

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 7 日現在

機関番号：32641

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26420157

研究課題名(和文) 界面活性剤による過冷度と氷の付着力抑制の同時制御

研究課題名(英文) Simultaneous control of ice adhesion force and supercooling degree by addition of surfactant

研究代表者

松本 浩二 (Koji, Matsumoto)

中央大学・理工学部・教授

研究者番号：60229549

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：氷の冷熱はその適応範囲は広いとため、より多くの冷熱を得るための効率的製氷が重要となるが、その不可避の阻害因子が過冷却と冷却面への付着である。そこで、界面活性剤分子の界面吸着により、過冷度と氷の銅板へのせん断応力(付着力/氷の付着面積)を同時制御するための研究を行った。その結果、界面活性剤濃度の増加に伴い、臨界ミセル濃度(CMC)まではせん断応力は低下することを明らかにした。同時に、平均過冷度はCMCまでは増加し、かつ、純水の平均過冷度より各段に大きいが、CMCを超えると一気に純水の平均過冷度より低くなることを明らかにした。また、CMC前後とCMCでの平均過冷度の支配因子を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：In order to obtain a cold energy effective ice formation is important. However, hindrance of the effective ice formation is strong ice adhesion to a metal surface and supercooling. So, simultaneous control of shearing stress defined as (ice adhesion force to copper surface)/(ice contact area) and supercooling due to adsorption of surfactant molecules to the interface were investigated. And the following results were obtained. The shearing stress could be remarkably decreased until a critical micelle concentration (CMC) by addition of surfactant. While, average supercooling degree could be increased until CMC, and then, over CMC it could be rapidly reduced, and in the case the average supercooling degree was much smaller than that of pure water. Furthermore, governing factors of average supercooling degree before and after CMC were clarified.

研究分野：熱工学

キーワード：熱工学 過冷却 氷の付着力 界面活性剤 吸着量

1. 研究開始当初の背景

(1) 氷の冷熱を利用した冷蔵・冷却は有効でありその適応範囲は広い。一例として、従来の空調の他に、水産物、農産物や食品の冷蔵・冷却輸送、バイオ・発酵関連商品、薬品、化学製品等の製造プロセスでの冷却や医療での臓器冷却などが考えられる。そこで、より多くの冷熱を得るための効率的製氷が重要となるが、その最大、かつ不可避の阻害因子が過冷却と冷却面への付着である。それらは様々な状況下で問題となる。例えば、過冷却の増大は、冷凍機の COP (成績係数) を低下させ、航空機や鉄道のような交通インフラへの氷結はそれらの性能低下や、時には重大な事故も引き起し、当然その除去コストも高額となる。よって、「過冷却」と「氷の付着」は解決すべき課題である。故に、それらの制御や抑制制御の方法の確立が重要となる。

(2) 過冷却に関しては、従来、ポリビニルアルコール (PVA) や不凍タンパクによる過冷却解消抑制の検討や、申請者らの W/O (油中水滴型) エマルジョンから氷スラリーを生成する過程で、DC 電圧の印可や印可した AC 電圧の周波数の変化により過冷却解消伝搬を効果的に促進する方法を明らかにした。しかし、ポリビニルアルコール (PVA) や不凍タンパクのコストの問題とそれらの添加物では解消抑制に限定されていることなどの問題点がある。申請者らの検討でも、W/O エマルジョンの過冷却に議論が限定されている。氷の付着力に関しても、例えば、申請者らによる研究として、紫外線やプラズマ照射による付着力の増大や、シランカップリング剤-水混合液から試験板に数百 nm の薄膜を形成し、シランカップリング剤の有機官能基の特性により、付着力を抑制又は促進する方法は検討されたが、抑制と促進が連続的に実現できない。以上の様に、現状では、過冷却と冷却面への付着力の効果的制御は実現できていない。

2. 研究の目的

(1) 気液界面と固液界面が共存する系で水を周囲から冷却する場合、過冷却解消は、気液界面と固液界面いずれでも起こる可能性がある。界面活性剤分子は疎水基と親水基を有し、例えば、界面活性剤が微量添加された純水が入っているガラス試験管において、界面活性剤分子の疎水基は、ガラスより疎水性の高い空気との界面にまず優先的に吸着すると考えられる。そこで、臨界ミセル濃度を基準とした気液界面での界面活性剤分子の挙動の検討が必要となる。臨界ミセル濃度より低い濃度では、界面活性剤分子 (球状: 親水基, 棒状: 疎水基) は、疎水基を空気側にして気液界面に配向しながら吸着し、界面活

性剤の添加濃度の上昇と共に吸着量は増加する。その吸着過程で、気液界面での過冷却解消の抑制が起こり、その結果、過冷却が上昇することが期待される。添加濃度が臨界ミセル濃度 (CMC) に達すると、気液界面では界面活性剤分子はこれ以上界面に吸着できなくなる。その結果、過冷却は最大になると考えられる。さらに、臨界ミセル濃度を超えると、水の中に親水基を外側、疎水基を内側にしたミセルを形成し、濃度上昇と共にその数は増加する。形成されたミセルは過冷却解消の核となりうるので、臨界ミセル濃度以上では、ミセル数の増加に伴い、過冷却の低下が期待できる。但し、この場合、臨界ミセル濃度は、表面張力の変化により決定されるので、臨界ミセル濃度による評価は気液界面のみに有効であり、固液界面での界面活性剤分子の吸着挙動の検討は別途必要となる。また、過冷却を決定する支配因子を解明するためには、臨界ミセル濃度での界面活性剤分子の吸着状態を定量的に評価する必要がある。

(2) 提案した方法で、対象となる界面活性剤の CMC を決定した後、気液界面と固液界面を有する系で、界面活性剤濃度を変えながら平均過冷却を測定する。界面活性剤の種類を変えながら同様の測定した。

固液界面のみを有する系でも同様の測定した。

以上の測定により、界面活性剤濃度と平均過冷却の相関を定量的に明らかにし、平均過冷却の支配因子を検討した。

(3) 氷の付着力の制御では、固液界面で界面活性剤分子が疎水基を固体表面側にして固液界面に配向しながら吸着するが、最終的に固液界面での吸着も限界となると考えられる。この疎水基の固体表面への吸着が固体の表面特性を変化させ、その変化が氷の付着力低減を引き起こす。そして、変化 (付着力低減) の程度は添加濃度に依存すると考えられる。その結果、氷の付着力の制御が可能であると期待される。

(4) 提案した方法で銅試験板への氷の付着力を界面活性剤濃度を測定する。なお、氷の付着力は (氷の付着力) を (氷の付着面積) で除したせん断応力で評価した。同時に、銅試験板への吸着量を界面活性剤濃度を変えながら測定した。そして、せん断応力と吸着量の相関を定量的に検討した。

3. 研究の方法

3.1 気液界面と固液界面が共存する系での平均過冷却を測定

先ず、純水の表面張力を測定後、気液界面の界面活性剤分子の吸着挙動の指標となる臨

界ミセル濃度(CMC)を，添加濃度と表面張力の関係から決定する．次に Fig.1 に示す実験装置で，ガラス製試験管中の界面活性剤-純水混合液の濃度 = CMC を挟み濃度を変化させながら添加濃度と過冷度の相関を求め，測定された純水の平均過冷度と比較する．

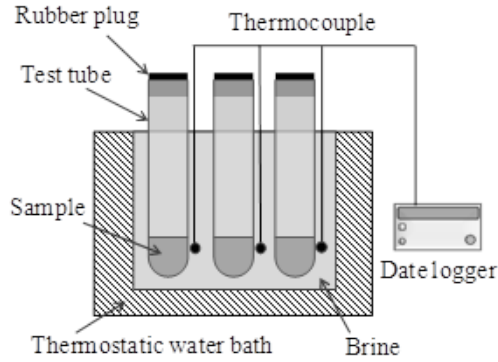


Fig.1 気液界面と固液界面が共存する系

3.2 固液界面のみ存在する系での平均過冷度を測定

Fig.2 に示す実験装置で，ガラス製シリンジ中の界面活性剤濃度を変化させながら添加濃度と過冷度の相関を求め，測定された純水の平均過冷度と比較する．

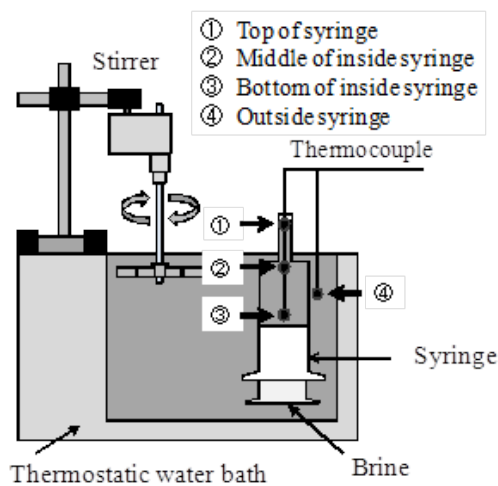


Fig.2 固液界面のみが存在する系

3.3 銅試験板への氷のせん断応力(界面活性剤濃度を変えた場合と銅表面温度を変えた場合)

測定は走査型プローブ顕微鏡(SPM)を使用し，SPMのカンチレバー先端のプローブの走査により，試験板上の高さ分布を計るダイナミックモードと高さ分布と氷の付着力を同

時測定できる LFM(Lateral force mode)を使用する．

4. 研究成果

4.1 気液界面と固液界面が共存する系で，界面活性剤濃度を変えながら平均過冷度を測定した結果，以下の結論を得た．

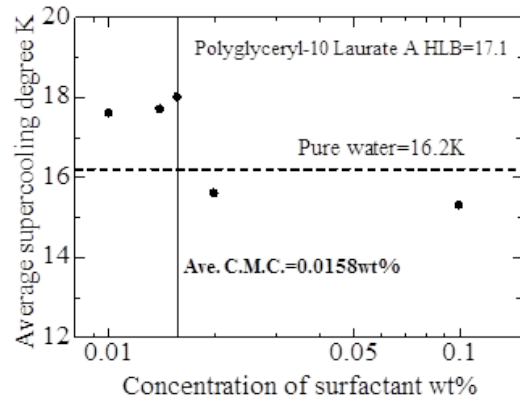


Fig.3 界面活性剤: Polyglyceryl-10 Laurate A

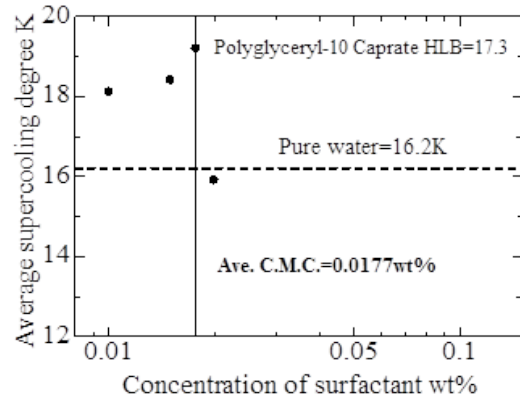


Fig.4 界面活性剤: Polyglyceryl-10 Caprate

Fig.s3,4より以下のことが明らかとなった．

- (1) 界面活性剤濃度を変えることで，平均過冷度を制御できることを明らかにした．
- (2) 平均過冷度の傾向は，CMC の前後で全く異なることが分かった．
- (3) 平均過冷度は CMC で最大となり，それ以降一気に減少し，その値は純水の平均過冷度より小さかった．

4.2 固液界面のみ存在する系で，界面活性剤濃度を変えながら平均過冷度を測定した結果，以下の結論を得た．

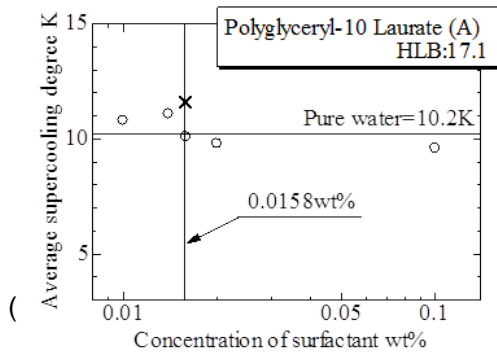


Fig.5 界面活性剤：Polyglyceryl-10 Laurate A

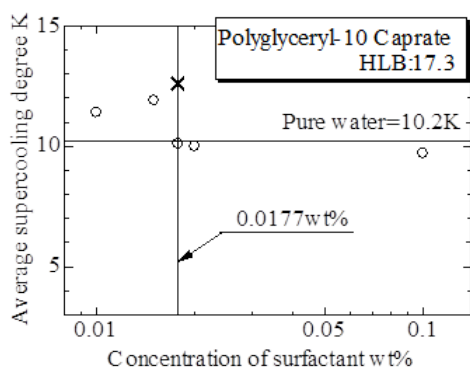


Fig.6 界面活性剤:Polyglyceryl-10 Caprate

Figs.5,6 より以下のことが明らかとなった。
 (4) 界面活性剤濃度を変えることで、平均過冷度を制御できることを明らかにした。
 (5) 本系でも、気液界面で存在するCMCと全く同じ濃度で平均過冷度の傾向が変わることが分かった。
 (6) (5) で分かった濃度で平均過冷度は最大となり、それ以降一気に減少し、その値は純水の平均過冷度より小さかった。

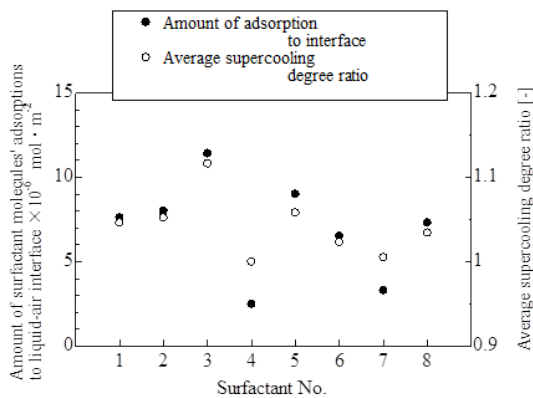


Fig.7 CMC での平均過冷度と吸着量の関係

Fig.7 より以下のことが明らかとなった。
 (7) 平均過冷度と吸着量はCMCで強い相関があり、吸着量が多い界面活性剤ほど平均過冷度比は大きくなった。

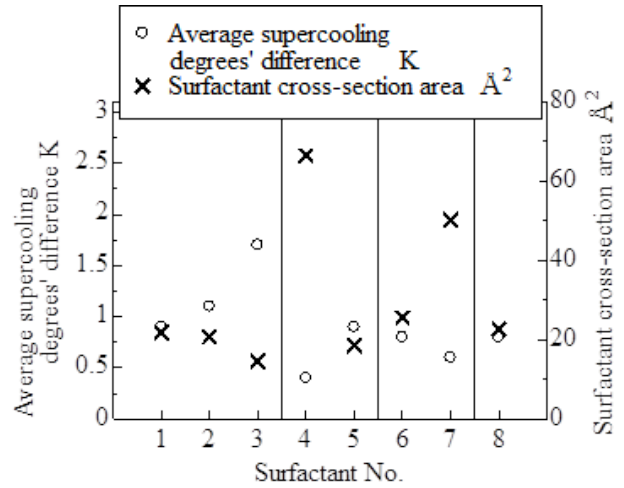


Fig.8 CMC 未満の濃度での平均過冷度の支配因子

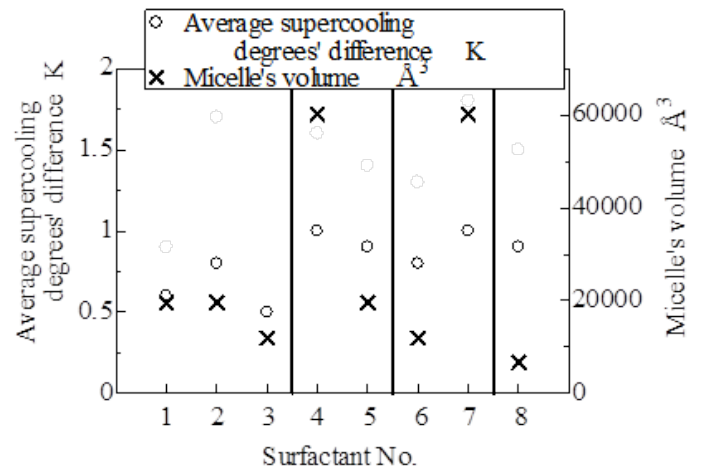


Fig.9 CMC より高い濃度での平均過冷度の支配因子

Figs.8,9 より以下のことが明らかとなった。
 (8) CMC 未満では界面活性剤分子の炭素数、CMC より高い濃度ではミセルの体積がそれぞれ平均過冷度の支配因子であることを明らかにした。

4.3 銅試験板への氷のせん断応力を界面活性剤濃度を変えながら測定した結果、以下の結論を得た。

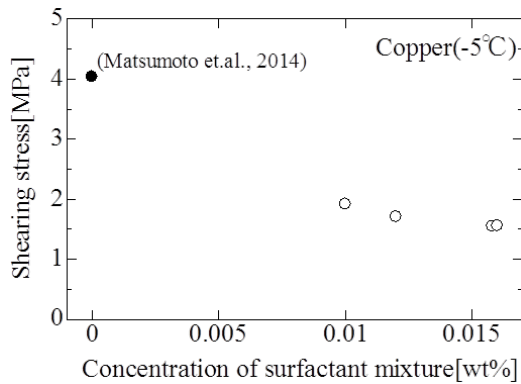


Fig. 10 界面活性剤濃度とせん断応力の関係

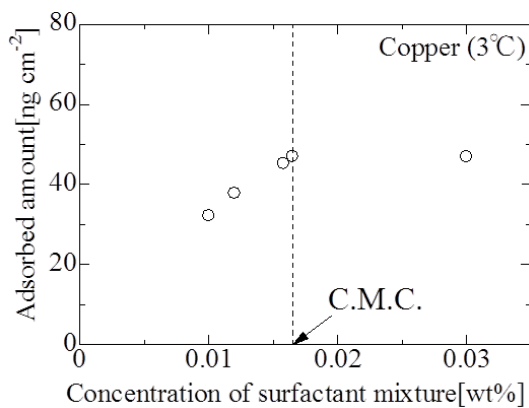


Fig. 11 界面活性剤濃度と吸着量の関係

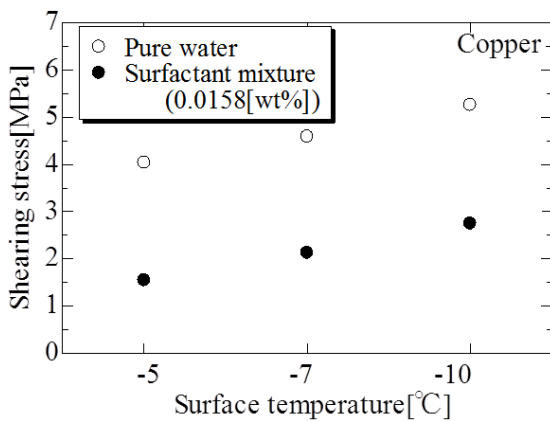


Fig. 12 銅の表面温度とせん断応力の関係

Figs. 10, 11 より以下のことが明らかとなった。
 (9) 吸着量とせん断応力には負の相関があることが分かった。

(1 0) せん断応力は吸着量の増加と共に減少することが分かった。

(1 1) 界面活性剤の添加により、最大 70% 程度せん断応力が低下することが分かった。

(1 2) 界面活性剤濃度を変えることで、せん断応力を制御できることを明らかにした。

4.4 銅試験板温度を変えながら氷のせん断応力を測定した結果、以下の結論を得た。

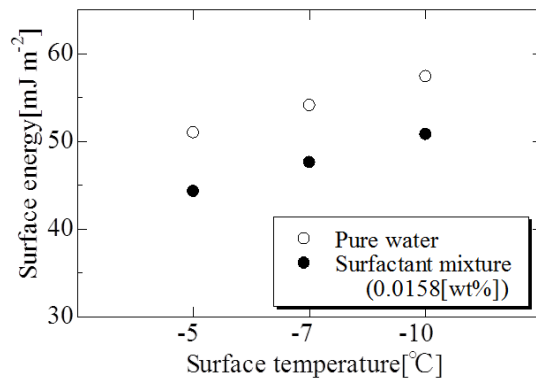


Fig. 13 銅の表面温度と氷の表面エネルギーの関係

表 1 銅の温度と表面エネルギーの関係

Surface temperature of copper	Surface energy of copper mJ m^{-2}
27	2,000
1000	1,740
1047	1,670

Figs. 12, 13 と表 1 より以下のことが明らかとなった。

(1 3) せん断応力は、銅試験板温度を低下させることで増加した。

(1 4) せん断応力の増加は、銅と氷の表エネルギーの増加に起因していることが分かった。

(1 5) 銅と氷の表面エネルギーは、表面温度の低下により増加した。

(1 6) 同じ表面温度でのせん断応力の低下は、界面活性剤分子の吸着のみに起因することが分かった。

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3件)

Koji Matsumoto, Daisuke Shirai, Yuta Furudate, Daisuke Tsubaki, Hiroyuki Kubota, Koki Sekine, Kazuyuki Minamiya, Active control of supercooling degree using surfactant (In system with solid-liquid interface), International Journal of Refrigeration, Vol.58 (2015-10) 199-206 (査読有).

Koji Matsumoto, Kazuyuki Minamiya, Hiroyuki Kubota, Koki Sekine, Active control of ice adhesion force to copper surface by varying surfactant concentrations, International Journal of Refrigeration, 76(2017-4),252-260 (査読有).

Koji Matsumoto, Kazuyuki Minamiya, Junki Sakamoto, Jun Ued, Kohei Ehara, Seichi Yamanaka, Temperature-dependency on adhesion force of ice made from surfactant-pure water mixture to copper surface, International Journal of Refrigeration(in press) (査読有).

〔国際会議〕(2件)

Yuta FURUDATE, Koji MATSUMOTO, Daisuke TSUBAKI, CONTROL OF SUPERCOOLING DEGREE DUE TO SURFACTANT, Proc. The 24th IIR International Congress of Refrigeration (ICR 2015),ID:694, Yokoham, (2015.8.16-21)(査読有).

Kazuyuki Minamiya, Koji Matsumoto, Hiroyuki Kubota, Koki Sekine and Seichi Yamanaka, TEMPERATURE-DEPENDENCY OF CORRECT ICE ADHESION FORCE TO COPPER SURFACE MEASURED IN NANO-SCALE BY SPM, Proc. of The 27th International Symposium on Transport Phenomena (ISTP-27), (2016.9, Hawaii) (査読有).

〔学会発表〕(計3件)

古舘 優太, 白井 大介, 松本 浩二, 本多 正人, 固液界面のみを有する系での界面活性剤による過冷度の制御に関する検討, 第51回日本伝熱シンポジウム(浜松)(2014.5.).

古舘 優太, 松本 浩二, 椿 大輔, 村瀬 允嗣, 固液界面のみを有する系での

界面活性剤混合液の過冷度の支配因子の検討, 第52回日本伝熱シンポジウム(福岡)(2015.6.).

南谷 和行, 松本 浩二, 久保田 寛之, 関根 幸輝, 村瀬 允嗣, 氷の付着力に及ぼす界面活性剤の影響の検討, 日本機械学会年次大会2015(札幌)(2015.9.).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

松本 浩二 (MATSUMOTO KOJI)

中央大学 理工学部 教授

研究者番号: 60229549