

論文要旨

マイクロ流路内における乳化液滴・ナノ粒子生成予測技術の確立 渡邊 絵里香

近年、化学品や食品、医薬品や電子材料などの各種産業において、均一で微小な高機能材料が求められている。そのような背景の下、微細な流路を有するマイクロリアクタを、新たな高機能材料の生成プロセスとして適用する動きが活発化してきている。

従来の機械的攪拌によるバッチ法では、攪拌により反応容器内部が乱流状態となるため、混合むらや温度むらが生じる。その物質の生成過程における不均一が原因で、生成物の品質にばらつきが出るのが課題となっていた。また、均一な生成物を得るためには、別途分級操作が必要となっていた。

一方、連続フロー型のマイクロリアクタを物質生成プロセスに適用すると、微小空間内の層流下における均一で迅速な混合の効果で、従来法に比べ、生成物のばらつきが小さくなる。そのため、均一な生成物を連続的に生成可能となる。さらに、サイズが均一になることで、生成物の分級作業が必要でなくなるため、廃棄物が低減し、環境負荷を低減することが可能となる。

しかし、マイクロリアクタの均一で迅速な混合が、生成物の品質（均一性や微細化）に及ぼす影響について検討した研究は見当たらない。そこで、マイクロリアクタの性能予測技術を開発し、生成物の均一性との相関について検討を行った。生成物の事例として、乳化液滴とナノ粒子生成の適用結果を示す。

乳化プロセスでは、乳化液滴の均一生成条件の推定について検討をおこなった。乳化プロセスにおけるマイクロリアクタを用いた検討は、これまでも行われてきた。しかし、乳化液滴生成の可否を解析により解明し、設計に適用した研究は見当たらない。そこで、本研究では **Volume of Fluid (VOF)** 法による水と油の液液二相流解析から、マイクロ流路内の乳化現象を詳細に分析した。さらに、解析結果を基に、マイクロ流路内の乳化現象を包括的に捉えることが可能な、せん断力と界面張力の効果を表す無次元数であるレイノルズ数 Re とキャピラリー数 Ca を適用し、無次元乳化マップを構築した。この乳化マップを用いて、均一乳化生成条件の予測が可能となった。さらに、この乳化マップを実際の設計に適用した結果、液滴径のばらつきを表す C_v 値が 5% 以内の均一な乳化液滴を得ることができ、無次元乳化マップの有効性を確認した。

次に、液相法によるナノ粒子生成において、マイクロリアクタ内部の混合状態と生成するナノ粒子との相関性について検討した。事前の味見実験より、マイクロリアクタの混合性能向上に伴い、生成するナノ粒子の粒子径が小さく、均一性が向上することを実験により明らかにした。しかし、ナノ粒子生成プロセスは、マイクロ流路内部におけるナノスケ

ールで起こる現象であるため、視覚的に観察するのは困難であった。また、反応器内部で、混合、核生成、粒子成長、凝集といったプロセスが複雑に起こっているため、定性的な優劣の評価に留まっており、均一ナノ粒子を得る具体的な設計指針は得られていなかった。

そこで、マイクロ流路内部の混合シミュレーションを行い、混合性能と、生成する粒子径、粒子径ばらつきとの関係を定量化し、評価した。ここでは、まず、マイクロ流路内部の混合性能を実験と解析により比較検証した。その結果、解析と実験の結果が良く一致していることを確認した。ここでは、マイクロリアクタ内部の混合部において、体積に占める2液接触界面積の割合であるS/V比が大きい程、混合性能が向上することを確認した。さらに、実験で得た混合性能評価指標である吸光度と、解析により導出した混合時間との相関性について関係式を構築し、これまで取得した実験結果から混合時間を定量的に評価することが可能となった。

上記、シミュレーション結果を塩化銀ナノ粒子生成プロセスに適用し、生成した粒子を評価した結果、粒子径はマイクロリアクタに後続された滞留チューブ内における滞留時間が影響し、滞留時間増大に伴い生成する粒子径が大きくなることを明らかにした。さらに、混合性能は粒子径ばらつきに影響することを明らかにした。ここで、解析から算出した混合時間よりナノ粒子プロセスを評価した結果、核生成に要する時間は非常に短く 1.0×10^{-6} 秒オーダーで起こることが予想される。また、混合性能向上に伴い、混合プロセスと反応プロセスが分離でき、反応以前に混合が完了するため、核生成が同時に起こり、均一なナノ粒子が得られることを明らかにした。

以上より、マイクロリアクタを微粒子生成プロセスにおいて、本研究で新たに構築したシミュレーションによる予測、評価技術を適用することで、生成条件を事前に推定でき、均一な微粒子を得ることに成功した。本研究で開発した微粒子生成プロセスは、従来の機械的攪拌によるバッチ法に比べ高品質な生成物を連続的に得ることが可能となり、新しい工業プロセスの道を切り開く第一歩になりうる有用な技術であると考ええる。