

博士論文

マイクロバブルを利用した中空構造体の製造

櫻井 大地

目次

第1章 序論	1
1.1 中空マイクロ多孔体	1
1.2 中空マイクロカプセルの製造法.....	1
1.2.1 マイクロカプセルの製造法	1
1.2.2 芯物質の除去による中空マイクロカプセルの製造法	2
1.2.3 膨張や蒸発を用いた中空マイクロカプセルの製造法	4
1.3 マイクロセルラーフォームの製造法.....	7
1.3.1 物理発泡によるマイクロセルラーフォームの製造法	7
1.3.2 エマルションを用いたマイクロセルラーフォームの製造法.....	9
1.4 マイクロバブルを用いた中空マイクロカプセルの製造法.....	10
1.4.1 マイクロチャネルを用いた中空マイクロカプセルの製造法.....	10
1.4.2 Layer-by-layer 法を用いた中空マイクロカプセルの製造法	11
1.4.3 In-situ 重合法を用いた中空マイクロカプセルの製造法	12
1.4.4 バブルテンプレート法を用いた中空マイクロカプセルの製造法.....	13
1.5 本研究の目的.....	15
1.6 本論文の構成.....	15
第2章 Gas/Oil/Water 法とバブルテンプレート法による中空ポリ乳酸マイクロカプセルの製造 .	17
2.1 緒言	17
2.2 方法	17
2.2.1 閉鎖系におけるマイクロバブルの安定条件.....	17
2.2.2 閉鎖系におけるマイクロバブルの平衡径	22
2.2.3 提案する中空ポリ乳酸マイクロカプセルの製造法	23
2.2.4 使用試薬	26
2.3 結果と考察	26
2.3.1 中空ポリ乳酸マイクロカプセルの製造.....	26

2.3.2 中空ポリ乳酸マイクロカプセルの径分布	29
2.4 結論	31
第3章 ジクロロメタンに溶解するポリ乳酸が各種ガス(CO₂, N₂, He)の溶解度を与える影響	32
3.1 緒言	32
3.2 状態方程式による気液平衡推算方法	32
3.3 ヘンリー定数の計算における不確かさ解析方法	35
3.4 気液平衡推算と不確かさ解析による実験結果の評価	39
3.5 理論モデルの提案と半経験式の導出	45
3.6 結論	50
第4章 閉鎖系気液混合溶液内の気泡に関する熱力学的安定解析	51
4.1 緒言	51
4.2 実験	51
4.2.1 実験系	51
4.2.2 使用機器	53
4.2.3 使用試薬	53
4.2.4 実験方法	53
4.3 結果	55
4.4 考察	58
4.4.1 閉鎖系気液混合溶液内の気泡安定性	58
4.4.2 実験結果と理論計算値の比較	70
4.5 結論	74
第5章 結論	75
Appendix 1 熱力学的安定条件における気泡平衡径	76
Appendix 2 温度降下によるミスト核生成	80

A. 2.1 緒言.....	80
A. 2.2 実験.....	80
A. 2.3 結果と考察.....	81
A. 2.3.1 核生成と温度変化の関係	81
A. 2.3.2 径分布と温度の関係	84
A. 2.3.3 数密度と温度勾配の関係	86
A. 2.3.4 ミスト生成理論と実験結果の比較	87
A. 2.3.5 温度一定条件における気泡核生成	89
A. 2.4 結論.....	91
参考文献.....	92
謝辞.....	101

第1章 序論

1.1 中空マイクロ多孔体

ポリマーや無機材料などの内部に、空気や窒素などのガスを含むマイクロメートルサイズの微小な空隙構造を有する多孔質材料を、総称して中空マイクロ多孔体と呼ぶ。中空マイクロ多孔体は、中空マイクロカプセルとマイクロセルラーフォームに大別される。前者は液体や固体の芯物質の代わりにガスの微小な空隙を内包するマイクロカプセルであり、後者はポリマー等の大きなバルク材料中に多数の独立したガスの微小な空隙を内包する材料である。このような多孔質材料は、内部に微小空隙構造を持つことから、例えば、空隙を持たないバルク材料と比較して軽量であるだけでなく、比強度¹や断熱性能²⁻⁴、光散乱性能^{5,6}、音波散乱性能⁷⁻⁹、吸音性能¹⁰⁻¹²、絶縁性能^{13,14}、耐衝撃性^{15,16}、耐クラック性¹⁷、圧縮強度¹⁸、耐燃性¹⁹などに優れる他、容量や表面積が大きいなど、多くの優れた機能を持つ。そのため、材料改質フィラー²⁰⁻²²、構造材料（自動車用部品など）²³⁻²⁵、断熱材^{26,27}、光反射板²⁸、超音波造影剤²⁹⁻³³、吸音材³⁴⁻³⁶、ドラッグデリバリー³⁷⁻⁴⁰、触媒⁴¹⁻⁴³、マイクロリアクター⁴⁴⁻⁴⁶、レーザー核融合のターゲット⁴⁷⁻⁵⁰、組織培養や再生医療に用いるスキャフォールド⁵¹⁻⁵⁴、化粧品⁵⁵、塗料⁵⁶、吸着材⁵⁷⁻⁶⁰、電極⁶¹⁻⁶³、電波吸収体²⁵、色素増感型太陽電池^{64,65}、トランスデューサー⁶⁶など、広い分野に渡る応用が期待されている。特に、直径2 μm 以下の中空マイクロカプセルは超音波造影剤などの医療分野での応用が、直径10 μm 以上の中空マイクロカプセルやマイクロセルラーフォームは主に材料改質フィラーや光反射板、構造材料などの工業分野での応用が期待される。

中空マイクロ多孔体の応用を実現するためには、製造効率が高く、さらに構造制御が可能な製造法が必要である。中空マイクロ多孔体は一般に、液体や固体のテンプレートを経過的処理や化学的処理などにより除去あるいは膨張又は蒸発させる方法や、ポリマー材料を物理発泡や化学発泡により発泡させる方法で製造される。このような製造法は総じて複雑な多段階のプロセスを必要とすることから、製造効率に問題がある。加えて、膨張及び蒸発や発泡による方法は不安定な気泡を利用するため、原理的に内部構造の制御が難しい。従って、従来法では製造効率と構造制御性の両立は困難である。

この章では、以降の節において従来の中空マイクロカプセルやマイクロセルラーフォームの製造法について詳しく説明する。その後、これらの製造法を考慮しつつ、製造効率と構造制御性に優れた中空マイクロ多孔体の製造法について議論する。

1.2 中空マイクロカプセルの製造法

1.2.1 マイクロカプセルの製造法

中空マイクロカプセルの製造法は、マイクロカプセルから液体や固体の芯物質を除去する方法と、揮発性の物質を膨張又は蒸発させる方法の二通りに大別できる。これらの製造法は、多くの場合、初めに液体や固体を内包するマイクロカプセルを製造する必要がある。一般に、マイクロカプセルの製造法は、化学的方法、物理化学的方法、電気化学的方法、機械的方法の4つに大別される。

化学的方法は、主に重合反応を利用する方法であり、界面重合法、in-situ 重合法、乳化重合法などがある。中でも界面重合法が代表的である。この方法は、液体の連続相中にこれと溶解しない液相（予めモノマーを溶解する）を分散させた溶液（W/O エマルジョンやO/W エマルジョンなど）を調整し、次いで

連続相にモノマーを添加すると液滴の表面で重合が開始され、カプセル化される。この方法では化学反応を用いることから、反応が完了するまでの十分な時間を必要とする。

物理化学的方法は、析出や凝集などの物理化学的現象を用いたカプセル化の方法で、液中乾燥法やコアセルベーション法などが知られる。例えば液中乾燥法は、上記の界面重合法と同じくエマルションを用いるが、液中乾燥法の場合は分散相の液滴中に更に液滴が分散するダブルエマルション (W/O/W エマルションや O/W/O エマルションなど) を用いる。ダブルエマルションは、初めにポリマーなどの殻物質が溶解した溶液中に芯物質を分散させ、このエマルションを更に液体の連続相中に分散させることで得られる。このダブルエマルションからポリマー溶解の溶媒を蒸発させると、ポリマーが芯物質の周辺に析出し、カプセル化される。この方法は、化学反応や加熱を必要としないため、殻物質や芯物質を幅広く選択することが可能である。

電気化学的方法は、電気化学的な現象を利用したカプセル化の方法で、Layer-by-Layer 法が有名である。Layer-by-Layer 法では、芯物質の表面に逆の電荷を持ったポリマー電解質を吸着させることによりカプセル化する。このレイヤーの上に、更に逆の電荷を持つポリマー電解質を吸着させることで、多重の殻を形成することが可能である。従って、殻厚の制御が容易であるという特徴を持つ。

機械的方法は、機械的エネルギーにより殻を形成する方法の総称であり、スプレードライ法が最も良く知られる。スプレードライ法は、殻材料が溶解した溶液中に芯物質を分散させ、ノズルを用いてこの分散液を高温気流中に噴霧する。高温気流中では溶媒が瞬時に蒸発し、殻材料が芯物質の周辺に析出する。この方法は機械的エネルギーを用いて短時間でカプセル化するため、大量生産に適している。

中空マイクロカプセルは、多くの場合、以上に示すような方法で製造されたマイクロカプセルから、芯物質を除去あるいは膨張又は蒸発させることで製造される。次節において、このような中空マイクロカプセルの製造法について説明する。

1.2.2 芯物質の除去による中空マイクロカプセルの製造法

予め液体や固体の芯物質を内包するマイクロカプセルを製造し、次いで芯物質を除去することで中空マイクロカプセルを製造する方法は広く用いられている⁶⁷⁻⁸²。特に、テンプレートを用いる方法は一般に高い精度で中空構造を制御することが可能であるという特徴を持つ。一方で、芯物質の除去には殻物質の透過性が重要であるため、材料選択に制限がある。芯物質を除去する方法としては、フリーズドライ⁶⁷⁻⁷²、煅焼^{73,74}、蒸発⁷⁵、超臨界乾燥⁷⁶、エッチング^{77,78}、錯化⁷⁹、溶解^{74,80,81}などがある。ここでは、薬剤のカプセル化などに広く使われる液中乾燥法を用いた中空マイクロカプセルの製造法を例に挙げ説明する。ポリ乳酸(Poly(lactic acid), PLA)や乳酸・グリコール酸共重合体(Poly(lactic-co-glycolic acid), PLGA)、ポリエチレングリコール(Polyethylene glycol, PEG)などの生分解性材料及び生体適合性材料を殻材料として用いる場合、多くの場合はダブルエマルションを用いた液中乾燥法が利用される⁸³。例えば、H. Tabata ら⁷¹は超音波を用いたドラッグデリバリー(Ultrasound drug delivery systems, UDSS)のキャリアとしての応用を目的としたポリ-L-乳酸(Poly(L-lactic acid), PLLA)中空マイクロカプセルを製造し、超音波照射下における挙動について実験的に調べている。超音波造影剤などに用いられる中空マイクロカプセルは、UDSSにおける薬剤や遺伝子のキャリアとしての応用が期待されている。UDSSは、薬剤を内包する中空マイクロカプセルを人体へ投与し、患部付近で強力な超音波を照射することでカプセルを破壊し薬剤を放出させる方法である。このような方法は、必要な箇所へ必要な分だけ投薬が

可能なため、副作用を最小限に抑えつつ効果的な治療が可能である。この中空マイクロカプセルは、 $W_1/O/W_2$ ダブルエマルジョンを用いた液中乾燥法により製造される。製造方法は Fig. 1-1 に示す通りである。まず、連続相である W_2 相として、100 ml の 0.2 wt% のポリビニルアルコール(PVA)水溶液を調製する。ここで、PVA は界面活性剤である。次に、 O 相として、20 ml のジクロロメタンに 0.5 g の PLLA が溶解したポリマー溶液を調製する。この O 相へ芯物質 (W_1 相) として純水 4 ml を加え、ホモジナイザーを用いて 10000 rpm で攪拌する。これにより、 W_1/O エマルジョンが調製される。さらに、このエマルジョンを連続相 W_2 相へ投入し、同様にホモジナイザーで攪拌することで、 $W_1/O/W_2$ ダブルエマルジョンが調製される。このダブルエマルジョンに 96 °C の水を 200 ml 加え、低速で攪拌することで溶媒 (ジクロロメタン) が蒸発し、水滴を内包するマイクロカプセルが製造される。この水滴内包マイクロカプセルから、フリーズドライにより内部の水を除去することで、中空マイクロカプセルが得られる。Fig. 1-2 は得られた中空 PLLA マイクロカプセルの SEM 画像と半径分布である。半径 1~25 μm 程度の滑らかな表面を持つ球形のコアシェル型中空マイクロカプセルが製造されたことが分かる。R. Lu ら⁷² に拠れば、この方法を用いて中空マイクロカプセルの内部構造を制御することができる。カプセル内部の構造は、 W_1 相の水滴の大きさと O 相の油滴の大きさの比により決まる。従って、 O 相の径に対して W_1 相の径が大きい場合は一つの液滴が内包されるのに対し、 O 相の径に対して W_1 相の径が小さい場合は複数の液滴が内包される (Fig. 1-3)。しかしながら、このような方法はカプセル殻が透過性を持つ必要があることから殻物質の選択に制限があることや、多段階のプロセスを用いることによる製造効率の低下が問題として残る。

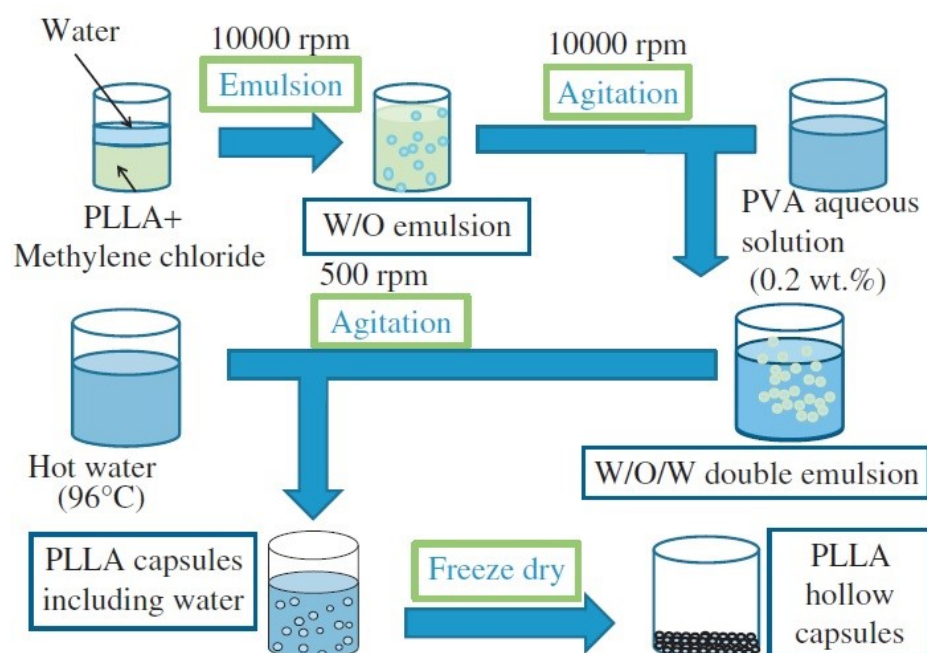


Fig. 1-1 Fabrication procedure for PLLA capsules.⁷¹

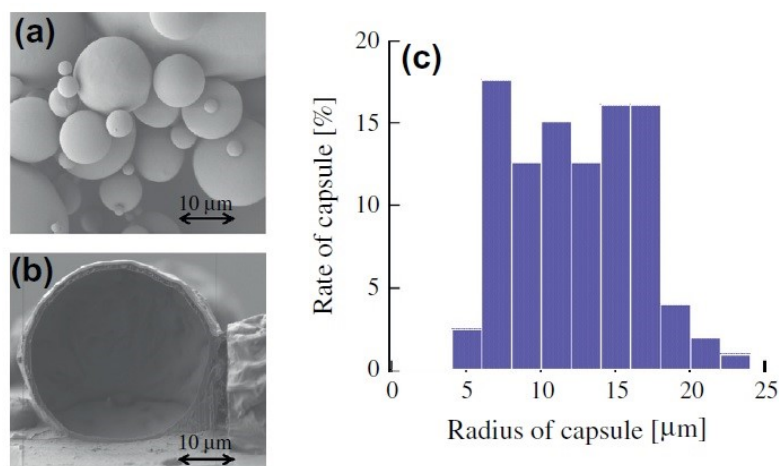


Fig. 1-2 SEM images and size distribution of PLLA microcapsules: (a) external view, (b) cross-sectional view and (c) size distribution.⁷¹

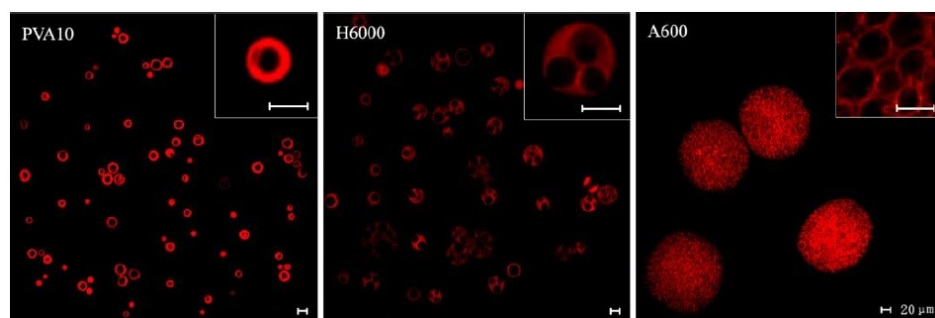


Fig. 1-3 LCSM images of microcapsules with single cavity or multicavities (the approach of the second emulsification for sample PVA10, H6000, and A600 are 11,000 rpm homogenizer, 6,000 rpm homogenizer, and 600 rpm mechanical agitation, respectively. The insets are amplificatory images. Scale bars represent 10 μm except for the marked one.⁷²

1.2.3 膨張や蒸発を用いた中空マイクロカプセルの製造法

液体や固体の芯物質を除去する方法では、1.2.2章で述べたように、殻物質が透過性を持つ必要がある。一方で、揮発性の液体や固体などの芯物質を熱的処理などにより膨張あるいは蒸発させることで内部に空隙を作る方法であれば、殻物質が透過性を持つ必要は無い。ここでは、膨張や蒸発による中空マイクロカプセルの製造法について述べる。膨張や蒸発を用いる方法では、芯物質に炭化水素などの揮発性の材料が用いられることが多い。例えば、ペンタンやヘキサン⁸⁴⁻⁸⁶、炭酸水素アンモニウム⁸⁷、p-toluenesulphonylhydrazide (TSH)⁸⁸、ジクロロメタン⁸⁹⁻⁹⁴などがある。また、超臨界流体を用いてカプセル化と膨張を同時に行う方法もある^{95,96}。

Y. Kawaguchi ら⁸⁶は、200℃を超える高温での射出成形や押出成形への応用を目的とした熱膨張マイクロカプセルを製造し、殻物質のレオロジー特性が膨張性能や生成物の表面状態に与える影響について調べている。自動車の外装としてポリプロピレンが広く利用されるが、燃料消費率などの性能向上のため、軽量化が求められる。これを実現する方法としては射出成形や押出成形などの発泡成形が有用であるが、この方法では表面近くの気泡が噴出及び破裂することで、表面にシルバーストリーク⁹⁷と呼ば

れる模様が浮かび上がることが問題である。そこで、熱膨張マイクロカプセルを用いると、気泡が噴出あるいは破裂し難いため、上記のような欠陥を防ぐことができる。熱膨張マイクロカプセルの製造法は次の通りである(Fig. 1-4 上)。純水 5000 g と塩化ナトリウム 1685 g、20 wt%のコロイド状シリカが水に分散した分散液 523 g を重合反応装置 (15 L) に入れ攪拌する。次いで、30 wt%のポリビニルピロリドン (PVP)水溶液 17 g と、10 wt%の亜硝酸ナトリウム水溶液 20 g を投入する。水溶液の pH は塩酸により 3 から 4 に保たれる。油相としては、24 wt%のイソペンタン又はイソオクタン (発泡剤) が溶解したモノマー 1968 g に、重合開始剤として 2,2'-アゾビスイソブチロニトリル 16 g 及び 2,2'-アゾビス(2,4'-ジメチルバレロニトリル)12 g を加えたものを用いる。モノマーは、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、メタクリル酸及びメタクリル酸メチルを用いる。この油相を、攪拌機により 10000 rpm で強く攪拌しつつ水溶液へ投入する。これにより、直径 16~18 μm の微小液滴が溶液中に生成される。その後、0.5 MPa の窒素パージ雰囲気下で、60 $^{\circ}\text{C}$ で 15 時間維持することで懸濁重合が進行し、カプセル化される。重合終了後に温度を下げ、得られた熱膨張マイクロカプセルを収集し、60 $^{\circ}\text{C}$ の空气中で乾燥させる。製造された熱膨張マイクロカプセルは、膨張前で直径約 20 μm 、密度 1~1.1 g/cm^3 であったのに対し、膨張後は直径約 100 μm 、密度 0.002 ~ 0.02 g/cm^3 であった(Fig. 1-4a, Fig. 1-4b)。このように膨張を用いる方法では、殻材料の透過性が制限されることなく低密度の大きな中空マイクロカプセルが得られるが、膨張時に体積が大きく増えるため、外径や内部構造の制御が難しいことや、内包するガスが選択できないなどの問題がある。加えて、複雑なプロセスを用いるため、製造効率にも問題が残る。

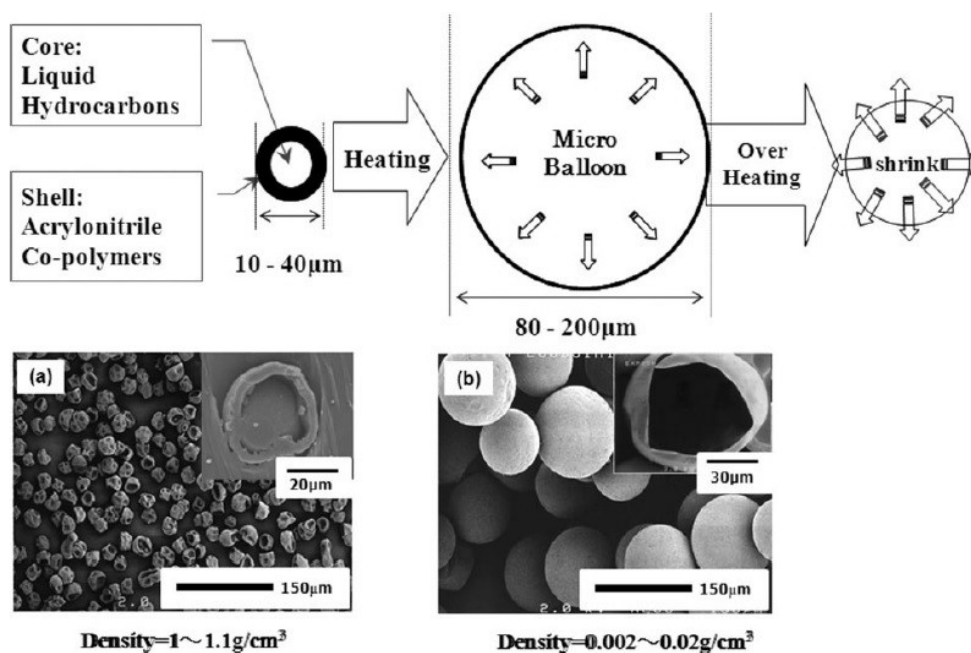


Fig. 1-4 SEM pictures of thermally expandable microcapsules: (a) surface and cross sectional areas of microcapsules before expansion, and (b) surface area of microcapsules after expansion.⁸⁶

膨張を利用する方法の他に、溶媒の蒸発によりカプセル化と同時に空隙を作る優れた方法も報告されている⁸⁹⁻⁹⁴。Y. Kawashima ら⁸⁹は、経口投与による胃へのドラッグデリバリーを目的とした中空マイクロカプセル (マイクロバルーン) を、溶媒拡散法を用いて製造する方法について報告している。胃への

薬剤投与効果を長時間維持するためには、薬剤徐放を維持しつつ、腸への移動を防ぐ必要がある。これには、胃液中で浮かぶ中空マイクロカプセルがキャリアとして最も適すると考えられる。この場合、薬剤はカプセル内部では無く、殻物質の方に含まれることになる。製造法は次に示す通りである (Fig. 1-5)。薬剤としてトラニラスト 0.5 g もしくはイブプロフェン 0.25~0.5 g を、 $\text{pH} > 7.0$ における腸溶性ポリマーとしてオイドラギット S 1.0 g を、エタノール：ジクロロメタン混合溶液(1:1 v/v, 10 mL)へそれぞれ室温で溶解させる。次に、調製した溶液を 40 °C に維持された 0.75 %PVA 水溶液中に投入し、プロペラタイプの攪拌機で 300 rpm で攪拌する。すると、分散した液滴から連続相の水へエタノールが溶解し、ポリマーと薬剤が析出する。これは、エタノールは水と任意の割合で混合するが、ジクロロメタンは水にほとんど溶解しないためである。また、オイドラギット S はエタノールのみに溶解するため、エタノールの溶出と共に析出する。これと同時にジクロロメタンが蒸発し、内部に空隙ができる。吸引器を用いてジクロロメタンを除去すると、内部に水が残る。これを乾燥することで、中空マイクロカプセルが得られる。Fig. 1-6 は得られた中空マイクロカプセルの SEM 画像である。カプセルは薬剤の種類に関わらず、完全な球形であり、表面に孔なども無かった。また、内部の空洞も球形であり、完全にカプセル化されていることが分かる。この方法は、殻物質の析出と空隙の生成を同時に行うことが可能なシンプルな方法であるが、内包するガスの種類が溶媒によって決定されてしまうことや、不安定な蒸気気泡を用いることから原理的に内部構造の制御が難しいなどの問題がある。

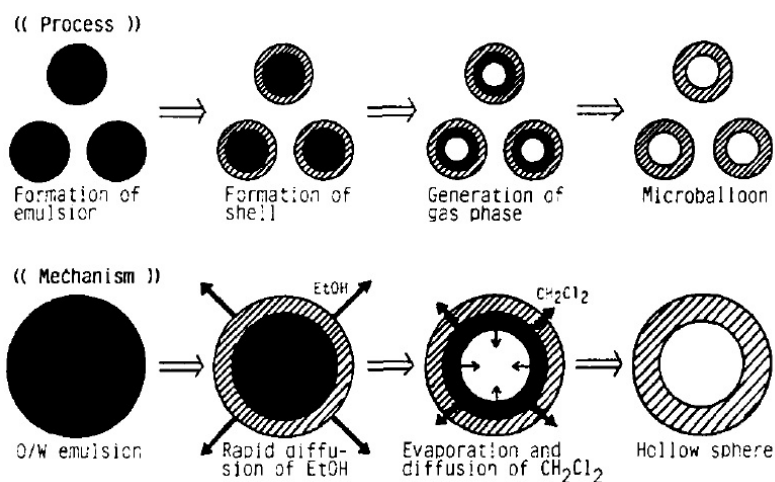


Fig. 1-5 Preparation procedure and mechanism of microballoon formation by the emulsion-solvent diffusion method.⁸⁹

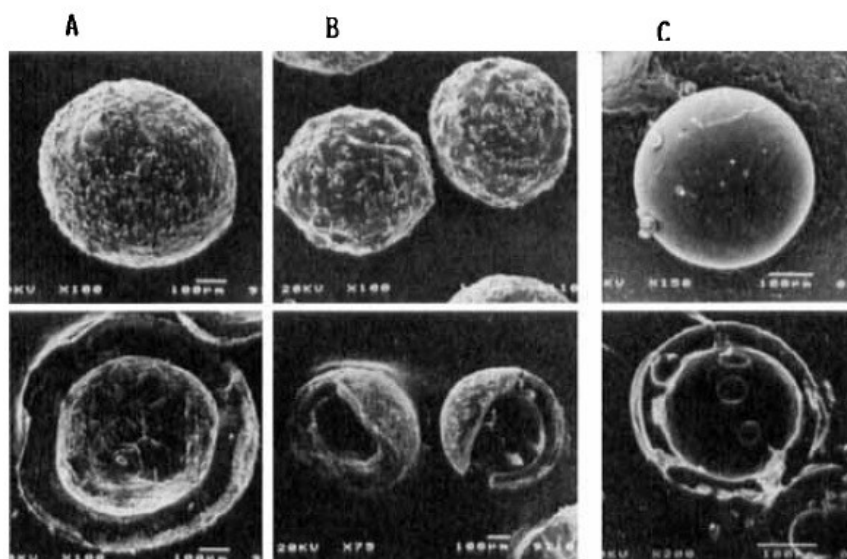


Fig. 1-6 Scanning electron microphotographs of microballoons containing tranilast (A, B) and ibuprofen (C). Upper panels indicate the surface and lower panels are cross-sections.⁸⁹

1.3 マイクロセルラーフォームの製造法

1.3.1 物理発泡によるマイクロセルラーフォームの製造法

マイクロセルラーフォームは、ポリマー材料に予め含まれる欠陥の大きさよりも小さな気泡を生成することで、機械的な強度を失わずに軽量化が可能な材料として N. P. Suh らにより提案された⁹⁸。マイクロセルラーフォームはポリマーの物理発泡を利用して製造されるが、不安定な気泡を用いることから製造や制御が難しく、現在に至るまで多数の研究が続けられている^{13,99-102}。

マイクロセルラーフォームを提案した直後から、N. P. Suh らはその製造条件を予測するために、古典核生成理論を用いた理論解析などを行い、実験との比較を行ってきた。例えば、溶解度を超えると粒子として析出するステアリン酸亜鉛を添加することで、溶解度以下では均一核生成、溶解度以上では不均一核生成となることを実験的に確認し、それぞれの理論モデルを導いた。この研究により、溶解度未満でステアリン酸亜鉛を添加することで、分子間力が小さくなり、表面張力が低下することから、気泡生成数が増加することが明らかになった¹⁰³⁻¹⁰⁵。このような基礎的な研究を行った上で、次の段階としてマイクロセルラーフォームの成形についての研究が行われた¹⁰⁶。マイクロセルラーフォームのシートは、変形させると空隙のセルが酷く変形したり、破壊されるなどの問題があった。これを避けるには、射出成形を用いてポリマーを発泡させる方法が有効であると考えられる。しかしながら、この方法で製造されたマイクロセルラーフォームは、ガラス転移点以上の温度で発泡した際の残留応力により全体の寸法が歪んでしまうという問題があった。そこで、彼らは変形中は気泡を成長させずに、成形が終わった段階で成長させる方法を用いることでこの問題を解決した。このような研究の積み重ねを経て提案された射出成形によるマイクロセルラーフォームの製造法は、現在、特に実用において最も重要である。ここでは、N. P. Suh らが提案した射出成形によるマイクロセルラーフォームの製造法について説明する。

N. P. Suh ら¹⁰⁶は、射出成形によるマイクロセルラーフォームの製造の実現可能性を示すために、一般的な熱成形機と、温度コントロールユニットを取り付けた金型を用いた実験を行った。まず、ポリスチ

レンシートを圧力容器に入れ、窒素ガスを 13.8 MPa (2000 psi) の高圧で充填し、飽和まで溶解させる。このプロセスは室温で行われる。Fig. 1-7 左は射出成形によるマイクロセルラーフォームの製造プロセスにおける温度履歴を示している。窒素が飽和まで溶解した後、ポリスチレンシートは熱成形機へ移され、赤外線オーブンによりガラス転移温度まで加熱される。ガス飽和の樹脂がガラス転位温度まで加熱されると、必ず核生成が起こる。そこで、核生成直後のセルが小さな状態で成形することで、内部構造への影響を抑える。熱されたポリスチレンシートはプラグアシスト成形法により短時間で成形される。その後、さらに温度を上げることで気泡が成長し、空隙構造が得られる。空隙率は気泡成長に用いる温度と時間により制御される。Fig. 1-7 右は得られたマイクロセルラーポリスチレンフォームのコンテナである。大きな歪みなどが無く、成形に成功したことが見て取れる。Fig. 1-8 は得られたコンテナの SEM 画像である。底面においても壁面においても、破断、変形などが無い 7 μm ほどの空隙構造が得られていることが分かる。

射出成形を用いた方法は、ある程度内部構造を制御しつつ、様々な形状のマイクロセルラーフォームを製造することが可能な優れた方法である。しかし、高圧ガスを用いることや、工程が複雑であることから製造効率に問題がある。加えて、不安定な気泡を用いるため、原理的に構造制御に限界があるという点も問題として残る。

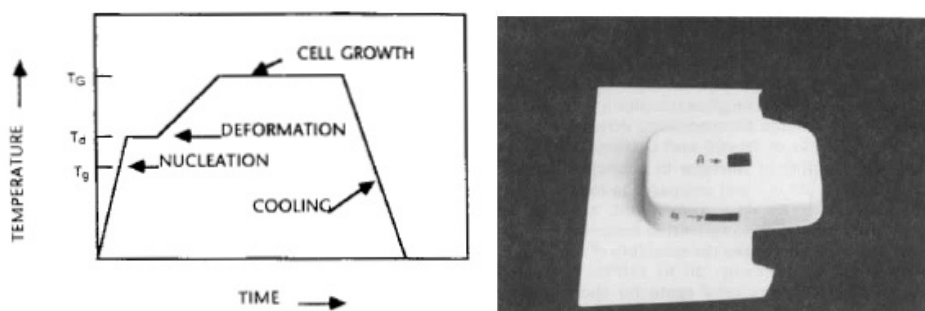


Fig. 1-7 Left: Overall microcellular sheet extrusion system design. Right: Scanning electron microscope micrographs of the extruded microcellular polystyrene thick filament.¹⁰⁶

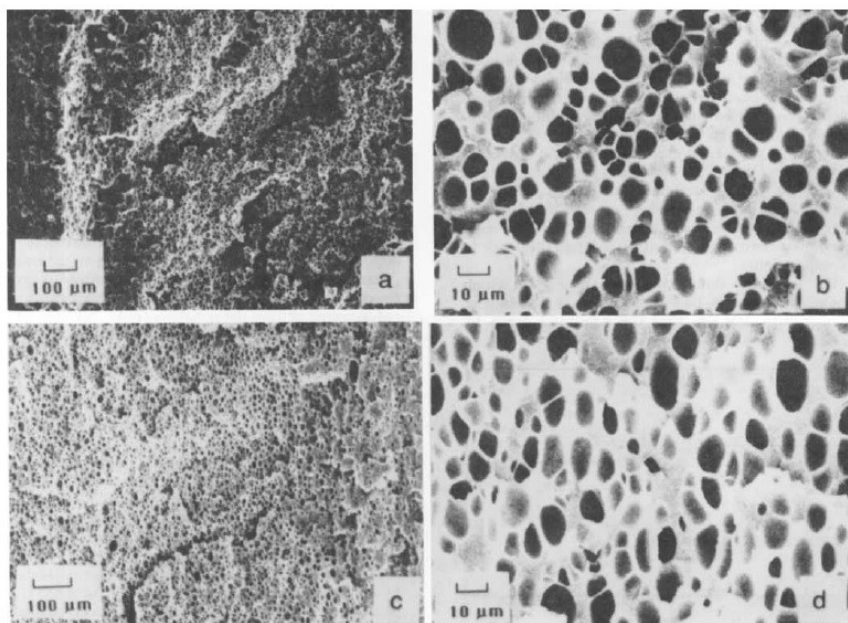


Fig. 1-8 Scanning electron micrographs of samples from the microcellular container: (a) sample from container bottom; (b) close-up of bottom; (c) sample from container wall; and (d) close-up of wall.¹⁰⁶

1.3.2 エマルションを用いたマイクロセルラーフォームの製造法

物理発泡や化学発泡を用いずに、エマルションを利用することでマイクロセルラーフォームを製造する方法がある¹⁰⁷⁻¹¹⁴。この方法は、分散相の多いエマルションをテンプレートとした多孔質材料(Porous emulsion-templated polymers synthesized within high internal phase emulsions, PolyHIPEs)を製造する方法であり、ここからテンプレートを除去することでマイクロセルラーフォームが得られる。多くの場合、エマルションには W/O エマルションや O/W エマルションが用いられる他、CO₂の超臨界流体のエマルションを用いる方法も報告されている^{111,112}。

さらに、マイクロバブルが分散したエマルションを利用することで、直接マイクロセルラーフォームを製造する優れた方法が報告されている。F. Schuler ら¹¹³は、マイクロバブルが分散した O/W エマルションを紫外線により光重合させることで、マイクロセルラーポリスチレンフォームの製造に成功した。その製造法は次に示す通りである (Fig. 1-9 左)。まず、超音波ホモジナイザーを用いて、スチレンモノマーが水に分散した安定な O/W エマルションを調製する。得られた液滴は直径 0.5~1 μm であった。次に、窒素のバブリングによりエマルションを発泡させる。このエマルションにおいて、スチレンモノマーと気泡は同じ界面活性剤、ラウリル硫酸ナトリウムを用いて安定化される。最後に、マイクロバブルが分散するエマルションに紫外線を照射することで重合が開始され、マイクロセルラーポリスチレンフォームが得られる。製造されたフォームは空隙率が 78%程度で、セルサイズは 76 μm ほどであった。このような方法は高压ガスを用いることなくマイクロセルラーフォームが得られることや、比較的制御が容易であるなどの利点を持つ。しかし、開空間における不安定な気泡を用いることから、原理的に均一な内部構造を得ることは不可能である。

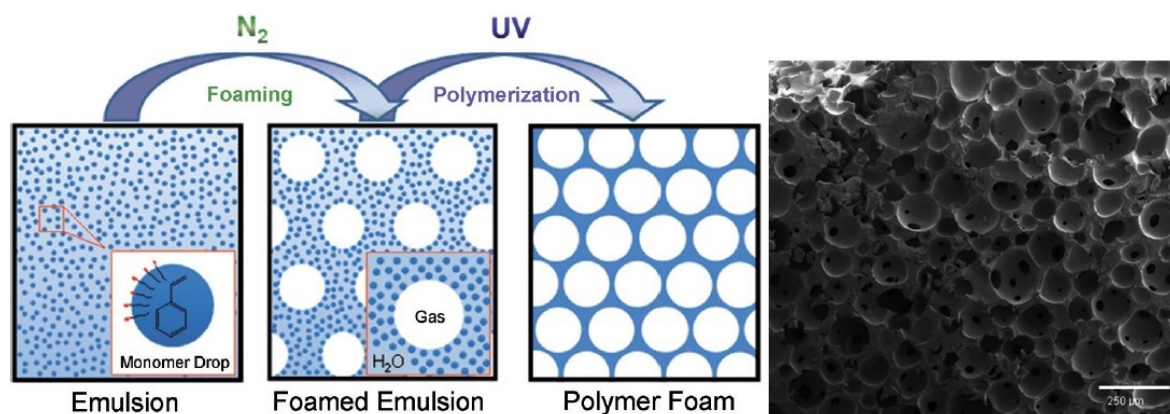


Fig. 1-9 Left: Synthesis of macroporous polymers by foaming monomer-containing emulsions and subsequent polymerization. Right: SEM images of polystyrene foams obtained by polymerizing foamed emulsions with the UV initiator TPO.¹¹³

1.4 マイクロバブルを用いた中空マイクロカプセルの製造法

1.4.1 マイクロチャンネルを用いた中空マイクロカプセルの製造法

マイクロチャンネルを用いてマイクロバブルを含むエマルジョンを調製し、中空マイクロカプセルを製造する方法が幾つか報告されている¹¹⁵⁻¹¹⁷。R. Chen ら¹¹⁶は、マイクロチャンネルを用いてシンプルに中空マイクロカプセルを製造し、さらに流速により殻厚を制御できることを示した。製造方法は次の通りである (Fig. 1-10a)。二重のキャピラリーチューブを用いて、10 mPa s の粘度のシリコンオイル中に空気のマイクロバブルが分散した液滴を生成する。重合反応を起こすため、油相には紫外線硬化モノマーとして 99% のジアクリル酸 1,6-ヘキサジオールと、光重合開始剤として 1% の 2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノンが加えられている。この液滴を 2 wt% の PVA 水溶液中に分散させる。そして、マイクロバブルを含む油相の液滴に紫外線を照射する。これにより重合が開始され、マイクロバブルがポリマーに被覆される。全ての工程は室温 (25 °C) で行われた。このようなシンプルなマイクロ流体デバイスは、ガス相及び油相、水相の流速を独立に制御することが可能であり、これによりカプセル構造を詳細に制御することができる。Fig. 1-10b 及び Fig. 1-10c に示すように、油相の流速を変化させることで殻厚の制御が、水相の流速を変化させることでカプセル径の制御がそれぞれ可能である。得られた中空マイクロカプセルの直径は数百 μm 程度であった。以上に示す通り、マイクロチャンネルを用いた中空マイクロカプセルの製造法は、少ない工程でマイクロバブルをカプセル化することが可能であり、さらに、外径や殻厚などの構造も詳細に制御可能な優れた方法である。しかしながら、マイクロチャンネルを利用する方法全般に共通する問題が存在する。ひとつは、数十 μm や数 μm といった小さなカプセルの製造が難しいことである。これは、径の小さなマイクロ流体装置の製造そのものが難しいという技術的な問題に加え、小径による圧力損失の増大も大きな影響を及ぼす。加えて、大量生産が困難であるという問題がある。これは、キャピラリーチューブ内の流速に物理的な上限が存在するためである。

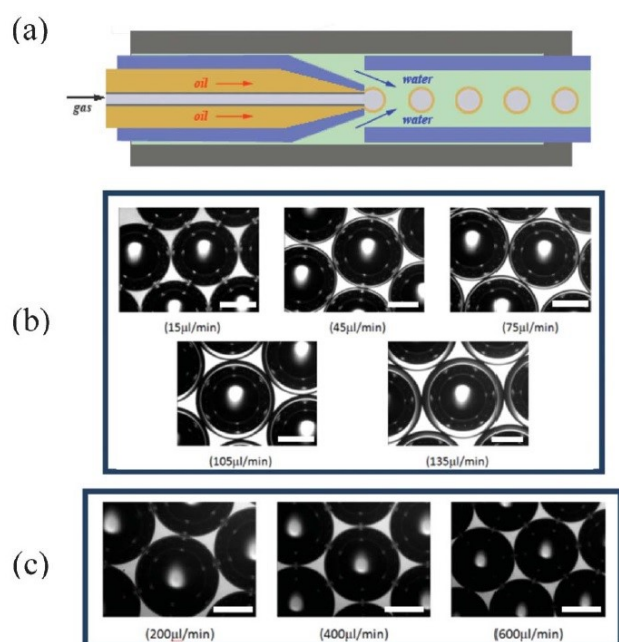


Fig. 1-10 (a) Sketch of the microfluidic capillary device. (b) Microscope images of G/O/W droplets with different thickness of the oil layer, synthesized by tuning the flow rates of the middle phase. The inner phase flow rate $Q_i = 150 \text{ mL min}^{-1}$, the middle phase flow rate $Q_m = 15, 45, 75, 105, 135 \text{ mL min}^{-1}$, the outer phase flow rate $Q_o = 400 \text{ mL min}^{-1}$. (c) The microscope images of G/O/W droplets with the different size and the same oil layer thickness. $Q_i = 150 \text{ mL min}^{-1}$, $Q_m = 15 \text{ mL min}^{-1}$, $Q_o = 200, 400, 600 \text{ mL min}^{-1}$. The scale bar is $300 \mu\text{m}$.¹¹⁶

1.4.2 Layer-by-layer 法を用いた中空マイクロカプセルの製造法

電気化学的方法である layer-by-layer 法を用いて、マイクロバブルのカプセル化に成功した例が幾つかある¹¹⁸⁻¹²¹。この方法を提案したのは D. G. Shchukin ら¹¹⁸である。この方法は、超音波造影剤やガス拡散容器、燃料電池、触媒などへの応用が期待される、殻厚や透過性の制御が可能な中空マイクロカプセルの製造を目的として提案された。製造方法は次に示す通りである。まず、界面活性剤として 1.73 mg/mL の濃度の sorbitan monostearate (Span 60) と 8.27 mg/mL の濃度の polyoxyethylenesorbitan monooleate (Tween 80) が溶解した水溶液の界面に、超音波プローブを用いて超音波を 30 秒間照射することで、空気のマイクロバブルを分散させる (Fig. 1-11a)。このマイクロバブルは直径 $1\sim 20 \mu\text{m}$ 程度であり、4~5 時間ほど安定である。得られたマイクロバブルの分散液は、直後に分離され、蒸留水とフィルターを用いて 3 度洗浄される。その後、poly(allylamine hydrochloride) (PAH) 及び poly(styrene sulfonate) (PSS) を用いて layer-by-layer 積層を行う (Fig. 1-11b-d)。積層は 2 mg/mL の PHA 若しくは 2 mg/mL の PSS が溶解した 0.5 M 塩化ナトリウム溶液を用いて、正の電荷を持つ PAH から初めに行う。各々の積層時間は 15 分である。この工程において、積層数を変更することで、中空マイクロカプセルの殻厚を制御することが可能である。得られた中空マイクロカプセルは、蒸留水とフィルターを用いて 3 度洗浄される。Fig. 1-11 右は遠心分離された中空マイクロカプセルの外観写真である。水と比較して密度が低く、容易に浮上することが分かる。これは、空気のマイクロバブルが完全に被覆されたことを示している。

H. Daiguji ら¹²⁰は、界面活性剤を用いずに中空 PAH マイクロカプセル及び中空 PAH/PSS マイクロカプセルの製造に成功している。この方法は、ある pH の範囲において、PAH が炭酸ナトリウム水溶液中でカルバメート(R-NHCOO⁻)及びアミン(R-NH₃⁺)のコロイドになることを利用している。このコロイドに CO₂ ガスのマイクロバブルが生成されると、PHA の微粒子が気泡表面に吸着し、カプセル化される。このカプセルは、7.5 < pH < 9.0 の範囲において安定である。続いて、この分散液に PSS を加えると、PSS が中空 PAH カプセルの表面に吸着し、バイレイヤー中空 PAH/PSS マイクロカプセルが得られる。さらに、Molino ら¹²¹は、この方法において PAH の濃度を変更することで、半径 1~4 μm 程度の範囲でカプセル径を制御することに成功している。

以上のような layer-by-layer 積層を用いた方法は、マイクロバブルの表面にポリマーを交互に吸着させることから、特に殻厚や透過性の制御性に優れるという特徴を持つ。また、方法によっては内包するガスの種類も任意に選択することが可能である。しかしながら、いずれの方法においても不安定なマイクロバブルをテンプレートとして用いることから、均一な径のカプセルを製造することは原理的に難しい。また、積層に時間がかかるため、大量生産にも不向きである。

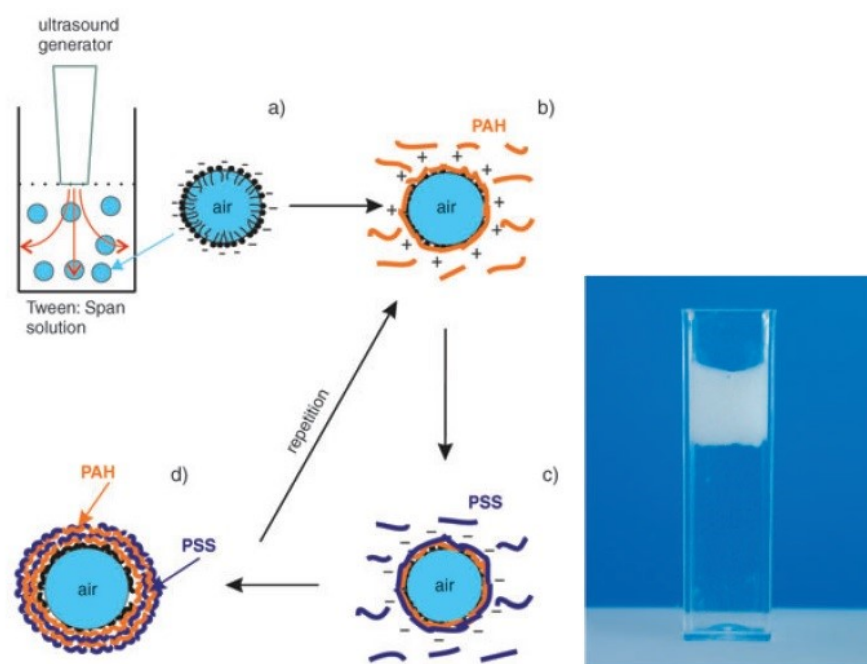


Fig. 1-11 Schematic illustration of the formation of polyelectrolyte capsules on an “air” core. The Tween:Span mixture, which is used to form air microbubbles (a), is further stabilized by the electrostatic assembly of PAH/PSS multilayers (b–d). Right: a photograph of air-containing polyelectrolyte capsules in aqueous solution after centrifugation.¹¹⁸

1.4.3 In-situ 重合法を用いた中空マイクロカプセルの製造法

マイクロバブルの表面で重合反応を起こすことで、マイクロバブルを直接カプセル化する方法が幾つか報告されている^{122,123}。例えば、H. Daiguji ら¹²³は、In-situ 重合法を利用してマイクロバブル直接カプセル化し、中空メラミンホルムアルデヒドマイクロカプセルを製造した。In-situ 重合法は、一種類のモノマーと重合開始剤を用いて、芯物質の表面で重合反応を起こすことでカプセル化を実現する方法で

ある。In-situ 重合法による中空メラミンホルムアルデヒドマイクロカプセルの製造法は次に示す通りである。まず、4 wt%のPVA水溶液100 gに、アニリン1.3 gを加えた溶液を調製する。得られた溶液を空気と共に圧力容器に投入し、4気圧及び65℃の条件で15分維持することで空気を溶解させる。この間、別の容器でプレポリマーを調製する。ホルムアルデヒド10 g、メラミン3.3 g、蒸留水13.3 gを混合し、10 wt%の炭酸ナトリウム水溶液を滴下することでpH=10の状態にする。プレポリマーは低速で攪拌されつつ、65℃の温度に保たれる。圧力容器を大気開放すると、飽和溶解度が下がり、マイクロバブルが生成される。その後、得られたマイクロバブルの分散液を65℃の温度に保ちつつ、重合開始剤としてグリシン0.33 gを加える。次いで、この分散液を攪拌しつつ、調製したプレポリマーを滴下すると、マイクロバブルの表面で重合反応が開始される。この間も温度は65℃を保つ。反応開始から15分後、重合反応を終了させるため、10 wt%の炭酸ナトリウム水溶液を滴下することでpH=10に調整する。得られた中空メラミンホルムアルデヒドマイクロカプセルのSEM画像をFig. 1-12に示す。粒子内部に空洞が存在することから、マイクロバブルが正しくカプセル化されたことが分かる。カプセルの径は5~200 μm程度であった。

このような方法は、透過性の低い材料による中空マイクロカプセルの製造を可能とするが、layer-by-layer法による方法と同様に、開放系における不安定なマイクロバブルを用いることから、やはり原理的に均一なカプセルが得られないという問題がある。また、製造工程も多く大量生産に不向きである。

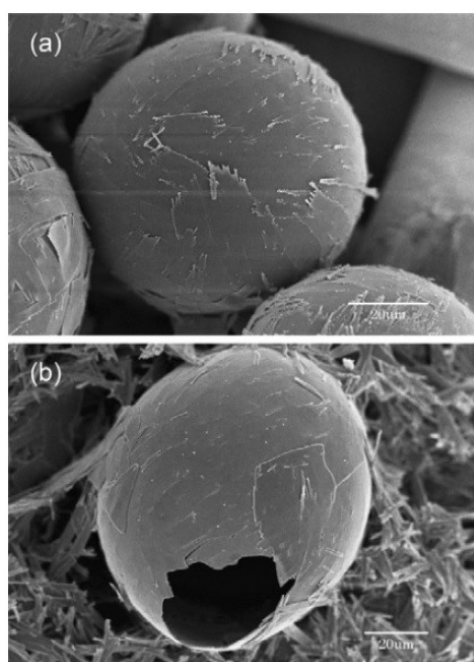


Fig. 1-12 SEM images of hollow melamine-formaldehyde microcapsules (a) on the surface and (b) in the sediment of the microbubble solution.¹²³

1.4.4 バブルテンプレート法を用いた中空マイクロカプセルの製造法

これまで、マイクロバブルを直接カプセル化する方法について詳しく述べてきたが、いずれも不安定なマイクロバブルを用いることから、制御性に問題があった。一方、気液混合溶液が閉鎖系にある場合、マイクロバブルは熱力学的安定径を持つことがC. A. Wordら¹²⁴により報告されている。H. Daigujiら

125-127 は、安定なマイクロバブルをポリマー溶液中に生成し、マイクロバブルの表面にポリマーを吸着させることで、均一な中空マイクロカプセルの製造に成功した。この製造法は、バブルテンプレート法と呼ばれる。その方法は次に示す通りである (Fig. 1-13)。2 g/L のポリ乳酸 (PLA) が溶解したジクロロメタン (CH_2Cl_2) 溶液を調整し、室温、大気圧下で十分に空気を溶解させる。この溶液を、マイクロシリレンジを用いて 2 wt% の PVA 水溶液中に、直径 1 mm 程度の液滴として静置する (Fig. 1-13a)。 CH_2Cl_2 は水に少量溶解する性質を持つため、時間の経過と共に液滴は収縮していく。ここで、水の空気溶解度は CH_2Cl_2 のそれと比較して充分小さいため、空気は液滴の外には出ない。従って、液滴の収縮により空気の飽和溶解度が下がると、溶解できなくなった空気がマイクロバブルとして生成される (Fig. 1-13b)。液滴の収縮速度は、気泡が平衡径に到達するまでの緩和時間と比較して充分に遅いため、この過程は準静的過程として近似することができる。従って、液滴内は閉鎖系を維持することになり、生成されるマイクロバブルは熱力学的に安定である。このような系において CH_2Cl_2 に窒素が飽和まで溶解した条件を仮定すると、マイクロバブルの半径はラプラスの式 ($r_{eq} = 2\gamma/p_{01}$) により決定され、その半径は約 $0.96 \mu\text{m}$ である。ここで、 r_{eq} は平衡気泡半径、 γ は表面張力、 p_{01} は CH_2Cl_2 の飽和蒸気圧である。観察の結果、実際に生成されたマイクロバブルの径もこれとほぼ同等であった。このマイクロバブルは、PLA を吸着しつつ、液滴外へ自発的に放出される (Fig. 1-13c)。これにより、均一な中空ポリ乳酸マイクロカプセルが得られる。Fig. 1-13 右は、得られた中空ポリ乳酸マイクロカプセルの蛍光顕微鏡画像である。リング状のポリマーの内部が暗くなっていることから、中空であることが分かる。平均内径は $0.41 \mu\text{m}$ 、PI (= 標準偏差/平均) は 10%、平均外径は $1.03 \mu\text{m}$ 、PI は 7.7% であり、単分散の中空ポリ乳酸マイクロカプセルが製造されたと言える。

このような均一で小さな中空マイクロカプセルは、毛細血管を淀み無く通過することができるため、超音波造影剤としての応用が期待される。一方で、カプセル化にはマイクロバブルがポリマー液滴と連続相の界面を通過する必要があるため、工業分野に求められる直径 $10 \mu\text{m}$ を超えるような大きなマイクロカプセルの製造は原理的に難しい。

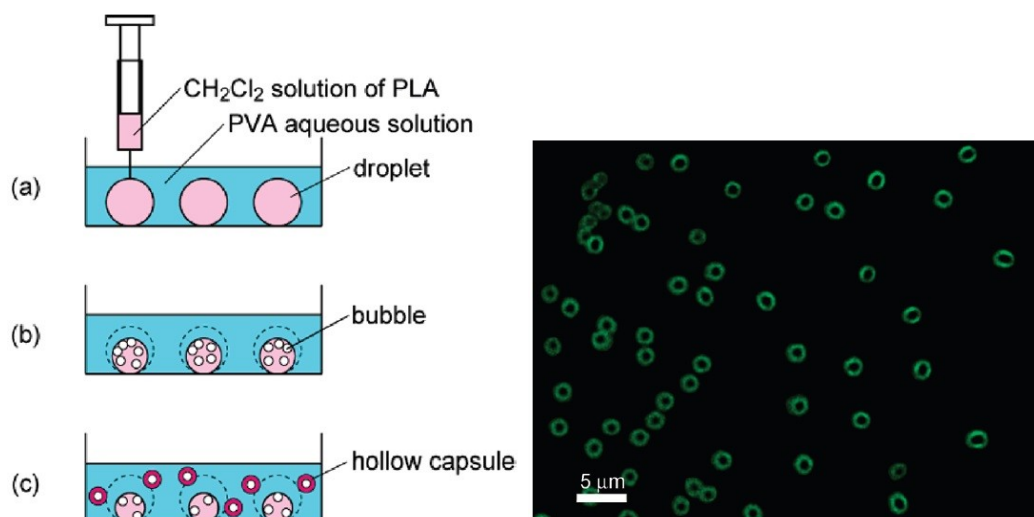


Fig. 1-13 Fabrication procedures of hollow PLA microcapsules in the bubble template method: (a) formation of droplets, (b) generation of microbubbles, (c) release of hollow microcapsules. Right: Epifluorescence image of hollow PLA microcapsules.¹²⁵

1.5 本研究の目的

1.1~1.4 章において、マイクロセルラーフォームおよび中空マイクロカプセルの製造法について解説した。マイクロセルラーフォームの製造法は、高圧ガスをポリマーに溶解させ、減圧によりマイクロバブルを生成する方法が最も良く用いられる。この方法は、射出成型への応用が可能であり、任意の形状のマイクロセルラーフォームを製造することが可能であるが、一方で、高圧ガスを用いることで製造に多くのエネルギーを必要とすることや、不安定なマイクロバブルを用いることで制御が難しいなどの問題を抱える。少ないエネルギーで均一な微細構造を持つマイクロセルラーフォームを製造する方法としては、均一な中空マイクロカプセルのフィラーを合成した複合材料として製造する方法が考えられる。中空マイクロカプセルの製造法については、固体や液体の芯物質を被覆したマイクロカプセルを熱処理などにより中空化する方法が最も一般的であるが、複雑な工程に起因する製造効率の低下や、殻物質の制限などの問題を抱える。

これらの問題を同時に解決できる唯一の方法は、マイクロバブルを直接カプセル化することである。このような方法は複数存在するが、マイクロチャンネルを用いる方法は大量生産が困難であることが問題であり、*layer-by-layer* 法や *in-situ* 重合法などによる方法は開放系の不安定な気泡を用いるため、内径制御が困難である。一方、系外と物質交換を行わない閉鎖系においては、気泡は安定径を持つことが実験および理論解析により示されている。このような閉鎖系の気泡を用いる方法に、バブルテンプレート法がある。この方法では、外力を用いずに直径 $2\ \mu\text{m}$ 程度の均一な中空マイクロカプセルの製造が可能である。このような小さく均一な中空マイクロカプセルは、毛細血管を淀みなく通過できるため、超音波造影剤などの医療分野での応用が期待される。一方で、マイクロバブルが液滴界面を通過する必要があるという原理上、複合材料のフィラーを含む工業分野への応用に適する直径 $10\ \mu\text{m}$ 以上の中空マイクロカプセルの製造は困難である。

本研究は、安定なマイクロバブルを用いた直径 $10\ \mu\text{m}$ 以上の中空マイクロカプセルの製造法を提案し、これを実現することを目的とする。具体的には、閉鎖系における気液混合溶液内でのマイクロバブルに関する熱力学的な理論解析を基に、新たな中空マイクロ多孔体の製造法、*Gas/oil/water* 法を提案する。さらに、実験によるデモンストレーションを行い、実現可能性を示す。次いで、*Gas/oil/water* 法による均一な直径 $10\ \mu\text{m}$ 以上の中空マイクロカプセルの製造に必要な知見、ポリマー溶液に対するガス溶解度および高温条件での気泡生成について調べる。

1.6 本論文の構成

第2章において、熱力学的理論解析を元に、安定なマイクロバブルを用いた新たな中空マイクロカプセルの製造法、*Gas/oil/water* 法を提案した。さらに、実験によるデモンストレーションを行い、方法の実現可能性を示した。また、*Gas/oil/water* 法とバブルテンプレート法により製造された中空マイクロカプセルを比較することで、大きなカプセルが製造されたことを示した。さらに、この実験により、均一な気泡を含むカプセルの製造にはポリマー溶液に溶解するガス量を高精度に見積もる必要があること、予め大量の気泡核を生成する必要があることが示された。

第3章では、溶媒に溶解したポリマーが、各種ガスの溶解度に与える影響について実験的に調べた。*Molino* らにより測定された結果を元に、モデルを考案し、半経験式を提案した。これにより、ポリマー溶液に溶解するガス量を高精度に予測することが可能となった。

第4章では, 多数の気泡が生成されると考えられる高温条件について, 実験的および理論的に調べた. 特に, 沸点以上の高温においても気泡が存在可能であるという興味深い現象について詳しく検討した. 初めに, 実験により沸点以上の温度において気泡が安定に存在可能であることを示した. さらに, このような系に対する熱力学的安定解析を行ったところ, 理論的にも気泡は安定径を持つことが示された. また, 実験結果と理論解析結果の比較を行い, 実際の系で起きている現象についての検討を行った.

第5章は結論である.

第2章 Gas/Oil/Water 法とバブルテンプレート法による

中空ポリ乳酸マイクロカプセルの製造

2.1 緒言

この章では、工業用途に適する直径 10 μm 以上の大きな中空マイクロカプセルを、マイクロバブルを用いて製造する方法を提案する。この方法は、微小なポリマー溶液の液滴(直径 20 μm 程度)内に一つの大きな気泡を閉じ込めることで、液滴から気泡を放出させずにカプセル化を実現する。これは Water/Oil/Water ダブルエマルジョンを用いた液中乾燥法の応用であり、Gas/Oil/Water (Gas/O/W)法¹²⁸と呼ばれる。この方法では、初めにガスとポリマー(殻材料)が溶解した有機溶媒の溶液中に、核としてのマイクロバブルを多数生成する(Gas/Oil エマルジョン)。さらに、このエマルジョンを水連続相中に分散させると、マイクロバブルを含む微小液滴が水中に分散した系(Gas/Oil/Water エマルジョン)が得られる。なお、Gas/Oil エマルジョン中の気泡核は可能な限り多く生成することが望ましい。これは、Gas/Oil/Water エマルジョンの微小液滴中に気泡核を入れるためである。この微小液滴中では、気泡は一つの安定径を持つため、成長、合体を繰り返して一つの大きな気泡となる。気泡径はポリマー溶液に溶解するガス量により決定されるため、ポリマー溶液に対するガス溶解度は必要不可欠な知見である。Gas/Oil/Water エマルジョンから有機溶媒を蒸発させる(液中乾燥)ことで、気泡周辺にポリマーが析出し、カプセル化が完了する。

ここでは、バブルテンプレート法と同様にポリ乳酸を殻物質として用いた。これは、両者の製造プロセスと形成時の動き等の比較を容易にするためである。さらに、高強度な生分解性材料であることから、マイクロバブルの代わりに、より安定な中空ポリ乳酸マイクロカプセルを用いることで、複合材料のフィラーや、超音波造影剤として利用することが可能である。また、バブルテンプレート法において、poly(lactic-*co*-glycolic acid) (PLGA)や poly(lactic acid)-poly(ethylene glycol) (PLA-PEG)ブロックコポリマーなどを用いてもカプセル化が可能であったことから、Gas/O/W 法においても、使用する油層に溶解可能であればどのような材料でもカプセル化が可能であると考えられる。

この章の目的は、気液混合溶液の閉鎖系における気泡の安定性を示すことで、提案された均一な中空マイクロカプセルの製造方法の理論的根拠を示し、実験によりデモンストレーションを行うことにある。2.2 章で理論的根拠について述べる。閉鎖系におけるマイクロバブルの平衡径を明らかにし、Gas/O/W 法を提案した。また、Gas/O/W 法及びバブルテンプレート法の両者について、理論解析結果を元に説明した。2.3 章は実験結果を示している。二つの異なる製造方法のデモンストレーションが行われ、Gas/O/W 法により直径 10 μm 程度の大きな中空マイクロカプセルが製造されたことを示した。2.4 章は総括と結論である。

2.2 方法

2.2.1 閉鎖系におけるマイクロバブルの安定条件

今、揮発性の有機溶媒(CH_2Cl_2)と非凝縮性の気体(N_2)の混合液が、閉鎖系にあると仮定する。系は等温、等圧である。この混合液中に半径 r_b の気泡が q 個だけ存在する場合の安定性について考える。ここでは、

マイクロバブルの半径 r_b の摂動による熱力学ポテンシャルの変化について調べる．この系の熱力学ポテンシャル B の変化量は次のように表される．

$$dB = q[(p' - p'')dV''] + q\gamma dA + \mu_1'' dN_1'' + \mu_1' dN_1' + \mu_2'' dN_2'' + \mu_2' dN_2' \quad (2-1)$$

ただし、 p は圧力、 V は体積、 γ は表面張力、 A は表面積、 μ は化学ポテンシャル、 N は物質質量である．また、『 ' 』、『 '' 』は液相、気相、『 ' 』、『 '' 』は CH_2Cl_2 と N_2 を表す．ここで、液相の圧力 p' は大気圧と等しく維持されるが、気相（気泡内部）の圧力 p'' は気泡半径の変化に従い変化すると仮定する．また、気泡は均一で球形、すなわち体積を $V = 4/3\pi r_b^3$ 、表面積を $A = 4\pi r_b^2$ とすると、この系の熱力学ポテンシャル B のマイクロバブルの半径 r_b についての一階微分は次式のようにになる．

$$\frac{dB}{dr_b} = 4\pi q r_b^2 \left(p' - p'' + \frac{2\gamma}{r_b} \right) + q(\mu_1'' - \mu_1') \frac{dN_1''}{dr_b} + q(\mu_2'' - \mu_2') \frac{dN_2''}{dr_b} \quad (2-2)$$

平衡状態においては、成分毎に、各相の化学ポテンシャルが等しくなり、また、ヤング・ラプラスの式が成り立つ．

$$\mu_i'' = \mu_i' \quad (i = 1, 2) \quad (2-3)$$

$$p'' = p' + \frac{2\gamma}{r_b} \quad (2-4)$$

さらに、式(2-4)より、 dp''/dr_b について次式が成り立つ．

$$\frac{dp''}{dr_b} = -\frac{2\gamma}{r_b^2} \quad (2-5)$$

式(2-2)より、熱力学ポテンシャル B のマイクロバブルの半径 r_b についての二階微分は次式のようにになる．

$$\begin{aligned} \frac{d^2B}{dr_b^2} = & 8\pi q r \left(p' - p'' + \frac{2\gamma}{r_b} \right) + 4\pi q r^2 \left(-\frac{2\gamma}{r_b^2} - \frac{dp''}{dr_b} \right) + q \left(\frac{d\mu_1''}{dr_b} \frac{dN_1''}{dr_b} - \frac{d\mu_1'}{dr_b} \frac{dN_1'}{dr_b} \right) + q(\mu_1'' - \mu_1') \frac{d^2N_1''}{dr_b^2} \\ & + q \left(\frac{d\mu_2''}{dr_b} \frac{dN_2''}{dr_b} - \frac{d\mu_2'}{dr_b} \frac{dN_2'}{dr_b} \right) + q(\mu_2'' - \mu_2') \frac{d^2N_2''}{dr_b^2} \end{aligned} \quad (2-6)$$

式(2-3)~(2-5)より、式(2-6)は次式のようにになる．

$$\frac{d^2B}{dr_b^2} = q \left(\frac{d\mu_1''}{dr_b} - \frac{d\mu_1'}{dr_b} \right) \frac{dN_1''}{dr_b} + q \left(\frac{d\mu_2''}{dr_b} - \frac{d\mu_2'}{dr_b} \right) \frac{dN_2''}{dr_b} \quad (2-7)$$

ここで、理想気体と希薄溶液を仮定すると、 CH_2Cl_2 と N_2 の各成分について、気相と液相の化学ポテンシャル μ は以下のように表わすことができる。

$$\mu_1'' = v_0 p_{01}'' + \mathfrak{R}T \ln \left(\frac{p_1''}{p_{01}''} \right) \quad (2-8)$$

$$\mu_2'' = \mu_{20}'' + \mathfrak{R}T \ln \left(\frac{p_2''}{p'} \right) \quad (2-9)$$

$$\mu_1' = v_0 p' + \mathfrak{R}T \ln \left(\frac{c_2'}{c_1' + c_2'} \right) = v_0 p' - \mathfrak{R}T \ln \left(1 + \frac{c_2'}{c_1'} \right) \approx v_0 p' - \mathfrak{R}T \left(\frac{c_2'}{c_1'} \right) \text{ at } c_2' \ll c_1' \quad (2-10)$$

$$\mu_2' = \mu_{20}' + \mathfrak{R}T \ln \left(\frac{c_2'}{c_{2s}'} \right) \quad (2-11)$$

c_1' , c_2' は CH_2Cl_2 と N_2 の液相の濃度である。また、 v_0 , p_{01}'' , c_{2s}' はそれぞれ純粋な CH_2Cl_2 の比体積、飽和蒸気圧、液相の窒素飽和濃度を示している。 μ_{20}' , μ_{20}'' は、窒素を飽和濃度まで溶解したとき ($p_2'' = p'$ かつ $c_2' = c_{2s}'$) の、液相及び気相の化学ポテンシャル、 \mathfrak{R} は気体定数、 T は温度である。ここで、 $c_1' \equiv N_1'/V' = c_{01}$ (c_{01} は純粋な CH_2Cl_2 のモル濃度) と仮定すると、変数は p_1'' , p_2'' , および c_2' の3つとなる。式(2-8)~(2-11)より、化学ポテンシャルのマイクロバブルの半径 r_b についての微分は以下ようになる。

$$\frac{d\mu_2''}{dr_b} = \frac{d\mu_2'}{dr_b} = \frac{\mathfrak{R}T}{dp_2''} \quad (2-12)$$

$$\frac{d\mu_1''}{dr_b} = \frac{\mathfrak{R}T dp_1''}{p_1'' dr_b} \quad (2-13)$$

$$\frac{d\mu_1'}{dr_b} = \frac{\mathfrak{R}T dc_2'}{c_{01} dr_b} = \frac{\mathfrak{R}T dp_2''}{H dr_b} \quad (2-14)$$

ここでは以下に示すヘンリーの法則が用いられている。

$$p_2'' = H \frac{c_2'}{c_{01}} \quad (2-15)$$

ただし、 H はヘンリー定数である。式(2-12)~(2-14)を式(2-7)に代入して整理すると、

$$\frac{d^2B}{dr_b^2} = q \left(\frac{RT dp_1''}{p_1'' dr_b} \frac{dN_1''}{dr_b} - \frac{\mathfrak{R}T dp_2''}{H dr_b} \frac{dN_1''}{dr_b} \right) \quad (2-16)$$

さらに、理想気体方程式より $N_1'' = V'' \frac{p_1''}{\mathfrak{R}T}$ なので、 N_1'' の導関数は $\frac{dN_1''}{dr_b} = \left(\frac{dV}{dr_b} p_1'' + V'' \frac{dp_1''}{dr_b} \right) \frac{1}{\mathfrak{R}T}$ である。また、

希薄溶液であることから、 $\frac{p_1''}{H} \ll 1$ である。したがって、式(2-16)は以下のように変形できる。

$$\begin{aligned} \frac{d^2B}{dr_b^2} &= q \frac{\mathfrak{R}T dp_1''}{p_1'' dr_b} \frac{1}{\mathfrak{R}T} \left(\frac{dV}{dr_b} p_1'' + V'' \frac{dp_1''}{dr_b} \right) + q \frac{\mathfrak{R}T dp_2''}{H dr_b} \frac{1}{\mathfrak{R}T} \left(\frac{dV}{dr_b} p_1'' + V'' \frac{dp_1''}{dr_b} \right) \\ &= q V'' \frac{dp_1''}{dr_b} \left(\frac{1}{p_1''} \frac{dp_1''}{dr_b} + \frac{1}{H} \frac{dp_2''}{dr_b} \right) + q \left(\frac{dp_1''}{dr_b} + \frac{p_1''}{H} \frac{dp_2''}{dr_b} \right) \frac{dV''}{dr_b} \\ &= \frac{4}{3} \pi q r_b^3 \left[\frac{dp_1''}{dr_b} \left(\frac{1}{p_1''} \frac{dp_1''}{dr_b} + \frac{1}{H} \frac{dp_2''}{dr_b} \right) + \frac{3}{r_b} \left(\frac{dp_1''}{dr_b} + \frac{p_1''}{H} \frac{dp_2''}{dr_b} \right) \right] \\ &= \frac{4\pi q r_b^3}{3p_1''} \left[\frac{dp_1''}{dr_b} + \frac{p_1''}{H} \frac{dp_2''}{dr_b} \right] \left(\frac{3p_1''}{r_b} + \frac{dp_1''}{dr_b} \right) \\ &= \frac{4\pi q r_b^3}{3p_1''} \left[\left(1 - \frac{p_1''}{H} \right) \frac{dp_1''}{dr_b} - \frac{p_1''}{H} \frac{2\gamma}{r_b^2} \right] \left(\frac{3p_1''}{r_b} + \frac{dp_1''}{dr_b} \right) \end{aligned} \quad (2-17)$$

開放系においては、 CH_2Cl_2 の蒸気圧は r_b に依存せず、すなわち $dp_1''/dr_b = 0$ であることから、常に $d^2B/dr_b^2 < 0$ となり不安定である。一方、閉鎖系においては、物質の総量が一定であるため、 $dp_1''/dr_b \neq 0$ となる。したがって、 $d^2B/dr_b^2 > 0$ の安定条件を満たす場合もある。安定条件は次式で与えられる。

$$\frac{dp_1''}{dr_b} + \frac{p_1''}{H} \frac{dp_2''}{dr_b} > 0 \quad (2-18)$$

ここで、 CH_2Cl_2 と N_2 のそれぞれの総物質量は以下のように表すことができる。

$$N_1 = N_1' + qN_1'' = c_1'V' + q \frac{p_1''}{\mathfrak{R}T} \left(\frac{4}{3} \pi r_b^3 \right) = c_{01}V' + q \frac{p_1''}{\mathfrak{R}T} \left(\frac{4}{3} \pi r_b^3 \right) \quad (2-19)$$

$$N_2 = N_2' + qN_2'' = c_2'V' + q \frac{p_2''}{\mathfrak{R}T} \left(\frac{4}{3} \pi r_b^3 \right) \quad (2-20)$$

ここで、希薄溶液を仮定し、 c_1' は純粋な CH_2Cl_2 のモル濃度 c_{01} と等しいとした。式(2-19)、式(2-20)から

$\frac{dp_1''}{dr_b}$, $\frac{dp_2''}{dr_b}$ を求めると、

$$\frac{dp_1''}{dr_b} = - \left(\frac{\mathcal{R}T}{V''} c_{01} \frac{dV'}{dr_b} + 3p_1'' \right) \quad (2-21)$$

$$\frac{dp_2''}{dr_b} = - \frac{1}{\Psi} \left(\frac{\mathcal{R}T}{V''} \frac{c_2}{q} \frac{dV'}{dr_b} + 3p_2'' \right) \quad (2-22)$$

ただし, $\Psi = 1 + \frac{c_2' V' \mathcal{R}T}{q p_2' V''} = 1 + \frac{N_2'}{q N_2}$ である. 式(2-21), 式(2-22)を式(2-5)に代入して整理すると, $\frac{dV'}{dr_b}$ は以下のようによ与えられる.

$$\frac{dV'}{dr_b} = \frac{-3q p_1'' V''}{c_{01} \mathcal{R}T r_b} \left[\frac{\left(1 - \frac{2\gamma}{3p_1'' r_b}\right) \Psi + \left(\frac{p_2''}{p_1''}\right)}{\Psi + \left(\frac{c_2'}{c_{01}}\right)} \right] \quad (2-23)$$

式(2-21)~(2-23)より, 安定条件 $d^2 B / dr_b^2 > 0$ (式(2-18)) は次式のようになる.

$$\frac{dp_1''}{dr_b} + \frac{p_1''}{H} \frac{dp_2''}{dr_b} = \frac{3p_1''}{r_b} \left\{ \frac{\Psi + (p_1''/H)(c_2'/c_{01})}{\Psi + c_2'/c_{01}} \left[\left(1 - \frac{2\gamma}{3p_1'' r_b}\right) \Psi + \frac{p_2''}{p_1''} \right] - \left(\Psi - \frac{c_2'}{c_{01}} \right) \right\} > 0 \quad (2-24)$$

式(2-24)を変形すると, 以下の Ψ に関する二次不等式となる.

$$\Psi^2 - \frac{p_2''}{H} \left[\left(\frac{H}{p_1''} + \frac{p_1''}{H} - 2 \right) \frac{3p_1'' r_b}{2\gamma} - \frac{p_1''}{H} \right] \Psi < 0 \quad (2-25)$$

この不等式を解くことにより, q に関する安定条件が得られる.

$$q > \frac{3c_{01} V' \mathcal{R}T}{4\pi r_b^3 H} \left[\left(\frac{H}{p_1''} + \frac{p_1''}{H} - 2 \right) \frac{3p_1'' p_2'' r_b}{2\gamma H} - \left(\frac{H}{p_2''} + \frac{p_1''}{H} \right) \frac{p_2''}{H} \right]^{-1} \quad (2-26)$$

$$q > \frac{3c_{01} V' \mathcal{R}T}{4\pi r_b^3 H} \left[\frac{3p_2'' r_b}{2\gamma} - 1 \right]^{-1} \equiv q_0$$

ここで, $\frac{p_1''}{H} \ll 1$ かつ p' , T , N_1 , N_2 は一定である. この関係式は, 気泡数 q が閾値 q_0 に達したとき, 系が安定になることを示している. それと同時に, 気泡数が q_0 に達するまでの間は, 安定径が存在しないことも意味している.

次に, 窒素量 N_2 に関する安定条件について考える. 物質の平衡条件 (式(2-3)) と式(2-8)~(2-11)に示される CH_2Cl_2 と N_2 の各成分についての気相と液相の化学ポテンシャル μ より, 気泡内部の各成分の圧力は以下のように表される.

$$p_1'' = \eta p_{01}'' \quad (2-27)$$

$$p_2'' = p' \frac{c_2'}{c_{2s}'} \quad (2-28)$$

ただし、 η は次式で与えられる.

$$\eta = \exp \left[\frac{v_0(p' - p_{01}'')}{\mathfrak{RT}} - \frac{c_2'}{c_1'} \right] \quad (2-29)$$

式(2-27), 式(2-28)をヤング・ラプラスの式 (式(2-4)) に代入すると、 c_2' は以下のように表すことができる.

$$c_2' = c_{2s}' \left(1 - \eta \frac{p_{01}''}{p'} + \frac{2\gamma}{r_b p'} \right) \quad (2-30)$$

ここで希薄溶液 ($c_1' = c_{01}$), ヘンリーの法則 (式(2-15)) を仮定し, 式(2-27)~(2-30)を q に関する安定条件の式 (式(2-26)) に代入すると, 以下のように変形することができる.

$$\begin{aligned} & - \left(\frac{3N_1 \mathfrak{RT}}{q4\pi r_b^3 H} + 1 - \frac{p_1''}{H} \right) - \left(\frac{p_1'' p_2''}{H^2} - \frac{3r_b p_2''}{2\gamma} \left(1 - \frac{p_1''}{H} \right)^2 \right) > 0 \\ & \left\{ \frac{c_{2s}'}{c_{01}} \left(N_1 - q\eta \frac{p_{01}''}{\mathfrak{RT}} \frac{4}{3} \pi r_b^3 \right) + q \frac{p'}{\mathfrak{RT}} \frac{4}{3} \pi r_b^3 \right\} \frac{d}{dr_b} \left(1 - \eta \frac{p_{01}''}{p'} + \frac{2\gamma}{r_b p'} \right) \\ & + \frac{d}{dr_b} \left\{ \frac{c_{2s}'}{c_{01}} \left(N_1 - q\eta \frac{p_{01}''}{\mathfrak{RT}} \frac{4}{3} \pi r_b^3 \right) + q \frac{p'}{\mathfrak{RT}} \frac{4}{3} \pi r_b^3 \right\} \left(1 - \eta \frac{p_{01}''}{p'} + \frac{2\gamma}{r_b p'} \right) > 0 \\ & \frac{dN_2}{dr_b} > 0 \end{aligned} \quad (2-31)$$

この式は、 N_2 - r_b 曲線において、 $dN_2/dr_b > 0$ の領域が安定である事を示している.

2.2.2 閉鎖系におけるマイクロバブルの平衡径

同様の系において, 単気泡及び複数気泡の平衡径について理論解析を行う. 今, 式(2-27)~(2-30)を用いて全物質量の保存式 (式(2-19)と式(2-20)) を表すことを考える. 式(2-27)を式(2-19)へ代入し, 式(2-28)と式(2-30)を式(2-20)へ代入し, V' を消去すると, 様々な気泡数 q に対する窒素の全物質量 N_2 と平衡気泡半径 r_b の関係が以下の式のように表される.

$$N_2 = \left\{ \frac{c'_{2s}}{c_{01}} \left(N_1 - q\eta \frac{p''_{01}}{\mathcal{R}T} \frac{4}{3} \pi r_b^3 \right) + q \frac{p'}{\mathcal{R}T} \frac{4}{3} \pi r_b^3 \right\} \times \left(1 - \eta \frac{p''_{01}}{p'} + \frac{2\gamma}{r_b p'} \right) \quad (2-32)$$

ただし、 p' 、 T 、 N_1 は一定である。また、 η は式(2-29)において、希薄溶液 ($c'_1 = c_{01}$) を仮定し、 c'_2 に式(2-30)を代入することにより r_b の関数として与えた。

Fig. 2-1a 及び Fig. 2-1b に、計算により得られた単気泡($q = 1$)及び複数気泡($q > 1$)に対する N_2 - r_b 曲線を示す。ここで、 $p' = 1 \text{ atm}$ 、 $T = 298 \text{ K}$ 、 $N_1 = \frac{4}{3V'_1} \pi r_d^3$ である。 r_d は CH_2Cl_2 の液滴の有効径、 V'_1 は純粋な CH_2Cl_2 の液相におけるモル体積である。計算には以下のパラメータを用いた。 $c_{01} = V'_1{}^{-1} = 1.56 \times 10^4 \text{ mol m}^{-3}$ 、 $c'_{2s} = 5.30 \text{ mol m}^{-3}$ 、 $\gamma = 2.78 \times 10^{-2} \text{ N m}^{-1}$ 、 $p''_{01} = 5.81 \times 10^4 \text{ Pa}$ 。Fig 2-1a は 5-10 μm の液滴を、Fig. 2-1b は 0.8-1.0 mm の液滴をそれぞれ想定したものである。液滴のサイズを除いて、Fig. 2-1a と Fig. 2-1b の間に違いは無い。どちらの N_2 - r_b 曲線においても、 N_2 が極小値よりも小さければ平衡径は存在しない。 N_2 が極小値に等しい場合はただ一つの平衡径が存在し、 N_2 が極小値よりも大きければ二つの平衡径が存在する。

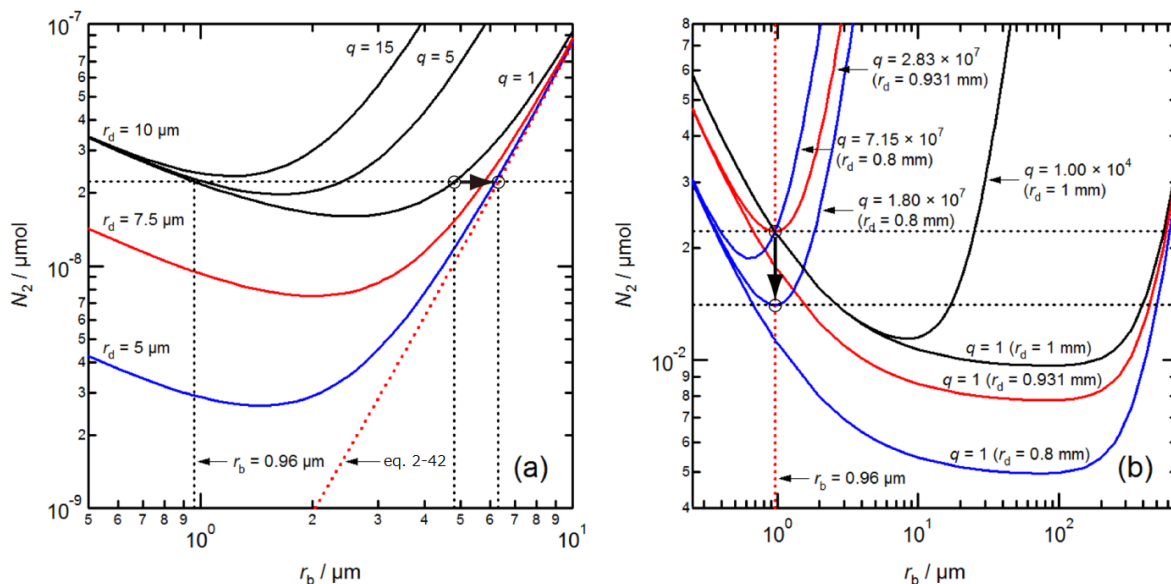


Fig. 2-1 Total molar amount of nitrogen in a closed volume of CH_2Cl_2 -nitrogen solution including a single ($q = 1$) or multiple ($q > 1$) nitrogen bubble vs. bubble radius (N_2 - r_b) curves: (a) effective droplet radius $r_d = 5$ -10 μm and (b) $r_d = 0.8$ -1 mm. In both cases, the system is in the equilibrium state at constant pressure, p' , temperature, T , and total amount of CH_2Cl_2 in moles, N_1 . Here, $p' = 1 \text{ atm}$, $T = 298 \text{ K}$ and $N_1 = \frac{4}{3V'_1} \pi r_d^3$, where V'_1 is the molar volume of pure CH_2Cl_2 in the liquid phase.

2.2.3 提案する中空ポリ乳酸マイクロカプセルの製造法

Fig. 2-1a において、 CH_2Cl_2 -窒素混合溶液の半径が $r_d = 10 \mu\text{m}$ かつ窒素濃度が飽和に近い場合 ($c'_2 \approx c'_{2s}$)、液滴内の窒素の全物質量はおよそ $N_2 = 2.2 \times 10^{-8} \mu\text{mol}$ である。この液滴内に単気泡が生成された場合、平衡半径は $0.96 \mu\text{m}$ と $4.8 \mu\text{m}$ であるが、小さい方は不安定である。今、このような CH_2Cl_2

一室素混合溶液の液滴が、水の連続相中に存在すると考える。この溶液が気泡核を含むと仮定すると、マイクロバブルはこの気泡核から生成される。この場合、 $c'_2 \approx c'_{2s}$ であるため、初めに $r_b = 2\gamma/p'_{01}$ ($= 0.96 \mu\text{m}$)の小さなマイクロバブルが生成されると考えられる。しかしながら、 $r_b = 0.96 \mu\text{m}$ の単気泡($q=1$)若しくは複数気泡(例えば $q=5$)は、 $dN_2/dr_b < 0$ より不安定である。加えて、 $r_d = 10 \mu\text{m}$ かつ $q=15$ の N_2 - r_b 曲線は $N_2 = 2.2 \times 10^{-8} \mu\text{mol}$ に交わらず、これより液滴内に存在できる気泡数には制限がある事が分かる。従って、液滴内の窒素濃度の低下($c'_2 < c'_{2s}$)と共に、気泡は成長及び合体を繰り返し、最終的に $r_b = 4.8 \mu\text{m}$ の単気泡へと成長する。この解析から、閉鎖系を維持することで、 CH_2Cl_2 -窒素混合溶液の液滴内部に単気泡を生成できることが分かる。実際の系では CH_2Cl_2 は水連続相へ溶解するが、その速度は単気泡の生成よりも充分遅いため、液滴径が大きく変化することは無い。その後、 CH_2Cl_2 は時間の経過と共に徐々に水連続相へ溶解するが、窒素のほとんどは液滴内に残る。これは、窒素の水に対する溶解度が、 CH_2Cl_2 に対するそれよりも充分に小さいためである。加えて、 CH_2Cl_2 の溶解速度は、気泡が平衡に到達するまでの緩和時間と比べ充分に遅い。以上のような理由から、プロセスのどの点においても CH_2Cl_2 - N_2 混合溶液の液滴は閉鎖系に近似することが可能である。このような条件において、 N_1 が減少

(r_d が減少)しつつ N_2 が定量を維持する場合、最終的な気泡径 r_b は、式(2-41)に $q=1$ 及び $N_1 = \frac{4\eta p'_{01} \pi r_d^3}{3\mathfrak{R}T}$

$\frac{4p'_1 \pi r_d^3}{3\mathfrak{R}T}$ を代入することで以下のように求めることができる。

$$N_2 = \frac{p'_2}{\mathfrak{R}T} \frac{4}{3} \pi r_b^3 \left(1 - \eta \frac{p'_{01}}{p'_2} + \frac{2\gamma}{r_b p'_2} \right) = \frac{p'_2}{\mathfrak{R}T} \frac{4}{3} \pi r_b^3 \quad (2-33)$$

式(2-42)も同様に Fig. 2-1a に示されている。 $N_2 = 2.2 \times 10^{-8} \mu\text{mol}$ のとき、最終的な気泡径は $r_b = 6.3 \mu\text{m}$ である。Fig. 2-1a の矢印で示されるような、液滴収縮の全ての過程において単気泡は熱力学的に安定である。この事実は、次に示すような製造方法において、単気泡が安定に存在可能であることを示唆している。Fig. 2-2a にその中空マイクロカプセルの製造方法、Gas/O/W 法の概略図を示す。ここでは、 CH_2Cl_2 に代わり、殻物質であるポリ乳酸が溶解した $\text{PLA}-\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 溶液を用いる。先ず、空気を溶解した $\text{PLA}-\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 溶液を、微小液滴として水連続相へ分散させる。時間の経過と共に CH_2Cl_2 が水連続相へ溶解し、液滴内に単気泡が生成され、PLA に覆われる。仮に、均一な $\text{PLA}-\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 液滴が水連続相中に生成できる場合、溶解した空気量 (安定気泡が存在可能な量) が同じであれば、均一な中空ポリ乳酸マイクロカプセルを製造することができる。

Fig. 2-1b において、 CH_2Cl_2 - N_2 液滴が $r_d = 1 \text{ mm}$ かつ窒素濃度が飽和に近い場合 ($c'_2 \approx c'_{2s}$)、液滴内の窒素の全物質量は $N_2 = 2.2 \times 10^{-2} \mu\text{mol}$ である。この液滴を水連続相中に静置すると、 $r_b = 0.96 \mu\text{m}$ のマイクロバブルが徐々に生成される。初期 N_2 濃度が飽和に近く、 N_2 の水に対する溶解度が CH_2Cl_2 に対するそれよりも充分に小さいため、 CH_2Cl_2 が水連続相へ溶解することによりマイクロバブルが徐々に生成されるが、この場合、 N_2 濃度は飽和付近を保ったままである($c'_2 \approx c'_{2s}$)。従って、 $r_b = 0.96 \mu\text{m}$ のマイクロバブルが連続的に生成されることになる。Fig. 2-1b において、単気泡($q=1$, $r_d = 1 \text{ mm}$)及び複数気泡(例えば $q=10^4$, $r_d = 1 \text{ mm}$)は、 $dN_2/dr_b < 0$ より不安定である。しかし、 $N_2 = 2.2 \times 10^{-2} \mu\text{mol}$ を保ちながら時間の経過と共に液滴径 r_d が収縮することで、気泡数 q は増加する。 $q=2.83 \times 10^7$, $r_d = 0.931 \text{ mm}$

に到達したとき、 $r_b = 0.96 \mu\text{m}$ のマイクロバブルは安定となる。これは、この点が $N_2 = 2.2 \times 10^{-2} \mu\text{mol}$ において $N_2 \cdot r_b$ 曲線が極小値を取る唯一の点となるからである。その後、 N_2 飽和を保ちつつ液滴径 $r_d = 0.8 \text{ mm}$ に到達するまで収縮を続けるが、このとき、マイクロバブルが熱力学的安定を維持するためには、気泡数 q が $q = 1.80 \times 10^7$ から 7.15×10^7 までの範囲にある必要がある。 $q = 1.80 \times 10^7$ において、 $N_2 \cdot r_b$ 曲線は $r_b = 0.96 \mu\text{m}$ で極小値を取るが、 $q = 7.15 \times 10^7$ では $(r_b, N_2) = (0.96 \mu\text{m}, 2.2 \times 10^{-2} \mu\text{mol})$ の点を通過する。この解析に従えば、液滴径 r_d が収縮しつつ気泡数 q が増加し続ける状況において、系は安定を維持できることになる。しかしながら、現実の系ではマイクロバブル同士のインタラクションがあるため、液滴内に非常に多くの気泡を維持することは難しい。 N_2 の水に対する溶解度が CH_2Cl_2 に対するそれよりも十分に小さいことから、 N_2 は水連続相には溶け出さず、その結果、液滴収縮と共にマイクロバブルとして液滴外へ放出される(Fig. 2-1b 矢印)。Fig. 2-2bはバブルテンプレート法の概略図である。Gas/O/W法の場合と同様に、 CH_2Cl_2 の代わりに $\text{PLA}-\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 溶液を用いる。まず、空気を溶解した $\text{PLA}-\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 溶液中に多くのマイクロバブルが生成される。次いで、 CH_2Cl_2 が水連続相に溶解するにつれ、 PLA に覆われたマイクロバブルが液滴外へと放出される。このようにして得られた中空マイクロカプセルの内径は、テンプレートとして用いたマイクロバブルの径と等しくなる。

まとめると、Gas/O/W法では空気を溶解した $\text{PLA}-\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 溶液の微小液滴を閉鎖系に保つことで、内部に単気泡が生成される。次いで、 CH_2Cl_2 が水連続相へ溶解することで単気泡を含む液滴が収縮し、結果として中空ポリ乳酸マイクロカプセルが得られる。一方で、バブルテンプレート法では、ミリサイズの液滴内の N_2 濃度を飽和に保ちつつ、 CH_2Cl_2 が水連続相へ溶解することで、ヤングラプラス式より決定される径の均一なマイクロバブルが連続的に生成される。マイクロバブルの数が閾値以上に到達すると、マイクロバブル同士のインタラクションにより、 PLA に覆われたマイクロバブルが液滴外へ放出され、中空ポリ乳酸マイクロカプセルが得られる。このプロセスにおいては、マイクロバブルが液滴外へ徐々に放出されることで、 N_2 濃度が飽和に保たれる。

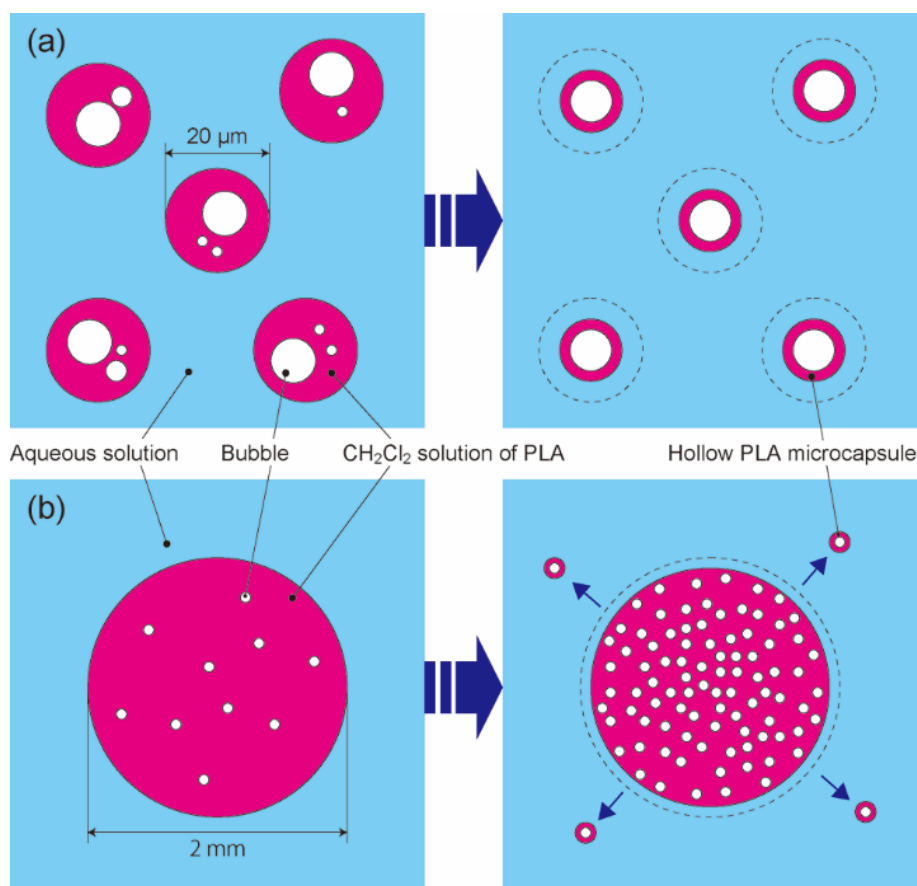


Fig. 2-2 Schematic diagrams of two different fabrication methods of hollow PLA microcapsules: (a) gas/O/W method and (b) bubble template method.

2.2.4 使用試薬

中空マイクロカプセルの殻物質として、分子量 2 kDa 及び 300 kDa のポリ乳酸 (Polysciences, Warrington, PA, USA) を、溶媒としてジクロロメタン (CH₂Cl₂, 純度 99.99%, 和光純薬工業), 界面活性剤としてポリビニルアルコール (ゴーセナール T-350, 日本合成) を用いた。これらは全て試薬グレードである。また、純水は Milli-Q Advantage A10 により精製されたものを用いた。

2.3 結果と考察

2.3.1 中空ポリ乳酸マイクロカプセルの製造

Fig. 2-3a および Fig. 2-3b に二つの異なる中空ポリ乳酸マイクロカプセルの製造方法を示す。(a)は Gas/O/W 法, (b)はバブルテンプレート法である。Gas/O/W 法では、300 kDa の PLA が溶解した溶液の液滴を水連続相中に静置する (Fig. 2-3a 左)。初期 PLA 濃度は 10 g/L であり、初期空気濃度は大気圧下での溶解度に等しい ($c'_2 \approx c'_{2s}$)。製造された中空ポリ乳酸マイクロカプセルの蛍光観察のため、ナイルレッドが予め溶液中に加えられており、そのためピンク色に見える。この液滴に、超音波浴槽を用いて 10 秒間超音波を照射する。これにより液滴中にマイクロバブルが生成され、白く濁って見えるようになる (Fig. 2-3a 中央)。Fig. 2-4 左は超音波照射により液滴内に生成されたマイクロバブルの顕微鏡写真 (10 g/L, 300 kDa) である。様々な径のマイクロバブルが数多く分散していることが確認できる。Fig. 2-4 右

は、5 g/L, 10 g/L 及び 20 g/L の各 PLA (300 kDa)濃度におけるマイクロバブルの径分布である。全体的に分布が広いが、これは超音波を照射していることから、生成直後のマイクロバブルが互いに合体してしまうためだと考えられる。また、濃度が高いほど分布が広がっているが、これは高粘度であることから一時的に微小な水滴を含んでしまっている可能性が考えられる。しかしながら、ポリマー液滴は連続相である水と接しているため、水に関しては開放系であるとみなせる。従って、水滴は時間が経過すると連続相へと放出され、最終的には気泡のみが残ると考えられる。次いで、ホモジナイザーを用いてマイクロバブルを含む液滴と水連続相をかき混ぜる(3500rpm, 10 秒)ことで、マイクロバブルを含む微小液滴として分散させる。攪拌直後には、微小液滴が分散した溶液は濁って見えるが、時間が経過すると大きな液滴が沈殿し、小さな液滴のみが上部で浮遊することで透明に見えるようになる(Fig. 2-3a 右)。水連続相には予め CH_2Cl_2 を溶解させてあるため、微小液滴の CH_2Cl_2 が水連続相へ溶解し、収縮する速度は遅い。Fig. 2-5 左は上部に浮遊する微小液滴の顕微鏡写真である。20 μm から 50 μm 程度の液滴中に、一つまたは複数のマイクロバブルを含んでいることが確認できる。また、気泡を含まない液滴も散見される。多数のマイクロバブルを生成したにも関わらず、全体として液滴に含まれる数は多くはない。一方、マイクロバブルを生成せずに微小液滴とした場合、マイクロバブルが含まれることは無い。さらに、液中乾燥により溶媒を蒸発させても、カプセル内部には空隙は残らなかった。これは、何らかの外部からのエネルギー投入が無い限り、静かに液滴を収縮させ空気濃度を上昇させても気泡として生成されずに、過飽和のまま残るためだと考えられる。従って、微小液滴中にマイクロバブルを入れるためには、非常に多くのマイクロバブル(核)を予め強制的に生成させておく必要があると言える。この事実は、Gas/O/W 法による中空マイクロカプセルの製造において、非常に重要である。Fig. 2-5 右はホモジナイザーの回転数が 2500 rpm, 3500 rpm, 4500 rpm の条件における微小液滴の径分布である。回転数に従って、径が変化していることが確認できる。これは、ホモジナイザーの回転数により外径が制御可能であることを示している。一方、液滴径の分布は広いが、界面活性剤の使用などにより改善が可能であると考えられる。マイクロバブルを含む微小液滴が分散した溶液の上澄みを純水中に移し、残った CH_2Cl_2 を蒸発させることで、カプセル化が完了する。

バブルテンプレート法では、まず、2 kDa の PLA が溶解した CH_2Cl_2 溶液を、シリンジを用いて 2%(w/w) の PVA 水溶液中に静置する(Fig. 3b 左)。初期 PLA 濃度は 2 g/L であり、初期窒素濃度は大気圧下で飽和($c'_2 \approx c'_{2s}$)である。時間の経過と共に液滴の CH_2Cl_2 が水連続相へ溶解することで、内部に多数のマイクロバブルが生成される(Fig. 2-3b 中央)。この方法では超音波のような外力を用いないため、マイクロバブルの生成過程において溶液の窒素濃度は飽和を保つ。そのため、生成されるマイクロバブルの径は $r_b = 2\gamma/p''_{01}$ ($= 0.96 \mu\text{m}$)に近いものとなる。また、平衡径を持つため、超音波を照射した場合と比較して均一なマイクロバブルが得られる。一方、生成される気泡数は比較的少ない。そのため、この方法は Gas/O/W 法には向かない。マイクロバブルを含む PLA 溶液の液滴を暫く放置すると、PLA に覆われたマイクロバブルが自発的に液滴外の水連続相へと放出される(Fig. 2-3b 右)。数時間後 CH_2Cl_2 は完全に蒸発し、PLA の粒子と中空マイクロカプセルがガラス容器中に残る。得られた中空マイクロカプセルは収集、精製され、乾燥させる。精製過程において、中空マイクロカプセルの表面に残留した PVA を除去するために、40 $^{\circ}\text{C}$ の純水を用いた。どちらの製造方法においても、最終的に製造されるものは白い粉状であった。顕微鏡観察により、どちらの方法により得られた中空マイクロカプセルも、乾燥後も形状を保つ強靱な殻を持つことが明らかになった。

(a) Gas/O/W method



(b) Bubble template method

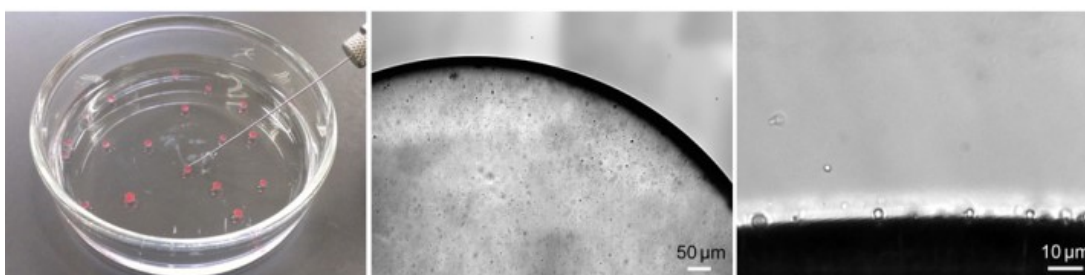


Fig. 2-3 Procedures of two different fabrication methods of hollow PLA microcapsules: (a) gas/O/W method and (b) bubble template method.

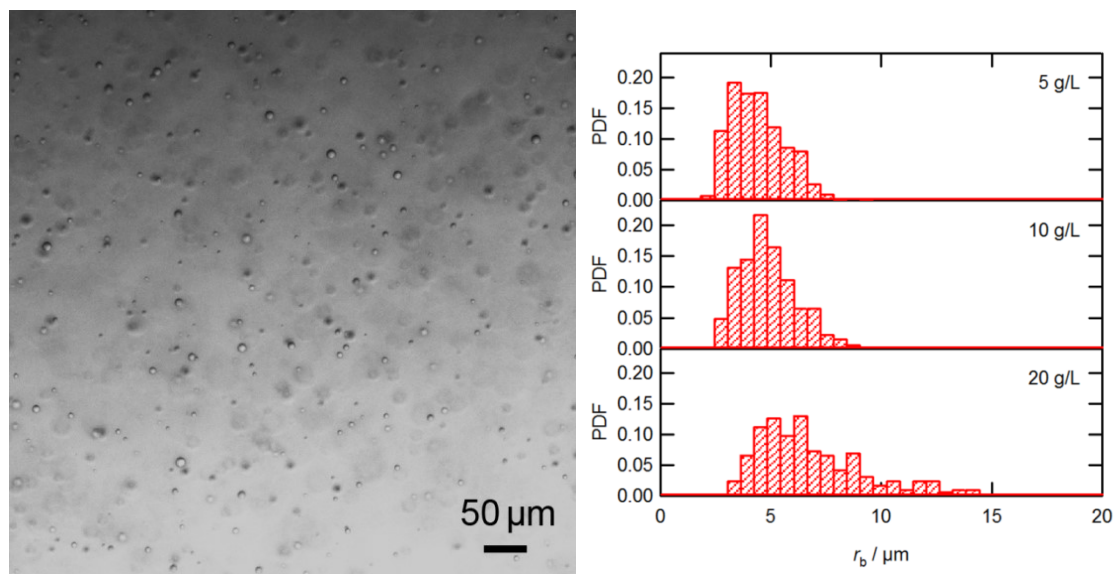


Fig. 2-4 Bright-field microscopy images of bubbles in the PLA solution (10g/L,300kDa)(left) and radius distributions of bubbles in the PLA solution (5g/L,10g/L,20g/L,300kDa)(right).

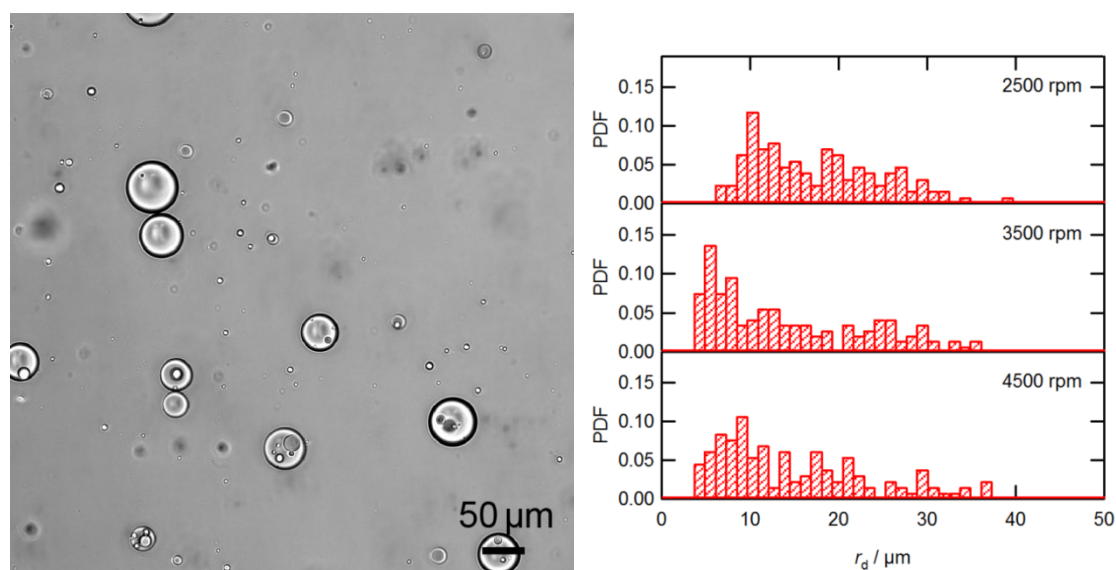


Fig. 2-5 Bright-field microscopy images of PLA-CH₂Cl₂ droplets(3500rpm)(left) and radius distributions of PLA-CH₂Cl₂ droplets(2500rpm,3500rpm,4500rpm)(right).

2.3.2 中空ポリ乳酸マイクロカプセルの径分布

Fig. 2-6a 及び Fig. 2-6b は、Gas/O/W 法及びバブルテンプレート法により得られた中空ポリ乳酸マイクロカプセルの明視野及び蛍光画像である。これらの画像は同じ倍率で撮影したものである。画像より、Gas/O/W 法により得られた中空マイクロカプセルのサイズは、バブルテンプレート法により得られたものと比べ桁ほど大きいことが分かる。Fig. 2-6a において、幾つかの粒子は単気泡を含んでいるが、複数気泡や、気泡を含まない粒子なども見られる。気泡を含まない粒子が製造される原因としては、予め生成させる核数が不十分であったことが考えられる。加えて、単気泡を含む粒子の幾つかは、表面に球状の孔を持つことが確認できる。これは、気泡が液滴内に残ることができず、PLA が析出する過程において液滴内から水連続相に放出されたことを意味する。Fig. 2-6b の蛍光画像からは、内部が暗いリング状の蛍光が浮かび上がっていることが確認できる。これは、確実に単気泡を含む中空マイクロカプセルが製造されたことを示している。Fig. 2-7a 及び Fig. 2-7b は Gas/O/W 法及びバブルテンプレート法により製造された中空ポリ乳酸マイクロカプセルの外径及び内径分布を示している。Gas/O/W 法により製造されたカプセルの外径は、平均半径 5.49 μm, 標準偏差 2.14 μm, PI(= 標準偏差/平均半径)39.0%, 内径は、平均半径 2.35 μm, 標準偏差 0.93 μm, PI 39.6%であった。バブルテンプレート法により製造されたカプセルに関しては、外径は、平均半径 0.78 μm, 標準偏差 0.060 μm, PI 7.69%であり、内径は、平均半径 0.42 μm, 標準偏差 0.058 μm, PI 13.6%であった。Gas/O/W 法により製造されたカプセルは、バブルテンプレート法により製造されたものと比べ外径、内径共に PI が大きいことから、Gas/O/W 法では不均一なカプセルが製造されたと言える。しかしながら、Gas/O/W 法では外径は微小液滴を分散させるプロセスに依存しているため、界面活性剤の使用などにより改善が可能である。また、内径に関しては、理論でも示されたように、最終的にカプセル内に残る気泡径は微小液滴内に溶解するガス量で決まる。従って、ガス溶解量を詳細に制御することで、内径を制御することが可能になると考えられる。

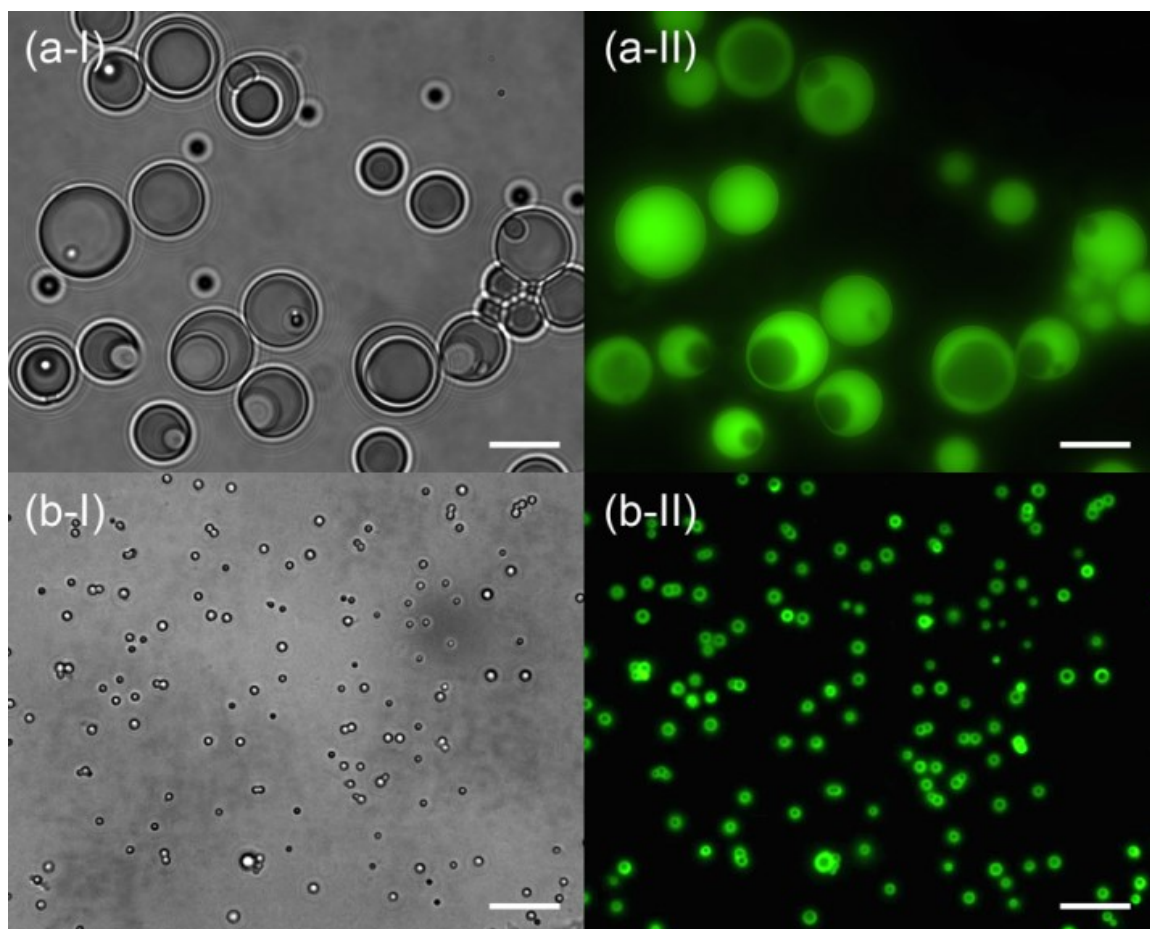


Fig. 2-6 (I) Bright-field and (II) fluorescence microscopy images of hollow PLA microcapsules fabricated by (a) gas/O/W method and (b) bubble template method. The scale bar represents 10 μm .

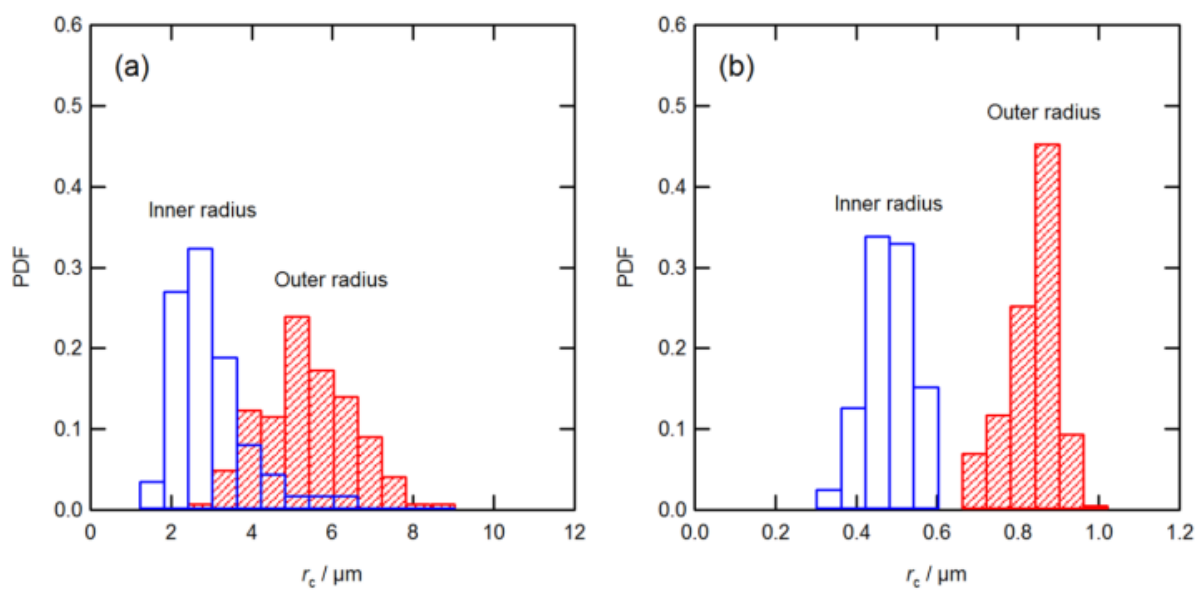


Fig. 2-7 Radius distributions of hollow PLA microcapsules fabricated by (a) gas/O/W method and (b) bubble template method.

2.4 結論

より大きな中空マイクロカプセルを製造するために、新たな製造方法、Gas/O/W 法を提案した。この研究から、以下の結論が導き出された。

1. 閉鎖系 CH_2Cl_2 -窒素混合溶液内での平衡気泡径の存在を明らかにし、より大きな中空ポリ乳酸マイクロカプセルの製造が可能な Gas/O/W 法を提案した。同時に、バブルテンプレート法についても、理論的な解析を行った。
2. 二つの異なる製造方法、Gas/O/W 法及びバブルテンプレート法のデモンストレーションに成功した。得られた顕微鏡画像から、Gas/O/W 法により製造された中空ポリ乳酸マイクロカプセルが、バブルテンプレートにより製造されたものと比べ、一桁ほど大きいことが確認された。
3. Gas/O/W 法により得られた中空マイクロカプセルは比較的不均一であり、気泡を含まない粒子も散見された。この改善には、ガス溶解量を詳細に制御しつつ、予め溶液内に大量の核を生成する必要がある。

第3章 ジクロロメタンに溶解するポリ乳酸が各種ガス (CO₂, N₂, He)の溶解度に与える影響

3.1 緒言

第2章では、熱力学的解析を元に新たな中空マイクロカプセルの製造法である Gas/O/W 法を提案した。実験によるデモンストレーションを行ったところ、バブルテンプレート法により製造されたものと比較して一桁程度大きな中空マイクロカプセルが製造されたことが確認された。しかしながら、カプセル殻厚を任意に制御することや、すべての粒子に気泡を入れることはできておらず、制御に課題が残った。前者に関しては、Gas/O/W 法の原理的に、気泡径はポリマー溶液に溶解するガスの量で決まるため、ポリマー溶液に対するガス溶解度に関する知見が重要である。また、後者に関しては初期に生成する気泡核数が重要であり、これもガス溶解度の影響を受けると考えられる。

純粋なジクロロメタンに対する各種ガスの溶解度は、Shirono ら¹²⁹ 報告されているが、Molino ら¹³⁰ は、ジクロロメタンにポリ乳酸が溶解した場合、ポリ乳酸の濃度によってガス溶解度が増加することを発見した。Molino らは Pressure decay 法と呼ばれる、密閉容器中の全圧の低下をモニターし、平衡状態に達した時の全圧から溶解度を求める方法を用いた。ここで、全圧の低下は、ガスがポリマー溶液に溶解したことを意味している。

この章の目的は、Molino らの計測したデータを用いて、ポリマー溶液に対するガス溶解度を予測する理論モデルを提案し、半経験式を導くことである。はじめに、Molino らのヘンリー定数の計算方法の不確かさ解析と、Peng-Robinson 状態方程式を用いた気液平衡推算と実験データの比較を行うことで、Molino らの結果の正確性を確認した。その後、化学平衡を仮定した理論モデルを提案し、実験データから半経験式を導出した。

この章の構成は以下の通りである。3.2 章は、Peng-Robinson 状態方程式を用いた気液平衡推算の方法についての説明である。3.3 章は、ヘンリー定数計算の不確かさ解析の方法についての説明である。3.4 章では、3.2 章と 3.3 章で示した方法を用いて、理論解析と実験計測の比較検討を行った。3.5 章は、理論モデルの提案と半経験式の導出である。3.6 章に結論を示す。

3.2 状態方程式による気液平衡推算方法

Peng-Robinson 状態方程式を用いて、(1) CH₂Cl₂ 及び(2) CO₂, N₂, He の二成分系における気液平衡推算を行う。既知の値は温度 T 、液相のモル分率 x_1, x_2 ($x_1 + x_2 = 1$) であり、変数は全圧 p 、気相のモル分率 y_1, y_2 ($y_1 + y_2 = 1$)、液相のモル体積 v' 、気相のモル体積 v'' である。なお、『 ' 』、『 '' 』は液相、気相、『 ₁ 』、『 ₂ 』は CH₂Cl₂, N₂ をそれぞれ表している。気液平衡状態では、それぞれの成分の液相と気相のフガシティが釣り合う。

$$f'_1 = f''_1 \quad (3-1)$$

$$f'_2 = f''_2 \quad (3-2)$$

ここで、 f_i' 及び f_i'' は、成分 i の液相及び気相におけるフガシティである。これらは以下のように表すことができる。

$$f_1' = x_1 \phi_1' p \quad (3-3)$$

$$f_1'' = y_1 \phi_1'' p \quad (3-4)$$

$$f_2' = x_2 H \quad (3-5)$$

$$f_2'' = y_2 \phi_2'' p \quad (3-6)$$

x_i 及び y_i は液相及び気相のモル分率、 ϕ_i' 及び ϕ_i'' は液相及び気相のフガシティ係数である。 H は Shirono ら¹²⁹により導かれたヘンリー一定数である。Peng-Robinson 状態方程式は次に示す通りである。

$$p = \frac{\mathfrak{R}T}{v' - b'} - \frac{a'}{v'(v' + b') + b'(v' - b')} \quad (3-7)$$

$$p = \frac{\mathfrak{R}T}{v'' - b''} - \frac{a''}{v''(v'' + b'') + b''(v'' - b'')} \quad (3-8)$$

\mathfrak{R} は気体定数であり、 a' 、 b' 、 a'' 、 b'' は液相及び気相のパラメータである。これらは以下のように表される。

$$a' = \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 x_i x_j a_{ij} \quad (3-9)$$

$$a'' = \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 y_i y_j a_{ij} \quad (3-10)$$

$$b' = \sum_{i=1}^2 x_i b_i \quad (3-11)$$

$$b'' = \sum_{i=1}^2 y_i b_i \quad (3-12)$$

ここで,

$$a_{ij} = (a_i a_j)^{1/2} \quad (3-13)$$

$$a_i = \left[0.45724 \frac{\Re^2 T_{ci}^2}{p_{ci}} \right] \left[1 + (0.37464 + 1.54226\omega_i - 0.26992\omega_i^2) \left(1 - \left(\frac{T}{T_{ci}} \right)^{1/2} \right) \right]^2 \quad (3-14)$$

$$b_i = 0.7780 \frac{\Re T_{ci}}{p_{ci}} \quad (3-15)$$

である. T_{ci} , p_{ci} , ω_i はそれぞれ臨界圧力, 臨界温度, 偏心因子である. なお, 計算には Table 3.1 に示す値を用いた.

Table 3-1 T_{ci} , p_{ci} and ω_i for each substance.

Substance	T_{ci} [K]	p_{ci} [bar]	ω_i
CH ₂ Cl ₂	508	63.55	0.199
CO ₂	304.18	73.80	0.228
N ₂	126.19	33.978	0.040
He	5.2	2.274	-0.390

成分*i*に対する液相及び気相のフガシティ係数は以下のように表される.

$$\ln \phi_i' = \frac{b_i}{b'} (Z' - 1) - \ln(Z' - B') - \frac{A'}{2\sqrt{2}B'} \left(\frac{2}{a'} \sum_{j=1}^2 x_j a_{ij} - \frac{b_i}{b'} \right) \ln \left[\frac{Z' + (1 + \sqrt{2})B'}{Z' + (1 - \sqrt{2})B'} \right] \quad (3-16)$$

$$\ln \phi_i'' = \frac{b_i}{b''} (Z'' - 1) - \ln(Z'' - B'') - \frac{A''}{2\sqrt{2}B''} \left(\frac{2}{a''} \sum_{j=1}^2 x_j a_{ij} - \frac{b_i}{b''} \right) \ln \left[\frac{Z'' + (1 + \sqrt{2})B''}{Z'' + (1 - \sqrt{2})B''} \right] \quad (3-17)$$

ここで, $Z = pv/\Re T$ は圧縮率因子である. また, A 及び B は以下に示す無次元数である.

$$Z' = \frac{pv'}{\Re T}, \quad Z'' = \frac{pv''}{\Re T}, \quad A' = \frac{a'p}{\Re^2 T^2}, \quad A'' = \frac{a''p}{\Re^2 T^2}, \quad B' = \frac{b'p}{\Re T}, \quad B'' = \frac{b''p}{\Re T} \quad (3-18)$$

3.3 ヘンリー一定数の計算における不確かさ解析方法

Molino ら¹³⁰は、pressure decay 法を用いて圧力容器内の全圧と温度、溶液質量を測定し、これらのデータからヘンリー一定数を計算した。この節では、Molino らが行った計算方法に対する不確かさ解析の方法について記す。不確かさ解析の方法に先立ち、まずは Molino らが行った計算方法について説明する。計算方法は以下に示す通りである。今、任意の温度 T および PLA 濃度 b_{PLA} を仮定すると、保存則より以下の4式が成り立つ。

$$p'' = p_1'' + p_2'' \quad (3-19)$$

$$V = V' + V'' \quad (3-20)$$

$$N_1 = N_1' + N_1'' \quad (3-21)$$

$$N_2 = N_2' + N_2'' \quad (3-22)$$

なお、 N は物質質量を表している。求めるべきヘンリー一定数 H は以下のように表される。

$$H = \frac{p_2''}{x_2} \quad (3-23)$$

ここで、 x_2 は以下のように表される。

$$x_2 = \frac{N_2'}{N_1' + N_2'} \quad (3-24)$$

実験系を考えると、前述の通り、平衡全圧 p は平衡状態における測定圧力そのものであり、全容積 V は容器の寸法から、溶媒物質質量 n_1 は質量測定によりそれぞれ確定している。従って、未知数は p_1'' , p_2'' , V' , V'' , N_1' , N_1'' , N_2 , N_2' , N_2'' の9つである。これら全てを求めるためには、式(3-19)~(3-22)に加え、未知数に関する独立した式が少なくともあと5つ必要である。

以下において、 p_1'' に関する式を導く。今、溶媒分圧 p_1'' を純物質の飽和蒸気圧と仮定し、温度 T の関数とすると、以下のような関係となる。

$$p_1'' = f(T) \quad (3-25)$$

尚、この仮定については、Molino らの実験において確認されている。従って、飽和蒸気圧の予測式を用いることができる。予測式としては、以下に示す Antoine の式¹³¹を用いた。

$$\log_{10} p_1'' = A - \frac{B}{T + C - 273.15} \quad (3-26)$$

ここで、飽和蒸気圧 p_1'' [bar]、温度 T [K]かつ $A = 4.07622$, $B = 1070.070$, $C = 223.240$ とした。これより、 p_1'' の値が確定する。

次に、 V' に関する式を導く。液相の体積 V' は、以下のような式で表すことができる。

$$V' = \frac{N_1' M_1}{\rho_1} + V_{\text{PLA}}' \quad (3-27)$$

ここで、 M_1 , ρ_1 は溶媒のモル質量および溶媒密度であり、 V_{PLA}' はPLAを追加したことによる体積増加分である。溶媒のモル質量 M_1 は、ジクロロメタンの化学式 CH_2Cl_2 より 84.93 g/mol と仮定した。本研究では、 V_{PLA}' を以下のようにモデル化した。

$$V_{\text{PLA}}' = N_1' M_1 \times \frac{b_{\text{PLA}} M_{\text{PLA}}}{\rho_{\text{PLA}}} \quad (3-28)$$

ここで、 ρ_{PLA} はPLAの密度である。 M_{PLA} は、前述の通り分子量により決まる値である。この式は、 CH_2Cl_2 に加えたPLAの体積分がそのまま増加するということを意味している。そのため、PLA、溶媒および溶液の密度が等しい($\rho_{\text{PLA}} = \rho_1 = \rho$)と仮定することが可能となる。この仮定に従い、式(3-28)を式(3-27)に代入すると、以下のように液相の体積 V' が得られる。

$$V' = \frac{N_1' M_1}{\rho} (1 + b_{\text{PLA}} M_{\text{PLA}}) \quad (3-29)$$

本研究では、液相の体積 V' は式(3-29)のようにPLA濃度 b_{PLA} の関数として表す。密度 ρ は、以下に示す CH_2Cl_2 の温度 T [K]に関する密度予測式から求めた。

$$\rho = A - B(T - T_0) - C(T - T_0)^2 \quad (3-30)$$

ここで、 $A = 1351.1$, $B = 1.26083$, $C = 0.00645833$, $T_0 = 273.15$ とした。以上より、 V' の値が求められる。

次は、 N_1'' および N_2'' に関する式を導く。溶媒およびガスの気相における物質量は、理想気体の状態方程式から以下のように示すことができる。

$$N_1'' = \frac{p_1'' V''}{RT} \quad (3-31)$$

$$N_2'' = \frac{p_2'' V''}{RT} \quad (3-32)$$

これより、 N_1'' および N_2'' の値が得られる。

最後に、 N_2 に関する式を導く。ガスの全物質量 N_2 は、次のようにして得られる。容器にガスを供給した直後では、供給されたガスはすべて気相の状態にある。ここで、供給された直後のガスの体積 V_i'' は、ガスが供給される前の体積と等しいと仮定すると、 V_i'' は以下のように表される。

$$\begin{aligned} V_i'' &= V - V_i' \\ &= V - \frac{N_1' M_1}{\rho_i} (1 + b_{PLA} M_{PLA}) \end{aligned} \quad (3-33)$$

密度 ρ_i は、ガス供給直後の温度 T_i を用いて式(3-30)より算出した。また、ガス供給直後では、圧力および気相のガス物質量に関して、以下の2式が成立する。

$$p_i'' = p_{1i}'' + p_{2i}'' \quad (3-34)$$

$$N_{2i}'' = \frac{p_{2i}'' V_i''}{RT_i} \quad (3-35)$$

p_{1i}'' は、 T_i を用いて、式(3-26)より求めることができる。初期全圧 p_i'' は既知であることから、式(3-19)より p_{2i}'' の値を得ることができる。得られた V_i'' および p_{2i}'' を用いることで、式(3-35)より N_{2i}'' が求まる。 N_{2i}'' は、ガス供給直後において全てのガスが気相であるという仮定より、 N_2 に等しい。これより、 N_2 が求められる。

以上より、任意の p'' 、 V 、 T 、 N_1 、 b_{PLA} において、式(3-19)~(3-22)、式(3-26)、式(3-29)、式(3-31)、式(3-32)、式(3-35)の9つの式が解かれ、9つの未知数 p_1'' 、 p_2'' 、 V' 、 V'' 、 N_1' 、 N_1'' 、 N_2 、 N_2' 、 N_2'' が得られる。これらを用いることで、式(3-23)および式(3-24)より、ヘンリー一定数 H を求めることが可能となる。実験上では、初期全圧、初期温度、平衡全圧、平衡温度、および溶液の全質量を測定するのみでヘンリー一定数 H を推算可能である。

次に、Molino らが用いた計算方法の不確かさ解析を行う。ヘンリー一定数を求めるために Molino らが測定したのは、圧力、温度および質量である。ここでは、これら各々の不確かさから、ヘンリー一定数についての合成標準不確かさを求める方法について述べる。式(3-23)および式(3-24)より、ヘンリー一定数 H は以下のように表すことができる。

$$H = \frac{p_2'' (N_1' + N_2')}{N_2'} \quad (3-36)$$

不確かさの伝播則の公式¹³²より、合成標準不確かさは以下の式で示される。

$$\begin{aligned}
 u(H) = & \left[\left(\frac{\partial H}{\partial N'_1} u(N'_1) \right)^2 + \left(\frac{\partial H}{\partial N'_2} u(N'_2) \right)^2 + \left(\frac{\partial H}{\partial p''_2} u(p''_2) \right)^2 + 2 \frac{\partial H}{\partial N'_1} \frac{\partial H}{\partial N'_2} u(N'_1, N'_2) \right. \\
 & \left. + 2 \frac{\partial H}{\partial N'_1} \frac{\partial H}{\partial p''_2} u(N'_1, p''_2) + 2 \frac{\partial H}{\partial N'_2} \frac{\partial H}{\partial p''_2} u(N'_2, p''_2) \right]^{1/2}
 \end{aligned} \tag{3-37}$$

ここで $u(H)$, $u(N'_1)$, $u(N'_2)$, $u(p''_2)$ はそれぞれ H , N'_1 , N'_2 , p''_2 の標準不確かさである. $u(N'_1, N'_2)$, $u(N'_1, p''_2)$, $u(N'_2, p''_2)$ はそれぞれ (N'_1, N'_2) , (N'_1, p''_2) , (N'_2, p''_2) の間における共分散である. また, $\frac{\partial H}{\partial N'_1}$, $\frac{\partial H}{\partial N'_2}$, $\frac{\partial H}{\partial p''_2}$ は式(3-36)および式(3-24)より以下のように表すことができる.

$$\frac{\partial H}{\partial N'_1} = \left(\frac{H}{N'_2} \right) x_2 \tag{3-38}$$

$$\frac{\partial H}{\partial N'_2} = - \left(\frac{H}{N'_2} \right) \left(\frac{N'_1}{N'_2} \right) x_2 \tag{3-39}$$

$$\frac{\partial H}{\partial p''_2} = \frac{H}{p''_2} \tag{3-40}$$

今, 液相のガス量が, 液相の溶媒量に比べ十分に小さいことから, $x_2 \approx N'_2/N'_1$ と仮定し, 式(3-38)~(3-40)を考慮すると, 式(3-37)は以下のように近似することができる.

$$\frac{u(H)}{H} = \left[\left(\frac{u(N'_1)}{N'_1} \right)^2 + \left(\frac{u(N'_2)}{N'_2} \right)^2 + \left(\frac{u(p''_2)}{p''_2} \right)^2 + 2 \frac{u(N'_1, N'_2)}{N'_1 N'_2} + 2 \frac{u(N'_1, p''_2)}{N'_1 p''_2} + 2 \frac{u(N'_2, p''_2)}{N'_2 p''_2} \right]^{1/2} \tag{3-41}$$

ここで, $|u(N'_1, N'_2)| \leq u(N'_1)u(N'_2)$ となることから, (N'_1, p''_2) および (N'_2, p''_2) の組み合わせでも同じことが成り立つ.

$u(N'_1)$ については, N'_1 の値は式(3-20), 式(3-21), 式(3-29), 式(3-31)から以下のように算出される.

$$N'_1 = N_1 \left\{ \left(1 - \frac{p'_1 V}{N_1 \mathcal{R} T} \right) / \left(1 - \frac{p'_1 v}{N_1 \mathcal{R} T} \right) \right\} \tag{3-42}$$

ここで,

$$v = \frac{M_1}{\rho} (1 + b_{\text{PLA}} M_{\text{PLA}}) \quad (3-43)$$

である.

N_1 の値は以下の式より求められる.

$$N_1 = \frac{1}{M_1} (m - m_{\text{PLA}} - m_{\text{PV}}) \quad (3-44)$$

ここで m , m_{PLA} , m_{PV} は測定された全質量, PLA 質量, 圧力容器質量である.

$u(N_2')$ に関しては, N_2 の値は式(3-19), 式(3-32)より,

$$N_2 = \frac{\{p_i'' - p_1''(T_i)\}V_i''(T_i)}{\mathfrak{R}T_i} \quad (3-45)$$

同様に, N_2'' は以下のように得られる.

$$N_2'' = \frac{\{p'' - p_1''(T)\}V''(T)}{\mathfrak{R}T} \quad (3-46)$$

気相体積 V'' は以下のように式(3-20), 式(3-21), 式(3-29), 式(3-31), 式(3-43)から算出される.

$$V'' = V \left\{ \left(1 - \frac{N_1 v}{V}\right) / \left(1 - \frac{p_1'' v}{\mathfrak{R}T}\right) \right\} \quad (3-47)$$

$u(p_2'')$ については, p_2'' の値は式(3-19)から単純に計算することができる.

以上の式を用いることで, ヘンリー一定数についての合成標準不確かさを求めることができる.

3.4 気液平衡推算と不確かさ解析による実験結果の評価

Peng-Robinson 状態方程式を用いた気液平衡推算結果を Table 3-2~3-4 に示す. 気相におけるガスのモル分率は, 温度が上昇するにつれ減少する傾向が見られる. これは, CH₂Cl₂の蒸気圧が上昇するためである. また, モル分率の値は He > N₂ > CO₂の順であるが, これはガスの溶解度の差を意味している. 圧力が大きく異なるため, それぞれのガスで溶解度が大きく異なることが分かる. 液相におけるガスのモル分率は全体的に小さく, 0に近い値になっている. これは, 系に存在する CH₂Cl₂の物質質量に対しガスの物質質量が充分少ない希薄溶液であることを表している.

Table 3-2 The calculation results of the vapor-liquid equilibria for the binary of CH₂Cl₂ and CO₂.

T/K	x_1	x_2	p''/MPa	y_1	y_2	$v'/m^3 mol^{-1}$	$v''/m^3 mol^{-1}$
302.4	0.9883	0.011631	0.227	0.32302	0.67698	6.6118×10^{-5}	1.0813×10^{-2}
297.4	0.98819	0.011809	0.206	0.29402	0.70598	6.5684×10^{-5}	1.1747×10^{-2}
292.4	0.98804	0.011962	0.186	0.26696	0.73304	6.5266×10^{-5}	1.2819×10^{-2}
287.4	0.98786	0.012142	0.168	0.24043	0.75957	6.4861×10^{-5}	1.3977×10^{-2}

Table 3-3 The calculation results of the vapor-liquid equilibria for the binary of CH₂Cl₂ and N₂.

T/K	x_1	x_2	p''/MPa	y_1	y_2	$v'/m^3 mol^{-1}$	$v''/m^3 mol^{-1}$
302.1	0.99784	0.002159	0.693	0.11078	0.88922	6.6286×10^{-5}	3.5860×10^{-3}
297.1	0.99796	0.002038	0.669	0.09487	0.90513	6.5865×10^{-5}	3.6568×10^{-3}
292.2	0.99806	0.001935	0.651	0.08039	0.91961	6.5465×10^{-5}	3.6989×10^{-3}
287.2	0.99817	0.001828	0.633	0.06739	0.93261	6.5072×10^{-5}	3.7415×10^{-3}

Table 3-4 The calculation results of the vapor-liquid equilibria for the binary of CH₂Cl₂ and He.

T/K	x_1	x_2	p''/MPa	y_1	y_2	$v'/m^3 mol^{-1}$	$v''/m^3 mol^{-1}$
302.0	0.99910	0.000901	1.095	0.07026	0.92974	6.6256×10^{-5}	2.2862×10^{-3}
297.1	0.99920	0.000801	1.038	0.06130	0.9387	6.5850×10^{-5}	2.3743×10^{-3}
292.2	0.99926	0.000736	1.019	0.05143	0.94857	6.5453×10^{-5}	2.3802×10^{-3}
287.3	0.99931	0.000692	1.026	0.04184	0.95816	6.5068×10^{-5}	2.3257×10^{-3}

次に, Molino ら¹³⁰により測定されたデータを Table 3-5, 3-6 に示す. Table 3-5 は各種ガス条件(CO₂, N₂, He)および PLA 濃度条件に対する, ポリマー溶液の全圧と液相に溶解したガスのモル分率の温度変化をそれぞれ示している. Table 3-6 は同じ質量分率 PLA 濃度における PLA 分子量(2, 45, 300 kDa)に対する, ポリマー溶液の全圧と液相に溶解したガスのモル分率の温度変化である. ここで, Molino らのデータから計算したヘンリー定数の不確かさ解析を行う. $u(N'_1)$ に関しては, 式(3-42)から求めることができる. 圧力測定との比較により, 質量測定における不確かさは無視できた. $p'_1 V/N_1 \mathcal{R}T$ と $p'_1 v/N_1 \mathcal{R}T$ のオーダーは 10^{-3} であることより, $u(N'_1)/N'_1$ のオーダーは最高でも 10^{-3} である. $u(N'_2)$ に関しては, 式(3-22), 式(3-45), 式(3-46)から得られる. 初期圧力 p'_i , 平衡圧力 p'' はおおよそ 10^3 kPa であり, CH₂Cl₂の飽和蒸気圧 p''_1 はおおよそ 30–70 kPa であった. 測定温度 T が初期温度 T_i と等しかつたと仮定すると, He

の溶解による圧力変化 $p_i'' - p''$ は10 kPaのオーダーであった。これは、供給されたHeガスの1–10%が溶液に溶解したということである。初期圧力および平衡圧力の標準不確かさ $u(p_i'')$, $u(p'')$ は、Molinoらの予備実験より約1 kPaであった。従って、 $p_i'' - p''$ の相対標準不確かさ $u(p_i'' - p'')/(p_i'' - p'')$ は 10^{-2} – 10^{-1} である。 $u(p_2'')$ については、式(3-19)を用いて考える。測定圧力はおよそ 10^3 kPaで標準不確かさはおよそ1 kPaであった。また、算出された p_1'' はおよそ30–70 kPaであり、誤差は1 kPa以下であることから、 $u(p_2'')/p_2''$ は約 10^{-3} である。以上の結果として、 $u(N_2'')/N_2'' \gg u(N_1'')/N_1''$ および $u(p_2'')/p_2''$ と言える。さらに、 $(u(N_2'')/N_2'')^2 \gg u(N_1'')u(N_2'')/(N_1''N_2'') \geq |u(N_1'', N_2'')/(N_1''N_2'')|$ であることから、 $(u(N_2'')/N_2'')^2$ は共分散 $u(N_1'', N_2'')/(N_1''N_2'')$ よりも充分大きいと言える。同様に、 $(u(N_2'')/N_2'')^2 \gg |u(N_1'', p_2'')/(N_1''p_2'')|$ および $|u(N_2'', p_2'')/(N_2''p_2'')|$ である。従って、 $(u(N_2'')/N_2'')^2$ は式(3-41)の右辺における唯一の大きな項である。結果的には、ヘンリー定数 H の不確かさは N_2'' の不確かさに支配される。つまり、 $u(H)/H \approx u(N_2'')/N_2''$ であり、 $u(H)$ は最も溶解度の低いHeの場合の1–10%であると言える。

Table 3-5 Total pressure over solutions, p'' , and mole fractions of dissolved gases in the liquid phase, x_2 , as a function of temperature, T , for the solute gases of (a) CO₂, (b) N₂, and (c) He and the CH₂Cl₂ solutions of 2 kDa PLA at $b_{PLA} = 0, 3.78 \times 10^{-3}, 1.13 \times 10^{-2}, 1.89 \times 10^{-2},$ and $2.64 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$.^a

(a) CO₂

$b_{PLA}/\text{mol kg}^{-1}$	T/K	$x_2 \times 10^3$	p''/MPa
0	302.4	11.631	0.224
	297.4	11.809	0.202
	292.4	11.962	0.183
	287.4	12.142	0.165
3.78×10^{-3}	302.7	21.272	0.361
	297.5	21.629	0.335
	292.6	22.095	0.310
	287.6	22.461	0.289
1.13×10^{-2}	302.3	11.858	0.245
	297.4	11.961	0.225
	292.4	12.009	0.209
	287.5	12.107	0.193

1.89×10^{-2}	302.2	16.409	0.287
	296.4	16.643	0.262
	292.4	16.786	0.247
	287.5	17.098	0.227
2.64×10^{-2}	302.4	16.933	0.277
	297.5	17.092	0.256
	292.9	17.309	0.236
	287.8	17.501	0.217

^aStandard uncertainties u are $u(T) = 0.1$ K, $u(x_2) = 10^{-5}$, and $u_r(p'') = 0.02$.

(b) N₂

$b_{PLA}/\text{mol kg}^{-1}$	T/K	$x_2 \times 10^3$	p''/MPa
0	302.1	2.159	0.685
	297.1	2.038	0.664
	292.2	1.935	0.644
	287.2	1.828	0.626
3.78×10^{-3}	302.4	2.212	0.673
	297.7	2.101	0.653
	293.0	1.992	0.634
	287.8	1.873	0.616
1.13×10^{-2}	302.4	2.453	0.701
	297.7	2.322	0.677
	292.7	2.196	0.657
	288.0	2.083	0.640
1.89×10^{-2}	302.4	2.595	0.703

	297.5	2.460	0.682
	292.6	2.328	0.663
	287.9	2.211	0.646
2.64×10^{-2}	302.5	2.659	0.698
	297.7	2.532	0.677
	292.8	2.396	0.658
	287.9	2.274	0.640

^aStandard uncertainties u are $u(T) = 0.1$ K, $u(x_2) = 10^{-5}$, and $u_r(p'') = 0.02$.

(c) He

$b_{PLA}/\text{mol kg}^{-1}$	T/K	$x_2 \times 10^3$	p''/MPa
0	302.0	0.901	1.076
	297.1	0.801	1.046
	292.2	0.736	1.017
	287.3	0.692	0.989
3.78×10^{-3}	302.4	1.226	1.131
	297.3	1.108	1.099
	292.4	0.991	1.070
	287.6	0.904	1.043
1.13×10^{-2}	302.8	1.636	1.062
	297.8	1.342	1.038
	292.9	1.202	1.011
	287.9	1.024	0.987
1.89×10^{-2}	302.8	1.918	1.028
	297.8	1.611	1.006

	292.9	1.365	0.984
	287.8	1.158	0.961
2.64×10^{-2}	302.1	2.520	0.981
	297.4	2.164	0.963
	292.4	1.772	0.964
	287.6	1.555	0.930

^aStandard uncertainties u are $u(T) = 0.1$ K, $u(x_2) = 10^{-5}$, and $u_r(p'') = 0.02$.

Table 3-6 Total pressure over solutions, p'' , and mole fractions of a dissolved gas in the liquid phase, x_2 , as a function of temperature, T , for the solute gas of N₂ and the CH₂Cl₂ solutions of 2, 45, and 300 kDa PLA at 0.0075 mass fraction.^a The values of b_{PLA} for 2, 45, and 300 kDa PLA solutions at 0.0075 mass fraction were 3.78×10^{-3} , 1.68×10^{-4} , and 2.52×10^{-5} mol·kg⁻¹, respectively.

$b_{PLA}/\text{mol kg}^{-1}$ (MW)	T/K	$x_2 \times 10^3$	p''/MPa
3.78×10^{-3} (2 kDa)	302.4	2.212	0.673
	297.7	2.101	0.653
	293.0	1.992	0.634
	287.8	1.873	0.616
1.68×10^{-4} (45 kDa)	302.6	2.816	0.700
	297.7	2.692	0.678
	292.7	2.575	0.658
	287.8	2.445	0.640
2.52×10^{-5} (300 kDa)	302.3	3.338	0.698
	297.3	3.217	0.676
	292.4	3.064	0.657
	287.5	2.945	0.639

^aStandard uncertainties u are $u(T) = 0.1$ K, $u(x_2) = 10^{-5}$, and $u_r(p'') = 0.02$.

次に、気液平衡推算の結果と Molino らが実験により得たデータとの比較について述べる。Fig. 3-1 は Molino らの実験と、気液平衡推算により得られた圧力を示したグラフである。比較的溶解度の大きい CO₂ や N₂ では非常に近い値を示すことが分かるが、溶解度の低い He では低温で数%ほどの差があった。しかしながら、実験値と理論値の相対標準不確かさを計算したところ、不確かさの値 $U_r(p'')$ はそれぞれ CO₂ で 0.003, N₂ で 0.007, He で 0.02 であった。従って、実験値と理論値の差は小さく、結果は信頼できると言える。

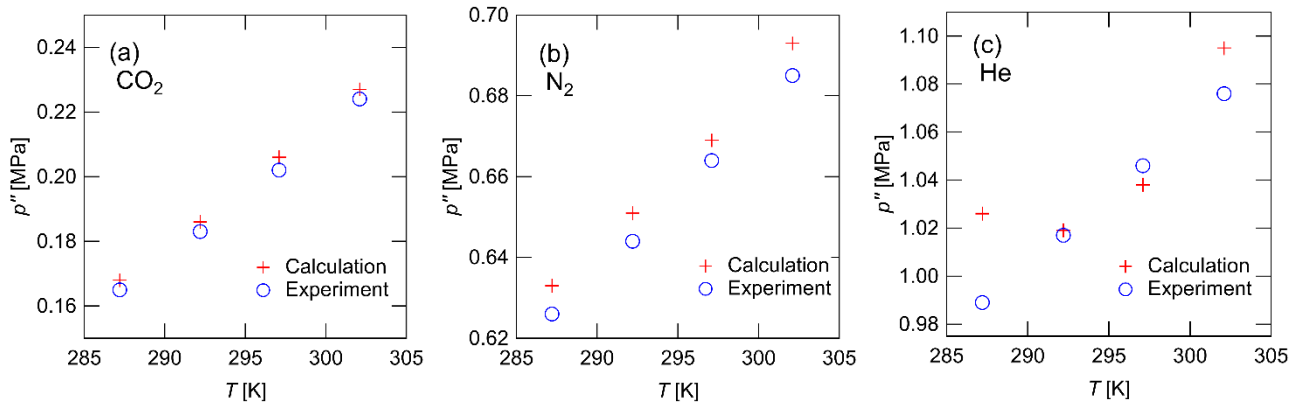


Fig. 3-1 p'' from calculation and experiment for the binary of (a) CH₂Cl₂-CO₂, (b) CH₂Cl₂-N₂ and (c) CH₂Cl₂-He.

3.5 理論モデルの提案と半経験式の導出

Shirono ら¹²⁹は、純水な CH₂Cl₂ に対するガスの溶解度を温度の関数として表現するために、ヘンリー一定数と温度に関する半経験式を以下のように提案した。

$$\ln\left(\frac{H}{H_0}\right) = A\left(1 - \frac{T_0}{T}\right) \quad (3-48)$$

この半経験式から、右辺と左辺の差を表す変数 χ を以下のように導入する。

$$\chi = \ln\left(\frac{H}{H_0}\right) - A\left(1 - \frac{T_0}{T}\right) \quad (3-49)$$

ここで、 H_0 は $T_0 = 298.15\text{K}$ におけるヘンリー一定数であり、 A は温度依存性に関するフィッティングパラメータである。 χ を計算するに当たって、各種ガスの純水な CH₂Cl₂ に対する H_0 および A を用いた。Fig. 3-2 (a)~(c) は、 χ の値を PLA のモル濃度 c_{PLA} (mol/L) の関数として表したグラフである。 c_{PLA} は式(3-29)より以下のように表すことができる。

$$\begin{aligned}
 c_{PLA} &= \frac{b_{PLA}N'_1M_1}{V'} \\
 &= \left(\frac{\rho}{M_{PLA}}\right) \frac{b_{PLA}M_{PLA}}{1 + b_{PLA}M_{PLA}}
 \end{aligned}
 \tag{3-50}$$

なお, 298.15Kにおいて $\rho = 1315.5 \text{ kg/m}^3$, 2 kDaのPLAに対して $M_{PLA} = 2 \text{ kg/mol}$ である. $b_{PLA} = 0, 3.78 \times 10^{-3}, 1.13 \times 10^{-2}, 1.89 \times 10^{-2}, 2.65 \times 10^{-2} \text{ mol/kg}$ に相当する c_{PLA} の値は, $0, 4.96 \times 10^{-3}, 1.47 \times 10^{-2}, 2.41 \times 10^{-2}, 3.32 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ である. CO₂の測定データに関しては, $\chi = 0$ 付近で分散していた. 従って, ヘンリー定数のPLA濃度依存性は見られない. これとは対照的に, N₂およびHeに関しては, 明らかにPLA濃度の影響を受けることが確認された. 我々はここに, ヘンリー定数とPLA濃度の関係を説明するためのモデルを提案する. N₂またはHeのモル濃度Xが, 気相と液相で釣り合っている状態 ($X' \rightleftharpoons X''$), およびPLA分子の吸着サイトYに吸着あるいは脱着している液相でのXが, 平衡である ($X' + Y \rightleftharpoons X'Y$) 状態を考える. このとき, 平衡定数は以下のように表される.

$$K_1 = \frac{[X']}{[X'']}
 \tag{3-51}$$

$$K_2 = \frac{[X'Y]}{[X'][Y]}
 \tag{3-52}$$

以上のような化学平衡のモデルをベースに, PLAがモデル系に存在しない場合のヘンリー定数 H_{c0} と, 存在する場合のヘンリー定数 H の比を用いることで, フィッティング関数 χ を求める.

PLAがモデルの系に存在しない場合, K_1 は式(3-23), 式(3-24), 式(3-32)より以下のように与えられる.

$$\begin{aligned}
 K_1 &= \frac{N'_2/V'}{N''_2/V''} \\
 &= \frac{N'_2/p_2}{V'/\mathfrak{R}T} \\
 &= \frac{N'_2}{V' \left(\frac{H}{\mathfrak{R}T} N'_1 + N'_2 \right)} \\
 &= \frac{\mathfrak{R}T(c'_1 + c'_2)}{H}
 \end{aligned}
 \tag{3-53}$$

また, $c'_1 (= N'_1/V')$, $c'_2 (= N'_2/V')$ は液相の溶媒とガスのモル濃度である. 以上より, PLAがモデル系に存在しない場合のヘンリー定数は以下のように与えられる.

$$H = \frac{\mathcal{R}T(c'_1 + c'_2)}{K_1} \approx \frac{\mathcal{R}Tc'_1}{K_1} = \frac{\mathcal{R}T\rho}{K_1M_1} \quad (3-54)$$

PLA がモデル系に存在する場合は、式(3-51)と式(3-52)が同時に満たされる。ここで、モル濃度 X' , X'' , $X'Y$, Y はそれぞれ $c'_2 - c' (= (N'_2 - N')/V')$, $c''_2 (= N''_2/V'')$, $c' (= N'/V')$, $\alpha c_{PLA} (= \alpha N'_{PLA}/V')$ のように表すことができる。 α は1モルのPLAにおける吸着サイトの数である。式(3-51)および式(3-52)より、モル濃度 X'' は以下のように与えられる。

$$c''_2 = \frac{c'_2}{K_1(1 + K_2\alpha c_{PLA})} \quad (3-55)$$

式(3-23), 式(3-24), 式(3-32)より, X'' は以下のようにも表せる。

$$\begin{aligned} c''_2 &= \frac{N''_2}{V''} \\ &= \frac{p_2}{\mathcal{R}T} \\ &= \frac{H}{\mathcal{R}T} \frac{c'_2}{c'_1 + c'_2} \end{aligned} \quad (3-56)$$

式(3-55), 式(3-56)より, ヘンリー一定数は以下のように表すことができる。

$$H = \frac{\mathcal{R}T(c'_1 + c'_2)}{K_1(1 + K_2\alpha c_{PLA})} \approx \frac{\mathcal{R}Tc'_1}{K_1} \frac{1}{(1 + K_2\alpha c_{PLA})} \quad (3-57)$$

式(3-54)を用いると, 式(3-57)は以下のように変形できる。

$$H = \frac{H_{c_0}(T)}{(1 + K_2\alpha c_{PLA})} \quad (3-58)$$

ここで, $H_{c_0}(T)$ は, $c_{PLA} = 0$ のときのヘンリー一定数である。上式は正に PLA が存在する系と存在しない系のヘンリー一定数の比である。従って, Fig. 3-2 (a)~(c)において, χ は以下のような PLA 濃度に関する式でフィッティングできることになる。

$$\chi = -\ln(1 + Bc_{PLA}) \quad (3-59)$$

ここで, B はフィッティングパラメータである。カーブフィッティングは 298 K におけるデータを用いて行った。CO₂の場合, B はほぼ 0 であり, 平衡定数 K_2 が非常に小さい。これは, CO₂のほとんどは溶媒側

に溶解しており、PLAには吸着しないことを示唆している。対照的に、N₂とHeの場合は、 B は0には近づかない。フィッティングパラメータ B は、N₂およびHeにおいてそれぞれ6.49 mol⁻¹L、49.9 mol⁻¹Lであった。 B の不確かさ $u(B)$ は、N₂およびHeに対してそれぞれ0.23 mol⁻¹L、3.4 mol⁻¹Lであった。Heに対する B の値は、N₂よりもおおよそ一桁大きかった。平衡定数 K_2 の値は、He > N₂ > CO₂の順で大きかった。PLAの追加によりCH₂Cl₂溶液に溶解するガスの量は増加し、その影響は溶解度の低いガスに対してより顕著であった。式(3-49)および式(3-59)より、ヘンリー定数 H と温度 T およびPLA濃度 c_{PLA} の関係を表す半経験は以下のようなになる。

$$\frac{H}{H_0} = \frac{1}{1 + Bc_{PLA}} \exp \left[A \left(1 - \frac{T_0}{T} \right) \right] \quad (3-60)$$

ここで、 H_0 は $T = T_0$ および $c_{PLA} = 0$ でのヘンリー定数である。フィッティングパラメータ B は、PLAの種類だけでなく、ガスの種類にも依存する。異なる分子量のPLAを用いた場合のN₂に対するヘンリー定数から、PLAの分子量が大きくなるにつれ、 B の値は大きくなると考えられる。従って、同じ質量分率でPLAの分子量が増加すると、N₂の溶解度は大きくなる。

このモデルでは、ヘンリー定数に対する温度とPLA濃度の影響は独立に考えた。温度依存性のパラメータ A は $c_{PLA} = 0$ の条件で、PLA濃度依存性のパラメータ B は $T = T_0$ の条件でそれぞれ決定した。 H_0 は、 $T = T_0$ および $c_{PLA} = 0$ での条件でのヘンリー定数とした。しかしながら、液中に溶解したガスは、溶媒に溶解しているものとポリマーに吸着しているもので完全に分けることは出来ないことから、式(3-57)における K_1 はPLA濃度だけでなく温度にも依存するはずである。また、PLA濃度が上昇するにつれ、溶媒に溶解したガスもPLAの影響を受けるようになる。従って、パラメータ A もPLA濃度に依存することになる。一方で、吸着平衡はエナジエティックな影響とエントロピックな影響のバランスであるため、平衡定数 K_2 は温度にも依存する。これより、パラメータ B も温度に依存することになる。より正確に、任意の温度およびPLA濃度におけるヘンリー定数の半経験式を得るために、平衡定数 K_1 、 K_2 の温度およびPLA濃度依存性を考慮して、パラメータ A 、 B および H_0 を調整する必要がある。例えばHeの場合は、パラメータ A が c_{PLA} の関数として与えられる場合、 A は以下の式でフィッティングされる。

$$A = D + E \exp(-Fc_{PLA}) \quad (3-61)$$

ここで、 D 、 E および F はFig. 3-3(a)に示されるフィッティングパラメータであり、それぞれ-10.56、6.84および57.5 mol⁻¹Lである。 D 、 E および F の標準不確かさ $u(D)$ 、 $u(E)$ および $u(F)$ はそれぞれ1.27、1.18および24.0 mol⁻¹Lであった。パラメータ A が c_{PLA} の関数であった場合、式(3-49)における定数 $A = -4.52$ を補正後のパラメータ $A = -10.56 + 6.84 \exp(-57.5c_{PLA})$ に置き換えることで、 $\chi(c_{PLA})$ はFig. 3-3(b)に示すように補正される。 $\chi(c_{PLA})$ を式(3-59)でフィッティングした場合、パラメータ B は51.3 mol⁻¹Lとなる。このとき、不確かさ $u(B)$ は3.1 mol⁻¹Lであった。

Gas-PLA-CH₂Cl₂系のヘンリー定数を理論的に予測するためには、溶媒に溶解したPLAの構造や動特性について正しく理解し、液相に存在するガスの状態を明らかにする必要がある^{133,134}。

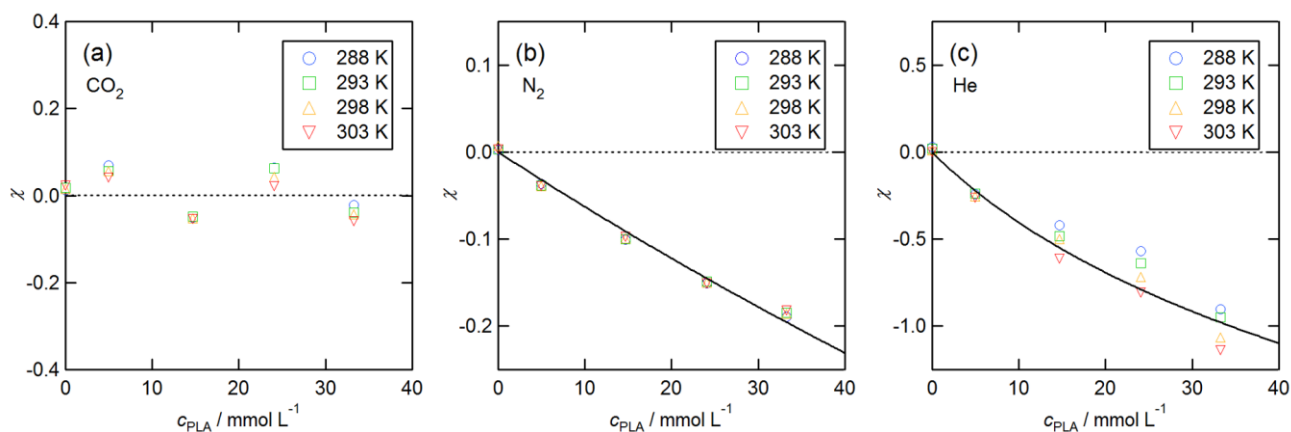


Fig. 3-2 χ as a function of c_{PLA} : (a) CO₂, (b) N₂, and (c) He. Solid curve is the fitted curve.

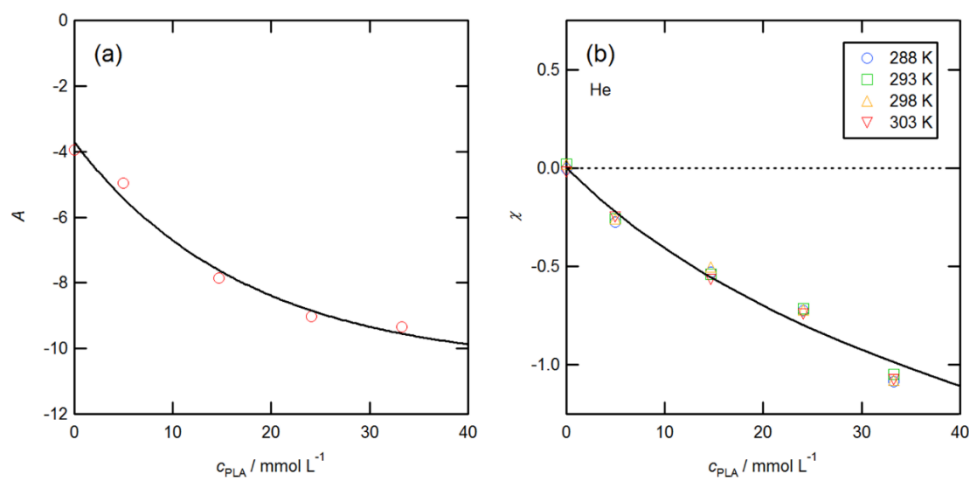


Fig. 3-3 (a) Fitting parameter A as a function of c_{PLA} , and (b) χ as a function of c_{PLA} when A is given by the function of c_{PLA} , $A = -10.56 + 6.84\exp(-57.5c_{PLA})$, in Eq. 3-61. The solid curve is the fitting curve.

3.6 結論

PLA およびガスが溶解した CH₂Cl₂ 溶液を封入した密閉容器内の平衡圧力を測定したデータを用いることで、PLA 溶液に対するガス溶解度を予測するための半経験式を導くための検討を行った。その結果から、以下に示す結論が導かれた。

1. Molino ら計算方法の不確かさは小さく、実験データは状態方程式による理論計算値と近かった。これより、正しい実験結果であることが示された。
2. 有機溶媒中に溶解するガスとポリマーに吸着するガスの存在を仮定し、吸着平衡のモデルを提案した。
3. データから、ヘンリー定数と温度および PLA 濃度の関係を表す半経験式が導かれた。

第4章 閉鎖系気液混合溶液内の気泡に関する熱力学的安定解析

4.1 緒言

第3章において、ポリマー溶液に対する各種ガス溶解度を予測する半経験式を理論モデルから導いた。これにより、ガス溶解プロセスにおける精確な溶解量を予測することが可能となった。一方で、大量の気泡核を生成するという目的に対しては、ガス溶解量だけでなく過飽和度を考慮する必要がある。大量の気泡核を生成する条件は、定性的には、大量のガスが溶解した状態で過飽和度を高くすることであると考えられる。現実の系では、高压ガスを溶解したポリマー溶液を減圧した状態や、低温で大量のガスを溶解した後に温度を上げた状態などがこれに当たる。これらの方法についての予備実験を行ったところ、前者については、高压ガスを溶解したポリマー溶液を大気圧下で液滴として水連続相中に静置することが難しく、多くのガスが大きな気泡として離脱することが判明した。一方で、後者の場合はすべてのプロセスを大気圧下で行うことが可能であるため、比較的ガスの離脱を防ぐことが容易であった。従って、気泡核を増加する方法としては、低温でガスを溶解し、温度を上げる方法が適当であると判断した。

このような予備実験を行う中で、ジクロロメタンの沸点を超える高温条件においても気泡核が比較的安定に存在するという興味深い現象を発見した。このような高温の領域において気泡が安定に存在するという報告は存在せず、理論的な予想もされていなかった。沸点以上の高温においても気泡が比較的安定に存在可能であるという現象は、過飽和度をより高く設定することが可能になるという意味で、マイクロバブルを用いた中空構造体の製造において重要であると考えられる。

本研究の目的は、以上に示した現象を実験的に詳しく確認し、熱力学的解析による検討を行うことにある。本章の構成は次に示す通りである。4.2章に、現象を詳細に確認するための実験方法を記載した。実験結果は、4.3章に示されている。4.4章は考察であり、熱力学的安定解析による確認と実験結果との比較を行った。4.5章は結論である。

4.2 実験

4.2.1 実験系

Fig. 4-1 は実験系の概略図である。熱交換用の大きなシャーレの中に、熱交換用の銅パイプと、水（冷媒）が入っている。銅パイプは断熱チューブを介して恒温槽と接続されており、ポンプにより恒温槽の水（冷媒）が循環する。熱交換シャーレ内の水の温度は、恒温槽の温度により制御する。この熱交換用シャーレの中に、観察用の小さなシャーレを入れることで、温度管理と同時に顕微鏡観察を行うことが可能になる。観察用のシャーレには、PVA 水溶液を連続相として入れ、その中にポリマー溶液の液滴を静置する。また、ポリマー溶液の液滴の温度を測定するため、その付近に熱電対を設置する。このシャーレの下から、顕微鏡の対物レンズを通して観察を行う。

Fig. 4-2(a) は実験系の全体写真である。ポンプを内蔵する恒温槽が、断熱チューブを介して、顕微鏡上の観察部に接続されている。観察部の拡大写真が Fig. 4-2(b) および(c) である。熱交換用シャーレ($\phi = 130$ mm)の中には冷媒としての水と銅パイプが入れている。銅パイプは水との伝熱面を広くするために、複数回巻かれている。また、銅パイプ中では恒温槽の水が循環しており、水の流速は、恒温槽の温度と銅パイプの温度が同等となる速度に設定する。熱交換用シャーレは、熱損失を低減するために、上部、下部

及び側部が断熱材で覆われている。この中に、観察用のシャーレ($\phi = 31$ mm)が置かれる。シャーレは5 ml の PVA 水溶液(5 wt%)で満たされ、ポリマー溶液の液滴が静置されている。この PVA 水溶液には、液滴の収縮を防ぐため、予めジクロロメタンを飽和まで溶解させる。また、ポリマー溶液の液滴の温度を測定するために、熱電対を液滴の近くに設置した。

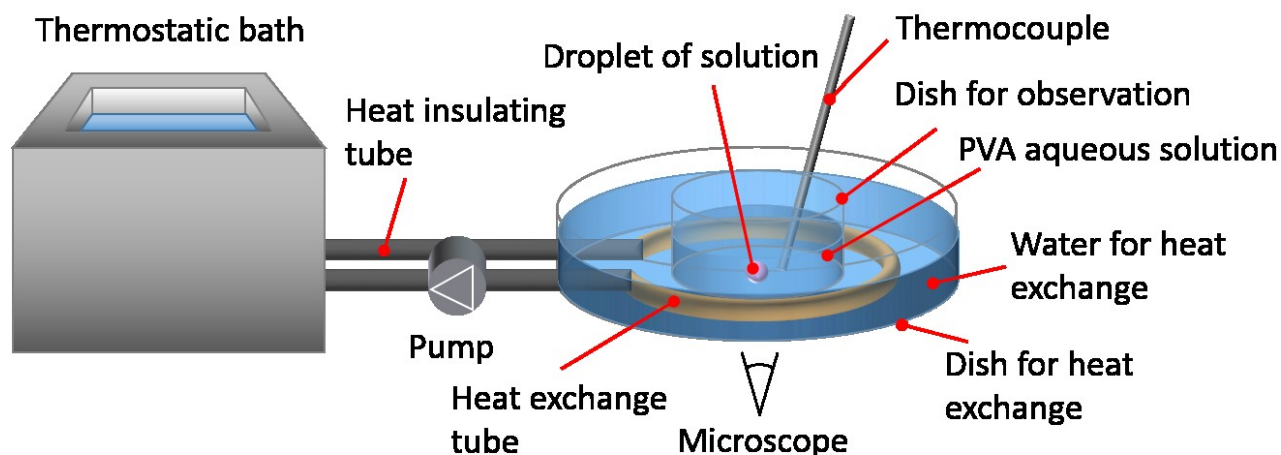


Fig. 4-1 Schematic illustration of experimental system for microscopic observation.

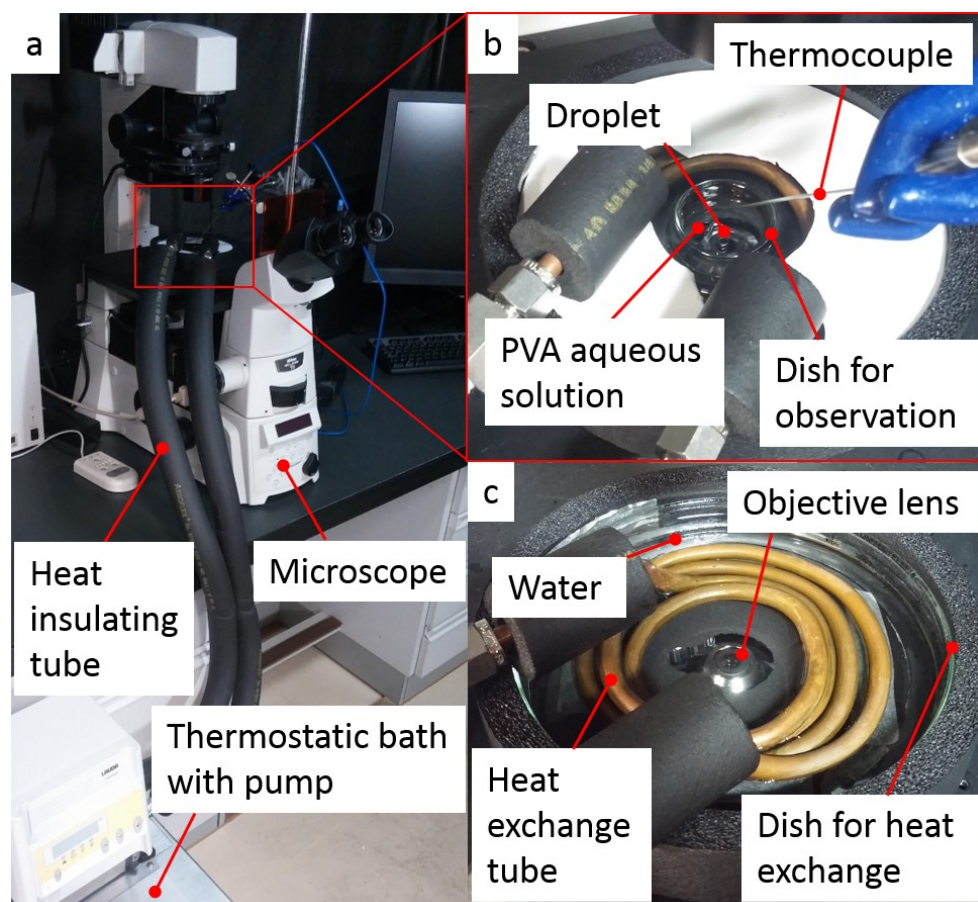


Fig. 4-2 Pictures of experimental system for microscopic observation.

4.2.2 使用機器

顕微鏡上の熱交換用シャーレに接続する恒温槽として、PROLINE RP 845 (LAUDA)を用いた。温度測定用の熱電対としては、 ϕ 1.0 mm シース熱電対 K 型 (坂口電熱) を、熱電対の温度入力デバイスとしては、NI USB-TC01 (NATIONAL INSTRUMENTS)を用いた。また、熱電対の温度校正には、高精度温度計 CBA-F201 (チノー)を用いた。顕微鏡観察には、Eclipse Ti (Nikon)を用いた。

4.2.3 使用試薬

溶媒として、 CH_2Cl_2 (99.5 % mass fraction purity, Wako Pure Chemical Industries, Ltd., Osaka, Japan), 界面活性剤として、ポリビニルアルコール (PVA) (Gohsenal T-350, Nippon Gohsei, Osaka, Japan)を使用した。純水は Milli-Q Advantage A10 water purification system により精製されたものを使用した。また、ポリマーは 300 kDa の分子量のポリ乳酸 (Polysciences, Warrington, PA, USA)を使用した。

4.2.4 実験方法

沸点以上の高温条件における気泡核の存在を確かめるため、水中に静置されたポリ乳酸-ジクロロメタン溶液の液滴を詳細に観察する。溶液には空気を溶解するが、過飽和まで溶解させる方法として、低温で空気を溶解させる方法を用いた。低温では溶媒の蒸気圧が下がるため、室温の場合よりも多くの空気を溶解できる。この方法は全てのプロセスを大気圧下で行うため、溶解した空気が離脱し難いという利点がある。空気溶解時の温度は約 -25.4 °C とした。

低温で空気を溶解したポリマー溶液は、シリンジを用いて PVA 水溶液中に直径 1 mm 程度の液滴として静置した。なお、空気が大きな気泡となり離脱することを防ぐため、液滴を静置する際は PVA 水溶液の温度を約 10 °C 程度まで下げた。従って、熱交換用シャーレに入れてから目標温度に到達するまで 10 分程度の時間を要した。観察は、大きな気泡としてガスが抜けていない液滴に限定して行う。Fig. 4-3(a) に液滴内に生成された大きな気泡の顕微鏡画像を示す。この画像は液滴の領域のみを写しているが、明らかに大きな気泡 (黒い円) が視野の大部分を占めており、液滴の静置に失敗したことが分かる。気泡が黒く見えるのは、液相と屈折角が大きく異なるためと考えられる。このような気泡は、液滴を静置する際に何らかの刺激を受けることで生成されるため、細心の注意を払う必要がある。また、液滴体積を算出するために、液滴径の測定を行う。Fig. 4-3(b) に液滴の輪郭の一部の画像を示す。画像右上の領域が液滴である、左下の領域が PVA 水溶液の連続相である。液滴径の測定は、このような輪郭の一部の画像を用いて手動で行った。観察時の温度管理は熱交換用シャーレを用いて行い、目標温度は約 43 °C および約 20 °C とした。

撮影は、Z 軸連続撮影機能を利用して行った。これは、焦点深度を少しずつ変化させながら連続的に撮影する方法であり、3次元のデータを得ることができる。Fig. 4-4 に、複数の焦点深度における顕微鏡画像の例を示す。Z = 0 μm を基準の焦点深度として 6 μm ずつ Z = 18 μm まで深度を上げた様子を示しており、全ての画像は同じ位置で撮影したものである。黒い点のように見えるものがそれぞれ気泡であり、見え方は Fig. 4-3 に示した気泡とほぼ同様であることが分かる。焦点深度が変わると、気泡の輪郭が変化する。例えば、赤い枠で囲った気泡に着目してみると、Z = 0 μm では輪郭がぼやけて見えるが、Z = 12 μm では輪郭がはっきりする。さらに深度を上げると、Z = 18 μm では再びぼやける。従って、この気泡

の場合、 $Z = 12 \mu\text{m}$ で焦点が合うと判断する。今回の測定では、このような焦点の合う深度を一つ一つの気泡に対して探し、その深度において画像から半径を手動で測定する。さらに、予め測定する範囲(X-Y軸上)を固定することで、単位体積当たりの気泡数密度を割り出す。以上のような方法を用いることで、単位体積当たりの気泡数と気泡径分布を正確に測定する。撮影した深度範囲は、液滴の中腹程度で約 $500 \mu\text{m}$ であり、撮影深度間隔は $3 \mu\text{m}$ とした。撮影は、液滴静置直後から 2~5 時間程度の範囲における複数の時刻において行った。これにより、数密度や径の時間変化を観察することが可能となる。この際、各時刻において、液滴径の測定を行う。

Table 4-1 に実験条件の表を示す。A は沸点以上の気泡を確認するための条件であり、B~D は PLA 濃度の影響を確認するための条件である。これは、PLA 濃度は空気溶解度に影響を与えるため、気泡数の増減に関する新たな知見を得ることを目的としている。

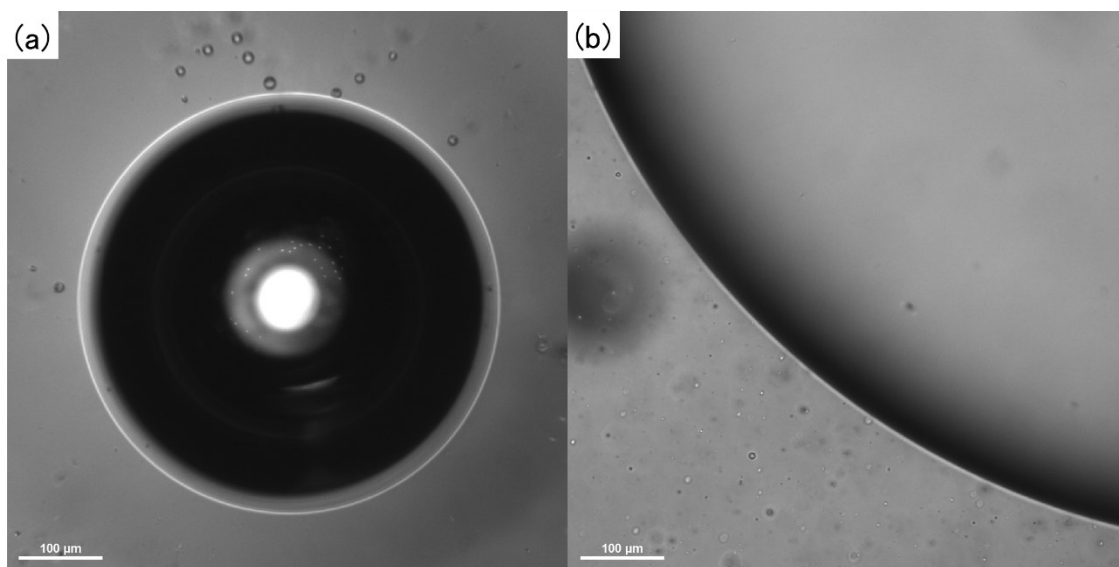


Fig. 4-3 Microscopic image of (a) a large gas bubble emerged in the top of the droplet and (b) the edge of the droplet.

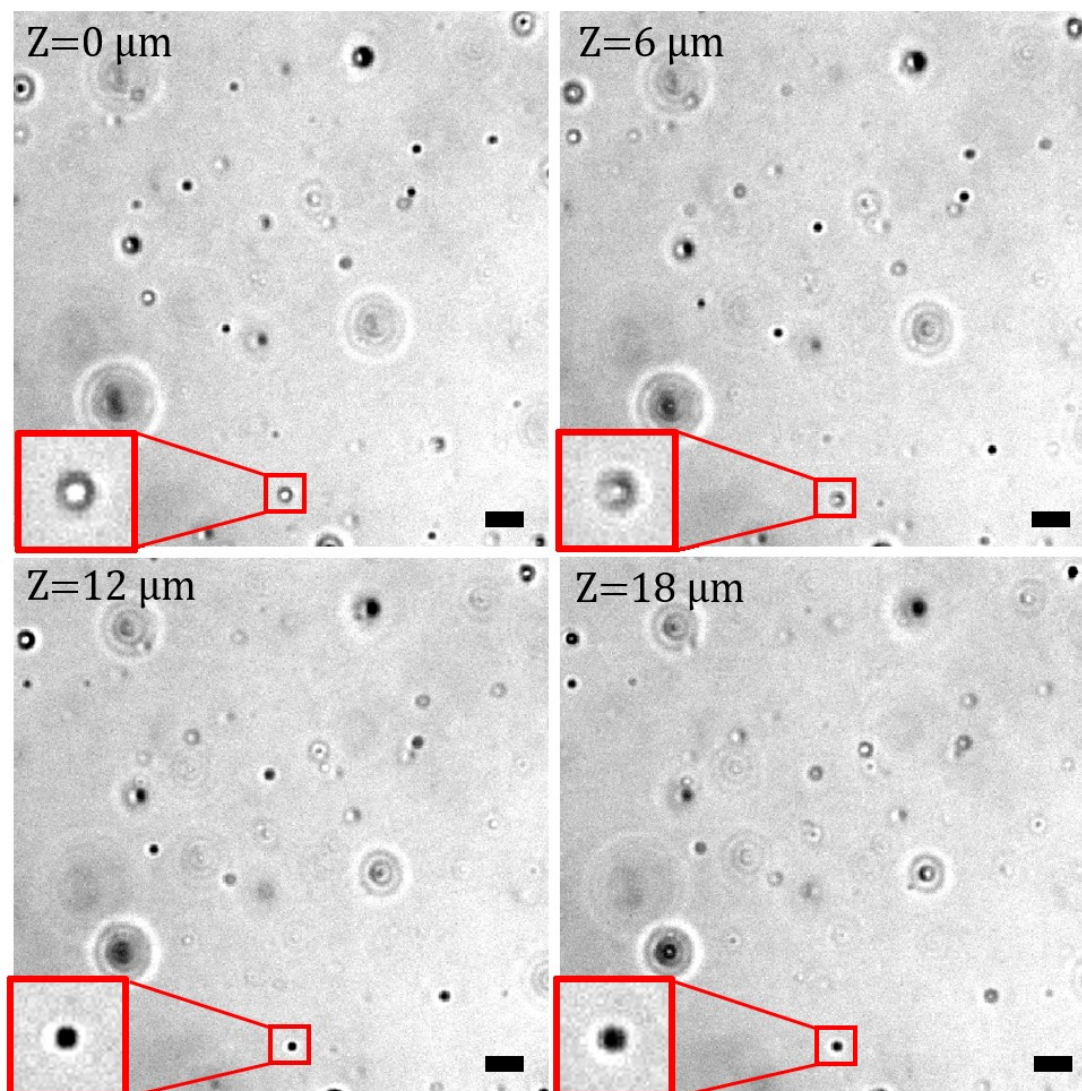


Fig. 4-4 Microscopic images at different depth of focuses (0~18 μm). Scale bars are 10 μm .

Table 4-1 Experimental conditions.

Condition	A	B	C	D
Target temperature	43 °C	20 °C	20 °C	20 °C
PLA concentration	10 g/L	10 g/L	20 g/L	30 g/L

4.3 結果

Fig. 4-5 に条件 A における顕微鏡写真を示す。沸点以上の高温にも関わらず、実験方法でも示したような黒い球が複数存在することが分かる。従って、明らかに複数の気泡核が存在していることが確認できる。この気泡核は、数分から数時間といった時間スケールで存在することが可能であった。条件 A における気泡数密度 n_b の時間変化を Fig. 4-6(a) に示す。気泡数密度は、Z 軸連続撮影データから単位体積当たりの気泡数を測定することで算した。気泡数密度はほとんど $1.0 \times 10^3 / \text{mm}^3$ のオーダーであり、定性的には時間経過に従って緩やかに増加しているように見える。Fig. 4-6(b) は条件 A におけるザウター平均

直径 d_{32} である。気泡径の取り扱いについては、算術平均値では分布を持つ気泡の大きさを正しく評価できないため、噴霧液滴粒径の議論などに良く用いられるザウター平均直径を用いた。ザウター平均直径は、気泡の総体積を総表面積で除した値である。条件 A におけるザウター平均直径は $3\ \mu\text{m}$ 程度であり、時間による変化は見られなかった。Fig. 4-6(c)は温度履歴である。温度は $43\ \text{°C}$ 以上とジクロロメタンの沸点を上回っており、観察領域においてほぼ一定を保っていた。液滴体積に時間変化を Fig. 4-6(d)に示す。観察時間中に数%ほど減少しているものの、液滴内の空気濃度を劇的に変化させることは無いと考えられる。

Fig. 4-7(a)は条件 B~D における気泡数密度の時間変化である。どの PLA 濃度条件においても、気泡数密度は液滴静置直後から増加を始め、ある点でピークに達する傾向が見られた。気泡数の減少については、液滴からのマイクロバブルの放出現象が報告されており、これが原因である可能性が考えられる。マイクロバブルの放出が気泡減少の原因だと仮定すると、気泡数密度が最初にピークに達する点が平衡点に最も近いと考えることができる。Fig. 4-7(b)は条件 B~D におけるザウター平均直径の時間変化である。各 PLA 濃度条件におけるザウター平均直径は、特に平衡点付近においては、大きな差は見られなかった。Fig. 4-7(c)に条件 B~D 温度履歴を示す。どの条件においても、ほとんど同じ履歴を示した。Fig. 4-7(d)は条件 B~D 液滴体積の時間変化である。 $20\ \text{g/L}$ のみ若干大きいのが、概ね同程度の液滴体積であった。Ward 氏ら¹²⁴により指摘されているように、気泡の平衡状態は液滴体積には影響されず、気泡数密度に従うため、影響は無いと考える。

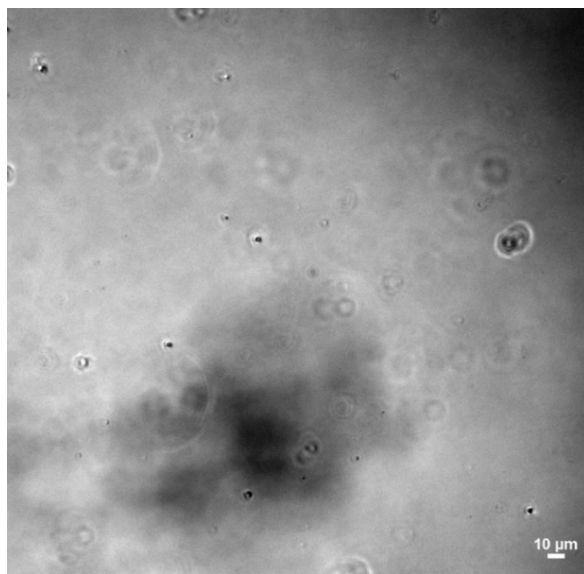


Fig. 4-5 Microscopic image of the microbubbles in condition A.

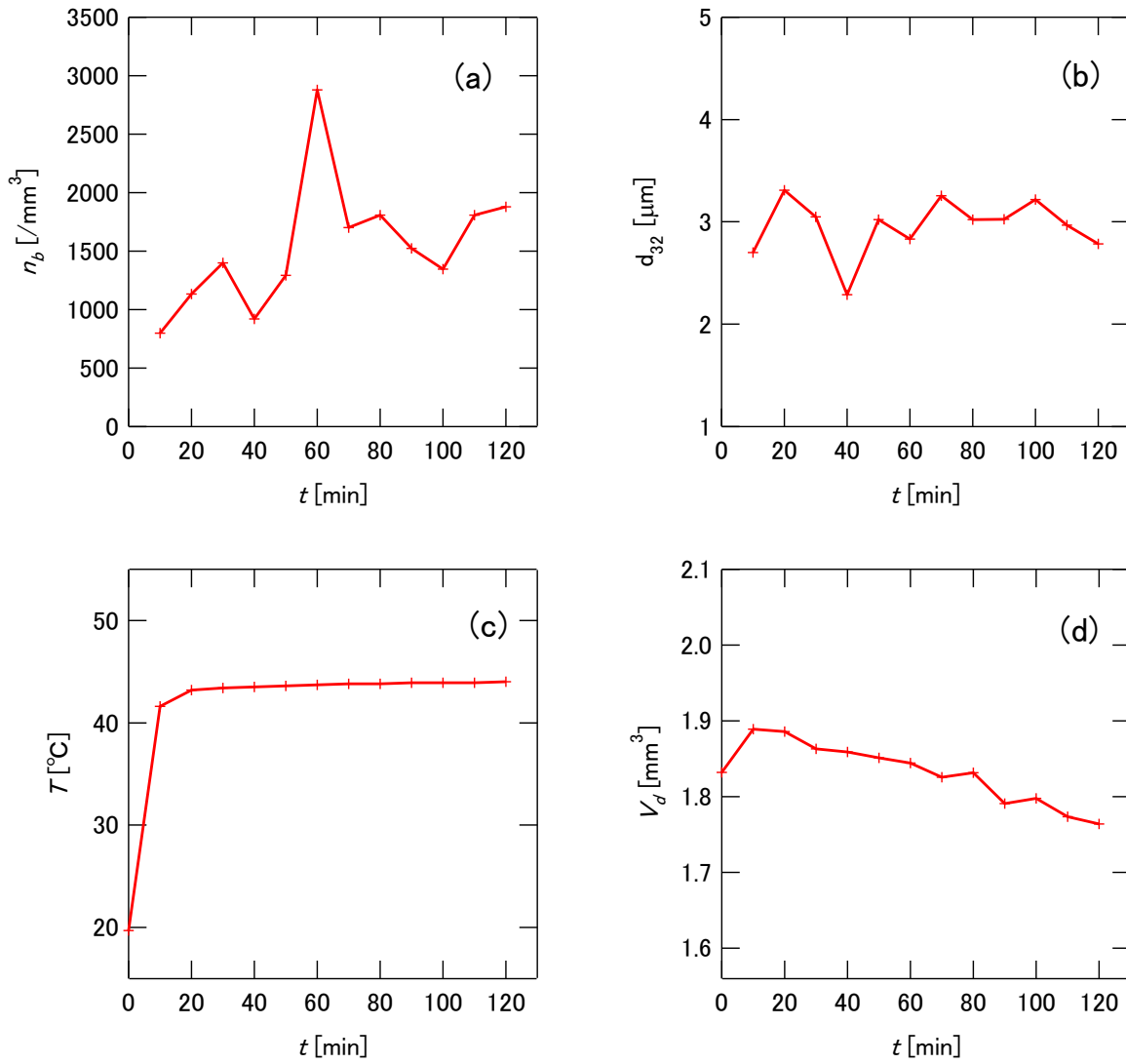


Fig. 4-6 Experimental results of condition A: (a) bubbles number density, (b) Sauter mean diameter, (c) temperature and (d) volume of the droplet.

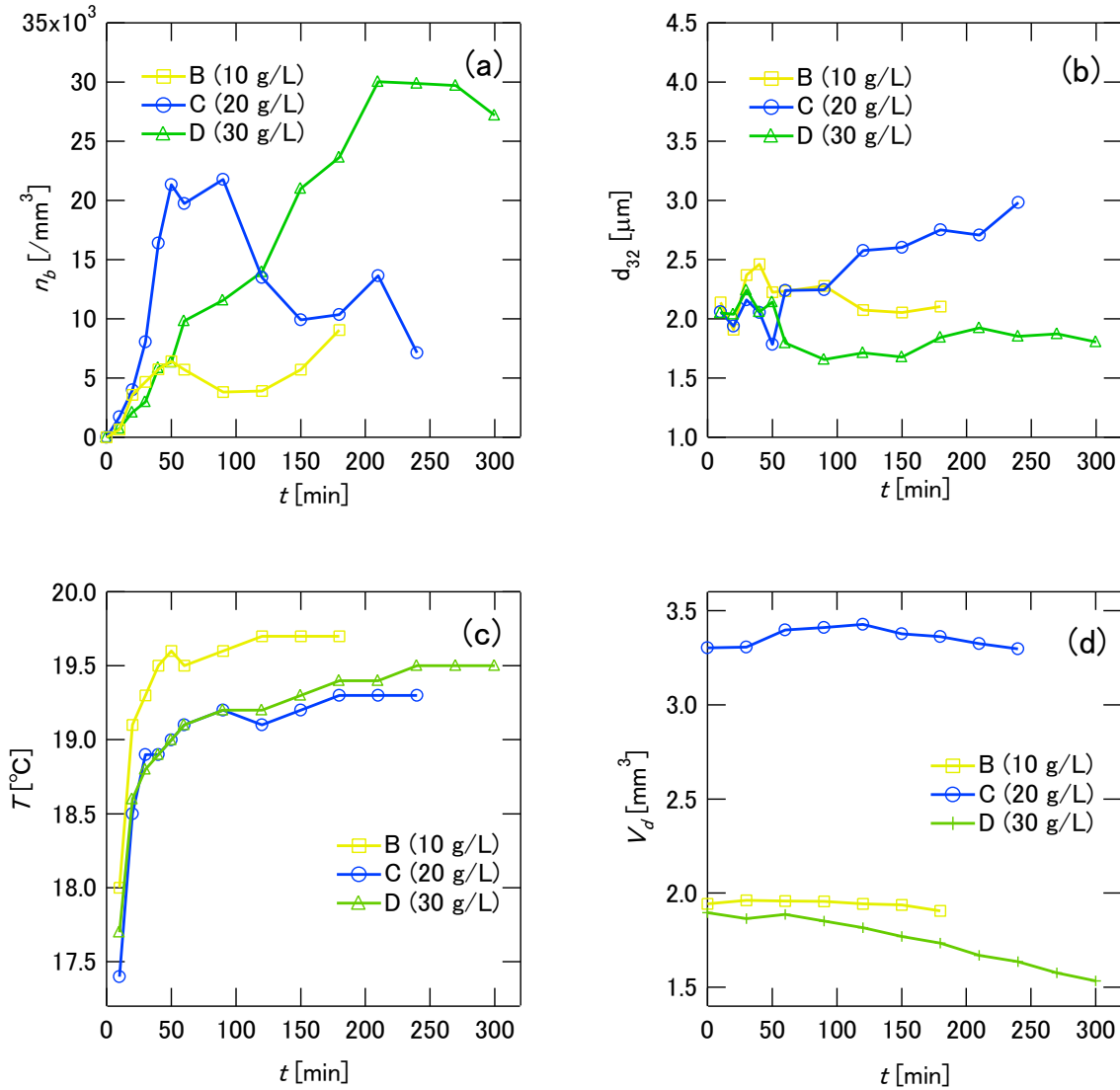


Fig. 4-7 Experimental results of condition B, C and D: (a) bubbles number density, (b) Sauter mean diameter, (c) temperature and (d) volume of the droplet.

4.4 考察

4.4.1 閉鎖系気液混合溶液内の気泡安定性

第2章と同様に、有機溶媒 (CH_2Cl_2) 中に不凝縮ガス (N_2) の気泡が存在している気液混合溶液系を考える。この気液混合溶液系 (液滴) が水中に静置されている。周囲の水と気液混合溶液系との物質交換が極めて遅い場合、気液混合溶液系は閉鎖系とみなすことができる。第2章においては、気泡界面は常に気液平衡状態にある (化学ポテンシャルのつり合い (式(2-3)) と力のつり合い (式(2-4)) が成り立つ) と仮定したが、気泡界面での物質移動が遅い場合など、必ずしも化学ポテンシャルのつり合いは成り立たない。このような場合、気泡界面を準安定状態として任意に定めることが可能であり、気泡平衡径や気泡数密度も様々な値を取ることができると考えられる。ここでは、有機溶媒と不凝縮ガスの総量を一定として、気泡内部の不凝縮ガスの圧力を気泡半径、気泡数の関数として与え、気泡の安定解析を行う。

ヘンリーの法則 (式 2-15) と質量保存の法則 (式 2-19 と式 2-20) から、気泡内部の不凝縮ガス圧力は以下のように表すことができる。

$$p_2'' = \frac{N_2'}{N_1'} H \approx \frac{N_2 - \frac{4\pi r_b^3 q p_2''}{3 \mathfrak{R} T}}{N_1} H \quad (4-1)$$

ここで、『 ' 』、『 '' 』は液相、気相、『 $_1$ 』、『 $_2$ 』は CH_2Cl_2 、 N_2 をそれぞれ表している。 r_b 、 N 、 q 、 \mathfrak{R} 、 T 、 p 、 H はそれぞれ気泡半径、物質量、気泡数、気体定数、系温度、圧力、ヘンリー定数である。気相の有機溶媒の物質量 N_1' は、有機溶媒の全物質量 N_1 と比較して非常に小さいため、 $N_1 \gg N_1'$ とした。また、全物質量 N_2 は過飽和および不飽和も含めて任意に設定できる。式(4-1)を p_2'' について整理すると、

$$p_2'' = \frac{N_2}{1 + \frac{4\pi r_b^3 q N_1}{3 \mathfrak{R} T H}} \quad (4-2)$$

ここでは、第 2 章における熱力学ポテンシャルの平衡点まわりの摂動式 (式(2-2)) において、化学ポテンシャルのつり合いの代わりに式(4-2)によって気相、液相間の物質のバランスを考える。式(2-2)の第 2 項、第 3 項を省略すると、次式のようになる。

$$\frac{dB}{dr_b} = 4\pi q r_b^2 \left(p' - p_1'' - p_2'' + \frac{2\gamma}{r_b} \right) \quad (4-3)$$

式(4-3)をさらに r_b で微分すると、次式のようになる。

$$\frac{d^2 B}{dr_b^2} = 8\pi q r_b \left(p' - p_1'' - p_2'' + \frac{2\gamma}{r_b} \right) + 4\pi q r_b^2 \frac{d}{dr_b} \left(p' - p_1'' - p_2'' + \frac{2\gamma}{r_b} \right) \quad (4-4)$$

今、関数 $f(r_b)$ を以下のように定義すると、

$$f(r_b) = p' - p_1'' - \frac{N_2}{1 + \frac{4\pi r_b^3 q N_1}{3 \mathfrak{R} T H}} + \frac{2\gamma}{r_b} \quad (4-5)$$

式(4-3)と式(4-4)はそれぞれ以下の式で与えられる。

$$\frac{dB}{dr_b} = 4\pi q r_b^2 f(r_b) \quad (4-6)$$

$$\frac{d^2B}{dr_b^2} = 8\pi q r_b f(r_b) + 4\pi q r_b^2 \frac{df(r_b)}{dr_b} \quad (4-7)$$

したがって、 $f(r_b) = 0$ が成り立つとき、 $dB/dr_b = 0$ より、 r_b は平衡半径を与える。また、平衡点まわりの安定条件を考える際には $f(r_b) = 0$ であるから、 d^2B/dr_b^2 の符号と df/dr_b の符号は同じになる。したがって、ここでの安定条件 ($d^2B/dr_b^2 > 0$) は $df/dr_b > 0$ となる。今、関数 $f(r_b)$ を無次元化することを考える。

液滴が半径 r_d の大きさとする、液相の全物質質量 N_1 は $N_1 = \frac{4\pi r_d^3}{3} \frac{\rho'_1}{M_W}$ と表すことができる。ただし、 ρ'_1 、 M_W は有機溶媒の密度およびモル分子量である。ここで、 $p_2^* = p_2''/p'$ 、 $r_b^* = r_b/r_d$ 、 $p_1^* = p_1''/p'$ と置いて無次元化をすると、式(4-5)は以下のようなになる。

$$f(r_b^*) = 1 - p_1^* - \frac{n_0}{1 + Aq r_b^{*3}} + \frac{S}{r_b^*} \quad (4-8)$$

ただし、 $S = \frac{2\gamma}{p' r_d}$ 、 $A = \frac{M_W H}{\rho'_1 R T}$ 、 $n_0 = N_2 H / (N_1 p')$ である。また、関数 $f(r_b^*)$ の微分、 $f'(r_b^*)$ 、は以下のようなになる。

$$\begin{aligned} f'(r_b^*) &= -\frac{S}{r_b^{*2}} + \frac{3n_0 Aq r_b^{*2}}{(1 + Aq r_b^{*3})^2} = \frac{3n_0 Aq r_b^{*4} - S(1 + Aq r_b^{*3})^2}{r_b^{*2}(1 + Aq r_b^{*3})^2} \\ &= -\frac{SA^2 q^2 \left(r_b^{*3} + \sqrt{\frac{3n_0}{SAq}} r_b^{*2} + \frac{1}{Aq} \right) \left(r_b^{*3} - \sqrt{\frac{3n_0}{SAq}} r_b^{*2} + \frac{1}{Aq} \right)}{r_b^{*2}(1 + Aq r_b^{*3})^2} \end{aligned} \quad (4-9)$$

今、 $g_1(r_b^*)$ 、と $g_2(r_b^*)$ を以下のように定める。

$$g_1(r_b^*) = r_b^{*3} + \sqrt{\frac{3n_0}{SAq}} r_b^{*2} + \frac{1}{Aq} = r_b^{*3} + C r_b^{*2} + D \quad (4-10)$$

$$g_2(r_b^*) = r_b^{*3} - \sqrt{\frac{3n_0}{SAq}} r_b^{*2} + \frac{1}{Aq} = r_b^{*3} - C r_b^{*2} + D \quad (4-11)$$

ただし、 $C = \sqrt{\frac{3n_0}{SAq}}$ 、 $D = \frac{1}{Aq}$ である。 $S > 0$ より、 $f'(r_b^*)$ の符号は、 $g_1(r_b^*)$ と $g_2(r_b^*)$ の符号によって決まる。

はじめに $g_1(r_b^*) = 0$ の解を求める。 $g_1(r_b^*) = 0$ は $r_b^* = X - \frac{C}{3}$ として以下のように変形できる。

$$g_1(r_b^*) = r_b^{*3} + Cr_b^{*2} + D = \left(X - \frac{C}{3}\right)^3 + C\left(X - \frac{C}{3}\right)^2 + D = X^3 - \frac{C^2}{3}X + \frac{2C^3}{27} + D = 0 \quad (4-12)$$

さらに $X = Y + \frac{C^2}{9Y}$ とおいて変形すると,

$$\left(Y + \frac{C^2}{9Y}\right)^3 - \frac{C^2}{3}\left(Y + \frac{C^2}{9Y}\right) + \frac{2C^3}{27} + D = Y^3 + \frac{C^6}{9^3Y^3} + \frac{2C^3}{27} + D = Z + \frac{C^6}{9^3Z} + \frac{2C^3}{27} + D = 0 \quad (4-13)$$

ここで, $Y^3 = Z$ とした. 従って,

$$Z^2 + \left(\frac{2C^3}{27} + D\right)Z + \frac{C^6}{729} = 0 \quad (4-14)$$

この式から Z を求めると,

$$Z = Y^3 = -\frac{C^3}{27} - \frac{D}{2} \pm \sqrt{\frac{D^2}{4} - \frac{C^3D}{27}} \quad (4-15)$$

今, $Y^3 = W^3 e^{i3\theta}$ とすると, Y の解は以下の 3 つとなる.

$$Y = We^{i\theta}, We^{i(\theta+\frac{2}{3}\pi)}, We^{i(\theta-\frac{2}{3}\pi)} \quad (4-16)$$

なお, 式(4-15)には 2 つの解が存在するため, 以下に示すように合わせて 6 つの解が存在する.

$$\begin{pmatrix} Y_1 \\ Y_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} W_1 e^{i\theta_1} & W_1 e^{i(\theta_1+\frac{2}{3}\pi)} & W_1 e^{i(\theta_1-\frac{2}{3}\pi)} \\ W_2 e^{i\theta_2} & W_2 e^{i(\theta_2+\frac{2}{3}\pi)} & W_2 e^{i(\theta_2-\frac{2}{3}\pi)} \end{pmatrix} \quad (4-17)$$

$Y_1^3 Y_2^3 = \frac{C^6}{729}$ より, $(W_1 W_2)^3 = \left(\frac{C^2}{9}\right)^3$ かつ $3(\theta_1 + \theta_2) = 0$ となる. $Y_1 = W_1 e^{i\theta_1}$ に対する X を計算すると,

$$X = Y_1 + \frac{C^2}{9Y_1} = W_1 e^{i\theta_1} + \frac{C^2}{9W_1 e^{i\theta_1}} = \frac{C^2}{9W_2 e^{i\theta_2}} + W_2 e^{i\theta_2} = \frac{C^2}{9Y_2} + Y_2 \quad (4-18)$$

となり、 Y_2 で一致する解があることがわかる。同様に Y_1 の他の解に対しても一致する Y_2 の解があることから、6つの解は3つに縮約される。つまり、 Z は式(4-15)の片方の解に対して計算すれば良い。ところで、式(4-15)の根号内は正であるから Z は実数となり、 $\theta=0$ となる。したがって、 Y は以下のようになる。

$$Y = W, We^{\frac{2}{3}\pi i}, We^{-\frac{2}{3}\pi i} \quad (4-19)$$

それぞれに対して X を計算すると、

$$X_1 = W + \frac{c^2}{9W}, X_2 = We^{\frac{2}{3}\pi i} + \frac{c^2}{9W}e^{-\frac{2}{3}\pi i}, X_3 = We^{-\frac{2}{3}\pi i} + \frac{c^2}{9W}e^{\frac{2}{3}\pi i} \quad (4-20)$$

となる。ところで、 $D \neq 0$ より、 $W \neq -\frac{c}{3}$ である。したがって、 X_2 と X_3 には虚数部が残り、実数解は X_1 の一つとなる。したがって、 $r_0^* = W + \frac{c^2}{9W} - \frac{c}{3}$ で極値となるが、 $W < 0$ より $r_0^* < 0$ となり、 $g_1(r_b^*)$ に対して $r_b^* < 0$ で極値を一つ持つ。

次に、 $g_2(r_b^*) = 0$ の解を求める。 $g_2(r_b^*) = 0$ の解は、 $r_b^* = X + \frac{c}{3}$ として以下のように変形できる。

$$g_2(r_b^*) = r_b^{*3} - Cr_b^{*2} + D = \left(X + \frac{C}{3}\right)^3 - C\left(X + \frac{C}{3}\right)^2 + D = X^3 - \frac{C^2}{3}X - \frac{2C^3}{27} + D = 0 \quad (4-21)$$

さらに $X = Y + \frac{C^2}{9Y}$ とおいて変形すると、

$$\left(Y + \frac{C^2}{9Y}\right)^3 - \frac{C^2}{3}\left(Y + \frac{C^2}{9Y}\right) - \frac{2C^3}{27} + D = Y^3 + \frac{C^6}{9^3Y^3} - \frac{2C^3}{27} + D = Z + \frac{C^6}{9^3Z} - \frac{2C^3}{27} + D = 0 \quad (4-22)$$

ここで、 $Y^3 = Z$ とした。従って、

$$Z^2 - \left(\frac{2C^3}{27} - D\right)Z + \frac{C^6}{729} = 0 \quad (4-23)$$

この式から Z を求めると、

$$Y = X^3 = \frac{C^3}{27} - \frac{D}{2} \pm \sqrt{\frac{D^2}{4} - \frac{C^3D}{27}} \quad (4-24)$$

今、 $Y^3 = W^3 e^{i3\theta}$ とすると、 X の解は以下の3つとなる。

$$Y = W e^{i\theta}, W e^{i(\theta+\frac{2}{3}\pi)}, W e^{i(\theta-\frac{2}{3}\pi)} \quad (4-25)$$

先ほどと同様に6つの解は3つに縮約されることから、 Z は式(4-24)の片方の解に対して計算すれば良い。

(1) $\frac{D^2}{4} - \frac{C^3 D}{27} \geq 0$ の場合、 Z は実数となることから $\theta = 0$ となる。したがって、 Y は以下のようなになる。

$$Y = W, W e^{\frac{2}{3}\pi i}, W e^{-\frac{2}{3}\pi i} \quad (4-26)$$

それぞれに対して X を計算すると、

$$X_1 = W + \frac{C^2}{9W}, X_2 = W e^{\frac{2}{3}\pi i} + \frac{C^2}{9W} e^{-\frac{2}{3}\pi i}, X_3 = W e^{-\frac{2}{3}\pi i} + \frac{C^2}{9W} e^{\frac{2}{3}\pi i} \quad (4-27)$$

となる。ところで、 $D \neq 0$ より、 $W \neq \frac{C}{3}$ である。したがって、 X_2 と X_3 には虚数部が残り、実数解は X_1 の一つとなる。したがって、 $r_1^* = W + \frac{C^2}{9W} + \frac{C}{3}$ で極値となるが、 $r_1^* < 0$ より気泡径が正の領域では極値がなくなり、安定平衡点も存在しない。

(2) $\frac{D^2}{4} - \frac{C^3 D}{27} < 0$ のときは、 $W^3 = \left(\frac{C}{3}\right)^3$ 、 $\cos 3\theta = \left(\frac{C^3 D}{27} - \frac{D}{2}\right) \left(\frac{C^3}{27}\right)^{-1}$ 、 $\sin 3\theta = \left(\frac{C^3 D}{27} - \frac{D^2}{4}\right)^{1/2} \left(\frac{C^3}{27}\right)^{-1}$ と置くと、式(4-24)の解は、

$$Y_1 = \frac{C}{3} e^{i\theta}, Y_2 = \frac{C}{3} e^{i(\theta+\frac{2}{3}\pi)}, Y_3 = \frac{C}{3} e^{i(\theta-\frac{2}{3}\pi)} \quad (4-28)$$

となる。これより、

$$X_1 = \frac{C}{3} (e^{i\theta} + e^{-i\theta}), X_2 = \frac{C}{3} (e^{i(\theta+\frac{2}{3}\pi)} + e^{-i(\theta+\frac{2}{3}\pi)}), X_3 = \frac{C}{3} (e^{i(\theta-\frac{2}{3}\pi)} + e^{-i(\theta-\frac{2}{3}\pi)}) \quad (4-29)$$

となる。したがって、3つの解は

$$\begin{aligned}
 r_1^* &= \frac{C}{3} + \frac{2C}{3} \cos \theta = \frac{C}{3} (1 + 2 \cos \theta) \\
 r_2^* &= \frac{C}{3} + \frac{2C}{3} \cos \left(\theta + \frac{2}{3} \pi \right) = \frac{C}{3} (1 - \cos \theta - \sqrt{3} \sin \theta) \\
 r_3^* &= \frac{C}{3} + \frac{2C}{3} \cos \left(\theta - \frac{2}{3} \pi \right) = \frac{C}{3} (1 - \cos \theta + \sqrt{3} \sin \theta)
 \end{aligned}
 \tag{4-30}$$

となる．ところで， $\sin 3\theta > 0$ から， $0 < \theta < \pi/3$ である．この範囲が含まれるように $r_1^* \sim r_3^*$ に対する $\frac{3r^*}{C}$ をグラフにすると，Fig. 4-8 のようになる．

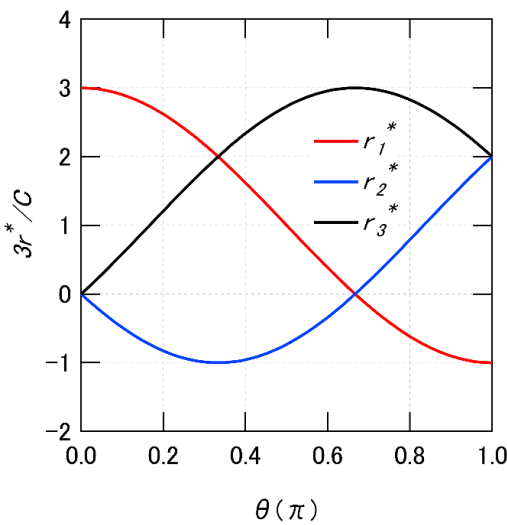


Fig. 4-8 $3r^*/C$ vs $\theta(\pi)$ for r_1^* , r_2^* and r_3^* .

Table 4-2 First derivative test of $f(r_b^*)$

r_b^*		r_0^*		$\sqrt[3]{-D}$		r_2^*		0		r_3^*		r_1^*		
$g_1(r_b^*)$	-	0	+	singular point	+	0	+	singular point	+	0	+	0	+	
$g_2(r_b^*)$	-		-		-		+		-		-			+
$f'(r_b^*)$	-		+		+		-		-	0	+	0	0	-
$f(r_b^*)$	↓		↑		↑		↓		↓		↑			↓

Fig. 4-8 より $0 < \theta < \pi/3$ の範囲では $r_1^* \sim r_3^*$ の大小関係は $r_2^* < r_3^* < r_1^*$ であり， r_1^* と r_3^* が正值となる．この結果， $f(r_b^*)$ の増減表は Table 4-2 の通りとなる． $f(r_1^*) > 0$ かつ $f(r_3^*) < 0$ の場合には， r_1^* と r_3^* の間に $f(r_b^*) = 0$ を満たす解が存在することから，安定解が存在する条件は $f(r_1^*) > 0$ かつ $f(r_3^*) < 0$ である．

一例として，様々な条件における $f(r_b^*)$ の挙動を Fig. 4-9 に示す．条件は $T = 40^\circ\text{C}$ および $Q = 1.0 \times 10^7$ ， $T = 43^\circ\text{C}$ および $Q = 5.6 \times 10^7$ ， $T = 45^\circ\text{C}$ および $Q = 1.2 \times 10^8$ とした．過飽和度は約 0.7 に設定した．グラフの形状を見ると，複雑な挙動を示すことが分かる． $T = 40^\circ\text{C}$ の曲線に着目すると， $r_b^* > 0$ の領域で $f(r_b^*)$ は極大値と極小値をもつ． $r_b^* = r_3^*$ のとき $f(r_b^*)$ は極小となり， $r_b^* = r_1^*$ のとき $f(r_b^*)$ は極大となる．また， $r_3^* <$

$r_b^* < r_1^*$ の領域で $f(r_b^*) = 0$ となる点があり、この点が安定な平衡径を与える。さらに $r_1^* < r_b^*$ の領域で再び $f(r_b^*) = 0$ となる点があるが、これは不安定な平衡点である。この不安定径を超えると、気泡は常に増大し、再び戻ることは無い。 $T = 40^\circ\text{C}$, 43°C の場合、 $r_3^* < r_b^* < r_1^*$ において $f(r_b^*) = 0$ となる安定な平衡点があるが、 $T = 45^\circ\text{C}$ の条件では傾きが正の領域が存在せず、常に不安定である。また、 $T = 40^\circ\text{C}$ と $T = 43^\circ\text{C}$ の曲線を比較すると、安定な領域（傾きが正の領域）の範囲が大きく異なることがわかる。これは、沸点を超えるような高い温度の領域では、少しでも大きな気泡が生成されてしまうと、その後は常に増大することを意味している。この結果は、実験において高い温度の領域で大きな気泡が出てしまう現象と良く一致する。したがって、温度の低い状態で液滴を静置するという方法は、理論的にも正しかったことがわかる。以上をまとめると、理論的にも、沸点以上の高温条件において、安定な気泡が存在することが示された。また、安定な領域の範囲は温度の影響を強く受け、高い温度では狭くなることになった。

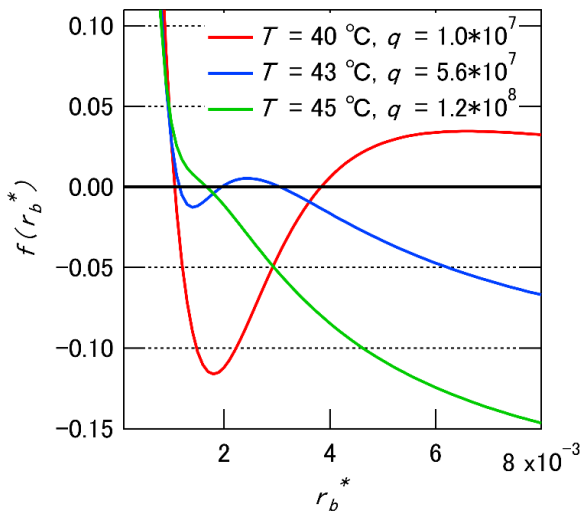


Fig. 4-9 $f(r_b^*)$ for different conditions, $T = 40^\circ\text{C}$ and $q = 1.0 \times 10^7$, $T = 43^\circ\text{C}$ and $q = 5.6 \times 10^7$, $T = 45^\circ\text{C}$ and $q = 1.2 \times 10^8$, respectively.

次に、気泡数と気泡径が気泡の安定化に与える影響を考察する。Fig. 4-8 のグラフの形状から、 r_1^* と r_3^* が一致する重根条件があることがわかる。 $\theta = \pi/3$, すなわち $r_{DC}^* = 2C/3$ のときに重根をもつ。このとき、

$$\frac{D^2}{4} - \frac{C^3 D}{27} = 0 \text{ となるので、ある } 1 \text{ つの } n_0 \text{ に対する重根条件は、 } q_{DR} = \frac{16n_0^3}{27AS^3}, \quad r_{DR}^* = \frac{3S}{2n_0} \text{ となる。このとき、}$$

$f(r_{DR}^*)$ は以下のようなになる。

$$f\left(r_{DR}^* = \frac{3S}{2n_0}\right) = \frac{n_0}{3} + 1 - p_1 \quad (4-31)$$

ここで、 $q = q_{DR}$, $r_b^* = r_{DR}^*$ のとき、気泡数と気泡径は互いに独立に決まり、関数にならないことがわかる。したがって、 $\beta^2 = q/q_{DR}$ と $R_b^* = r_b^*/r_{DR}^*$ というパラメータを導入し、 q_{DR} と r_{DR}^* を参照値として、気泡数と

気泡径が気泡の安定化に与える影響を考察する．パラメータを q と r_b^* から β^2 と R_b^* に置き換えると，式(4-8)は次式のようになる．

$$f(R_b^*) = 1 - p_1^* + \frac{2n_0}{3R_b^*} - \frac{n_0}{2R_b^{*3}\beta^2 + 1} \quad (4-32)$$

また，導関数 $df(R_b^*)/dR_b^*$ は次式のようになる．

$$f'(R_b^*) = -\frac{2n_0}{3R_b^{*2}} + \frac{6n_0\beta^2 R_b^{*2}}{(2\beta^2 R_b^{*3} + 1)^2} = -\frac{2n_0(2R_b^{*3}\beta^2 - 3\beta R_b^{*2} + 1)(2R_b^{*3}\beta^2 + 3\beta R_b^{*2} + 1)}{3R_b^{*2}(2\beta^2 R_b^{*3} + 1)^2} \quad (4-33)$$

式(4-30)において $\theta = \frac{\pi}{3}(1 - \alpha)$ とすると， $f'(R_b^*) = 0$ の解は以下のようになる．

$$R_1^* = \frac{1}{\gamma} \left\{ \frac{1}{2} + \cos \frac{\pi}{3}(1 - \alpha) \right\}, R_2^* = \frac{1}{\gamma} \left\{ \frac{1}{2} - \cos \frac{\pi}{3}\alpha \right\}, R_3^* = \frac{1}{\gamma} \left\{ \frac{1}{2} + \cos \frac{\pi}{3}(1 + \alpha) \right\} \quad (4-34)$$

ただし， $\gamma(> 0)$ は定数， $R_2^* < 0 < R_3^* < R_1^*$ である．式(4-33)から， $f'(R_b^*) = 0$ が成り立つとき，以下の式が成り立たなければならない．

$$2\beta^2 R^{*3} - 3\beta R^{*2} + 1 = 2\beta^2(R^* - R_1^*)(R^* - R_2^*)(R^* - R_3^*) \quad (4-35)$$

式(4-34)を式(4-35)に代入すると，次式のようになる．

$$2\beta^2 R^{*3} - 3\beta R^{*2} + 1 = 2\beta^2 R^{*3} - 3\frac{\beta^2}{\gamma} R^{*2} + \frac{\beta^2 \left(\cos \frac{\pi\alpha}{2} \right)^2}{\gamma^3} \quad (4-36)$$

式(4-36)の両辺の係数の比較から，以下の式が成り立つ．

$$\beta = \gamma = \left(\cos \frac{\pi\alpha}{2} \right)^2 \quad (4-37)$$

したがって， $f(R_1^*)$ は次式で与えられる．

$$f(R_1^*) = 1 - p_1^* + \frac{2n_0\beta}{3\xi_1} - \frac{n_0\beta}{2\xi_1^3 + \beta} = 1 - p_1^* + \left(\frac{2}{3\xi_1} - \frac{1}{2\xi_1^3 + \lambda^2} \right) n_0\lambda^2 > 0 \quad (4-38)$$

ただし， $\lambda = \cos \frac{\pi\alpha}{2}$ ， $\xi_1 = \frac{1}{2} + \cos \frac{\pi}{3}(1 - \alpha)$ ($0 < \alpha < 1$)である．今， $h_1(\alpha)$ を以下のように定義する．

$$h_1(\alpha) = \left(\frac{2}{3\xi_1} - \frac{1}{2\xi_1^3 + \lambda^2} \right) \lambda^2 = \frac{(4\xi_1^3 - 3\xi_1 + 2\lambda^2)\lambda^2}{3\xi_1(2\xi_1^3 + \lambda^2)} \quad (4-39)$$

このとき、安定条件 $f(R_1^*) > 0$ は次式のようにになる。

$$h_1(\alpha) > \frac{p_1^* - 1}{n_0} \quad (4-40)$$

同様に、 $f(R_3^*)$ は次式で与えられる。

$$f(R_3^*) = 1 - p_1^* + \frac{2n_0\beta}{3\xi_3} - \frac{n_0\beta}{2\xi_3^3 + \beta} = 1 - p_1^* + \left(\frac{2}{3\xi_3} - \frac{1}{2\xi_3^3 + \lambda^2} \right) n_0\lambda^2 \quad (4-41)$$

ただし $\xi_3 = \frac{1}{2} + \cos\frac{\pi}{3}(1 + \alpha)$ である。今、 $h_3(\alpha)$ を以下のように定義する。

$$h_3(\alpha) = \left(\frac{2}{3\xi_3} - \frac{1}{2\xi_3^3 + \lambda^2} \right) \lambda^2 = \frac{(4\xi_3^3 - 3\xi_3 + 2\lambda^2)\lambda^2}{3\xi_3(2\xi_3^3 + \lambda^2)} \quad (4-42)$$

このとき、安定条件 $f(R_3^*) < 0$ は次式のようにになる。

$$h_3(\alpha) < \frac{p_1^* - 1}{n_0} \quad (4-43)$$

Fig. 4-10 は $h_1(\alpha)$ 、 $h_3(\alpha)$ を α に対してプロットしたものである。 $h_1(\alpha)$ は、 $0 < \alpha < 1$ の範囲では常に正であることから、 $p_1^* \leq 1$ の場合は全ての α が条件を満たす。一方、 $p_1^* > 1$ の場合は、 $\frac{p_1^* - 1}{n_0} < \frac{1}{3}$ が解が存在する必要条件となるため、 $h_1(\alpha) = \frac{p_1^* - 1}{n_0}$ となる α_1 に対し、 $0 < \alpha < \alpha_1$ の範囲において条件を満たす。 $h_3(\alpha)$ に対しては、 $\frac{p_1^* - 1}{n_0} > -1$ が解が存在するための必要条件である。このとき、 $h_3(\alpha) = \frac{p_1^* - 1}{n_0}$ となる α_3 に対し、 $\alpha_3 < \alpha < 1$ の範囲において条件を満たす。まとめると、 $p_1^* \leq 1$ の場合は $\alpha_3 < \alpha < 1$ の範囲に安定解が存在し、 $p_1^* > 1$ の場合は $\alpha_3 < \alpha < \alpha_1$ の範囲に安定解が存在することになる。これらの条件は Table 4-3 の通りである。

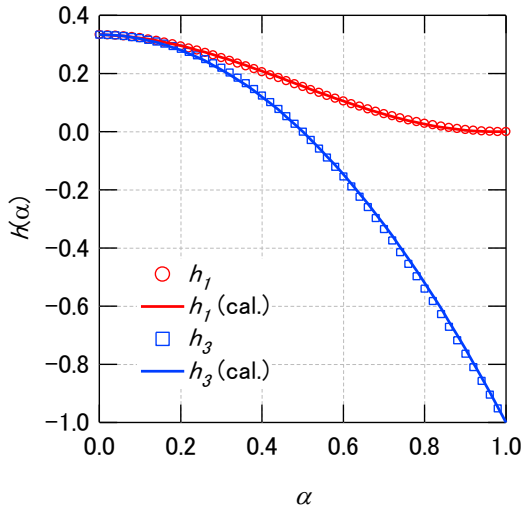


Fig. 4-10 $h_1(\alpha)$, $h_3(\alpha)$ and each approximation.

Table 4-3 p_1^* and stable area for condition (4-40) and (4-43).

p_1^*	$1 - n_0$		1		$1 + \frac{n_0}{3}$
Condition(4-40)		$0 < \alpha < 1$	$0 < \alpha < \alpha_1=1$	$0 < \alpha < \alpha_1$	$\alpha_1 = 0$
Condition(4-43)	$\alpha_3 = 1$	$\alpha_3 < \alpha < 1$		$\alpha_3 < \alpha < 1$	$\alpha_3 = 0$

次に、 α_1 と α_3 の簡単な求め方を考える。 $h_1(\alpha)$, $h_3(\alpha)$ の近似式は以下のように求められる。

$$h_1(\alpha) = \frac{1}{6} \left(1 + \cos \pi \alpha - \frac{1}{16} \sin \pi \alpha \right) \tag{4-44}$$

$$h_3(\alpha) = -\frac{4}{3} \left(\alpha - \frac{1}{2} \right) \left(\alpha + \frac{1}{2} \right) \tag{4-45}$$

これらの近似式は Fig. 4-10 において実線で示している。よく近似できているが、 $\alpha < 0.2$ における近似精度は低いので注意を要する。今、この近似式から α_1 と α_3 を求める。式(4-44)を式(4-39)に代入して変形すると、 α_1 が求められる。

$$\cos(\pi \alpha_1 + \delta) = \left\{ -\frac{16}{\sqrt{257}} \left(\frac{1}{N_0} + 1 \right) \right\} \quad \therefore \alpha_1 = \frac{1}{\pi} \left[\cos^{-1} \left\{ -\frac{16}{\sqrt{257}} \left(\frac{1}{N_0} + 1 \right) \right\} - \delta \right] \tag{4-46}$$

ただし、 $N_0 = \frac{n_0}{6(1-p_1^*)}$, $\cos \delta = \frac{16}{\sqrt{257}}$, $\sin \delta = \frac{1}{\sqrt{257}}$ である。同様に、式(4-46)を式(4-42)に代入して変形すると、 α_3 が求められる。

$$-\frac{4}{3}\left(\alpha_3 - \frac{1}{2}\right)\left(\alpha_3 + \frac{1}{2}\right) = \frac{p_1^* - 1}{n_0} \quad \therefore \alpha_3 = \sqrt{\frac{3(1 - p_1^*)}{4n_0} + \frac{1}{4}} \quad (4-47)$$

式(4-46)と式(4-47)により求められた α_1 と α_3 に対して、 $\alpha_3 < \alpha < \alpha_1$ を満足する任意の α を与えれば、その値に対する β^2 、および R_1^* と R_3^* が得られる。すなわち、気泡数を表すパラメータ β^2 と気泡径を表すパラメータ R_b^* の安定な範囲 $R_3^* < R_b^* < R_1^*$ の関係がわかる。

実際の実験においては、窒素ガスが過飽和に溶解したポリ乳酸のジクロロメタン溶液から気泡が発生するため、気泡核生成における臨界半径が存在すると考えられる。その臨界条件は安定条件の最小半径 R_3^* において $f(R_3^*) = 0$ となる場合である。これまでの議論によれば、臨界半径 r_c^* は以下の式で表される。

$$r_c^* = r_{DR}^* R_3^*(\alpha_3) = \frac{3S}{2n_0} \left(\cos \frac{\pi\alpha_3}{2}\right)^{-2} \left\{ \frac{1}{2} + \cos \frac{\pi}{3} (1 + \alpha_3) \right\} \quad (4-48)$$

また、臨界気泡数 q_c は以下の式で表される。

$$q_c = q_{DR} \beta^2(\alpha_3) = \frac{16n_0^3}{27AS^3} \beta^2(\alpha_3) \quad (4-49)$$

実験において均一気泡核が発生した場合、気泡半径は臨界半径近傍の値、気泡数は臨界気泡数近傍の値になると予想される。ここで、各種パラメータが変化した場合の臨界気泡数や臨界気泡径の変化について考える。いずれも n_0 と p_1^* を条件として与えると α_3 が得られる。臨界気泡数 q_c については、 α_3 を与えると $\beta^2(\alpha_3)$ が決まり、式(4-49)により q_c が決まる。Fig. 4-11(a)は3通りの n_0 に対する、 q_c と α_3 の関係を示している。ここで、 $S = 9.35 \times 10^{-4}$ 、 $A = 6.78$ とした。 α_3 の値が大きくなる、すなわち低温になるほど気泡数が少なくなる傾向が見られる。一方、 n_0 の値が大きくなるほど、特に高温域で、気泡数が多くなる傾向が見られる。従って、ガスを多く溶解した状態で温度を上げるほど多数の気泡が発生すると言える。臨界気泡径 r_c^* については、 n_0 と α_3 を与えると式(4-48)により r_c^* が決まる。Fig. 4-11(b)は3通りの n_0 に対する、 r_c^* と α_3 の関係を示している。なお、 $S = 9.35 \times 10^{-4}$ である。 α_3 の値が大きくなる、すなわち低温になるほど気泡径は大きくなる傾向が見られる。また、 n_0 の値が小さくなるほど、気泡径が大きくなる傾向が見られる。系に存在するガスの量は保存されるので、気泡数と気泡径は一般にトレードオフの関係にある。

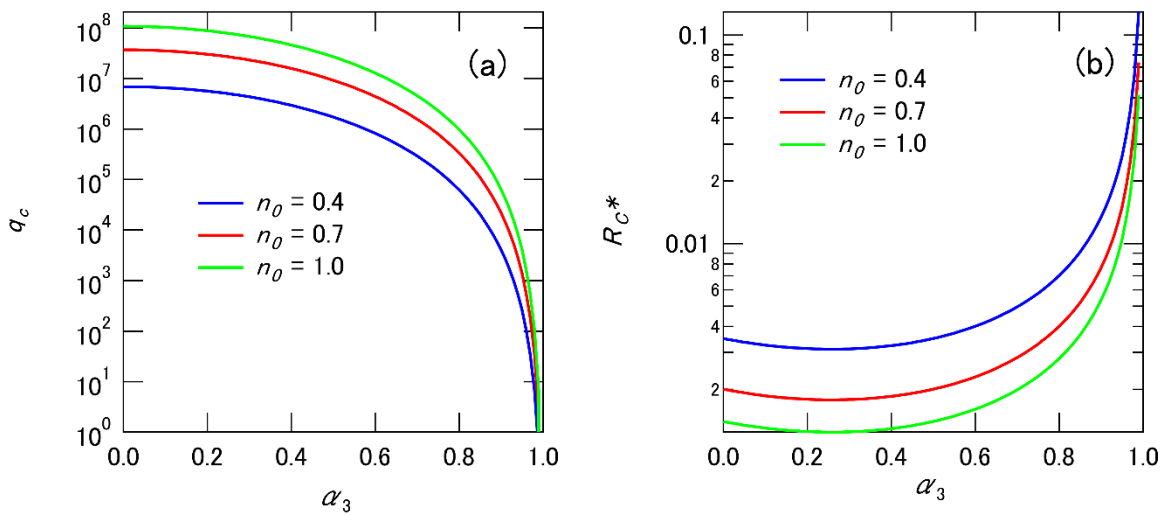


Fig. 4-11 Relationship between α_3 and (a) q_c and (b) r_c^* for each n_0 . $S = 9.35 \times 10^{-4}$ and $A = 6.78$ for (a) and $S = 9.35 \times 10^{-4}$ for (b).

4.4.2 実験結果と理論計算値の比較

実験条件に合わせた理論計算を行う場合、いくつかのパラメータを推定する必要がある。例えば、第3章において示したように、PLA 溶液に対するガス溶解度は PLA の濃度や分子量によって変化する。ここでは、第3章で導いた以下の半経験式 $\frac{H}{H_0} = \frac{1}{1+BC_{PLA}} \exp\left[A\left(1 - \frac{T_0}{T}\right)\right]$ (式(3-60)) を用いる。ここで、 A は温度依存のパラメータであり、 B は PLA 依存のパラメータである。また、 H_0 は $T = T_0 = 298.15$ K におけるヘンリー定数である。 A はガス種や PLA 分子量によって異なる。空気を窒素と酸素が 8 : 2 で混合した気体と仮定すると、窒素と酸素に対する A の値をそれぞれ求める必要がある。窒素ガスに関しては、分子量 300 kDa の溶液に対する A の値が報告されており、 $A = -1.62$ である。一方、酸素に関しては PLA の影響を考慮した値が存在しない。そこで、今回は shirono ら¹²⁹により報告されている酸素が溶解した純粋なジクロロメタンに対する A の値 ($A = -1.44$) を用いた。 B も PLA 分子量により変化する値である。窒素に対しては、分子量 300 kDa での濃度変化による χ の変化をフィッティングすることで B を求めた。ここでは、純粋なジクロロメタンについての χ を求める式 $\chi = \ln\left(\frac{H}{H_0}\right) - A\left(1 - \frac{T_0}{T}\right)$ (式(3-49)) とポリ乳酸のジクロロメタンについての χ を求める式 $\chi = -\ln(1 + BC_{PLA})$ (式(3-59)) を用いた。フィッティングにより $B = 16110.3$ が得られた。また、酸素に関しては A の場合と同様に PLA の影響を考慮したデータが存在しないが、酸素のジクロロメタンに対する溶解度は窒素のそれと近いことから、同じ値を用いた。空気溶解時の温度に関しては、全ての条件で -25.4 °C に設定した。蒸気圧や密度に関しては、第3章と同様の方法で推定した。また、表面張力は純粋な CH_2Cl_2 の値を用い、温度に対して一定と仮定した。

理論解析においては、臨界気泡半径と臨界気泡数をそれぞれ式(4-48)と式(4-49)から求めた。なお、液滴半径 r_d は体積が 1 mm^3 となるように設定した。また、気泡径はザウター平均径として表すことで、実験結果と比較した。理論計算に用いた、それぞれの条件における温度 T とパラメータの値 p_1^* , n_0 , S , A を Table 4-4 に示す。 S を除く全てのパラメータは温度の影響を受け変化する。条件 A では時間経過に従い

理論解析においては、臨界気泡半径と臨界気泡数をそれぞれ式(4-48)と式(4-49)から求めた。なお、液滴半径 r_d は体積が 1 mm^3 となるように設定した。また、気泡径はザウター平均径として表すことで、実験結果と比較した。理論計算に用いた、それぞれの条件における温度 T とパラメータの値 p_1^* , n_0 , S , A を Table 4-4 に示す。 S を除く全てのパラメータは温度の影響を受け変化する。条件 A では時間経過に従い

温度が少し変化しているため、パラメータの値に幅がある。一方、条件 B, C および D では、PLA 濃度の影響を比較するため、気泡数密度が最初にピークに達した点のみについて計算を行った。従って、パラメータの値は一意に決まる。また、条件 B, C および D では、パラメータ A の値が比較的大きく変化している。これは PLA 濃度変化によりヘンリー定数 H が変化したことによる。

Fig. 4-12(a) に、条件 A における気泡数密度の時間変化の理論計算値と実験値を示す。理論計算値はおおよそ $10^7 / \text{mm}^3$ のオーダーであり、実験値とは 4 桁離れている。Fig. 4-14(a) は、 n_0 と $\beta^2(\alpha_3)$, R_c^* の関係を示している。 p_1^* は 1.17 で一定とした。グラフを見ると、 n_0 の小さな領域で、 $\beta^2(\alpha_3)$ に対する感度が高いことが分かる。特に、 n_0 が 0.3 に近い領域では、数桁の差が出た。Fig. 4-14(b) は、 p_1^* と $\beta^2(\alpha_3)$, R_c^* の関係を表すグラフである。 n_0 は 0.7 で一定とした。グラフから、 p_1^* に関しては、1.0 を超える高温領域で気泡数密度に対する感度が高いことが分かる。これは、実験条件に近い領域である。以上より、気泡数密度の実験結果が理論値よりも大幅に少なかった理由として、高温条件における液滴からの空気の離脱が考えられる。空気が抜ける原因としては、液滴からの気泡の放出や、温度上昇による水連続相の空気溶解度上昇などが考えられる。Fig. 4-12(b) に、条件 A におけるザウター平均直径の時間変化の理論計算値と実験値を示す。気泡数密度の場合とは異なり、径は近い値を示した。また、臨界気泡数密度は理論値の方が大きかったが、臨界気泡径の場合は、理論値の方が小さくなった。これは、理論により予測された傾向と一致する。しかしながら、Fig. 4-14(a) に示すグラフからは、空気が抜けていると仮定する場合、径は数桁大きくなっているはずである。この理由としては、大きな気泡は早く上昇するため、実験において観測できていなかった可能性が考えられる。

Fig. 4-13(a) は条件 B~D における臨界気泡数密度の理論計算値と実験値である。これらはそれぞれの平衡条件における値を用いて算出された。どちらも $10^4 / \text{mm}^3$ のオーダーであり、条件 A の場合よりも近い値であるが、実験値のほうが低い値となっている。気泡放出速度が粘度に依存すると仮定すると、低温条件では気泡の放出が抑えられたと考えられる。Fig. 4-14(b) より、比較的高温の範囲では気泡数密度に対する感度が高く、低温で低い傾向が見て取れる。低温条件では数密度は近い結果となったので、傾向は一致する。また、定性的には理論計算値と実験値のどちらも PLA 濃度の上昇に伴って気泡数密度が増加している。PLA 濃度の上昇は、 q_{DR} の値のみを変化させ、これにより臨界気泡数密度が変化する。実験と理論の傾きは近く、PLA 濃度変化に対しては現象を良く説明出来ている。Fig. 4-13(b) は理論解析により得られた臨界気泡径と実験により得られた気泡径である。どちらも気泡径はザウター平均直径として表している。理論解析より得られた R_3^* は、どちらも PLA 濃度に従ってほとんど変化しないことが分かる。実験結果からは仮定平衡点付近の気泡径をザウター直径として表したが、理論臨界径の 1/3 程度の径になっており、理論値からは離れる結果となった。Fig. 4-14(b) を見ると、 p_1^* が低い領域 (0.3 程度) で急激に気泡径が大きくなることが分かる。しかしながら、20 °C 付近の温度では $p_1^* = 0.5$ 程度であり、上昇幅は小さい。測定温度が数 °C 異なることも考え難いため、 n_0 が減少した可能性が考えられる。Fig. 4-14(a) では、 n_0 が小さい領域では、気泡径が急激に大きくなることが示されている。低温条件では気泡の放出が遅く、水連続相の溶解度上昇幅も小さいと考えられるが、気泡径が小さくなる傾向は理論予測とは一致しない。この理由としては、高温条件と同様に、大きな気泡は比較的早く上昇するため、すぐに液滴頂点付近に集まり、実験では観測出来なかった可能性が考えられる。

Table 4-4 T , p_1^* , n_0 , S and A for condition A, B, C and D.

	$T/^\circ\text{C}$	p_1^*	n_0	S	A
Condition A	41.6 ~ 44.0	1.08 ~ 1.18	0.63 ~ 0.64	9.35×10^{-4}	4.22 ~ 4.29
Condition B	19.6	0.47	0.71	9.35×10^{-4}	5.01
Condition C	19.0	0.45	0.72	9.35×10^{-4}	3.91
Condition D	19.4	0.46	0.71	9.35×10^{-4}	3.18

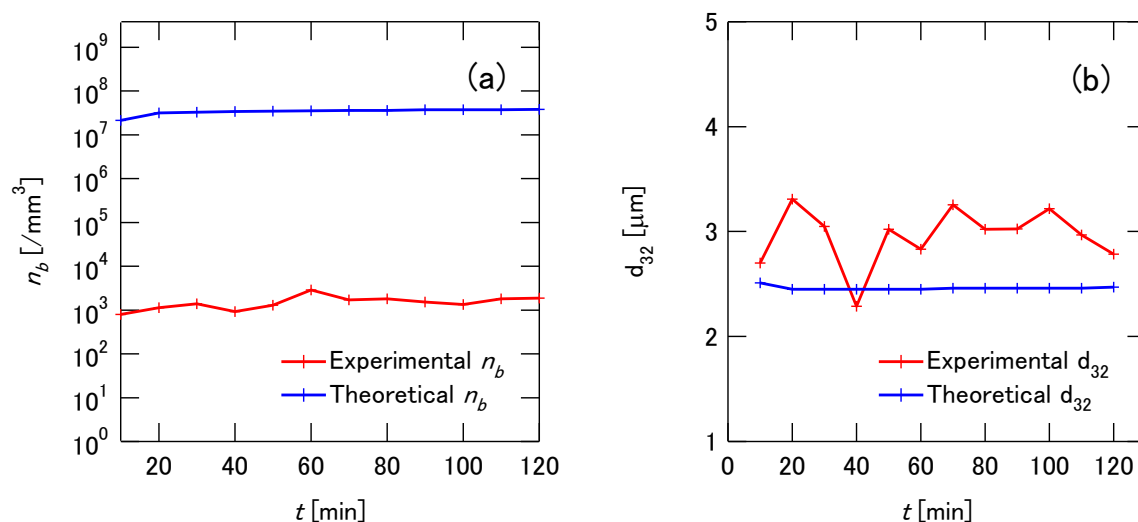


Fig. 4-12 Theoretical and experimental result of condition A: (a) bubbles number density and (b) Sauter mean diameter.

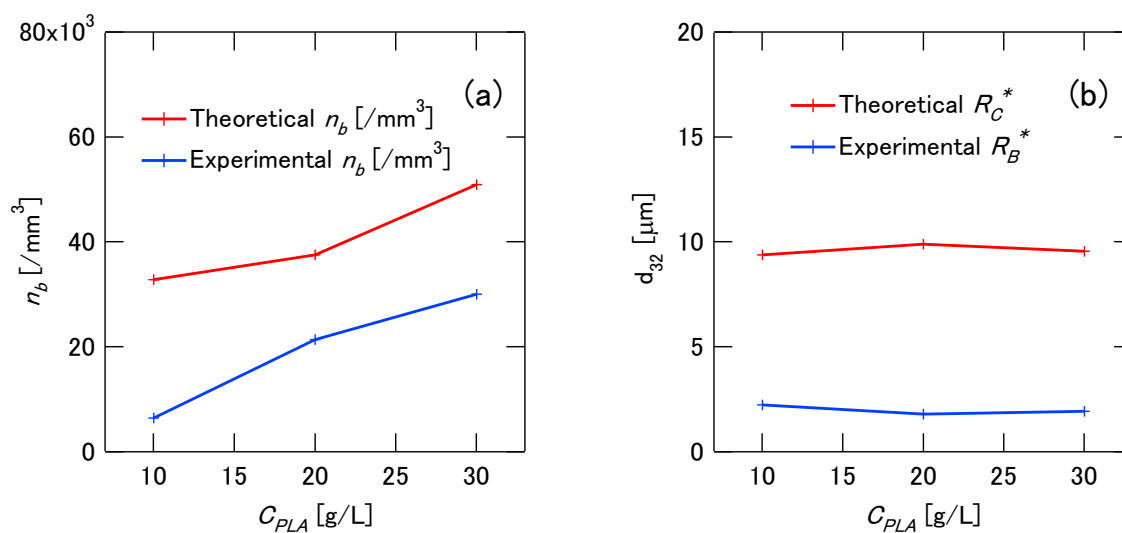


Fig. 4-13 Theoretical and experimental result of condition B, C and D: (a) bubbles number density and (b) Sauter mean diameter.

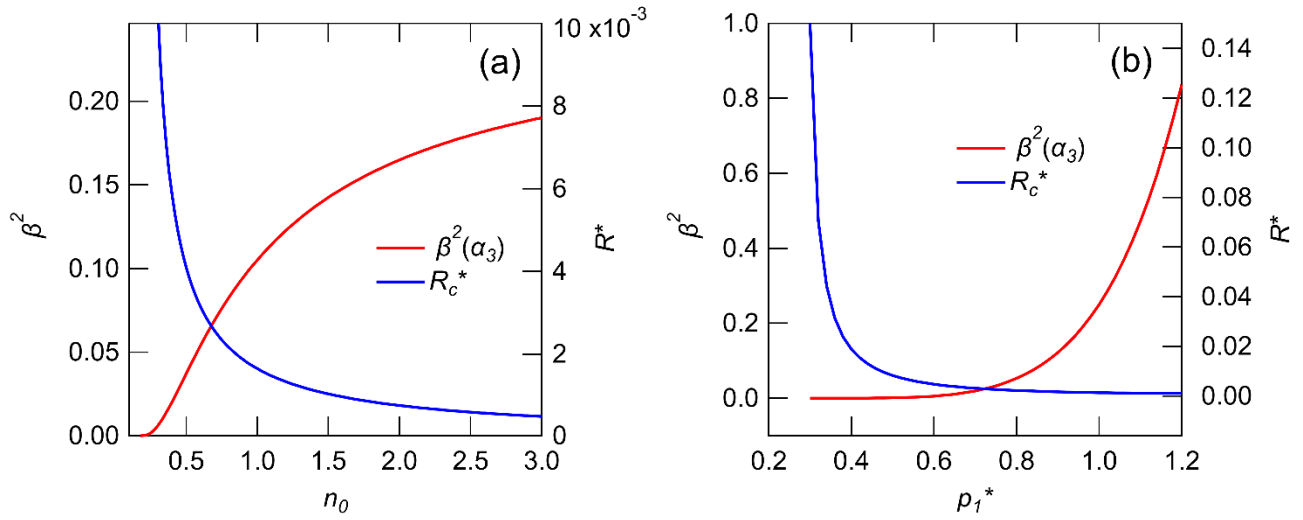


Fig. 4-14 Graph of (a) $\beta^2(\alpha_3)$ vs. n_0 and r_c^* vs. n_0 when p_1^* is constant at 1.17 and (b) $\beta^2(\alpha_3)$ vs. p_1^* and r_c^* vs. p_1^* when n_0 is constant at 0.7.

4.5 結論

高温条件における安定気泡の存在を確認するために、空気が溶解したポリ乳酸-ジクロロメタン溶液の液滴に対し顕微鏡による Z 軸連続撮影と、同様の系を想定した熱力学的理論解析を行った。得られた結論は以下の通りである。

1. 沸点以上においても気泡が安定に存在することを実験により確認した。
2. 同様の系について熱力学的理論解析を行い、理論的にも沸点以上の領域に安定に気泡が存在することを明らかにした。
3. 高温領域では、気泡数密度と気泡径のどちらにおいても理論値と実験値は離れていた。この原因として、液滴から空気が抜けたことや、大きな気泡が観察できなかったことが考えられる。
4. 低温領域では、理論値と実験値の気泡数密度は比較的近く、PLA 濃度の影響についても良く一致した。気泡数密度が比較的近かった理由としては、低温条件では高温条件と比較して液滴の空気が抜け難いことが挙げられる。一方、気泡径は実験値が理論値の 1/3 程度の大きさとなったが、これは高温条件の場合と同様に、大きな気泡が観測出来ていなかった可能性が考えられる。

第5章 結論

本研究は、マイクロバブルを用いた高効率かつ制御可能な中空マイクロ多孔体の製造の実現に必要な不可欠な閉鎖系ポリマー溶液中のマイクロバブルに関する知見を得ることを目的として行われた。

第2章では、熱力学的理論解析から、バブルテンプレート法とは異なる大きな気泡が微小な液滴中に存在できることを示し、新しい製造法である Gas/O/W 法を提案した。この方法を用いて実際に大きな中空マイクロカプセルを製造することで、実現可能であることを示した。しかしながら、カプセル製造は不完全であり、制御に問題を残した。この結果から、気泡径や気泡数の制御の実現には、ポリマー溶液に対するガスの溶解度に関する知見と、閉鎖系ポリマー溶液内での気泡生成についての知見が必要であることが明らかにされた。

そこで、第3章では、化学平衡モデルを提案し、測定されたデータからヘンリー定数と温度及び PLA 濃度の関係を示す半経験式を導いた。

第4章では、気泡生成の増加に関する予備実験において、沸点を超える高温条件においても気泡核が存在できることを発見したため、これについての実験を行い、熱力学的解析との比較を行った。その結果、沸点以上においても気泡が存在可能であることが確認された。さらに、この系を想定した熱力学的理論解析を行ったところ、理論的にも沸点以上の領域に安定気泡が存在可能であることが明らかになった。理論解析結果と実験結果を比較したところ、高温領域においては気泡数密度と気泡径のどちらにおいても理論値と実験値は大きく離れていた。この原因としては、液滴から空気が抜けたことや、大きな気泡を観測出来なかったことが考えられる。低温領域に関しては、理論値と実験値の気泡数密度は比較的近く、さらに、PLA 濃度の影響についても良く一致していた。気泡数密度が比較的近かった理由としては、低温条件では高温条件と比較して液滴の空気が抜け難いことが挙げられる。一方、気泡径は実験値が理論値の 1/3 程度の大きさとなったが、これは高温条件の場合と同様に、大きな気泡を観測出来ていなかった可能性が考えられる。

まとめると、この論文を通して、理論的に Gas/O/W 法の実現が可能であり、実験的に可能であるという知見、気泡径や気泡数密度の制御に必要なポリマー溶液のガス溶解度に関する知見、沸点を超える高温条件での準安定気泡の存在という興味深い現象についての知見が、熱力学的理論解析と実験により得られた。これらの知見はマイクロバブルを用いた高効率かつ制御可能な中空マイクロ多孔体の製造の実現に必要不可欠であり、今後の発展に寄与すると期待される。

Appendix 1 熱力学的安定条件における気泡平衡径

第4章において、沸点以上の高温条件を許容した熱力学的気泡安定解析を示した。これは気泡の安定範囲を示したものであるが、以下では、安定条件が満たされた場合の任意の α に対する平衡径を求める方法を示す。なお、実際の現象としては臨界径付近の気泡が生成されると考えられるため、この値は、物理的にはほとんど意味を持たないことに留意されたい。

第4章の式(4-29)を変形すると、方程式は以下のように記述される。

$$6\beta^2(1-p_1^*)R_b^{*4} + 4n_0\beta^2R_b^{*3} + 3(1-p_1^* - n_0)R_b^* + 2n_0 = 0 \quad (\text{A-1})$$

$p_1^* - 1 = 0$ のとき、式(A-1)は簡略化され、以下の3次方程式に帰着される。

$$R_b^{*3} - \frac{3}{4\beta^2}R_b^* + \frac{1}{2\beta^2} = 0 \quad (\text{A-2})$$

$r^* = y + \frac{1}{4\beta^2 y}$ とおき、さらに $y^3 = Z$ とおくと

$$R_b^{*3} - \frac{3}{4\beta^2}R_b^{*3} + \frac{1}{2\beta^2} = y^3 + \left(\frac{1}{4\beta^2}\right)^3 \frac{1}{y^3} + \frac{1}{2\beta^2} = z + \left(\frac{1}{4\beta^2}\right)^3 \frac{1}{z} + \frac{1}{2\beta^2} = 0 \quad (\text{A-3})$$

したがって、 z は

$$z = y^3 = -\frac{1}{4\beta^2} \pm \frac{1}{4\beta^2} \sqrt{1 - \frac{1}{4\beta^2}} \quad (\text{A-4})$$

一方、 $\beta = \left(\cos \frac{\pi\alpha}{2}\right)^2$ であるから、 $0 < \alpha < 1/2$ のときは根号内は正、 $1/2 < \alpha < 1$ のときは負である。安定解存在のためには実数解が3つ必要であることから、 $1/2 < \alpha < 1$ でなくてはならない。このとき $y^3 = w^3 e^{i3\phi}$ とすると、 y の解は以下より3つとなる。

$$y = w e^{i\phi}, w e^{i(\phi + \frac{2}{3}\pi)}, w e^{i(\phi - \frac{2}{3}\pi)} \quad (\text{A-5})$$

ただし、 $w = (2\beta)^{-1}$, $\cos 3\phi = -2\beta$, $\sin 3\phi = \sqrt{1 - (2\beta)^2}$ である。これより、

$$R_1^* = \frac{1}{\beta} \cos \phi, R_2^* = \frac{1}{\beta} \cos\left(\phi + \frac{2}{3}\pi\right), R_3^* = \frac{1}{\beta} \cos\left(\phi - \frac{2}{3}\pi\right) \quad (\text{A-6})$$

一方、 $\cos 3\phi < 0$ かつ、 $\sin 3\phi > 0$ より $\pi/6 < \phi < \pi/3$ となるから、Fig. 4-9より安定平衡径 R_{eq}^* は3つの解のうちでもっとも大きい、 $R_1^* = \frac{1}{\beta} \cos \phi = \frac{1}{\beta} \cos \left\{ \frac{1}{3} \cos^{-1}(-2\beta) \right\}$ となる。

$p_1^* - 1 \neq 0$ の場合、先に定義した N_0 を用い、 $R_b^* = N_0(s - 1)$ として式(A-1)の R_b^{*3} の項を消去する。式(A-1)に代入して、

$$(s - 1)^4 + 4(s - 1)^3 + \frac{1 - 6N_0}{2\beta^2 N_0^3} (s - 1) + \frac{2}{\beta^2 N_0^3} = 0 \quad (\text{A-7})$$

整理すると、

$$s^4 - 6s^2 + \left(8 + \frac{1 - 6N_0}{2\beta^2 N_0^3} \right) s - 3 + \frac{3(1 + 2N_0)}{2\beta^2 N_0^3} = 0 \quad (\text{A-8})$$

となる。次にこの式を $(s^2 + a)^2 - (bs + c)^2 = 0$ のように変形することを考える。このように変形できれば、4次式を2次式の積として表せるから、容易に解を求めることができる。

$$s^4 - 6s^2 + (8 + B)s + 3(A - 1) = s^4 + (2a - b^2)s^2 - 2bcs + a^2 - c^2 \quad (\text{A-9})$$

ただし、 $A = \frac{1 + 2N_0}{2\beta^2 N_0^3}$ 、 $B = \frac{1 - 6N_0}{2\beta^2 N_0^3}$ とおいた。上式の係数の比較から a 、 b 、 c の関係は

$$b^2 = 2a + 6 = 2(a + 3), c^2 = \frac{(8 + B)^2}{4b^2} = \frac{(8 + B)^2}{8(a + 3)}, a^2 - \frac{(8 + B)^2}{8(a + 3)} = 3(A - 1) \quad (\text{A-10})$$

となる、式(A-10)の3番目の式の両辺に $a + 3$ をかけて整理すると

$$a^3 + 3a^2 + 3(1 - A)a - 9A + 1 - 2B - \frac{B^2}{8} = 0 \quad (\text{A-11})$$

$a = x - 1$ とにおいて a^2 の項を消去すると、

$$x^3 - 3Ax - \left(6A + 2B + \frac{B^2}{8} \right) = 0 \quad (\text{A-12})$$

さらに $x = y + Ay^{-1}$ を代入し、 $y^3 = Z$ とおくと

$$\left(y + \frac{A}{y}\right)^3 - 3A\left(y + \frac{A}{y}\right) - \left(6A + 2B + \frac{B^2}{8}\right) = z^2 - \left(6A + 2B + \frac{B^2}{8}\right)z + A^3 = 0 \quad (\text{A-13})$$

となるから、 z は

$$z = \left(3A + B + \frac{B^2}{16}\right) \pm \sqrt{\left(3A + B + \frac{B^2}{16}\right)^2 - A^3} \quad (\text{A-14})$$

となる。これまでと同様に根号内の正負によって場合分けをする必要があるが、その条件は複雑であることから、ここではそれぞれの場合について求める。

根号内が正の場合、 z は実数となることから、 y は以下のように表せる。

$$y = w, we^{\frac{2}{3}\pi i}, we^{-\frac{2}{3}\pi i} \quad (\text{A-15})$$

ただし、 $w = \left\{ \left(3A + B + \frac{B^2}{16}\right) \pm \sqrt{\left(3A + B + \frac{B^2}{16}\right)^2 - A^3} \right\}^{1/3}$ である。実数解である $y = w$ に対して、 a 、 b 、 c を計算すると、

$$a = w + \frac{A}{w} + 1, \quad b = \sqrt{2(a+3)}, \quad c = \frac{8+B}{2b} \quad (\text{A-16})$$

となる。

一方、根号内が負の場合、 $z = y^3 = w^3 e^{i3\theta}$ して、 y の解は以下より3つとなる。

$$y_1 = we^{i\theta}, y_2 = we^{i(\theta+\frac{2}{3}\pi)}, y_3 = we^{i(\theta-\frac{2}{3}\pi)} \quad (\text{A-17})$$

ただし、 $w = \sqrt{A}$ 、 $\cos 3\theta = \left(3A + B + \frac{B^2}{16}\right) A^{-\frac{3}{2}}$ 、 $\sin 3\theta = \sqrt{1 - \left(3A + B + \frac{B^2}{16}\right)^2 A^{-3}}$ である。

a の一つとして、

$$a = x_1 - 1 = y_1 + \frac{A}{y_1} - 1 = w(e^{i\theta} + e^{-i\theta}) - 1 = 2w \cos \theta - 1 \quad (\text{A-18})$$

が求まる。ただし、 $w = \sqrt{A}$ である。4次方程式は1次式の4つの積で表されることから、2つの1次式で構成される2次式の積の組み合わせは3通りある。 a には3つの解があり、それぞれの組み合わせに対応することになる。どれも同一の式となるので、1つの a について解を求めるだけで良い。 A を代入して b と c を求めると、

$$b = \sqrt{2a_1 + 6} = 2\sqrt{w \cos \theta + 1}, c = -\frac{8 + B}{2b_1} = -\frac{8 + B}{4\sqrt{w \cos \theta + 1}} \quad (\text{A-19})$$

となる.

よって, 根号内の符号に応じた式(A-16)または式(A-18)と式(A-19)の a , b , c に対して, 式(A-8)の解は,

$$\{s^2 + bs + a + c\}\{s^2 - bs + a - c\} = 0 \quad (\text{A-20})$$

より,

$$s = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4(a + c)}}{2} \quad \text{and} \quad s = \frac{b \pm \sqrt{b^2 - 4(a - c)}}{2} \quad (\text{A-21})$$

となる. $R_b^* = N_0(s - 1)$ よりそれぞれの R_b^* を求めることができる.

Appendix 2 温度降下によるミスト核生成

A. 2.1 緒言

第 4 章では沸点以上の高温条件における安定気泡の存在を発見したが、我々は、同様の系において、温度降下により大量の均一なミスト核が生成されることを発見した。これは、マイクロバブルを利用した中空構造体の製造に直接役立つ現象では無いものの、このような報告は見当たらず、非常に興味深い。この章では、温度降下によるミスト核生成について行った様々な実験について記載する。また、温度一定条件で生成される気泡核との比較を行い、温度降下により生成された核はミスト核である可能性が高いことを示した。

A. 2.2 実験

実験では、(1) ミスト生成と温度変化の関係、(2) ミスト径分布と温度の関係、(3) ミスト数密度と温度勾配の関係、(4) 高い過飽和度でガスを溶解した系の様子の大きく分けて 4 つの項目について調べる。実験系は、第 4 章と同じものを用いた。Table A. 2-1 に、全ての実験条件をまとめた表を示す。

(1) ミスト生成と温度変化の関係については、室温 (約 25°C) にあるジクロロメタン液滴の温度を変化させることで、ミスト生成との関係を調べる。Table A. 2-1 における条件は、A~D である。パラメータは温度履歴と溶解ガス種である。溶解ガスが空気の場合は、室温で大気開放することで飽和まで空気を溶解させる。溶存ガスが CO₂ の場合は、圧力容器にジクロロメタンを入れ、ポンプを用いて十分に脱気した後、CO₂ ガスを、飽和を 1%ほど上回る程度に溶解させる。CO₂ が溶解したジクロロメタンは、大気に触れないよう、水中に静置される。ここからシリンジを用いて液滴を静置する。なお、溶解ガス種は、ヘンリー定数の温度依存性が異なる場合の比較を行うためのパラメータである。(2) ミスト径分布と温度の関係については、室温から温度降下させた場合の気泡径分布と温度を各時刻において測定することで調べる。Table A. 2-1 における条件は、E, F である。パラメータはガス溶解温度と温度履歴である。なお、溶解ガスは空気である。温度履歴は、温度を降下させ続ける場合と、降下後に一定を維持する場合との比較を行う。ガス溶解温度は、理論平衡径が存在する場合と、存在しない場合の比較を行うためのパラメータである。気泡径分布は、撮影した顕微鏡画像を手動で測定することで得る。(3) ミスト核数密度と温度勾配の関係については、恒温槽の温度設定の変更による緩やかな温度勾配と、急な温度勾配との場合を比較する。Table A. 2-1 における条件は、H であり、条件 A と比較する。パラメータは温度勾配である。急な温度勾配は、熱交換用のシャーレを氷を用いて急激に冷やすことで実現する。気泡数密度は、顕微鏡画像から、一定の範囲内に存在する気泡数を手動で測定することで得る。なお、撮影深度は全て液滴の中央付近とする。(4) 高い過飽和度でガスを溶解した系の様子については、確実に気泡が生成されると考えられる条件で実験を行った場合と、溶解ガスが少ない場合との比較を行う。Table A. 2-1 における条件は I である。温度降下で生成された核がミストだと仮定し、気泡との違いを観察する。なお、この条件ではガスの離脱を防ぐために PLA を溶解させた。

Table A. 2-1 Experimental conditions.

Condition	Temperature profile	Dissolved gas	Gas dissolution temperature	Temperature gradient	Gas dissolution pressure	Concentration of PLA
A	Decrease-increase	Air	25 °C	Gentle	1 atm	0 g/L
B	Increase-decrease	Air	25 °C	Gentle	1 atm	0 g/L
C	Decrease-increase	CO ₂	25 °C	Gentle	1 atm	0 g/L
D	Increase-decrease	CO ₂	25 °C	Gentle	1 atm	0 g/L
E	Decrease	Air	25 °C	Gentle	1 atm	0 g/L
F	Decrease-keep	Air	25 °C	Gentle	1 atm	0 g/L
G	Decrease-keep	Air	11 °C	Gentle	1 atm	0 g/L
H	Decrease	Air	25 °C	Steep	1 atm	0 g/L
I	Increase-decrease-increase	CO ₂	25 °C	Gentle	2 atm	20 g/L (300 kDa)

A. 2.3 結果と考察

A. 2.3.1 核生成と温度変化の関係

Fig. A. 2-1 は、条件 A（温度降下→温度上昇，空気溶解）における液滴内の顕微鏡画像と温度履歴である。測定開始時点では核は見られないが、0.2 °Cほど温度が降下すると多数の核が内部に生成されることが確認できる。温度降下中は常に核は維持される。最低温度に達したときも、やはり多数の核が存在している。ここから温度を上昇させると、徐々に核が消えていき、0.7 °Cほど上昇したところで完全に核は消滅した。Fig. A. 2-2 は、条件 B（温度上昇→温度降下，空気溶解）における液滴内の顕微鏡画像と温度履歴である。測定開始時点では核は見られない。ここから温度を上昇させても、核は生成されない。逆に、最高到達温度から 0.1 °C～0.3 °Cほど温度降下した時点で多数の核が生成された。これは、温度履歴に関わらず、温度降下により核が生成することを示している。Fig. A. 2-3 及び Fig. A. 2-4 は、条件 C（温度降下→温度上昇，CO₂溶解）及び条件 D（温度上昇→温度降下，CO₂溶解）における液滴内の顕微鏡画像と温度履歴である。ヘンリー定数の温度依存性が異なる CO₂ ガスを用いているにも関わらず、条件 C は条件 A と、条件 D は条件 B とほぼ同様の結果であった。

温度降下により気泡核が生成していると仮定すると、温度降下によりガス溶解度が低下している必要がある。例えば、空気（窒素及び酸素の混合ガス）のヘンリー定数は、温度降下に従って大きくなる（＝溶解度が下がる）。第 3 章の解析に従って、空気のヘンリー定数の変化を計算すると、0.14 %ほどしか変化しない。この程度の非常に小さな過飽和度で気泡が生成するとは考え難い。一方 CO₂ の場合は、温度降下に従ってヘンリー定数が小さくなる（＝溶解度が上がる）ため、気泡が出るとは考えられない。また、溶解した CO₂ の初期状態における過飽和度も十分に低いので、この状態を維持したまま核生成が起こる可能性は低い。

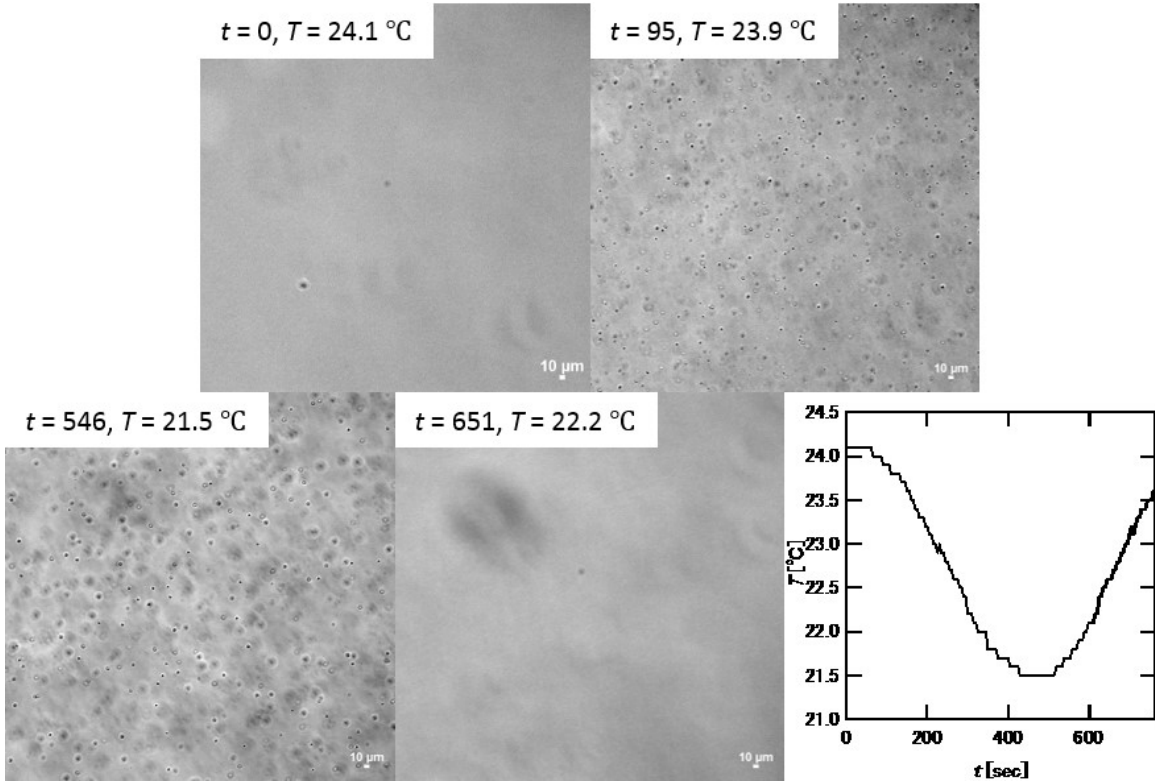


Fig. A. 2-1 Microscopic image of nuclei and temperature profile in condition A.

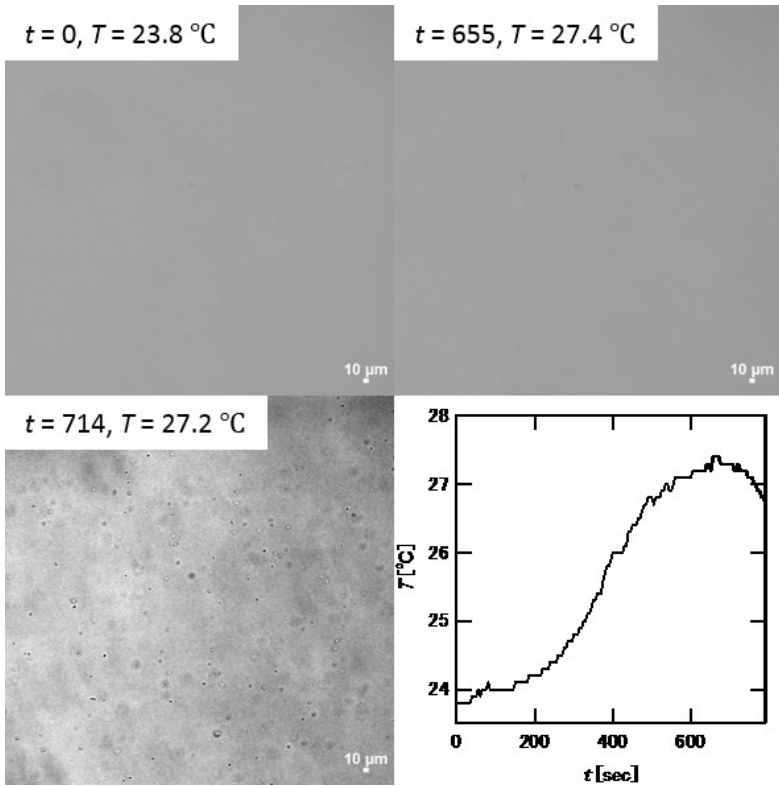


Fig. A. 2-2 Microscopic image of nuclei and temperature profile in condition B.

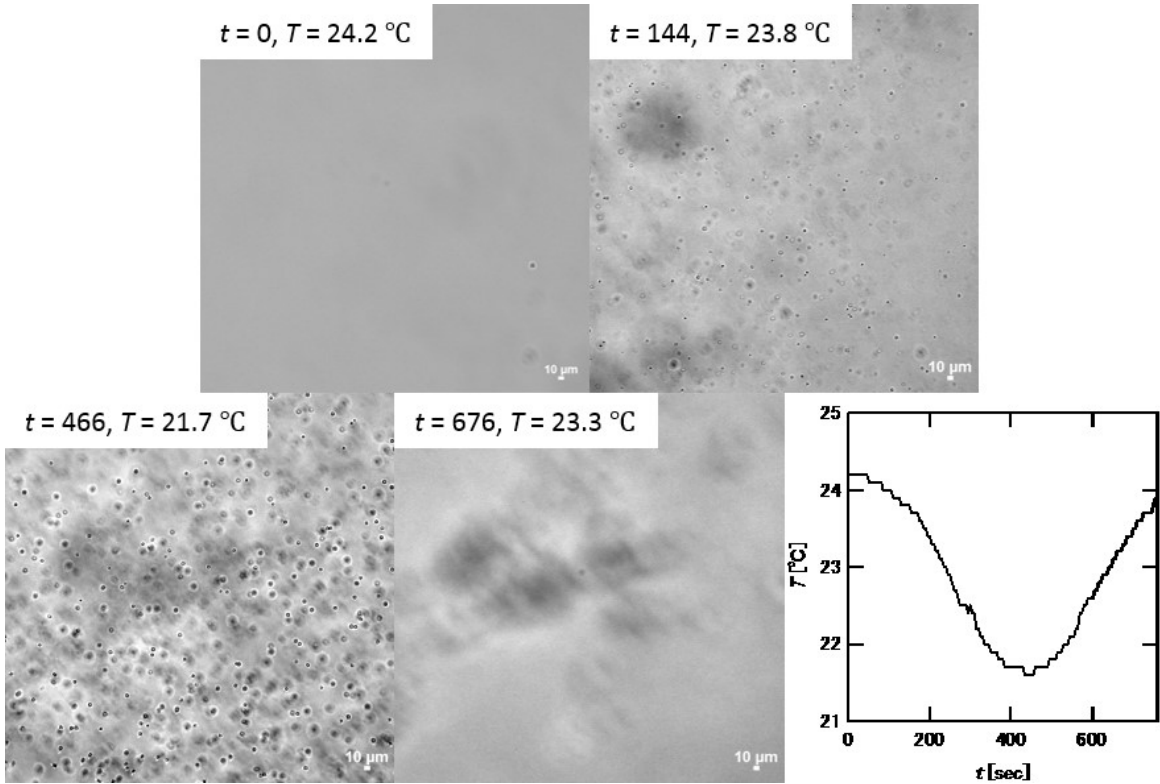


Fig. A. 2-3 Microscopic image of nuclei and temperature profile in condition C.

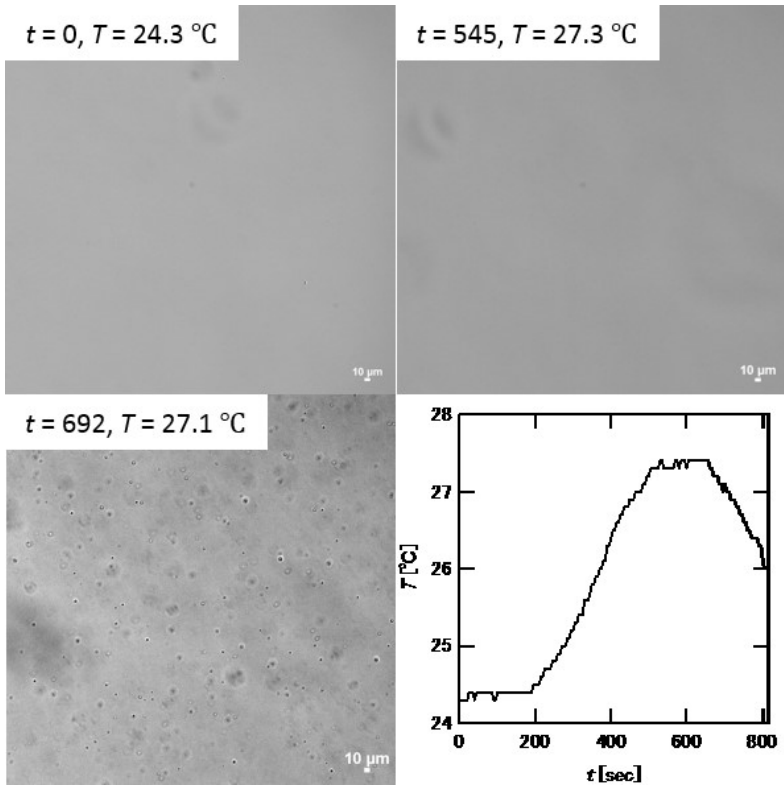


Fig. A. 2-4 Microscopic image of nuclei and temperature profile in condition D.

A. 2.3.2 径分布と温度の関係

Fig. A. 2-5, Fig. A. 2-6, Fig. A. 2-7 は条件 E, F 及び G での, 各時刻における核径分布である. 縦軸は確率密度関数, 横軸は核半径である. 全体として核径分布は十分に狭く, 均質核生成が起きていると考えられる. また, 時間及び温度変化による分布形状の変化は無く, 形状はおおよそ左右対照を保っていた.

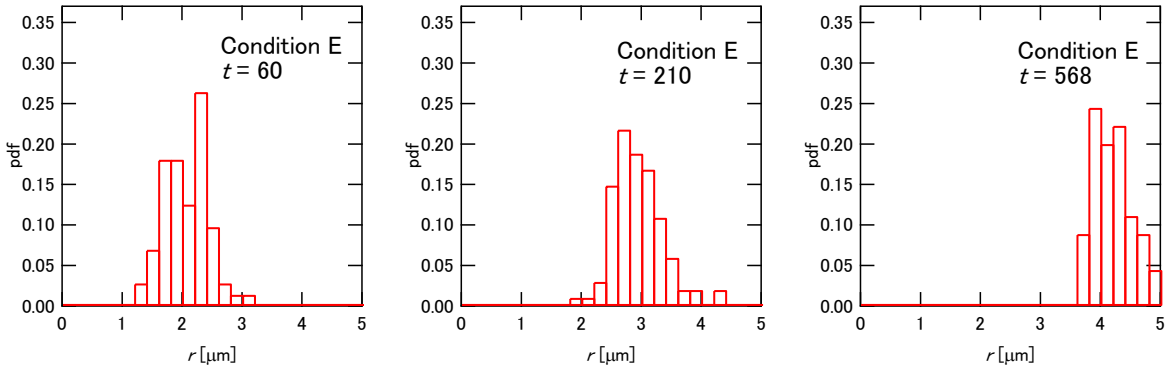


Fig. A. 2-5 Time evolution of nuclei radius distributions in condition E.

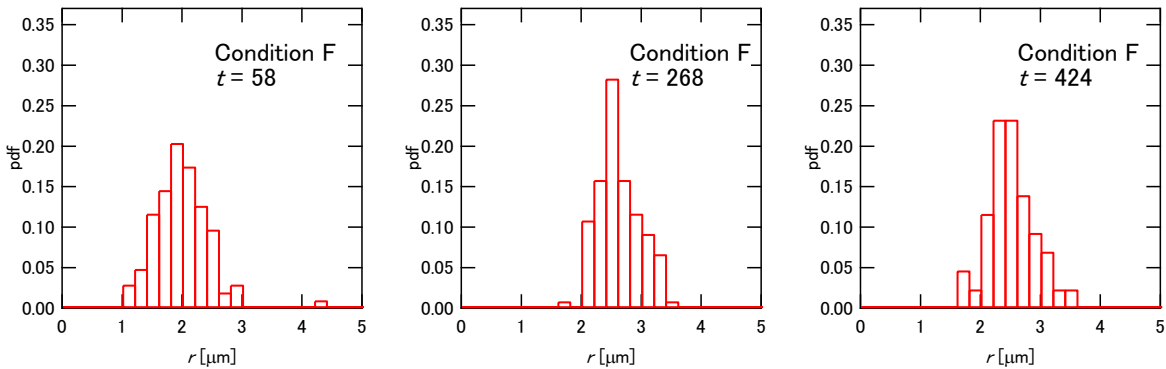


Fig. A. 2-6 Time evolution of nuclei radius distributions in condition F.

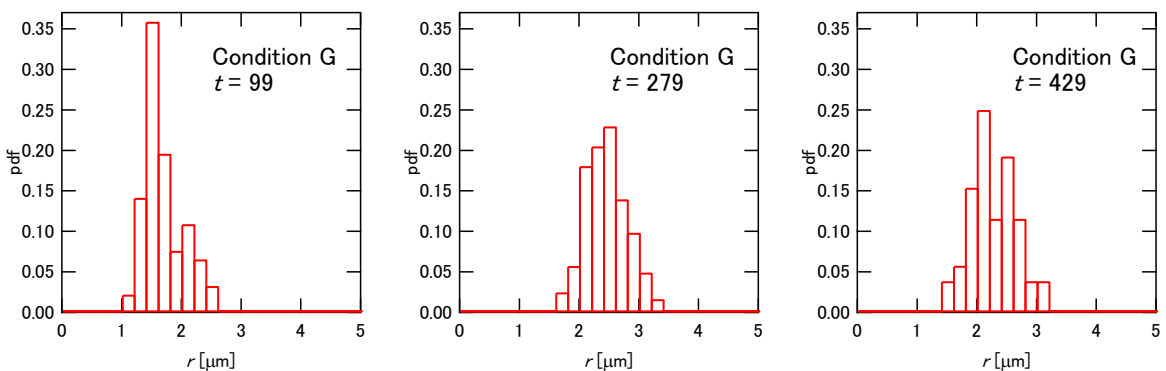


Fig. A. 2-7 Time evolution of nuclei radius distributions in condition G.

Fig. A. 2-8 に条件 E, F 及び G における平均核径と温度履歴の関係を示す. 温度降下を続ける条件 E では, 時間が進むにつれ平均径が大きくなるのが分かる. 一方, 途中から温度一定を維持する条件 F 及

び G では、発泡から目標温度に到達するまでは核は成長を続けるが、温度が一定になると核径は変化しない。従って、核径は明らかに温度によって変化していることが分かる。絶対温度に従うのであれば、これは理論での予想と一致する。しかしながら、核径は絶対温度により決定されていない。Table A. 2-2 は、温度の等しい点（約 23 °C）での条件 E、F 及び G の平均核径の比較である。全ての条件で互いに差があることが分かる。この差は最大で 1.5 倍ほどである。また、気体溶解時の温度よりも温度が低い状態では、平衡径はそもそも存在しない。従って、条件 E、F では気泡は存在しないはずである。また、ガス溶解量のみが異なる条件 F と条件 G を比較しても、核径や核挙動はあまり変わらなかった。

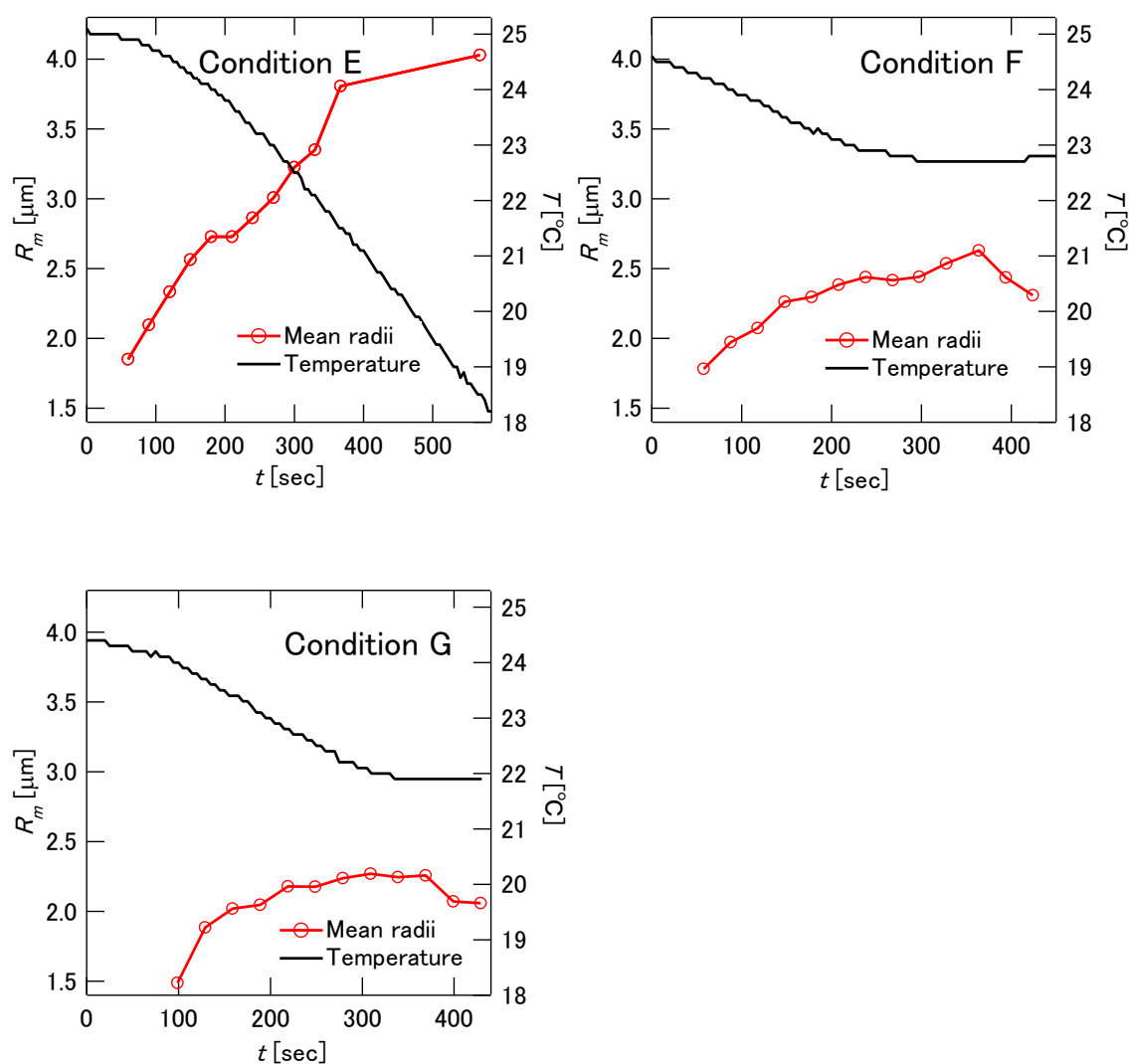


Fig. A. 2-8 Mean nuclei radii and temperature profile in condition E, F and G.

Table A. 2-2 Mean radius comparison in condition E, F and G at the same temperature.

Condition	E	F	G
Temperature	23.0 °C	23.1 °C	23.1 °C
Mean radius	3.01 μm	2.39 μm	2.05 μm

Fig. A. 2-9 は条件 E, F 及び G における, 最高温度からの温度差と核平均径の関係を示したグラフである. 全体として, 平均核径は温度差に対してほぼ直線的に増加している. これは, 温度降下中に水が析出し続けているためだと考えることができる. 一方, 各条件の温度差に対する平均径は等しくは無い. しかしながら, 理論でも言及したように, 系の物質質量が保存されると仮定すると核数密度が核径に影響を与える可能性が考えられる. つまり, 核数が少なければ大きく成長するが, 多ければ核はあまり成長出来ない. このように一定になったときの各条件における核数密度は, 条件 E で約 200 /mm², 条件 F で約 250 /mm², 条件 G で約 330 /mm²であった. 明らかに核数密度が少ない場合は径増加率が大きく, 多い場合は増大率が小さい傾向である. 従って, 核径は温度差と核数密度で決定されていると考えられる.

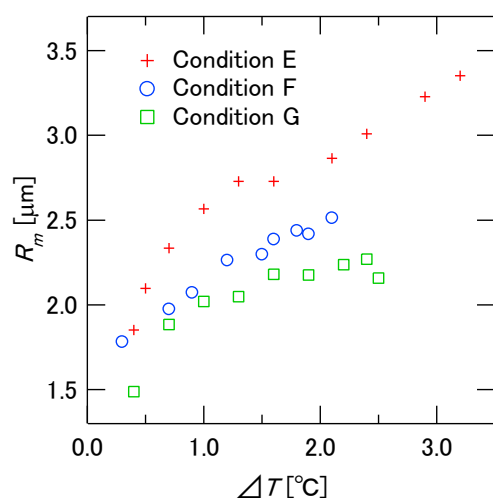


Fig. A. 2-9 Mean radii vs. temperature difference between T and T_0 .

A. 2.3.3 数密度と温度勾配の関係

Fig. A. 2-10 に, 条件 H 及び I における核数密度と温度勾配の関係を示す. 縦軸左は核数密度 (1 mm² 当たりの気泡数), 縦軸右は温度, 横軸は時間を示している. 条件 H 及び条件 I の両者共に, 核生成から 1 分程度の間だけ核数密度が増加していることが確認できる. また, 一定の数密度に達すると, 温度降下が続く場合でも, それ以降は核数密度が変化しない. 両者の差を観察すると, 明らかに核数密度が増加する期間における温度勾配が影響していると考えられる. 条件 H では, $t = 40$ sec から $t = 80$ sec 程度にかけて核数密度が増加しているが, この間の温度勾配は約 0.6 °C/min であった. このとき, 到達した数密度は約 450 /mm² であった. 条件 I では, $t = 30$ sec から $t = 70$ sec 程度にかけて核数密度が増加し, 温度勾配は約 2.1 °C/min であった. このとき, 到達した数密度は約 750 /mm² であった. 両者を比較すると, 明らかに温度勾配が急であるほど核数密度の増加量が多い. 条件 H で温度勾配は 3 倍程度の差であるが, 到達する核数密度は 1.7 倍程度であった. 結果的に, 核数密度を増加させるには, 急激に温度降下させることが有効であると言える.

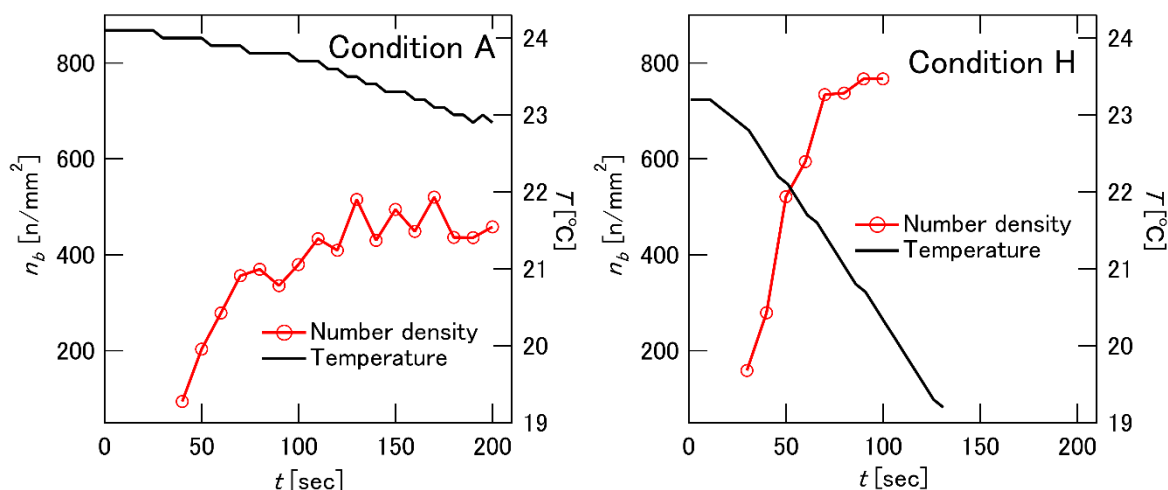


Fig. A. 2-10 Nuclei number density and temperature gradient in condition A and H.

A. 2.3.4 ミスト生成理論と実験結果の比較

連続相と液滴が平衡状態にある場合、連続相には水、ガス（空気）、界面活性剤（PVA）、ジクロロメタンが存在する。液滴には、ジクロロメタン、ガス（空気または CO₂）、そして少量の水が溶解している。つまり、液滴から析出される物質はガスか水しか存在しない。Table A. 2-3 は、ジクロロメタンに対する水の溶解度と温度の関係である。温度が降下すると溶解度が下がるので、実験結果と傾向は一致する。Fig. A. 2-11 に水の溶解度（モル分率）と温度の関係のグラフを示す。3次までの多項式近似で良く近似したため、この式を用いることにする。フィッティング曲線は $y = K_0 + K_1x + K_2x^2 + K_3x^3$ である。ここで、 $K_0 = 3.6114$, $K_1 = 0.12942$, $K_2 = 0.0018667$, $K_3 = 1.3725 \times 10^{-5}$ である。この式を用いて過飽和度の計算を行う。例えば、条件 A の場合は 24.1 °C から 0.1~0.2 °C ほど温度降下したときに核が析出した。この場合の過飽和度は、温度差 0.1 °C の場合は約 0.3%、温度差 0.2 °C の場合は約 0.6% であった。過飽和度は低いものの、ガスの過飽和度よりは比較的大きい。従って、ミストが先に生成する可能性は十分に考えられる。さらに、古典核生成論のミスト生成理論を用いた計算を行う。ミストが生成する臨界径は a^* は以下のように表される。

$$a^* = \frac{2\sigma_s M_w}{\rho_w \mathcal{R}T \ln(n)} \quad (\text{A-22})$$

ここで、 n は飽和比、 ρ_w は水の密度 (kg/m³)、 M_w は水のモル分子量 (kg/mol)、 σ_s は水とジクロロメタンの界面張力である。この式で温度を 25 °C、 σ_s を 10 mN/m と仮定し、計算を行うと、驚くべきことに 0.01% 程度の非常に小さな過飽和で臨界径が 1.5 μm 程度となる。この事実を考慮すると、温度降下により明らかにミストが生成されると考えられる。しかしながら、液滴は水に覆われているので、水がミストとして析出したと仮定すると、物質移動が可能な開空間とみなせることから平衡径は存在せず、時間の経過により消えるはずである。しかし、核と核の相対的な距離は比較的大きいことから、瞬間的には消えず、一時的に維持される可能性が考えられる。また、純粋なジクロロメタンと水のみでは、核生成は

難しいと考えられるが、この系では液滴内にはガスが、連続相には界面活性剤が溶解しているため、核生成が起こる可能性はある。ジクロロメタンの液滴内にミストが生成されたと仮定して、実験結果との整合性を確認する。温度降下により液滴が生成されるのは上記の通りであるが、温度上昇では溶解度が増加するためミストは消えると考えられる。これは実験結果と良く一致する。また、温度履歴に関係無く温度降下により核が生成される現象については、液滴界面から常に水が供給されていると考えれば説明が付く。また、言うまでもなく異なるガス (CO_2) を用いても結果は変わらない。生成されたミストの径が、核数と過飽和になった水の総量で決まると考えると、温度差で径が決まる結果は正しい。従って、実際の現象を良く説明できることから、生成された核はミストである可能性が高いと考えられる。

Table A. 2-3 Recommended solubility of water in dichloromethane.

t/°C	10 ² * Mass fraction w ₂	10 ³ * Mole fraction x ₂
-20	0.0353	1.663
-15	0.0434	2.042
-10	0.0522	2.487
-5	0.0640	3.008
0	0.0768	3.612
5	0.0917	4.308
10	0.109	5.109
15	0.128	6.021
20	0.151	7.057
25	0.176	8.226
30	0.204	9.541
35	0.236	11.015
40	0.271	12.656

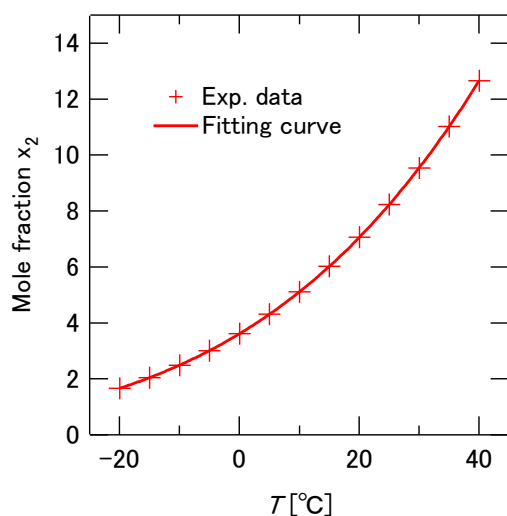


Fig. A. 2-11 Mole fraction solubility of water in dichloromethane vs temperature.

A. 2.3.5 温度一定条件における気泡核生成

以上に示した実験結果及び理論計算により、温度降下により生成された核がミストである可能性が高いことが判明した。この事実は、温度操作により生成する核種を制御できる可能性を示している。例えば系の温度を一定に保つ場合、ジクロロメタンが連続相へ溶解し液滴が収縮した際にガスは放出されないが、水は開放系であるため連続相へ戻る。従って、水は過飽和にはならず、ミストの核生成は起こらないはずである。つまりこのような条件では、確実に気泡のみが生成されると考えられる。気泡核の生成には比較的高い過飽和度が必要である。そこで、CO₂ガスを加圧したポリマー溶液を用いて、気泡核生成を起こす実験を行った。Table A. 2-1 に示す実験条件はIである。ポリマーは溶液の粘度を上げ、ガスが抜け出すことを防ぐために溶解させる。実験方法は次の通りである。300 kDa ポリ乳酸の 10 g/L 溶液を圧力容器に入れ、減圧により十分に脱気した後、CO₂を 2 気圧程度で溶解させる。ガスを十分に溶解した状態で、シリンジを用いて溶液を取り出し、ジクロロメタンが溶解した 5 wt% の PVA 水溶液中に 2 mm 程度の液滴として静置する。この系の温度を一定に保ちつつ、気泡が生成するか観察する。気泡が生成した場合、一度温度を上昇させ、その様子を観察する。温度を上昇させても気泡が残った場合、今度は温度を下げミストを生成させ、観察する。最後に、再び温度を上昇させることでミストを消し、気泡が残るか確認する。実験結果を Fig. A. 2-12 に示す。(1)初期の温度一定状態においても、明らかに複数の核が生成されていることが確認できる。これは、気泡核だと考えられる。(2)は(1)から温度を上昇させている最中の様子であるが、気泡核はほとんど見えなくなる。しかし、(3)の高温状態を維持すると、再び気泡核が現れる。ここから温度を下げると(4)のようにミストが生成される。この状態になると、気泡核とミストの区別は出来ない。再び温度を上昇させた場合の様子が(5)である。明らかに水滴も気泡核も消えるが、再び高温状態を維持すると(6)のように気泡核が再度現れる。Fig. A. 2-13 は(1), (3), (4), (6)における核の径分布である。(1)の径分布は温度降下により生成されたミストと比較して明らかに異なる。また、(3), (6)の径分布も同様であった。一方、温度降下により生成された(4)の径分布のみがミストの分布に近くなった。従って、明らかに生成された核は気泡核であると考えられる。

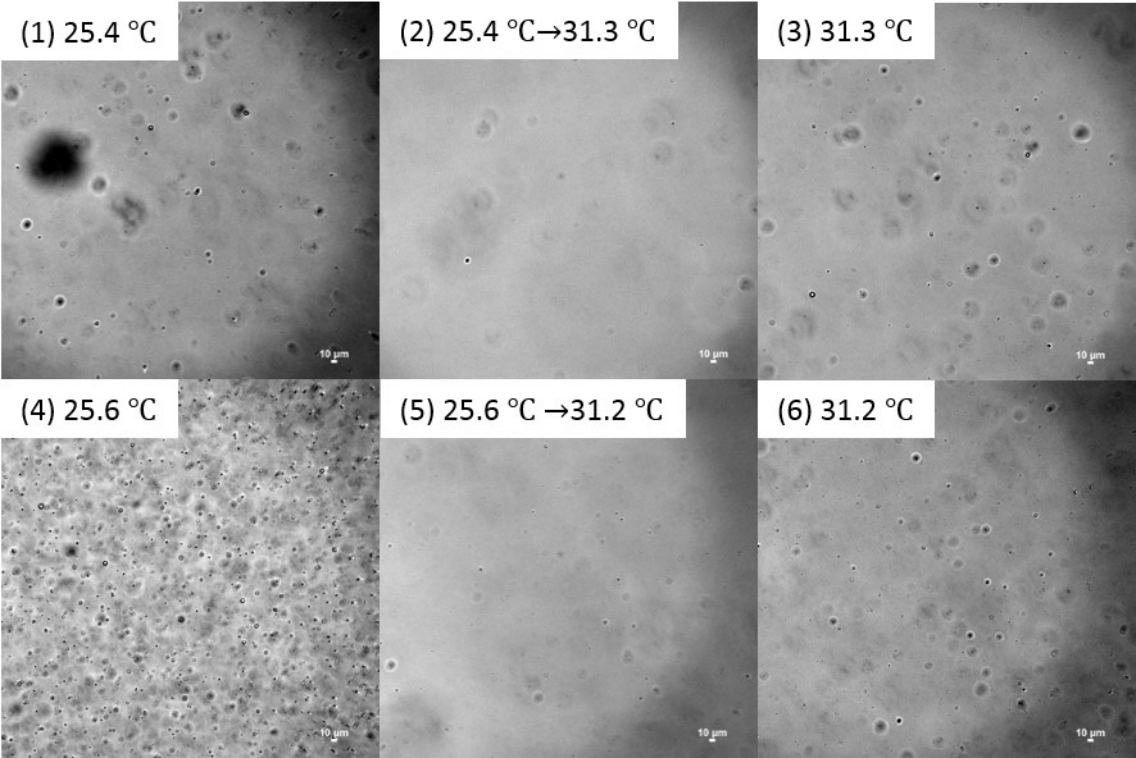


Fig. A. 2-12 Microscopic image of CO₂ gas bubble and water mist in condition I.

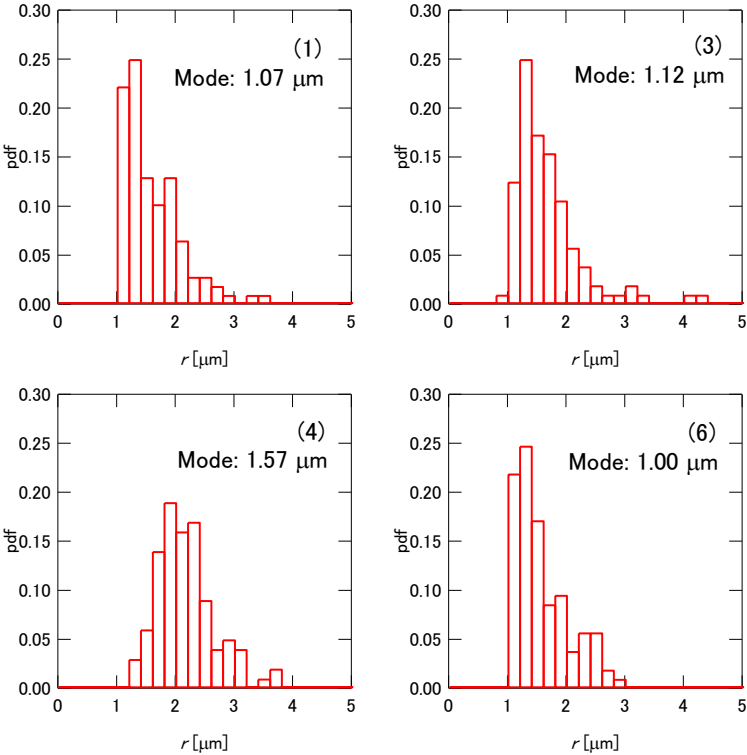


Fig. A. 2-13 Radius distribution of CO₂ gas bubble and water mist in condition I.

A. 2.4 結論

1. 温度降下によって、水中に静置されたジクロロメタン中に均一なミストが大量に生成される。温度上昇によりミストは消滅する。
2. ミストの核数は温度勾配により決まる。
3. ミスト径は核数と温度差により決まる。
4. 高い過飽和度でジクロロメタンにガスを溶解し、温度一定を保つことで、気泡核が生成される。
5. 生成された気泡核は温度変化により消失しない。

参考文献

1. M. Shimbo, D. F. Baldwin, N. P. Suh, The Viscoelastic Behavior of Microcellular Plastics With Varying Cell Size, *Polym. Eng. Sci.*, **1995**, 35, 17, 1387-1393.
2. P. Jia, J. Hu, W. Zhai, Y. Duan, J. Zhang, C. Han, Cell Morphology and Improved Heat Resistance of Microcellular Poly(L-lactide) Foam via Introducing Stereocomplex Crystallites of PLA, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2015**, 54, 2476-2488.
3. P. Gong, P. Buahom, M. P. Tran, M. Saniei, C. B. Park, P. Potschke, Heat transfer in microcellular polystyrene/multi-walled carbon nanotube nanocomposite foams, *Carbon*, **2015**, 93, 819-829.
4. S. S. Sundarram, W. Li, The effect of pore size and porosity on thermal management performance of phase change material infiltrated microcellular metal foams, *Appl. Therm. Eng.*, **2014**, 64, 147-154.
5. J. H. Seo, S. W. Cha, H. B. Kim, Diffused Reflection of Microcellular Foamed Polycarbonate, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, **2009**, 48, 351-358.
6. J. H. Seo, S. W. Cha, K. S. Lee, Y. Moon, The Effect of Microcellular Plastics on Light Transmission, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, **2008**, 47, 1117-1121.
7. E. G. Schutt, D. H. Klein, R. M. Mattrey, J. G. Riess, Injectable Microbubbles as Contrast Agents for Diagnostic Ultrasound Imaging: The Key Role of Perfluorochemicals, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, 42, 3218-3235.
8. L. Hoff, P. C. Sontum, J. M. Hovem, Oscillations of polymeric microbubbles: Effect of the encapsulating shell, *J. Acoust. Soc. Am.*, **2000**, 107, 4, 2272-2280.
9. E. Takada, N. Kudo, N. Endoh, H. Hachiya, S. Takeuchi, T. Tsuchiya, M. Natori, Transmission electron microscopy study on the effects of the ultrasound contrast agent Levovist on hepatic cells, *J. Med. Ultrasonics.*, **2012**, 39, 107-113.
10. Z. Hong, L. Bo, H. Guangsu, Sound absorption behavior of multiporous hollow polymer microspheres, *Mater. Lett.*, **2006**, 60, 3451-3456.
11. G. Wu, R. Li, Y. Yuan, L. Jiang, D. Sun, Sound absorption properties of ceramic hollow sphere structures with micro-sized open cell, *Mater. Lett.*, **2014**, 134, 268-271.
12. M. Y. S. Ahmed, C. B. Park, N. Atalla, Control of the Structure and Morphology for Production of Novel LDPE Acoustical Foams, *Cell. Polym.*, **2006**, 25, 5, 277-292.
13. J. Ling, W. Zhai, W. Feng, B. Shen, J. Zhang, W. G. Zhen, Facile Preparation of Lightweight Microcellular Polyetherimide/Graphene Composite Foams for Electromagnetic Interference Shielding, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2013**, 5, 2677-2684.
14. H. B. Zhang, Q. Yan, W. G. Zheng, Z. He, Z. Z. Yu, Tough Graphene-Polymer Microcellular Foams for Electromagnetic Interference Shielding, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2011**, 3, 918-924.
15. D. I. Collias, D. G. Baird, R. J. M. Borggreve, Impact toughening of polycarbonate by microcellular foaming, *Polymer*, **1994**, 35, 18, 3978-3983.

16. P. Rachtanapun, S. E. M. Selke, L. M. Matuana, Relationship Between Cell Morphology and Impact Strength of Microcellular Foamed High-Density Polyethylene/Polypropylene Blends, *Polym. Eng. Sci.*, **2004**, 44, 8, 1551-1560.
17. D. I. Collias, D. G. Baird, Impact Behavior of Microcellular Foams of Polystyrene and Styrene-Acrylonitrile Copolymer, and Single-Edge-Notched Tensile Toughness of Microcellular Foams of Polystyrene, Styrene-Acrylonitrile Copolymer, and Polycarbonate, *Polym. Eng. Sci.*, **1995**, 35, 14, 1178-1183.
18. M. D. Goel, M. Peroni, G. Solomos, D. P. Mondal, V. A. Matsagar, A. K. Gupta, M. Larcher, S. Marburg, Dynamic compression behavior of cenosphere aluminum alloy syntactic foam, *Mater. Des.*, **2012**, 42, 418-423.
19. J. Wang, Q. Ren, W. Zheng, W. Zhai, Improved Flame-Retardant Properties of Poly(lactic acid) Foams Using Starch as a Natural Charring Agent, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2014**, 53, 4, 1422-1430.
20. R. J. Cardoso, A. Shukla, Effect of particle size and surface treatment on constitutive properties of polyester-cenosphere composites, *J. Mater. Sci.*, **2002**, 37, 603-613.
21. X. Li, M. Zhu, X. Tang, Q. Zhang, X. Yang, G. Sui, Influence of hollow carbon microspheres of micro and nano-scale on the physical and mechanical properties of epoxy syntactic foams, *RSC Adv.*, **2015**, 5, 50919-50928.
22. A. Das, B. K. Satapathy, Structural, thermal, mechanical and dynamic mechanical properties of cenosphere filled polypropylene composites, *Mater. Des.*, **2011**, 32, 1477-1484.
23. N. P. Suh, Impact of Microcellular Plastics on Industrial Practice and Academic Research, *Macromol. Symp.*, **2003**, 201, 187-201.
24. A. K. Bledzki, O. Faruk, Influence of Processing Temperature on Microcellular Injection-Moulded Wood-Polypropylene Composites, *Macromol. Mater. Eng.*, **2006**, 291, 1226-1232.
25. 秋元英郎, プラスチック発泡技術の最新動向, シーエムシー出版, **2015**, 149-195.
26. B. Grignard, J. M. Thmassin, S. Gennen, L. Poussard, L. Bonnaud, J. M. Raquez, P. Dubois, M. P. Tran, C. B. Park, C. Jerome, C. Detrembleur, CO₂-blown microcellular non-isocyanate polyurethane (NIPU) foams: from bio- and CO₂-sourced monomers to potentially thermal insulating materials, *Green. Chem.*, **2016**, 18, 2206-2215.
27. U. Jarfelt, O. Ramnas, Thermal conductivity of polyurethane foam - best performance. 10th International Symposium on District Heating and Cooling; Chalmers University of Technology: Goteborg, Sweden, **2006**, 1-11.
28. G. Lu, W. D. van Driel, X. Fan, M. Y. Mehr, J. Fan, K. M. B. Jansen, G. Q. Zhang, Degradation of Microcellular PET reflective materials used in LED-based products, *Opt. Mater.*, **2015**, 49, 79-84.
29. J. A. Straub, D. E. Chickering, C. C. Church, B. Shah, T. Hanlon, H. Bernstein, Porous PLGA microparticles: AI-700, an intravenously administered ultrasound contrast agent for use in echocardiography, *J. Control. Release*, **2005**, 108, 21-32.
30. E. Pisani, N. Tsapis, J. Paris, V. Nicolas, L. Cattel, E. Fattal, Polymeric Nano/Microcapsules of Liquid Perfluorocarbons for Ultrasonic Imaging: Physical Characterization, *Langmuir*, **2006**, 22,

4397-4402.

31. M. A. Wheatley, F. Forsberg, K. Oum, R. Ro, D. El-Sherif, Comparison of in vitro and in vivo acoustic response of a novel 50:50 PLGA contrast agent, *Ultrasonics*, **2006**, 44, 360-367.
32. D. M. El-Sherif, M. A. Wheatley, Development of a novel method for synthesis of a polymeric ultrasound contrast agent, *J. Biomed. Mater. Res. A*, **2003**, 66A, 21, 347-355.
33. H. Ke, J. Wang, Z. Dai, Y. Jin, E. Qu, Z. Xing, C. Guo, X. Yue, J. Liu, Gold-Nanoshelled Microcapsules: A Theranostic Agent for Ultrasound Contrast Imaging and Photothermal Therapy, *Angew. Chem.*, **2011**, 123, 3073-3077.
34. R. Gong, Q. Xu, Y. Chu, X. Gu, J. Ma, R. Li, A simple preparation method and characterization of epoxy reinforced microporous phenolic open-cell sound absorbent foam, *RSC. Adv.*, **2015**, 5, 68003-68013.
35. V. Tiwari, A. Shukla, A. Bose, Acoustic properties of cenosphere reinforced cement and asphalt concrete, *Appl. Acoust.*, **2004**, 65, 263-275.
36. H. Zhao, Y. Liu, J. Wen, D. Yu, X. Wen, Dynamics and sound attenuation in viscoelastic polymer containing hollow glass microspheres, *J. Appl. Phys.*, **2007**, 101, 123518.
37. R. Langer, Drug delivery and targeting, *Nature*, **1998**, 392, 5-10.
38. S. E. Bae, J. S. Son, K. Park, D. K. Han, Fabrication of covered porous PLGA microspheres using hydrogen peroxide for controlled drug delivery and regenerative medicine, *J. Control. Release*, **2009**, 133, 37-43.
39. W. Liu, S. Wen, M. Shen, X. Shi, Doxorubicin-loaded poly(lactic-co-glycolic acid) hollow microcapsules for targeted drug delivery to cancer cells, *New J. Chem.*, **2014**, 38, 3917-3924.
40. J. Huang, W. Li, Y. Li, C. Luo, Y. Zeng, Y. Xu, J. Zhou, Generation of uniform polymer eccentric and core-centered hollow microcapsules for ultrasound-regulated drug release, *J. Mater. Chem. B*, **2014**, 2, 6848-6854.
41. S. W. Kim, M. Kim, W. Y. Lee, T. Hyeon, Fabrication of Hollow Palladium Spheres and Their Successful Application to the Recyclable Heterogeneous Catalyst for Suzuki Coupling Reactions, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 7642-7643.
42. G. Prieto, H. Tuysuz, N. Duyckaerts, J. Knossalla, G. H. Wang, F. Schuth, Hollow Nano- and Microstructures as Catalysts, *Chem. Rev.*, **2016**, 116, 14056-14119.
43. J. Xia, S. Yin, H. Li, H. Xu, Y. Yan, Q. Zhang, Self-Assembly and Enhanced Photocatalytic Properties of BiOI Hollow Microspheres via a Reactable Ionic Liquid, *Langmuir*, **2011**, 27, 3, 1200-1206.
44. X. Wang, H. Ji, X. Zhang, H. Zhang, X. Yang, Hollow polymer microspheres containing a gold nanocolloid core adsorbed on the inner surface as a catalytic microreactor, *J. Mater. Sci.*, **2010**, 45, 3981-3989.
45. L. Yang, M. Zhang, Y. Lan, W. Zhang, Hollow shell-corona microspheres with a mesoporous shell as potential microreactors for Au-catalyzed aerobic oxidation of alcohols, *New J. Chem.*, **2010**, 34, 1355-1364.

46. Y. Lan, L. Yang, M. Zhang, W. Zhang, S. Wang, Microreactor of Pd Nanoparticles Immobilized Hollow Microspheres for Catalytic Hydrodechlorination of Chlorophenols in Water, *ACS Appl. Mater. Inter.*, **2010**, 2, 1, 127-133.
47. A. T. Young, Microcellular foams via phase separation, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **1986**, 4, 3, 1128-1133.
48. N. G. Borisenko, A. A. Akunets, V. S. Bushuev, V. M. Dorogotvtsev, Y. A. Merkuliev, Motivation and fabrication methods for inertial confinement fusion and inertial fusion energy targets, *Laser Part. Beams*, **2003**, 21, 505-509.
49. X. M. Sang, X. J. Yang, Z. D. Cui, S. L. Zhu, J. Sheng, Nano - SiO₂ Doped Polystyrene Materials for Inertial Confinement Fusion Targets, *J. Macromol. Sci. B*, **2005**, 44, 237-248.
50. R. T. Tsugawa, I. Moen, P. E. Roberts, P. C. Souers, Permeation of helium and hydrogen from glass-microsphere laser targets, *J. Appl. Phys.*, **1976**, 47, 5, 1987-1993.
51. H. Y. Mi, M. R. Salick, X. Jing, B. R. Jacques, W. C. Crone, X. F. Peng, L. S. Turng, Characterization of thermoplastic polyurethane/polylactic acid (TPU/PLA) tissue engineering scaffolds fabricated by microcellular injection molding, *Mater. Sci. Eng. C*, **2013**, 4767-4776.
52. M. Ikeuchi, R. Tane, K. Ikuta, Electro spray deposition and direct patterning of polylactic acid nanofibrous microcapsules for tissue engineering, *Biomed. Microdevices*, **2012**, 14, 35-43.
53. Z. Xiong, Y. Yan, S. Wang, R. Zhang, C. Zhang, *Scr. Mater.*, **2002**, 46, 771-776.
54. G. Akay, M. A. Birch, M. A. Bokhari, Microcellular polyHIPE polymer supports osteoblast growth and bone formation in vitro, *Biomaterials*, **2004**, 25, 3991-4000.
55. S. Y. Cheng, M. C. W. Yuen, C. W. Kan, K. K. L. Cheuk, K. H. Lam, Cosmetic textiles with biological benefits: Gelatin microcapsules containing Vitamin C, *Int. J. Mol. Med.*, **2009**, 24, 411-419.
56. S. Monteiro, A. Dias, J. Martins, L. Carvalho, F. D. Magalhaes, Synthesis of Multihollow Polyester Particles in Supra- and Infra-Millimeter Size Ranges by Double Emulsion Process, *Polym. Eng. Sci.*, **2016**, 56, 5, 590-597.
57. J. Zhou, S. Yang, J. Yu, Z. Shu, Novel hollow microspheres of hierarchical zinc-aluminum layered double hydroxides and their enhanced adsorption capacity for phosphate in water, *J. Hazard. Mater.*, **2011**, 192, 1114-1121.
58. W. Cai, J. Yu, B. Cheng, B. L. Su, M. Jaroniec, Synthesis of Boehmite Hollow Core/Shell and Hollow Microspheres via Sodium Tartrate-Mediated Phase Transformation and Their Enhanced Adsorption Performance in Water Treatment, *J. Phys. Chem. C*, **2009**, 113, 14739-14746.
59. R. Wang, X. Cai, F. Shen, TiO₂ hollow microspheres with mesoporous surface: Superior adsorption performance for dye removal, *Appl. Surf. Sci.*, **2014**, 305, 352-358.
60. K. Sohn, Y. J. Na, H. Chang, K. M. Roh, H. D. Jang, J. Huang, Oil absorbing graphene capsules by capillary molding, *Chem. Commun.*, **2012**, 48, 5968-5970.
61. J. Wang, N. Yang, H. Tang, Z. Dong, Q. Jin, M. Yang, D. Kisailus, H. Zhao, Z. Tang, D. Wang, Accurate Control of Multishelled Co₃O₄ Hollow Microspheres as High-Performance Anode Materials in Lithium-Ion Batteries, *Angew. Chem.*, **2013**, 125, 6545-6548.

62. S. Han, B. Jang, T. Kim, S. M. Oh, T. Hyeon, Simple Synthesis of Hollow Tin Dioxide Microspheres and Their Application to Lithium-Ion Battery Anodes, *Adv. Funct. Mater.*, **2005**, 15, 1845-1850.
63. K. T. Lee, Y. S. Jung, S. M. Oh, Synthesis of Tin-Encapsulated Spherical Hollow Carbon for Anode Material in Lithium Secondary Batteries, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 5652-5653.
64. Z. Dong, X. Lai, J. E. Halpert, N. Yang, L. Yi, J. Zhai, D. Wang, Z. Tang, L. Jiang, Accurate Control of Multishelled ZnO Hollow Microspheres for Dye-Sensitized Solar Cells with High Efficiency, *Adv. Mater.*, **2012**, 24, 1046-1049.
65. J. Qian, P. Liu, Y. Xiao, Y. Jiang, Y. Cao, X. Ai, H. Yang, TiO₂-Coated Multilayered SnO₂ Hollow Microspheres for Dye-Sensitized Solar Cells, *Adv. Mater.*, **2009**, 21, 3663-3667.
66. J. K. Cochran, Ceramic hollow spheres and their applications, *Curr. Opin. Solid State Mat. Sci.*, **1998**, 3, 5, 474-479.
67. M. Schneider, P. Bussat, M. B. Barrau, M. Arditì, F. Yan, E. Hybl, Polymeric Microballoons as Ultrasound Contrast Agents Physical and Ultrasonic Properties Compared with Sonicated Albumin, *Invest. Radiol.*, **1992**, 27, 134-139.
68. P. Narayan, M. A. Wheatley, Preparation and Characterization of Hollow Microcapsules for Use as Ultrasound Contrast Agents, *Polym. Eng. Sci.*, **1999**, 39, 11, 2242-2255.
69. W. Cui, J. Bei, S. Wang, G. Zhi, Y. Zhao, X. Zhou, H. Zhang, Y. Xu, Preparation and Evaluation of Poly(L-lactide-co-glycolide) (PLGA) Microbubbles as a Contrast Agent for Myocardial Contrast Echocardiography, *J. Biomed. Mater. Res. B*, **2005**, 73B, 1, 171-178.
70. T. Moritera, Y. Ogura, Y. Honda, R. Wada, S. H. Hyon, Y. Ikeda, Microspheres of Biodegradable Polymers as a Drug-Delivery System in the Vitreous, *Invest. Ophthalm. Vis. Sci.*, **1991**, 32, 6, 1785-1790.
71. H. Tabata, Y. Kato, S. Suematsu, K. Yoshida, D. Koyama, K. Nakamura, Y. Watanabe, Destruction of polylactic acid microcapsules under ultrasound irradiation, *Appl. Acoust.*, **2014**, 78, 89-91.
72. R. Lu, H. Dou, Y. Qiu, D. Zhang, K. Sun, Y. Zhang, K. Sun, *Colloid Polym Sci*, **2009**, 287, 683-693.
73. X. F. Guo, Y. S. Kim, G. J. Kim, Fabrication of SiO₂, Al₂O₃, and TiO₂ Microcapsules with Hollow Core and Mesoporous Shell Structure, *J. Phys. Chem. C*, **2009**, 113, 8313-8319.
74. F. Caruso, R. A. Caruso, H. Mohwald, Nanoengineering of Inorganic and Hybrid Hollow Spheres by Colloidal Templating, *Science*, **1998**, 282, 6, 1111-1114.
75. C. I. Zoldesi, A. Imhof, Synthesis of Monodisperse Colloidal Spheres, Capsules, and Microballoons by Emulsion Templating, *Adv. Mater.*, **2005**, 17, 7, 924-928.
76. H. Peng, Z. Shi, W. Wang, S. Chen, Z. Zhang, Z. Xu, S. Dong, Y. P. Chen, B. Li, L. Ge, An easily assembled double T-shape for the preparation of submillimeter-sized hollow polyacrylonitrile (PAN) microcapsules for inertial confinement fusion (ICF) project, *Coll. Surf. A*, **2015**, 482, 58-67.
77. R. Liu, S. M. Mahurin, C. Li, R. R. Unocic, J. C. Idrobo, H. Gao, S. J. Pennycook, S. Dai, Dopamine as a Carbon Source: The Controlled Synthesis of Hollow Carbon Spheres and Yolk-Structured Carbon Nanocomposites, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, 50, 6799-6802.
78. A. Postma, Y. Yan, Y. Wang, A. N. Zelikin, E. Tjijto, F. Caruso, Self-Polymerization of Dopamine

- as a Versatile and Robust Technique to Prepare Polymer Capsules, *Chem. Mater.*, **2009**, 21, 3042-3044.
79. L. Zhang, J. Shi, Z. Jiang, Y. Jiang, R. Meng, Y. Zhu, Y. Liang, Y. Zheng, Facile Preparation of Robust Microcapsules by Manipulating Metal-Coordination Interaction between Biomineral Layer and Bioadhesive Layer, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2011**, 3, 597-605.
80. G. Sukhorukov, A. Fery, H. Mohwald, Intelligent micro- and nanocapsules, *Prog. Polym. Sci.*, **2005**, 30, 885-897.
81. J. Cui, Y. Wang, A. Postma, J. Hao, L. H. Rigau, F. Caruso, Monodisperse Polymer Capsules: Tailoring Size, Shell Thickness, and Hydrophobic Cargo Loading via Emulsion Templating, *Adv. Funct. Mater.*, **2010**, 20, 1625-1631.
82. H. Ejima, J. J. Richardson, F. Caruso, Phenolic film engineering for template-mediated microcapsule preparation, *Polym. J.*, **2014**, 46, 452-459.
83. M. Iqbal, N. Zafar, H. Fessi, A. Elaissari, Double emulsion solvent evaporation techniques used for drug encapsulation, *Int. J. Pharm.*, **2015**, 496, 173-190.
84. Y. Kawaguchi, Y. Itamura, K. Onimura, T. Oishi, Effects of the Chemical Structure on the Heat Resistance of Thermoplastic Expandable Microspheres, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2005**, 96, 1306-1312.
85. Y. Kawaguchi, T. Oishi, Synthesis and Properties of Thermoplastic Expandable Microspheres: The Relation Between Crosslinking Density and Expandable Property, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2004**, 93, 505-512.
86. Y. Kawaguchi, D. Ito, Y. Kosaka, M. Okubo, T. Nakachi, H. Kake, J. K. Kim, H. Shikuma, M. Ohshima, Thermally Expandable Microcapsules for Polymer Foaming—Relationship Between Expandability and Viscoelasticity, *Polym. Eng. Sci.*, **2010**, 50, 4, 835-842.
87. R. Sun, Y. Lu, K. Chen, Preparation and characterization of hollow hydroxyapatite microspheres by spray drying method, *Mater. Sci. Eng. C*, **2009**, 29, 1088-1092.
88. J. Hu, Z. Zheng, F. Wang, W. Tu, Synthesis and characterisation of thermally expandable microcapsules by suspension polymerization, *Pigm. Resin. Technol.*, **2009**, 38, 5, 280-284.
89. Y. Kawashima, T. Niwa, H. Takeuchi, T. Hino, Y. Itoh, Hollow Microspheres for Use as a Floating Controlled Drug Delivery System in the Stomach, *J. Pharm. Sci.*, **1992**, 81, 2, 135-140.
90. J. H. Lee, T. G. Park, H. K. Choi, Development of oral drug delivery system using floating microspheres, *J. Microencapsul.*, **1999**, 16, 6, 715-729.
91. K. S. Soppimath, A. R. Kulkarni, T. M. Aminabhavi, Development of Hollow Microspheres as Floating Controlled-Release Systems for Cardiovascular Drugs: Preparation and Release Characteristics, *Drug Dev. Ind. Pharm.*, **2001**, 27, 6, 507-515.
92. A. H. El-Kamel, M.S. Sokar, S. S. Al Gamal, V. F. Nagggar, Preparation and evaluation of ketoprofen floating oral delivery system, *Int. J. Pharm.*, **2001**, 220, 13-21.
93. Y. Kawashima, T. Niwa, H. Takeuchi, T. Hino, Y. Ito, Preparation of multiple unit hollow microspheres (microballoons) with acrylic resin containing tranilast and their drug release characteristics (in vitro) and floating behavior (in vivo), *J. Control. Release*, **1991**, 16, 279-290.

94. S. Choudhary, A. Jain, M. C. I. M. Amin, V. Mishra, G. P. Agrawal, P. Kesharwania, *Coll. Surf. A*, **2016**, 141, 268-277.
95. K. Matsuyama, K. Mishima, K. Hayashi, H. Ishikawa, H. Matsuyama, T. Harada, Formation of Microcapsules of Medicines by the Rapid Expansion of a Supercritical Solution with a Nonsolvent, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2003**, 89, 742-752.
96. K. Mishima, K. Matsuyama, D. Tanabe, S. Yamauchi, T. J. Young, K. P. Jhonston, Microencapsulation of Proteins by Rapid Expansion of Supercritical Solution with a Nonsolvent, *AIChE J.*, **2000**, 46, 4, 857-865.
97. H. L. Chen, R. D. Chien, S. C. Chen, Using thermally insulated polymer film for mold temperature control to improve surface quality of microcellular injection molded parts, *Int. Commun. Heat Mass*, **2008**, 35, 991-994.
98. J. R. Youn, N. P. Suh, Processing of Microcellular Polyester Composite, *Polym. Compos.*, **1985**, 6, 3, 175-180.
99. J. Ding, W. Ma, F. Song, Q. Zhong, Effect of nano-Calcium Carbonate on microcellular foaming of polypropylene, *J. Mater. Sci.*, **2013**, 48, 2504-2511.
100. H. Gao, J. Pan, D. Han, Y. Zhang, W. Shi, J. Zeng, Y. Peng, Y. Yan, Facile synthesis of microcellular foam catalysts with adjustable hierarchical porous structure, acid-base strength and wettability for biomass energy conversion, *J. Mater. Chem. A*, **2015**, 3, 13507-13518.
101. A. Wong, L. H. Mark, M. M. Hasan, C. B. Park, The synergy of supercritical CO₂ and supercritical N₂ in foaming of polystyrene for cell nucleation, *J. Supercrit. Fluids*, **2014**, 90, 35-43.
102. X. Sun, H. Kharbas, J. Peng, L. S. Turng, A novel method of producing lightweight microcellular injection molded parts with improved ductility and toughness, *Polymer*, **2015**, 56, 102-110.
103. J. S. Colton, N. P. Suh, Nucleation of Microcellular Foam: Theory and Practice, *Polym. Eng. Sci.*, **1987**, 27, 7, 500-503.
104. J. S. Colton, N. P. Suh, The Nucleation of Microcellular Thermoplastic Foam With Additives: Part I: Theoretical Considerations, *Polym. Eng. Sci.*, **1987**, 27, 7, 485-492.
105. J. S. Colton, N. P. Suh, The Nucleation of Microcellular Thermoplastic Foam With Additives: Part II: Experimental Results and Discussion, *Polym. Eng. Sci.*, **1987**, 27, 7, 493-499.
106. V. Kumar, N. P. Suh, A Process for Making Microcellular Thermoplastics Parts, *Polym. Eng. Sci.*, **1990**, 30, 20, 1323-1329.
107. V. O. Ikem, A. Menner, A. Bismarck, High-Porosity Macroporous Polymers Synthesized from Titania-Particle-Stabilized Medium and High Internal Phase Emulsions, *Langmuir*, **2010**, 26, 11, 8836-8841.
108. W. Busby, N. R. Cameron, C. A. B. Jahoda, Emulsion-Derived Foams (PolyHIPEs) Containing Poly(ϵ -caprolactone) as Matrixes for Tissue Engineering, *Biomacromolecules*, **2001**, 2, 154-164.
109. J. M. Williams, D. A. Wroblewski, Spatial Distribution of the Phases in Water-in-Oil Emulsions. Open and Closed Microcellular Foams from Cross-Linked Polystyrene, *Langmuir*, **1988**, 4, 656-

662.

110. N. R. Cameron, High internal phase emulsion templating as a route to well-defined porous polymers, *Polymer*, **2005**, 1439-1449.
111. R. Butler, C. M. Davies, A. I. Cooper, Emulsion Templating Using High Internal Phase Supercritical Fluid Emulsions, *Adv. Mater.*, **2001**, 13, 19, 1459-1463.
112. R. Butler, I. Hopkinson, A. I. Cooper, Synthesis of Porous Emulsion-Templated Polymers Using High Internal Phase CO₂-in-Water Emulsions, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 14473-14481.
113. F. Schuler, D. Schamel, A. Salonen, W. Dranckghan, M. D. Cilchrist, C. Stubenrauch, Synthesis of Macroporous Polystyrene by the Polymerization of Foamed Emulsions, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, 51, 2213-2217.
114. M. S. Silverstein, PolyHIPEs: Recent advances in emulsion-templated porous polymers, *Prog. Polym. Sci.*, **2014**, 39, 199-234.
115. J. Wan, H. A. Stone, Coated Gas Bubbles for the Continuous Synthesis of Hollow Inorganic Particles, *Langmuir*, **2012**, 28, 37-41.
116. R. Chen, P. F. Dong, J. H. Xu, Y. D. Wang, G. S. Luo, Controllable microfluidic production of gas-in-oil-in-water emulsions for hollow microspheres with thin polymer shells, *Lab Chip*, **2012**, 12, 3858-3860.
117. W. T. Wang, R. Chen, J. H. Xu, Y. D. Wang, G. S. Luo, One-step microfluidic approach for controllable production of gas-in-water-in-oil (G/W/O) double emulsions and hollow hydrogel microspheres, *RSC Adv.*, **2014**, 4, 16444-16448.
118. D. G. Shchukin, K. Kohler, H. Mohwald, G. B. Sukhorukov, Gas-Filled Polyelectrolyte Capsules, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, 44, 3310-3314.
119. M. Winterhalter, A. F. P. Sonnen, Stable Air Bubbles—Catch Them If You Can!, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 2500-2502.
120. H. Daiguji, E. Matsuoka, S. Muto, Fabrication of hollow poly-allylamine hydrochloride/poly-sodium styrene sulfonate microcapsules from microbubble templates, *Soft Matter*, **2010**, 6, 1892-1897.
121. J. J. Molino, E. Matsuoka, H. Daiguji, Size control of hollow poly-allylamine hydrochloride/poly-sodium styrene sulfonate microcapsules using the bubble template method, *Soft Matter*, **2011**, 7, 1897-1902.
122. J. R. Harris, F. Depoix, K. Urich, The Structure of Gas-Filled n-Butyl-2-Cyanoacrylate (BCA) Polymer Particles, *Micron*, **1995**, 26, 2, 103-111.
123. H. Daiguji, T. Makuta, H. Kinoshita, T. Oyabu, F. Takemura, Fabrication of Hollow Melamine-Formaldehyde Microcapsules from Microbubble Templates, *J. Phys. Chem. B*, **2007**, 111, 8879-8884.
124. C. A. Ward, P. Tikusis, R. D. Venter, Stability of bubbles in a closed volume of liquid-gas solution, *J. Appl. Phys.*, **1982**, 53, 9, 6076-6084.
125. H. Daiguji, S. Takada, J. J. Molino, F. Takemura, Fabrication of Hollow Poly(lactic acid)

- Microcapsules from Microbubble Templates, *J. Phys. Chem. B*, **2009**, 113, 15002-15009.
126. T. Makuta, S. Takada, H. Daiguji, F. Takemura, Simple fabrication of hollow poly-lactic acid microspheres using uniform microbubbles as templates, *Mat. Lett.*, **2009**, 63, 703-705.
127. J. J. Molino, H. Daiguji, F. Takemura, Factors Affecting the Size and Uniformity of Hollow Poly(lactic acid) Microcapsules Fabricated from Microbubble Templates, *J. Phys. Chem. B*, **2011**, 115, 13828-13834.
128. D. Sakurai, J. J. Molino, H. Daiguji, F. Takemura, Hollow Polylactic Acid Microcapsules Fabricated by Gas/ Oil/ Water and Bubble Template Methods, *J. Mater. Chem. A*, **2013**, 1, 14562-14568.
129. K. Shirono, T. Morimatsu, F. Takemura, Gas Solubilities (CO₂, O₂, Ar, N₂, H₂, and He) in Liquid Chlorinated Methanes, *J. Chem. Eng. Data*, **2008**, 53, 1867-1871.
130. J. J. Molino, D. Sakurai, H. Daiguji, F. Takemura, Effect of Dissolved Poly(lactic acid) on the Solubility of CO₂, N₂, and He Gases in Dichloromethane, *J. Chem. Eng. Data*, **2016**, 61, 94-101.
131. Poling, B. E.; Prausnitz, J. M.; O'Connell, J. P. *The Properties of Gases and Liquids, 5th ed.*; McGraw-Hill: New York, **2000**.
132. Taylor, B. N.; Kuyatt, C. E. *Guidelines for Evaluating and Expressing the Uncertainty of NIST Measurement Results*; NIST Technical Note 1297; National Institute of Standards and Technology: Washington, DC, **1994**.
133. Földes, E. Transport of Small Molecules in Polyolefins. II. Diffusion and Solubility of Irganox 1076 in Ethylene Polymers. *J. Appl. Polym. Sci.* **1993**, 48, 1905-1913.
134. Schlotter, N. E.; Furlan, P. Y. Review of Small Molecule Diffusion in Polyolefins. *Polymer*, **1992**, 33, 3323-3342.

謝辞

この研究は、東京大学大学院 工学系研究科 機械工学専攻 大宮司啓文教授のご指導の下、行われました。先生には研究に関わる部分だけでなく、人間として生きる上で大切なことまでも熱心に教えていただきました。私の未熟さ故、意見が分かれることもありましたが、最後まで見捨てず面倒を見てくださいました。心より感謝いたします。

産業技術総合研究所 省エネルギー研究分門 竹村文男先生には、気泡の専門家として多くの貴重なご助言を賜りました。理論的な部分のみならず、時には実験にも一緒に取り組んでいただきました。竹村先生の助けが無ければ、ここまで来ることはできませんでした。深く御礼申し上げます。

博士論文審査員として東京大学大学院 新領域創成科学研究科 人間環境学専攻 飛原英治教授、東京大学大学院 新領域創成科学研究科 人間環境学専攻 鳥居徹教授、東京大学大学院 工学系研究科 機械工学専攻 丸山茂夫教授には、研究に関する多くの有用なご意見と、研究者として欠かすことのできない心構えをご教授いただきました。各先生方へ深く感謝いたします。

Jay Jesus Molino 博士には、共同研究者として特に実験に関わる部分についてご支援いただきました。深く御礼申し上げます。

大宮司研究室の黄峻浩博士、徐東郁博士、徐偉倫助教には、博士論文執筆にあたりご助言をいただきました。また、技術職員の諸山さん、秘書の設楽さん、元秘書の篠原さん、そして研究室の先輩や後輩には、研究生生活において多大なご支援をいただきました。心より感謝いたします。

最後に、これまで関わった全ての方々、そして長きに渡る研究生生活を支えてくれた両親に感謝いたします。