

論文の内容の要旨

論文題目 マイクロバブルを利用した中空構造体の製造

氏 名 櫻井 大地

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、比強度や光散乱性能、音波散乱性能などに優れる他、容量や表面積が大きいなど多くの優れた機能を持つ。その為、材料改質フィラー、構造材料（自動車用部品など）、光反射板、超音波造影剤など、広い分野に渡る応用が期待されている。

中空マイクロ多孔体の応用を実現する為には、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為、原理的に内部構造の制御が難しい。製造効率を改善する為には、複雑な工程を単純化する必要がある。単純化の方法としては、マイクロバブルを直接空隙として閉じ込める方法が有効であると考えられる。このような方法はいくつか報告されているものの、そのほとんどが不安定な気泡を利用した製造法であり、構造制御が難しい。その一方で、閉鎖系の気液混合溶液内では、気泡は安定に存在できることが知られている。このような安定気泡を利用した中空マイクロカプセルの製造法に、バブルテンプレート法がある。この方法では、ガスが溶解したポリマー溶液の液滴が水連続相中に静置さ

れた系を利用する。ポリマー溶液はポリ乳酸とジクロロメタンから成り、空気を飽和まで溶解している。ジクロロメタンは水に少量溶解する性質がある為、液滴は徐々に収縮する。一方、水の空気溶解度はジクロロメタンのそれと比較して十分に小さい為、液滴から空気が出て行くことは無い。従って、液滴が収縮するにつれ空気濃度が上がり、溶解出来なくなった空気がマイクロバブルとして生成される。このマイクロバブルは直径約 $2\ \mu\text{m}$ で非常に均一である。生成されたマイクロバブルは、ポリ乳酸を表面に吸着しつつ、液滴から自発的に放出される。このような原理で均一な中空マイクロカプセルが効率良く製造される。しかしながら、マイクロバブルが界面を突破する必要があるという原理上、直径 $10\ \mu\text{m}$ 以上の大きなマイクロバブルを用いることが不可能である。さらに、閉鎖系気液混合ポリマー溶液中のマイクロバブルについては不明な点が多く、核生成数や径分布などの制御は難しい。

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やマイクロセルラーフォームの製造法を提案し、その実現に必要なポリマー溶液中のマイクロバブルの基礎的な知見を得ることを目的として行われた。この内容は、(1) 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) ジクロロメタンに溶解するポリ乳酸が各種ガス (CO_2 , N_2 , He) の溶解度に与える影響、(3) 気液混合溶液中におけるミストとマイクロバブルの生成、の3つに大別される。

(1) においては、閉鎖系における気液混合ポリマー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行った。この解析結果から、マイクロメートルオーダーの微小なポリマー溶液の液滴中において、一つの大きな気泡が安定に存在可能であることを示した。また、溶解ガス量により任意に気泡径を制御可能であることを示した。この結果を元に、Water/Oil/Water 分散系を用いた液中乾燥法の応用として、マイクロバブルを含む微小液滴が水中に分散した Gas/Oil/Water 分散系を利用する方法 (Gas/Oil/Water 法) を提案した。さらに、実験による Gas/Oil/Water 法のデモンストレーションを行い、この方法が実現可能であることを示した。また、Gas/Oil/Water 法による中空マイクロ構造体の製造においては、ポリマー溶液に対するガスの溶解量と、気泡核の生成数が重要であることを示した。

(2) では、(1) で重要であることが示された、ポリマー溶液に対するガスの溶解量について実験的に調べた。その結果、ポリ乳酸濃度の増加が N_2 , He の溶解度を上昇させた一方、 CO_2 に対してはほとんど影響しないことが明らかになった。また、飽和蒸気圧は純粋なジクロロメタンと同程度であり、かつ、ポリ乳酸の濃度や分子量の影響を受けないことが判明した。さらに、測定されたデータから、ヘンリー定数と温度およびポリ乳酸濃度の関係を表す半経験式を導いた。

(3) では、(1) で重要であることが示された、気泡核生成について、熱力学的解析および実験を行った。熱力学的解析からは、気泡核の数密度に対する安定範囲と平衡径が明らかにされた。実験からは、温度降下により、水中に静置されたジクロロメタン溶液中に均一なミストが生成されることが示された。このミストは、温度上昇により消滅した。ミストの核数は温度勾配により決まり、ミストの径は核数と生成時からの温度差により決まること

が明らかになった。一方で、温度一定を維持しつつ、高い過飽和度でジクロロメタンにガスを溶解すると、気泡核が生成されることが明らかになった。このようにして得られた気泡核は、温度上昇により消失することは無かった。