微粒子のエマルションコーティングによる表面改質

Surface Modification of Fine Particles by Emulsion Coating

永井 孝^{a*}, 溝部 猛雄^a, 綿野 哲^b

Takashi Nagai, Takeo Mizobe, Satoru Watano

Received 5 February 2013; Accepted 19 April 2013

In this study, novel functional composite particles which have core-shell type structure were made by using surface modification of fine particles via emulsion coating. Spherical cross-linked particles (core particles) which were mainly composed of methyl methacrylate (MMA) having average diameter of 6.8 μm and 9.5 μm were fed into a high speed air flow field and aqueous-suspended emulsion (cationic surfactant and PMMA of 150 nm were dispersed together) were sprayed onto the core particles, followed by an instantaneous drying to form fine core-shell structure.

As a result, a shell layer of thin film having its thickness of 300 nm and coating efficiency of more than 92.7% could be uniformly formed on the surface of the core particles. It was found that the particle diameter could be controlled by changing the amount of emulsion sprayed. It was also implied that the coating operation using emulsion with high glass transition temperature and positive charge could achieve functional composite particles with improved heat tolerance property and positive charge.

Keywords: Surface modification, Core shell structure, Emulsion coating, Thin film layer, Thickness control

1. 緒 言

著者らは電子写真方式を用いる MFP およびプリンタの研究開発に従事している。本方式で使用するトナー（シングルミクロンサイズの微粒子）は帯電性、熱可塑性などを有する必要があるが、近年の MFP およびプリンタの高画質化や省エネルギー化に対応すべく、コア部に低粘度化による省エネ性、シェル部に帯電性や保護膜に機能を持たせるコアシェル型機能性微粒子が多く検討されている。

著者らはトナーへの展開も考慮し、これまでにシングルミクロンサイズの粒子に表面改質や新たな特性の

発現を目的とした各種の微粒子コーティング手法を検討し、コアシェル構造を有する微粒子の作製に取り組んできた。コアシェル構造は、中心部に芯材となるコア粒子が存在し、その表面を薄膜（シェル層）が覆いカプセル化するため、コア粒子と異なる物質をシェル層に使用すれば表面材料の特性が発現し、また、シェル剤に強度の高いものを使用すれば保護膜としての機能も期待できる。

これまで、微粒子のコーティングは様々な方式が探索されているが、コア粒子の平均粒子径がシングルミクロンサイズの粒子となると手法は限定され、溶液中でマイクロカプセル化を行う化学的手法^{1, 2)}、物理的剪断力（高速攪拌）により微粒子を母材に固定する物理的手法^{3, 4)}、さらに流動層を用いた噴霧コーティング手法^{5, 6)}などが使用可能である。

化学的手法は溶液中で薄膜を形成するため、均一に膜化したシェル層を得ることができる。物理的手法では、コア剤、シェル剤共に乾粉を用いるため、物理的剪断によりコア粒子表面でシェル粒子は粒子状のまま存在し、膜化したシェル層を得ることは困難である。

^a 京セラドキュメントソリューションズ株式会社 技術本部
(〒540-8585 大阪府中央区玉造1丁目2番28号)

R & D Department, KYOCERA Document Solutions Inc.
(1-2-28, Tamatsukuri, Chuo-ku, Osaka 540-8585, Japan)

^b 大阪府立大学大学院 物質・化学系専攻 化学工学分野
(〒599-8531 大阪府堺市中区学園町1-1)

Department of Chemical Engineering, Osaka Prefecture University
(1-1, Gakuen-cho, Naka-ku, Sakai, Osaka 599-8531, Japan)

* 責任著者連絡先 takashi.nagai.92@dc.kyocera.com

Fig. 1 SEM photograph of particles used for shell formation

また、一般的な流動層を用いた噴霧コーティング手法ではコア粒子は均一な流動・分散が起こりにくいため凝集が発生し、均一なシェル層を形成させることは困難である。

そこで、本研究はコアシェル構造を有するシングルミクロンサイズの機能性微粒子の作製と粒子の高機能化を最終の目的として、高速気流下でコア粒子にエマルションを噴霧することで膜化したシェル層を作製する製法の検討を行った。

2. 実験方法

2. 1 コア粒子

コア粒子のモデルにはトナー粒子で一般的に使用される平均粒子径 $6.8\mu\text{m}$ と $9.5\mu\text{m}$ の2種類を使用した。いずれも MMA (メタクリル酸メチル) を主成分とする重合体球形粒子である。

2. 2 シェル用材料

シェル層用の材料は、MMA を主成分としカチオン性界面活性剤を用いて乳化重合により 150nm の微粒子を作製し、固形分濃度が $15.0\text{mass}\%$ のエマルションを用いた。**Fig. 1** にエマルションを乾燥して得たシェル剤粒子の SEM 観察写真を示す。図よりシェル剤は真球状の粒子であることがわかる。

2. 3 実験装置

本研究では、コア粒子表面にシェル層を形成させるためにエマルションを噴霧した。そのため、噴霧されたエマルションがコア粒子に付着した後、瞬時に水分を乾燥させる必要がある。そこで、実験装置には、粒子の装置内での均一分散が可能であり乾燥工程を有するものを選択し、エマルション噴霧用に2流体ノズル(内径 0.70mm 、外径 1.06mm)を取り付け、ロータリーポンプを接続して使用した。

Fig. 2 Experimental set-up for fine particle by emulsion coating

Fig. 2 に実験装置の概略を示す。装置中央部のローターを高速回転させることにより高速気流および剪断作用が発生し、コア粒子は吸気側から噴霧処理部を経て排気側から乾燥経路を通過し再び吸気側に入り、噴霧、乾燥のプロセスを繰り返す。

2. 4 コーティング方法

エマルションの噴霧(以下、コーティング)は次のように行った。装置内温度を 20°C にセットした後コア粒子 100g を装置に投入する。ローターの回転数が 6400rpm で1分間コア粒子を循環させた状態でコーティング量(コア粒子に対するエマルション中の固形分量比)が所定の質量割合となるようエマルション噴霧速度 2g/min でコーティングを行った。コーティング時間はコーティング量 $4.0\text{mass}\%$ の時は13分17秒、 $8.0\text{mass}\%$ の時は26分32秒であった。コーティング終了後5分間粒子を循環させたのち粒子を装置から取り出した。

2. 5 コーティング状態の評価

コーティング粒子のシェル層の状態を評価するため、SEM (Scanning Electron Microscope 日本電子社製 JSM-7401F 型) および TEM (Transmission Electron Microscope 日立ハイテクノロジーズ社製 H-7100 型) による表面状態の観察と粒子断面の観察による成膜状態の評価および膜厚の測定を行った。TEM 観察用試料はコーティング粒子を樹脂包埋後、マイクロームを用いて薄片化しルテニウムにより染色したものを

作製した。

また、シェル層の膜厚変化を確認するために粒子径分布測定装置（ベックマン・コールター社製 マルチサイザーⅢ型）による粒子径測定も行った。

2. 6 コーティング膜の組成分析

コーティング膜の組成分析は GC-MS (Gas Chromatograph-Mass Spectrometer 島津製作所社製 GC-2010 型) を用いて行った。測定はコーティング粒子 1.0 mg を 200℃ で 1 分間熱抽出後、40℃ から 300℃ まで 20.0℃/min で 40℃ から 300℃ まで昇温後、300℃ で 10 分間保持して行った。

コーティング効率を求めるために、コア粒子および乾燥させて粒子状にしたシェル剤をコア粒子に対し 1.0 mass%, 5.0 mass%, 10.0 mass% それぞれ混合したものを作製し、GC-MS 測定（サンプル量 1 mg）を行いシェル剤由来のピーク面積を求め検量線を作成した。そして、コーティング粒子のシェル剤由来のピーク面積と検量線の面積の比よりコーティング効率を求めた。

2. 7 コーティング粒子の特性評価

コーティング粒子の特性変化を評価するために、帯電量測定および耐熱性測定を実施した。

帯電量測定は 20 mL のポリボトルに京セラドキュメントソリューションズ株式会社製プリンタ（FS-C 5200 DN）用キャリアを 10 g とコア粒子またはコーティング粒子を 0.5 g 計量し、ボールミルを用いて 3 分間、5 分間攪拌後ポリボトルから混合物を 0.1 g 採取し、吸引式小型帯電量測定装置（TREK JAPAN 社製 MODEL 210 HS 型）を用いて行った。

耐熱性の測定は、コーティング粒子を 20 mL のポリボトルに 3.0 g 入れ、60℃ で 3 時間オープンに放置したのち取り出し、室温で 8 時間静置した。静置後、ボトルから試料を目開き 106 μm のメッシュ上に全量取り出し、パウダーテスター（ホソカワミクロン社製 PT-E 型）を用いて振動させ、篩上残量を Eq. (1) に基づき測定した。

$$\text{篩上残存量 (g) / 仕込量 (3g)} \times 100 \text{ (mass\%)} \quad (1)$$

3. 結果および考察

3. 1 成膜状態の観察

Fig. 3 に (a) 未処理のコア粒子（粒子径 9.5 μm）、(b) コーティング量 4.0 mass% 処理粒子の SEM 観察写真を示す。コア粒子は球形であり粒子作製時に付着

(a) Original particle

(b) Coated particle (4.0 mass%)

Fig. 3 SEM photographs of PMMA particle and coated particle

したと考えられる微小粒子が認められる以外は、平滑な表面を有している。

コーティング量 4.0 mass% 処理したものは、コア粒子の平滑な表面とは異なり、粒子全体がシェル剤で覆われ表面に微少な凹凸が確認できる。

Fig. 4 に (a) コーティング量 4.0 mass% 処理粒子の全体（コア粒子径 9.5 μm）、(b) シェル部を拡大、(c) コア粒子表層部を拡大した TEM 観察結果を示す。(a) よりコア粒子表面全体に均一なシェル層が形成されていることが確認でき、(b)、(c) の比較からコーティング粒子の界面にはシェル剤が粒子状のまま一部存在するが、表面側には膜化しているシェル層が認められる。

このシェル層の膜化現象は、シェル剤粒子がコア粒子に装置内で付着し乾燥が始まると、水の蒸発と共にシェル剤はコア粒子表面で相互に近接して最密状態に充填されその空隙には界面活性剤および水が残る。さらの乾燥が進むと、シェル剤粒子の接触が起こり⁷⁾、装置内で高速気流中に分散しながら摩擦、せん断力などの機械的作用を受け粒子表面で熱が発生し、シェル剤の最低成膜温度より高い温度で乾燥が進み、変形融着により起こると考えられる。

本法による膜化効果を確認するため、Fig. 1 に示したシェル剤の乾粉を同装置により処理した。Fig. 5 にコア粒子（9.5 μm）へコーティング量 4.0 mass% 処理

(a) $\times 5,000$ 4.0 mass% Coated particle

(b) $\times 20,000$ 4.0 mass% Coated particle

(c) $\times 20,000$ Non coated particle

Fig. 4 TEM photograph of the cross section of emulsion coated and core particle

Fig. 5 TEM photograph of the cross section of drying shell coated particle ($\times 20,000$)

したもの TEM 写真を示す。シェル剤は粒子形状を有したままコア粒子表面に付着しており、膜化は認め

Fig. 6 Change in particle size by volume of coating

られない。シェル層の膜化はエマルジョンをコーティングした効果と考えられる。

3. 2 粒子径測定

本法は、装置内で粒子が循環し、噴霧と乾燥を繰り返すため、コーティング量によりシェル層の膜厚コントロールが可能であると考えられる。そこで、コーティング量と粒子径の関係を調べた。

Fig. 6 に 2 種類のコア粒子 (6.8 μm, 9.5 μm) を用いコーティング量 2.0 mass% ~ 8.0 mass% 処理粒子の粒子径測定を行った。コーティング粒子はコーティング量に比例して平均粒子径が増加する傾向を示す。コア粒子に 9.5 μm を用いたものはコーティング量 4.0 mass% 以降から粒子径の成長が遅くなるが、6.8 μm のものはコーティング量 8.0 mass% まで粒子径は成長している。Eq. (2) からシェル剤のコア粒子への被覆率の計算を行ったところ⁸⁾、コア粒子に 9.5 μm を用いたものはコーティング量 6.0 mass% の時被覆率 95.0% となる。一方、平均粒子径 6.8 μm のコア粒子はコーティング量 8.0 mass% で被覆率 90.7% である。このことから、シェル剤はコア粒子へ付着性が良好で被覆率が 100% 付近まで効率よくコーティングが行われるが、100% 以降はシェル層上へのコーティングとなりシェル剤の付着性が異なり粒子径の成長は遅くなると考えられる。

$$P = \frac{D_t \rho_t W_a}{4 D_a \rho_a} \times 100 \quad (2)$$

P : 被覆率 [-], D_t : 母粒子の粒子径 [μm], ρ_t : 母粒子の真密度 [kg/m³], W_a : シェル剤の添加量比 [-], D_a : シェル剤の粒子径 [μm], ρ_a : シェル剤の真密度 [kg/m³]

Fig. 7 Particle size distribution of core and coated particle

シェル層の膜厚と粒子径の関係を確認したところ、コア粒子に $9.5\mu\text{m}$ を用いたコーティング粒子の粒子径はコーティング量 $4.0\text{mass}\%$ の時 $10.2\mu\text{m}$ であり、コーティングにより約 $0.7\mu\text{m}$ 増大している。Fig. 4 (b) よりシェル層の膜厚は約 300nm であり粒子径の増加幅とほぼ一致した。

Fig. 7 に粒子径測定時に得られた粒子径分布の測定結果を示す。処理品の粒子径分布は大粒子径側にシフトするが、粒子径分布はコア粒子のものと比較しても大きな差は認められず、凝集の発生、シェル剤が起因と考えられる微粒子の増加も発生しないと考えられる。本結果から、本方式を用いることで凝集が発生することなくコアシェル型粒子を作製できることが確認できた。

3. 3 組成分析

TEM 観察結果で確認されたシェル層の組成分析を行った。

Fig. 8 にコーティング前後の粒子およびシェル剤の GC-MS 測定結果を示す。測定にはコア粒子 ($9.5\mu\text{m}$) にコーティング量 $4.0\text{mass}\%$ 処理のものをを用いた。コア粒子は保持時間 (Retention Time) 12.428min にメインピークを示し、シェル剤は 12.015min , 12.132min , 12.559min にピークを示す。一方、コーティング粒子はコア粒子およびシェル剤両方のピークが認められ、シェル層はシェル剤により構成されていること

Fig. 8 Measurement of gas chromatograph about core, shell and coated particle

Fig. 9 Measurement of GC-MS peak area and calculated value

が確認できた。

3. 4 コーティング効率

GC-MS のピーク面積の比からコーティング効率を求めた。

Fig. 9 にシェル剤量と GC-MS ピーク面積から求め

Table 1 Coating efficiency

Volume of coating [mass%]	Standard curve calculated value	Peak area measured value	Efficiency of coating [%]
4	3.74×10^{-3}	3.66×10^{-3}	97.9
8	5.36×10^{-3}	4.97×10^{-3}	92.7

Fig. 10 Measurement of tribo charge

た検量線を示す。Table 1 に検量線の結果およびコーティング粒子の測定値から求めたコーティング効率を示す。コーティング量 4.0 mass% ではコーティング効率は 97.8%，8.0 mass% では 92.7% を示し，高効率な手法であると考えられる。

3. 5 帯電量測定結果

本研究はシングルミクロンサイズの粒子を用いたコアシェル構造化の製法検討と粒子の高機能化を最終目的としている。そこで，本研究により作製したコーティング粒子の特性変化を確認するため帯電量測定を行った。

本研究で使用したエマルションは，乳化重合により作製し，カチオン性界面活性剤を使用している。カチオン性活性剤が正荷電性を有するため，コア粒子自体は荷電性を有しないが，コーティングにより粒子は正荷電性が付与されると考えられる。

Fig. 10 に帯電量測定結果を示す。測定にはコア粒子 (9.5 μm) にコーティング量 4.0 mass% 処理したものをを用いた。コーティング粒子の帯電量はコア粒子の約 2 倍の数値を示し，シェル層により荷電性が付与されたことがわかる。コア粒子は荷電性を有しないが，本測定で使用したキャリアは正荷電用のため粒子に正荷電を付与する効果を持ち，荷電性を有しないコア粒子でも弱い正荷電性を示したと考えられる。

3. 6 耐熱性測定結果

コーティング粒子の耐熱性の変化についても測定を

Fig. 11 Change in coated particle aggregation

行った。

Fig. 11 にコーティング量と篩上の凝集物残存量の関係を示す。測定には，コア粒子 (6.8 μm) にコーティング量 2.0 mass% ~ 8.0 mass% のものを用いた。

測定結果から，シェル層のないコア粒子だけのものは篩上に 75.8% の凝集物が残るのに対し，コーティング量に比例して篩上の残存量は低減し始め，コーティング量 6.0 mass% で残存量は最小値を示した。実験では平均粒子径 6.8 μm のコア粒子はガラス転移点 T_g に 56.0°C，シェル剤は $T_g = 69.0^\circ\text{C}$ のものを用いている。そのため，シェル層のないコア粒子は 60.0°C の放置で熱による固化・凝集が発生するが，シェル層を有する粒子は放置環境より高い T_g をもつシェル剤により表面を覆われるため，コーティング量に応じて固化・凝集は減少し，コーティング量 6.0 mass% 以上で効果が最大になったと考えられる。

4. 結 論

本研究では，2 種類のコア粒子 (6.8 μm, 9.5 μm) を用いエマルションを噴霧することで膜化したシェル層を形成させることに成功した。処理条件により膜厚コントロールが可能であり，シェル層の材料選択により新機能の発現を期待することができる。本法のようにコアシェル化構造を比較的容易に作製する手法を確立できたことから，今後，シングルミクロンサイズの粒子の高機能化への展開が期待できる。

References

- 1) Akazawa, M., K. Minamihashi, M. Iwasaki, H. Tada and S. Ito : "SiO₂-Coating of Polystyrene Particles by Sol-Gel Process", *J. Japan. Soc. Colour Mater.*, **71**, 100-103 (1998)
- 2) Tanaka, M., I. Kimura, N. Saito and H. Tominaga : "Preparation of Microcapsule Toner and Their Proper-

- ties”, *J. Japan. Soc. Colour Mater.*, **67**, 624-631 (1994)
- 3) Nagare, S. : “Preparation of Fine Particle Composites by The Hybridization System”, *J. Imaging. Sci. Technol.*, **50**, 308-312 (2011)
- 4) Terashita, K., K. Okuda, T. Teshima and K. Miyanami : “Designing Toner Particles Using a Particle Coating Method and its Evaluation”, *J. Soc. Powder Technol., Japan*, **35**, 420-426 (1998)
- 5) Terashita, K., W. Fujita, M. Sato, H. Kume : “Granulation of Alumina Particles with a Spray Fluidized Bed and its Application to Coating”, *J. Soc. Powder and Powder Metallurgy., Japan*, **48**, 1029-1036 (2001)
- 6) Watano, S., H. Nakamura, K. Hamada, Y. Wakamatsu, Y. Tanabe, R. N. Dave, R. Pfeffer : “Fine Particle Coating by a Novel Rotating Fluidized Bed Coater”, *Powder Technol.*, **141**, 172-176 (2004)
- 7) Muroi, S : *Koubunshi latex no kagaku*, pp.235-255, Kabushiki-kaisya koubunshi kankoukai (1970)
- 8) Iimura, H : “Study of Toner Adhesion - Effect of an External Additive”, *Ricoh Technical Report*, No.26, 34-41 (2000)