

## TED Plaza

## 相変化エマルシヨンの基礎物性および熱輸送特性



川南 剛

明治大学 准教授  
 理工学部機械情報工学科  
 kawanami@meiji.ac.jp

## 1. はじめに

エマルシヨンは、分散系の一つで互いに混ざり合わない2つの液体のどちらか一方が、分散相である微細粒子としてもう片方の連続相である液体中に分散した形態を有する流体の総称である。牛乳やマヨネーズ、化粧品の乳液など、エマルシヨンは私達の身近なところで広く見受けられる系である。一方、工業分野においては、エマルシヨンは燃料や加工油としては用いられてはいるものの、熱媒体としての用途はほとんど見られず、関連する研究 (Inaba, 2000, Schalbart, et al., 2010, Fumoto, et al., 2014) も多くはない。我々の研究グループでは、潜熱蓄熱技術の高度化および新たな熱機能性流体の提案を目指し、エマルシヨン内の分散相をアルカン系相変化物質に置き換え、さらにその大きさをナノサイズまで微細化した相変化ナノエマルシヨンを開発し、その熱物性および安定性に関して検討を加えてきた。一方で、相変化エマルシヨンを熱媒体として利用する場合、分散する相変化物質の種類やエマルシヨンの生成過程によって、熱媒体としてのエマルシヨンの諸物性や熱的諸特性が異なることや、エマルシヨン内でのミセルの形成など、内部の複雑な構造に加え相変化物質粒子の分散状態や相変化状態などの予測が困難であるなどの明らかにしなければならない点がいまだ残されている。さらに、エマルシヨン状態では、分散する相変化物質の過冷却度が大きくなるというシステム効率を左右する問題も挙げられる。

本稿では、相変化エマルシヨンが蓄熱および熱輸送技術の熱媒体として展開されることを念頭におき、その生成方法の確立、熱物性、および熱輸送特性についてまとめる。

## 2. 相変化エマルシヨンの生成方法

水と油などの互いに溶け合わない二種の液体を強く攪拌し混合すると、一方の液体 (分散相) が他方の液体 (連続相) の中に細かい粒状で分散する系としてエマルシヨンが生成される。また、このときの操作を乳化という。一方の液体は水または水溶液であり、他方は油に代表される非水溶性の有機液体であることが一般的である。エマルシヨンには大きく分けて二つの型があり、一つは水が連続相で非水溶性物質が分散相となる O/W (Oil-in-Water) 型エマルシヨン、もう一つは非水溶性物質が連続相で水が分散相となる W/O (Water-in-Oil) 型エマルシヨンである。

エマルシヨンの生成方法は、大別すると機械的手法と界面化学的手法に分けることができる。機械的手法は、高剪断力型もしくは高圧型の乳化機 (ホモジナイザー) により、分散粒子を微粒化するものであり、大規模大量生産に適した手法である。一方、界面化学的手法は、乳化剤 (界面活性剤) の親水性・親油性バランス (HLB 値) を調整し、温度あるいは添加物により界面活性剤の会合体相を得て乳化するものであり、大規模な装置を必要とせず、生成にかかるエネルギー消費を小さく抑えることができる。以下にそれぞれの手法について簡単に述べる。なお、本研究で対象とするエマルシヨンは、連続相が水である O/W 型のエマルシヨンである。

## 2・1 転相温度乳化法 (PIT emulsification method)

Shinoda ら (Shinoda and Saito, 1969) により考案された手法であり, PIT 法とも呼ばれる. 非イオン界面活性剤-油-水 からなる系では, 温度上昇に伴い界面活性剤の疎水性が増すことによって HLB 値が釣り合い, 界面張力が極小となる温度が存在する. その温度を転相温度 (Phase Inversion Temperature; PIT) と呼び, この温度付近で機械力により攪拌した後, 合一に対して安定となる温度まで冷却することにより, 微細なエマルションを得ることができる.

## 2・2 D 相乳化法 (D-phase emulsification method)

Sagitani (Sagitani, 1988) により提案された手法であり, 非イオン界面活性剤-油-水系に, 水溶性の多価アルコールを添加して HLB 値を調整し, D 相および O/D ゲルを得てエマルションを生成する手法である. D 相乳化法の乳化プロセスを図 1 に示す. 図 1 は, O/W エマルションの構成成分をそれぞれ四面体の頂点に置き, それぞれの配合比率はそれぞれの頂点を 100% とし, その対辺を 0% としたものである. 例えば図中の (a) 点における溶液は, 水と多価アルコールの混合液体が 50%, 界面活性剤が 50% 配合されていることを表している. そして (a) 点から矢印に従って (b) 点に至ることが意味することは, 混合溶液の約 80% を油相が占めるまで油を加えていくということである.

D 相乳化法ではまず, 水と多価アルコールと界面活性剤を含んだ溶液 (a) に, 油相を分散させることによって O/D ゲルエマルション (b) を形成させる. そしてこのゲルエマルションを水で希釈することにより O/W エマルション (c) とする方法である. 図 1 の (a), (b), (c) 点の各状態の写真を併せて示す. D 相乳化法では, PIT 法で重要となる生成時の厳密な温度管理が必要ないこと, 攪拌に大きな機械力を必要とせず, 生成にかかるエネルギー消費を小さく抑えることができることから, 本研究で対象とする用途に適した方法と思われる. さらに, 比較的広い HLB 値範囲の水溶性界面活性剤を使えることから, 環境負荷も小さく一度に生成できる量も PIT 法より多い.

本研究グループでは, D 相乳化法によるエマルション生成を行っており, 以後の検討結果もすべてこれにより生成されたものである. なお, 本研究で生成されるエマルションを構成する物質には, 連続相として精製水, 相変化物質である分散相として n-ヘキサデカン, 界面活性剤としてポリオキシエチレンソルビタンモノオレエート ( $C_{64}H_{124}O_{26}$ ), 多価アルコールとして 1,3-ブタンジオール ( $C_4H_{10}O_2$ ) を使用している. 本研究で界面活性剤として選定した非イオン界面活性剤であるポリオキシエチレンソルビタンモノオレエート (HLB 値 15.0) は, 親水性が高い上, 温度上昇に伴い疎水性を示す曇り点が常用温度付近になく, 繰り返しの加熱および冷却によっても安定的にエマルション状態を保持できるものと思われる.

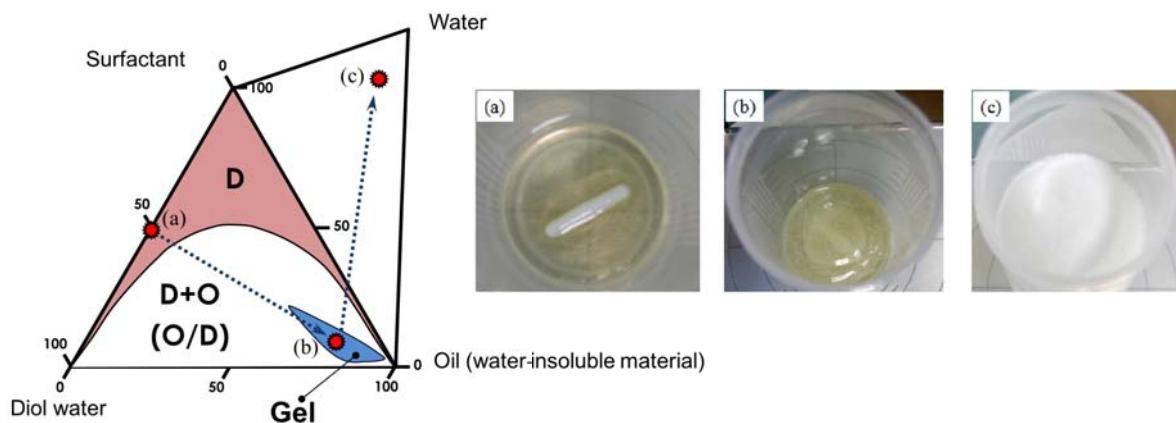


Fig. 1 Phase diagram for production of emulsion by D-phase emulsification method

## 3. 相変化エマルションの基礎物性

### 3・1 エマルションの分散安定性

エマルションの粒径とその分散安定性は相関関係にあり, 一般に粒径が小さくなればなるほどより分散安定性の高いエマルションとなる. そのため, 生成したエマルションの粒径を把握して

おくことは重要である。本研究では、エマルション中に分散する n-ヘキサデカン粒子の大きさおよびその経時変化を知るため、n-ヘキサデカンの質量濃度 10mass%で生成したエマルションの粒径および粒径分布を完成直後から 65 日後まで計測した。粒径測定にはレーザー回折式粒子径分布測定装置（島津製作所製，SALD-2300）を用いた。図 2 に、生成直後のエマルション中に存在する分散相の粒径分布を示す。図の横軸は粒径を、縦軸は全体の粒子数に占める粒子数の割合をそれぞれ表す。エマルション生成直後では、最小粒径 0.333  $\mu\text{m}$ ，最大粒径 0.604  $\mu\text{m}$ ，最頻粒径 0.422  $\mu\text{m}$ であった。一方、図 3 に、65 日経過するまでの最頻粒子径の推移を示す。図より、65 日経過後も粒子径の変化はほとんど見られず、安定性の高いエマルションが生成されていることが確認された。

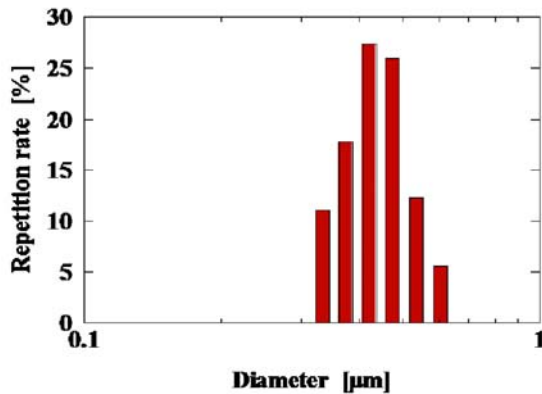


Fig.2 Reprtiton rate of diameter of dispersed phase in emulsion

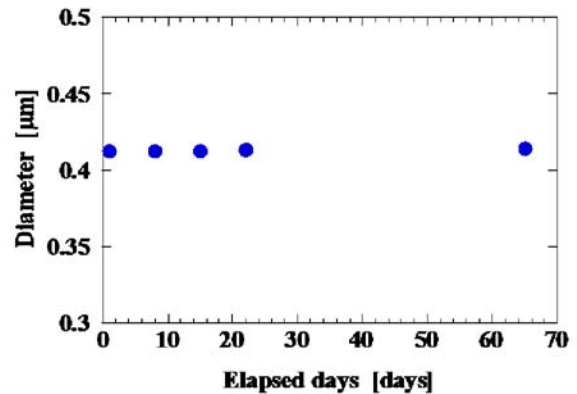


Fig.3 Stability of emulsion

### 3・2 粘度特性

本研究では、回転式粘度計（BROOKFIELD 製，DIGITAL VISCOMETER MODEL DV-II Pro）を恒温槽と接続して温度制御を行い、25 $^{\circ}\text{C}$ から 0 $^{\circ}\text{C}$ に温度コントロールした環境下においてエマルションの粘性係数を測定した。粘度計の回転数は 200 rpm に設定した。図 4 に、n-ヘキサデカンの質量濃度 10mass%で生成したエマルションにおける粘性係数の測定結果を示す。比較対象として水の値も併せて記載した。図より、生成したエマルションの粘性係数は、10 $^{\circ}\text{C}$ において水の 2.2 倍、20 $^{\circ}\text{C}$ において水の 2.1 倍であることがわかった。

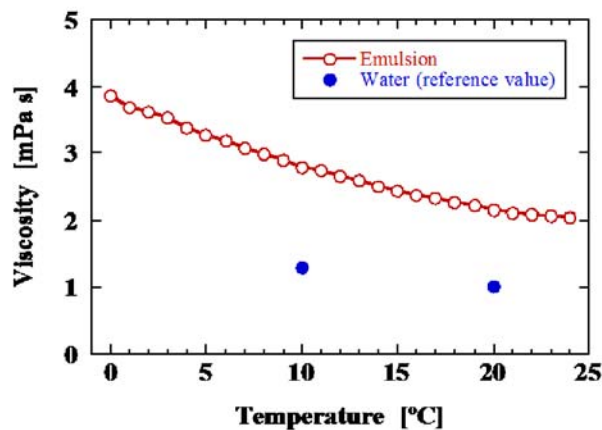


Fig.4 Viscosity of emulsion

### 3・3 相変化点および過冷却特性

相変化エマルションの相変化温度および過冷却度の大きさを把握するため、示差走査熱量計 DSC を使用して生成したエマルション中の n-ヘキサデカンの融解点および凝固点を測定した。なお、エマルション中に分散する n-ヘキサデカンの融点は 18.2 $^{\circ}\text{C}$ であり、n-ヘキサデカンの質量濃度はこれまでの結果同様 10mass%である。エマルション中に分散した液体の相変化物質は、その粒径が小さくなるほど結晶化温度が低くなる（Coupland, 2002）ことが知られており、本 DSC 測定の結果から、過冷却度の大きさについての検討も加えた。

図 5 に、DSC 測定結果を熱流と温度の関係で示す。図の縦軸は、DSC で測定される熱流量であり横軸は温度である。図中の上側の線は冷却時の、下側の線は加熱時の DSC 曲線であり、昇温速度 2 K/min と設定した。図より、冷却過程では、2°C 近傍において潜熱吸収に伴うピークが観測されている。このピークは試料物質の凝固に伴う潜熱放出であるので、これはエマルジョンに含まれている n-ヘキサデカンの凝固熱であると考えられる。また、加熱過程の測定では、約 18°C の点にピークが表れており、ここで潜熱の放出が起こったと推察される。以上の結果より、本研究で生成したエマルジョン中に分散している n-ヘキサデカンの過冷却度は約 16K であることがわかった。この値は、E. Dickinson らの結果 (Dickinson, et al., 1991) とほぼ同様の結果となっている。

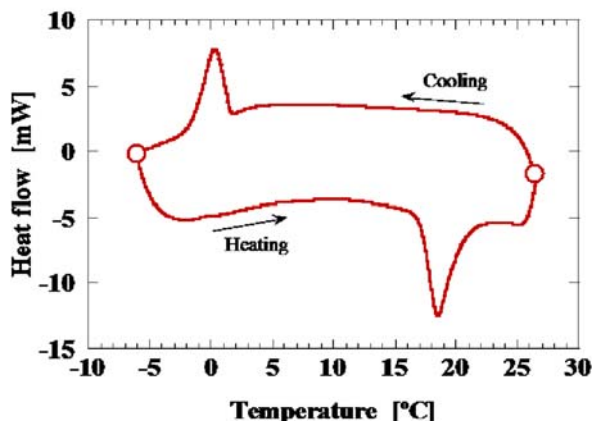


Fig.5 Heat flow measurement of emulsion with DSC

### 3・4 熱交換特性

n-ヘキサデカンを相変化物質として相変化エマルジョンの熱交換特性を把握するため、並流型二重管式熱交換器を用いて対流放熱実験を行った。試験部は、並流型の二重管式熱交換器で、外側を冷却水が、内側をエマルジョンが流れる構造となっている。また、それぞれの入口および出口には熱電対が設置されており、それぞれの流路の出入口温度を測定できるようになっている。

表 1 に、実験条件を示す。本実験では、冷却液として濃度調整されたプロピレングリコール水溶液 (約 33mass%) を用いた。冷却液は試験部の外側の環状部の流路を流れる。

Table 1 Experimental condition

Condition No.	Inlet temperature of emulsion, $T_{in}$ [°C]	Inlet temperature of coolant [°C]
1	30	5
2	20	-5
3	15	-10

本実験では、全実験条件において供試流体と冷却液の試験部入口における温度差を 25°C とした。これは、各供試流体の試験部出入口間の温度差を約 10°C にし、入口出口間における十分な温度差を確保するためである。例えば実験条件 1 はエマルジョンの入口温度が 30°C で、出口温度が約 20°C である。

エマルジョン中に分散する n-ヘキサデカンの相変化による交換熱量への影響を把握するため、n-ヘキサデカンの相変化温度である 18.2°C をまたがない条件 (条件 1) と n-ヘキサデカンの相変化温度をまたぎ、n-ヘキサデカンが相変化する可能性のある条件 (条件 2 および 3) で実験を行った。

なお、予備実験により冷却液入り口温度が 5°C の時の損失熱量は、冷却液が得た熱量の 5% 以下、-5°C の時損失熱量は、8% 以下、-10°C の時損失熱量は 10% 以下と見積もられる。

図 6 に、エマルジョンの試験部出口温度  $T_{out}$  を示す。図の横軸は表 1 に示す実験条件の番号であり、縦軸は水の試験部出口温度である。各条件につき 3 回ずつ実験を行い、その平均値をプロットしている。図より、条件 1 の出口温度は約 18°C、条件 2 の出口温度は約 10°C、条件 3 の出口温度は約 5°C であることがみてとれる。

一方、エマルジョンの試験部出入口間の温度差を図 7 に示す。図の横軸は実験条件番号であり、

縦軸はエマルションの試験部出入口間の温度差  $T_{in}-T_{out}$  である。図より、条件 1 の温度差は約 11K、条件 2 の温度差は約 10K、条件 3 の温度差は約 8 K であることがわかる。これらのことより、設定温度が低温側の条件ほど、温度差が小さくなっていることがわかる。これは、図 6 に示す凝固温度低下の値からわかるように、実際の n-ヘキサデカンの凝固点が 2°C 前後と考えられるため、その温度を通過する条件である条件 3 の実験において、潜熱の吸収の影響が見られたためと考えられる。

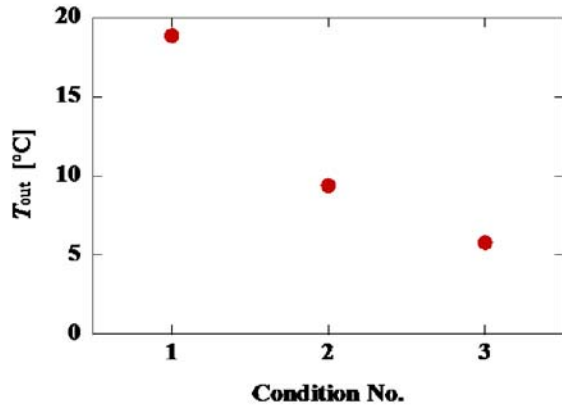
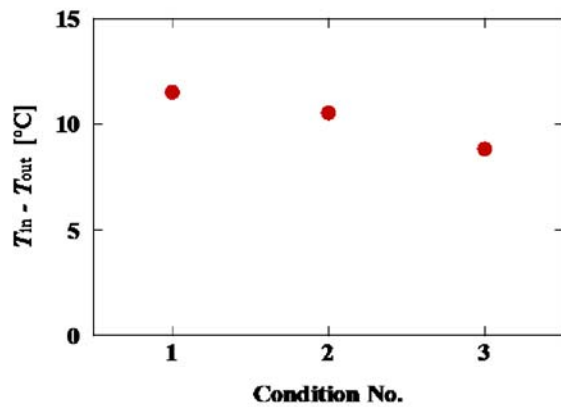


Fig.6 Outlet temperature of emulsion

Fig.7 Temperature difference between  $T_{in}$  and  $T_{out}$ 

#### 4. おわりに

相変化エマルションは、分散相である相変化物質を選択することにより、アプリケーションの要求温度に対応した機能を持たせることが可能な機能性流体である。また、流動挙動としては単相流体と同様の挙動を示すため、見かけの比熱が大きい流体として熱輸送特性に優れる点も見逃せない。今後は、相変化物質を変えることにより、より相変化温度の高い相変化エマルションを生成し、廃熱回収用の熱媒体や高温蓄熱媒体としての展開を考えている。

#### 文献

- (1) Coupland, J.N., Crystallization in emulsions, Current Opinion in Colloid and Interface Science, Vol.7 (2002), pp.445-450.
- (2) Dickinson, E., McClements, D.J. and Povey, M.J.W., Ultrasonic investigation of the particle size dependence of crystallization in n-hexadecane-in-water emulsions, Journal of Colloid and Interface Science, Vol.142 (1991), pp.103-110.
- (3) Fumoto, K., Sato, N., Kawaji, M., Kawanami, T. and Inamura, T., Phase change characteristics of a nanoemulsion as a latent heat storage material, International Journal of Thermophysics, Vol.35 (2014), pp.1922-1932.
- (4) Inaba, H., New challenge in advanced thermal energy transportation using functionally thermal fluids, International Journal of Thermal Science, Vol.33 (2000), pp.991-1003.
- (5) Sagitani, H., Formation of O/W emulsions by surfactant phase emulsification and the solution behavior of nonionic surfactant system in the emulsification process, Journal of Dispersion Science and Technology, Vol.9 (1988), pp.115-129.
- (6) Schalbart, P., Kawaji, M. and Fumoto, K., Formation of tetradecane nanoemulsion by low-energy emulsification methods, International Journal of Refrigeration, Vol.33 (2010), pp.1612-1624.
- (7) Shioda, K. and Saito, H., The stability of O/W type emulsions as functions of temperature and the HLB of emulsifiers: The emulsification by PIT-method, Journal of Colloid and Interface Science, Vol.30 (1969), pp.258-263.