



## ソーラーポンドに用いる高分子ゲルについて

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2013-11-19 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 村田, 幸進, 多賀, 正夫 メールアドレス: 所属:
URL	<a href="https://doi.org/10.24729/00007940">https://doi.org/10.24729/00007940</a>

## ソーラーポンドに用いる高分子ゲルについて

村田幸進\* 多賀正夫\*\*

## On Polymeric Gels for Solar Ponds

Yukinobu MURATA\*, Masao TAGA\*\*

## ABSTRACT

The polymerization of acrylamide and acrylic acid gels were examined using commercial agents which were not purified. Acrylamide gels were formed with N, N'-methylenebisacrylamide as crosslinker, ammonium persulfate as initiator and sodium sulfite as activator. Acrylic acid gels were formed with the same crosslinker and initiator as those of the acrylamide gels. The transparency of these gels was measured in wavelength 350—900 nm. An absorption was observed below 600 nm in the acrylamide gels and ascribed to that of impurities contained in the monomer and crosslinker. The transparency of the acrylic acid gels was higher than that of the acrylamide gels. The acrylamide gels showed a slight deterioration by exposing them to sunlight or heating them at 70°C. The acrylic acid gels showed excellent stability to sunlight but became fluid at 70°C.

Key Words: Solar Pond, Polymeric Gel, Transparency, Light Stability, Heat Stability

## 1. 緒言

ソーラーポンドは、安価で実用的な太陽エネルギーの集熱および蓄熱法として注目され、盛んに研究されている。<sup>1)</sup> ソーラーポンドの1つに塩水ソーラーポンドがあるが、このポンドでは池底部ほど濃度の高い塩水の濃度勾配を作り対流を抑制し、池底部の温度の低下を防いでいる。高分子電解質は、水溶液中では大きな電荷をもつイオンとなり、そのイオン間の相互作用で大きく広がるため、その水溶液は高粘度となる。この高粘度を利用して対流を防止する方法が提案され、L. A. Shaffer<sup>2)</sup> E. S. Wilkins<sup>3)</sup>および多賀<sup>4), 5)</sup>によって基礎的研究が行われている。このポンドの利点は、塩水の場合のように濃度勾配維持のための保守がいらぬことや、漏水した場合の害もないことである。<sup>1)</sup> 高分子電解質のゲルは、内部に水を多量に含有でき流動することが無いので、更に良好な対流防止層となる可能性をもつ。太陽光をポンド内部に到達させそのエネルギーを蓄積するためには、対流防止層は光の透過性が良く、かつあるていどの耐熱性を持たなければならない。また高分子ゲルは、紫外線

の照射によって分解することがあるので、耐光性も持たなければならない。M. Levy<sup>6)</sup>は、二・三の高分子ゲルのソーラーポンドへの応用について検討しアクリルアミドゲルが有望であるとした。本研究では、アクリルアミドおよびアクリル酸ゲルの実用化を念頭に置いた調製法やこれらのゲルの光透過性、耐熱性、および耐光性について検討した。

## 2 実験

アクリルアミドゲルは、所定濃度のアクリルアミド(AA)水溶液に架橋剤としてN, N'-メチレンビスアクリルアミド(BI)を溶解し、開始剤および活性化剤として過硫酸アンモニウムおよび亜硫酸ナトリウムを少量の水にとかして加えガラス製重合容器中で重合した。アクリル酸(AC)ゲルの場合には、アクリル酸水溶液のpHを水酸化ナトリウムで事前に調節した以外はAAゲルと同様に行った。モノマーや開始剤等の薬品は、市販の試薬1級を精製せずに用いた。モノマーには重合禁止剤等の不純物がふくまれているが、ポリマーゲルを用いたソーラーポンドの実用化の際には、モノマー等を精製しないほうがより簡便である。また常法では重合は、不活性ガス雰囲気下で行われるが、実用化の際に困難を伴うことも考えられるので、ガス置換は行わなかった。

昭和62年4月10日受理

\* 工業化学科 (Department of Industrial Chemistry)

\*\* 近畿大学 理工学部 (Kinki University, Faculty of Science and Technology)

### 3. 結果と考察

#### 3.1 アクリルアミドゲルの調製

AA 3wt%およびBI 0.06wt% (AAに対して2wt%) を水に溶解したモノマー濃度の場合の開始剤および活性化剤の濃度(wt%)について検討した。この濃度のゲルを以下3-2ゲルと表す。開始剤濃度が0.15% (モノマー濃度の1/20)の時には、活性化剤濃度を0.15~0.60% (モノマー濃度の1/20~1/5)まで変化させると重合容器の下半分だけにゲルが生じた。またゲル生成に2週間を要した。開始剤濃度が0.3%になると、活性化剤が0.15%でも16min後には重合容器全体にゲルを生じ、活性化剤の濃度を増すとゲル生成に長時間を要した。開始剤を0.45%とすると、活性化剤0.15%で8min後にゲルを生じた。開始剤濃度を増加させるとゲル生成時間は短くなるが、活性化剤濃度を増加させると長くなる。しかしながら、活性化剤を入れなければゲルはできなかった。以上の結果より3-2ゲルの重合では、開始剤濃度0.3%、活性化剤濃度0.15%が適当であり、モノマー濃度の異なるゲルでは開始剤濃度をモノマー濃度の1/10に活性化剤濃度を1/20に設定すればよいと思われる。

次にAAおよびBIの濃度について検討した。実験は約30°Cで行った。図1にはゲルの生じる組成を○で生じない組成を×でしめた。AAが2%の場合BIを10%加えてもゲルは生じなかった。AAが3%以上では、ゲルの生じる組成は3-2, 4-2, 5-1以上であり、最低組成は、3-2であった。

ゲル化時間の温度に対する依存性について検討した。ゲル化時間としてはゲルが固まり始める時間を取った。図2には3-2および4-2ゲルのゲル化時間と温度との関係を示した。温度の上昇とともにゲル化時間は短くなる。3-2ゲルのように濃度の低いものについては20°C以下の低温になるとゲル化しないこともあった。

#### 3.2 アクリル酸ゲルの調製

まず開始剤と活性化剤濃度をAAゲルで用いた条件と同一に設定してACゲルを重合してみた。ACの重合では、重合速度や重合度が重合系水溶液のpHに顕著に依存することが知られている。pHが2.6の時にはAC 5%, BI 25%であった。しかしながらアクリル酸は、活性化剤を使わなくても容易に重合した。開始剤濃度はそのまま活性化剤を入れずに重合した場合のゲルを生成するACおよびBI最低濃度は、pH=2.6でそれぞれ5%であった。pHが7付近ではゲルは生じなかった。pHが12ではAC濃度4%, BI濃度5%でゲルを生じた。活性化剤亜硫酸ナトリウムは、アクリル酸の重合

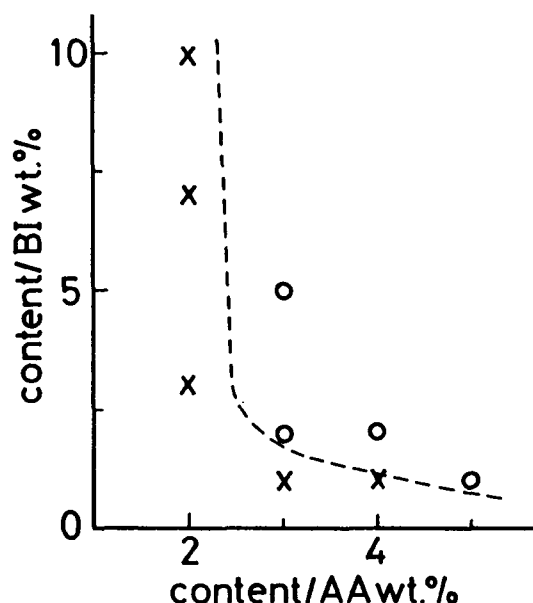


図1 ゲル生成とAAおよびBI濃度との関係

を阻害するようだ。pHをさらに増加させると5-3ゲルでも生じなくなる。以上の結果よりACゲルの重合ではpHは、6または12、開始剤濃度は、モノマー濃度の1/10が適当であると判断した。

#### 3.3 アクリルアミド-アクリル酸共重合体ゲルの調製

AA-AC共重合体ゲルは、pH=12ではAAとACの濃度の和が3%, BIが0.12%の場合(AAとACの濃度の和に対して4%)AC組成(AC濃度/AA濃度)0~1まで重合可能であった。

#### 3.4 ゲルの透過率

ゲルの透過率は、光路長5cmの分光光度計セル中で前記の要領で調製したゲルについて測定した。図3にはAA 3-2, 5-2, 7-2および9-2ゲルの透過率を波長に対して示す。AA組成が多くなると透過率は低下する。また600nm以下の波長域では顕著な透過率の低下が起こっている。また3-2, 3-3, 3-4および3-6ゲルの透過率を図4に示した。先と同様に600nm以下で透過率の低下が起こるが、BI組成の増加によるほうが、AA組成の増加によるよりも低下の程度が大きい。図5には再結晶によって精製したAAを重合した3-6ゲルと精製せずに重合したゲルの透過率を示した。精製したAAから重合したゲルのほうが透過率は良く、600nm以下の吸収はAAモノマーに含まれる不純物や重合

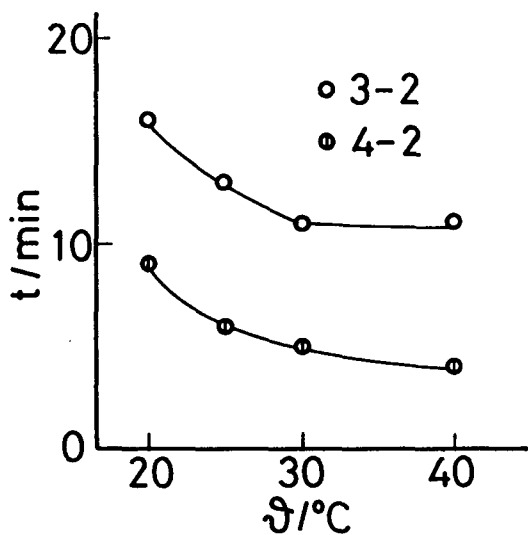


図2 ゲル化時間の温度依存性

禁止剤によると考えられる。BIには同一の不純物や禁止剤がより多く混入しているのであろう。またAAやBIのNH-COやC=Oの結合の吸収も600nm以下に有るので、これらの寄与も考えられる。以上の結果よりソーラーポンド用のゲルにはAA、BIとも濃度の低いものが良いが、BIは、できるだけ低濃度にすべきである。

ACゲル(5-2)の結果をAA(3-2)と比較し

て図6に示す。ACゲルでは450nmから顕著な透過率の低下を示すが、AAゲルよりも透過率は高い。またACとAAを等濃度共重合したゲルの透過率も同時に示したが、このゲルの透過率もAAゲルよりも高い。

多賀等<sup>3)</sup>の得たイオン性ポリアクリルアミド溶液の透過率と比較すると、これらのゲルの透過率ははるかに良好である。一般に均一な溶液を作成する際には攪拌するが、この際気泡も溶解する。高分子溶液は高粘性であるので、この気泡は長期間溶解したままとなる。イオン性アクリルアミド溶液の低透過率は、肉眼では確認できない微細な気泡の残存に関係している可能性がある。また本研究の調製条件を基に作成したAA3-2ゲルを用いたソーラーポンドは、イオン性アクリルアミド溶液を用いたものよりも良好な結果が得られた。<sup>7)</sup>

### 3.5 ゲルの耐光性と耐熱性

AAゲルの耐光性は、20ℓの容器に調製した3-2ゲルを40日間屋外に放置しその後のゲルの状況を観察することによって評価した。高分子は酸素の存在下で紫外線の照射を受けると分解することが有る。そこで酸素の影響を避けるためゲルの表面に水をはったり、透明シートで表面を覆ったりしたものも比較のために試験した。40日後ゲルだけのものは、表面から2.3cmが液状に分解していたが、水やシートで表面を覆ったものは1.5cmだけが分解していた。水やシートでゲルを酸素から遮断する

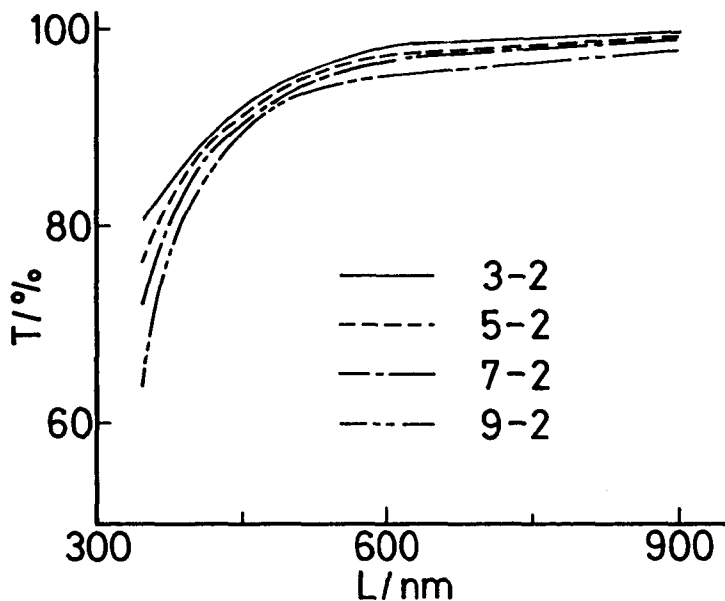


図3 透過率のAA濃度依存性

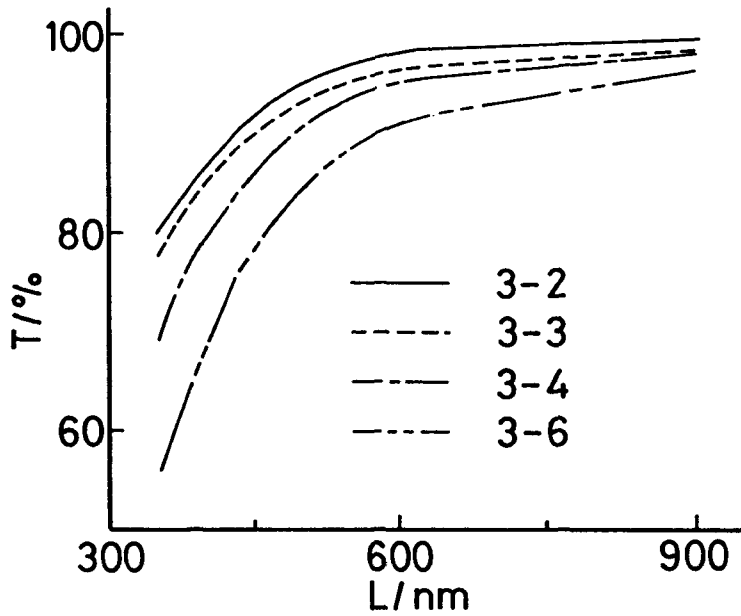


図4 透過率のBI濃度依存性

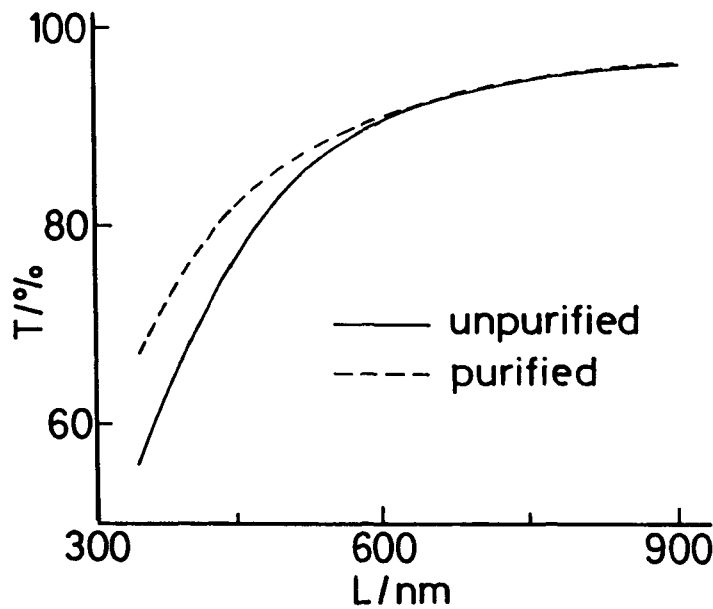


図5 精製AAを重合したゲルの透過率

と分解の進行を抑えることができる。ACゲルも表面を水で覆い試験したが、分解や着色は見られなかった。

耐熱性については70℃に調節した恒温槽にゲルを放置し、ゲル状態を観察し評価した。AA 3-2では40 min

で小さな気泡がではじめ、7h後には1.5 mm程度のものに成長した。20h後にはゲルは薄い黄色に着色した。精製AAモノマーから重合した3-2ゲルでは着色は非常に薄く、モノマーに含まれる不純物が着色の原因であ

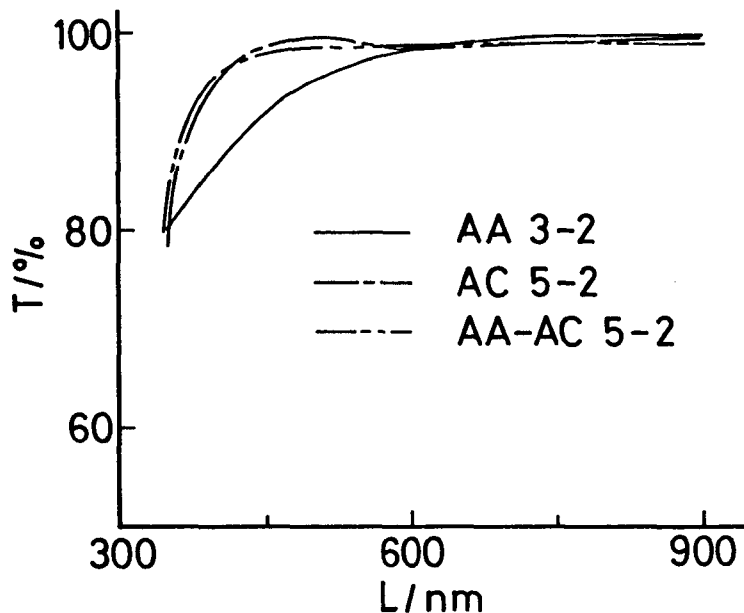


図6 AAおよびAA-ACゲルの透過率

ろう。pH=12で重合したACおよびAC-AAゲルは、70°Cで数時間で分解した。

#### 4. 結論

アクリルアミドおよびアクリル酸のゲルを調製し、光の透過率、耐光性および耐熱性を検討した。アクリルアミドゲルは、透過率および耐光性に若干の問題を持つが、これをソーラーボンドの非対流層として用いた予備的研究<sup>7)</sup>では、高分子電解質を用いるよりも良好な結果が得られた。アクリル酸ゲルは、アクリルアミドゲルよりも良好な透過率を示すが、耐熱性に問題があった。耐熱性を改善すれば、アクリルアミドゲルよりも良好な非対流層となる可能性がある。

最後に実験に協力頂いた卒業生小椋伸生氏に厚く感謝の意を表す。

#### 参考文献

- 1) 多賀正夫, 高田秋一, 金山公夫, 西村正和, 神保新一, 太陽エネルギー, 9, 24 (1983).
- 2) L.A. Shaffer, *Proc. of the Int. Solar Energy Society (New Delhi)*, 11, 71 (1978).
- 3) E.S. Wilkins, *Int. Society Energy Conversion Eng. Conf.*, 1726 (1981).
- 4) 多賀正夫, 松本俊郎, 大阪府立高専研究紀要, 17, 9 (1983).
- 5) 松本俊郎, 多賀正夫, 越智敏明, 大阪府立工業高等専門学校紀要, 18, 21 (1984).
- 6) M. Levy and D. Vofsi, *Organic Coation and Applied Polymer Science*, 46, 197 (1982).
- 7) 大阪府立工業高等専門学校機械工学科卒業論文, 昭和59年度, 平鍋, 西川.