

吸収冷凍機に適用する温度応答性伝熱面の開発

47-176706 柿木 将
指導教員 党 超 准教授

Absorption refrigeration system has a disadvantage in the size because the generator and absorber need a large space. Poly(N-isopropylacrylamide) (PNIPAM) shows thermally responsive properties in water. It has a hydrophilic property at the temperature lower than a lower critical solution temperature (LCST), and hydrophobic at higher than LCST. It is thought that PNIPAM fixed on the surface of the absorber can provide an efficient cooling of LiBr solution and can improve the performance of the absorber. In this paper, in order to investigate the influence of PNIPAM adsorption on surface wettability, static contact angle of water and LiBr solution was measured. Furthermore, in order to investigate the phase transition characteristics of PNIPAM, changes in the shape of the surface with PNIPAM were observed by AFM. In addition, It was observed whether PNIPAM causes droplet dynamic behavior.

Key words: Absorption refrigeration system, Temperature-responsive polymer, Poly(N-isopropylacrylamide), Contact angle, Atomic force microscope

1 緒言

1.1 吸収冷凍機

ヒートポンプの一種として、吸収冷凍機がある。水-臭化リチウム吸収冷凍機の原理図を Fig.1 に示す。冷媒である水を低温低圧の蒸発器で蒸発させることによって冷却効果を生み、水蒸気を吸収器で臭化リチウム (LiBr) 溶液に吸収させることで低圧を維持する。吸収によって低濃度になった LiBr 溶液に熱を加えて水を蒸発分離し、分離された水蒸気は凝縮器で凝縮して再び蒸発器で使用する。

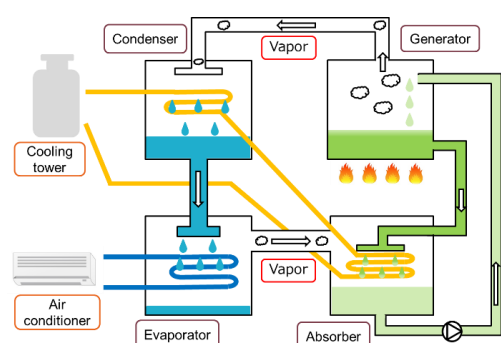


Fig.1 Overview of absorption refrigeration system

圧縮機等を用いないため消費電力が少ない、熱駆動であるため排熱を利用できる、取扱いに資格を要しないなどの利点から、工場やビルなどの施設で用いられているが、単位面積当たりの再生、吸収率が低く大型化しやすいという欠点をもつ。よって、吸収冷凍機のさらなる普及のためには、再生器や吸収器の性能向上が必要と考えられる。

吸収器内部では上から LiBr 溶液が散布され、冷却水の通ったチューブ上を流れていく。チューブ面は吸収器伝熱面と呼ばれ、この面上で LiBr 溶液は吸湿する。しかし、面上の LiBr 溶液の分布が均一にならず、それが吸収器の性能を下げる大きな要因となっている。

1.2 温度応答性高分子の利用

ポリ(N-イソプロピルアクリルアミド) (PNIPAM) は、下限臨界溶解温度 (LCST) である 32°C 未満では親水性

を示し、32°C を超えると疎水性を示すという特徴をもつ。PNIPAM を表面に固定すると、温度に応答して表面の構造や濡れ性が変化するという報告がある^{1) 2)}。PNIPAM を吸収器伝熱面に固定した場合、吸収によって LiBr 溶液が発熱し、LCST を超えると溶液下の伝熱面は疎水性となるため、Fig.2 に示すように LiBr 溶液は LCST 未満の温度である親水性面に移動すると考えられる。これにより効率的に冷却でき、吸収性能の向上が望める。

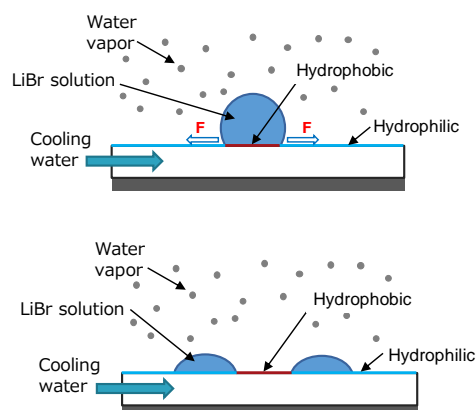


Fig.2 LiBr solution on the surface with PNIPAM

本研究では、吸収器伝熱面に PNIPAM を用いた場合の吸収性能向上の可能性を検討するため、

- PNIPAM 固定面が臭化リチウム溶液に対しても濡れ性の温度応答性を有しているか
 - PNIPAM 固定面の温度応答が吸収器伝熱面に用いるのに十分な速度で生じるか
 - PNIPAM 固定面に、液滴の動的挙動を引き起こすために十分な濡れ性変化が生じるか
- の3点を PNIPAM 固定面が満たしているか調査することを目的とした。

2 PNIPAM 固定面の濡れ性評価

2.1 PNIPAM 固定面の作製

PNIPAM 固定面の作製手法としてシランカップリング

剤を用いたスピコート手法²⁾とラジカル重合手法³⁾を検討し、それらの評価として水滴の接触角測定を行った。銅板の下に水を流せるような温調プレートを作成し、恒温槽によって温度を一定に保って、その上に基板を乗せて測定した。その結果、Fig.3のようにどちらの手法も濡れ性の温度応答性を有する基板を作製できたが、ラジカル重合の方がより安定した接触角変化を示したため、以降の実験はラジカル重合基板を用いて行った。

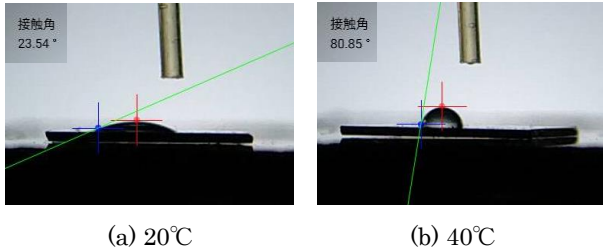


Fig. 3 Contact angle of water on Si wafer with PNIPAM

2.2 LiBr 溶液に対する濡れ性

無機塩の水溶液は、塩析効果によって PNIPAM の脱水和を促進するという性質（相転移誘起能）をもつため、溶液濃度の上昇に伴い LCST が低下する⁴⁾。LiBr 溶液の相転移誘起能を調査するため、水と 10%、20%、30%LiBr 溶液の接触角測定を行った。結果を Fig.4 に示す。

Fig.4 を見ると、水の場合は 30~35°C で相転移して接触角が増加しているが、LiBr 溶液の場合は濃度の増加に応じて LCST が低下していることが分かる。これにより、他の無機塩の水溶液と同様に LiBr 溶液にも相転移誘起能があることが確認された。LCST の低下は吸収器に適用する上で問題となりうる。しかし、吸収器内では水蒸気雰囲気による自由水の供給によって LCST が上昇する可能性がある。また、親水性モノマーと NIPAM を共重合させて用いることで、LCST を高温化させることができる⁵⁾。

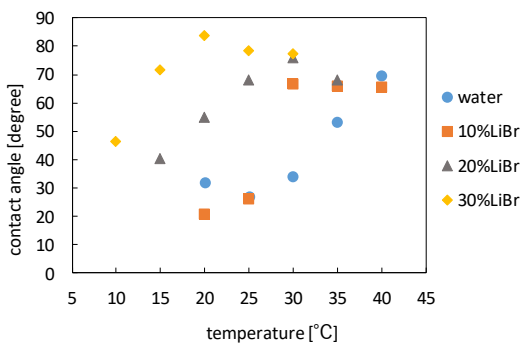


Fig.4 Contact angle of water and LiBr solution

3 AFM を用いた水中測定による相転移の観察

3.1 AFM による測定の概要

水の静的接触角を測定する手法は簡便だが、液滴の量や落とし方、落としてからの経過時間等によって接触角は変化し、ばらつきも大きいため、最適な手法ではない。そこで、原子間力顕微鏡（AFM）を用いて、水中で温度を制御して表面形状を観察する手法¹⁾を用いた。

PNIPAM の温度変化による相転移と共に、分子鎖は長く伸びた形状あるいは小さく凝縮した形状へと変化する（コイル-グロビュール転移）。柔らかいコイル構造では高さが観測されないが、LCST を超えて硬いグロビュール構造になると、構造物として観測されるようになる。この特性を利用して、基板を水中に入れて温度を変えながら AFM で測定することにより、相転移特性の観察を行った。実験装置の概要を Fig. 5 に、30°C および 40°C における観察結果を Fig. 6 に示す。

Fig. 6 を見ると、LCST を跨ぐ温度上昇によって基板表面に高さ 50nm 程度のドメイン状構造物が観察されるようになることが分かる。これにより PNIPAM の相転移による表面形状の変化が観察できた。

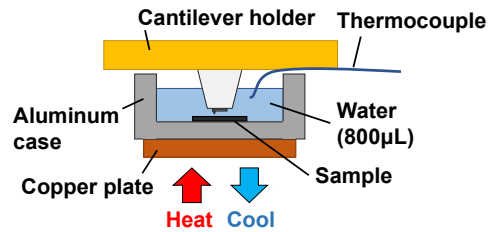


Fig. 5 AFM measurement in water

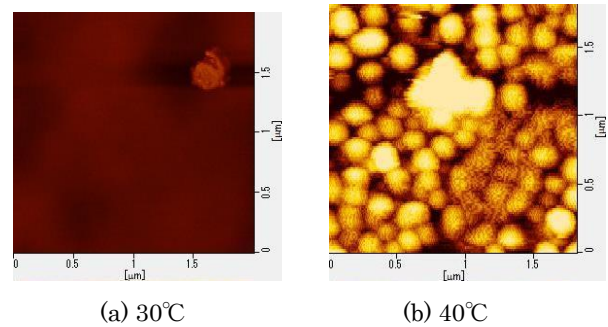


Fig. 6 AFM image of the surface with PNIPAM in water

3.2 温度変化に対する相転移の時間遅れ測定

温度変化に対して相転移がどのような時系列特性で起こるかについて調査している例はない。そこで、PNIPAM 固定面を水中に入れて温度を変化させながら、AFM で 1 ラインのみの測定を 20 秒毎に行い、表面形状の変化に伴う算術平均粗さの変動によって相転移を判別することで時間遅れを測定した。結果を Fig.7 に示す。

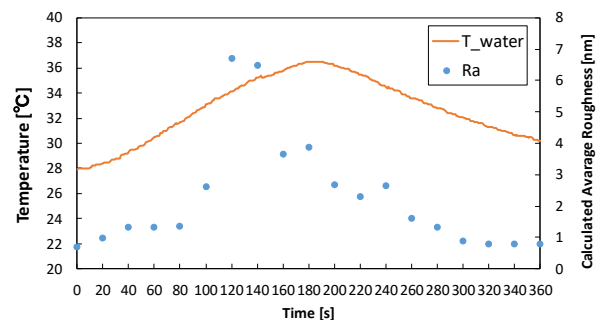


Fig.7 Time delay of phase transition

Fig. 7を見ると、時刻 80~120sにおいて算術平均粗さが大きく上昇しており相転移が生じていると言える。このとき、水温が LCST に達したのは時刻 85s であることから、水温が LCST に達してから 0~15s の間に相転移したと考えられる。一方で、時刻 240~260s において算術平均粗さが大きく低下しているため、高温→低温における相転移は 240~260s が主であると言えるが、水温が LCST に達したのは時刻 301s であり、水温の LCST 到達に比べて相転移は 40s~60s 程度早く生じているという結果が得られた。この結果から、PNIPAM は相転移の大部分が 20~40s 程度で完了すること、そして昇温時は温度変化に対して転移が遅れるが降温時は転移が早まることが読み取れる。しかし後者に関しては、昇温時よりも降温時の方が転移が遅れがあり低い温度で転移する、という報告⁶⁾と異なっている。この理由の一つとして、試料を含む容器下部の温度と水温に差がある可能性が考えられる。

4 液滴の動的挙動の観察

4.1 表面微細加工による濡れ性変化の拡大

表面に粗さをもつ面上の液滴についてのモデルとして Wenzel モデルと Cassie-Baxter モデルが知られている。Wenzel 状態となり液滴が溝に浸み込んだ場合は、親水性面 ($\theta < 90^\circ$) がより親水に、疎水性面 ($\theta > 90^\circ$) がより疎水になる。Cassie-Baxter 状態となり液滴と溝の間に空間がある場合は、親水性面が疎水性面へと遷移する可能性がある。

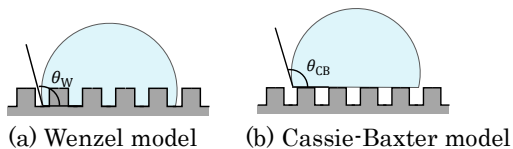


Fig.8 Wenzel model and Cassie-Baxter model

Wenzel 状態および Cassie-Baxter 状態の効果による濡れ性変化の拡大を目指して、ドライエッチングにより溝幅 15 μm 、溝間隔 25 μm 、溝深さ 30 μm の格子状溝を Si 基板に加工し、その表面に PNIPAM を固定して接触角測定を行った。測定結果を Fig. 9 に示す。LCST 以下では Wenzel 状態による接触角の減少が、LCST 以上では Cassie-Baxter 状態による接触角の増加が見られ、表面加工による濡れ性変化の拡大が確認できた。

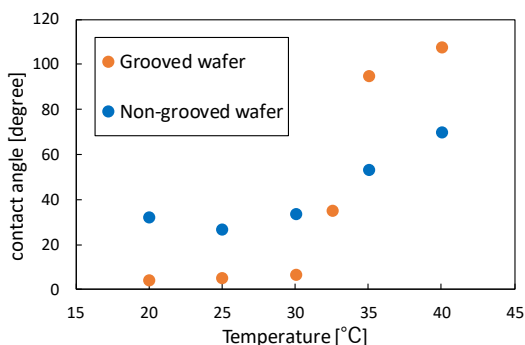


Fig. 9 Influence of groove on contact angle change

4.2 PNIPAM 固定面上での水滴の動的挙動

PNIPAM 固定面上に水滴を乗せ、ペルチェ素子によって LCST を跨いだ急激な温度変化を与えて水滴の接触角変化を観察した。昇温時は 20°C から 40°C まで上昇させ、1min 後の接触角変化を観察した。降温時は 40°C から 20°C まで低下させて同様の測定を行った。溝加工基板を用いた場合の昇温時の接触角変化を Fig. 10 に、降温時の接触角変化を Fig. 11 に示す。降温時は PNIPAM の濡れ性変化に伴う接触角の減少が見られているのに対し、昇温時は接触角が増加せずむしろ減少する、という結果が得られた。

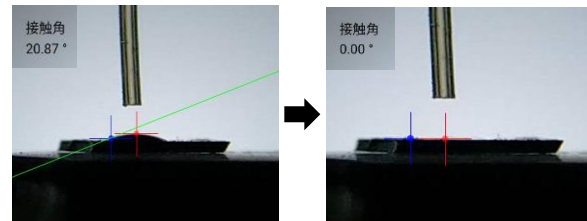


Fig. 10 Change in contact angle with heating

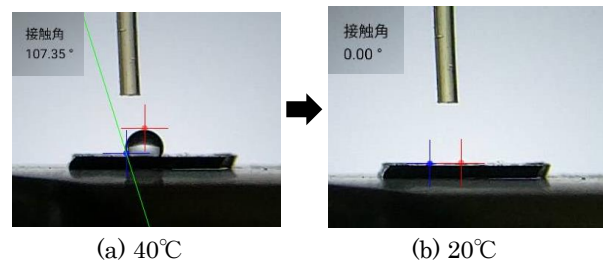


Fig. 11 Change in contact angle with cooling

4.3 水蒸気雰囲気における液滴の動的挙動

真空容器内にペルチェ素子、PNIPAM 固定基板、水を入れることで、水蒸気雰囲気では基板温度を一定に保ちながらの液滴挙動の観察を可能にした。基板温度を 10°C に保った場合の 30%LiBr 液滴の観察結果を Fig. 12 に示す。左の未加工基板と右の溝加工基板のいずれも、初期状態では LCST 以下の小さな接触角を示しているが、10min 経過後において LiBr 液滴の発熱による濡れ性の変化は見られず、小さな接触角を保ったままであった。

同様の実験を 50%LiBr 液滴で行った場合の観察結果を Fig. 13 に示す。初期状態では LCST 以上の疎水領域になっているのに対し、15min 経過後は LCST 以下の親水領域となっている。これは水蒸気雰囲気の影響で基板上の全ての PNIPAM の LCST に変化が生じている可能性がある一方で、LiBr 溶液の吸湿によって濃度が変化した結果、液滴直下の PNIPAM への自由水の供給によって LCST が 10°C を上回り、親水領域に遷移した可能性も考えられる。つまり、水蒸気雰囲気での LiBr 液滴においても表面の濡れ性の疎水側から親水側への遷移による接触角の減少を観察できたが、水蒸気雰囲気が PNIPAM の LCST に与える影響については正しく検証できなかった。



(a) Start observing



(b) 10 minutes later

Fig. 12 30% LiBr droplet on PNIPAM in water vapor



(a) Start observing



(b) 15 minutes later

Fig. 13 50% LiBr droplet on PNIPAM in water vapor

4.4 液滴の動的挙動特性についての考察

PNIPAM 表面が疎水側から親水側に遷移した場合は、PNIPAM の相転移が濡れ性に影響を与え接触角は減少するが、親水側から疎水側に遷移した場合は、PNIPAM の相転移は濡れ性に影響を与えず接触角は変わらない、あるいは減少する、という実験結果について、先行研究と比較して考察を行った。Pelton は、PNIPAM 表面の濡れ性は温度よりも表面の他物質との接触状態に大きく依存し、PNIPAM 表面が水に触れている場合、疎水基であるイソプロピル基が遠ざかるように移動するため温度を上げて

も疎水性にはならないだろう、と考察した⁷⁾。これは本研究の実験をよく説明しており、LCST を跨いで昇温させた場合に接触角が回復しないという結果は妥当であると理解できる。

5 結論と今後の展望

LiBr には PNIPAM の相転移を誘起する性質があり、LiBr 溶液の濃度上昇につれて相転移温度は低下していく。

PNIPAM 固定面の温度が LCST を超えるとコイル-グロビュール転移が生じるが、昇温時と降温時共に温度変化に対して機敏に応答し、20~40s程度で相転移の大部分が完了する。

PNIPAM 固定面に液滴が乗った状態で PNIPAM を相転移させたとき、固定面の濡れ性はより親水化する方向のみ変化し、表面の疎水化による液滴の接触角の増加や液滴移動は観察できなかった。

今後は、より詳細な相転移の時系列特性調査や、水蒸気雰囲気 PNIPAM の LCST に与える影響について調査する必要がある。また、臭化リチウム溶液が吸収器伝熱面上の高温化した場所から重力によって完全に除去された場合に、濡れ性の温度応答性による冷却能力の向上の可能性があるかについて、実験等で調査する必要がある。

文献

- 1) 石田尚之, "AFM および QCM-D を用いた環境応答性高分子のマイクロ構造直接観察と物性評価," *オレオサイエンス*, vol. 12, no. 4, pp. 151-158, 2012.
- 2) 木下裕美子, 朴チョンホ, 柳田保子, 初澤毅, "温度応答性高分子を用いたデバイスによる細胞継代培養法," 2013 年度精密工学会秋季大会学術講演会論文集, pp. 897-898, 2013.
- 3) N. Ishida and M. Kobayashi, "Interaction forces measured between poly(N-isopropylacrylamide) grafted surface and hydrophobic particle," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 297, no. 2, pp. 513-519, 2006.
- 4) T. G. Park and A. S. Hofman, "Sodium Chloride-Induced Phase Transition in Nonionic Poly(N-isopropylacrylamide) Gel," *Macromolecules*, vol. 26, pp. 5045-5048, 1993.
- 5) Y. G. Takei, T. Aoki, K. Sanui, N. Ogata, T. Okano and Y. Sakurai, "Temperature-Responsive Bioconjugates. 2. Molecular Design for Temperature-Modulated Bioseparations," *Bioconjugate Chem*, vol. 4, no. 5, pp. 341-346, 1993.
- 6) Y. Maeda, T. Higuchi and I. Ikeda, "Change in Hydration State during the Coil -Globule Transition of Aqueous Solutions of Poly(N-isopropylacrylamide) as Evidenced by FTIR Spectroscopy," *Langmuir*, vol. 16, pp. 7503-7509, 2000.
- 7) R. Pelton, "Poly(N-isopropylacrylamide) (PNIPAM) is never hydrophobic," *Journal Colloid and Interface Science*, vol. 348, pp. 673-674, 2010.