

# ナノバブルの生成に及ぼすSPG膜の濡れ性の影響

久木崎雅人\*<sup>1</sup>・鳥越 清\*<sup>1</sup>

Effect of the surface wettability of SPG membrane on nanobubble formation

Masato KUKIZAKI and Kiyoshi TORIGOE

ナノサイズの均一な細孔を有するSPG膜を用いた単分散ナノバブル生成に及ぼす膜の表面濡れ性の影響を調べた。SPG膜をシランカップリング剤により膜表面に疎水基を導入し、接触角の異なる3種類の膜を調製した。膜の接触角が小さいときは、単分散ナノバブルが生成し、生成したナノバブルの平均気泡径は膜の平均孔径の8.5倍になった。これに対して接触角が増大すると生成したバブルは多分散化し、これの増大に伴って生成した気泡径が増加した。これらの実験結果から、単分散ナノバブルを生成するためには、SPG膜が連続液相に濡れやすいことが必要であることがわかった。

キーワード：ナノバブル、シラス多孔質ガラス（SPG）膜、単分散、濡れ性、シランカップリング剤

## 1 はじめに

ナノバブルは、①単位体積あたりの気液界面積の増大、②液相中での気泡の滞留時間の増長、③気泡の内圧による加圧効果により、優れたガス溶解力を有する。このため、ナノバブルは、気液反応操作、バイオ生産プロセス、水処理などの分野への応用が期待されている。一方、気泡の特性は、気泡径や分散状態に大きく依存するため、気泡径を制御し、均一な気泡を生成することができれば、用途に応じて、気液溶解速度や気泡の上昇速度の調整が容易になると考えられる。また、気泡径を制御する技術は、気泡の基礎的な特性を解明する上でも有用である。

ナノバブルを生成する方法としては、超音波などを用いたキャビテーションを利用する方法<sup>1)</sup>が報告されている。しかしながら、このような従来の方法では、均一な気泡径のナノバブルを生成することはできず、ナノバブルのサイズを制御することも不可能である。

宮崎県工業技術センターでは、ナノサイズの均一な細孔を有するシラス多孔質ガラス（SPG）膜から特定の条件下で、単分散ナノバブルを生成で

きることを明らかにした<sup>2)</sup>。これまでの研究から、SPG膜の表面状態が単分散ナノバブルを生成に著しい影響を及ぼすことが明らかになっている。本研究では、SPG膜をシランカップリング法により表面改質して濡れ性を変化させた膜を用いて、膜の表面濡れ性がナノバブルの生成に及ぼす影響を調べた。

## 2 実験方法

### 2-1 供試SPG膜と表面改質

SPG膜の形状は外径が5mm、厚さが0.3mm、長さ100mmの管状で、膜の平均細孔径は、55nmのものを使用した。膜の電子顕微鏡写真を図1に示す。

また、水銀圧入法により測定した膜の細孔分布を図2に示す。膜の表面改質はシランカップリング法により行った。シランカップリング剤（信越化学㈱製）はトリメチルクロロシラン（TMS）とオクタデシルジメチルクロロシラン（ODS）の2種類を使用し、膜表面のシラノール基と反応させた。カップリング剤濃度はTMSが0.01%、ODSが5%とした。反応は無水トルエン中で80℃1hの条件で行った。改質した膜の濡れ性は浸透速度法<sup>3)</sup>により測定した接触角 $\theta$ により評価した。

\* 1 材料開発部

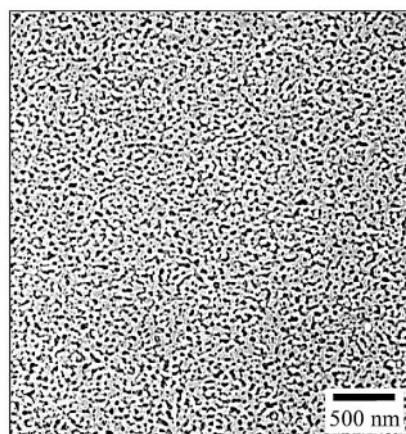


図1 SPG膜の電子顕微鏡写真

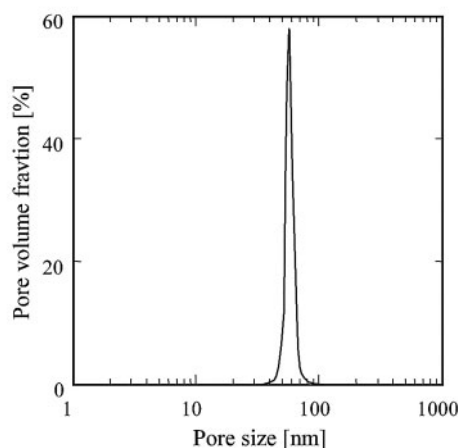


図2 SPG膜の細孔径分布

### 2-2 気泡の生成実験とその評価

気泡生成の実験装置を図3に示す。高純度の合成空気（純空気G1、ジャパンファインプロダクト㈱）を分散気相に使用した。連続水相は、純水に、界面活性剤を所定量溶解した水溶液を使用した。SPG膜を介して水相側に圧入分散して気泡を生成させた後、レーザ回折/散乱式粒度分布計（SALD 2100、島津製作所㈱）の光学セルに直接導入し、気泡径分布を求めた。気泡径分布の計算には、空気の屈折率1.0を用い、気泡の平均直径 $D_b$ はメディアン径で表した。気泡の単分散性を示す粒径分散係数 $\delta$ は、下記の式により求めた。

$$\delta = ({}^{90}D_b - {}^{10}D_b) / D_b \quad (1)$$

ここで、 ${}^{90}D_b$ と ${}^{10}D_b$ は、累積気泡径分布曲線において積算量が90vol%と10vol%を占めるときのそれぞれの気泡径である。

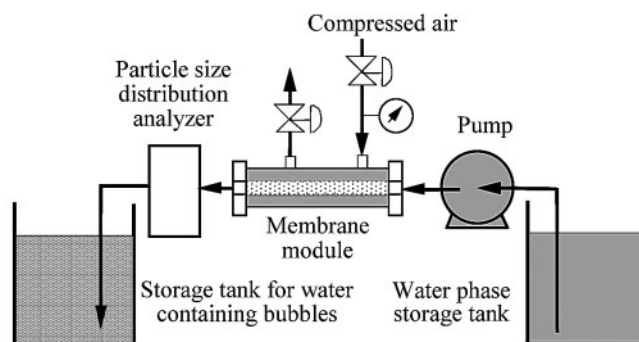


図3 ナノバブル生成装置

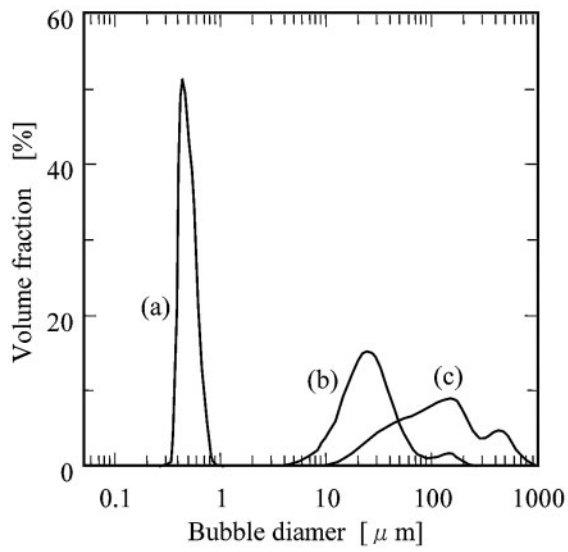
## 3 結果及び考察

### 3-1 SPG膜の表面改質と濡れ性の評価

孔径55nmのSPG膜をシランカップリング法<sup>4)</sup>により表面改質し、得られた膜の接触角を測定した。シランカップリング剤としてTMSを用いた場合は接触角が53°、ODSを使用したときは90°以上であった。TMSの疎水基は炭素数1のメチル基3個から構成されており、ODSはメチル基2個と炭素数18のオクタデシル基1個から成り立っているため、後者の方は疎水性が高い。このため、ODSで処理した膜の方は親水性が低下し、水相に対する接触角が増大したと考えられる。また、表面改質を行わなかった未処理のSPG膜の接触角は23°であった。

### 3-2 気泡生成におよぼす膜の濡れ性の影響

3-1に示す接触角の異なる3種類の膜を用いて気泡生成実験を行った。図4に気泡径分布を示す。未処理のSPG膜（接触角23°）から単分散ナノバブルが生成した。このときの平均気泡径は470nmで、膜の平均孔径の約8.5倍となった。これに対してTMSで表面改質した膜（接触角53°）とODSで改質した膜（接触角90°以上）を用いた場合は、気泡が多分散化し、単分散ナノバブルは生成しなかった。また、接触角が大きいほど生成した気泡の平均径は増大した。これらの結果から膜の接触角が小さい、すなわち膜が水相に濡れやすいことが単分散ナノバブルを生成するために欠かせないことが明らかになった。



(a)  $\theta = 23^\circ$ , (b)  $\theta = 53^\circ$ , (c)  $\theta > 90^\circ$

図4 気泡径分布

#### 4 まとめ

シランカップリング法によりSPG膜の濡れ性を変化させた膜を用いて、膜の濡れ性が単分散ナノバブルの生成に及ぼす影響を調べた。その結果、水相に対して膜が濡れやすいことが単分散ナノバブルを生成するために欠かせないことが明らかになった。

#### 5 参考文献

- 1) Kim, J.-Y., M.-G. Song and J.-D. Kim, *J. Colloid Interf. Sci.*, **223**, 285-291(2000)
- 2) 久木崎, 中島, 宋, 小濱, 化学工学論文集, **30**, 654-660(2004).
- 3) 矢澤, 中道, 田中, 江口, 日本セラミックス協会学術論文誌, **96**, 18-23(1988).
- 4) 今田, 坂上, 川端, 堤, 中島, 信原, 日本化学会誌, **4**, 407-414(1990).