

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月23日現在

機関番号：13301

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2011

課題番号：22760146

研究課題名（和文） 感温性ゲルを利用した逆対流発生粒子の開発

研究課題名（英文） Capsules composed of thermo-sensitive gel for reverse natural convection

研究代表者

長谷川 雅人（HASEGAWA MASATO）

金沢大学・機械工学系・助教

研究者番号：40324107

研究成果の概要（和文）：

上部加熱，下部冷却の水中における対流発生を目的として，それを可能とするような感温性ゲルを用いたカプセルについて検討した．部分的に架橋したアクリルアミド-アクリル酸共重合体の水和ゲルについて温度変化に対する膨潤特性を計測し，このゲルを空気とともに封入し，室温付近の数十℃の間で低温時浮上，高温時沈降するようなカプセルを設計試作した．設計時に想定した温度帯の上下限を一定時間ごとに変動する水中においてカプセルの浮沈の様子を観察した．

研究成果の概要（英文）：

A capsule that encloses thermo-sensitive gel has been studied as convection generators in top heat condition. The temperature dependence of swelling pressure of the cross-linked acrylamide-co-acrylic acid gel has been investigated. The capsule in which the gel and air is enclosed was designed so as to rise when surrounding water is in low temperature. Motion of a capsule was observed in water which temperature varied within a range of several tens of degrees.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	700,000	210,000	910,000
2011年度	1,300,000	390,000	1,690,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,000,000	600,000	2,600,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学・熱工学

キーワード：対流，感温性ゲル

1. 研究開始当初の背景

(1) 逆対流現象

機能性粒子を利用した逆自然対流現象に関し，従来国内において形状記憶合金と密閉空気を用い，ピストン，ペローズ，ばねなどで構成されたシリンダ-ピストン型の逆熱対流機能性粒子について研究が行われている

(Kataoka & Yoshida, 2002; 山口, 2002). また，飽和溶液と溶質結晶を含む系における可逆的熱収縮現象に着目し，これをマイクロカプセル化して実験・物性評価を行った先行研究も存在する(赤木・中別府, 2001). 文献では低温溶媒中に投入された高温マイクロカプセル(Na_2SO_4 水溶液)の浮沈挙動が確認でき

たとされている。

本研究は、逆対流発現素子の構成要素として、温度により密度変化が顕著な感温性のゲル状物質を利用することを特徴とする。感温性ゲル利用粒子であれば、将来的に構造の簡易化、微粒化、分散化が可能であると期待される。

(2) 感温性ゲル

ゲル状物質の中には温度、pH、電場などの外部刺激によってその特性を変化させるものがあることは従来より知られている。このうち温度に反応する特性を利用した応用としては例えば、体内温度における体積相転移に伴う内包薬物の放出(例えば山田ら, 2002; Oh, et al., 2003), といった医療分野の研究があるが、熱流体分野においても、マイクロチャンネルにおけるバルブのような微小流体素子構成物質(Harmon, et al., 2003)としての研究でも扱われている。

(3) 本研究の特色・予想される結果と意義

感温性ゲルは温度により体積変化だけでなく、物質吸収特性も変化するため、前述の薬品輸送(DDS)や重金属回収などを目指した研究もなされている。しかし、自然対流のコントロールを目的とした応用は少ない。今回は初期段階として、比較的作製の容易な構造の粒子を作製して試験を実施するが、本研究で実効性が確認できれば、大量生産が可能な、気泡を核とした透水性外殻-ゲル-気泡三層構造の感温性ゲルの球状マイクロカプセルを作成し、循環・流動させやすい懸濁液とすることで、例えばこれを作動流体とすることで機械的動力を要しない屋上太陽熱利用システム(建物上層部で受けた熱を下層階へ輸送)の構築が期待される。

2. 研究の目的

上面加熱時の水槽で自然対流を発生させるには系のとりうる温度範囲内で、周囲の水との間で密度が逆転する物質・素子が必要である。感温性ゲルは負の熱膨張(比重増加)を示す高温収縮型ゲルか、一般の物質と同じく正の熱膨張を示す高温膨潤型ゲルのいずれかに分類することができる。しかし、一般の水和物ゲルは溶媒である水の吸収排出で体積を変化させるため、周囲の水との間で密度差が拡大・縮小することはあっても密度が逆転しない可能性がある。つまり、ゲルとその近傍の周囲流体(水)とが等温である状態から出発すれば、外部からの熱供給による温度変化が生じて、含水量の増加により水の密度に漸近するだけで、もともと浮いているゲルは浮いたまま、沈んでいるゲルは沈んだままとなる可能性がある。

そこで、密度逆転現象を示すような圧縮性を有する空気とゲルの複合体について、素子の開発、物性・挙動調査を行う。具体的には、

温度により含水量つまり体積が変化する感温性ゲルと密封空気との組み合わせでこの機能を発現するカプセル状機能性粒子を考案・作製し(直径 10mm 程度の樹脂製円筒容器に空気およびゲルを充填しカプセル化)する。円筒容器のゲル側端面は水の出入が可能ないようにメッシュ構造とするか微細孔を設ける。高温時にゲルが吸水膨張し空気を圧縮することでカプセル全体の重量が増加すれば、逆熱対流性粒子としての機能が発現される可能性がある。

3. 研究の方法

(1) ゲルの作成

当初の供試ゲルはアクリルアミドとアクリル酸の IPN ゲルとした。このゲルの高温膨張特性はアミド基とアクリル酸のカルボキシル基の水素結合の状態が温度により変化することに起因するとされている。作業の簡略化のためアクリルアミドゲルの合成は省略し、市販の電気泳動用プレキャストゲルを用いた(コスモ・バイオ製, マルチゲル II, 0.9mm 厚, ゲル濃度 5%)。残留モノマーなどを除去するため、アクリルアミドゲルを純水中に 1 日浸漬し取り出した後乾燥させる。一方、アクリル酸水溶液は、アクリルアミドとアクリル酸が等モル量となる濃度で、かつ架橋剤濃度がアクリル酸の 0.5% となるよう、アクリル酸 2.53g, 架橋剤の N-N' メチレンビスアクリルアミド 27.11mg, 開始剤の硫酸アンモニウム 0.1g を 50ml の水に溶解させて作成する。乾燥アクリルアミドゲルにこの水溶液を吸収させ、50°C から 60°C で数日間重合させた。重合の終了したゲルは数日間純水中に浸漬し残留物を除去した。以下これをゲル A とする。図 1 に乾燥時、10°C 及び 40°C の水中で膨潤させたゲル片の様子を示す。



(a) dry (b) 10° C (c) 40° C

Fig. 1 無拘束下でのゲル A の膨潤

研究を進める中で、ゲル合成の都度、あるいは母材となる板状プレキャストゲル内の位置によって外見・性状が異なるなど試料の再現性・均質度が不十分であること、ゲルの機械的強度が弱くカプセルから漏洩することなど試料としての不具合が判明したため、素材を変更し、高吸水性ポリマーとして市販されている、部分的に架橋したアクリルアミドとアクリル酸カリウムの共重合体(Sigma-Aldrich 社, 顆粒状)を用いた。ただし、カリ

ウム塩である当初の状態の場合では水分を吸収し大きく膨張するが、温度変化に対しては顕著な変化を見せない。前述のようにアクリルアミド-アクリル酸ゲルの高温膨張特性はアミド基とアクリル酸のカルボキシル基の水素結合の状態が温度により変化することに起因するとされていることから、酸性の水溶液中でカリウムと水素を置換し、その後純水に浸しカリウム成分を極力排除した。以下これをゲルBとする。

(2)ゲルの基本的特性(膨潤圧)

空気とともにゲルを封入する機能性素子内では、ゲルの体積変化が制限される上、共に封止される気体の圧力も温度とともに増加する。そこで、基礎データとして体積一定で拘束した際にゲルが示す圧力(膨潤圧)を評価した。顆粒状の乾燥ゲルを内径7mmの円筒内に入れ、ロードセルに結合したピストンで蓋をする。膨潤圧は膨潤可能な容積(あるいはピストン位置)の影響を受けるため、同一量の乾燥ゲルに対し、封入容積を変えた測定も行った。円筒外部に純水のバッファを設け、円筒側面に設けた細孔やピストンと円筒の隙間を通してゲルが吸排水出来るようにした。膨潤圧測定における温度はこのバッファ内水温を示す。膨潤圧はロードセルで測定した荷重を円筒断面積で除した値とする。

(3)カプセルの諸元設定

ゲル単体の特性が判明したのち、ゲルと一定量の空気をともに封入した際の、温度変化に対する内圧や体積変化を試算し、高温時に全体の密度が増加しうる空気の封入量、容積などの条件を求めた。さらに、カプセル容器も考慮した際に、試験温度範囲内で周囲水との密度の逆転が起こるような各部寸法を求めた。

(4)一様変動温度場におけるカプセルの挙動観察

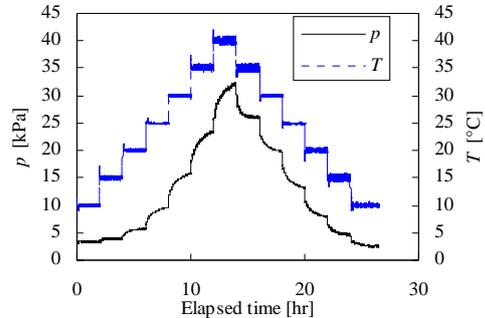
上記のような試算を基に実際にカプセルを作成した。このカプセルを水槽中に入れ、周囲水温をステップ状に昇降した際に、想定したような密度逆転が生じるか(浮沈挙動を示すか)検証した。

4. 研究成果

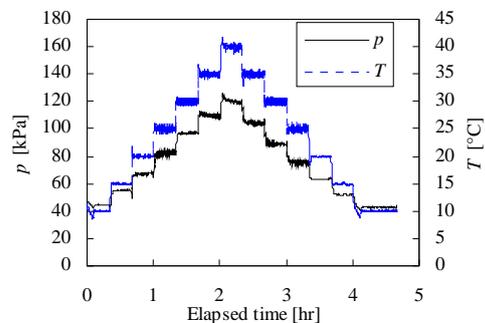
(1)ゲルの基本的特性(膨潤圧)

ゲルAについて、シリンダ底面とピストンの隙間 l を1.2mmに設定し、その中に乾燥質量20mgのゲルを入れた後、水温を10℃と40℃の間で2時間ごとに5℃ずつステップ状に変化させたときの膨潤圧変化を図2(a)に示す。高温時ほど圧力変化も大きい。また、ゲルBについて、 l を1.4mmに設定し、設定温度を5℃ずつ変化させたときの膨潤圧変化を図2(b)に示す。ゲルAは2時間ごとの設定温度変化に対し各ステップで定常状態に達しなかったが、ゲルBはより短時間で定常に

達しており、温度変化に対する応答性が改善されている。また、膨潤圧もゲルAの場合 $l=1.2\text{mm}$ で最大約30kPaであったものが、ゲルBではより拘束の弱い $l=1.4\text{mm}$ で約120kPaに達している。以後はゲルBを用いた結果を示す。



(a)ゲルA



(b)ゲルB

Fig. 2 体積拘束下でのゲルの膨潤圧

(2)カプセルの諸元設定

$l=1.4\text{mm}$ から 2.2mm までの実験結果について、各ステップにおいて定常に達している区間で平均した温度上昇・下降時の圧力値を図3の実線で示す。 l の増加とともに膨潤圧は低下することがわかる。このことから適当な量の空気とともにゲルをカプセル化した際、膨張するにつれて空気を圧縮する力が低下し、ある位置でゲル膨潤圧と空気圧がつりあひ体積変化が停止することが想定される。

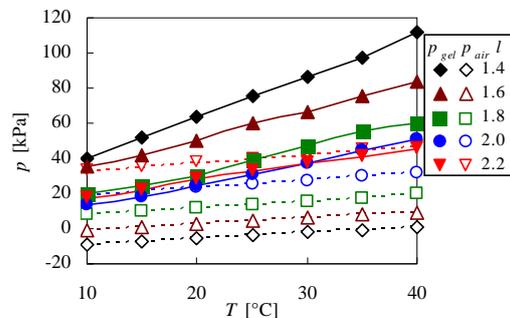


図3 ゲル膨潤圧と空気圧

そこで、直径 7mm、高さ 4mm の円筒状領域にゲルと、25℃、大気圧で厚み 2.5mm に相当する量の空気を層状に封入した状態を検討した。厚み 1mm の膨潤ゲル層に対し 4-1 mm の厚みになった空気の圧力を図 3 の点線で示す。同じ 1 に対する実線と点線の交点がゲルの膨潤圧と空気圧が等しい平衡状態となる。ゲル層厚さは 20℃では約 2.0mm、40℃では約 2.2mm となる。高温になるにつれゲルがカプセル外部から水を吸収してより膨潤するとともに空気の体積が減少し、ゲルと空気で構成される円筒状領域の密度は増加することになる。

さらに、外径 10mm、内径 7mm の円筒状側面、および厚さ 1mm、 x mm の両端面をアクリル樹脂(比重 1.2)で構成したカプセルの密度について検討した。ただし、膨潤ゲルの比重は 1.1 とし、また、空気を密封するためのフィルムやゲル側の端面に設けた通水孔(直径 0.5mm)による質量増加(減少)は無視する。空気側の端面厚さ x を 1mm 前後にすると 10-40℃の範囲で水との密度逆転が可能となることがわかった。実際に作成したカプセル(図 4)には、内部高さ 4mm の中間位置に、ガスバリア性の高いフィルムを空气体積が可変となるようなわみを持たせて挟んである。また、通水孔のある端面内側にメンブレンフィルタを挿入し、ゲルが孔から露出しないようにした。製作精度の都合上カプセル全体の比重は必ずしも設計値と同一でない可能性があるため、その場合は空気側の端面の厚みで微調整した。

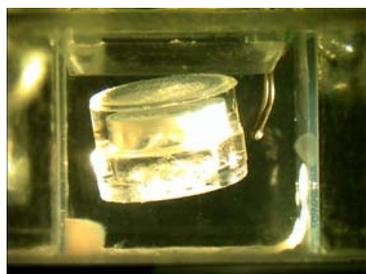


Fig. 4 試作したカプセル

(3) 一様変動温度場におけるカプセルの挙動

20 分ごとに 10℃と 40℃の間を変動する水中におけるカプセルの浮沈の様子を図 5 に示す。 y は水槽底面からカプセル中心までの高さを表す。開始初期の水温がアンダーシュートしている時間帯ではカプセルは沈むが、10℃付近で安定すると浮上する。その後 40℃に変化すると、カプセルは再び沈降した。再度 10℃になるとカプセルは再浮上したがその後は 40℃に上昇しても沈まず浮上したままになった。一因としてカプセル表面で成長した微小気泡が天井面にも付着したためと考えられる。一方で、昇降温を反復した後 4 回目の高温時に突然沈下し、その後 10℃にな

っても極短時間浮上したあとは沈下したままとなった。カプセル位置 y が徐々に低下していることから、密封空気が僅かずつ漏洩し徐々にカプセル密度が増加していることが一因と考えられる。今後はよりガスバリア性の高いフィルム・接着剤の使用を検討する必要がある。

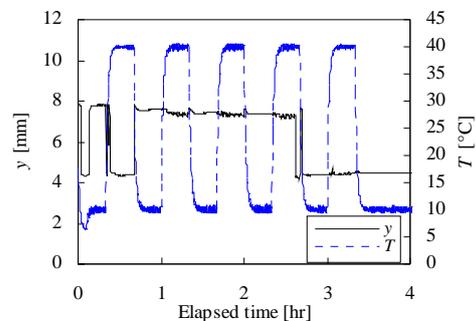


Fig. 5 カプセルの浮沈挙動

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表] (計 1 件)

- ① 長谷川雅人, 山本 怜, 田村 賢次, 川端信義, 感温性ゲルの膨潤特性, 日本機械学会熱工学コンファレンス 2010, 平成 22 年 10 月 31 日, 長岡技術科学大学 (新潟県)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

長谷川 雅人 (HASEGAWA MASATO)
金沢大学・機械工学系・助教
研究者番号: 40324107

(2) 研究分担者

該当なし

(3) 連携研究者

該当なし