特集 —— 亜臨界・超臨界流体を反応場とした化学反応と物質創成 ——

高圧二酸化炭素を用いた
マイクロ・ナノ粒子の表面改質Surface Modification of Micron- and Nano-Sized Particles Using
High Pressure Carbon Dioxide

松山 清*

Kiyoshi MATSUYAMA*

三島 健司

Kenji MISHIMA

Recently, many research groups have been active at finding alternate media for performing material formation and chemical reaction. Liquid and supercritical CO₂, and CO₂-expanded liquids have received much attention as benign media satisfies several green chemistry and engineering principles. Here we describe recent research involving the use of CO₂-based technique in the microencapsulation, nanoparticle composite formation and coating.

[*supercritical CO₂, gas-expanded liquids, liquid CO₂, surface modification, microencapsulation, composite particles, powder coating, ultrasound irradiation, cavitation*]

1. はじめに

コーティングやマイクロカプセル化技術等により表面改質を施された微粒子は、塗装、薬剤、化粧品、トナー、画像素子、食品などの多くの分野で工業的に利用されている[1-3]。これにともない、様々な特徴を有するマイクロおよびナノサイズの微粒子の製造技術も提案されている[1,4]。マイクロおよびナノサイズの微粒子の持っているポテンシャルを十分に発揮し、これらを工業用材料として利用するには、粒子の表面改質による流動性、分散性や機能性等の向上が必須となる。そこで、液相および気相を微粒子の表面改質の場として利用し、化学的、物理化学的および機械的（物理的）手法を駆使した微粒子の表面改質技術が数多く提案されている。微粒子の表面改質の手法には、①コーティング、②トポケミカル、③メカノケミカル反応、④カプセル化、⑤高エネルギーの利用、⑥沈殿反応等があげられる[3]。

液相を合成場として利用する微粒子の表面改質法

として、有機溶媒—水系の液液界面における両親媒性分子の自己組織化機能を利用した界面重合法やマイクロカプセル化技術は、既に多くの材料製造プロセスにおいて実用化されている[5]。また、粒子表面へのグラフト化技術は、凝集性の著しいナノ粒子の表面特性や溶媒中での分散特性の改質に有効であることからナノ複合材料の製造技術として注目されている[6,7]。しかし、一般に液相法においては、多量の有機溶媒を使用するため環境負荷が非常に大きいという問題点が指摘されている。また、界面活性剤や分散剤の除去に大量の洗浄水や乾燥エネルギーが消費されている。このため、有機溶媒を用いない環境低負荷型の微粒子の表面改質技術の開発が望まれている[7,8]。

一方、気相法は、液相法に比べ有機溶媒の使用量もほとんどないため環境負荷も小さい。また、気相法では、メカノフュージョンやハイブリダイゼーション等のメカノケミカル的手法を利用した優れた粒子の複合化および表面改質法も開発されている[3,9]。これらの方法では、材質や粒子サイズの異

なる混合粒子系に流動させた状態で機械的なエネルギーを与えることで、均一に混合された複合粒子や表面コーティングを施された複合粒子の生成が可能である。得られた複合粒子の流動特性は、表面コーティングにより大幅に向上する。しかしながら、これら気相法をベースとするメカノケミカルの手法において、大きな機械的エネルギーを加えて粒子の複合化や表面処理を達成するために、耐久性や流動性の点から適用可能な材料が限定されている。

近年、液相法および気相法における微粒子の表面改質プロセスにおける問題点を解決するための手法として、液体および超臨界状態の二酸化炭素や二酸化炭素膨張液体の利用が検討されている。既に超臨界二酸化炭素を用いた多くの微粒子製造法が提案され、その実用化が期待されている[10-12]。通常の液体溶媒に比べ大きな拡散係数、低粘性、界面張力が極めて小さいといった液体および超臨界二酸化炭素特有の性質を利用した材料のコーティング[13-15]やナノレベルの微細な構造を有する多孔質材料の合成も試みられている[16,17]。国内においては、花王㈱が超臨界二酸化炭素を用いて表面改質を施した複合粉体の生成に成功し、化粧品用ファンデーションの製造技術が実用化されている[18]。また、二酸化炭素によりガス膨張させた溶液(CO₂-expanded liquids)は、超臨界二酸化炭素に比べ圧力変化によって溶媒特性を可逆的に大きく変化させることが可能であり、高分子量物質や極性物質の溶解も可能であることから、新たな化学反応場や機能性材料の合成場として、その利用が検討されており[19]、粒子の表面改質の場としての利用も検討されている[20,21]。

本稿では、超臨界二酸化炭素および二酸化炭素膨張液体中での圧力誘起相分離を利用した無機粒子の高分子による表面改質法[21,22]、超臨界二酸化炭素中での無機ナノ粒子-高分子の複合粒子の合成法[23]、液体二酸化炭素中での超音波分散技術を利用した粒子の表面改質について概説する[24]。

2. 圧力誘起相分離法を利用した高分子による無機粒子の表面改質

液体および超臨界二酸化炭素、二酸化炭素膨張溶液の最大の特徴として、圧力操作により溶媒特性をコントロール可能であることがあげられる。著者らは、これら高圧二酸化炭素の特徴を利用したマイク

ロサイズの粒子径を有するタルク(Mg₃Si₄O₁₀(OH)₂)粒子の高分子による表面改質法について検討している[21,22]。タルクは、化粧品や医薬品の材料として利用されている板状の粉体材料であり、その工業的需要は大きい。タルク粒子を分散させた超臨界二酸化炭素もしくは二酸化炭素膨張エタノール中に高分子を溶解させた後、減圧操作に起因する高分子溶液の相分離により発生する高分子のコアセルベート沈着を利用したタルク粒子の表面改質に成功している。一般に超臨界二酸化炭素に対してアクリル系やポリエステル系の汎用高分子は常温近傍の比較的温度の低い領域ではほとんど溶解しないことから、超臨界二酸化炭素には親二酸化炭素性の官能基を有するフッ素系高分子である poly(heptadecafluorodecyl acrylate) (poly(HDFDA)) を溶解させた。poly(HDFDA) は超臨界二酸化炭素中に比較的高濃度で溶解することが知られている[25]。また、二酸化炭素膨張エタノールには、poly(methylmethacrylate) (PMMA) を溶解させた。Fig. 1a, b に示すように、PMMA は 313 K (常圧) においてエタノールに溶解しない。しかしながら、二酸化炭素の添加により PMMA の可塑化が進行し、Fig. 1c に示すように二酸化炭素によりガス膨張したエタノール中(313 K, 7 MPa) に PMMA は溶解する。Fig. 1d に示すように、減圧操作により、溶解していた

Fig. 1. Phase behavior of CO₂-expanded ethanol solution containing PMMA-15k at 313 K. (a) 0.1 MPa (before agitation), (b) 0.1 MPa (with agitation), (c) 6 MPa, and (d) 0.1 MPa (after depressurization).

Fig. 2. SEM photographs of PMMA-15k microspheres produced by the pressure-induced phase separation (PIPS) of CO₂-expanded solutions. Drying method after depressurization: (a) vacuum drying and (b) drying at atmospheric pressure for 12 h.

PMMA が析出することがわかる。もちろん、数 MPa 程度の比較的压力の低い高圧二酸化炭素中には、PMMA は溶解しない[26]。

本研究グループでは、PMMA (1) + CO₂ (2) + エタノール(3)系の相平衡データの蓄積[27]、赤外分光法による PMMA の二酸化炭素膨張エタノールに対する溶解メカニズムの解明[28]を行い、これらの基礎的な知見をもとに二酸化炭素膨張エタノールを用いた PMMA 微粒子の生成やタルク粒子の PMMA による表面改質を行っている[21]。Fig. 2 に二酸化炭素膨張エタノールの圧力誘起相分離により生成した PMMA 微粒子の SEM 写真を示す。減圧操作により二酸化炭素を除去した後、エタノールの減圧乾燥により得られた PMMA の微粒子は、Fig. 2a に示すように平均粒子径約 1 μm の球形状の微粒子であった。一方、エタノールを常圧乾燥により除去した場合、Fig. 2b に示すように平均粒子径が 10~30 μm の球形状の粒子となり、減圧乾燥の

Fig. 3. SEM photographs of (a) talc, (b) PMMA-15k microcapsules of talc produced by the pressure-induced phase separation (PIPS) of CO₂-expanded solution.

場合に比べ粒子径がかなり大きいことがわかった。この現象は、二酸化炭素の除去のための減圧操作後もエタノール中に PMMA の一部が溶解しており、エタノール除去時の乾燥速度が PMMA の過飽和度に影響を及ぼしたためと考えられる。

二酸化炭素膨張エタノールの圧力誘起相分離を利用して、PMMA により表面改質を施したタルク粒子の SEM 写真を Fig. 3 に示す。減圧操作後、エタノールの常圧乾燥により得られたサンプル (Fig. 3b) は、タルクの原粉 (Fig. 3a) とほぼ同様の形状を有する。また、PMMA によるタルクのコーティングの確認を行うために、コーティングを施した粒子表面の EPMA (Electron Probe Micro Analyzer) による元素分析を試みたところ、タルク粒子表面に PMMA 由来の炭素元素がほぼ均一に確認できたことから、タルク粒子の表面は PMMA によりコーティングされていることがわかった。また、表面処理を施したタルクの水中での分散試験の結果を Fig. 4 に示す。タルクの原粉は、表面特性が親水性のため、Fig. 4a に示すように振とう操作後も水中でも数分間、分散したままの状態であった。一方、PMMA により表面処理を施したタルク粒子は、粒子表面の PMMA の存在により表面の特性が疎水的となり、

Fig. 4. Stability of microcapsules in pure water. (a) Talc and (b) PMMA-15k microcapsules of talc produced by the pressure-induced phase separation (PIPS) of CO_2 -expanded ethanol solutions.

水中では分散せずに沈殿した (Fig. 4b)。

3. 超臨界二酸化炭素中での無機ナノ粒子—高分子複合粒子の合成

末端にビニル基を有するシランカップリング剤 (3-(trimethoxysilyl)propylmethacrylate (MPS)) により表面処理を施した TiO_2 ナノ粒子 (平均一次粒子径 90 nm) および SiO_2 ナノ粒子 (平均一次粒子径 10 nm) を超臨界二酸化炭素中で分散させた後, methyl methacrylate (MMA) モノマーを添加し, 高分子との TiO_2 および SiO_2 複合粒子の合成を試みた[23]。生成した複合粒子の SEM 写真を Figs. 5, 6 に示す。一般に二酸化炭素に対して親和性を有するフッ素系やシロキサン系の界面活性剤や分散安定剤を用いずに, 超臨界二酸化炭素中で MMA モノマーの重合を試みた場合, 重合速度も遅く, マイクロサイズの高分子微粒子の形成は困難である[29]。しかしながら, ビニル基を有するシランカップリング剤を用いて表面処理を施した TiO_2 および SiO_2 粒子を MMA モノマーの溶解した超臨界二酸化炭素に添加した場合, Figs. 5, 6 に示すような数ミクロンから 10 ミクロン程度の粒子径を有する粉状の生成物が得られた。 TiO_2 粒子の形状 (Fig. 5a) は, PMMA との複合化により大きく変化していることがわかる (Fig. 5b)。また, SiO_2 粒子の場合, Fig. 6 に示すようにサブミクロンオーダーの粒子が連結して形成された多孔質状の複合粒子が形成されている。

Fig. 5. EM photograph of MPS-modified TiO_2 particles (a), SEM (b) and TEM (c) photographs of PMMA- TiO_2 composite particles obtained by pseudo-dispersion polymerization of MMA in supercritical CO_2 in the presence of MPS-modified TiO_2 .

さらに, Fig. 5b のような表面形状を有する PMMA- TiO_2 複合粒子の断面を TEM にて観察したところ, 1 μm 程度の表面修飾 TiO_2 凝集粒子の表面に, TiO_2 に結合していると思われる PMMA の層が形成されていることがわかった (Fig. 5c)。 TiO_2 に結合している PMMA 鎖をエッチング処理により切断した後, ポリマー鎖の分子量を GPC (Gel Permeation Chromatography) により分析した結果, PMMA 鎖の重量平均分子量は, 約 $89 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ ($M_w/M_n = 4.0$) であった。Fig. 7 に示すように合成した PMMA- TiO_2 複合粒子のジクロロメタン中の分散試験を試みたところ, TiO_2 原粉はほとんど分散せず (Fig. 7a), MPS 表面修飾 TiO_2 粒子は振とう操作後も分散可能であるものの数時間でほとんどの粒子が沈降した (Fig. 7b)。一方, PMMA- TiO_2 複合粒子は, 1 ヶ月以上放置しても分散状態

Fig. 6. SEM photograph of PMMA-SiO₂ composite particles obtained by pseudo-dispersion polymerization of MMA in supercritical CO₂ in the presence of MPS-modified SiO₂.

Fig. 8. SEM photograph of PMMA-TiO₂ composite monoliths obtained by polymerization of MMA in supercritical CO₂ in the presence of pristine TiO₂.

Fig. 7. Stability of PMMA-TiO₂ composite particles in dichloromethane. (a) TiO₂, (b) MPS-modified TiO₂, (c) PMMA-TiO₂ composite particles.

を保つことができた (Fig. 7c)。

一方、表面未処理の TiO₂ 原粉を添加して超臨界二酸化炭素中での MMA の重合を試みたところ、塊状の生成物が得られた。SEM によりその構造を観察したところ、Fig. 8 に示すように数十 μm オーダーの PMMA 粒子が連結した多孔質体が形成されていることがわかった。FT-IR を用いて、多孔質体形成のメカニズムを検討したところ、TiO₂ 表面に MMA が吸着され、超臨界二酸化炭素中で重合反応が進行していることが考察される。この吸着現象は、TiO₂ 表面の水酸基と MMA のカルボニル基の水素結合に起因していると考えられる。その結果、Fig. 8 に示すような構造を有する多孔体が形成され

るものと考えられる。一方、モノマーにスチレンを使用した場合、スチレンはその構造中に水素結合種が存在しないため、塊状の生成物が形成され、SEM にて構造の確認を行ったところ多孔体構造も確認できなかった。同様に Zhao と Samulski も、粘土鉱物の粒子を用いて超臨界二酸化炭素中での MMA の重合を試み、粘土鉱物と PMMA の球形状の複合粒子が形成可能であることを示した[30,31]。比較的高分子量の高分子-粘土鉱物の複合粒子が形成可能な理由として、粘土鉱物中の結合水や粒子表面の水酸基と MMA 由来のカルボニル基との相互作用を指摘し、粘土鉱物を分散安定剤として利用する超臨界二酸化炭素中での擬分散重合 (Pseudo-Dispersion Polymerization) を提唱している。

4. 液体二酸化炭素中での超音波分散による複合粒子の合成

液体二酸化炭素中で発生可能な超音波エネルギーにより発生する衝撃波を利用した複合粒子の生成方法について検討した。Fig. 9 に示すように、超音波を利用して、マイクロオーダーの粒子 (Host particles) 表面にナノ粒子 (Guest particles) を被覆・複合化させることで、粒子の流動性を大きく向上させることが可能である。一般に超音波は、溶液中でのナノ粒子の分散技術として極めて有効な方法である。超音波によるナノ粒子の分散技術は、ナノ粒子を分散させている溶媒に超音波照射することで発生する

Fig. 9. Principles for the particle coating of host particles (talc) with guest particles (TiO₂ nanoparticles) by ultrasonic irradiation in liquid CO₂.

キャビテーションの崩壊時の衝撃波を利用している。そのため、超音波を利用した微粒子の分散技術のドライプロセス化は原理的に困難である。近年、高圧の液体二酸化炭素中において超音波照射によるキャビテーションの発生および崩壊現象[32]が報告されて以来、高圧二酸化炭素中での超音波照射によるキャビテーションを利用したラジカル重合反応[33]，異相系反応[34]，ナノ粒子の複合化・コーティング[35,36]に関する研究が行われている。

著者らも、液体二酸化炭素中で 10 μm オーダーの粒子径を有するタルク粒子 (Host particles) に TiO₂ ナノ粒子 (Guest particles) を被覆・複合化させることで、タルク粒子の流動性を向上させることに成功している[24]。高出力の超音波ホモジナイザーを接続した高圧容器内にタルク粒子、TiO₂ 粒子および液体二酸化炭素を導入し、液体二酸化炭素中での超音波照射を行い、複合粒子の生成を試みた。超音波照射時に操作圧力および温度は、それぞれ 6.5 MPa および 293 K とした。また、超音波照射が行われる超音波ホーンの部分は、発熱防止のため、クーリングジャケットにより冷却した。超音波照射後、液体二酸化炭素の減圧操作時における液体二酸化炭素の気液界面にて発生する界面張力による TiO₂ ナノ粒子の凝集を防止するため、T-P 線図上における気液境界線を通して圧力および温度を操作しながら、減圧操作を行い、高圧容器から複合粒子を回収した。液体二酸化炭素中での超音波照射により TiO₂ ナノ粒子を被覆されたタルク粒子の SEM 写真を Fig. 10 に示す。Fig. 10a および b にそれぞれ示すタルク原粉と超音波処理を施した粒子の表面を比較すると、超音波照射により凝集していた TiO₂ ナノ粒子の分散が促進され、TiO₂ ナノ粒子がタルク表面に均一に被覆されていることがわか

Fig. 10. SEM photographs of talc coated with TiO₂ nanoparticles by ultrasonic irradiation in liquid CO₂ at 6.5 MPa and 293 K: (a) pristine talc, (b) talc coated with TiO₂ nanoparticles by ultrasonic irradiation in liquid CO₂, (c) talc coated with TiO₂ nanoparticles by ultrasonic irradiation in water.

る。EPMA により、タルク粒子表面のマッピング元素分析を行った結果、タルク粒子表面に Ti のシグナルを確認できたことから、タルク粒子表面を被覆している粒子は TiO₂ であることを確認した。複合粒子の安息角を測定したところ、タルク粒子の流動性も向上していることがわかった。一方、水中でのタルクと TiO₂ ナノ粒子の複合化を試みたところ、Fig. 10c に示すように均一な TiO₂ ナノ粒子によるタルクの被覆は達成できず、凝集した TiO₂ 粒子が付着している程度であることがわかった。これは、

水を乾燥により除去するときに気液界面間に働く界面張力により、タルク粒子表面のTiO₂ ナノ粒子が凝集したためと考えられる。

5. おわりに

本稿では、液体および超臨界二酸化炭素、二酸化炭素膨張液体等の高圧二酸化炭素を用いた表面改質技術について概説した。液体および気体の両方の性質を併せ持つ高圧二酸化炭素を用いた技術(CO₂-based technology)は、環境に対して低負荷であるばかりか、新しい材料の合成場として今後も期待できる。

謝辞

本研究は、文部科学省の科学研究費補助金(No. 19760537, 21760621)の支援により行われました。

参考文献

- [1] 川口春馬編：微粒子・粉体の作製と応用（シーエムシー出版，東京，2006）。
- [2] 大西和彦編：パウダーコーティングの開発と展望（シーエムシー出版，東京，2006）。
- [3] 粉体工学会編：粒子設計工学（産業図書，東京，1999）。
- [4] 山口由岐夫：化学工学，**72**, 344 (2008)。
- [5] 小石眞純編：マイクロ/ナノ系カプセル・微粒子の開発と応用（シーエムシー出版，東京，2003）。
- [6] K. Ohno, T. Morinaga, K. Koh, Y. Tsujii, T. Fukuda: *Macromolecules*, **38**, 2137 (2005)。
- [7] J. Ueda, W. Gang, K. Shirai, T. Yamauchi, N. Tsubokawa: *Polymer Bulletin*, **60**, 617 (2008)。
- [8] G.A. Baker, M.L. Campbell, M.Z. Yates, T.M. McCleskey: *Langmuir*, **21**, 3730 (2005)。
- [9] R. Pfeffer, R.N. Dave, D.G. Wei, M. Ramlakhan: *Powder Techn.*, **117**, 40 (2001)。
- [10] J. Jung, M. Perrut: *J. Supercritical Fluids*, **20**, 179 (2001)。
- [11] S.D. Yeo, E. Kiran: *J. Supercritical Fluids*, **34**, 287 (2005)。
- [12] K. Mishima: *Advanced Drug Delivery Reviews*, **60**, 411 (2008)。
- [13] C.A. Garcila-Gonzalez, J. Fraile, A. Lopez-Periago, J. Saurina, C. Domingo: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **48**, 9952 (2009)。
- [14] F. Cansell, C. Aymonier: *J. Supercritical Fluids*, **47**, 508 (2009)。
- [15] C. Erkey: *J. Supercritical Fluids*, **47**, 517 (2009)。
- [16] A.I. Cooper: *Advanced Materials*, **15**, 1049 (2003)。
- [17] H. Wakayama, Y. Fukushima: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45**, 3328 (2006)。
- [18] 化学工学会関東支部編：超臨界流体技術の実用化最前線（化学工業社，東京，2007），p. 37。
- [19] P.G. Jessop, B. Subramaniam: *Chem. Rev.*, **107**, 2666 (2007)。
- [20] Z.Y. Sun, X.R. Zhang, B.X. Han, Y.Y. Wu, G.M. An, Z.M. Liu, S.D. Miao, Z.J. Miao: *Carbon*, **45**, 2589 (2007)。
- [21] K. Matsuyama, K. Mishima: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **46**, 6244 (2007)。
- [22] K. Matsuyama, K. Mishima: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45**, 6162 (2006)。
- [23] K. Matsuyama, K. Mishima: *J. Supercritical Fluids*, **49**, 256 (2009)。
- [24] K. Matsuyama, K. Mishima: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **49**, 1289 (2010)。
- [25] A. Blasig, C.M. Shi, R.M. Enick, M.C. Thies: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**, 4976 (2002)。
- [26] C.F. Kirby, M.A. McHugh: *Chem. Rev.*, **99**, 565 (1999)。
- [27] K. Matsuyama, K. Mishima: *J. Chem. Eng. Data*, **53**, 1151 (2008)。
- [28] K. Matsuyama, K. Mishima: *ChemPhysChem*, **10**, 503 (2009)。
- [29] H.M. Woods, M. Silva, C. Nouvel, K.M. Shakesheff, S.M. Howdle: *J. Materials Chem.*, **14**, 1663 (2004)。
- [30] Q. Zhao, E.T. Samulski: *Macromolecules*, **38**, 7967 (2005)。
- [31] Q. Zhao, E.T. Samulski: *Polymer*, **47**, 663 (2006)。
- [32] M.W.A. Kuipers, D. van Eck, M.F. Kemmere, J.T.F. Keurentjes: *Science*, **298**, 1969 (2002)。
- [33] M.W.A. Kuipers, R.M.H. Prickaerts, M.F. Kemmere, J.T.F. Keurentjes: *Macromolecules*, **38**, 1493 (2005)。
- [34] M.T. Timko, K.A. Smith, R.L. Danheiser, J.I. Steinfeld, J.W. Tester: *AIChE J.*, **52**, 1127 (2006)。
- [35] G.P. Sanganwar, R.B. Gupta: *Powder Techn.*, **196**, 36 (2009)。
- [36] G.P. Sanganwar, R.B. Gupta, A. Ermoline, J.V. Scicolone, R.N. Dave: *J. Nanoparticle Res.*, **11**, 405 (2009)。

[2009年11月16日受付，2009年12月2日受理]

© 2010 日本高圧力学会