

分子構造から解析した抵抗低減剤

名古屋工業大学 大学院工学研究科 物質工学専攻
多賀 圭次郎、山本 靖

抵抗低減剤は、高層ビルの循環水における循環ポンプの消費電力を大幅に削減するものであり、Drag Reduction (DR) あるいはトムズ効果という現象を利用している。代表的な DR 剤は、セチルトリメチルアンモニウム臭化物 (CTAB) とサリチル酸 Na (SalNa) の混合物である。しかし、CTAB は殺菌作用があるので、より環境に低負荷な DR 剤が望まれている。以下に、新規 DR 剤の開発への取り組みを紹介する。

1. はじめに

臨界ミセル濃度 (CMC) の CTAB 水溶液 (約 1 mmol/kg) をスターラーで回転させると渦が発生する (図 1 (a))、これに SalNa を当モル量添加すると、渦が消失する (図 1 (b))。これを渦抑制 (Vortex Inhibition: VI) とよぶ。また、渦が消失した後でスターラーを停止すると、回転方向に動いていた水溶液中の気泡がゆっくりと停止し、次いで逆方向に戻る (図 1 (c))。これを跳ね戻りあるいは巻き戻り現象 (Viscoelastic Recoil: VER) とよぶ。これらの現象は、流体力学の分野ではよく知られた粘弾性現象のひとつであり、VI と VER を利用して DR 剤をスクリーニングしたという報告がある^{[1][2]}。VI と VER は、CATB/SalNa 混合物が水溶液中で紐のような集合体 (紐状ミセル) を形成することに起因するものと考えられ、高濃度 CATB/SalNa 水溶液の電顕写真も報告されている^[3]。そこで、VI と VER を用いて、いろいろな化合物の水溶液物性を調べることから始めた。

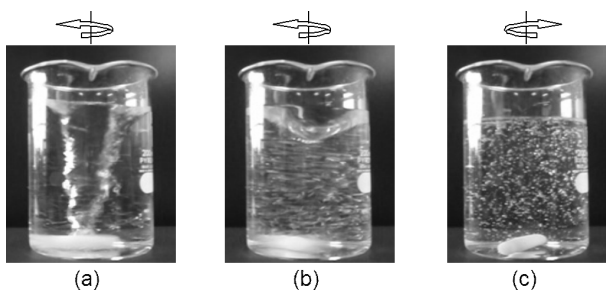


図 1 VIおよびVER: (a) 渦が発生している水、(b) DR剤を添加するとVIが発生、(c) 回転を停止すると、気泡が逆回転するVERが発生

2. CTAB/SalNa と一連の添加剤

添加剤の SalNa (2-ヒドロキシ安息香酸ナトリウム:

2-OHNa) には、OH 基をもたない安息香酸 Na (0-OHNa)、OH 基の位置異性体の 3-ヒドロキシ安息香酸 Na (3-OHNa) と 4-ヒドロキシ安息香酸 Na (4-OHNa) がある。そこで、主剤である CTAB (1.37mmol/kg, 500 ppm) に一連の添加剤を当モル量加えて攪拌した様子を図 2 に示した。これから、2-OHNa のみが VI を示しており、攪拌子停止後は、VI に続く VER を発現することがわかった。

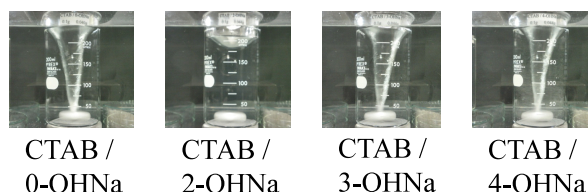


図 2 CTABと一連の添加剤のVI (25.0 °C: 500 ppm, 1000 rpm)

ところで、一般に界面活性剤の対イオンを有機物に置換すると CMC が下がることが知られている。そこで、イオン交換樹脂法^[4]を用いて CTAB の Br と 2-OHNa の Na⁺を除いた CTA-2-OH を合成し、CMC を測定したところ、CTA-2-OH の CMC は 0.16 mmol/kg となった。Angel らは、CTA/2-OH 水溶液について、CMC より高濃度での紐状ミセルの形成を示唆しており^[5]、また今栄らも同水溶液について VI および VER に関連のある spinnability (曳糸性) を報告している^[6]。これから、CTAB に比べて低濃度で CMC を示す CTA-2-OH は、VI 観測濃度付近 (1 mmol/kg) では紐状ミセルを形成していると考えられる。

3. なぜ CTAB と SalNa ?

図2に見られるように、2-OHNa のみが VI と VER を発現する。そこでその理由を何とか探し出そうと、一連の CTA-X-OH (X=0, 2, 3, 4) 化合物の結合エネルギーを DFT (B3LYP/6-31G(d)) 法で計算してみた。まず、CTA-X-OH (X=0, 2, 3, 4) の分子エネルギーを計算し、次いで CTA カチオンと X-OH アニオンの分子エネルギーを差し引くというものである。計算された最適化構造と結合エネルギーを図3に示した。

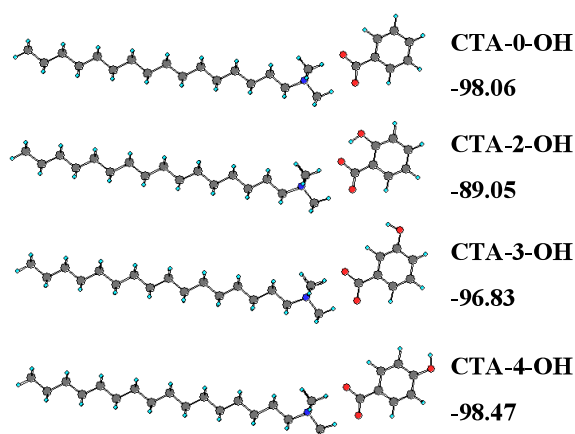


図3 CTAと一連の安息香酸誘導体の最適化構造と結合エネルギー (kcal mol⁻¹)

分子エネルギー計算は、真空中一分子として行なわれるので、この構造は水溶液中での正しい構造 (集合体時) を反映しているとはいえない。しかしながら、2-OH の値のみが結合エネルギーが低く計算され、他の誘導体はほぼ同じ値であることがわかる。2-OH イオンは CTA ミセル中に取り込まれているという NMR からの報告もあるので⁷⁾、定性的ではあるものの、CTA-2-OH の物性の特徴を何らかの形で反映しているものと思われる。

4. ノニオン性界面活性剤への応用

先に述べたように、主剤の CTAB は陽イオン性界面活性剤で殺菌性を有している。漏出による環境負荷の点から、諸外国では使用が制限されており、実用化モデル実験が行なわれているのは日本のみである。そこで、環境に低負荷な主剤を探していたところ、市販されている DR 剤の中に、非イオン性のアルキルジメチルアミンオキソド(ADMAO)があった。CTAB のトリメチルの一つのメチル基を酸素原子に置き換えたものである。そこで、図3

の CTA-X-OH と同様に、直鎖のアルキル基をもつ炭素数 16 の C16DMAO と一連の X-OH との混合物 C16DMAO/X-OH (X=0, 2, 3, 4) について、結合エネルギーを計算してみた。計算された最適化構造と結合エネルギーを図4に示した。CTA-X-OH の場合とは異なり、2-OH のみが結合エネルギーが高く計算され、他の誘導体はほぼ同じ値になっている。

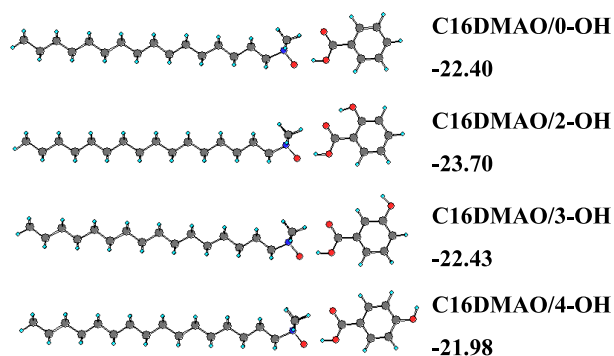


図4 C16DMAOと一連の安息香酸誘導体の最適化構造と結合エネルギー (kcal mol⁻¹)

そこで炭素数 14 の C14DMAO と一連の X-OH 添加剤の混合物について、図2と同様な水溶液物性を調べた (C16DMAO は室温では水に溶解しにくい)。その結果を図5に示した。これから、C14DMAO/2-OH のみ白色沈殿を生じ、他の誘導体については VI とこれに伴う VER を発現することがわかった。

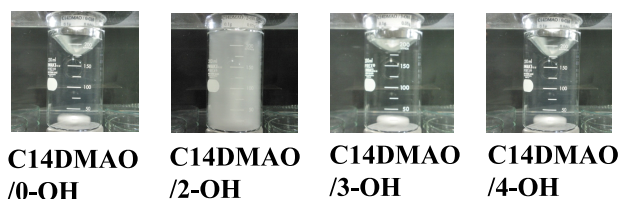


図5 C14DMAOと一連の添加剤のVI (25.0 °C: 500 ppm, 1000 rpm)

VI と VER を発現している C14DMAO/4-OH 水溶液に NaHCO₃ を当モル量添加すると直ちに渦が発生するので、主剤添加剤混合物は水素結合で構造が安定化されていると考えられる。実際、この C14DMAO/4-OH について主剤と添加剤の混合比を 0.8~1.2 まで変化させて VI 測定を行ったところ、等モル混合比で渦高さが最小であるという結果も得ている。

以上の結果をもとに、本学の機能工学専攻で流動抵抗

の研究を行なっている伊藤と玉野に⁸⁾、新規 DR 剤として C14DMAO/4-OH を提案し、DR 効果についての測定を行ってもらったところ、図6のような結果が得られた。尚、DR 剤として市販されている、アルキル鎖がオレイル基の DMAO (ODMAO) 単体の結果もあわせて示している。

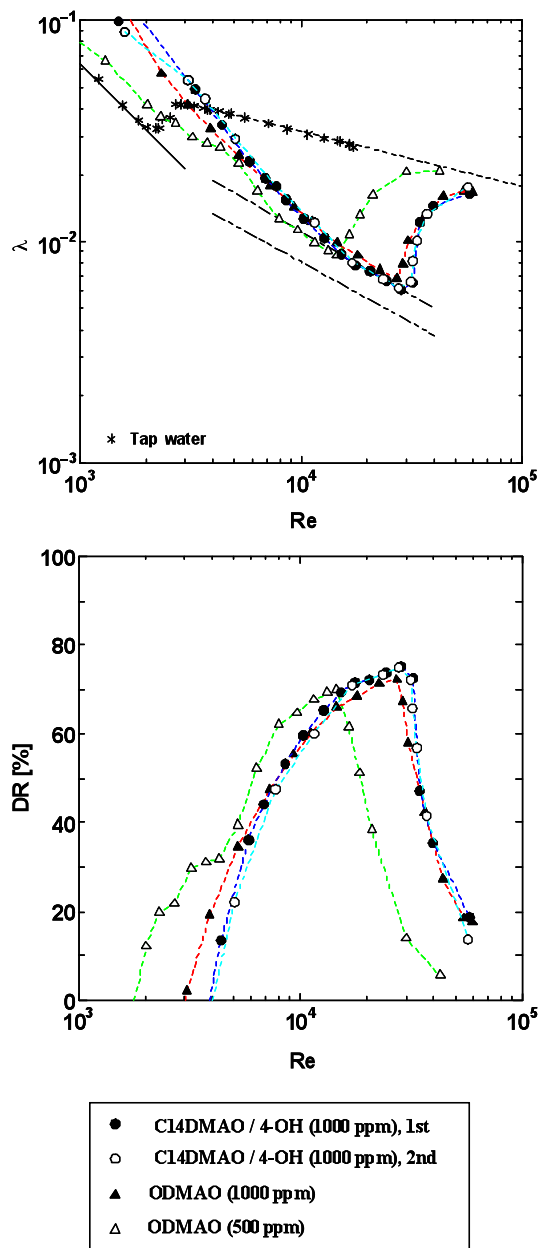


図6 C14DMAO/4-OHとODMAO単体のDR実験 (25°C) : (上) 管摩擦係数 (λ) とRe数、(下) DR効果

図6 (上) はレイノルズ数(Re)と流量抵抗を測定したものであり、ODMAO と C14DMAO/4-OH は濃度 1000 ppm では、ほぼ同じレイノルズ数のところで層流から乱流へと変化していることがわかる。また、図6 (下) は DR 効

果の結果であり、DR 効果はほぼ 70%近い結果が得られている。この結果より、C14DMAO/4-OH は新規 DR 剤の可能性はある。

5. 温度依存性

DR 剤の本来の目的は地域冷暖房への適用を目指したものであるので、様々な環境下での耐久性を調べる必要がある。そこで、これまで VI や VER を発現した混合物の他に、種々の化合物を添加剤として用いた混合物について、耐温度性の評価を行なった。その結果を図7に示した。尚、CTAB/SalNa の結果もあわせて示してある。C14DMAO/4-OH は 30°C 付近から VI が消失している。また、CTAB/SalNa と C14DMAO/0-OH はほぼ同様な温度依存性を示し、50°C 付近から VI が消失している。一方、クミン酸 (CumA) を添加剤とした場合、C16DMAO と ODMAO が幅広い温度範囲で VI を発現しており、CumA を添加剤とした混合物も有望な新規 DR 剤の可能性が考えられる。

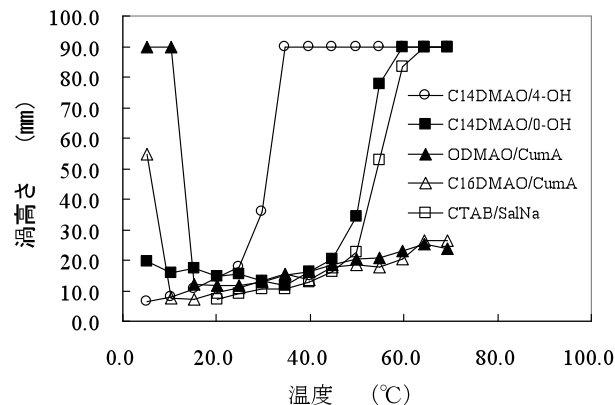


図7 種々のDMAOと添加剤の温度依存性

6. おわりに

以上の結果は、非イオン性 DR 剤の提案として、IACIS2012 で発表した⁹⁾。しかしながら、結合エネルギー計算 (図4) で、2-OH のみが他の化合物と比べて結合エネルギーが高いという結果が得られ、また C14DMAO /2-OH が白色沈殿を生じること (図5) に関して疑問が残っていた。実際、C14DMAO/2-OH の攪拌実験では、添加剤 2-OH を添加した直後は渦が減少し、その後、白色沈殿の出現と同時に渦が発生するという現象も観測していた。そこで、C14DMAO/2-OH について、主剤と添

加剤の混合比を変えて攪拌実験を行なったところ、主剤と添加剤の混合比が1:0.2~0.3のときに、白色沈殿が生じることなく大きなVIが観測された。等モルではない混合比において、水溶液中で紐状ミセルが形成されたものと考えられる。

VIやVERを発現する紐状ミセルの形成には、臨界充填パラメータ(CPP)が大きく寄与する。すなわち、今回紹介した種々のDR剤候補は、主剤の界面活性剤および添加剤が形成する極性基部分の大きさと界面活性剤の疎水基の長さがうまくバランスを取り、紐状ミセルを形成したものと考えている。

以上、新規DR剤の開発について分子構造の観点から紹介してきたが、実用化に向けては様々な課題が残されている。その一つはAging(老化、熟成)効果とよばれるものである。VIを発現する水溶液を攪拌し続けていると、数日後に突然、渦が発生することがある。これは、粘弾性発現要因とされている紐状ミセルが、温度またはせん断応力のために、球状ミセルあるいはベシクルなどの他の集合状態へと変化したためとも考えられるが、DR剤を長期間用いるためには、紐状ミセル状態をより安定に存在し続ける方法を検討していく必要がある。

また、今回紹介したものは主としてピーカー内で生じている現象であり、実際に適用するポンプ循環機構において、例えば管の内径や内壁の材質、循環経路の形状や循環速度といった諸条件に対して、適切なDR剤を適用する必要がある。

最後に、文献[5]のBayreuth大学Hofmann教授から、「IACIS2012の演題を見ていたら、DR剤についての報告があるのを知った。自分はDR剤の研究を30年来行なっているので詳細を教えてください。」と連絡があった。コロイドおよび界面化学の分野には、いろいろな界面活性剤に取り組んでおられる方が多いので、今後さらなる環境低負荷型DR剤が提案されることを期待する。

参考文献

- [1] 例えば、R. J. Gordon, A. Balakrishnan, *J. Applied. Polym. Sci.*, **16**, 1629 (1972).
- [2] J. L. Zakin, Y. Kawaguchi, Y. Talmon, D. J. Hart, *NEDO report*, Registration number: **2002EF001**.
- [3] T. Shikata, Y. Sakaguchi, H. Uragami, A. Tamura, H. Hirata,

J. Colloid Interface Sci., **119**, 291 (1989).

- [4] S. Gravsholt, *J. Colloid and Interface Sci.*, **57**, 575 (1976).
- [5] M. Angel, H. Hoffmann, M. Löbl, K. Reizlein, H. Thurn, I. Wunderlich, *Progr. Colloid & Polymer Sci.*, **69**, 12 (1984).
- [6] 例えば、T. Imae, K. Hashimoto, S. Ikeda, *Colloid Polym. Sci.*, **268**, 460 (1990).
- [7] U. R. K. Rae, C. Manohar, B. S. Valaulikar, R. M. Iyer, *J. Phys. Chem.*, **91**, 3286 (1987).
- [8] M. Itoh, S. Tamano, K. Yokota, M. Ninagawa, *Phys. Fluid*, **17**, 075107 (2005).
- [9] 14th International Association of Colloid and Interface Scientists, Conference (IACIS 2012), Sendai, Japan, **SIP17-14**.