

蓄熱媒体としての機能性マイクロカプセルの開発 — 潜熱蓄熱剤の基礎的特性の評価 —

松井 務* 吉田昌弘** 上村芳三** 幡手泰雄**

DEVELOPMENT OF FUNCTIONALIZED MICROCAPSULE FOR THERMAL HEAT STORAGE MEDIA

Tsutomu MATSUI, Masahiro YOSHIDA, Yoshimitsu UEMURA and Yasuo HATATE

Energy can be conserved by the use of low-temperature energy storage in place of air conditioning. A mixture of two-component using saturated fatty acid was evaluated as a phase change material (PCM) suitable for low-temperature thermal-energy storage systems. In addition, an oil soluble surfactant was added to control the supercooling of PCM. The thermal properties of PCM were investigated in detail by utilizing a differential scanning calorimeter (DSC). As a result, we found that the fatty acid containing the surfactant or an unsaturated fatty acid has an effective thermal storage property and a restricted supercooling compared to a commercially available PCM or n-paraffin, studied widely in the thermal storage field.

Keywords : microcapsule, latent heat storage, phase change material, saturated fatty acid

1. 緒言

潜熱蓄熱剤を内包したマイクロカプセルを蓄熱システムに応用する場合、目的とするシステムに適した融点や融解潜熱を有する潜熱蓄熱剤の模索、内包物を完全遮断するマイクロカプセルを開発する必要がある。

現在、空調設備を使用対象として研究、開発が行われている蓄熱システムは、炭化水素系の有機物質である n-パラフィンを含むマイクロカ

プセルがほとんどである。n-パラフィンは蒸気圧の低さ、化学的安定性、凝固における体積変化が小さいなどの利点を有するため多く研究されている。しかし、空調設備において 4～10℃程度で相変化する物質が最も適しているが、n-パラフィンにはこの温度域で相変化する物質はほとんど存在しない。さらに、n-パラフィンは相変化時における過冷却が大きいため、融点よりも 10 から 20℃程度低い温度まで下がるという問題がある。この過冷却を抑制する研究は盛んに行われているが、完全に制御することができないのが現状である。

そこで本研究では、飽和脂肪酸、不飽和脂肪酸

2001 年 8 月 20 日受理

* 博士前期課程応用化学工学専攻

** 応用化学工学科

を使用し、これらを内包するマクロカプセルの開発を行う。脂肪酸は、食用油としても使用されることから安全であり、マイクロカプセル外に漏洩した場合の腐食性等の問題点も解消される。さらに、2成分系の混合物とすることにより、相変換温度を自由に变化させることが可能であることから原動機の種類に応じて適応温度範囲を变化できるという特徴を有する。従って、n-パラフィンよりも潜熱蓄熱剤として適していると考えられる。

本研究報告では、潜熱蓄熱剤として利用する相変化物質の模索、詳細な物性評価および界面活性剤を添加した場合の過冷却抑制効果などの評価を行った。

2. 実験

2.1 示差走査熱量計による潜熱蓄熱剤の物性評価

混合系とした相変化物質の物性評価を示差走査熱量計（DSC、島津製作所 DSC-60）を用いて行った。試薬の混合割合の変化に伴う相変換温度、熱量および過冷却についての検討を定量的に行った。

測定法はリファレンス試料として α -アルミナを使用し、昇降温速度は 5K/min として測定を行った。ここでは試料の混合割合の変化に伴う相変換温度、熱量および過冷却についての検討を定量的に行った。

2.2 界面活性剤の添加効果

過冷却を抑制するため、市販の界面活性剤である Span, Tween, AOT（ジ-2-スルホコハク酸ナトリウム）、オレイン酸ナトリウムおよび、生体適合性のある合成界面活性剤である L-グルタミン酸ジオレイルリビトール($2C_{18}\Delta^9GE$)を添加し、その過冷却抑制効果について検討を行った。

3. 結果および考察

3.1 飽和脂肪酸の 2 成分系における DSC 測定

使用した物質は、飽和脂肪酸のカプリル酸(融点 16.5°C $CH_3(CH_2)_6COOH$)、カプリン酸(融点 31.3°C $CH_3(CH_2)_8COOH$)、ラウリン酸(融点 43.6°C $CH_3(CH_2)_{10}COOH$)を用いて 2 成分系混合物として測定を行った。図 1 にカプリル酸とラウリン酸の混合結果を示す。ここで、混合物としたことにより凝固開始温度が各々の凝固開始温度よりも低くなっていることが確認された。カプリル酸を用いた混合物測定結果においては目標とする凝固開始温度 4~10°C 付近での凝固開始が確認され、カプリル酸：ラウリン酸（モル比 7:3）の系において凝固開始温度は 4.9°C となった。

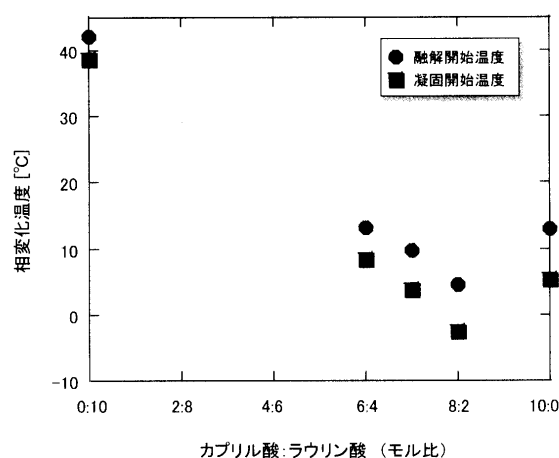


図 1 カプリル酸、ラウリン酸混合結果

次に、カプリン酸とラウリン酸を混合し、DSC により測定を行った。図 2 に測定結果を示す。カプリン酸とラウリン酸の混合物では凝固開始温度 15°C 前後と、目的とする温度範囲よりも高いことが確認された。そこで、カプリン酸とラウリン酸の混合物の凝固温度を下げるために、二重結合を有する不飽和脂肪酸を任意量添加することで、凝固温度の降下を試みた。

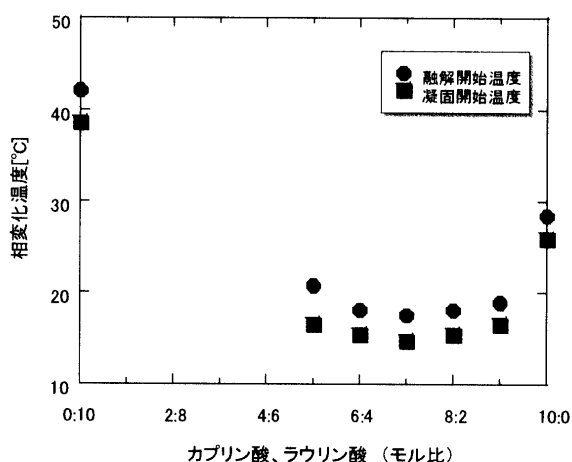


図2 カプリン酸、ラウリン酸混合結果

3.2 不飽和脂肪酸添加におけるDSC測定結果

次に 3.1 で測定を行った、カプリン酸とラウリン酸の（モル比 8:2）混合物に不飽和脂肪酸のオレイン酸（融点 12 °C $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ ）、リシノール酸（融点 5.5 °C $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ ）、リノール酸（融点 -5 °C $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ ）を 5,10,15,20wt% 添加した。図 3,4,5 に不飽和脂肪酸の添加結果を示す。この結果より、すべての不飽和脂肪酸において添加量が増加するにつれて、凝固開始温度も低下し、15wt% 以上添加した系においては 10°C 以下まで凝固開始温度を下げる事が可能であることが分かった。

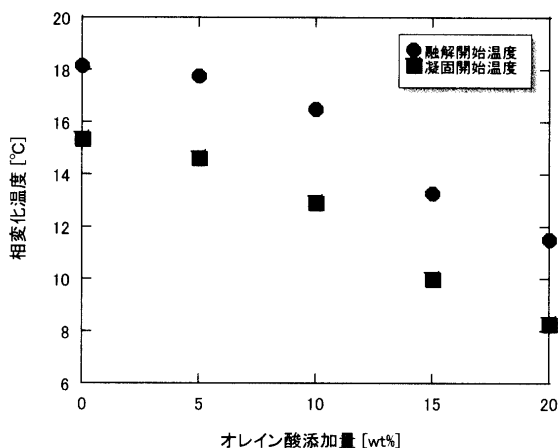


図3 カプリン酸:ラウリン酸(8:2)、オレイン酸混合結果

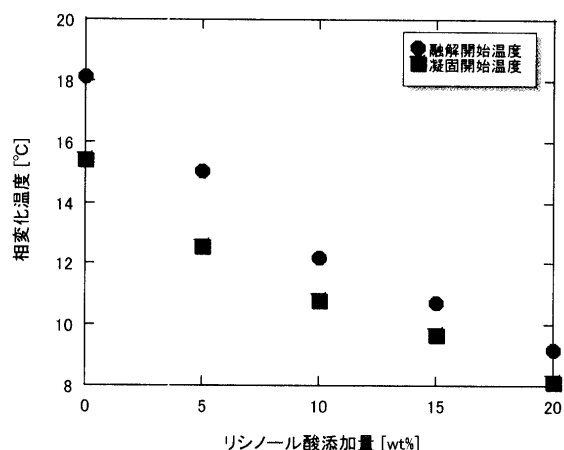


図4 カプリン酸:ラウリン酸(8:2)、リシノール酸混合結果

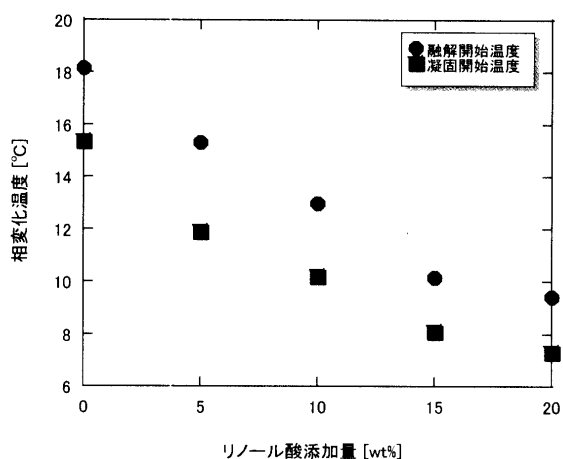


図5 カプリン酸、ラウリン酸(8:2)、リノール酸混合結果

3.3 界面活性剤添加による過冷却抑制効果

凝固に伴う過冷却を抑制するため Span, Tween, AOT（ジ-2-スルホコハク酸ナトリウム）、オレイン酸ナトリウム, $2\text{C}_{18}\Delta^9\text{GE}$ を 3.1, 3.2 で検討を行った系に添加し、その過冷却抑制効果について検討を行った。表 1 に界面活性剤の添加結果を示す。ここで過冷却とは、融解開始温度－凝固開始温度を示す。この結果より、界面活性剤添加前の相変化物質と比較して、界面活性剤を添加することにより、過冷却を 1°C 以下まで抑制することが可能であった。テトラデカン、水および、現在実用化されている蓄熱媒体である Stockage

par Chaleur Latente(STL (株)三菱化学エンジニアリング製)の過冷却は非常に大きく、本研究で利用した脂肪酸の有用性が示された。

表 1 過冷却の比較

相変化物質	過冷却 [°C]
純水	18.7
STL	10.05
テトラデカン	4.6
カプリル酸 ラウリン酸	2.48
カプリル酸 ラウリン酸 Span80 10mM	0.46
カプリン酸 ラウリン酸	3.85
カプリン酸 ラウリン酸 オレイン酸ナトリウム 10wt%	0.14
カプリン酸 ラウリン酸 オレイン酸	2.8
カプリン酸 ラウリン酸 オレイン酸 2C ₁₈ Δ ⁹ GE 20mM	0.38
カプリン酸 ラウリン酸 オレイン酸 Span80 10wt%	0.27
カプリン酸 ラウリン酸 リシノール酸	1.38
カプリン酸 ラウリン酸 リシノール酸 2C ₁₈ Δ ⁹ GE 20mM	0.16
カプリン酸 ラウリン酸 リシノール酸 Span80 10wt%	0.58
カプリン酸 ラウリン酸 リノール酸	2.09
カプリン酸 ラウリン酸 リノール酸 2C ₁₈ Δ ⁹ GE 20mM	0.35
カプリン酸 ラウリン酸 リノール酸 Span80 10wt%	0.12

4. 結言

飽和脂肪酸を 2 成分系の混合物とすることにより、相変化温度を任意の温度へ変化させることができた。また、不飽和脂肪酸の添加により、相変化温度を低下させることができた。さらに、相変化物質に界面活性剤を任意量添加することにより、過冷却を 1°C 以下まで抑制することが可能であった。

参考文献

- 1) Yasushi YAMAGISHI, Hiromi TAKEUCHI, Alexander T.Pyatenko, AIChE Journal Vol.45, No.4 (1999)
- 2) K.A.R.Ismail, M.M.Goncalves, Energy Conversion & Management 40 (1999)

- 3) 山岸康志,菅野智久,武内 洋,ピアノコ A.T. Netsu Bussei 12 [1] (1998)
- 4) Yasushi YAMAGISHI, Tomohisa SUGENO, Takashi ISHIGE, Proc. IECEC 96(1996), p.2077-2083,
- 5) J.P.Bedecarrats, F.Strub, B.Falcon and J.P.Dumas, Int J. Refrig. Vol.19, No.3 (1996)