物理科学科

3) 信州大学理学部 数理・自然情報科学科

4) 物質材料研究機構 ナノマテリアル研究所

1. はじめに

フォトニックフラクタルは、電磁波を局在させるフラクタル構造体につけた名称である。2003年3月に我々の共同研究グループで、メンジャースポンジと称する立方体のフラクタル構造をエポキシ樹脂で作製し、電磁波特性を調べたところ、透過率、反射率とも同一周波数で大きく減衰する現象が観察された^{1,2)}。この特異な現象は、フラクタル構造がある特定の波長や周波数の電磁波に対し黒体のように働いていることを暗示している。黒体は入射したすべての波長の放射を反射も透過もしないで完全に吸収する仮想の物体として知られている。

一方、電磁波や光を局在させる機能材料としてフォトニック結晶がある^{3,4)}。波長が結晶の誘電体格子周期に一致した入射電磁波はブラッグ反射を受け結晶内部を進行できない。従って、誘電体格子は電磁波の完全反射体として作用し、そのような結晶格子内に形成された空洞内に電磁波が局在する。フォトニックフラクタルの場合は、ブラッグ反射とは異なる特殊な干渉機構が働いているかも知れないが、まだ現象を説明できるまでには至っていない。

結晶は基本格子が周期配列した構造であるが、フラクタルにはそのような周期性はなく、部分も全体も互いに相似的な構造をした自己相似性を有している⁵⁾。このような構造上の違いが、電磁波特性に違いを与えているようである。フォトニックフラクタルには科学的な興味がつきないが、情報、通信、エネルギー、医療分野など、さまざまな応用が期待し得る。本稿では、ナノ粒子を用いたフォトニックフラクタルの構造設計

と製法、電磁波特性、応用展開の可能性を中心に、これまで得られた知見を紹介する。

2. 周期構造と自己相似構造

結晶は原子や分子で構成された0.数nmから数nmの基本格子が3次的に規則正しく配列した周期構造を有し、天然の鉱物や人工の化合物を構成している。

基本格子が規則正しく配列した構造が単結晶であり、微結晶の集合体が多結晶である。構造の周期性が局部的に乱れた状態が結晶欠陥で、全体的に乱れた構造が非晶質として理解されているが、いずれも基本は周期構造の概念に基づいている。

一方、フラクタルは、大小互いに相似的な幾何学形状が入れ子的に配列した集合体をいい、結晶のような周期性は持たない。入道雲や入り組んだリアス式海岸、森、ひだのある腸壁など、よりマクロで複雑な自然界の形態にもフラクタル性が見出され、部分を拡大すると全体に一致しないまでも似た構造になるという意味で、統計的な自己相似性を有している。

フラクタルによる空間構造はフラクタル次元で示される⁶⁾。通常、我々は空間的な次元を、点が0次元で、線が1次元、平面が2次元、立体が3次元として認識している。幾何学形状の次元は、(1)式のように数学的に定義づけられ、全体を1/Sに縮小した相似形N個で構成されているとき、Dで表される。Dは相似性次元、もしくはフラクタル次元と称される。

$$N = S^D \quad (1)$$

例えば、図1(a)に示す立方体は、各辺を3等分

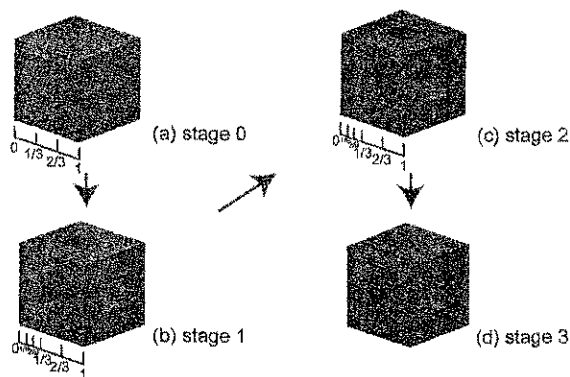


図1 メンジャースポンジフラクタル構造体の形成過程

- (a) イニシエーターとなる立方体
- (b) ステージ1のメンジャースポンジ構造, ジェネレーターという
- (c) ステージ2のメンジャースポンジ構造
- (d) ステージ3のメンジャースポンジ構造

すると、相似形をした、より小さい立方体27個で構成されることから、(1)式に従うと $27=3^3$ となり、我々が経験的に認識している3次元に一致する。一方、図1(b)は、各辺を3等分した後、面心と体心部にある小立方体7個を抜き取ったもので、(1)式に従うと $20=3^3$ となり、フラクタル次元は約2.73となる。この操作を3回繰り返したのが、図1(d)のステージ3のメンジャースポンジと称される立方形状のフラクタルで、今回、電磁波の局在が顕著に現れた構造となる。このようにフラクタルは小数点のつく次元となるのが特徴的である。

メンジャースポンジ構造は、図2(a)に示す1次元的なコントロールバーフラクタルの3次元版になっている。コントロールバーは、線分を3等分し中央部を抜き取っていく操作を繰り返してでき、フラクタル次元は

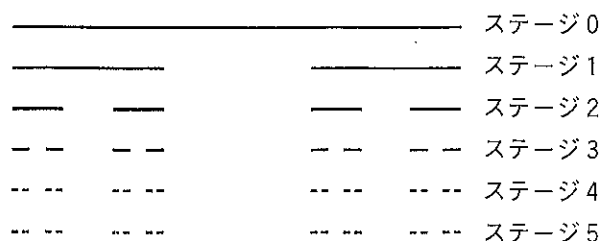
0.63となる。図2(b)はコントロールバーの2次元版で、シアピンスキーカーペットと称され、フラクタル次元は1.89である。小数点がつく次元のフラクタル構造が、電磁波の局在に本質的にかかわっているのかどうか、かかわっているとするとどのようにかかわっているかが、今後解明していかなければならない重要な点である。

3. ナノ粒子を用いたフォトニックフラクタルの構造設計と作製

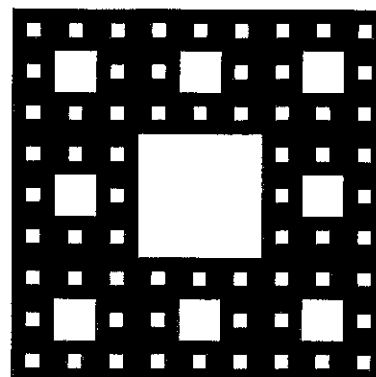
3.1 光造形法

さまざまなフォトニックフラクタルの構造設計は、3D-CAD (トヨタケーラム社製: Think Design Ver. 8.0) を用いて設計している。3次元CADを使うことにより、フォトニックフラクタルの単体構造だけでなく、構造の変形、反転、複合化などさまざまなバリエーションが設計できる上、特定の面で切断したり、コネクターをつけたりすることも容易である。設計した構造は、光造形法によりオンラインで自動的に造形される。光造形装置 (ディーメック社製: SCS-300P) の概略を図3に示す。CADデータに従って、光硬化性樹脂液に紫外線レーザーを走査すると、軌跡に沿って樹脂液表面が重合固化し2次元の薄い層が造形される。この操作を積み重ねて複雑な3次元構造が作製できる⁶⁾。

光硬化性樹脂液にセラミック粒子を適量混合すれば、造形物の誘電率を上げることができる。例えば、平均粒径 $10\mu\text{m}$ のチタニア系セラミック粉末を光硬化性エポキシ樹脂に10vol%分散し、波長350nmでスポット径 $100\mu\text{m}$ の紫外線レーザーを樹脂液面に照射する



(a)



(b)

図2 コントロールバー (a) とシアピンスキーカーペット (b)

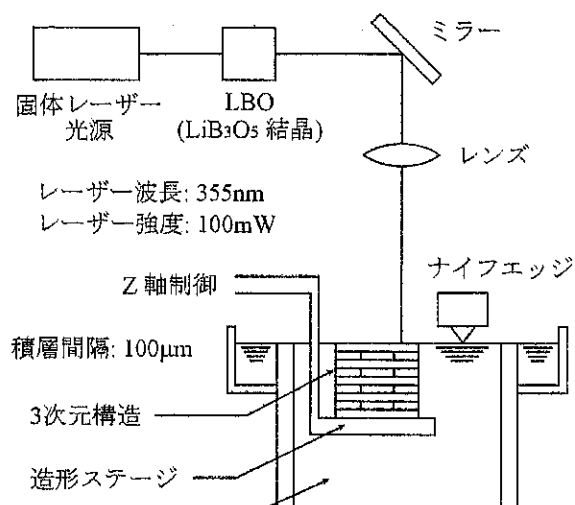


図3 光造形装置の概略図

と、直径 $120\mu\text{m}$ の球状領域が形成される。レーザーを速度 90mm/s で走査して、厚さ $100\mu\text{m}$ の誘電体層を積層していくと、寸法精度 $50\mu\text{m}$ のフォトニックフラクタルが造形できる。レーザーの走査やステージの移動など、全行程がCAD/CAMシステムにより自動制御される。図4にこのようにして造形したステージ3のメンジャースポンジ型フラクタル構造を示す。なおチタニア粒子はシリカで覆われた構造になっており、

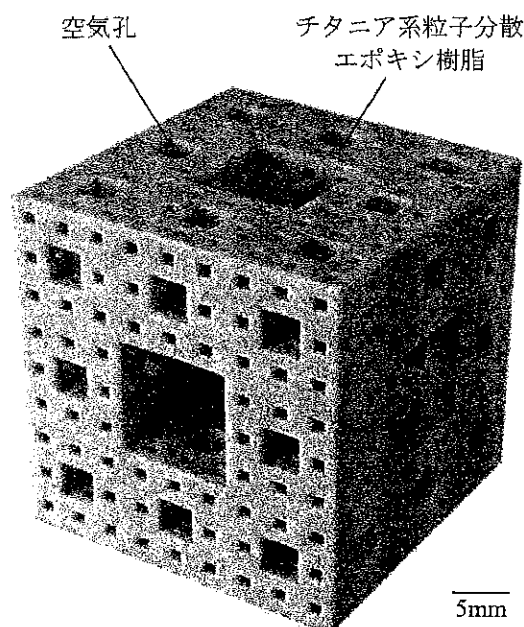


図4 造形したステージ3のメンジャースポンジ型フラクタル。酸化チタン系セラミック粒子を10vol%含むエポキシ樹脂で作られている。立方体の1辺が 27mm で、1辺 9mm 、 3mm 、 1mm の角孔が多数開いている。

チタニアによる光化学反応を抑制し、光硬化性樹脂液の重合硬化を阻止しない特殊な複合粒子である。

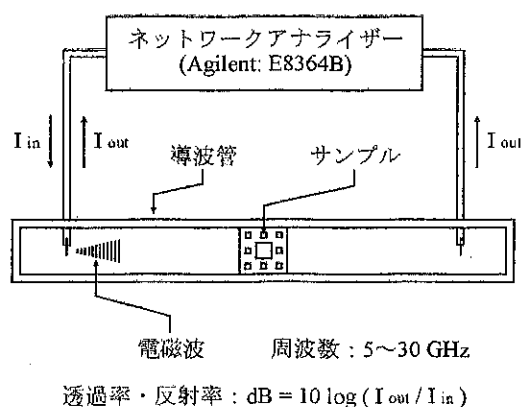
3.2 光硬化性樹脂へのナノセラミック粒子分散

フォトニックフラクタルにより光や電磁波を制御するには、フラクタル構造を構成している素材の誘電率を制御することが重要である。一般に誘電率が ϵ である媒質中において、電磁波の波長は $1/\sqrt{\epsilon}$ に圧縮されるため、誘電率の高い素材でフラクタル構造を作れば、より長い波長の電磁波を局在できる。特定の波長域での電磁波制御を狙うのであれば、誘電率の高いフォトニックフラクタルは、より小さい構造ですむことになる。筆者らが行っている光造形法では、光硬化性樹脂液に高誘電率のセラミック粒子を分散し造形することによって、セラミック粒子分散/高分子複合材料のフラクタルを形成している。この手法によりフラクタル構造の誘電率を広い範囲で自在に制御し得る。

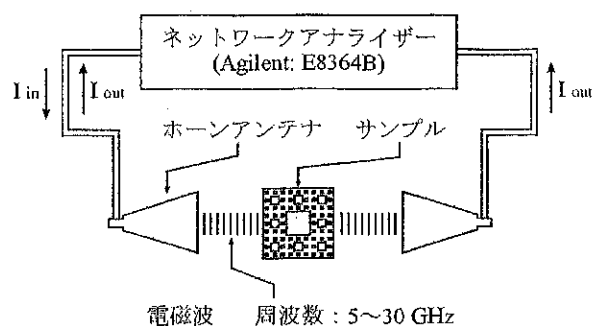
光硬化性樹脂を紫外線硬化させる際には、プロトンがモノマーの架橋に寄与して硬化反応が進行するカチオン重合が現在のところ最も広く用いられている。硬化による樹脂の収縮が極めて小さく、精度の高い3次元造形が実現できる。ところが、セラミック粒子を光硬化性樹脂液に分散すると、光重合が阻害されてしまう例が結構多い。分散したセラミック粒子が重合に必要なプロトンを捕獲してしまうことが考えられる。そのため筆者らは、誘電率が高いが光重合を阻害するチタニアと、誘電率は低いが重合に影響を及ぼさないシリカを複合化し、光造形用の誘電体分散粒子として用いている。この場合、粒子表面にシリカを多く分布させ、中心部にチタニアを多く存在させる特殊な粒子設計が必要となる。高誘電率のフラクタル構造を形成すれば、より小型のデバイスを形成できるが、その実現には単に造形精度の向上だけでなく、当然ながら分散粒子の微細化も不可欠な要素となる。筆者らは、粒子径がナノメートルからマイクロメートルの酸化チタン/シリカ複合粒子を必要に応じて選択しエポキシ樹脂液に分散している。これらの粒子を樹脂液に投入して、真空脱泡し気泡を除去した後に造形へと進む。光造形法では2次元薄層を順次積み重ねて3次元構造を得るため、それぞれの薄層の平坦度が造形精度に大きな影響を及ぼす。粒子分散による樹脂液の粘度増加をできるだけ抑えるために、球状の粒子を用いるなどの工夫を行っている。また造形中は粒子が沈降しないよう樹脂液をポンプで循環させている。

4. フォトニックフラクタルの電磁波特性

フォトニックフラクタルの電磁波特性は、ネットワークアナライザー（アジレントテクノロジー社製：E8364B）を用いて測定した。1辺が27mm以下の比較的小さなサンプルの測定は図5(a)に示す金属導波管とモノポールアンテナを用い、より大きなサンプルは図5(b)に示すホーンアンテナを用い自由空間で行った。5～30GHz帯域でTEモードの平面波を入射させ、反射波および透過波のスペクトルで電磁波特性を評価している。フラクタルを構成している素材の比誘電率や誘電損失の測定には誘電体プローブ（HP-85070B）を用いた。



(a)



(b)

図5 電磁波の反射率、透過率判定

図4のステージ3メンジャースポンジフラクタルを導波管で測定した時の電磁波特性を図6に示す。8GHzで反射率および透過率が共に-50dBまで急激に減衰している。バルク材の電磁波特性では、全域にわたって透過率はほぼ0dBを示し、一部は反射し、残りは殆ど透過してしまっていた。バルク材の比誘電率は8.8で、誘電損失は0.1である。この結果は、8GHzの入射電磁波が、反射も透過も殆どしないでフラクタル

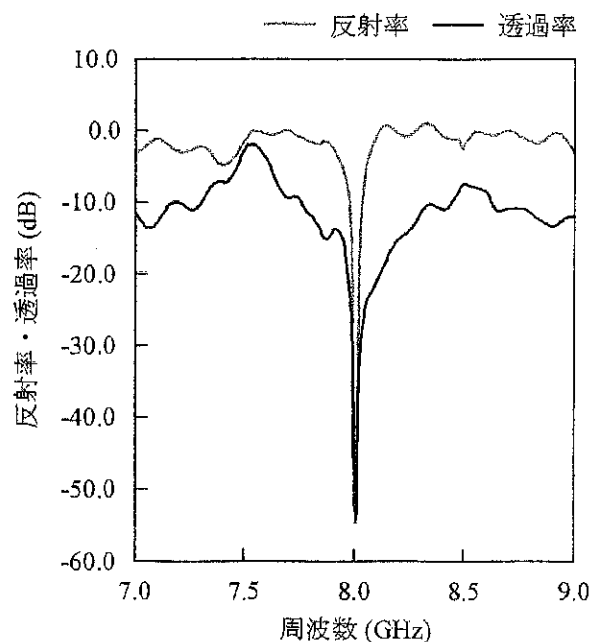


図6 ステージ3メンジャースポンジフラクタル（図4）の電磁波特性

ル構造内部に局在し、多くは素材に吸収されたことを示唆している。

ステージ3メンジャースポンジフラクタルの中央部には、図7に見られるような1辺が9mmの立方体空洞が存在する。この中央空洞に電界プローブとしてモノポールアンテナを挿入し、電場強度の空間的な分布

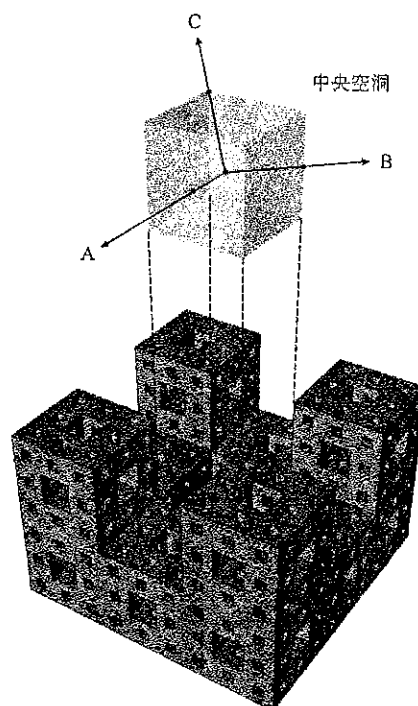


図7 ステージ3メンジャースポンジフラクタルの断面構造

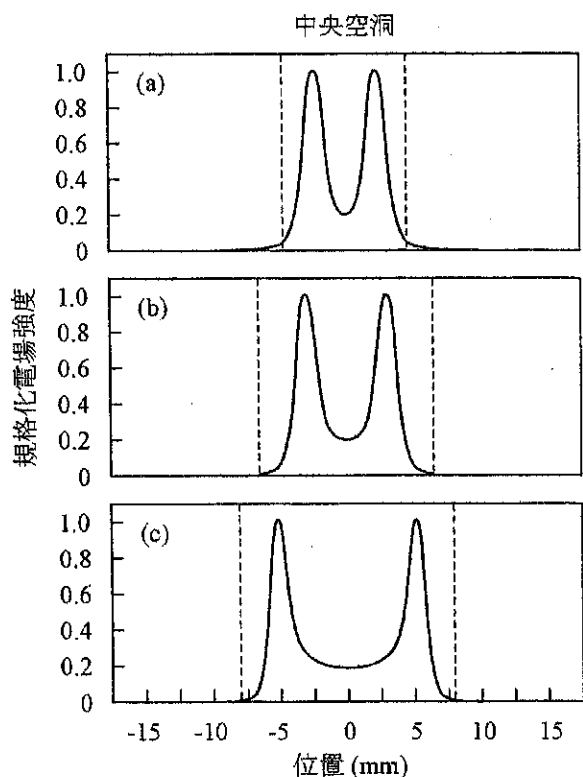


図8 中央空洞における電場強度の分布

を測定した。サンプル外部からモノポールアンテナを用いて8 GHzの電磁波を照射し、図7のA, B, C各方向に沿って透過率を測定することで、相対的な電場強度の空間分布を求めた。その結果を図8に示す。中央空洞に電磁波が強く局在していることが確認できる。モノポールアンテナを中央空洞からA方向にはずすと、強度は殆ど観測されなくなる。

5. フォトニックフラクタルの構造制御と電磁波特性

当初、ステージ2や3のメンジャースポンジフラクタル構造体をエポキシ樹脂やセラミックス混合エポキシ複合体で作製し、電磁波の局在を観測したが、その後の研究で、図9に示す同じステージ3のメンジャースポンジを1/3にスライスした構造や、図10に示すステージ3のシアピンスキー型構造は、反射率のみ大きく減衰させることもわかってきた⁷⁾。1次元や2次元的なフラクタル構造に関しては、照射した電磁波や光が特定の波長で、反射率や透過率が顕著に増大する局在現象が現れ、既に他の研究者らによっていくつか報告されている^{8,9)}。ただ、メンジャースポンジ構造での局在は、1次元や2次元に限定された局在ではなく、3次元的な空間に完全局在し閉じ込められたことを示

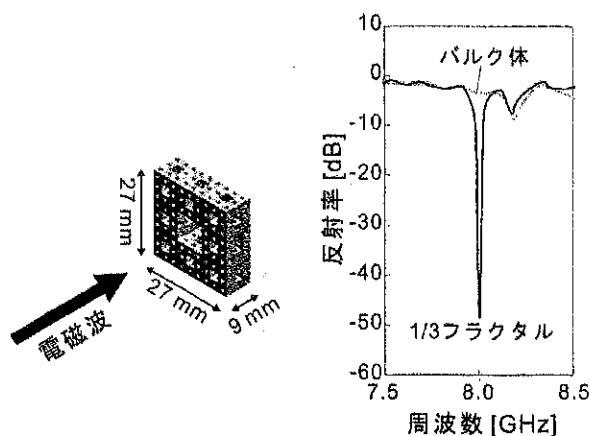


図9 ステージ3メンジャースポンジ構造体の1/3構造とその電磁波特性

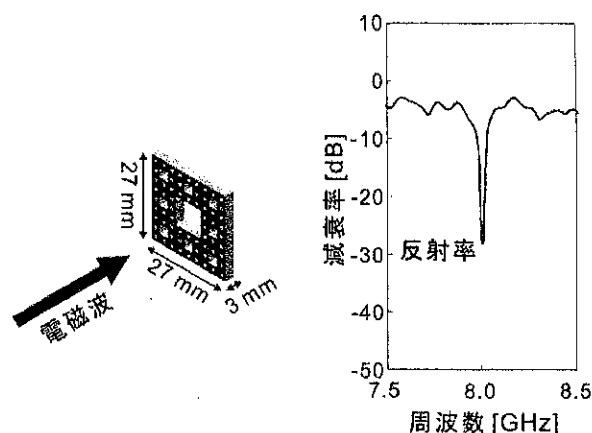


図10 ステージ3のシアピンスキーガasket構造と電磁波特性

唆している。従って、メンジャースポンジ構造に見られる反射率の減衰は、入射電磁波に対する表面の2次元的なシアピンスキー型フラクタル構造によるものであり、透過率の減衰は立方体内部の3次元的なフラクタル構造によることが類推される。

以上はいずれも単体のフラクタル構造体であるが、それらを複合化した際の電磁波局在がどうなるかは、基礎的にも応用的にも重要な問題である。図11にステージ3の誘電体メンジャースポンジ構造体を縦横7個ずつ配列した複合構造体と、その電磁波の反射・透過特性を示す。図には同じ誘電体のバルク構造に対する結果も示している。このように単純に配列し複合化しただけでは、バルク体に対する結果と変わらず、局在機能が失われてしまうことがわかった。複数のメンジャースポンジ構造体を単純に接合するだけでは、全体が周期構造に変わってしまい、電磁波を局在させる自己相似的な構造特性が失われてしまったためではな

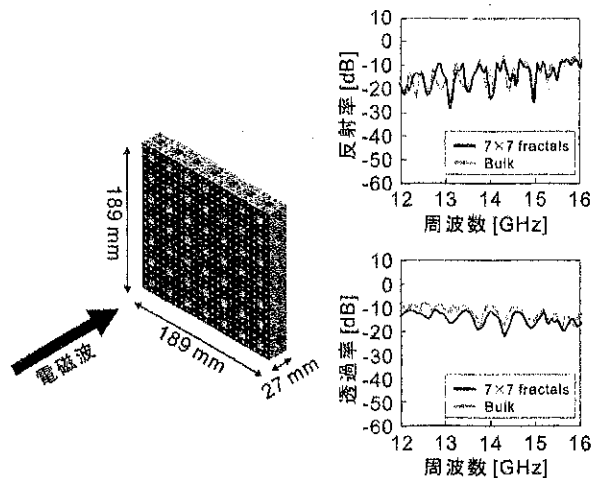


図11 ステージ3のメンジャースポンジ構造体の7×7配列構造体とその電磁波特性

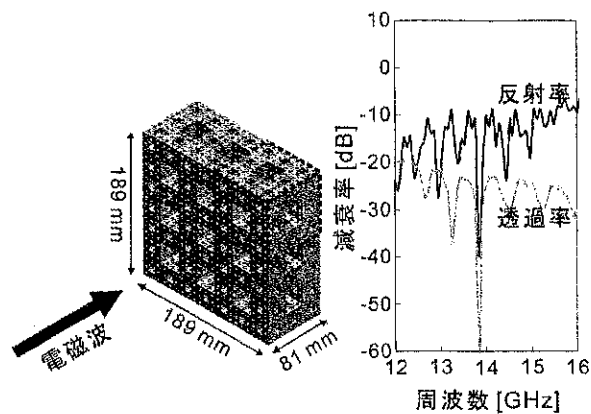


図12 ステージ4メンジャースポンジの1/3共有複合構造と電磁波特性

いかと推察している。図12は、周期性が出ないようにステージ4のメンジャースポンジを互いに1/3ずつ重ね合わせて配列した複合構造体であり、14GHz付近に局在が見られる。この結果は、フォトニックフラクタルを複合化する場合、周期構造が現れないように組み合わせる必要があることを示唆しているようである。同様の複合化による局在は、図13に見られるように、1/3スライスしたステージ4メンジャースポンジの1/3共有構造でも成立している。

6. 局在周波数の予測

誘電体で形成したメンジャースポンジ型フラクタル構造体に入射した電磁波が、なぜ反射も透過もせず局在するのか、FDTD法による電磁場解析により解明中であるが、電磁波が局在する周波数は、下記の経験式

で求めることができる¹⁾。

$$\lambda = 2/3 \cdot a \sqrt{\epsilon_{\text{eff}}} \quad (2)$$

この式は、中央空洞に局在するモードの基本周波数に対応し、実験とよく一致する。

(2) 式を拡張したのが次の (3) 式である¹⁰⁾。

$$\lambda = 2^{\ell} a \sqrt{\epsilon_{\text{eff}}} \cdot n / S^{2\ell-1} \quad (3)$$

ここで、 a : 1 辺の長さ、 ϵ_{eff} : 平均体積誘電率、 S : 構造体の 1 辺 a を S 等分した数、 n : 抜き取った辺の数、 ℓ : 局在する電磁波モードの次数、である。 $\ell = 1$ の場合が (1) 式に相当する。平均体積誘電率は、フラクタル構造体を構成している物質の誘電率と ϵ_{mat} と空気の誘電率 ϵ_{air} を使って (4) 式から求められる。

$$\epsilon_{\text{eff}} = \epsilon_{\text{mat}} V_f + \epsilon_{\text{air}} (1 - V_f) \quad (4)$$

V_f はフラクタル構造を構成する物質の体積分率で、(5) 式で計算される。

$$V_f = (N/S^d)^m \quad (5)$$

ここで、 N : 自己相似立方体の数、 d : 実次元、 m : ステージ数、である。 V_f にフラクタル次元が間接的に入ってくる。

メンジャースポンジ構造体の場合は、 $S=3$, $n=1$, $N=20$, $d=3$, $m=3$ であり、 ϵ_{mat} がわかっているれば、局在周波数を予測できる。例えば、図4のステージ3メンジャースポンジ単体、図9の1/3スライス構造、図10のステージ3シアピンスキー型フラクタル構造は、いずれも約8GHzで局在を示しており、ステージ3メンジャースポンジ単体に対し $\ell=1$ で計算した周波数と一致する。また、図12のステージ4メンジャースポンジの1/3共有複合構造、および図13の1/3スライスしたステージ4メンジャースポンジの1/3共有複合構造はいずれも約14GHzで局在を示す。ステージ4メンジャースポンジ単体も、同じ14GHzで局在を示し、 $\ell=2$ で計算した周波数と一致する。これら次数の異なるモードは、他の実験からいずれも中央空洞に局在しているものと考えているが、より詳しい検証が必要である。電磁波がなぜこれらのフラクタル構造に局在するかはまだ解明できていないが、メンジャースポンジ型の誘電体フラクタルに関しては (2) 式や (3) 式の経験式を使えば、局在周波数の設計が可能になる。

比誘電率 1 の媒質を伝播する電磁波の波長 λ は、誘

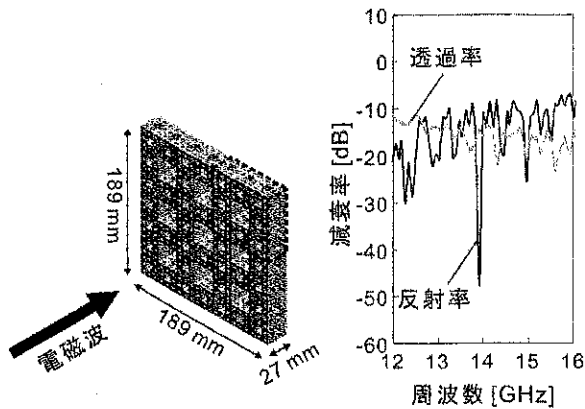


図13 1/3スライスしたステージ4 メンジャースポンジの1/3共有複合構造と電磁波

電率 ε の媒質に入ると $\lambda/\sqrt{\varepsilon}$ に収縮する。(2)式を(6)式のように変形すると、メンジャースポンジ型フラクタル内の局在波長は1辺 a の2/3に相当し、1辺 a は局在波長の1.5倍に相当することがわかる。

$$\lambda/\sqrt{\varepsilon} = 2/3a \quad (6)$$

一方、観測された局在モードは、図8に見られるように1辺が $a/3$ (9mm) に相当する立方体空洞に1.5波長分形成されている。すなわち、フラクタル構造内で $2/3a$ の波長を有する電磁波が、自身の波長よりも狭い中央空洞に圧縮されて局在しているとみなすことができる。このような、自らの波長よりも狭い領域に圧縮されて電磁波や光が局在する現象は、2次元的なフ

ラクタル構造でも見られており、フォトニック結晶とは違ったフラクタル構造特有の現象と思われる^{8,9)}。

フォトニック結晶の場合は、特定の波長あるいは周波数域で電磁波を透過させずにブラッグ回折によって完全反射する誘電体格子が、いわゆるフォトニックバンドギャップを形成する。従って、フォトニック結晶における局在は、電磁波を完全反射する格子壁に囲まれることによって生じる。フラクタル構造は結晶のような周期構造を持たないことから、フォトニック結晶とは異なった局在機構が働いている可能性がある。フォトニックフラクタルの局在は、特定の波長を有する電磁波を透過させない点でフォトニック結晶と同様であるが、反射もさせない点異なる。特定波長の電磁波を完全反射するブラッグ回折とは逆に、フォトニックフラクタルには、入射波と反射波が逆位相となって打ち消し合い、残りが中央空洞に局在する、ブラッグ反射とは逆の特殊な干渉機構が働いているのかも知れない。

7. フォトニックフラクタル応用への展望

古くから知られている黒体は、入射したすべての波長の放射を反射も透過もしないで完全に吸収する仮想の物体である。フォトニックフラクタルは特定の波長の放射に対する1種の黒体ともみなせ、情報・通信、エネルギー、医療、検知・計測分野等に広く応用し得る可能性を有している。

表1 フォトニックフラクタルに期待されるさまざまな応用

2004	2010	2015	2020年
高効率アンテナ 無反射完全吸収材 高性能フィルター コンパクト電波暗室 高性能共振器 電磁波コンデンサー 電磁波コレクター			
フラクタルオープン 温熱治療 殺菌処理			
超小型テラヘルツ波光源 高効率レーザー光発振 光コンデンサー 太陽電池窓材			
電磁波・光バッテリー (光池) 光コンピュータ演算回路素子 核融合			

表1にそれら期待される応用と、我々が目指す実用化へのロードマップを示す。通信関係では、高効率アンテナや電磁波障害防止の無反射完全吸収体が電磁波閉じ込め機能の直接的な応用として考えられる。我々の実験では、フォトニックフラクタルを被せたモノポールアンテナは10倍の受信効率を示している¹¹⁾。電磁波を一時蓄える電磁波コンデンサー、空中に飛来する電磁波を捕集する電磁波コレクターなども面白い。これらの実用化は2010年頃までに実現することを期待している。エネルギー関係では、電子レンジならぬ各種フラクタルオープンや、医療用の温熱治療などが期待される。いずれも照射電磁波を局在させて熱効率を上げるアイデアである。フォトニックフラクタルをサブミリからサブミクロンで形成できれば、テラヘルツ波や光を閉じ込めることが可能になり、高品質のテラヘルツ波発振、高効率のレーザー発振や、光コンデンサー、太陽電池窓材などへの応用が考えられる。特にテラヘルツ波帯への応用は、高速大容量のブロードバンド通信機器への利用はもちろんのこと、爆破物や麻薬、偽造ICカードや皮膚ガンの検出などに威力を発揮すると云われており、我々も超小型テラヘルツ光源の研究開発に着手している。さらに将来的には、局在モードのQ値を大きく向上させ、電磁波や光を蓄積するフォトニックバッテリーや光演算素子への応用も夢ではなくなるかも知れない。これらの応用を実現するには、フォトニックフラクタルにおける局在電磁波の導入と導出機構の付与、構造の小型化、最適化、大幅な誘電率の向上と誘電損失の低減、複合化、生産性、コストなどの諸課題を克服していかなければならない。

8. おわりに

昨今のナノサイエンス・テクノロジーの隆盛は、20

世紀初頭に創始された回折結晶学や量子力学等の基礎科学上で1世紀近くかけて発展してきた科学技術の粋と言えよう。その基本概念は周期性にある。一方、フォトニックフラクタルは、周期性とは本質的に異なる自己相似性の概念に基づいており、複雑性やカオスの制御につながるものであり、現状では予見できないさらに多くの可能性を秘めている。自己相似性の概念に基づく科学技術の確立が、高度に発達した周期性の概念に基づく既存の科学技術と融合し、夢のある未来の構築につながることを願っている。

文 献

- 1) M.W. Takeda *et al*, *Phys. Rev. Lett.*, 92, 093902-1 (2004)
- 2) Y. Miyamoto *et al*, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 1, 40 (2004)
- 3) 川上彰二郎監修, フォトニック結晶技術とその応用, シーエムシー出版 (2002)
- 4) K. Sakoda *Optical Properties of Photonic Crystals*, Springer (2002)
- 5) 本田勝也著, フラクタル, 朝倉書店 (2002)
- 6) 桐原聡秀ほか, セラミックス, 38, 348 (2003)
- 7) 森豊貴ほか, 第42回セラミックス基礎科学討論会, 講演要旨集, p.206 (2004)
- 8) D.P. Tsai *et al*, *Phys. Rev.*, 72 4149 (1994)
- 9) W. Wen *et al*, *Phys. Rev. Lett.*, 89, 223901-1 (2002)
- 10) Y.Miyamoto *et al*, *Proc. of 8th Int. Symp. on Multifunctional and Functionally Graded Materials*, in printing (2004)
- 11) S. Kirihaara, M.W. Takeda, K. Sakoda, K.Honda and Y.Miyamoto, *Journal of Physics D*, to have

古くて新しいカプセル形成技術

岡山大学 環境理工学部 環境物質工学科

吉澤 秀和

〒700-8530 岡山市津島中3-1-1

1. はじめに

R. Davisらは、米国内の化学プロセス産業を微粒子関連材料という見方で俯瞰すると1兆ドル規模の微粒子関連材料を製品化し、DuPont社では製品の80%程度が微粒子であると報告している¹⁾。文明社会で生活している我々にとって、微粒子は良くも悪しくも密接な関係にある材料と言うことを意味している。このように微粒子が様々な分野で急速に開発され重要な材料エレメントとなる理由の1つとして、外部環境と接する表面積が大きいことを挙げることができる。

微粒子材料であるマイクロカプセルは、概ね、異相界面を利用した製膜技術により調製され、現在までにノーカーボン紙、人工イクラや徐放性農薬など幾つもの商品化例に代表されるように、様々な分野で研究開発されている。マイクロカプセル関係の研究開発は、製品に密着したproduct-orientedな研究開発が多く、技術基盤の構築を目指した研究開発例は散見される程度である。このため、材料設計、機能設計やプロセス設計など各種設計に提供されるべき共通技術基盤の集約はできていない。特に、これまで行われてきた研究開発では目的とする機能発現（材料開発）に全勢力が傾注されていたため、得られた情報が個々の要素技術の形成だけにとどまり、プロセスや材料などの種を越えた技術や知識の共有化がなされていなかった。このことがカプセル化基盤技術の相互提供に基づく体系化を極めて遅らせている要因の1つであると思われる。この傾向は産業形態にもみられ、カプセル形成を専業とする企業は数社程度しかないが、カプセル化という技術を自社製品へ適用している企業は数多ある。

本稿の題名に「古くて新しい」という言葉を冠した理由は、上述した現状を反映させたことによるが、多くの場合は自社技術として構築したカプセル成形技術の流れが途絶え、記録庫に足を運ばなければ研究開発をスタートさせられない（現実には足を運んでもスタートできない）という悲鳴ともとれる実情を耳にするからである。

材料開発には（1）新規な機能の発現、（2）機能の最適化という2つの大きな流れがあり、これらが密接にリンクすることで試作品が開発できる。さらに、試作品の評価結果が研究開発に反映されることで改良された試作品が提供できる。製品の開発には試作品の提供・評価が繰り返し行われることが最も重要であるが、技術の体系化が未達成である場合あるいは技術伝承が途絶えている場合、このサイクルはスムーズには回転しない。電子ペーパーの1つであるナノ粒子を用いた非水系電気泳動型の電子ペーパーの調製には、微小なナノオーダーで構造制御されたナノ粒子を低誘電率溶媒中に分散安定化させ、その機能発現や制御性を損なうことなく高分子薄膜で覆うことが重要となる。すなわち、上述したようなプロセス開発および材料開発などにおいて各工程間での連携や個々の技術体系の融合がまさに事の正否を分ける分岐点となりうる。

本稿では、序論としてカプセル成形技術について概説した後、マイクロカプセルの画像表示分野、特に最近注目されている電子ペーパーへのカプセル成形技術の応用について紹介する。さらに、2002年からナノテクノロジープログラムの1プロジェクトとして開始している「機能性カプセル活用フルカラーリライタブルペーパー」（Focus21に位置付け）の最近の成果につ

いても紹介したい。

2. マイクロカプセル化技術

2.1 マイクロカプセル基礎

機能性微粒子であるマイクロカプセルは、非常に小さな容器のことであり、容器内部の物質（芯物質）と容器自身である膜とを総称している。芯物質および容器を形成する膜物質を選択することで様々な機能をマイクロカプセルに付与することができる。大きさの基準は厳密にはなく、ナノメートルからミリメートルにおよぶ。一般的には、数 μm ～数百 μm のマイクロカプセルが一般的に調製されている。大きさを強調してミリオオーダーのカプセルをミリカプセルと呼び、ナノオーダーのものをナノカプセルとも呼ぶこともある。膜材料として、天然高分子や合成高分子が主に用いられているが、脂質や無機材料も用いられている。形態的には図1に示すように、(1)単核型、(2)多核型および(3)マトリックス型の3種類に分類されるが、調製方法や調製条件によってマイクロカプセルの形態を変化させることができる。材料の使用法あるいは付与された機能に応じて、マイクロカプセルの形態を考えることが重要である。

図2にマイクロカプセルの機能を分類した概念図を示す。マイクロカプセルの機能は、内包された物質に着目し、物質移動の有無や移動方向によって以下に示すFickの法則から3つに分類できる。

$$j = -D \frac{dC}{dr}$$

濃度勾配 (dC/dr) が正の場合、物質は外部環境よりマイクロカプセル内部へ移動することから、外部環

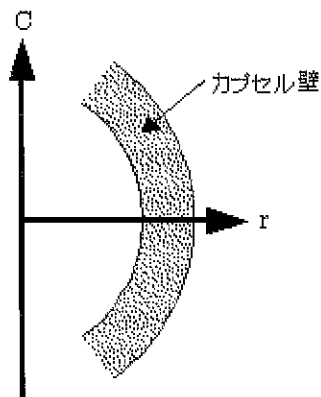


図2 マイクロカプセルの機能分類

境中の物質をマイクロカプセル内部に取り込む“抽出機能”・“吸着機能”を有することを示す。逆に濃度勾配が負の場合は、“徐放機能”を意味する。一方、濃度勾配が0の場合、物質の移動はないことを意味し、“芯物質の保護機能”や本講演の対象である“画像表示機能”を示す。

マイクロカプセルの製品化第1号であるノーカーボン紙用マイクロカプセルは、NCR社（米国）のB. K. Green and L. Schleicherによって、両性コロイドのゼラチンとポリアニオンコロイドであるアラビアゴムとのコンプレックスコアセルベーション法により開発された²⁾。ノーカーボン紙の製品化には本報の主題目であるマイクロカプセル化技術と共に安定な染料であるロイコ染料の開発により現実のものとなっている。なおロイコ染料は優れた染料で、現在もノーカーボン紙の製造に使用されている。ノーカーボン紙の発色原理は多くの著書で説明されているので、ここでは割愛する。図3にノンカーボン紙の構成を示す。紙の裏面に数 μm のマイクロカプセルがコーティングされてお

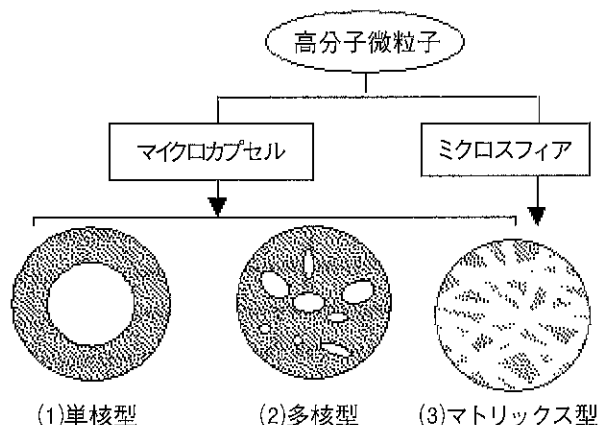


図1 マイクロカプセルの形態分類



図3 ノンカーボン紙用マイクロカプセルのSEM写真^[3]

り、筆圧によりマイクロカプセルが破壊し、内包された薬物を放出することで順次下の紙に文字が複写される。現在では、セルフコンティンド紙と呼ばれる原紙表面にロイコ染料溶液内包マイクロカプセル層と顕色剤層を積層コーティングしたものも市販されている。またマイクロカプセル膜物質には上記ゼラチン/アラビアゴム系（コンプレックスコアセルベーション法）に代り、ポリウレタン系（*in situ*重合法、界面重合法）、ポリウレア系（界面重合法）などが採用されている。これらのノーカーボン紙用マイクロカプセルには、(1) ロイコ染料をアセチルナフタレン系あるいはジアルルアルカン系溶媒に溶解させた溶液を見かけ上粉体として取り扱うことができる、(2) ロイコ染料の長期安定化が可能である、(3) 必要な部位だけを発色させることができるなどの機能を付与させている。この開発以来、特に工業、医療分野で機能性マイクロカプセルに対するニーズが高くなり、機能化への様々な試みがなされてきた。

マイクロカプセルに関する成書には、近藤・小石³⁾、近藤⁴⁾、Gutcho⁵⁾、Arshady⁶⁾のものがあり、レビューや総説には牧野⁷⁾、Arshady⁸⁾、近藤⁸⁾、幡手ら⁹⁾および吉澤ら¹¹⁻¹⁵⁾のものがあるのでこれらも併せて参照されたい。

2.2 カプセル成形プロセス

マイクロカプセルを調製するプロセスは、(1) 化学的調製法、(2) 物理化学的調製法、および(3) 物理的機械的調製法に大別される。平成11年度および12年度に、新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)および化学技術戦略推進機構(JCII)のもとで行われた調査報告書では、20種のプロセスに分類されている¹⁶⁾。

化学的調製法では、界面重合法などのようにモノマーを使用し重合することで膜材料となる高分子を形成するとともにカプセル化を行う。一方、物理化学的調製法はコアセルベーション法に代表されるように、高分子を使用しその物理化学的変化によってカプセル膜の形成を行う手法である。物理的機械的調製法の代表例はスプレードライ法であり、物理的な或いは機械的なエネルギーを利用することでカプセルを形成させている。

詳細なプロトコールおよびレシピについては、上述した成書や総説に記載されているので、そちらを参考にされたい。

3. カプセル成形技術の画像表示材料への応用

画像表示材料へマイクロカプセル化技術を応用した例として、コレステリック液晶をゼラチンとアラビアゴムによるコンプレックスコアセルベーション法によりカプセル化した感温性表示材料の開発例が60年代に報告されている¹⁷⁾。その後、液晶ディスプレイとしては、1981年にJ. L. Fergasonにより開発されたマイクロカプセル化液晶(NCAP; Nematic Curvilinear Aligned Phase)がある^[14]。NCAPではネマチック液晶をカプセル化している。当時の液晶ディスプレイに求められていた大面積化や視野角依存性の解消といった課題を、液晶のカプセル化により達成した。

これ以降、さまざまな液晶をカプセル化した例が報告されている。これらは、主に、見かけ上固体として扱えることや、カプセルにより隔離された内部で物理状態を変化させることができる、カプセル膜により芯物質である液晶を紫外線やガスなどの劣化要因から遮断することができるなど、マイクロカプセル化の利点を大いに活用した検討例である。

3.1 電子ペーパーとは¹⁸⁻²²⁾

電子メールやインターネットなどのデジタル情報関連の技術革新が目覚ましく発展している。このような高度に発達した情報化社会の現在、我々はインターネットを通し様々な情報を得ることができる。21世紀中、むしろ数年でネットワークを通したデジタル化情報による流通が各家庭で頻繁におこなわれるであろう。

一方、デジタル情報技術は急速に進展したものの、受け取ったデジタル情報を我々が認識できるように変換するディスプレイでは、従来から使用しているCRTから薄く、設置面積をとらないLCD(液晶ディスプレイ)やPDP(プラズマディスプレイ)へと、徐々にではあるが確実に進歩している。しかしながら、薄くコンパクトにはなっているが、依然として眼精疲労などが原因で長時間の作業は耐えられない。また、文章校正には印刷した紙を用いることが多い。デジタル化の普及に伴い小説などの配送が可能となるが、やはり小説などは活字印刷した本で読みたいと思う。目に優しく、折り畳み可能で、持ち運びに楽な活字印刷に代表されるハードコピーの長所と、書き換え可能で、大量の情報を処理でき、動画が処理できるディスプレイに代表されるソフトコピーの長所を持ち合わせた新

たなディスプレイが開発されればいいと考える。

電子ペーパー (Digital Paper) は、従来から提唱されているリライタブルペーパー (Rewritable Paper) やペーパーライクディスプレイ (Paper-like Display) と同義語あるいは双方の目指す基礎概念の延長線上に位置するもので、上述したハードコピーとソフトコピーの両長所を保持したものである。

3.2 カプセル成形技術を用いた電子ペーパー (E-ink)²³⁾

図4に、今回開発した微粒子系ディスプレイの概念図を示す。独立したマイクロカプセル1個毎に無数の白色系微粒子 (Titania含有) が青色染料溶液中に分散している。このマイクロカプセルに電圧を印可すると、その極性に応じて負に帯電した白色系微粒子が異なる電荷を有する電極に向かって電気泳動する現象を

利用している。このため、電荷パターンを印可することで、白／青系の画像を描くことができ、また消去／再書込も可能である。

図5には、E-inkを使用しディスプレイシステムを作製した代表的な光学顕微鏡写真を示した。電気的にアドレスすることで“k”を描いており、字の部分は青色染料 (Oil Blue) の青色、周りは白色系顔料であるチタニアを低密度ポリエチレンでコーティングした複合高分子微粒子により白色を呈している。尿素とホルムアルデヒドの重縮合による相分離法を用いて得られたマイクロカプセルは球形で、強固な透明カプセル膜を有していた。調製したE-inkの粒径は、機械的な攪拌により (S/O) /Wエマルションを調製したため初期には30-300 μm であったが、篩い分けることで40 $\pm$ 10 μm (up to 600 dots per inch) とした。これ

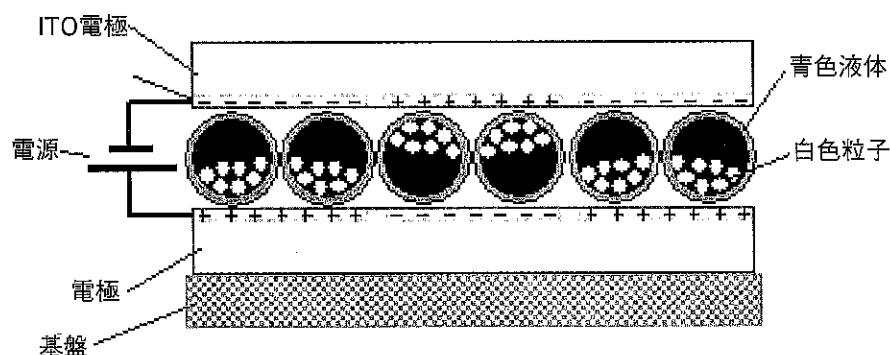


図4 カプセル化技術を用いた非水系電気泳動型電子ペーパーの概念図

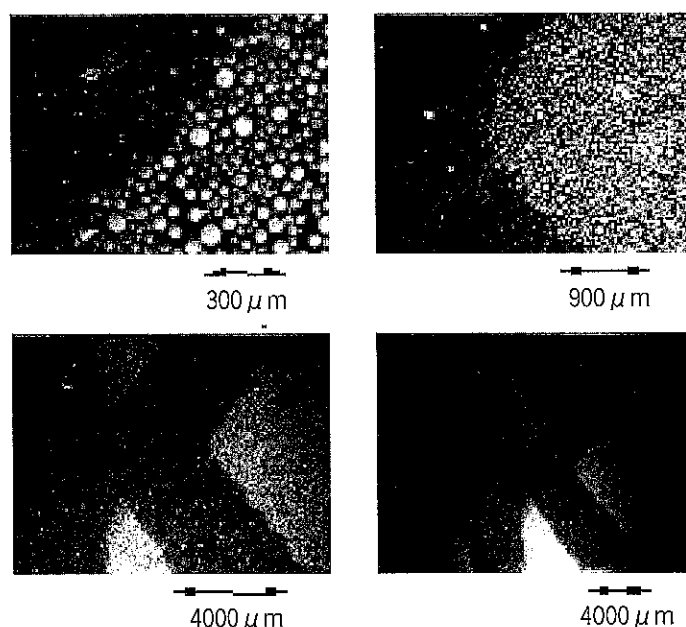


図5 カプセル化技術を用いた非水系電気泳動型電子ペーパーの光学顕微鏡写真 (画像として“k”の文字を描いている。文字部分が青色で、その周囲が白色)

らのインクは、任意の表面にプリントできるだけでなく、独立したマイクロカプセルによって内包された微粒子分散液を隔離しているため、これまでの微粒子系ディスプレイで問題となっていた凝集による画像形成能低下を回避することができた。さらに、1千万回以上のon/offサイクル試験でも劣化は認められず、また画像形成後に数ヶ月間放置した後も元の画像が保存されていることが明らかとなった。

最近では、Jacobson準教授らが創設したベンチャー企業であるE-ink社から、白色および黒色の電気泳動性ナノ粒子の分散液を内包したマイクロカプセル型表示材料の開発が発表された。用いられるマイクロカプセルは、セルギャップなどを考慮して、 $50\mu\text{m}$ 程度の粒径のものが使用されており、また、その膜厚は200nm程度である。

E-ink社の最新の電子ペーパーでは、反射率50%、コントラスト比15:1と新聞紙に引けを取らない画質を有しており、画像表示速度は40ms、駆動電圧15Vのパフォーマンスを有する²⁴⁾。E-ink社の電子ペーパーの実用化状況は、1999年に米国大手デパート「JCペニー」のスポーツ用品売り場の商品広告板として初めて実用化されて以来、ドラッグストアの商品広告板、ホテルの表示板等に使われている。さらに、フェニックスの地方紙「Arizona Republic」が朝刊ニュース提供用電子看板として採用するなど、その実用化が進められ、2003年にはSIDO3にてフォトタイプディスプレイの試作品を展示発表している²⁵⁾。

極めて最近のホットな話題として、ソニー株式会社など15社がコンソーシアム形態の企業である株式会社パブリッシングリンクを設立し、今春から電子書籍の配信サービスを始めることが昨年11月に発表された²⁶⁾。この配信サービスの読書端末は、ソニー株式会

社からe-Bookリーダー「リブリエEBR-1000EP」として発売され、6型4階調グレースケールのE-ink方式の電子ペーパーが採用されるということである²⁷⁾。

3.3 その他の電子ペーパー

1) ツイストボール^{28,29)}

米国Xerox社のPalo Alto Research Centerでは、電子ペーパーの先駆けとも言うべきGyriconを開発した。Gyriconの基本構造を図6に示す。シリコン系エラストマー膜中のキャビティに、白黒系ツイストボールが配置されている。白黒系ツイストボールは、白色および黒色が半球ずつに分かれており、それぞれ異なる電荷に帯電するように設計されており、キャビティ内に封入された溶媒中に浮遊しているため自由に回転運動が可能となる。このディスプレイに正負の電荷パターンを与えることで画像を描くことや再書き込みが可能となる。現行のディスプレイは100dpi程度であるが、3M社との提携によって高精細なリライタブルペーパーの開発を目指している。

2) トナーディスプレイ^{30,31)}

ツイストボールや電気泳動型マイクロカプセルインクは有機溶媒中で微粒子の運動を制御している湿式系であるのに対し、トナーディスプレイは乾式系の電子ペーパーに分類できる。その基本構造を図7に示す。それぞれに電荷輸送層をコーティングした2枚のITO電極間に、流動性のよい弗化炭素系の白色粒子と黒色粒子として導電性トナーが挟み込まれている。一方の電極に接している導電性トナーに電荷輸送層から電荷が注入され、対極へと白色粒子層を潜り抜け移動し、対極の電荷輸送層にクーロン力により付着する。電極の極性を変化させることで導電性トナーの運動を制御できるため、電荷パターンを与えることで画像の書込

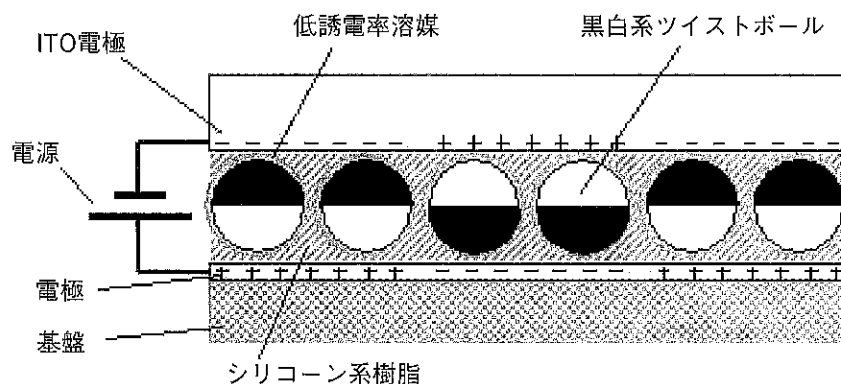


図6 ツイストボール方式の電子ペーパーの概念図

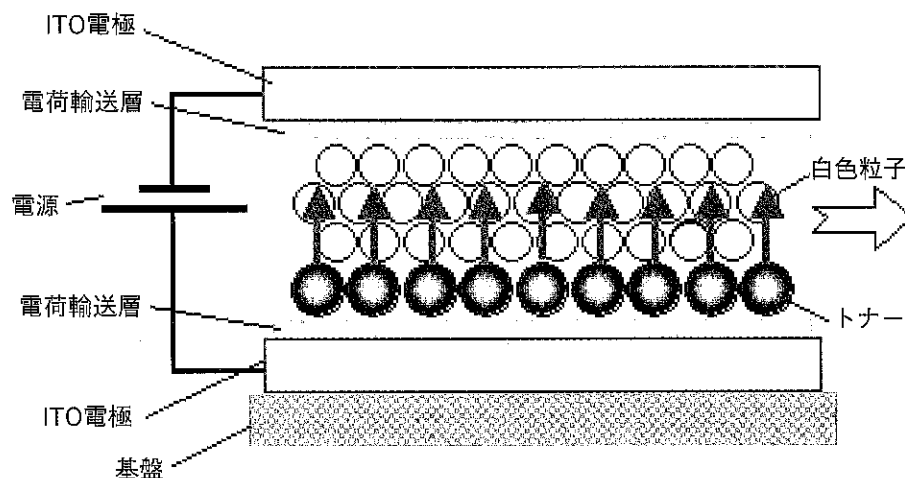


図6 ツイストボール方式の電子ペーパーの概念図

／消去ができる。現行のディスプレイでは、導電性トナーの電極間の移動が1 msと高速応答性を示す。

4. 結びに代えて

2000年初頭にクリントン前アメリカ合衆国大統領が宣言したナノテクノロジーイニシアティブは、21世紀における米国のTechnology Flagshipとしての立場を明確にする決意の現れであり、基本的かつ構造的な戦略である。その影響は大きく瞬く間に全世界へと波及し、現在では先進国における科学技術の1大趨勢を形成している。

我が国では、総合科学技術会議において材料産業などの製造業におけるナノテクノロジーの重要性を指摘している。ナノテクノロジーに関する科学技術基本計画(平成13年3月30日策定)の中で、ナノテクノロジーは情報通信、環境、ライフサイエンス(健康)、材料等広範な分野にわたる融合的かつ総合的な科学技術と見なされ、特に、ナノメートルオーダーでの原子・分子の操作・制御によってナノサイズ特有の新たな機能を発現させることで科学技術の新領域開拓と技術革新の先導を促すとしている。

本拙稿で記載させて頂いた電子ペーパーが関わる領域は、情報通信分野および材料分野は当然のこと、電子ペーパーそのものの自体が、読みやすいということでは高齢化社会における人に優しいヒューマンインターフェイスとしてライフサイエンス(健康)にも寄与し、紙資源の保全、森林保全や地球温暖化防止という観点から環境分野にも貢献する技術である。

本文中でも述べているが、今春から株式会社バブ

リッシングリンクから電子書籍の配信サービスが開始され、その読書端末としてソニー株式会社から販売されるリブリエにはE-ink社の電子ペーパーが採用された。このような背景から、まさに今年は“電子ペーパー元年”ということができる。カプセル化技術という観点からも、この出来事は確かなマイルストーンに違いない。今後益々、このような電子ペーパー技術の展開が篤くなることを祈念すると共に、1分野の技術のみでは不可能で既存の枠組みを外した様々な技術の結集が結実することを祈って拙稿の筆を置きたい。

Literature Cited

- 1) Davis, R.: 粉体工学会誌, 34, 367 (1997)
- 2) Green, B.K. and L. Schleicher: US patent, 2800457, CA 1957, 51: 15842d (1957)
- 3) 近藤保, 小石真純: “新版マイクロカプセル—その製法・性質・応用”, 第2版, 三共出版, 東京 (1989)
- 4) 近藤保: “マイクロカプセル—その機能と応用”, 日本規格協会, 東京 (1991)
- 5) Gutcho, M.M.: “Microcapsules and Microencapsulation Techniques”, Noyes Data Co., New Jersey, USA (1976)
- 6) Arshady, R.: “Microspheres, Microcapsules and Liposomes”, Citrus Books, London, United Kingdom (1999)
- 7) 牧野公子: 粉体と工業, 24, 43 (1992)

- 8) Arshady, R. : J. Bioactive and Compat. Polym., 5, 315 (1990)
- 9) 近藤保 : Pharm. Tech. Japan, 7 (3), 263 (1991)
- 10) 幡手泰雄, 浜田浩, 永田浩子, 今福達夫 : 化学工学, 51 (7), 519 (1987)
- 11) Hatate, Y. and H. Yoshizawa : Encapsulated Particles, The Polymeric Materials Encyclopedia : Synthesis, Properties and Applications, vol. 6, 4341, CRC Press, USA (1996)
- 12) 吉澤秀和, 幡手泰雄 : ケミカルエンジニアリング, 38 (5), 405 (1993)
- 13) 吉澤秀和, 幡手泰雄 : 表面, 33 (9), 552 (1995)
- 14) 西野悟, 吉澤秀和, 北村吉朗 : ケミカルエンジニアリング, 46, 10, 800-807 (2001)
- 15) 西野悟, 吉澤秀和, 北村吉朗 : ケミカルエンジニアリング, 46, 11, 866-873 (2001)
- 16) 新エネルギー・産業技術総合開発機構, 化学技術戦略推進機構 : 平成12年度調査報告書-マイクロカプセル化材料による高機能化材料技術の調査研究, 14 (2001)
- 17) Ferguson, J. L. : SID Digest, 68 (1985)
- 18) 吉澤秀和 : 非水系電気泳動型デジタルペーパーの開発動向, 面谷信監修「デジタルペーパーの最新技術」, シーエムシー, p. 19 (2001)
- 19) 吉澤秀和 : 粉体と工業, 33, 7, 56 (2001)
- 20) 吉澤秀和 : Material Stage, 1, 12, 30 (2002)
- 21) 吉澤秀和 : 機能材, 22, 7, 11 (2002)
- 22) 花田幸史, 吉澤秀和 : 電気泳動型着色微粒子とマイクロカプセル, 面谷信監修「電子ペーパーの各種表示方式と実用化に向けた課題と対応策」, 技術情報協会, p. 97 (2003)
- 23) Comiskey, B., J.D. Albert, H. Yoshizawa and J. Jacobson : Nature, 394, 253-255 (1998)
- 24) <http://ne.nikkeibp.co.jp/FPD/2003/10/1000020555.html>
- 25) <http://www.eink.com/news/releases/pr69.html>
- 26) 日経エレクトロニクス, 2003, 11月24日, pp. 37
- 27) <http://www.sony.jp/products/Consumer/LIBRIE/products/products-01.html>
- 28) Sheridan, N.K. and M.A. Berkovitz : Proc. Soc. Information Display, 18, p. 289 (1977)
- 29) Sheridan, N.K. : 日本画像学会 Japan Hardcopy 98, p. 83 (1998)
- 30) 津田大介 : 日本画像学会第2回技術研究会予稿集, p. 12 (1998)
- 31) 北村孝司 : 高分子学会-印刷・情報記録・表示研究会要旨集, p. 1 (2000)

液相ナノ粒子の表面微細構造と凝集・分散性

京都大学工学研究科

東谷 公

〒615-8510 京都市西京区京都大学桂

1. はじめに

多くの材料製造プロセスの原料調製、粉碎、混練、混合、成形過程で、材料用の微粒子は一般に高濃度で媒体に懸濁しているが、これらの粒子の凝集・分散が、生成した材料の性能に大きく影響することは良く知られている。ここでは、水溶液中の微粒子の凝集・分散を支配するメカニズムの基礎的な考え方を述べる。

一般に製造プロセス中の懸濁粒子は、「流れ場」中にあり、図1に示すように2粒子間の衝突は、粒子の相対的な運動と相互作用力で決まる。衝突した粒子が凝集するか分散するかは、衝突時のエネルギーと粒子間相互作用ポテンシャルの兼ね合いにより決まる。こ

れらの ij 粒子間の相対運動を決める運動方程式は次式で与えられる。

$$m(dv_{ij}/dt) = F_{ij} + F_{Bij} + F_{Fij} \quad (1)$$

ここで m は粒子質量、 v_{ij} は粒子間相対速度ベクトル、 t は時間、 F_{ij} 、 F_{Bij} 、 F_{Fij} は、それぞれ2粒子間に働く静力学的相互作用力、ブラウン運動による時間平均相互作用力、流体力学的相互作用力を表すベクトルである。 F_{ij} は、静電気力や van der Waals 力など、媒体の運動にかかわらず存在する力で「静力学的相互作用力」と呼べる。一方、 F_{Bij} 、 F_{Fij} は、粒子または媒体の運動により生じる力で「動力学的相互作用力」ということが出来る。

分散系の凝集・分散性（安定性）の考え方は大きく二つに分類される。

- ① 一つは、静力学的相互作用力 F_{ij} のスカラー量 F_{ij} だけで分散系の安定性を定性的に判断するものである。 F_{ij} の値が反発力として充分大きければ、たとえ衝突しても粒子は凝集せず分散系は安定に存在するが、一方、 F_{ij} の値が常に引力であれば衝突粒子は必ず凝集するため、系は不安定であると判断できる。すなわち(1)式による正確な粒子の運動を知らなくても、安定性の大きな判断は出来るとする考え方である。この考え方は、大きな反発力が必要な安定な分散系の作成や、常に粒子間引力が働くことが必要な凝集分離において、粒子・媒体の界面特性を操作する上で有効で、極めて多くの研究がある。^{1,2)}
- ② 材料製造プロセスなどにおいて、流れ場などの外力場中に粒子が高濃度に懸濁している場合、粒子の動力学挙動の安定性への寄与が重要になる。従って、

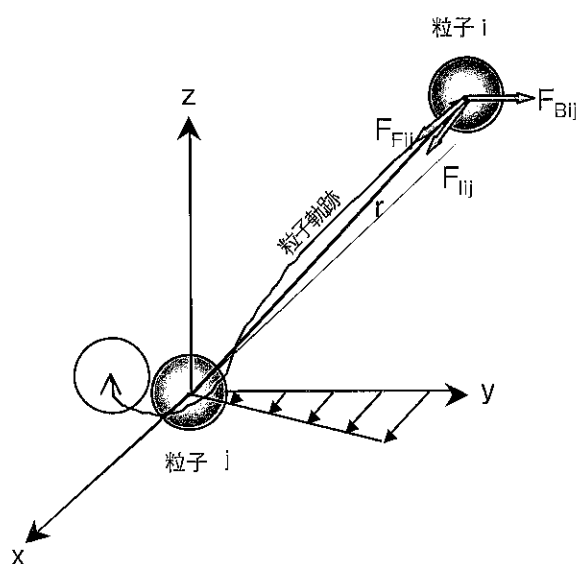


図1 粒子間相互作用力とせん断場中で凝集する粒子の軌跡

もう一方の考え方は、静力学的相互作用力のみならず動力学的相互作用力も考慮し、(1)式を解いて、粒子の正確な動力学挙動を把握し、分散系を定量的に評価しようとするものである。³⁾

以下では、粒子間相互作用力と流れ場が分散系の凝集・分散性にどのように寄与するのかを考える。

2. 静力学的相互作用による凝集・分散

ここでは、上述のように F_{ij} により分散系の安定性を定性的に判断する。この分野では慣例的に、次式により F_{ij} と関係付けられる粒子間ポテンシャル V_{ij} を用いて議論される。

$$F_{ij} = -dV_{ij}/dr \quad (2)$$

ここで、 r は2粒子中心間距離である。通常の水溶液中における粒子間ポテンシャルとしては、粒子表面の帯電によるポテンシャル、van der Waals ポテンシャル、Born 反発ポテンシャルが知られている。これらのポテンシャルによる分散系の安定性評価法はDLVO 理論と呼ばれている。

DLVO 理論の範疇に入らないものとして、粒子表面に吸着した水分子やイオンによる相互作用力、疎水性表面間の長距離引力、界面活性剤、高分子の吸着による相互作用力がある。これらの相互作用力については、定性的研究は数多くあるものの、その定式化は今のところ確立されていない。

2.1 基礎的な粒子間ポテンシャル (DLVO 理論)^{1,2)}

水溶液中の微粒子は、種々の要因により多かれ少なかれ帯電している。帯電した2粒子が互いの電気二重層が重なり合うところまで接近すると、粒子間のイオン濃度がバルクより高くなるので、粒子間とバルクの間で浸透圧に差が生じる。この浸透圧差により粒子間に反発力が生じる。粒子間には、この帯電による反発力の他に、van der Waals 引力、Born 反発力が働き、粒子の凝集・分散はこれらの総和により決まる。DLVO 理論によると、球形の同径粒子間の静電反発ポテンシャル V_R は、表面電位が高くない場合、次式で表わされる。

$$V_R = \pm 2\pi\epsilon a\psi_0^2 \ln[1 \pm \exp(-\kappa(r-2a))] \quad (\kappa a > 10) \quad (3)$$

$$= 4\pi\epsilon a\psi_0^2 \exp(-\kappa(r-2a))/r \quad (\kappa a < 5) \quad (4)$$

ここで、 $\epsilon = \epsilon_r \epsilon_0$ 、 ϵ_r は比誘電率、 ϵ_0 は真空誘電率、 a は粒子半径、 ψ_0 は粒子表面電位、 $\kappa = (2n_0 z^2 e^2 / \epsilon kT)^{0.5}$ 、 n_0 はバルクのイオン濃度、 z はイオン価数、 e は電気素量、 k は Boltzmann 定数、 T は温度である。(3)式の±の+は表面電位が一定、-は表面電荷が一定の場合を表す。 $\kappa a \ll 1$ では、いずれの場合も(4)式で与えられる。van der Waals 引力ポテンシャル V_A は、遅延効果を無視した場合、次式で与えられる。

$$V_A = -(A/6) [2a^2/(r^2 - 4a^2) + 2a^2/r^2 + \ln((r^2 - 4a^2)/r^2)] \quad (5)$$

A は Hamaker 定数で、粒子と媒体の分極特性が分かれば理論的な推定も可能である。Born ポテンシャル V_B は2粒子が極めて近く接近した場合の電子雲の重なりによるもので、滑らかな表面の場合、粒子が約4 Å程度の位置まで近づいたときに極めて強い反発力として働くとされている。従って、全粒子間ポテンシャル V_T は次式で与えられる。

$$V_T = V_R + V_A + V_B \quad (6)$$

ポテンシャルの代表的な例を図2に示す。ブラウン運動や媒体の運動により粒子が得るエネルギーと、ポテンシャルの極小値および極大値の兼ね合いにより、衝突した粒子がポテンシャルの1次または2次極小に落ち込んで凝集するか、極大を越えられずに分散したままとなるかが決まる。しかし極大値が存在しない場合には系が不安定であること、ならびに極大値が非常に大きい場合(例えば>15kT)には系が安定であることは、粒子の運動を考慮しなくても(6)式だけで判断できる。

2.2 DLVO 理論による安定性の制御

(3)~(6)式から分かるように粒子間ポテンシャルは ψ_0 と κ の値で変化させることが出来る。図2(b),(c)に例示されているように、 κ の値が大きくなるほど、また ψ_0 の絶対値が低くなるほど、系は不安定となる。電解質濃度を増すと静電反発力は消失し、粒子は凝集する。更に電解質濃度を増やしても、ポテンシャルの形はほとんど変化せず、凝集速度も速くならない。この電解質濃度を限界凝集濃度(CCC)と呼び、これ以上の電解質濃度の領域を急速凝集領域、以下の領域

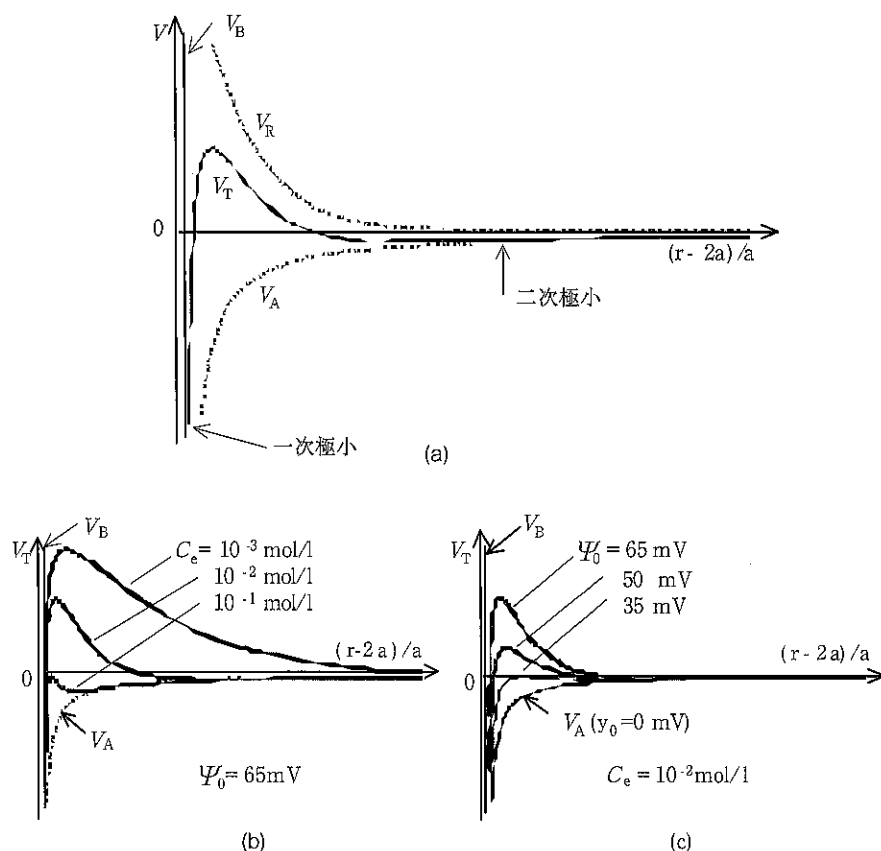


図2 DLVO 理論による代表的粒子間ポテンシャル(a)とその電解質濃度依存性(b)、表面電位依存性(c) (C_e は電解質濃度)

を緩速凝集領域と言う。CCC 値は電解質の価数 z に依存する。この依存性は理論的推定が可能で、高い表面電位を持つ粒子の分散系に対する CCC (mol/l) は温度 T (K)、Hamaker 定数 A (J) に対し次式で与えられる。

$$CCC = 7.2 \times 10^{-57} \varepsilon r^3 T^5 / z^6 A^2 \quad (7)$$

この式は価数の大きい電解質が系の安定性に敏感に作用することを示している。この CCC の価数依存性は実験でも確かめられており、Schulze-Hardy 則として知られている。一般には $CCC \propto z^{-n}$ ($n=2 \sim 6$) となる場合が多い。このことから、系の分散性を保つためには、電解質濃度を低くし、特に価数の多い電解質の混入を防ぐ必要があることが分かる。逆に、分散粒子の凝集分離を促進するためには価数の大きい電解質を用いるのが効果的であることが分かる。

分散系の安定性は電位 ψ_0 を変化させることによっても制御される。 ψ_0 を小さくすると、反発力は小さくなり、粒子は凝集する。 ψ_0 の値を制御できるかどうかは粒子の帯電機構による。例えば酸化粒子の

場合、pH により ψ_0 の値を変化させることが出来る。通常、 $\psi_0 < 20 \text{ mV}$ では系が不安定であることが知られている。

2.3 溶媒和力(非DLVO 力)と溶媒和圏

粒子表面が帯電していると、界面近傍の水分子は分極され粒子表面に吸着する。またイオン、水和イオンも、多かれ少なかれ、静電引力により粒子表面へ吸着する。この吸着層の厚さは、粒子表面と媒体の特性に依存し、水溶液中のシリカや雲母表面では 1nm 程度の厚さ、すなわち水分子 2～3 層分厚さの吸着層の存在が見いだされている。⁴⁾ 図3は、原子間力顕微鏡 (AFM) により測定された表面間力を示しているが、表面近傍でDLVO理論により予測される van der Waals 引力が見られず、斥力になっているのが分かる。⁵⁾ これは、上記の吸着層による立体斥力で、溶媒和力と呼ばれている。

この溶媒和力の源となっている溶媒の吸着層の詳細に関する原子間力顕微鏡の動的手法を用いた最近の研究によると、表面吸着層は、固体表面にしっかりと吸

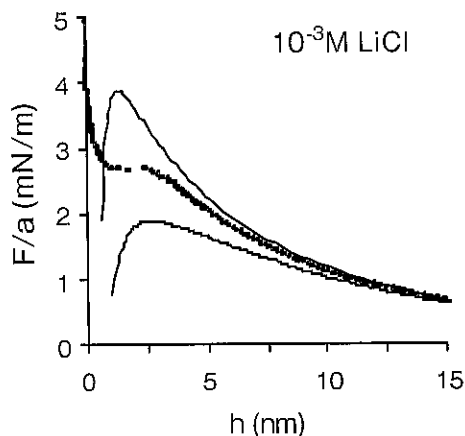


図3 10^{-3}M LiCl 水溶液中のシリカ表面近傍の相互作用力 F の AFM による測定値と理論値の比較 (h は表面間距離、細線 (上) は表面電荷一定、細線 (下) は表面電位一定の理論線を示す。)

着した第一吸着層と、その外側に非常に柔らかい第二吸着層が存在することが明らかになった。また、これらの吸着層は一度破壊されると修復に「数十秒単位」に時間のかかることも明らかになってきた。⁶⁾

2.4 ナノ粒子の安定性

上記の溶媒和力は、次のように粒子のマクロな分散系の安定性に影響を及ぼす点で重要である。

- ① 粒径が 100nm 以下になると、van der Waals 引力の作用範囲が吸着層厚さと同じオーダーになるため、衝突しても粒子の凝集確率が減少し、図4に示すように、粒径の減少と共に凝集速度が指数関数的

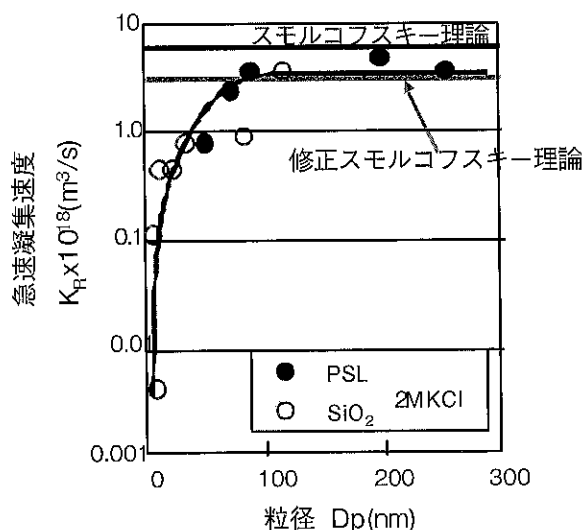


図4 凝集速度の粒径依存性

に小さくなる。すなわち分散系はより安定となる。⁷⁾

- ② van der Waals 引力は、2 粒子の接触直前で極めて大きく変化するため、吸着層厚さの微妙な違いが粒子の付着力に大きな影響を及ぼす。^{5,8)} 図5は、付着力が2粒子接触時間 t_c とイオンの種類にも大きく依存することを示している。これらの影響は粒径が小さくなればなるほど、相対的な吸着層の影響が大きくなるため、ナノ粒子の安定性に大きく影響する。

2.5 疎水性表面間の超長距離引力

水溶液中の疎水性表面間に強い引力が働くことは古くから浮遊選鉱の分野などで良く知られていた。これは、水分子の疎水性表面への親和性が低いため、2表面が近づいたとき、表面間隙の水分子の安定性が悪く

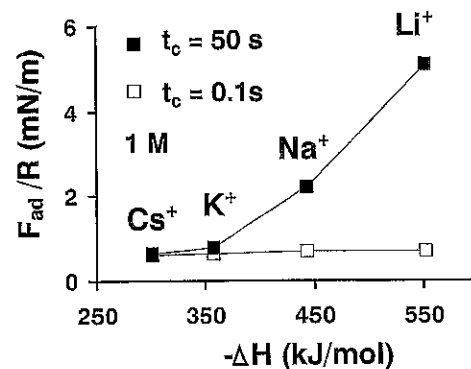


図5 付着力の接触時間、イオン種依存性

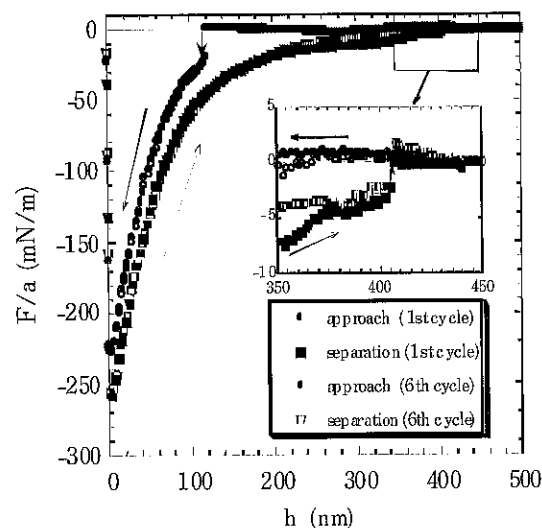


図6 水溶液中の疎水性表面間力の AFM による繰り返し測定値 (行き帰りの何れにも気泡の存在を示すジャンプする点があることが分かる。 h は表面間距離を示す。)

なり、表面の極近傍で強い引力が働くとして理解されていた。しかし、最近の原子間力顕微鏡や表面間力測定装置による測定によると、結果は実験系や測定者によりばらついているものの、図6に示すように、疎水性表面間力は数百nmの極めて長距離から働くことが数多く報告されている。長い間そのメカニズムが不明で、多くの解釈が試みられてきた。筆者らは最近、これは真の疎水性相互作用力ではなく、表面に吸着したナノサイズの気泡に由来するものであることを明らかにした。すなわち、一度、空気に暴露された疎水性表面を水中に入れて測定する場合、その表面にはナノサイズの気泡が付着し、この気泡は通常の脱気法では完全に取り除くことは難しいこと、並びに、気泡が両表面を架橋し、その架橋から生じるLaplace圧が長距離引力の要因になることを明らかにした。^{9,10)}詳しくは原著を参照されたい。

2.6 添加高分子量と分散粒子の安定性

高分子の安定性への影響は一般的には、次のように理解されている。すなわち添加高分子の粒子への吸着量が飽和吸着量より充分小さいときには、高分子の架橋により粒子は凝集する。飽和吸着量に達すると吸着層の特性により分散または凝集する。さらに過剰に加えると再び凝集、さらに分散する。これを模式的に図7に示し、詳細を以下に説明する。

(1) 高分子架橋による凝集

高分子架橋による凝集は、非イオン性高分子、イオン性高分子によるものがあるが、いずれにしても高分子が粒子表面と強い親和性を持ち、粒子表面が高分子により飽和吸着されていない場合に、凝集が起こる。1 高分子が2 粒子の裸の表面に吸着することにより凝

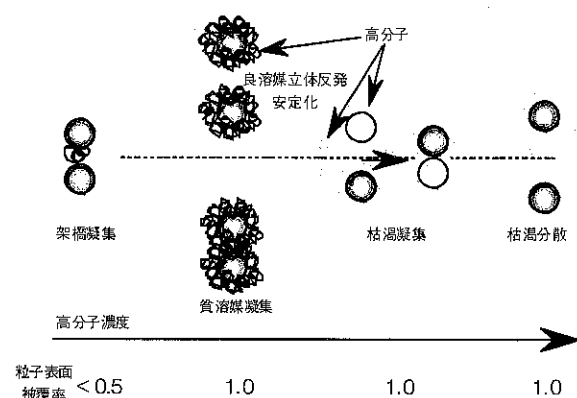


図7 添加高分子濃度と粒子の凝集・分散

集が起こるので、凝集の確率は、高分子により吸着された吸着サイト率 θ と相手粒子の空いた吸着サイト率 $(1-\theta)$ の積 $\theta(1-\theta)$ に比例する。従って、最も凝集が起こり易いのは $\theta=0.5$ の時ということになるが、実際の最大凝集時の θ は0.5よりかなり小さい。

高分子がイオン性である場合には、高分子の荷電の影響が支配的となり、凝集の主要因は、吸着高分子による粒子の荷電中和であると考えて良い場合が多い。¹¹⁾

(2) 高分子吸着層による分散・凝集¹²⁾

高分子が粒子表面に飽和吸着し一様な吸着層を形成している場合、2粒子が衝突するとこの吸着層が重なり合う。この重なり合いにより高分子鎖の混合エネルギー変化と容積が制限されることに依るエントロピー変化が生じ、次式で近似されるポテンシャル V_{poly} が粒子間に働くとされている。

$$V_{\text{poly}} = 2\pi akT v_p^2 \Gamma_p^2 (1/2 - \chi) S_{\text{mix}} / v_s + 2\pi akT \Gamma_p S_{\text{el}} \quad (8)$$

ここで、 v_s 、 v_p はそれぞれ媒体、高分子の分子容、 Γ_p は単位面積当りの吸着高分子鎖数、 S_{mix} 、 S_{el} はそれぞれ混合エネルギー変化とエントロピー変化に寄与し、セグメント密度分布に依存する形状係数である。右辺第二項の容積制限ポテンシャル V_{el} は常に斥力として働くが、第一項の混合ポテンシャル V_{mix} は、良溶媒($\chi < 0.5$)の時は高分子と媒体の親和性が大きくなり斥力として働き系は安定するが、一方、貧溶媒($\chi > 0.5$)の時には高分子吸着層間の親和性が大きく引力が働くため V_{poly} に極小値が生じ、粒子は弱い凝集体を作る。(3) 過剰高分子による凝集・分散²⁾

懸濁液に高分子を過剰に加えるか、粒子に吸着しない高分子を多量に添加すると、これらの高分子にとっては吸着できない粒子表面近傍はエントロピー的に不利であるため、その濃度がバルク中より低くなる。この場合2粒子表面が近づくと、2粒子間隙とバルク間で高分子濃度に差が生じ、その浸透圧差により粒子間に引力が働き、2粒子は凝集する。これをディプレッション凝集という。さらに高分子を加えると、2粒子間に高分子の存在しない状態を作り出す仕事が大きくなり、再び分散するようになる。これをディプレッション分散と呼んでいる。

2.7 分子オーダの高分子吸着形態と凝集性能^{13,14)}

上記の高分子凝集剤の説明は従来のマクロな実験結

果から推定されているメカニズムであるが、マクロな実験からの想像とは大きく違っている場合がある。図8は凝集剤用の 1ppm のカチオン性高分子が十分に緩和したときの状態を、雲母表面上に転写し、溶液中で原子間力顕微鏡により in-situ 観察したものである。この高分子は、添加直後は糸毬状で、このように十分に緩和するには、数日から数十日かかることが明らかになった。しかしながら、どの状態が凝集剤として望ましいかと検討した結果、図9に示すように糸毬状の方が凝集剤としての性能が良いことが判り、分子オーダの検討が、マクロな凝集性能に直結していることが判る。

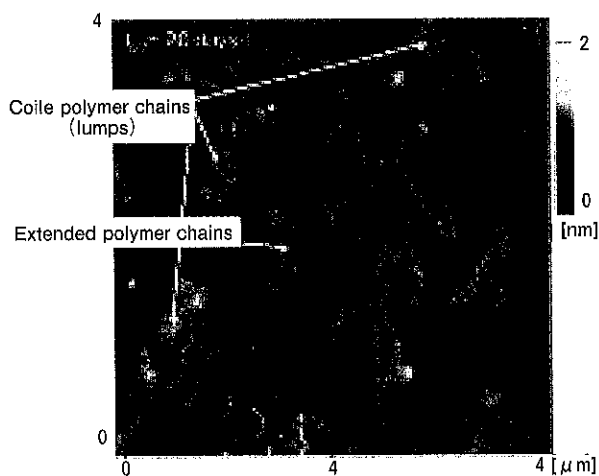


図8 緩和した高分子のAFMによるin-situ観察

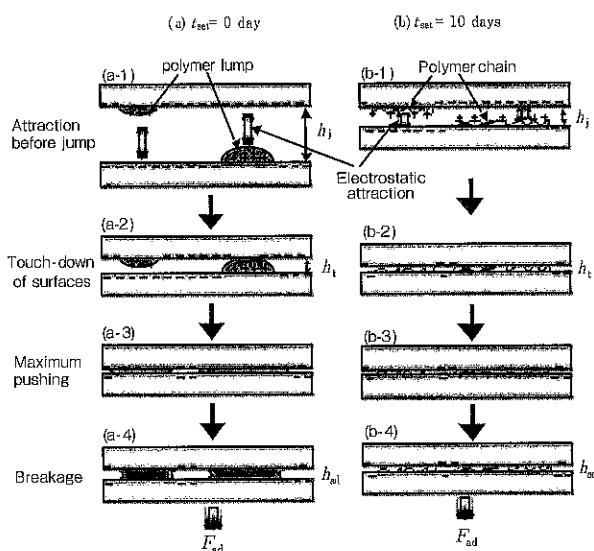


図9 高分子凝集剤添加直後と充分緩和後の凝集メカニズムと付着力

3. 外力場における凝集・分散

上で述べた通り、系の安定性の概略は静力学的相互作用だけでも評価できるが、製造プロセスなどの外力場、主に流れ場の影響が大きい場合には、動力学および静力学的相互作用を加え合わせた(1)式を解く必要がある。

3.1 2粒子の相対運動解析と凝集・分散

粒子の凝集・分散の解析の基礎となるのは2粒子間の相対運動である。2粒子が重力や流れ場などの外力の影響を受けて互いに接近する場合、図1に示すように、粒子は流体の流体抗力や粒子間相互作用力により複雑な挙動をするが、この運動は流体力学的に正確な軌道理論により推定可能である。¹⁵⁾ 例えば、重力などで2粒子が中心軸に添って衝突する場合、 i, j 粒子間に働く Stokes 力 F_{ij} は次式で与えられる。

$$F_{ij} = 6\pi\mu a v_{ij} \beta_{ij} \quad (9)$$

ここで、 μ は媒体粘度、補正係数 β_{ij} は粒子間距離が0になると無限大になる関数で、軌道理論から導出される。¹⁶⁾

この軌道理論を用いて、せん断場（せん断速度 γ ）中の同径2粒子に対し、あらゆる条件下で計算すると、一次極小並びに二次極小に捕まって凝集する領域や衝突しても凝集しない領域を、無次元パラメータ $N_F = 6\pi\mu a^3 \gamma / A$ （剪断場強度と粒子間引力の比）、 $N_R = \varepsilon a \psi_0^2 / A$ （粒子間反発力と引力の比）を用いて、 κa の一定値に対して図10のように領域図として求められる。¹⁷⁾

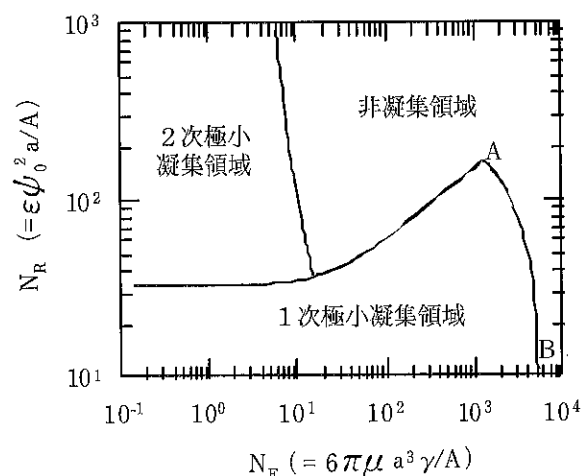


図10 一定の κa に対し、軌道理論から予測される同径2粒子の凝集・分散領域図

これより同じ静力学的相互作用の働く分散系でもせん断速度により、1次、2次極小で凝集したり、分散したりすることが分かる。すなわち分散系の安定性が静力学的相互作用および動力学的相互作用のバランスにより決まることが分かる。

さて、図中の AB 線は凝集・分散の境界線を示しており、これは一般に次式で表され、流れ場中の粒子の凝集・分散の推定に利用できる。¹⁸⁾

$$N_F = c[(a/\delta)^2/12 - \kappa a N_R/4] \quad (10)$$

ここで、 δ は凝集粒子間の最小間隙、 $c=1$ はせん断流の場合を、 $c=1/4$ は伸張流の場合を表す。これより凝集・分散は粒子間隙 (δ/a) に敏感に依存することがわかる。吸着層のない粒子の場合は Born 反発力のため δ は約 4 Å 程度であると言われている。水分子、イオン、界面活性剤、高分子等が吸着した場合には、その分子量に対応して δ の値が大きくなり、凝集粒子の分散に大きく影響する。また粒径比が小さくなると共に分散し難くなることが分かる。さらにせん断流、伸張流による分散を比べると、後者の方が分散に効果的であることが分かるが、これは実験結果とも定性的に一致する。

3.2 凝集速度と粒度分布経時変化

(1) ブラウン凝集と安定度比¹⁹⁾

粒子径が数 μm 以下になると、粒子は不規則な熱運動を行い、互いに衝突する。静止流体中で次数 i, j の粒子がブラウン運動をしている場合、単位体積当りの凝集速度 J_{ij} は次式で与えられる。

$$J_{ij} = (2kT a_{Bij}/3\mu) (a_i + a_j) (1/a_i + 1/a_j) n_i n_j \quad (11)$$

ここで、 a_i, n_i はそれぞれ次数 i の粒子の半径および個数濃度である。 a_{Bij} は、流体力学的、静力学的粒子間相互作用に由来する補正係数、すなわち拡散過程における粒子のさえぎり効果だけで凝集するとして古典的 Smoluchowski 理論からのずれを表す補正係数で、次式で与えられる。

$$a_{Bij} = \frac{1}{a_i + a_j} \int_0^\infty \beta_{ij} \exp(V_{Tij}/kT) / r^2 dr \quad (12)$$

β_{ij} は(9)式の補正係数、 V_{Tij} は全粒子間ポテンシャルで、同径粒子に対する $V_T (=V_{Tii})$ は(6)式で与えられる。

k 次粒子の経時変化は次の個数収支式で表される。

$$dn_k/dt = (1/2) \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=1}^{\infty} J_{ij} - \sum_{i=1}^{\infty} J_{ik} \quad (13)$$

ブラウン凝集による粒度分布の経時変化は、全ての粒子に対し(13)式を連立させることにより推定可能であるが、一般には数値計算による必要がある。

単分散粒子の急速凝集凝集初期段階のように、静電反発ポテンシャル $V_{Rij} = 0$ 、 $a_i = a_j$ が仮定できる場合、 $a_B (=a_{Bii})$ は、(9)式の β_{ii} と(6)式で与えられる V_T を(12)式に代入することにより、図11のように Hamaker 定数 A のみの関数として求められる。またこの場合 $(a_i + a_j)(1/a_i + 1/a_j) \sim 4$ となるので、全粒子に対して(13)式の両辺の和を取ると、総粒子数 N_t の経時変化は次式で与えられる。

$$dN_t/dt = -K_R N_t^2 \quad (14)$$

ここで、 $K_R (=4 a_B kT/3\mu)$ は急速ブラウン凝集速度定数である。また N_t と n_t はそれぞれ次のように導出される。

$$1/N_t - 1/N_0 = t/N_0 T_c \quad (15)$$

$$n_t = N_0 (t/T_c)^{-1/2} / (1+t/T_c)^{1/2} \quad (16)$$

ここで N_0 は初期粒子濃度である。 $T_c (=3\mu/4 a_B kT N_0)$ は凝集時間と呼ばれ N_t が N_0 の 1/2 になるまでの時間である。 $1/N_t$ と t が直線関係にあり、勾配 $4 a_B kT/3\mu$ が粒径に依存しないことを示している。 a_B の

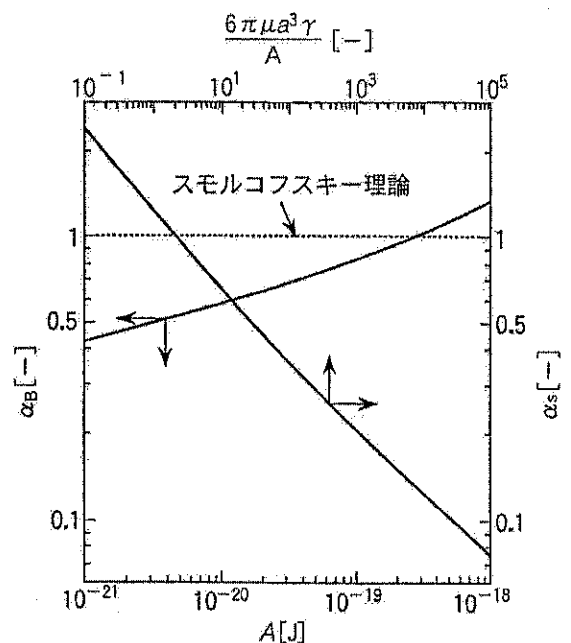


図11 急速凝集領域における同径粒子間の α_B, α_s の値

実験値は0.4～0.7であることが知られており、これは Hamaker 定数が約 $10^{-21} \sim 5 \times 10^{-20}$ J であることと対応している。

緩速凝集領域においては、 α_{Bij} が粒径に複雑に依存し、粒度分布の正確な評価は難しい。そこで、凝集速度が急速凝集速度からどの程度ずれているか、すなわち分散系が急凝集系に比べてどの程度安定であるのかを示す安定度比 W が安定性の議論に用いられる。 W は単分散系の凝集開始時における緩速凝集の急速凝集に対する凝集速度比の逆数で定義され、その値の大きい方が分散系が安定であることを示す。

$$W = J_{i0}^R / J_{i0}^S \quad (17)$$

ここで、添え字 R は急速凝集、 S は緩速凝集を、 0 は凝集開始時を示す。 W の実験値は、凝集開始時の濁度変化の測定より決めることができる。³⁾ W の理論値は、 $\beta_{ij} = 1$ と仮定し流体力学的相互作用の影響を無視した次式で与えられることが多い。

$$W = 2a \int_{2a}^{\infty} \exp(V_T/kT) / r^2 dr \quad (18)$$

(2) セン断流れ場における凝集

媒体の流れに速度勾配があると粒子間に速度差が生じ、粒子は衝突する。せん断速度 γ のせん断場中の粒子 i, j の単位体積当りの凝集速度 J_{ij} は次式で与えられる。

$$J_{ij} = (4/3) \alpha_{Sij} \gamma (a_i + a_j) n_i n_j \quad (19)$$

α_{Sij} は、2粒子が相手粒子の存在に影響されことなく直線軌道を辿り、さえぎり効果だけで凝集するとした Smoluchowski 理論からのずれを表す補正係数で、軌道理論を用いた推算が可能である。¹⁶⁾ (19)式を(13)式に代入し、数値計算すると、粒度分布の経時変化の推定が可能となる。

急速凝集領域 ($V_{Rij} = 0$) における同径粒子に対する $\alpha_S (= \alpha_{Sij})$ は、軌道理論を用いて無次元パラメータ $N_F (= 6\pi\mu\gamma a^3/A)$ の関数として図7のように求められおり、急速せん断凝集の初期段階 ($a_i = a_j$, $V_{Rij} = 0$) の総粒子数は次式で与えられる。

$$dN_t/dt = -(4 \alpha_S \gamma \phi / \pi) N_t \quad (20)$$

ここで ϕ は粒子の体積分率である。急速凝集においてブラウン凝集と剪断凝集の寄与が加算出来るとすると、総粒子数の経時変化は次式で与えられる。

$$\ln[(1+P/(N_t/N_0))/(1+P)] = (4\alpha_S \gamma \phi / \pi) t \quad (21)$$

ここで $P = 4\alpha_S \gamma \mu a^3 / a_B kT$ はせん断凝集のブラウン凝集に対する寄与の大きさを表わす無次元パラメータである。この式は凝集初期段階における粒子数の経時変化の定量的な推算に利用できる。

上記以外の解析解は知られていない。緩速凝集他の条件下での凝集の経時変化を求めるには数値計算が必要であり、一般には難しい。

(3) 乱流場における凝集

乱流場における微粒子の凝集速度を推定することは、乱流場そのものが複雑であり、難しい。乱流中の粒子の凝集への流体力学的並びに静力学的相互作用による影響は剪断場中の場合と類似しているため、Saffman-Turner 理論²⁰⁾ に α_{Sij} を導入した次式は、乱流凝集速度 J_{ij} を近似的に表すと考えられる。²¹⁾

$$J_{ij} = 1.294 \alpha_{Sij} (a_i + a_j)^3 (\Phi/\nu) n_i n_j \quad (22)$$

ここで Φ , ν はそれぞれ流体の散逸エネルギー、動粘度である。上式と(13)式より粒度分布の経時変化の推算が可能である。

3.3 凝集粒子の分散

材料生成プロセスにおける懸濁微粒子は凝集状態で存在することが多く、凝集体の分散過程を理解することは、生成材料の特性制御のために極めて重要であるにも関わらず、系統的な研究は少ない。これは、凝集体の形・強度が多様で、その解析が難しいことに由来していると考えられる。ここでは、筆者らが開発した流れ場中凝集体の分散シミュレーションの結果を中心に述べる。

(1) 流れ場中の凝集粒子の分散シミュレーション^{22,23)}

2粒子からなる凝集体の分散は図6で示したように、軌道理論による推定が可能である。しかし、一般の多くの構成粒子よりなる凝集体(フロック)の分散は、フロックの形や強度が異なる上に、流れ場中で変形するため極めて複雑である。

筆者らは、最近、流れ場中の凝集体に対し、構成粒子が流れに接している面から受ける流体抗力、トルクを、周りの粒子の影響も考慮して計算し、これを離散要素法と組み合わせることにより、任意形の凝集粒子の流れ場(せん断、伸張)中での変形、分裂挙動をシ

ミュレーションする手法を開発した。このシミュレーション法には幾つかの仮定があるものの、定量的に良い予測を与え、凝集粒子の分散過程の推算に利用できることが明らかになった。せん断場での凝集体の分散シミュレーションの一例を図12に示す。このシミュレーション結果と実験²⁴⁾との良好な一致から、せん断流れ場における分散粒子の平均粒子次数 $\langle i \rangle$ は次式で与えられることが推定されている。

$$\langle i \rangle \propto (\mu\gamma\delta^2/A)^{-0.87} \quad (23)$$

(2) 分裂破壊と侵食破壊

最後に、凝集粒子の分散パターンは二種類に分類されることを指摘しておきたい。上記のような流れ場中で分散される凝集体は、その流れ場の形態に関わらず、

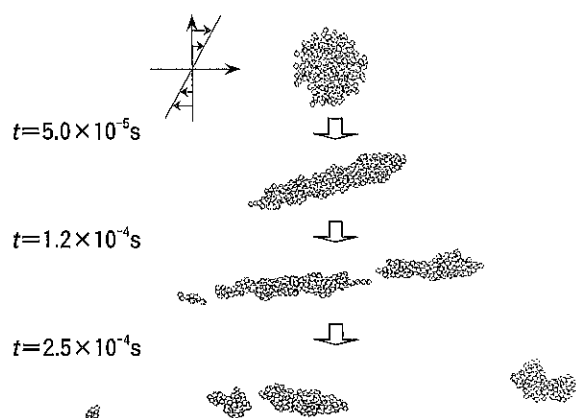


図12 せん断場における凝集粒子分散過程の修正離散要素法によるシミュレーション

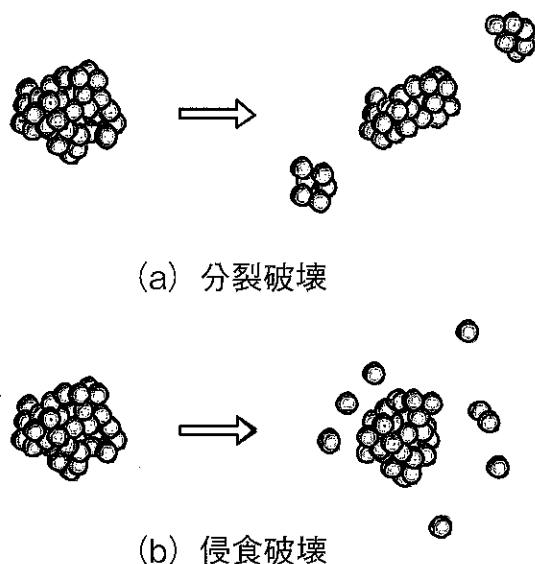


図13 凝集粒子の分散メカニズムのモデル図

図13で表されるような、比較的大きな固まりに分かれる「分裂分散」となる。一方、超音波のような振動による分散では、小さい粒子が表面から剥がれて行く「侵食分散」となることが明らかにされている。²⁵⁾ 従って、効果的な分散には、「分裂分散」の後に「侵食分散」のプロセスを組むのが良いと考えられる。

4. おわりに

現在知られている凝集・分散の論理的背景を概観した。静力学的相互作用力に対する古典的な DLVO 理論や動力学的相互作用力に対する Smoluchowski 理論などは比較的良く理解され、論理構造も確立されているが、非 DLVO 力や凝集粒子の分散過程などの理解はまだ不十分である。粒子径が小さくなればなるほど、粒子の安定性に対する表面微細構造の寄与が大きくなる。ナノ粒子の重要性が叫ばれている現状において、粒子表面の微細構造と密接に関係する非DLVO力の活発な研究が望まれる。

参考文献

- 1) Kruyt, H. R.: Colloid Science, Elsevier (1952)
- 2) Hunter, R.J.: Foundations of Colloid Science, Vol.1, Clarendon Press (1987)
- 3) 東谷 公: 微粒子工学 (日本粉体工業技術協会編), 朝倉書店, (1994)
- 4) Israelachvili, N.J.: Intermolecular and Surface Force, 2nd Edition, Academic Press (1992)
- 5) Vakarelski, I.U. and K.Higashitani: J. Colloid Interface Sci., 242, 110(2001)
- 6) Li, Y., Y. Kanda, H. Shinto and K.Higashitani: Adv Powder Tech, in press.
- 7) Higashitani, K., M.Kondo and S.Hatade: J. Colloid Interface Sci., 142, 204(1991)
- 8) Vakarelski, I.U., K.Ishimura and K.Higashitani: J. Colloid Interface Sci., 227, 111(2000)
- 9) Ishida, N., M.Sakamoto, M.Miyahara and K.Higashitani: Langmuir, 16, 5681 (2000)
- 10) Ishida, N., T.Inoue, M.Miyahara and K.Higashitani: Langmuir, 16, 6377 (2000)
- 11) 東谷 公: 化学工学論文集, 9, 543 (1983)
- 12) Vincent, B.: Solid/Liquid Dispersions (Ed.

- Th.F.Tadros), p.149, Academic Press (1987)
- 13) Arita T, Y. Kanda, H. Hamabe, T. Ueno, Y. Watanabe and K. Higashitani: *Langmuir* 19, 6723 (2003)
 - 14) Arita T, Y. Kanda, and K. Higashitani: *J. Colloid Interface Sci.*, 273: 102 (2004)
 - 15) Batchelor, G.K. and J.T.Green: *J.Fluid Mech.*, 56: 375 (1972)
 - 16) Higashitani, K., R.Ogawa, Y.Matsuno and G.Hosokawa: *J.Chem.Eng.Japan*, 15, 299 (1982)
 - 17) Zeichner, G.R. and W.R.Schowalter: *AIChE J.*, 23, 243 (1977)
 - 18) Russel, W.B. , D.A.Saville and W.R.Schowalter: *Colloidal Dispersions*, Cambridge University Press, Cambridge (1989)
 - 19) Higashitani, K. and Y.Matsuno: *J.Chem. Eng. Japan*, 12, 460 (1979)
 - 20) Saffman, P.G. and J.S.Turner: *J.Fluid Mech.*, 1, 16 (1956)
 - 21) Higashitani, K., K.Yamauchi, Y.Matsuno and G.Hosokawa: *J. Chem. Eng. Japan*, 16, 299 (1983)
 - 22) Higashitani, K. and K.Iimura: *J. Colloid Interface Sci.*, 204, 320 (1998)
 - 23) Higashitani, K., K.Iimura and H.Sanda: *Chemical Engineering Science*, 56, 2927 (2001)
 - 24) Sonntag,R.C. and W.B.Russel: *J. Colloid Interface Sci.*, 113, 399 (1986)
 - 25) Higashitani, K., K.Yoshida, N.Tanise, and H.Murata: *Colloids Surfaces A*, 81, 167 (1993)

高分子分散剤による液中微粒子の分散制御とその応用

ライオン株式会社

角井 寿雄

〒132-0035 東京都江戸川区平井7-13-12

1. はじめに

固体粒子を液中分散した高濃度スラリー（サスペンション）は、粉体工学とコロイド分散系の化学の境界領域に位置する。粉体を高濃度スラリーにすることで、輸送や加工処理が容易になる場合や、粒子が一次粒子まで分散可能となり粉体特有の性能を引き出すことができる。これらの特徴により、セラミックスや生コンクリートの製造から塗料・化粧品まで幅広い分野で、高濃度スラリーが利用されている。一方、コロイド分散系の化学は1930年代後半からHamakerの粒子間引力理論やDLVO電気二重層の研究により発展してきた。しかし、多くは希薄系の研究であった¹⁾。近年、分析評価技術の進歩²⁾により、高濃度で粒子状態や粒子間相互作用の解析が可能となり、高濃度スラリー自体の評価³⁾もされてきた。また、ナノ粒子の出現により、粒子表面・界面の構造や粒子間相互作用を原子分子レベルで捉える必要が出てきた。

ところで、高濃度スラリーを得るには高分子分散剤が一般的に用いられ、液中の微粒子分散技術が大切となる。そして、有機合成技術の進歩により粉体特性に適応した分散剤の設計合成も可能となってきた。ここでは、液中微粒子の分散制御に関する課題の中で、高濃度スラリーに用いられる高分子分散剤の分子構造とその粒子間相互作用について、筆者の研究を中心に紹介する。

2. 高分子分散剤の役割と分散メカニズム

高分子分散剤の役割は、①スラリーの高濃度・

低粘度化、②粒子の分散制御（一次粒子化）、③スラリーのレオロジー制御である。最も単純な高濃度スラリーは「微粒子、分散媒、分散剤」の3要素からなり、これらを最適化することで要求性能にあったスラリーが得られる。高濃度スラリー3要素と微粒子の分散制御因子を図1に示す⁴⁾。これまで、各要素について個別に検討された報告はあるが、分子構造が明らかな高分子分散剤を用いて体系的に研究した例は少ない。

液中微粒子の分散凝集における粒子間相互作用としては、van der Waals引力、DLVO理論に基づく静電反発効果、そして立体障害効果などの非DLVO的作用が挙げられる。しかし、高濃度スラリーでは粒子の表面間距離が数nm以下となり、静電反発ポテンシャル極大値 V_{max} を示す表面間距離より粒子が接近する。そのため、粒子が凝集し易くなる。そこで、高分子特有の立体障害効果が粒子の分散性に大きく寄与する⁵⁾。典型的な粒子への高分子吸着と分散凝集作用との関係を図2に示す。

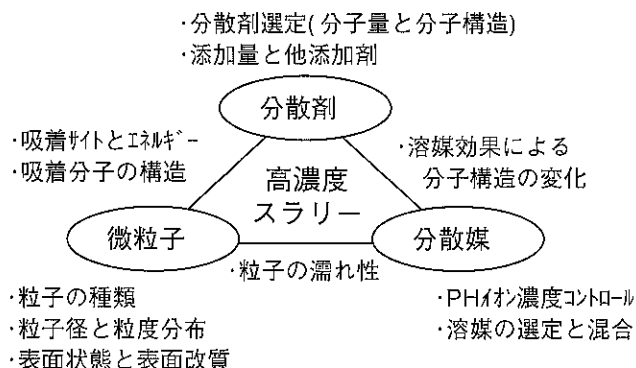
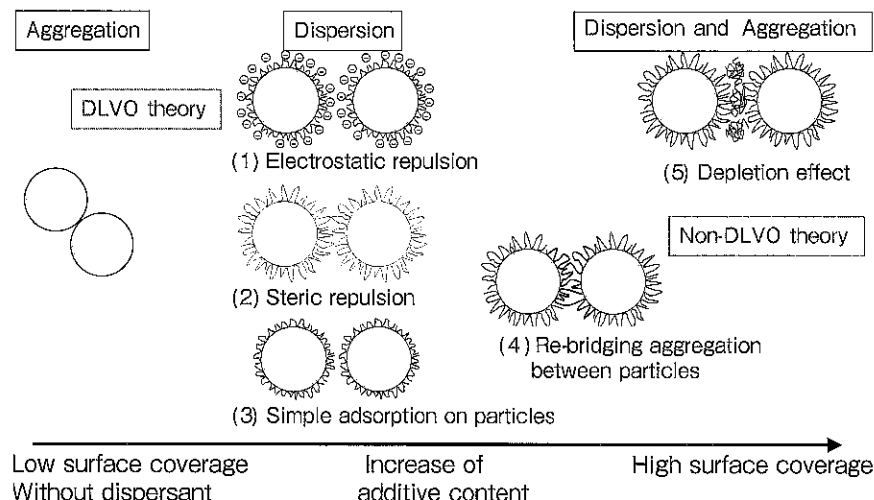


図1 高濃度スラリーの3要素と微粒子の分散制御因子



3. 固液界面への高分子分散剤の吸着と表面 間相互作用

3.1 高分子分散剤の粒子への吸着

高分子は、粒子に吸着するセグメントを低分子より多くもつことができる。そのため、高分子分散剤は粒子への吸着力が大きく、粒子に選択的に吸着し低添加量で効果を発揮する⁶⁾。ベンガラ[®]の50wt%水スラリーにおいて、ブチルナフタレンスルホン酸Naとそのホルマリン縮合高分子を用いて、粒子への吸着量、 ζ 電位、スラリー粘度の関係が検討されている⁷⁾。図3に示すように、モノマーである界面活性剤を高分子化(重合度: 3.5, 5.1)すると粒子への吸着量が約2倍に増

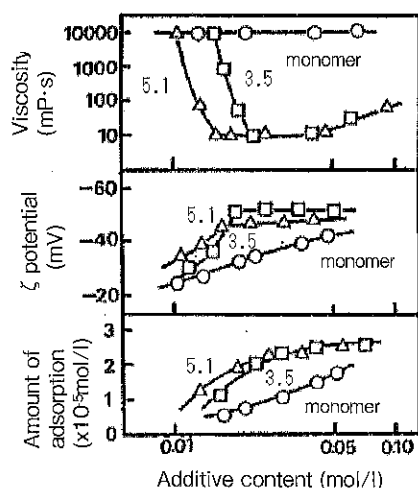


図3 ブチルナフタレンスルホン酸Naと縮合高分子の吸着量, ζ 電位, スラリー粘度の関係
(○: モノマー, □: 重合度3.5, △: 重合度5.1)

加し、0.03mol/l付近で飽和吸着量に達する。それに伴い、 ζ 電位が約-50mVに大きくなり、スラリー粘度が著しく低下した。

非水系においても、高分子の分子量は粒子への吸着性と関係があり、分散性にも影響を及ぼす。筆者らは、粒子径 $0.4\mu\text{m}$ のSiC 20vol.%のエタノールスラリーにおいて、分散剤として図4に示す分岐ポリエチレンイミン (PEI) を用いて、その分子量と粒子への吸着量、スラリー粘度の関係を調べた⁸⁾。結果を図5に示す。

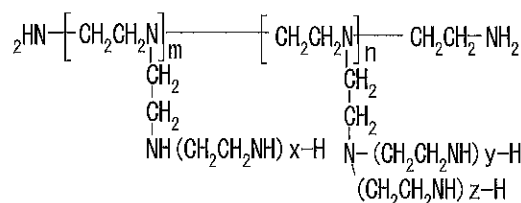


図4 分岐ポリエチレンイミン (PEI) の分子構造

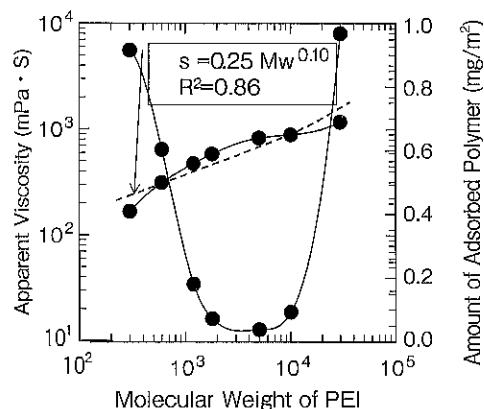
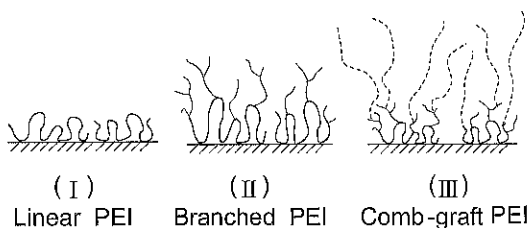


図5 分子量に異なる分岐PEIを用いた時SiCスラリー粘度と粒子への吸着量

ところで、高分子の吸着について、分子量Mと吸着量 Γ_s の間に式 $\Gamma_s = KM^\alpha$ が成立し、その α 値から図6に示す3つの吸着形態が提案されている⁹⁾。分岐PEIは、図5の近似曲線から α が約0.1と概算された。従って、分岐PEIはループ状・図6(II)の形態で、粒子に図6(III)のように強く吸着している。分子構造の異なるPEI誘導体の粒子表面への吸着モデルを図7に示す。通常、図7(I)のように、高分子がフラットに強く吸着した場合、粒子間の立体障害が作用しにくく粘度低下が起こらない。しかしながら、分岐PEIがSiC粒子に対して良好な分散性を示した理由は、図7

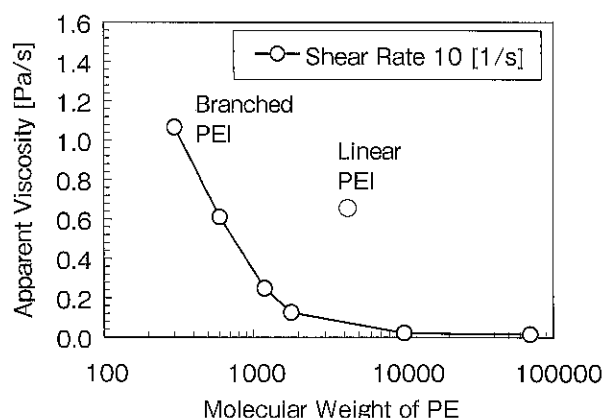


(Ⅱ)のように粒子表面に吸着できない分岐鎖が、分子量1,200~10,000の時に立体障害効果を發揮したと考える。

この分岐鎖の立体障害効果をみるため、図8に示す(a)分岐鎖をもたない直鎖PEIと(b)分岐鎖としてプロピレングリコール(PPG)をPEIに導入した櫛型グラフト高分子を用いて、粒子への吸着量とエタノールスラリー粘度を評価した。結果を表1に示す⁸⁾。直鎖PEIのSiC粒子への吸着量は約0.5~0.6mg/m²と分岐PEIとはほぼ同じであったが、スラリー粘度はほとんど低下しなかった。これは図7(I)のように、直鎖PEIが単に粒子に吸着しているのみであるため、立体障害効果が発揮されずスラリー粘度が低下しなかったと考える。更に、分岐鎖の立体障害効果をみるために、SiC粒子に吸着するが粘度低下を示さない分子量300の分岐PEIに、ポリプロピレングリコール(PPG)基を側鎖に導入した櫛型PPGグラフトPEI・図8(b)を設計合成した。PPG基を導入すると、スラリー粘度は5,600

$$^2\text{HN} \left[\text{CH}_2\text{CH}_2\underset{\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}}{\underset{|}{\text{N}}} \right]_m \text{---} \text{CH}_2\text{CH}_2\underset{\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}}{\underset{|}{\text{N}}} \text{---} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$$
$$\begin{array}{c}
2(R-)N-\left[CH_2CH_2N\right]_m-\left[CH_2CH_2N\right]_n-CH_2CH_2N(-R)_2 \\
\begin{array}{ccc}
\begin{array}{c} CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ N-(CH_2CH_2N)_x-R \\ | \\ R \end{array} & & \begin{array}{c} CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ N-(CH_2CH_2N)_y-R \\ | \\ (CH_2CH_2N)_z-R \\ | \\ R \end{array}
\end{array} \\
-R=-(CH_2CHO)_a-(CH_2CH-CH)_b \quad a=0 \sim 5 \\
\begin{array}{cc}
| & | \\
CH_3 & CH_3
\end{array}
\end{array}$$

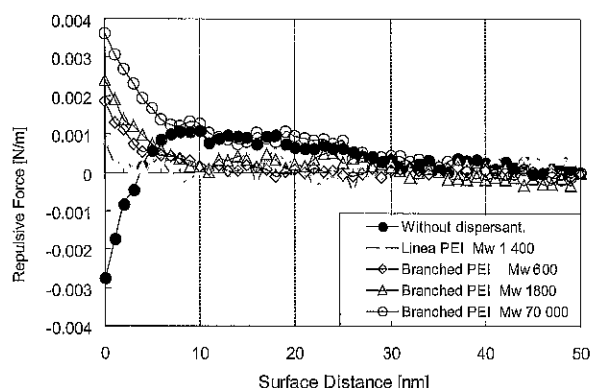
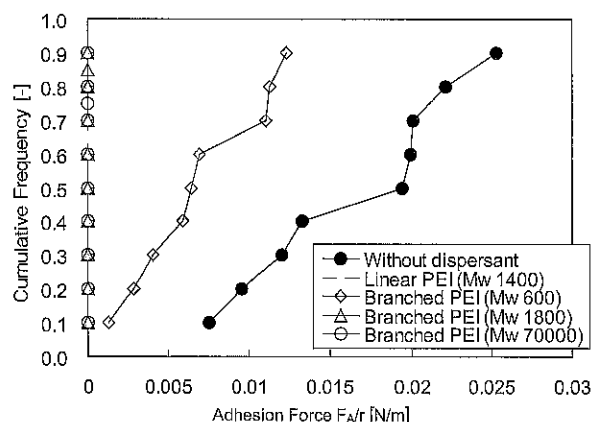
	Mw of PEI	Mw of PPG	Amount adsorbed	Apparent viscosity
Branched PEI	300	-----	0.41 mg/m ²	5,600 mPa•s
	600	-----	0.50	750
	1,800	-----	0.59	15
Linear PEI	600	-----	0.47	4,500
	1,800	-----	0.57	4,100
Comb-graft PEI	300	580	0.29	510
with PPG	300	3,050	0.21	440

図9 分岐PEIと直鎖PEIによる Al_2O_3 スラリー粘度

から510及び440 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ まで低下した。そして、PPGの分子量が大きくなるにつれて、吸着量は約1/2にまで低下した。吸着量の低下は、導入したPPG鎖により吸着サイトである分岐PEI部分が粒子表面に接近しにくくなったためである。スラリーの粘度低下は、図7(Ⅲ)のように、吸着した櫛型グラフト高分子の溶媒中に広がったPPG鎖の立体障害効果によるものと考えられる。

3.3 AFMによる粒子間相互作用の評価

高分子分散剤の分子構造の影響とそれに伴う粒子間相互作用を確認するため、原子間力顕微鏡 (AFM) の端子に Al_2O_3 粒子を接着したコロイドプローブAFM法を用いて、 Al_2O_3 粒子と Al_2O_3 基板との間の相互作用を検討した¹⁰⁾。粒子径 $0.65\mu\text{m}$ の Al_2O_3 粒子を用いた時の27vol.%エタノールスラリー粘度を図9に示す。分岐PEIは、分子量1,200からスラリー粘度が大きく低下し、10,000以上で低い粘度が得られた。一方、分子量1,400の直鎖PEIは同じ分子量の分岐PEIに比べて、スラリー粘度がわずかに低下したのみであった。次に、エタノール中の Al_2O_3 表面間相互作用である斥力と付着力を図10, 11に示す。分散剤無添加では、van der

図10 AFMによるエタノール中 Al_2O_3 表面間の斥力図11 AFMによるエタノール中 Al_2O_3 表面間の付着力

Waals引力(図10)が観察され、 Al_2O_3 表面間の付着力(図11)が見られた。直鎖PEI添加によりvan der Waals引力は消え付着力は観察されず、 Al_2O_3 表面間の斥力も現れなかった。従って、直鎖PEIは図2(3)のように、 Al_2O_3 粒子に単に吸着しているのみであり、スラリー粘度低下に寄与しなかった。これに対し、分岐PEI添加により、表面間引力が斥力に変わり、分子量が大きくなるにつれて斥力も増大した。付着力は低分子量600の分岐PEIのみ観察され、分子量1,800と70,000は観察されなかった。従って、分岐PEIは粒子表面に吸着できない分岐鎖が立体障害となり、 Al_2O_3 表面間斥力を増大させてスラリー粘度を低下したと考える。

4. 高分子分散剤の分散媒への溶解性と形態変化

4.1 高分子分散剤の溶解性と分散性

高分子が分散性を発揮するには、分散媒に溶解する必要がある。筆者らは、分岐PEIとその櫛型PPGグラフトPEIを用いて、各種溶剤への溶解性と SiC 粒子の20vol.%スラリー粘度の関係を評価した。結果を表2に示す。分岐PEIは水素結合の強いエタノール、メチルエチルケトンなどの溶剤に溶解し、そのスラリー粘度を低下した。しかし、水素結合が弱いトリクロロエチレン、トルエンなどの溶剤には溶解せず、そのスラリー粘度を低下しなかった。一方、各種溶媒への溶解性に優れたプロピレングリコール(PPG)基を導入した櫛型グラフトPEIは、各種溶剤への溶解性も良好で水以外の全てのスラリー粘度を低下することができた¹¹⁾。

4.2 形態変化する高分子の吸着挙動

一般的に、高分子の分子鎖は良溶媒では広がり貧

表2 分岐PEIと櫛型PPGグラフトPEIの溶媒への溶解性とSiCスラリー粘度

	Branched PEI ¹⁾		Comb-graft copolymer of PEI	
	Solubility	Viscosity of SiC Slurry (mPa·s)	Solubility	Viscosity of SiC Slurry (mPa·s)
Ethanol	○	15	○	240
Methyl ethyl ketone	○	56	○	62
Ethyl acetate	△	--- ²⁾	○	150
Dioxane	△	--- ²⁾	○	200
Trichloroethylene	×	--- ²⁾	○	3,500
Toluene	×	--- ²⁾	○	1,700
Water	○	--- ²⁾	×	--- ²⁾

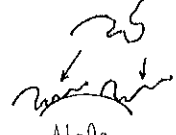
1) Mw=5000, 2) The slurry with fluidity was not obtained.

溶媒では縮退して、分子形態を変化する¹²⁾。K. F. Tjipangandjaraらは、水溶液中でpHを変化した時、ポリアクリル酸の形態変化と Al_2O_3 粒子表面への吸着挙動をピレンプローブ法により検討した¹³⁾。ポリアクリル酸は貧溶媒であるpH4で縮退しており、 Al_2O_3 等電点(pH9前後)以下では+電荷を有する Al_2O_3 表面に縮退した構造で吸着する(図12,a)。pH10ではイオン反発で広がった構造のポリアクリル酸Naが、-電荷の Al_2O_3 表面にヘッドテイル型で吸着する(図12,c)。これを再びpH4に戻すと、ポリアクリル酸は広がった構造のまま吸着を続けることが分かった(図12,d→f)。

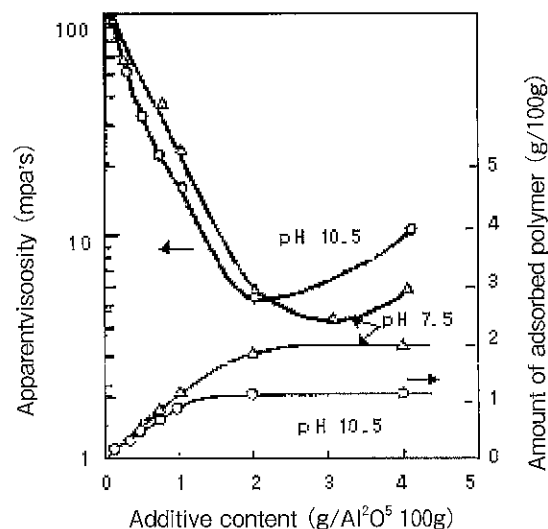
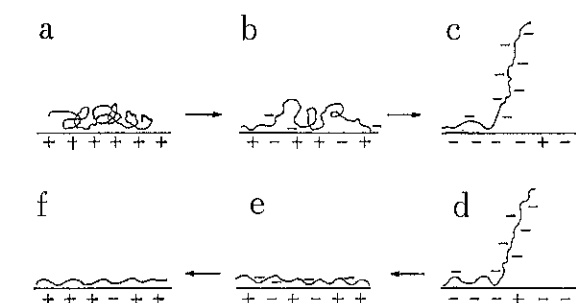
筆者らは、疎水基であるアクリル酸エステルと親水基であるアクリル酸アンモニウムからなる高分子活性剤を用いて、pHを変化した時の高分子の形態変化が、 Al_2O_3 のスラリー粘度と吸着量に及ぼす影響を検討した¹⁴⁾。結果を表3に示す。この高分子活性剤は、pH7.5の貧溶媒では疎水的相互作用により83.5Åに縮退し、pH10.5の良溶媒ではイオン反発により約4倍の366Åに分子鎖が広がった。この高分子活性剤

の Al_2O_3 スラリー粘度と粒子への吸着量を図13に示す。広がった分子形態であるpH10.5の高分子の飽和吸着量は1.5g/100gであり、縮退した構造であるpH7.5の飽和吸着量2.8g/100gの約1/2であった。一般的に、高分子分散剤の添加量が粒子の飽和吸着量付近で、最も低

表3 pH変化における水溶液中の高分子のサイズ・分子量と Al_2O_3 粒子表面への高分子吸着モデル

	pH	
	7.5	10.5
Molecular size ¹⁾	83.5 Å	366 Å
Molecular weight ¹⁾	376,000	109,000
Adsorption behavior of graft-copolymer on an Al_2O_3 particle		

1) by static light scattering method.

図13 pH変化における高分子活性剤添加量と Al_2O_3 水スラリー粘度と吸着量の関係図12 pH変化におけるポリアクリル酸の形態変化と Al_2O_3 粒子の吸着挙動

いスラリー粘度が得られる。この Al_2O_3 スラリーについても、pHに関わらず粒子への飽和吸着量で最も低い粘度を示した。従って、広がった構造を持つpH10.5の高分子は、低添加量で低粘度の Al_2O_3 スラリーを得ることができる。

5. 粒子特性にあった高分子分散剤の設計

5.1 粒子特性と高分子分散剤の分子構造

粉体は個々に異なった粒子特性を有しており、それに適応した高分子分散剤の分子構造も異なる。親水性／疎水性の点から粉体を分類¹⁵⁾した時、水系高濃度スラリーに用いられる代表的な高分子分散剤を表4に示す。粉体の特性により最適な高分子分散剤の分子構造が異なる。この相違は粉体への分散剤への吸着特性の差と考えられる。種々の粉体を用いて、界面活性剤と固体粒子の吸着についての総説¹⁶⁾はあるが、高分子の吸着について検討したものは少ない。

中前らは、有機溶媒中において高分子のカルボキシル基が酸化鉄への吸着に重要であり、このカルボキシル基量が酸化鉄の分散性に影響を与えることを示した¹⁷⁾。水／溶剤の界面張力を測定することで、高分子中のカルボキシル基が水／溶剤の界面に配向する。このことから、トルエン中の酸化鉄表面への高分子吸着は、酸化鉄表面の水酸基と高分子のカルボキシル基が水素結合によって吸着すると推論した。更に、吸着モデルを図14に示すように高分子中のカルボキシル基量を制御することで、最も分散性に優れるループ構造の吸着構造をとると考えた。

筆者らは、石炭（大同炭）の68wt%高濃度水スラリーにおいて、様々な分子構造の高分子を合成し、石炭への吸着量、 ζ 電位、スラリー粘度の関係を検討した¹⁸⁾。表5に結果を示す。ベンゼンやナフタレン環のような疎水性基とスルホン酸基を有するモノマーを重

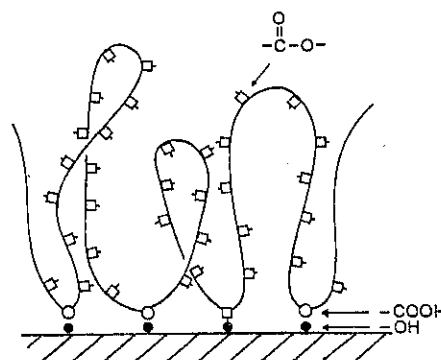


図14 高分子中のカルボキシル基と酸化鉄の水酸基との水素結合による吸着

合した高分子が、石炭粒子に選択的に吸着する。それに伴い、 ζ 電位が大きくなり優れたスラリー減粘効果を示した。そして、石炭表面の特性として水への接触角を評価することにより、石炭表面への高分子分散剤の吸着は、①高分子中の芳香族基と石炭炭分による疎水的相互作用と、②高分子中のスルホン酸基と石炭表面の親水性官能基による水素結合の2つのエネルギーにより、強く吸着すると推論した。

5.2 セラミックス粒子特性と高分子分散剤の分子構造

セラミックス粒子は種類も多く、その粉体特性は大きく異なる。そこで、 Al_2O_3 、 SiC 、 Si_3N_4 の3種類のセラミック粒子を用いて、水スラリーにおいて最適な高分子分散剤の分子構造を検討した。

Al_2O_3 、 SiC 、 Si_3N_4 の3種類の水系スラリーにおいて、親水基（アクリル酸アンモニウム）／疎水基（アクリル酸メチル）＝ m/n の共重合比率が異なる分子量約10,000の高分子を用いて、その最適分子構造を検討した。親水基／疎水基（ m/n ）比が100/0、75/25、50/50、30/70、10/90である高分子分散剤を用いた時、最も低いスラリー粘度が得られる高分子の疎水基／親水基比を表6に示す。セラミック粒子の種類により、

表4 各種粉体の高濃度水スラリーにおける代表的な高分子分散剤

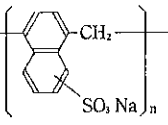
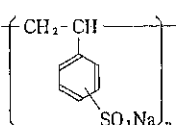
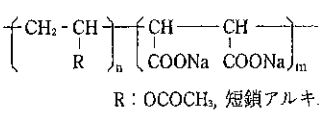
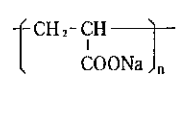
疎水性 ←		粉体の疎水／親水性 →		親水性
カーボンブラック 有機顔料、タルクなど		石炭 セメントなど	炭酸カルシウム、アルミナ 酸化チタン、酸化鉄など	シリカ
				
NSF		ポリスチレンスルホン酸 Na	ポリアクリル酸 Naエステル共重合 R: OCOCH ₃ , 短鎖アルキル基	ポリアクリル酸 Na

表5 68wt%石炭水スラリー (CWM) 用の高分子分散剤の分子構造とスラリー粘度, 石炭粒子の ζ 電位, 吸着量との関係

Polymer Dispersants	Molecular Weight	Viscosity of CWM (mPa·s)	ζ -potential (mV)	Adsorption amount (mg/g coal)
$\left[\begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH} \\ \\ \text{COO}^-\text{Na}^+ \end{array} \right]_{100}$	10,000	----- ¹⁾	-45	2.51
$\left[\begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH} \\ \\ \text{COO}^-\text{Na}^+ \end{array} \right]_{50} \left[\begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right]_{50}$	10,000	----- ¹⁾	-33	3.52
$\left[\begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH} \\ \\ \text{COO}^-\text{Na}^+ \end{array} \right]_{50} \left[\begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH} \\ \\ \text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3^-\text{Na}^+ \end{array} \right]_{50}$	10,000	----- ¹⁾	-42	1.89
$\left[\begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH} \\ \\ \text{COO}^-\text{Na}^+ \end{array} \right]_{30} \left[\begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-\text{Na}^+ \end{array} \right]_{70}$	10,000	1,330 ²⁾ 3,300 ³⁾	-87	8.95
$\left[\begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-\text{Na}^+ \end{array} \right]_n$	15,000	3,200 ²⁾ 8,500 ³⁾	-78	6.54
$\left[\begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3^-\text{Na}^+ \end{array} \right]_n$	1,000	3,000 ²⁾ ----- ^{1), 3)}	-71	7.02

1) The slurry with fluidity was not obtained. 2) upper 68 wt%. 3) under 70 wt%.

最適な親水基／疎水基 (m/n) 比率があることが明らかになった。また, AFMによる測定から, これらの最適な高分子分散剤を用いた時の各セラミックの表面間斥力は最も大きな値を示した。従って, これらのスラリー粘度の低下は, 吸着した高分子の立体障害効果によるものとする^{19,20,21)}。更に, SiCスラリーの鑄込み成形体のポアサイズ分布を評価したところ, 低粘度スラリーから得られる成形体のポアサイズ分布は,

他のものと比較して小さく, SiC粒子が一次粒子に分散し高密度の成形体を作っていた (図15)。

6. ナノ粒子の分散と粒子間相互作用

新たな機能をナノ粒子に求めて, ①構造・サイズ・形状の制御, ②効果的な合成法の開発, ③粒子集合・配列状態の均一制御などの研究が活発である²²⁾。通常,

表6 各セラミックの水スラリーにおける最適高分子分散剤

	Hydrophilic group (Acrylic Acid Ammonium)	Hydrophobic group (Acrylic Methyl Ester)
40 vol.% Al_2O_3 slurry	30	70
35 vol.% Si_3N_4 slurry	100	0
35 vol.% SiC slurry	10	90

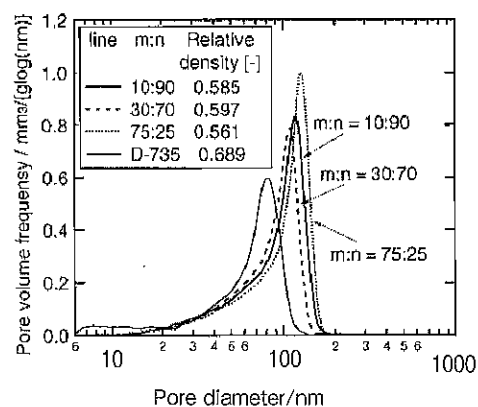
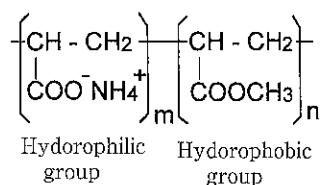


図15 SiCスラリーの鑄込成形体のポアサイズ分布

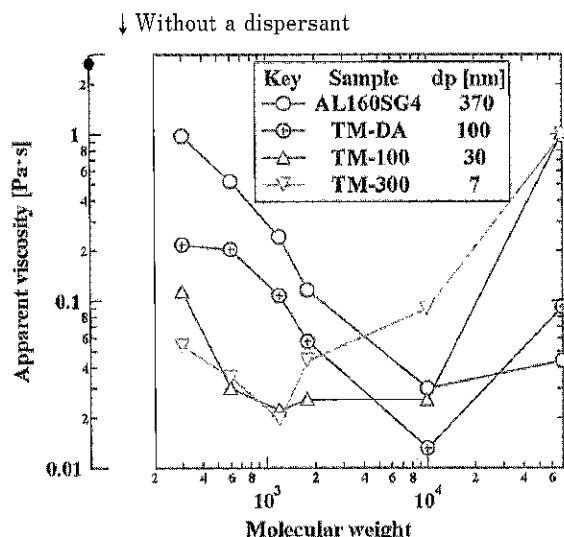


図16 エタノールスラリー粘度における Al_2O_3 粒子径と分岐PEI分子量の関係

ナノ粒子は液中でbuild upにより合成され、コロイド分散したサスペンションで取り扱われることが多い。粉体の場合、表面エネルギーが大きいナノ粒子は凝集しており、再びナノ粒子へ分散する必要がある。そこで、筆者らは、分子量の異なる分岐PEIを分散剤に用

いて、粒子系7 nm～370 nmの Al_2O_3 粒子4種類をエタノール中で湿式粉碎してナノ粒子の分散性と粒子間相互作用をコロイドプローブAFM法で検討した。また、ナノ領域である高分子分散剤の分子サイズを動的光散乱で評価し、ナノ粒子との関係を検討した²³⁾。

エタノールスラリー粘度において、 Al_2O_3 粒子径と分岐PEIの分子量の関係を図16に示す。平均粒子径が370 nm (AL-160SG4)と100 nm (TM-DA)の $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ は、分子量10,000でスラリー粘度が極小値を示した。粒子系30 nmと7 nmの $\theta\text{-}, \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (TM-100, 300)は、分子量1,200付近でスラリー粘度の極小値を示し、分子量70,000では粘度が著しく上昇した。30 nmの $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粒子を用いたスラリーの凍結乾燥体のFE-SEM写真を図17に示す。分子量1,200を用いた低粘度スラリーからの凍結乾燥体は、分子量300と70,000に比べてナノ粒子の分散性が優れていた。

ナノ粒子の表面間相互作用の例として、粒子径7 nmの Al_2O_3 表面間の斥力と付着力を図18, 19に示す。斥力は分岐PEIの分子量が大きくなるにつれて増大し、分子量10,000で最も大きい斥力を示した。付着力は分散剤無添加では、粒子間引力が観察された。低分

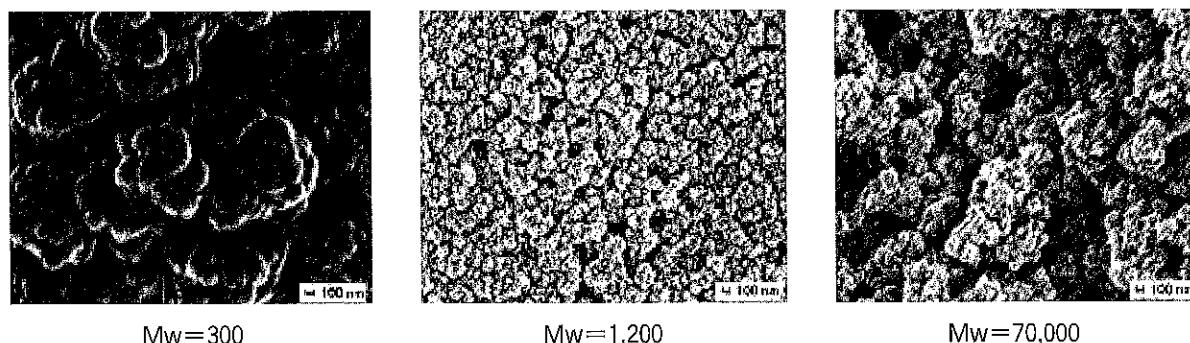


図17 分子量300, 1,800, 70,000の分岐PEIによる $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粒子 (30 nm) スラリーの凍結乾燥体のFE-SEM写真

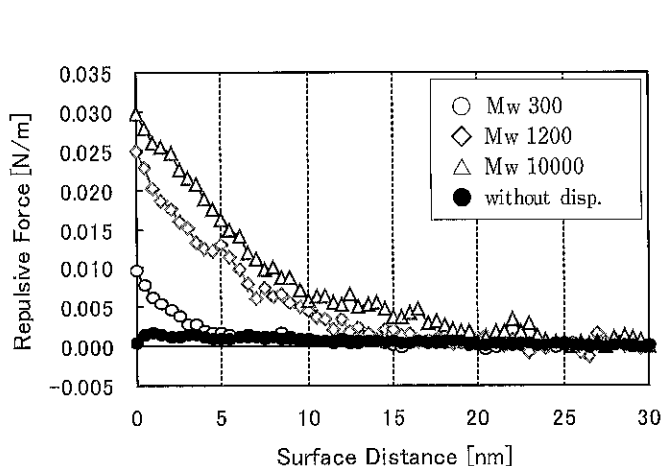


図18 AFMによる $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (7 nm) 表面間斥力

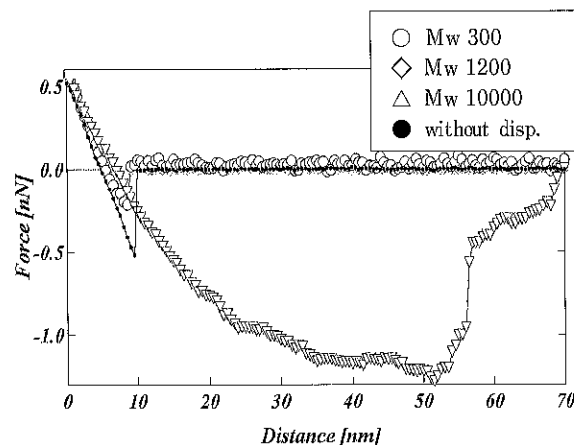


図19 AFMによる $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (7 nm) 表面間付着力

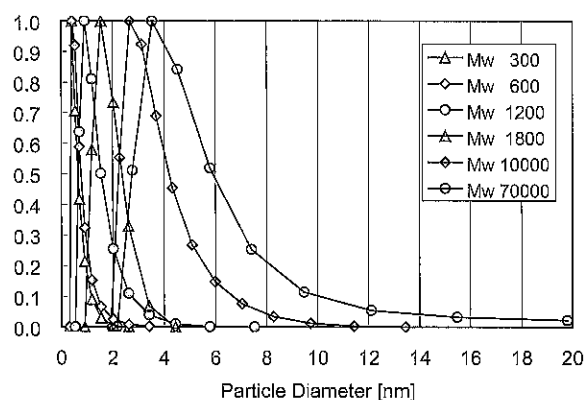


図20 動的光散乱による分岐PEIの分子サイズ分布

分子量300は同様の弱い付着力を示したが、分子量1,200の分岐PEIでは付着力は観察されなかった。興味深いことに、分子量10,000の付着力は分散剤無添加に比べて非常に大きな値を示し、斥力の値より大きくその作用距離は40nm以上に達した。このように、分子量1,200では、表面間付着力はなく大きな斥力による立体障害効果がスラリー粘度を低下したと考える。一方、分子量10,000での7 nm粒子のスラリー粘度上昇は、大きな付着力による。図19の付着力が観察される距離が数十nmに達することから、この付着力は高分子による粒子間の橋架け凝集・図2(4)と高分子同士の絡み合いと考える。

動的光散乱による分岐PEIの分子サイズの結果を、図20に示す。分子量300～70,000の分岐PEIの平均分子サイズは、0.5～4.2nmであった。従って、粒子径7 nmと30nmのナノ粒子に対する分散剤の分子サイズは、1.7nm以下が適していた。分子量70,000の分岐PEIの分子サイズは、平均4.2nmであり10nm以上も存在する。この分岐PEIの分子サイズは Al_2O_3 ナノ粒子の分子サイズとほぼ同じであるため、高分子が粒子を架橋したと推論する。

6. 終わりに

液中微粒子の分散制御という課題に関連し、「微粒子、分散媒、分散剤」という単純な系で高濃度スラリーにおける高分子分散剤とその粒子間相互作用について事例を紹介した。実際には、例えばセラミック製造ではバインダーなど他の添加剤が併用される場合が多く、より複雑な系となる²⁴⁾。更に、粉体とコロイド分散の境界領域として、樹脂コンパウンド、ナノ粒子コロイドなどもある。そして、新たに微粒子プロジェ

クトなど産官学が連携した共通技術基盤の構築や新素材の開発が始まった。今、「新技術・新素材・新機能の創出」に向け新たな時代を粉体工学とともに切り開きたいものである。

引用文献

- 1) 北原文雄, 古澤邦夫, “分散・乳化系の化学”, 工学図書 (1979)
- 2) K. Esumi, *Langumir*, 10, 45 (1994)
J. N. Israelachvili and G. E. Adams, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* 74, 975 (1978)
- 3) B. J. Marlow, D. Fairhurst, H. P. Pende, *Languir*, 4, 611 (1988)
H. Sugawara and N. Tobori, *Surfactant Science Series*, 76, 485-502 (1998)
- 4) 角井寿雄, セラミックス, 36, 361 (2001)
- 5) H. Kamiya and M. Naito, edited by M. I. Baraton, *American Scientific Publishers* (2003)
- 6) 高橋彰, *表面*, 3, 158 (1985)
- 7) N. Moriyama, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 48, 1713 (1975)
- 8) T. Kakui and H. Kamiya, *Ceramic Transaction*, 146, (2004) in press.
- 9) R. Perkel and R. Ullmann, *J. Polymer Sci.*, 54, 127 (1961)
- 10) T. kakui, T. Miyauchi and H. Kamiya, *J. Euro. Ceram. Soc.*, (2004) in press.
- 11) 角井寿雄, 高温セラミック材料第124委員会, 要旨集 (2003)
- 12) 森島洋太郎, *油化学*, 45, 951 (1996)
- 13) K. F. Tjipangandjara, Y. Huang, P. Somasundara and N. J. Turro, *Colloids and Surfaces*, 44, 229 (1990).
J. Cesarano, I. A. Aksay, *J. Am. Chem. Soc.*, 71, 1062 (1988)
- 14) 角井寿雄, 山岸敏, *高分子討論会*, 40, 3419 (1991)
- 15) 小石真純, 角田光雄, “粉体の表面化学”, 日刊工業新聞社 (1975)
- 16) 藤井政敏, *油化学*, 45, 1099 (1996)
- 17) K. Nakamae et al., *J. Adhesion*, 21, 229 (1987)
- 18) T. Kakui and H. Kamiya, *Energy & Fuels*, 18, 625 (2004)

- 19) H. Kamiya, Y. Fukuda, Y. Suzuki, M. Tsukada, T. Kakui and M. Naito, J. Am. Ceram. Soc., 82, 3407 (1999)
- 20) H. Kamiya, S. Matsui and T. Kakui, Ceramic Transaction, 152, 83 (2003)
- 21) M. Nojiri, H. Hasegawa, T. Ono, T. Kakui, M. Tsukada and H. Kamiya, J. Ceram. Soc. Japan, 111, 327 (2003)
- 22) 神谷秀博, 細川益男 監修, 野城清 編著, “ナノパーティクル・テクノロジー” 日刊工業新聞社 (2003)
- 23) T. Kakui, T. Miyauchi and H. Kamiya, ACS, Annual meeting, Indianapolis USA, April 22-24 (2004)
- 宮内, 角井, 神谷, 日本セラミックス協会年会, 報告 (2003)
- 24) 角井寿雄, 化学工学会年會, 66, 851 (2001)
- 角井寿雄, 上保淳子, 日本セラミック協会年会予稿集, 561 (1994)

材料特性向上のための液中粒子分散制御の重要性

大阪大学 接合科学研究所

内藤 牧男, 阿部 浩也

〒567-0047 大阪府茨木市美穂ヶ丘11-1

1. はじめに

液中での粒子分散状態は、スラリー特性のみならずスラリーから作製される塗膜や成形体、さらには焼成後の焼結体特性などにも大きく影響する。このことは、粒子分散状態の制御が、材料の特性向上や新機能創製のキーテクノロジーであることを示している。しかしながら、多くの材料がその製造過程において粒子の液中分散状態を利用するにもかかわらず、粒子分散特性の制御はこれまでノウハウとして扱われ、材料特性との因果関係などについてはあまり発表されていない¹⁾。

そこで筆者らは、産業競争力強化の土台としての粉体プロセス技術基盤を構築する観点から、セラミックスの製造プロセスを例として取り上げ、原料粉体からスラリー、顆粒体、成形体、焼結体に至るまでの各中間段階における粉体構造の形成過程を明らかにする評価技術の開発とともに、実際にこれらの評価技術を用いて焼結体特性に及ぼすスラリー特性の影響などの検討を進めてきた。この事業は、経済産業省の材料分野における技術基盤整備事業（1996年度～2001年度）としても位置づけられ、筆者らが(財)ファインセラミックスセンター在職中に、産官学の連携を得ながら進めたものである²⁾。

その後、材料分野はナノテクノロジー・材料分野として各技術プログラムの基盤として位置づけられることになったが、ナノテク分野においても液中におけるナノ粒子の分散制御は、基礎研究を実用化するための重要技術として位置づけられている³⁾。このように、液中粒子の分散制御は、基盤から先端に至るまでの産

業横断的な重要技術であり、今後粉体工学としても積極的に取り組むべき学問領域であると言える。

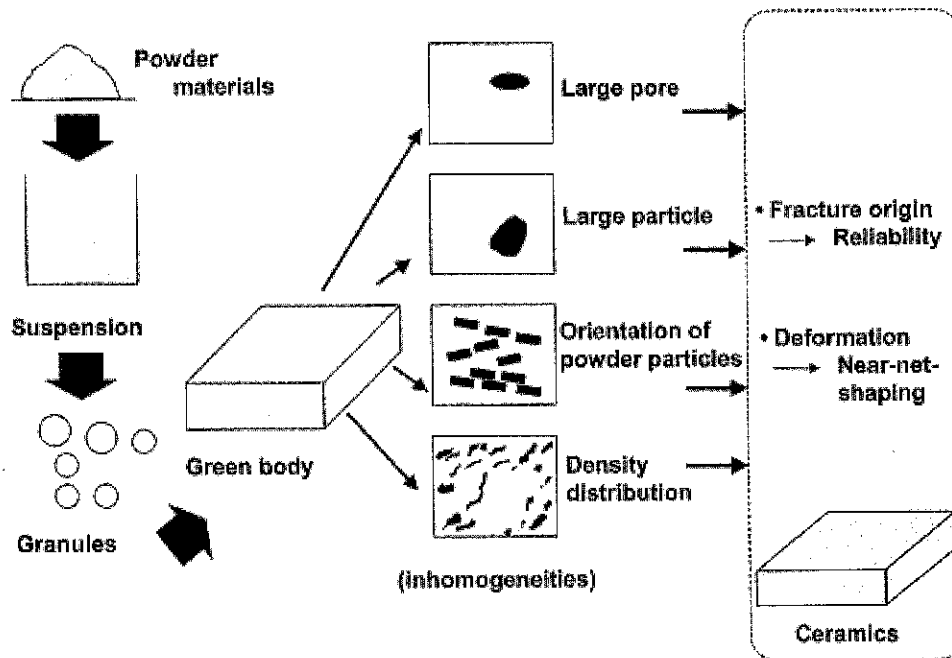
そこで本稿では、セラミックス分野を例として、液中粒子分散特性がセラミックス特性に及ぼす影響について紹介する中で、材料特性向上のための粒子分散制御の重要性について考えてみたい。

2. セラミックスの特性に及ぼす液中微粒子分散特性の影響

2.1 セラミックスの特性と液中微粒子分散特性との関係

図1に、顆粒体の加圧成形プロセスにおける粉体構造の変化過程を模式的に示す⁴⁾。セラミックスの製造において解決すべき基本的な課題として、強度の信頼性改善やニアネットシェイププロセスの確立などが挙げられる。これらの問題解決のアプローチを粉体工学的に考えた場合、成形体段階での粉体構造制御が極めて重要になる。例えば、図1に見るように、成形体中に極微量含まれる粗大気孔や粗大粒子と言った不均質構造は、焼結過程を経て破壊源になるため、成形体段階で除去する必要がある。一方、焼結体の割れや変形などに影響する因子としては、成形体中の密度分布に加えて粒子の配向性なども考慮する必要がある。これらの構造制御は、ニアネットシェイプ実現の観点からも重要である。

以上の成形体構造制御を行うためには、その評価技術の開発が必要であり、これまで浸液透光法⁵⁾やX線トモグラフィ⁶⁾など先進的な方法が開発されている。従って、これらの方法により観察された構造と、顆粒体、スラリー、原料粉体特性との関係を明確化す

図1 顆粒体の加圧成形によるセラミックス製造プロセス⁴⁾

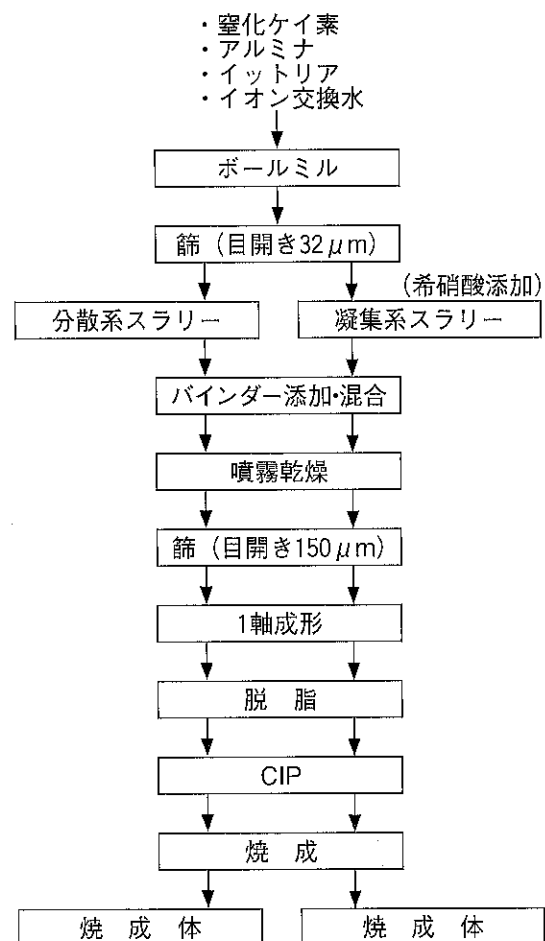
ることにより、焼結体の信頼性向上などを実現する液中微粒子分散特性の制御が可能になる。

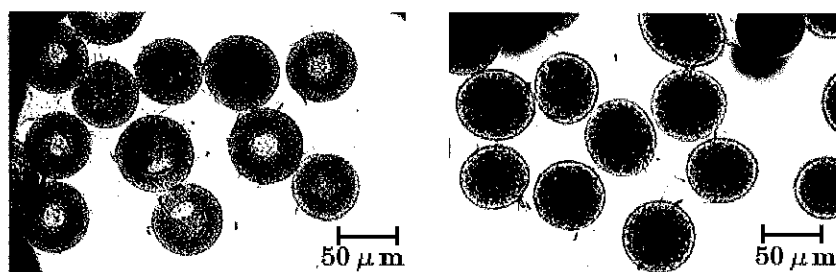
ここでは、スラリー中の微粒子分散状態を変えた場合と、スラリー中の微量粗大凝集粒子サイズを変えた場合の二つを具体例として取り上げ、液中粒子分散状態が焼結体特性に及ぼす影響について考えてみる。

2.2 スラリー中の微粒子分散状態が焼結体特性に及ぼす影響

実例として、図1に示した顆粒体の加圧成形プロセスを取り上げ、スラリーの見かけ粘度が焼結体特性に及ぼす影響について検討した結果を報告する。

図2に、窒化ケイ素セラミックスの製造プロセスを示す⁷⁾。ここでは、見かけ粘度を変えて粒子分散状態を調製した2種類のスラリーを作製し、スプレードライヤーによりそれぞれ顆粒体を作製した。図3は、作製された顆粒体の内部構造を、浸液透光法⁵⁾により観察したものである⁷⁾。見かけ粘度の低いスラリーからは(a)に示すように内部に粗大気孔を持つ顆粒体を作製され、逆に見かけ粘度の高いスラリーからは(b)に示すように内部にも粒子がほぼ密に詰まった顆粒体を作製される。これらの構造の違いは、当然ながら成形後の焼結体特性にも影響を及ぼす。図4は、得られた焼結体の曲げ強さを測定した結果であるが、両者には明らかな違いが認められる⁷⁾。このように、液中微粒子分散特性としてスラリーの見かけ粘度を変えること

図2 窒化ケイ素セラミックスの製造プロセス⁷⁾



(a) 分散系スラリーからの作製
(スラリー見かけ粘度300mPa·s)

(b) 凝集系スラリーからの作製
(スラリー見かけ粘度6500mPa·s)

図3 窒化ケイ素スラリーの見かけ粘度の違いによる顆粒体内部構造の変化⁷⁾

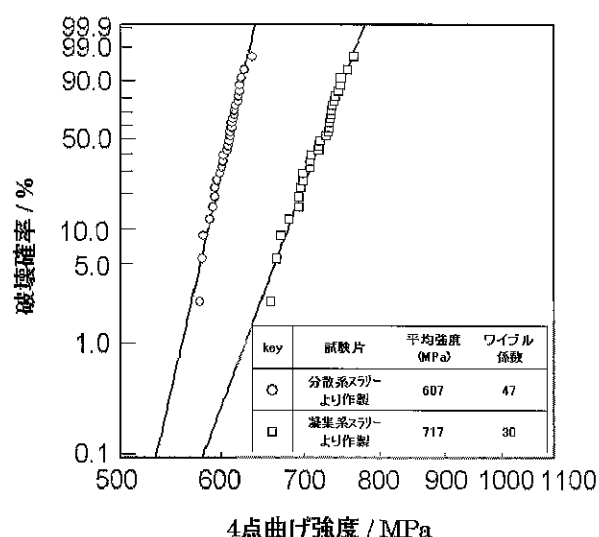


図4 窒化ケイ素スラリー特性の焼結体強度への影響⁷⁾

で顆粒体の構造は変化し、その結果焼結体の特性も大きく変化することが分かる^{7,8)}。

しかしながら、スラリーの見かけ粘度がほぼ同じでも、焼結体強度には明らかな差が認められることがある。例えば表1は、アルミナスラリー（AL160-SG4, 昭和電工）の見かけ粘度を分散剤添加（セルナD305, 中京油脂）とpH調整により、ほぼ同程度に調製したときの結果を示したものである⁹⁾。これら3種類のスラリーから顆粒体を作製後、図2と同様に加圧成形プロセスにて焼結体を作製し、その強度を測定すると図5となる⁹⁾。図5より、同じ原料であってもスラリー調製条件を変えることにより、強度、ワイブル

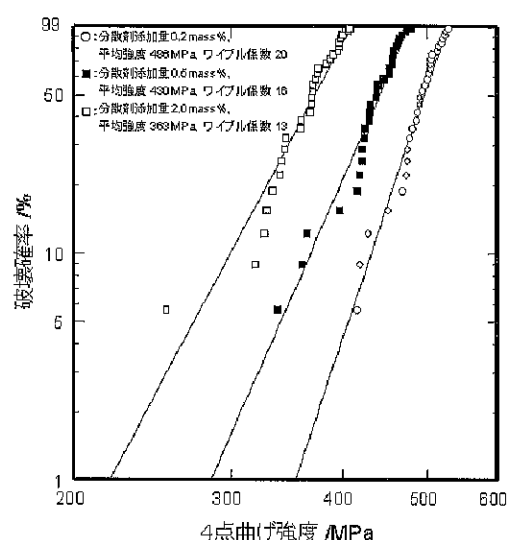


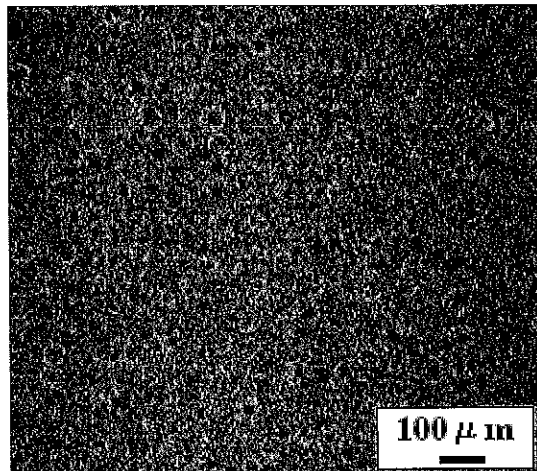
図5 アルミナスラリー調製条件が焼結体強度に及ぼす影響⁹⁾ (keyは表1と同じ)

係数ともかなり改善できることが分かる。なお、ここで作製された顆粒体は低粘度のスラリーから作製されたため、図3(a)に示すように、いずれもその内部に粗大気孔を有していた。

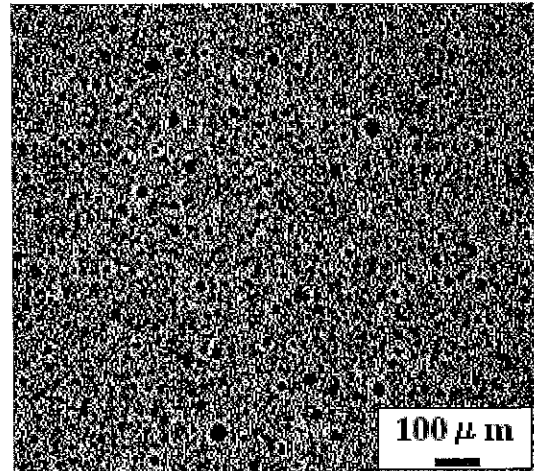
次に、これらの強度の違いを生じた原因について考えてみる。図6は、焼結体中の粗大欠陥を統計的に観察するために、焼結体を50 μm程度に薄片加工して、その内部構造を光学顕微鏡にて透過観察した結果である⁹⁾。ここで、黒く検出されるものが、密度が疎な部分または気孔が存在する部分であり、本稿では便宜上粗大気孔と呼ぶことにする。このような観察を行うことで、緻密な焼結体中に極微量含まれる比較的粗大な

表1 アルミナスラリーの調製条件と得られた焼結体の特性⁹⁾

key	pH	Dispersant Amount [mass%]	Viscosity [mPa·s]	Density [kg/m ³]	Fracture Toughness [MPa ^{1/2}]
○	10	0.2	43	3.91×10 ³	3.7
■	9.1	0.5	22	3.94×10 ³	3.8
□	8.1	2.0	54	3.89×10 ³	3.8



(a) スラリー調製条件：○の場合



(b) スラリー調製条件：□の場合

図6 薄片透光法による焼結体内部構造観察結果⁹⁾

欠陥を観察することができる¹⁰⁾。

さて、線形破壊力学を用いると、強度と欠陥との関係は、以下の(1)式で示される。

$$K_{IC} = \sigma Y c^{1/2} \quad (1)$$

ここで K_{IC} は破壊靱性値、 σ は焼結体強度、 Y は形状係数、 c は欠陥サイズである。そこで図6より粗大気孔の大きさを統計的に測定して粗大気孔サイズと図5の強度との関係を検討してみた。その結果、図6より得られる気孔サイズから計算される強度比と、図5の実測値から算出される強度比とがほぼ一致した⁹⁾。このことは、顆粒体特性の違いが焼結体の気孔サイズに影響し、その結果図5に示すような強度差を生じたものと考えられる。ここで得られた顆粒体のサイズと構造は、いずれのスラリーにおいてもほぼ同じであったため、焼結体の気孔サイズの違いは顆粒体の圧縮特性に依存するものと考えられる。そこでこの点に着目し、個々の顆粒体の圧壊強度を微小圧縮試験装置¹¹⁾によって測定してみた。その結果を、図7に示す⁹⁾。

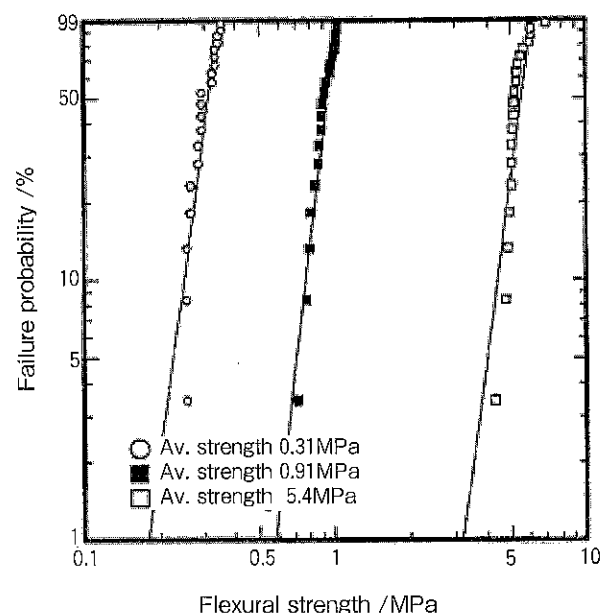
図7より顆粒体強度の分布はほぼ等しく、顆粒体強度の高いものほど図6の粗大気孔サイズが大きいという傾向が認められた。このことは、スラリーの見かけ粘度が変わらない場合でも、その調製条件の違いにより噴霧乾燥後に得られた顆粒体の圧縮特性に影響することを示している。なお、このような傾向は、窒化ケイ素スラリーに各種分散剤を添加した場合にも認められており、顆粒体を構成する一次粒子間付着力の大小に、分散剤などが大きく影響することが考察されてい

る¹²⁾。

2.3 スラリー中の微量粗大凝集粒子が焼結体特性に及ぼす影響

2.2で示した結果は、液中粒子間の相互作用を注意深く制御することにより、同じ原料粉体であっても得られる焼結体の強度特性を大きく向上できることを示している。一方、液中粒子間の相互作用に加えて個々の粒子の凝集構造制御も、焼結体特性の向上に極めて重要である。

ここでは、アルミナの鑄込み成形プロセスを例にとり、粗大凝集粒子が微量混入された場合に、焼結

図7 顆粒体の圧壊強度に及ぼすスラリー調製条件の影響⁹⁾

- ・ Low soda Alumina (AL-160SG-4, Showa denko K.K.)
- ・ Polycarboxylate Ammonium dispersant (CELUNAD-305, Chukyo yushi Co., Ltd.)
- ・ Distilled water

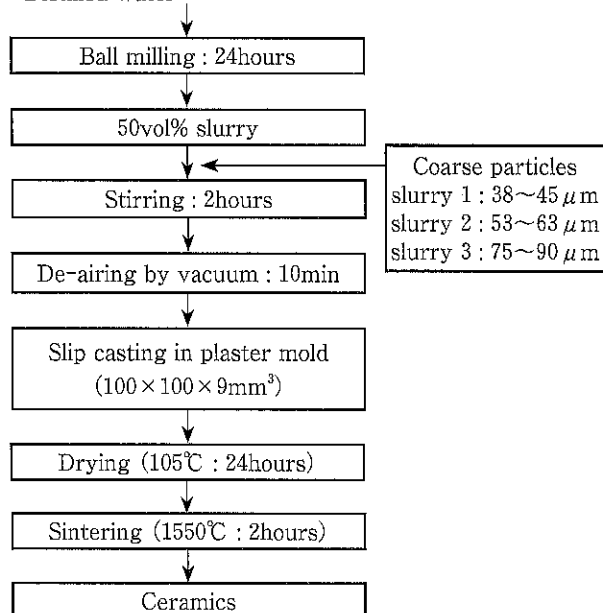


図8 鋳込み成形によるアルミナセラミックの製造プロセス¹³⁾

体特性に及ぼす影響を説明する。図8に、アルミナセラミックスの作製条件を示す¹³⁾。ここでは、原料粉末中に極微量含まれる粗大粒子を液中でふるいにより抽出し、図に示す三つのグループに分類した。なお、分離した粗大粒子の構造をSEMで観察したところ、凝集体であることが確認されているが、ここでは便宜上粗大粒子と呼ぶことにする。これらの粗大粒子は、図に示すように調製後のスラリーにそれぞれ0.01~0.1mass%程度微量添加され、最終的に粗大粒子サイズのそれぞれ異なる3種類のスラリーが作製された。

得られたスラリーを、鋳込み成形、乾燥、焼成後に、密度、破壊靱性値並びに強度の測定を行った。表2は、3種類のスラリーから作製された成形体並びに焼結体の密度を測定した結果である¹³⁾。いずれのスラリーに

表2 3種類のスラリーから作製された成形体並びに焼結体の密度測定結果¹³⁾

slurry No.	Coarse particles size/ μm	Density/ 10^3kgm^{-3}	
		Green body	Sintered body
1	38~45	2.31	3.95
2	53~63	2.32	3.95
3	75~90	2.31	3.96

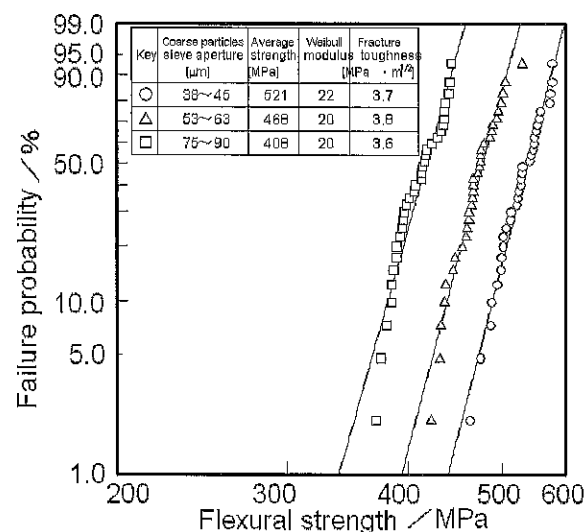


図9 3種類のスラリーから作製された焼結体の強度と破壊靱性値測定結果¹³⁾

おいても、ほぼ同じ値が得られている。一方図9は、3種類の焼結体の強度と破壊靱性値を調べた結果である¹³⁾。先ほどの2.2の場合と同様に、破壊靱性値に変化は見られないものの、強度は大きく変化していることが分かる。しかも、スラリーに添加した粗大粒子のサイズが大きいほど強度は低いという結果が得られた。

このような強度変化の原因を解析するため、赤外顕微鏡¹⁴⁾により焼結体中に含まれる粗大粒子のサイズを計測してみた。その結果、粗大粒子のサイズを破壊源のサイズと考えて(1)式を適用することにより、強度の違いを説明できた。以上より、スラリー中に極微量含まれる粗大凝集粒子の精密除去¹⁵⁾が、焼結体特性向上に重要であることが分かる。

3. インクジェット成形に及ぼす液中粒子分散特性の影響

必要なところに必要な資源を精密に配置するというインクジェットの基本的な特徴は、従来の印刷技術のみならず、最近では様々なデバイスを創製する上でも有効な機能として、大きく注目されている。従って、これらの新しい応用においては、これまでの染料を主体とするインクのみならず、セラミックスなどの無機系粒子、さらにはナノ粒子分散系を対象としたインクの調製も不可欠となる。この際に、インク中の粒子分散特性は、形成される微小構造体の特性に影響するものと思われるが、まだ十分な検討が進んでいないようである。

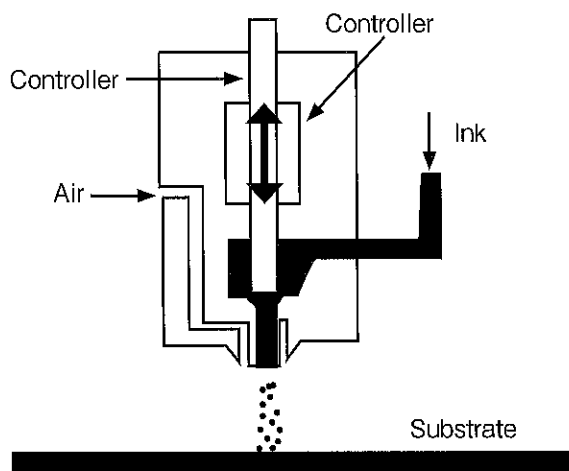
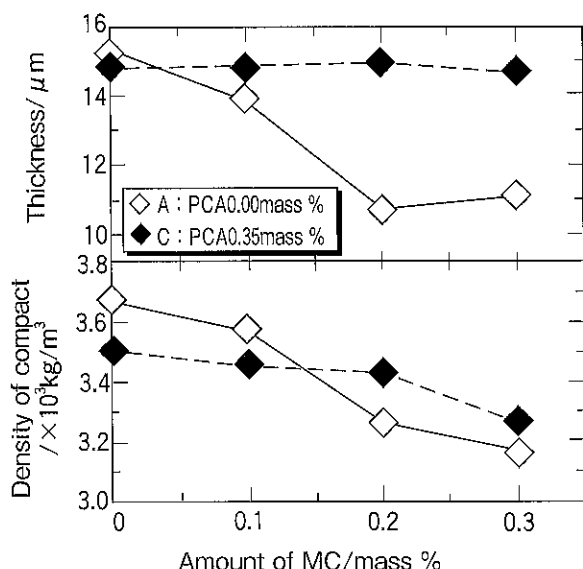
図10 エアージェット方式のインクジェット装置¹⁶⁾図11 インク特性が成形体特性に及ぼす影響¹⁶⁾
(図10に示す装置を用いた場合)

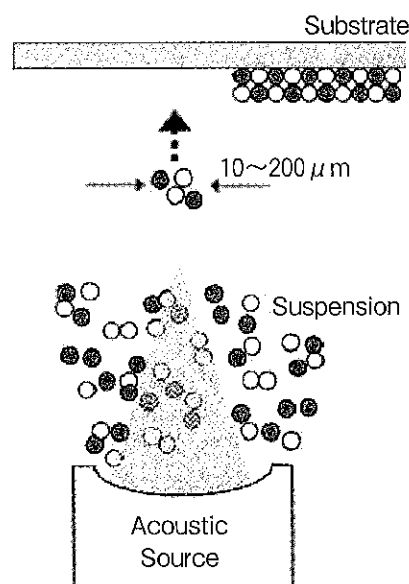
図10に、2流体ノズルを用いたエアージェット方式のインクジェット装置（ラファエロ7、エルエーシー（株））の概略図を示す¹⁶⁾。この装置のインクとして窒化チタン粉体の水系スラリーを用い、ポリカルボン酸アンモニウム塩（PCAと略記）と多糖類を含む結晶性セルロース（MCと略記）を添加することにより、インク中の粒子分散特性を変えてインクを吐出させ、得られた成形体の厚さ、密度との関係を調べた結果を図11に示す¹⁶⁾。図より、同じ固体濃度の窒化チタンスラリーであっても、スラリーの調製条件をわずかに変えることによって、得られる成形体の特性は大きく異なることが分かる。このような技術を基礎として、窒化ケイ素-窒化チタン系の三次元導電性パターンなど

の作製がこのインクジェット成形方法により行われている¹⁷⁾。

一方、実際にセラミックスなどの粒子を用いた場合、スラリーの特性によってノズルの目詰まりやノズルの摩耗など実用化する上で様々な問題が生じる。そこでこれらの問題点の克服とインクジェット成形の高度化を目指して、筆者らは（株）ホソカワ粉体技術研究所と共同で新しいインクジェット成形システムを開発した。

図12に、開発された装置の概要を示す¹⁸⁾。この方式は、ノズルを持たないインクジェットを原理としているため、ノズルに起因する以上の問題を解決するとともに、多数のノズルを使用することなしに多成分のインクジェット成形を実現することが可能である。具体的には、図に見るように音響波集束ビームを微小容器中のサスペンションに照射すると、サスペンション表面から微小液滴が発生し、それを基板上に形成させることを原理とする。使用するサスペンションには、ナノ粒子の分散系など目的に応じて様々な組成のものを選定することができる。さらに、このシステムでは、微小容器を二次元に多数配置させ、それぞれの容器中に異なる組成のサスペンションを投入し、音響波集束ビームを任意の容器に逐次照射させることにより、基板上に傾斜組成制御などの様々な積層構造体を作製することも可能である。

なおインクジェットを用いた微小構造体を基板上に精密に形成させるためには、インク中の粒子分散状態

図12 音響波集束ビームによるノズルなしインクジェット成形システム¹⁸⁾

の制御に加えて、基板とインクとの濡れ特性が大きく影響する。この濡れ特性と構造体の乾燥条件とを考慮することにより、基板上に微粒子を緻密構造に配列させるようなことも可能となる¹⁹⁾。以上より、インクジェット成形においても、インク中の粒子分散状態の精密な制御が、材料創製に重要な役割を果たすことが分かる。

4. おわりに

以上本稿では、材料特性向上のための液中粒子分散制御の重要性について、筆者の関係するセラミックス分野を例として説明した。紙面の関係上、液中粒子分散特性の評価方法については省略したが、最近筆者らは、スラリー中の粒子構造を直接観察する評価方法の開発²⁰⁾などを進めている。現在のところ、セラミックスの破壊源に影響すると思われる粗大凝集構造の観察を主体的に行っており、このような液中の粒子凝集構造とその後の成形体構造との関連などの検討を進めている。その他、液中分散状態の間接的な評価方法としては、超音波減衰を用いる方法²¹⁾など様々な評価方法が提案されており、これらを駆使してプロセス技術のより一層の高度化を進めて行くことが必要である。

引用文献

- 1) 内藤牧男：セラミックス, Vol.34, No.4, 303-307 (1999)
- 2) 内藤牧男：粉体工学会誌, Vol.37, No.2, 134-139 (2000)
- 3) 内藤牧男, 阿部浩也：粉体と工業, Vol.36, No.6, 28-34 (2004)
- 4) 内藤牧男, 阿部浩也, 福井武久, 大原 智：粉砕, No.46, 67-72 (2002)
- 5) K. Uematsu: Powder Technology, Vol.88, 291-298 (1996)
- 6) T. Rabe: Materialprüfung, Vol.38, No.6, 270-276 (1996)
- 7) M.Naito, T.Hotta, H.Abe, N.Shinohara, M.Okumiya and K.Uematsu: British Ceramic Proceedings, Vol.61, 119-132, The Institute of Materials (2000)
- 8) H.Abe, M.Naito, T.Hotta, H.Kamiya and K.Uematsu: Powder Technology, Vol.134, 58-64 (2003)
- 9) H.Abe, T.Hotta, T.Kuroyama, Y.Yasutomi, M.Naito, H.Kamiya and K.Uematsu: Ceramic Transactions, Vol.112, 809-814 (2001)
- 10) H.Abe, M.Naito, T.Hotta, N.Shinohara and K.Uematsu: J. Am. Ceram. Soc., Vol.86, 1019-1021 (2003)
- 11) M.Naito, K.Nakahira, T.Hotta, A.Ito, T.Yokoyama and H.Kamiya: Powder Technology, Vol.95, 214-219 (1998)
- 12) M.Naito, Y.Fukuda, N.Yoshikawa, H.Kamiya and J.Tsubaki: J. European Ceram. Soc., Vol.17, 251-257 (1997)
- 13) T.Hotta, H.Abe, M.Naito, M.Takahashi, K.Uematsu and Z.Kato: Powder Technology, in press
- 14) K.Uematsu, N.Uchida, Z.Kato, S.Tanaka, T.Hotta and M.Naito: J. Am.Ceram.Soc., Vol.84, 254-256 (2001)
- 15) 内藤牧男, 堀田 禎, 早川 修, 篠原伸広, 植松敬三: J. Ceram. Soc., Japan, Vol.106, 811-814 (1998)
- 16) 横山久範, 加藤布久, 堀田 禎, 内藤牧男, 平野 眞一: J. Ceram. Soc., Japan, Vol.111, 262-266 (2003)
- 17) H.Yokoyama, S.Obata, N.Kato, T.Hotta, H.Abe, M.Naito and S. Hirano: J. Ceram. Soc., Japan, Pac Rim 5 Special Issue, Vol.112, No.5, S144-S148 (2004)
- 18) 内藤牧男, 阿部浩也：超音波テクノ, Vol.16, No.2, 46-49 (2004)
- 19) 阿部浩也, 内藤牧男, 野城 清：未来材料, Vol.4, No.9, 20-25 (2004)
- 20) 阿部浩也, 内藤牧男, 岡本健二, 堀田 禎, 大原 智, 福井武久：粉体工学会誌, Vol.41, 10-14 (2004)
- 21) 阿部浩也, 内藤牧男, 中平兼司, 堀田 禎, 鈴木能大, 嶋田博巳, 米倉健二, 加藤仁也：化学工学論文集, Vol.29, 442-444 (2003)

微粒子のメカニカル分散処理技術

(株)ホソカワ粉体技術研究所 粉体工学研究所

猪木 雅裕

〒573-1132 大阪府枚方市招提田近1-9

Tel. (072) 855-2307 (代表) Fax. (072) 855-4186

1. はじめに

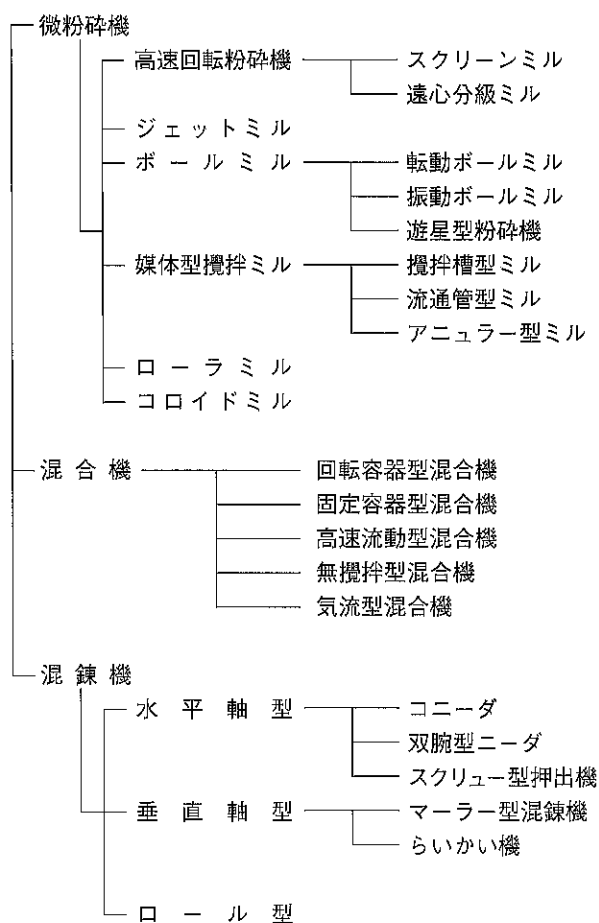
近年、微粒子の分散処理技術は、電子、食品、医薬、バイオなどさまざまな分野において、プロセスの生産性、経済性の向上だけでなく、高機能新素材の創製の可否に関わる重要な基盤技術として位置づけられてきている。特に、サブミクロン以下の微細な粒度領域になると、粒子は凝集体を形成しているのがほとんどであり、粒子を如何に単分散の状態に近づけるかによって、目標とする機能や品質を得られるかどうかが決定的な要素となる。本稿では、微粒子をメカニカルに分散させる技術として、湿式媒体攪拌ミル、気流式分散乾燥装置、機械的粒子複合化装置および濡れ特性測定装置の4機種を取り上げて、弊社がこれまでに得た技術的なデータを中心に紹介する。

2. メカニカル分散処理装置

粉碎は、粒子に機械的エネルギーを与えることにより粒子自体を破壊して新しい表面を生成する操作であるのに対して、メカニカルな分散は、凝集粒子に機械的エネルギーを与えることにより新生表面の生成を伴うことなく凝集粒子のサイズだけを小さくする操作と定義付けられる。実プロセスにおいて両者を明確に使い分けている訳ではないが、メカニカルな分散処理装置としては、表1に示したような微粉碎機や混合・混練機などが、原料の性状、分散の度合い、前後のプロセスに応じて工業的に使用されている。

また、操作雰囲気として気相中と液相中に別けると、

表1 メカニカル分散処理装置の分類



流体の粘性力や凝集粒子の強度の点から、粒子の分散は粒径が小さくなるほど液相中の方が有利となり、サブミクロンオーダーの微粒子を分散（粉碎）させるには、ボールミルや媒体攪拌ミルなどの湿式処理が多く用いられている。ただし、湿式で分散処理した後に乾燥工程を必要とする場合には、膨大な蒸発エネルギー

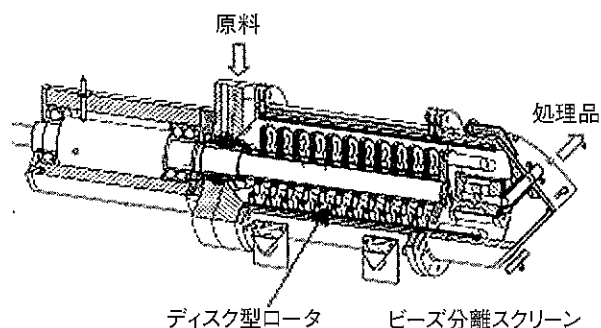


図1 連続式ディスクローター型ミル
(機種名：AHM型)

を消費するだけでなく、せっかく分散した粒子が再凝集する問題を生じるため、最近は乾式プロセスでの分散装置や分散力の強い乾燥装置も注目されてきている。

3. 湿式媒体攪拌ミル

湿式媒体攪拌ミルは、容器内に充填した原料スラリーとビーズをローターで強制的に攪拌させて、ビーズ同士の衝突・せん断力により粒子を粉碎・分散させる装置である。バッチ式と連続式の運転方法の違いや、ローターの形状、スラリーとビーズの分離機構などの構造の違いなどにより、いろいろなタイプの装置が存在するが、最近の粒子の微細化に伴って、ビーズの小径化、機械的エネルギーの高密度化の方向に進んでいる。どこまで微細な粒子を得られるかは、原料物性はもちろんのこと、使用する装置の種類や、ローター回転数、ビーズの材質・サイズ、媒液・分散剤の種類、スラリーの濃度・PHなどの運転条件に影響されるが、湿式媒

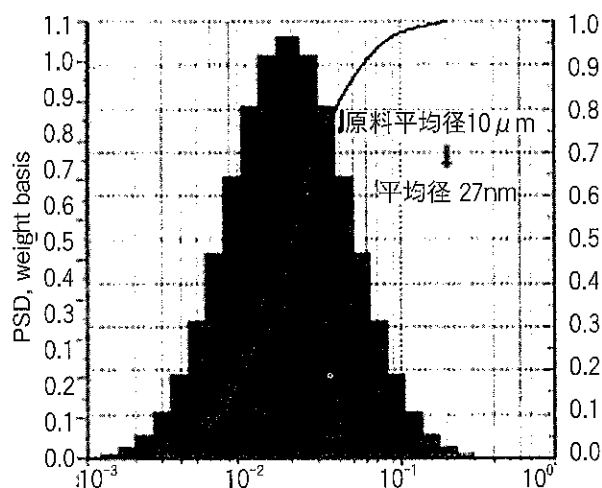


図3 原料の湿式分散例 (機種：AHM-200)

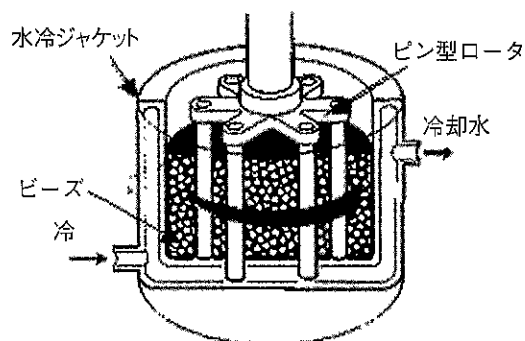


図2 バッチ式ピン型ミル
(機種名：アクアマイザAQ型)

体攪拌ミルで長時間の処理により、図3のような平均径 $0.1\mu\text{m}$ 以下にまで微細化できるケースも存在する。ここでは連続式のディスクローター型ミル (図1)¹⁾とバッチ型のピン型ミル (図2)²⁾を用いて、運転条件を変えたときの結果の一例を図4から図6に示す。

まず、図4と図5は消費エネルギーと処理品の粒径の関係を表している。一般的に、出発原料が数十ミクロン以下の粒子であれば、ビーズが小さいほど効率の良い粉碎・分散が行なえ、異なる径のビーズを混ぜるとさらに効率は良くなる。これは、ビーズ同士の衝突力よりも衝突頻度の方が、粉碎・分散の速度に大きく寄与していることに他ならない。また、媒液の物性は粒子の凝集力に直接的な効果をもたらすため、消費エネルギー効率だけでなく限界粒子径にも影響する重要なファクターとなっている。PHの調整や分散剤の選定と合わせて、良好な分散状態を形成する条件をゼータ電位計などで予め分析・把握しておく必要がある。図6は、ビーズの摩耗度と処理品の粒径の関係を表している。この図が示すように、ビーズを小さくすると

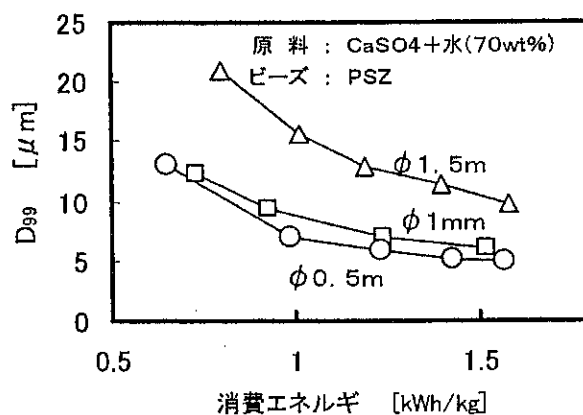


図4 ビーズ径の影響 (機種：AHM-200)

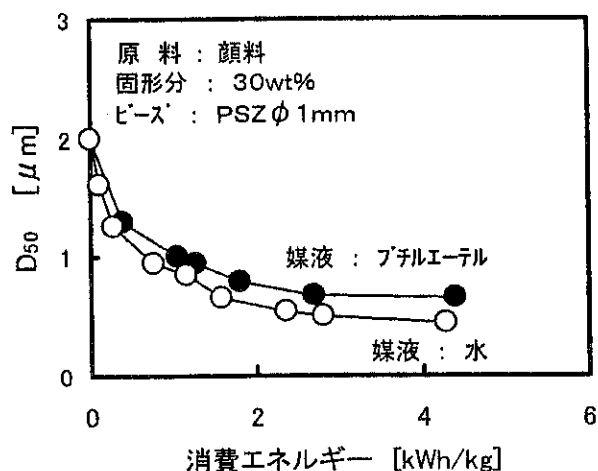


図5 媒液の影響 (機種: AHM-200)

ビーズの摩耗量も減少する傾向にあり、しかも粉碎・分散力も増すことから、湿式媒体攪拌ミルの場合はできるだけ小さいビーズを使用することが一般的に好ましいと言える。ただし、ビーズとスラリーを分離する構造上の限界から、実プロセスにおいて0.3mmより小さいビーズを使用することはむずかしい。

この他、ロータ回転数やビーズの材質によっても消費エネルギー効率やビーズ摩耗度が変化することから、最適な運転条件は、処理品の粒度、コンタミネーション、ランニングコストの点から総合的に判断することになる。

4. 気流式分散乾燥装置

微粒子からなるスラリーを乾燥させると、通常は強固で粗大な凝集物になってしまうために、微粒子が持つ本来の機能が十分に発現できないという問題が生じる。この場合、次工程に微粉碎装置を設けて再分散を行うが、コストアップになるだけでなく必要な粒度まで分散できないケースが多かった。

このような問題を解消するために開発されたのが、図7に示した気流式分散乾燥装置(ドライマイスタ)²⁾である。機内に供給された原料スラリーは、高速回転する分散ロータで微細に分散されると同時に、下部から流入する高熱空気と接触して瞬間的に乾燥される。さらに分級ロータの遠心力の作用により、所望する粒度・水分になった微粒子だけが分級ロータを通り抜け、捕集機から乾燥製品として回収される。図8および図9に、本装置で処理した結果の一例を示す。

図8は、金属酸化物のスラリーをドライマイスタ(型

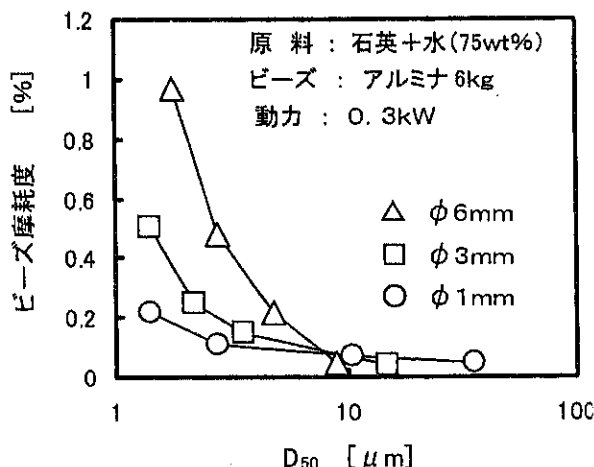


図6 ビーズ径と摩耗の関係 (機種: AQ-5)

式DMR-1)で乾燥したときの粒度分布を表しており、比較のためスプレードライや乾燥品およびフィルタープレス→間接加熱型乾燥機→微粉碎機のプロセスで処理した乾燥品の粒度分布も合わせてプロットした。ドライマイスタ乾燥品は、原料スラリーと比べると凝集が見られるものの、他の装置よりも遥かに細かいものが得られている。このように、本装置は平均径で数ミクロン以下の微粒子に分散・乾燥できる性能を持っており、分散力の強さと瞬間的な乾燥の効果が凝集体の形成をかなり抑制していると言える。

図9は、金属塩のスラリーを乾燥したときの原料と乾燥品の粒度分布を示しているが、両者はほぼ同じ粒度となっている。原料粒子の凝集性があまり強くない場合には、図9のようにサブミクロン領域の乾粉を本装置1台で得ることが可能である。

この他、ドライマイスタは分散ロータ近傍で瞬間的に水分値1%以下の乾粉となるため、コンパクトな構

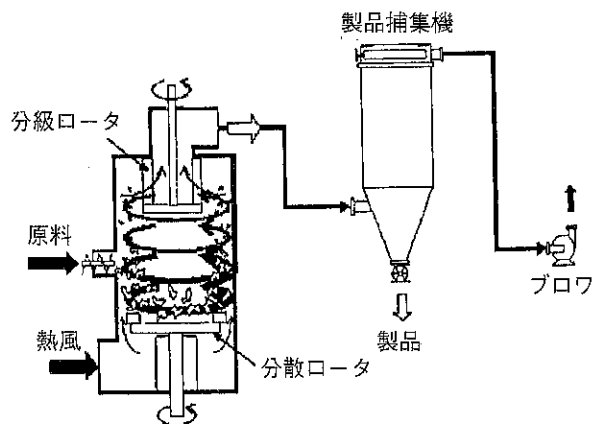


図7 気流式分散乾燥装置(ドライマイスタ)の概略構造

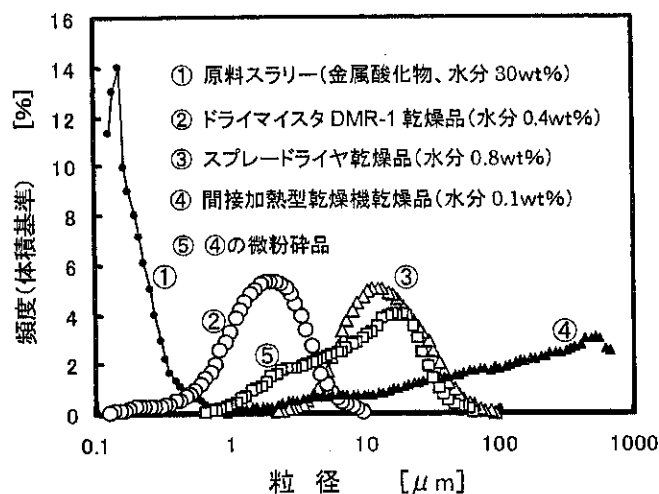


図8 乾燥プロセスの影響

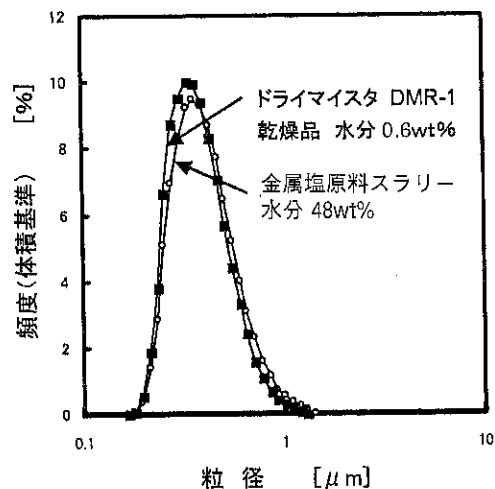


図9 高分散性原料の乾燥結果

造にもかかわらず機内付着が起こりにくいという特徴もっており、機能性粒子の乾燥・分散プロセスとして色々な用途に活用されている。

5. 機械的粒子複合化装置

酸化チタンやカーボンナノチューブに代表されるようなナノ粒子が、バルクの状態と異なった物理的・化学的特性を有することは周知の通りであるが、乾粉状態で単一粒子に分散させることは非常に困難であるため、ナノ粒子特有の機能がなかなか発揮できないケースが多く存在する。このようなナノ粒子を実用化させるための要素技術の一つが機械的粒子複合化技術であり、これは攪拌羽根の回転により粉体に機械的な力を与えて異なる粒子同士を複合化(表面処理、精密分散、球形化など)させる技法である。当社は、既にメカノフュージョン²⁾³⁾という乾式での機械的粒子複合化技術を数年前に確立し、これまで様々な分野で応用・実

用されているが、さらに分散速度とエネルギー効率を大きくアップさせたノビルタ (写真1)⁴⁾という装置を開発した。ここでは、ナノ粒子の分散に関連するデータとして図10と図11を紹介する。

図10は、リチウムイオン二次電池の正極材活物質であるコバルト酸リチウムに導電性物質のカーボンブラックを微量添加し、ノビルタ (型式NOB-130) で分散・表面処理したときのSEM写真を示している。ノビルタは特殊形状のロータを最大周速40m/sの速度で回転させることにより、粒子個々に衝撃、せん断、圧縮の力を作用させ、メカノケミカル的に粒子同士を複合化させるバッチ型の装置であり、特にナノ粒子の分散にターゲットを絞って開発を進めてきた。図10において、ナノ粒子であるカーボンブラックの原料が10μm以上の粗大粒子に凝集しているのに対して、処理品のコバルト酸リチウム粒子表面には均一に分散したカーボンブラックがはっきりと観察できる。この導電性物質の均一な被覆により集電率が飛躍的に向上

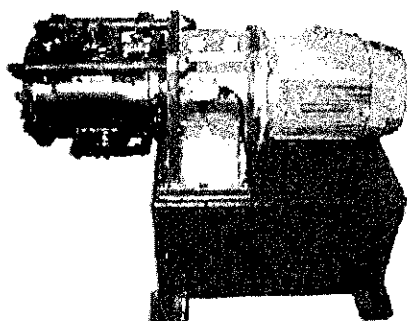
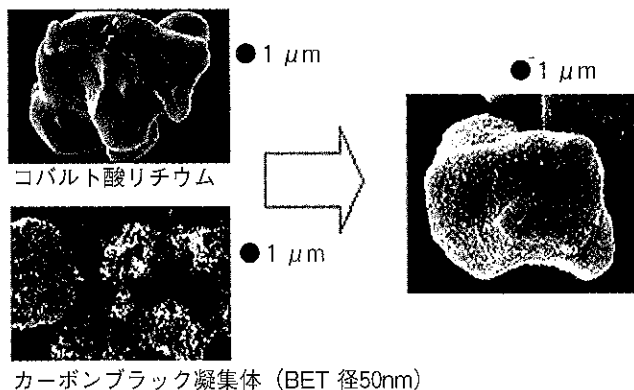


写真1 ノビルタの外観写真

図10 二次電池材料の被膜型複合粒子
(カーボンブラック 2 wt% 添加)

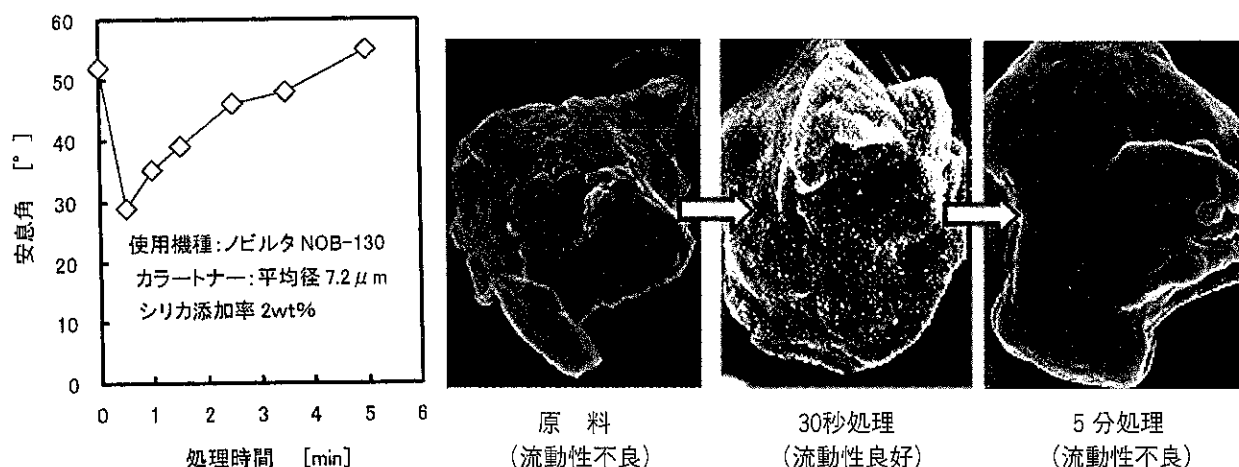


図11 カラートナーのシリカ添加における処理時間の影響

し、高特性の二次電池が得られている。

次に、複写機の現像剤であるトナーにシリカのナノ粒子を添加して、ノビルタ（型式NOB-130）で処理を行ったときの安息角とSEM写真の結果を図11に示す。シリカを微量添加する目的は、複写機内でのトナーの流動性の向上、バインダー樹脂同士のブロッキング防止、帯電の制御などが挙げられ、トナー製造プロセスの中でも重要な役割を果たしている。図11の左図を見ると、30秒程度の処理にて安息角が最小となる、すなわち流動性が最良になっているのがわかるが、さらに処理を続けると逆に安息角の上昇、すなわち流動性が悪化する方向に進んでいる。これは、図11のSEM写真に示されているように30秒処理時にはトナー粒子表面がシリカのナノ粒子でしっかりと覆われているのに対して、5分間も処理を続けるとトナーの表面にストレスが掛かり過ぎて、シリカ粒子がトナーの内部に埋没してしまい、添加剤としての役目を成さなくなっているからである。トナーの場合には、短時間の少ないエネルギーで目標とする粒子を得ているが、これとは反対に、ナノ粒子を母粒子内に埋め込んだ強固な機能性複合粒子を望む用途も存在する。

以上のように、ナノレベルの微粒子をバインダーなしで任意に分散化・複合化できることから、本装置は単一成分では得られない新機能の発現、新物質の創製を容易に実現できる可能性を秘めている。また、最近では単なる粒子複合化だけにとどまらず、プラズマの照射により粒子表面の元素ドーピングや合成などを同時に処理できるメカノケミカルボンディング(MCB)という新たな技術も開発されており、ナノパーティクルテクノロジーをブレークスルーする新技術の一つと

して大きな期待が寄せられている。

6. 濡れ特性測定装置

粒子の分散性を評価するには、粒度分布、粒子形状、付着力、ゼータ電位などの物性を測定する必要があるが、特に液中分散の評価においては、粒子と液体との濡れ特性が重要な指標となる。濡れとは、固気界面が消滅して新たに固液界面が生じる現象であり、固体と液体の親和性に強く関係している。すなわち、ある粒子と液体が濡れやすい（親和性が良い）状態であれば、その液体中での粒子分散が良好ということになる。その濡れの測定には湿潤熱法、圧力法、毛細管法などが存在し、ここでは毛細管法による濡れ特性測定装置ベネトアナライザ²⁾を紹介する。

ベネトアナライザの構成を図12に示した。まず、セル内に粉体を充填しそれを媒液中に浸して、時間とともに浸透上昇していく液重量と時間との関係を電子天秤とパソコンにてリアルタイムに読み取る。読み取ったデータを表2に示したWashburnの式⁵⁾に適用することにより、浸透速度および接触角（濡れやすさ）が求められる。

図13は、酸化チタンと各種有機溶剤の浸透速度の比較を行ったものである。この図より、四塩化炭素が最も浸透速度が速く親和性が良いことが認められる。したがって、この4種の有機溶剤の中で最も酸化チタンを分散させやすいのは、四塩化炭素であると推定できる。

図14は、酸化チタンの未処理品と、化学的に表面処理した粒子の浸透速度を比較したものである。この場

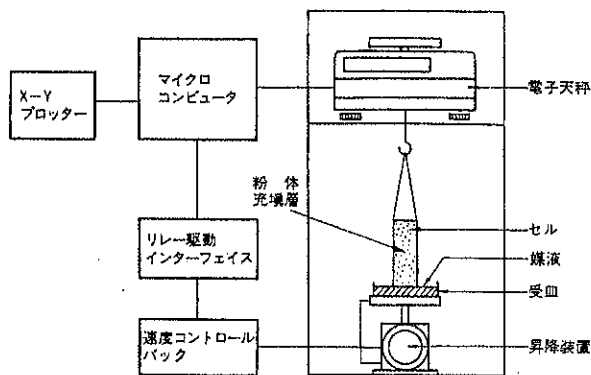


図12 ペネトアナライザの構成

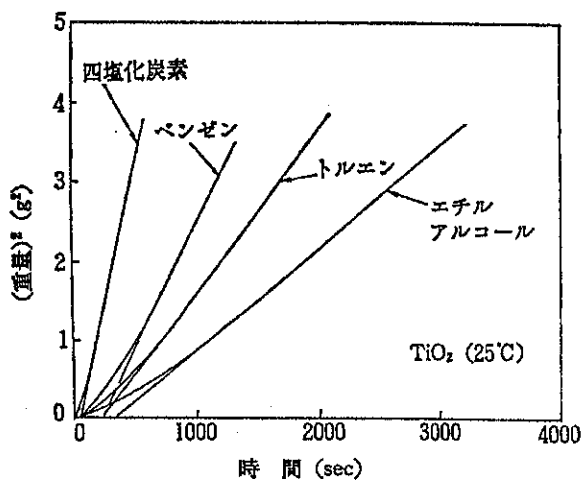


図13 各種有機溶剤の酸化チタンに対する漏れ特性

合、両者の平均径はほぼ同じであり空隙率も近似しているにもかかわらず、浸透速度が大きく異なった傾向を示している。表面処理を施した粒子は、SEMで観察するとその表面が凹凸の多い粗い形状となっていたことから、粒子表面の粗さの違いが濡れ特性に影響したと考えられる。

この他にも、前述の機械的粒子複合化装置で処理した粒子を本装置で測定することにより、複合粒子の界面特性を分析・評価できることが実証⁶⁾されている。

7. おわりに

各分野において最終製品の品質が年々アップしていく中で、その基盤材料である粉体に対する要求も厳しくなり、従来の粉体装置だけでは対応しきれないケー

表2 漏れ特性の評価式

Washburnの式	浸透高さ l と浸透重量 W_L の関係
$\frac{l^2}{t} = \frac{\gamma_L \cdot r \cos \theta}{\eta_L} \quad (1)$	$l = \frac{W_L}{s \cdot \epsilon \cdot \rho_L} \quad (2)$
t : 時間	s : 測定管断面積
γ_L : 液体の表面張力	ρ_L : 液体密度
η_L : 液体の粘度	ϵ : 空隙率
r : 毛細半径	
θ : 接触角	
l : 浸透高さ	
(1), (2)より以下の関係が求められる。	
浸透重量 W_L と測定時間 t の関係	
$\frac{W_L^2}{t} = (s \cdot \epsilon \cdot \rho_L)^2 \cdot \frac{\gamma_L \cos \theta}{2r} \quad (3)$	
媒液が同じ場合、粉体1と粉体2の濡れやすさの相対比較は、次式で行える。	
$\frac{\cos \theta_2}{\cos \theta_1} = \frac{W_{L2}^2/t_2}{W_{L1}^2/t_1} \cdot \frac{\epsilon_1^2}{\epsilon_2^2} \cdot \frac{r_1}{r_2} \quad (4)$	
通常毛細半径 r として粒子径 d_p を対応させる。	

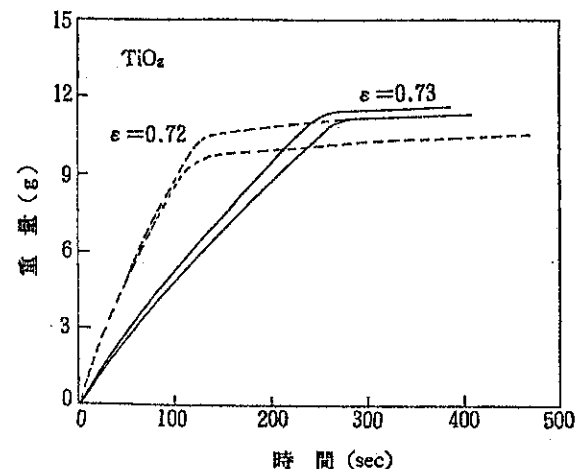


図14 表面処理品と未処理品の比較

スが増えている。メカニカルな微粒子分散技術もその例外ではなく、既存装置の改造・改良にとどまらず、革新的な新技術の開発が強く望まれるところであり、今後は機械的な作用だけではなく、物理的・化学的な他手法との技術融合が不可欠であると思われる。

【引用文献】

- 1) ホソカワミクロン, 英文製品カタログ
- 2) ホソカワミクロン, 製品ハンドブック
- 3) ホソカワミクロン(株)粉体工学研究所編, メカノフュージョン, 日刊工業新聞社(1988)
- 4) 猪木, 機能材料 24, 77 (2004)
- 5) Washburn, E.W.: Phys. Rev., 17, 273 (1921)
- 6) 彼谷, 材料技術, 7, 205 (1989)

粒子・材料のナノ構造制御と応用

～固体酸化物形燃料電池開発への適用～

(株)ホソカワ粉体技術研究所 燃料電池開発部

福井 武久

〒573-1132 大阪府枚方市招提田近1-9

Tel. (072) 855-2307 (代表) Fax. (072) 855-4186

1. はじめに

医薬品、化粧品、食品等日用品から自動車部品、電子部品等ハイテク部材まで、多くの分野で粉体、粒子が広く活用されている。化粧品や医薬品等では、粉体そのものが製品として、電池、電子部品や自動車用触媒等では、粉体を加工した集合体が、製品または部品として広く適用されている。これらの製品や部品の高機能化のためには、粉体の特性や構造等が重要な役割を果たし、ナノからミクロ、マクロレベルに渡る粉体特性や構造の制御に関する研究開発が続けられている。さらに、近年、ナノ粒子およびナノ構造制御等のナノテクノロジーに注目が集まっている。それは、物質をナノレベルまで微粒化させると、電気、磁気、光学等物理的・化学的特性が飛躍的に向上するとともにバルクとは異なる特性が発現するためである。

ホソカワ粉体技術研究所では、早くからナノ粒子に関する技術開発を開始しており、ナノ粒子やナノ複合粒子の合成ならびに、ナノ粒子の構造制御技術等キーテクノロジーの確立を進めている。それらの成果として、ナノ粒子の量産システムであるナノクリエータ、ナノ粒子の分散から複合化が可能なノビルタならびにプラズマによる励起場での機械的処理を可能とするナノキュラ等のナノテク関連新製品を商品化することができた。

本レポートでは、この粒子・材料のナノ構造制御技術の適用例として、燃料電池開発を取り上げる。燃料電池は、クリーンかつ高効率な新エネルギー発電システムとして注目され、国内外で広く研究開発が繰り返されている。使用する電解質等部材により、燃料

電池はいくつかのタイプに分類される。それら燃料電池の中、固体酸化物形燃料電池 (SOFC: Solid Oxide Fuel Cell) が最も発電効率が高いといわれる。これまで開発が進められてきたSOFCでは、作動温度が約1000℃と高温であったため、部材やシステムの耐久性に問題を生じ、実用化の大きな妨げとなっていた。そのため、近年、作動温度を800℃以下に低温化し、信頼性向上とコスト低減を図り、実用化を加速させる研究開発が活発化している。この開発の流れに呼応して、当社でもナノからマクロレベルの粒子・材料の構造制御が可能な独自の粉体技術を活用して、SOFCの低温作動化を目的とした開発を進めている。その開発の中、ナノ複合粒子を適用したSOFC部材の構造制御と性能の向上に関する事例を報告する。

2. 燃料電池の原理

燃料電池は、燃料と酸化剤 (空気) との電気化学反応を利用して直接電気を取り出す発電デバイスである。その燃料電池の原理実証は古く、1839年、イギリスのグロブ興の実験にさかのぼる。図1に、燃料電池の原理を示す。燃料電池は通常の電池と同様に、電解質を二枚の電極で挟み込んだ三層構造体 (セル) から成る。SOFCの場合、一般的に、 Y_2O_3 安定化 ZrO_2 (YSZ) が電解質として用いられ、空気極 (カソード) でイオン化された酸化物イオン (O^{2-}) が電解質中を移動する。 O^{2-} イオンは燃料極 (アノード) にて、水素 (H_2) 等燃料と電気化学的に反応して電気が得られる。このように、燃料の持つエネルギーが熱や機械的エネルギーを介せず、直接電気エネルギーとして取り

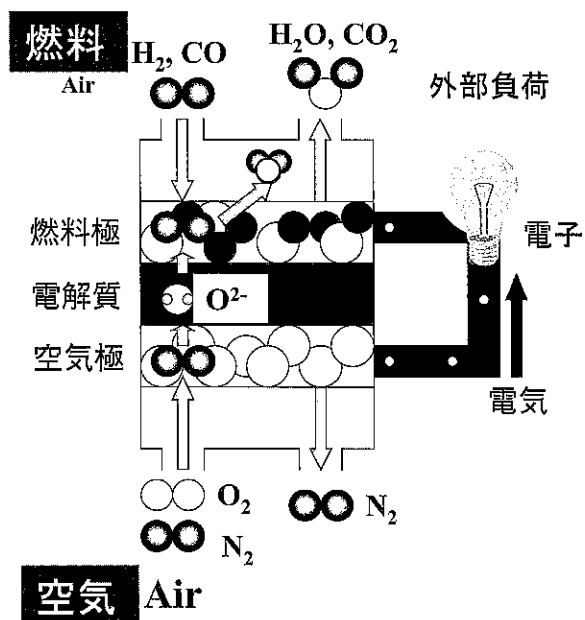


図1 燃料電池の発電原理

出されることになる。直接発電が故に高い発電効率が可能となり、火力発電のように1,000℃をはるかに超える高温域を必要とせず、NO_xやSO_x等の有害ガスが発生しないクリーンな発電システムを実現できる。なお、セル1枚の起電力は1V程度であり、実際の発電デバイスとしては、セルをセパレータでつなぎ合わせた集合体（スタック）として構成される。

3. Ni-YSZサーメット燃料極の構造制御と性能

SOFCの有望な電極部材として、Ni-YSZサーメット燃料極が開発されてきた。Ni-YSZサーメット燃料極の基本的な構造を図2に示す。燃料極中では電気化学反応が進行すると共に、電子とイオンの流れ、反応ガスの拡散等が同時に進む。高効率な発電を維持するためには、これらの機能を併せ持つ電極を設計する必要がある。電極の微細構造制御が重要となる。SOFCの電極に求められる機能と微細構造の関連を表1に示

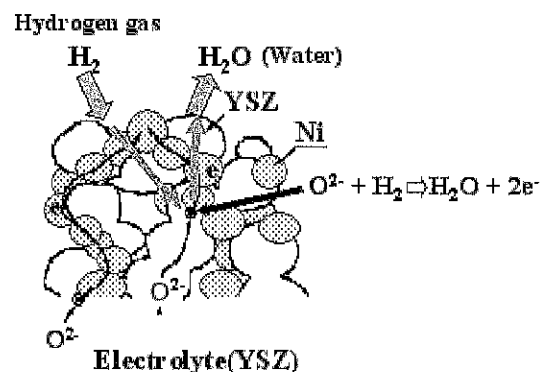


図2 Ni-YSZサーメット燃料極の構造

す。図2と表から、Ni-YSZサーメット燃料極の場合、NiとYSZ粒子をより微細・高分散化させるとともに適度な細孔径を持つ均質な多孔体構造を形成することにより、燃料極の高性能化が達成できることが分かる。

Ni-YSZサーメット燃料極を製造するため、一般的に原料として、NiOとYSZ粉体が使用され、電極性能（発電効率）を向上するため、これらの原料粉体を微細化することが必要になる。しかし、NiOをサブミクロンからナノレベルまで微細化すると、燃料極の製造（焼成）時に粒成長を招き易くなり、結果的にNi粒子の粗大化や多孔構造の不均質化を生じる。また、微細なNi粒子は作動時に粒成長して性能の低下を招くことになる。この課題を克服するため、燃料極原料の合成に機械的処理を基本とするメカノケミカルボンディング（MCB）技術を適用し、原料粉体のナノ複合処理とそれを用いた電極のナノからマクロレベルの構造の制御を試みた。

図3にMCB処理を適用して合成したNiO-YSZ原料粉体を示す。図の中で、100nm以下の微細な粒子がYSZであり、NiO母粒子表面へ結合されていることが確認できる。この複合粉体の平均粒径は約0.3μmであり、シャープな粒度分布をとることを確認している。出発原料として用いたNiOは工業レベルの安価な市販粉体であり、その平均粒径は1.8μm、粒度分布は十数

表1 SOFC電極の機能と微細構造

機 能	要 求 性 能	微 細 構 造
触 媒 活 性	燃料や酸素に対する活性	組成均質化、低異相・不純物
電 気 化 学 反 応	広い反応界面（三相界面）	構成粒子の微細化、均質化、高分散化
電子パス、イオンパス	内部抵抗の低減	電極構成粒子のつながり
ガ ス 拡 散	水素等の燃料拡散と水等の生成物の速やかな排出	適正な細孔径と均質な多孔構造
熱 安 定 性	作動温度での高い形状安定性	構成粒子の粒成長抑制構造

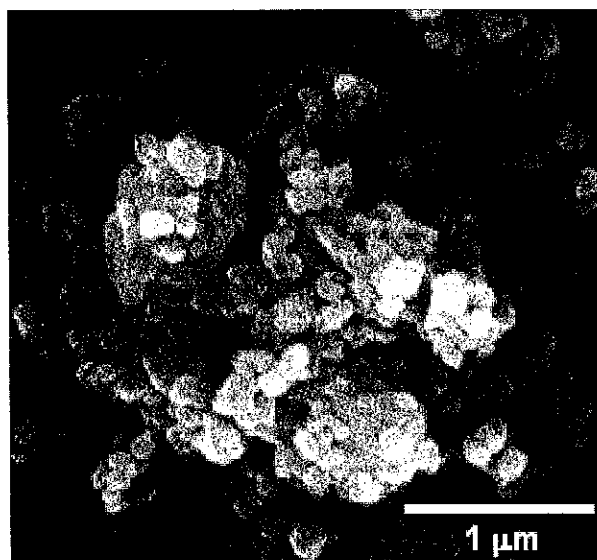


図3 MCB技術で合成されたNiO-YSZ原料粉体²⁾

ミクロンからサブミクロンまでの広いものであった。MCB処理を適合することにより、YSZとの複合化とともに、NiOの微細均質化が達成されていることが分かる。

このNiO-YSZ複合粉体を用いて、スクリーン印刷・焼き付け法により、Ni-YSZサーメット燃料極を作製した。この燃料極断面のSEM写真を図4に示す。開発Ni-YSZ燃料極では、1 μm以下の微細粒子が絡み合った均質な多孔構造が達成されていることが図から分かる。さらに、オージェ電子顕微鏡観察により、燃料極表面のNiとO（酸素）元素分析を実施した。高倍率のSEM写真と元素マッピング結果を図5に示す。ここで、酸素のマッピングはYSZ粒子の存在を示している。本観察から、数百nmのNi粒子表面に100nm級のYSZ微粒子が埋め込まれるように結合した二次粒子構造が形成されていることが分かる。また、YSZ微粒子はNi粒子を取り囲むように繋がっていることも確認できる。したがって、本燃料極は、Ni粒子にYSZ微

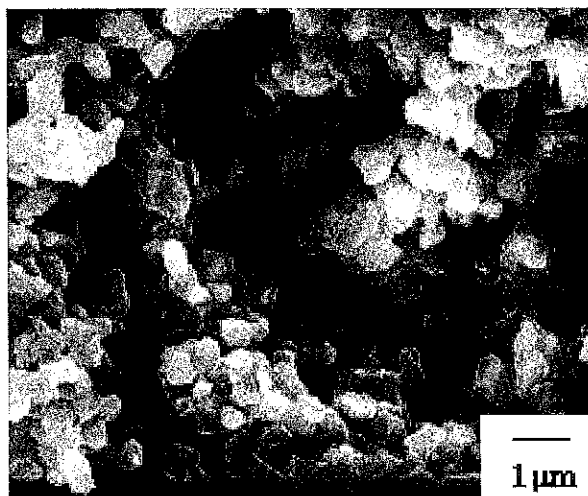


図4 Ni-YSZサーメット燃料極断面構造³⁾

粒子が強固に結合し、それらナノレベルの微粒子が絡み合い、均質な多孔体構造を形成していることが分かる。

作動温度800および700°Cでの開発Ni-YSZサーメット燃料極の分極値の負荷電流密度との関係を図6に示す。なお、空気極として、La(Sr)MnO₃-YSZを用い

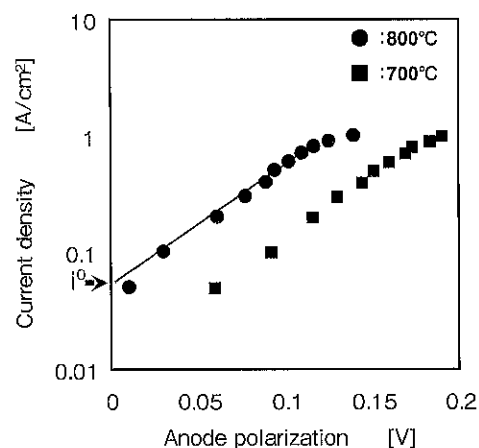


図6 Ni-YSZサーメット燃料極の性能作動温度800°C (●) 700°C (■)³⁾



図5 Ni-YSZサーメット燃料極の元素マッピング結果⁴⁾

た結果である。図6に示すように、低温での作動においても、開発した燃料極の分極値は十分に低い。この結果は、従来のNi-YSZ燃料極の1000℃での性能にほぼ匹敵し、開発燃料極の優れた電極性能が証明された。燃料極反応は、Ni、YSZ粒子と気孔から形成される三相界面で生じると言われる。したがって、この燃料極性能の向上は、均質な多孔体構造に加え、NiとYSZ微粒子が絡み合った微細構造による電極反応界面の増大がその一因と考えている。

4. La(Sr)CoFeO₃空気極の開発

これまで高温作動SOFCの有望な空気極部材として、酸素との活性、熱的、化学的安定性ならびに電解質との反応性の面から、La(Sr)MnO₃ (LSM) が一般的に開発されてきた。しかし、LSMは作動温度の低下とともに、酸素との触媒活性が低下し、電極性能が低下する。SOFCの作動温度を低温化するためには、空気極の性能も向上する必要がある。酸素活性がより高く、導電性に優れたコバルタイト系やコバルト鉄系のペロブスカイト酸化物を空気極材料として適用することが検討されている。コバルタイト系ペロブスカイト酸化物はジルコニア系電解質との反応や化学的安定性の観点から、長期信頼性に問題があり、本開発ではLa(Sr)CoFeO₃ (LSCF) を空気極材料として選択している。また、材料自身の特性とともに、空気極の性能もその微細構造に強く依存する。そのため、空気極構成粒子の微細・均一化により、低温作動での高性能

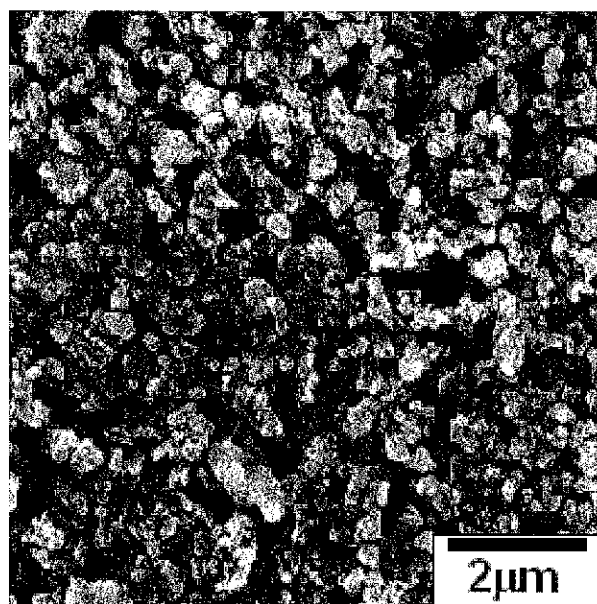


図7 LSCF電極の表面構造⁵⁾

化を目指している。現在開発中のLSCF空気極の表面微細構造を図7に示す。数百nm程度の微細な構成粒子からなる多孔体構造が実現されていることが図から確認できる。均質なLSCF原料の合成ならびに適切な粉体処理による粉体調整の結果、このような微細構造が達成されている。なお、開発した空気極は700℃において、十分な電極性能を実現している。

5. 開発セルの発電性能

このようなナノレベルの粒子、材料の構造制御を適用した燃料極、空気極を用いて、高性能なSOFCセル開発を進めている。セル製造には、テープ成形法の一つであるドクターブレード法を適用しており、多層成形とスクリーン印刷法を組み合わせ、電解質の薄膜化を達成している。また、電解質材料として、YSZよりイオン導電率の高いYb₂O₃安定化ZrO₂を適用している。作動温度700℃における開発セルの発電結果を、図8に示す。本結果は世界トップレベルの発電性能であり、電極の高性能化が、高い発電性能に大きく寄与している。

7. まとめ

ナノ粒子を適用した粒子、材料の構造制御技術の適用例として、SOFC電極性能向上例を紹介した。開発されたNi-YSZサーメット燃料極はナノレベルの微細NiとYSZ粒子が繋がり合うとともに均質な多孔構造を

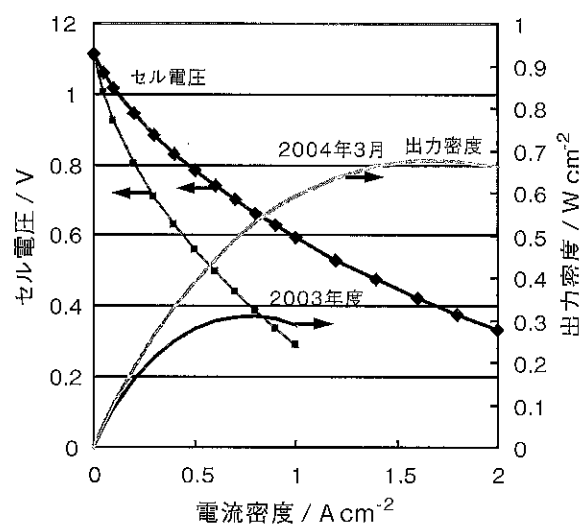


図8 開発SOFCセルの発電性能 (700℃作動)¹⁾

示した。また、LSCF空気極もナノレベルの構成粒子からなる微細構造を達成し、どちらの電極も800°C以下の低温作動でも優れた性能を示した。さらに、多層テープ成形技術を活用して、高い発電性能をもつSOFCセルの開発も実現している。今後、これらの成果をSOFC技術の発展、実用化に役立てていく予定である。

引 用 文 献

- 1) ㈱ホソカワ粉体技術研究所技術資料
- 2) K. Murata, T. Fukui, H. Abe, M. Naito and K. Nogi, *JCEJ*, 125, (2004) .
- 3) T. Fukui, K. Murata, S. Ohara, H. Abe, M. Naito and K. Nogi, *J. Power Sources*, 125, (2004) 17-21.
- 4) T. Fukui, K. Murata, H. Abe, M. Naito and K. Nogi, *Ceramic Transaction published by American Ceramic Soc.*, in press.
- 5) K. Murata, T. Fukui, H. Abe, M. Naito and K. Nogi, *J. Power Sources*, submitted.

生体適合性高分子ナノパーティクルの 経皮浸透性評価とその応用

(株)ホソカワ粉体技術研究所 ミクロン美容科学研究所

原 香織, 塚田 雄亮, 辻本 広行

〒573-1132 大阪府枚方市招提田近 1 - 9

Tel. (072) 855-2231 (代表) Fax. (072) 855-2294

1. はじめに

近年, “ナノパーティクル・テクノロジー (ナノ粒子を用いた科学技術)” を核とした戦略的な次世代技術構築が, 医学・薬学分野をはじめ, 燃料・二次電池, 自動車, 食品, 化粧品などの幅広い分野で進められている。最近では「ナノ (10億分の1)」という言葉も各種メディアで多用され, 日常生活でも見聞きする機会は増えている。

ナノサイズの超微粒子は, これまでの各種の基盤技術に多用されてきたミクロンサイズの粒子に比べると比表面積は 10^6 倍程度大きくなり, 粒子表面の活性が強くなるので, さまざまな新しい物性を発現することが知られており, それらを制御した, 新たな特性を有する材料, それを応用したデバイスの開発が進められている。しかし, ナノ粒子は通常, 粒子同士が強く凝集していて, 粒子を本来のナノサイズレベルで機能を発現させ最終製品とするためには, その製造プロセスには多くのノウハウも必要である。

本報では, 最近, 当社で開発した, 用時にナノ粒子に再分散しうる, ビタミンを内包したナノコンポジット粒子の経皮浸透性の評価結果と, このナノコンポジット粒子の応用について記す。

ナノパーティクルを経皮投与基材として応用できる分野のひとつに, スキンケアを目的とした化粧品や医薬部外品がある。これらの中に, 肌 (皮膚) の局所的な再生・防護の観点から, ビタミンCなどの抗酸化剤を表皮深部のメラノサイトや真皮の繊維芽細胞に働かせて美白効果やコラーゲンの構築を期待するものがある。しかし一部の薬剤を除き, 皮膚表面の角質層が強

固なバリアとして存在するために, 有用成分を皮膚表面に塗布しても, 皮膚内部への浸透性は極めて低い。そのため, 有用成分の皮膚透過性の改善が課題となっている。

そこで当社では, この課題に対し, 岐阜薬科大学川島研究室が独自に開発した「高分子球形晶析法¹⁾」を応用し, 皮膚透過性の良いPLGA (乳酸・グリコール酸共重合体) ナノ粒子の量産のための技術開発に成功した。この基材となるPLGAは, 生体適合性・生体内分解性であり, DDS (ドラッグ・デリバリー・システム: 薬物送達システム) 用のキーマテリアルの一つとしてマイクロカプセル型皮下注射製剤や再生医療材料にも実用されている。さらに, 当社ではこのPLGA ナノ粒子の内部に美肌に有用とされる各種安定型のビタミンオイルを内包させうる調製技術を確認し, ホワイティング, アンチエイジングなどを目的とした化粧品・医薬部外品などへの適用化検討を進め, いくつかの商品化を行ってきた。

このナノ粒子を200nm程度に調製し, 美容液などに配合することで, 表皮の基底層に有用成分をPLGA内部に封入したままの新鮮な状態で送達でき, かつ, PLGAの加水分解により, 有用成分を長期間にわたって放出 (徐放性) することが後記のように明らかとなった。さらに, 放出された安定型ビタミンは体内酵素によってピュアビタミンに変換されるので, ビタミンとしての薬効が期待される。

以下に, このビタミン封入型生体適合性PLGAナノ粒子の経皮投与基材としての有用性とスキンケア技術への応用について記す。

2. PLGAナノスフェアとその応用

2.1 ビタミンの薬理効果と化粧品・医薬部外品への応用例

ビタミンとは、私たちの体のエネルギーになる栄養素ではなく、他の栄養素の働きの手助けをし、体を正常に保つ調節機能を有する有機化合物である。ビタミンには多くの種類が存在し、それぞれが生体にとって不可欠な様々な機能を果たす (Table 1)。ビタミンは、人に必要な摂取量が、ミリグラム (mg) やマイクログラム (μg) 単位で表せるように極めて微量であるものの、単独では熱や水分に非常に不安定で分解されやすく、また体内でも合成できないため、結果として、ビタミン欠乏症を引き起す人もいる。したがって体外からさまざまな形で摂取することが必要不可欠である。

口から摂取したビタミン類は、腸管から吸収され、血中を通り各臓器に運ばれた後、必要量が消費・貯蔵されるが、それ以外のものは排泄される。

一般に、美しい肌の構築に欠かすことが出来ないビタミン類ではあるが、皮膚表面には毛細血管がないため、実際のところ、肌まで届くビタミン量はごく僅かであり、皮膚表面では局所的に常時ビタミン類が不足しがちである。したがって、ビタミン類を皮膚表面、内部に効率よく補給する目的として化粧品・医薬部外品などのスキンケア商品からビタミン類を直接肌に塗

Table 1 ビタミンの種類とその生理作用

水溶性ビタミン

種 類	生 理 作 用	皮膚の再生・防護作用
ビタミンB1	糖質の代謝、成長促進	
ビタミンB2	酸化還元酵素の補酵素	にきび・吹き出物、肌あれ
ビタミンB6	アミノ酸代謝の補酵素	にきび、肌のトラブル
ビタミンB12	メチル基転移反応に関与、赤血球の育成	
葉 酸	核酸合成に関与	
ナイアシン	酸化還元酵素の補酵素	皮膚炎
パントテン酸	糖や脂肪酸の代謝に関わる補酵素、ビタミンCの働きを助ける	皮膚の健康維持
ビオチン	脂肪酸、糖、アミノ酸代謝に関わる補酵素	皮膚の健康維持
ビタミンC	抗酸化作用、コラーゲンの生成と保持、脂質代謝促進、生体異物の除去	しみ・そばかす、しわ、肌の老化

油溶性ビタミン

ビタミンA	視覚色素産生、抗酸化作用、皮膚の状態を整える	しわ
ビタミンD	Ca、Pの代謝調節、骨の形成、がん細胞増殖抑制	
ビタミンE	抗酸化作用、細胞膜などの安定化	しみ・そばかす
ビタミンK	血液凝固作用、骨形成の促進	

布し、取り入れることが重要である。例えば、市販の化粧品類などには、しばしば水溶性のビタミンCが配合されている。Fig.1にも示したが、ビタミンCには、紫外線由来の活性酸素により酸化されようとする生体物質を、酸化から守る抗酸化作用のほか、コラーゲン生成の促進、メラニン色素産生抑制作用などの働きがあり、シミ、シワ、肌の老化予防など美肌効果を得るのに効果がある。このような効能をうたったビタミンCを配合した医薬部外品が多数上市されている。しかし、ビタミンCは分解しやすく、この問題点を改善した、ビタミンC誘導体 (安定型ビタミンC) も広く用いられている。ビタミンC誘導体には水溶性のものと油溶性のものがあるが、中でも油溶性ビタミンC誘導体は、ヒトの皮膚内に浸透しやすい。というのも、ヒトの皮膚表面を覆う角質層は脂溶性であるため、肌によりなじみやすいからである。

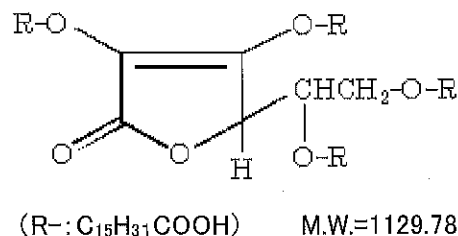


Fig.1 テトラヘキシルデカン酸アスコルビル (VC-IP) の構造式

当社のナノ粒子に内包しているビタミンCについても、油溶性ビタミンC誘導体のひとつであるテトラヘキシルデカン酸アスコルビル (VC-IP) を採用している。構造式をFig.1に示すように、ビタミンCの4つ水酸基すべてに2-ヘキシルデカン酸残基 (イソパルミチン酸残基) をエステル結合させた構造であり、そのために油溶性を有する。また、このVC-IPは、皮膚内に存在するエステラーゼという体内酵素によって徐々に脱エステル化し、ビタミンCと脂肪酸 (パルミチン酸) に分解されるので、24時間以上、ビタミンCとしての効果を持続するといわれている。

2.2 経皮浸透性とナノスフェア

前節で述べたようなビタミンCをはじめ、ビタミンB₂、B₆、A、Eなどのビタミンは皮膚の防護・再生の観点から、美肌効果やコラーゲン構築を期待する上で重要な有用成分であり、これらは肌に直接塗布した方が効果的である。しかしビタミンは、分子同士の凝集などにより、分子自身のサイズが大きくなる。また空

気中で酸化分解されやすく皮膚深部の標的部位まで、ビタミンの構造を保ったまま確実に到達し難く、効果が発揮されにくいという問題があった。

一般に、皮膚細胞の大きさは15,000nm、皮膚細胞間隙は70nmであると言われている。この間隙は皮膚の浅いところと深いところでもバラツキがあり、細胞の脈動によっても変化すると考えられる。また細胞にはファゴサイトーシス（貪食；飲み込む）という概念があり45nmくらいまでの大きさの異物は飲み込むといわれている。

ビタミンの皮膚への供給には、安定型のビタミンを皮膚深部へ如何にして浸透させるか？が重要であろう。そこで、細胞のファゴサイトーシスを受けず、細胞間隙の浸透が期待できる粒子の大きさは、50nm以上でできるだけ小さなナノスフェアが有用であると期待できよう。

2.3 生体適合性PLGAナノスフェアと安全性データ

薬物のキャリアとして用いる基剤には、投与後体内に取り込まれた場合においても、低毒性が望まれる。

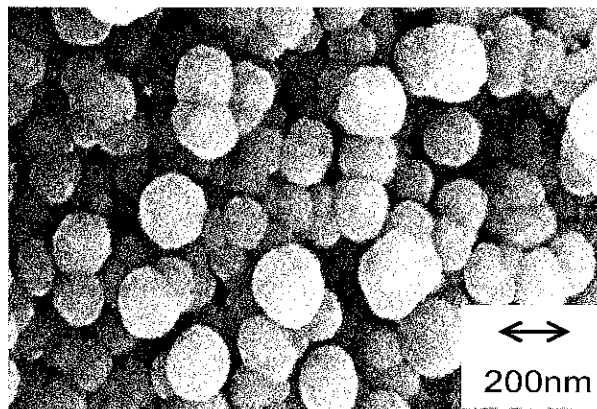


Fig.2 VC-IP封入PLGAナノスフェアの走査型電子顕微鏡（SEM）写真

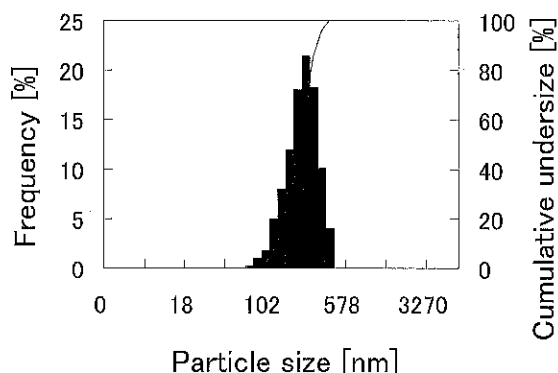


Fig.3 動的光散乱法で測定したVC-IP封入PLGAナノスフェアの粒度分布

そこで、注目したのが生体内分解性・生体適合性高分子であるPLGA（乳酸・グリコール酸共重合体）である。これは、生体に対する毒性、刺激性が少なく、また生体内で酵素や単純な加水分解によって分解・消失され代謝されるといった特徴を有する。

特に当社では「球形晶析法」により、PLGAをナノ粒子にしている。この調製法（水中エマルジョン溶媒拡散法）は、薬物（ここでは、VC-IPまたはクマリン）と高分子であるPLGAを溶解（アセトン、エタノールの混液）した溶液を、両物質を溶解しない溶媒（PVA水溶液）中に攪拌下滴下し、溶媒が拡散することで高分子および薬物が析出しナノ粒子が生成され、調製されたナノ粒子分散溶液から有機溶媒を留去し、（遠心分離法で過剰なPVAを除去し）、その後、凍結乾燥法でナノ粒子粉末を得ている。このようにして得られたPLGAナノスフェア粉末の走査型電子顕微鏡（SEM）写真をFig.2に示す。Fig.3は、動的光散乱法で測定した水中への再分散時の粒度分布である。化粧品類への適用を考えた経皮投与基材として、球形晶析法で調製したPLGAナノ粒子の安全性データの一部をTable 2に示す。

Table 2-1 球形晶析法で調製したPLGAナノ粒子の安全性データの例

試験項目		結果
急性経口毒性試験（ラット）		LD50 > 2000mg/kg
急性皮膚毒性試験（ウサギ）		LD50 > 2000mg/kg
皮膚感作性試験（モルモット）	Maximization法	陰性(0.75%)
	Buehler法	陰性(0.75%)
ヒト感作性試験	RIPT法, 男女50名以上	陰性(0.75%)
眼刺激性試験（ウサギ）		陰性(0.75%), 30秒後洗浄
ヒトパッチ試験		48時間, 男女53名 陰性(乳液混合, 0.68%)

Table 2-2 球形晶析法で調製したPLGAナノ粒子の品質評価の例

試験項目		試験方法	結果
平均粒子径(動的光散乱法)		当社規格	215nm
重金属		粧原規 重金属試験法	20ppm以下
ヒ素		粧原規 ヒ素試験法	2ppm以下
塩化メチレン		ガスクロマトグラフ法	0.35ppm以下
微生物	細菌数	日局 微生物限度試験法	300CFU/g以下
	真菌数		陰性
	大腸菌		陰性
	サルモネラ		陰性
	緑膿菌		陰性
	黄色ブドウ球菌		陰性

2.4 PLGAナノスフェアの実力

2.4.1 PLGAナノスフェアの皮膚深部浸透性効果および毛穴浸透効果³⁾

前節により調製したPLGAナノスフェアの皮膚浸透性を評価した。この評価系には、三羽ら²⁾が独自に開発した改変Bronaughチャンバー (Fig.4) にヒト摘出皮膚片を用いた。ここで、ヒトと性質の異なる動物皮膚や角質層や毛包がない人工皮膚ではなく、ヒト摘出皮膚片を用いることによって、断片的な評価ではなく、皮膚浸透のプロセスまで評価が可能となって、より臨床に近いデータが得られる大きな特徴がある。

Fig.5は健康な女性 (35歳) の脇皮膚の摘出皮膚片へ蛍光色素であるクマリン水分散液 (クマリン濃度: 10wt%) とクマリン封入PLGAナノスフェアの0.2wt%水分散液 (クマリン濃度: 0.0001wt%) を塗布し、共焦点走査型レーザー蛍光顕微鏡による浸透分布画像を示している。なお、クマリン液の動的光散乱法により測定した体積基準の平均粒子径は $4.63\mu\text{m}$ であり、サブミクロン粒子を15wt%含んでいる。PLGAナノスフェアに比べ、粒子径は大きいものの、3時間静置しても沈殿物は生じず、皮膚に塗布する従来の薬剤や化粧料のモデル固体分散系としては適当であると考えた。

クマリン分散液中では、クマリン分子がお互いに凝集しているため、単独と塗布してもヒト摘出皮膚片の深部に浸透しにくい。一方、ナノスフェアで包含すると、単独塗布の10万分の1の微量にもかかわらず1.86mmもの皮膚深部へ浸透し、さらに毛穴への浸透性は大きく向上した。またここでは示さないが毛穴の存在しない皮膚部位でもナノスフェアの浸透促進効果の結果が得られている。

このような効果は、PLGAナノスフェアの一部が角質層の細胞間隙を直接透過できる粒子径にあること、角質層内の成分が浸透したPLGAナノスフェア表面に吸着することで界面張力が下がり、表面エネルギーは低下することにより、PLGAナノスフェアは角質層内に拡散、浸透していくものと考えられる。

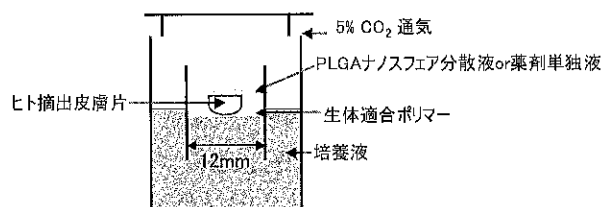


Fig.4 改変Bronaugh拡散チャンバー³⁾

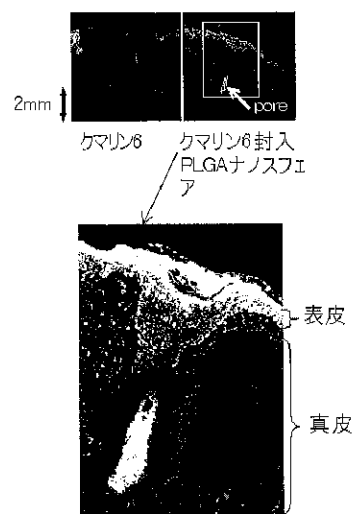


Fig.5 クマリン6とクマリン6封入PLGAナノスフェアのヒト皮膚摘出片への浸透分布画像 (4時間後)³⁾

2.4.2 VC-IP封入PLGAナノスフェアの皮膚深部浸透性評価

PLGAナノスフェアの皮膚浸透効果が得られたことをうけ、油溶性ビタミンC誘導体であるVC-IPを含有したPLGAナノスフェアの皮膚深部への浸透効果を評価した。

ここでは、VC-IP封入PLGAナノスフェア7.69wt%水分散液 (VC-IP濃度: 1.0wt%) と、この比較対照のVC-IP水分散液 (VC-IP濃度: 1.0wt%) のO/Wエマルションをヒト摘出皮膚片に塗布した。このエマルションの動的光散乱法による平均液滴径は $0.276\mu\text{m}$ であって、PLGAナノスフェア液の比較対照液としては適当であると考えた。なお、実験データは、皮膚中のビタミンCをHPLCで分別し、高感度検出法のクロマトリックECDにより計測した。

Fig.6は、皮膚 (表皮と真皮) への総ビタミンC (アスコルビン酸+デヒドロアスコルビン酸) の浸透量の

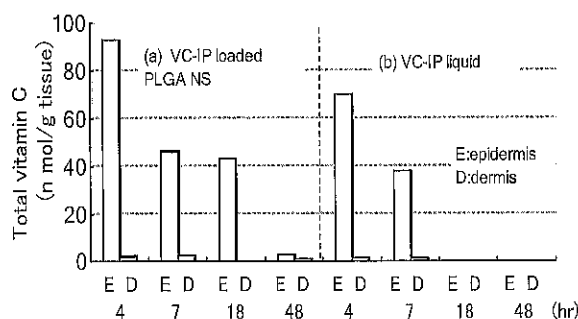


Fig.6 PLGAナノスフェアによるVC-IPの浸透性評価
総ビタミンC (アスコルビン酸+デヒドロアスコルビン酸) 量の経時変化³⁾

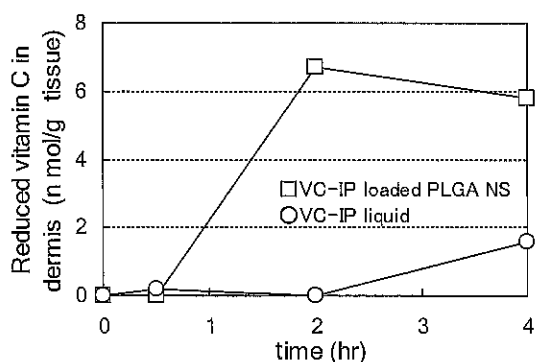


Fig.7 真皮中で VC-IP から変換された還元型ビタミンC (アスコルビン酸) 量の経時変化³⁾

経時変化を示している（健常な女性（27歳）の上脛）。VC-IP液を単に塗布するだけでは18時間後に皮膚中のビタミンCは既に消失していたが、VC-IP封入PLGA ナノスフェアでは18時間後も表皮に多量のビタミンCが残存し、さらに48時間後でも検出されているように優れた残存性が示された。また即効性も同時に示された。

またFig.7はVC-IPから変換された還元型ビタミンCの真皮への浸透量の変化を短時間で観察した結果である（健常な女性（52歳）の上脛）。VC-IP封入PLGA ナノスフェアはVC-IP液の単独塗布に比べ2時間で高い即効性が示された。さらに塗布後4時間経っても高い値を示している。VC-IP裸の状態では、分子同士が凝集しあって、皮膚細胞（直径15,000nm）間隙（70nm：静止時）をすり抜けにくい、ナノスフェアで包含すると超微粒子となることで細胞間隙を通過しやすくな

り、皮膚深部まで安定化されたまま送達され、そこでVC-IPが徐々に放出されると同時に、皮膚中に豊富に存在するエステラーゼでVC-IPが順次脱エステル化されて遊離のアスコルビン酸（還元型ビタミンC）へと代謝され、それが高濃度化をもたらした結果であると考えられる。VC-IP封入PLGAナノスフェアの浸透および分解の一連の流れをFig.8に示す。

2.4.3 VC-IP封入PLGAナノスフェアによる紫外線防御効果

一般に、皮膚に紫外線が照射されると、皮膚の内部で活性酸素が産生され、これが細胞の核内に存在するDNAを切断したり、細胞膜を酸化したりする。その結果、皮膚の老化が促進される。

そこで本項では、前項で得られたVC-IP封入PLGA ナノスフェアの有用性を明らかにするために、紫外線A波（UV-A）及びB波（UV-B）による核DNA 2本鎖切断に対するビタミンCの防御効果について検証した。UV照射実験には健常な47歳女性の耳后皮膚を摘出し、市販のUV照射システム（米国スペクトロニクス社、EBF-260、最大波長312nm、最大半値範囲297～328nm）でUV-B照射した。UV-A照射時は石英ガラスプレートでスペクトル裾野のUV-B成分を遮断した。UV照射量は人が日常生活で浴びる日積算値量に相当するUV-Aで200J/cm²、UV-Bでは2000mJ/cm²とした。

結果をFig.9に示す。シワの原因であるUV-A、日焼け炎症や皮膚癌の原因となるUV-Bをそれぞれ照射すると24時間後にはDNA2本鎖切断が引き起こされていた。このDNA切断末端に緑色のイソチオシアネート系蛍光色素（fluoresceine-isothiocyanate (FITC)）を選択的に付加するTUNEL法で皮膚組織の断面を染色した。何も塗布しなかった対照皮膚片において認められたDNA切断は、VC-IP封入PLGAナノスフェアを塗布することでUV-AやUV-Bを照射しなかった場合の結果に酷似しており、紫外線によるDNA切断を顕著に抑制していることが実証された。これは前節で示されたように、VC-IPがPLGAナノスフェアに包含されているため、皮膚深部へ効率的に高濃度に還元型ビタミンCが送達され、その結果として皮膚細胞内の核においてDNAを切断する紫外線由来の活性酸素を消去したからである

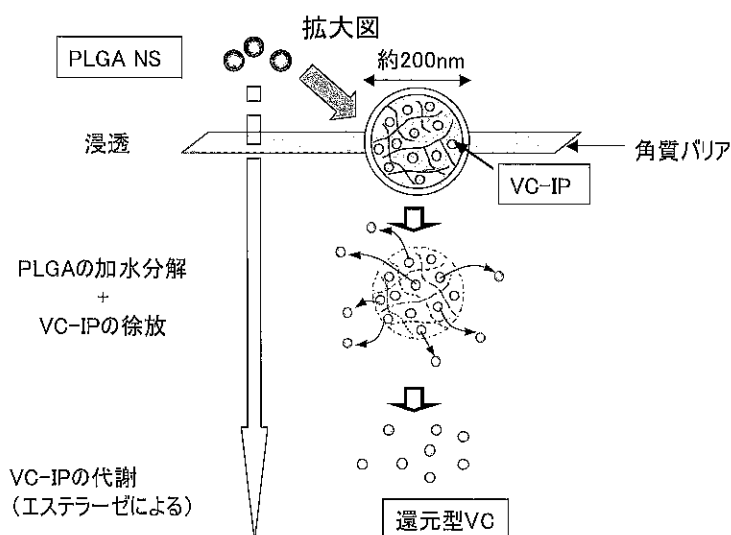


Fig.8 VC-IP封入PLGAナノスフェアによる皮膚深部への還元型ビタミンC供給

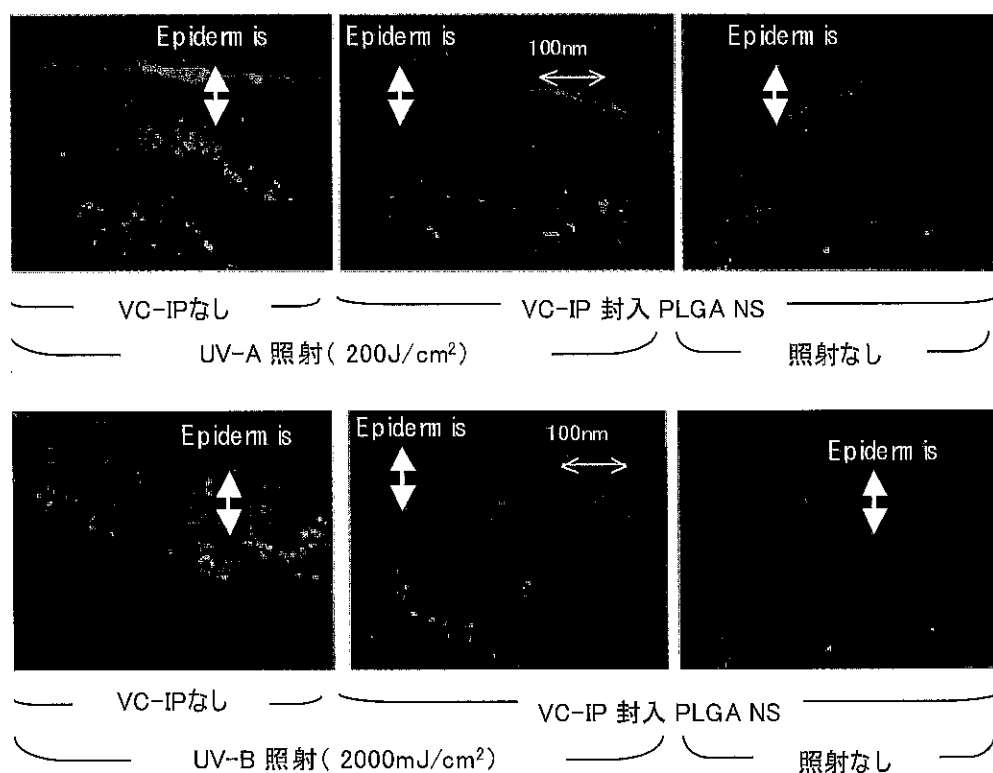


Fig.9 UV-A、UV-Bによるヒト摘出皮膚片のDNA切断、及びVC-IP封入PLGAナノスフェアによる防御³⁾

と考えられる。

参考文献

3. まとめ

油性ビタミンC誘導体をPLGAナノスフェアで包摂することにより、皮膚に単独塗布しただけでは得られなかった皮膚深部への高濃度のビタミンC供給が可能となり、その効果も明らかとされた。以上より、球形晶析法により調製した生体適合性PLGAナノ粒子は、経皮投与基材として有用であるといえる。

本技術は、これまでとは大きく異なった新発想の高機能なスキンケア化粧品（医薬部外品）への応用が可能である。また少し視点を変え、貼布剤への応用も期待される。

しかし、PLGAナノ粒子を用いた経皮投与製剤への適用には、新たな商品化へ期待できる反面、人体への適用を目的としたPLGAナノ粒子の単なる有効性とは別に、ナノ粒子としての安全性を如何に確保するかが今後求められてきている。まだまだ未知の素材であるナノ粒子であるからこそ、多様な観点から諸性能を評価し、新規商品への適用を推進していく必要があると考えている。

- 1) Kawashima, Y., M. Okumura and H. Takenaka: "Spherical Crystallization: Direct Spherical Agglomeration of Salicylic Acid Crystals During Crystallization", *Science*, 216, 1127-1128 (1982)
- 2) Miwa, N.: "Rejuvenation and Skin Protection, and Biotechnology", Miwa, N. ed., CMC Syutsupan, Tokyo, Japan (2003)
- 3) 辻本広行, 原香織, C.C. Huang, 横山豊和, 山本浩充, 竹内洋文, 川島嘉明, 赤木訓香, 三羽信比古: "球形晶析法で調製した乳酸・グリコール酸共重合体ナノスフェア (PLGA NS) の経皮浸透性評価", 粉体工学会誌, 41(12), 867-875 (2004)

新製品「ファカルティ」によるトナー粒子の球形化

ホソカワミクロン(株) 粉体システムカンパニー

〒573-1132 大阪府枚方市招提田近1-9

Tel. (072) 855-2307 (代表) Fax. (072) 855-4186

1. はじめに

近年、重合トナーの生産量は大きな伸びを示している。重合トナーを使用したプリンター（複写機）は画質がよく、低温定着が可能であることでプリンターのランニングコスト低減・立ち上げ時間の短縮が図れる。また、形状制御が容易なため、転写率の向上等画像特性の改善に大きく寄与することができる。そういった画期的な内容を可能とした重合トナーはその反面、設備コストが粉碎法トナーに比べ3～5倍、ランニングコストが2倍程度と、対費用効果としては疑問点が残るものとなっている。その為粉碎法トナーで重合トナーと同等の性能・物性が得られれば非常に大きなメリットとなるのである。

そのようなユーザのニーズを捉えた製品として「トナーを球形化し、同時に微粉分級を行う」という画期的な機械が開発され、2003年の粉体工業展に発表された「ファカルティ」について紹介する。

2. 新製品「ファカルティ」の概要

1) 構造

本装置の構造は単純にはACMパルペライザのケー

シングにもう一つの排出口を設けたものである（図1）。ACMパルペライザと同様のハンマーを持ち、イノマイザと同様の分級ロータを設置している。これは8 μ m以下のトナーがACMパルペライザのハンマーでは割れないといった物性を利用し、トナーを粉碎せずに衝撃力を加える為である。又分級機はトナーに求められる分級精度が非常に高い為、ACMパルペライザやミクロンセパレータの分級機ではなくATPに近いイノマイザの分級機を採用した。

ケーシングには必要に応じてジャケットを取り付け、トナーが熱により劣化または融着を起こさない構造となっている製品排出口はケーシング上部に設置されており、ハンマーの回転により発生した旋回流に乗って上昇してきた製品が確実に排出される構造となっている。

2) メカニズム

本装置はバッチ運転となっており、その各バッチで確実に球形化と微粉分級が行われる。

- ① 供給機上のダンパに溜められた原料が、ダンパが開くことにより一気に機内に投入される。
- ② 投入された原料が分級ロータ近傍に移送され微粉が分級される。その後分散ロータ付近に落下する。落下した製品はハンマーにて衝撃が加えられ球形化

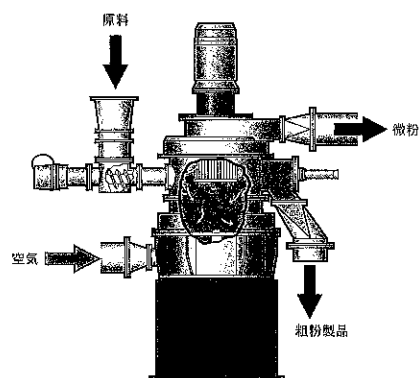


図1 本体内部構造

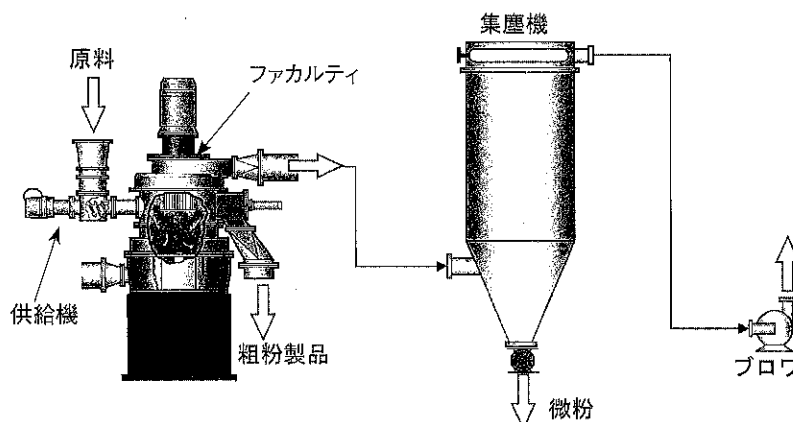


図2 ファカルティの基本フロー

する。これを一定時間繰り返すことにより、球形化及び微粉分級が行われる。

- ③ 処理時間が完了した時点で排出ダンパが開き、排出口より排出された製品を回収する。
- ④ 処理時間と排出時間中、供給機上のダンパはしまっている為その間にダンパ上に次のバッチ分の原料が溜まっている。

これらの操作の繰り返しによりトナーが球形化され同時に微粉分級も行われるのである。又分級ロータの回転数を変更することでカットポイントを変えることはもとより、処理時間を変更することによりトナーの円形度も変更することが可能となっている。

3) フロー

基本フローとしては図2にあるとおり供給機・本体・集塵機・ブロワの構成となっている。しかしトナー向けで使用する場合には、処理中機内温度が上昇する為、本体吸気口より冷風を入れる必要がある。又排出を確実に行為、製品排出口に空輸シュートを設置吸引による排出も可能となっている。

4) ラインアップ

本装置のラインアップは表1の通りとなっている。

3. トナーに対する要求

トナーに求められる特性及び物性を確認すると共に、粉碎法トナーに対しどのような操作が必要となっているかを検証する。

1) 平均円形度

画質を追求した場合、トナーの平均円形度は高ければ高いほど良いと考えられている。それは真球であれば粒子に対する帯電制御が設計どおり行われ、プリントされた文字の周りにトナーが飛び散るいわゆる“散

り”等の画像特性の悪条件が防がれるのである。又帯電制御が設計通り正確に行われるということは、画像濃度の均一化も図られ高画質なものが得られるのである。

重合トナーの平均円形度は0.985以上（弊社FPIAによる測定1.0が真球）とすることが可能であり、目視ではほぼ真球状の粒子の作製が実現可能となっている。最近になってプリンター側の都合による“真球であるデメリット”も確認されている為、各社とも真球を求める傾向は薄れてきているが、やはり画質面から考えると平均円形度としては0.95以上を求められる。それに対し粉碎法トナーの平均円形度は0.90～0.93と低く、円形度が高くなるとされる機械式の粉碎機を使用した場合でも0.94程度が限界となっている。

2) 低融点

トナーのガラス転移点は一般的には60度付近となっている。この温度を下げることでより定着時のヒーター設定温度を低下させることが可能となり、プリンターのランニングコスト（CO₂排出量）の低減が可能となるのである。

重合トナーは小粒径物質を凝集させることにより粒子を形成するビルドアップ法に近い方法で製造される為、製造過程で低融点のワックスを内包する、いわゆる“カプセル化”が容易に可能となる。カプセル化されたワックスはプリンター内で与えられる負荷に耐えうる物質で囲まれている為、ワックスの特性が必要となる定着工程まで溶け出すことがなく、定着ロールに溶けたトナーが融着する“オフセット現象”を防ぐことができるのである。

3) 粒度

トナーの粒度は“粒度幅が狭く、且つ小粒径”であることが求められる。粒度幅は帯電制御、小粒径は解

表1 ファカルティラインアップ

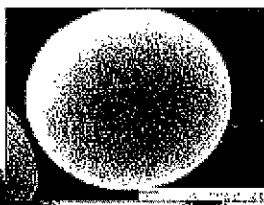
型 式	F-LAB	F-300	F-400	F-600
分 級 回 転 数 [R/M]	22000	10250	7300	5200
分 級 動 力 [KW]	1.0	5.5	11	22
分 散 回 転 数 [R/M]	22000	9900	7000	4950
分 散 動 力 [KW]	1.0	15	30	55
基準処理風量 [m ³ /min]	1.6	7.5	15	30
スケールUPファクタ	—	0.5	1.0	2.0
概略処理能力 [kg/h]	1.0～2.0	15～60	50～200	150～600
概 略 重 量 [kg]		1700	2100	4500

※F-LABの重量は付帯設備込みの重量。

粉碎法トナー



懸濁重合法トナー



トナーの形状とその画質

像度の向上に寄与する。最近のトナーは7 μm が主流となっており、近日中に更なる小粒径トナーが発売されることとなるであろう。しかしトナーの小粒径化が進めば解像度が上昇することは分かっているが、5 μm 以下となると人体への影響（肺に蓄積される）があるとの知見が世界的に広がっており、これ以下の粒径のトナーは今後も発売されることは無いとされている。

重合トナーは前述の通りビルドアップ法にて製造されるため5 μm 程度の粒径が得意な領域となっており、且つ生成されたトナーは分級工程無しで粒度幅が非常に狭い物となっている。これに対し粉碎トナーは小粒径を製造する為には、それだけのエネルギーが必要となり、必ず微粉・粗粉に対する分級が必要となる。この点が“重合トナーは地球に優しい”とコマーシャルされている所以である。

4. 粉碎法トナーへの適用

前項の内容によると重合トナーはトナーとしての理想形であり、今後粉碎トナーは廃れていくものと見られる。しかし重合法にも致命的なデメリットがある。コストである。

重合トナーの製造工程では大量の水を使用することが必要であり、その水の中には若干量の溶剤も含まれている。その為重合トナーを製造するためには大掛かりな水処理設備が必要となり、高コスト体制は簡単には解決できないものとなっている。事実重合トナーの製造におけるCO₂排出量は水処理設備の稼動分を除けば粉碎法と比較して60%程度とされているが、水処理設備分を加えると粉碎法と同等もしくは粉碎法以上と言われている。

では逆に重合トナーの特性・物性と同等の粉碎法トナーはできないのであろうか。これを解決する為にファカルティが誕生したのである。前述の通りトナー

表2 電子写真プロセスとトナー要求特性

プロセス	要 求 特 性	画像への影響
現 像	適正な帯電量（システムに依存） 狭い帯電量分布（弱・強・逆 無し） 良好な流動性 狭い粒度分布（微粉・粗粉 少） 環境依存性が少ない（温度・湿度による帯電量の変化無し） 耐久性（熱及び機械的なシェアによる表面変化無し）	画像濃度 字カブリ ベタムラ 解像度 画像濃度 字カブリ
転 写	トナー表面性 適正な帯電量	文字抜け 転写むら
定 着	優れた定着性（より低い温度で定着、且つ強固な定着強度） 耐オフセット性（トナーの定着ローラーからの離れ易さ） OHPでの透明性（トナー粘弾性、軟化温度で低粘度）	定着不良、紙の裏汚れ オフセット 色相悪化

にとって形状制御は必須となっており、特に最近の傾向は円形度の高いものが良とされる。球形化の操作には様々な方法があり、各機械メーカーによって別々の方法が採用されている。ここで2つの例を挙げてみる。

1) 熱球形化

この方法は以前弊社においても採用していた技術であり、円形度の向上といった意味では重合トナーと同等のものが得られる方法である。原理はトナーが熱により軟化する特徴を活かし、一瞬300℃近い熱をかけ、トナーが球形になったと同時に急冷するというものである。トナー同士が融着しないようエジェクターにて分散しながら昇温するが、エジェクターノズル部での蓄熱による融着等が課題となっている。

しかし前述の通り現在のトナーの主流は低融点であり、トナーに対して熱をかけるといった操作は低融点のワックスに影響を及ぼすこととなり、マシンプロセスでのトラブルにつながるのである。熱による球形化の方法は今後更なる改良が必要と言える。

2) 機械的シェアによる球形化

この方法を採用しているのがファカルティである。円形度向上と粉碎とはエネルギーの使い道としては相反するものである。弊社のイノマイザーによる運転実績を基に検証してみると、処理能力をあげる設定にて運転を行なった場合（粉碎ロータとライナーのクリアランスを微小にする等）円形度の低い製品が得られ、逆に処理能力が低下する運転条件にて運転を行った場合には円形度の高い製品が得られる結果となった。このことから分かる通り粉碎時に円形度を向上させることはエネルギーを無駄に消費することにつながり、効率的な処理とはいえない製造方法となるのである。それに対しファカルティは粉碎法トナーの基本フローにある微粉分級工程にて球形化を行う。粉碎工程では

エネルギーを全て粉碎の為に消費し、球形化に使用するエネルギーは微粉分級工程時に消費する方法である。

ファカルティにて得られた製品の円形度は目視で確認すると、重合トナーや熱球形化にて得られた製品のそれと比べて明らかに劣っている。しかし必ずしも真球にする必要はなく、実際の画像評価を行った場合ファカルティにて得られた円形度であっても充分高い評価が得られるのである。又球形化と同時に微粉カットを行う為、工程を増やすことなく効率的な処理が可能となっている。

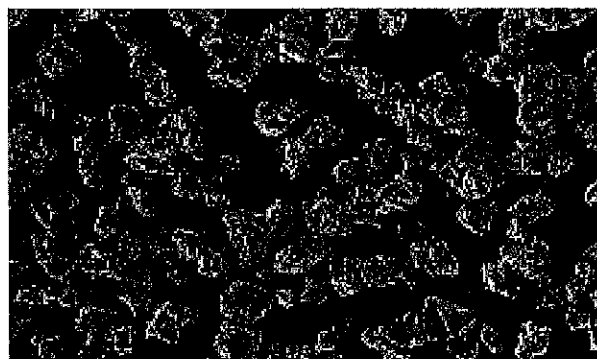
前述の通り重合トナーは小粒径に対応可能といった特徴を持っているが、小粒径化は5 μm で下げ止まるのである。この粒径であれば弊社のカウンタージェットミルやイノマイザーで対応可能であり、更に5ミクロン以下は粉碎機の粉碎限界に近づく為、粉碎時の微粉の発生量は7 μm トナーと大差ないのである。その為必然的に収率の低下は抑制される結果となる。

以上のことから現在及び今後の粉碎法トナーは、ファカルティにて処理することで重合トナーに対抗した性能が得られるのである。

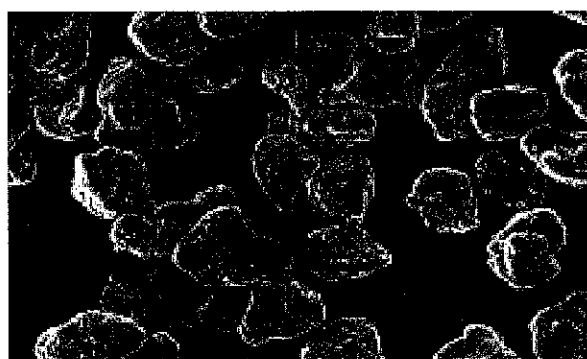
5. 他分野への適用

今回ファカルティの場合、トナーを球形化すると並行して他の原料での球形化の可能性も模索した。挙げられたのが天然黒鉛での球形化（充填密度の向上）である。他にも様々な例は挙げられたが、この用途が最も効果のあったものである。

これは球形化することにより充填密度を上げると同時に微粉を除去するといった特徴を活かし、電池材料として使用される際に不具合となる、円形度向上時の比表面積の増加を防いだものである。業界の方にその

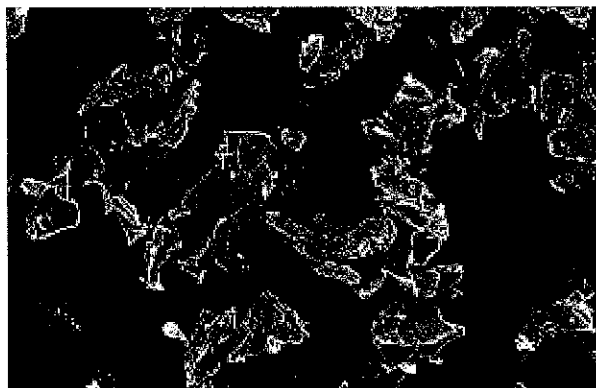


a) 7 μm トナー原料 (円形度; 0.912)

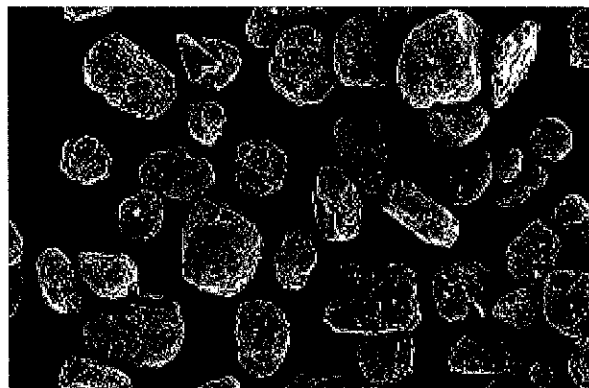


b) ファカルティ製品 (円形度; 0.951)

図3 ファカルティによるトナーの球形化



a) 原料 (タップ密度; 0.25)



b) 製品 (タップ密度; 0.90)

図4 ファカルティによる天然黒鉛の球形化

効果を確認したところ、天然黒鉛としては最高グレードのものになっているとの事である。

その他の例として球形化ではなく、粉碎時に機内に残留する物質を除去する粉碎・分離機としての用途も考えられた。食品添加物として使用されるフスマをACMで粉碎した時、フスマに含まれる皮の部分は粉碎性が悪い為機内に残留してしまう。その残留物をファカルティの排出口より定期的に取り出すことにより、粉碎物と皮分を分離することが可能となった。これにより澱粉質の粉碎と皮分の除去と同時に粉碎性の良い原料のみを選択的に粉碎できる為能力アップにもつながった。又この操作と同時に一次エアを熱風（スチーム）とすることにより同時殺菌も行えるメリットも見出せた。

こういった例で挙げられる通り、業界にこだわらない、目的にこだわらない自由な発想の用途開発を行うことで機械の使用用途幅を広げていくことが期待でき

る。

6. まとめ

近年客先の要求は多様化しており、それら多様化した要求に応えることが可能な機械の発売を渴望している。又材料メーカーの技術進歩速度が加速しているのに比べ、機械メーカーのそれは鈍化していると言われている。トナー関連など装置依存型産業では特にその傾向が強く新製品発売の情報に対してはこれまでにない反応が見られた。

今回開発された「ファカルティ」は技術的に革新的なものではない。しかし長年培った粉体技術を終結したあらゆる分野に適合させることが可能な機械となる可能性を秘めておりこれからも客先のニーズに対応していきたい。

複合化微粒子製造装置 ナノキュラ™

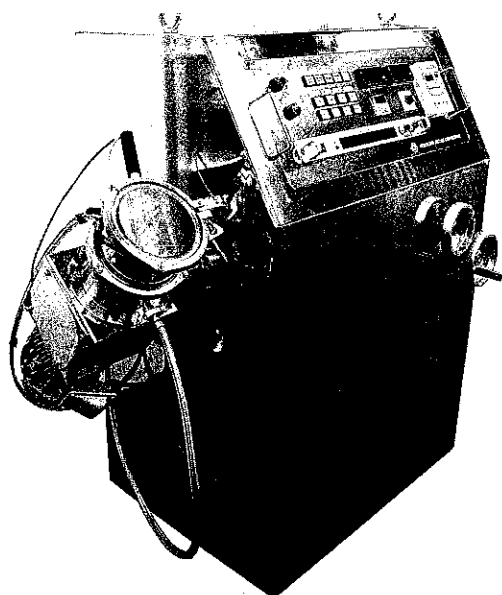


写真1 ナノキュラ（ラボP型）外観

<概要>

ナノキュラ™は、MCB技術*を応用することにより、従来の複合化技術では達成できない粒子間の強力な結合を実現させ、材料特性の向上、新素材の創製を図ることを目的に開発された装置です。

*メカノケミカルボンディング（MCB）技術とは、粒子界面にせん断力、摩擦力などの機械的エネルギーを加えると同時にプラズマ、高磁場などの第三の励起エネルギーを付与することによって、表面性状を変化させ、新しい特性を有する粒子の創製を行う技術です。

<特長>

- 乾式連続処理が可能
- 真空・不活性ガス中処理
- 緻密かつ強力なナノ粒子のケミカルボンド
- 多層複合粒子などの粒子構造制御

<システム構成（ラボ型）>

- 本体 NC-Lab-P
動力 2.2kW
有効容量 100mL
- 真空ポンプ 0.55kW
- プラズマ発生装置

<低温プラズマとは>

プラズマは気体分子が電離してイオンと電子から構成される気体で、電気を帯びた粒子がたくさん存在することにより電気を流すことが出来ます。低圧下では、気体分子やイオンが少なく、電圧によってエネルギー

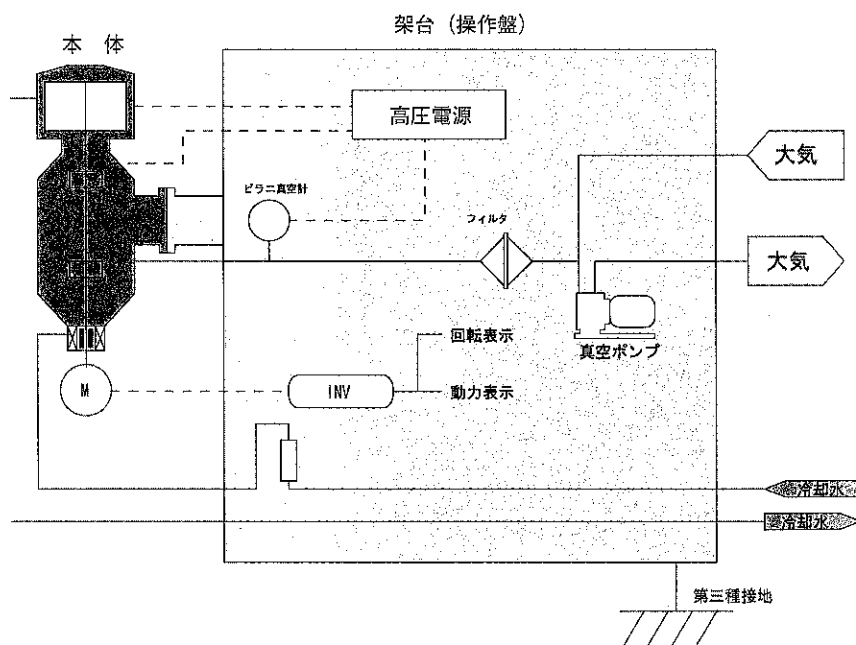


図1 ラボ型システムフロー

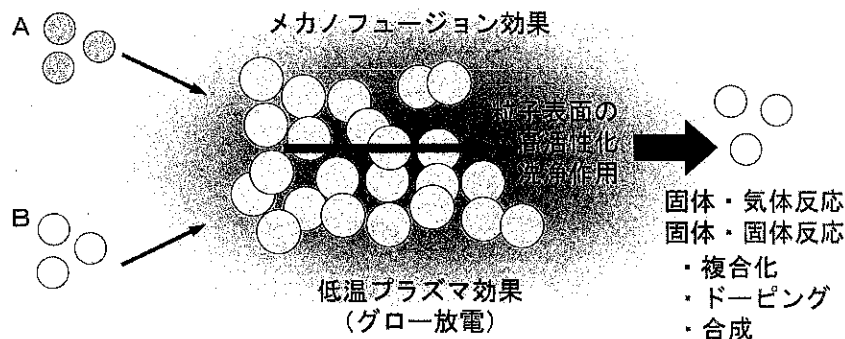


図2 プラズマ効果によるMCB複合化技術

をもらった電子はそれらとほとんど衝突せずに陽極に到達するために、雰囲気は低温のままの状態です。

<連続生産システム>

新素材の商業生産ニーズに対応できる生産システムを確立し、時間当たり10~100kgの生産能力に対応。

<プラズマ効果>

粒子表面が非常に活性な状態となり、他の分子・原子と容易に反応することから、以下のような機能を低温で行うことが可能。

- ・洗浄効果
- ・表面の活性化（官能基の形成）

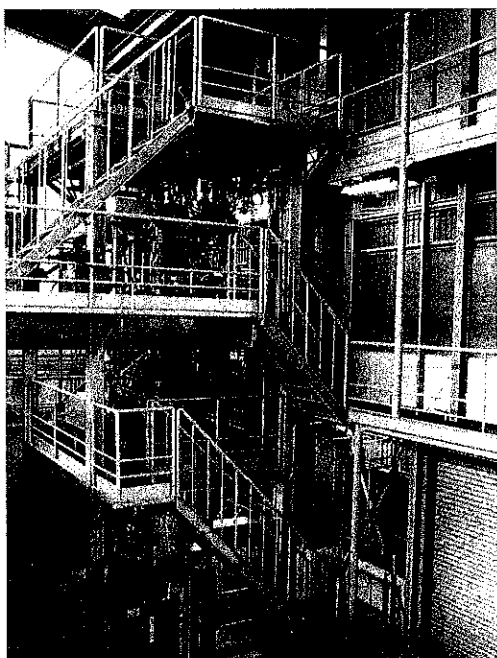


図3 ナノキュラ連続生産システム

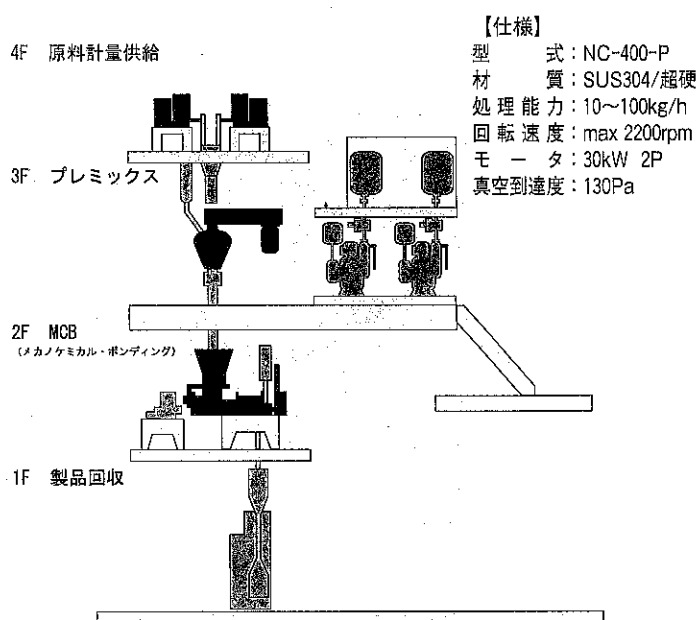


図4 ナノキュラ連続生産システム構成

- ・ドーピング

<適用例>

酸化チタン表面への窒素ドーピングなど従来のメカノフュージョンシステムでは成し得なかった複合化がプラズマ効果によって可能となった。

連絡先：

ホソカワミクロン(株) 粉体システム事業本部
 大阪：〒573-1132 大阪府枚方市招提田近1-9
 Tel. (075) 855-2221
 東京：〒173-0004 東京都板橋区板橋3-9-7
 板橋センタービル
 Tel. (03) 5248-5700

新世代高機能 精密分散・複合化粒子設計装置 ノビルタ

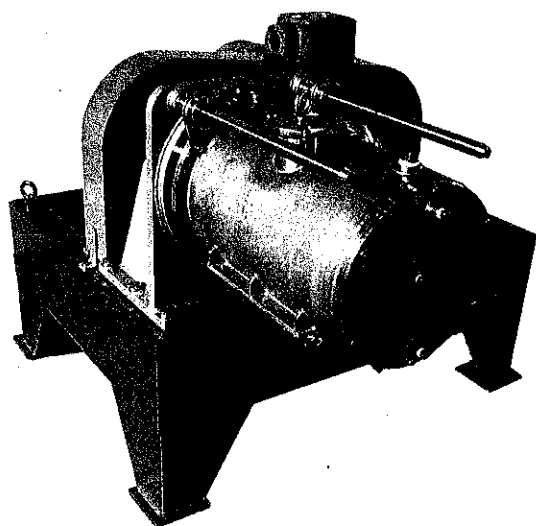


写真1 ノビルタ外観

<概要>

ノビルタは、マクロ混合から精密微細混合までの広範囲な分散を短時間で処理できるだけでなく、複合化、表面改質、球形化などの粒子設計・粒子加工も可能にした新しい高機能粉体処理装置です。

<構造>

本装置は水平円筒状の混合容器内で、特殊形状の攪拌翼が高速回転することにより、衝撃・圧縮・せん断の力が粒子個々に均一に作用します。回転数と処理時間を調節するだけで、所望する混合・分散度（マクロ混合からミクロ混合）、目標とする粒子加工品（複合化、表面改質、球形化）を得ることができ、ラボスケールから大量生産設備までの幅広いニーズに対応できるように設計されています。本体のケーシングは水冷ジャケット構造になっており、弱熱性原料に高いエネルギーを加えても温度上昇が抑制され、品質を劣化させる心配はありません。また、摩耗性の強い原料に対しては、耐摩耗材料部品をオプション装備しています。

<特長>

- 本装置1台で、精密分散・複合化・表面改質・球形化などの処理が可能です。
- ミクロからマクロまでの幅広い混合が可能です。
- 極めて低い投入エネルギーで複合化などの粒子加工が行えます。
- 従来装置では困難であったナノレベルの粒子設計・粒子加工が達成できます。
- 省スペース、省エネルギー、省コストが実現できます。
- 分解・洗浄・組立が容易です。
- 弱熱性・摩耗性・高付着性など厄介な原料性状に対しても処理可能です。

<実施例>

● 分散速度のデータ

炭酸カルシウム（白）と酸化鉄（赤）を混合し、分散到達度をフォトメーター（PM-Ⅲ型）で測定。

分散の進行に伴い、分散到達度は1に近づく。

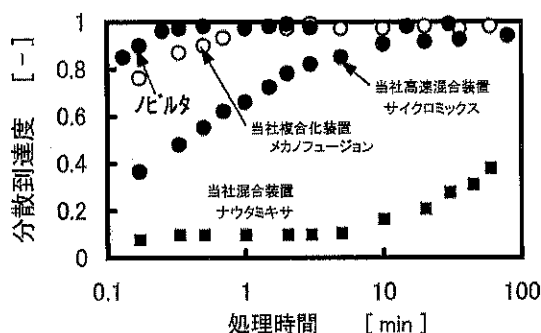


図1 分散速度の機種比較

● 複合化速度のデータ

ケイ砂（平均径 $28\mu\text{m}$ ）の粒子表面に TiO_2 ナノ粒子（平均径 15nm ）を複合化させ、BET値の変化を測定。

複合化の進行に伴い、BET値は減少する。

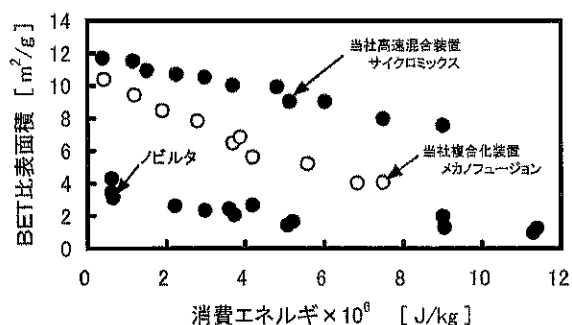


図2 複合化速度の機種比較

● 金属粒子表面に金属酸化物微粒子を被覆

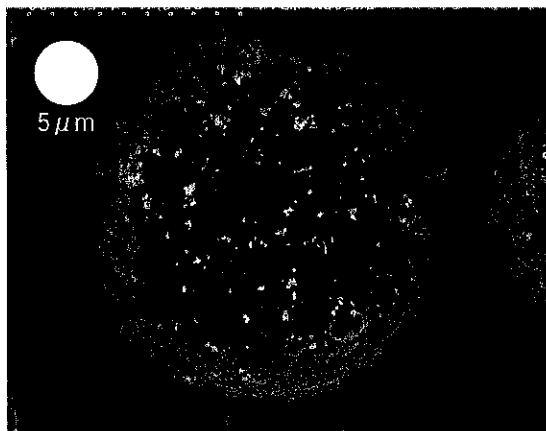


写真2 マクロ混合時の被覆粒子

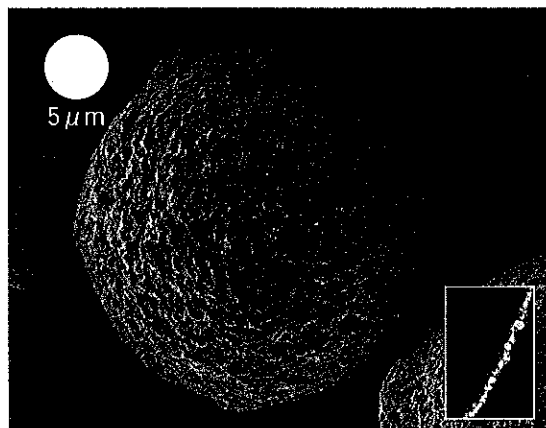


写真3 ノビルタ処理時の被覆粒子
(写真右下は断面の拡大)

● コバルト酸リチウム表面にカーボン微粒子を被覆

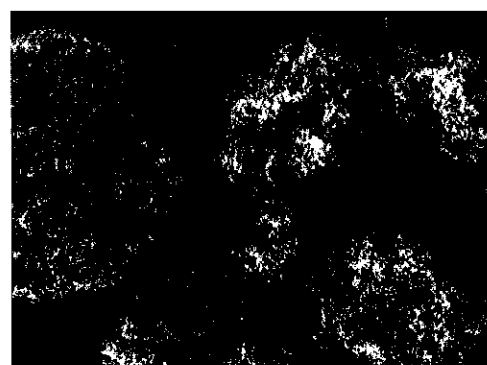
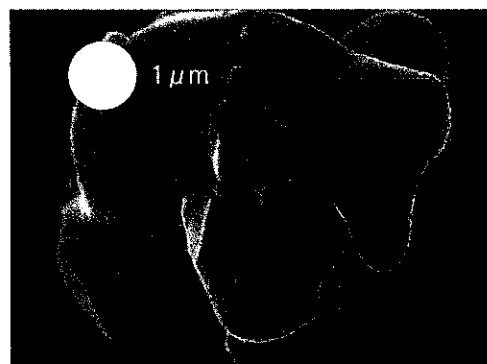


写真4 上：コバルト酸リチウム
下：カーボン（凝集体）

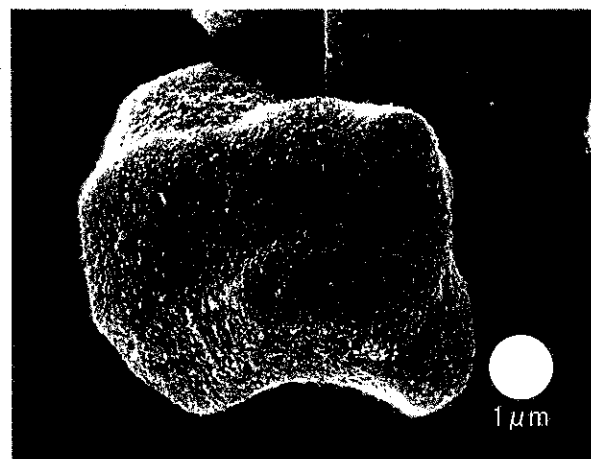


写真5 ノビルタによってコバルト酸リチウムにカーボンを被覆処理した複合化粒子

<フローシート>

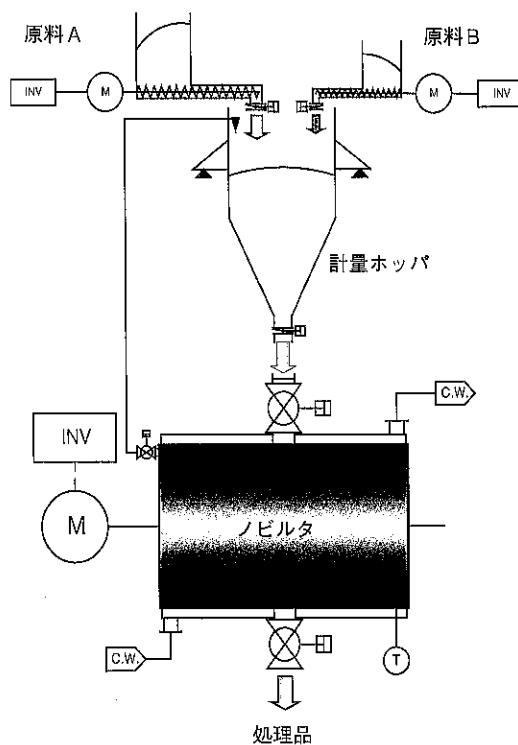


図 3 標準的なフローシート

<仕 様>

型 式	NOB-130	NOB-300	NOB-450	NOB-700	NOB-1000
モ ー タ [max kW]	5.5	30	55	110	200
ロータ回転速度 [max rpm]	6000	2600	1700	1100	780
有 効 容 量 [max L]	0.5	10	30	100	300
全 巾 [mm]	450	800	1700	2000	2800
全 長 [mm]	750	2270	2400	2500	3500
全 高 [mm]	1100	1260	1600	1700	2300

連絡先：

ホソカワミクロン(株) 粉体システム事業本部

大阪：〒573-1132 大阪府枚方市招提田近1-9

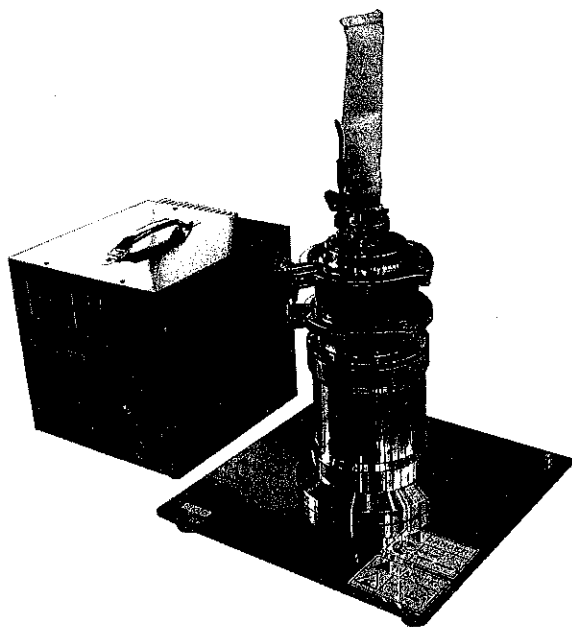
Tel. (075) 855-2221

東京：〒173-0004 東京都板橋区板橋3-9-7

板橋センタービル

Tel. (03) 5248-5700

卓上型乾式複合化粒子設計装置 メカノフュージョンAMS-Mini



AMS-Mini 外観

複数の素材粒子に機械エネルギーを加えて、メカノケミカル的な反応を起こさせ、新しい素材を創造するラボ用最新機。

<特 徴>

- ☐ 複合粒子の作製、及び精密分散に最適
- ☐ 加熱・乾燥工程が不要
- ☐ 少量処理が可能、高価な原料にも適用可
- ☐ 無水・無溶媒により変質を予防
- ☐ 熱安定性の悪い原料に対して低温処理が可能

メカノフュージョンは、こんな分野で活躍しています!

- 【電子・電気】二次電池材料の充填性・焼結性向上、燃料電池の反応性向上
- 【情 報】トナーの流動性向上、記憶デバイスの密度向上
- 【医 薬】ドラッグデリバリーシステム（リリースコントロール、溶解性向上）
- 【バイオ】変質防止、耐候性向上
- 【化 学】触媒の特性向上、焼結性向上
- 【化粧品】紫外線遮蔽、超精密混合
- 【顔 料】超精密混合による発色性向上
- 【建 築】変質防止、耐候性向上、高温高強度材料、傾斜機能材料
- 【環 境】触媒の特性・焼結性・耐候性向上

<仕 様>

概略寸法 [mm]: 巾400, 高さ700, 奥行350

質 量 [kg]: 60(コントローラ部不含)

電 源: 200V 三相 50/60Hz

回転速度: 1000 ~ 6000 rpm

ケーシング: 粉接部バフ #200 (機械加工面除く)

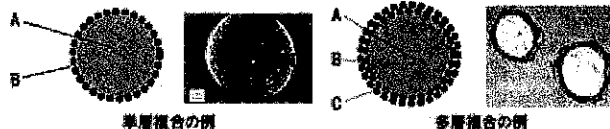
冷却ジャケット付き

材 質: 本体SUS304, コントローラSS

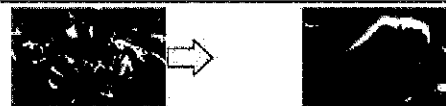
「メカノフュージョン」で何ができるのか?

粒子設計

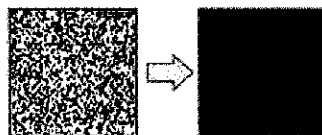
粒子複合化



粒子形状制御 (球形成の例)



精密分散



精密分散の例

右写真は、酸化チタン(黄色)に重量比5%の染料(紺色)を分散させた場合の例。染料粒子が酸化チタン粒子の表面に満遍なく分散され、従来得られなかった優れた発色性を示します。

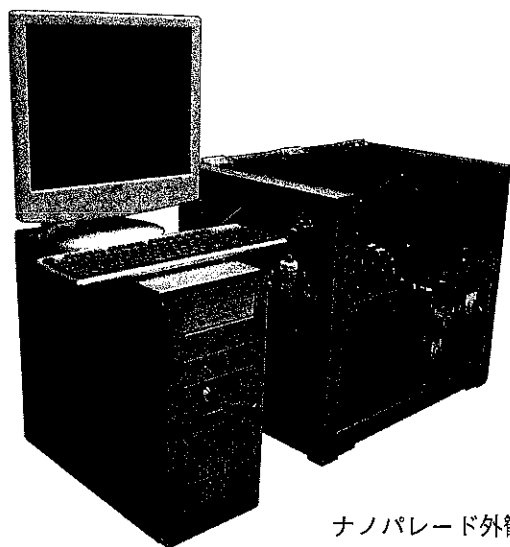


連絡先: ホソカワミクロン(株) 粉体システム事業本部

大阪: 〒573-1132 大阪府枚方市招提田近1-9 Tel. (075) 855-2221

東京: 〒173-0004 東京都板橋区板橋3-9-7 板橋センタービル Tel. (03) 5248-5700

粒子配列構造制御試験装置 ナノパレード



ナノパレード外観

ナノ粒子の有する新機能を活かした材料開発に、粒子配列構造の精密制御は不可欠です。

本ラボシステムは、大阪大学との共同研究により開発された装置で、様々な組成のナノ粒子サスペンションを微小液滴の状態で基板上に吹き付ける事により、薄膜等の微小構造体の作製が可能です。

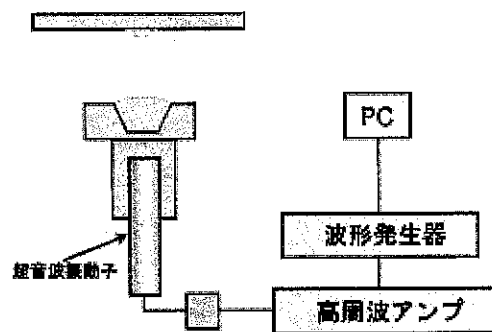
サスペンションの組成や物性を変えることにより、傾斜組成制御、複合構造など様々な構造体の作製実験ができます。

インクジェット成形には、ノズルを使用しませんので、ノズルの影響の心配も無く、連続的操作下での実験ができます。

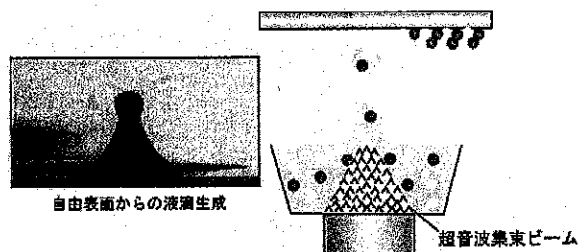
<構成機器>

パーソナルコンピュータ、オペレート用ソフト、超音波発振子(標準10MHz)、超音波発信用オシレータ、高周波増幅器、発振子マッチング器、X-Yステージ、X-Yステージコントローラ

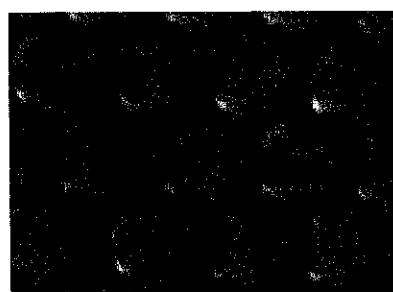
・概略寸法 [mm] 620(W)×450(D)×540(H)



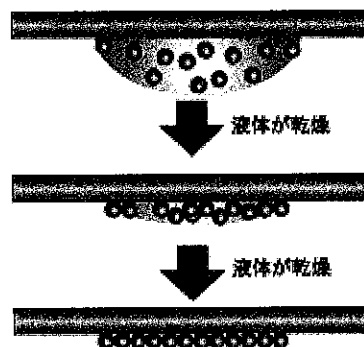
装置のブロック図



ノズルレスインクジェット成形技術



1 μmポリマー粒子の最密充填構造例



粒子配列のメカニズム

連絡先：ホソカワミクロン(株) 粉体システム事業本部

大阪：〒573-1132 大阪府枚方市招提田近1-9 Tel. (075) 855-2221

東京：〒173-0004 東京都板橋区板橋3-9-7 板橋センタービル Tel. (03) 5248-5700

JISに基づく集塵性能試験装置

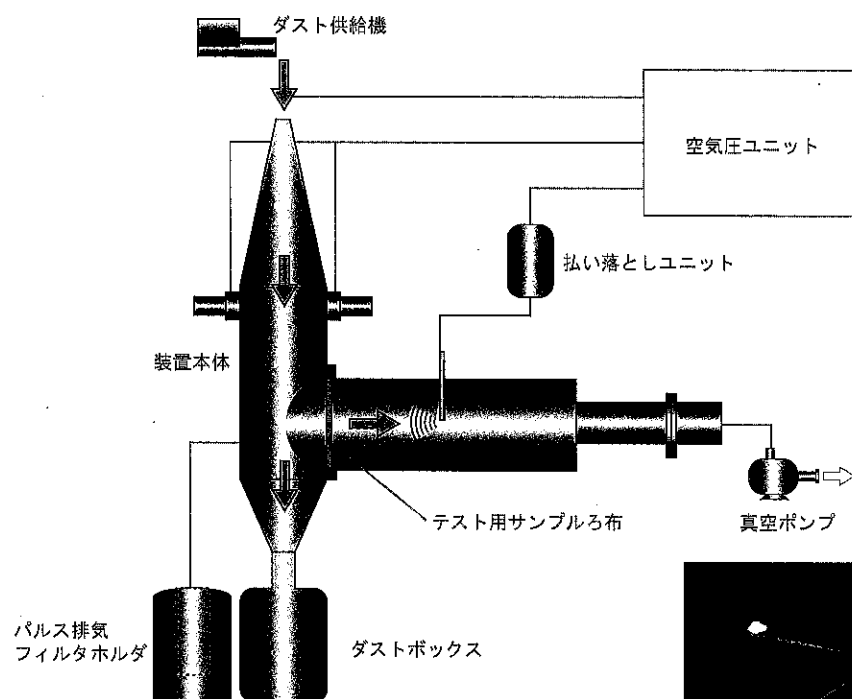


図1 装置フローシート

ホソカワミクロンでは、JIS Z8909-1の制定に先駆け、パルス払い落とし機能を持ったバッグフィルタろ過性能試験装置の販売を開始しました。

<特長>

- ☐ 多くの実績に裏打ちされたノウハウを反映
- ☐ シンプルな機器構成
- ☐ 各国の規格準拠（以下参照）

<準拠可能な規格>

- ☐ JIS Z8909-1
- ☐ VDI（ドイツ）
- ☐ ASTM（アメリカ）

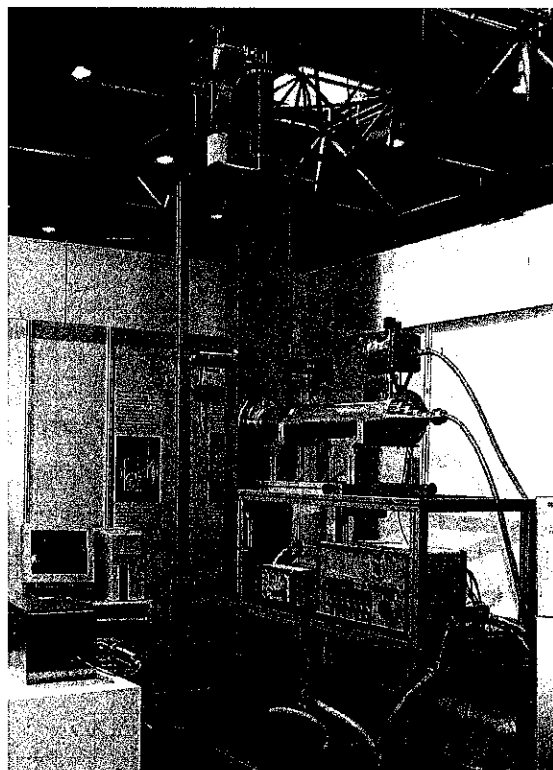


写真1 VDI装置外観

連絡先：ホソカワミクロン（株） 環境システム事業本部

大阪：〒573-1132 大阪府枚方市招提田近1-9 Tel. (075) 855-2221

東京：〒173-0004 東京都板橋区板橋3-9-7 板橋センタービル Tel. (03) 5248-5700

ホソカワ粉体技術研究所の紹介

ホソカワ粉体技術研究所は、平成14年10月に設立された粉体技術、ナノパーティクルテクノロジーを核とする研究開発会社です。その主な業務は、以下の通りです。

- ① 粒子設計・粒子加工に関する受託研究・受託試験
- ② 独自の研究開発による粉体プロセス機器・システムの開発と実用化
- ③ 機能性ナノ粉体、複合粉体とこれらを用いた高性能製品の開発、製造、販売
- ④ 粉体受託加工処理
- ⑤ 受託分析評価

最近開発しました機器としまして、本誌に関連記事の掲載されている「ナノキュラ」、「ノビルタ」、「AMS-Mini」、「ナノパレード」、「ファカルティ」等があります。また、急速冷却原理を組み込んだCVD法による酸化物の複合ナノ粒子の応用展開をはかると共に、本年は生体適合性ナノ粒子やこれを応用した高機能化粧品を開発し、商品化しました。さらに、固体酸化物型燃料電池(SOFC)につきまして、電極原料粉体からセル、スタックまで、早期市場参入を目指し、開発を進めています。

微粒子に関する研究開発、販売等につきまして、ご要望がございましたら下記まで何なりとご連絡下さい。

連絡先：(株)ホソカワ粉体技術研究所

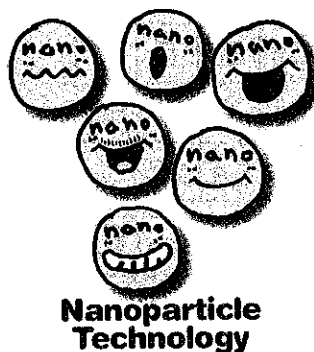
TEL：072-855-2260

FAX：072-855-4186

ナノ・パーティクル・テクノロジー

細川益男 監修 野城 清 編著

ナノテクの玉手箱



日刊工業新聞社

新刊書

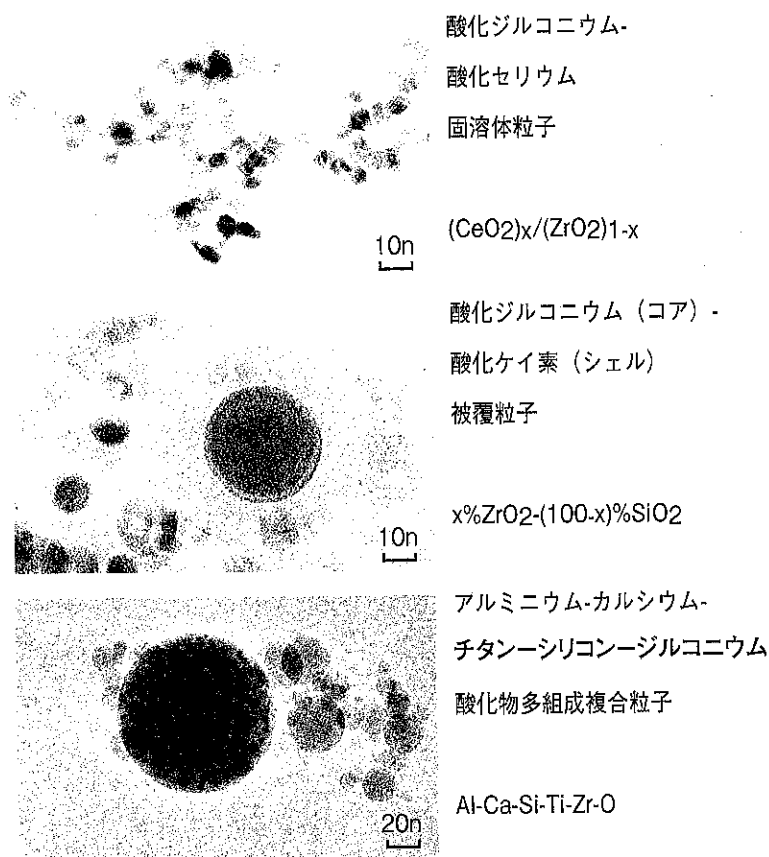
「ナノパーティクル・テクノロジー」

本書は、ナノテクノロジーと粉体技術・微粒子工学を結びつけるナノパーティクル・テクノロジーについて、ナノパーティクルの作製、応用、評価の3つの観点からの最新情報が、それぞれの分野の専門家によって纏められた技術専門書です。ナノ粒子・ナノ緻密構造・ナノ多孔体・ナノ複合構造の作り方と使い方、バイオテクノロジー・エネルギー・環境等への応用、そしてナノ粒子・ナノ構造の調べ方と、ナノ粒子に関する幅広い情報が1冊の小冊子にコンパクトに纏められています。(定価：本体価格2,800円+税)

<代表的なナノ粒子の実績例>

	品 目	化 学 式	平均粒径 [nm]
単組成	酸化アルミニウム	Al_2O_3	40, 60
ナノ粒子	酸化マグネシウム	MgO	20, 35
	四酸化三マンガ	Mn_3O_4	80
	チタン酸バリウム	$BaTiO_3$	80, 115
多組成 ナノ粒子	マンガン賦活ケイ酸亜鉛	$Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$	50
	イットリウム安定化ジルコニア、YSZ	$(Y_2O_3)_{0.08}(ZrO_2)_{0.92}$	30
	ランタンストロンチウムマンガネート、LSM	$(La_xSr_{1-x})MnO_3$	65
	セリウムジルコネート	$(CeO_2)_x/(ZrO_2)_{1-x}$	12
	スズドーパ酸化インジウム、ITO	$(SiO_2)_x/(In_2O_3)_{1-x}$	20
	フェライト系	$MaOb/nFe_2O_3$ (M: Metals)	30, 70, 100
	酸化ニッケル-サマリウムドーパセリア、NiO-SDC	$x\%NiO-(100-x)\%[(Sm_2O_3)_y(CeO_2)_{1-y}]$	60
	シリケート系	$x\%MaOb-(100-x)\%SiO_2$ (M: Metals)	25, 60, 70, 100

(平均粒径はBET比表面積相当径。製品保証値ではありません)



上記電顕写真はTEMによるもの

連絡先:

(株) ホソカワ粉体技術研究所

営業部

〒573-1132 大阪府枚方市招提田近1-9

Tel. (075) 855-2220

高機能化粧品 Nano Crysphere prime serum



(パウダー0.5g/美容液6mL) × 4本

みずみずしさと透明感あふれるお肌へ導く高機能美容液

機能性ナノパウダーをナノエマルジョンベースに溶かして使う、新しいタイプの美容液です。ワンタッチでパウダーを混合できる簡単でクリーンな容器を採用。使い始めるまで、パウダーの新鮮さを保ちます。濃厚な美容液が溶け込むようにお肌を満たし、ナノパウダーが速やかに角質層に浸透。内包したクリスフェアC、E、及びAオイルが、お肌をしっとりと保ちます。

無香料、着色剤無添加、ノンパラベン、合成界面活性剤及びエタノール不使用

How to use

朝、晩1～2プッシュを手にとり、お顔全体になじませてください。

Nano Crysphere anniversary prime cream & prime powder

内側からうるおい・柔軟性・
ハリ・ツヤをサポート

リッチ感のあるナノエマルジョンタイプの
クリームです。お肌に速やかに浸透し、すぐに
さらりとした感触に変わります。このとき、
お肌の表面でうるおいの膜をつくるので、
与えた水分を閉じこめ、バリア機能をサポート。
お肌を内側からふっくらと保ち、
ハリとツヤを与えます。

無香料，着色剤無添加，ノンパラベン，
合成界面活性剤及びエタノール不使用

How to use

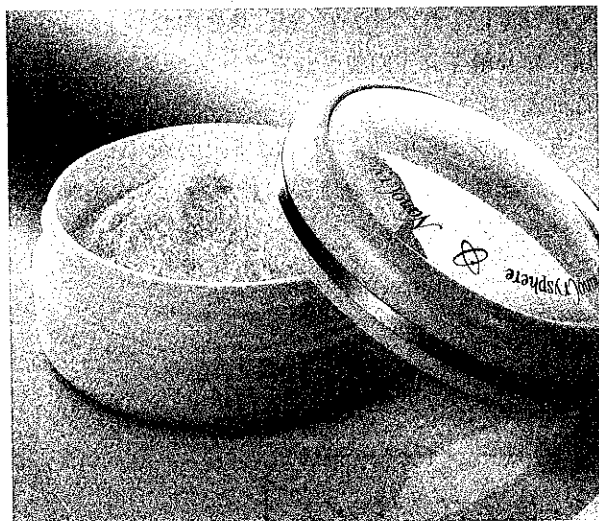
お顔全体から首すじにかけて、なじませるようにのばします。

prime cream



ナノクリスフェア プライムクリーム 27g

prime powder



ナノクリスフェア プライムパウダー 10g

お肌表面の心地よさは格別，
新感覚のパウダー状美容液

機能性ナノパウダーを存分に活かした，
新発想の粉状美容液です。
ナノパウダーが速やかに角質層に浸透。
内包したクリスフェアC及びEオイルが，
お肌をしっとり保ちます。クリーム使用後の
べたつき感を抑えますので，さわやかな感覚を
お楽しみいただけます。皮脂吸着成分が，
皮脂による肌あれ・べたつき・てかりを
防いで，心地よさを保ちます。

無香料，着色剤無添加，ノンパラベン，
合成界面活性剤及びエタノール不使用

How to use

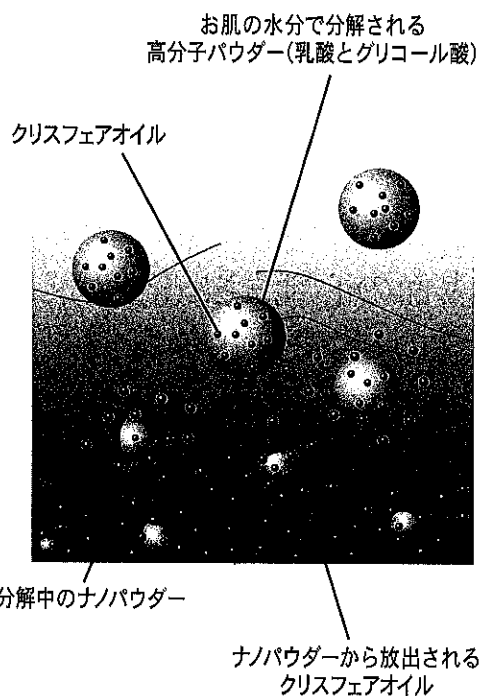
お顔全体に軽く乗せるようにしてつけたあと，お肌を
なでるようにしてなじませます。

Nano Technology for Beautiful Skins
HOJOKAWA MICRON COSMETICS

Nano Technology (ナノテクノロジー) にした理由…

当社で開発した機能性ナノパウダーを配合した美容液の場合、
1回の塗布で約8,487億個もの小さなナノ粒子が角質に入り、
各々の粒子から、新鮮なクリスフェアオイル*を
長時間に渡って放出します。

ナノクリスフェアプライムセラム、プライムパウダー
に配合されている機能性ナノパウダーは、乳酸とグリ
コール酸からなる高分子で、その中にお肌をしっとり
と保つクリスフェアオイル*が閉じこめられています。



機能性ナノパウダー



ナノパウダーの大きさは、約200ナノメートル。
これほど小さいからこそ、お肌のバリアーを
通過し速やかに浸透できるのです。お肌の奥深
くまで達したナノパウダーは、角質内の水分によって
徐々に分解され、内包されたクリスフェアオイル*が
行き渡ります。

一方、乳酸とグリコール酸はお肌の水分保持に貢献。
少しの無駄もなく、お肌の内側から着実に美肌をサ
ポートしていきます。

ナノパウダーのサイズって？

東京ドーム(200メートル)を地球のサイズに例えると、ナノパウダーは、さくらんぼサイズ



*…クリスフェアオイル=保湿成分

粉体特性・材料分析評価サービスのご案内

(株)ホソカワ粉体技術研究所 分析・評価ユニット

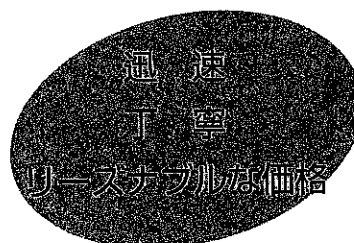
大阪：〒573-1132 大阪府枚方市招提田近1-9

Tel. (075) 855-2489

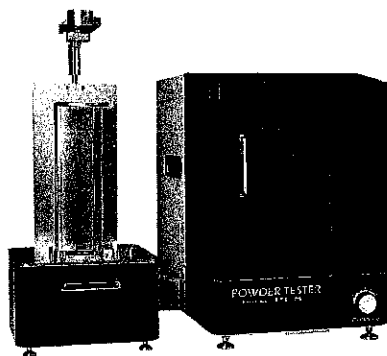


☆信頼の技術

☆自社製品の活用



<代表的な当社独自の測定・評価装置例>



●粉体特性評価装置 パウダテスタ

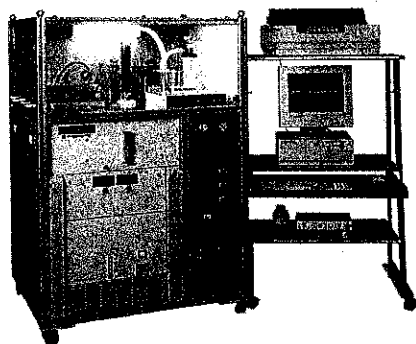
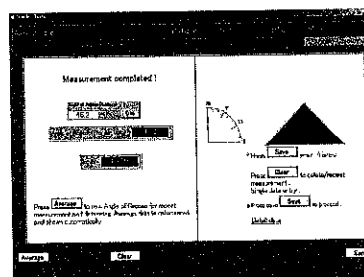
Carrの流動性評価法ASTM
D6393-99評価法に準拠

【特長】

- ・測定データをPCに転送、市販ソフトにより処理可能

【適用例】

- ・医薬品・食品類の粒度分布測定（乳剤、食品添加物など）
- ・トナーの研究開発・品質管理



●粒子帯電量分布測定装置 イースパートアナライザ

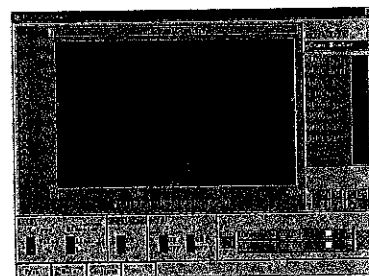
レーザドップラー法

測定範囲：0.7-55 μm

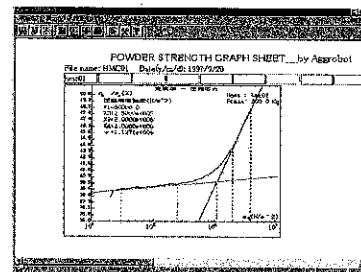
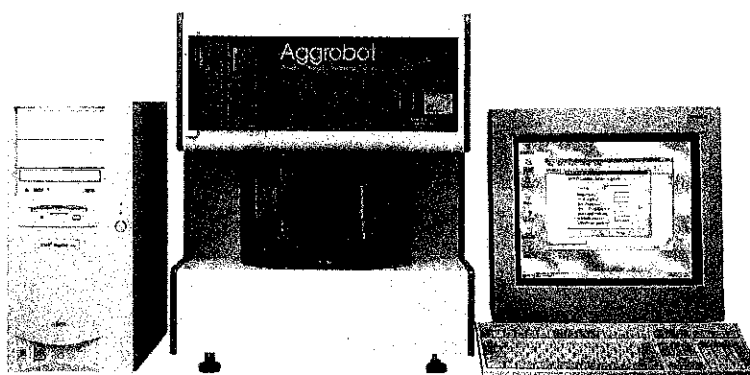
サンプル量：5g

【適用例】

- ・トナーの帯電量と粒度測定（個数単位の測定データとして材料設計・帯電プロセスの数値化）
- ・品質管理・工程管理への応用（ロット間・経時変化・劣化の評価）
- ・帯電に伴うトラブルの評価推定（発塵・付着などの対策・推定）



●粉体層圧縮引張特性評価装置 アグロボット



付着性・圧縮破壊強度

測定範囲：圧縮力＝0.98-1960N、引張力＝0.0098-29.4N

【仕様】

- ・ホストコンピュータから制御・動作可能
- ・データの解析・プリントアウトが可能

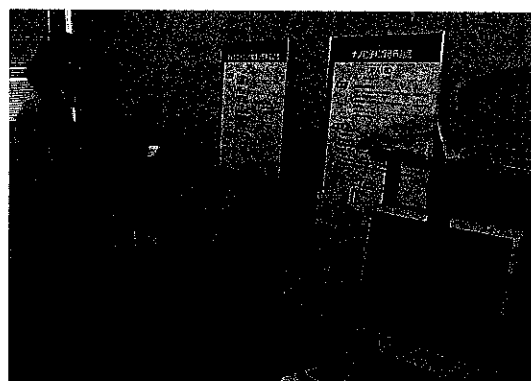
【適用例】

- ・成形用顆粒の圧縮崩壊強度の評価
- ・粉粒体層と打錠成形白との付着力測定
- ・貯槽内での粉体の凝集や固結現象の評価
- ・粉体製品の付着・凝集力などの品質管理や製品検査など

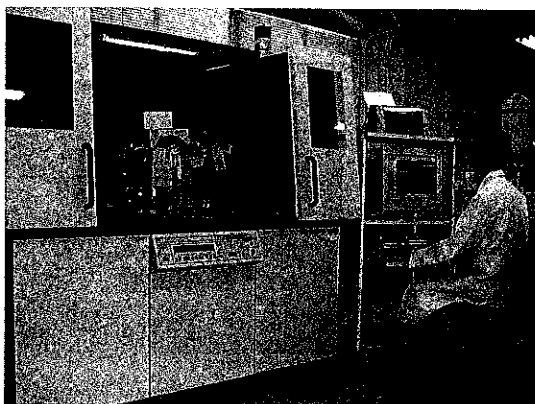
<導入設備による材料分析・評価例>



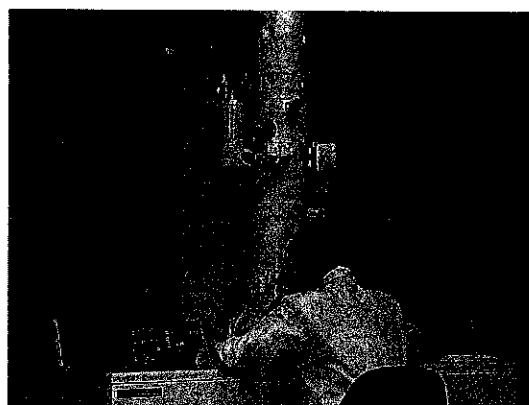
走査型電子顕微鏡（SEM）撮影



レーザ回折散乱式粒度分布測定



粉末X線回折測定



透過型電子顕微鏡（TEM）撮影

粉碎誌投稿要領

1. 原稿の種類

本誌の原稿は以下の4種類に分類されます。

1.1 論文

粉体工学, 微粒子工学に関連する完結した研究報告で, 他紙に未発表のオリジナルなもの。和文・英文タイトルと和文・英文要旨をつけて下さい。また図表の説明は英語として下さい。

1.2 総説, 解説

粉体工学, 微粒子工学に関連ある分野の解説的文章。著者の意見や見解を盛り込んで入門的に分かり易く説明したものが望まれます。

1.3 テクニカル・レポート

粉体工学, 微粒子工学に関連する処理装置・評価装置, あるいは粉体材料やこれらを用いた製品の開発, 設計, 運転, 評価, 応用等に関する技術的研究成果を纏めた内容のもの。

1.4 その他

上記以外の原稿。

2. 原稿の編集

- 1) 論文につきましては, 原則としてアドバイザーボードのメンバーによって査読を行います。
- 2) 原則として年1回発行します。
- 3) 抜刷をご希望の場合は編集事務局へご連絡下さい。実費にてお送り致します。
- 4) 掲載後の原稿は原則として返却しません。ただしご要望の際は返却致します。
- 5) 掲載しました原稿に対して, 論文には原則として抜刷50部を謹呈しますが, 稿料はお支払いしません。ただし, 編集委員会より社外に依頼した依頼原稿については稿料をお支払いします。

◎連絡先

〒573-1132 枚方市招提田近1-9
(株)ホソカワ粉体技術研究所内
“粉碎”誌 編集事務局 宛
(TEL: 072-855-2307)

原稿募集

“粉碎”誌の原稿を募集致します。粉体・微粒子に関する論文, 総説, テクニカルノートなど特徴ある記事をふるってご投稿されるようお願い致します。

次号発行予定 平成17年12月末日

原稿締切 平成17年8月末日

編集後記

本年, “粉碎”誌の編集委員会が新たに設置され, 編集方針, 内容, 体裁等の見直しが行われた。本号は, 内藤教授の巻頭言に書かれているように, 本誌の第二世代の第一号として体裁をA4サイズに変え, 構成についてもテクニカルレポートを増やすことになった。

本号では, 「ナノ構造制御による粉体産業の飛躍をめざして」のテーマで, 平成16年9月7日に開催された第38回粉体工学に関する講演討論会, ならびに「粒子の液中分散制御と応用」のテーマで, 同年10月28日に開催されたホソカワ粉体工学シンポジウムの講演資料を中心にして2つの特集が組まれた。これらの講演討論会ならびにシンポジウムは, 粉体技術談話会の企画によるものである。

編集委員:

(ホソカワ粉体技術研究所/HPTRI)

須原一樹, 横山豊和, [編集事務局] 甲佐啓史

(ホソカワミクロン/HMC)

安岡公道, 白谷晴男, 神谷昌良

アドバイザーボード: (粉体技術談話会運営委員大学関係者)

辻 裕(大阪大学教授), 増田弘昭(京都大学教授),
江見 準(金沢大学名誉教授), 向阪保雄(大阪府立大学名誉教授), 高橋 実(名古屋工業大学教授), 内藤牧男(大阪大学教授), 野城 清(大阪大学教授), 東谷 公(京都大学教授), 日高重助(同志社大学教授), 福森義信(神戸学院大学教授)

“粉碎” No.48 2004年

平成16年12月27日 発行

編集発行責任者 横山 豊和

発行所 株式会社 ホソカワ粉体技術研究所
大阪府枚方市招提田近1丁目9

印刷所 (株)NPCコーポレーション
大阪府北区天満1丁目9-19

次世代のナノパーティクルテクノロジーに 挑戦する **ホソカワミクロン**

新素材創製・高機能化・高付加価値化

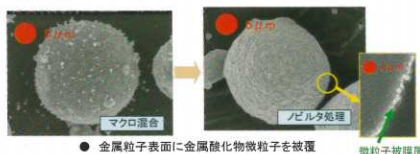
精密分散・複合化粒子設計装置

ホソカワミクロン
ノビルタ



- 型式 NOB-130~NOB-1000
- 有効容量 0.5~300L
- 動力 5.5~200kW

マクロ混合から精密微細混合まで広範囲な粉体混合を短時間で処理できるだけでなく、複合化や球形化などを可能にした粒子設計・加工装置です。



● 金属粒子表面に金属酸化物微粒子を被覆

● 微粒子被覆層

ナノ粒子複合化装置

ホソカワミクロン
ナノキュラ ラボユニットP型



- 型式 NC-Lab-P
- 動力 2.2kW
- 有効容量 0.1L

機械的エネルギーに第三のエネルギーの一つであるプラズマ照射によって、これまでにない新たな機能を発現する新素材の開発用装置です。



TiO₂原料 熱処理 メカノフュージョン MCB処理 出発溶液
酸化チタン (TiO₂) 窒素ドーパ例
蛍光灯照射によるメチレンブルーの変化
(酸化により青色→透明に変化)

乾式複合化粒子設計装置

ホソカワミクロン
メカノフュージョン Mini

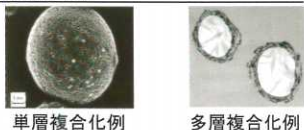


- 型式 AMS-Mini
- 有効容量 0.1L
- 電源 200V 三相

複数の素材粒子に機械エネルギーを加えて、メカノケミカル的な反応を起こさせ、新しい素材を創造するラボ用最新機です。

粒子設計

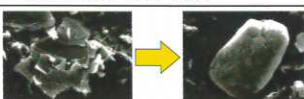
粒子複合化



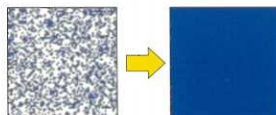
単層複合化例

多層複合化例

粒子形状制御 (球形化例)



精密分散



高速攪拌混合機

(酸化物・染料分散例)



メカノフュージョン

ノズルレスインクジェット成形ラボシステム

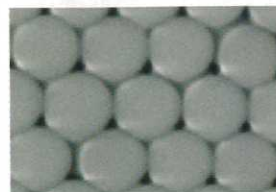
ホソカワミクロン
ナノパレード



構成機器

パーソナルコンピュータ、オペレート用ソフト
超音波発振子(標準10MHz)、超音波発信用オシレータ、
高周波増幅器、発振子マッチング器、X-Y
ステージ、X-Yステージコントローラ

- 様々な組成のサスペンションを微小液滴の状態に基板上に吹き付けることにより、薄膜などの粒子構造体の作製が可能
- サスペンションの組成や特徴を任意に変える事により、傾斜組成制御複合構造など様々の組み合わせを実験可能
- ノズルレスインクジェット：微小液滴発生回数は単発から半連続まで可能



ナノパレードによって作製された1μmポリマー粒子の最密充填構造例



プロセステクノロジーで未来を拓く

ホソカワミクロン 株式会社



- 本社 〒573-1132 大阪府枚方市招提田近1-9
TEL 072-855-2226 FAX 072-855-2410
- 東京支店 〒173-0004 東京都板橋区板橋3-9-7 (板橋センタービル)
TEL 03-5248-5730 FAX 03-5248-5737
- 奈良工場 〒637-0014 奈良県五條市住川町テクノパーク・なら9-3
TEL 07472-6-3960 FAX 07472-6-3970

URL <http://www.hosokawamicon.co.jp>