

令和 2 年 6 月 16 日現在

機関番号：32641

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K06210

研究課題名(和文) 界面活性剤分子の寸法効果と帯電性を利用した過冷度と氷の付着力抑制の制御

研究課題名(英文) Control of suppression for supercooling degree and ice adhesion force using size effect and electrification of surfactant molecules

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：2種類の非界面活性剤の混合の場合、母材非イオン性界面活性剤分子寸法の平均過冷度に及ぼす影響は、混合方法より大きかった。

アニオン性界面活性剤混合液を凍結した場合、銅板への正の印加電圧の上昇に従い、せん断応力が次第に増加した。異なる混合液pHと銅表面の等電点の差異により生じた界面電位により、0Vでも正のせん断応力となった。負の印加電圧の場合、純水から生成した氷のせん断応力より小さく、印加電圧に依らず一定となった。また、その混合液のpH変化による界面活性剤分子の帯電により、臨界ミセル濃度、平均過冷度が変化した。その結果、アニオン性界面活性剤は非イオン性界面活性剤より過冷却解消の抑制効果が高かった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

氷の大きな冷熱を利用した冷蔵・冷却は有効であり、水産物、農産物や食品の冷蔵輸送、バイオ、薬品、化学製品等の製造過程での冷却や臓器冷却などその適応範囲は極めて広い。そのため、氷の効率的生成が重要となるが、その効率的生成の最大の阻害因子である過冷却と冷却面への氷の付着に対するより高度な制御技術の確立が重要となる。

そこで、界面活性剤やイオン性界面活性剤の分子の寸法効果や印加電圧とその極性を変えることで、界面活性剤分子の界面吸着特性を能動的に制御により、過冷度と付着力制御が可能なることを明らかにした。その結果より、過冷度と付着力をより効果的に制御することを工学的に広く実現する技術の確立が実現できた。

研究成果の概要(英文)：When two kinds of water mixtures with different nonionic surfactants were mixed, influence of molecular size of each surfactant on average supercooling degree of the mixed mixture was larger than that of the mixing method.

When an anionic surfactant mixture froze on a copper, the shearing stress defined as (ice adhesion force / ice adhesion area) increased with increase in a plus applied voltage. Further, even if no applied voltage (0V), the shearing stress became plus value by difference between the pH values of the mixture and the isoelectric point of the copper. When a minus voltage was applied, the shearing stresses measured were always lower than that of ice made from pure water regardless of applied voltage and they were constant. And surfactant molecules were charged by variation of pH values of the mixture so that its critical micelle concentration and average supercooling degree varied. So, the anionic surfactant was effective to suppress supercooling dissolution.

研究分野：熱工学

キーワード：過冷度 氷の付着量 非イオン性界面活性剤 イオン性界面活性剤 界面制御 pH 印加電圧 等電点

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

氷を深夜電力により生成し、昼間にその冷熱の利用が拡大すれば日本の解決すべき緊急課題である電力負荷平準化への多大な貢献が可能となる。しかし、効率的製氷に対する不可避で最大の阻害因子が「過冷却」と「冷却固体面への氷結(付着)」であり、それらは様々な状況下で起こり、解決が急務である。例えば、過冷却の増大や着霜は、冷凍機の COP(成績係数)を低下させ、様々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、除去コストも高額となる。これまでの研究で、単体の非イオン性界面活性剤-水混合液は、その濃度の増加と共に界面への界面活性剤分子の疎水基の吸着により、界面での吸着領域が増加することで平均過冷却が純水のそれに比べて増加し、界面活性剤の臨界ミセル濃度(CMC)で平均過冷却が最大となる。そして、それ以降は、さらなる界面活性剤分子が界面吸着できずミセルを形成するため、ミセルが核となって平均過冷却が水のそれより一気に小さい値となる。そして、さらなる濃度の増加と共にさらに低下することを解明した。また、銅板上で非イオン性界面活性剤-水混合液から生成された氷の付着力も、前述の疎水性界面活性剤分子の界面への吸着挙動と吸着領域の増加により、CMC まで付着力は低下し、それ以上の濃度では変化しないことを明らかにした。一方、氷の付着力に関しては界面活性剤を添加した機能性氷の製造や様々な種類の金属表面への氷のせん断応力(氷の付着力/付着面積)に関する研究を行ってきた。

それらの研究成果を基に、異なる界面活性剤分子を有する非イオン性界面活性剤-水混合液の滴定による生成された新たな混合液の濃度と平均過冷却と混合液の濃度の相関を明らかにする。さらに、アニオン性界面活性剤の帯電性の利用により、単体の非イオン性界面活性剤を使用した場合に比べ各段に高い制御性の基での界面吸着による「平均過冷却と氷の付着力の制御」の実現を目指す。

### 2. 研究の目的

従来の研究では、非イオン性界面活性剤-水混合液中の界面活性剤分子の疎水基が、水より疎水性の高い界面物質(材料)に吸着するという特性を利用し、界面活性剤濃度を変えることで、平均過冷却と氷の付着力を制御した。そこで、本研究では、まず、異なる分子径を有する2種類の非イオン性界面活性剤を含有する水混合液の一方をもう一方の水混合液に濃度を変えながら添加しながら、各混合液濃度での平均過冷却を測定し、平均過冷却と混合液濃度の関係を明らかにする。

次に、金属容器内壁又は金属板表面を直流コンデンサー化することで金属表面を任意の極性に制御することが可能と考えられるので、界面物質の疎水性等の特徴に依らず、アニオン性界面活性剤に対して、その濃度、印加電圧の大きさや極性の変化により、界面活性剤分子の金属表面への吸着量を制御することで、平均過冷却や金属表面での氷のせん断応力(氷の付着力/氷の付着面積)を、非イオン性界面活性剤を使用した場合に比べ各段に効果的に制御する。

### 3. 研究の方法

試験管内の母材非イオン性界面活性剤(濃度:臨界ミセル濃度(CMC))-水混合液にもう一方の界面活性剤-水混合液を低濃度から徐々に濃度を変えながら滴定して実験を行う

次に、所定の濃度のアニオン性界面活性剤-水混合液を、絶縁物質を挟み込んだ2枚の銅板により構成される直流コンデンサーの銅板部分に設置した透明樹脂内に注ぎ、所定の電圧が印加しながら銅板上で混合液を凍結させた場合の氷のせん断応力を測定する。銅表面温度、界面活性剤濃度、銅表面の極性、印加電圧を変えながら同様の実験を行う。

ステンレス内壁表面にプラスの所定の直流電圧をかけると、ステンレス容器内壁表面は所定の電圧に対応したプラスの電荷に帯電する。マイナスの電圧を印可すると逆にマイナスの電荷に帯電する。また、印加電圧に応じて、電荷量も変化する。所定の濃度のアニオン性界面活性剤-水混合液を、直流コンデンサー化されたステンレス容器内に入れ、所定の冷却速度で冷却しながら、平均過冷却を測定する。混合液温度、混合界面活性剤濃度、容器内壁表面の極性、印可電圧を変えながら同様の実験を行う。

平均過冷却やせん断応力の測定結果の妥当性を検討するために、非イオン性の界面活性剤分子の SiO<sub>2</sub> 面への吸着量を混合液の界面活性剤濃度を変えながら QCM (Quartz Crystal Microbalance) で測定した。さらに、アニオン性界面活性剤を使用した場合は、極性、印可電圧、界面活性剤、pH を変えながら EQCM により吸着量を測定した。また、せん断応力の結果を評価するために、生成された氷を銅板・氷界面から剥離し、界面活性剤分子が吸着した剥離氷の銅板表面接した面の表面エネルギーを測定した

### 4. 研究成果

(1) 疎水基の寸法が異なる2種類の非イオン性界面活性剤混合液の平均過冷却の特性は、単一の界面活性剤を使用した混合液の場合とまったく異なることを明らかにした。

(2) 分子サイズの異なる2種類の非イオン性界面活性剤の使用は、母材界面活性剤の CMC により制限されることなく、純水より大きい平均過冷却の領域をより高濃度の領域まで広げることができた。

(3) 平均過冷却と非イオン性界面活性剤分子の吸着量の間には強い相関があることが分かつ

た．

( 4 ) アニオン性界面活性剤混合液を凍結した場合、銅板への正の印加電圧の上昇に従い、せん断応力が次第に増加した．

( 5 ) イオン性界面活性剤混合液の pH と銅表面の等電点(pH)の差異により生じた界面電位により、0Vでも正のせん断応力となった．

( 6 ) 負の印加電圧の場合、純水から生成した氷のせん断応力より小さく、印加電圧に依らず一定となった．

( 7 ) 銅板へのアニオン性界面活性剤分子の吸着量と界面活性剤分子が吸着した剥離氷の表面エネルギーは、せん断応力と強い相関があった．

( 8 ) アニオン性界面活性剤混合液の pH 変化による界面活性剤分子の帯電により、臨界ミセル濃度、平均過冷度が変化した．

( 9 ) アニオン性界面活性剤は非イオン性界面活性剤より過冷却解消の抑制効果が高かった．

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Koji Matsumoto, Jun Ueda, Kohei Ehara, Junki Sakamoto, Yuta Furudate	4. 巻 85
2. 論文標題 Active control of supercooling degree using two surfactants of different molecular size	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 International Journal of Refrigeration	6. 最初と最後の頁 462-471
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.ijrefrig.2017.10.026	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 4件）

1. 発表者名 江原 昂平
2. 発表標題 アニオン系界面活性剤添加が氷の付着力に及ぼす影響に関する研究
3. 学会等名 第27回環境工学総合シンポジウム2018
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Kohei Ehara
2. 発表標題 Investigation on influence of adding anionic surfactant on ice adhesion force
3. 学会等名 29th International Symposium on Transport Phenomena ( I S T P 29 ) ( 国際学会 )
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 江原 昂平
2. 発表標題 冷却金属面への印可電圧とアニオン系界面活性剤添加水から生成した氷の付着力の相関
3. 学会等名 第8回潜熱工学シンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 前澤 一臣
2. 発表標題 印可電圧の変化に対するアニオン系界面活性剤-水混合液から生成された氷の銅表面上での付着力に関する研究
3. 学会等名 第53回空気調和・冷凍連合講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Jun Ueda
2. 発表標題 Active control of supercooling degree using two kinds of surfactant with different molecules sizes
3. 学会等名 The 9th JSME-KSME Thermal and Fluids Engineering Conference (TFEC9) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Jun Ueda
2. 発表標題 Investigation of adding ionic surfactants on supercooling degree
3. 学会等名 29th International Symposium on Transport Phenomena (ISTP 29) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Jun Ueda
2. 発表標題 Active control of ice adhesion force to copper surface by addition of surfactant
3. 学会等名 The 9th JSME-KSME Thermal and Fluids Engineering Conference (TFEC9) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 上田 純
2. 発表標題 2種類の異なる分子径を有する界面活性剤添加による過冷度の能動的制御に関する研究
3. 学会等名 第54回伝熱シンポジウム
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 上田 純
2. 発表標題 異なる分子径を有する2種類の界面活性剤混合液を同時混合した場合の過冷度に関する研究
3. 学会等名 2017年度日本冷凍空調学会年次大会
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔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
---------------------------	-----------------------	----