

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 6 月 20 日現在

機関番号：32657

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05212

研究課題名（和文）多相系プロセスにおける超音波による分散相動的挙動の解析

研究課題名（英文）Analysis of Dynamic Behavior of Dispersed Phase by Ultrasound in Multiphase Processes

研究代表者

小林 大祐 (Kobayashi, Daisuke)

東京電機大学・工学部・教授

研究者番号：30453541

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,400,000円

研究成果の概要（和文）：O/W系の粗エマルジョンを調製したのち超音波を照射し、加熱攪拌しながら重合反応を進行させて粒子径、収率の測定を行った。粒子径については大きな影響を受けなかったが、収率は100%近くまで反応が進行する条件と80%までしか進行しない条件とにわかれ、粗エマルジョンに超音波を照射した際に、一部の液滴同士が凝集・合一している可能性が示唆された。

また、酸化チタン粒子存在下での超音波によるフェノールの分解反応を添加粒子の粒子径と周波数を変更させて行ない、反応場活性化に添加粒子の粒子径と超音波周波数の関係がおよぼす影響を調べた。添加した粒子径と共振径の大小関係が反応場の活性化に影響することが示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

超音波の化学的効果を用いた重合に対し、高分子分解が研究されたり、超音波の物理的効果を用いたナノエマルジョン調製に対し、マニピュレーション効果による細胞などの凝集・濃縮や、ファインバブルの凝集による浮上分離が研究されており、相反する現象に超音波を用いた研究が多くある。

高分子重合・分解反応においては、利用する周波数や超音波強度が系を制御するための重要な因子である。また、多相系での分散・凝集においては、分散相の大きさと周波数の関係が系を制御するための重要な因子である。これらを統計的にまとめて、対象系で目的を達成するための操作条件のマッピングが超音波プロセスの実用化のために重要であると考えられる。

研究成果の概要（英文）：A crude emulsion of O/W system was prepared and then irradiated with ultrasound. The polymerization reaction was progressed with heating and stirring, and the particle size and yield were measured. The particle size was not significantly affected, but the yield was divided into conditions where the reaction progressed to nearly 100% and conditions where the reaction progressed to only 80%, suggesting that some droplets may have agglomerated or merged with each other when the crude emulsion was irradiated with ultrasound.

We also conducted an ultrasonic degradation reaction of phenol in the presence of titanium dioxide particles to investigate the effect of the relationship between particle size and ultrasonic frequency on the activation of the reaction field. It was suggested that the relationship between the size of the added particles and the resonance diameter affects the activation of the reaction field.

研究分野：反応工学

キーワード：ソノプロセス 乳化 ポリマー微粒子 速度論解析 有機物分解

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

超音波場を利用した化学合成・材料合成の研究が多く行われている。局所的な高温・高圧反応場でラジカルが発生し、温和な条件下にてラジカル反応が進行するため、安全性、環境調和性の強化の実現に向けて有効である。反応速度や収率・選択率の向上などの反応プロセスの改善だけでなく、従来のプロセスとは異なる新規反応経路や新規物質の創成につながる。さらに、分解や殺菌にも応用され、OH ラジカルに起因した有機化合物の分解反応の速度定数に周波数がおよぼす影響が、超音波の化学的効果を示す指標である SE_{kl} 値により推算できることを明らかにした。また、酸化チタン粒子を添加すると UV 照射なしでも超音波単独照射に比べて分解速度が向上するという報告もあり、シナジー効果なども期待される。

一方、超音波の物理的効果の一つである攪拌作用を用いた微粒化技術によるナノエマルジョン調製にも超音波は用いられている。20 kHz の超音波を用いて数百 nm 程度の液滴径のエマルジョンを調製し、その後 500 kHz 以上の高周波数の超音波を逐次照射することにより液滴径が 100 nm 以下で長期間安定なエマルジョン調製が可能になっている。

超音波は多くのプロセスに適用されるが、超音波の化学的効果を用いた重合に対し、高分子分解が研究されたり、超音波の物理的効果を用いたナノエマルジョン調製に対し、マニピュレーション効果による細胞などの凝集・濃縮や、ファインバブルの凝集による浮上分離が研究されており、相反する現象に超音波を用いた研究が多くある。超音波が洗浄機や医療など以外の化学工業で実用化に至る例がないのは、装置の大型化が困難であるだけでなく、周波数が同じでも系が変わると相反する現象が起こり、プロセス設計が難しいためである。

これまでの研究より、超音波を用いた高分子重合・分解反応においては、利用する周波数や超音波強度が系を制御するための重要な因子であると推測される。また、固液・気液・液液などの多相系での分散・凝集においては、分散相の大きさと周波数の関係が系を制御するための重要な因子であると推測される。これらを統計的にまとめて、対象系で目的を達成するための操作条件のマッピングが実用化のために重要であると考えられる。

2. 研究の目的

超音波を用いたプロセスの現象解析は個々に行われているが、相反する現象を取り上げて比較する研究は行われていないため、プロセス設計が難しく、化学工業での実用化に至る例がない。本研究では、相反する現象のモデルとして液液系での乳化・解乳化現象、気液系での気泡の微細化・凝集現象を取り上げて、微小な分散相が超音波場で凝集・合一挙動、あるいは分散・微細化挙動のどちらが有利に進行するか、操作条件を変更して現象解析を行い、各々のプロセスで支配的になる因子を抽出し、対象系で目的を達成するための操作条件のマッピングを目指す。

3. 研究の方法

O/W エマルジョンのモデルケースとして油相にスチレン、もしくはメタクリル酸エチルを用いて、攪拌機、ホモジナイザー、超音波などの各種の機械的乳化法を用いて種々の液滴径を有する粗エマルジョンを調製後、20 kHz - 5 MHz の超音波を間接照射する。ここで、粗エマルジョン液滴径、油相体積分率、周波数、超音波強度、照射時間が乳化、および解乳化におよぼす影響を調べる。ここで、乳化した際にはエマルジョンの液滴径や安定性の評価を行う。その後、加熱重合し生成した粒子径とエマルジョン液滴径の関係を調べる。

また、酸化チタン粒子存在下での超音波によるフェノールの分解反応を添加粒子の粒子径と周波数を変更させて行ない、反応場活性化に添加粒子の粒子径と超音波周波数の関係がおよぼす影響を調べる。

4. 研究成果

O/W エマルジョン調製のモデルケースとして、油相にスチレンモノマー、もしくはエチルメタクリレート、水相にイオン交換水を用いて、攪拌機、ホモジナイザーなどの機械的乳化法を用いて液滴径がサブミクロンから数マイクロメートルの粗エマルジョンを調製した。調製した粗エマルジョンに 490 kHz、および 1.0 MHz の超音波を照射し液滴径の変化を観察した。さらにスチレンモノマー、もしくはエチルメタクリレートに重合開始剤である過酸化ベンゾイルを添加してエマルジョン調製を行ない、加熱・重合反応を進行させ、生成したポリスチレンの粒子径、重合率の測定を行った。

当初は、サブミクロンオーダーの粗エマルジョンに超音波を照射すると高周波数超音波ではさらに微細化され、数十マイクロメートルオーダーの粗エマルジョンでは高周波数超音波では微細化が促進されず、低周波数超音波が微細化に有効だと考えていたが、粗エマルジョン調製時の液滴径について安定性や評価方法の課題のため当初予定よりも狭い領域での調製となっており、超音波周波数の微細化への影響に大きな違いは得られていないが、重合反応の結果、数マイクロメートルのポリマー微粒子を得られることがわかった。また、収率は 100% 近くまで反応が進行する条件と 80% までしか進行しない条件とにわかれた。粗エマルジョンに超音波を照射し

た際に、一部の液滴同士が凝集・合一している様子が観察され、凝集したものは大きなポリマー粒子となり収率測定したラテックスに含まれなかった可能性が示唆された。

また、100 nm ~ 50 μ m と幅広い粒子径の酸化チタン粒子を用いて、固体粒子存在下での超音波によるフェノールの分解反応を添加粒子の粒子径と周波数を変更させて行ない、反応場活性化に添加粒子の粒子径と超音波周波数の関係がおよぼす影響を調べ結果、添加した粒子径と共振径の大小関係が反応場の活性化に影響することが示唆された。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 森山美祐, 椎名摩理, 小林大祐
2. 発表標題 超音波を用いたフェノール分解に固体粒子添加がおよぼす影響
3. 学会等名 化学工学会秋田大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 D. Kobayashi, A. Kawashima, R. Hiwatashi, K. Otake, A. Shono
2. 発表標題 Polystyrene particle synthesis using ultrasound for preparation of emulsion
3. 学会等名 ISMIP 10 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 椎名摩理, 森山美祐, 小林大祐
2. 発表標題 超音波反応場を用いた有機物分解の速度論解析
3. 学会等名 キャピテーションに関するシンポジウム (第20回)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 川嶋彩芽, 小林大祐
2. 発表標題 超音波によるエマルション調製とスチレン重合における速度論解析
3. 学会等名 化学工学会新潟大会2022
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 川嶋彩芽, 小林大祐
2. 発表標題 超音波タンデム乳化法を用いたポリスチレン粒子径の設計
3. 学会等名 第31回ソノケミストリー討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Daisuke Kobayashi, Ayame Kawashima
2. 発表標題 Tandem Acoustic Emulsification Process for Preparation of Polystyrene Particles
3. 学会等名 MMPE2022 (国際学会)
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 小林大祐	4. 発行年 2020年
2. 出版社 分離技術会	5. 総ページ数 12
3. 書名 分離技術への超音波の応用展開 第3章超音波によるマイクロバブルの凝集と気泡径制御	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関