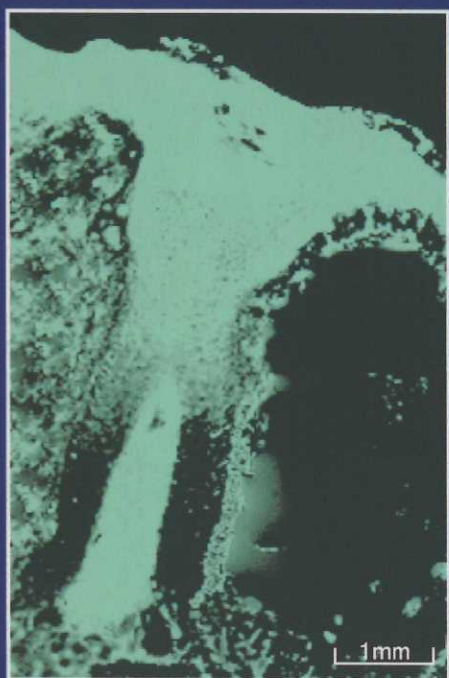


新 研

THE MICROMERITICS
No.49 2005



(本文77頁参照)

- 特集／ここまできたナノ粒子の実用化
高分子材料への粒子分散制御
- テクニカルノート／トナー粒子の革新的製造技術など
- 新製品紹介／新型スーパーミクロンミルなど



株式会社 **ホソカワ** 粉体技術研究所

表紙の写真

蛍光色素クマリンを封入した生体適合性高分子PLGAナノスフェア（平均粒子径約200nm）が、ヒト皮膚摘出片の毛穴付近に浸透している状況を共焦点走査型レーザー蛍光顕微鏡を用いて撮った写真。

ナノ粒子は、ミクロンサイズの粒子に比べてはるかに優れた皮膚への浸透性を示します。PLGAナノスフェアは生体に無害な物質に加水分解しながら、その中に封入された薬物を徐々に放出し、その結果持続性のある薬効が得られます。

詳しくはテクニカルノート「ナノ粒子デザインによる化粧品、育毛剤開発などへの展開」の図5（77頁）をご覧ください。

【巻 頭 言】 バ ブ ル 復 権

..... 名古屋工業大学 高 橋 実..... (1)

＜特 集＞ ここまできたナノ粒子の実用化

粉体シミュレーションによる機能性微粒子材料の設計

..... 同志社大学 工学部 日 高 重 助..... (3)

粉末プロセッシングによる新材料の創製

..... 東北大学 花 田 修 治..... (12)

ナノ粒子の合成と機能化、実用化に向けて

—NEDOナノ粒子プロジェクトの研究成果—

..... 広島大学大学院 工学研究科 奥 山 喜久夫..... (22)

カーボンナノチューブ添加による高機能セラミックスの開発

—摺動部材としての導電性窒化ケイ素—

..... 横浜国立大学大学院 環境情報研究院 米 屋 勝 利..... (31)
多々見 純 一

ナノ粒子コンポジットによる高機能材料の開発

..... ライオン株式会社 化学品研究所 戸 堀 悦 雄..... (38)

＜特 集＞ 高分子材料への粒子分散制御

アルコキシシランを用いたシリカ微粒子の分散と工業化

..... 荒川化学工業 株式会社 研究所 合 田 秀 樹..... (43)

高分子材料中への粒子分散プロセスによる

ポリマークレイナノコンポジットの開発

..... 株式会社 豊田中央研究所 有機材料研究室 臼 杵 有 光..... (49)

ポリマー中へのカーボンナノチューブ(CNT)の分散とその評価

..... タキロン株式会社 研究開発部 高 瀬 博 文..... (53)

高分子材料中への粒子分散に関するコメント

..... 東京農工大学大学院 共生科学技術研究部 神 谷 秀 博..... (59)

材料の透光観察による粒子分散状態の直接評価

..... 大阪大学 接合科学研究所 阿 部 浩 也..... (62)
内 藤 牧 男

【テクニカルレポート】

- ナノ粒子プロセスを適用した固体酸化物形燃料電池低温作動スタック開発に向けて
..... (株)ホソカワ粉体技術研究所 福井 武 久..... (68)
- ナノ粒子デザインによる化粧品、育毛剤開発などへの展開
..... (株)ホソカワ粉体技術研究所 辻 本 広 行..... (72)
原 香 織
- トナー粒子の革新的製造技術
..... (株)ホソカワ粉体技術研究所 木 下 直 俊..... (84)
柴 田 高 志
野 城 清
- ドライマイスタDMRの食品への展開
..... ホソカワミクロン(株) 粉体システム事業本部..... (91)

【新製品紹介】 スーパーミクロンミルE

- ホソカワミクロン(株) 粉体システム事業本部..... (95)
- サーモプロセッサC型・F型
..... ホソカワミクロン(株) 粉体システム事業本部..... (97)
- アグロボット AGR-2
..... ホソカワミクロン(株) 粉体システム事業本部..... (99)
- 清 層 圏
..... ホソカワミクロン(株) 環境システム事業本部..... (100)
- スーパークリーン パルスジェットコレクタ
..... ホソカワミクロン(株) 環境システム事業本部..... (101)
- 高機能化粧品「Nano Crysphere」シリーズ
..... (株)ホソカワ粉体技術研究所 美容科学研究所..... (103)

【事業紹介】 ホソカワ粉体技術研究所

- (株)ホソカワ粉体技術研究所..... (107)
- 生体適合性ナノ粒子のDDSへの応用に関する研究受託
..... (株)ホソカワ粉体技術研究所 美容科学研究所..... (109)
- 受託分析ビジネス
..... (株)ホソカワ粉体技術研究所 研究開発本部 分析・評価室..... (112)
- 受託加工ビジネス
..... (株)ホソカワ粉体技術研究所 受託加工本部..... (114)
- 粉碎誌投稿要領・編集後記
-

THE MICROMERITICS No.49 2005 CONTENTS

- [Foreword]** A Journey to Bubble Inspired Material Design
.....Nagoya Institute of Technology Minoru TAKAHASHI (1)

<Special Subject> Practical application of Nanoparticles has come so far.

- Design of Functional Materials Related to Particles by Using Computer Simulation
.....Department of Chemical Engineering and Materials Science,
Doshisha University Jusuke HIDAKA (3)
- Fabrication of Advanced Materials by Powder Processing
.....Institute for Materials Research,
Tohoku University Shuji HANADA (12)
- Nanoparticle Synthesis and Its Application
—Recent Progress in NEDO's Nanoparticle Project—
.....Department of Chemical Engineering
Graduate School of Engineering, Hiroshima University Kikuo OKUYAMA (22)
- Development of CNT-Dispersed High Performance Ceramics
—Electrical Conductive Silicon Nitride as Bearing Materials—
.....Graduate School of Environment and Information Sciences,
Yokohama National University Katsutoshi KOMEYA (31)
Jyuniti TATAMI
- Development of Nano-Composite Materials
.....Chemicals Research Laboratories,
LION Corporation Norio TOBORI (38)

<Special Subject> Dispersion control of fine particles in the polymer materials

- Dispersion of Silica Particles from Alkoxysilane in Polymer Matrix Using
Sol-Gel Curing and Its Industrialization
.....Research & Development Center
ARAKAWA CHEMICAL INDUSTRIES, LTD. Hideki GODA (43)
- Development of Polymer Clay Nanocomposites
by Particle Dispersion Process into Polymer
.....Organic Materials Lab. Materials Dept.
TOYOTA CENTRAL R&D LABS, INC. Arimitsu USUKI (49)
- Dispersion of the Carbon-Nanotube (CNT) into the Polymer
.....Advanced Products Development Dept.
Research & Development Div. TAKIRON CO., LTD. Hirofumi TAKASE (53)
- Comments of Nanoparticles Dispersion in Polymer and Organic Solvents
.....Institute of Symbiotic Science and Technology
Tokyo University of Agriculture and Technology Hidehiro KAMIYA (59)
- Direct Characterization of Powder Dispersion State by Optically Transparent Method
.....Joining and Welding Research Institute
Osaka University Hiroya ABE (62)
Makio NAITO
-

[Technical Report]

- Development of Intermediate-Temperature Operated
Solid Oxide Fuel Cell Applying the Nanoparticle Processing
.....Research & Development Div.
Hosokawa Powder Technology Research Institute Takehisa FUKUI (68)
- Application of Nanoparticle Design for the Development of
Cosmetics and Hair Growth Tonic
.....Beauty Science Laboratory
Hosokawa Powder Technology Research Institute Hiroyuki TSUJIMOTO (72)
Kaori HARA
- Innovative Production Technology for Toner Particles
.....Nanoparticle Technology Center
Hosokawa Powder Technology Research Institute Naotoshi KINOSHITA (84)
Takashi SHIBATA
Joining and Welding Research Institute, Osaka University Kiyoshi NOGI
- Applications of Drymeister to the Food Materials
.....Powder Processing System Division, Hosokawa Micron Corporation (91)

[New Products]

- SUPER MICRON MILL model E
.....Powder Processing System Division, Hosokawa Micron Corporation (95)
- THERMO PROCESSOR C type and F type
.....Powder Processing System Division, Hosokawa Micron Corporation (97)
- Aggrobot AGR-2
.....Powder Processing System Division, Hosokawa Micron Corporation (99)
- Air Shower Booth "Sei so ken"
.....Environmental System Division, Hosokawa Micron Corporation (100)
- SUPER CLEAN PULSJET COLLECTOR
.....Environmental System Division, Hosokawa Micron Corporation (101)
- Nano Crysphere prime serum
.....Beauty Science Laboratory, Hosokawa Powder Technology Research Institute (103)

[Business Guide]

- Hosokawa Powder Technology Research Institute
.....Hosokawa Powder Technology Research Institute (107)
- Contract Research Business on the Application of Biocompatible Nanoparticles to DDS
.....Hosokawa Powder Technology Research Institute (109)
- Contract Particle Analysis Business
.....Hosokawa Powder Technology Research Institute (112)
- Contract Processing Business
.....Hosokawa Powder Technology Research Institute (114)
-

バブル復権

名古屋工業大学

高橋 実



バブル（簡便に気泡と水泡を引っ括める）が絡む用語は、身の回りに満ち溢れている。多くはあぶく銭、一泡ふかせる、泡を食う、泡沫な話など印象は甚だ宜しくないものである。私自身、シャボン玉遊びでは石鹸水を飲み、方丈記の解釈に悩まされ、浮遊選鉱の泡の不気味さに驚かされ、幸か不幸かバブル景気には取り残され、胃検査ではゲップの我慢を強いられるなど幾ら年を経ても碌なものではない。辛うじてビール、カップチーノ、メレンゲ、シェービングクリームなど生活密着の片仮名言葉に恩恵を感じるだけである。

しかし、数年前に含気泡スラリーを用いたセラミックス多孔体の開発やバブルテンプレートング法と命名した中空粒子の合成法を機とし、バブルを相手にせざるを得なくなった。多孔体づくりは別の機会に譲るとして、中空粒子の製法はエマルション法、芯粒子除去法、噴霧法など幾つか知られている。バブルテンプレートング法は反応ガスを溶液に吹き込み、発生バブルをテンプレートし、その界面に目的物質を沈殿させる単純な方法である。反応系として炭酸ガスとカルシウム溶液を中心に、炭酸カルシウム中空粒子の合成を試みている。切っ掛けはインドネシア留学生引き受けにある。彼国ではドロマイト資源が多量に産し、付加価値のある土壌改良剤などに活用したいという要望があった。このニーズを受け、帰国後でも使えるローテクかつ環境に優しい技術を念頭に設定した課題である。馬鹿馬鹿しいほどに簡単なブ

A Journey to Bubble Inspired Material Design
Minoru TAKAHASHI, Ph. D.
名古屋工業大学 副学長
Vice-President, Nagoya Institute of Technology
セラミックス基礎工学研究センター教授
Professor, Ceramics Research Laboratory
連絡先：〒507-0671 岐阜県多治見市旭ヶ丘10-6-29
E-mail：m-takahashi@nitech.ac.jp

ロセスであるが、予備試験の結果、炭酸カルシウム中空粒子は確かに生成する。情報収集が後追いになったが、多くの研究者・技術者が取り組んだ節はあるものの、中空粒子が合成された報告はほとんどないことに驚かされた。現在、炭酸カルシウム中空粒子のニーズは望外に膨らみ、幸いにもベンチャー事業関連の外部資金が獲得でき、量産化や収率向上の段階に至っている。

ところで、何故中空粒子が生成するかに対しては正確なメカニズムは把握できていない。仮説を立てては、溶液の濃度・pH・温度・共存イオン、ガスの濃度・サイズ・安定性、反応時間などのパラメータを弄りつつ検証を試みているが、どうにも分からない。そうこうする中に、炭酸カルシウムの多形の1つである室温不安定なバテライトが容易に生成する条件などの副次的知見は得られた。しかし、肝心の中空粒子はかなり限られた条件でしか生成しないことだけが括めている状況である。考えて見ると、多くの先達が成功しなかった理由は分かる気もする。取り扱う系は、液系⇒気/液系⇒固/気/液系と反応を伴いつつ1相系から3相系に変化する。さらにバブルが混入する2相系以降は、バブル自体が不安定である。液系⇒固/液系の変化となる液相合成でも粒子生成過程は完全に解明されたとは言えない段階で、これは簡単に済む筈はないと妙に納得し、暫らくは苦戦を覚悟している。苦闘の連続であるが、バブルと雖も粒子の仲間を実感せざるを得ない。この感

覚は、レオロジー測定にも通じるものがある。例えば、バブルが混入すると溶液の密度は下がるので粘度が減少するという非論理的な先入観をついて持ってしまうが(実際、多くの学生が混乱する)、当たり前だが粘度は増加する。

さて、バブルに戻ると、愛・地球博でも淡水魚と海水魚の共棲で話題になったように、ナノバブルが注目を浴びている。一般に、 $50\mu\text{m}$ 以下をマイクロバブル、 $1\mu\text{m}$ 以下をナノバブルと呼ぶようであるが、ナノバブルは極めて安定性に優れ、生理活性を有することが報じられている。ここまできると、表面の荷電やバブルの強度など、正に固体粒子と違わない取り扱いが必要とされる。先述の中空粒子の合成についてもマイクロバブル域からナノバブル域への展開を検討しているが、バブルが実体かバブル界面の析出粒子が実体か悩まされる。色即是空、空即是色ではないが、仏の道を勉強したくもなる。これを神頼みと人は言う。

研究を離れて世を眺めると、バブルの再現が密かに囁かれているとも聴く。根拠は国家財政の気絶するような赤字額であり、古来よりその解決は戦争、革命、インフレしかないと言ったこと甚だしい。経済音痴にとり、国家負債の真の意味は理解しきれないが、研究費バブルに踊らされる時代の再現は見たくもなく、親しみを覚えてきたバブルが貶められることの無いように願うのみである。

粉体シミュレーションによる機能性微粒子材料の設計

同志社大学 工学部

日高 重助

はじめに

粉体微粒子の特徴である量子効果あるいは大きな界面などを利用して創出される新しい材料機能に対する期待は大きく膨らみ、いろいろな産業で熱い注目を集めている。これにともなって粉体工学における微粒子研究もますます活発で、新しい微粒子生成技術、微粒子の特性制御技術や複合化技術、さらには希望の機能を発現させるための微粒子集積化技術ならびに単一微粒子の特性評価技術の開発などが精力的に展開され、新しい微粒子技術の世界が出現しようとしている。

微粒子を利用する機能性材料には、粒子単位で機能を発揮する機能性微粒子と微粒子集合体で機能する材料がある。機能性微粒子は、図1に示すようにその粒子がある特定の環境下に置かれた時、所定の化学的あるいは物理的特性（機能）を発現する粒子である。例えば、所定の電場内で適切な作用力を受けて運動するように設計され、目的の位置に到達して情報を可視化するトナー粒子、あるいは体内の特定位置の化学成分やPHなどの情報をキャッチして薬物を放出する医薬品粒子などは身近な機能性粒子である。そのほか感圧あるいは感熱ポリマー粒子など多数の機能性粒子が活躍している。一方、機能性材料は、入力エネルギーを異なる出力エネルギーに変換するエネルギー変換材料である。典型的な機能性材料の一つである圧電セラ

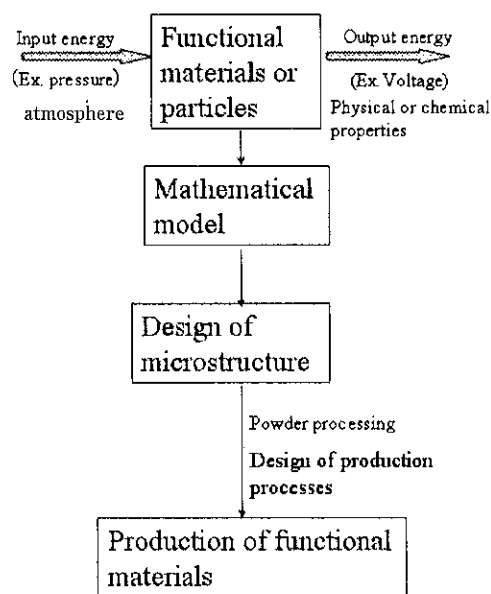


図1 微粒子材料の設計

ミックスは、ガスコンロの点火で毎日お世話になっている。“カチン”と衝撃力を与え、火花を飛ばしてガスに点火する。このとき圧電セラミックスは衝撃力による力学的エネルギーを電気エネルギーに変換している。

これら機能性粒子や材料は、その高度な機能を発現するために多くの化学成分を必要とし、希望する粒子機能やエネルギー変換特性を得るにはそれらの化学成分が機能性微粒子や材料内に適切に分布した粒子構造あるいは材料構造（いわゆる微構造）でなければならない。材料機能が高度化するにつれて、粒子や材料の機能はこの粒子構造や材料微構造に極めて鋭敏であり、機能性粒子や材料の生産には、プロセスで形成すべき粒子や材料の微構造を設計し、それを正確に形成するプロセスの精密設計法を構築しなければならない。これに対して、これまでの生産プロセス設計法は

Design of Functional Materials Related to Particles by Using Computer Simulation

Jusuke HIDAKA, Ph.D.

同志社大学 工学部 物質化学工学科 教授

Professor, Department of Chemical Engineering and Materials Science, Doshisha University

連絡先：〒610-0394 京都府京田辺市多々羅都谷1-3

E-mail: jhidaka@mail.doshisha.ac.jp

生産量に対する装置の大きさや必要熱量などの巨視的な設計を基礎としており、材料微構造の形成を設計条件として考慮するまでの精密設計には至っていない。機能性材料の微構造設計は新規機能を持つ材料の設計とプロセスの設計を目的とするので、現代工学における一般的設計法と同じく図1に示すように機能の発現機構に対する数理モデルを明らかにし、それにもとづいて粒子や材料の定量的構造設計法を確立することが大切である。ここでは、機能性セラミックス材料を例として、セラミックス材料の微構造設計法について述べる。

1. 誘電セラミックス材料の微構造設計^{1, 2)}

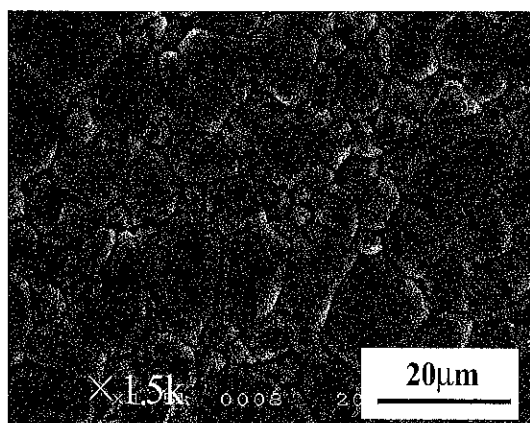
1.1 誘電率推算モデル

誘電セラミックス材料の微構造は、原料粉体や顆粒の特性、成形あるいは焼結条件によって多様に変化し、それが誘電率に大きな影響を与える。この微構造の多様な変化と誘電率の関係を実験的に追究するには限界があり、適切な推算モデルにもとづく予測法が必要である。セラミックス材料の電気特性の表現には古くか

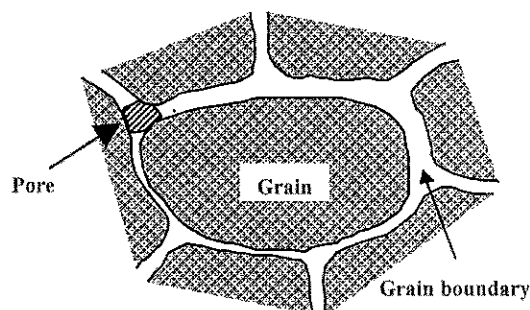
ら等価回路モデルが用いられてきた^{3,4)}。この等価回路モデルを発展させ、誘電率と焼結体組織を構成する結晶粒、気孔と粒界の大きさ、ならびにそれらの分布の関係を与える誘電率推算モデルを提案する。

微構造の構成要素～単位セル～

焼結体の組織は図2に示す通り結晶粒、粒界と気孔から成る。そこで、この組織の構成要素として、図3(a)に示すように強誘電相である結晶粒、常誘電相である粒界と空気相である気孔から成る単位セルを考える。この単位セルを図3(b)のように三次元的に積み重ね、それぞれの単位セルに含まれる結晶粒、気孔の大きさおよび粒界の厚さを実際の焼結体におけるそれらの分布と一致させて焼結体の微構造を表現する。このとき、単位セルは互いに積み重ねるので、単位セルの周囲を取り囲む粒界は図4(a)のように単位セルの三つの面に配置して、単位セルにおける粒界の影響をこれら三つの面に集中させることにする。この単位セルの等価回路は図4(b)で表される。すなわち、気孔、結晶粒と粒界が直列に結合する回路①、結晶粒と粒界が直列に結合している回路②および粒界部分のみの回

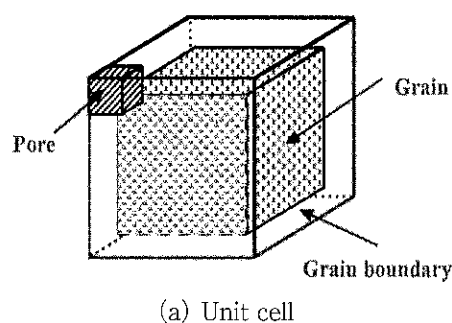


(a) SEM photograph of microstructure in BaTiO₃ ceramic

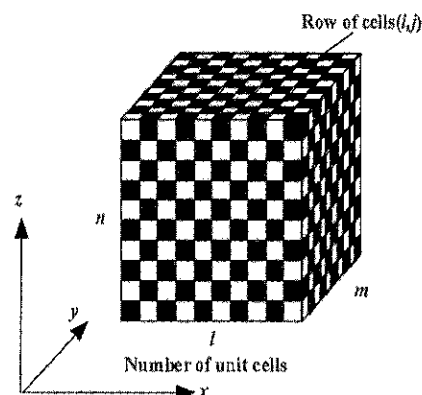


(b) Rough sketch of microstructure

図2 セラミックスの微構造

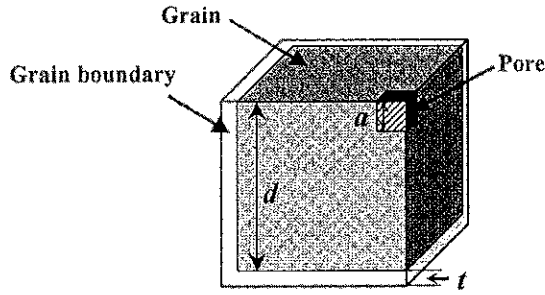


(a) Unit cell

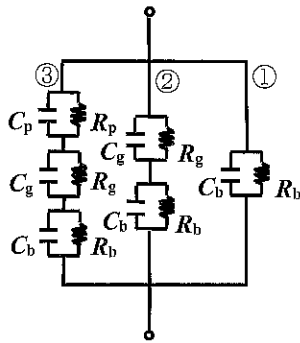


(b) Stack of unit cells

図3 微構造モデル



(a) Modified unit cell



(b) Equivalent circuit

図4 単位セルと等価回路

路③の三つの回路が並列に結合している。そこで、いま各部の抵抗 R_g , R_b , R_p を無限大と仮定すると⁴⁾、単位セルの誘電率を次のように導くことができる。

一般に、体積比がそれぞれ $v_1, v_2, \dots, v_k$ 、誘電率がそれぞれ $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_k$ である相 1 から k までの体積と誘電率を異にする k 個の相が直列または並列に接続されている物質があるとき、その物質全体の誘電率は次式で表される。

$$\text{a) 直列} \quad \bar{\varepsilon} = \frac{1}{\sum_{i=1}^k \left(\frac{v_i}{\varepsilon_i} \right)} \quad (1)$$

$$\text{b) 並列} \quad \varepsilon = \sum_{i=1}^k \varepsilon_i v_i \quad (2)$$

そこで、結晶粒の粒径を d 、気孔の大きさを a 、粒界の厚さを t とし、それらの誘電率をそれぞれ ε_g , ε_p , ε_b とすると、図4(a)における結晶粒と気孔を合わせた部分の誘電率は次式で与えられる。

$$\varepsilon^{cp} = \varepsilon_g \left[\frac{a^2}{d} \frac{\varepsilon_p}{(d-a)\varepsilon_p + a\varepsilon_g} \right] + \left(1 - \frac{a^2}{d^2} \right) \quad (3)$$

この結晶粒と気孔を合わせた部分は粒界とその底部

では直列に、また側面は並列に結合されているので、それを考慮すると、単位セル全体の誘電率は次式で表される。

$$\varepsilon^c = \frac{d^2}{(d+t)^2} \left\{ \frac{\varepsilon^{cp} \varepsilon_b (d+t)}{\varepsilon_b d + t \varepsilon^{cp}} \right\} + \frac{\varepsilon_b (2d+t)}{(d+t)^2} \quad (4)$$

焼結体の誘電率

図3(b)のように集積した単位セルに配置された結晶粒、気孔の大きさならびに粒界の厚みはそれぞれのセルで異なる。したがって、各単位セルの幾何学的な大きさは本来異なるべきであるが、本モデルではセルの集積を容易にするために、幾何学的な大きさが一定であるセル内にそれぞれの特性を持つセルを格納し、それらのセルは互いに周囲のセルと連結されているものとする。誘電率の推算に十分多くのセルを用いるならば、この集積方法による誤差は小さいものと考えられる。

いま、 x, y, z 軸に沿ってそれぞれ l, m, n 個のセルが並ぶように集積させて図3(b)に示した直方体を作成すると、この集積した直方体全体の z 方向の電界に対する誘電率は Eq.(6) で与えられる。すなわち、 z 方向には n 個の単位セルが直列に結合しており、さらに $l \times m$ 個の直列に結合したセル列が互いに並列に結合している。このとき、 z 方向に直列で結合しているセル列 (i, j) の誘電率 ε_{ij} は次式で与えられる。

$$\bar{\varepsilon}_{ij} = \frac{\prod_{k=1}^n \varepsilon_{ijk}^c}{\prod_{k=1}^n \varepsilon_{ijk}^c \cdot \sum_{k=1}^n \left(\frac{v_{ijk}}{\varepsilon_{ijk}^c} \right)} = \frac{1}{\sum_{k=1}^n \left(\frac{v_{ijk}}{\varepsilon_{ijk}^c} \right)} \quad (5)$$

したがって、セル列 (i, j) が並列結合したセル集合体全体の誘電率は次式で得られる。

$$\bar{\varepsilon}_T = \sum_{i,j=1}^{lm} \bar{\varepsilon}_{ij} \cdot v_{ij} \quad (6)$$

1.2 誘電率の推算

実験で得られる結晶粒径分布は、一般に対数正規分布にしたがう。そこで平均、最小および最大結晶粒径 d_{50} , $d_{\min}$, $d_{\max}$ と幾何標準偏差 σ_{gg} をもとに、乱数を用いて対数正規分布になるように各単位セルの結晶粒径を決めた。気孔径についても、同様に相対密度を考慮に入れて測定した気孔径分布に一致するように、ランダムにそれぞれの単位セル内に異なる大きさの気孔を配置した。

一方、結晶粒の誘電率は結晶粒径に依存する。そこ

でArltら⁵⁾が報告している結晶粒径と誘電率の関係をもとに各結晶粒径に対応する誘電率を与えた。また竹内ら⁴⁾はBaTiO₃焼結体の粒界の厚みが4 nmであること、およびその誘電率が100であることを報告しており、以下の推算にはこの値を採用した。また、x,y,z, 軸にそれぞれ100個ずつのセルを配置した立方体とし、合計100万個のセルを用いた。

平均気孔径 a_{av} を $0.05\mu\text{m}$ 、粒界の厚さ t を 4 nm とし、相対密度に応じて気孔径分布を調整しながら誘電率の推算を行った。その結果を平均結晶粒径をパラメータとして図5に実線で示す。同様に平均結晶粒径ならびにその分布と推算誘電率の関係をそれぞれ図6,7の図中に実線で示す。誘電率の推算値はいずれも実験結果と非常によく一致しており、さきに提案した推算モデルが妥当であることが分かる。

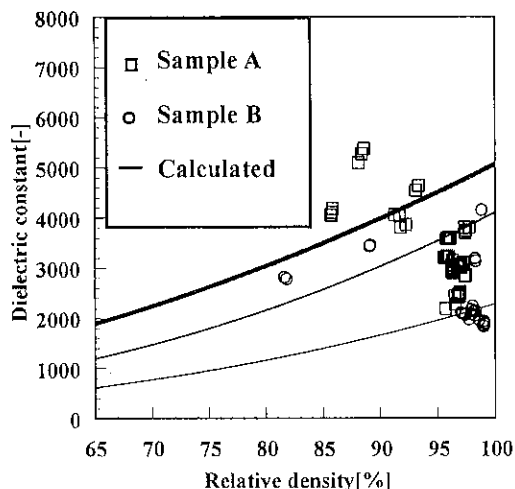


図5 誘電率と相対密度の関係

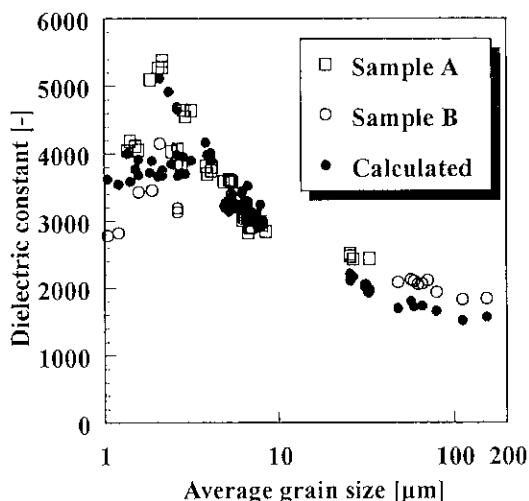


図6 誘電率と結晶粒径

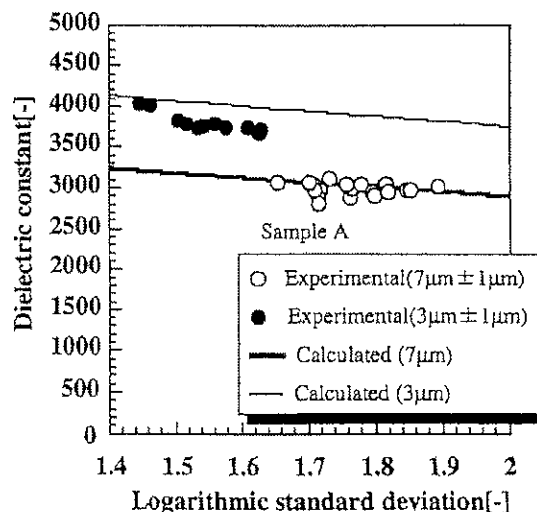


図7 結晶粒径分布の影響

1.3 微構造の設計

提案モデルにもとづく誘電率のシミュレーションは、セラミックスの誘電率と微構造(結晶粒径ならびに気孔径分布、粒界の厚さや誘電率など)の関係について詳しい情報を与え、希望の誘電率を得るための微構造を設計することができる。ある希望の誘電率を示す微構造は無数にあるが、設計例として誘電率が4000である3種の微構造を表1に示した。実際の設計では、成形あるいは焼結操作における制約から相対密度あるいは結晶粒径などが決まるので、それに対応する粒界の誘電率など他の微構造パラメータを知ることになる。

2. 磁性セラミックスの微構造設計

2.1 磁気特性推算モデル

図8にNi-Znフェライトの微構造を示すように、磁性セラミックスも焼結条件などにより微構造が鋭敏に

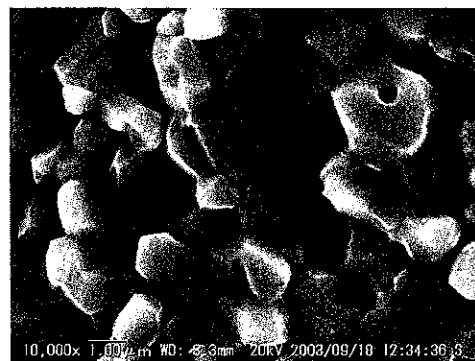


図8 Ni-Znフェライトの微構造

表 1 相対誘電率4000の微構造

	ρ_r [%]	d_{50} [mm]	σ_{gg} [-]	a_{av} [nm]	σ_{pg} [-]	t [nm]
Case 1	88.0	1.5	1.22	0.05	1.5	5.0
Case 2	95.0	2.0	1.34	0.05	1.5	4.0
Case 3	99.9	3.0	1.20	0.05	1.5	4.0

変化する。そこで磁性セラミックスについても、単位セルをキューブ状に積み上げてグレインを表現するセル集積モデルを用い、磁性体の特性がよく知られているスピネル型の結晶構造を持つNi-Znフェライトを対象とした。

まず、図9に示すように単位結晶格子内部に磁化ベクトルを一つ格納し、磁化容易軸の一つが鉛直方向に一致するようにセル内部に配置する。このとき、飽和磁束密度 M_s は一定とし、磁化ベクトルの方向余弦を $v(\alpha, \beta, \gamma)$ とすると、磁化 M は次式で与えられる。

$$M = M_s \cdot v(\alpha, \beta, \gamma), \quad v \cdot v = 1 \quad (7)$$

したがって、磁性体の磁化構造は磁性体の全エネルギー E を極小にする $v(\alpha, \beta, \gamma)$ を求めることにより得られる。磁性体の全エネルギー E は、交換エネルギー E_x 、異方性エネルギー E_k 、外部磁界によるエネルギー E_h 、静磁エネルギー E_d と磁気弾性エネルギー E_{el} の5つのエネルギーからなる。

$$E = E_x + E_k + E_h + E_d + E_{el} \quad (8)$$

異方性エネルギーは次式で与えられる。

$$E_k = V \cdot K_1 (\alpha^2 \beta^2 + \beta^2 \gamma^2 + \gamma^2 \alpha^2) \quad (9)$$

ここで K_1 は異方性定数、 V は単位セルの体積である。

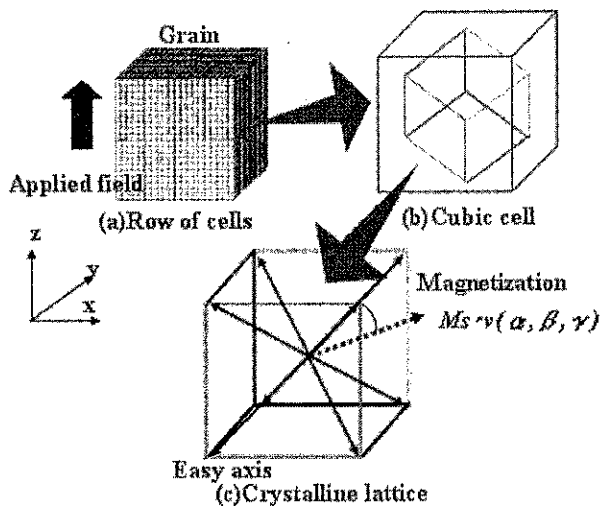


図9 磁性セラミックスの微構造モデル

なおNi-Znフェライトの異方性定数 K_1 は、 -927.981 J/m^3 とした。

交換エネルギーは、隣接する磁化ベクトルに作用するエネルギーであり、次式で与えられる。

$$E_x = \int \left[-2JS_x^2 \cos(\Delta\theta_x) \times \frac{N_x}{a^2} \right] dS \quad (10)$$

ここで、 J は交換積分、 S_x はスピン量子数、 $\Delta\theta_x$ は結晶格子間のスピンの角度の差、 N_x は磁壁の距離に相当する結晶格子の数、 a は格子定数である。Ni-Znフェライトの物性を考慮すると次式となる。

$$E_x = \sum \left(-0.3k_B(T_c - T) \cos(\theta_x/N_x) \times \frac{N_x}{a^2} \times S_x \right) \quad (11)$$

次に、静磁エネルギーは気孔の存在する角度、気孔の大きさ、グレインサイズ、そして磁化方向によって決定される。真空中に磁性体が存在する時は、静磁エネルギー E_d' は次式で表される。

$$E_d' = \frac{M^2}{2\mu_0} V \quad (12)$$

ここで、 μ_0 は真空の透磁率、である。図10に示すように気孔が接している面にエネルギーが働くと仮定すると、Eq.(12)は次式となる。

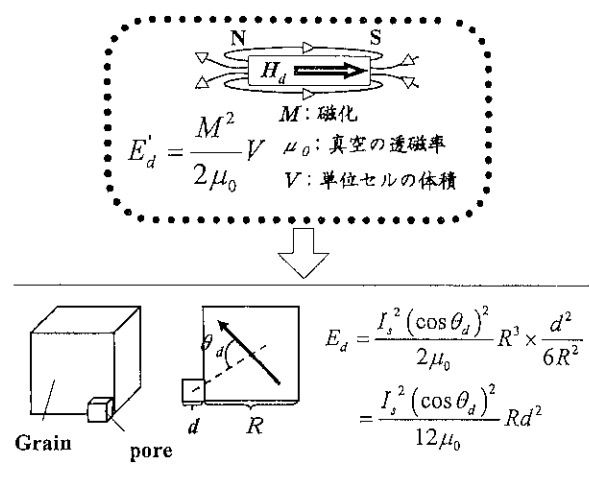


図10 気孔と静磁エネルギー

$$E_d = \frac{M_s^2 (\cos \theta_d)^2}{12\mu_0} R_d d_d^2 \quad (13)$$

ここで θ_d は磁化方向と気孔の位置との角度差, d_d は気孔径, R_d は単位セルの一边の長さである。

磁気弾性エネルギーは次式で与えられる。

$$E_d = \frac{3}{4} \lambda_s \sigma \left(\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2 \right) - \frac{1}{3} \quad (14)$$

ここで, σ はひずみによる圧力, λ_s は磁歪定数, a_1, a_2, a_3 はそれぞれ x, y, z 軸からの方向余弦である。

外部磁場によるエネルギーは外部磁場方向と磁化ベクトルの角度から次式により計算する

$$E_h = -V_i M_s H \cos \theta \quad (15)$$

ここで, H は外部磁界, θ は磁化ベクトルと外部磁場との角度, である。 E_h は磁化ベクトルが外部磁場と同じ方向を向くとき最も小さく, エネルギー的に安定であり, 外部磁場方向との角度が大きくなるほど高く, エネルギー的に不安定になる。

一方, これらのエネルギーのほかに, 粒界やグレインサイズの変化が磁化に影響を与える。粒界には不純物が偏析し, 磁性が劣化している。このため, 本シミュレーションモデルではキュービック状に積み上げた立方体の表面のセルを粒界とみなし, 磁性体の重要な性質である異方性エネルギーと交換エネルギーを無視し, 磁性を劣化させて粒界を表現した。また, セラミックスの結晶粒は, 焼結の進行とともに粒成長するが, このとき, 磁性体内部の磁区幅 d は結晶粒の大きさに依存して変化する。これをサイズ効果と呼び, 結晶粒の大きさに応じて次式により磁区幅 d を与えた。

$$d = \sqrt{\frac{3bt\sqrt{A_x K_1}}{-K_1}} \quad (16)$$

ここで, t はグレインサイズ, A_x は交換定数, b は結晶に関係し, かつスピンの回転面に関する定数, である。

異方性エネルギー, 交換エネルギー, 気孔による静磁エネルギー, 磁気弾性エネルギー, 外部磁場によるエネルギー, 粒界, そしてグレインサイズ, 及び磁区幅を組み込み z 軸方向に外部磁場を印加し, 各グレインの磁化を計算した。全てのエネルギーを各セルで計算し, 全エネルギーの和 E が最小となる方向に磁化されるように磁化方向を決定し, それらの磁化の合計を結晶粒全体の磁化とした。そして, 外部磁場を

-3000~3000 A/m の範囲で段階的に変化させ, 次式により各外部磁場に対応する磁束密度を計算した。

$$B = \mu_0 H + \sum_{i=1} (V_i / \sum V) M_s \cos \theta \quad (17)$$

ここで, $\sum V$ はセルの体積の合計である。

外部磁場 H を横軸に, 磁束密度 B を縦軸にプロットして図11に示す磁気ヒステリシス曲線を得た。この磁

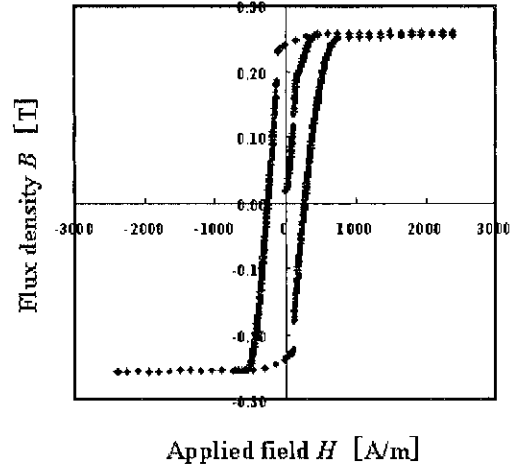


図11 磁気ヒステリシスの推算

気ヒステリシス曲線から飽和磁束密度, 残留磁束密度, そして保磁力を求めた。

2.2 磁気特性と微構造

磁化過程の一例として, 相対密度95%, 平均結晶粒

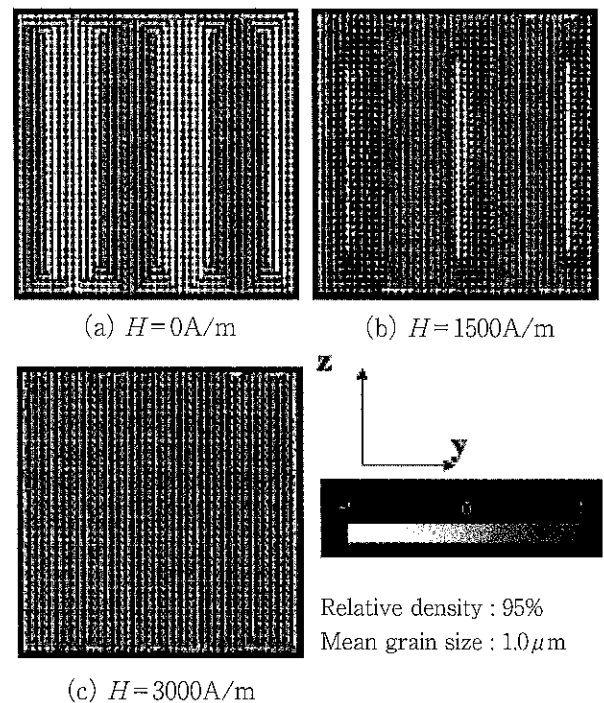


図12 磁化挙動のシミュレーション

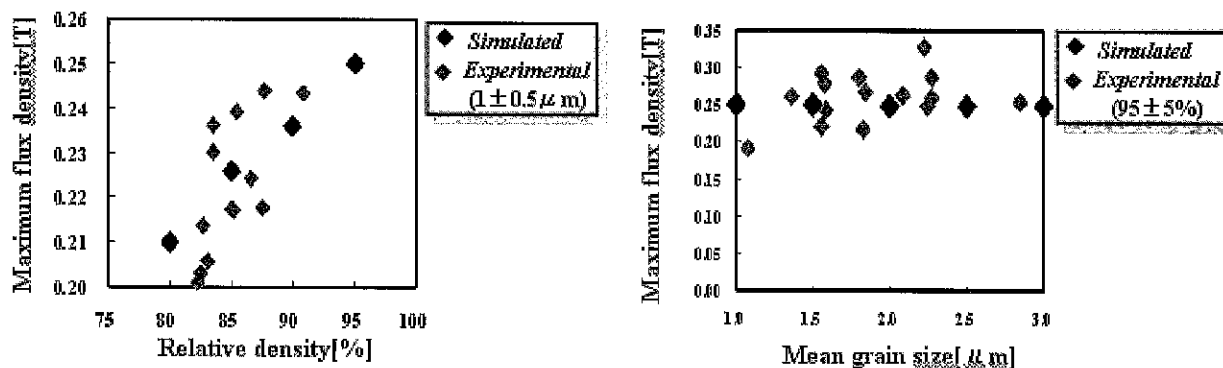


図13 磁化特性の推算

径 $1.0\mu\text{m}$ のときの磁化ベクトルのスナップショットを図12に示す。このスナップショットは z 方向に磁場を印加しているときの yz 平面における磁化の様子を示している。矢印の方向が結晶単位の磁化であり、色濃度で磁化の強さを表している。 z 方向に平行で濃くなるほど磁化されたことを示す。隣接した磁化ベクトルが順に反転し、いわゆる磁壁移動によって磁化されていく様子が確認できる。また、図12(c)から、結晶粒の表面の磁化ベクトルは、飽和状態でも、いろいろな方向を向き、磁性の劣化している粒界もうまく表現されていることが分かる。図13は磁性セラミックスの相対密度ならびに平均結晶粒径と最大磁束密度の関係であるが、この例にみるように磁気特性の推算値は実験値とよく一致しており推算モデルが信頼できることを示しており、本モデルを用いて磁性セラミックスの微構造設計が可能である。

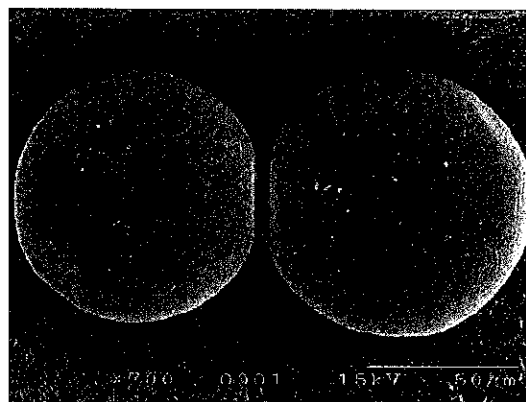
3. セラミックスプロセスの精密設計

焼結操作の設計

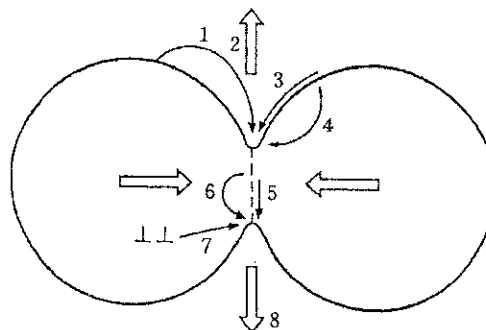
希望の特性を持つセラミックスの微構造が設計されると、その微構造を正確に実現する生産プロセスの精密設計が求められる。セラミックスプロセスにおける主要な操作は「原料粉末の調製」「顆粒の作成」「成形」「焼結」であり、これらの操作は目的の微構造を形成するよう相互に強い関連を持たせながら連結される。最近では、粉体シミュレーションによりセラミックス生産システムの精密設計が可能になりつつある。ここでは、その一例としてセラミックスの微構造形成に大きな影響を与える焼結現象のシミュレーションを行い、焼結挙動と操作条件の関係を明らかにしよう。

3.1 焼結現象のシミュレーション^{6,7)}

二つの固体粒子をその固体の融点以下の温度場に置くと(図14)、それぞれの粒子から二粒子の接触部に物質が移動して結合し、最終的には二粒子が一つの固体粒子になる、いわゆる焼結が起こる。この焼結過程における物質移動機構については古くから多くの研究があり、焼結初期では、いくつかの物質移動機構(図14b)が複合して起こり粒子間にネックを形成する。シミュレーションでは初期焼結過程で起こる物質移動



(a) Neck growth in sintering process



(b) Mass transfer in sintering process

図14 二粒子の焼結と物質移動機構

を凝着過程と緻密化過程に分けて考える。凝着過程とは二つの粒子中心間距離が変化しない物質移動機構（蒸発-凝縮，表面拡散，表面体積拡散），緻密化過程は粒子中心間距離を縮小する機構（粒界拡散，粒界体積拡散）により原子が移動する過程である。凝縮および緻密化過程で移動する原子の体積がネックで保存されるものと仮定し，微小時間 Δt 毎に凝縮と緻密化過程における原子移動量の計算を繰り返すと複合焼結過程がシミュレートできる。

図15はネック半径と焼結時間の関係である。ほとんどすべての実験値は計算で予測される領域にあり，シミュレーションの結果は非常に良好である。図16はそれぞれの移動機構によりネックへ移動した原子の量を示しており，この焼結条件と原子移動機構の関係から，その物質に適する基礎的な焼結条件（例えば，緻密化に有効な粒界拡散を最も優位にする温度や昇温条件）を決定することができる。

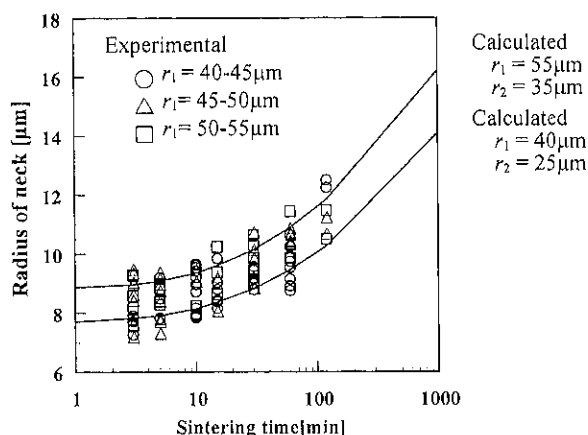


図15 ネック成長シミュレーション

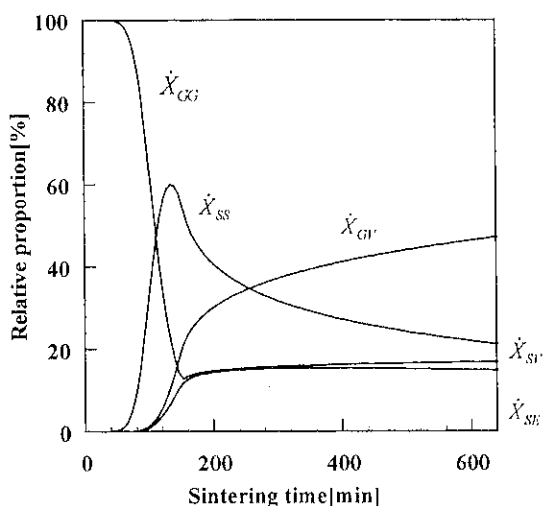


図16 焼結過程での物質移動挙動

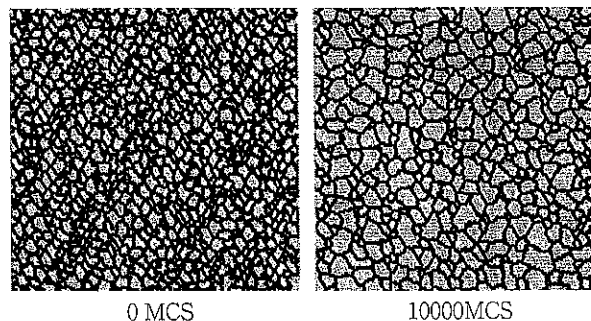


図17 微構造の形成シミュレーション

3.2 微構造の形成挙動

焼結過程におけるセラミックスの微構造形成には粉体粒子の特性，焼結温度，昇温速度，冷却速度など非常に多くのパラメータが関係する。Monte Carlo法シミュレーションにより微構造形成挙動をシミュレートし，セラミックス原料の粉体特性，焼結条件と微構造形成の関係を検討することができる。すなわち，二次元座標に三角格子を配置し，格子の集合でグレインを表現する。粒界-粒界，粒界-粒内，粒内-粒内のそれぞれの界面には対応する界面エネルギーを与え，さらにグレインの成長に関する異方性も考慮する。まず焼結体内の一個の格子をランダムに選択して移動させ，移動前後のエネルギー差に対して次のMonte Carlo法のアルゴリズムを採用する。すなわち，格子の移動によって系のポテンシャルエネルギー U_i が U_j になるとき，(i) $U_j < U_i$ ならば状態 j を採用する。(ii) $U_j > U_i$ ならば， $0 \sim 1$ の一様乱数 η を発生させ，(a) ならば状態 j を採用する。(b) ならば移動を認めない。ここで， k_B はボルツマン定数， T は絶対温度である。

図17はNi焼結体の焼結過程における微構造の発達を示している。MCシミュレーションは時間の概念を含まないが，少し工夫をすると焼結時間との対応を考えることもできる。MCシミュレーションによりセラミックス微構造と焼結条件の関係を知り，目的の微構造を形成する焼結操作の設計が可能である。

おわりに

粉体工学が目指す「粉体が関与する材料とその生産システムの設計」に対する粉体シミュレーションの利用について述べた。最近，シミュレーションを利用する粉体材料設計ならびに粉体操作の設計⁸⁻¹¹⁾ に関する追求は極めて活発であり，今後のコンピュータの発達と新しいシミュレーション法の提案により，その実

用性は急速に向上するものと思う。

参考文献

- 1) 下坂厚子, 日高重助他; 誘電体セラミックスの微構造設計, 化学工学論文集, 26, [6]855-860(2000)
- 2) 下坂厚子, 日高重助他; 圧電セラミックスの微構造設計, 化学工学論文集, 29, [2]278-286(2003)
- 3) Chiou, B.S. and S.T.Lin; "Equivalent Circuit Model in Grain-Boundary Barrier Layer Capacitors", *J.Am.Ceram.Soc.*, 72, 1967~1975(1989)
- 4) Takeuchi, T., K.Ado, H.Kageyama, K.Honjyo, Y.Saito, C.Masquelier, O.Nakamura; "Analysis of Double Layered Structure of Submicron BaTiO₃ Grains Using Equivalent Circuit Model" *J.Ceram.Soc. Japan*, 102, 1177-1181(1994)
- 5) Arlt, G., D.Hennings and G. de With; "Dielectric Properties of Finegrained Barium Titanate Ceramics" *J. Appl. Phys.*, 58, 1619-1625(1985)
- 6) 下坂厚子, 日高重助他; 粒子初期焼結挙動のコンピュータシミュレーション, 粉体工学会誌, 32, 667~674(1995)
- 7) 下坂厚子, 上田安志, 白川善幸, 日高重助; "共晶の形成をとまう球形二粒子固相焼結挙動のシミュレーション", 化学工学論文集, 28, 409-416(2002)
- 8) 下坂厚子, 白川善幸, 日高重助; 「応力異方性を考慮した粉体圧縮成形体内応力分布の推算」化学工学論文集, 26, [1]23-30(2000)
- 9) A.Shimosaka, K. Hayashi, Y. Shirakawa and J.Hidaka; "Estimation of Stress Distribution Arising in a Powder Bed During Compaction by FEM considering Anisotropic Parameters", *KONA*, 19, 262-273 (2001)
- 10) 下坂厚子, 日高重助他; 均質な圧縮成形体への顆粒設計, 化学工学論文集, 29, [6]802-8102(2003)
- 11) 下坂厚子, 山本優子, 白川善幸, 日高重助; "スプリングバック挙動シミュレーションによる圧縮成形用顆粒の設計", 化学工学論文集, 29, 811-818(2003)

Caption

- Fig.1 Design method of functional materials
 Fig.2 Microstructure of functional ceramics
 Fig.3 Model of microstructure in ceramics
 Fig.4 Unit cell and its equivalent circuit
 Fig.5 Relation between dielectric constant and relative density of BaTiO₃ ceramic
 Fig.6 Estimated dielectric constant of BaTiO₃ ceramic
 Fig.7 Effect of grain size distribution on dielectric constant
 Fig.8 SEM photograph of microstructure in Ni-Zn ferrite
 Fig.9 Modelling of microstructure of magnetic ceramics
 Fig.10 Magnetostatic interaction
 Fig.11 Hysteresis loop in magnetization obtained by computer simulation
 Fig.12 Computer simulation of magnetization behavior in magnetic ceramics
 Fig.13 Magnetization characteristics in Ni-Zn ceramics
 Fig.14 Neck growth observed in the sintering process of Cu particles
 Fig.15 Comparison of estimated values of neck radius with experimental ones
 Fig.16 Relative rate of mass transfer in sintering process of Cu particles
 Fig.17 Microstructure of ceramics in sintering process obtained by Monte Carlo simulation
 Table 1 Example of microstructure design of BaTiO₃ ceramic with dielectric constant of 4000

粉末プロセッシングによる新材料の創製

東北大学

花田 修治

1. はじめに

新材料の創製は必ず最適な加工技術で支えられている。多くの加工技術の中でも粉末プロセッシング技術はこれまで最も多くの新材料を創製してきた技術のひとつである。本技術は、高品質で複雑形状をした部品を寸法精度良く経済的に製造する成形固化過程だけでなく、形状・サイズを制御した粉末製造過程、組成・微細組織制御を意図した焼結過程の技術と科学を基盤としているため、新材料創製の技術として無限の多様性と可能性を持っていると言える。本講では粉末プロセッシングによる新材料創製の具体的な例をいくつか取り上げて概説する。

2. 粉末焼結法による生体用ポーラスチタン合金の開発

高齢化社会とともに急増することが予想される整形外科治療または歯科治療にとって不可欠なインプラント材料として、人体骨と同程度の低ヤング率 (10-30 GPa)¹⁾をもち、細胞毒性のないTi合金が求められている。現在、骨インプラントとして広く使用されているTi合金はTi-6Al-4V (ELI)であり、細胞毒性のあるVが含まれているうえに、ヤング率が100-110GPaと人体骨に比べかなり高い。低ヤング率を達成するために最も簡単な方法はポーラス化である。図1はPREP粉

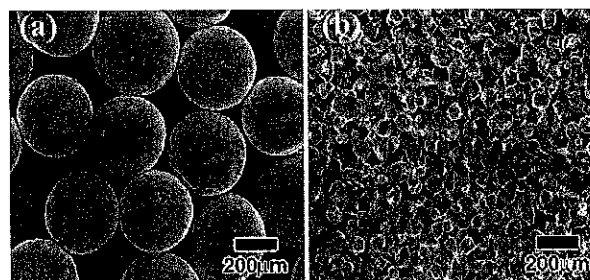


図1 ポーラスTi (工業用純Ti) 焼結体の表面SEM写真。(a)平均粒径374 μm のPREP粉末を1300 $^{\circ}\text{C}$ で焼結, (b)平均粒径 65 μm のガスアトマイズ粉末を1100 $^{\circ}\text{C}$ で焼結

末 (平均粒子径374 μm , 焼結温度1300 $^{\circ}\text{C}$) とガスアトマイズ粉末 (平均粒子径65 μm , 焼結温度1100 $^{\circ}\text{C}$) を高温で固化成形した工業用純Tiの焼結体である^{2, 3)}。

焼結温度が低いにもかかわらず、微細なガスアトマイズ粉末の方が粒子間のネック形成が促進されている。粒子径の異なる粉末を種々の温度および応力で焼結することにより、図2に見られるようにポロシティおよびポアサイズの異なる焼結体を得られる^{2, 3)}。図3はポーラスTiのヤング率を測定し、ポロシティに対してプロットした結果を示す^{2, 3)}。ここで、ポロシティはバルクTiとポーラスTiの重量測定結果から算定している。図から明らかなように、ヤング率はポロシティの増加とともに直線的に減少する。粉末焼結法によりポロシティを5-35vol%の範囲で増加させることができるが、それによってヤング率は90-10GPaの範囲で減少する。人体骨のヤング率を20GPaとすると、約30%のポロシティで人体骨と同程度になることが分かる。ポロシティをゼロに外挿したときのヤング率は100GPaとなり、バルクTiの測定値とほぼ一致する。図4はポロシティ増加により曲げ強度が直線的に減少することを示す^{2, 3)}。人体骨と同程度のヤング率をもつポーラスTiのポロシティが30%であるとする、そ

Fabrication of Advanced Materials by Powder Processing
Shuji HANADA, Ph.D.

東北大学 名誉教授

Emeritus Professor, Institute for Materials Research,
Tohoku University

連絡先: 〒980-8577 仙台市青葉区片平2丁目1-1

E-mail: hanada@imr.tohoku.ac.jp

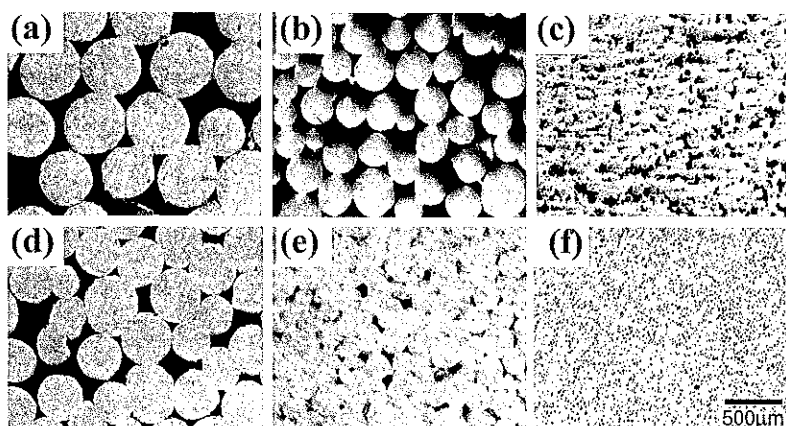


図2 ポーラスTi焼結体の断面OM写真。(a) (b) (c) 1300°C無加圧焼結, (d) (e) (f) は900°C 10 MPa焼結, 初期粒子径(a) (d) 374 nm, (b) (e) 189 nm (c) (f).

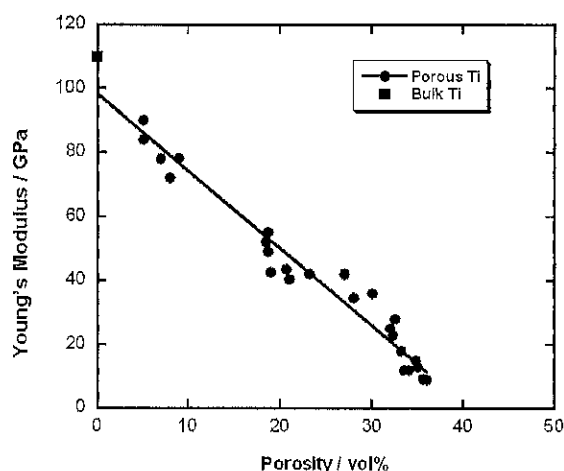


図3 ポーラスTi焼結体のヤング率とポロシティの関係

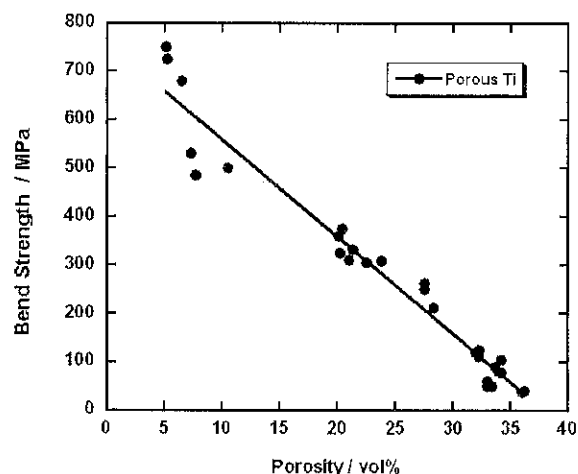


図4 ポーラスTi焼結体の曲げ強度とポロシティの関係

のときの曲げ強度は150MPaとなり、人体骨の曲げ強度¹⁾に近い値である。しかしながら、このときの曲げ強度は曲げ応力-変位曲線の最大応力であり、塑性ひずみは曲げ変形時に低応力から発生する。大きな応力の負荷される部位でのインプラントには強度不足となる可能性がある。

純Tiに比べ、低ヤング率・高強度をもつTi合金をポーラス化することにより、人体骨並みのヤング率と高強度をもつポーラスTi合金が得られると期待される。最近、低ヤング率・高強度をもつバルクTi合金の開発も活発に行われている。細胞毒性の無い(少ない)元素NbをTiに合金化し、高温の β 相領域から急冷すると、Ti-Nb 2元合金のヤング率の組成依存性には、図5に示すように、 β 相が安定化する高Nb組成と焼入れでマルテンサイトが生成する低Nb組成と二つの最小値が現れる⁴⁾。冷間加工性の優れる β Ti合金に注

目してTEMにより電子回折を行うと、 β 相領域の低Nb側の組成ではathermal ω が明瞭に観察され、Nb量が増加するほどathermal ω の回折強度が減少し、散漫散乱を経て、高Nb組成ではathermal ω 反射は完全に消失する⁵⁾。したがって、最小値より低Nb側の合金でヤング率が上昇するのはathermal ω の存在と見做せる。この組成領域ではNb濃度に依存して、時効によりisothermal ω が生成するが、この生成量とヤング率の上昇も密接に関係する⁶⁾ことから、 ω 相の生成を抑制する第三元素の添加によりヤング率がさらに低下することが示唆される(最小値より高Nb側ではNb量の増加とともに β 相が安定になるが、この安定 β Ti合金のヤング率が上昇するのは、合金中のNbが濃化するため、純Nbのヤング率(105GPa)に向かって上昇を続ける)。実際に、ヤング率最小値を示すTi-40%Nb合金に細胞毒性の無い(少ない)元素Snを添

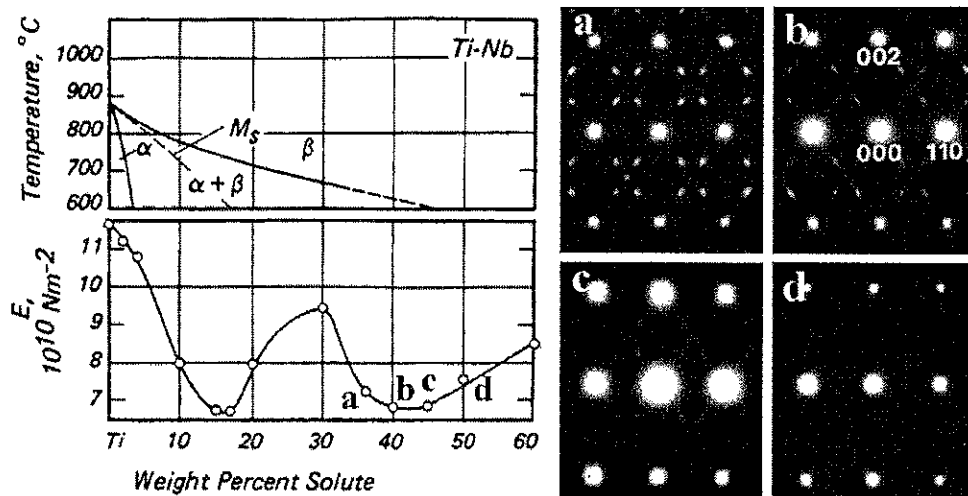


図5 Ti-Nb 2 元合金部分状態図とそれに対応するヤング率。電子回折図形a, b, c, dはヤング率が最小になる組成近くの合金a, b, c, dに対応

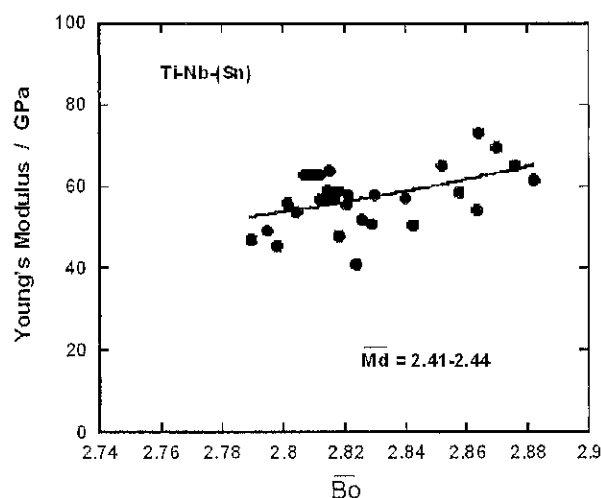


図6 β TiNbSn合金のヤング率の結合次数 ($\overline{Bo}$) 依存性

加すると, athermal ω がほとんど消失し, ヤング率が減少する⁷⁾。Sn添加には原子間の結合力を低下させる効果⁸⁾も期待できるため, Sn添加によるヤング率の低下は相安定性と原子間結合力で支配される。図6は相安定性と原子間結合力を考慮して溶製した β Ti-Nb-(Sn)合金の溶体化焼入れ後のヤング率を示す。 $\overline{Bo}$ 原子間結合力を表すパラメーターで, 予想通り結合力が低下するほどヤング率も低下する。Ti-6Al-4V (ELI) に比べ, 約1/2という低ヤング率合金が得られる。

図7はバルク状態で低ヤング率を示す β Ti-Nb-Sn合金 (Ti-25.1wt.%Nb-11.6wt.%Sn) をポーラス化したときのヤング率のポロシティ依存性⁹⁾を比較材としてのポーラス純Tiの結果とともに示す。ポーラス

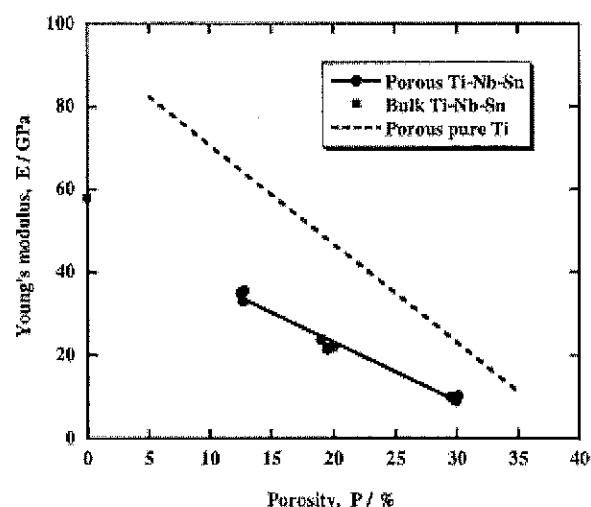


図7 β Ti-Nb-Sn合金のヤング率のポロシティ依存性

β Ti-Nb-Sn合金のヤング率は純Tiと同様にポロシティが増加するとともに直線的に減少する。注目されるのは, 同じポロシティで比較すると, β Ti-Nb-Sn合金のヤング率は純Tiより著しく低いことである。人体骨のヤング率を20GPaとすると, 約22%のポロシティで人体骨と同程度になることが分かる。ポーラス純Tiに比べて低ポロシティで20GPaが達成できるため, 高強度が得られる。図8は曲げ試験において, 曲げ応力-変位曲線で降伏が開始する応力をポロシティに対してプロットした結果で, 降伏応力は純Tiより高応力レベルでポロシティとともに直線的に低下する。 β Ti-Mo-Zr-Alにおいても同様な結果が報告されている¹⁰⁾。以上の結果から明らかなように, ポーラスTiあるいはTi合金のヤング率と強度はポーラス化や合

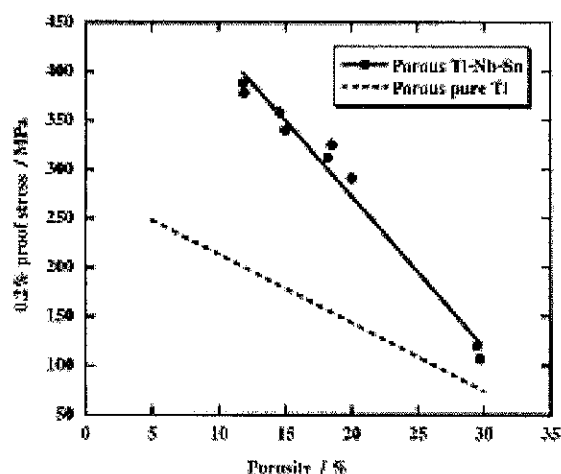


図8 β Ti-Nb-Sn合金の降伏応力のポロシティ依存性

金化によって大きく変えられるので、用途に応じて最適なポロシティと合金組成を選択することができる。

インプラントをポーラス化することのもう一つの利点は、ポアが存在によって生体組織が空隙に侵入すると、生体とインプラントとの接着面積が増大し、結合強度が上昇することである。生体組織の侵入のし易さはポアサイズに依存する。図9は図2 (a) (b) (c) に示した3種類のポアサイズをもつポーラス純Tiを培養液中に静置し、ヒト歯根膜由来細胞を播種した後、一週間後に組織を固定してポーラスTi表面への細胞の

付着伸展の状況を蛍光顕微鏡で観察した結果¹¹⁾を示す。(a) (b) では播種された細胞が活発に伸展しているのに対し、(c) では伸展が見られない。臨界サイズ以上のポアに対して細胞の侵入が容易であることを示している。人工股関節のステムのようなインプラントでは、衝撃的な大荷重や繰り返し荷重が頻繁に負荷されるため、最新のステムでは力学特性に優れたTi-6Al-4V (ELI) のようなバルク合金の表面に球形粉末をコーティングしてポーラス化することにより生体との結合強度を上げている。荷重をバルク合金で伝達し、表面ポーラス部が生体との結合強度を向上させている。しかし前述したように、Ti-6Al-4V (ELI) はVの細胞毒性と合金の高ヤング率という二つの問題を抱えている。そのため、次世代のステムでは、 β Ti-Nb-Snのような細胞毒性の無い低ヤング率・高強度合金を使用して、その表面をポーラス化したハイブリッド型構造になるものと予想される。さらに、ポーラス部においてポロシティの傾斜化が可能¹²⁾であるので、必要に応じて表面から内部のバルク部に向けてヤング率を連続的に変え、インプラントと生体との界面付近に弾性ひずみの不連続を発生させないように設計することもできる。図10はポロシティ傾斜化のモデル実験の結果で、初期粒径の異なる3種類 (374, 189, 65 μ m) の純Ti粉末を1223Kで1 MPaを負荷しながら (応

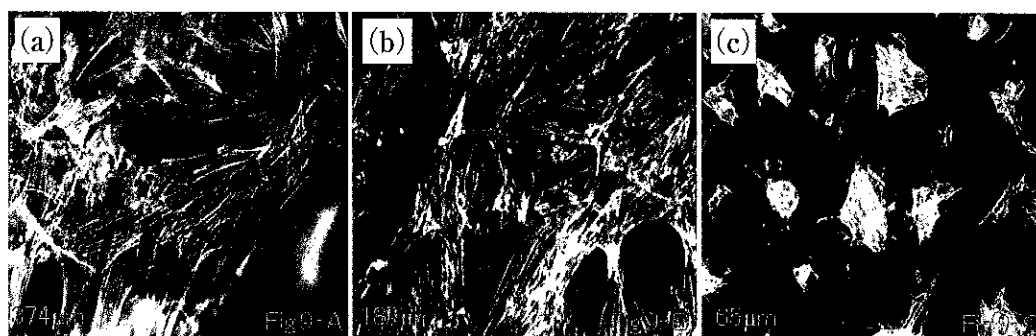


図9 ポーラスTiに播種された細胞の伸展を示す蛍光顕微鏡写真

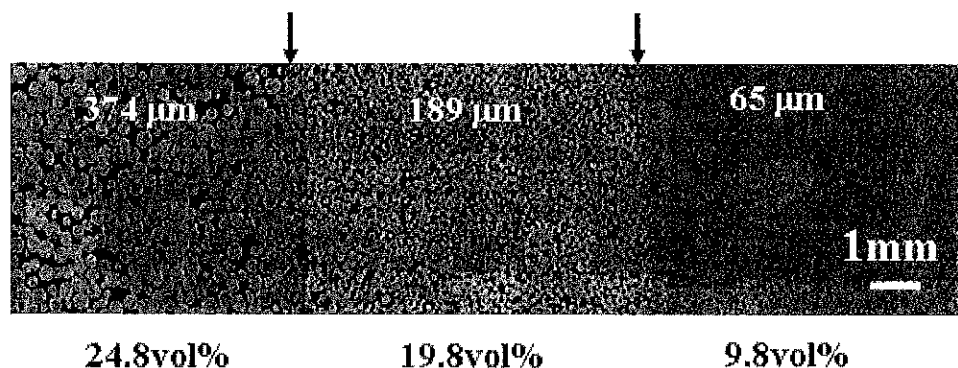


図10 ポロシティを傾斜化させたポーラスTiの断面OM写真

表1 Nbss/NbCr₂ 相合金の構成相の組成と体積率

Alloy	Nb content (mol%)	Cr content (mol%)	Nbss (vol%)	NbCr ₂ (vol%)
Nb-9Cr	90.7	9.3	99	1
Nb-13Cr	87.4	12.6	94	6
Nb-28Cr	72.3	27.7	78	22
Nb-45Cr	55.2	44.8	49	51
Nb-50Cr	49.8	50.2	31	69
Nb-55Cr	45.3	54.7	12	88

力は図の左右方向である) 焼結したときの焼結体の断面OM写真である。ポロシティが傾斜化した3層構造が得られている。それぞれの層におけるポロシティは24.8vol%, 19.8vol%, 9.8vol%である。また、インプラント固定のための治療期間を短縮する目的で、細胞のポア内への浸入を促進させるためにポア内部をCaPコーティングする研究開発も積極的に行われている¹³⁾。

3. 水素処理による高融点金属粉末の創製

高融点金属, 高融点合金, 高融点金属間化合物の粉末は高温構造材料用, 電子工業用, 化学工業用素材として多くの分野で使用されている。粉末の製造には, ガスアトマイズ法, 回転電極法, 酸化物還元法, 水素化-脱水素法, 化学的析出法などが用いられている。ガスアトマイズ法, 回転電極法は高融点合金以外の合金の粉末製造には最も一般的に広く採用されているが, 融点が高くなると技術的な困難を伴うことが多く, また大型で高額な装置を必要とする場合が多い。さらに, プロセス中に不純物の汚染が生じやすい。これに対し, 水素化-脱水素法は, 金属あるいは合金系の選択と水素化処理条件の設定を適切に行えば, 簡便なプ

ロセスで清浄な粉末を効率的に製造できる。

ここでは高温構造材料として注目されているNbCr₂/Nb固溶体in-situ複合材料およびNb₃Al/Nb固溶体in-situ複合材料を具体例として取り上げる。Nb-Cr系2元状態図における低温側での平衡相はNb固溶体, NbCr₂(Laves相), Cr固溶体の3相である。状態図を参考にしながら, 単相あるいは2相合金をAr+3%H₂雰囲気中でアーク溶解した後, ボタンが冷却されるのを待って, チャンバー内のガスを純水素に置換すると, 構成相に依存して, アーク溶解したボタンが自己崩壊的に破壊し, 保持時間の経過とともに微粉化が進行する¹⁴⁾。微粉化する組成はNb固溶体(Nbss)とNbCr₂との2相合金のみである。Nbss / NbCr₂ 相合金の合金組成, NbssとNbCr₂の体積率を表1に示す¹⁵⁾。2相合金の中で最も顕著な微粉化が進行したのは, Nb-13CrとNb-28Crで, 水素化とともに激しい破壊と微粉化が起こり, 50μm以下の粉末が生成する。これに対してNb-50Crでは大部分の粉末が500μm以上である。

図11に水素処理により粉末化したNbss / NbCr₂ 相合金のSEM写真を示す¹⁵⁾。粉末化の途中で採取した球形粒子の外観と切断面のSEM写真を図12に示す¹⁵⁾。

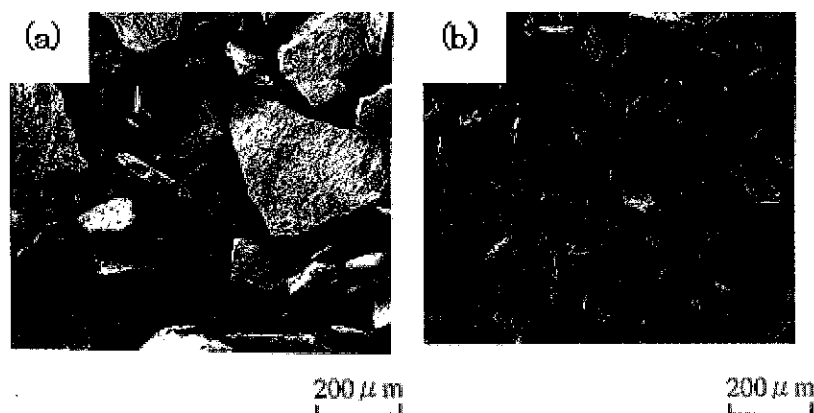


図11 アーク溶解炉内での水素処理で粉末化したNb-50Cr(a)とNb-28Cr(b)

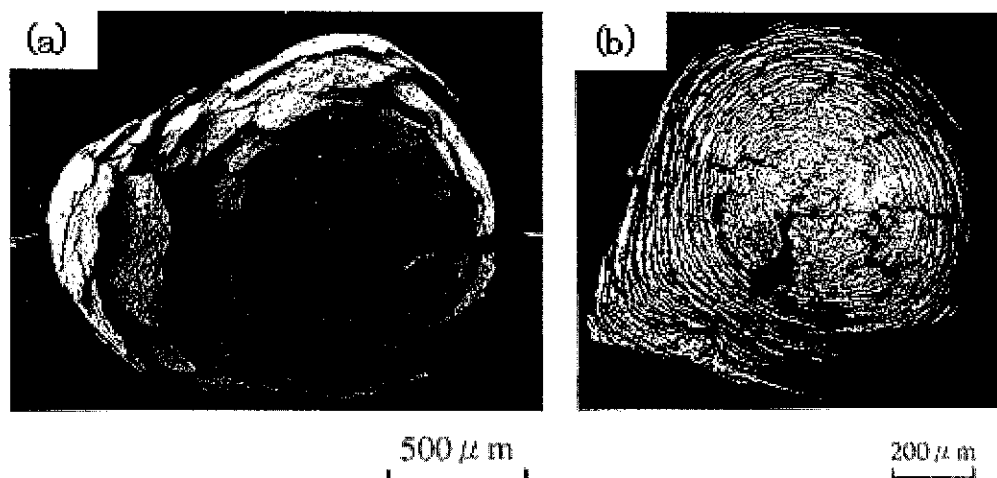


図12 水素処理中の粒子の外観(a)および切断面(b)を示すSEM写真

水素吸収にともない、オニオン状クラックが発生し、表面層が剥がれ落ちてフレーク状の粉末ができる過程が窺える。水素処理により粉末化した後、格子定数をXRDで測定すると、 NbCr_2 の格子定数には全く変化が認められないが、Nbss相の格子定数には2.4-3.8%の格子膨張が観察された。2相以外の回折ピーク、たとえば水素化物のピークなどは検出されない。以上の結果から、水素処理によるNb-Cr合金の粉末化は、Nb固溶体の表面からの水素吸収によって格子が膨張し、 NbCr_2 とNb固溶体の界面に応力集中が発生するため、界面あるいは NbCr_2 それ自身内に破壊クラックが発生することに起因すると考えられ、脆性的な NbCr_2 相の存在が重要な役割を演じている。

Nb-Al 2元合金においてもアーク溶解後の水素処理によってNb-Cr合金と同様な自己崩壊的粉末化が観察されている¹⁶⁻¹⁸⁾。この系では Nb_3Al 、 Nb_2Al 、 NbAl_3 の3種類の金属間化合物が存在し、室温で水素を吸収するのは、Nb固溶体、 Nb_3Al 、 Nb_2Al である。水素化によって粉末化するのは、Nb固溶体 / Nb_3Al 2相合金と Nb_3Al / Nb_2Al 2相合金であり、Nb固溶体と Nb_3Al に水素処理後格子膨張が観察されたことから、粉末化のメカニズムもNb-Cr合金と同じであると推測される。水素吸蔵合金の特性評価に使用されるPCT装置(Sieverts-type)を用いることにより、水素処理中に起こる破壊を検出できる。図13はNb-16at.%Al (Nbss + Nb_3Al)合金とNb-28at.%Al (Nb_3Al + Nb_2Al)合金の水素吸蔵-放出特性をPCT装置で60℃において測定した結果で、いずれの合金においても水素圧の上昇とともに吸蔵される水素量が連続的に増加するが、ある臨界圧で不連続的に水素量が急激に増加している。水

素圧を低下する過程では不連続は現れない。これに対して、Nbss単相合金では大きな水素吸蔵を示すにもかかわらず、水素吸蔵-放出線図には不連続は見られない。水素吸蔵-放出特性を測定した後、試料ホルダーから試料を取り出して観察すると、前者では粉末化が起きているのに、後者には変化が見られないことから、水素吸蔵-放出線図に現れる不連続は、水素吸収による破壊によってできた新生破面から急激に水素が吸収されることによると解釈できる。水素処理で作製した粉末は極めて脆いため、さらに微粉化するためには数分間のボールミル処理を行えばよい。その後、真空中で加熱して脱水素処理することにより、清浄な微粉末が得られる。

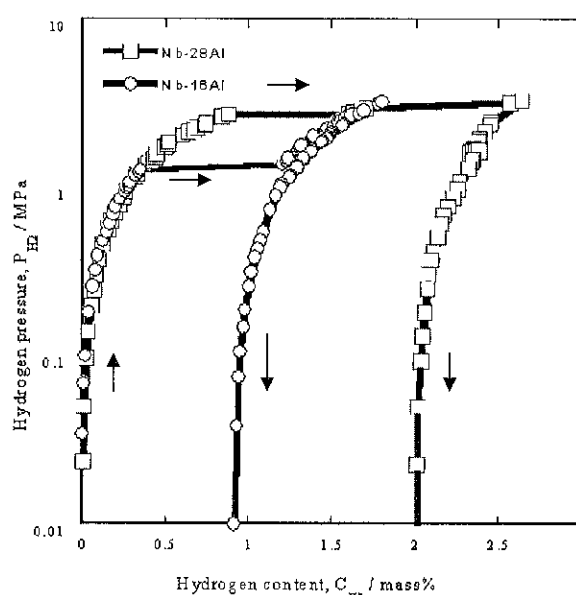


図13 Nb-16%AlおよびNb-28%Alの水素吸蔵-放出曲線

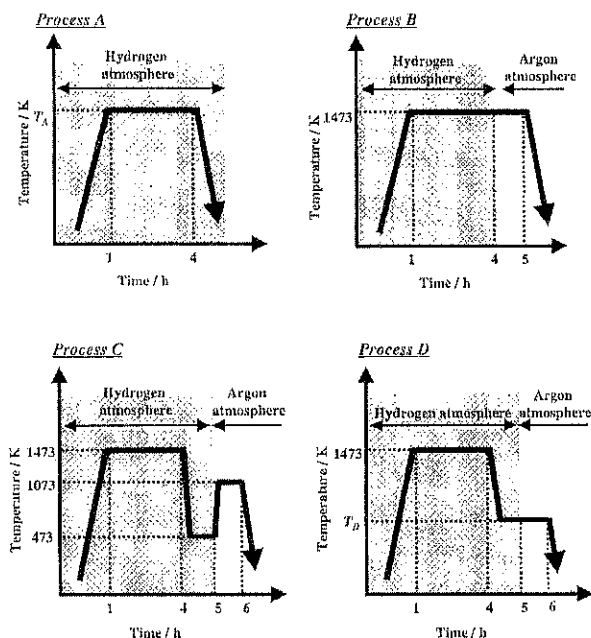


図14 水素処理プロセスを示す模式図

以上の結果から明らかなように、水素処理で簡便に粉末を作製するためには、合金が複相合金であること、水素吸収能の高い構成相があること、脆性の構成相があることが不可欠である。それでは次に、単相金属あるいは単相合金を水素処理により粉末化する方法について考えてみる。実験に使用したのは純Taである(現在コンデンサー用材料として電子産業で大量に使われているTa粉末は原料をNa還元して作製されている)。純Taインゴットを80%以上冷間圧延した1 mm厚の板から5 mmφの円盤を切り出して試料とした。図14に示すような4種類の水素処理を施し、処理後の形状変化を観察したところ、水素処理でオニオンクラックが導入されるのは、水素処理を高温(1200℃)で行い、そのまま水素中で低温まで冷却した場合

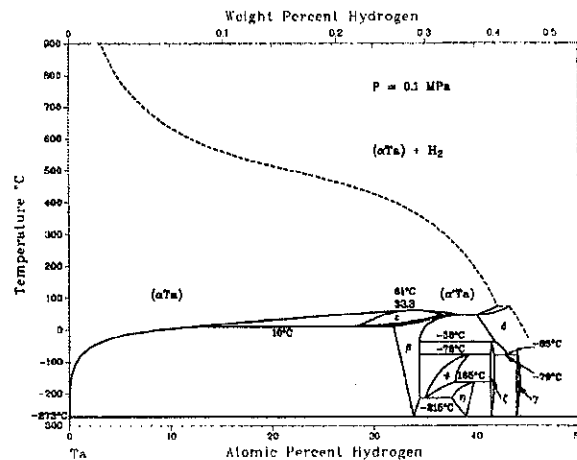


図15 Ta-H 2元状態図

(Process A)で、特に冷却途中で低温で水素中保持し、Ar中で冷却すると脆化が顕著に現れる(Process D)。水素処理後高温Ar雰囲気中に保持してからAr中で冷却すると脆化は起こらない(Process B, C)。高温水素中処理が必須なのは表面酸化物の還元により水素の表面からの拡散吸収が促進されるためである。低温水素中処理が効果的なのは、図15に示したTa-Hの2元状態図²⁰⁾から分かるように、Ta中への水素の固溶量が温度低下とともに急速に増加するためである。ここで重要なのは、61℃以下の温度に低下すると水素化物が生成することで、水素吸蔵によりTa-H固溶体の体積が膨張すると、水素化物がクラック発生の起点となると考えられる。図16はオニオンクラックと表面に観察されるバンド状水素化物で、TEM観察によればこの水素化物はTa₂Hである(図17)²¹⁾。単相の純Taであっても、水素吸収によって生成した水素化物が脆性相として働き、前述した脆性相を含む2相合金Nbss/NbCr₂、Nbss/Nb₃Al、Nb₃Al/Nb₂Alと同様なメカニズムで脆化することが分かる。純Taの場合には水素処

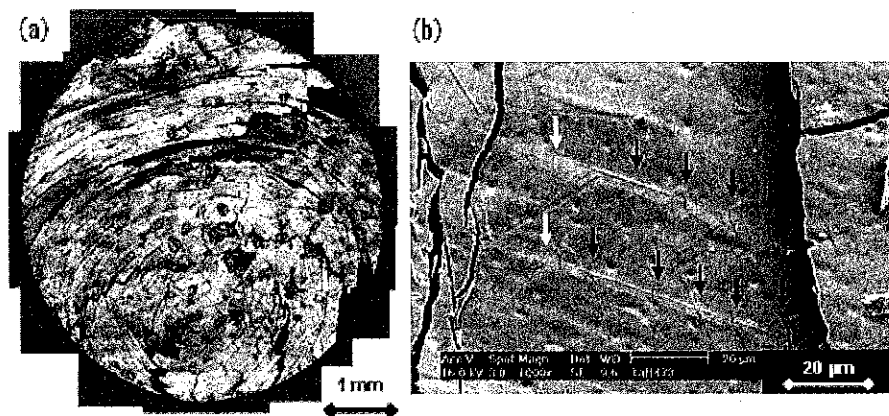
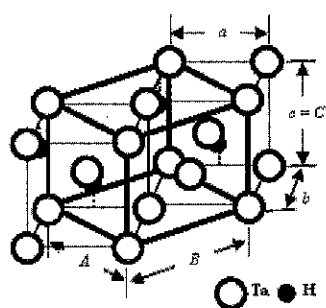


図16 水素処理した純Taのオニオンクラック(a)とバンド状水素化物

図17 水素処理した純Taの高分解能TEM像とTa₂Hの構造

理だけでは自己崩壊的に破壊することではなく、オニオンクラックの形成とともに反応は停止する。しかし、この状態で試料は極めて脆性的であり、水素処理後5 minボールミルすることにより、数ミクロンの微粉を得ることができる。

4. 超高温耐熱材料の創製と表面コーティング技術の開発

エネルギー問題解決に向けて超高温での使用を目的にした高融点合金基複合材料の研究開発が精力的に行われている。高温強度と室温靱性を高レベルで両立させるための候補材料としていくつかのin-situ複合材料が提案された。代表的な合金系としてZrC/Moss²²⁾、Nb₅Si₃/Nbss²³⁾、Mo₅SiB₂/Moss²⁴⁾が開発され、高温高強度と室温靱性が著しく改善されつつある。しかしながら、これらのin-situ複合材料は耐酸化性に劣るため実用化の障害となる。耐酸化性改善のためのコーティング技術の改良が最近着実に進展している。

Mo(Si,Al)₂が優れた耐酸化性をもつことから、これをコーティング材に使用しようとする、まずNb合金との熱膨張係数差をできるかぎり小さくする必要がある²⁵⁾。そのためにHfB₂とMo(Si,Al)₂の混合粉末を焼結して最適混合比が20 vol.%HfB₂であることを確かめたうえで、Mo(Si,Al)₂ + HfB₂の焼結体とNb合金との間に拡散抑制相としてAl₂O₃が最適であることを明らかにした²⁶⁾。これらの予備実験の成果に基づいて、図18のようにして擬HIP法によりNb合金をMo(Si,Al)₂とHfB₂の焼結体でコーティングすることにより、1400℃において優れた耐酸化性が得られた²⁷⁾。Nb合金の種

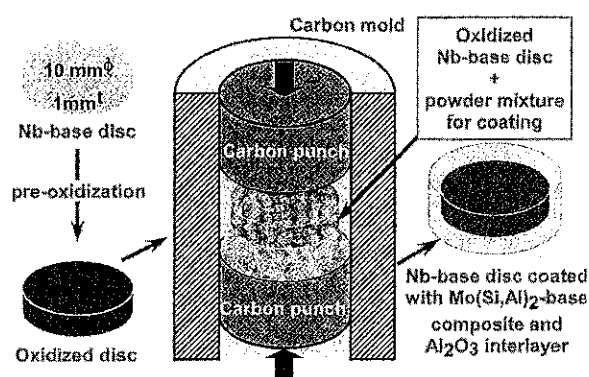
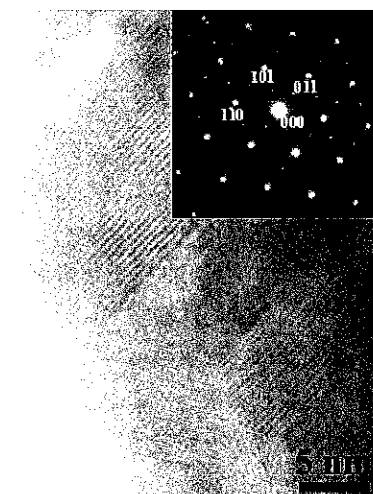


図18 擬HIP法によるNb合金の耐酸化性コーティング処理の模式図

類によって熱膨張係数は変化するが、コーティング材のMo(Si,Al)₂にHfB₂とは熱膨張係数の異なるAlNやSiCを混合することによって係数差が小さくなるように調整することができる。

ZrC/Mossの耐酸化コーティング材としてはMo₅Si₃、Mo₃Si、Mo₅SiB₂の3相からなる合金で調べられている。3相合金をアーク溶解した後、機械的に粉碎して作成した粉末をZrC/Moss基板に減圧プラズマ溶射することにより、ナノオーダーの粒径からなる皮膜を生成できる。このコーティングにより1400℃における優れた耐酸化特性が確認された²⁸⁾。

4. おわりに

人工股関節用インプラント（ステム）のように繰り返し応力の加わる場合には、疲労強度が不十分な粉末成形品は不向きと言われてきた。しかし最近、インゴッ

トを鍛造して作製したステムの表面に球状粉末をコーティングして表面のみをポーラス化し、生体との密着性を高める技術が開発されて以来、このようなステムが主流になりつつある。さらに次世代のステムとして、生体組織の侵入を促進するような物質をあらかじめ表面ポーラス層のポア内の粒子表面にコーティングしてから生体に埋入し、治療期間を短縮しようとする研究も盛んに行われるようになってきた。粉末プロセッシング技術を導入することにより、従来の材料に無かった新たな機能が付与された好個の例と言える。粉末プロセッシングは新奇な材料創製を可能にするだけでなく、既存材料の高機能化を可能にするプロセッシングとして今後益々注目されるものと思われる。

参考文献

- 1) C.E. Wen et al., *Scripta Mater.*, 45 (2001) 1147-1153.
- 2) I.K. Oh, N. Nomura and S. Hanada, *Mater. Trans.*, 43 (2002) 443-446.
- 3) I.K. Oh, N. Nomura, N. Masahashi and S. Hanada, *Scripta Mater.*, 49 (2003) 1197-1202.
- 4) S.G. Fedotov and P.K. Belousov, *Phys. Metals & Metallogr.*, 17 (1964) 83-86.
- 5) S. Hanada et al., *Mater. Sci. Forum*, 426-432 (2003) 3103-3108.
- 6) T. Ozaki et al., *Mater. Trans.*, 45 (2004) 2776-2779.
- 7) T. Ozaki et al., *Proc. Mater. Processes for Medical Devices Conference*, ASM, 2004.
- 8) M. Morinaga et al., *Titanium 1992, Science and Technology*, Proc. 7th Int. Conf. on Titanium, San Diego, CA, USA, 1992, pp. 276-283.
- 9) T. Matsuura et al., in press.
- 10) N. Nomura and S. Hanada, *PM2004*, Vienna, Austria, 2004, in press.
- 11) M. Kanehira et al., unpublished work.
- 12) I.K. Oh, H. Segawa, N. Nomura and S. Hanada, *Mater. Trans.*, 44 (2003) 657-660.
- 13) Q. Zhang, Y. Leng and R. Xin, *Biomaterials*, 26 (2005) 2857-2865.
- 14) 小菅真朗, 細田秀樹, 花田修治, 日本金属学会誌, 62 (1998) 681-689.
- 15) S. Semboshi, N. Masahashi and S. Hanada, *Met. Mater. International*, 10 (2004) 45-53.
- 16) 千星聡, 細田秀樹, 花田修治, 日本金属学会誌, 61 (1997) 1132-1138.
- 17) S. Semboshi, T. Tabaru, H. Hosoda and S. Hanada, *Intermetallics*, 6 (1998) 61-69.
- 18) H. Hosoda, T. Tabaru, S. Semboshi and S. Hanada, *J. Alloys and Compounds*, 281 (1998) 268-274.
- 19) S. Semboshi, N. Masahashi and S. Hanada, *Metall. Mater. Trans.*, 34A (2003) 685-690.
- 20) T. Scober and A. Carl, *Scripta Metall.*, 11 (1977) 397-400.
- 21) S. Semboshi, T.J. Konno, N. Masahashi and S. Hanada, to be published.
- 22) T. Suzuki, H. Matsumoto, N. Nomura and S. Hanada, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 3 (2002) 137-143.
- 23) M. Fujikura, A. Kasama, R. Tanaka S. Hanada, *Mater. Trans.*, 45 (2004) 493-501.
- 24) K. Yoshimi, S. Nakatani, N. Nomura and S. Hanada, *Intermetallics*, 11 (2003) 787-794.
- 25) T. Tabaru, K. Shobu, M. Sakamoto and S. Hanada, *Intermetallics*, 12 (2004) 33-41.
- 26) T. Tabaru, K. Shobu, M. Sakamoto, H. Hirai and S. Hanada, *Scripta Mater.*, 49 (2003) 767-772.
- 27) T. Tabaru, J.H. Kim, K. Shobu, M. Sakamoto, H. Hirai and S. Hanada, *Metall. Mater. Trans.*, 36A (2005) 617-626.
- 28) N. Nomura, T. Suzuki, K. Yoshimi and S. Hanada, *Intermetallics*, 11 (2003) 735-742.

Caption

Fig. 1 SEM micrographs of commercially pure Ti compacts sintered (a) at 1300° C for PREPped powder with an average size of 374 μ m and (b) at 1100° C for gas atomized powder with an average size of 65 μ m.

Fig. 2 Optical micrographs in a section of porous Ti compacts sintered at (a)(b)(c) 1300° C with no applied stress and at (d)(e)(f) 900° C under applied stress of 10 MPa, where initial powder sizes are 374 μ m for (a)(d) and 189 μ m for (c)(f).

Fig. 3 Relation between Young's modulus and porosity of porous Ti.

Fig. 4 Relation between bend strength and porosity of porous Ti.

Fig. 5 Partial phase diagram of Ti-Nb binary alloy system and corresponding elastic modulus. Inserted electron diffraction patterns a, b, c and d are taken from compositions a, b, c and d in β Ti alloys after quenching.

Fig. 6 Bond order ($\overline{Bo}$) dependence of Young's modulus in b TiNbSn alloys.

Fig. 7 Relation between Young's modulus and porosity in β Ti-Nb-Sn alloys.

Fig. 8 Relation between yield stress and porosity in β Ti-Nb-Sn alloys.

Fig. 9 Optical micrograph of cell growth on porous Ti compacts.

Fig. 10 Optical micrograph in a section of a porosity-graded porous Ti compact.

Fig. 11 SEM micrographs of (a) Nb-50%Cr and (b)

Nb-28%Cr hydrogenated in an arc melting chamber.

Fig. 12 SEM micrographs in (a) appearance and (b) a cross section of a hydrogenating particle.

Fig. 13 Hydrogen absorption and desorption curves for Nb-16%Al and Nb-28%Al.

Fig. 14 A schematic drawing of hydrogenation processes.

Fig. 15 Phase diagram of Ta-H binary alloy system.

Fig. 16 SEM micrographs of hydrogenated pure Ta showing (a) onion-like cracks and (b) hydride.

Fig. 17 TEM micrograph of hydrogenated pure Ta and structure of Ta_2H formed in pure Ta.

Fig. 18 Schematic diagram of Qxidation resistance coating tveatment of Nb-alloy by the pseudo HIP method

ナノ粒子の合成と機能化、実用化に向けて —NEDOナノ粒子プロジェクトの研究成果—

広島大学大学院 工学研究科

奥山 喜久夫

はじめに

最近のナノテクノロジーに対する関心とともに、ナノ粒子材料の合成技術とその応用の重要性が高く認識されるようになり、ナノ粒子に関する記事を新聞、雑誌などで目にする機会も多くなってきた。ナノ粒子材料は、一般には $0.1\mu\text{m}(=100\text{nm})$ 以下の超微粒子材料のことを指しており、比表面積が非常に大きくなるために、固体でありながら、表面の特性が固体物性に大きな影響を与えるようになる。ナノ粒子を用いた新材料には主に以下のような機能向上が期待される。①デ

バイスの超小型化、②膜の高密度化、③メモリ機能の向上、④比表面積の増加による高活性化、⑤エネルギーの散逸による耐久性、耐候性の向上、⑥高感度化、⑦量子サイズ効果。

ナノ粒子の機能を十分に発揮させるためには、ナノ粒子の大きさが揃っており、結晶構造が良好で、さらに凝集していないことが重要となる。ここでは、1.ナノ粒子合成法の現状、2.ナノ粒子の凝集および分散の制御、3.ナノ粒子を用いた機能材料への応用について紹介する。

1. ナノ粒子合成法の現状^{1,2)}

ナノ粒子の合成法は、粒子を合成する手法によって大きく固相法、気相法、液相法に分類される。固相法では小粒径化が 100nm までが限界であり、粒子径の小さい機能性ナノ粒子の合成には、気相法と液相法が有効である。気相法は、高温蒸気の冷却による物理的凝縮法（PVD法）および気相化学反応による粒子生成

Nanoparticle Synthesis and Its Application

—Recent Progress in NEDO's Nanoparticle Project—

Kikuo OKUYAMA, Ph. D.

広島大学大学院工学研究科 物質化学システム専攻 教授
Professor, Department of Chemical Engineering, Graduate
School of Engineering, Hiroshima University

連絡先：〒739-8527 広島県東広島市鏡山1-4-1

E-mail: okuyama@hiroshima-u.ac.jp

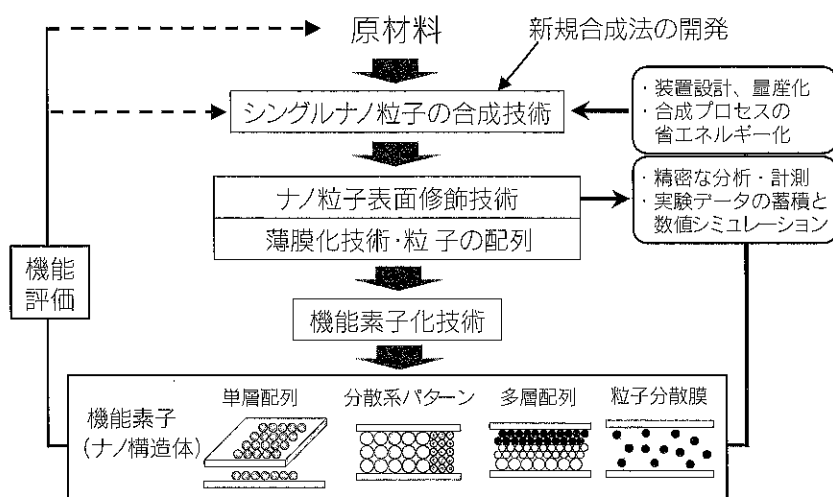


図1 NEDOの「ナノ粒子の合成と機能化技術」プロジェクトの概要

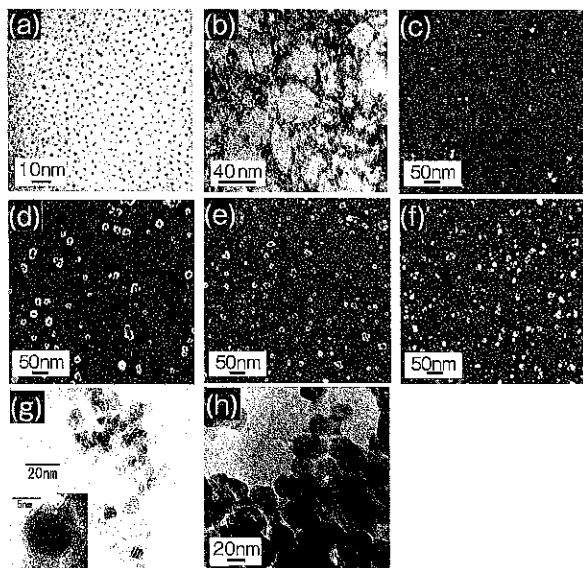


図2 気相法により合成されたナノ粒子のTEM及びSEM写真
PECVD法(a, b, c), ES-CVD法(d, e, f), 熱CVD法(g, h); (a) FePt; 2nm, (b) GaN; 5 nm, (c) SiO₂; 9nm, (d) SiO₂; 20nm, (e) TiO₂; 10nm, (f) ZrO₂; 15 nm, (g) GaN; 8 nm, and (h) BaTiO₃; 27 nm

法(CVD法)に大別される。気相法には不純物が少なく高純度でかつ、粒子径が小さい粒子が製造できることから、現在広く用いられており、特に携帯電話などに用いられるセラミックスコンデンサー電極材料用Ni微粒子は、CVD法で製造された高純度のものが用いられている。しかし、多成分系材料の製造には、原料の選択が難しいために、組成の制御されたナノ粒子の合成は容易ではない。

一方、溶液中でナノ粒子を合成する液相法では、多成分系材料を合成する際の原料を溶液中で調製できるので分子レベルで原料の混合が可能であるという利点がある。液相法には共沈法、アルコキシド(ゾル-ゲル)法、逆ミセル法、噴霧熱分解法(液滴-粒子転換プロセス)などが提案され実用化されている。最近では噴霧熱分解法が注目されていて、比較的装置が単純で、ワンステップによる凝集のない高結晶性のナノ粒子製造が可能である。

平成13年より5ヵ年、NEDOの材料ナノテクノロジープログラムの一環として「ナノ粒子の合成と機能化技術」プロジェクトが開始した¹²⁾。図1はプロジェクトの概要を示す。プロジェクトの研究課題は、ナノ粒子の新規高速技術の開発、ナノ粒子を安定化させるための表面修飾技術、ナノ粒子の薄膜化および配列技術、機能素子化技術である。

「ナノ粒子の合成と機能化技術」プロジェクト研究では、ナノ粒子の気相合成法および液相合成法による

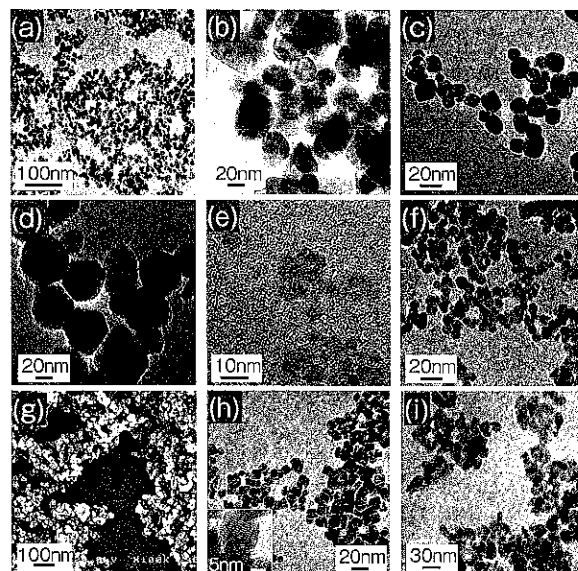


図3 液相法により合成されたナノ粒子のTEM及びSEM写真
塩添加噴霧熱分解法(a-f) and 減圧噴霧熱分解法(g-l); (a) Y₂O₃-ZrO₂; 10nm, (b) BaTiO₃; 32nm, (c) (Ba_{0.5}Sr_{0.5})TiO₃; 20nm, (d) ZnS:Mn²⁺; 40nm, (e) ZnS; 6nm, (f) NiO; 9nm, (g) NiO; 20nm, (h) In₂O₃:Sn; 10nm, (i) Y₂O₃:Eu³⁺; 10nm

製造を検討しているが、これまでに合成された各種のナノ粒子の顕微鏡写真を図2、図3および図4に示す。大きさが数十ナノメートル以下の各種のナノ粒子の合成が可能となった。量子デバイス、磁気メモリ、光学デバイスとしての応用を目指し、粒子の合成法、評価法、特性発現の機構を含め活発に研究開発が進められている。また表1に、現在企業より入手可能なナノ粒子の一覧を示す。

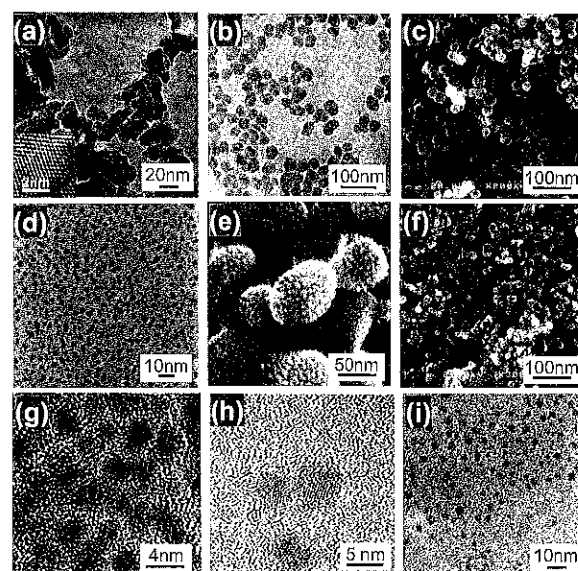


図4 液相法により合成されたナノ粒子のTEM及びSEM写真
ゾル-ゲル法(a, b, e), 減圧噴霧熱分解法(c), ポリオール還元法(d) ホットソープ法(h), 噴霧火炎法(f), 液相還元法(g, i); (a) GaN; 20nm, (b) SiO₂; 18nm, (c) Ni; 20nm, (d) FePt; 4 nm, (e) YAG; 60nm, (f) Y₂O₃; 30nm, (g) Au; 3 nm, (h) CdSe; 5 nm, (i) Ag; 3 nm

表1 企業より入手可能なナノ粒子一覧

メーカー名	製品名	材料	平均粒子径(nm)	合成法
シーアイ化成	Nano-Tek	Al ₂ O ₃	31	PVS法
		CeO ₂	14	PVS法
		CoO	22	PVS法
		Ho ₂ O ₃	38	PVS法
		ITO	30	PVS法
		SnO ₂	21	PVS法
		Y ₂ O ₃	33	PVS法
		ZnO	34	PVS法
石原産業	ST-O1など	TiO ₂	7-50	液相法
堺化学工業	FINEX-25など	ZnO	15-60	水熱法
	BF-10など	BaSO ₄	30-60	水熱法
テイカ	AMT-100など	TiO ₂	6	
	MZ-300など	ZnO	10-40	
ハリマ化成	ナノペースト	Au	5-10	PVD法
	ナノペースト	Ag	5-10	PVD法
日本電工	酸化ジルコニウム	ZrO ₂	20	
	希土類酸化物16元素	Scなど	5-15	
日本ナノテク	メタル微粒子	Ni, Cu, Ti, Al, Ag	数nm-数十nm	
扶桑化学	超高純度コロイダルシリカ	SiO ₂	15-220	ソルゲル法
マイクロリアクターシステム	超微粒子	Pt, Au, Ag, Ru	数nm	
日産化学工業	スノーテックスOSなど	SiO ₂	4-50	ソルゲル法
触媒化成工業	オスカル	SiO ₂	5-60	ソルゲル法
	クインタイタニック	TiMOx	5-10	
	ナノポーラスシリカ	SiO ₂	60	
	低誘電率シリカ	SiO ₂		
日本触媒	エボスターMX	ポリメタクリル メチル系架橋物	10-30, 30-50	
日本アエロジル	AEROSIL300など	SiO ₂	7-40	加水分解法
	AEROXIDE Alu C	Al ₂ O ₃	13	加水分解法
	AEROXIDE TiO ₂ P25	TiO ₂	21	加水分解法
多木化学	タイノックA-6など	TiO ₂	5-10	
	セラメース	SnO ₂	2	
	ニードラール	CeO ₂		
	酸化ニオブゾル	Nb ₂ O ₅	5	
住友大阪セメント		ZnO	15-35, 10-30	化学合成法
		SnO ₂	5-10	
		ZrO ₂	3	
		SiC	10-30	プラズマCVD
		SiO ₂	8	
	メソポーラス	SiO ₂	30-50	
チタン工業	STT-65C-Sなど	Li ₃ P04	50	
同和興業		TiO ₂	20-50	
戸田工業		FeCo	50	
	磁性体	FePt	4	
		BaTiO ₃	20, 30, 50	
	顔料	SiO ₂	17	
宇部マテリアルズ		FeO	40-60	
		MgO	10	CVD法
東ソー	TZシリーズ	ZrO ₂	70	加水分解法
Nano-powders		Ag/Cu	10-1000	ソルゲル法または プラズマ合成
Nanomate		B ₄ C	1-20	プラズマ合成
		AlN	5-25	
		TiB ₂	10-40	
		Cu	9	
APT		Fe	8	
		CeO ₂	2-8	メカノケミカルプロセス
		TiO ₂	40	メカノケミカルプロセス

2. ナノ粒子の凝集および分散の制御

現行のデバイス素子や材料等へナノ粒子を適用する場合、既存材料に比べ大幅な機能の向上が期待されている。しかしながら、実際にはナノ粒子のもつ表面活性が非常に高いため、ナノ粒子の分散安定化なくしてハンドリングするのは困難である。そこで、ナノ粒子の機能を保持しながら分散させる一つの方法としてナノ粒子の表面修飾技術が非常に重要となる。

図5(a)に示すように、ナノ粒子の表面にさらに小さいナノ粒子を付着させる、あるいはナノ粒子の表面上で吸着もしくは化学反応等によってポリマー等をコーティングする等の表面修飾に関する検討が行われている。コーティングする物質を選択することで粒子

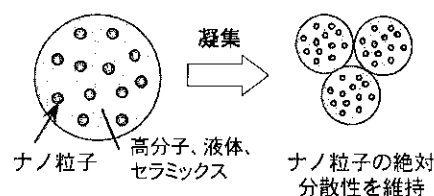
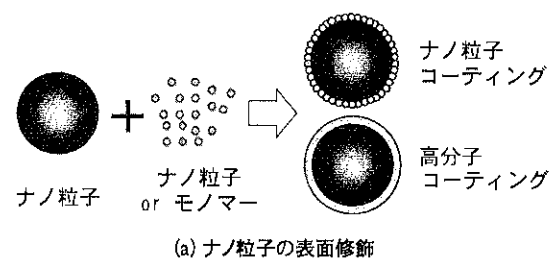


図5 ナノ粒子の表面修飾およびコンポジット化

間に働く分子間力等の引力を斥力となるように工夫でき、凝集を抑制できる。また、有機化合物による表面修飾では、合成時、その後のパターン化・薄膜化および機能の維持発現において、表面修飾する有機化合物をそれぞれの工程に従って替えることによって更なる機能的配列効果が期待される。すなわち、表面修飾剤を交換するcap交換技術が重要となる。図5(b)にはナノ粒子を高分子、セラミックスに分散させたナノ粒子コンポジットが提案されている。ナノ粒子のコンポジット化は、ポリマー中へのナノサイズ顔料粒子の分散による新しい色材などに应用されている。しかしながら量子サイズ効果の発現が期待されるシングルナノサイズの蛍光体等の機能性ナノ粒子の分散化については現在研究段階であり、微小ビーズを用いる遠心分離方式型分散機の使用や粒子合成時の表面修飾の進歩などによりさまざまなナノコンポジットの可能性が示唆されている。

3. ナノ粒子を用いた機能材料への応用

ナノ粒子の応用に関しては現在、工学の分野だけでなく、むしろ物理、化学、生物、医学などの絡む学際分野として大きな関心が寄せられており、ナノ粒子の新規物理化学特性の把握とともに、機能材応用に向けて共通の土俵で開発することが重要となっている。

表2に電子情報分野でのナノ粒子適用例を示す³⁾。

3.1 メソポーラスシリカ材料

ポーラス構造体の製造に関する研究は、現在非常に注目を浴びており、サイエンスおよびエンジニアリングの分野で重要な研究課題であり、多くの研究が報告されている。図6(a)に、メソポーラス構造をもつシリカ微粒子の製造法の一例を示す^{4,5,6)}。この方法は、従来の方法に比べて、非常にシンプルであり、しかも自己組織化を利用しているので短時間での微粒子の製造が可能であると言える。図6(b)に、シリカのナノ粒子とPSL粒子を混合させて合成した微粒子のSEM写真を示す。

またポーラス微粒子の製造と同様に、シリカのナノ粒子とポリスチレンラテックス (PSL) 粒子の混合溶液を用いて、ディップコーティング法により規則的に配列したポーラスフィルムを製造した場合のSEM写真を図6(c)に示す^{7,8)}。これらのポーラスフィルムはフォトリソニックバンドギャップをもち、フォトリソニック結晶や低誘電体材料として光学素子への応用が期待される。

最近ではFePtのポーラスフィルムの創製に関する研究が報告された⁹⁾。FePtは一般的には磁性体材料として知られているが、触媒としての機能も持ち合わせており、ポーラス体にすることで表面積を大きくすることが有効である。図7にFePtのポーラスフィルムのSEM写真とその磁気特性を示す。このようにポーラス材料の応用の幅は広く、最新の医療として研究さ

表2 ナノ粒子の適用が検討されている電子材料の例

材料系	形態	物性など	適用先
Au	dot	coulomb blockadeを利用	single electron transistor
Au	array	plasmon	光配線
Ag	array	plasmon	リソ
Ag	packed	ポリマーより解像度向上	シャドウマスク
Cu	packed/polycrystal	低コスト化	配線材料
Si	dot/array	coulomb blockadeを利用	floating gate
Si	dot	発光効果を利用	optical memory
Co	array	spin-dependent current	不揮発性メモリー
CoPt	array	高密度記録	記録媒体
CoPt	array	ferroelectric	MRAM
FePt	array	高密度記録	記録媒体
PbTe/Fe ₂ O ₃	array	複合効果	metamaterial
FePt/Fe ₃ O ₄	array	複合効果	composite magnet
BaTiO ₃	array	ferroelectric	FeRAM
Pd(Zr,Ti)O ₃	array	ferroelectric	FeRAM
CsSe	dot	coulomb blockadeを利用	single electron transistor
CdSe/ZnS	dot	PL, EL	LED
CdSe	rod	ロッド形状で高効率化	太陽電池
CsSe/ZnSe/ZnS	array	PL, EL	optical storage
TiO ₂	porous	色素増感型	太陽電池
ZnO	array	PL, EL	LED, LD
doped ZnO	array	ferromagnetic	spintronic device
ZnS:Mn	packed	PL, EL	蛍光体
Sn	packed	炭素電極と複合	Liイオン電池
SnO	packed	炭素電極と複合	Liイオン電池
LiMn ₂ O ₄	packed	陽極材料	Liイオン電池
ITO	packed/polycrystal	低コスト化	透明導電膜

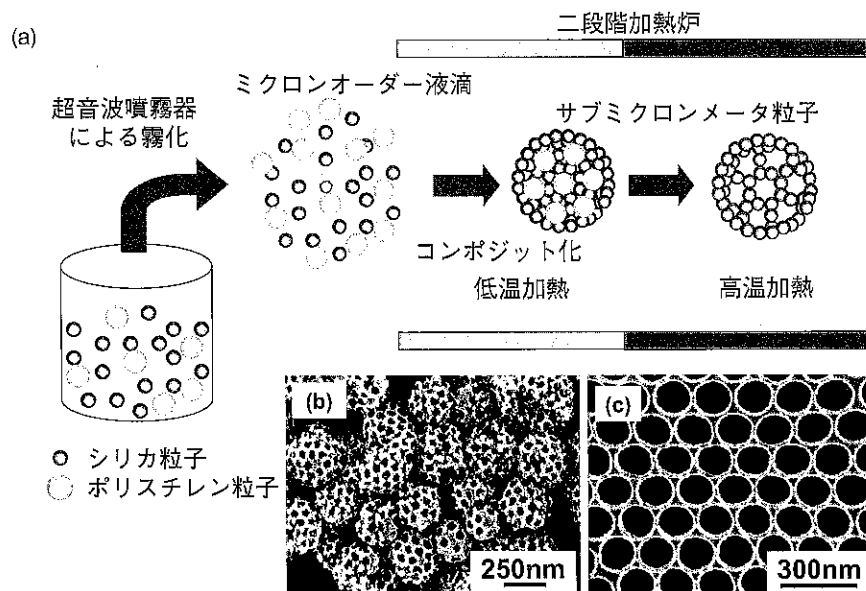


図6 (a) 自己組織化を利用したメソポーラス構造をもつシリカ微粒子の製造法
(b) ポーラス粒子 SEM 写真 (c) ポーラスフィルム SEM 写真

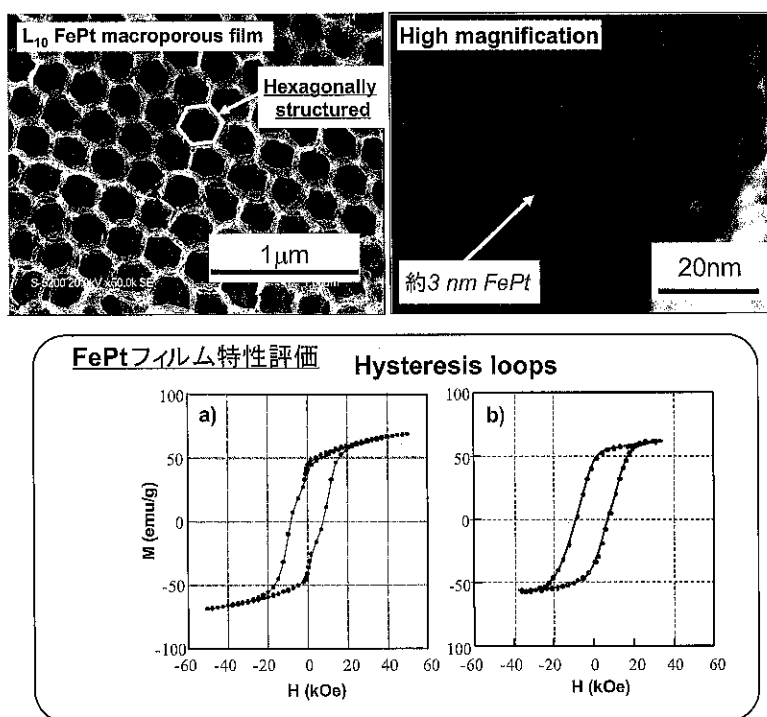


図7 磁性体ポーラスフィルムSEM写真と
特性評価 (a) FePt ナノ粒子と (b) 規則的なポーラスFePtフィルム

れているドラッグデリバリーシステム(DDS)にも応用が期待できるといわれている¹⁰⁾。

3.2 コンポジット材料

ゾル-ゲル法などによるナノ粒子の合成は、それほど現在困難ではないが、合成直後には凝集し易いためナノ粒子の機能が消失する。この製造直後のナノ粒子

の凝集を避けるために、非凝集性のナノ粒子を混合させて噴霧液とし、噴霧乾燥させ、図8(a)のようにナノコンポジット粒子を製造することが試みられている^{11,12,13)}。図8(b)に、酸化亜鉛ナノ粒子/シリカナノ粒子のコンポジット粒子の蛍光特性を示す。長時間経過しても蛍光特性が変化しないことがわかる。図8(c)(d)(e)はシリカのコロイド溶液を噴霧乾燥法によ

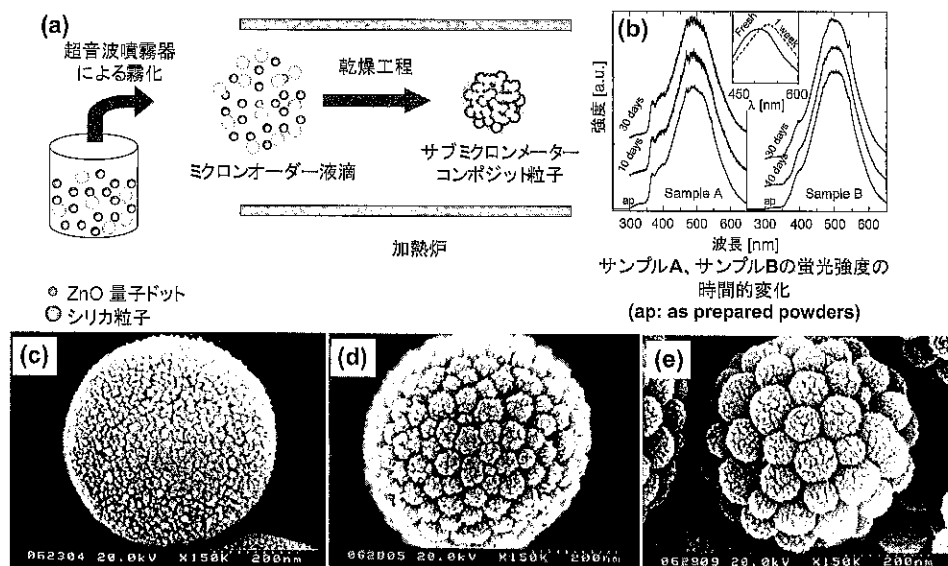


図8 噴霧乾燥法によるナノコンポジット粒子の合成 (a), (b)及びシリカナノ粒子コロイドの噴霧乾燥法により製造された粒子のSEM写真
シリカ粒子の平均径: c) 4-6 nm, d) 40-60 nm, e) 80-100 nm

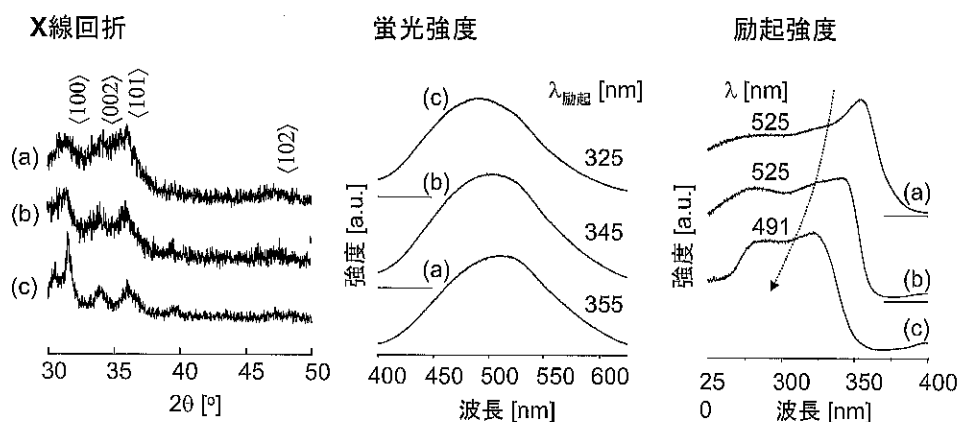


図9 ナノ粒子分散型蛍光性ポリマー電解質のX線回折および蛍光特性のLiOH濃度依存性
LiOH · H₂O濃度: (a) 0.13 g, (b) 0.53 g, (c) 1.03 g

り製造した粒子のSEM写真である。

さらに、シリカなどのナノ粒子をポリエステル、ポリプロピレン、エポキシなどの種々の樹脂中に均一に分散させると耐熱、強靱、難燃性が向上すると共に、ナノ粒子の光透過性が高いため透明樹脂となり光学特性が顕著に改善される。最近、ポリマー中に酸化亜鉛ナノ粒子が分散した電解質ポリマーの合成が報告されている^{14,15)}。製造された酸化亜鉛粒子は、大きさが数nmで、かなり均一に分散し、粒子のサイズにより蛍光波長が、濃度により蛍光強度が変化することが明らかとなっている。図9はX線回折、蛍光強度および励起強度のLiOH濃度依存性を示したものである。LiOH

濃度を高くすると、結晶性が高くなっていることがわかる。相対蛍光強度は、LiOH濃度を高くする(a→c)と蛍光波長は低波長側へシフトし、励起強度もLiOH濃度を高くすると、励起波長は低波長側へシフトした。これらより、LiOH濃度を高くするとポリマー中の酸化亜鉛の粒子径は小さくなることがわかる。電子顕微鏡での観察によりポリマー中の酸化亜鉛の粒子径は5~7nmであった。

しかし、ナノ粒子を直接ポリマー中へ機械的に分散させることは非常に困難であり、これを実用化するための装置開発が重要となる。最近、従来の混練装置を開発することでナノ粒子を樹脂などに均一に分散させ

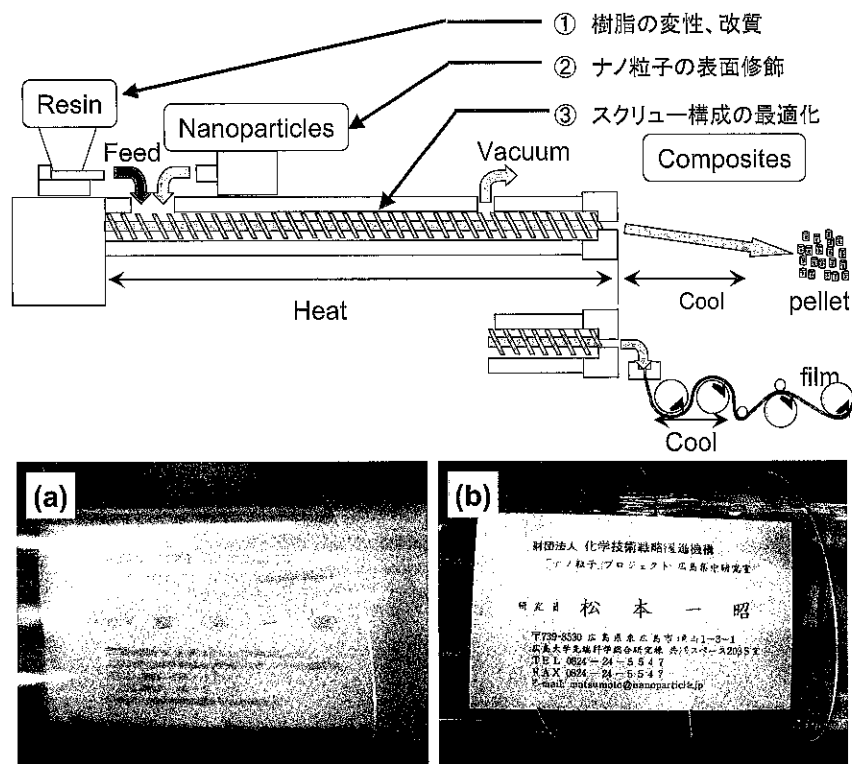


図10 溶融混練法によるナノ粒子の均一分散化
(a)従来の装置で分散したフィルム、(b)新しく開発された装置で分散したフィルム

た透明な複合樹脂材料（ナノコンポジット）の作成に成功したことが報告された。（図10）¹⁶⁾。図10(b)に本方法で得られた樹脂フィルムの外観写真を示すが、従来の装置で分散したフィルム図10(a)よりも明らかに透明であり、ナノ粒子が樹脂中に均一分散していることが分かる。このように工業化が容易な手法にて、ナノ粒子を強化材として用いた透明耐熱ナノコンポジットなどへの展開や、ナノ粒子の選択による透明樹脂の屈折率や、複屈折の制御など、光学材料に向けた応用が期待される。

また、シリカやチタニアのナノ粒子にカーボンブラック、顔料をナノメートルの厚さにコーティングするハイブリッドナノ材料の合成も可能となっている。

3.3 蛍光材料

蛍光体材料である ZnS:Mn や $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ に関し、粒子径が10nm前後のナノ粒子の合成が噴霧熱分解法により可能となり、結晶性が高く蛍光強度も極めて高いことが示されたため、さらにポリマー中に均一分散させると透明ポリマー中からの蛍光の発生が可能となり、白色蛍光材料など各種の蛍光材料への応用が可能と考えられる。各種の有機EL材料と無機の蛍光体ナノ粒子のコンポジット化は、高い蛍光強度を持つ有機EL材

料の開発に発展すると期待されている。さらに、CdSeナノ粒子を塗布により基板上に配列させ、半導体ナノ粒子配列膜を製造したところ、蛍光特性に光記憶性が発現することが発見され、光メモリ材料としての応用も期待されている¹⁷⁾。

3.4 ナノドット材料

図11に示すようにPSL粒子を含むコロイド溶液を基板上に塗布し、乾燥させると自己組織化されたPSL膜が製造される。この基板上にスパッタリングにより各種の金属、金属酸化物などのナノ粒子を堆積させて、その後低温で加熱すると、PSL粒子が燃焼し、ナノドームが形成される。さらに加熱すると焼結によりドームがドットへと変形し、ナノドットが形成され、様々な応用が考えられている¹⁸⁾。

3.5 ガスバリア材料

アスペクト比の高いモンモリロナイトのようなクレイナノ粒子を材料に対して平行に配列することによりガス分子が通過するパスが長くなり、ガスバリア材料として適用される。PA、PET、PVC、EVOH、PANなど元々ガスバリア性の高い樹脂と併用することにより高度なガスバリア性が発現される。特に O_2

- (2004).
- 9) Iskandar, F., T. Iwaki, T. Toda, and K. Okuyama, *Nano Lett.*, (2005) in press.
 - 10) T.R.Sosnowski, L. Gradon, F.Isakandr and K. Okuyama, *Optimization of Aerosol Drug Delivery*, 205-216 (2003).
 - 11) Mikrajuddin, F. Iskandar, K. Okuyama and F. G. Shi, *J. Appl. Phys.*, 89 (11), 6431-6434 (2001).
 - 12) Iskandar, F., I.W. Lenggoro, B. Xia, and K. Okuyama, *J. Nanoparticle Res.*, 3(4), 263-270 (2001).
 - 13) Iskandar, F., I.W. Lenggoro, T.-O. Kim, N. Nakao, M. Shimada and K. Okuyama, *J. Chem. Eng. Jpn.*, 34(10) 1285-1292 (2001).
 - 14) Mikrajuddin, T. Morimoto, and K. Okuyama, *Adv. Funct. Mater.*, 13(10), 800-804 (2003).
 - 15) Abdullah, M., C. Panatarani; T.-O. Kim; and K. Okuyama, *J. Alloys Comp.*, 377(1-2)298-305 (2004).
 - 16) 松本一昭, 吉田龍史, 奥山喜久夫, 粉体工学会誌, vol.40, 489-496 (2003).
 - 17) Maenosono, S., C. D. Dushkin, S. Saita, Y. Yamaguchi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 39, 4006-12 (2000).
 - 18) Mikrajuddin, F. Iskandar, and K. Okuyama, *Adv. Mater.*, 14(12), 930-933 (2002).
 - 19) ナノ粒子・ナノペースト, 情報機構, 254-255 (2004).
 - 20) Lenggoro, I.W., B. Xia, K. Okuyama and J. Fernandez de la Mora, *Langmuir*, 18(2), 4584-4591 (2002).
 - 21) Kim, C. S., Okuyama, K. and J. Fernandez de la Mora, *Aerosol Sci. Technol.*, 37, 791-803 (2003).

Caption

- Fig. 1 : Outline of NEDO project on "Nanoparticle Synthesis and Its Applications".
- Fig. 2 : SEM and TEM images of nanoparticles prepared via gas phase route. PECVD method (a, b, c), ES-CVD method (d, e, f), CVD method (g, h);
- Fig. 3 : SEM and TEM images of nanoparticles prepared via liquid phase route. Salt-assisted

spray pyrolysis method (a-f) and low-pressure spray pyrolysis method (g-i);

- Fig. 4 : SEM and TEM images of nanoparticles prepared via liquid phase route. Sol-gel method (a,b,e), low-pressure spray pyrolysis method (c), polyol reduction method (d), hot-soap method (h), flame spray pyrolysis method (f), liquid phase reduction method (g,i);

- Fig. 5 : Nanoparticles surface modification and nanocomposite.

- Fig. 6 : (a) Schematic of the preparation of ordered mesoporous silica particles. SEM images of (b) ordered porous particles and (c) ordered porous film.

- Fig. 7 : SEM images of the ordered porous magnetic film and the magnetic characteristics of (a) FePt nanoparticles and (b) ordered porous FePt film.

- Fig. 8 : Schematic of the preparation of nanocomposite particles by a spray drying method (a) and their characteristic (b). SEM images silica particles prepared from the nanoparticles colloid using spray drying method; (c) 4-6 nm, (d) 40-60 nm and (e) 80-100 nm.

- Fig. 9 : Photoluminescence and X-ray diffraction of electrolyte phosphor nanoparticles dispersed in polymer as the function of LiOH concentration used. The LiOH concentrations were (a) 0.013 g, (b) 0.53 g and (c) 1.03 g, respectively.

- Fig.10 : Dispersion of nanoparticles into a resin using a twin screw extruder method. Overview of the nanocomposite film prepared by (a) a conventional method and (b) the present method.

- Fig.11 : Preparation of a self assembly metals nano-dots and nano-domes.

- Table 1 : List of nanoparticles available in the market.

- Table 2 : Example of nanoparticles for electronics materials applications.

カーボンナノチューブ添加による高機能セラミックスの開発 —摺動部材としての導電性窒化ケイ素—

横浜国立大学大学院 環境情報研究院

米屋 勝利・多々見 純一

1. はじめに

窒化ケイ素 (Si_3N_4) は人工鉱物として19世紀の後半に初めて合成された。結晶構造は六方晶で α 型と β 型の2種類の多形を持ち、共有結合性に富む化合物で1気圧下では1900℃前後で分解することから、優れた耐熱性・耐食性、高硬度、低膨張係数、高熱伝導性などを特徴としている。窒化ケイ素は難焼結性物質であるが、サイアロンの発見^{1,2)}、優れた焼結助剤としての Y_2O_3 を初めとする希土類酸化物の発明^{3,4)}、高純度で微細な易焼結性 Si_3N_4 粉末の開発⁵⁾、雰囲気加圧焼結法(GPS)の発明⁶⁾等によって高強度で緻密な焼結体の作製が可能になった。焼結助剤の歴史的な推移は目的によって異なるが、 Y_2O_3 系、 Y_2O_3 - Al_2O_3 系が主流で

あり、ここで主題とする摺動部材用窒化ケイ素に関しては、 Y_2O_3 - Al_2O_3 - AlN 系、 Y_2O_3 - Al_2O_3 - TiO_2 - AlN 系⁷⁾へと発展させて今日に至っている。その歴史的な流れを表1に示しておく。

このように Si_3N_4 - Y_2O_3 - Al_2O_3 - TiO_2 - AlN 系窒化ケイ素が摺動部材として実用化されその応用分野も拡大の方向にある。しかし、将来に向けた重要課題の一つは窒化ケイ素が絶縁体であることに由来する。すなわち、現用の軸受は窒化ケイ素特有の優れた性質を保有するものの、作動中に静電気を帯びるためダストが付着して、電子機器や高度な精密機器の信頼性を低下させることの懸念から応用範囲が限定されてきた。われわれは、このほど微量のカーボンナノチューブ(CNT)を窒化ケイ素焼結体の粒界に配することによって導電性を付与することに成功した。本稿では、最初に摺動部材としての現用材料を紹介し、その後新規に開発した導電性窒化ケイ素について述べる。

Development of CNT-Dispersed High Performance Ceramics

- Electrical Conductive Silicon Nitride as Bearing Materials -

Katsutoshi KOMEYA, Ph. D.

横浜国立大学大学院 環境情報研究院

名誉教授、特任教授

Emeritus Professor, Specialized Professor,

Graduate School of Environment and

Information Sciences,

Yokohama National University

連絡先：〒240-8501

横浜市保土ヶ谷区常盤台79-7

E-mail: komeya@ynu.ac.jp

Jyuniti TATAMI, Ph. D.

同研究院 助教授

Associate Professor,

Yokohama National University

E-mail: tatami@ynu.ac.jp

表1 窒化ケイ素のベアリング応用のための技術開発経緯

Year	Topics	Content	Remarks
1969	Material	Si_3N_4 - Y_2O_3	Pioneered patent
1971	Material	Si_3N_4 - Y_2O_3 - Al_2O_3	
1973	Material	α - Si_3N_4 - Y_2O_3 - Al_2O_3	
1980	Material	α - Si_3N_4 - Y_2O_3 - Al_2O_3 - TiO_2 - AlN	Standard composition for bearings
1984	Evaluation	Excellent durability for bearing applications	Higher durability than SUJ K. Komeya, H. Kotani, Development of Ceramic Antifriction Bearing, JSAE, 7(3), 72-79 (1986).
1984	Product	First application production	Machining spindle bearings K. Komeya, H. Kotani, Development of Ceramic Antifriction Bearing, JSAE, 7(3), 72-79 (1986).
2001	Material	Role of TiO_2	Densification & strengthening T. Yano et al., Microstructural observation of Silicon Nitride Sintered with Addition of Titania, J. Ceram. Soc., 108(5), 395-400 (2001).
2004	Material	CNT Doped Si_3N_4	Electrical conductive Si_3N_4 J. Tatami et al., Electrically Conductive CNT-dispersed Si_3N_4 Ceramics, J. Am. Ceram. Soc., in press.

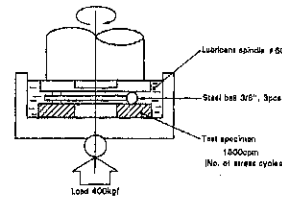
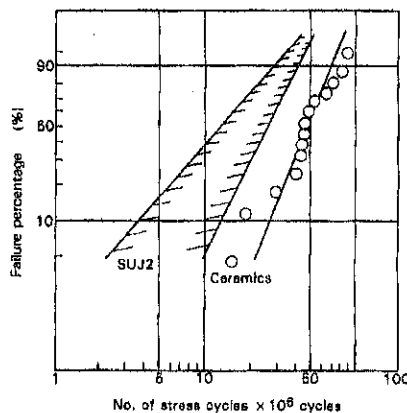


Fig. 6 Thrust type test setup

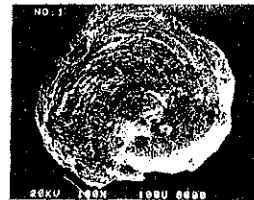


図1 ベアリング材としての窒化ケイ素と金属材料 (SUJ2) のころがり疲労寿命の比較

2. 耐摩耗材料としての窒化ケイ素

2.1 開発経緯

窒化ケイ素のベアリング材としての実用化は Si_3N_4 - Y_2O_3 - Al_2O_3 系を基本組成とし1984年に(株)東芝—光洋精工(株)のグループによって初めて達成された⁸⁾。このセラミックベアリングの開発は、金属製軸受材に適用しているトラスト型の転がり疲労試験法によって性能が評価され、 Si_3N_4 - Y_2O_3 - Al_2O_3 系をホットプレス(HP)した焼結体がSUJ-2軸受鋼を凌駕した転がり疲労特性を示したことによる(図1)。このHP材はボールへの機械加工仕上げが必要であるためコスト面では不利であった。しかし、金属にはない優れた特性を具備していることから、工作機械用スピンドルに適用され応用

第1号として実用化された。

周知の通り、ベアリング材料としては多くの機能が同時に付与されることが求められている。図2にベアリング材料が具備すべき特性項目を示しておく⁹⁾。このように、窒化ケイ素が単に高強度で高い靱性をもつことだけでなく、低い熱膨張係数、非磁性、耐熱性、耐食性、耐摩耗性、高硬度・高弾性など多くの優れた性質を同時に付与していることが重要である。このことは、窒化ケイ素自体が金属材料に比べてよりシナジー材料的であることを意味する。とくに、窒化ケイ素の優れた耐摩耗性は部材自体の長寿命化と優れた低熱膨張・高熱伝導性によって、システムとしての性能を安定化させ、且つ長時間の耐久性が保持されることから、システム自体の長寿命化をも可能にする。このことは、図2に示すように、省資源に寄与し、微細摩耗粒子の排出が少ないことによる環境保全、さらには省エネルギーにつながることになり、今後の社会において重要な一翼を担うことになるであろうと推察される。このことが、今後とも窒化ケイ素が多くのシステムを支える付加価値の高い耐摩耗材料として期待される所以であろう。

上記に示した要求性能を目標にして開発が進められ、汎用性の高い優れた特性をもつ耐摩耗材料として Si_3N_4 - Y_2O_3 - Al_2O_3 - TiO_2 - AlN 系を出発組成とする窒化ケイ素系材料が開発され、今日標準材料の一つとして広く利用されている^{10,11)}。

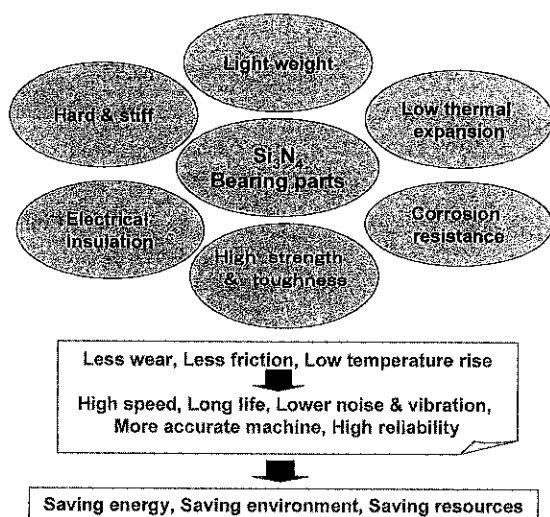


図2 窒化ケイ素セラミックの摺動部材としての優位性

2.2 Si_3N_4 - Y_2O_3 - Al_2O_3 - TiO_2 - AlN 系材料

ベアリング等の摺動部材に用いられる代表的な窒化

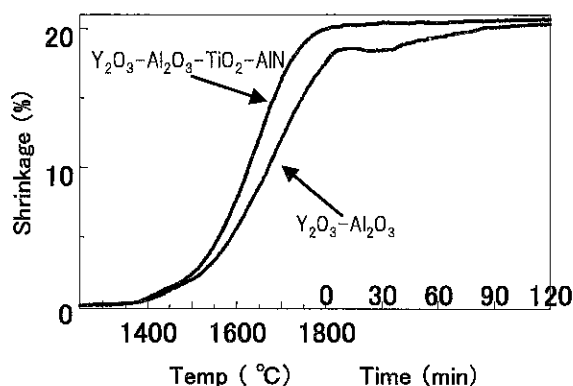


図3 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-AlN}$ 系と $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系の焼結における緻密化速度の比較

ケイ素系材料は Y_2O_3 と Al_2O_3 の焼結助剤の他に TiO_2 と AlN 粉末を添加して作製される。われわれは、この TiO_2 と AlN の添加が Si_3N_4 の焼結挙動や相変化、焼結体の微構造に及ぼす影響について研究を進めてきた¹²⁾のでその概要を以下に述べる。

通常の $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系に TiO_2 と AlN を同時に添加した場合には、図3に示すように緻密化が加速され1600~1700℃の低温でも相対密度95%以上の緻密化が達成されることが明らかになった。このことは、高緻密化を可能にする温度域が広いことを意味するものであり、焼結体の品質のバラツキを抑制するのに有利であることを示唆する結果である。この組成系においては、添加した TiO_2 は1300℃以下の低温ですべてが TiN に変化することが確認されている。一方、 $\text{TiO}_2\text{-AlN}$ 系を添加した場合でも $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ は焼成温度の上昇に伴って高温で安定な $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ へ転移し、微構造の主晶である柱状結晶粒は Si_3N_4 に Al と O が固溶して $\beta\text{-Sialon}$ として存在する。この場合の粒界相は $\text{TiO}_2\text{-AlN}$ 無添加系と添加系では異なるが、柱状結晶粒の大きさと形態については両者間の差はほとんど認められなかつ

た。

図4に $\text{TiO}_2/\text{AlN}=5\text{wt}\%/5\text{wt}\%$ の焼結体のTEM写真を示す¹²⁾。粒界中に黒い球状粒子が存在している。EDS分析の結果、これらの粒子は Ti と N から構成され、X線回折の結果を考慮すると、球状粒子は TiN であることが確認されている。 TiN 粒子の粒径や形状は焼成温度にほとんど依存していないことが観察されており、添加した TiO_2 の粒径が数百nmであることを考慮すると、 TiN 粒子は添加した TiO_2 の粒径を保持したまま生成したものと推測される。さらに、母相と粒界のいずれから Ti が検出されなかったことから、添加した TiO_2 はすべて TiN として存在していることが分かった。

熱力学的には、 TiO_2 は AlN と反応して Al_2O_3 に、 Si_3N_4 と反応して SiO_2 に変化し、自らは TiN になるものと推測される。これらの反応により、焼結過程で粒界液相の組成と粘度、固相の液相への溶解度、固液間の親和性などが変化してこれが焼結性・緻密化に影響を与えるものと考えられる。しかし、上述した低温での顕著な緻密化の達成を説明するには不十分であるので、現在焼結速度解析や初期焼結における相反応をさらに詳細に検討しているところである。

3. 導電性窒化ケイ素

3.1 開発動向

これまで、絶縁物である窒化ケイ素に導電性を付与するいくつかの研究が行われている。その一つは、窒化ケイ素焼結体の粒界に Na^+ 等のアルカリイオンを存在させてイオン導電性を確保する方法であるが¹⁴⁾、この場合はアルカリイオンが窒化ケイ素の機械特性を低下させてしまう。また、 TiN や SiC 等の導電性物質を

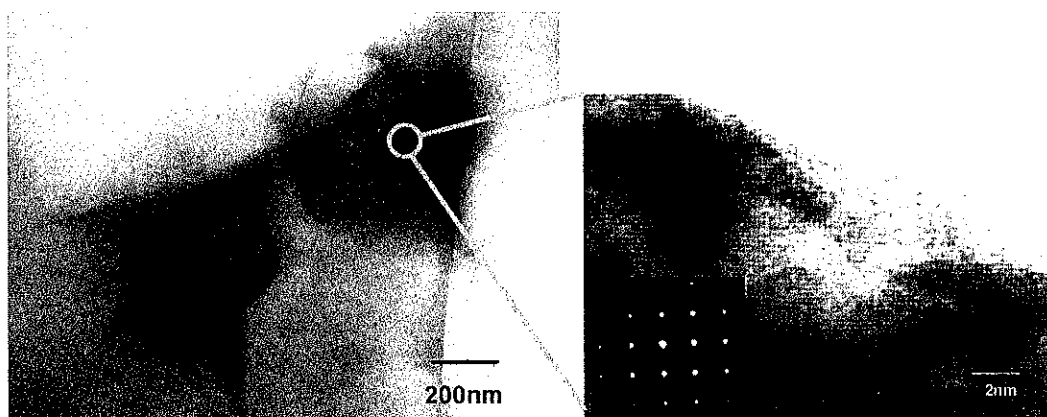


図4 代表的な $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-AlN}$ 系焼結体($\text{TiO}_2/\text{AlN}=5\text{wt}\%/5\text{wt}\%$)のTEM写真

添加することも試みられている¹⁵⁾が大量の導電性物質が必要であることから特性を劣化してしまうなど良い結果は得られていなかった。

ところで、最近新物質としてCNTが登場した¹⁶⁾⁻¹⁸⁾。このCNTはナノサイズで高い導電性、高い弾性率、高強度、高アスペクト比などで特徴付けられる魅力ある性質をもっている。このCNTを添加して Al_2O_3 を強化する方法が放電プラズマ焼結(SPS)を用いて実施されているが、一般にはCNTが緻密化を阻害することが課題となっている^{19),20)}。また、 Si_3N_4 に対してはCNT自体が緻密化を阻害すると共に、 Si_3N_4 や表面層である SiO_2 と反応し、 SiC を生成して消滅することが問題となってきた²¹⁾。われわれは、ほぼ理論密度に近い緻密化を低温で可能にし、CNTの消滅を阻止することが導電性窒化ケイ素を開発のキーであるとして研究を開始した。その結果、図3に示すように、先に開発し実用化した Si_3N_4 - Y_2O_3 - Al_2O_3 - TiO_2 - AlN 組成系が Si_3N_4 - Y_2O_3 - Al_2O_3 系に比べて易焼結性を示すことを利用してCNTと Si_3N_4 或いは SiO_2 との反応抑制の可能性を検討した。以下にその結果と成果を紹介する。

3.2 CNT添加導電性窒化ケイ素焼結体の開発²²⁾

導電性窒化ケイ素焼結体の開発は以下のような実験に基づいている。

92wt% Si_3N_4 -5wt% Y_2O_3 -3wt% Al_2O_3 系に外掛けで5wt% TiO_2 と5wt% AlN を加えた系を基本組成バッチとした。一方、CNTスラリーはエタノール+分散材の湿式処理によって調整した。所定CNT量を含むスラリーと上記組成系の粉末を窒化ケイ素製ボット(サイアロンボール使用)に入れ、エタノールと分散材を加えて湿式混合を行った。次いで一旦エタノールを蒸発除去した後、バインダーを湿式混合しメッシュ篩を通して造粒粉を作製した。各造粒粉をペレット状に一軸

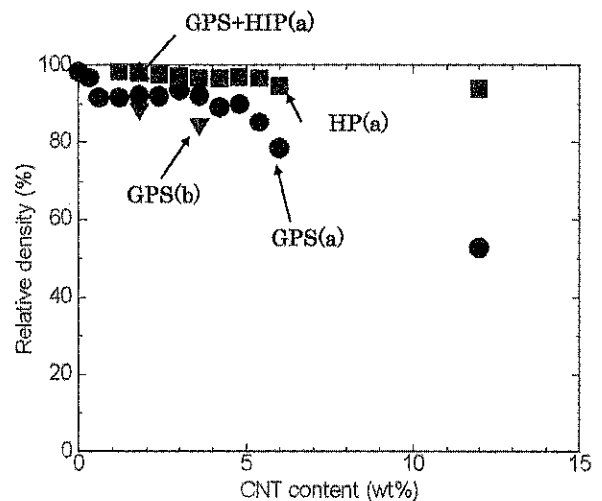


図5 CNT添加 Si_3N_4 - Y_2O_3 - Al_2O_3 - TiO_2 - AlN 系焼結体のCNT添加量に対する相対密度の変化：(a) Si_3N_4 - Y_2O_3 - Al_2O_3 - TiO_2 - AlN 系、(b) Si_3N_4 - Y_2O_3 - Al_2O_3 系

成形した後さらにCIP成形して成形体試料を作製した。各試料は窒化ケイ素製ボットに入れて、窒素気流中500℃でバインダーを除去した。焼結方法としてはGPSを標準とし、必要に応じてさらにHIP処理を付加した。また、HPも使用して実験を行った。

得られた焼結体について、密度測定、曲げ強さ・破壊靱性測定、X線回折による構成相の解析、電顕による微構造観察などを行うとともに、CNT添加に伴う導電率の変化、ラマン分光によるCNTの存在状態の解析、さらには摺動特性評価などを行い、CNTの添加効果を評価し現象を考察した。

4. CNT添加窒化ケイ素焼結体の諸特性評価

4.1 緻密化特性

図5にCNT添加量に対する焼結体の相対密度変化を示す。GPSの場合はCNTの添加に伴って密度は一

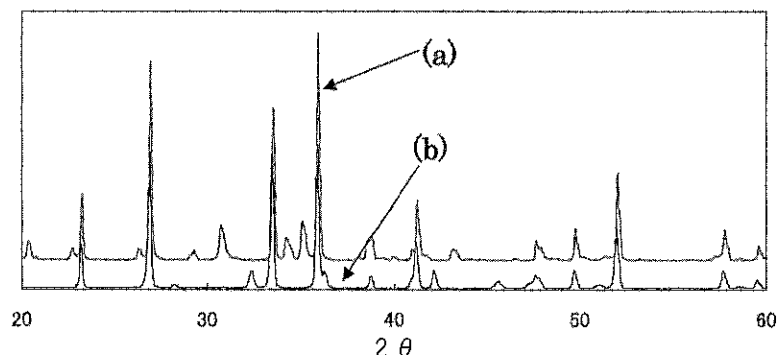


図6 CNT添加系窒化ケイ素焼結体のX線回折パターン：(a) Si_3N_4 - Y_2O_3 - Al_2O_3 系、(b) Si_3N_4 - Y_2O_3 - Al_2O_3 - TiO_2 - AlN 系

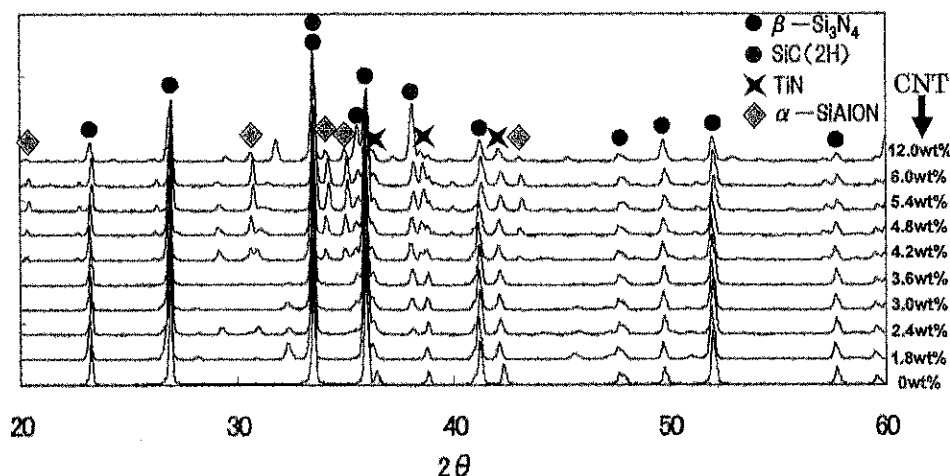
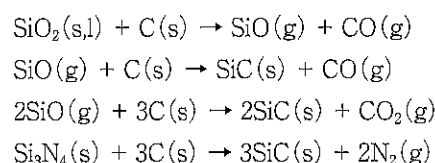


図7 CNT添加 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-AlN}$ 系焼結体のCNT添加量に対するX線回折パターン

様に低下するものの1.8wt%添加までは95%以上の緻密な焼結体を得られている。95%の焼結体をHIP処理すると密度は98%以上に上昇した。一方、HPによればCNT12wt%添加でも95%以上の密度が達成された。このように、用いられた組成系は低温で緻密化が顕著であることが確認された。

4.2 X線回折による構成相

図6に焼結助剤として $\text{TiO}_2\text{-AlN}$ の有無の場合の焼結体のX線回折パターンの比較を、図7にGPSによって作製した焼結体のX線回折結果を示す。図6によれば、構成相はCNT1.8wt%までは α 及び $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ からなっているが、それ以上のCNTを添加すると新たにSiCと $\alpha\text{-Sialon}$ が出現した。これはCNTが消滅したことを示唆する結果である。一方、HPの場合は、12wt%CNT添加までCNTを存在させることができた。このことは、次項のSEM観察結果と、次式に示されるSiCの生成が低温での緻密化によって阻止できることに起因すると考えられる。



4.3 微構造観察

図8、図9に代表的ないくつかの試料についての破面のSEM観察結果である。この写真から明らかなように、1.8wt%CNT,GPS焼結では、 AlN-TiO_2 添加系ではCNTの残存が明確に認められる。図9によれば、CNT3wt%以上の添加でGPSではCNTが消滅するが、HPの場合は多量のCNT添加でもCNTが残存するのが認められる。なお、窒化ケイ素母体は通常の窒化ケイ素と同様な柱状結晶粒と粒界ガラス相からなるものであった。ラマンスペクトルによれば、1.8wt%添加GPS焼結体、及び12wt%添加HP焼結体のいずれにおいてもCNTのスペクトルが観察されている。

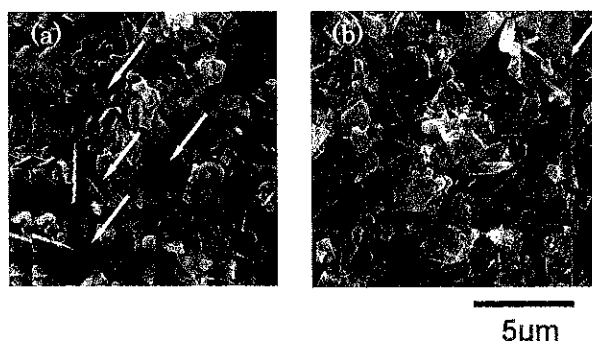


図8 CNT添加系窒化ケイ素焼結体の微構造：(a) $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-AlN}$ 系、(b) $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系

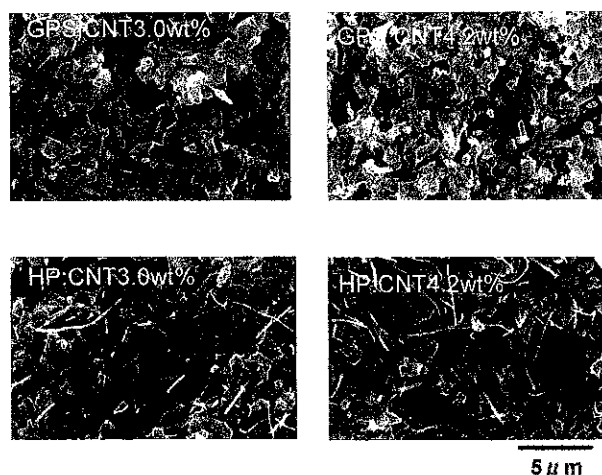


図9 CNT添加 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-AlN}$ 系焼結体の微構造：GPSとHPプロセスの比較

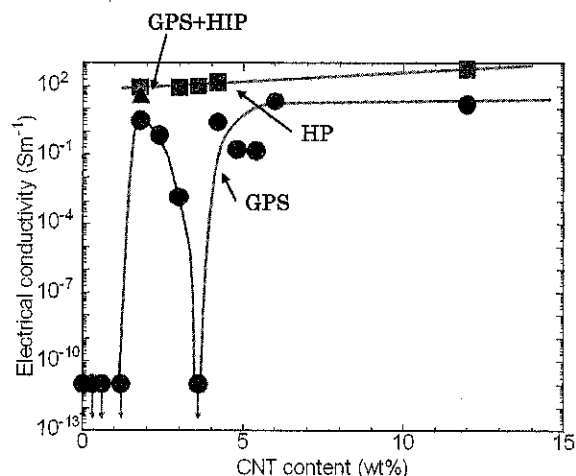


図10 CNT添加系窒化ケイ素焼結体の導電率とCNT添加量の関係

4.4 導電率の測定

図10にGPS, GPS+HIP, HPの各焼結体のCNT添加量に対する導電率の変化を示す。この結果によればHP材はいずれも高い導電率を示した。このことは、X線回折結果及びSEM観察結果と対応しており、CNTが粒界に分散して有効な導電性を与えたものと考えられる。一方、GPSの場合はCNTの添加によって導電率が上昇したが、CNTの添加量が増すと導電率が急激に低下し、CNTがさらに増加すると導電率は再び増加する傾向を示した。このことは、CNTの少量添加の場合は緻密化が先行するためCNTが残存して導電率が上昇するが、CNTの量が増すと緻密化が阻害されてSiCに変換されるため多量のCNT添加領域で再び導電率が向上したものと考えられる。なお、1.8wt%CNT添加のGPS焼結体に対してHIP処理を行

うと、緻密化がさらに促進されるため導電率も向上する結果が得られた。以上から、CNTの粒界への残存が可能であれば導電性が付与されその量に応じて導電率が制御できることが確認された。しかし、CNTは凝集しやすいことからこれをいかに均一に分散するかが最も重要な課題であろう。

4.5 機械的特性

代表的なCNT添加窒化ケイ素焼結体の諸特性を表2に示す。この図より曲げ強さや破壊靱性等の機械的特性は、CNT無添加の焼結体とほぼ同等の特性値を示すことが確認された。例えば、GPS+HIP焼結体とHP焼結体の3点曲げ強さはそれぞれ721と904MPaであり、CNT無添加と同等の値を示した。破壊靱性はいずれも6.5~6.6MPam^{1/2}であった。これらはこれまで報告されているCNT添加窒化ケイ素焼結体中で最も高い値であり、CNT添加によって機械的特性と導電性を共生させた窒化ケイ素を世界に先駆けて創製することができた。このような材料の出現は摺動部材への静電気によるダストの付着を抑制することができ、電子機器や高精密な機器への応用を可能にすることが期待される。

5. おわりに

窒化ケイ素はエンジニアリングセラミックスとして総合的に優れた機能・特性を保持することから多くの分野への応用が期待され、今なお先進部材としての研究が進められている。中でも、ベアリングに代表される摺動部材は窒化ケイ素のもつ本質的な機能が最も活用できる分野であり1984年に実用化されて以来着実に発展してきている。中でもSi₃N₄-Y₂O₃-Al₂O₃-TiO₂-AlN

表2 CNT添加Si₃N₄-Y₂O₃-Al₂O₃-TiO₂-AlN系焼結体の諸特性

	GPS-HIP	HP	no CNT GPS-HIP
Relative density / %	96.4	98.3	98.4
Electrical conductivity / Sm ⁻¹	30.0	79.3	<10 ⁻¹⁰
Bending strength ^b / MPa	721	904	950
Fracture toughness (SCF)/MPam ^{1/2}	6.6	6.5	6.5
Vickers hardness / GPa	14.3	14.8	15.2

系を基とする焼結体は優れた耐摩耗特性を示すことからこの分野における標準的材料のひとつになっている。

このたび、この基本組成系にCNTを添加して緻密に焼結する技術を開発したことにより、窒化ケイ素の摺動材料としての特性を損なうことなく導電性を付与させることに成功した。この技術はまだシーズの段階ではあるが、今後の更なる研究促進によって信頼性を向上させ実用化に導くことができるものと確信している。

参考文献

- 1) Y. Oyama and S. Kamigaito, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 10(11), 1637 (1971).
- 2) K. H. Jack and W. I. Wilson, *Nature (London), Phys. Sci.*, 238(80), 28-29 (1972).
- 3) A. Tsuge, K. Nishida and M. Komatsu, *J. Am. Ceram. Soc.*, 58(7-8), 323-326 (1975).
- 4) K. Komeya and F. Noda, *SAE Paper* No.740237 (1974).
- 5) T. Yamada and Y. Kotoku, *Jpn. Chem. Ind. Assoc. Mon.*, 42, 8 (1989).
- 6) M. Mitomo, *J. Mater. Sci.*, 11(6), 1103-1107 (1976).
- 7) 小松通泰他, 日本特許No. 1269316 (1985).
- 8) K. Komeya and H. Kotani, *JSAE Rev.*, 7, 72-79 (1986).
- 9) K. Komeya, *Ceram. Trans.*, 133, 3-16 (2002).
- 10) H. Takebayashi, K. Tanimoto and T. Hattori, *J. Gas Turbine Soc. Japan*, 26(102), 55-60 (1998).
- 11) H. Takebayashi, K. Tanimoto and T. Hattori, *J. Gas Turbine Soc. Japan*, 26(102), 61-66 (1998).
- 12) J. Tatami, M. Toyama, K. Noguchi, K. Komeya, T. Meguro and M. Komatsu, *Key Engineering Materials*, 247, 83-86 (2003).
- 13) T. Yano, J. Tatami, K. Komeya and T. Meguro, *J. Ceram. Soc. Japan*, 109(5), 396-400 (2001).
- 14) H. Kawaoka, T. Sekino, T. Kusunose and K. Niihara, *J. Mater. Res.*, 18, 12, 2752-2755 (2003).
- 15) L. Gao, J.G. Li, T. Kusunose and K. Niihara, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 24, 381-386 (2004).
- 16) S. Iijima, *Nature* 354, 56 (1991).
- 17) S. Rochie, *Ann. Chim. Sci. Mater.* 25, 529-532. (2000).
- 18) H.J. Dai, *Surface Science*, 500, 218-241 (2002).
- 19) Ch. Laurent, A. Peigney, O. Dumortier, and A. Rousset, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 18, 2005-2013 (1998).
- 20) G.-D. Zhan, J. D. Kuntz, J. Wan, and A. K. Mukherjee, *Nature Materials*, 2, 38-42 (2003).
- 21) Cs. Balázs, Z. Kónya, F. Weber, L. P. Biró and P. Arató, *Mater. Sci. and Eng.: C*, 23, 6-8, 1133-1137 (2003).
- 22) T. Tatami, T. Katashima, K. Komeya and T. Meguro, *J. Am. Ceram. Soc.*, in press.

Caption

- Fig. 1 Comparison in rolling fatigue life between silicon nitride ceramics, $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, and steel, SUJ2.
- Fig. 2 Advantages of silicon nitride ceramics as bearing materials.
- Fig. 3 Comparison in densification rate between $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-AlN}$ and $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$
- Fig. 4 TEM photographs of typical silicon nitride ceramics: $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-AlN}$ ($\text{TiO}_2/\text{AlN}=5\text{wt\%/}5\text{wt\%}$)
- Fig. 5 Relative densities of CNT-dispersed silicon nitride ceramics: (a) $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-AlN}$, (b) $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$.
- Fig. 6 X-ray diffraction patterns of CNT-dispersed silicon nitride ceramics: (a) $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, (b) $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-AlN}$.
- Fig. 7 X-ray diffraction patterns of CNT-dispersed silicon nitride ceramics against CNT content.
- Fig. 8 Microstructures of 1.8wt% CNT-dispersed silicon nitrides: (a) $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-AlN}$, and (b) $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$.
- Fig. 9 Microstructures of CNT-dispersed silicon nitrides: comparison between GPS and HP processes.
- Fig. 10 Relations between electrical conductivity and CNT content in CNT-dispersed silicon nitrides.
- Table 1 Key innovation in silicon nitride bearings development.
- Table 2 Various properties of CNT-dispersed silicon nitride ceramics fabricated from the $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-AlN}$ composition.

ナノ粒子コンポジットによる高機能材料の開発

ライオン株式会社 化粧品研究所

戸堀 悦雄

1. はじめに

ナノ粒子やナノ構造制御などのナノテクノロジーに注目が集まっている。ナノ粒子はバルクとは異なる物性が発現する点で興味深い、その特徴を生かし、使いこなす技術が必要である。当社ではナノ粒子の性質を十分に生かすためのコンポジット開発、あるいはナノ粒子のマトリックス中の分散性制御によって、その応用範囲を広げる検討を進めている。この中で、ナノ粒子の存在状態をコントロールすることで実用化できた例として、①チタニアナノ粒子をアルミノ珪酸塩にインターカレーションすることで有機素材へのダメージを低減し、広範囲の素材に消臭・抗菌効果が付与できる複合化材料、及び②カーボンを高分散させることで導電性と機械的強度の両立を可能にした複合化プラスチック材料について、そのプロセス、構造及び特徴を紹介する。

2. 多孔質アルミノケイ酸塩への担持による光触媒の高機能化¹⁻³⁾

光触媒は親水防汚機能材料として外壁・窓ガラスなどに多く利用され、更にその機能を活かして内装塗料やインテリアなどの用途へ活躍の場を広げつつある。しかし、繊維やプラスチックなどの有機素材中では、光触媒の酸化力で素材の耐久性が失われるという大き

な課題がある。この課題を解決する方法として、光触媒表面を多孔質シリカやアパタイト結晶で被覆し、有機素材やバインダーに直接接触することを防ぐ工夫がなされている。

当社では多孔質アルミノケイ酸塩に酸化チタンを複合化した材料（以後、複合体）を開発した。この材料は、繊維やプラスチックなどの有機素材に加工しても、光触媒効果により素材が劣化することを抑える特徴をもっている。また、この複合体は、多孔質アルミノケイ酸塩が持つ消臭性や暗所下の消臭・抗菌性により、光触媒効果を補う性能を有していることも大きな特徴である。既にインナー、カーテン、蒲団カバー、シーツ、パジャマ、タオルなどの繊維製品に応用され始めている。

2.1 複合体の構造

アルミノケイ酸塩は、表面が多孔質で4nm～100nmの細孔分布をもつ当社市販品である（表面積160m²/g、平均粒子径7μm）。このアルミノケイ酸塩粒子に酸化チタン（1次粒子径7nm）を担持させることで複合体が得られる。この複合体の断面TEM写真を図1に示す。アルミノケイ酸塩粒子の表面近傍に微粒子が存在し、この部分をEDSにより元素分析するとTiが検出され、アルミノケイ酸塩粒子の表面内部に酸化チタンの存在を確認できた。更に、この粒子径は約20nmであることから、酸化チタンは数個の凝集体として担持されていることがわかる。

2.2 複合体を含有する素材の耐光性

この複合体を紙や樹脂に加工した際の素材の耐光性を検討した。光触媒とアルミノケイ酸塩を乾式混合させた粉体を内添した紙は、紫外線が1年相当照射された時、引張強度が初期に比べ約50%低下した。一方、

Development of Nano-Composite Materials

Norio TOBORI, Ph. D.

ライオン株式会社 化学品事業部 化学品研究所
副主席研究員Associate Senior Research Manager, Chemicals Research
Laboratories, Chemicals Division, LION Corporation

連絡先：〒132-0035 東京都江戸川区平井7-13-12

E-mail: btobo@lion.co.jp

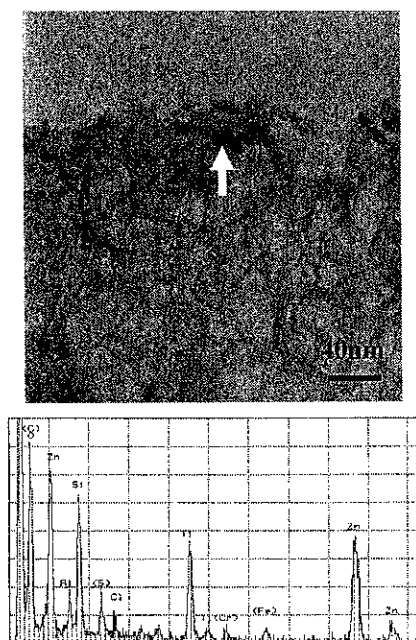


図1 酸化チタン／アルミノケイ酸塩複合体のTEM写真とEDSチャート（矢印部分）

複合体を内添した紙の引張強度は、全く低下せず初期の強度を維持した（図2）。また、ポリプロピレン（PP）樹脂に混練した場合、酸化チタンを混練した樹脂板は時間の経過とともに重量が減少したが、複合体を含有した樹脂板の重量は、ブランクと同様に変化しなかった（図3）。以上の結果から、アルミノケイ酸塩に複合化した酸化チタンは、紙や樹脂の素材を光により劣化しないことがわかる。これは酸化チタンがアルミノケイ酸塩粒子表面の細孔に存在するため、素材と直接接触しないためと推察される。

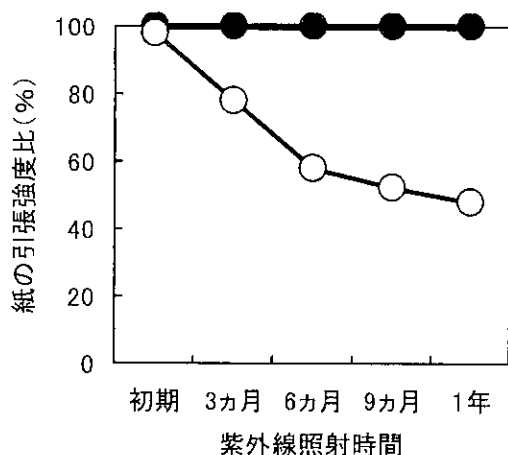


図2 酸化チタン／アルミノケイ酸塩複合体を内添した紙のUV照射時の引張強度（○：乾式混合体，●：複合体）

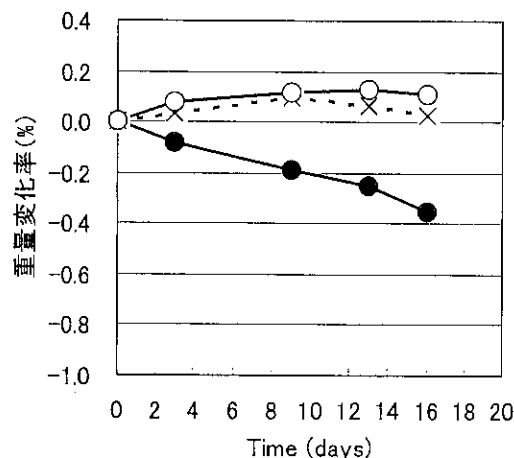


図3 各粉体を混練したPP樹脂のUV照射による重量変化（×：無添加，●：酸化チタンのみ，○：複合体）

2.3 複合体の光触媒効果

次いで、複合体の光触媒効果を確認した。UV照射下と暗所でのアセトアルデヒド濃度の経時変化を図4に示す。暗条件下では48時間経過しても、アセトアルデヒド濃度はほとんど変化しないが、約4時間UV照射するとアルデヒド濃度は検知限界0.2ppm以下に減少し光触媒により分解されたことがわかる。この系に同量のアセトアルデヒドを再び注入し紫外線を照射すると、再びアルデヒドは検知限界以下となった。

同じ複合体を用いて、同様にホルムアルデヒド濃度の経時変化を測定した結果を図5に示す。左図はアルミノケイ酸塩単独の結果で、時間と共にホルムアルデヒド濃度は減少するが、UV照射の有無には影響しない。一方、複合体は、24時間後のホルムアルデヒド濃

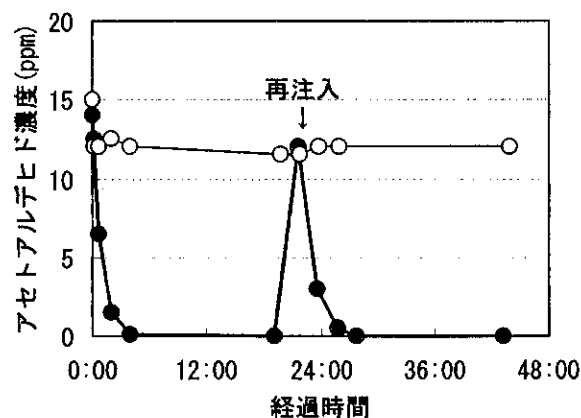


図4 複合体存在下でのアセトアルデヒド濃度の経時変化（●：UV照射下，○：暗所）

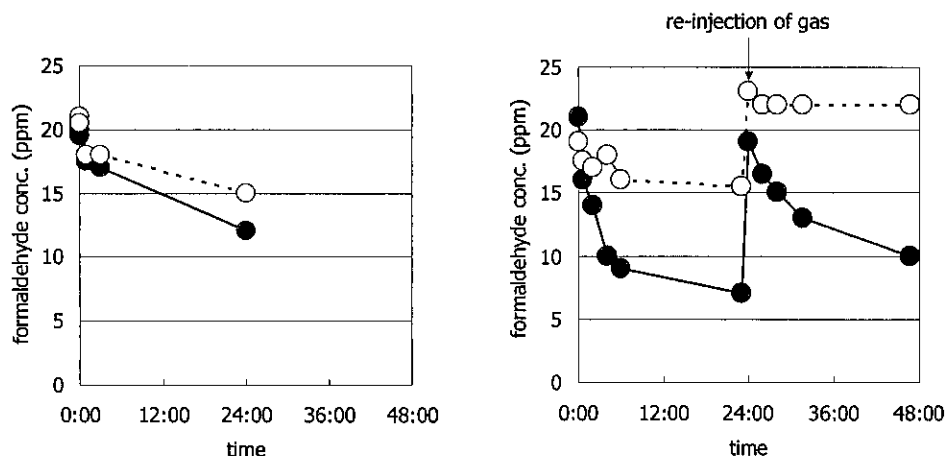


図5 アルミノケイ酸塩および複合体によるホルムアルデヒド濃度の経時変化
(左図：アルミノケイ酸塩，右図：複合体，●UV照射下，○暗所)

度がUV照射時に暗所での濃度の1/2にまで減少した。UV照射により大きく濃度減少したことから、この濃度減少は光触媒による分解と考えられる。24時間後に再びガス濃度を約20ppmとなるようにガスを注入し紫外線を照射しても、複合体によりホルムアルデヒド濃度は再び低下した。この結果は、同時に測定した分解ガス(CO₂)濃度の測定結果からも裏付けられている。

3. 導電性カーボンブラックの分散制御によるプラスチックの高機能化⁴⁾

カーボンブラックは古くからゴムなどの充填材として使用されている粉体であるが、実際には一次粒子径が20~40nmでありナノ粒子として取り扱うべき材料である。特殊な製法を用いることによってカーボン粒子に導電性を持たせることができ、金属代替、制電目的(静電気放電防止、帯電防止)、あるいは電磁波障害(EMI)対策のために、絶縁性である高分子材料に導電性を付与することが行われている。しかし、特に導電性カーボンブラックと呼ばれる比表面積の大きいカーボンブラックは、高分子材料中への均一分散が難しく、この分散性が高分子材料の力学特性にも大きく影響を及ぼすため、機械的および化学的な分散制御が行われている。

当社では導電性カーボンブラックの中でも比表面積が著しく大きいケッチェンブラックを販売しており、さらにこの川下展開としてエンジニアプラスチック中にケッチェンブラックを分散させた導電性コンパウンドを製造・販売している。この特徴は、ポリマーアロイの応用や耐熱性高分子分散剤の添加で高分子材料中でのケッチェンブラックの存在状態をコントロールす

ることで、導電性の制御および力学特性の制御が可能なことである。この特徴から半導体包装材料だけでなく、OA機器部品や自動車部品として応用されている。

3.1 導電性カーボンブラックの構造と物性

導電性カーボンブラックの大きな特徴はその表面が数nmの擬似グラファイト構造(結晶子)を有している点である。実際には一次粒子では存在せず、数個の粒子が融着した状態で存在する(図6)。ケッチェンブラックは導電性カーボンブラックの中でも最大の比表面積と吸油量を有する(EC-600JD: 1270m²/g, 495ml/100g)。これ故、少量の添加量で導電性を発現するが、同時に高分子材料中での分散性に劣るという欠点も有している。



図6 ケッチェンブラックのTEM写真

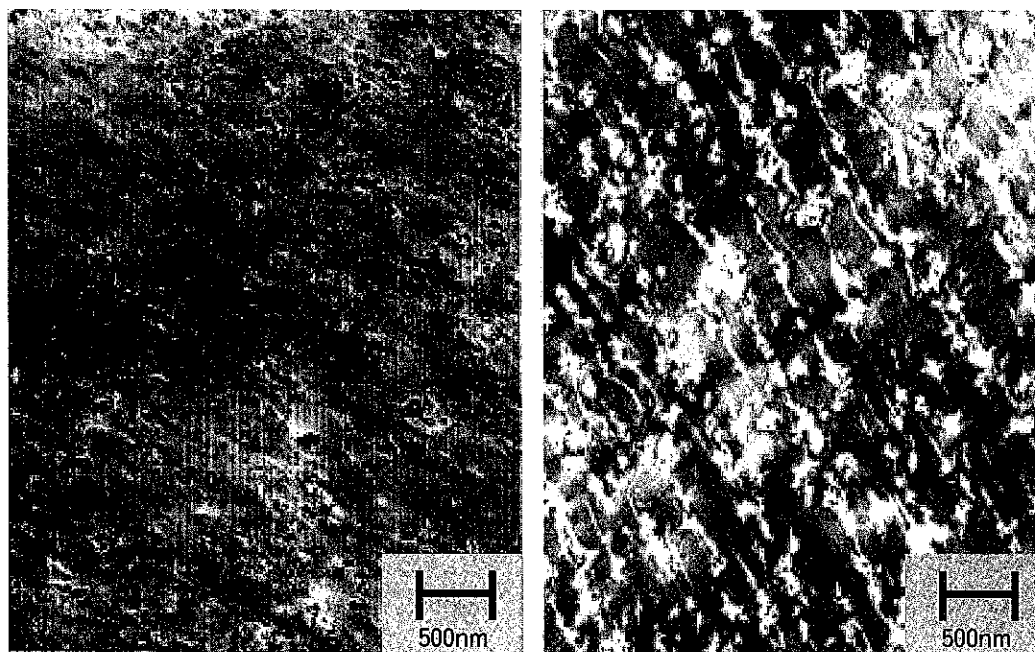


図. 7 PC単独系及びPC・ポリエステル混合系中のケッチェンブラックの分散状態
(左図: PC/ケッチェンブラック10%, 右図: PC・ポリエステル/ケッチェンブラック5%)

3.2 ポリマーアロイによるカーボン分散性の制御

この高分子材料中での分散状態を制御するために、ポリマーアロイの技術を応用した。ポリマー自体は溶解度パラメータが比較的近く海島構造をとるポリマーアロイにおいて、カーボンブラックとの濡れ性が大きく異なる場合、カーボンブラックが局在化することを見出した。

図7にその結果を示すが、PC（ポリカーボネート）単独ではケッチェンブラックが均一に分散しているのに対し、PC・ポリエステル混合系ではポリエステル部分（図では白い部分、ポリエステル量：30%）にケッチェンブラックが局在化している様子がはっきりと観

察できる。図8はケッチェンブラック含有量を5%に固定し、マトリックス樹脂であるPCとポリエステルの比率を変化させたコンパウンド成形体の表面抵抗率をプロットしたものである。少量のポリエステルを配合することで導電性が著しく低下することがわかる。これは、ポリエステル中のカーボン濃度が高まることで、少ないカーボン量で導電チャンネルを形成し、導電性を発現するためである。この効果をケッチェンブラック含有量の変化で見たものが図9である。ポリエステル混合系は全体的に少ないカーボン添加量で導電性が発現している。さらに、ポリエステル混合系では、シートにした際の耐折強度が著しく増大することが確

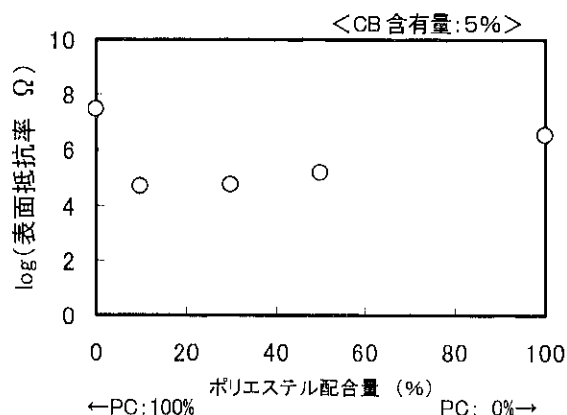


図8 PC樹脂/CB系におけるポリエステル配合量と導電性（表面抵抗率）の関係

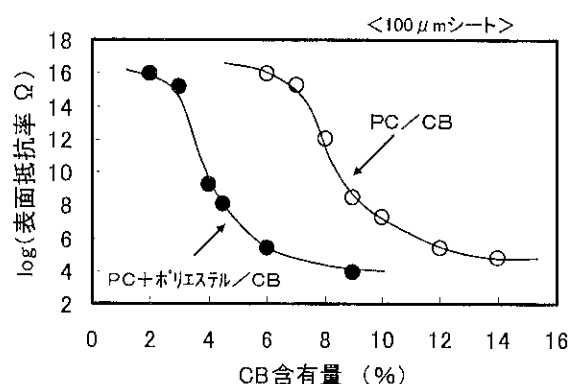


図9 カーボン添加量と導電性の関係に及ぼすポリエステル添加の影響

認められ(PC単独系:10回, PC・ポリエステル混合系:300回), 力学特性も改善することができた。

4. まとめ

当社では, ナノ粒子を無機粒子や有機物質と複合化した機能材料の開発を進めている。この中で, ナノ粒子の存在状態をコントロールすることで実用化できた例として, ①チタニアナノ粒子をアルミノ珪酸塩にインターカレーションすることで有機素材へのダメージが減少し広範囲の素材に消臭・抗菌効果が付与できる複合化材料, 及び②カーボンを高分散させることで導電性と機械的強度の両立を可能にした複合化材料について, そのプロセス, 構造及び特徴を紹介した。今後, 更に検討を進め, ナノテクノロジーの実用化に努めていきたい。

引用文献

- 1) 篠原久典, 笠井寛, 角井寿雄, 工業材料, 47-6 (1999) 40.
- 2) 二階堂雅則, 古屋幸子, 角井寿雄, 表面技術, 55-5 (2004) 33.
- 3) T. Kakui, M. Nikaido and S. Furuya, ACS, 107th Annual Meeting (2005), Baltimore.
- 4) 戸堀悦雄, プラスチックスエージ, 5 (2004) 164.

Caption

- Fig. 1. TEM-EDS (Energy Dispersion X-ray Spectrometry) analysis of the surface of TiO_2 /aluminosilicate composite.
- Fig. 2. Changes of tensile strength of paper with TiO_2 /aluminosilicate composite under UV light. ○: dry blend type, ●: composite type
- Fig. 3. Weight changes of PP resins adding various powders by UV irradiation. ×: without powder, ○: TiO_2 only, ●: TiO_2 /aluminosilicate composite
- Fig. 4. Time dependence of acetaldehyde concentration at the presence of TiO_2 /aluminosilicate composite. ●: under UV light, ○: dark place
- Fig. 5. Time dependence of formaldehyde concentration at the presence of TiO_2 /aluminosilicate composite. left figure: only aluminosilicate powder, right figure: TiO_2 /aluminosilicate composite, ●: under UV light, ○: dark place
- Fig. 6. TEM photograph of Ketjenblack
- Fig. 7. Dispersed state of Ketjenblack in the PC resins and PC+Polyester alloy. left figure: PC/Ketjen-black 10%, right figure: PC+Polyester/Ketjen-black 5%
- Fig. 8. Relation between surface resistivity and polyester ratio in the PC/carbon composite.
- Fig. 9. Effect of polyester on the relation between the surface resistivity and carbon content.

アルコキシシランを用いたシリカ微粒子の分散と工業化

荒川化学工業株式会社 研究所

合田 秀樹

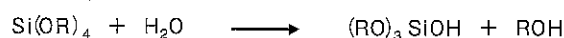
1. はじめに

1.1 ゼルーゲルハイブリッド

壊れ難くて軽いプラスチックと、硬くて熱に強いセラミックの両方の性質を持つ材料を開発することが、複合材料開発の大きな目標の一つであった。しかしプラスチックとセラミックは化学的に大きく異なった性質を持っており、うまく混ぜ合わせることは簡単な技術ではない。近年、ゼルーゲルハイブリッド法と呼ばれる方法で、プラスチック等とセラミックのナノレベルの混合が可能になり注目を集めている。これらの材料は、層間挿入法やナノファイラー分散法によるナノコンポジット作製と共にナノテクノロジーブームの中核を成し、研究開発が盛んに行われるようになった^{1)~3)}。

ゼルーゲル法とは、図1にあるように、アルコキシシラン〔TMOS (テトラメトキシシラン) やTEOS (テトラエトキシシラン)〕に代表される金属アルコキシドを硬化して金属酸化物の薄膜を作製する方法である。このゼルーゲル硬化反応を選択された溶融ポリマー或いはポリマー溶液で行うと、ゼルーゲル硬化によるシロキサン結合の成長をポリマーが阻害し、数ナノサイズのシリカがポリマー中に分散した硬化物が

加水分解



縮合

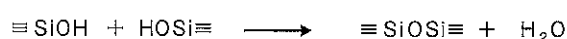


図1 ゼルーゲル硬化反応

得られる。これをゼルーゲルハイブリッドと呼ぶ。主には、ゼルーゲル硬化の過程で生成するシラノール基 (Si-OH) とポリマー中の水素結合基との相互作用を利用する¹⁾²⁾。ゼルーゲル法を応用した複合材料は完全に透明であり、一見して異種の混合材料という印象は持たない。そのため、コンポジットよりハイブリッドという言葉が用いられる。

1.2 分子ハイブリッドの分子設計

複合材料において、マトリックスのポリマー材料に分散するセラミック粒子の粒子径が小さくなると、両材料の界面は反比例的に増え、複合材料物性に及ぼす分散粒子の効果が大きくなる。我々がゼルーゲル法ハイブリッドに着目し、ポリマー鎖長より小さいシリカを分散させた分子ハイブリッドに目標を定めて開発を進める理由はここにある。

ゼルーゲルハイブリッド法では利用できるポリマー材料種が生成するシリカと強い相互作用を生むアルコール溶性や水溶性ポリマー材料系に限定される。更にはゼルーゲルハイブリッドの形成過程では、ゼルーゲル硬化反応が溶剤の蒸発やポリマーの硬化反応と競争して起こり、これらの各々の相対的速度が生成するハイブリッド材の出来栄 (シリカの分散状態) を決定するため、溶剤の種類、硬化条件、ハイブリッド材の膜厚などの環境変化に強く影響され、従って様々な用途に工業的に安定して利用するのに困難が生じる。¹⁾⁴⁾

Dispersion of Silica Particles from Alkoxysilane in Polymer Matrix Using Sol-Gel Curing and Its Industrialization

Hideki GODA

荒川化学工業株式会社研究所 新事業企画開発部

ハイブリッドグループ グループリーダー

Group Leader, New Business Creation Dept. Research & Development Center

ARAKAWA CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.

連絡先: 〒538-0053 大阪市鶴見区鶴見1丁目1番9号

E-mail: goda@arakawachem.co.jp

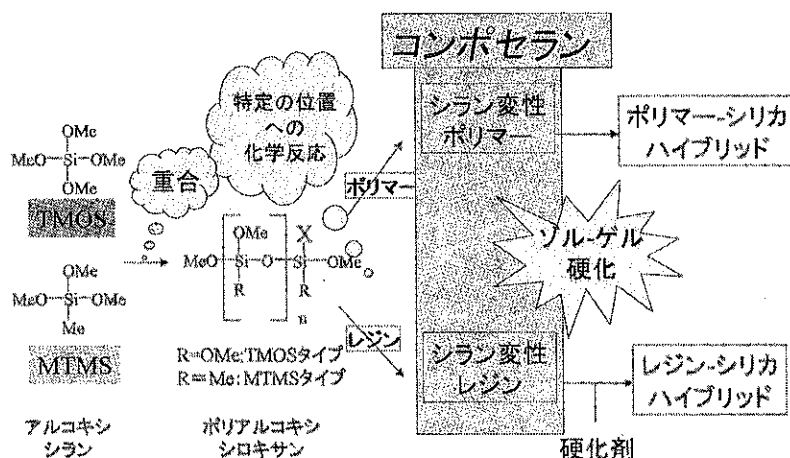


図2 位置選択的分子ハイブリッド作製方法

我々は幅広いポリマー材料に応用でき、かつ、誰がどの様に硬化しても安定してシリカのナノ分散が得られるハイブリッド手法の開発を目指した。

プラスチック材料にガラスなどのセラミック粒子を混ぜると、耐熱性が上がる反面、硬くて脆くなろうことは想像する易しい。異種の材料を混ぜると、必ずその長所と短所が複合材料の性質に反映される。我々の研究は、このようなポリマーとシリカとの相加平均的材料を創ろうという考えに基づくものではない。用途を鑑み、双方の長所を寄せ集めた新材料の誕生を目指すものであった。

我々の開発した位置選択的分子ハイブリッド手法は上記の複合材料の課題をことごとく解決するハイブリッド手法である。図2にあるように、位置選択的分子ハイブリッド手法では、アルコキシシラン化合物を重合し、グリシジル基などの官能基（図中のX）を持ったポリアルコキシシロキサンとした後、その官能基を使って、ポリマーの特定の部位にポリアルコキシシロキサンを導入し、アルコキシシラン変性ポリマーとする⁵⁾。ポリアルコキシシロキサン部位は、モノマー同様のゾル-ゲル硬化反応しシリカを形成する。アルコ

キシシランをポリマーとを事前に反応し共有結合で結びつけることで、幅広いポリマー材料にハイブリッド技術に応用することが出来、また膜厚や硬化条件などの環境の影響を受けにくく、安定したシリカ分散が実現する。

我々の位置選択的分子ハイブリッド手法の最も重要な利点は、用途に合わせた設計が可能であることである。高分子学者がモノマーの種類と配列を設計してバルク物性を調整するのに似て、ゾル-ゲル硬化で生成するシリカを一種のモノマーに見立て、バルク物性が各用途での顧客ニーズに合うようにシリカの位置を設計する。ポリマー鎖長より十分に小さいシリカはポリマーの特定部位を効率的に改質する一方、他の部位への影響を最小限に抑え、両者の長所を兼ね備えたハイブリッド材料に導く。

荒川化学工業(株)のポリマー-シリカハイブリッド材料「コンポセラン」はこのような位置選択的分子ハイブリッドを工業的に具現化した商品である。

同社では、

コンポセランE：エポキシ樹脂-シリカハイブリッド⁶⁾、

コンポセランP：フェノール樹脂-シリカハイブリッド⁷⁾、

コンポセランU：ポリウレタン-シリカハイブリッド^{8) 9)}、

コンポセランH：ポリアミドイミド-シリカハイブリッド¹⁰⁾、ポリアミド-シリカハイブリッド¹¹⁾、

コンポセランAC：アクリル樹脂-シリカハイブリッドの他、様々のポリマー材料に対するシリカハイブリッドを開発、様々な分野の顧客に販売している。

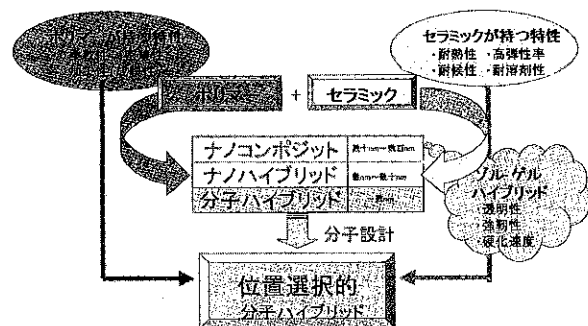


図3 位置選択的分子ハイブリッドの利点

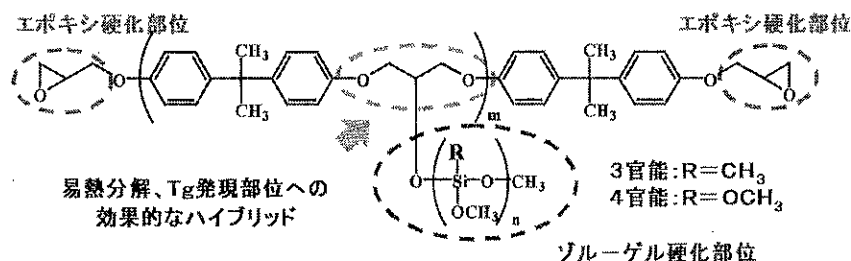


図4 シラン変性エポキシ樹脂 (コンボセランE) の化学構造

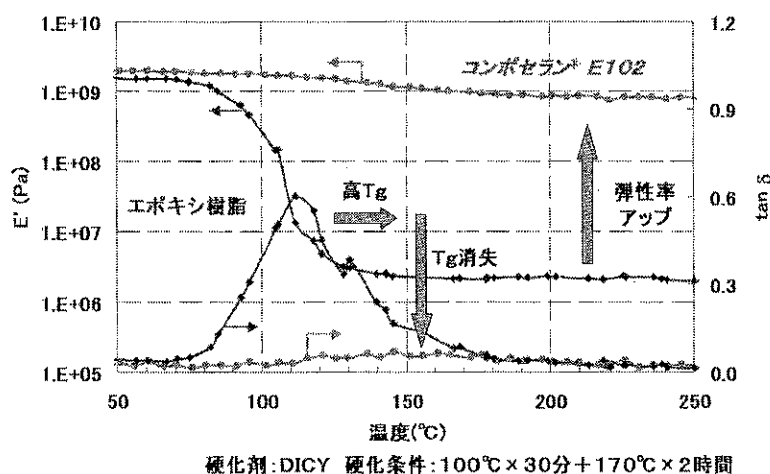


図5 エポキシ樹脂-シリカハイブリッドの耐熱性 (DMA)

2. 融けないプラスチック～エポキシ樹脂系ハイブリッド

ポリマー材料は T_g (ガラス転移温度) を超えると軟化し、大きく物性を損なう。環境問題でハロゲン化エポキシ樹脂の使用が危ぶまれる現代、電子材料などハイテク業界においては耐熱性、難燃性エポキシ樹脂のニーズは大きい。

エポキシ樹脂系ハイブリッドでは、耐熱性を向上するために、図4のようにエポキシ樹脂の熱に弱い部分にアルコキシシランオリゴマー、硬化してシリカを導入し、硬化物の T_g 消失 (図5)、熱分解温度上昇、熱膨張率低下現象を実現する⁶⁾。

更にシリカの低誘電性、無機基材密着性が更なる付加価値を呼び、様々な用途で素材としての工業的利用が進んでいる。プリント基板周辺の絶縁材料としては耐熱性及び絶縁性が評価され、レジストインキ¹²⁾、ビルドアップ基板用層間絶縁樹脂¹³⁾、補強剤として本材料の成分利用が進んでいる。半導体用途では、異方性導

電フィルム (ACF) の耐熱性成分としても利用され出した。難密着素材へのコート材としては密着性と耐光黄変性が評価され日本瓦の修復の下塗り塗料、カーポートなどポリカーボネート素材へのハードコート材として利用されている。溶融亜鉛メッキのアンカー剤としての利用は廃液に問題を有するクロメート修理に代わるものであり、環境的貢献は大きい。また最近成長が著しい液晶ディスプレイ関係では、耐熱性とガラス基材密着性が評価され、液晶用シール剤として成分利用が順調に増えつつあり、カラーフィルター保護膜としても工業化が検討されている。

また我々はエポキシ樹脂-シリカハイブリッド相と液状ポリマー相がマイクロ相分離する3元ハイブリッドを開発、耐熱性と密着性、柔軟性を兼ね備えるフレキシブルプリント基板用接着剤を工業化するに至っている。

原料のシラン化合物はテトラメトキシ体、アルキルトリメトキシ体を使い分け、吸水率や電気特性、力学強度を調整、エポキシ樹脂もビスフェノールとノボ

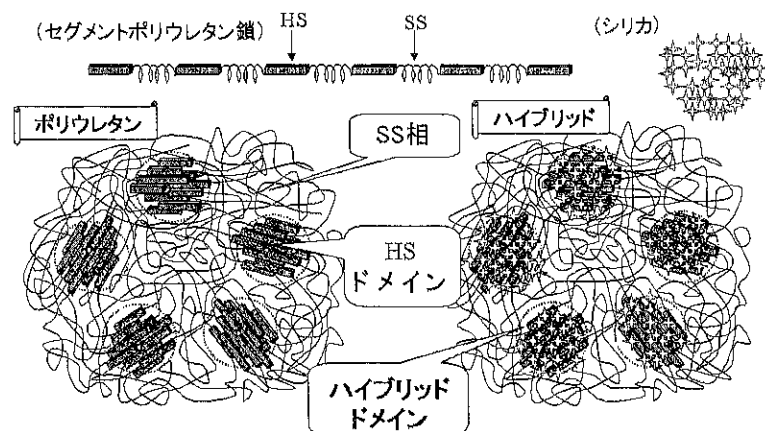


図6 ウレタン-シリカハイブリッドのモデル

ラックを取り揃え、ユーザーの多様なニーズに応えている。

3. 強靱な樹脂～フェノール樹脂系ハイブリッド

エポキシ樹脂の硬化剤であるノボラックフェノール樹脂にシリカを結合させると低熱膨張性や熱分解温度はエポキシ系には及ばないものの、架橋点へのシリカ導入で、同レベルのTg消失と力学的強靱性を発現する⁷⁾。

このようなフェノール系ハイブリッドは耐熱性、難燃性、力学強度が買われ、スピーカー素材として工業化されている。

4. 柔らかいシリカハイブリッド～ウレタン系ハイブリッド

ウレタンのゴム弾性を活かしてシリカをハイブリッドするには、シリカ位置の限定は不可欠である。ウレ

タンは典型的なゴム材料であり、液状のソフトセグメント (SS) 相に固体のハードセグメント (HS) ドメインが分散した構造を持つ。図6のように、ウレタン-シリカハイブリッドではシリカをHS相にのみ複合化し、ハイブリッドドメインを形成させる様に工夫している。シリカの寄与でHSドメインに耐熱性を付与する一方で、SSはシリカの影響から守り、柔軟性は保持させる。我々はシリカ表面に結合した発色基の発光スペクトルから分子ハイブリッドを証明、更にSALSを利用してドメイン間の相互作用を報告している^{8),9)}。本ハイブリッド材は柔軟性と耐熱性を活かし、フレキシブル基板周囲のコート材料、内視鏡¹⁴⁾、弾性塗料、封止材料として利用が進んでいる。

5. イミドに代わる安価エンプラ～アミドイミド系ハイブリッド

アミドイミドは、イミド対比で5分の1以下のモノ

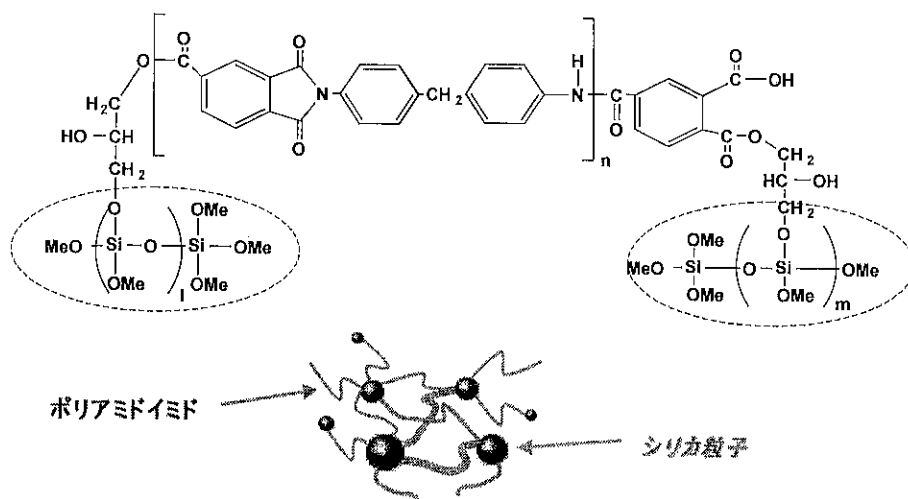


図7 シラン変性アミドイミドの化学構造

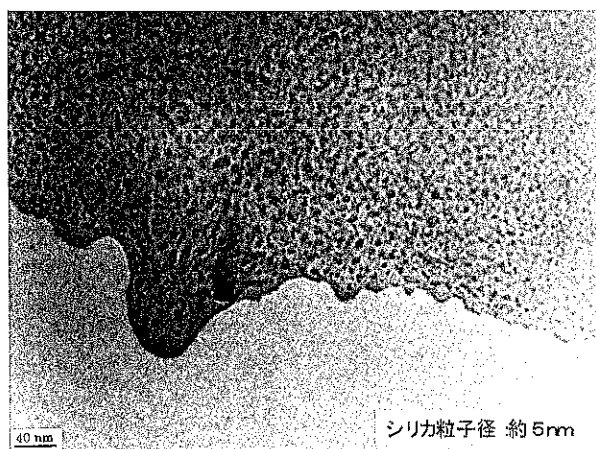


図8 イミドーシリカハイブリッドのTEM画像

またイミドーシリカハイブリッドフィルムはシリカがイミド鎖を架橋するように位置し、その為、粗化工程なしに簡単な前処理で湿式メッキを行うことが可能になる(図9)¹¹⁾。この湿式メッキを用いると、フィルム/金属界面の平滑性の優れた積層体を得られ、薄い導電層、平坦な界面は今後ファイン化が進むプリント基板のニーズに適応する技術として顧客の反応は良い。

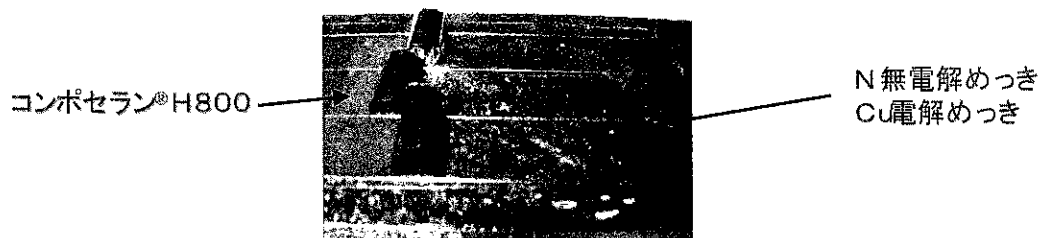


図9 メッキ後のイミドーシリカハイブリッドフィルム

マーコストであり極めて安価であるにも関わらず、柔軟性不足、高誘電率、高吸水率から、ハイテク電子材料としての使用例は殆どない。シリカ複合で柔軟にすることは出来ないが、図7のように、分子末端にのみポリメトキシシロキサンを導入、シリカ効果を分子末端架橋に限定的にすることで、ポリアミドイミド本来の柔軟性を保持したまま、ポリアミド並の吸水率、誘電率を実現にすることに成功した¹⁰⁾。アミドイミド系ハイブリッドは、超高耐熱エナメル線¹⁵⁾や摺動部品¹⁶⁾プリンター用ベルト材料としては工業的利用が本格化している。

6. 無電解めっき可能なイミド (イミド系ハイブリッド)

イミドフィルムは耐熱性材料や絶縁材料として様々な分野で用いられているが、一方で導電体(金属)への密着に難儀がある。一方、アルコキシシラシランオリゴマーを側鎖に持つアミック酸を金属箔上でイミドに硬化すると、図8のようにシリカがナノ分散したプリント基板を得ることが出来、特に密着性に優れた二層フレキシブル基板として今期、工業化実績が開始した。

参考文献

- 1) Novak, B.C., *Adv. Mater.*, 5, (No.6), 422 (1993).
- 2) Chujo, Y., and Saegusa, T., *Adv. Polym. Sci.*, 100, 11 (1992).
- 3) Wilkes, G. L. and Orler, B. and Haung, H. H., *Polym. Prepr.*, 26(2), 300 (1985).
- 4) 山崎信介, 物質工学工業技術研究所報告 4, 41 (1996).
- 5) 荒川化学工業, WO01-05862, EP1123944, CN1318077T, TW483907, US6506868.
- 6) 合田秀樹, 色材協会誌, 77(2), 69 (2004).
- 7) 合田秀樹, 高分子討論会, 50, 2688, 2001.
- 8) Goda, H. and Frank, C. W. *Chemistry of Materials*, 13(7), 2783 (2001).
- 9) 合田秀樹, 高分子論文集(*Kobunshi Ronbunshu*), 59, 596 (2002).
- 10) 合田秀樹, 目崎正和, 高分子討論会, 51, 2245 (2002).
- 11) 合田秀樹, 藤原隆行, 未来材料, 3, 34 (2003).
- 12) 太陽インキ製造, 荒川化学工業; 特開2002-040633.
- 13) 松下電工, 荒川化学工業; 特開2001-261776.
- 14) 旭光学, 特開2002-224021.
- 15) 古河電気工業, 特開2001-319526.
- 16) 豊田自動織機, 特開2004-84656.

Caption

Fig. 1. Sol-gel Curing Reaction

Fig. 2. Site-selective Molecular Hybrid Preparation

Fig. 3. Advantages of Site-selective Molecular Hybrid

Fig. 4. Structure of Silane-modified Epoxy Resin (Compoceran E)

Fig. 5. High Heat Resistance of Epoxy-Silica Hybrid

Fig. 6. Chemical Model of Polyurethane-Silica Hybrid

Fig. 7. Structure of Silane-modified Poly(amide-imide)

Fig. 8. TEM Image of Polyimide-Silica Hybrid Film

Fig. 9. Polyimide-Silica Hybrid Film after Wet-plating Process

高分子材料中への粒子分散プロセスによる ポリマークレイナノコンポジットの開発

株式会社 豊田中央研究所 有機材料研究室

臼杵 有光

1. はじめに

合成樹脂やゴムが自動車部品から日用品に至るまで幅広く利用されるようになったのは、各用途に適したさまざまな合成樹脂、ゴムが生産されるようになったこと以外に、ガラス繊維やカーボンに代表されるフィラーの複合化による合成樹脂、ゴムの強度、剛性、耐熱性向上によるところが大きいと思われる。我々はクレイ（粘土）の1種であるモンモリロナイトがもつインターカレーション機能に着目して、合成樹脂やゴム中にその基本単位層（以下、シリケート層とよぶ）を均一に分散させることを検討してきた。

モンモリロナイトの結晶構造は、シリカ四面体層／アルミナ八面体層／シリカ四面体層からなるシリケート層が積層してなる。このシリケート層は厚さが約1 nm、一辺の長さが100nmのシート状をしている。このシリケート層を合成樹脂中にばらばらにして均一に分散させれば、まさに“分子サイズのフィラー”としての効果が期待できるからである。

ここでは、合成樹脂中にそのシリケート層を均一に分散させることに成功して得られたナイロン6-クレイハイブリッド（ナノコンポジット）とポリプロピレ

ン-クレイハイブリッドについて概説¹⁾するとともに、最近のゴムやアロイなどへの展開について触れる。

2. ナイロン6-クレイハイブリッド

2.1 モノマーをインターカレーション後、重合する方法

最初は、モンモリロナイトのシリケート層間でナイロン6のモノマーである ϵ -カプロラクタムを重合する方法によりシリケート層を分散させた。12-アミノドデカン酸 ($\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_{11}\text{COOH}$) のアンモニウム塩でイオン交換し、 ϵ -カプロラクタムを溶融（融点：70℃）させて混合後、250℃で処理すると、12-アミノドデカン酸を基点とし、 ϵ -カプロラクタムが開環重合した。重合の進行とともに層間は大きく広がり（10nm以上）、ナイロン6中にモンモリロナイトのシリケート層が均一に分散したナイロン6-クレイハイブリッド（Nylon 6-Clay Hybrid: NCH）が得られた²⁾。

2.2 NCHの特性

2.2.1 力学的物性

表1にNCHの特性をナイロン6と比較して示す。NCHは、モンモリロナイトのわずか4.2%の添加で、ナイロン6に比べ引張強さで約1.5倍、弾性率で約2倍の値を示している。また、熱変形温度は152℃を示し、ナイロン6に比べ約80℃の向上が認められた。

2.2.2 ガスバリア性

分子サイズのフィラーとしてモンモリロナイトのシリケート層を複合化して得られた新規な機能としてガスバリア性がある。NCHのフィルムを成形すると、シート状のシリケート層がフィルム面に対し平行に配向する。これは、フィルム断面を酸素プラズマでエッチングした後にSEMで観察できた（図1）。水、酸素

Development of Polymer Clay Nanocomposites by Particle Dispersion Process into Polymer

Arimitsu USUKI, Ph. D.

株式会社 豊田中央研究所 材料分野
有機材料研究室 室長

Research Manager,

Organic Materials Lab. Materials Dept.
TOYOTA CENTRAL R&D LABS., INC.

連絡先：〒480-1192

愛知県長久手町大字長湫字横道41の1

E-mail: usuki@mosk.tytlabs.co.jp

表1 NCHの特性 (*表中2, 5は合成時の有機化クレーの仕込み量)

特 性	単 位	NCH2*	NCH5*	ナイロン6
クレー含量	wt %	1.6	4	0
	vol %	0.6	1.6	0
引張り強さ	MPa	76.4	97.2	68.6
熱変形温度	℃	118	152	65
ガスバリア性 (水素の透過度)	$\times 10^{-11} \text{cm}^3 \cdot \text{cm} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}^{-1}$	1.79	1.28	2.57
衝撃強度 (シャルピー, ノッチ無し)	kJ/m^2	102	52.5	>150



0.5% クレー



1.85% クレー



5.0% クレー

0.5 μm

図1 NCHフィルムの断面SEM写真 (30secの酸素プラズマエッチング後)

などの分子はシリケート層を迂回して透過するので、同じ厚みで比較すればNCHはナイロン6に比べガスバリア性が高くなっている。例えば、水の拡散係数を見てみると、わずか数%のモンモリロナイトの添加で、1/2に小さくなっている。また、バリア性の向上はシリケート層による迂回効果であり、化学的な相互作用でないため、気体や液体の種類に依らず期待できる。

2.2.3 ナイロンをシリケート層間にインターカレートする方法

ナイロン樹脂には、ナイロン6以外に、ナイロン66、ナイロン610、ナイロン12、ナイロン11、ナイロン46等がある。NCHの合成は、モノマーをモンモリロナイトの層間で重合する方法によったが、この方法はその他のナイロン樹脂への適用は困難であった。

NCH開発当初、コンパウンド法では単純なブレンドしかできないものと考えられていた。しかし、モンモリロナイトの有機化処理の最適化、2軸押出機のスクリー形状の最適化によって、コンパウンド法によってNCHが作製することができるようになった³⁾。従来の重合法で作製したNCHとコンパウンド法で作製したNCHの引張特性や熱変形温度はほぼ同様の値を示す。また、ナイロン12は一般にチューブ材料とし

て使用されているが、クレーを分散させることによって、NCHと同様にガスバリア性を向上させることができることがわかった。

3. ポリプロピレンクレーハイブリッドの合成と特性

NCHでの成功の後、第2のクレーハイブリッド材料を創製すべく、自動車分野で消費量の多いポリプロピレンでの検討を開始した。ポリプロピレンは気相反応で合成されることが多く、また、合成時の触媒の作用(重合活性や立体選択性)も複雑である。そのため、ポリプロピレンクレーハイブリッド(PPCH)の合成には、NCHのようにモノマーを層間で重合する方法の適用は可能だが、実用上難しいと判断された。そこで、重合法ではなく他の方法によることにした。当初、極性の高いモンモリロナイトを非極性の代表であるポリプロピレンに分散させる方法として、モンモリロナイトの疎水化を検討した。モンモリロナイトは、アルキルアンモニウムを用いてイオン交換反応することにより有機化できる。アルキル鎖を長く、あるいは、アルキル鎖の数を増やすことによって、モンモリロナイトの疎水化が進み、ポリプロピレンへの分散性が向上

するものと考えられた。そこで、オクタデシルアンモニウムでイオン交換したモンモリロナイトを、ポリプロピレンに熔融・混練することによって添加した。目視観察では、透明な樹脂材料が得られたが、ナノメートルオーダーでの分散には至らず、物性もほとんど向上しなかった。上記のような失敗を基に、モンモリロナイトの表面をポリオレフィンのオリゴマでモンモリロナイトを処理することを考えた。有機化処理したモンモリロナイトには、極性のある分子をインターカレートできる。ポリプロピレンは非極性であるが、これに極性を与えた変性ポリプロピレン（無水マレイン酸変性と水酸基変性のポリプロピレン）が市販されている。これらが有機化モンモリロナイトにインターカレートするか否かを検討すると、極性基によらず、極性基の量によってインターカレートが可能かどうかが決まることがわかった⁴⁾。この検討によって得られた層間化合物をポリプロピレンに分散させることによって、ポリプロピレンクレイハイブリッド（PPCH）を創製することに成功した⁵⁾。また、層間化合物を予め作製しなくても、ポリプロピレンと変性ポリプロピレンと有機化クレイを一度に混合し、熔融・混練してもPPCHが作製できることもわかった⁶⁾。

我々は、ポリプロピレンクレイハイブリッドで得られた知見をもとに、ポリエチレンでも同様にクレイハイブリッドを合成し、さらに変性ポリスチレンをクレイの分散剤として用いることにより、ポリスチレンにクレイをハイブリッド化することにも成功した⁷⁾。

4. EPDMクレイハイブリッドの合成と特性

次にオレフィン系ゴムの代表であるEPDMにクレイを均一分散させる手法を検討した。ポリエチレンやポリプロピレンと同様に変性したEPDMを使用すれば問題無く、ゴム分子がクレイ層間にインターカレートされる事はわかった。しかしながらゴムの場合は、加硫プロセスがあり、そのプロセス時にゴム分子に極性が付与できるため、まったく変性をしないEPDMを使用しても加硫時にインターカレートする事が出来た⁸⁾。加硫促進剤の種類によりEPDMのインターカレーションの仕方がまったく異なるため、機構としてはEPDMに加硫促進剤がラジカル的に結合し、極性が付与されてクレイ層間にインターカレートされるものと考えている。

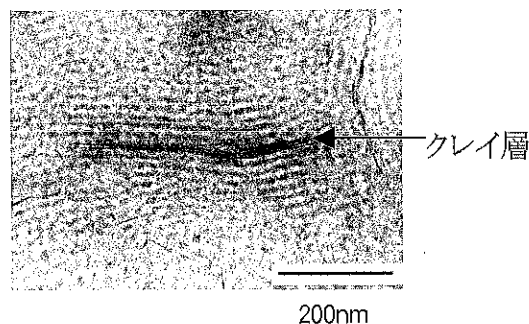


図2 SEBSクレイハイブリッドのTEM写真

5. クレイによるポリマーのモルフォロジー制御

クレイ表面への選択的な吸着に着目し、一分子内に性質の異なるポリマーセグメントを有するブロックポリマーとのナノコンポジット化を検討した⁹⁾。

ここではSEBSクレイハイブリッド（SEBS：水添スチレン-ブタジエン-スチレンブロックポリマー）で観察されたクレイによるポリマーのモルフォロジー制御を紹介する。2軸押出機を用いSEBSペレットと有機化したモンモリロナイト粉末を200℃で熔融混練することでナノコンポジットを作製した。SEBSは30%のスチレン部と70%の水添ブタジエン部よりなるトリブロックポリマーを用いた。

図2にSEBSクレイハイブリッドの透過顕微鏡写真を示す。観察試料には、酸化ルテニウムで染色したプレス成形品（厚さ2mm）断面よりマイクロームで切り出した超薄切片を用いた。写真中黒色の細線が厚さ1nmのクレイ断面であり、灰色に染色された部分がポリスチレン部である。

オリジナルのSEBSではポリスチレン相と水添ポリブタジエン相はランダムなマイクロ相分離構造をとっていたのに対し、クレイハイブリッドではクレイ層に沿って制御された規則的な相分離構造が観察された（図2）。この構造はクレイにより新たに誘起されたものであり、カーブしたクレイ層の周辺にはカーブしたSEBSのマイクロ相分離構造が観察された。またこの層構造は多いところでは10層にわたって誘起されており、ポリマ中約150nmまでクレイ界面の影響が及んでいた。

この現象はクレイに限らずナノレベルの粒子を微細分散することによりポリマーのマイクロな相構造制御が可能であることを示唆しており、更なる広がりが見込まれる。

文 献

- 1) Usuki A., Hasegawa N., Kato M., *Advances in Polymer Science*, 179, 135-195 (2005).
- 2) 臼杵有光, 岡田茜, *高分子*, 43, 360 (1994).
- 3) Kato M., Okamoto H., Hasegawa N., Usuki A., Sato N., *Proc.6th Japan International SAMPE Symposium*, vol2, 693 (1999).
- 4) Kato M., Usuki A., Okada A., *J. Appl. Polym. Sci.*, 66, 1781 (1997).
- 5) Hasegawa N., Kawasumi M., Kato M., Usuki A., Okada A., *J. Appl. Polym. Sci.*, 67, 87 (1998).
- 6) Kawasumi M., Hasegawa N., Kato M., Usuki A., Okada A., *Macromolecules*, 30, 6333 (1997).
- 7) Hasegawa N., Okamoto H., Kawasumi M., Usuki A., *J. Appl. Polym. Sci.*, 74, 3359 (1999).
- 8) Usuki A., Tsukigase A., Kato M., *Polymer*, 43, 2185 (2002).
- 9) Hasegawa N., Usuki A., *Polymer Bulletin* 51, 77 (2003).

Caption

Fig. 1 SEM photographs of NCH films(after 30sec oxygen plasma etching)

Fig. 2 TEM photographs of SEBS clay hybrid

Table 1 Properties of NCH (Nylon clay hybrid)

ポリマー中へのカーボンナノチューブ(CNT)の分散とその評価

タキロン株式会社 研究開発部

高瀬 博文

1. カーボンナノチューブ

1991年、飯島により発見されたカーボンナノチューブ(以下、CNTと略記する)は、21世紀の黒いダイヤモンドと呼ばれ、ナノテクノロジーの中心素材として注目されている^{1,2)}。現在、多岐にわたり研究が行われており、様々な分野への応用展開が期待されている。CNTは、その1本の精度を上げ、配向を制御する方向で進める研究の一方で、CNTを大量に使う分野に二極化される。前者には、FED(Field Emission Display)などの電子放出源、SEM探針、Li電池の負極材などの電池材料、LSI・電子デバイスの配線などに応用が期待されている³⁻⁶⁾。一方、後者の分野では、燃料電池の水素ガス貯蔵材料、複合樹脂材料などへの応用が挙げられ⁷⁻⁹⁾、CNTの大量消費は、非常に高価な材料単価を汎用化するためにも重要な役割を果たすと考えられる。本稿では、溶融樹脂中では、困難とされるCNTの分散について紹介する。

2. カーボンナノチューブ凝集破壊のモデル

ゴム中に添加したカーボンブラック凝集体がマトリクス中に混入される過程について、Palmgrenは、図1のように4段階に分けて説明している¹⁰⁾。CNTを

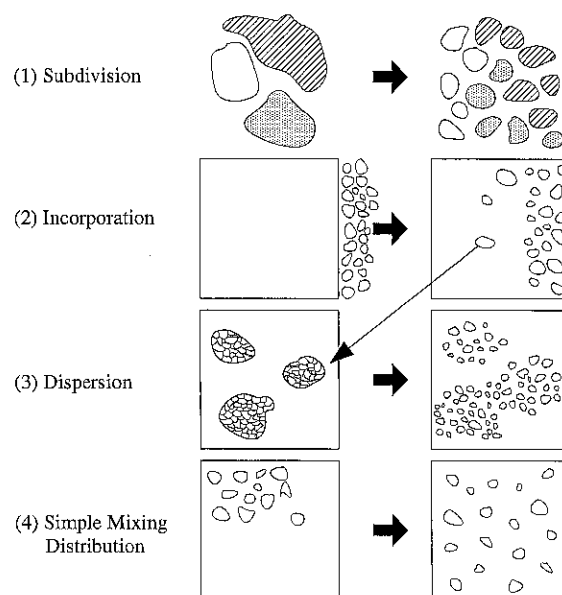


図1 ゴムにおけるカーボンブラックの破碎分散の4工程

このPalmgrenの4つの分散過程に置き換えて説明すると以下のようなになる¹¹⁾。

- (1) 大きなCNT凝集体が衝突や外部応力などにより小さな凝集体に破碎し細分化する。
- (2) 小さくなったCNT凝集体がマトリクス中へ混入する。
- (3) マトリクス中に混入したCNTがマトリクス材料から伝達されるせん断力により、さらに破碎し、凝集が解けて微細化(1本のCNT繊維に分散)する。
- (4) 微細化したCNT繊維が、マトリクス中に分配・拡散する。

Dispersion of the Carbon-Nanotube (CNT) into the Polymer

Hirofumi TAKASE, Ph. D.

タキロン株式会社 研究開発部 先端商品開発室 主事
Section Manager, Advanced Products Development Dept.
Research & Development Div.
TAKIRON CO., LTD.

連絡先: 〒671-1393 兵庫県たつの市御津町苅屋1455番地

E-mail: boontaka@takiron.co.jp

3. 押出機を使ったCNTの分散

溶融樹脂中でのCNT分散には、混練性能が高い二軸押出機が用いられることが多い。二軸押出機は、スクリュ部分がセグメントタイプになっており自由にデザインを変更することが出来る。CNT本来の性能を発現させるためには、1本のCNT繊維にまで分散させることが重要である。押出機の運転条件やスクリュデザインと分散状態に相関性があることも周知であるが、その因果関係を追究した報告例は少ない。我々は、二軸押出機を用いて様々な条件でCNTコンポジットを作製し、その分散状態と成形条件の因果関係を明らかにした^{12, 13)}。とりわけ重要である、数値化する分散評価に関して以下に説明する。

4. コンポジットの分散と分散評価

ナノ材料に関わらず、コンポジット中の分散について透過型電子顕微鏡(TEM)や走査型電子顕微鏡(SEM)の写真などを使い、モルフォロジーと物性などの関係について述べた報告は数多くある。しかし、そのほとんどが、TEM・SEM写真を視覚で客観的に比較して議論したもので、分散状態を数値化した報告はほとんどない。また、TEM・SEM写真は限られたごく微小領域を観察しているに過ぎず、数枚のTEM・SEM写真から全体の分散状態を決定するのは危険を伴うことが多い。

本稿で紹介するのは、成形したコンポジットから切り出した薄片の顕微鏡写真から画像解析を行い、その画像内に占める凝集体の面積率 $Ar^{12, 13)}$ や最大粒子面積 $A_{max}^{14)}$ などのパラメータを求めて、分散状態を数値化する方法とその応用例である。

4.1 面積率 Ar と物性との相関性

押出成形によるフィラーなどの混練・分散状態は、滞留時間などの押出条件やスクリュ形状などの機械形状の違いによって、大きく変化することはよく知られている。そこで次に挙げるファクターをそれぞれ数値化することにより三者間の相関性を検討する。

【I】押出機の機械形状・運転条件をせん断速度 $\dot{\gamma}$ と滞留時間 t の積である総せん断歪量 $\dot{\gamma} \cdot t$ として計算する。

【II】コンポジット物性としてコンポジットの体積抵抗値 ρ_v を測定する。

【III】フィラーの分散状態を数値化する。

ここでは、【III】の分散状態の数値化手法について説明する。

CNTコンポジットからミクロトームを使い、数 μm の一定厚みのスライス片を切り出す。このスライス片を透過型実体顕微鏡にて30倍で撮影した写真が図2であり、写真中の黒色の凝集体がCNTである。顕微鏡写真から画像解析ソフトを用いて、画像内に占める一定面積以上の粒子を抽出し、その視野内に占める面積率 $Ar(\%)$ を測定した¹⁵⁻¹⁷⁾。本稿では、ディスプレイ上の1画素分の大きさである $1.30 \times 10^{-1} \mu\text{m}^2$ をしきい値とした。この面積率 Ar は、分散の度合いを数値化したもので、 Ar 値をCNTの分散度と定義する。 Ar 値は、1条件のコンポジットあたり、20箇所以上のスライス片より測定を行い算出する。また、測定回数を増すことにより精度は上がり、その Ar 値の偏差を比較することからも分散状態(フィラーの拡散状態)を評価できる¹³⁾。

図2の注釈は、成形条件のパラメータで、二軸押出機スクリュ回転数を $N(\text{rpm})$ 、樹脂吐出量を $Q(\text{kg/hr})$ とする。各条件により分散状態、すなわち Ar 値に相違があることがわかる。添加量はすべて同じであるにも関わらず、図2のように凝集体の数や大きさが違うのは、CNTが押出機のせん断によって凝集が解けて微細化し、顕微鏡画像の観測限界である $1.30 \times 10^{-1} \mu\text{m}^2$ 未満の大きさになるためである。すなわち、図2(a)に多く見られるような凝集した未分散のCNTが多く残っているほど Ar 値が大きくなる。すなわち、 Ar 値が小さい時、分散が良いことを意味する。

図2からわかるように、スクリュ回転数が高く、単位材料あたりにかかるせん断速度の値が大きい方ほど分散が進行している。更に、図2(c)のような Ar 値が0.2%以下の良分散のサンプルについてTEMを用いて分散の確認を行う。その写真が図3であり、CNTの凝集が解けて1本の繊維状構造が観察でき、マトリクスに微分散していることが観察できる。

CNTコンポジットは、広い領域のせん断速度を与えられるように多種のスクリュセグメントを組み合わせた様々なスクリュデザインを用いて広い総せん断歪量領域の押出条件により得た。そして、前述の【I】押出機の機械形状・運転条件【II】コンポジット物性【III】フィラーの分散状態をそれぞれのパラメータ、総せん断歪量 $\dot{\gamma} \cdot t$ 、体積抵抗値 ρ_v を面積率 Ar に対してプロットしたのが図4である。 Ar 値が小さく

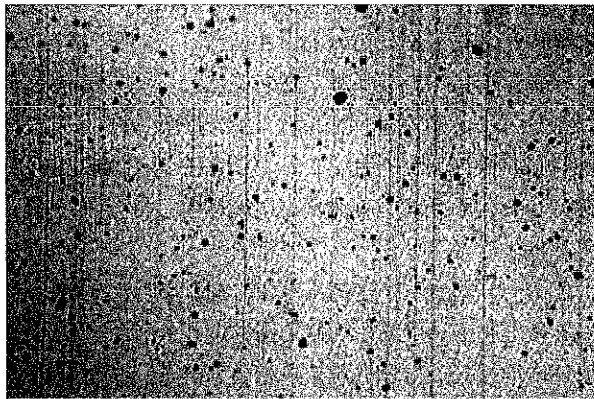
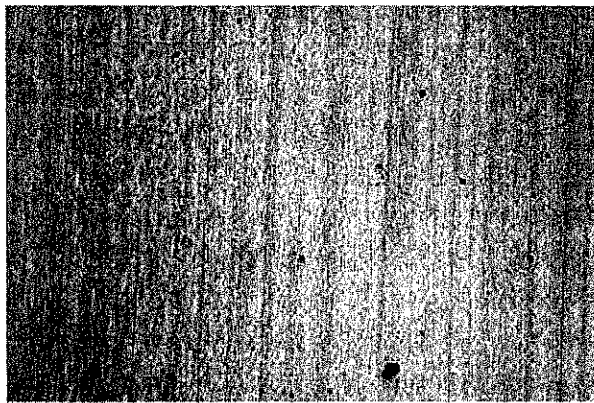
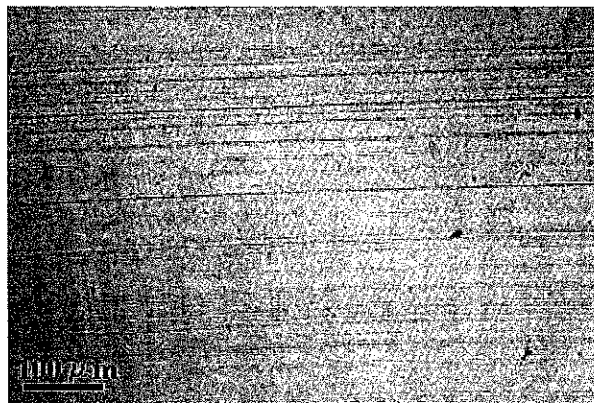
(a) $N=20\text{rpm}$ [$Q=1.7\text{kg}$, $Temp.=270^\circ\text{C}$, $Ar=1.59$, $L/D=33$](b) $N=60\text{rpm}$ [$Q=1.7\text{kg}$, $Temp.=270^\circ\text{C}$, $Ar=0.33$, $L/D=33$](c) $N=100\text{rpm}$ [$Q=1.7\text{kg}$, $Temp.=270^\circ\text{C}$, $Ar=0.18$, $L/D=33$]

図2 光学顕微鏡によるCNTの分散状態観察

なる, すなわち分散が良くなるに従い材料に加えられた総せん断歪量が大きくなっていることがわかる。総せん断歪量が分散状態に依存しており, 言い換えれば, 総せん断歪量によって分散状態をコントロールし, 目的に見合った分散を得る押出条件の最適化が可能である。

また, 分散が良くなるに従い, 体積抵抗値が小さくなり, 導電性が良くなることを示している。これは,

押出機内において, CNTがポリマーマトリクス中に分散することによりコンポジットに導電性が発現したと考えられ, 凝集が解けてCNTのネットワーク構造の形成による導電パスが導電性を向上させる。しかし, Ar 値がある点を超えると逆に, 体積抵抗値が大きくなる傾向を示し, 最低の体積抵抗値を示す Ar 値が存在する。この原因について追究すると, CNTの切断に関係することがわかった¹³⁾。

ここで紹介した, Ar 値は, 凝集体が微細化して観測限界以下になり消失した時, CNTが微分散していると仮定した評価方法であり, 分散均一性を表すパラメータではない。1本の繊維状構造にまで分散しているかどうかを確認するためには, 図3のようにTEM観察により確認できる。また, その微分散したCNTが均一に拡散しているかどうかは, 数多くのTEM写真を解析して判断するのが有効であると考えられる。

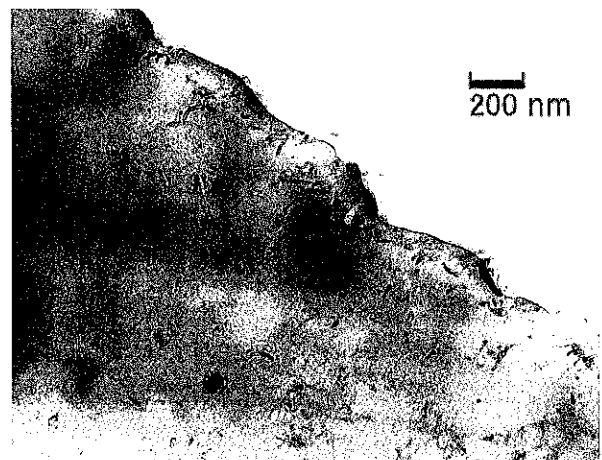


図3 TEMによるCNTの分散状態観察

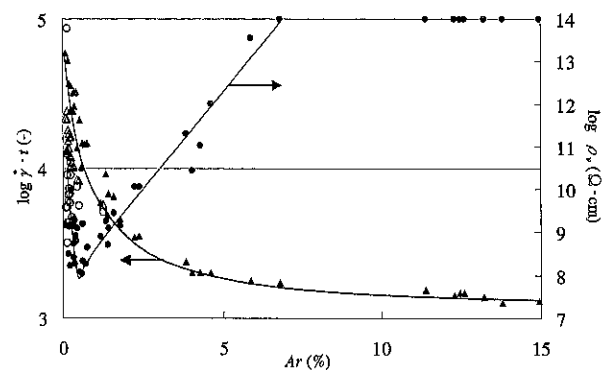


図4 面積率に対する総せん断歪量と体積抵抗率の関係

○, △ 高せん断領域のスクリュデザイン
●, ▲ 低～中せん断領域のスクリュデザイン

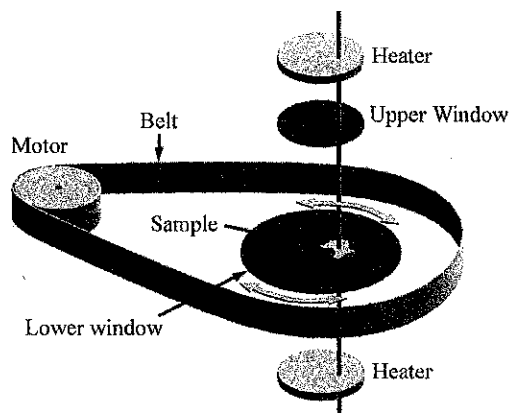


図5 せん断流動可視化装置の原理

4.2 最大粒子面積 A_{max}

先述した押出機での分散は、押出後の最終成形物であるコンポジットの物性、分散状態しか観察できないため、分散過程を経時的に見ることはできない。そこで、せん断流動可視化装置を用いて、CNTとポリマーが熔融したせん断流動状態を観察し、分散過程を解析する事を試み、新しいパラメータである最大粒子面積 A_{max} を紹介する¹⁴⁾。せん断可視化装置とは、図5のように2枚のガラスプレートに樹脂を挟んで加熱し、熔融状態でガラスを回転させることによりせん断を加えることができる。光学顕微鏡と組み合わせることにより、せん断流動状態でポリマーマトリクス中にフィラーが分散していく過程を観察できるシステムである。先述のような分散状態を定量化するため、先述と同様に各せん断条件における30倍の顕微鏡の画像解析から面積率と、最大粒子面積の2つのパラメータを求めた。 $1.30 \times 10^{-1} \mu\text{m}^2$ 以上の面積をもつ凝集体を抽出し、その視野内に占める Ar 値を測定した。一方、 A_{max} 値は、各条件における画像から $1.30 \times 10^{-1} \mu\text{m}^2$

以上の面積をもつ凝集体を抽出し、面積の大きい上位20個の平均面積を A_{max} 値とした。

A_{max} 値は、大きな凝集塊を破壊していく指標として用いることができ、図1-(1)(2)の過程を表す。また、図1-(3)(4)の過程を表すことができる Ar 値は、その破壊された小さな凝集体を更に微細化して分散していく指標として用いることができる。

図6は、各せん断速度における温度別の A_{max} 値を比較したものである。せん断速度が大きく、せん断履歴時間が長いほど分散が進行している。また、せん断速度が大きいほど温度による分散状態の差が少なくなっている。そして、図6(b)の270℃のグラフからわかるように、比較的小さなせん断速度でも初期段階の120s程度で A_{max} 値の減少が鈍化することから、図1の過程(1)(2)の凝集破壊は、短時間で起こっていることが想定できる。また、せん断速度を大きくしても凝集破壊の速度はそれほど上がらないことから、成形温度を低くして短時間で分散させるのが効果的であることがわかる。

図7は、せん断速度が $100 \rightarrow 300 \rightarrow 500 \text{ s}^{-1}$ と変化したときの温度別の Ar 値を示す。一定のせん断速度 $=100 \text{ s}^{-1}$ である、図6(a)と図7(a)においての A_{max} 値と Ar 値の経時変化を比較する。 A_{max} 値は、各温度においても240s程度までは、せん断履歴時間の経過とともに粒子が小さくなるが、300s以降の時間では、凝集破壊が鈍化している。一方、 Ar 値は、時間が経過してもあまり小さくならないことから $\dot{\gamma} = 100 \text{ s}^{-1}$ 程度の低せん断領域では、大きな凝集塊をある程度の大きさまで破壊することはできても、微分散には至らない。そして、更にせん断速度の高い $\dot{\gamma} = 300 \text{ s}^{-1}$ の結果を示した図7(b)からもわかるように、測定したすべての

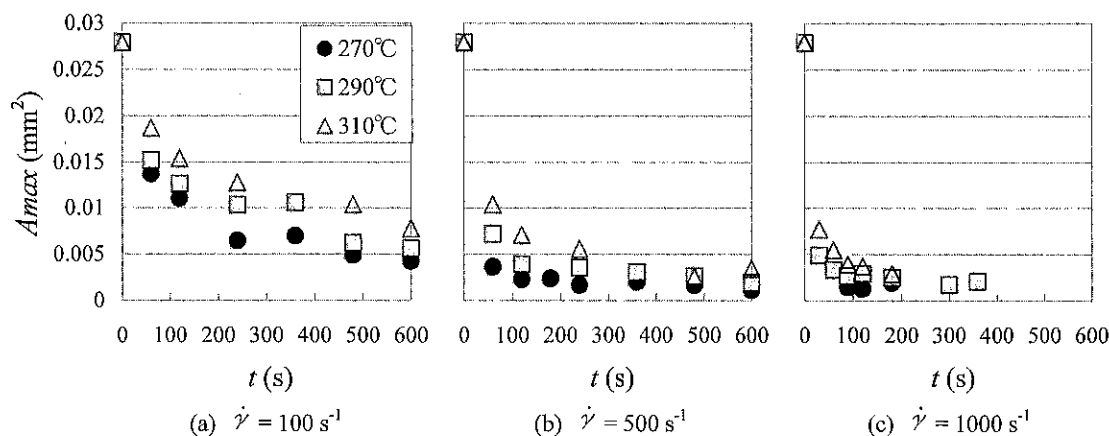


図6 各温度における最大粒子面積のせん断速度依存性

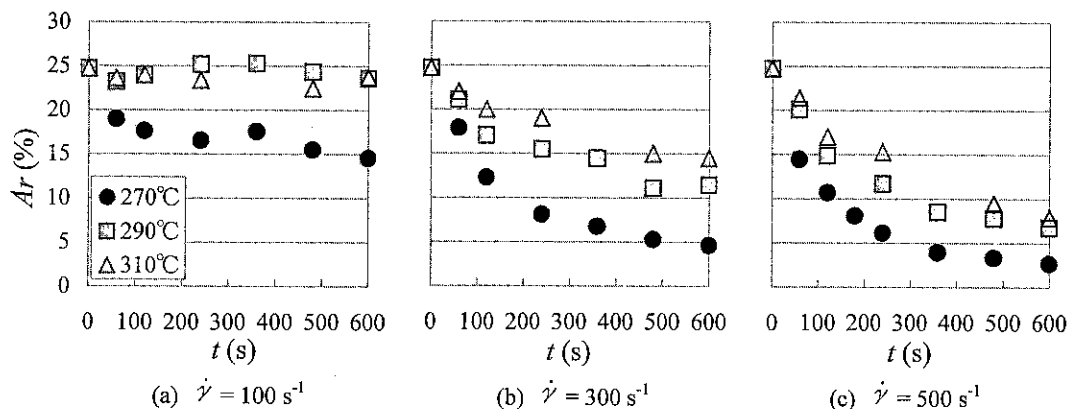


図7 各温度における面積率のせん断速度依存性

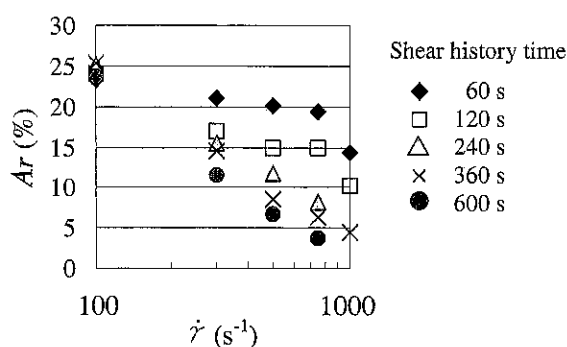
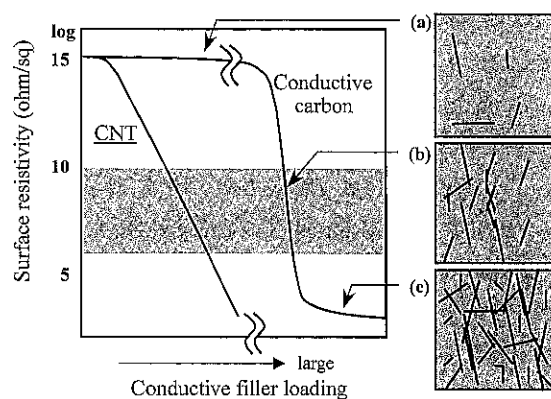


図8 せん断履歴時間別のせん断速度と面積率の関係 (290°C)

温度領域において Ar 値が時間経過に伴って減少することから、微分散に最低必要なせん断速度（臨界せん断速度 $\dot{\gamma}_c$ ）が存在し、その値が $\dot{\gamma}_c = 300 \text{ s}^{-1}$ 程度であると言える。図8はせん断履歴時間ごとに、 Ar 値を整理したものである。CNTが微細化・分配される図1の過程(3)(4)は、大きなせん断速度で時間をかけて分散させることが必要であることがわかる。

5. パーコレーション

導電性材料をコンポジット化する際に、忘れてはならないのがパーコレーション現象である。図9は、パーコレーションのモデル図、およびCNTと一般の導電フィラーの添加量に対する体積抵抗値の変化を示している。カーボンブラックなどの導電性フィラーを樹脂中に充填する際、添加量の少ない領域では、絶縁性を示す。しかし、添加量を増していくと導電性が突然向上する。低添加量では図9(a)に示してあるように樹脂内に存在するフィラーは疎である。そして、樹脂内に存在するフィラー量が増え、接触が多くなりある添

図9 CNTと導電性カーボン系フィラーのパーコレーションカーブの比較
(a)～(c)：パーコレーションモデル

加量に達したとき、図9(b)に示すように導電パスと呼ばれる電気を通す連続構造が形成される。添加量の増加に伴い比例的に導電性が向上するのではなく、急激な向上が引き起こされる。この変化をパーコレーション(Percolation)と呼び、そのときの添加量の値をPercolation thresholdという。次に、CNTと一般の導電性フィラーのパーコレーションカーブを比較する。例えば、静電気防止機能として求められるコンポジットの導電性は、 $10^6 \sim 10^{10} \Omega/\text{sq}$ 程度の表面抵抗値であることが多く、パーコレーションがちょうどこの領域で起こるため、従来の導電性フィラーでは制御が難しい。一方、CNTでは、低添加量で同等の導電性があり、パーコレーションも緩やかに起こるため、表面抵抗値を制御しやすい。

6. まとめ

本稿では、ポリマーへのCNTの分散とその評価方法について、現在までに発表した学会発表内容・論文

を中心に紹介した。CNTは、導電性の他にも機械的強度、熱伝導性など、CNTの持つ優れた特性を活かし、様々な分野で利用されることが期待される。その分散方法も形状や特性を把握した上で、選択する必要がある、分散評価に関しても目的に応じたパラメータで整理することが重要である。

参考文献

- 1) S.Iijima : *Nature*, 354, 56 (1991).
- 2) "NIKKEI MECHANICAL" , 567, 36, (2001).
- 3) Yahachi.Saito : *J.Nanosci.Nanotech.*, 3, 39 (2003).
- 4) S.Fan, M.C.Chapline, N.R.Franklin, T.W.Tombler, A.M.Cassell, H.Dai : *Science*, 283, 512 (1999).
- 5) Y. Nakayama : *Ultramicroscopy*, 91, 49 (2002).
- 6) S. Akita, Y. Nakayama, S. Mizooka, Y. Takano, T. Okawa, Y. Miyatake, S. Yamanaka, M. Tsuji, and T. Nosaka : *Appl. Phys. Lett.*, 79, 1691 (2001).
- 7) A.C.Dillon, K.M.Jones, T.A.Bekkedahl, C.H.Kiang, D.S.Bethune, M.H.Heben, : *Nature*, 386, 377 (1997).
- 8) X.B.Wu, O.Chen, J.Lin, K.L.Tan : *Int. J. Hydrogen Energy*, 25, 261 (2000).
- 9) 加藤英樹 : プラスチックス, 52, 9, 75 (2001).
- 10) Palmgren.H. : *Rubber Chemical Technol.*, 48, 462 (1975).
- 11) 橋爪慎治 : "樹脂/フィラー系 混練分散", 2章, 50, 技術情報協会 (2000).
- 12) 高瀬博文, 見片康彦, 松田 聡, 村上 惇 : *成形加工*, 14, 2, 126 (2002).
- 13) 高瀬博文, 古川真基, 岸 肇, 村上 惇 : *成形加工*, 17, 1, 50 (2005).
- 14) 高瀬博文, 見片康彦, 松田 聡, 村上 惇 : *成形加工*, 15, 1, 80 (2003).
- 15) 光石一太, 川野道則, 永山則之 : *成形加工*, 8, 3, 183 (1996).
- 16) 矢部成男, 寺下敬次郎, 泉田喜市, 宮南 啓 : *材料*, 37, 422, 1344 (1988).
- 17) ASTM-D-2663-89.

Caption

- Fig.1 Four steps in the mixing of polymeric materials with filler particles.
- Fig.2 Optical microscopy images show the dispersion conditions of CNT under variation of the screw speed.
- Fig.3 TEM photograph shows the dispersion conditions of filler.
- Fig.4 Dependences of the dispersion ratio $[Ar]$ on the total shear strain $[\dot{\gamma} \cdot t]$ and the volume resitivity $[\rho_v]$.
- , △ Screw profiles of high shear region
●, ▲ Screw profiles of low-middle shear region
- Fig.5 Principle figure of visualization analysis.
- Fig.6 Effect of shear rate on dispersion conditions $[A_{max}]$ at each temperature
- Fig.7 Effect of shear rate on dispersion conditions $[Ar]$ at each temperature
- Fig.8 Effect of shear rate on dispersion conditions $[Ar]$ at each shear history time (temperature:290℃)
- Fig.9 Comparison of the percolation curves at CNT & conductive carbon
(a)~(c) : percolation models

高分子材料中への粒子分散に関するコメント

東京農工大学大学院 共生科学技術研究部

神谷 秀博

1. はじめに

高分子材料中への機能性の無機系ナノ粒子を高濃度に分散させることで、誘電率など電磁気的特性や屈折率など光学的特性に優れた新たなナノ粒子/高分子ハイブリッド複合材料の製造に関する研究が、ナノ粒子応用分野として注目を集めつつある。ナノ粒子の高分子への分散法には、大きく分けて二種類の方法がある。第一に、有機金属とモノマーを複合化させた上で、高分子の重合過程でナノ粒子を析出させるin-situ重合法、第二に合成したナノ粒子を高分子中に直接充填する方法である。両者の手法は一長一短があり、ここでは両者の手法の中で前者の重合法についても触れながら、特に後者の直接充填法について何故ナノ粒子の高分子への高濃度充填が困難なのか理論的に検討し、高濃度均一充填を可能とするための基本的考え方を概観する。

2. in-situ重合法における課題

in-situ重合法は、モノマー段階で均一混合すれば、直接充填法に比べ生成するナノ粒子の均一分散性は高いことが期待できる。しかし、ナノ粒子の充填量を増加するため無機系原料濃度を上昇させると、慎重に重合反応過程を制御しないと生成したナノ粒子が合体・

粒成長し、ナノサイズの維持が困難になる。また、60 vol%以上の濃度でTiO₂を高分子に充填した事例も報告¹⁾はあるが、生成したナノ粒子がアモルファスで期待した機能(例えば高屈折率など)を考えると分散粒子の結晶化(高屈折率を狙うのであれば、ルチル化など)が必要である。しかし、アモルファス状態の無機系ナノ粒子を結晶化させるには、例えば、一般的に用いられる加熱操作では、ナノ粒子を覆う高分子の耐熱温度が上限になるため結晶化は難しく、また、結晶化が起きたとしても結晶化過程での粒子成長の抑制も必要である。したがって、実用化が進んでいるのは、結晶化などの後処理をしなくとも十分製品になる素材を対象にしている場合が多い。分散した無機系ナノ粒子の高機能化に関して新プロセスの考案が必要と考えられる。

3. 直接充填法における課題

ナノ粒子の低コスト大量合成技術など粒子の合成に関する技術革新は進み、化粧品、医薬品、触媒、顔料、トナー、インクなど比較的低濃度のコロイド分散系や粉の状態で使用する分野では製品化も進んでいる。しかし、合成したナノ粒子を高分子材料中へ充填する場合、有機溶媒中でナノ粒子の凝集・分散挙動の制御が必要となるが、従来のサブミクロン以上の粒子に比べ凝集防止は極端に困難となる。ここではまず、ナノ粒子になると何故分散が困難になるか、その理由を概観した上で、ナノ粒子の分散・凝集制御法に関しその基本的な知見を概観する。

3.1 ナノ粒子は何故凝集制御が困難か

粒子径がシングルナノに近づくとサブミクロン以上の粒子とは異なる粒子表面特性、相互作用が発現し、

Comments of Nanoparticles Dispersion in Polymer and Organic Solvents

Hidehiro KAMIYA, Dr. Eng.

東京農工大学大学院 共生科学技術研究部 教授
Professor, Institute of Symbiotic Science and Technology,
Tokyo University of Agriculture and Technology
連絡先: 〒184-8588 東京都小金井市中町2-24-16
E-mail: kamiya@cc.tuat.ac.jp

凝集分散特性に特異挙動が現われる。例えば、ゾルゲル法で合成したシリカ粒子を対象に粒子径と表面シラノール基の構造の関係をFT-IRにより解析した結果を図1に示した。100nm以上の粒子ではほとんど観察されない 3750cm^{-1} 付近のFreeのシラノール基の吸収が粒子径の減少、特にシングルナノ領域になるに従い増加している。この傾向は、他の製法のシリカ粒子でも認められた。これは、シングルナノになると隣接する表面シラノール (Si-OH) 基のOとH原子間距離が粒子表面の曲率に近づき、曲率によってシラノール基間距離が増加するため、シラノール基間に水素結合が起きにくくなったと考えられる。また、その結果、100nm以上の粒子で観察される溶媒水分子が吸着して発生する水和斥力も消失した²⁾。さらに、表面シラノール基の距離が増加するため、ナノ粒子になるとシランカップリング剤の単位表面積当りの反応率も低下することが報告されている³⁾。

また、微粒子になるほどDLVO理論で求められる静電反発によるポテンシャル障壁も同じ表面電位でも小さくなり静電反発作用による分散安定化は困難になる。ただし、有機溶媒中では界面電気二重層による静電反発作用の効果は必ずしも支配的とは言えない。

重要なのは、ナノ粒子になるほど、平均粒子表面間距離が短くなるため粒子濃度を下げないと静電反発効果や分散剤吸着による立体障害効果などが作用しにくくなる点にある。静電反発作用とvan der Waals引力から計算されるDLVOポテンシャル障壁の極大となる表面間距離は一般に数nm程度であり、表面間距離が

シングルナノの前半より短くなると分散剤なども表面間に介在しにくくなる。平均粒子表面間距離(h)は、幾何学的に考えると粒子径(d_p)と粒子濃度 (F) の関数で与えられ、Woodcock⁴⁾が提案した(1)式がある。

$$h = d_p \left[\frac{1}{(3\pi F)} + 5/6 \right]^{0.5} \quad (1)$$

著者も粒子の中心の位置が六方最密充填の位置に配置した均一球を仮定し次式を求めた。

$$h = d_p \left[\left\{ \frac{\pi}{(3 \times 2^{0.5})} \right\}^{1/3} - 1 \right] \quad (2)$$

これらの式で計算した粒子表面間距離と粒子径、粒子濃度の関係を図2に示した。粒子径がサブミクロンの場合には粒子濃度が50~60vol%以下であれば平均表面距離は数nm以上あり、余程の高濃度スラリー以外は静電反発作用などで粒子の分散が可能である。一方、粒子径20nmのナノ粒子になると20~30vol%で表面間距離は数nm以下となる。ナノ粒子でも低粒子濃度であれば、表面電位を高くしてDLVO的作用で粒子分散は可能であるが、20~30vol%を超えるとこの作用だけで分散が困難になるわけである。

3.2 ナノ粒子の分散に関する基本概念

安定性の高いナノ粒子分散系を得るには、サブミクロン粒子と同様に構造設計した高分子分散剤³⁾などを表面に吸着させ静電反発作用や立体反発作用で分散させる方法と、合成段階から分散を意識して表面修飾した粒子を合成と同時に生成させるアプローチがある。前者の場合、サブミクロン以上の粒子で有効な分子量

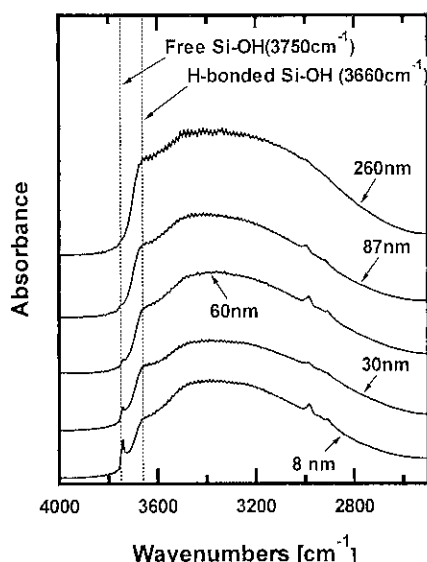


図1 FT-IRスペクトルに及ぼす粒子径の影響

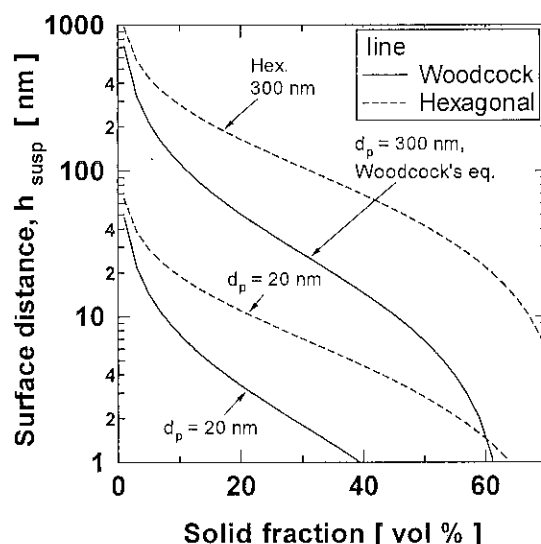


図2 粒子表面間距離の推算

10,000程度の高分子分散剤の大きさがナノ粒子に近く、粒子間架橋などを起こすため、分子量を小さめに設計するなどナノ粒子ならではの工夫が必要である⁵⁾。実際に、コロイドブローAFM法などにより、こうした比較的分子量の高い分散剤を用いると粒子間に架橋が発生することなども確認されている。また、表面をカップリング処理した場合もナノ粒子の場合、カップリング剤が多層反応し、同様の架橋力が観察されるケースもある。

一方、表面修飾した粒子を合成と同時に生成する方法は、逆ミセル法など、ナノサイズの微小反応場を作りその中で粒子合成を行い合成段階で表面に分散安定化が可能な界面活性物質を生成させる方法がある。特に近年、逆ミセルなどの方法の弱点である大量合成を可能とする方法として、油中で金属ミセルを使って粒子を合成する方法などが発展してきている⁶⁾。筆者らも生物由来の特異な構造の界面活性物質の存在下で、チタン酸バリウム等をゾルゲル法⁷⁾、均一沈殿法などにより合成した結果、分散安定性の優れたナノ粒子の合成とともに、使用する界面活性物質の分子構造により生成する粒子の結晶構造や粒子径の設計も可能であることを示している。

しかし、こうした分散操作は比較的低濃度の系での成功であり、高濃度化した状態でも分散安定性や高分子への充填を容易にする高流動性の維持に成功した事例は少ない。また、合成段階で結晶構造設計はin-situ重合法よりは制約は少ないとは言え、有機溶媒などにナノ粒子を分散させた段階で結晶化等の高機能化が必要な場合は、in-situ重合法と同様に結晶構造設計が課題となる。さらに、有機溶媒中に高分子の原料となるモノマーを溶解させ溶媒を除去しながら高分子重合過程でも粒子の再凝集も予測される。これらの課題を解決しなければ、ナノ粒子を高密度充填した高分子材料を直接充填法で得ることは困難である。

4. 終わりに

ナノ粒子合成技術は近年、飛躍的に進歩したが、その配列状態を制御し固定化する技術を確立しないと実際の材料原料としての利用は困難である。本小文は、特に高分子材料中にナノ粒子が高密度に分散した複合材料を製造する上で克服すべき課題と現在取り組まれている方法を概観した。特に高機能のナノ粒子を高密度に複合したハイブリッド材料を実現するには、新たなブレイクスルーとなる手法の開発が必要に思われる。

引用文献

- 1) C. Lu et al., *Macromol. Mater. Eng.*, 288, 717-723 (2003)
- 2) H. Kamiya, M. Mitsui, S. Miyazawa, H. Takano : *J. Am. Ceram. Soc.* 83(2), 287-293 (2000)
- 3) M. Iijima, M. Tsukada and H. kamiya, unpublished paper.
- 4) L.V. Woodcock, Proceeding of a workshop held at Zentrum fur interdisziplinare Forschung University Bielefeld, Nov. 11-13, 1985 Edited by Th. Dorfmueller and G. Williams
- 5) 神谷秀博, 第54回理論応用力学講演会講演論文集, p.45-48 (2005)
- 6) J. Park et al., *Nature Material*, 3, 891-895 (2005)
- 7) H. Kamiya, et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, 86, 2011-18 (2003)

Caption

Fig. 1 Effect of diameter on FT-IR spectrum.

Fig. 2 Estimation of particle surface distance.

材料の透光観察による粒子分散状態の直接評価

大阪大学 接合科学研究所

阿部 浩也, 内藤 牧男

1. はじめに

高分子材料にフィラーと言われる粒子を充填した複合材料は、構造材料並びに機能材料分野で今日の産業を支えている。この系の材料特性はマトリックスポリマー中の粒子の分散状態に著しく影響されるため、粒子の分散状態の評価が極めて重要である。多くの系において、粒子の分散状態は電子顕微鏡により議論されている。粒子の微細化にともない、最近では透過型電子顕微鏡観察(TEM)が頻繁に行われ、ナノ粒子の分散状態や粒子／ポリマーの界面構造等の詳細が理解されている¹⁾。一方、電子顕微鏡では観察視野が微小域に限定されるので、数多くのサンプルを撮影して解析しなければ機能発現との関連性を誤るおそれがある。さらに、粒子の微細分散構造のみならず、マトリックス中に含まれる巨視的な粒子集合構造が全体の材料特性や品質に大きく影響してくるため、複合材料の物性を総合的に把握するためには、微構造解析に加え、巨視的スケールでの粒子の分散・充填構造の解析も極めて重要になる。特に、後者では、機能発現に関わる粒

子のパーコレーションや配向性等の集合構造だけでなく、その中に残存している凝集塊、粗大粒子、気孔等の致命的な欠陥構造も検出対象となるであろう。

このような視点は、高分子材料中のフィラーの分散のみならず、多くの材料系において最近注目されている。例えば、セラミックスの分野では、光学顕微鏡を用いて成形体や焼結体を透光観察することにより、その内部に潜む極微量の粗大欠陥、粗大粒、さらには粒子配向等の不均質構造が観察され、材料の信頼性向上やコスト低減に大きく寄与している²⁾。そこで、本稿では、粒子集合体の不均質構造評価法として、セラミックスの分野で行われている観察方法を紹介するとともに、粒子分散系への応用事例について説明を行う。

2. セラミックス材料分野における粒子集合構造の透光観察

植松らが開発した浸液透光法²⁾や薄片透光法³⁾によって、ファインセラミックスの粒子群からなる顆粒体や成形体さらには焼結体の内部構造が透過像として直接観察できるようになった。ここでは一例として浸液透光法について説明する。この方法は原料粒子に近い屈折率の液体を粒子間に浸み込ませると粉体層内で光の反射が抑制され試料が透明化されることを利用している。粉体層内部に不均一充填構造、あるいは不純物が存在するとその領域では光散乱が大きくなるため暗く観察される。

透明化したアルミナ顆粒加圧成形体の観察例を図1に示す⁷⁾。この観察では、約150 μm に薄片化された試料に、アルミナの屈折率($n=1.77$)に近いジヨードメタン($n=1.74$)を浸液として含浸させた。同図からわかるように、この成形体中には顆粒形状が残存する。これまで顆粒はCIPによる高圧成形においては破壊して

Direct Characterization of Powder Dispersion State by
Optically Transparent Method

Hiroya ABE, Dr. Eng.

大阪大学 接合科学研究所 助教授

Assistant Professor, Joining and Welding Research
Institute, Osaka University

連絡先: 〒567-0047 大阪府茨木市美穂ヶ丘11-1

E-mail: h-abe@jwri.osaka-u.ac.jp

Makio NAITO, Dr. Eng.

大阪大学 接合科学研究所 教授

Professor, Joining and Welding Research Institute, Osaka
University

E-mail: m-naito@jwri.osaka-u.ac.jp

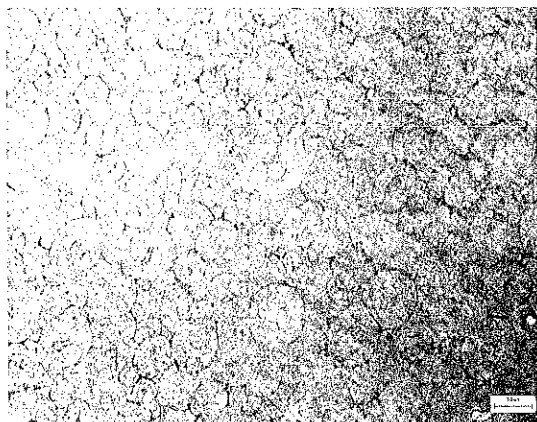
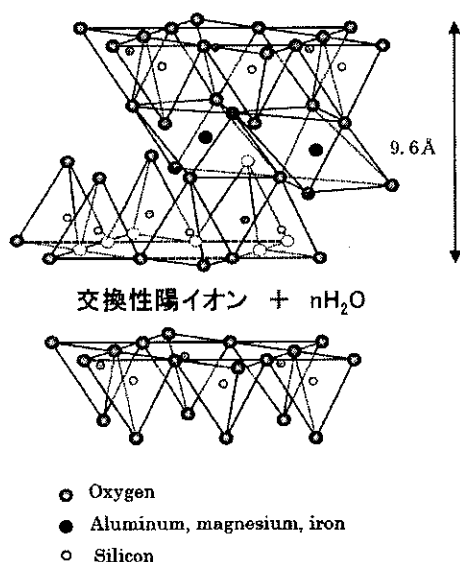


図1 浸液透光法により観察したアルミナ成形体の内部構造 (丸く見えるのが顆粒痕)

均一になると考えられていたが、この観察結果からは顆粒の変形が起きるのみであることがわかる⁸⁾。ところで、顆粒形状の暗い部分は、バインダーによって光が散乱されたことによるものである。したがって、顆粒界面では、表面に偏析していたバインダーの存在によって加圧成形時の緻密化が阻害される。この低密度な領域は一般に焼結によって拡大するため、焼結後のセラミックスでは顆粒界面だった所に粗大な空隙が存在することがある。

次に粒子集合構造を偏向顕微鏡により観察する方法²⁾について簡単に説明する。方解石の複屈折現象に見られるように、多くのセラミックス材料や鉱物は、結晶

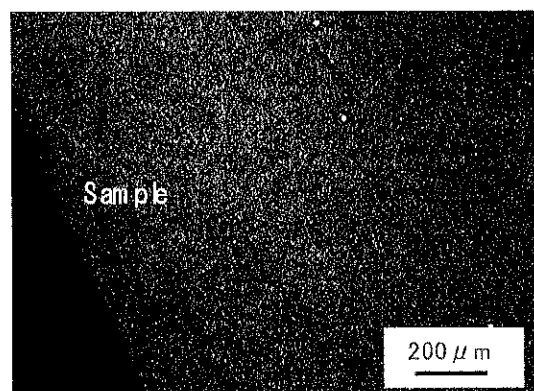


光学性: 二軸性(-)
屈折率: $\alpha=1.48\sim1.61$, $\beta=1.50\sim1.64$,
 $\gamma=1.50\sim1.64$

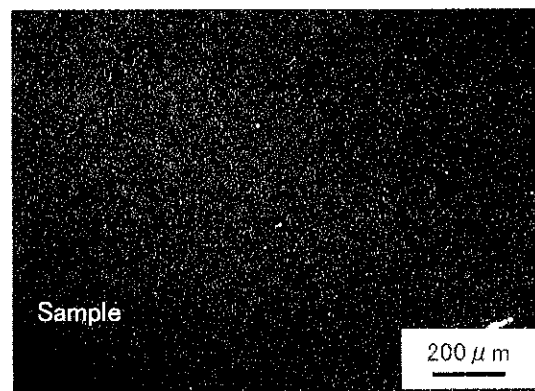
図2 モンモリロナイトの結晶構造と光学的性質

形が等軸晶系に属さず光学的異方性を示す。ポリマー系ナノコンポジット用のフィラー原料である層状粘土鉱物も光学的に異方であり、光学的2軸性結晶に分類される⁹⁾、(図2参照)。そこで、浸液により光学的に透明化した粉体層に直線偏光を透過させると、粗大粒子が内在する場合には、この偏光に強く反応する。また、粒子が配向すると、成形体全体として光学的異方性を持つことになり、偏光顕微鏡下で観察するとひび割れた単結晶と似た光学的反応を示す。

光学的異方性(1軸性)を持つアルミナ成形体では、偏光板を通過した直線偏光は各アルミナ粒子中で振動方向を変えながら薄片試料を通過する。試料中のアルミナ粒子が不規則に並んでいる場合、各粒子中での振動方向の変化は全体として打ち消されるため、入射光に対する透過光の振動方向の変化はほとんどない。一方、粒子が配向した構造体中では、振動方向の変化の少なくとも一部は失われないため、透過光は偏光を受ける。後者の場合、直交ポラーによる観察では、観察ステージ(試料)を回転すると90°毎に消光する位置があり、この位置から45°回転した位置で最も明る

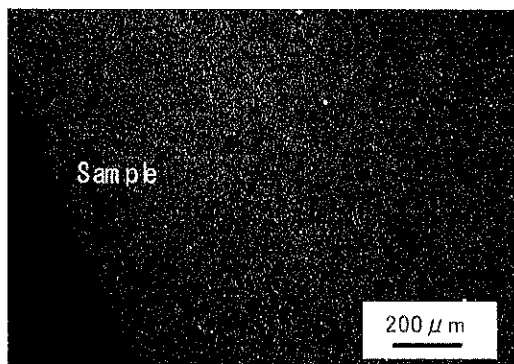


(a) Image at 0°

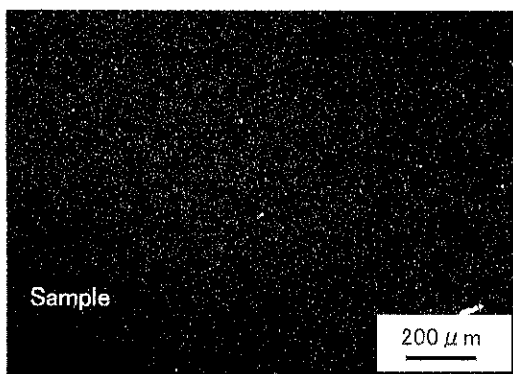


(b) Image at 45°

図3 偏向顕微鏡によるアルミナテープ成形体の観察像 (テープ面の透過像)



(a) Image at 0°



(b) Image at 45°

図4 偏向顕微鏡によるアルミナテープ成形体の観察像（テープ断面の透過像）

くなる⁹⁾。したがって、試料の回転による偏光像の変化から、試料内の粗大粒子や粒子配向性を評価することができる。

図3, 4に、アルミナテープ成形体の偏光顕微鏡下での粒子充填構造観察結果¹⁰⁾を示す。これらはそれぞれテープ面、テープ断面を通過した偏光像である。また、それぞれのグラフ中の二つの偏光像は消光位置での観察像とさらに45°回転させた位置での観察像である。この実験に使用したアルミナ原料粉体は平均粒子径が約500nmであり、延伸した板状アルミナ粒子であった。図より、テープ面を通過した偏向像に、試料

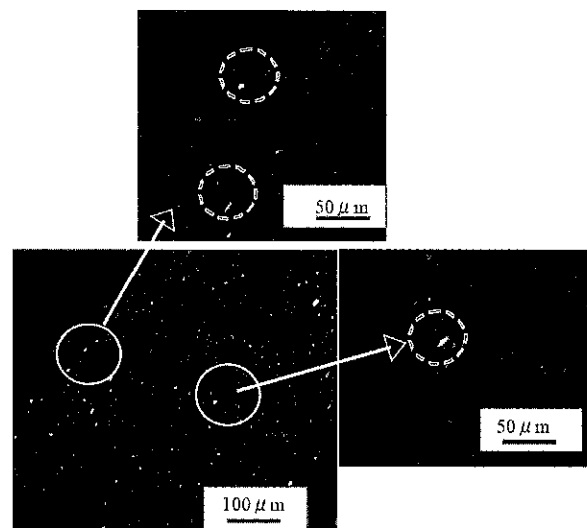


図5 偏向顕微鏡によるアルミナテープ成形体の観察像（対角位でのテープ断面の透過像）

の回転による輝度の変化はほとんど認められないことがわかる。一方、図4に見るように、テープ断面を通過した偏向像には、回転による輝度の変化が明瞭に認められる。これらの観察結果は、粒子配向がテープ断面内にほぼ全体にわたって存在することを示している。図5は図4(b)の拡大像を示す。テープ成形体内に非常に輝度が高く、そのサイズが数μm以上のものが多く存在している。これらは粗大粒子である。この粗大粒子に着目すると、ほとんどが延伸した形状を有し、その長手方向がテープ面に平行に存在している。また、これらの粗大粒子は試料の回転において、テープ断面全体と同様の輝度変化を示したことから、他の微粒子群の充填構造も粗大粒子のそれとほぼ同様であることがわかる。つまり、成形体中では粒子の長手方向がテープ面に平行に配向するが、その向きはランダムである。この粒子充填構造は、テープ成形時のせん断力により形成されたものと考えられる。このような観察手法を用いて、プレス成形体¹¹⁾、射出成形体¹²⁾、

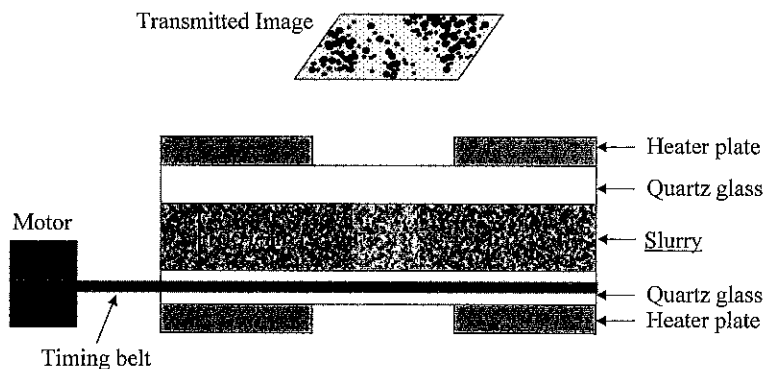


図6 スラリー中の粒子凝集構造観察システム (Linkan CSS450)

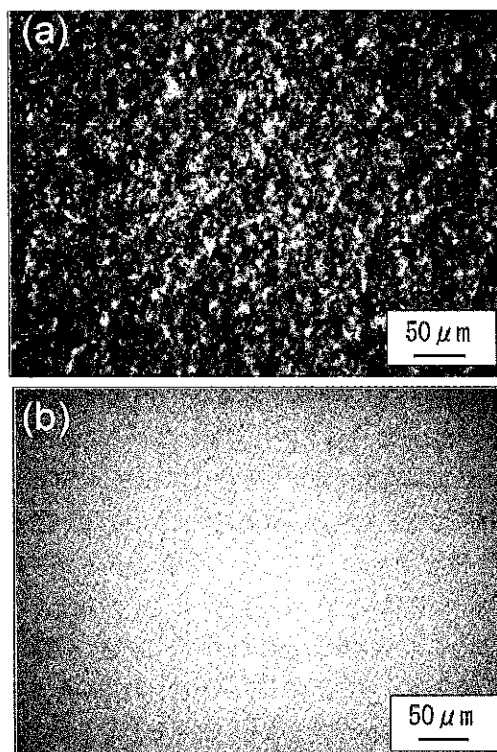


図7 アルミナスラリー(固体濃度10vol%)の透光像
分散剤添加量 (a) 0.2mass% (b) 0.4mass%

鋳込み成形体¹³⁾などの各種成形法と成形体中の粒子配向構造との関係も詳細に調べられている。

3. 粒子分散系の透光観察

セラミックスラリー中の凝集構造も、これまでに述べた透光観察を応用することにより、容易に可視化できる。図6に、筆者らが使用した市販システムのせん断流動可視化システム(Linkam, CSS450)を示す⁵⁾。図に示すように、2枚の石英版(円盤形状)の平行精度は2 μm以内に設定され、下部の石英基板(直径55mm)はタイミングベルトを介して外部モーターにより制御されて回転する。観察ウィンドウの直径は3 mmであり、下部板の回転中心から観察ウィンドウの中心までの距離は7.5mmである。また、図には示していないが、別の制御用モーターにより、2枚の石英板の距離を5~2,500 μm間の任意の値に設定可能である。

図7にアルミナ粒子を固体濃度10vol%加えたスラリーの透光像⁵⁾を示す。使用したアルミナ粉体の平均粒子径は約500nmである。同図(a), (b)はそれぞれ見かけ粘度の高い凝集系スラリー(0.2mass%)と見かけ粘土の低い分散系スラリー(分散剤添加量0.4mass%)の観察像である。実際、分散剤添加量が0.2mass%の

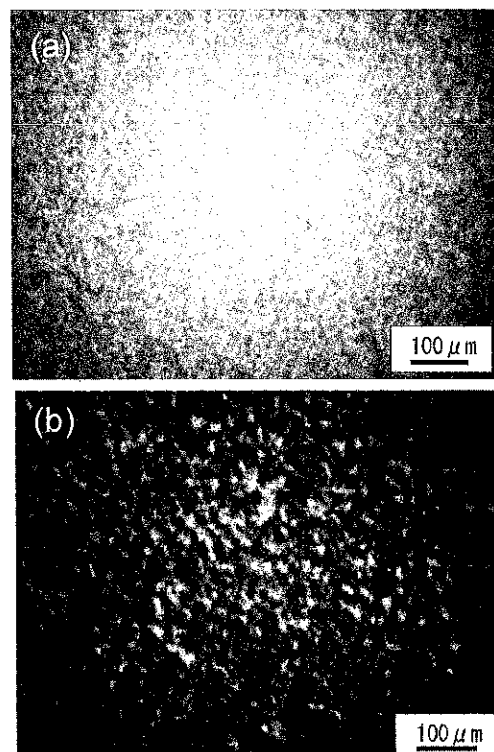


図8 アルミナスラリー(固体濃度30vol%)の透光像
(a) せん断場印加直後 (b) 1分後

スラリーにおいて、見かけ粘度がせん断速度の増加に伴って減少するshear thinningの流動特性が観察されたが、分散剤添加量0.4mass%の場合には、見かけ粘度は小さく、せん断速度の依存性がほとんど見られないニュートン性流動を示した。図7(b)はコントラストがほとんどない像となっているが、この理由はスラリー中にサブミクロンサイズの粒子が均質に分散しているためである。その結果、光学顕微鏡の分解能では空間的に透過率の差が顕著に現れないものと考えられる。一方、図7(a)においては、暗い領域と明るい領域の両方が観察される。ここで、暗部はスラリー中の粒子濃度が高いために透過率が低くなった領域、明部は粒子濃度が低く透過率が高い領域である。粒子濃度が高い領域は数μm程度(部分的にはそれ以上)の幅をもつ網目状の不均質な構造を形成しているが、これが凝集系スラリーの流動性に関わる液中粒子凝集構造であると考えられる。

次に、せん断場を印加した場合のスラリー中粒子分散構造の観察結果について述べる。図8(a)に、30vol%の凝集系スラリーにせん断場を1分間印加した直後の透光像(スラリーが静止した状態)を、図8(b)にさらに1分間放置後の透光像を示す⁵⁾。せん断力はスラリーを挟んでいる二枚のガラス板の片方を回転させる

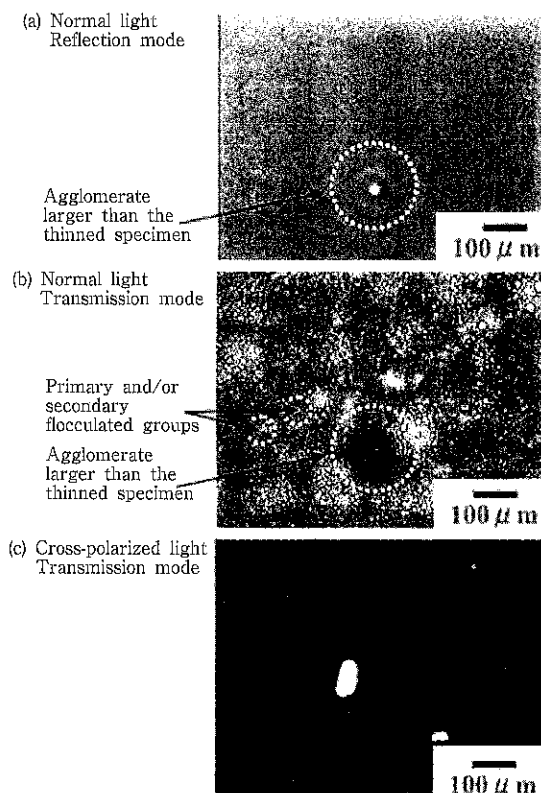


図9 エポキシ／シリカ複合材料の光学顕微鏡観察結果 (a) 反射像, (b) 透光像, (c) 偏向像

ことにより与え、そのときの代表せん断速度は 20s^{-1} とした。図8(a)に見られるように、せん断場の印加直後の像にスラリー構造の不均質性はほとんど観察されていないが、図8(b)に見られるように、1分間放置した後では明らかに粒子凝集構造が形成された。このように、本方法では、液中粒子の凝集状態のダイナミックな変化を直接観察することができる。その他、セラミックススラリー中の粒子分散状態の評価には、その場固化成形法（ゲルキャストリング）やスラリーを擬似的に固定して粒子分散・凝集状態を浸液透光法により直接観察する方法などがある⁶⁾。

次にこの方法によるエポキシ樹脂／シリカ複合材料の透光観察結果について報告する¹⁴⁾。図9に、観察結果の一例を示す。この試料は、ビスフェノールA系のエポキシ樹脂中に市販の球状シリカ（平均粒子径 $13\mu\text{m}$ ）を遊星混合したものである（固体濃度70mass%）。通常の反射像である図9(a)を見ると、 $50\text{--}100\mu\text{m}$ の円形の構造が観察される。その場所は図9(b)の透光像では暗部となり、光が散乱される領域であることがわかる。これは、観察試料より厚いサイズのシリカの凝集体であることが明らかにされた。また、図9(c)の偏向像においても明瞭な輝度を示す領

域が観察され、光学的異方性を示す粗大な塊が存在した。これらの不均質構造はシリカ粉体の粒子径分布と密接に関係し、さらに成形性の指標であるレオロジー特性に大きな影響を及ぼすことが明らかにされている。

4. おわりに

高分子材料中へのナノ粒子の分散においては、粒子サイズや形状などの分布、プロセス工程で導入される粒子配向や気孔などの不均質構造などが、どのようにポリマー中の粒子集合体構造に影響しているのかを正しく理解し、材料特性の観点からそれらを高度に制御することが極めて重要となる。本解説では、これらの不均質構造を巨視的なスケールで簡便に評価できるツールとして、光学顕微鏡を利用した透光法について紹介した。これらのマクロな観察技術とTEMやSEM等の微構造解析技術とを併用することにより、複合材料中の構造をより正確に捉えることができるものと思われる。

参考文献

- 1) 中条澄, ポリマー系ナノコンポジット, 工業調査会 (2003)
- 2) K.Uematsu, Powder Technology, Vol.88, (1996) 291
- 3) M.Naito, T.Hotta, O.Hayakawa, N.Shinohara, M.Okumiya, K.Uematsu, Advance in Process Measurements for the Ceramic Industry, A.Jillavenkatesa and G.Y.Onoda, eds., p.87-105, American Ceramic Society, Ohio, USA (1999)
- 4) 田中, セラミックス, 39, (2004) 1010
- 5) 阿部, 内藤, 岡本, 堀田, 大原, 福井, 粉体工学会誌, Vol.41, (2004) 10
- 6) M.Takahashi, Y.Oya, M.Fuji, Advanced Powder technology, Vol.15, (2004) 156
- 7) H.Abe, M.Naito, T.Hotta, H.Kamiya, K.Uematsu, Powder Technology, Vol.134 (2003) 58
- 8) H.Abe, T.Hotta, M.Naito, N.Shinohara, M.Okumiya, H.Kamiya, K.Uematsu, Powder Technology, 119, (2001) 194
- 9) 都城, 久城, 岩石学 I, 共立全書, 10章 (1972)
- 10) 阿部, 岡本, 堀田, 内藤, 植松, 粉体工学会誌, Vol.40, (2003) 163
- 11) A.Shui, Z.Kato, S.Tanaka, N.Uchida, K.Uematsu, J. Eur. Ceram. Soc., Vol.22, (2002) 311
- 12) K.Uematsu, H.Ito, S.Ohsaka, H.Takahashi, N.

Shinohara, M. Okumiya, J. Am. Ceram. Soc., 78, (1995) 3107

13) 田中 (分担執筆), 先進セラミックスの作り方と使い方, 日刊工業新聞社, 5章 (2005)

14) 高尾, 神谷, 内藤, 大熊, 電気学会論文誌A, Vol.121, (2001) 1019

Caption

- Fig. 1 An internal Structure of alumina green body by liquid immersion method
- Fig. 2 Crystal structure and optical property of montmorillonite
- Fig. 3 Crossed Polarized light micrographs of Tape cast alumina green body
- Fig. 4 Crossed Polarized light micrographs of tape cast alumina green body (Cross sectional view)
- Fig. 5 Crossed Polarized light micrographs of tape cast alumina green body (Cross sectional view)
- Fig. 6 Direct observation technique of powder agglomerate structure in slurry (Linkam, CSS450)
- Fig. 7 Transmitted images of slurry with 10 vol% solid loading Dispersant content : (a) 0.2vol% (b) 0.4vol%
- Fig. 8 Influence of shear stress on powder agglomerate structure in 30 vol% alumina slurry with 0.2wt% dispersant.
(a) just after applying shear, 20s-1 for 1 min
(b) 1 min after
- Fig. 9 Optical micrograph of SiO_2 powder filled epoxy resin composite film

ナノ粒子プロセスを適用した固体酸化物形燃料電池 低温作動スタック開発に向けて

(株)ホソカワ粉体技術研究所

福井 武久

1. はじめに

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。この燃料電池は電解質の種類により、いくつかのタイプに分類され、100℃以下の低温で作動する固体高分子形燃料電池（PEFC）の開発が最も盛に進められている。それに対して、当社では発電効率が最も高い固体酸化物形燃料電池（SOFC: Solid Oxide Fuel Cell）に着目し、その開発を2002年10月に開始している。

燃料電池の発電性能、効率や信頼性は構成する部材の素材、組成ならびに構造に強く依存し、それらの制御が重要な開発課題となっている。これらの制御には、その原材料となる粉体の特性と構造ならびにその粉体を用いた部材形成技術が重要な役割を果たし、原料となる粉体の合成から調整に渡る広い粉体技術が開発促進のキーテクノロジーとすることができる。特に、発電性能向上には、部材構造の微細化が不可欠であり、ナノサイズ化による性能の飛躍的向上が期待されている。また、従来のSOFC開発では電池作動温度が約1000℃と高温のため、部材やその集合体であるセル・

スタックならびにシステムの耐久性、信頼性向上が課題となり、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℃以下に低減し、部材やセル・スタックの耐久性と信頼性の向上ならびにコスト低減を図り、実用化を加速させる研究開発が活発化している。

当社では、これらの開発課題を克服するため、独自のナノ粒子技術とプロセスを適用した研究開発を進め、ナノからミクロレベルの部材構造制御によるSOFC作動温度の低温化（700℃程度まで）を達成している。さらに、SOFCの実用化に資するため、その成果を基にした標準電極材料とセルのサンプル供給を開始するとともに、発電システムの心臓部であるスタック開発を開始している。本討論会では、これまでの成果とともに、高性能なスタック開発へ向けた取り組みを紹介する。

2. ナノ粒子技術を適用したSOFCの高性能化

燃料電池の構造は通常の電池と同様で、電解質を二枚の電極で挟み込んだ三層構造体（セル）となっている。この発電の最小単位であるセルをセパレータでつなぎ合わせて積層化（スタック化）し、発電の心臓部であるスタックが形成される。SOFCでは、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（ Y_2O_3 安定化 ZrO_2 （YSZ）等）中を燃料極（アノード）へと移動し、水素（ H_2 ）等燃料との電気化学反応により水等が生成する。この電気化学反応により、燃料の持つ化学エネルギーが直接電気として取り出されることになる。

単セルの起電力は約1Vであり、電気を取り出すこと（発電）により、セルの内部抵抗に伴う電圧降下が生じる。この端子電圧の降下は、セル構成部材の抵抗

Development of Intermediate-Temperature Operated Solid Oxide Fuel Cell Applying the Nanoparticle Processing

Takehisa FUKUI, Dr. Eng.

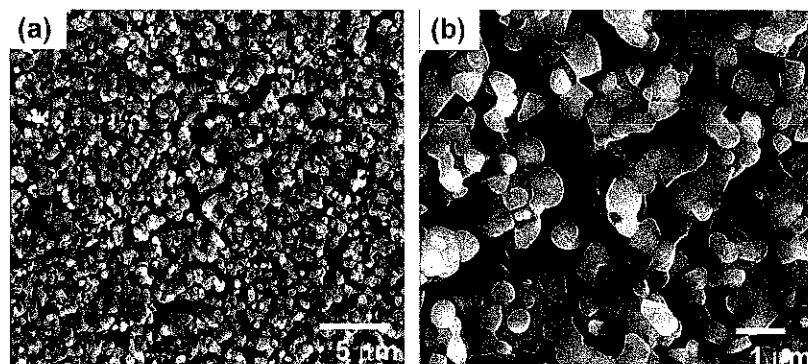
(株)ホソカワ粉体技術研究所 研究開発本部

本部長、執行役員

Operating Officer, Division Head, Research & Development Div. Hosokawa Powder Technology Research Institute

連絡先：〒573-1132 枚方市招提田近1-9

E-mail: TFUKUI@hmc.hosokawa.com

図1 Ni-YSZサーメット燃料極の微細構造¹⁾

であるIR抵抗と電極反応に伴う反応分極の和から成る。これらの分極が小さいほど、大きな出力を取り出すことができ、分極低減が燃料電池の性能向上につながる。構成部材の抵抗としてはイオンが移動する電解質が最も大きく、電解質のIR抵抗の低減が不可欠である。また、低温作動時には電極反応分極が増大し、その低減が必要となる。したがって、イオン導電性の高い新規な電解質材料の開発や、電解質の薄膜化ならびに電極反応活性の向上が燃料電池の性能向上をもたらすことになる。

2.1 電極構造制御による性能向上

燃料電池の電極の中では、電気化学反応が進行すると共に、電子とイオンの流れ、反応ガスや生成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。電極の構造制御が重要となる。SOFC電極の機能と要求される性能ならびに微細構造の関連を表1に示す。電極性能の向上には、構成粒子を微細・高分散化させるとともに適度な細孔径を持つ均一な多孔体構造の形成が必要なが分かる。

当社の持つ微粉碎や分級等粉体処理技術ならびにナノ粒子の分散・複合化技術を適用し、電極構造制御に

よるSOFC発電性能向上をこれまで試みてきた。その代表的な結果として、800℃以下の中温作動にて、Ni-YSZ燃料極ならびにLa(Sr)Fe(Co)O₃(LSCF)空気極の高性能化を達成している。開発したNi-YSZ燃料極の微細構造を図1に、電極分極値の評価結果を図2に示す。図1から、電極構成粒子の微細化と均一化ならびに、均一な多孔構造の形成が確認できる。これらの燃料極は、800℃以下の作動温度においても反応分極値が非常に小さく、1000℃作動の従来電極に匹敵する

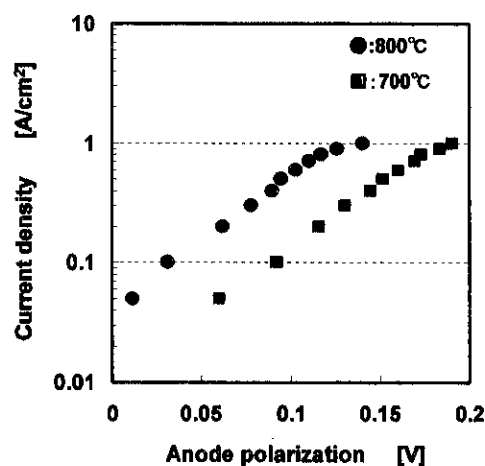
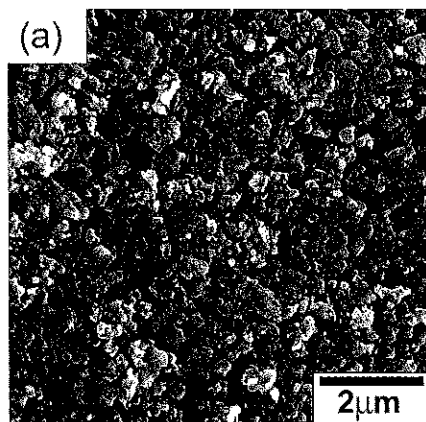
図2 Ni-YSZサーメット燃料極の分極値¹⁾

表1 SOFC電極の機能と微細構造

機 能	要求性能	微細構造
電 気 化 学 反 応	高活性（燃料や酸素に対する）広い反応界面（三相界面）	電極構成粒子の微細化と均質かつ高分散化
電子パス、イオンパス	低い内部抵抗	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	適正な細孔径と均一な多孔構造
熱 安 定 性	作動温度での高い形状安定性	電極粒子の粒成長抑制

図3 LSCF空気極の微細構造²⁾

性能を示している。この高性能化は均一な多孔体構造に加え、NiとYSZ構成粒子の微細、高分散化によるものと考えられる。

開発したLSCF空気極の微細構造を図3に示す。本空気極は数百nmの微細な粒子で構成されているとともに適度な多孔体構造となっていることが確認できる。このLSCF空気極は800℃以下の低温作動で非常に高い電極性能（電極分極値：0.1V以下@700℃，負荷電流密度0.5A/cm²）²⁾を達成しており，SOFCの低温作動化を可能としている。

2.2 燃料極支持型セルの試作とスタック発電実証

低温作動では電解質のイオン導電率が大きく低下するため，セルのIR抵抗が増大し，発電性能が著しく低下する。このIR抵抗を低減するために，電極支持構造による電解質薄膜化を試みている。この構造は，燃料極又は空気極によってセルの機械的強度を維持し，構造体とするものであり，電解質膜厚を数から数十μmと薄くすることが可能である。高性能な電極開発と併行して，テープ成形技術を活用した燃料極支持型薄膜電解質セルの開発を進め，作動温度700℃において，世界トップレベルの高性能セルの開発に成功している²⁾。さらに，120mmφの大面积セルを，金属セパレータを介して積層したスタックを試作し，発電実証も実施した。実証の一例として，10セル・スタックでの発電結果を図4に示す。700℃作動にて，約300Wの発電が可能であり，開発した高性能セルのスタック化が実証された。

3. 高性能スタック開発への取り組み

これまで述べたように，独自のナノ粒子技術，粒子

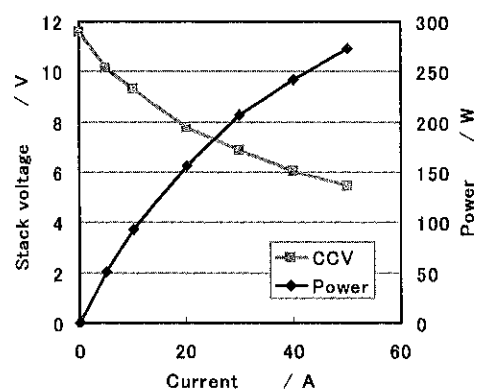


図4 10セル・スタック発電結果

複合化技術とそれらを適用したナノからマイクロレベルの部材構造制御により，セルの高性能化を達成するとともに，スタック化の可能性を確認した。本成果を基に次のステップとして高性能スタックの開発を開始している。その取り組みの一部を紹介する。図5は，26mmφ小型セル発電性能（電流－電圧（I-V）及び電流－出力（I-P）性能）と120mmφ大型セルのスタック状態での発電性能を示したものである。26mmφセルの出力は，低燃料利用率（Uf＝約15％）で得られた結果であり，セルの大面积化とスタック化ならびに高燃料利用率での作動により，その出力密度（0.3W/cm²，Uf＝50％～0.2W/cm²，Uf＝80％@0.7V）が約1/3に低下していることが分かる。

詳細な発電性能解析の結果，この出力の大幅な低下は，主に，燃料極性能の低下（燃料極分極： η_a の増大）

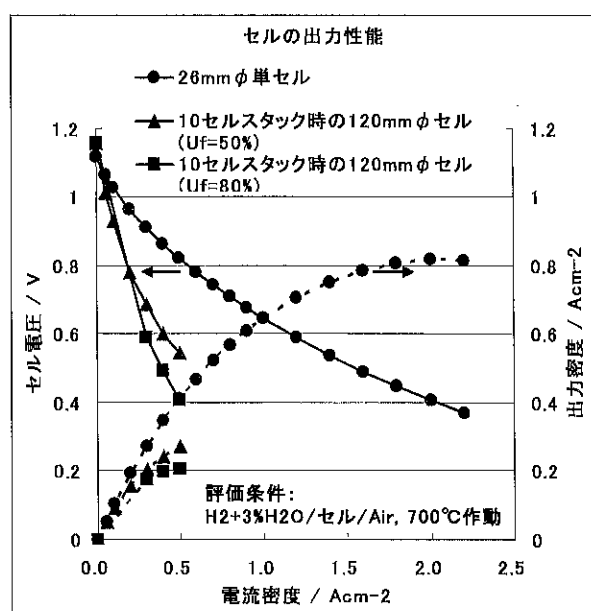


図5 Ni-YSZ/YSZ/LSCF系セルの発電出力の比較

とスタック内部抵抗 (IRロス) の増大により引き起こされ、その主要因は以下のように分析される。

- (1) 燃料利用率増加による電極内ガス拡散の低下
→燃料極分極 (η_a) の増大(特に濃度分極)
- (2) 大面積及びスタック化による電極面内ガス供給の不均一化
→電極分極 (η_a 及び空気極分極 η_c) の増大
- (3) スタック内のセル/集電体/セパレータ間接触抵抗の増大
→スタック内部抵抗 (IRロス) の増大
- (4) スタック内のセル/集電体/セパレータ間面内圧力の不均一化
→スタック内部抵抗 (IRロス) の増大

現在、これらの発電性能低下要因それぞれに対して対策を施し、高性能スタックの達成を目指している。例えば、“(1)燃料利用率増加による電極内ガス拡散の低下”に対しては、燃料極の気孔構造の制御により、電気化学反応による生成ガス (水等) の電極外への排出性を改善して高燃料利用率を達成することを目指している。そのためには、適正な電極構成粒子分散構造を設計するとともに、原料微細構造 (粒径、粒度分布及び形態等)、スラリー特性、テープ成形条件や焼成条件等の最適化を図ることが必要である。また、“(2)大面積及びスタック化による電極面内ガス供給の不均一化”に対しては、実証スタックに対応したセパレータ形状、流路パターンおよび溝幅等最適化を図った金属セパレータの開発を開始している。最終的には、単位面積あたり、 $0.4\text{W}/\text{cm}^2$ を超える高発電効率スタックの開発を目指している。

4. まとめ

独自のナノ粒子技術、粒子複合化技術とそれらを用いたプロセスを適用したナノからマイクロレベルの部材

構造制御により、セルの高性能化を進め、 700°C の低温作動にて世界トップレベルの高性能セルを開発した。さらに、そのセルの大面積化とスタック化による発電の可能性を確認した。これらの成果をマイルストーンとし、現在、高性能スタック開発の取り組みを開始している。高性能スタックはSOFCの高効率化に大きく貢献するものであり、将来的に、この高性能スタックをSOFCシステムへと適用し、高効率な定置型発電システム実現へと結び付けて行く予定である。

引用文献

- 1) K. Murata, T. Fukui, C.C. Huang, M. Naito, H. Abe and K. Nogi, "Composite Powders Processed by Advanced Mechanical Method for the Fabrication of Cermet Anodes of Solid Oxide Fuel Cells," *JCEJ*, Vol.37, p.568-571 (2004).
- 2) T. Fukui, K. Murata, S. Ohara, H. Abe, M. Naito and K. Nogi, *J. Power Sources*, in press.

Caption

- Fig. 1 Morphology of Ni-YSZ cermet anode fabricated from NiO-YSZ composite powder.
 Fig. 2 Overpotential of Ni-YSZ cermet anode fabricated from NiO-YSZ composite power.
 Fig. 3 Morphology of LSCF cathode.
 Fig. 4 Performance of 10 cell stack at 700°C
 Fig. 5 Performance curve of several single cells consisted of Ni-YSZ/YSZ/LSCF
 Table 1 Relationship between function and morphology of SOFC electrodes.

ナノ粒子デザインによる化粧品、育毛剤開発などへの展開

(株)ホソカワ粉体技術研究所

辻本 広行, 原 香織

1. はじめに

当所の美容科学研究所では, NEDO(新エネルギー・産業技術総合開発機構)の平成13年度基盤技術研究促進事業のナノテクノロジー分野において, 平成14年1月より平成17年3月までの期間, 研究開発助成予算を受け, 「生体適合性高分子である乳酸・グリコール酸共重合体(PLGA)ナノコンポジット粒子を応用したDDS(Drug Delivery System, 薬物送達システム開発)をテーマとする研究開発に取り組んできた。

この中で, ナノ粒子製剤としては, 薬物/生体適合性高分子系を取り上げ, 物理化学的手法によるナノスフェア化と, 独自のメカニカルな粒子複合法(乾式圧縮せん断法, 湿式流動層造粒法)によってナノスフェアの集合体構造を制御しつつ, 実用に適うミクロンサイズのナノ複合粒子を調製しうるハイブリッドでオリジナルな製法プロセスを構築¹⁾し, 最終目標としているドライナノコンポジットパウダー型経肺製剤への適用を進めている。

本技術のその他の応用例として, 美肌効果の高いビ

タミン誘導体や育毛効果を持つ生薬エキスをナノスフェアに内包したナノコンポジット粒子設計・加工技術を確立した。

これらのナノ粒子デザインされた機能性ナノパウダーは皮膚浸透性に極めて優れており, 例えば, ビタミン封入ナノスフェアは水に分散され, これを皮膚に塗布するだけで皮膚深部への高いビタミン供給能を示した。また, 実際の美容液に配合することで, 高いホワイトニング(美白)・アンチエイジング(抗老化)効果が実証できたことから, 高機能ナノ化粧品として昨年10月に上市²⁾した。また最近では, 生薬エキス封入ナノスフェアはナノ発毛・育毛剤への効果³⁾が確認された。本報では, 当美容科学研究所で進めているこれらの関連技術の一端を紹介する。

2. 高分子ナノスフェアのナノコンポジット化技術と経肺製剤への応用例

当所では生体適合性で生体内吸収性のPLGAやPAL(乳酸・アスパラギン酸共重合体)⁴⁾を独自製法で薬物封入高分子ナノスフェア粒子にし, さらに機械的ナノ複合粒子設計製造技術によってナノコンポジット製剤にしている。図1に経肺製剤用ナノコンポジット粒子の調製手法¹⁾を示す。

DDS製剤の設計において, 高分子ナノ粒子は薬物送達キャリアとして, 自身の体内動態を精密に制御して, 効率よく薬物を患部(特異的な作用点)に送達する役割に加え, 副作用などの弊害を回避しつつ, 薬物を望ましい濃度-時間パターンのもとで長期間に渡り徐放化させ, 最適な治療効果を上げるような機能性が期待される。

特に当所で開発した高分子ナノコンポジット粒子の応用として, 患者のQuality of Life(QOL)を高めう

Application of Nanoparticle Design for the Development of Cosmetics and Hair Growth Tonic

Hiroyuki TSUJIMOTO, Dr. Eng.

(株)ホソカワ粉体技術研究所 美容科学研究所 所長
Laboratory Manager, Beauty Science Laboratory,
Hosokawa Powder Technology Research Institute
連絡先: 〒573-1132 枚方市招提田近1-9
E-mail: HTSUJIMOTO@hmc.hosokawa.com

Kaori HARA

同研究所 研究員

Researcher, Beauty Science Laboratory, Hosokawa
Powder Technology Research Institute

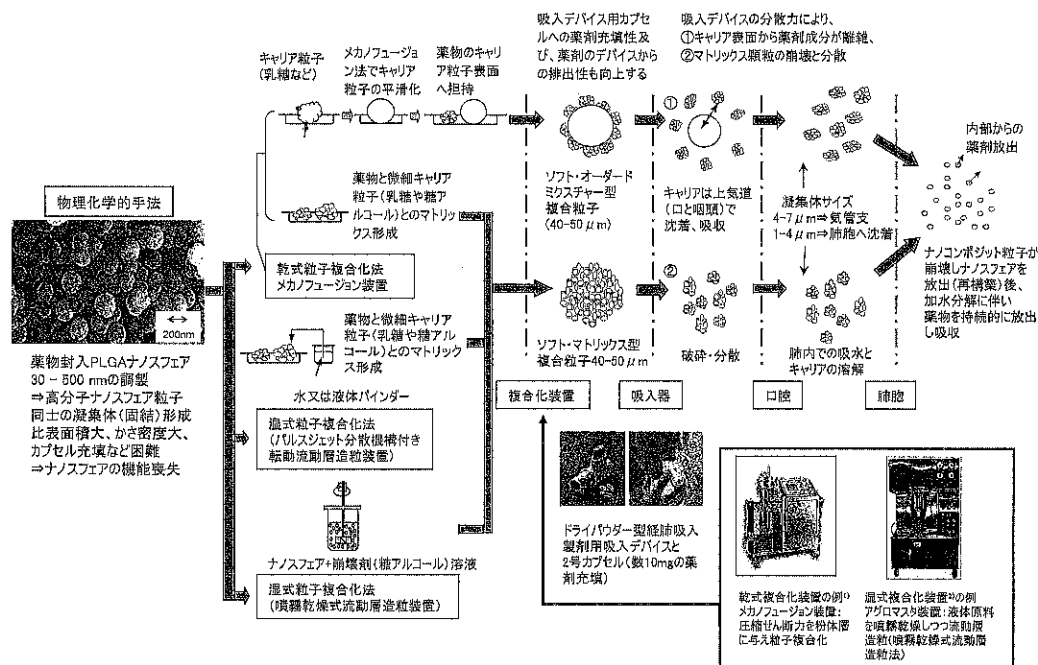
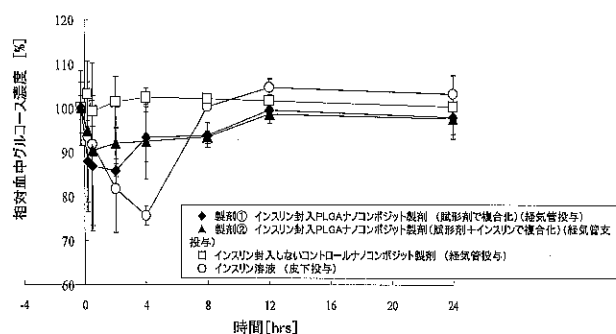


図1 ナノDDS吸入製剤設計のためのナノスフェア粒子設計, 加工技術

物理化学的手法と機械式粒子複合法の組合わせによる高分子ナノコンポジット粒子の調製例

る薬物の経肺或いは経皮投与によって、糖尿病治療薬のインスリン、喘息治療薬、骨粗しょう症治療薬等が有望視されている。既にインスリン製剤については、小動物(ラット)試験⁵⁻⁷⁾を経て、ヒト臨床に向けてビーグル犬による実験を終えており、ナノスフェアの特徴を反映した良好な結果^{8, 9)}を得ている。一例として図2にビーグル犬にインスリン封入PLGAナノコンポジット製剤を投与した際の血糖値の推移を示す。皮下注射法と比べ約3.5倍の高い薬理効果(血糖値降下能(時間-濃度曲線上面積/インスリン投与量))が示され



	ビーグル犬への インスリン投与量 [units]	AAG※ (Area under the curve) [hr×%]	薬理効果 AAG※/ビーグル 犬へのインスリン 投与量 [hr×%/units]	相対的薬理効果 (インスリン溶液の 皮下投与を100% とする)
製剤①	0.29	86.3	299.9	365.4
製剤②	0.26	70.1	267.6	344.0
インスリン溶液	1.5	116.7	77.8	100

図2 ビーグル犬に対するインスリン封入PLGAナノコンポジット製剤の薬理効果

ている。特に、血糖値プロファイルは、皮下注射と同等以上の即効性と皮下注射では見られなかった持続安定性が示された。これらはナノスフェアが即効吸収性部位の肺胞へ送達され薬物吸収されていることと、加水分解によりナノスフェアからインスリンが徐放されているためと考察され、このインスリンの徐放特性から基礎インスリンレベルの確立にも貢献しうる可能性が示唆された。

3. 美白, 抗シワ機能を目指したナノ化粧品とは

3.1 シミ・シワ発生メカニズムとビタミンの薬理効果

多くの女性が抱える肌の悩み、それは「シミ」と「シワ」である。シミがなぜ出来るのか? は完全に解明されているわけではないが、一般的には地上に降り注ぐ紫外線から皮膚を防御するメラニンの代謝機構の乱れが原因とされる。メラニンは表皮基底層に存在するメラノサイトから産生される色素である。紫外線が表皮基底層に侵入するとメラニン産生を促す情報伝達物質が生成され、受容体を介してメラノサイト内に侵入し、チロシナーゼが活性化されメラニン生成が進行する。この生成メラニンは皮膚のターンオーバーやマクロファージの作用に伴って最終的に分解・消失する。つまり、シミは紫外線の過剰照射によるメラニンの過剰

産生やターンオーバー遅延によるメラニンの代謝遅延により発生している。シワの発生原因についても様々であるが、紫外線由来の活性酸素などによる真皮層を構成している線維芽細胞の損傷や死滅によって、皮膚のハリや形を保持するコラーゲン線維、エラスチン線維、ヒアルロン酸などの変質、さらにはターンオーバーの不調による角層の肥厚、水分量の低下によって引き起こされる。

これらのシミ・シワの改善には、ビタミンC、E、Aの摂取が有効であることが知られている。ビタミンCはメラニン産生を促進するチロシナーゼ活性を阻害することでシミを抑制する。また、コラーゲン産生促進作用によってシワを改善するとともに、活性酸素による細胞の酸化抑制作用も持つ。ビタミンEも同様の抗酸化作用を持ち、ビタミンAはコラーゲン産生促進作用が極めて高い。従って、ホワイトニングやアンチエイジング用化粧品にはビタミンやその誘導体を配合したものが目立つが、十分な効果を実感出来る商品はそれほど多くない。これは皮膚の最外層の角質層がバリアとなりビタミン等の有効成分の吸収効率を著しく下げているためである。また、ビタミン類は通常的环境下では分解しやすいので、効果を求めるには酸化分解、光に対する安定性や皮膚浸透性を高める機能的な工夫も必要である。

3.2 ナノ化粧品

表1に掲示するように、「ナノサイズ」や「ナノ粒子」などの“ナノ・テクノロジー”を訴求した化粧品はここ数年かなり多く見られるようになった。これらの中で、スキンケア製品(クリーム、化粧水、美容液など)の多くは、有用成分を超高压乳化法などによって皮膚細胞間隙(70nm)より微小な数10nmのサイズにナノ化して、表皮内部への浸透性向上を企図した商品である。しかし、スキンケア製品のナノ化基剤として多用されるリポソームなどのナノ液滴系キャリアは構造安定性が低い。すなわち、細胞間を透過する際、内壁に付着し、リン脂質会合体の一部が崩壊して内包成分の漏出が生じるので、有用成分を皮膚深部へ搬送する能力はそれほど高くはないと思われる。一方、生体適合性で吸収性の高分子(PLGA, PAL)ナノスフェアや炭酸カルシウム塩を基剤とした形態安定性の良い固体ナノ微粒子系キャリアが化粧品に実用されるようになった。

当所では、PLGAナノスフェアに3種のビタミン誘

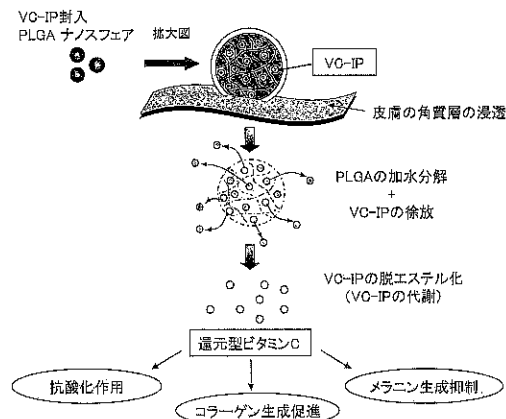


図3 VC-IP封入PLGAナノスフェアによる皮膚深部へのビタミンC送達システム

導体(ビタミンC誘導体:テトラヘキシルデカン酸アスコルビル(以下VC-IP)、ビタミンE誘導体:酢酸トコフェロール、ビタミンA誘導体:パルミチン酸レチノール)をそれぞれ封入し、それらを高級美容液と用時混合して用いる新しいタイプの機能性スキンケア製品1)を上市した。このナノスフェアの平均粒子径は200nmであるが、このサイズは後述する皮膚浸透試験から、毛穴(200~300nm)だけでなく角質層をも浸透する最大の粒子径として見出されている。PLGAナノスフェアの役目は、ビタミン誘導体を内包したまま表皮基底層のメラノサイトや真皮層の線維芽細胞へ浸透させ、皮膚内部の水分によって自ら加水分解することで、内包していたビタミン誘導体を長時間(ビタミンCの例では後述するように48時間以上)に渡って徐放することにある。放出されたビタミン誘導体は体内酵素によりピュアビタミンに変換され、図3に示す薬効をターゲット部位付近で発現することになる。

スキンケア製品として、美白、抗シワ・たるみ機能を獲得し高機能化を図るには、ビタミン誘導体やアミノ酸などの有用成分をナノ化し、ターゲット部位に安定した状態で浸透させ薬効を持続させるうるキャリア粒子技術が重要であり、その意味ではDDSのナノ粒子設計の考えが大切である。

以下に、PLGAナノスフェアの皮膚浸透性評価とその二次効果¹¹⁾、機能性化粧品としての美白・抗シワ効果¹²⁾、育毛剤などへの応用³⁾について記す。

4. PLGAナノスフェアの皮膚浸透評価と二次効果¹¹⁾

4.1 PLGAナノスフェアの皮膚浸透性評価

ナノスフェアの皮膚浸透性評価は三羽ら¹³⁾の改変

表1 ナノテクノロジーを訴求した化粧品の場合

No.	販売会社	ブランド	製品名	内容量	ナノサイズ	価格(税込)	製品内容
洗 顔							
1	コーセー	ルディーナ ナノフォース	オイルクレンジングジェル	150g	—	2,625円	スーパーベビーコンプレックスが、すばやく、肌のすみずみまで浸透し赤ちゃんのような肌に導きながらクレンジングで
2	コーセー	ルディーナ ナノフォース	シーバムクリアウォッシュ	130g	—	2,100円	皮脂吸着効果のあるナノサイズのクリーンパウダー
3	コーセー	ルディーナ ナノフォース	ウォッシングクリーム	130g	—	2,100円	スーパーベビーコンプレックスが、すばやく、肌のすみずみまで浸透
4	コーセー	ルディーナ ナノホワイト	クレンジングオイル	180mL	—	3,360円	ナノレベルの高い洗浄力を持つナノSAA配合 【医薬部外品】
5	コーセー	—	ウォッシングクリーム	130g	—	2,625円	角質をマイルドに除去する微細・ナノスクラブとキウイエキス(保湿)配合【医薬部外品】
6	全業工業	アルージェ	モイストクレンジング ミルクジェル	100g	—	1,575円	うるおい成分天然セラミド(ピオセラミド)を超微細な「ナノ粒子」にした
7	エイボン	クリアホワイトC	ウォッシュパウダー	45g	—	1,995円	有効成分ビタミンCをナノサイズ化して配合
8	ファンケル	—	マイルドクレンジングオイル	120mL	—	1,785円	水を流し始めると、ナノデブパワーがオイルをナノサイズに分散し、こすらなくてもメイクや汚れを徹底除去
9	ドクター・カナコ	ウルトラナノ ソームA2	ナノアーージュソープ	90g	—	4,200円	90日間かけて熟成する本格製法にナノソームを採用した手作りの透明洗顔石けん。天然のバラ製油の香りでリラックス。無香料・無着色
10	アイキュー・ メディラル	—	アイキュー・メディラル ブラチナエッセンスウォッシュ	100g	—	3,990円	ナノ化プラチナ微粒子配合により素肌の奥深くパリアゾンをケアしながら優しく洗いあげます。慶応義塾大学病院研究チームと共同開発
化粧水							
1	コーセー	ルディーナ ナノホワイト	ホワイトニングローション	180mL	—	3,675円	LPナノカプセルを配合【医薬部外品】
2	全業工業	アルージェ	モイश्チャーミストローション	150mL	—	2,415円	超高压乳化法により、超微細な「ナノ粒子」の乳化を実現この「ナノ粒子」が、角質層のすみずみまでとけ込むように浸透
3	エイボン	クリアホワイト C	ローション	100mL	—	2,940円	肌保護成分のクラリスキン(R)Cと有効成分水溶性ビタミンCをナノ化
4	ノエビア	スペチアーレ	薬用ローション	180mL	40nm	39,900円	ストレス軽減効果の保湿ローション・ビタミンA・Eを乳化微粒子に包みこんでいる化粧水と乳液の働きを1本で兼ね備えた。
5	ドクター・ シーラボ	フォトホワイト C	ブライトニングローション 美白化粧水	180mL	—	3,990円	VC-IP(油溶性ビタミンC誘導体)や水溶性ビタミンC誘導体、6種類の植物エキスによるオリジナル成分フォトホワイトC等をナノ化
6	美栄製薬 株式会社	—	ナノビターディーブモイスト	200mL	—	1,890円	ナノ化したビタミンA・C・Eが、肌のし、キメを整えて健やかな素肌へ導く奥深きまですばやく浸透
7	ジュジュ化粧品 株式会社	ナノステージ	薬用ローション(さっぱり)	150mL	—	1,575円	超微粒子ナノカプセル配合。シミ、そばかす、の悩みにダイレクト訴求。美白&美肌成分が奥まで浸透
8	ニッピコラーゲン 化粧品	—	ヴィサージュキューローション	100mL	—	8,400円	ナノテクノロジーによってCOQ10をカプセルに閉じ込め、化粧水に配合
9	アテニア	—	エクストラモイストローション	100mL	—	2,940円	1ミリの100万分の1レベルまでミクロ化されたマイクロカプセルに、天然保湿成分NMFを内包
10	ドクター・カナコ	ウルトラナノ ソームA2	ナノアーージュローション	120mL	—	8,400円	肌の刺激となる石油系油分を一切使用せず、植物性乳化剤のみを使用して水溶性成分と油性成分をバランスよく融合させた「乳化型」化粧水
11	株式会社 トゥエツティ	GINZAHADA	トリプルナノローション	120mL	—	10,500円	トリプルコラーゲン配合で、しっかりとハリと弾力のある肌に導く。浸透性が高く肌の奥まで潤いを与えふっくらとみずみずしい透明感の有る肌に整える
12	ドクター ノバリア	—	ドクターノバリアローション	100mL	—	5,040円	世界初の化粧品ナノテクノロジーの技術で遠赤外線を放射する100%天然水溶性抗酸化ミネラルをナノ化して、水分子間に閉じ込めることに成功(特許公開)
13	ドクター・ ミネラル	Dr. Mineral's	ナノミネラル71 ミストローション	120mL	水・2nm ミネラル・ 2nm	3,990円	超微粒子の水の浸透を実感。水もミネラルも2nm。肌の奥の肌細胞を活性化させ、細胞の誕生を促進しターンオーバーを正常に働かせる。
美容液							
1	コーセー	ルディーナ ナノホワイト	エッセンスコンセントレート	80ml	—	3,675円	LPカプセルを高濃度に配合。「ホワイトリニュー効果」
2	—	ルディーナ ナノフォース	プリアセラム	30g	—	3,675円	スーパーベビーコンプレックスが、すばやく肌のすみずみまで浸透
3	全業工業	アルージェ	ピュアブライト エッセンス	30g	—	3,360円	超高压乳化法により、超微細な「ナノ粒子」の乳化を実現。
4	ドクター カナコ	ウルトラ ナノソームA2	ナノアーージュ コンセントレート	30mL	—	12,600円	エイジング対策に不可欠な美容成分を超微細なカプセルに包み込み、高い浸透力と効果を実現した濃縮美容液。フェイスマッサージも可
5	アイキュー・ メディラル	アイキュー・ メディラル	アイキュー・メディラル ブラチナスキン	30mL	—	8,500円	環境を感知し保湿を調整する成分や、ナノ化プラチナ微粒子配合により素肌の奥深く浸透し、パリアゾンを修復。慶応義塾大学病院研究チームと共同開発
6	トゥエツティ	GINZAHADA	トリプルナノエッセンス	30mL	—	12,600円	トリプルコラーゲン配合。さらっとしながらも十分な重厚感があり、天然植物抽出エキスが染み込んでいくような上質な使い心地
7	ドクター ノバリア	—	ドクターノバリア エッセンス	30mL	—	12,180円	世界初の化粧品ナノテクノロジーの技術で遠赤外線を放射する100%天然水溶性抗酸化ミネラルをナノ化して、水分子間に閉じ込めることに成功
8	イーコスメ	—	リンネ ホワイト エッセンス パウダー美容液	7g	—	6,090円	20%の高濃度のビタミンCをナノテクノロジーパウダーで包み込み、シミと毛穴をケアする。肌の上でみるみる溶けて
9	ドクター・ ミネラル	Dr. Mineral's	ミネラルエッセンス	30mL	水2nm ミネ ラル2nm	5,040円	天然石超微粒子ミネラルの肌細胞活性とビフィズ菌エキス他の整肌成分の配合により「肌細胞の損傷修復」「美白」「皮膚にツヤ・ハリを与える」

No.	販売会社	ブランド	製品名	内容量	ナノサイズ	価格(税込)	製品内容
クリーム							
1	ノエビア	スペチアーレ	薬用クリーム	45g	100nm	105,500円	ナノテクノロジーを融合させて誕生。ナノサイズのエマルジョン（超微細な粒子）にとじこめられた成分
2	ヤクルト化粧品	パラピオ	ACクリームエクストラ	30g	50nm	31,500円	保湿剤「LS-1」粒子をナノサイズ化 直径の異なる粒子を混ぜると効果が高まる
3	コーセー	ルディーナ	ナイトエフェクト	40g	—	4,725円	LPナノカプセルを配合【医薬部外品】
4	全薬工業	アルージェ	エッセンスミルク クリーム（保湿クリーム）	35g	—	2,910円	超高压乳化法により、超微細な「ナノ粒子」の乳化を実現この「ナノ粒子」が、角質層のすみずみまでとけ込むように浸透
5	全薬工業	アルージェ	モイストトリートメントジェル	50mL	—	—	超高压乳化法により、超微細な「ナノ粒子」の乳化を実現この「ナノ粒子」が、角質層のすみずみまでとけ込むように浸透
6	全薬工業	アルージェ	ウォーターシーリングマスク	35g	—	2,940円	超高压乳化法により、超微細な「ナノ粒子」の乳化を実現この「ナノ粒子」が、角質層のすみずみまでとけ込むように浸透
7	ジュジュ化粧品	ナノステージ	薬用ホワイトクリーム	40g	—	1,575円	ナノカプセル配合のシミ、ソバカスを防ぐ薬用 美白クリーム
8	エイボン	クレア ホワイトC	ウォーターバックジェル クリーム	30g	—	3,990円	有効成分ビタミンCをナノサイズ化して配合
9	ニッピコラーゲン 化粧品		スキンケアクリームナノ	30g	—	8,400円	新配合のナノコラーゲンが角質層の奥まで浸透し、ハリと透明感を与えます。
10	アデニア		ナイトパワーリングクリーム	35g	—	3,150円	ナノテクを駆使した「レチアーノ誘導体」が睡眠中の肌の再生を促し集中ケア。肌をふっくら整えます。
11	ドクターカナコ	ウルトラナノ ソームA2	ナノアージュクリーム	30g	—	15,750円	成分をナノカプセルで包み込んだ画期的な処方技術（ナノソーム処方）のエイジングケア用保湿クリーム
12	株式会社 トゥエッティ	GINZAHADA	トリプルナノクリーム	30g	—	18,900円	トリプルコラーゲンを3段階浸透メカニズムで真皮層の奥深くまでコラーゲンを補給し、肌本来の潤いをとりもどします。
サンスクリーン							
1	カネボウ	ALLLE アリィー	EXカットサンスクリーン パーフェクト	60mL	9nm+35nm	2,940円	ナノシールド処方。天然コラーゲン複合体 （天然うるおい成分）配合
2	カネボウ	ALLLE アリィー	ホワイトニング プロテクターb	60mL	9nm+35nm	2,940円	ナノプロテクターパウダー配合。ビタミンC誘導体
3	カネボウ	ALLLE アリィー	EXカットサンスクリーン ウォータータッチ	60mL	9nm+35nm	2,940円	超微粒子ナノバリアパウダー配合。さらさらマイクロパウダー配合。天然コラーゲン複合体（素肌にうるおい成分）
4	ポーラ	サザンコール	ボデイUVサンスクリーンEX	50mL	—	3,675円	マイクロカットパウダー
5	コーセー	ナノウエア	ナノウエアマイルド ソリューション	50mL	—	2,940円	楕円形でナノサイズの、透明性の高い 紫外線カットパウダーを配合【医薬部外品】
6	ファンケル		サンガード30 （フェイス&ボディー）	60mL	—	2,310円	特殊な高分散製法でナノサイズまで細かくした超微粒子粉体が、均一に分散するので、透明感が有りながら、紫外線をムラなくカット
ファンデーション							
1	資生堂	リバイタル	リフティングパクト	12g	—	5,250円	ひと塗りでリフトアップ。リフレクションリフティングパウダー配合。紫外線ダメージから肌を守ります。（リフ版パウダー）
2	カネボウ	ALLLE アリィー	スーパーラスティング リクイドUV	25mL	—	3,150円	超微粒子ナノバリアパウダー、微粒子ルーセントパウダー配合。天然コラーゲン複合体（素肌のうるおい成分）配合
3	カネボウ	ALLLE アリィー	シエルトーリクイドUV R	25mL	—	2,940円	超微粒子ナノバリアパウダー、天然コラーゲン複合体（素肌のうるおい成分）配合
4	花王	ソフィーナ レイシャス	ブライトシフトパウダー	全8色	1~10nmの均一ポリマー濃度	3,360円	ヴィヴィッドインパクトパウダー配合。鮮やかに発色するパールで作ったファンデーション
5	花王	ソフィーナ ファインフィット	ベースファンデーションUV しっかりカバータイプ	全5色	1~10nmの均一ポリマー濃度	3,150円	シミ、くすみをひと塗りでカバー。SPF33。PA++（舞香料）
6	ノエビア	ノエビア5	トリートメント ファンデーションCT	12g	—	5,985円	ナノジェットミリングパウダーが肌のすみずみまでなじんで、シミくすみなどの肌トラブルを消し、輝きに満ちた肌に仕上げる
7	石澤研究所	ナノーチェ	超微粒子ナノーチェ モイストリキッド	30mL	—	2,415円	細かく扁平なナノ粒子が、キメや毛穴の凹凸にすき間無くフィットして肌と一体化。微粒子球体パウダーが、きれいにならんで光を反射。さらに毛穴を消して、潤いを閉じ込め乾燥しらずに。SPF22PA++
メイク							
1	ノエビア	ノエビア5	カラースティック	—	—	3,675円	CT成分のしっとり感と、ナノジェットミリングパウダーのフィット感が、お肌と一体感のある上品なツヤをプラス。
2	ノエビア	ノエビア5	チークカラーCT	—	—	4,725円	きめ細かなナノジェットミリングパウダーが、均一に広がり、お肌に自然に密着
乳液							
1	コーセー	ルディーナ ナノフォース	ナリシグミルクL	100mL	—	3,150円	ナノテクノロジーを応用。スーパーベビーコンプレクスがすばやく、肌のすみずみまで浸透
2	コーセー	〃	ナリシグミルクM	100mL	—	3,150円	ナノテクノロジーを応用。スーパーベビーコンプレクスがすばやく、肌のすみずみまで浸透
3	コーセー	ルディーナ ナノホワイト	ホワイトニング エマルジョン	140mL	—	3,990円	LPナノカプセルを配合【医薬部外品】
4	ドクターカナコ	ウルトラ ナノソームA2	ナノアージュミルク	60ml	—	8,400円	植物性のうるおい成分がバリア機能向上成分、ホワイトニング成分を配合してつくられた高保湿乳液です。無香料、無着色

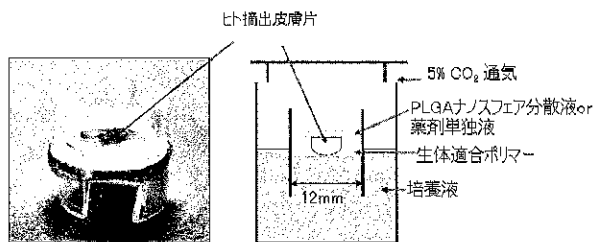


図4 改変Bronaugh拡散チャンバーの写真(左)とそのモデル図(右)

Bronaughチャンバー(図4)とヒト抽出皮膚片を用いて行った。本法は角質が欠落している人工皮膚や毛穴やその数の異なる動物皮膚とは異なって、ヒト皮膚片に試験液を自然拡散させつつ浸透させるので、極めて臨床に近いデータが取得できる。

図5は健康女性(35歳)の脇抽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

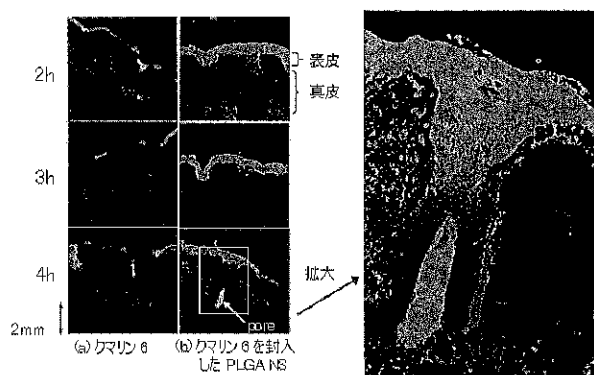


図5 クマリン6とクマリン6封入PLGAナノスフェアのヒト皮膚抽出片への浸透分布画像
a) 蛍光物質クマリン6水系エマルジョン
b) クマリン6封入PLGAナノスフェア水系エマルジョン
(ヒト抽出皮膚片:35歳女性,脇)

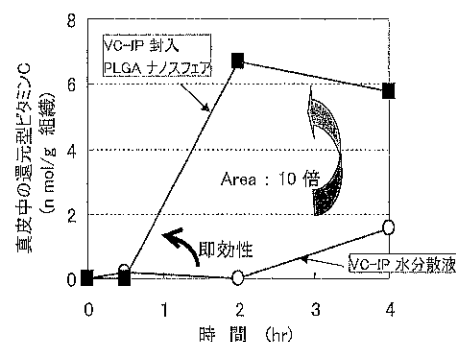
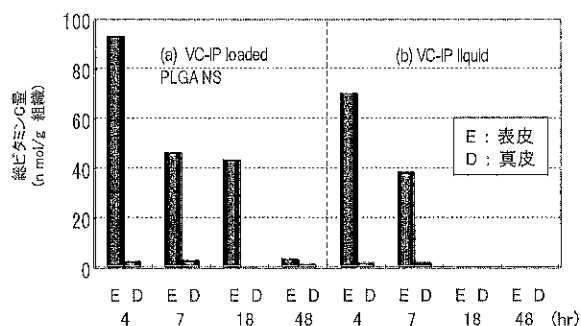


図6 PLGAナノスフェア(PLGA NS)によるVC-IPの浸透性評価

左図: 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(ヒト抽出皮膚片:29歳女性,上脛)
右図: 真皮中でVC-IPから変換された還元型ビタミンC量の経時変化(ヒト抽出皮膚片:52歳女性,上脛)

によって徐々に脱エステル化されることでピュアビタミンCとしての持続的な作用効果が期待される。

本評価では、VC-IP封入PLGAナノスフェアの7.69wt%水分分散液と、この比較対照のVC-IP水分分散液(O/Wエマルジョン)を、健康な女性の上脛から摘出した皮膚片へ塗布した。いずれもVC-IP濃度は1.0wt%である。このエマルジョンの動的光散乱法による平均液滴径は276nmであり、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。一定時間経過後、表皮ならびに真皮を分離し、各々に含有されるビタミンC量をHPLC、クーロメトリックECDにより計測した。

図6(左)は、総ビタミンC(還元型ビタミンC+酸化型ビタミンC)量の表皮、真皮毎での経時変化を示す。従来のVC-IP水分分散液(乳液)の塗布では、ビタミン検出量も低く、18時間後には検出されていない。他方、PLGAナノスフェアに内包させると、48時間でも検出されビタミンの徐放化が示された。化粧品の場合、より短時間での即効性も求められる。そこで、図6(右)は真皮中の還元型ビタミンC量を短時間で細かく評価した結果である。VC-IP単独液と比較してVC-IP封入PLGAナノスフェア水分分散液は2時間後でも還元型ビタミンCが検出されるのと同時に、4時間後^{*1}までの累積値は約10倍以上もの高値を示した。

これらは、VC-IPを単に塗布するだけでは分子同士の凝集のため皮膚細胞間隙を通過し難いが、PLGAナノスフェアに包含することによって、角質層を通過し安定なまま皮膚深部まで送達され、その後、PLGAの加水分解に伴うVC-IPの徐放作用と同時に、エステラーゼによるピュアビタミンCへの代謝結果であるが、ナノスフェア表面に存在したVC-IPは即効性に寄与したと考えられる。これらのことから、PLGAナノスフェアは本来皮膚深部への送達が困難なビタミンCを皮膚深部へ供給し、即効的かつ持続的に作用させるためのナノ粒子キャリアとして有用であることが判った。

4.3 VC-IP封入PLGAナノスフェアによる紫外線防御効果

昨今、オゾン層の破壊により、地上に到達する紫外

* 1すなわち、朝、化粧し、紫外線が強くなる4時間後の日中時には、既に皮膚深部にはビタミンCを十分に蓄えており、これらが紫外線由来の活性酸素を除去しうるフロントディフェンダーとして皮膚防護効果を発揮する。

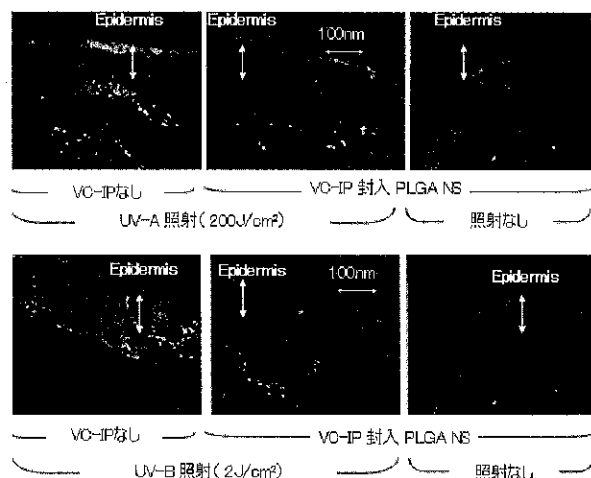


図7 UV-A, UV-Bによるヒト摘出皮膚片のDNA切断およびVC-IP封入PLGAナノスフェア(PLGA NS)による防御
(ヒト摘出皮膚片: 47歳女性, 耳介后)

線(紫外線A波(320-400nm): UV-A, 及び紫外線B波(280-320nm): UV-B)量が増大している。UV-Aは皮膚の真皮深くまで侵入し長期間浴び続けると真皮のコラーゲンやエラスチンを壊して肌のハリや弾力を低下させる。一方、UV-Bは真皮までの侵入はないものの、短時間で紅斑や浮腫などの炎症(サンバーン)を起こす作用があり、毎日繰り返し浴びていると皮膚老化や皮膚癌の誘発にもつながる。ここではPLGAナノスフェアによって皮膚深部に供給されたビタミンCの二次的効果を検証することを目的として、紫外線による細胞核DNA 2本鎖切断抑制効果を評価した。

VC-IP封入PLGAナノスフェア水分分散液をヒト摘出皮膚片(健康な47歳女性の耳后皮膚)へ塗布し、ヒトが日常で浴びる日積算値量(UV-A; 200J/cm², UV-B; 2J/cm²)を数十秒で加速照射し、その24時間後にヒト摘出皮膚片のDNA切断末端に緑色のイソチオシアネート系蛍光色素を選択的に付加するTUNEL法で評価し、観察結果を図7に示す。何も塗布しなかった比較対照皮膚片からは、UV-A, UV-BのいずれもDNA切断を示す蛍光が認められた。特に前記したようにUV-AはUV-Bより深部までDNA切断が見られており、この結果は紫外線の透過性の違いを反映していた。VC-IP封入PLGAナノスフェア水分分散液を塗布した皮膚片では紫外線を照射しなかったcontrolと酷似しており、紫外線によるDNA切断抑制効果が実証された。これは皮膚内部へ効率よく供給された還元型ビタミンCが、DNA切断を引き起こす紫外線由来の活性酸素を消去したことに起因すると考えられる。

5. PLGAナノスフェアを応用した機能性化粧品

前述したように、ビタミン封入PLGAナノスフェアの二次効果が検証できたので、これらの性能を発揮するホワイトニング・アンチエイジングスキンケア製品を開発した(図8, ホソカワミクロン化粧品 左奥: ナノクリスフェアブライムセラム(機能性美容液)²⁾)。本製品には前述のVC-IPの他に、ビタミンE誘導体(酢酸トコフェロール)やビタミンA誘導体(パルミチン酸レチノール)を封入したPLGAナノスフェアと美容液を用時混合して使用する。PLGAナノスフェアは、独自の製法により水溶性ビタミンC誘導体や糖アルコールとコンポジット化しておくことでパウダーとしての保存安定性と美容液への再分散性を向上させている。本製品の効能・効果の評価結果の一部を以下に記す。



NanoCrysphere

図8 機能性化粧品(ナノクリスフェア シリーズ: ホソカワミクロン化粧品)

*2 テオフィリンはホスホジエステラーゼ阻害によって、細胞内のセカンドメッセンジャーであるcAMP濃度を上昇させ、細胞の増殖および分化を促進する物質で、これにより、メラノサイトが活性化し、一連のメラニン生成が促進されると考えられる。

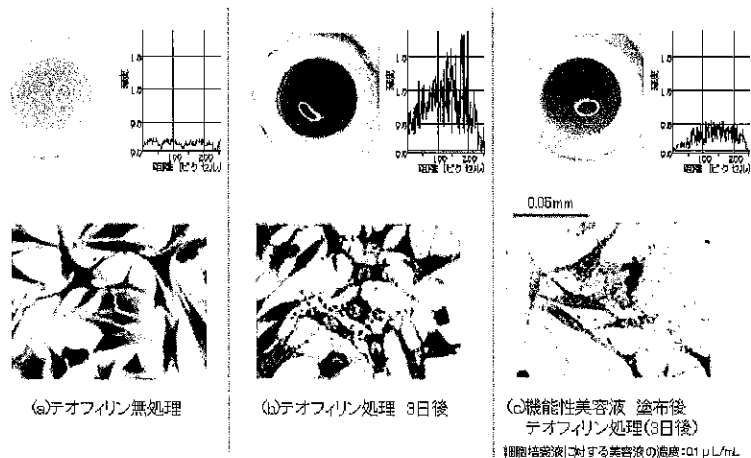


図9 ヒト皮膚色素細胞HMV-II(ヒトメラニン産生細胞)から抽出したメラニンのドットプロット写真と色濃度(輝度)測定(上図)と電子顕微鏡写真(下図)(撮影倍率:×1000)

5.1 機能性化粧品のホワイトニング効果¹²⁾

ヒト由来メラニン産生細胞HMV-IIを用い、機能性美容液(ナノクリスフェア)のメラニン産生抑制効果を評価した。このヒト由来メラニン産生細胞は茶葉含有カフェイン様物質テオフィリン処理^{*2)}によってメラニンが増産される。そこで、テオフィリン処理の4時間前に予め機能性美容液を各種の濃度で投与することによってメラニン産生に及ぼす影響を検証した例を図9に示す(撮影: 県立広島大学三羽研究室)。テオフィリン処理すると細胞が黒褐色を示しておりメラニン産生が確認されたが、機能性美容液の塗布によってメラニン増産の抑制が写し出されており、美容液に配合したPLGAナノスフェアから徐放されたビタミンがヒト由来細胞レベルでのメラニン生成抑制に効果を示したものと考えられた。

5.2 機能性化粧品のアンチエイジング効果

私たちの皮膚に生じるシワは数十年の歳月を経て形成されるので、一般に、シワ防護剤の効能を短期間で検証し、製品開発するのはなかなか容易ではない。三羽¹³⁾が独自に開発した高速シワ人為的形成システムでは加速評価が可能である。

本評価はヒト皮膚片を生存させたまま、細胞を死滅させない紫外線の臨界線量を断続的に照射することによって短期間で人為的にシワを形成でき、薬剤検体の添加によるシワ形成防御活性の効率的なスクリーニングが可能である。

図10は、ヒト摘出皮膚片(55歳女性、耳周囲部皮膚)を等分割し改変Bronaugh拡散チャンバーで器官培養

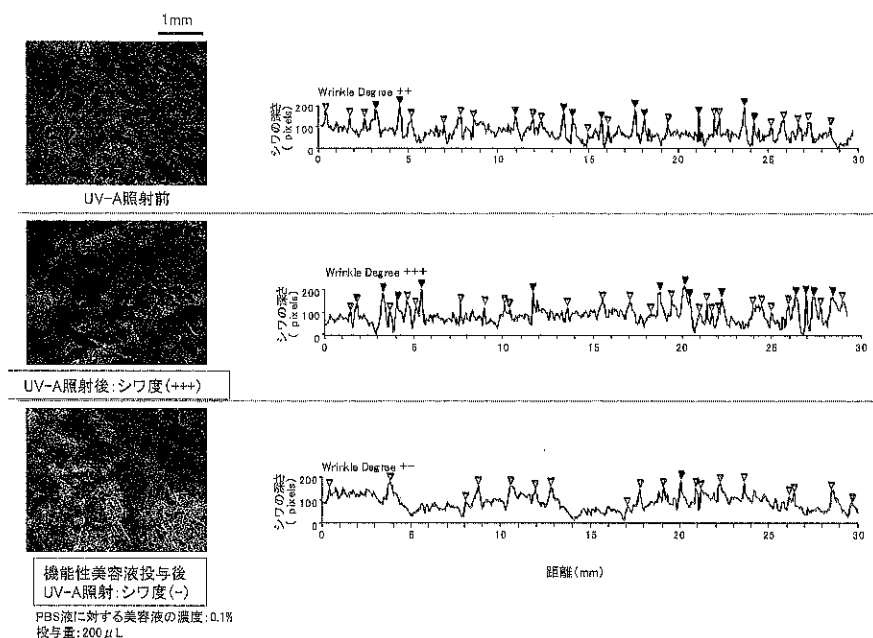


図10 紫外線照射に伴うヒト皮膚表面（レプリカ）のシワ形成

しながら1日2回、UV-Aを $3\text{J}/\text{cm}^2$ を5日間反復照射した後の、皮膚表面のレプリカとその凹凸ラインヒストグラムを示した（撮影：県立広島大学三羽研究室）。

ヒト摘出皮膚片（図10上）にUV-Aを短時間照射すると、深い陰影を落とす大シワならびに狭い幅であるが鋭い切れ込み小シワが随所に認められ（図10中央）、そのラインヒストグラムも不規則形で、皮溝、皮丘を示す凹凸が確認された。一方、UV-A照射前に機能性美容液を投与しておく、大シワ、小シワの形成はほとんど認められず（図10下）、ラインヒストグラムも比較的規則的で細い皮溝（キメ）があることより、シワの形成を顕著に抑制していることが明らかとなった。これはビタミン誘導体がナノスフェア粒子に包含されているため、それらが皮膚の奥（真皮）まで浸透し、主にシワ形成を促進するUV-A由来の活性酸素を消去した結果と考える。

6. ナノDDSを応用した育毛剤の開発

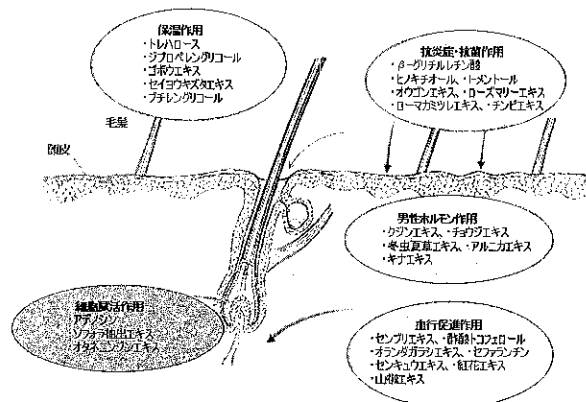
前述した糖尿病患者用インスリン製剤及び高機能スキンケア製品に関するナノDDS技術のさらなる展開の一つとして、新たに育毛・発毛に関する技術³⁾を開発した。

6.1 生薬封入PLGAナノスフェア

生薬エキス類は安全性が高く、その内の幾つかは細

胞レベルの発毛・育毛評価系で効果が示され、市販の発毛・育毛剤においても副剤として処方されている。

図11に発毛・育毛効果のある主な生薬を示す。これらの多くは生薬エキス（水、アルコール抽出）として液体バルクに配合されているが、実際のヒト頭皮への適用においては顕著な発毛・育毛効果を示すものはほとんど無い。この一つの理由としては、毛穴の入口に塞がる皮脂や液体の表面張力などの影響によって、毛根（毛穴の奥の毛母や毛乳頭）部まで必要十分量の有用成分が到達していないことが考えられる。また、浸透促進剤として配合されるエチルアルコール成分等の揮散にともない有用成分の蒸発も生じ、持続的作用が消失しやすい可能性も否定できない。このようなこ

図11 漢方生薬の薬理作用
（丸善製薬技術資料に追記）

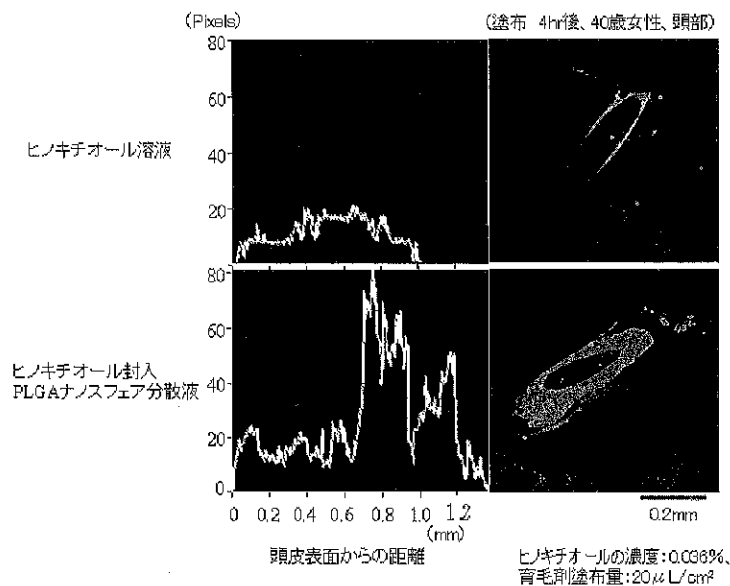


図12 ヒノキチオール封入PLGAナノスフェアの頭皮浸透性

とから、細胞実験では効果があっても皮脂等で汚染された毛穴を有するヒトでは、持ちうる効能効果を十分に発揮することが困難であったと推定する。

そこでナノ育毛剤を開発するに当たり、PLGAナノスフェア粒子の実際のヒト頭皮への浸透性を評価した。頭部の毛穴を有するヒト摘出皮膚片(40歳女性、頭皮部)に、ヒノキチオール封入PLGAナノスフェア分散液とこの対照としてのヒノキチオールのアルコール溶液を塗布した例を図12に示す(撮影:県立広島大学三羽研究室)。

ここでヒノキチオールは蛍光で示されているが、ナノスフェアに包含して塗布することにより、より多量のヒノキチオールが毛穴深部まで浸透していることは明

らかで、前述の考察の通りとなった。

PLGAナノスフェア(平均粒子径200nm)を用いることにより、油脂分を含んだ層も通過しつつ、毛包の奥まで速やかに浸透でき生薬の効能効果を大いに発揮することが可能となるものと推定された。

このことから、元来育毛効果を持つ生薬成分が、ナノスフェア粒子に包まれたまま毛母細胞に取り込まれると、PLGAナノスフェアの生薬エキスの徐放性により、細胞内で生薬成分が長時間にわたってゆっくりと放出され、退行期や休止期にある毛母細胞を賦活させ育毛を促すものと考えられた。

そこで、次にこの効果を検証する目的としてマウス(N=5匹、雄、8週齢)での

動物実験を実施した。発毛が休止期にあるC3Hマウス(毛剃りすると育毛活動が休止期に入る)の背部下半部の毛をバリカンで皮膚を傷つけないように刈り取った後、一日後シェーバーで剃毛した。目に見える引っかき傷のないマウスを使用し、市販の発毛・育毛剤(A社、B社製医薬品)を比較対照にして生薬封入PLGAナノスフェアの懸濁液を一日1回塗布(20 μ L/day)し、マウス背部皮膚毛胞を成長期に移行させる能力の多寡を調べた(撮影:県立広島大学三羽研究室)。塗布は剃毛部全体に行った。

図13、14に示すように、塗布経過日数15日目においてPLGAナノスフェアは市販品を大きく上回る、休止期から成長期への著しい毛周期変換活性を示した。

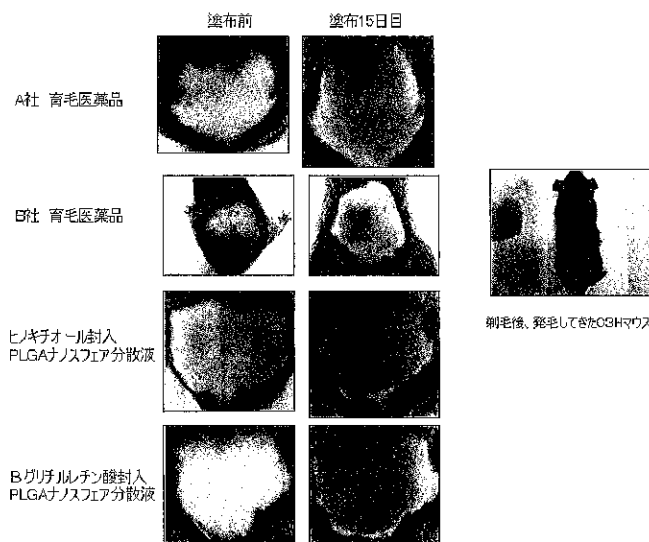


図13 C3Hマウスによる育毛試験

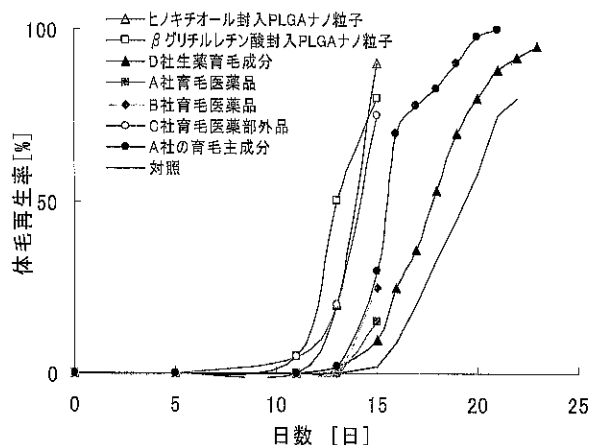


図14 C3Hマウスによる体毛再成率の変化

現在、ヒトの頭髮などに対する同様の作用があるかを検証しているが、毛包の基本構造や毛髪成長の基本メカニズムは種を超えて類似していること、生薬封入PLGAナノスフェアは前記の実験結果の通り、ヒト毛根への浸透性に極めて優れていること、C3Hマウスの休止期を大幅に短縮する作用が見られたことから、ヒトに対して良好な効果をもたらすことが十分に予見でき、商品化に取り組んでいくところである。

6. おわりに

著者らの開発したナノ粒子素材の特徴的な物理化学的手法と化学工学的操作の融合した製法技術によって、皮膚浸透性の低い薬物をPLGAナノスフェア粒子に封入することで皮膚深部へ送達させることが可能となってきた。この基礎技術をスキンケア製品へ応用し、ホワイトニング・アンチエイジングの効能・効果を実証した。また、PLGAナノスフェアの薬剤送達キャリアとしての有用性を示した。

本ナノスフェア技術の適用は経肺・経鼻製剤やスキンケア製品に限らず、発毛・育毛剤技術等への応用も進んでいる。また、局所作用ならびに血管を介して全身作用をもたらす薬剤への応用、さらには遺伝子封入ベクターとしての応用も進めており、今後の発展¹⁴⁾が期待されている。

最後に、本資料では記さなかったが、当所では、本ナノスフェアとは異なるナノ粒子製造法によって、紫外線遮蔽用ナノ複合粒子（酸化チタンと酸化セリアと酸化亜鉛がシリカ層でコートされた単一複合粒子）の量産に成功した。これを紫外線カット型ファンデーションに処方することで、SPF値30.88、PA値8.11（+

++）といった、紫外線B波からA波までバランスよく遮蔽できる高機能ファンデーションの製造が可能となった。また、従来のように複数種の紫外線遮蔽用ナノ粒子を処方する手間も要らず、粒子・処方設計の幅が拡大される特徴がある。当所のナノスキンケア製品関連基礎技術として付記しておく。

参考文献

- 1) Tsujimoto, H., T.Yokoyama, C.C.Huang, H.Yamamoto, H.Takeuchi, Y.Kawashima: "The Application of Particle Design on Dry Powder Inhalation (DPI) Using Poly Lactide-co-glycolide (PLGA) Nano-spheres", 2004 ROC-Japan Joint Symposium on Particle Design, Nanotechnology and Drug Delivery, May 9-11, 2004, Hsinchu, pp.271-272 (2004).
- 2) ホソカワミクロン化粧品, ナノクリスフェア, www.nanocrysphere.com
- 3) 日経新聞夕刊1面2005年4月12日 "育毛剤にナノテク, 生薬を微細化, 浸透しやすく" 等.
- 4) Shinoda, H., Y.Asou, A.Suetsugu, K.Tanaka: "Synthesis and Characterization of Amphiphilic Biodegradable Copolymer, Poly(aspartic acid-co-lactic acid)", *Macromol.Biosci.*, 3, pp.34-43 (2003).
- 5) 山本浩充, 倉嶋譽, 片桐大介, 楊明世, 竹内洋文, 川島嘉明, 横山豊和, 辻本広行: "粒子複合化装置メカノフュージョンを用いた粉末吸入インスリン製剤用ポリ乳酸グリコール酸ナノコンポジット粒子の設計", *薬剤学*, 64(4), 245-253(2004).
- 6) 山本浩充, 保科亘, 倉嶋譽, 竹内洋文, 川島嘉明, 横山豊和, 辻本広行: "噴霧乾燥式流動層造粒装置による粉末吸入インスリンPLGAナノコンポジット粒子の設計", *粉体工学会誌*, 41(7) pp.514-521 (2004).
- 7) 倉嶋譽, 楊明世, 山本浩充, 竹内洋文, 川島嘉明, 横山豊和, 辻本広行: "薬理効果の持続化を目指した噴霧乾燥式流動層造粒法による粉末吸入用粘膜付着性ナノスフェアコンポジット粒子の設計", 日本薬学会創立20周年記念大会(2005).
- 8) 辻本広行, 原香織: "インスリンPLGAナノスフェア(NS)の経肺投与によるピーグル犬血糖値推移の検討" 粉体工学会 春期研究発表会要旨集, pp. 55-56 (2005).

- 9) 原香織, 辻本広行, 川島嘉明: “インスリン封入 PLGA ナノスフェアの経肺投与による血糖値推移の検討” 第21回DDS学会(長崎)(2005).
- 10) 読売新聞朝刊2005年1月11日2面及び2005年3月1日夕刊3面 “極小カプセルしわ取り化粧品” 等.
- 11) 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の経皮浸透性評価”, 粉体工学雑誌, 41(12) pp. 867-875 (2004).
- 12) 辻本広行, 原香織: “生体適合性高分子ナノパーティクルの経皮膚浸透性評価と化粧品への応用”, PHARM TECH JAPAN, 21, 2, 53-64 (2005).
- 13) 三羽信比古編著: “美肌・皮膚防護とバイオ技術”, シーエムシー出版(2003).
- 14) 横山豊和, 辻本広行, 川島嘉明: “生体適合性高分子 PLGA ナノコンポジット粒子を応用した DDS 技術とその展開”, 粉体と工業, Vol.36, No.10, 63-71 (2004).

Caption

- Fig.1 Particle design and processing technology of nanosphere for development of DDS inhalation
Example of preparation of nanocomposite particles by physicochemical and mechanical method
- Fig.2 Pharmacological effect of composite particles with insulin encapsulated PLGA nanosphere administered intratracheally by beagle dogs
- Fig.3 Vitamin C delivery system to epidermis and dermis by VC-IP encapsulated PLGA nanosphere
- Fig.4 Photo and figure of modified Bronaugh diffusion chamber

Fig.5 Photo of permeability of PLGA nanosphere into human skin biopsies under arm skin of 35-year-old woman

- a) Coumarin6 dispersed in aqueous solution with surfactant
- b) Aqueous dispersion of coumarin6 encapsulated PLGA nanosphere

Fig.6 Evaluation of permeability of VC-IP encapsulated PLGA nanosphere

- Left: Total vitaminC quantity in human skin biopsies of eyelid 29-year-old woman
- Right: Reduce vitaminC quantity converted from VC-IP in dermis of eyelid 52-year-old woman

Fig.7 Inhibitory effect of VC-IP encapsulated PLGA nanosphere on DNA double-strand breaks in human skin biopsies of 47-year-old woman by UV irradiation

Fig.8 Photo of functional cosmetics (NanoCrysphere series: HOAOKAWA MICRON COSMETICS)

Fig.9 Dot plot photo, color density and electron micrograph of melanin extracted from human skin pigmentation HMV-II

Fig.10 Formulation of wrinkles by UV irradiation

Fig.11 Hair growth effect of crude drug

Fig.12 Permeability of Hinokitiol encapsulated PLGA nanosphere into human skin biopsies of scalp of 40-year-old woman

Fig.13 Pharmacological effect of crude drug encapsulated PLGA nanosphere by C3H mouse

Fig.14 Regenerative ratio of C3H mouse skin hair

Table 1 Example of nano-cosmetics

トナー粒子の革新的製造技術

(株)ホソカワ粉体技術研究所

木下 直俊, 柴田 高志, 野城 清

1. はじめに

近年、ナノ粒子やナノレベルでの構造制御などの粉体処理技術が注目され、活発な研究開発が進められている。従来のミクロンレベルでハンドリングされていた粉体処理プロセスも、ナノサイズからのビルドアップによる検討が進み、従来法に対してその一部を実用的に置き換えるに至っている。

たとえば、典型的な粉体処理プロセスの集合体であるプリンタ・複写機のトナーの分野では、ビルドアップ法の一例であるケミカルトナーの生産量が近年大きな伸びを示している。この一因としては、プリンタ・複写機に求められる高画質化・高速化へのアプローチとして、従来の粉砕法では限界に近い「シャープな粒子径分布」や、粉砕法では実現不可能なワックス内包

型のオイルレストナーに代表される「複合粒子化」が求められることにある。

本報で紹介する樹脂系微粒子の製造方法は、近年活発なナノサイズからの視点ではなく、オーソドックスなミクロンレベルからのアプローチによるものである。

本法の特長は、従来の粉砕法ベースの微粒子製造技術に極めて近いにもかかわらず、従来の粉砕分級法ベースの微粒子製造技術と比較して、粒子径分布の狭い均一な粒子径を持ち、かつ平滑な表面性状を有する製品を連続的に生産でき、対象物によっては収率への影響が大きい微粉除去工程を必要としない点にある。また、製法上の特徴を利用した複合粒子の製造が可能である点も、本製法の特徴である。

たとえばトナー製法へ応用した場合、粉砕法ベースの手法で、微粉除去工程が不要なシステムで、ケミカルトナーに類似の平滑な表面を有し、かつワックスを内包した粒子設計が可能となる。

以下、当社で扱う樹脂系微粒子の典型例として、複写機・プリンタ用「トナー」粒子製造法への応用例を示しつつ、本法を紹介する。

2. 原理と特長

本法は、以下のような目的を持って開発した。

<開発の目的>

- ・シャープな粒子径分布
- ・収率の改善
(分級微粉の削減と廃棄物の削減)
- ・分級工程省略の可能性
- ・微粒子製造と同一工程で複合粒子化
- ・省スペース・省エネ化

Innovative Production Technology for Toner Particles
Nanotoshi KINOSHITA

(株)ホソカワ粉体技術研究所 ナノパーティクルテクノロジーセンター 第二研究室リーダー

Research Group Leader, Research Group No.2, Nanoparticle Technology Center, Hosokawa Powder Technology Research Institute (HPTRI)

連絡先: 〒573-1132 枚方市招提田近1-9

E-mail: NKINOSHITA@hmc.hosokawa.com

Takashi SHIBATA

同第二研究室 研究員

Researcher, HPTRI,

E-mail: TSHIBATA@hmc.hosokawa.com

Kiyoshi NOGI, Dr. Eng.

大阪大学 接合科学研究所 所長, 教授

Director, (Professor), Joining and Welding Research Institute, Osaka University

連絡先: 〒567-0047 大阪府茨木市美穂ヶ丘11-1

E-mail: nogisan@jwri.osaka-u.ac.jp

(株)ホソカワ粉体技術研究所, 取締役

Director, HPTRI

本法は、図1に示すように、①原料を微細繊維状微粒子中間体に成形、②繊維状中間体を切断もしくは粉碎する2つの要素で構成され、それらにより所望のサイズの微粒子を得るものである。従来の三次元の粉碎を一次元に低次元化する事で、いわゆる粉碎法で発生が避けられない“微粉”成分の発生を極力抑えることを意図したものである。製品サイズは1～2桁異なるが、発想は押出造粒に近く、“超微細造粒”ともいえる。

繊維状への成形工程において、線径に均一度の高い手法を採用した場合、図2のように、微粒子体積は柱長さLに依存する。すなわち、体積のばらつき（ここでは球換算半径Rのばらつき）は、円柱長さLの1/3乗となり、微粒子体積の面での均質化が容易になる。たとえば線径5 μmの円柱状粒子の場合、図3のように円柱断面径Dと円柱長さLの比であるL/Dが1と10の場合においても、球換算径は高々約2倍にとどまる。

粉碎が一次元であるならば、粉碎後は残り二次元の形状は保持される。すなわち、適切な成形法によりあらかじめ所望の構造制御を行えば、粉碎後も二次元の粒子構造が保たれる。

つまり、本法の特長は、従来の粉碎分級法に比して、より狭い粒子径分布の微粒子を得ることができ、かつ成形工程を利用した粒子設計が可能となる点にある。

3. プロセス

図4に本法の応用例として、「トナー粒子」を試作製造する当社の研究設備のフローを示す。成形工程は図示しないが、熔融状態の原料を特殊な口金から押出し、これを高圧空気で延伸する手法を採用した。切断・粉碎プロセスは、いわゆる粉碎機とほぼ同様の手法を採用した。その他、中間体の捕集システム、中間体の解砕機プロセス、及び捕集プロセスで構成されている。

4. 製品の特徴

図5に製品粒子の比較例（SEM写真）を示す。図5(a)は本法により得た微粒子の一例である。図5(b)は粉碎分級法（粉碎はジェットミル法による）により得た微粒子の一例である。いずれも、公知のトナー処方によるポリエステル系樹脂コンパウンドを原料としたものである。また、図5(c)はケミカル（重合）トナーの微粒子（本例は外添剤添加済みと思われる。写真は日本ゼオン社ホームページより引用）の例である。

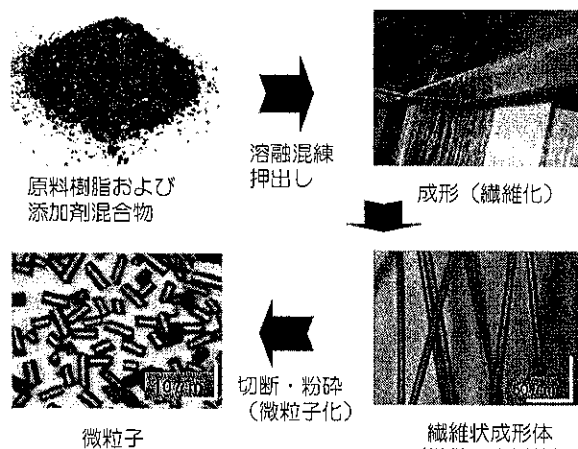


図1 本法のイメージ

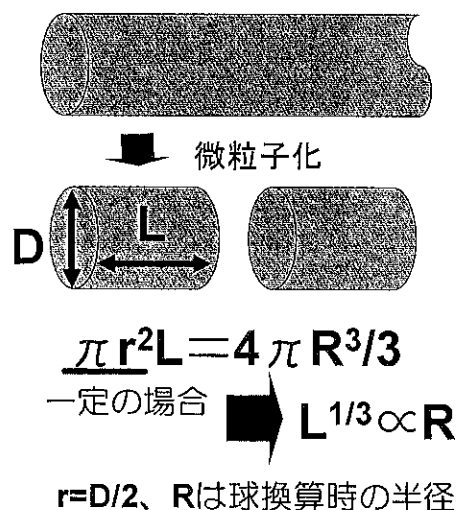


図2 球換算径

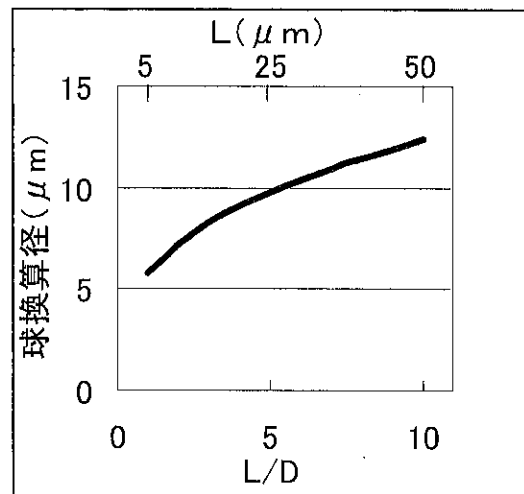


図3 L/Dと球換算径および円柱長さ（円柱径5 μmの場合）

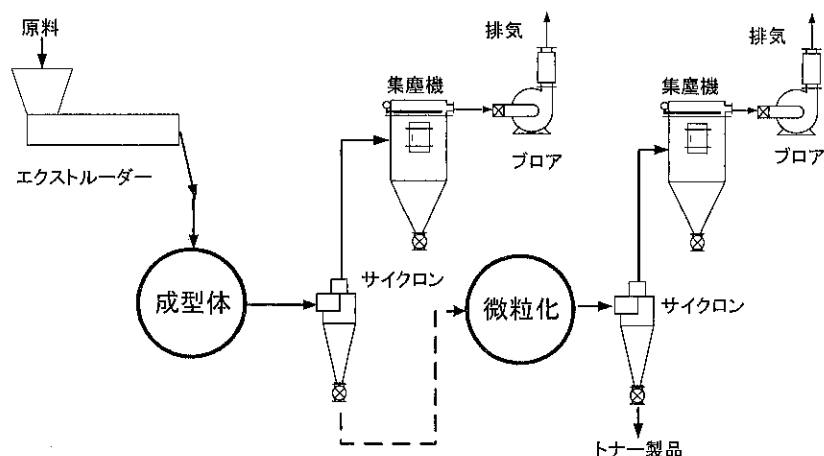


図4 研究設備フロー

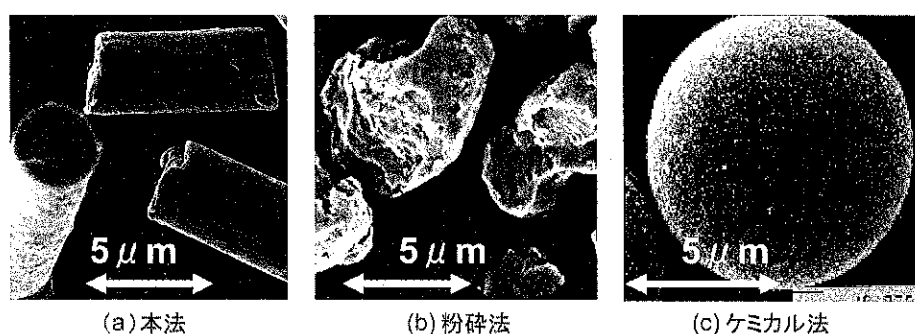


図5 各手法の製品粒子比較

粉砕法によって得た微粒子は、一般に不定形で、不均一な形状・粒子径であり、表面に著しい凹凸を有する。一方、本法による微粒子は、円柱状の形状を有し、おおよそ定型・均一な形状である。また、粒子表面(円柱側面)も、ケミカルトナー類似の平滑さを有する。本法による微粒子は、その平滑な表面性状から、たとえば表面の欠け・割れなどの摩損を避けたい場合や、流動性改善・機能付与に必要な外添剤の添加量の削減が望まれる場合に有利な特徴と考えられる。

図6に、本法およびジェットミル粉砕法(ホソカワミクロン製カウンタージェットミルAFG)による製品粒子径分布(測定はコールターマルチサイザによる)

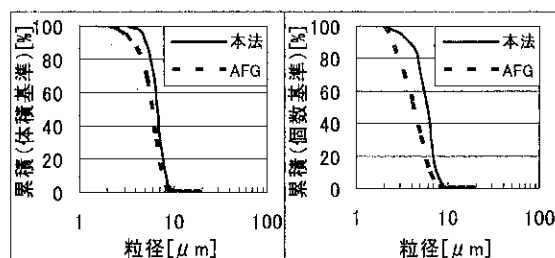


図6 粒子径分布比較

の一例を示す。本法粒子および比較例である粉砕法粒子には、微粒化直後・粉砕直後の分級工程を経ない粒子(いずれもサイクロン捕集品)をサンプルとして用いた。

本法のサンプルは、従来の粉砕法に比して粒子径分布が明らかに狭いことがわかる。例えば、最終工程で微粉除去が必要なアプリケーションでは、最終製品の収率向上に大きく寄与する事が示唆される。これは、廃棄物の削減、さらにはCO₂排出量の削減につながるものと大いに期待される。

5. トナーへの応用

前項で示した特徴は、トナーへの応用を前提とした場合、全て有益である。

しかし本法の粒子には、形状面からの欠陥・欠点(ハンドリング性、粒子間の立体障害、など)の存在が懸念された。図2,3に示すように、本法粒子は「球換算粒子径大⇒円柱長(L)大」となる特徴を持ち、短軸：長軸比が大きくなりやすい。それ故、粉砕粒子とは異なる粉体物性を示す事が予想される。

表1 粒子径分布の測定手段の比較 (単位は μm)

	画像解析式		電気抵抗式		レーザー 回折 散乱式	空気力学式	
	個数基準	重量基準	個数基準	重量基準		個数基準	重量基準
本粒子 (分級なし)	6.34	7.71	5.60	6.18	6.72	6.19	6.88
粉碎トナー (ジェットミル品 の分級後)	6.29	7.51	5.24	6.03	6.68	5.30	5.64

画像解析式：シスメックス社製 FPIA

電気抵抗式：ベックマンコールター社製 マルチサイザ

レーザー回折散乱式：日機装社製 マイクロトラック

空気力学式：ホソカワミクロン製 イースパートアナライザ

そこで、以下本法でトナー処方（樹脂、ワックス、着色剤、荷電制御剤を含む処方）で作成した粒子のトナーへの応用を念頭におき、形状に着目した本粒子の特徴を考察する。

1) 粒子径評価

トナーの分野では、種々の目的に応じ、さまざまな粒子径の評価法が用いられている。表1に種々の粒子径評価法による本粒子の評価結果を示す。本粒子・粉碎品の各評価法間における評価結果の傾向は、形状効果の出やすい空気力学式を除き類似しており、粒子径は「レーザー回折散乱式」>「画像解析式」>「電気抵抗式」の関係にある。これは、本粒子・粉碎トナーの粒子径評価結果が同列に扱えることを示すものではないが、本法における粒子径評価は、従来の粉碎品の評価と同様のノウハウのもとで評価可能であることが示唆される。

2) 外添処理

トナーの外添剤・外添工程は、トナーの性能を大き

く左右する。トナーの外添剤としては一般的に、シリカ、アルミナ、チタニアなどのナノ～サブミクロン粒子が用いられる。これらの外添剤には、プリンタ・複写機内でのトナー粒子の流動性の改善や安定な帯電性の確保、転写プロセス中でのクリーニング性の付与などの役割がある。

図7に、本粒子（ポリエステルベース、体積平均径 $6.7\mu\text{m}$ ）に対して、流動性改善等を目的としたシリカ粒子（2種、公称 30nm 、 12nm ）の添加例をSEM写真を示す。外添操作は、粒子複合化装置（ホソカワミクロン製メカノフュージョンAMS-Lab）を用いた。

図7から、円柱側面、破断面とも、シリカ粒子に均一に覆われている様子が観察できる。一見特殊な形状のため外添操作に特別な対策が必要とも思われたが、実際は表面全体がいびつな粉碎トナーに比較して、外添操作におけるハンドリングは遥かに容易であると考えられる。

表2に、シリカ粒子（2種、公称 30nm 、 12nm ）添加済みの本粒子（ポリエステルベース、ワックス分 $12\text{wt}\%$ 含有、体積平均径 $8.95\mu\text{m}$ ）と、市販のトナー粒子の安息角他の比較例を示す。市販品は外添剤処方が不明であるため、単純比較は出来ないが、バルク粉体のハンドリング性は、従来の粉碎トナーに比して遜色が無いことが示唆される。

表2 市販品との比較

	市販品	本粒子
体積平均径 $[\mu\text{m}]$	8.79	8.95
安息角 $[\circ]$	41.5	31.3
見かけ比重（ゆるみ） $[\text{kg}/\text{m}^3]$	377	452
見かけ比重（固め） $[\text{kg}/\text{m}^3]$	616	669

体積平均径：コールターマルチサイザによる

その他項目：ホソカワミクロン製パウダテスタPT-Rによる

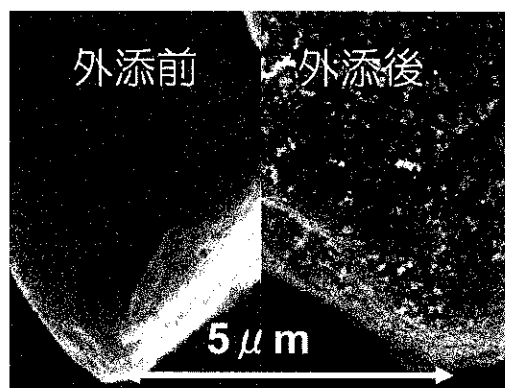


図7 本粒子の外添前後

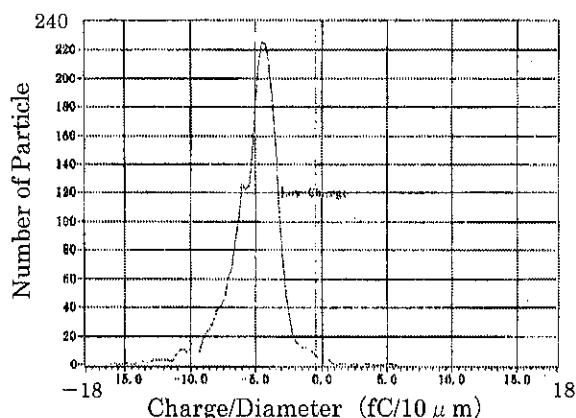


図8 帯電量分布の一例

3) 帯電特性

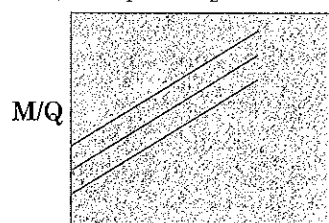
トナーの帯電量は、電子写真プロセスで記録品質を支配する重要な量である。帯電量の評価には、個々のトナー粒子の粒子径と帯電量を測定できる特徴をもつ、E-SPART法（ホソカワミクロン製イースパートアナライザ）を用いた。

今回評価した本粒子（体積平均径 $7\mu\text{m}$ 、シリカ外添済み）の帯電量は、おおよそマイナス $20\sim 30\mu\text{C/g}$ 前後であり、各種文献の事例と同等である。帯電量分布を図8に示す。本例では、逆帯電のない良好な値を示した。

イースパートアナライザによる、個々のトナー粒子の粒子径と帯電量を用い、さらに図9に示すような、Surface state theoryより導かれるトナー粒子の帯電モデルを用いて評価を行なった。

図9に示されるように、粒子径 d のトナー粒子群について、トナーの比帯電量の逆数である“ M/Q ”は、トナー粒子とキャリアの接触確率に影響する値であるキャリアに対するトナーの重量比 C_t に対して直線的

$$M/Q = d \cdot C_1 + C_t \cdot C_2$$



d : トナー粒子直径、 M : 粒子質量
 C_t : トナー比率 (wt%)
 C_1, C_2 : 定数

<Surface state theoryによる>

図9 帯電特性の評価法

な関係にある。一般的には、 C_t の増大に伴い、キャリアとトナー粒子の接触確率が減少するため、グラフは右肩上がりになる。また、粒子径が大きくなるほど立体障害によりキャリアとの接触確率が減少するため、グラフは上部へ移行し、また傾きが大きくなる。

本粒子の評価結果を図10に、また外添剤処方も含めて同一処方の粉碎トナーの結果を図11に示す。図中のトナー粒子直径は、イースパートアナライザより測定された空気力学径を示す。ここで表1に示したように、空気力学径については本粒子と粉碎品は同列での比較が困難である点に注意し、傾向のみの比較を行う。

本粒子は粉碎トナーとほぼ同様の傾向を示している。粉碎トナーに対して本粒子は、低濃度域に比して高濃度域の M/Q の差異が大きく、特に大粒子径における C_t に対する M/Q の傾きがやや大きくなる傾向にある。

本粒子は、近年普及が進んでいるカラープリンタに採用例の多い、一成分系の現像機構により適しているものと推察される。

4) 複合粒子

ワックス内包、コア・シェル化は、トナー粒子の画像形成における機能面のみならず、低温定着化などの省エネ化においても重要な要素技術である。

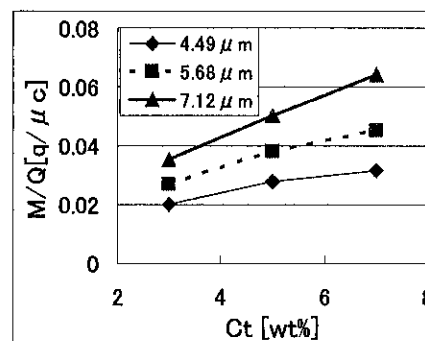


図10 本粒子の帯電特性

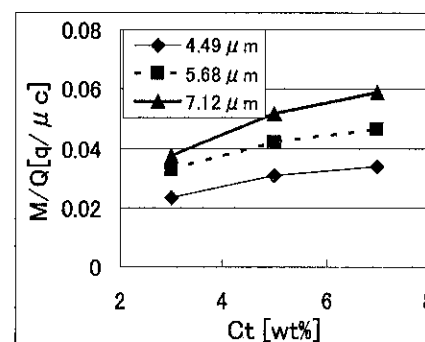


図11 粉碎トナー帯電特性

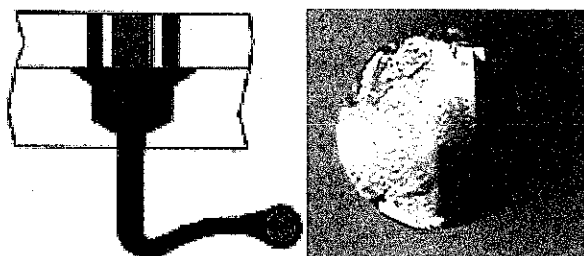


図12 二重構造口金・ワックスコア

本法では、微粒子中間体の成形法の工夫により、さまざまな複合粒子を製造できる可能性を秘めている。

例えば、成形時の口金部を二重構造とすることで、コア・シェル構造に近い粒子設計が行える。図12に一例を示す。左図は二重構造の口金を示すイラストである。右図はトナー用樹脂のシェルに対してワックスのコアを有する中間体の断面写真である。

成形条件を操作することにより、ノズル構造によらずに内部構造を自己形成することも可能と思われる。図13に本法によりトナー処方（着色剤、ワックス分約12wt%含有）の樹脂で製造された粒子断面のTEM写真を示す。写真から、本例では粒子最外殻部の添加剤成分が疎に形成されていることがわかる。

粉碎法では、添加剤（帯電制御剤、着色剤、ワックス成分）と樹脂の界面において破断し、粉碎が進むことが多く、例えばワックスを多く含む処方では、しばしばワックス成分がトナー粒子表面に露出することになり、複写機内での諸特性に悪影響（帯電不良、キャリア汚染、など）を及ぼす。これは、粉碎トナーにおけるワックスの高含量化を妨げる一要因であり、ケミカルトナーにおけるコア・シェル型トナーが推進される一根據である。

本法による内包化粒子は、柱状粒子の両端にのみ破断面を有するものであり、ケミカル法によるコア・



図13 TEM断面（点線は粒子形状を示す）

シェル型構造に極めて近い粒子設計が可能である。すなわち、本法によれば、従来ケミカルトナーにおいてのみ実現されてきたワックス等の内包化のメリットを、粉碎法類似の手法で享受可能となる事が期待される。

ノウハウに属するため詳細は開示できないが、各成分の粘度・融点などの熱特性、表面張力や濡れ性、溶解度パラメーターを適切に操作することでより細かな構造制御が可能である。

6. まとめ

樹脂系材料について、微細繊維状中間体の成形を経て微粒子を製造する方法を提案した。また、本法のメリットとして、歩留まりの向上や廃棄物削減の可能性を示した。次に、本法で作成した微粒子の特徴について述べた。また、本法をトナー粒子の製造法へ応用した事例を示し、トナーとしての粒子特性を議論した。最後に、本法による複合粒子製造法に関する現状と、今後の展望を述べた。

当社では、本技術をトナー製造にまず展開し、順次他の分野に対して適用していく予定である。

謝辞；

本研究の一部は、文部科学省産学官連携イノベーション創出事業補助金（独創的革新技術開発研究提案公募制度）地球環境保全のための革新的粉体塗料製造技術の開発の一環として実施された。

参考文献

- 1) 八木ら: Ricoh Technical Report, 29, p68-73 (2003).
- 2) 日本ゼオン社ホームページ.
<http://www.zeon.co.jp/press/040413.html>
- 3) トナーおよびトナー材料の最新技術, CMC出版, (2000).
- 4) 星野担之: 静電気学会誌, 27, 5, p221-224 (2003).
- 5) Han Chin: Multiphase Flow in Polymer Processing, Academic Press, (1998).
- 6) 山本秀樹: MATERIAL STAGE, 3, p9, 123-126 (2003).
- 7) 第57回日本画像学会技術講習会要旨集, 日本画像学会 (2004).
- 8) ホソカワミクロン（株）粉体システムカンパニー: 粉碎, 48, p80-84 (2004).

Caption

Fig. 1 Preparation process of this method

Fig. 2 Sphere equivalent particle diameter

Fig. 3 Relationship between sphere equivalent particle diameter and L/D (length of cylindrical column in the case that a cylindrical column diameter is $5\mu\text{m}$.)

Fig. 4 Flow diagram of laboratory facilities

Fig. 5 Comparison of particle shape produced by different methods

Fig. 6 Comparison of particle size distributions

Fig. 7 Before and after addition of additives to the particles by this method

Fig. 8 Example of particle charge distribution

Fig. 9 Evaluation method of charging properties

Fig.10 Charging properties of the particles by this method

Fig.11 Charging properties of the particles by the grinding method

Fig.12 Double-structured nozzle to make wax core

Fig.13 TEM cross-section photo (The part circled with dotted line shows the shape of particles.)

Table 1 Comparison of measurement methods for particle size distribution (unit : μm)

Table 2 Comparison of the properties with a commercial product

ドライマイスタDMRの食品への展開

ホソカワミクロン(株) 粉体システム事業本部

1. はじめに

このたび、弊社のドライマイスタが、日本食糧新聞社制定の第8回日本食品優秀食品機械資材賞を受賞いたしました。食品製造のニーズにあった構造を持っていると判断されたため改めて感謝いたします。ここではDMRの特長や食品分野での幅広い支持を受けている理由などを紹介いたします。

2. ドライマイスタの概要

2.1 概要

ドライマイスタは、図1に示すように粉碎・分級機を内蔵した高性能気流乾燥機であり、微粉乾燥製品を効率よく瞬時に得ることができる機械である。供給された原料は粉碎部において粉碎・分散されるのと同時に熱風に直接触れ、瞬時に熱交換し乾燥が行われる。そして上部の分級部に粒径以下となり乾燥された粒子は、気流とともに捕集機にて回収され製品となる。一方、粗い粒子、乾燥が充分ではない製品は再度粉碎部へ戻されて粉碎・乾燥が繰り返される。このため、最大粒径の抑えられた粒径の揃った製品が得られる。標準フローを図2に示す。

2.2 今回受賞に到った特長

(a) 工程の簡略化・設置スペースの削減

乾燥・冷却・粉碎が別工程で単位操作別に検討するケースが多く、その工程の繋ぎのために輸送や貯留の工程もこれに加わるのでシステムは複雑化する。だが乾燥・粉碎・分級が一体となったドライマイスタを適用するとシンプルなシステム・工程が構築でき、これ

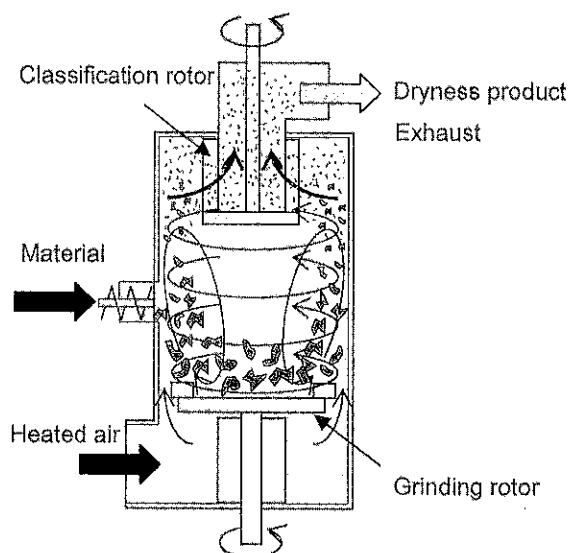


図1 ドライマイスタの構造

により機器設置スペースも削減される。また、スラリーからの乾燥も可能であるので、脱水工程も削減でき、脱水工程のトラブルも回避できる。

(b) 付着がない

付着が発生しないよう気流の流れが良い機械なので、付着が少なく粉碎工程でのトラブルが無い。

(c) 清掃箇所減少

工程が簡素化されると機器点数も減り、清掃する箇所も減る。またドライマイスタは清掃しやすい構造でもある。

(d) 製品粒径調整が容易で幅がある。

ドライマイスタにおいては、基本的に粒径は分級の回転数を調整するだけで容易に要求する粒径の製品を得ることができる。さらに過粉碎しない製品を得たい場合は粉碎の回転数で調整することもできる。

(e) 製品水分の調節が容易

水分調整はドライマイスタ出口温度管理にて行えるので調整しやすく、粒径も揃っているので水分のムラも少ないという特徴がある。そのため管理がしやすく製品品質の安定化を実現できる。直接加熱特有の製品

Applications of Drymeister to the Food Materials
Powder Processing System Division,
Hosokawa Micron Corporation
連絡先: 〒573-1132 大阪府枚方市招堤田近1-9
Tel 072-855-2307 (代表) Fax 072-855-4186

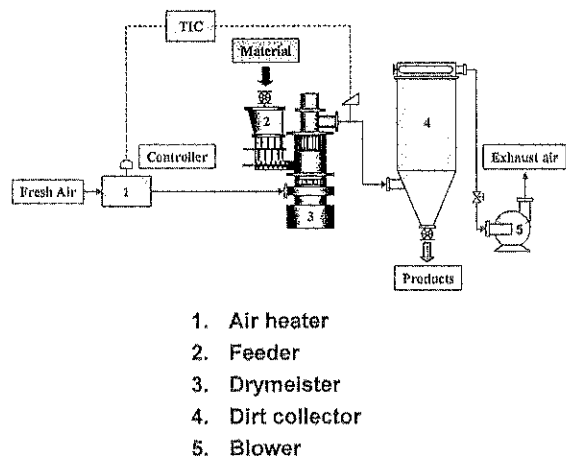


図2 ドライミスタ標準フロー

温度が湿球温度 + α 程度なので間接加熱乾燥機に比べて低い点も長所と言える。

まとめると、複数の単位操作を同時に行えるために製造プロセスを簡略化でき、構造がシンプルなために洗浄性に優れ、メンテナンスも容易であるなど食品製造のニーズにあった構造の機械である。現に食品業界への実績も増えてきている。小麦粉・セルロース・桑の葉・香辛料・食品添加剤などを初め、製造中の残渣の有効利用として乾燥・微粒化することにより、付加価値を高めて有効利用できる酒粕・おから・ふすま等がある。販売開始の2000年以降現在年間10台程度の販売実績がある。

3. 新技術・展開

3.1 過熱蒸気ガス循環システム

次頁の図3にフローの一例を示した。ガス循環フローを組み、原料中の発生蒸気を循環させるシステムである。ドライミスタ出口温度は100℃以上の条件とはなるが、下記のような特質があり、食品処理に向く。

(a) ランニングコストの低減 (CO₂の削減)

乾燥工程は特にエネルギーロスの大きいCO₂の発生が多い単位操作であり、紹介した図2の開回路である。排気ガス(80℃程度)に伴って大きな熱損失をしている事がわかる。排気ガスの熱エネルギーを利用して、吸入大気を熱交換器で予熱してから熱風発生炉に供給する事により、ある程度は熱損失をおさえることはできる。しかしながら、ここで紹介する過熱蒸気循環システムは、排気ガスを少量に抑えて循環させるので熱損失が少なく、約20%以上の燃料削減となりCO₂排出量を大きく低減し、地球温暖化防止に有効であると言える。また蒸気は比重が軽いので圧力損失も下げプロワの動力低減にもつながる。

(b) 排気ガス量が少ない

排気ガス量は発生した蒸発水蒸気分と集塵機用の払い落とし用の圧縮空気と漏れガス量のみであるので、間接伝熱加熱型乾燥機に比べても排ガス量は1/2程度で済む。特に臭気や有害物質の問題がある場合などには、排ガス処理費を大きく低減することにつながる。

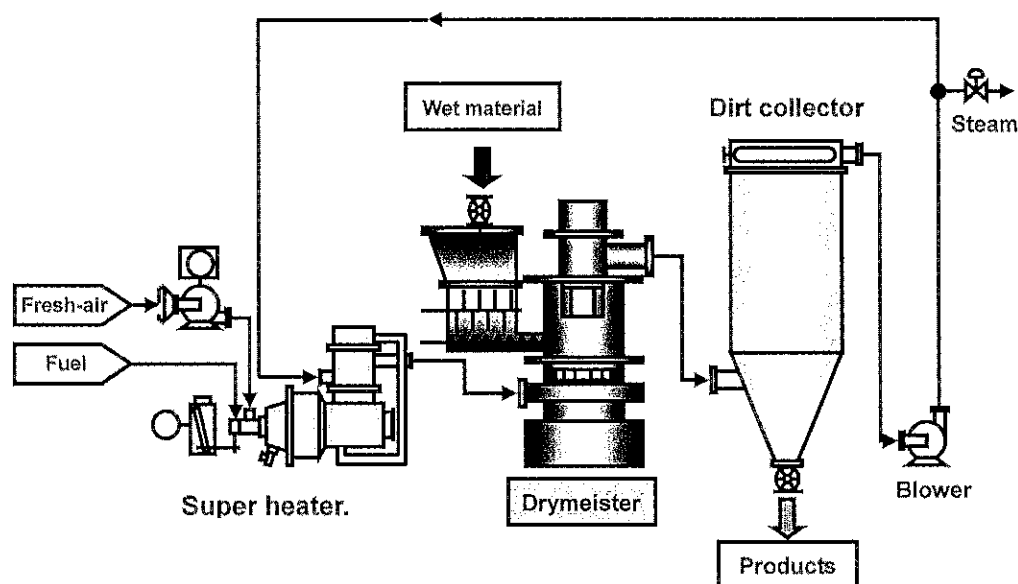


図3 過熱蒸気循環システム

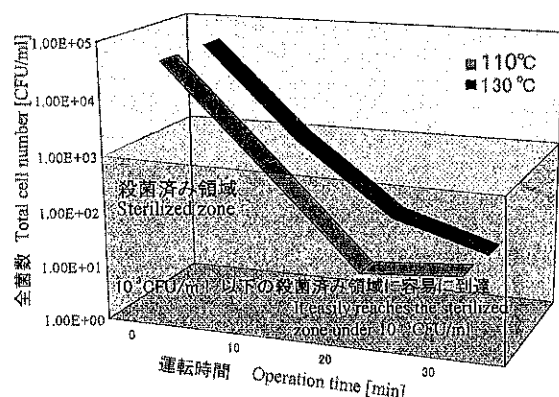


図4 殺菌と乾燥の同時進行

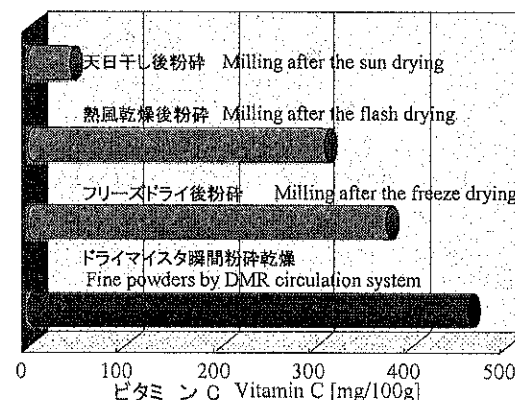


図5 乾燥方法による残存栄養量

(c) 殺菌効果

蒸気は熱浸透性が高いので殺菌効果が高く、一般生菌やカビ酵母等は検出されないレベルになり大腸菌も陰性となる。殺菌と乾燥が同時進行できる。(図4参照)。

(d) ビタミンや栄養素が壊れにくい。

特に食品原料など乾燥させる際、原料中のビタミンなど栄養素が破壊されることが問題にされている。ドライミスタでは滞留時間が数秒から数十秒であるため、栄養素の破壊が少なく、残存ビタミンCが多い結果も得ている。健康食品や野菜・絞りを粕・お茶などに適用できる。

(e) その他

過熱蒸気ガス循環システムを採用する事により、系

内の酸素濃度は数%まで低く抑えられるので、安全な装置となり条件によっては酸化防止になる。その他にも製品の色合いや触感・食感などが良いと言われている(図5参照)。

3.2 異成分除去装置の付属

分級部近傍のケーシングに排出口を設けることにより、分級ロータによる遠心力で粗い粒子が取り出せ、異成分除去が可能となる場合がある。この分級性能向上のため、ここに微量の熱風を送れば、分級ロータにより発生した遠心力と気流の流れによる流体の抗力が逆方向に働き、精度の良い気流分級ができる。食品には粉碎しにくい茎や皮などが含まれるので、これを取り除き粉碎運転を安定化させたり、異成分分離ができ、

表1 ドライミスタの仕様

Model	DMR-1BD	DMR-1	DMR-2	DMR-3	DMR-4	DMR-5	DMR-6	DMR-7
全高 [mm] Overall height	1930	1930	2800	3390	4160	4950	5620	6220
全長 [mm] Overall length	1670	1470	1850	2330	2840	3380	4040	4500
幅 [mm] Width	900	740	1100	1300	1690	2260	2490	2790
粉碎部動力 [kW] Power of grinding	5.5~11	5.5~11	11~22	22~45	45~90	90~200	132~280	160~355
分級部動力 [kW] Power of classification	0.75~1.5	0.75~1.5	1.5~3.7	3.7~7.5	7.5~15	15~30	18.5~37	30~55
標準出口風量80℃ [m³/min] Standard air-volume	18~25	18~25	35~50	70~100	140~200	280~400	420~600	630~800
最高入口熱風温度 [℃] Max temperature of hot-air	450	450	450	450	450	450	450	450
水分蒸発量 [kg/h] Capacity of water evaporation	200	200	390	780	1550	3100	4650	6220
概略質量 [kg] Rough weight	1000	1000	2000	3300	8000	14500	25000	35000

注) 水分蒸発量は入口400℃出口100℃の参考値

より水分が安定した品質の製品が得られる。

4. ドライマイスタの仕様

Table 1 にドライマイスタの概略仕様をまとめた。処理風量は18~800m³/minまでの7型式となっている。

5. まとめ

複雑なシステムもドライマイスタのような単位操作をいくつか併せ持つ機械を導入することによって、コンパクトで効率的なシステムを組むことが可能である。

また新技術の項で紹介した過熱蒸気ガス循環システ

ムも多くの利点を持ち、放出ガスの減少による臭気対策、燃料削減によるCO₂排出量の低減、殺菌など食品分野の乾燥システムに大きく貢献できるユニークな乾燥機となっている。

もちろん、食品分野だけでなく、これらの特長はあらゆる分野にも適用・応用できるので弊社にご相談・ご一報いただければ幸いです。

Caption

Fig. 1 Construction of Drymeister.

Fig. 2 Standard flow of Drymeister.

Fig. 3 Super-heated steam drying system.

Fig. 4 Concurrent of sterilization and drying.

Fig. 5 Residual nutrition by the drying system.

Table 1 Specifications of Drymeister.

Compact, energy saving, low noise and unique foreign material separation mechanism

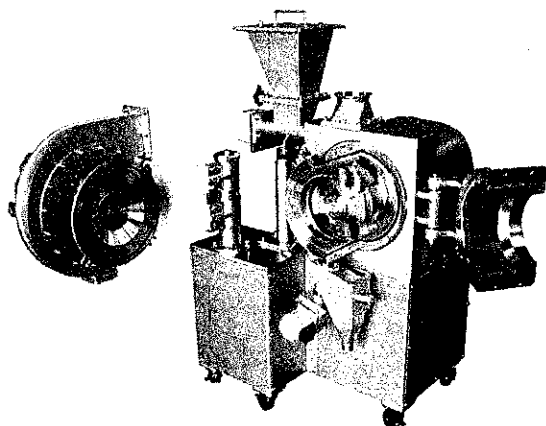
省スペース・省エネルギー・低騒音・異成分分離機構

Attrition type ultra fine mill SUPER MICRON MILL model E

摩砕型超微粉碎機 スーパーミクロンミルE

<原理と構造>

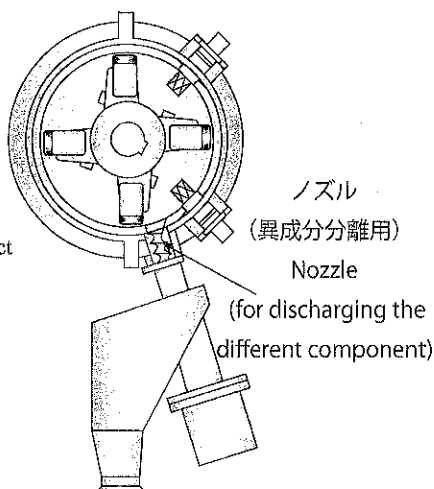
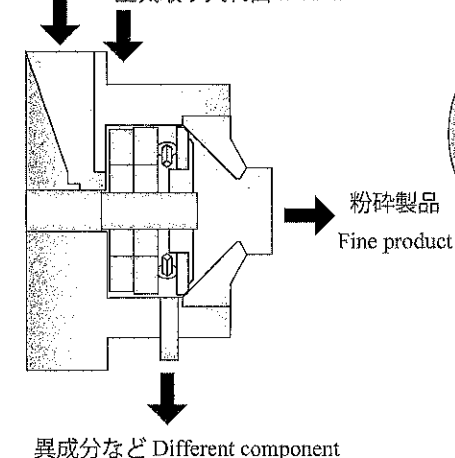
本機は主として摩砕機構を利用した粉碎機であるスーパーミクロンミルをリニューアルし、粉碎効率と清掃性を向上させ、新しい粉碎機として開発されたものです。また、ノズルによる異成分分離機構を搭載した粉碎機であり、摩砕機構を組み合わせることによって、常温粉碎困難とされていた繊維質原料などの粉碎が可能です。



<特 長>

- 幅広いアプリケーションに対応すべく材質をステンレス製とし、さらに耐磨耗処理を施しています。
- 容易に清掃できる構造（分解洗浄性が向上）としており、また機器組立・調整を簡便化したため、品換えなど工程のスピードアップが図れます。
- 粉溜まり部分を極力減らしたため、より閉塞や付着に強くなり、多様なシステムが組めるようになりました。
- 省スペース・省エネルギー化：圧力損失が低いので、粉碎機搭載のプロワで直接サイクロンなど集塵機に直結できます。
- 異物（異形・異成分・粗粒子）分離機構を搭載していますので、製品（微粒子側）の品質向上ができ、粒径分布を狭く飛びを抑えることができます。また植物の粉碎では葉と茎あるいは皮と実が分離できます。
- 摩砕式粉碎機なので繊維質も粉状の製品が得られます。球形化などの処理機としても使用できます。高速回転対応（100m/s）もできますので適用活用範囲が広がりました。
- 低騒音 標準回転時は85dB以下です。

原料 Feed 空気取り入れ口 Air inlet

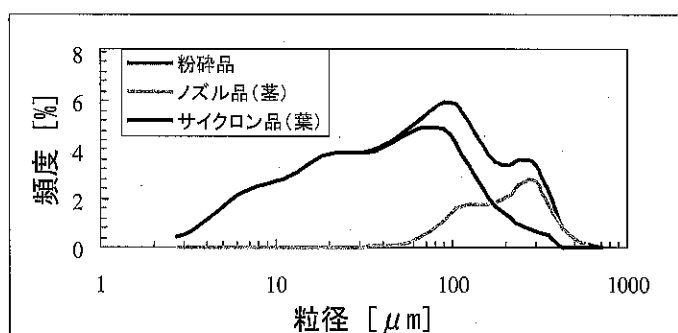
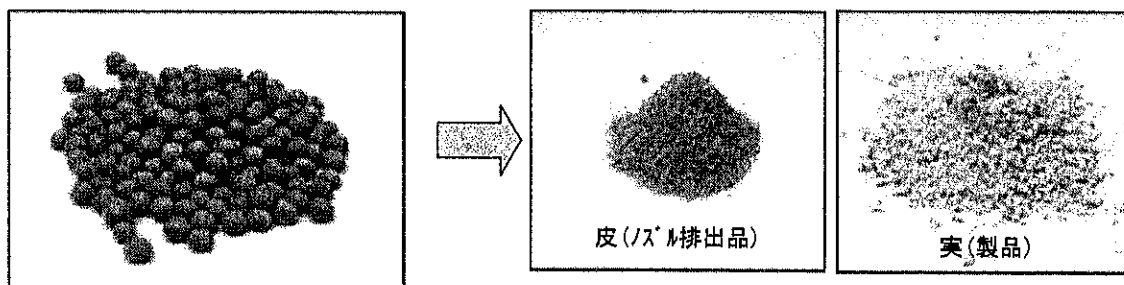


<適用例>

- ・皮付き大豆の粉碎例：皮付き大豆は油分が多く、粉碎中に付着・滞留し粉碎機が閉塞したり、あるいは皮が粉碎しにくいために微粉化が難しいとされてい

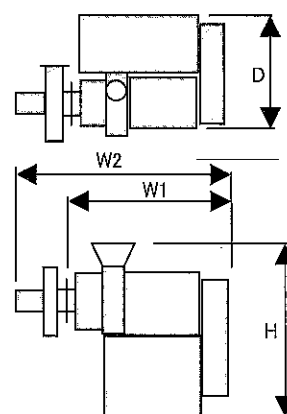
ますが、原料を処理したところ皮がノズル機構により分離され、実が平均14 μ mの製品が得られました。

- ・熊笹・よもぎなど植物：茎と葉が分離でき、粉碎効率が向上し、わた状ではなく粉状の製品ができました。



<仕 様>

型式 MODEL		MEC-1	MEC-2	MEC-3	MEC-4
所要動力 Power required	本機 Mill「kW」	7.5	15	30	75
	ファン Fan「kW」	1.5	2.2	3.7	7.5
	フィーダ Feeder「kW」	0.2	0.4	0.4	0.75
	ノズル Nozzle「kW」	0.09	0.09	0.2	0.2
標準風量 Standard air rate	「m ³ /min」	6	12	20	50
本機回転数 Mill rotational speed	低速型 Lower speed type「rpm」	4480	3550	2700	2000
	高速型 Higher speed type「rpm」	7000	5500	4200	3150
概略寸法 Approx dimensions	D「mm」	880	1070	1200	1600
	W1「mm」	920	1200	1500	2000
	W2「mm」	1400	1700	2100	2650
	H「mm」	1500	1750	2000	2400
概略質量 Approx weight	「kg」	900	1550	2600	5000



<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 大阪府枚方市招堤田近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

Indirect heating dryer THERMO PROCESSOR C type and F type

間接加熱乾燥機 サーモプロセッサC型・F型

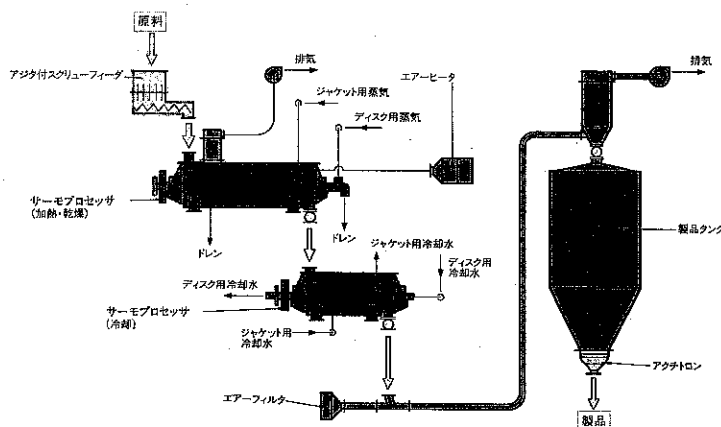
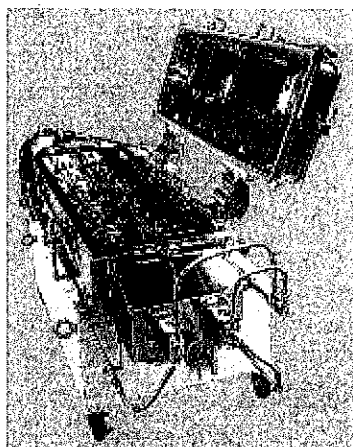
<リニューアルした内容>

間接加熱乾燥機の滞留型は一般には乾燥機・反応機・冷却機として使用されるが、ホソカワミクロンには、1軸のトーラスディスクと2軸のサーモプロセッサがある。

プラグフロー性の向上と低コスト化を目的として、ロータ形状をリニューアルした型式C型・F型の2種を追加した。また設計的な見直しも行った。

<特長>

1. プラグフロー性の向上：減率乾燥域になると伝熱面積よりも滞留時間を重視し設計する。乾燥の均一性を上げるためには、プラグフロー性が重要なファクターとなる。今回リニューアルしたF型は円盤状ディスク2軸のタイプである。プラグフロー性は従来機と比較すると格段に向上し、動力の低減の効果も見られた。対して従来機M型はプラグフロー性よりも混合性を重視しているのので、恒率乾燥機として汚泥など流動性の悪い原料も乾燥品を戻すことなく、乾燥できる特徴がある。C型も充分プラグフロー性は高いが、M型の特質も受け継ぎ、活用範囲の広い機種である。円盤状に1箇所切り込みのある形をしたロータ形状であり、サーモプロセッサの標準ロータとして使用している。
2. 伝熱面積10%アップ、コストダウン：C型、F型ともコストダウンを目的として開発したので、容積当たりの伝熱面積が大きく伝熱面積基準なら従来のM型に比べ10%、N型に比べ20%程度伝熱面積が増加しており、伝熱面積基準の乾燥機の選定であるなら、機械がコンパクトになり、コスト低減できる。
3. 伝熱効率向上：ディスク内のスチーム消費後のドレイン抜き構造を見直し、積極的になったため、伝熱係数が大きくなった。乾燥品温もジャケット温度との差が2-5℃まで小さくなり、従来の5-10℃から格段に伝熱が良くなった。
4. 攪拌羽根の形状を見直し付着が低減した。



<機器仕様>

型番		MTD-26W	MTD-45W			MTD-75W			MTD-110W			MTD-130W		
	長さ m	1.5	1.5	2	3	2.5	3.4	4.9	3.5	4.9	6.9	4.5	6.1	8.1
M	動力 kW	1.5*2	1.5*2	2.2*2	2.2*2	3.7*2	5.5*2	7.5*2	11*2	15*2	22*2	15*2	22*2	30*2
	回転速度 rpm	36	21	21	21	12.5	13	13	8.5	8.5	8.5	7	7	7
	伝熱面積 m ²	4.89	10.9	14.5	21.9	30.7	42.2	61.5	69.1	97.5	138	117	159	212
	ロータ m ²	3.39	8.4	11.2	17	24	33	48.1	55.2	77.9	110.2	95.9	130.2	173.7
	ケーシング m ²	1.5	2.5	3.3	4.9	6.7	9.2	13.4	13.9	19.6	27.8	21.1	28.8	38.3
	有効容量 m ³	0.145	0.43	0.568	0.846	1.85	2.5	3.59	5.89	8.21	11.5	10.4	14	18.5
C	動力 kW	1.5*2	1.5*2	2.2*2	2.2*2	3.7*2	5.5*2	7.5*2	11*2	15*2	22*2	15*2	22*2	30*2
	回転速度 rpm	36	21	21	21	12.5	13	13	8.5	8.5	8.5	7	7	7
	伝熱面積 m ²	5	9.9	13.2	19.8	32.5	44.7	65.1	74.1	104.5	148.2	125.9	171.6	228.8
	ロータ m ²	3.5	7.4	9.9	14.9	25.8	35.5	51.7	60.2	84.9	120.4	104.8	142.8	190.5
	ケーシング m ²	1.5	2.5	3.3	4.9	6.7	9.2	13.4	13.9	19.6	27.8	21.1	28.8	38.3
	有効容量 m ³	0.145	0.433	0.568	0.839	1.79	2.42	3.49	5.44	7.6	10.68	9.58	12.94	17.15
F	動力 kW	1.5*2	1.5*2	2.2*2	2.2*2	3.7*2	5.5*2	7.5*2	11*2	15*2	22*2	15*2	22*2	30*2
	回転速度 rpm	36	21	21	21	12.5	13	13	8.5	8.5	8.5	7	7	7
	伝熱面積 m ²	5.63	11.38	15.1	22.6	33.9	46.6	67.7	80.9	114	161.3	141.6	192.8	254.7
	ロータ m ²	4.13	8.88	11.8	17.7	27.2	37.4	54.3	66.8	94.2	133.4	120.1	163.7	216.1
	ケーシング m ²	1.5	2.5	3.3	4.9	6.7	9.2	13.4	14.1	19.8	27.9	21.5	29.1	38.6
	有効容量 m ³	0.127	0.363	0.474	0.698	1.619	2.195	3.15	5.18	7.22	10.15	9.13	12.3	16.34

<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 大阪府枚方市招堤田近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

Compression-tensile characteristic-measuring device for powder bed, improved model
改良された粉体層の圧縮引張破断測定装置

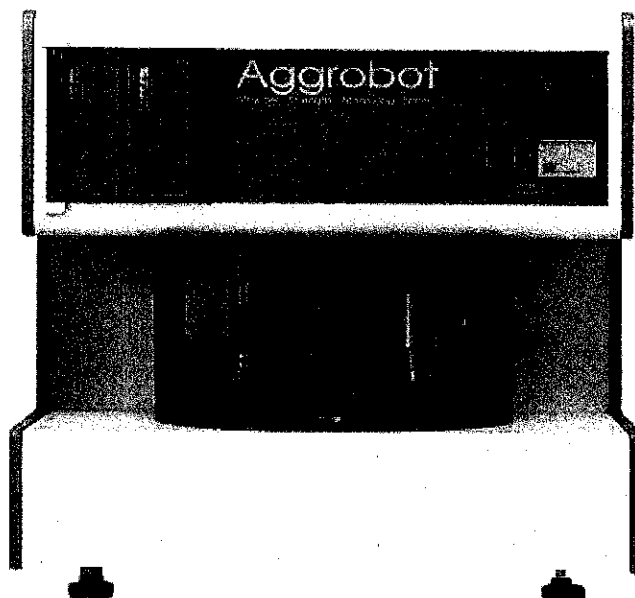
Aggrobot AGR-2 アグロボット AGR-2

粉体層の圧縮引張破断力測定装置「アグロボットAGR-1」は顆粒体の圧縮度や粉体層の引張破断強度を一台で測定できる世界で唯一の測定機として利用されています。

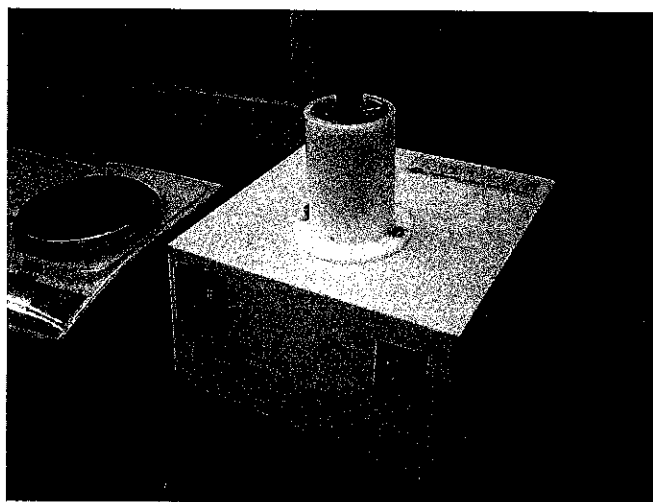
この度、圧縮用のピストン部や引張用フック部の位置合わせ、取付機構の改良、部品品質の向上と加工精度を上げることに、より、測定器間の測定結果の相違（機差）をなくし、さらに測定の再現性を向上させた「アグロボットAGR-2」を販売開始しました。

また、測定者間の個人差を解消すべく、試料のタップ充填装置、商品名「タップデンスー」をオプションとして用意しました。温度コントロール（最大100℃）ができるオプションも準備しました。

ぜひ、打錠工程の歩留まりの評価、製品の塗布性能の評価や各種粉体特性（付着性・圧縮特性・引張破断特性など）をアグロボットで解析し、粉体や錠剤の品質改善・品質保証・トラブル原因の追究などに活用して下さい。



AGR-2 本体



タップデンスー

<連絡先>

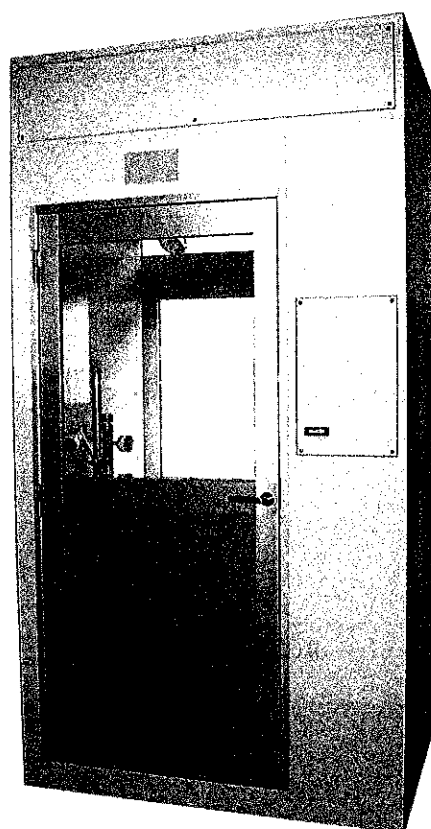
ホソカワミクロン(株) 粉体システム事業本部

大 阪：〒573-1132 大阪府枚方市招堤田近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

Enhance better working conditions, shut out dust to office space
作業環境の改善・食堂や休憩室への粉塵をシャットアウト

Air Shower Booth "Sei so ken" 清 層 圏



<概 要>

飛散しやすい粉体を扱う現場において、作業服に付着した粉塵を取り除くのは悩みの種でした。一般的なエアーシャワーでは粉塵が十分に除去出来ない上に呼気ゾーンまで粉塵が拡散してしまいます。(エアーシャワー時の室内は乱流状態)

その為、再飛散した粉塵を作業者が吸い込んでいました。

そこで、洗浄に対しては圧縮空気の吹き付け力と方法を工夫し、また除塵については天井から足元への一定方向のダウンフローになるように設計しました。最飛散・再付着・作業員の吸入などといった問題を一挙に解決しました。

<用 途>

- ☐ カーボン・トナー・セラミックス等の化学品製造工場
- ☐ 食品製造工場
- ☐ 製薬工場
- ☐ 環境保全・リサイクル施設

<連絡先>

ホソカワミクロン(株)

環境システム事業本部

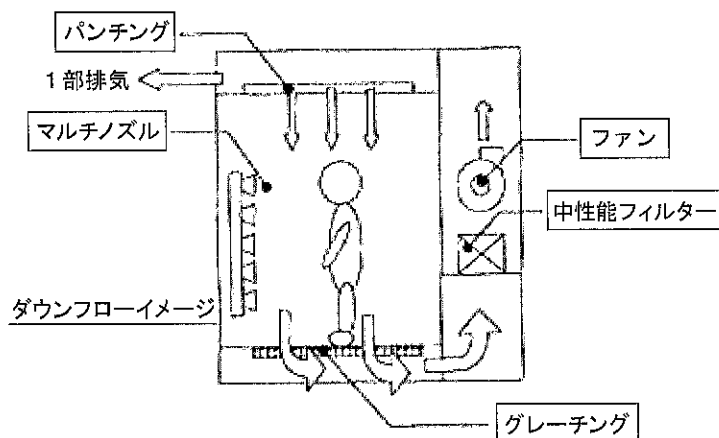
大 阪：〒573-1132 大阪府枚方市招堤

田近1-9 TEL 075-855-2021

東 京：〒173-0004 東京都板橋区板橋

3-9-7 板橋センタービル

TEL 03-5248-5720

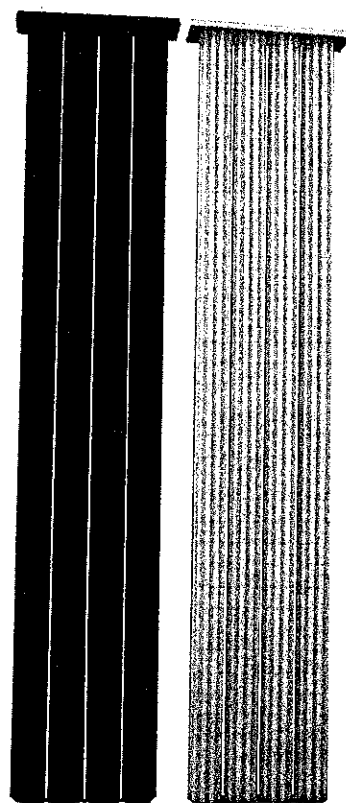
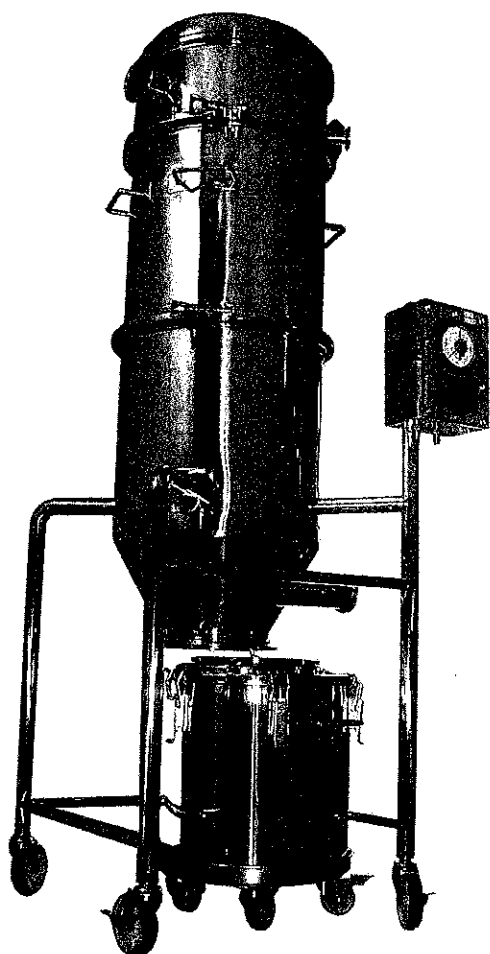


Highly efficient powder collection, free from contamination

コンタミフリーで高効率集塵を実現

SUPER CLEAN PULSJET COLLECTOR

スーパークリーン パルスジェットコレクタ



エレメント

<原理と構造>

本機のエレメントは超高分子ポリエチレンの単一素材を原料とした単層焼結体で出来た多孔質プラスチック成形体です。捕集されたダストは超高精密な細孔で出来たエレメント表面で捕集され、表面ろ過により安定した捕集性能が得られます。

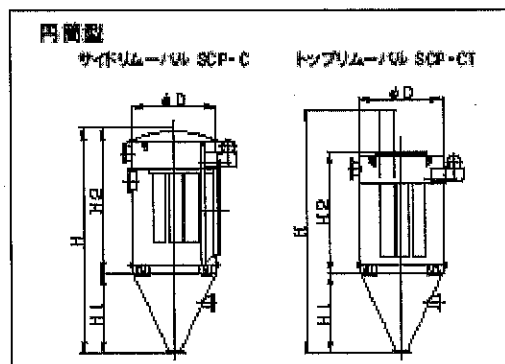
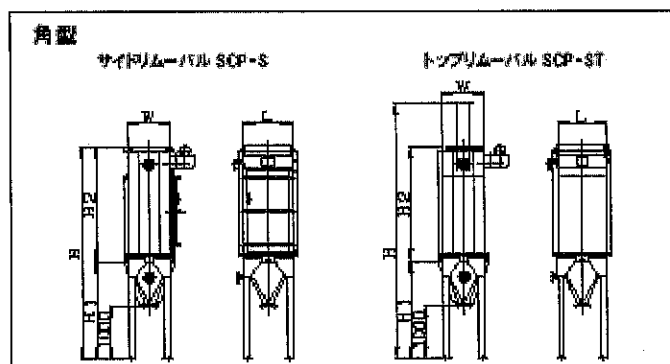
<用 途>

トナー、粉体塗料、顔料、各種医薬品、有色原料、高付加価値製品の回収・捕集

<特 長>

- | | |
|---------------------------------------|------------------------------------|
| ☐ コンタミネーションがない | ☐ メンテナンスが容易 |
| ☐ コンパクトなシステム | ☐ 高い捕集効率 |
| ☐ 安定した運転が可能 | |

<仕 様>



角型 SCP-S、SCP-ST型 (標準タイプ) (標準型高:2000)

型式	サイドリムーバル					トップリムーバル				
	SCP-S	SCP-S	SCP-S	SCP-S	SCP-S	SCP-ST	SCP-ST	SCP-ST	SCP-ST	SCP-ST
仕様	1200/2-12	1200/2-16	1200/2-20	1200/3-24	1200/3-30	1200/2-12	1200/2-16	1200/2-20	1200/3-24	1200/3-30
処理能力 m³	16.5	22	27.6	33.1	41.4	24.8	41.4	55.2	82.8	182.1
エレメント枚数 枚	12	16	20	24	30	12	16	20	24	30
電機消費量 個	6	8	10	8	10	6	8	10	8	10
標準必要空気量 NL/min	128	180	225	264	360	128	180	225	304	360
適用コンプレッサ kW	2.2	2.2	3.7	3.7	3.7	2.2	2.2	3.7	3.7	3.7
総寸法 W mm	700	700	700	970	970	700	700	700	970	970
L mm	800	1000	1200	1000	1200	800	1000	1200	1000	1200
H mm	3555	3775	3875	3775	3875	4280	4500	4700	4500	4700
H1 mm	1680	1800	2100	1800	2100	1680	1800	2100	1800	2100
H2 mm	1875	1875	1875	1875	1875	1875	1875	1875	1875	1875
総重量 kg	900	1000	1100	1100	1300	1000	1100	1200	1200	1400

円筒型 SCP-C、SCP-CT型 (耐圧型) (標準型高:2500) 洗浄容易)

型式	サイドリムーバル					トップリムーバル				
	SCP-C	SCP-C	SCP-C	SCP-C	SCP-C	SCP-CT	SCP-CT	SCP-CT	SCP-CT	SCP-CT
仕様	1200/3-18	1200/3-30	1200/4-40	1200/6-60	1200/6-132	1200/3-18	1200/3-30	1200/4-40	1200/6-60	1200/6-132
処理能力 m³	24.8	41.4	55.2	82.8	182.1	24.8	41.4	55.2	82.8	182.1
エレメント枚数 枚	18	30	40	60	132	18	30	40	60	132
電機消費量 個	9	10	10	10	24	9	10	10	10	24
標準必要空気量 NL/min	200	255	260	440	1080	200	255	260	440	1080
適用コンプレッサ kW	3.7	3.7	5.5	7.5	15	3.7	3.7	3.7	5.5	11
総寸法 φD mm	1100	1400	1800	2200	3000	1300	1800	1800	2200	3100
H mm	3385	3715	4145	4525	5845	3915	4130	4450	4980	5850
H1 mm	1000	1320	1750	2180	3050	1215	1430	1750	2180	3150
H2 mm	2385	2395	2385	2385	2385	1650	1650	1650	1650	1650
総重量 kg	1100	1400	1700	2300	3500	1200	1500	1800	2300	3600

注) 標準必要空気量に關して (1) ヘッド内部圧力は0.5MPa (2) 各バルブ作動は120秒/サイクル

注) 標準エレメント長さ:1200mm

<連絡先>

何ソカワミクロン(株) 環境システム事業本部

大 阪 : 〒573-1132 大阪府枚方市招堤田近1-9 TEL 075-855-2021

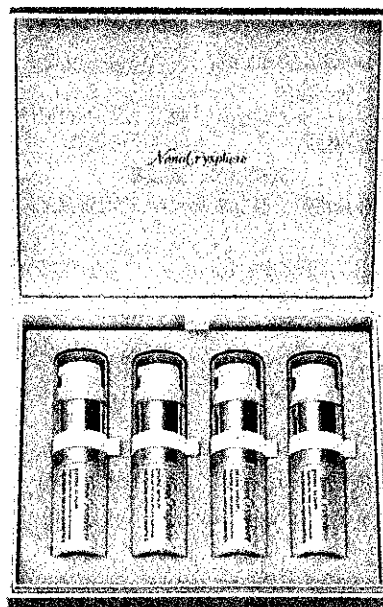
東 京 : 〒173-0004 東京都板橋区板橋3-9-7 板橋センタービル TEL 03-5248-5720

「ホソカワミクロン化粧品」から
高機能化粧品「Nano Cryosphere」シリーズのご案内

Nano Cryosphere prime serum
ナノクリスフェア プライムセラム <美容液>

【製品説明】

- ビタミンC,E,Aを包み込んだ機能性ナノパウダーを、乳液に混ぜて使う新しいタイプの美容液です。
- ご使用時に、ワンタッチで機能性ナノパウダーと乳液を混合できる、密閉性の高い衛生的な容器を採用し、配合成分の鮮度を新鮮な状態に保っています。
- 保湿成分の「レシチン」や「セラミド」を配合し、肌のバリア機能を高めます。
- 更にローヤルゼリーエキス、メマツヨイグサ種子エキス及び酵母エキスなどの保湿成分が、肌をすこやかに保ちます。
- 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です。



18,900円(税込)
(パウダー0.5g 美容液6ml) × 4本

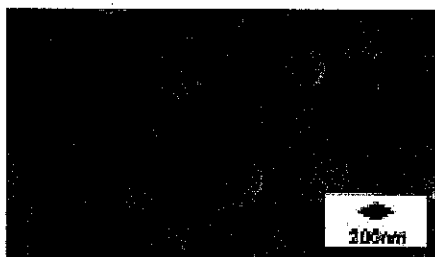
【機能性ナノパウダーについて】

機能性ナノパウダーは、生体適合性で、かつ生体内吸収性の高分子¹⁾であるPLGA(乳酸グリコール酸共重合体)から作られたナノ粒子の集合体です。このナノ粒子には、ホソカワ粉体技術研究所が開発したナノDDS(ナノ粒子を用いた薬物送達システム(Drug Delivery System))技術が応用されています。

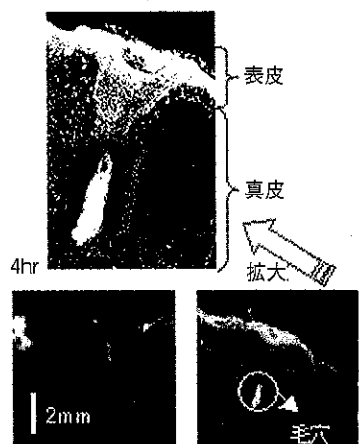
すなわち、PLGAナノ粒子には各種ビタミン誘導体が独自製法によって封入されています。ナノ粒子を美容液と混合して肌に塗布すると、肌深部まで素早く浸透し、表皮の下部に存在するメラノサイト(真皮上部)

付近へ送達されます。そこで効率的にナノ粒子内部からビタミン誘導体を長時間に渡り放出し、このビタミン誘導体は肌内部の酵素によって、順次純粋なビタミンに変換されるので、ビタミン本来の美肌により様々な生理作用が必要な場所で長時間に渡って期待できるのです。本技術によって、従来のビタミンC誘導体の単体塗布に比べ、真皮層へのビタミンCの到達量は10倍以上に向上しています。(県立広島大学三羽研究室評価)

特に、美肌の天敵である「活性酸素」を消去したり、メラノサイトに働きかけ、シミの原因となる黒色メラニンの生成を抑制します。また、しわ、たるみの原因



1) PLGAナノ粒子は、生体内成分である乳酸とグリコール酸を原料にして作製された高分子のナノ粒子です。肌へ浸透すると、肌内の微量な水分で徐々に分解し、内包成分を放出します。そのためこのナノ粒子は体内に蓄積することなく、最終的に水と二酸化炭素まで分解されて、体外へ排出されます。



4hr
拡大
2mm
毛穴
＜従来技術＞ プロビタミンCを単独塗布
プロビタミンCを封入したPLGAナノ粒子の塗布

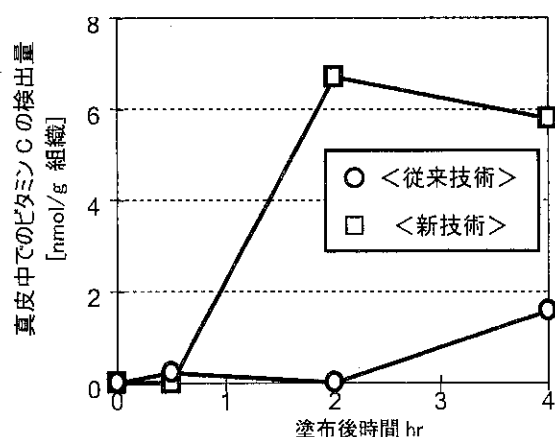
35歳女性、脇皮膚
(写真撮影：県立広島大学 三羽研究室)

となる真皮層の繊維芽細胞のダメージを改善して、美肌の再生を促します。

【全成分】

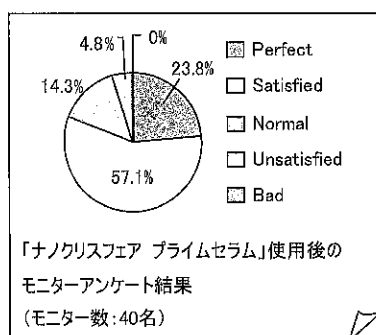
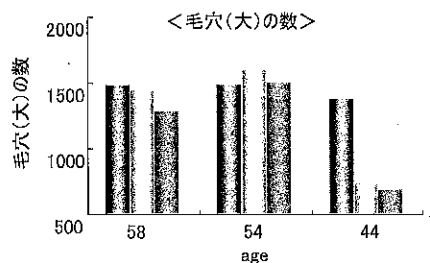
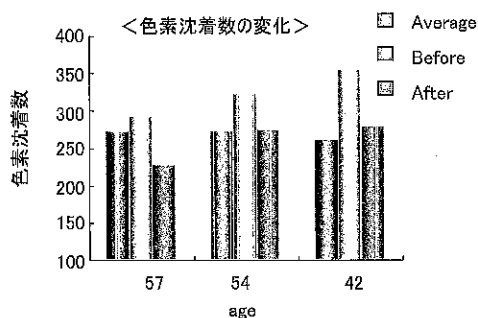
■パウダー成分：リン酸アスコルビルNa・リン酸アスコルビルMg・乳酸/グリコール酸共重合体・D-マンニトール・ポリビニルアルコール・テトラヘキシルデカン酸アスコルビル・酢酸トコフェロール・パルミチン酸レチノール

■美容液成分：水・BG・グリセリン・ペンチレングリコール・ジグリセリン・PEG-20・ヘキサヒドロキシステアリン酸ジペンタエリスリチル・スクワラン・フェノキシエタノール・キサンタンガム・水添レシチン・カルボマー・アルギニン・サッカロミセス溶解質エキス・トコフェロール・イガイグリコーゲン・アセチルシステイン・ローヤルゼリーエキス・ベタイン・ヒアルロン酸Na・ウマスフィンゴ脂質・PCA-Na・ソルビトール・セリン・加水分解コラーゲン・メマツヨイグサ種子エキス・グリシン・グルタミン酸・アラニン・リシン・トレオニン・プロリン



(評価：県立広島大学 三羽研究室)

＜プライムセラム使用による美肌効果とモニターアンケート結果＞



＜まとめ＞

- 「ナノクリスフェア プライムセラム」の使用により、色素沈着数及び毛穴(大)が減少した。
- 「ナノクリスフェア プライムセラム」を使用した40名のモニターのうち、約95%が「良い」以上と回答し、80%が「満足」と回答した。

NanoCrysphere prime cream

ナノクリスフェア プライムクリーム <クリーム>

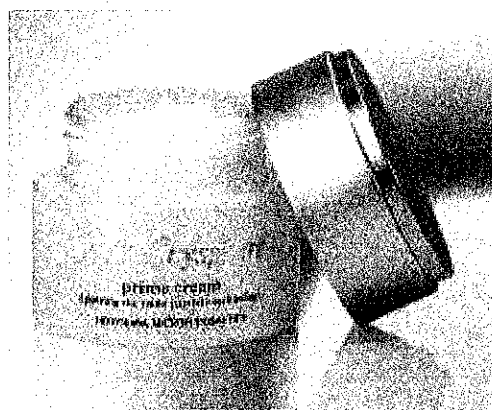
内側からうるおい・柔軟性・
ハリ・ツヤをサポート

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。
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、肌の表面でうるおいの膜をつくるので、
与えた水分を閉じ込め、バリア機能をサポート。
肌を内側からふっくらと保ち、ハリとツヤを与えます。

- ・パッチテスト済み（すべての方に刺激がないというわけではありません）。
- ・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

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。



12,600円（税込）

NanoCrysphere prime powder

ナノクリスフェア プライムパウダー <粉状美容液>



12,600円（税込）

肌表面の心地よさは格別，
新感覚のパウダー状美容液

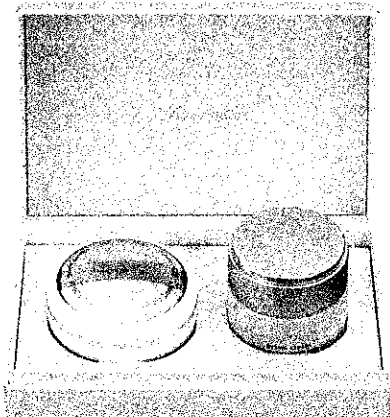
機能性ナノパウダーを存分に活かした，
新発想の粉状美容液です。ナノパウダーが速やかに角質層に浸透。内包したクリスフェアC及びEオイルが，肌をしっとりと保ちます。クリーム使用後のべたつき感を抑えますので，さわやかな感覚をお楽しみいただけます。皮脂吸着成分が，皮脂による肌あれ・べたつき・てかりを防いで，心地よさを保ちます。

- ・パッチテスト済み（すべての方に刺激がないというわけではありません）。
- ・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

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

NanoCrysphere anniversary skincare set



18,900円（税込）

【問合せ先】

ホソカワミクロン化粧品
株式会社 ホソカワ粉体技術研究所
〒573-0001 大阪府枚方市招提田近1-9
お客様相談室：0120-128-957

Nano Technology for Beautiful Skins
HOJOKAWA MICRON COSMETICS

●事業紹介●

ホソカワ粉体技術研究所

ホソカワ粉体技術研究所は、平成14年（2002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。弊社は、昭和33年（1958年）9月に設立された細川粉体工学研究所と、新しいナノパーティクルテクノロジーセンターを中心にして、以下のような業務に取り組んでいます。

- 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

粉体工学研究所は、主に粒子設計・加工技術ならびにそのための処理装置やシステムの開発を中心に、ナノパーティクルテクノロジーセンターは、ナノ粒子粉末材料やこれらを使った製品開発に重点を置いて研究開発を進めています。

昨年、開発品の実用化をより効率的に行うためにこれらの研究所とセンターより、美容科学研究所ならびに燃料電池開発部が独立し、それぞれ目的を絞った研究開発ならびにサンプルの製造等が行われています。美容科学研究所では、本誌で紹介されている生体適合性高分子ナノコンポジット化技術を応用した機能性化粧品を昨年末より製造販売しています。そして、この技術を用いて、様々な応用に向けた受託研究も開始しました。

また、燃料電池開発部では、固体酸化物形燃料電池SOFCの作動温度の低下、発電の高性能化を図りながらその実用化を目指し、弊社での標準的な電極用粉体原料ならびに電池セルの製造、販売を始めました。

さらに、今年は、本誌で紹介されています従来にない革新的な微粒子製造技術の開発に成功しました。これは、紡糸法と粉碎法を組み合わせ、粒度分布のシャープな、特長のある粒子形状を持った微粉体製品

を高い収率で製造することができる技術で、トナーを始め様々な用途への展開が期待されています。

微粒子に関する研究開発、分析評価、受託加工や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

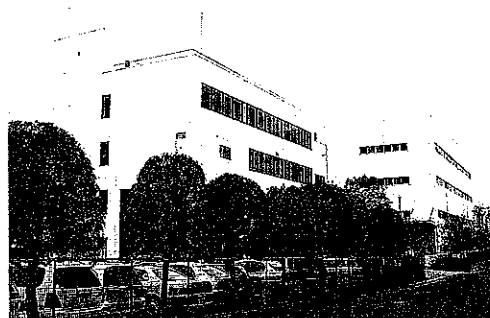
TEL 072-855-2260

FAX 072-855-4186

URL: <http://www.hosokawalab.jp>



ナノパーティクルテクノロジーセンター



粉体工学研究所



つくばテストセンター

新刊書

「ナノパーティクル・テクノロジー ・ハンドブック」の予約受付

「ナノパーティクル・テクノロジー」に対する期待度の高まりに応じて、一昨年に発行した同名の単行本が好評を博していることを受けて、2006年4月に、ホソカワ粉体工学振興財団より、「ナノパーティクル・テクノロジー・ハンドブック」が発行されることになりました。本書は、急速に発展しているナノパーティクル・テクノロジーに関連した学術、技術情報を極力体系的に整理して、世界初のハンドブックとして、研究者、技術者に使いやすい形で提供しようとするものです。構成は下記の通り基礎編と応用編からなっており、応用編では現実に使われている具体的事例から、遠い将来の夢に至るまで幅広いトピックスを取り上げています。

編集体制

監 修：細川 益男

(ホソカワミクロン株式会社社長、
株式会社ホソカワ粉体技術研究所会長、
ホソカワ粉体工学振興財団理事長)

編集委員長：野城 清 (大阪大学接合科学研究所
所長)

編集幹事：内藤 牧男 (大阪大)

編集事務局：辻 總一郎 (日刊工業新聞社)

編集委員：阿尻 雅文 (東北大)、
阿部 浩也 (大阪大)、
江見 準 (金沢大名誉教授)、
大原 智 (東北大)、
神谷 秀博 (東京農工大)、
向阪 保雄 (大阪府大名誉教授)、
多々見純一 (横浜国立大)、
福井 武久 (ホソカワ粉技研)、
福森 義信 (神戸学院大)、
牧野 尚夫 (電力中研)、
桐原 聡秀 (大阪大学)、
横山 豊和 (ホソカワ粉技研)、
河村 利男 (ホソカワ財団)

構 成

第Ⅰ編 基 礎

- 第1章 ナノ粒子の基礎物性と測定法
- 第2章 ナノ粒子の構造制御
- 第3章 ナノ粒子およびナノ粒子分散系の特性と挙動
- 第4章 材料のナノ構造制御
- 第5章 材料ナノ構造の測定法
- 第6章 ナノ構造体の特性評価法
- 第7章 ナノ粒子と環境、安全性

第Ⅱ編 応 用

各分野への応用例 (将来の応用例を含む) 45例

体 裁：B5版、上製 ケース入り、550頁

出 版：日刊工業新聞社

予定価格 (予価) (税込)：25,000円

予約価格 (税込)：22,500円

* 定価は2006年2月上旬決定

予約連絡先：日刊工業新聞社 大阪支社

事業出版部 販売担当 清水 敬造

〒540-0031 大阪市中央区北浜東2-16

T E L：06-9646-3372

F A X：06-6946-3379

E-mail: simizu-KEIZOU@nikkan-osaka.jp

生体適合性ナノ粒子のDDSへの応用に関する研究受託

(株)ホソカワ粉体技術研究所 美容科学研究所

〒573-1132 大阪府枚方市招田近1-9 Tel 072-855-2231

ホソカワ粉体技術研究所 美容科学研究所では、独自の生体適合性ナノ粒子調製技術と長年培ってきた粒子加工・複合化技術を融合させた、お客様の様々なニーズに応える新しい粒子設計・加工技術をご提案し、お客様からお預かりした材料を用いた実サンプルを試作し提供いたします。

【生体適合性ナノ粒子の可能性】

DDS（薬物送達システム）とは、薬物を有効量、適度な時間で作用部位に送達させ、時間に対する薬物濃度プロファイルを制御することで、副作用を最小限に抑えつつ、薬物の治療効果を最大限に発揮することが可能な製剤技術です。

当社は、薬物を封入した生体適合性ナノ粒子を用いた、新規ナノDDS製剤の研究受託を行っています。

当社で用いるナノスフェアは、乳酸・グリコール酸共重合体（PLGA）や、乳酸・アスパラギン酸共重合体（PAL）から構成されています。これらは、生体適合性であり、かつ生体内吸収性のため、生体内で加

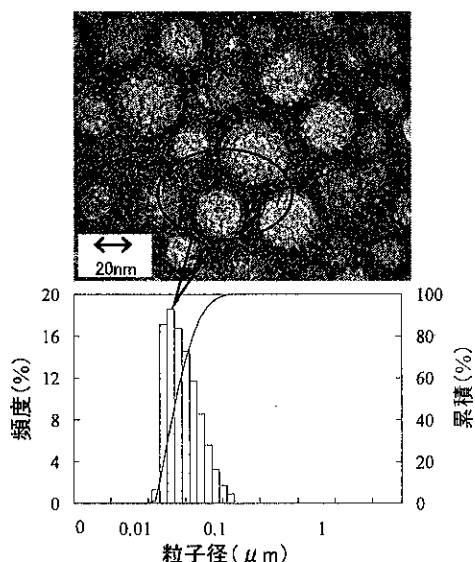
水分解し、最終的に水と二酸化炭素にまで分解されます。

これらのナノスフェアは、水中での分散状態における平均粒子径で表示すると、30~50nmの微小タイプ（写真左）と、200~250nmの標準タイプ（写真右）の2種類を標準で調製できます。

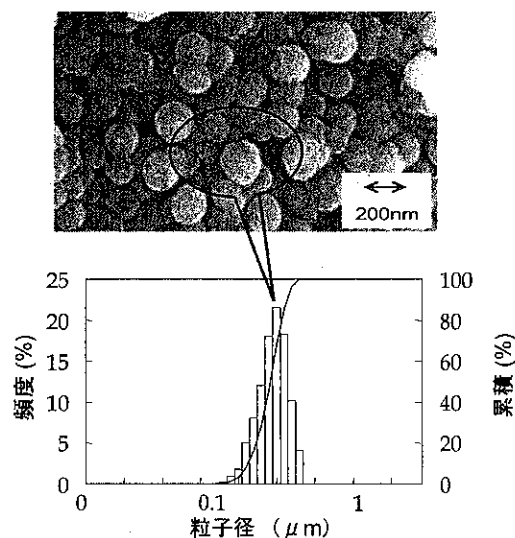
次頁表のように、粒子サイズの違いにより、粒子の体内動態が大きく異なることが知られており、用途に応じた粒子設計が必要です。

【本ナノスフェア適応の3大メリット】

- ① 吸収性の向上
（ナノサイズであるため、マイクロ粒子と比較して生体粘膜への付着性、親和性の増大）
- ② 放出性の制御
（基材の加水分解に伴う、内包薬物の徐放化と持続効果）
- ③ 安定性の改善
（薬物（ペプチド、遺伝子、抗体他、機能性薬剤



生体適合性ナノ粒子のTEM写真と粒度分布
(平均粒子径 35nmの場合)



生体適合性ナノ粒子のSEM写真と粒度分布
(平均粒子径 200nmの場合)

表 高分子ナノスフェアのサイズと薬物キャリアとしての特徴と期待される効果¹⁾

ナノスフェアのサイズ	薬剤ナノスフェアのキャリアとしての特徴	効果, 応用
サブミクロン (1000nm以下)	・粘膜付着性	・経肺, 経鼻, 経口ルートで粘膜への付着時間が延長され薬剤吸収性(生体内利用能)が向上
200nm以下	・経皮浸透性皮膚バリア(角質層(70nm), 毛穴(200nm))に抗して, 表皮, 真皮層まで浸透	・皮膚(表皮, 真皮)への薬剤送達, 経皮製剤, 機能性化粧品への応用
100nm以下	・粘膜侵入性・マクロファージに対する被貪食作用(腎臓, 肝臓などの細網内皮系組織に貪食され, 血中から速やかに消失, RES(reticuloendothelial system)効果	・同上 ・細網内皮系組織への送達
数10~100nm	・腫瘍組織付近の血管壁の拡大された隙間を透過し腫瘍組織に留まりやすくなる, EPR(enhanced permeability and retention)効果の発現・細胞膜のエンドサイトーシスを受け, 細胞内に取り込まれる。	・抗がん剤を集中的に腫瘍部に作用させ治療効果向上 ・遺伝子導入, 遺伝子治療など

など)の酵素分解からの抑制)

ます。

【生体適合性ナノ粒子の加工・複合化技術】

ナノ粒子は, 比表面積, 嵩密度が大きいいため, 前記のようなメリットを有する反面, 実用を目指す場合, ハンドリングが悪く, また2次凝集体を形成し易いという, 取扱い上の難しい問題があります。

その為, 最終目的に適用しうる, ナノ粒子の諸機能を損なわない, 粒子の複合化処理が不可欠です。

当社では, 独自に開発した圧縮, 攪拌, 転動, 流動, 混練, せん断, 分散力といったメカニカルな粒子複合化法のほか, バインダ添加による液架橋力による複合化法などを適応し, ナノ粒子の機能性を保持しつつ, ハンドリングの優れたナノ複合粒子の製造が出来ます。

【生体適合性ナノ粒子の受託研究の例】

お客様ご要望の薬物の投与経路, 投与方法に適った, 機能性ナノ粒子を設計し, 試作サンプルを提供いたし

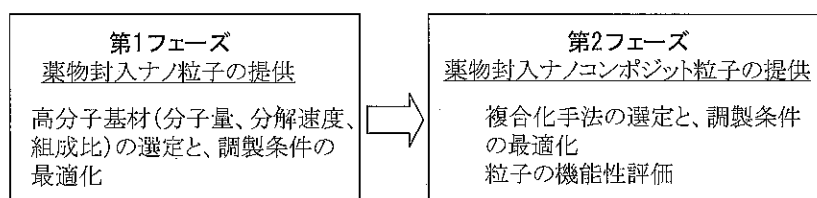
【薬剤封入ナノ粒子のDDS吸入製剤への応用例】

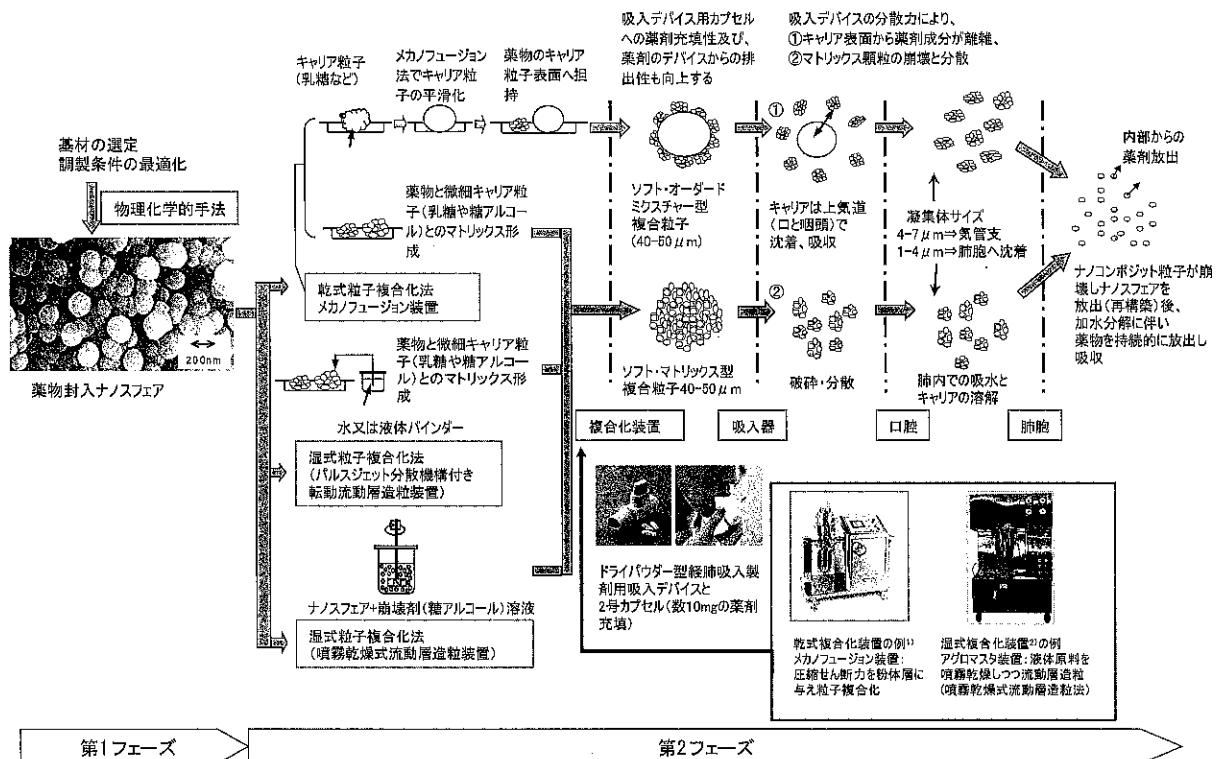
インスリン封入ナノ粒子の吸入投与や, ビタミンC誘導体封入ナノ粒子の経皮投与実験においては, 本ナノ粒子の薬物送達キャリアとしての有用性が明らかになっています。

今後, 本技術は様々な薬物への応用展開も可能であり, 経鼻投与, 血管投与用粒子設計も可能です。

【受託研究実績】

- (1) NEDO基盤技術研究促進事業「生体適合性の高分子ナノコンポジット粒子を応用したDDS開発」(平成13~17年)^{2, 3)}
- (2) DPI粉末吸入製剤の設計: 糖尿病治療 (インスリン)^{4, 5)}
- (3) 遺伝子分子標的製剤設計: 遺伝子封入ナノ粒子調製
- (4) 水溶性薬剤, 低分子量薬剤(抗がん剤)などを封入





したナノ粒子調製など

[参考文献]

- 1) 辻本広行, 原香織 “高分子ナノスフェア粒子のコンポジット化と経肺, 経皮製剤への応用”, 化学装置, pp74-80, 9 (2005).
- 2) Tsujimoto, H., K. Hara, T. Yokoyama, C. C. Huang, H. Yamamoto, Y. Kawashima: "The applications of Biodegradable Poly Lactide-co-Glycolide (PLGA) Nanospheres for Pulmonary and Transdermal Drug Deliveries". FFI journal, Vol. 2 10, No. 5, 437-448 (2005).
- 3) 横山豊和, 辻本広行, 川島嘉明: “生体適合性高

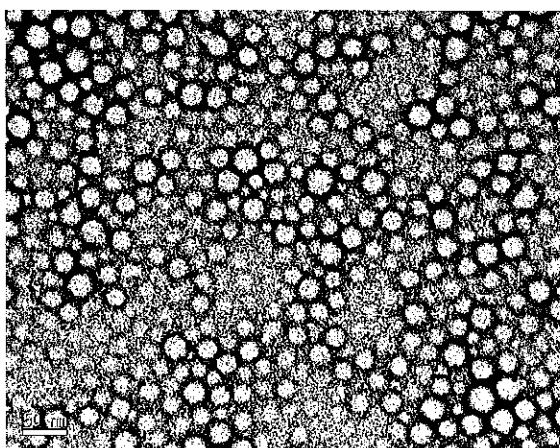
分子PLGAナノコンポジット粒子を応用したDDS技術とその展開”, 粉体と工業, Vol. 36, No. 10, 63-71 (2004).

- 4) 山本浩充, 保科亘, 倉島譽, 竹内洋文, 川島嘉明, 横山豊和, 辻本広行: “噴霧乾燥式流動層造粒装置による粉末吸入インスリンポリ乳酸グリコール酸ナノコンポジット粒子の設計”, J. Soc. Powder Technol., Japan, 41, 514-521 (2004).
- 5) 辻本広行, 原香織, 川島嘉明: “インスリン封入ナノコンポジット製剤のビーグル犬への経肺投与による血中グルコース濃度の評価”, 粉体工学会誌, 11, 765-772 (2005).

受託分析ビジネス

(株)ホソカワ粉体技術研究所 研究開発本部 分析・評価室

〒573-1132 大阪府枚方市招提田近1-9 Tel. (072) 855-2489



粉体の分析・評価は、ホソカワ粉体技術研究所におまかせください
独自の粉体技術をベースとした高い技術でお答えします

粉体は「魔物」と呼ばれるように、取り扱い方によって様々な顔(特性)に変化します。この特性をコントロールするには、まず粉体特性を把握することが必要となってきます。

当社では、粉体技術一筋90年で得られたノウハウを活用することにより、皆様が抱えている難問に御答え致します。

また、従来の粉体物性評価に加え、昨今のナノテクノロジーの潮流に対応するため、長年の粉体技術をベースに、ナノ粒子の評価技術ならびに評価装置を拡充しております。

是非、この機会にホソカワ粉体技術研究所のノウハウを堪能して頂ければ幸いです。

最信の技術、最新の設備、最進のノウハウでお応えします

- ①粉体技術90年の蓄積されたノウハウの活用
- ②高度専門家による短時間で精度の高い分析
- ③自社独自開発装置の有効活用
- ④ナノ粒子評価装置の拡充



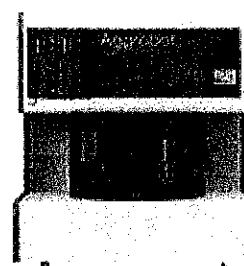
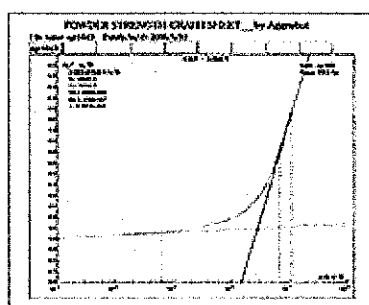
- ① 粉体の基本的な力学特性である、流動性や噴流性の評価が可能です。Dr.Carr提唱の7つの物性値と3つの補助値を得ることができます。例えば、粉体処理装置の設計や粉体のトラブル解決に、また研究現場での材料開発にも役立ちます。

(使用機種パウダテスタ)



- ② 粉体や顆粒体の圧縮特性や引張り破断特性の評価が可能です。例えばセラミックスや製剤等の顆粒体層の圧縮崩壊強度測定や様々な粉体の粒子凝集性を評価できます。

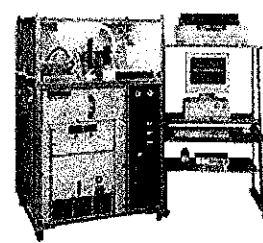
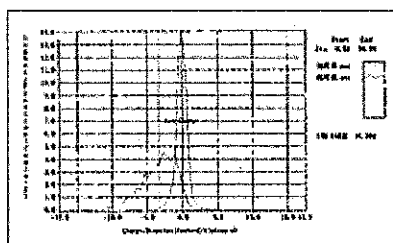
(使用機種：アグロボット)



使用機種：アグロボット

- ③ 主にトナーの個々の粒子の帯電量分布と空気力学径分布を評価できます。例えば、粒子表面処理の有無により、帯電量の差を評価できます。

(使用機種：イースパートアナライザ)



使用機種：イースパートアナライザ

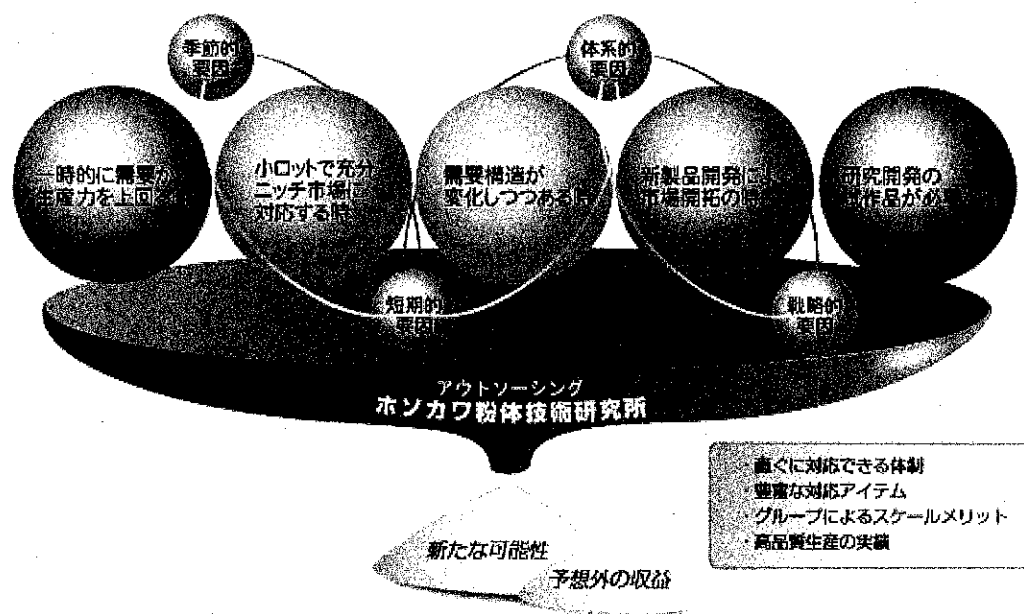
充実のラインナップで粉体からバルクまで、
あらゆる諸特性の分析・評価ニーズに対応可能と致します

- | | |
|--|--|
| <p>① 形態観察</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ 走査型電子顕微鏡 ・ 透過型電子顕微鏡 ・ レーザ顕微鏡 <p>② 粒径分布測定</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ レーザ回折散乱式 ・ 動的光散乱式 ・ 電気抵抗式 ・ 重力沈降天秤式 ・ 粒子形状評価 (FPIA) ・ 空気分散式篩分 ・ ロータップ式篩分 <p>③ 比表面積測定</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ BET法 (1点法, N2) ・ ブレーン式空気透過法 | <p>④ 力学的粉体物性評価</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ 流動性・噴流性評価 (パウダテスタ) ・ 粉体層圧縮・引張特性評価 (アグロボット) <p>⑤ 材料物性・構造解析</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ X線回折測定 ・ 熱分析 (TG-DTA, DSC, TMA) <p>⑥ 水分測定</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ カールフィッシャー法 (微量水分) ・ 恒温槽法 <p>⑦ その他</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ 粒子帯電量分布測定 (イースパートアナライザ) ・ 粒子ぬれ性評価 (ペネトアナライザ) ・ ゼータ電位測定 ・ 真密度 (ピクノメータ法) ・ 水素イオン濃度測定 (pHメータ) ・ 色差測定 |
|--|--|

受託加工ビジネス

㈱ホソカワ粉体技術研究所 受託加工本部 関東・関西事業所
 関西 〒614-8244 京都府八幡市内里東山川72-1 Tel. (075) 982-1890
 関東 〒277-0873 千葉県柏市中十倉2-407-2 Tel. (04) 7133-7915

ホソカワ粉体技術研究所が提供する粉体受託加工並びに受託生産サービスをご存じですか。



▽ 受託加工の利点

- アウトソーシングの有効活用 ↔ コストパフォーマンスのUP
- 新製品の試作委託 ↔ 新商品開発のスピードUP ↔ ビジネスチャンスの拡大
- 少量ロット商品の外部委託生産 ↔ 自社工場製造製品品目のスリム化 ↔ コストダウン
- 受託生産品の先行市場流通 ↔ 設備投資のタイムロスを最小に ↔ 新工場のスムーズな立ち上げ
- 最新鋭ホソカワミクロン機器での受託加工 ↔ ホソカワミクロンの豊富な経験資源の有効化

粉碎加工例

AFG(カウンタージェットミル)

サブミクロンの粉碎, 低いエネルギー消費, 耐摩耗性, そして低騒音

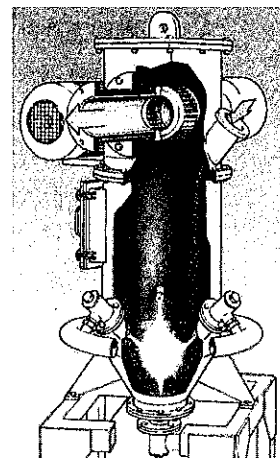
■革命的な低エネルギーを実現!

分級機能を備えた流動層式のジェットミルは, 他の従来のジェットミルに比べ, エネルギー消費がより低くなりました。

■高品質製品の製造

AFGで製造する製品は, 製品の粗粒子混入が僅少となります。

- ・ モース硬度9.5迄の超微粉碎が可能。
- ・ 製品粒度: D97 = 2 ~ 200 μ m。
- ・ 摩耗が殆ど無く, 金属コンタミが極少となる機構を採用しています。
- ・ 選択粉碎・コーティングが可能

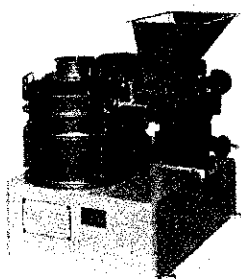


●400AFG加工例

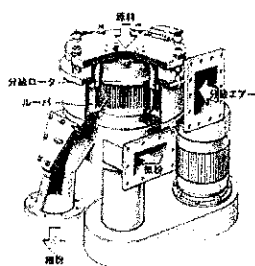
原料名	製品粒度	処理能力 kg/Hr
酸化アルミニウム	D97=10 μ m	83
チタン酸塩	99%<36 μ m 50%<9 μ m	600
タングステン鉱石	99%<25 μ m 50%<14 μ m	300
グラファイト	97%<40 μ m	70
モリブデン粉	99%<3 μ m 50%<2 μ m	120
ネオジ鉄ボロン	50%<3.5~4 μ m (FSSS)	150
サマリウムコバルト	50%<3~6.5 μ m (FSSS)	50~80
銅粉	99%<11 μ m 50%<4.5 μ m	60
高純度シリコン	99%<10 μ m 50%<6 μ m	80
カラートナー①	D50=8.5 $\pm$ 0.3 μ m	120
カラートナー②	D50=7.3~7.7 μ m	52
1成分トナー	D50=9.0 $\pm$ 0.2 μ m	80
2成分トナー	D50=9.0 $\pm$ 0.5 μ m	150

※200AFGもご用意しています。スケールアップ比200AFG：400AFG=（1：4）

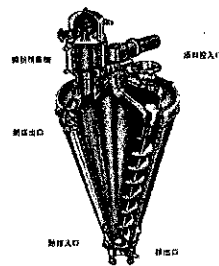
その他の加工機械



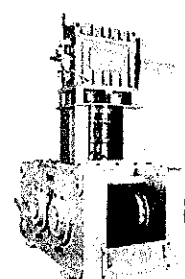
マイクロ
ACMバルベライザーA型



TSPセバレーター

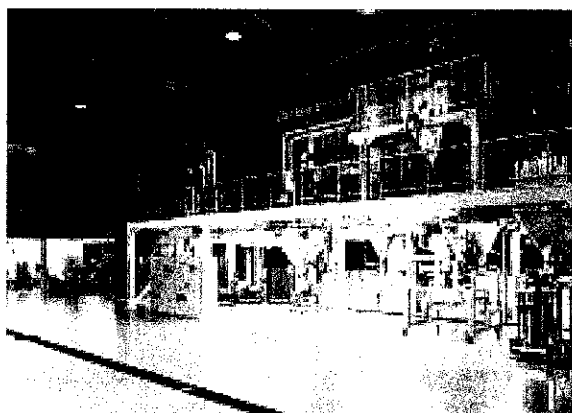


ナウターミキサー
(真空・耐圧型)



ブリケットング
マシーン

加工拠点



柏加工センター

受託加工本部 関西事業所：八幡加工センター
〒614-8244 京都府八幡市内里東山川72-1
TEL (075) 982-1890 FAX (075) 971-0678

受託加工本部 関東事業所：柏加工センター
〒277-0873 千葉県柏市中十倉ニ407-2
TEL：04-7133-7915 FAX：04-7133-7912

受託加工本部 関東事業所：つくば加工センター
〒300-3264 茨城県つくば市篠崎字東田2345-1
TEL (029) 864-3961 FAX (029) 864-8822

Mail：tollprocess@hmc.hosokawa.com

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記事。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リ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。粉体工学に関する論文, 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18年12月末日

原稿締切 平成18年8月末日

編集後記

本号では, 粉体技術談話会の企画による2つの講演会, すなわち, 「ここまできたナノ粒子の実用化」のテーマで, 平成17年8月29日に開催された第39回粉体工学に関する講演討論会, ならびに「高分子材料への粒子分散制御」のテーマで, 同年10月31日に開催された第12回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つの特集が組まれました。これらの講演討論会は, ナノパーティクルをキーワードとして, 盛況な会となり, ナノテクブームが実用化に向かって次第に形を変えながらも継続して展開されていることが伺えます。

編集委員:

(ホソカワ粉体技術研究所/HPTRI)

白谷晴男, 横山豊和, [編集事務局] 伊賀雅美

(ホソカワミクロン/HMC)

安岡公道, 横山 新, 小西孝信

アドバイザリーボード: (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.49 2005年

平成17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
大阪市北区天満1丁目9-19

新製品開発・創造に貢献する **ホソカワミクロン**

新素材創製・高機能化・高付加価値化

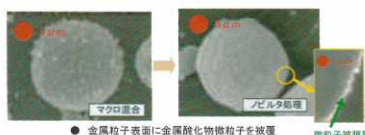
精密分散・複合化粒子設計装置

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。



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

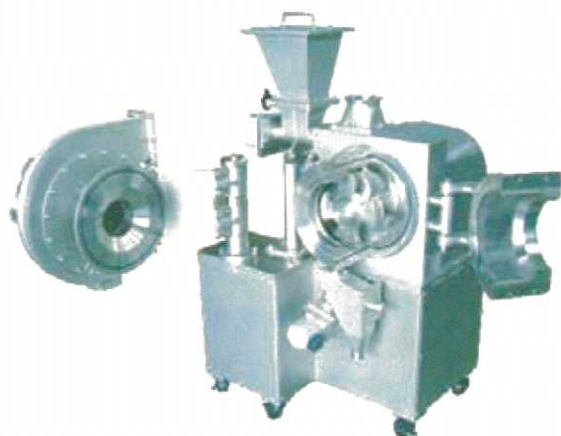
機械的エネルギーに第三のエネルギーの一つであるプラズマ照射によって、これまでにない新たな機能を発現する新素材の開発用装置です。



磨砕&異成分分離機構

高速磨砕粉砕機

ホソカワミクロン
スーパーミクロン® E

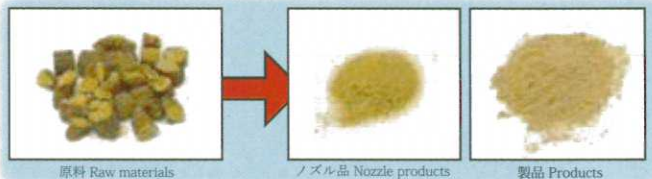


世界でも類を見ない、ノズルによる異成分分離機構を搭載した粉砕機であり、磨砕機構を組み合わせる事によって、常温粉砕が困難とされていた繊維質原料などの粉砕が可能である。

生葉(植物)の粉砕例

(繊維質であるため粉砕困難な原料の例)

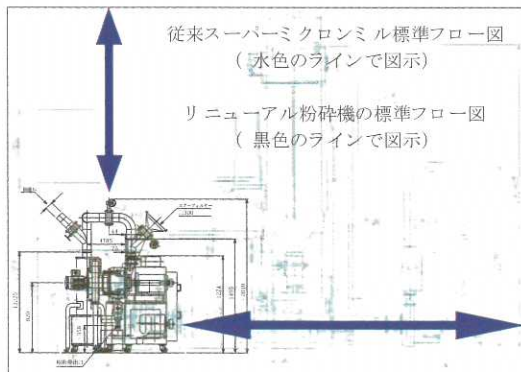
- 繊維状物質でも運転が容易
- 製品粒径が揃っている
- 高品位の製品が得られる(繊維質が少ない)



皮付き大豆の粉砕例

(油分+皮の繊維質により 通常粉砕困難)

- 油分の多い原料でも運転が可能
- 製品粒径が揃っている
- 含有成分の異なる製品(繊維質豊富/油分豊富)が得られる



トータルエンジニアリングで 顧客価値創造に貢献する **ホソカワミクロン**

御相談下さい！

粉体システム事業本部

環境システム事業本部

メンテナンスサービス事業本部

海外事業本部

ホソカワ粉体技術研究所

□生産プロセスの効率化

能力向上
省エネルギー
省スペース
長寿命化
メンテナンス性向上

□生産現場・周辺環境向上

作業性向上
クリーン化・安全化
環境負荷低減
異物混入防止

□海外生産への展開

生産拠点の立ち上げ
現地の規制類への対応
輸出入に関する御相談

□アウトソーシング

受託加工
委託分析・評価
委託研究

□製品の高付加価値化

市場に対応する製品とは？
高機能化・機能付与
新素材開発のバックアップ

□新製品機器でチャレンジしたい……

高速磨砕粉碎機	スーパーミクロンミルE
強力エアージャワー	清層圏
精密分散・複合化粒子設計装置	ノビルタ
乾式複合化粒子設計装置	メカノフュージョン
連続式ナノ粒子複合化装置	ナノキュラ
粉体層圧縮・引張強度測定装置	アグロボットAGR-2



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.hosokawamicron.co.jp>