



## 振動型乳化器を用いたエマルションの連続調製

メタデータ	言語: jpn 出版者: 化学工業社 公開日: 2007-10-19 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 塩盛, 弘一郎, 清山, 史朗, 河野, 恵宣, 幡手, 泰雄 メールアドレス: 所属:
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10458/780">http://hdl.handle.net/10458/780</a>

# 振動型乳化器を用いたエマルションの連続調製

塩盛 弘一郎<sup>\*1</sup>・清山 史朗<sup>\*2</sup>・河野 恵宣<sup>\*3</sup>・幡手 泰雄<sup>\*4</sup>

Koichiro Shiomori · Shiro Kiyoyama · Yoshinobu Kawano · Yasuo Hatate

■ 宮崎大学工学部物質環境化学科 <sup>\*1</sup>助手 博士(工学) <sup>\*2</sup>教授 工学博士 ■

■ <sup>\*3</sup>都城工業高等専門学校物質工学科 助手 <sup>\*4</sup>鹿児島大学工学部応用化学工学科 教授 工学博士 ■

## 1. はじめに

互いに溶解しない油相と水相のいずれか一方を他方に分散させる乳化操作は、医薬品、食品、化粧品、洗剤、塗料などの製造工程において幅広く行なわれている。これらの乳化製品を安定に作るには、界面化学的な因子と機械的な混合操作に関する因子の両方を考慮する必要がある。近年、界面化学的因子の制御により微細で均一なエマルション調製が可能な転送乳化、D相乳化や液晶乳化法などの物理化学的乳化法が注目されている<sup>1)</sup>。これらの乳化法においても機械的な攪拌混合操作は欠かすことができない。

機械的・物理的な混合操作による乳化器として、単純攪拌機、タービンステータ、コロイドミル、高圧ジェット式乳化器、超音波乳化器、フロージェットミキサー、スタティックミキサーなどがあり、調製するエマルションの性質やそのプロセスの目的に応じて選択されており、これらの乳化操作に関する総説・解説等は比較的多い<sup>2,3)</sup>。また、目的の粒径で分布の狭いエマルションを得る新しい乳化法として、多孔質ガラスを用いるSPG膜乳化法<sup>4)</sup>やマイクロチャンネル乳化法<sup>5)</sup>が提案されているが、これらは大量調製に問題を残している。

実際の乳化プロセスにおいて、予備乳化が必要であったり、連続調製が難しい、乳化可能な溶液の粘度範囲が狭い、空気の混入や発泡など乳化器の種類や乳化の対象物質によってはさまざまな問題がある。適用できる溶液粘度が広く、同時にエ

マルションの液滴径の制御を行える汎用性の高い連続調製型の乳化器は比較的少ない。

バイプロミキサーは、円筒カラム内で螺旋状もしくは板状の攪拌翼を上下に振動させて混合を行なう連続流通型の攪拌混合装置である。著者らは、油-水二相系のような異相系反応に対して微小滴の生成によって大きな界面積を到達できるバイプロミキサーが有効であると考え、酵素反応および抽出反応をバイプロミキサーを用いて行ない、その効果的な攪拌・混合により異相系反応を効率よく行えることを報告してきた<sup>6,7)</sup>。近年、この振動翼による攪拌混合をより乳化操作に適するように設計し、連続乳化操作とエマルションの粒径制御を目的とした乳化器が開発された。本稿では、著者らの研究結果をふまえ振動型攪拌翼を有する連続乳化器(以後バイプロディスク乳化器と呼ぶ)の乳化特性<sup>8)</sup>について紹介する。

## 2. バイプロディスク乳化器

使用したバイプロディスク乳化器(冷化工業(株)製)を図1に示す。乳化器本体は、内径35.5mm、外径48.0mm、長さ55.0mmの塩化ビニル製の円筒型で、内部が仕切り板により三段に分けられている。シャフトに取り付けられたポリ塩化ビニル製の円板型攪拌翼が各段に有る。攪拌翼のシャフトは、テフロン製のダイヤフラムシール、クランクを介してモーターに取り付けられている。攪拌翼は、同心円状に二列に通過孔が開けられた厚さ2.0mmの円板型である。この攪拌翼の円板の直径

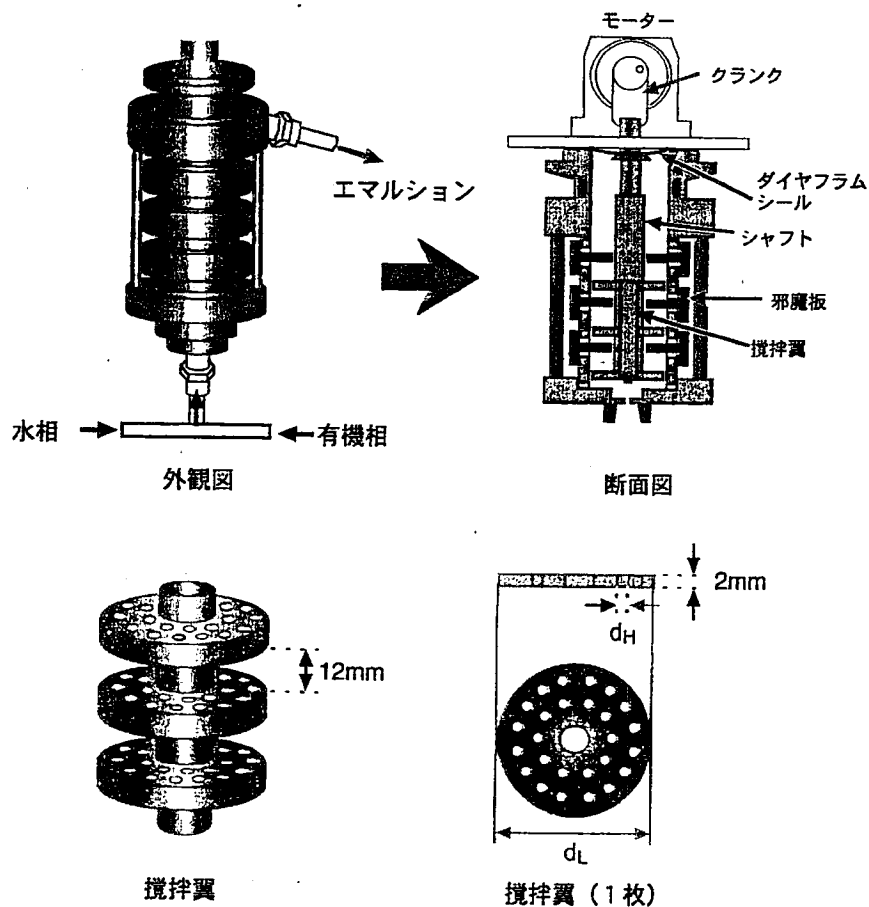


図1 バイプロディスク乳化器

$d_L$ , 通過孔の直径  $d_H$  およびその数  $n$  を変化させたさまざまな攪拌翼を使用した。各段の攪拌翼と攪拌翼の間隔は 12mm で、攪拌翼を取り付けた状態での乳化器の内容積は 43ml であった。攪拌翼は、モーターの回転により上下に約 3 mm の振幅で振動し、約 2,000 stroke per minute (以後 spm と略す) まで連続的に変化できる。また同時に、この乳化器とはほぼ同型でスケールアップした内容積が 200ml の大型のバイプロディスク乳化器も用いた。

有機相と水相をそれぞれポンプで送り、乳化器下部に取り付けた T 字管で合流させ乳化器に導入した。空気の混入を防ぐため、乳化器上部から液が流出し管内が両相で満たされた後、攪拌翼の振動を開始した。両相は振動翼と乳化器内壁との間、振動翼シャフトと仕切り板との間および振動翼の通過孔を流通しながら振動翼の振動により分散され、調製されたエマルションは上部の管より流出される。エマルションは、光学顕微鏡で観察するとともに、その平均粒径及び標準偏差をレーザー回折式粒度分布計 (SLAD-2000, SHIMADZU

製) を用いて測定した。粒径分布は、エマルション粒子の標準偏差をその平均粒径で除した値の変動係数  $v$  で表わした。

本報では、油相として界面活性剤としてテトラグリセリン縮合リシノレイン酸エステル (TGCR) を 5.0wt% 溶解したケロセン溶液を用い、水相として、(O/W) エマルションを調製する場合にはポリビニルアルコール (PVA) を 2.0wt% 溶解した水溶液、(W/O) エマルションを調製する場合には蒸留水を用いた。

### 3. バイプロディスクの乳化特性

いずれの乳化条件においても乳化開始より両相の乳化器内部での平均滞留時間の約 2 倍以上の時間が経過すると、得られるエマルションの粒径分布はほぼ一定値を示し、安定して乳化が行われる定常状態に達する。乳化開始時に乳化器内部に空気の混入があると、乳化状態が一定となるまでの時間が長くなる傾向が見られた。乳化操作が定常状態に達した後のエマルションの粒径分布を測定

し、乳化器内での平均滞留時間、分散相体積分率、攪拌翼振動数、攪拌翼の外径と通過孔直径などの操作条件の影響を調べた。(O/W)エマルジョンと(W/O)エマルジョンの調製において、粒子径およびその分布は幾分異なるが操作条件の影響は同じ傾向を示した。以後、主に(O/W)エマルジョンの調製結果について示す。

### 3.1 平均滞留時間の影響

振動翼通過孔直径および分散相体積分率を一定として、油水両相の総流量を変化させて両相の平均滞留時間を変化させた。(O/W)エマルジョンの分散液滴の平均粒径  $D_{o/w}$  および変動係数  $v$  におよぼす平均滞留時間  $\tau$  の影響について図2に示す。攪拌翼の振動数が低い場合は、分散液滴の平均粒径は  $\tau$  の増加とともに減少した。 $\tau$  が短い場合は、攪拌による分散液滴の分散が十分に行われず、 $\tau$  が長くなると分散液滴の分散が進むため、その平均粒径は  $\tau$  の増加とともに減少し、攪拌翼の剪断力に応じた粒径に近づくと考えられる。振

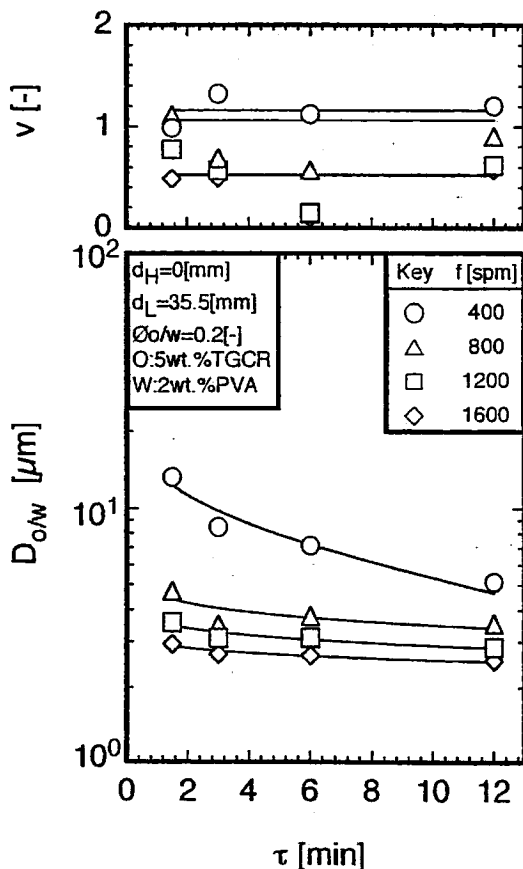


図2 (O/W)エマルジョンの平均粒径と変動係数におよぼす平均滞留時間の影響

動数が高い場合、分散液滴の平均粒径は  $\tau$  によらずほぼ一定の値となった。高振動数においては、攪拌翼の強い剪断力により液滴の分散が強力に行われ、短い時間で剪断力に応じた粒径まで分散されるため、 $\tau$  の影響が見られなかったと考えられる。(O/W)エマルジョンおよび(W/O)エマルジョンのいずれの調製においても、分散液滴の平均径および変動係数は  $\tau$  が6分以上ではほぼ一定値となった。

### 3.2 分散相体積分率( $\phi$ )の影響

総流量を一定に保ち油相と水相の流量比を変化させて分散相体積分率  $\phi$  を変化させた。(O/W)エマルジョンの分散液滴の平均粒径  $D_{o/w}$  におよぼす分散相体積分率  $\phi_{o/w}$  の影響を図3に示す。(O/W)エマルジョンの平均粒径は低振動数において、 $\phi_{o/w}$  の増加とともにわずかに増加したが、高振動数では  $\phi_{o/w}$  に無関係に各振動数において一定値を示した。

一般に、攪拌槽による乳化では、エマルジョン粒径は分散相の体積分率の増加に伴って増加する傾向がある<sup>8)</sup>。これは、分散相の増加に伴い分散液滴の合一速度の増加、分散相による連続相の乱

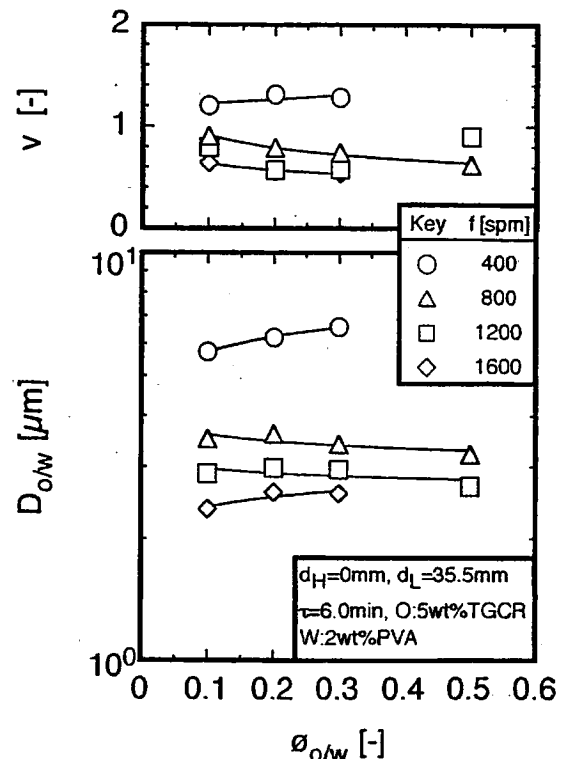


図3 (O/W)エマルジョンの平均粒径と変動係数におよぼす分散相体積分率の影響

れ、溶液全体の粘度の増加による攪拌効率の低下などが原因と考えられている<sup>8)</sup>。バイプロディスク乳化器は乳化を行う部分の内容積に対し、攪拌翼が大きいことから分散相の体積分率の増加により攪拌効率の低下や分散相に加わる剪断力の低下が起らないため、粒径に対する分散相体積分率の影響が表われなかったと考えられる。

### 3.3 攪拌翼の直径および振動数の影響

通過孔が無い攪拌翼を用いその直径  $d_L$  を変化させた場合の各振動数における(O/W)エマルジョン粒径分布を図4に示す。振動数が高くなるに従いより小さい粒径の液滴が生成し、粒径分布がより小さい粒径へ移動することがわかる。また、 $d_L$  が大きくなるに従い分散液滴の粒径が小さくなっ

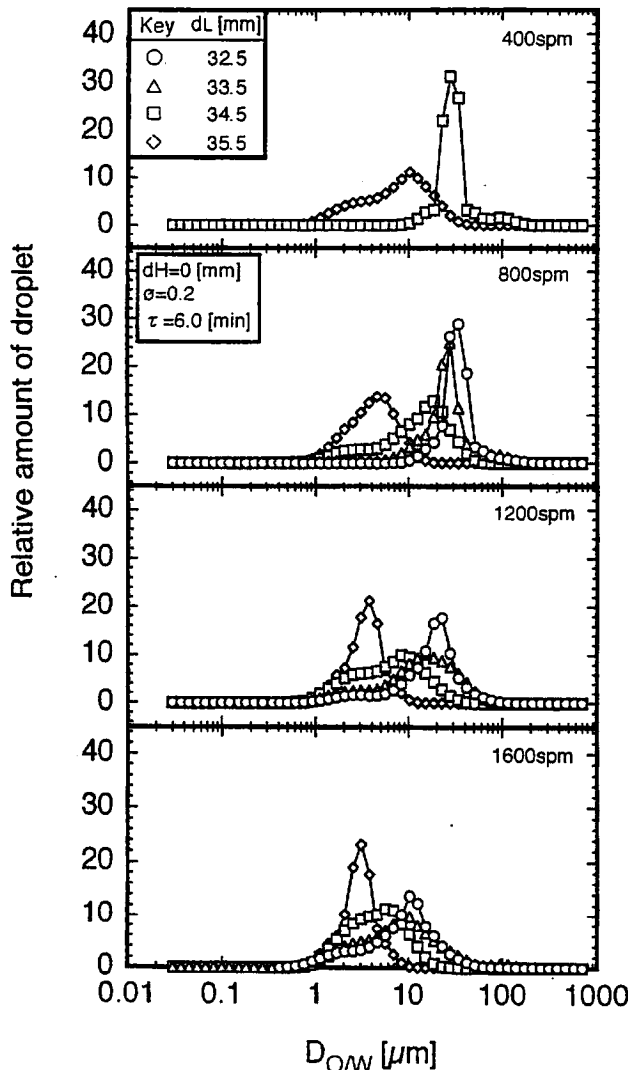


図4 直径の異なる攪拌翼を用いて調製した(O/W)エマルジョンの粒径分布

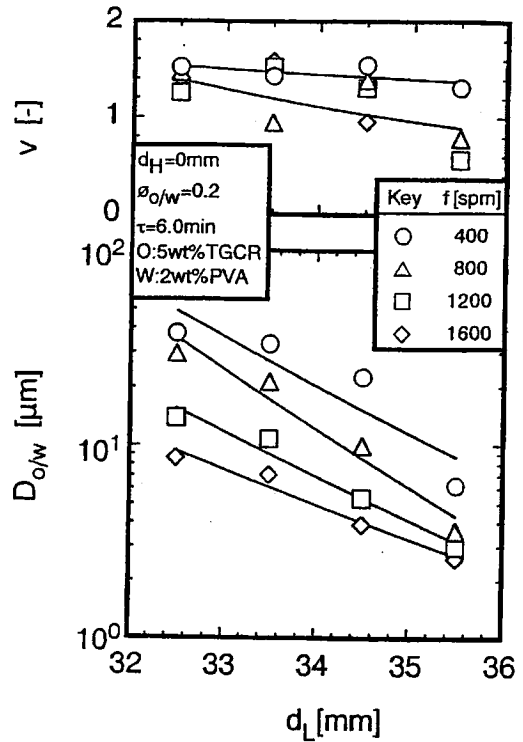


図5 (O/W)エマルジョンの平均粒径と変動係数におよぼす攪拌翼直径の影響

ている。この時の(O/W)エマルジョンの平均粒径  $D_{O/W}$  と  $d_L$  の関係を図5に示す。平均粒径は、 $d_L$  の増加にしたがい直線的に減少した。これは攪拌翼の直径が大きくなり乳化器内壁との距離が狭くなるため、翼の振動による剪断力が強くなり、より小さな粒径のエマルジョンが生成されたと考えられる。変動係数は、低振動数において  $d_L$  に依存せずほぼ一定値となり、高振動数においては  $d_L$  の増加とともに減少した。10  $\mu\text{m}$  以上の大きなエマルジョンの変動係数はほぼ一定であり、それより小さな粒径のエマルジョンの変動係数は、粒径が小さくなるほど小さくなる傾向を示している。

攪拌翼の直径  $d_L$  を変化させたときの(O/W)エマルジョン粒径  $D_{O/W}$  におよぼす振動数  $f$  の影響を図6に示す。平均粒径  $D_{O/W}$  と振動数  $f$  を両対数プロットすると、いずれも場合も直線関係を示す。振動数が増加したことで振動翼の剪断力が増加し、液滴の分散が促進されたためと考えられる。通過孔数  $n$  を変化させた場合も同様の傾向を示した。

### 3.4 攪拌翼の通過孔直径の影響

攪拌翼の直径と通過孔の数を一定として通過孔

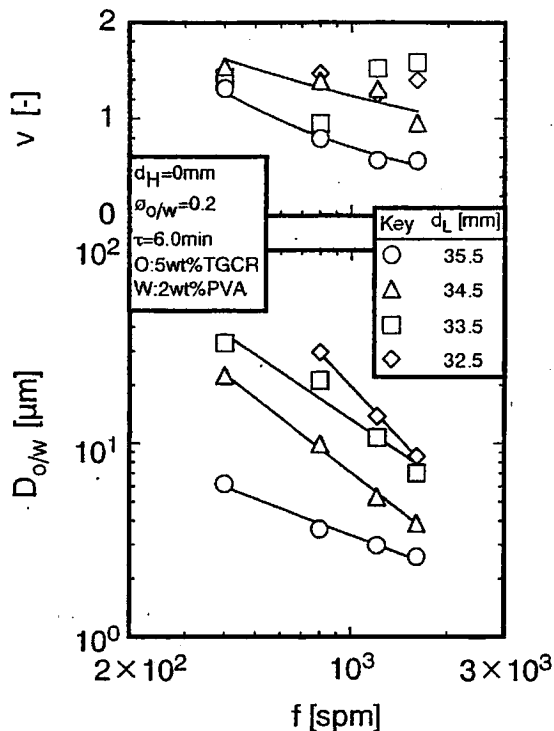


図6 (O/W)エマルションの平均粒径と変動係数におよぼす攪拌翼振動数の影響

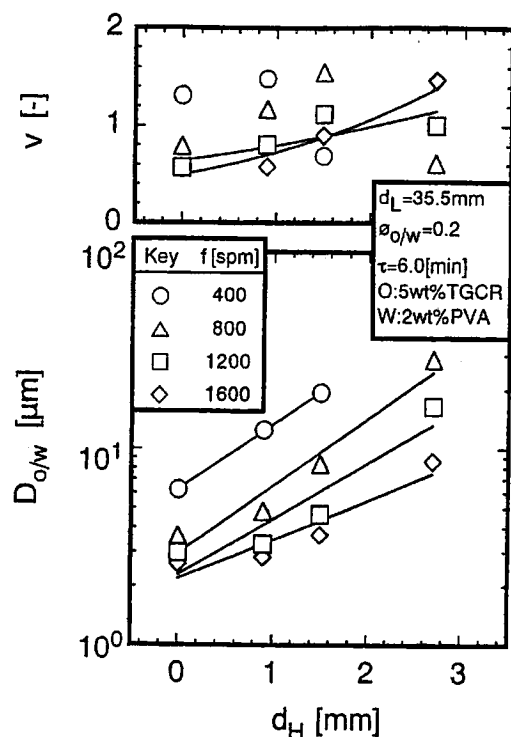


図7 (O/W)エマルションの平均粒径と変動係数におよぼす攪拌翼の通過孔直径の影響

直径を変化させてエマルション調製を行った。(O/W)エマルションの平均粒径  $D_{o/w}$  におよぼす通過孔直径  $d_H$  の影響を図7に示す。いずれの振動数においても、 $d_H$  の増加にしたがい平均粒径は増加した。 $d_H$  が大きくなるとエマルションの通過する部分が増加し、剪断力が低下するため粒径が大きくなったと考えられる。

### 3.5 操作条件とエマルション平均粒径との相関

バイプロディスクで調製されるエマルションの平均粒径は、主に攪拌翼の振動数と振動翼の形状に最も影響される。調製したエマルションの平均粒径と翼の振動数の両対数プロットは直線関係となることから、エマルションの分散液滴の平均粒径  $D$  は振動数  $f$  を用いて(1)式で表わすことができる。

$$D = a \cdot f^b \quad (1)$$

すべての調製条件において、(O/W)エマルションの平均粒径  $D_{o/w}$  および(W/O)エマルションの平均粒径  $D_{w/o}$  を振動数  $f$  に対して両対数プロットし、直線の切片と勾配よりそれぞれ係数  $a$  と乗数  $b$  を求め、 $a$  と  $b$  におよぼす攪拌翼の形状の影響を検討した。

攪拌翼の通過孔直径  $d_H$ 、攪拌翼直径  $d_L$ 、通過孔数  $n$  を変化させると、乳化器内部でエマルションが通過する部分の断面積が変化する。これらの攪拌翼形状の影響を考察するために、乳化器内部断面積  $S_R$  と攪拌翼面積  $S_P$  との差をエマルションの通過断面積  $S_V$  とし、空間面積率  $R$  を次のように定義した。

$$S_V = S_R - S_P \quad (2)$$

$$R = S_V / S_R \quad (3)$$

種々の  $d_H$  および  $d_L$  の攪拌翼を用いて調製した(O/W)エマルションの平均粒径を振動数に対してプロットして得た直線から求めた  $a$  と  $b$  の値をその攪拌翼の  $R$  に対してプロットし図8および図9に示す。 $a$  と  $b$  は、 $R$  に対してそれぞれ一本の直線上にプロットされた。エマルションの平均粒径  $D$  は、攪拌翼の振動数  $f$  と空間面積率  $R$  の関数として表せ、次式で表された。

$$a_{o/w} = 8.07 \times 10^9 R^{4.74} \quad (4)$$

$$b_{o/w} = -1.28 \log R - 2.67 \quad (5)$$

内容積が200mlの大型のバイプロディスク乳化器を用いた場合に得られる  $a$  と  $b$  もそれぞれ図8および図9の同じ直線上にプロットされた。空間面積率  $R$  を用いることにより、スケールの異なるバイプロディスクで調製されるエマルション

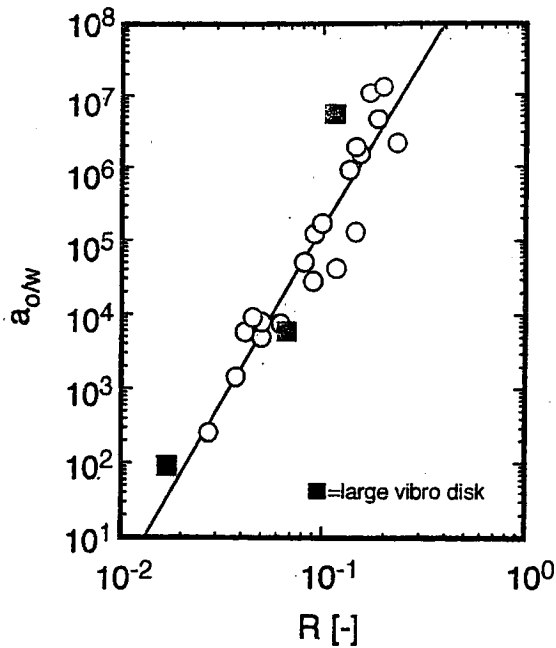


図8 (O/W)エマルションにおける  $a$  と空間面積率  $R$  との関係

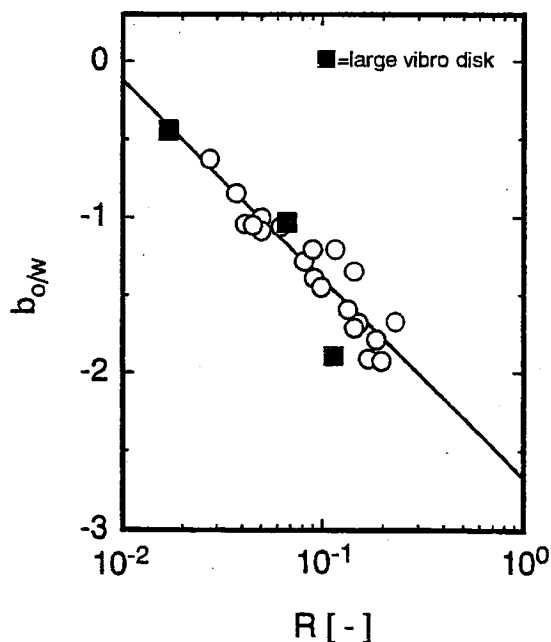


図9 (O/W)エマルションにおける  $b$  と空間面積率  $R$  との関係

の平均粒径におよぼす振動数と攪拌翼形状の影響の関係も式(4)と式(5)で表わされる。これより目的とするエマルションを調製する際に攪拌翼の形状および乳化条件の選択が可能となる。

(W/O)エマルションの場合も同様に  $a$  および  $b$  と  $R$  との関係を検討した結果、それぞれ次式で表された。

$$a_{W/O} = 6.95 \times 10^5 R^{0.55} \quad (6)$$

$$b_{W/O} = -1.43 \quad (7)$$

#### 4. おわりに

バイプロディスク乳化器は、上下に振動する攪拌翼により連続的に乳化を行なう新しいタイプの乳化器であり、攪拌翼の形状と振動数を変化することによって所定の粒径をもったエマルションを連続的に調製することができる。得られるエマルションの平均粒径は、平均滞留時間および分散相体積分率にほとんど影響されず、振動数  $f$  と空間面積率  $R$  によって決定され、次式で表わされる。

$$D = a \cdot f^b$$

$$a_{O/W} = 8.07 \times 10^9 R^{4.74}$$

$$b_{O/W} = -1.28 \log R - 2.67$$

$$a_{W/O} = 6.95 \times 10^5 R^{0.55}$$

$$b_{W/O} = -1.43$$

#### 記号説明

$D$	: エマルション平均粒径	[ $\mu$ m]
$d_H$	: 攪拌翼の通過孔直径	[mm]
$d_L$	: 攪拌翼直径	[mm]
$f$	: 攪拌翼振動数	[spm]
$n$	: 通過孔数	[-]
$R$	: 空間面積率 (= $S_V/S_R$ )	[-]
$S_P$	: 攪拌翼面積	[ $m^2$ ]
$S_R$	: 乳化器内部断面積	[ $m^2$ ]
$S_V$	: エマルション流通間隙断面積	[ $m^2$ ]
$v$	: 変動係数	[-]
$\phi$	: 分散相体積分率	[-]
$\tau$	: 平均滞留時間	[min]

#### <添字>

O/W=(O/W)エマルション

W/O=(W/O)エマルション

#### 参考文献

- 1) 北原文雄: ファインケミカル, 26, 5-12 (1997)
- 2) 野呂俊一: 表面, 18, 595-611 (1980)
- 3) 化学工学協会編: "攪拌・混合", 榎書店, 181-185 (1990)
- 4) 中島忠夫, 清水正高: 化学工学論文集, 19, 984-990 (1993)
- 5) T. Kawakatsu, Y. Kikuchi, M. Nakajima: *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 74, 317-321 (1997)
- 6) Y. Kawano, K. Shiomori, S. Osada, S. Yamada, Y. Baba, H. Yoshizawa and Y. Hatate: *Solv. Extra. Res. Dev.*, 6, 51-60 (1999)
- 7) Y. Kawano, S. Kiyoyama, K. Shiomori, Y. Baba, T. Hano: *J. Ferment. Bioeng.*, 78, 293-297 (1994)
- 8) 化学工学協会: "気泡・液滴・分散工学—基礎と応用—", 榎書店, 109 (1982)
- 9) 清山史朗, 中村京子, 塩盛弘一郎, 河野恵宣, 深田啓輔, 幡手泰雄: 投稿中