

平成21年 3月31日現在

研究種目：基盤研究(C)  
 研究期間：2007-2008  
 課題番号：19560761  
 研究課題名(和文) 噴霧乳化法による高粘性流体のナノエマルジョン化に関する基礎的研究  
 研究課題名(英文) Fundamental Study on the nano-emulsification of high-viscous fluids using the spray emulsification method.  
 研究代表者  
 庄野 厚 (SHONO ATSUSHI)  
 東京理科大学・工学部・准教授  
 研究者番号 20235716

## 研究成果の概要：

空気流を用いて液体を噴霧する二流体ノズルに水と油のような相互不溶な二種類の液体を同時に送液・噴霧して微量液滴とし、次いでその微小液滴を捕集板(バッフル)により捕集することで微小液滴分散溶液を調製する噴霧乳化法について、送液条件等の操作条件が液滴径に及ぼす影響について検討した。一定送液条件下では空気流量が増加するほど、あるいは分散相となる流体の流量が減少する分散相液滴のサイズは減少した。流体に働く慣性力、粘性力、表面張力などの力のバランスに着目し、液流量などの操作変数や流体物性と液滴径の相関関係について定量的に検討した。

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,500,000	750,000	3,250,000
2008年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,000,000	900,000	3,900,000

## 研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学・化工物性・移動操作・単位操作

キーワード：攪拌・混合操作

## 1. 研究開始当初の背景

水と油のように互いに溶解しない液体の一方が、他方の液体(連続相)中に微小液滴(分散相)となって分散したものをエマルジョンと言い、エマルジョンを作製することを乳化という。

工業的にはせん断場を与えて滴を分散させる機械的乳化装置が多く用いられている。しかし攪拌槽型装置では粒径を数 $\mu\text{m}$ 以下にすることは難しい。1 $\mu\text{m}$ 以下の分散相液滴径を有するエマルジョンを調製する目的

で開発された装置には、高速ミキサーや高圧ホモジナイザーなどがある。これらの装置は連続流通式であるが、二流体(分散相と連続相)の送液に高い圧力が必要となるため高粘性溶液の乳化には適していない。

以上述べたような既往の装置を用いた乳化では発熱によるエネルギーロスが大きく、エマルジョン作製に時間がかかり、さらに高粘度系では液滴径を小さくすることに限界がある。よってエネルギーロスが小さく、短時間で連続的にエマルジョンを効率良く生

成し、かつ高粘度材料を用いたエマルジョンの作製が可能な乳化法が併せて求められていた。

近年、攪拌翼を用いることなく混合操作が可能な装置としてスプレー式混合システムが開発された。この装置は新規乳化装置として注目されており、この装置を用いた乳化技術の確立が求められている。スプレー式混合システムを用いた乳化とは、図1に示すように連続相ならびに分散相からなる混相流を空気流とともに外部混合型二流体ノズルに供給し、ノズル先端より突出される高速空気渦流の中に混相流を送り込むことで液滴を微細化し、さらにノズル孔直下に設置された捕集板（バッフル）により噴霧された微粒状液滴を捕集することで、エマルジョンを作製する方法である。しかし、スプレー式混合システムを用いたエマルジョン調製において、原材料の物性や操作条件と、エマルジョン液滴径の関係についての定量的な検討はほとんど行われていない。

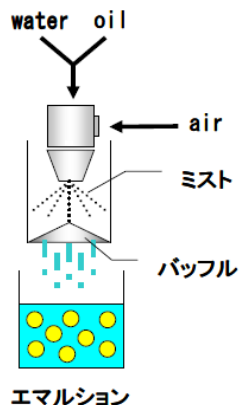


図1 スプレー式混合システム

## 2. 研究の目的

本研究では、スプレー式混合システムを用いたエマルジョンの調製に関する定量的知見の報告がほとんど無いという状況を踏まえ、本システムを用いた O/W エマルジョンの調製において、原材料の物性・液流量および空気流量等の操作条件がエマルジョン液滴径に及ぼす影響について詳細に実験を行い、液滴径に影響を及ぼす因子を明らかにし、1  $\mu\text{m}$  以下の分散相液滴径を有するエマルジョン（ナノエマルジョン）調製に関する基礎的知見を得ることを目的とした。

## 3. 研究の方法

### (1) 実験装置

①ノズル構造 本研究で用いたステンレス製二流体ノズルの断面図を図2に示す。中央の直管部分を液体が流れ、直管周囲の環状部分を気体が行く二重構造である。このため、液体としてはかなり粘度の高い液体も噴霧可能である。気体はノズル側面にある気体供給口（図中①）より供給し、複数本の旋回溝（②部分）を通過させることで旋回流となり、ノズル先端部（④）で圧縮されることにより高速渦流となり噴射される。ノズル後部（⑤）

より供給し、中央直管部を通過して、ノズル先端より吐出される。この際、気体噴射口から噴射された気体の高速渦流によって液体は微細化される。

### ②噴霧乳化システム

本システムの概略を図3に示す。気体としてエアークOMPRESSORで圧縮した空気を

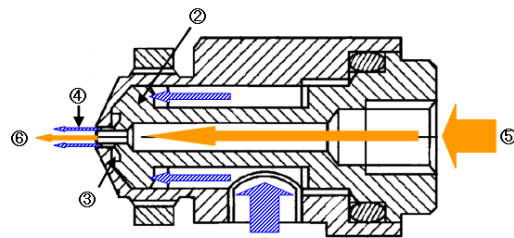


図2 二流体ノズルの構造

用いた。エマルジョンを調製するために、シリジポンプを用いて油水各相をノズルへと送液し、ノズルへの液供給口直前で二相混相流としてノズルに供給した。ノズル直下にはバッフルとエマルジョン受器が設置されており、ノズルを通過して微粒化された液滴はバッフルに衝突することで再合することでエマルジョンとなり、受器へと流れ落ちる。エマルジョンの調製は、エアークOMPRESSORからノズルに空気を供給した後に、液体を供給することでおこなった。

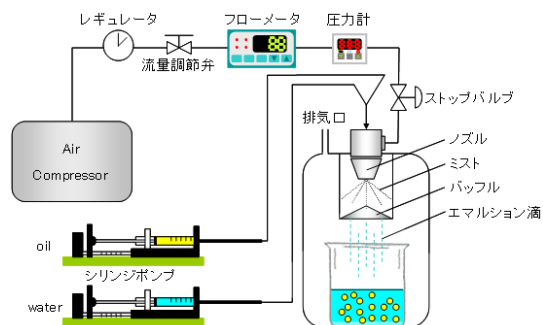


図3 実験装置概略図

### (2) 実験方法

水相としては純水を、油相としてはサラダ油、シリコーン油、ドデカン、ヘキサンを用いた。各溶媒の物性を表1に示す。

表1 溶媒物性

試料名	粘度 [mPa · s]	表面張力 [mN/m]	密度 [kg/m <sup>3</sup> ]
イオン交換水	0.910	70.0	997
サラダ油	61.2	33.2	913
シリコーン油	28.7	20.7	955
ドデカン	1.34	21.6	750
ヘキサン	0.300	15.3	659

エマルション調製は室温で行い、油相と水相の流量比を 1:5 に固定し、液流量（油相流量＋水相流量）を 8.43mL/min～16.9mL/min で変化させて行った。また、空気流量は 4～22L/min の範囲で変化させた。生成したエマルションの液滴径分布の測定には、個数カウント式 粒度分布測定器（Particle Sizing System社製、Accusizer 780）およびナノサイズ粒度分布・ゼータ電位測定器（同社製、NICOMP 380ZLS-S）を用いた。平均液滴径の評価にはSauter径（ $d_{32}$ ）を用い、1つの実験条件について約 10 万個の液滴径を計測し平均液滴径 $d_{32}$ を算出した。

#### 4. 研究成果

##### (1)分散相液滴分布

分散相としてサラダ油を用いて調製した O/W エマルションの液滴径分布を測定例を図を示す。分散相である有機溶媒の種類によって分布形状に若干違いはあるが、いずれにおいても主に  $2\mu\text{m}$  以下の微小液滴が生成することがわかる。

##### (2)分散相液滴径に影響を及ぼす因子

###### ①操作変数（空気流量・液流量）の影響

図5に空気流量・空気圧力と液滴径の関係を示す。図中、点線と破線で示したのは、それぞれノズル口径が 1.4 および 1.7mm のときの、空気流量と空気圧力の関係である。同じ空気流量で比較すると、ノズル口径が小さい方が液滴径が小さくなるのがわかる。これは、ノズル口径が小さい方が、同じ空気流量において空気圧力が大きく、同じ空気流量でも流体に与えられるエネルギーが大きくなるためと考えられる。また同じ空気圧力となる空気流量で比較すると、大きいノズル口径において液滴径が小さくなる。ノズル口径が大きくなると、同じ空気圧力において空気流量が大きくなりせん断力が増加するためと考えられ、液滴径は空気を持つエネルギーによって決まることがわかり、ノズル口径と空気流量と空気圧力の関数となることが示唆された。

また、一定空気流量において液流量（油相流量＋水相流量）を小さくすると液滴径が小さくなるのがわかった。液流量が小さい方が単位体積当たりの流体に空気流から与えられるエネルギーが大きくなるため、より小さい液滴をもつエマルションが生成すると考えられる。

###### ②溶媒物性の影響

図6に油相粘度と液滴径の関係を示す。油相の粘度によって液滴径の大小は決定できないことがわかる。一般的に、油相の粘度はとともに界面張力も液滴径にとりも大きな影響を及ぼすことが知られている。そこで水に対する界面張力と液滴径の関係を調べた

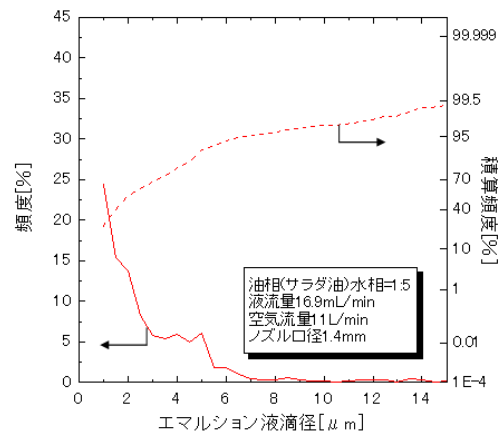


図4 W/O エマルションの滴径分布 (サラダ油系)

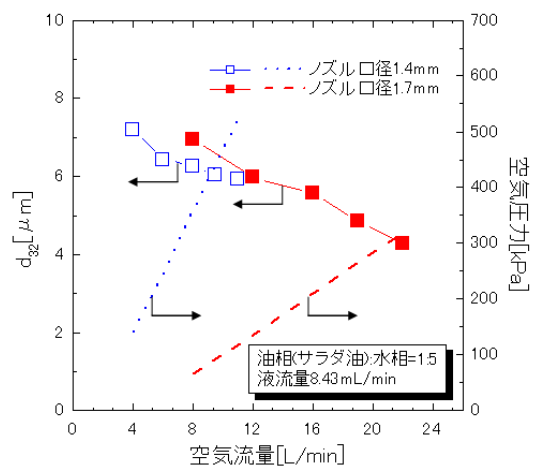


図5 空気流量が液滴径に及ぼす影響

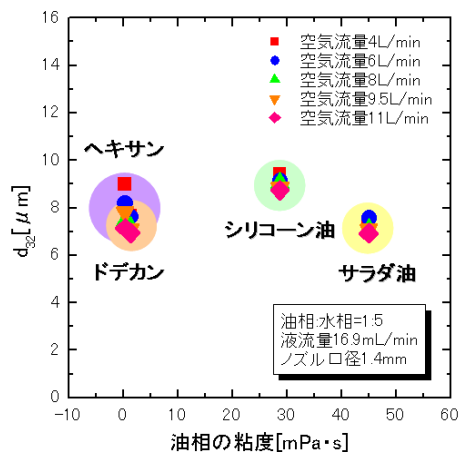


図6 油相粘度が液滴径に及ぼす影響

が、粘度の場合と同様界面張力の値によっても液滴径を整理することはできなかった。一般的に分散相の粘度が小さいと液体が分裂しやすく、また界面張力が小さいと界面自由エネルギーが低くなるため、液滴径は油相の粘度と界面張力の大きさの兼ね合いが重要であると考えられる。

### (3) 液滴径の相関

#### ①ニューラルネットワークによる解析

操作変数や溶媒物性が分散相液滴径や液滴径分布にどのように影響を及ぼしているかについて検討してきたが、本システムでは多くの因子が複雑に関連しあった系であることが分かった。そこで、どのような因子が最も影響を及ぼしているかを調べるためにニューラルネットワークによる解析を試みた。入力パラメータとして、ノズル口径、界面張力、水相の粘度と密度、油相の粘度と密度、空気流量、油水両相の流量の9つ、出力パラメータは平均液滴径 $d_{32}$ とした。すでに得られた60組のデータを用いた解析の結果を用いた。ニューラルネットワークによる予測値は液滴径実測値とほぼ一致しており、収束率は63%であった。

この解析に基づいた各因子が液滴径に及ぼす影響を図7に示す。空気流量が負の方向に影響を及ぼしており、これは液滴径を小さくする因子は空気流量であり、空気流量が大きいと液滴径を小さくするのに有利であることを意味しており、図5の結果と一致している。一方、油相の粘度と水に対する界面張力が正の方向に強い影響を及ぼしており、これは液滴径を大きくする因子は油相の粘度と水に対する界面張力であり、これらの操作因子が大きいと液滴径を小さくするのに不利であることを示している。液滴径は油相の粘度と水に対する界面張力の影響を大きく受けるという結果と一致している。また、水相の流量も正の方向に影響を及ぼしており、つまり水相流量が大きいと液滴径は増加するということである。本研究は油相と水相の流量比は5であり、液流量のほとんどが水相の流量であるため、液流量が小さいと液滴径は小さくなるという結果と一致することが示された。

#### ②無次元数による相関

ニューラルネットワークの結果より、液滴径に影響を及ぼすと考えられる油相の物性（表面張力、粘度、密度）、操作変数（空気流量、液流量）、装置因子（ノズル口径）を全て含む無次元数で実験結果を整理・検討した。スプレーにより分裂・飛散することで生じる液体の微粒化では、Z数が液滴径との相関に用いられている。Z数は、液体の微粒化に関与する三種類の力、すなわち慣性力( $F_i = \rho D^2 u^2$ )、粘性力( $F_v = \mu D v$ )、表面張力( $F_s = \sigma D$ )を用いて、 $Z = F_v / (F_i F_s)^{1/2}$ と定義される。ここで、 $\rho$ は空気の密度、 $D$ はノズル口径、 $u$ は空気の流速、 $v$ は油相の流速（本研究では水相：油相=1：5で固定なので、 $v$ は液流量に相当する）、 $\mu$ と $\sigma$ はそれぞれ油相の粘度と表面張力である。また、ニューラルネットワークによる解析から溶媒物性が影響を及ぼす

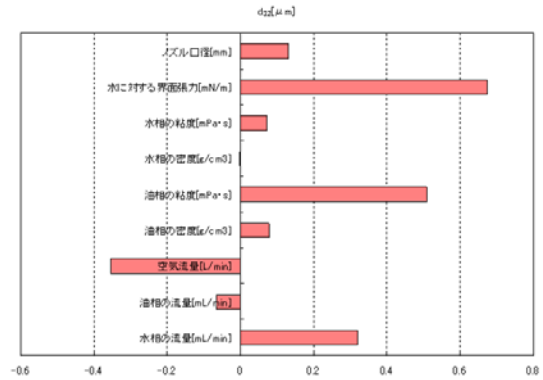


図7 ニューラルネットワークによる解析結果

ことが示されたので、重力 ( $F_g = \rho_o g D^3$ )、慣性力 ( $F_i$ )、粘性力 ( $F_v$ )、表面張力 ( $F_s$ ) の4つの力から  $M = (F_v^4 \cdot F_g) / (F_s^3 \cdot F_i^2) = (g \mu^4) / (\rho_o \cdot \sigma^3)$  で定義されるM数を用いることとした。ここで、 $\rho_o$ は油相の密度、 $g$ は重力加速度である。この無次元数は、溶液物性のみを含むので、物質に固有の無次元数となる。これら二つの無次元数により、ノズル口径で無次元化した液滴径 ( $d_{32}/D$ ) の相関を試みたところ

$$d_{32}/D = 0.0265 M^{-0.0759} Z^{0.27} \quad (1)$$

を得た。図8は、(1)式に基づく推算値と実

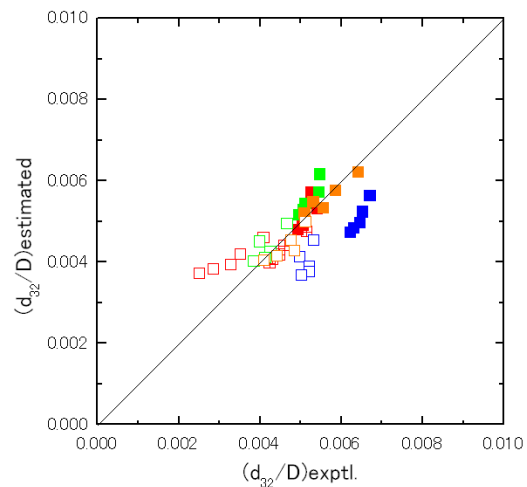


図8 実験値と推算値の比較

測値を比較した結果である。無次元化式の精度は良好であることがわかる。 $(d_{32}/D)_{\text{exptl.}}$ と $(d_{32}/D)_{\text{estimated}}$ の若干ずれは、粘度の高いノズルへの液体流入部分で油相と水相が均一送液できなかったことによるものと考えられている。

#### 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)

[雑誌論文] (計 0件)

〔学会発表〕（計 3件）

- 1) 若柳友里・庄野厚・大竹勝人・佐藤一省・野村俊夫。羽柴智彦、スプレー式混合システムを用いたO/Wエマルションの調製、化学工学会 第39回秋季大会、2007/9/13、北海道大学（北海道）
- 2) 山田麻紀・若柳友里・大竹勝人・庄野厚、スプレー式混合システムを用いたサーファクタントフリーエマルションの調製、化学工学会・新潟大会 2008、2008/8/21、新潟大学（新潟）
- 3) Asaki Yamada, Yuri Wakayanagi, Atsushi Shono and Katsuto Otake, Preparation of O/W emulsion with a spray-type mixing system、International Workshop on Process Intensification 2008、2008/10/16、東京・東京工業大学

〔図書〕（計 0件）

〔産業財産権〕

- 出願状況（計 0件）
- 取得状況（計 0件）

〔その他〕

なし

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

庄野 厚

東京理科大学・工学部・准教授 20235716