

マイクロ波照射中の動的な新規液液界面評価法の開発

Development of a new dynamic liquid-liquid interface evaluation method during microwave irradiation

助成年度	令和5年度研究助成
助成番号	MZR2023006
研究期間	2023/04/01 ~ 2024/03/31
代表研究者	朝熊 裕介 (Yusuke Asakuma) 兵庫県立大学大学院 工学研究科 化学工学専攻
共同研究者	井上 隼翔 (Shunto Inoue) 兵庫県立大学 工学部 Chi Phan, Anita Hyde Curtin University, Chemical Engineering
キーワード	マイクロ波, 界面張力

1. 研究の背景と目的

溶媒抽出やエマルジョンの生成など、相分離を制御することは重要な課題である。特に、液液系の場合、溶媒分子間の凝集力が重要なため、各分子の極性で説明される。その重要な物性値として、張力が挙げられており、多くの評価法が提案されている。近年、理論の高度化に伴い、界面が静置してある静的な挙動よりも、液滴やその界面が移動している動的挙動が重要視され、さらに、電磁場などの特殊環境下での界面挙動も重要になっている。従来、後述のように、マイクロ波照射下で界面張力を算出してきたものの、解析に時間を要し、その効果が瞬時に解明できないという問題点があった。本研究では、マイクロ波照射中で液液界面が瞬時に評価可能な手法を開発する。

現在、当研究グループでは、Fig. 1 に示すように、マイクロ波照射中で液液系の張力の算出に成功している[1]。上部は油相、下部是水相であり、マイクロ波は油相を通過し、水相との界面に直接

吸収されエネルギーが集中することから表面改質が期待できる。特に、界面活性剤の脱着による表面改質に有効である。例えば、照射中、照射直後では図の湾曲した曲線が大きく異なり、張力の値が大幅に変化する。

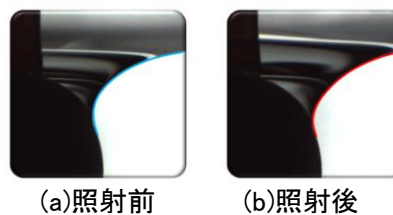


Fig.1 マイクロ波照射中での液液界面の湾曲

Fig. 2 に、Fig. 1 の湾曲した界面から得られるマイクロ波照射及び照射後の水-デカン系の界面張力の一例を示す。塗りつぶしプロットと白抜きプロットは、それぞれ照射中・照射後の張力を示す。矢印方向が経時変化であり、同じ温度でもマイクロ波照射の有無で値が大きく異なる。これによりマイクロ波による表面改質の効果が確認されている。さらに、連続照射だけでなく、パル

ス照射を行い、界面張力が瞬時(1秒以内)にマイクロ波に反応することがわかっている[2]。そのため、動いている界面にも有効であることが予想できるものの、定量的な評価は未知のままである。この表面改質による解乳化プロセス等にマイクロ波を産業応用する場合、回分式ではなく連続式でのマイクロ波効果を検討する必要がある。つまり、液液界面が静止した系ではなく、動いた液滴での界面改質現象の解明が求められる。

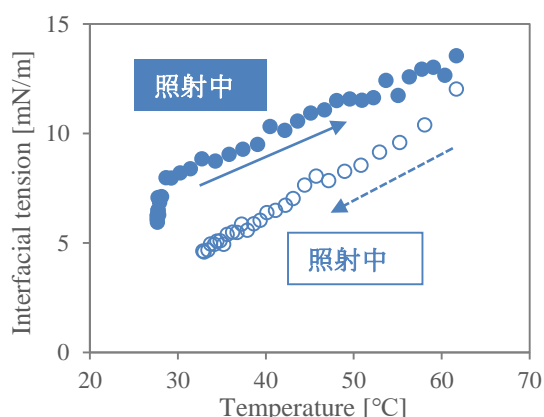


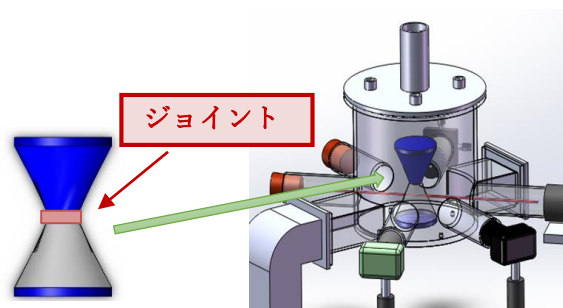
Fig. 2 マイクロ波照射中の界面張力

このように、照射静置後も長時間マイクロ波の効果を維持することがわかっている。このように、多くのマイクロ波の特異的な効果を発見したものの、この界面張力の算出には、動画のグレースケールへの変換→液液界面の抽出→修正ヤングラプラス式の適用による近似解の予想→安定解算出のための繰り返し計算が必要であり、その場観察であるものの、実験終了後から数時間から1日程度の解析時間が必要であった。また、高出力照射のエネルギー集中時に、界面が大きく乱れた場合や界面に微細気泡が発生した場合など、界面が動画から抽出できず解が算出されない場合や解析に誤差が生じてしまう欠点があった。このような解析上の理由からも、このような静的な条件だけでなく、実際に界面が動いている動的な条件が必要である。そこで、液滴が移動するような界面が動く状況に対して、マイクロ波の影響がどの程度影響するかを検討する必要がある

あると考え、動的かつ簡便な界面評価方法を構築することを目的とする。

2. 研究の内容・方法

上述の課題を解決するために、液滴が滴下している系を観察する必要がある。Fig. 3(a)に示すように、2つのフラスコからなる砂時計型のガラス容器内を作成した。この容器に、油相と水相の2相を挿入する。Fig. 4に示すように、上下のセルの接続部分であるテフロン製のジョイントには、孔が2つあけてある。静置した状態から、この容器を逆にすることで、密度の小さい液滴が上昇、密度の大きい液滴が下降していく。最終的に、この滴下セルをFig. 3(b)に示すように、マイクロ波照射炉内に設置し、滴下タイプや時間当たりの滴下個数等をマイクロ波照射炉内で観察する。側部のカメラによって動画撮影を行う。また、上部からの光ファイバー温度計や赤外線温度計によって、溶液内やセル壁面温度の測定を行う。



(a) 砂時計型セル (b) マイクロ波照射炉
Fig. 3 マイクロ波照射中の動的滴下挙動観察

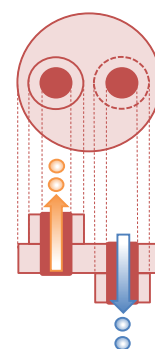


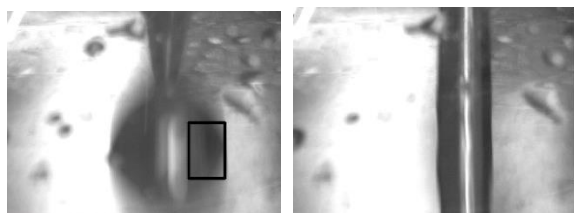
Fig. 4 セル間ジョイントの拡大図

滴下を観察する時、張力の大きい液体の場合には、Fig. 4 に示したジョイント孔径を大きくする必要があるのである。また、滴下流の方向を指定するため、突起は互い違いにして配置した。

この液滴の上昇(油相)・降下(液相)の現象として、孔径や比重や界面張力が因子として考えられる。特に、この界面張力は、水相内の界面活性剤の種類や濃度に大きく依存している。さらに、過去の研究によると、マイクロ波照射による界面に吸着した界面活性剤の脱着現象は、照射レベルに大きく依存する。そこで、本研究では、油相にはデカン、界面活性剤として、SDS(ドデシル硫酸ナトリウム)を選択し、その濃度を CMC(臨界ミセル濃度)に対して変更した。マイクロ波照射中の界面張力やその表面改質効果が簡易的に予想できる。また、ジョイントの穴径は 2.0-4.5 mm の間で 0.5 mm 間隔で変更した。

3. 研究の成果

まず、滴下タイプとして、Fig. 5(a), (b)に示すように、液滴が断片的に流れる滴下流と連続的な滴下のジェット流が観察された。滴下流に関しては、滴下した際、明暗が得られることから、グレースケール化(二値化)処理を行い、動画解析を行った。Fig. 6 にその画像処理の結果を示す。横軸がフレーム数で縦軸が輝度となる。滴が通過すると明暗が変化する。このように、特定の場所の輝度解析を行うことで、その間隔から滴下速度(1秒当たりの滴下個数)[個/s]を算出した。



(a) 滴下流 (b) ジェット流

Fig. 5 滴下タイプ

次に、Fig. 7 に、各孔径と CMC 比での滴下タイプを示す。CMC 比と孔径が共に大きい場合、ジェット流になる。一方で、CMC 比と孔径が小さい場

合、滴下しなくなる。その間の領域は滴下流となる。また、滴下流領域では、CMC 比が小さくなるほど、滴下個数[個/s]は少なくなり、やがて、滴下しなくなる。

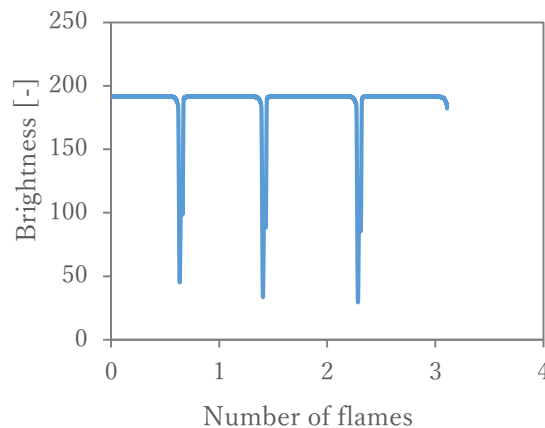


Fig. 6 滴下流の輝度解析

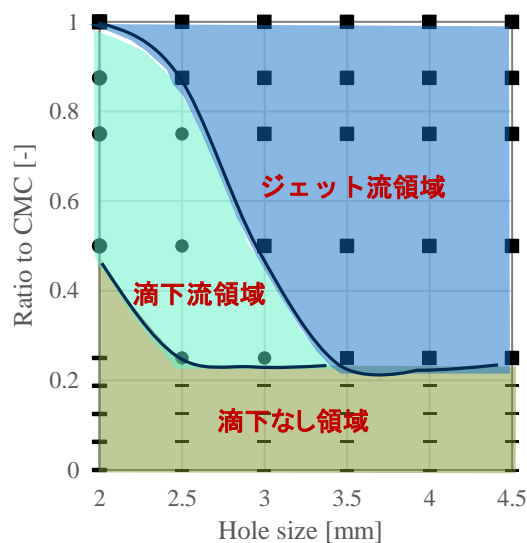


Fig. 7 各孔径と CMC 比に対する滴下タイプ

最後に、Fig. 8 に、孔径 2.5 mm、CMC 比 0.75 におけるマイクロ波照射中の滴下個数変化を示す。照射無し状態で 6.5 滴下速度は [個/s]であったものの、高出力になるにつれて、その滴下個数は減少して、ゆっくりした滴下となった。

また、孔径 2.5 mm、CMC 比 0.875 でのジェット流領域で、マイクロ波を**W 照射したところ、Fig. 9 に示すように、界面での振動が激しくなり、最終

的に、滴下流になった。マイクロ波の効果は、Fig. 7 の各領域を押し上げる効果があると考えられる。

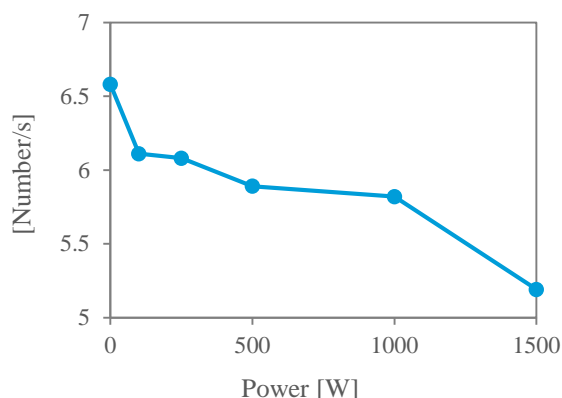


Fig. 8 マイクロ波出力と滴下個数の関係

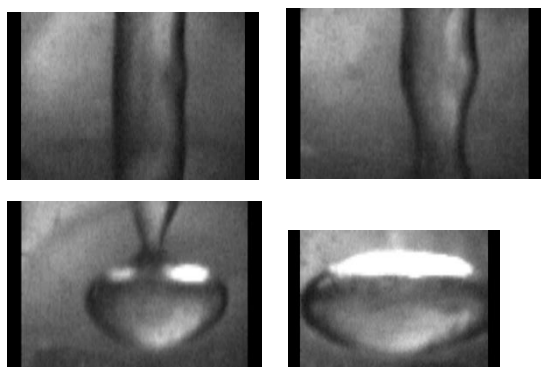


Fig. 8 照射による滴下タイプの遷移

例えば、マイクロ波によって水相が加熱され熱効果が支配的であった場合、一般に張力は低くなるため、滴下速度は速くなると想定される。しかし、実際は、逆の滴下が遅くなる現象となっており、界面における界面活性剤の脱着や液液界面において蒸気相の生成等、液液界面でマイクロ波の局所加熱による効果が原因と考えられる。

4. 結び

マイクロ波照射中の液液界面の動的挙動を、滴下装置を作成することによって考察した。通常の熱効果とは逆の効果がマイクロ波の効果として観察され、滴下数の減少や流れタイプの遷移など興味深い現象を示すことができた。

5. 今後の研究方向性・課題

現在、マイクロ波を液液界面に照射することで界面にエネルギーを集中させ、表面の改質を行う研究は、関連研究を含め皆無である。この局所的に非平衡な状態は、界面だけでなく、界面近傍のバルク内でも同様に引き起こされ、マイクロ波の照射を停止してもしばらく持続することが近年の研究で分かっている。従来の静的な情報から本研究のような動的な情報へ、また、マイクロ波照射によって非平衡状態から平衡状態に遷移する間の新たな情報は、学術的に相平衡の分野を展開する上でとても有効であり、どの研究者も得たことのない貴重なデータとなる。

一般に、流体中で液滴へと分裂する現象では、ボンド数、キャピラリー数、フルード数、ウェイバー数等の無次元数が用いられ、流れタイプの境界の遷移の予想などに用いられる。また、著者らは、界面でのマイクロ波局所加熱の指標として無次元数を提案しており、今回のマイクロ波照射による流れタイプの遷移でも 1 つの操作パラメータとなる可能性がある。今後、これらの無次元数の値が変化するように、油相の種類や界面活性剤の種類の変更、NaCl 等の添加による水相でのマイクロ波透過厚さの変更等を行い、より詳細な現象の解明及び現象の予測に関する定式化に関するモデルの作成を行っていく必要がある。

6. 参考文献

- [1] A. Hyde, K. Saiuchi, S. Sonobe, Y. Shibata, Y. Asakuma, C. Phan, Influence of microwave pulsing patterns on oil/water interfacial behaviour, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 631 (2021) 127660
- [2] S. Sonobe, Y. Shibata, Y. Asakuma, A. Hyde, C. Nguyen, C. Phan, A dimensionless number for microwave non-equilibrium local heating through surfactant desorption, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 591 (2020) 124560