

定温輸送用潜熱蓄熱材「CALGRIP®」の開発

Development of the Latent Heat Material 「CALGRIP®」 for Temperature Management Transportation

小松 敏*¹
Satoshi Komatsu

小宮山 晋*²
Susumu Komiyama

大久保 明彦*³
Akihiko Ookubo

鼎 健太郎*⁴
Kentaro Kanae

We have developed a sophisticated new LHM (Latent Heat Material) consisting of paraffin and olefinic block copolymer (OBC). This OBC-based LHM (OLHM) has a shape-stabilized capacity, keeping solid state both above and below the melting point of paraffin, and has a high fluidity above 80°C. Latent heat of fusion and melting point of the OLHM are slightly lower than those of pure paraffin. This slight difference in thermal properties indicates that OBC and paraffin are not completely miscible and at a phase-separated state in OLHM. From the results of paraffin leakage test, the maximum content of paraffin retained in OLHM was determined to be around 90 % in weight.

We observed that the internal temperature of a carton box, located in the thermal insulation box with packed OLHM, was kept constant for 100 hours. Due to its excellent thermal storage performance, the proposed OLHM can be promising candidate materials for temperature management transportation.

1 緒言

1997年に通商産業省・運輸省・建設省・農林水産省・警察庁が策定した『物流施策大綱』において、「荷主に対して物流改革を提案し、包括して物流業務を受託する新しいサービス」と定義されている3PL (3rd Party Logistics) は、荷主企業から見ると自身の本業ではないロジスティクス業務を、戦略的なパートナーとしての3PL業者に一括して外部委託する、ビジネスプロセス・アウトソーシングである。SCM (Supply Chain Management) の進展などによって物流の高度化が望まれるようになり、「選択と集中」を指向する荷主企業の増加、そして物流業界における規制緩和などによって登場した業態である。この業態の変化により物流業界では、輸送単価の高い医薬品・医療用材料

輸送に注目し、物流拠点の温度管理、物流ソリューションの提案が成されてきた。輸送時の温度管理システムに特長を持たせた具体例には、温調車を使用して定温輸送を行うシステムや保冷BOXに温調器を配備したシステムなどがあり様々な提案が成されている。しかしながら、温調車使用によるCO₂排出量の増大による昨今の環境負荷の問題、温調器不調による荷への損害の問題などリスクを含んだシステムであることは否めない。そのため、医薬品・医療用材料に関わるメーカーの3PLに対する要望は、環境負荷の少ない安全な定温輸送システムである。この解として、蓄熱材料を使用した定温輸送システムがあげられる。

このような蓄熱材料はその蓄熱量が十分に大きいことが必要であり、主にその材料の固体と液体の相変化に伴う潜熱蓄熱を利用するシステムが熱エネルギー利用の観点で効率的な手段の一つである。加えて、安全でハンドリングが簡便な材料が求められている。潜熱蓄熱材の中でn-

*1 1990年入社，高分子材料開発室

*2 2006年入社，高分子材料開発室

*3 1988年入社，高分子材料開発室

*4 1994年入社，高分子材料開発室

パラフィン、化石燃料の蒸留や植物油の加工から製造される化合物であり入手性に優れた化合物であること、相変化を繰り返しても化学的に安定なこと、人間の生活領域である温度帯での相変化温度が選択可能なこと等の特長を有している。しかしながら、n-パラフィンは引火性液体を有する危険物であり、使用時には液体の漏洩を防ぐ対策が求められる。これまでn-パラフィンの固定化による非危険物化手法として、高密度ポリエチレン、スチレンブタジエンブロックポリマー、スチレンブタジエンブロックポリマーの水素化物を形状保持材として用いる検討が行われている^{1)~5)}。これら形状保持化材との混合により、n-パラフィンが液化する相変化温度以上でも固体形状を保持可能であるが、形状保持化材と高温(一般には100℃以上)で混合する必要があるうえ、熔融粘度も高く成形加工性に劣る問題がある。また、十分な形状保持能を得るために比較的多くの形状保持化材と混合することが必要であり、得られる相変化物質の潜熱量が小さくなる傾向にある。

こうした問題を解決するために、筆者らはn-パラフィンとオレフィン系ブロック共重合体(OBC)の形状保持化材とから成る新しい潜熱蓄熱材料(OLHM)を開発した。本報告ではOLHMの構造とその特性、および実輸送を模擬した保冷性能評価結果について報告する。

2 実験

2.1 原料

この研究で使用したn-パラフィン系相変化物質、n-テトラデカン(C14パラフィン)、n-ヘキサデカン(C16パラフィン)、n-オクタデカン(C18パラフィン)は工業的に入手可能なものを用いた。パラフィンの形状保持材として使用したブロック共重合体(BCP)のうち、オレフィン共重合体(OBC)はJSR開発材料を使用した。比較として使用したBCPであるスチレンブタジエンブロック共重合体の水素化物(SBC)はクレイトンポリマー製(グレード名G1651)を使用した。OBCは結晶性オレフィンブロック(ハードセグメント)と非晶性オレフィンブロック(ソフトセグメント)から成り、SBCはハードセグメントも非晶性であることが、両者の違いである。

2.2 調整方法とサンプル表記

BCPをベースとした潜熱蓄熱材料(BLHM)はn-パラフィンとBCPとの熔融混合方法により調整した。OBCの場合は80℃で、SBCの場合は140℃で熔融混合した。4時間後、熔融状態のBLHMを所定の容器に流し込み室温まで冷却した。なお、特に言及のない場合、BCPとn-パラフィン類の混合割合は、10/90wt%にて行った。また、以下

の文中および表中のBLHMのサンプル番号は、左から一文字目がBCPの種類を示し、OBCの場合はO、SBCの場合はS、次の文字がn-パラフィン種を示している。たとえば、OC16LHMはOBCとC16パラフィンとから成る潜熱蓄熱材料を示している。

2.3 粘度測定

BLHMの粘度測定は、東機産業株式会社製RE80型粘度計と水循環器を用いて行った。測定部は水循環器にて80℃±0.1℃に保持した。すべての粘度測定は10rpmのローター速度にて行った。

2.4 示差走査熱量測定(DSC)

BLHMとn-パラフィンの相変化点、潜熱量の測定は、TAインスツルメント社製DSC Q20と液体窒素冷却器を用い、50mL/minの窒素気流下で行った。インジウムを温度、潜熱の校正に使用した。少量のサンプル(通常4mg)をアルミニウムパンに封入し、BLHMのサンプルはすべて、熱履歴を打ち消すためにまず100℃まで加熱し3分間保持、続いて10℃/minの速度で-50℃まで冷却し、さらに10℃/minの速度で100℃まで加熱する温度パターンで測定した。パラフィン単体の場合は、50℃まで加熱しその温度で3分間保持し、続いて10℃/minの速度で-50℃まで冷却し、さらに10℃/minの速度で50℃まで加熱する温度パターンで測定した。データは、一回目の冷却と二回目の加熱段階を採取した。

2.5 サーマルサイクル試験

BLHMの熱安定性をサーマルサイクル試験で評価した。上記方法で調製したOLHM(10g)をステンレス重りの入った30mLガラスバイアルに流し込んだ。OLHMを室温まで冷却し、底部に形状保持させ続いて蒸留水(10mL)をいれ、蓋を閉めた。そのバイアルサンプルをエスベック株式会社製熱衝撃チャンバーTSA-41L-Aにて0℃で30分間保持、続いて60℃で30分間保持のサーマルサイクル試験を50回、および100回実施した。サーマルサイクル試験後、水表面へのn-パラフィンのブリードアウトを目視確認し、水中に溶出したn-パラフィンをシクロヘキサンへ置換し、キャピラリーカラム(HP-1, 60m×0.25mm×1.0μm, J&W Scientific)を装着したHEWLETT PACKARD社製ガスクロマトグラフィーHP6890seriesを用いてn-パラフィンを定量した。

3 材料評価結果

3.1 形状保持状と流動性

図1にOC16LHMの溶融体およびその相変化時の状態

写真を示した。図1(a)は80℃におけるOC16LHMの高い流動性を示しており、成形加工性に優れていることがわかる。次いで相変化物質を25℃まで冷却したところ、半透明のゼリー状の固体に変化した(図1(b))。相変化温度18℃のC16パラフィンが25℃では液体状態であるが、OBCにより固定化されているためOC16LHM表面にC16パラフィンのブリードアウトは見られなかった。25℃のOC16LHMは容易に自由な形状に切り出すことができる。さらに0℃に冷却するとOC16LHMは硬い白色固体に変化した(図1(c))。固定化されたC16パラフィンが結晶化したためである。

OBCは、結晶性オレフィンブロック(ハードセグメント)と非晶性オレフィンブロック(ソフトセグメント)から成っており、OLHM中でポリマーネットワークを形成してパラフィンを保持していると考えている。溶融状態からの降温過程でハードセグメントはソフトセグメントの拘束点となるように結晶化していき、OLHM内でソフトセグメントのネットワーク間でパラフィンを保持することができる。観察結果から溶融状態の温度(80℃程度)から十分低い温度(25℃程度)ではその結晶性を損なうことなく、ハードセグメントが結晶化し、ポリマーネットワークを形成している。またOLHMは80℃以上では、結晶化したハードセグメントの拘束点での分子運動があがり、ポリマーネットワークが消失するため流体となる。OLHM分子の変化模式図を図2に示した。

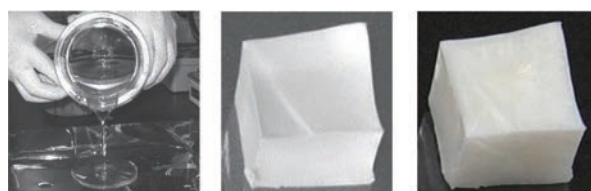


Figure 1 Pictures of OC16LHM (a) at 80℃, (b) at 25℃, (c) at 0℃

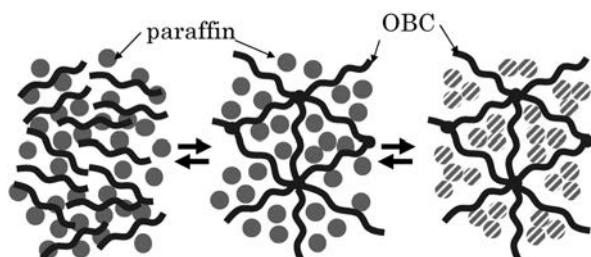


Figure 2 Schematic diagram of OLHM molecular structure (a) at 80℃, (b) at 25℃, (c) at 0℃

図1に示したように、80℃以上の温度でのOC16LHMは流動性を有しており、その80℃における溶融粘度は、およそ1Pa・s程度であった。OLHMはこの低い溶融粘度のために、容易に複雑な形状の容器に流し込むことが可能である。80℃以下の低温においてOLHMは固体に変わるが、すべてのプロセスは可逆的であるためOLHMは何度でも成型することができる。

比較として、図3にSC16LHMの状態を示す。SBCは形状保持化材として使用され、OBCと同様にブロックポリマー構造を有する。図3(a)より、115℃のSC16LHMは粘稠で流動性が悪いことがわかる。0℃、25℃のSC16LHMは、OC16LHMと同様の形状を示しているが、115℃のSC16LHMと80℃のOC16LHMの間には流動性における大きな違いが存在した。

SC16LHMの115℃における溶融粘度は20Pa・s以上であり、流動性の良い相変化物質ではなかった。溶融粘度の違いは、相変化物質の形状保持性を発現させるBCPのハードセグメントの分子構造の違いに起因している。OC16LHMのハードセグメントはオレフィン結晶性ブロックであるのに対し、SC16LHMのハードセグメントはポリスチレンブロックである。ポリスチレンブロックはn-パラフィンと相溶性が高いため、ポリマーネットワーク中でn-パラフィンを保持するのに十分な拘束力を得るためには、ポリスチレンブロックの分子量を大きくして相溶性を低くする必要がある。分子量が大きくなるとポリマー分子間の摩擦によるエネルギーロスが生じ、結果として粘度が高くなる。一方で、オレフィン結晶性ブロックはn-パラフィンとは相溶性が低く分子量を大きくする必要はない。これがOLHMの流動性が優れている理由である。

3.2 熱特性

新しい潜熱蓄熱材料を開発するにあたって、潜熱量と融解・凝固温度は鍵となる性質である。相変化物質の潜熱量が低い場合は蓄熱システムへの適用への魅力に欠けるものとなる。また、極端な過冷却(融解温度と凝固温度の差)が生じる場合は、その差を調整する手段が必要となる。

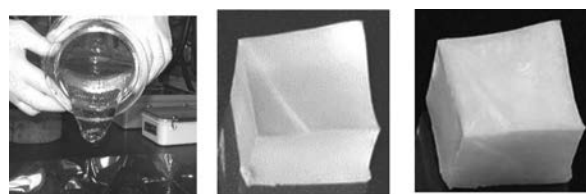


Figure 3 Pictures of SC16LHM (a) at 80℃, (b) at 25℃, (c) at 0℃

表1にOC14LHM, OC16LHM, OC18LHMとそれぞれに使用したn-パラフィンのDSC測定より計算された融解・凝固開始温度, 融解潜熱量を示す。OLHMの潜熱量は, 蓄熱システムへの適用が可能な十分な量であり, 作成に使用したパラフィンの重量比で計算される程度の値を示した。OLHMの融点, 凝固点はそれぞれで使用したn-パラフィンのそれらよりも若干低い値を示した。融点降下, 凝固点降下は, 媒質との相溶性がよい場合に顕著に表れる現象である。OLHMでn-パラフィンとの間で融点, 凝固点, 過冷却の度合いに変化が生じないことから, OBCのソフトセグメントはハードセグメントと同様にn-パラフィンとの相溶性が低く, OLHM中ではOBCとn-パラフィンとがよくミクロ相分離していることを示している。そのためOLHM中のn-パラフィンの結晶化挙動はOBCによってほとんど邪魔されない。

3.3 熱安定性

サーマルサイクル試験によりOLHMの熱安定性を評価した。潜熱蓄熱材の安定性とは, 長期にわたって同じ熱特性を維持することである。筆者らはOLHMからのn-パラフィンのブリードアウトの有無によって安定性を評価した。表2にサーマルサイクル試験後の水面目視観察(油滴発生有無)とガスクロマトグラフィー分析結果を示す。OC18LHMに関しては, n-パラフィン含量85.0wt%, 95.0wt%のサンプルも同様に試験した。サーマルサイクル試験後, 90.0wt%以下のOLHMは水面上にn-パラフィンは観察されず, またガスクロマトグラフィーで100回の温度変化サイク

ル後もn-パラフィンの漏洩が観察されなかった。

n-パラフィンの固体から液体の線膨張変化率は10%程度あり, ネットワークを形成しているポリマーは, この体積変化においても拘束点が保持され, ネットワークを保持できることが必要である。

上記の結果より, 90.0wt%以下のOLHM中のOBCのポリマーネットワークは, n-パラフィンの相変化に伴う体積変動を緩和し, n-パラフィンを良く保持していることが判明した。一方で, n-パラフィン含量95.0wt%のOC18LHM中のOBCポリマーネットワークは, n-パラフィンの相変化に伴う体積変化でネットワークが崩れてしまい, n-パラフィンの漏洩になって観察される。この結果より, システムに適用できる長期にわたって安定なOLHMのn-パラフィン含有可能量の最大値はおよそ90wt%であることが決定された。

3.4 保冷性能

保冷性能は, 実輸送を模擬し保冷BOX内に蓄熱材と荷箱を設置し, 荷箱内の温度が求められる温度範囲を維持する時間で評価した。図4に医薬品・医療用材料輸送

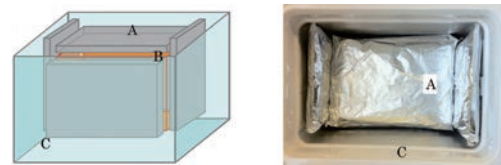


Figure 4 Experimental method

A) OC14LHM package (7kg, C1490wt%, packed into the film), B) Carton box (7.5 L), C) Thermal insulation box (25L)

Table 1 DSC analytical results of OLHM

Sample name	Melting point	Solidification point	Supercooling	Heat of fusion
OC14LHM	4.0°C	0.3°C	3.7°C	190kJ/kg
OC16LHM	15.8°C	13.6°C	2.2°C	200kJ/kg
OC18LHM	25.7°C	24.4°C	1.3°C	200kJ/kg
C14Paraffin	5.0°C	1.0°C	4.0°C	230kJ/kg
C16Paraffin	16.8°C	14.4°C	2.2°C	240kJ/kg
C18Paraffin	26.8°C	23.8°C	3.0°C	240kJ/kg

Table 2 Amount of paraffin leakage after thermal cycle test

Sample name	Paraffin content	Paraffin on the surface	Amount of paraffin leakage	
			After 50 cycles	After 100 cycles
OC14LHM	90.0%in weight	None	0ppm	0ppm
OC16LHM	90.0%in weight	None	0ppm	0ppm
OC18LHM	90.0%in weight	None	0ppm	0ppm
	92.5%in weight	Observed	350ppm	-
	95.0%in weight	Observed	1300ppm	-

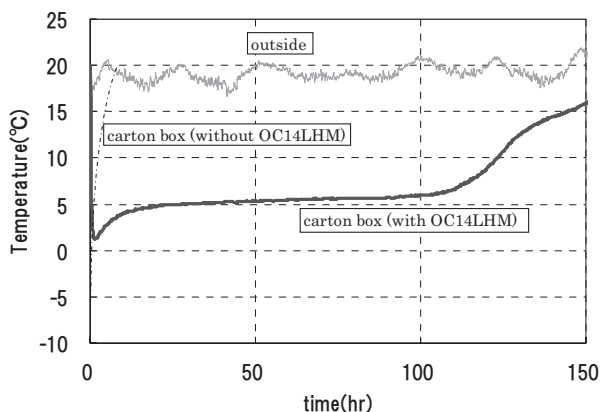


Figure 5 Thermal storage observation

で代表的な2~8°Cの温度管理に適したOC14LHM(4°CタイプCALGRIP®)蓄熱材, 荷箱および保冷BOXの配置を示す。蓄熱材は-20°C環境の冷凍庫に15時間以上放置し凝固後, 室温環境に30分放置し, 表面温度0°Cに調整し配置した。配置後, 保冷BOXの蓋を閉じ, 荷箱内に設置した温度測定器にて温度の経時変化を測定した結果を図5に示す。比較として, -10°Cの環境に放置した荷箱のみを保冷BOXに投入し, 同様に荷箱内の温度を測定した。

蓄熱材使用の場合, 荷箱内温度が2~8°Cを維持する時間は114時間となり, 空輸を含めた実輸送に十分耐えうる保冷時間を達成できることがわかった。

4 結果

JSRのポリマー重合技術を用いたOBCにより, n-パラフィンの相変化温度以上でも固体形状が保持可能な潜熱蓄熱材料を開発した。このOLHMは80°C以上の温度で可逆的に固体から流動性の高い液体状態に変化するため, 所望の容器に充填あるいは所望の形状に成形可能である。また, 熱安定性にも優れており, 長期に亘りn-パラフィンがブリードアウトすることなく高い潜熱量を保持することができる。この材料を使用した蓄熱材は, 定温輸送システムに十分適用でき, 環境負荷の少ない安全な定温輸送システムを可能とする。

発表先

医薬品国際物流研究会にて2012年11月30日に発表した。

引用文献

- 1) H. Inaba, P. Tu: *Heat and Mass Transfer*, **32**, 307-312, 1997
- 2) Y. Hong, G. Xin-shi: *Solar Energy Materials Solar Sells*, **64**, 37-44, 2000
- 3) M. Xiao, B. Feng, K. Gong: *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **69**, 293-296, 2001
- 4) M. Xiao, B. Feng, K. Gong: *Energy Convers Manage*, **43**, 103-108, 2002
- 5) M. Xiao, B. Feng, K. Gong: *Journal of Applied Polymer Science*, **93**, 1240-1251, 2004