特集 —— 高圧力技術によるナノマテリアル創製研究の最前線 ——

高圧二酸化炭素中での
超音波キャビテーションを利用した
微粒子の複合化技術の開発Development of Particle Coating Technique Using
Ultrasonic Cavitation in High-Pressure CO₂松山 清^{1*}Kiyoshi MATSUYAMA^{1*}三島 健司²Kenji MISHIMA²

We describe particle coating using ultrasonic irradiation in high-pressure carbon dioxide (CO₂). Host microparticles were coated with guest nanoparticles. Shock waves generated by collapsing cavitation bubbles induced with ultrasonic irradiation accelerated the deagglomeration and dispersion of guest nanoparticles, and achieved dry particle coating in liquid CO₂. Host microparticles coated with guest nanoparticles were observed using scanning electron microscopy (SEM). This revealed that the guest particles were completely coated with guest nanoparticles, and a smooth coating surface was obtained.

[dry powder coating, high-pressure carbon dioxide, ultrasonic irradiation, cavitation]

1. はじめに

ナノ粒子により表面処理を施されたミクロンサイズの微粒子は、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。ミクロンサイズの粒子の機能性は、ナノ粒子との複合化により大幅に向上する[1-3]。固体粒子の複合化材料は、原材料の特徴を考慮して、機械的処理を基本としたメカノフュージョンやハイブリダイゼーション等の優れた製造技術が開発されてきた[4,5]。メカノフュージョンやハイブリダイゼーションは、高速攪拌等により発生する機械的なエネルギーを粒子表面に加え、ミクロンサイズの粒子表面にナノ粒子を複合化させるために利用されてきた。これらの技術を利用することで、固体粒子の複合化をベースとしたマイクロ粒子のナノ粒子による表面

改質技術が大きく進展した。例えば、難溶性薬剤粒子をデンプン等の親水性ナノ粒子でコーティングすることで、薬剤微粒子の流動性や溶解性（親和性）の向上が可能である。また、トナー表面にシリカナノ粒子をコーティングすることで、トナーの流動性・分散性の改質、帯電性が制御できる。このように、微粒子の複合化技術は、様々な種類の材料製造法として利用されている。

一方、超臨界および亜臨界状態の二酸化炭素や水を用いた超臨界流体技術は、操作圧力および温度により流体の溶媒としての性質を可逆的に制御可能であることや、環境に対する負荷が小さいことから、微粒子の生成や複合化の場としての工業的利用が検討されている[6-16]。水の場合、水熱合成を基本とした金属酸化物ナノ粒子や表面修飾ナノ粒子の合成が国内外で活発に研究されている。また、二酸化炭

¹ 〒830-8555 福岡県久留米市小森野 1-1-1 久留米工業高等専門学校 生物応用化学科
Department of Biochemistry and Applied Chemistry, Kurume National College of Technology, 1-1-1 Komorino, Kurume, Fukuoka 830-8555

² 〒814-0180 福岡市城南区七隈 8-19-1 福岡大学工学部 化学システム工学科
Department of Chemical Engineering, Fukuoka University, 8-19-1 Nanakuma, Jonan-ku, Fukuoka 814-0180

* Electronic address: mtym@kurume-nct.ac.jp

素の場合、急速膨張法や貧溶媒化法をベースとした微粒化および複合化に関する研究が行われている。二酸化炭素を用いた微粒子製造技術は、有機溶媒を用いない手法として、残留有機溶媒等の化学物質の人体への悪影響を嫌う薬剤、化粧品、食品等の分野での実用化が期待されている。すでに花王㈱では、超臨界二酸化炭素を用いた粉体加工技術により、化粧品用ファンデーションの製造技術の実用化に成功している[17]。本研究グループでも、亜臨界領域を含む超臨界二酸化炭素を用いた複合化微粒子の製造技術や粉体加工技術の開発に取り組んでいる[18-31]。超臨界二酸化炭素を用いた粉体加工技術の実用化における解決すべき課題の一つとして高压流体中での粒子の分散・複合化技術の確立があげられる。常温常圧下においては、すでに液相および気相を粉体加工の場とした粒子の分散・複合化技術が検討されている[2,3,32]。液相法においては、分散剤を利用した化学的な手法、攪拌や超音波による機械的な粒子の分散・複合化技術が開発されている。しかしながら、液相法においては、溶媒除去時に発生する溶媒に起因する表面張力による粒子の凝集のため、分散した状態の粒子や均一に複合化された粒子の乾燥状態での回収は困難である。一方、気相法においても前述のメカノフュージョンやハイブリダイゼーション等の機械的な粒子の分散・複合化の方法が開発されている。しかしながら、超臨界および亜臨界領域を含む高压流体プロセスに、常温常圧下において有効な化学的および機械的な粒子の分散・複合化法を導入するのは難しい。一般に、溶解性や親和性の問題から、通常の液体溶媒中で利用されている分散剤は高压二酸化炭素中で機能しない。また、圧力シールの問題から、前述のメカノフュージョンやハイブリタイゼーション等の高速攪拌をベースとするシステムの高圧流体プロセスへの導入は極めて困難である。

本研究グループでは、超臨界二酸化炭素を用いた微粒子の分散・複合化技術を確立するために、液体状態の高压二酸化炭素中で発生する超音波キャビテーションの利用について検討している。Fig. 1に示すような超音波キャビテーションの圧壊により発生する衝撃波を利用して、マイクロサイズの粒子（ホスト粒子）とナノサイズの粒子（ゲスト粒子）の分散・複合化技術を提案している[23,28]。通常の液体溶媒に比べて表面張力の極めて小さな亜臨界および超臨界状態（特に気液界面の存在しない超臨

Fig. 1. Conceptual illustration for the particle coating of host particles with guest nanoparticles by ultrasonic irradiation in liquid CO_2 .

界状態では表面張力が発生しない) の二酸化炭素中での粒子の分散・複合化技術を開発することで、溶媒除去時に発生する表面張力による粒子の凝集や構造崩壊等の問題のない粉体加工技術の確立を目指す。

2. 高压流体中での超音波キャビテーション

固体粒子が分散した溶媒中に超音波を照射した場合、溶媒の振動により粒子の分散性が向上する。このとき、超音波の照射により局所的に発生した負の圧力が、溶媒の液体状態を維持するために必要な圧力を上回ったときにキャビテーションは発生する。すなわち、キャビテーションしきい値と呼ばれる音圧よりも大きな負の音圧を有する超音波を照射した場合、超音波的作用によりキャビテーションと呼ばれる気泡が発生する。キャビテーションは成長し、ある程度の大きさになると圧壊し、そのときに発生する衝撃波やマイクロジェットによる粒子の分散性の向上が期待できる。ただし、粒子同士の衝突も激しくなるため、粒子の凝集も進行する。裏腹関係にある粒子の分散と凝集の挙動は、超音波強度、周波数、照射時間、溶媒および粒子の性質により大きく変化する[33]。キャビテーションが発生するために必要な音圧は、キャビテーションしきい値 P_B (Blake threshold pressure) と呼ばれ、次式で与えられる[34,35]。

$$P_B = P_0 - P_V + \frac{4}{3} \sigma \sqrt{\frac{2}{3} \frac{\sigma}{\left(P_0 + 2 \frac{\sigma}{R_0} - P_V\right) R_0^3}} \quad (1)$$

ここで、 P_0 は圧力、 P_V は流体の蒸気圧、 σ は流体の表面張力、 R_0 はキャビテーションの直径である。式(1)より、キャビテーションしきい値は、液体の表面張力や蒸気圧などの物理化学的な性質に大きく依存することがわかる。また、超音波による音圧 P_A (Acoustic pressure) は次式で与えられる。

$$P_A = \sqrt{2\rho c I_{US}} \quad (2)$$

ここで、 ρ は流体密度、 c は音速、 I_{US} は超音波出力である。すなわち、 $P_A > P_B$ の条件を満たす場合、水だけではなく、一般の有機溶媒や高圧流体中でもキャビテーションは発生可能となる。6 MPa における水および二酸化炭素中における直径 10^{-5} m のキャビテーションを発生するために必要なキャビテーションしきい値の計算値の温度変化を Fig. 2 に示す。計算に必要な水および二酸化炭素の物性値は、NIST Chemistry WebBook より引用した[36]。高圧下 (6 MPa) における水のキャビテーションしきい値は約 6 MPa であり、常圧下 (0.1 MPa) における水のキャビテーションしきい値が約 0.1 MPa であることから比較しても明らかに、高圧下におけるキャビテーションの発生には大きな音圧が

Fig. 2. Calculated Blake threshold pressure P_B for water and CO_2 at 6 MPa. The Blake threshold pressure is calculated by eq. (1).

必要であることが理論的にわかる。一方、6 MPa における液体状態の高圧二酸化炭素のキャビテーションしきい値は温度の増加とともに減少し、二酸化炭素の臨界温度 ($T_c = 304.2$ K) 近傍では、ほぼゼロになることがわかる (臨界温度では蒸気圧曲線が消滅し、臨界温度以上では気-液二相状態は存在せず、キャビテーションは発生不可能である)。すなわち、臨界点近傍における高圧下の液体二酸化炭素は、同条件の水に比べて低い音圧にてキャビテーションの発生が可能な流体であることがわかる。このような二酸化炭素の特徴を利用して、高圧二酸化炭素中での超音波キャビテーションにより誘発されるラジカルを利用した高分子重合[34,37]や、ナノ粒子の混合および複合化技術[38,39]が検討されている。

3. 超音波キャビテーションを用いた粒子の複合化

高圧二酸化炭素中での超音波キャビテーションを利用した微粒子の複合化実験について検討した[23]。本研究で使用した実験装置図を Fig. 3 に示す。ステンレス製の高圧セル (容量 150 ml) (12) の上部に超音波ホモジナイザー (VC-750, Sonic & Materials 社製) のチタン製の超音波ホーン (16) を設置し、超音波ホーンから高圧二酸化炭素中に直

Fig. 3. Schematic diagram of experimental apparatus for dry particle coating using ultrasonic irradiation in liquid CO_2 . (1) gas cylinder, (2) dryer, (3) filter, (4) cooling unit, (5) pump, (6) pressure gauge, (7) safety valve, (8) pre-heater, (9) stopper, (10) pressure gauge, (11) safety valve, (12) high-pressure vessel, (13) thermometer, (14) temperature indicator, (15) quartz window, (16) ultrasound horn, (17) ultrasonic processor, (18) water bath, (19) filter, (20) CCD camera, (21) quartz window, V-1 back pressure regulator, V-2-V-4 stop valves.

Fig. 4. (Color online) Images of the cavitation phenomena that occurred on the tip of ultrasound horn and during the coating process in liquid CO_2 at 6.5 MPa and 293 K. The tip of the ultrasound horn prior to ultrasonic irradiation (a), and dispersed gas bubbles under the ultrasound horn (b) due to ultrasonic irradiation in liquid CO_2 . The coating behavior of host particles coated with guest nanoparticles before (c) and after (d) ultrasonic irradiation.

接、超音波を照射できるような装置を試作した。高圧セルの上部には観察窓 (21) を有し、超音波ホーンの先端から発生するキャビテーションの観察が可能である。また、高圧セルの下部にも観察窓 (15) を有し、高圧セル下部に沈降した粒子の観察も可能である。超音波ホーンを設置した高圧容器内に既知量のホスト粒子およびゲスト粒子を仕込んだ後、液体二酸化炭素を高圧セルに導入した。観察窓を通して、液体二酸化炭素の液面が超音波ホーンの先端より上部に存在することを確認した。高圧容器内の圧力および温度は、それぞれ 6.5 MPa および 293 K とした。なお、超音波の照射にともない、高圧セル内の温度が上昇するため、超音波は間欠照射した。高圧セルは、水恒温槽 (18) に設置した。

高圧容器内に設置した超音波ホーンの先端にて発生するキャビテーションの様子を Fig. 4 に示す。超音波照射前 (Fig. 4a) および照射中 (Fig. 4b) の超音波ホーンの先端近傍の写真を比較すると明らかに、超音波照射により発生したキャビテーションに起因する気泡が、超音波ホーンの先端から

Fig. 5. SEM photographs of talc coated with TiO_2 nanoparticles by ultrasonic irradiation (amplitude; 43 μm) in liquid CO_2 at 6.5 MPa and 293 K: (a) pristine talc, and (b) talc coated with TiO_2 nanoparticles.

下方方向に向かって発生していることが観察された。また、超音波照射前においては高圧セル下部に沈降していた粒子は (Fig. 4c)、超音波の照射にともない高圧セル内で激しく分散していることがわかる (Fig. 4d)。

亜臨界二酸化炭素中での超音波照射によるタルク (ホスト粒子) と TiO_2 ナノ粒子 (ゲスト粒子) の複合化実験を試みた。タルクは、化粧品用ファンデーション等に使用される板状の粉体であり、本研究で使用したタルク (和光純薬工業製) の平均粒子径は約 22 μm である。タルク表面に TiO_2 ナノ粒子を均一に付着させ、複合化することで光沢性の制御されたファンデーションの作製も可能である。 TiO_2 ナノ粒子は、平均一次粒子径が 15 nm のテイカ製 MT-100S を使用した。タルク原粉 (Fig. 5a) と比較すると明らかに、超音波照射により凝集していた TiO_2 ナノ粒子の分散が促進され、 TiO_2 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る (Fig. 5b)。また、EDX による元素分析の結果、SEM 表面に付着している粒子は TiO_2 であることを確認した。

また、超音波キャビテーションの有効性を示すために、市販の粉体混合用ミキサー、水中での超音波処理、高圧二酸化炭素中でのマグネチックスターラーを用いた攪拌により調製したタルクと TiO_2 ナノ粒子の複合体の SEM 写真を Fig. 6 に示す。粉体

Fig. 6. SEM photographs of talc coated with TiO_2 nanoparticles by (a) conventional mixing, (b) ultrasonic irradiation in water, and (c) conventional mixing using magnetic stirrer in liquid CO_2 at 6.5 MPa and 293 K.

ミキサーの場合、タルク粒子表面に TiO_2 粒子凝集体が観察され、 TiO_2 ナノ粒子の分散および複合化がほとんど進行しなかったことがわかる (Fig. 6a)。水中での超音波処理の場合、減圧操作により水分除去を行った後に SEM 観察を行ったため、タルク粒子表面に TiO_2 凝集体が付着していることがわかる (Fig. 6b)。また、高圧二酸化炭素中でのマグネチックスターラーを用いた攪拌の場合も、タルク粒子表面に TiO_2 粒子凝集体が観察され、 TiO_2 ナノ粒子の分散および複合化がほとんど進行しなかった (Fig. 6c)。

本研究では、減圧操作条件が複合粒子の表面形状に及ぼす影響について検討した。Fig. 7 に二酸化炭

Fig. 7. Effect of depressurization route on the T - P phase diagram on the particle morphology. (a) the path through the depressurization process on the T - P phase diagram of CO_2 after the ultrasonic irradiation in liquid CO_2 : (i) depressurization path to avoid the liquid-vapor interface, (ii) depressurization path through the liquid-vapor interface. (b) SEM photograph shows talc coated with TiO_2 nanoparticles after the depressurization route crosses the liquid-vapor interface (path (ii)).

素の相図と粒子の回収条件を示す。本研究では、超音波処理により均一に分散・複合化した TiO_2 ナノ粒子の減圧時における二酸化炭素の表面張力による粒子の再凝集を防止するため、Fig. 7a 中のルート (i) にて減圧操作を行い、高圧セルから複合粒子を回収した。一方、Fig. 7a 中のルート (ii) にて減圧操作を行った場合、二酸化炭素の表面張力のため、Fig. 7b に示すようにタルク粒子表面にて TiO_2 粒子が凝集することがわかった。

4. テンプレート法による多孔質構造体の合成

ガラス等のマイクロサイズの空孔を有する無機多孔質体は、それらが有する高比表面積、耐熱・耐薬

Fig. 8. Conceptual illustration of porous glass formation via core/shell-structured poly (PMMA: methyl methacrylate)/ powder glass prepared by ultrasonic irradiation in liquid CO₂.

Fig. 9. SEM images of (a) crosslinked PMMA template microspheres, (b) crosslinked PMMA template microspheres coated with powder glass by ultrasonic irradiation (amplitude; 31 μm) in liquid CO₂ at 6.5 MPa and 293 K, and (c) a cross section of porous glass prepared by calcination of crosslinked PMMA template microspheres coated with powder glass.

品性および機械的強度等の特性から触媒担体、分離媒体および生体材料等の多くの分野で工業的な利用が検討されている。本研究では、架橋 PMMA 粒子を鋳型、粉末ガラスを前駆体とするテンプレート法によるガラス多孔質体の製造法について検討した [28]。具体的には、Fig. 8 に示すような高圧二酸化炭素中での超音波照射により発生するキャビテーションを利用した球形状架橋 PMMA 微粒子（平均粒子径 9.8 μm）へのガラス粒子（平均粒子径 0.9 μm）の被覆・複合化を試みた。その後、それら複合化微粒子を空気雰囲気下にて加熱（550℃）することにより、粉末ガラスの焼結およびテンプレートを除去し、ガラス多孔質体を形成した。液体二酸化炭素中

での超音波照射により粉末ガラス粒子が被覆された架橋 PMMA 粒子の SEM 写真を Fig. 9 に示す。PMMA 粒子原粉（Fig. 9a）と超音波処理により複合化を施した PMMA 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ガラス粒子の分散が促進され、ガラス粒子が PMMA 表面に均一に被覆されていることがわかる（Fig. 9b）。さらに複合粒子を 550℃ にて焼結することにより Fig. 9c に示すような直径数 μm オーダーの細孔径を有するガラス多孔質体が形成可能であることが分かった。

また、複合化に及ぼす超音波強度の影響について検討したところ、超音波の強度（超音波の振幅）の増加にともない、PMMA 粒子と粉末ガラスの複合

Fig. 10. Effect of amplitude (ultrasonic intensity) on the morphology of crosslinked PMMA coated with powder glass by ultrasonic irradiation in liquid CO_2 at 6.5 MPa and 293 K and a cross section of porous glass prepared by calcination. The amplitude was: (a) $12\ \mu\text{m}$ (20%), (b) $21\ \mu\text{m}$ (35%), and (c) $31\ \mu\text{m}$ (50%).

Fig. 11. SEM images of (a) crosslinked PMMA template microspheres coated with powder glass by conventional mixing in liquid CO_2 at 6.5 MPa and 293 K, and (b) a cross section of porous glass prepared by calcination of crosslinked PMMA template microspheres coated with powder glass.

化状況も大きく変化することがわかった。Fig. 10aに示すように、超音波出力が20%（本研究で使用した超音波ホモジナイザーの最大振幅は $61\ \mu\text{m}$ であり、最大振幅に対する振幅割合を示す）の場合、PMMA粒子とガラス粒子は、ほとんど複合化されていない。しかしながら、Fig. 10b, cに示すように超音波出力の増加にともない、PMMA粒子表面に付着する粉末ガラスの量も増加し、複合化も十分に達成されていることがわかる。複合化の達成にともない、焼結操作により得られるガラス多孔質体の構造も均一になることがわかった。比較のため、市販の粉体ミキサーによるPMMA粒子とガラス粒子の複合化を試みたところ、Fig. 11に示すように十分な複合化は達成できず、焼結処理を施しても均一な細孔構造を有するガラス多孔質体を得ることもできなかった。

5. 細胞外マトリックスの生成

再生医療の分野では、細胞を増殖させ組織とするために、細胞増殖の足場（スキャフォールド）の製造方法が求められている[40]。本研究グループでは、生体に害がなく圧力操作による溶媒特性の制御が容易であることから、高圧二酸化炭素を用いた細胞外マトリックスの製造法について検討している。少量

Fig. 12. (Color online) Hematoxylin-Eosin staining porcine soft tissue treated with ultrasonic irradiation in liquid CO₂. (a) native porcine soft tissue, (b) porcine soft tissue with ultrasonic irradiation in liquid CO₂.

のエタノール（約 5 wt.%）を含む高圧二酸化炭素中での超音波処理および超臨界二酸化炭素抽出により豚の組織から細胞核などの生体移植時における拒絶反応因子を除去し、細胞外マトリックスの生成を試みた。処理した組織は、組織検査用に薄片試料として調製し、ヘマトキシリン・エオシン染色した後、光学顕微鏡にて観察した。超音波処理および超臨界二酸化炭素抽出処理を施した後、ヘマトキシリン・エオシン染色した組織の光学顕微鏡写真を Fig. 12 に示す。処理前の組織（Fig. 12a）には、黒色の細胞核が多く存在することがわかる。一方、超音波照射および超臨界二酸化炭素抽出の処理を行った場合、細胞核の多くが除去されており、核細胞の黒い部分が減少していることがわかる（Fig. 12b）。また、超臨界二酸化炭素抽出における超音波処理の影響について検討したところ、超音波処理により細胞核の除去率が向上することも確認できた。超音波処理は、超臨界二酸化炭素抽出の前処理に有効であると考えられる。

6. おわりに

亜臨界および超臨界状態を含む高圧二酸化炭素を用いた微粉化や粉体複合化の手法は、通常の液体溶媒で問題となる表面張力等による粒子の凝集や構造崩壊等の問題を克服可能であることから、新しい粉体加工技術として、その実用化が期待される。しかしながら、高圧装置特有の装置コストや法規等の問題から実用化に至らないケースが、数多く見受けられる。今後も装置コストや法規の問題を圧倒するような材料の優れた機能性の発現、高圧二酸化炭素でしかできない高付加価値材料の開発が期待される。

謝 辞

本研究の一部は、科学研究費補助金（若手研究（B）23760732）、福岡大学研究推進部（No. 117106）の支援を受けた。

参考文献

- [1] 粉体工学会編：粒子設計工学（産業図書，1999）.
- [2] 細川益男監修：ナノパーティクルテクノロジーハンドブック（日刊工業新聞社，2006）.
- [3] 細川益男監修：ナノパーティクル・テクノロジー（日刊工業新聞社，2003）.
- [4] R. Pfeffer, R.N. Dave, D.G. Wei, M. Ramlakhan: Powder Technol., **117**, 40 (2001).
- [5] J. Yang, A. Sliva, A. Banerjee, R.N. Dave, R. Pfeffer: Powder Technol., **158**, 21 (2005).
- [6] 阿尻雅文，高見誠一，梅津光央，大原智，名嘉節：高圧力の科学と技術，**20**, 3 (2010).
- [7] J. Jung, M. Perrut: J. Supercrit. Fluids, **20**, 179 (2001).
- [8] S.D. Yeo, E. Kiran: J. Supercrit. Fluids, **34**, 287 (2005).
- [9] T. Adschiri, Y.W. Lee, M. Goto, S. Takami: Green Chem., **13**, 1380 (2011).
- [10] K. Byrappa, S. Ohara, T. Adschiri: Adv. Drug Delivery Rev., **60**, 299 (2008).
- [11] M.J. Cocero, A. Martin, F. Mattea, S. Varona: J. Supercrit. Fluids, **47**, 546 (2009).
- [12] P.G. Jessop, B. Subramaniam: Chem. Rev., **107**, 2666 (2007).
- [13] K. Mishima: Adv. Drug Delivery Rev., **60**, 411 (2008).
- [14] E. Reverchon, R. Adami, S. Cardea, G.D. Porta: J. Supercrit. Fluids, **47**, 484 (2009).
- [15] M. Turk: J. Supercrit. Fluids, **47**, 537 (2009).
- [16] E. Weidner: J. Supercrit. Fluids, **47**, 556 (2009).
- [17] 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，2007），p. 37.
- [18] 松山清，三島健司：高圧力の科学と技術，**20**, 50 (2010).
- [19] K. Matsuyama, K. Mishima: Ind. Eng. Chem. Res., **45**, 6162 (2006).
- [20] K. Matsuyama, K. Mishima: Ind. Eng. Chem. Res., **46**, 6244 (2007).
- [21] K. Matsuyama, K. Mishima: J. Supercrit. Fluids, **40**, 117 (2007).
- [22] K. Matsuyama, K. Mishima: J. Supercrit. Fluids, **49**, 256 (2009).
- [23] K. Matsuyama, K. Mishima: Ind. Eng. Chem. Res., **49**, 1289 (2010).

- [24] K. Matsuyama, K. Mishima, K. Hayashi, H. Matsuyama: *J. Nanopart. Res.*, **5**, 87 (2003).
- [25] K. Matsuyama, K. Mishima, K. Hayashi, R. Ohdate: *J. Chem. Eng. Jpn.*, **36**, 1216 (2003).
- [26] K. Matsuyama, K. Mishima, K.I. Hayashi, H. Ishikawa, H. Matsuyama, T. Harada: *J. Appl. Polym. Sci.*, **89**, 742 (2003).
- [27] K. Matsuyama, K. Mishima, T. Kato, K. Ohara: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **49**, 8510 (2010).
- [28] K. Matsuyama, K. Mishima, T. Kato, K. Ohara: *J. Supercrit. Fluids*, **57**, 198 (2011).
- [29] K. Matsuyama, K. Mishima, H. Umemoto, S. Yamaguchi: *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 4149 (2001).
- [30] K. Matsuyama, D.H. Zhang, T. Urabea, K. Mishima: *J. Supercrit. Fluids*, **33**, 275 (2005).
- [31] K. Mishima, K. Matsuyama, D. Tanabe, S. Yamauchi, T.J. Young, K.P. Johnston: *AIChE J.*, **46**, 857 (2000).
- [32] 技術情報協会編：ナノ微粒子の調製および分散・凝集コントロールとその評価（技術情報協会, 2003）.
- [33] 飯田康夫：ソノプロセスのはなし（日刊工業新聞社, 2006）.
- [34] M.W.A. Kuijpers, D. van Eck, M.F. Kemmere, J.T.F. Keurentjes: *Science*, **298**, 1969 (2002).
- [35] 超音波便覧編集委員会編：超音波便覧, (丸善, 1999).
- [36] NIST Chemistry WebBook from <http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/>
- [37] M.W.A. Kuijpers, R.M.H. Prickaerts, M.F. Kemmere, J.T.F. Keurentjes: *Macromolecules*, **38**, 1493 (2005).
- [38] G.P. Sanganwar, R.B. Gupta, A. Ermoline, J.V. Scicolone, R.N. Dave: *J. Nanopart. Res.*, **11**, 405 (2009).
- [39] G.P. Sanganwar, R.B. Gupta: *Powder Tech.*, **196**, 36 (2009).
- [40] K. Sawada, D. Terada, T. Yamaoka, S. Kitamura, T. Fujisato: *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **83**, 943 (2008).
- [2011 年 11 月 21 日受付, 2011 年 12 月 28 日受理]
© 2012 日本高圧力学会