

## 凍結防止剤の溶出制御技術

内山 智幸, 尾谷 賢, 蓑嶋 裕典  
平野 徹, 金野 克美, 大市 貴志  
斉藤 隆之, 吉田 光則

### Developing of Control Release Technique of Antifreezing Agent

Tomoyuki UCHIYAMA, Masaru OTANI, Hironori MINOSHIMA  
Toru HIRANO, Katsumi KONNO, Takashi OHICHI  
Takayuki SAITO, Mitsunori YOSHIDA

#### 抄 録

コート法を冬期間の凍結路面に対する有効な対策として用いるには、シーズンを通して凍結防止剤を滲み出させる必要がある。市販されている凍結防止剤をそのまま用いた場合、初期段階で過剰な溶出により凍結防止には良好な効果を示すが、短期間でその効果が低下する事から、溶出速度を制御する必要がある。

本研究では、凍結防止剤の粒度調製およびワックスによる表面改質を行い、その接触角、水中溶出速度を指標とし溶出制御技術について検討を行った。その結果、乾式混合法によりワックスの表面改質が可能となり、その濃度により段階的な撥水性が付与された。本法にて処理された  $\text{CaCl}_2$ , CMA はその初期溶出速度比で最大三桁の範囲まで変化する事が分かり、コート層に練り込む事により、初期の過剰放出を抑制するとともに、滲み出す期間の延長が可能と考えられた。

#### 1. はじめに

北海道では、積雪期の道路の安全確保のために除排雪と車の機能性に依存してきた。しかしながら平成3年度から札幌市を皮切りにアスファルト露出路面でのスパイクタイヤの使用が禁止となり、現在では北海道全域においてスタッドレス時代を迎えるに至っている。そのために冬道での安全対策の一つの柱であった車の機能性に依存することには限界があり新たな対策が必要となってきた。そこで、冬期間の道路の安全対策として、これまで以上に緻密な除排雪体制を整えると共に本道においては比較的使用量の少ない凍結防止剤の活用が重要な対策として見直されようとしている。これまでも塩化物系の顆粒、液状凍結防止剤が散布され、環境への影響なども懸念されている。

この様な背景のもとで、ポリマーモルタル中に凍結防止剤を配合し、路面上にコーティング（以下コート法）して冬期間の路面上の雪氷と路面との凍結による付着を防止するシス

テムの開発が検討されている。<sup>1)</sup> しかしながら市販の凍結防止剤では溶出制御が難しく長期間その効果を持続させる事が困難である。

本研究では、コート法に適した表面改質による徐放性機能を有した凍結防止剤の開発について検討を行った。

#### 2. 試料および試験方法

##### 2.1 試 料

供試した凍結防止剤は、 $\text{CaCl}_2$ （2水塩、セントラル硝子KK製）、 $\text{Ca}\cdot\text{Mg}$  酢酸塩（CMA100顆粒 クライオテック(株)製 以下CMA）である。なお、CMAは $\text{Ca}\cdot\text{Mg}$  酢酸で $\text{X}:\text{Y}=3:7$ （モル比）である。表1にそれらの性状を示す。なお、試験にはカッターミルにて低温粉碎、振動篩にて分級後、0.1mm以下、0.1~0.5mmに粒度調整し用いた。また、表面改質剤は、PW500（mp.85℃  $D_{50}=10\mu\text{m}$  東洋インキ(株)製）、パラフィンワックス（mp.65℃、キシダ化学(株)製）、ポリ

表1 凍結防止剤の性状

	組成	平均粒度 (mm)	粒子形状	充填密度 (g/cm <sup>3</sup> )	pH
CaCl <sub>2</sub>	2 水塩	2	球状	0.72	8.1
CMA	CaMg 塩	2	球状	0.70	8.4

シングワックス-103 (mp.83℃ カルナバワックス フロイント産業(株))FD-700(mp.64℃ 大豆油水添ワックス 川研ファインケミカル(株))を用いた。

2.2 ワックスのコート方法

2.2.1 ホットプレート法

ビーカーに所定量のワックスを採り、ホットプレート上でワックスを溶融(各ワックスの溶融温度+30℃)、次に凍結防止剤を混合し、冷却固化させる。これを粉碎、分級により粒度を調整し、溶出試験の試料とした。(以下ホットプレート法)

2.2.2 乾式混合法

乾式混合法は、凍結防止剤、表面改質剤の所定量を攪拌混合造粒機(メカノミル 岡田精工(株)製)に採取し、常温にて予備混合を行った後、攪拌しながら容器ジャケット部に熱媒体を循環させ、各種処理温度まで昇温、一定時間(600s)保持し凍結防止剤表面にワックスを溶融カプセル化させた。その後攪拌しながらジャケット部に冷却媒体を循環し常温まで冷却した。(以後DM法)。

2.3 表面処理凍結防止剤の評価

凍結防止剤の表面状態の評価はSEMによる表面観察、水との接触角および水中への溶解速度により行った。

2.3.1 接触角による評価

凍結防止剤のワックス処理の目的は、凍結防止剤自身の溶出速度を制御させる事、および親水性であるCMAと樹脂との濡れ性を向上させ、道路に塗布したときのコート層を緻密化させ水の浸透を抑制し、凍結防止剤の路面への溶出速度を制御することにある。そこで、道路にコートした場合の二次元方向からの水の浸透モデルに近い接触角を用い評価を行った。接触角は試料をプレス成形(20t/30mmφ)し、自動接触角計(CA-Z型 協和界面科学(株)製)により測定した。

2.3.2 水中溶出試験

三次元方向からの評価法として、各種凍結防止剤の水中溶出試験を行った。蒸留水100mlをビーカーに採り、スターラーで攪拌を行いながら凍結防止剤を所定量加え、この時の水中のCa<sup>2+</sup>濃度の変化をイオン電極にて測定し、凍結防止剤の水中溶出速度を求めた。なお、試料の所定量とは全てが溶出した時点でCa<sup>2+</sup>濃度が約50(mg/l)となる量である。

3. 凍結防止剤の溶出速度の制御モデル

コート法を冬期間の凍結路面に対する有効な対策として用いるには、シーズンを通して凍結防止剤を滲み出させる必要がある。これまでの予備試験の結果、市販の凍結防止剤をそのまま用いた場合、初期の段階では過剰なほどの凍結防止剤の溶出により良好な凍結抑制効果を示すが、1カ月程度で徐々にその効果が低下する。ただし、低下後もコート層内には凍結防止剤が残存していることが認められている。そこで本道のように降雪期間が4~5カ月と長い地域においてはその溶出速度を制御する必要がある。また、水和物を持つ凍結防止剤は有機系コート材との濡れ性が悪く使用する事が出来ない。これらを改善するためにも凍結防止剤の表面改質を行い、水に対する徐放性機能ならびに有機系材料との濡れ特性の改善が必要となる。

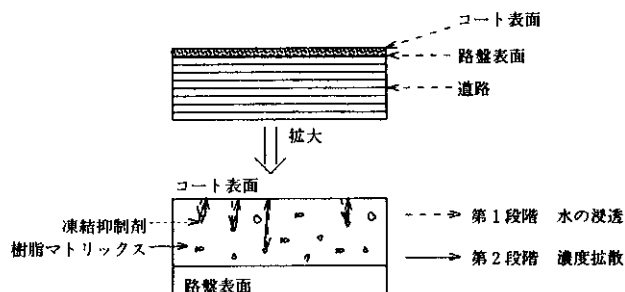
ここで、コート層からの凍結防止剤の溶出のモデルを以下に示す。

コート層からの凍結防止剤の溶出は、

第一段階：水がコート層表面から細孔を通り、層内の凍結防止剤へ到達する(水の浸せき)。

第二段階：水に溶出した凍結防止剤が濃度拡散により再び細孔を通りコート層表面に輸送される。(凍結防止剤の拡散)

予備試験でのコート法が初期段階で凍結抑制効果を持続するのは、水あるいは凍結防止剤の拡散にコート剤がマトリックスとして効いているため、塗膜厚さdが最も効果的に寄与すると思われる。しかしながら、凍結抑制効果を持続させるためにdを厚くするにはコート法の目的からも限界があり、その他の方策が必要となる。コート剤、凍結防止剤と水の濡れ性、細孔の形態、それらの経時的变化など複雑に関与するため、第一段階および第二段階いずれが律速となるかは断定できないが、第一段階がある条件で律速となると仮定すると、凍結防止剤の粒度およびコート剤との濡れ特性を改質する事によりコート層内の細孔の形態を変化させ、水の浸せき速度の制御が可能になるものと推察される。



コート層からの凍結抑制剤の溶出モデル

4. 結果及び考察

4.1 ホットプレート法

4.1.1 表面観察

ホットプレート法による表面処理品のSEM写真を図1に示す。カルナバワックスにてCMAが覆われている状態が認められる。

4.1.2 凍結防止剤の溶出速度

CaCl<sub>2</sub> および酢酸カルシウムの中水溶出速度を図2に示す。これらは凍結防止剤として用いられる無機塩、有機塩の代表的なものである。CaCl<sub>2</sub>の溶出速度は非常に早く、イオン

電極での追従が限界と思われた。また、溶出速度は表面積、つまり粒度に依存するが、溶出速度が速いために本実験条件ではその差異を顕著に認めることが出来なかった。これに比べ、試薬酢酸カルシウムは粒度が0.4mm以下ではCaCl<sub>2</sub>と同様な溶出速度を示したが、それ以上の粒度においては低下し、有意な差を示した。CMAの溶出速度は図3に示すように試薬酢酸カルシウムと同様であるが、溶出されるCa<sup>2+</sup>量はCa<sub>x</sub>Mg<sub>y</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2(x+y)</sub> X:Y=3:7(モル比)より計算される量の50%程度であった。水中での溶出速度はその表面積に比例すると考えられる。表2にCMAの粒度別による表面積と溶出速度を示す。ここでの溶出速度はCa<sup>2+</sup>濃度が

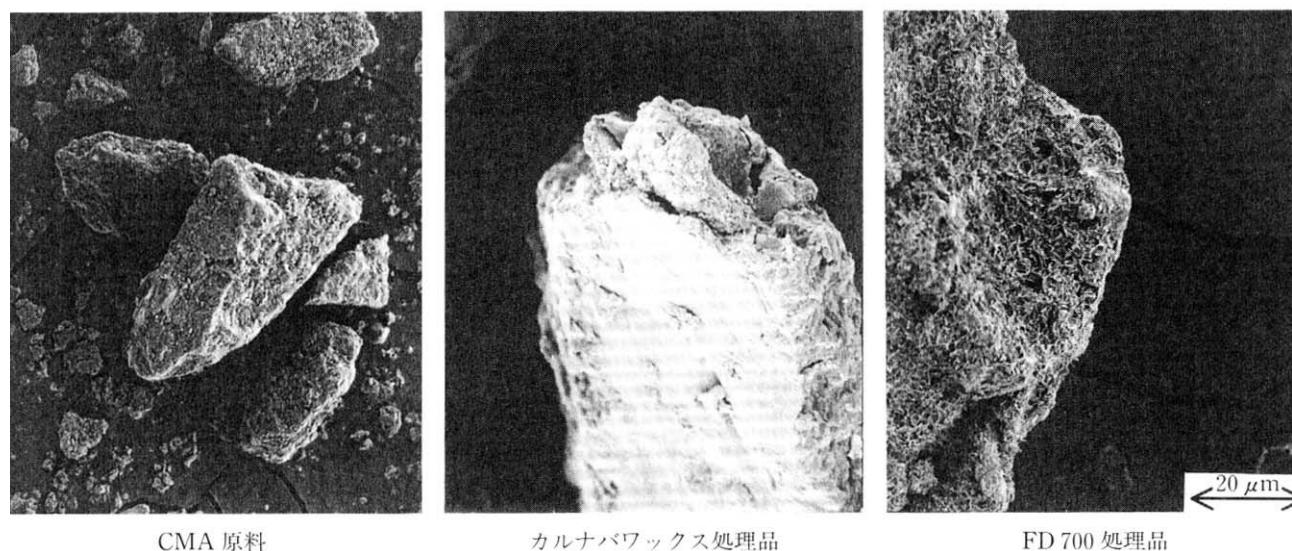


図1 ホットプレート法による表面改質例

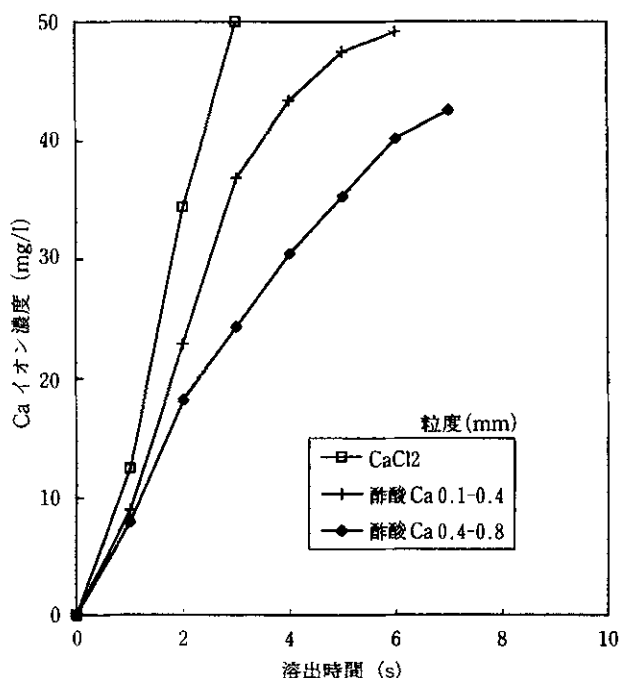


図2 各種薬剤の中水溶出速度

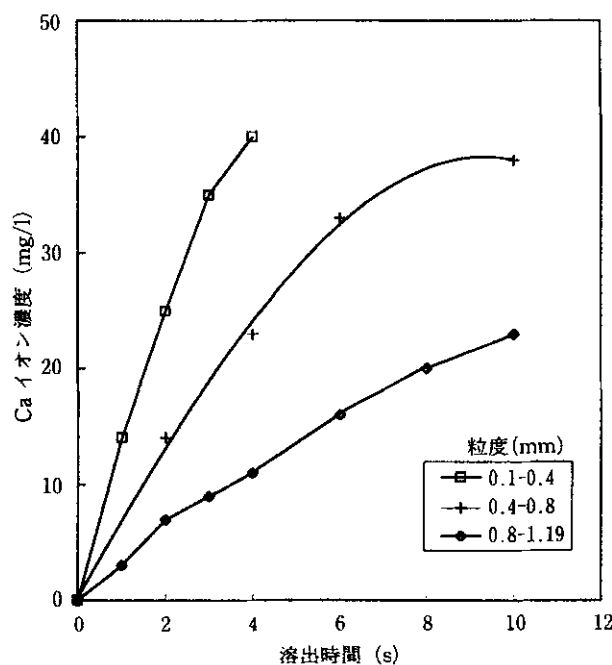


図3 市販CMAの中水溶出速度

初期の直線的に増加する範囲を最小二乗法にて算出した値を用いた（以後 初期溶出速度 (mg/l・s) とする）。

表 2 市販 CMA の水中溶出速度比

平均粒径(mm)	1.0	0.6	0.25
表面積比	1	1.7	4.1
溶出速度比	1	1.9	3.6

平均粒径 0.6mm は比較的良好一致を示すが 0.25mm は速度が遅くなっている。これは測定機の応答速度の限界によるものと思われる、これより試算すると平均粒径 0.25mm の CMA 溶出速度は約 11.5 (mg/l・s) となる。同一量の凍結防止剤をコート層に配合する場合、粒度によりその表面積、個数が著しく変化する。これはコート層の充填構造に影響を与え、水および凍結防止剤への拡散にも影響するものと思われる。そこで、粒度の違いによる溶出速度も合わせて検討した。

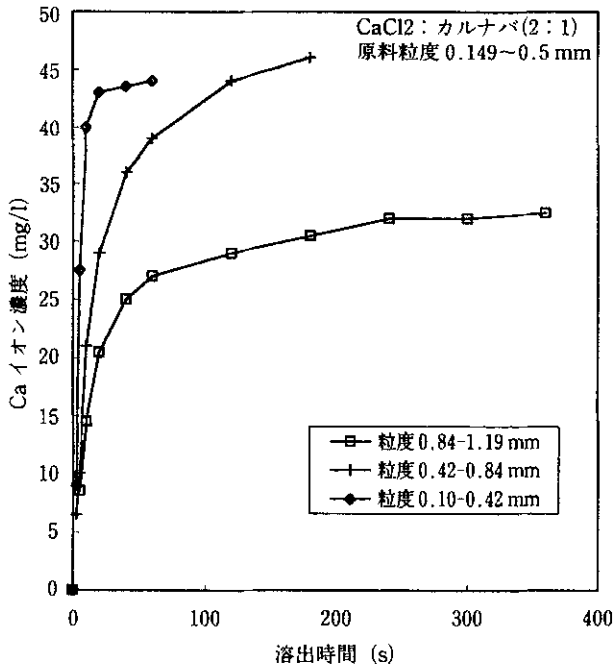


図 4 カルナバワックス処理 CaCl<sub>2</sub> の水中溶出速度

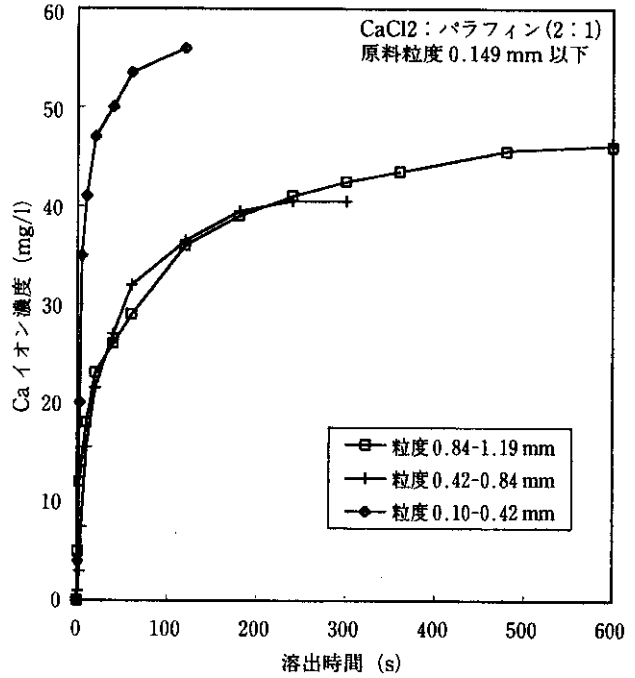


図 6 パラフィンワックス処理 CaCl<sub>2</sub> の水中溶出速度

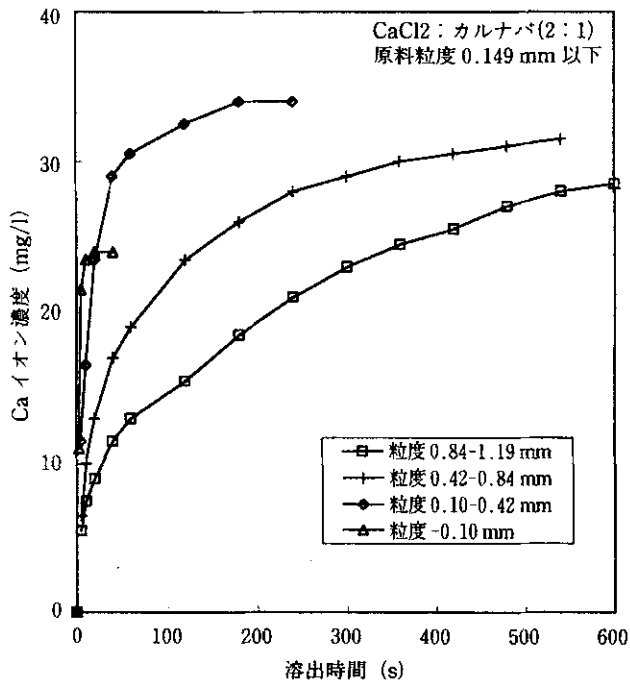


図 5 カルナバワックス処理 CaCl<sub>2</sub> の水中溶出速度

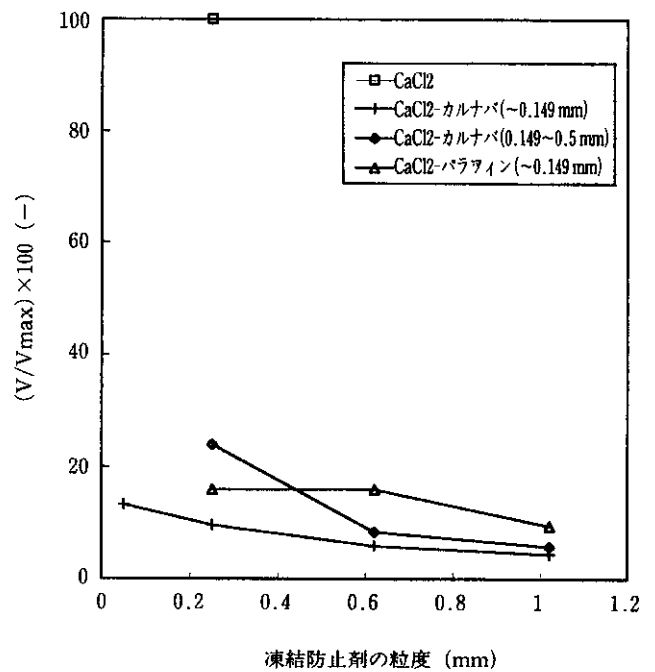


図 7 各種 CaCl<sub>2</sub> の水中溶解速度比

また、コート層における溶出は非常に希薄であり水分の拡散も一方向（多くはトップダウン）からのものであり、実際はコート層での溶出速度の関係を求める必要がある。

4.1.3 CaCl<sub>2</sub> のワックス処理による溶出速度

原料 CaCl<sub>2</sub> の粒度の違いによるカルナバワックス処理の溶出速度を図 4, 5 に示す。ワックス処理をする凍結防止剤の粒度（原料粒度）と処理後の粒度（測定粒度）との組み合

わせによりその初期溶出速度は 0.75~4.17 (mg/l·s) と 5.5 倍程度の差を生じる事が認められた。また最も溶出速度の低下を示した原料粒度 0.149mm 以下、測定粒度 0.84~1.19 mm の中期と無処理 CaCl<sub>2</sub> との溶出速度比は、約 1 : 360 となった。次にパラフィン処理による溶出速度を図 6 に示す。カルナバワックスに比べ粒度による速度差は小さい値を示した。粒度調整およびワックス処理した CaCl<sub>2</sub> 水中への初期

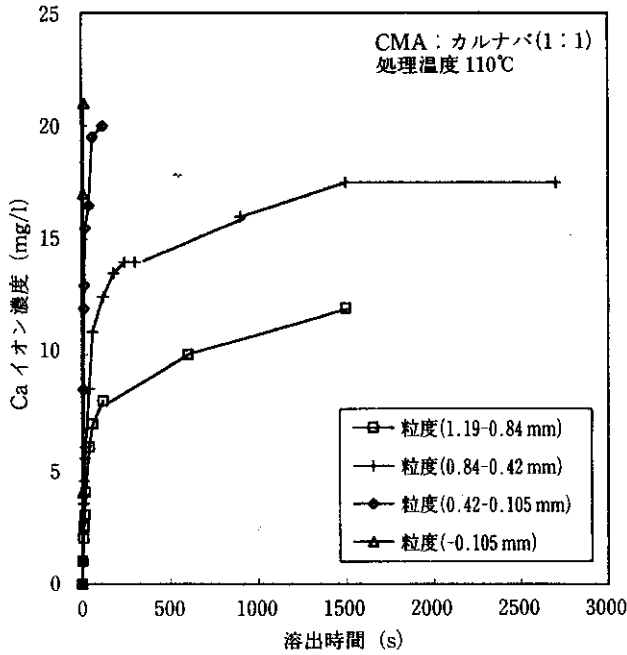


図 8 カルナバワックス処理 CMA の水中溶出速度

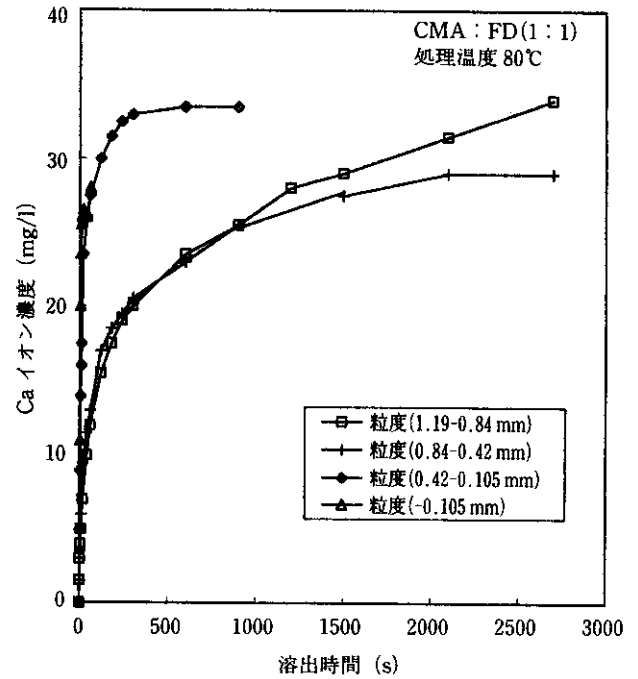


図 10 FD 処理 CMA の水中溶出速度

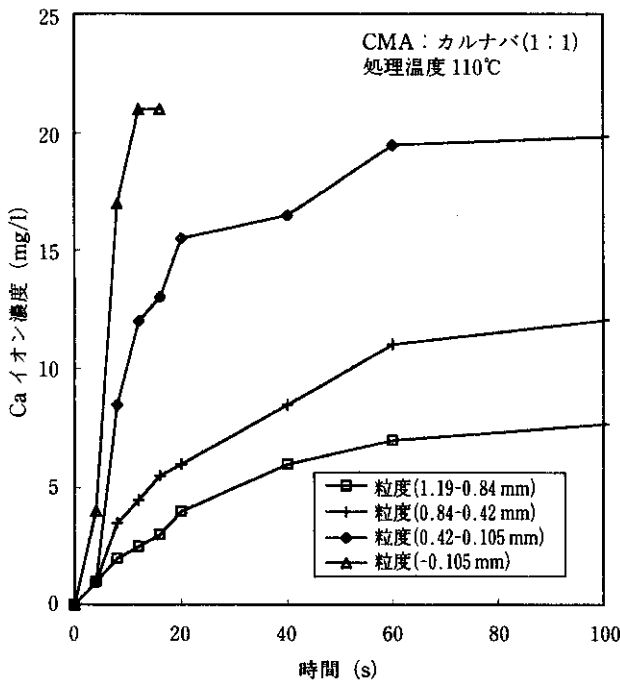


図 9 カルナバワックス処理 CMA の水中溶出速度

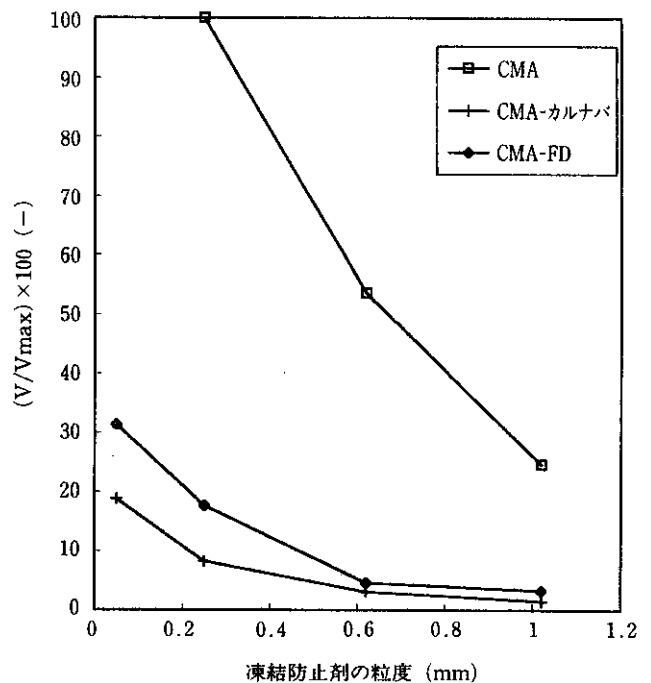


図 11 CMA の水中溶解速度比

溶出速度を無処理 CaCl<sub>2</sub> により正規化したものを図 7 に示す。ワックス処理は溶出速度でみると市販 CaCl<sub>2</sub> の 17 (mg/l・s) から 5 (mg/l・s) 以下に抑制する効果を示した。これらは実用化のためには過剰気味のコート量 (33wt%) であり、工業的な表面処理方法を考慮するとワックスによる CaCl<sub>2</sub> 表面改質による溶出抑制効果の限界を示すものと思われる。

#### 4.1.4 CMA のワックス処理による溶出速度

##### (1) 粒度の影響

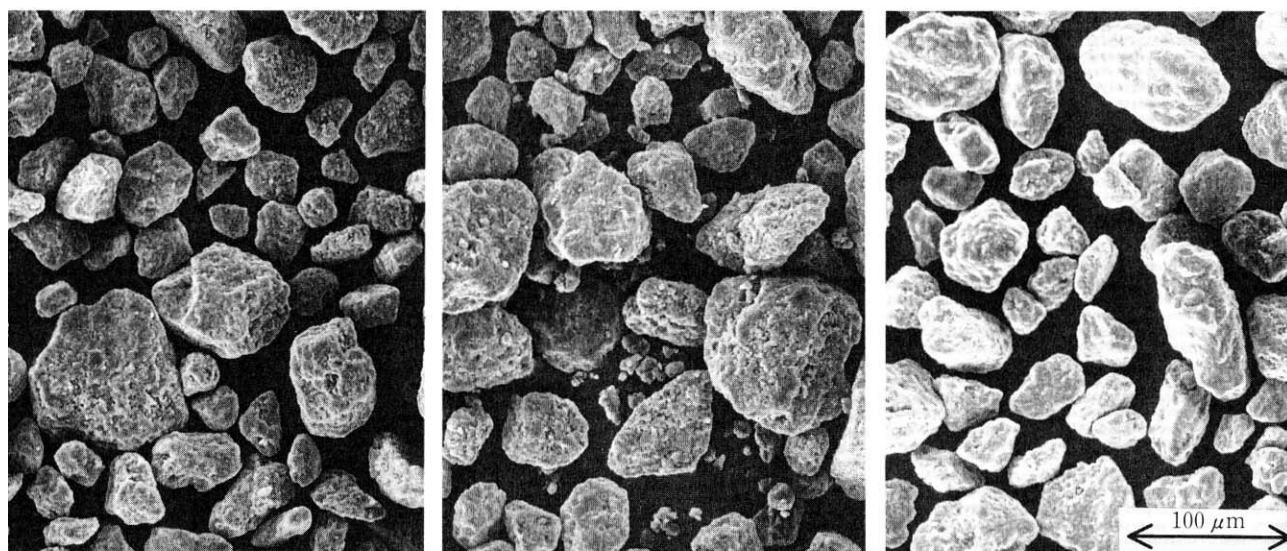
CMA のカルナバワックス処理 (処理温度 110℃) による溶出速度の結果を図 8, 9 に示した。粒度の違いによる初期溶

出速度は 0.15~1.9 (mg/l・s) の範囲で変化し、無処理 CMA の最も溶出速度の速い原料粒度 0.42mm 以下と比べ約 1/70 となった。

##### (2) 処理温度の影響

図 10 に融点のより低い FD-700 (処理温度 80℃) を用い、処理温度と溶出速度の関係を示した。カルナバワックスに比べ幾分溶出速度の範囲は狭まったが、大きな差が認められないことから、CMA のワックス処理温度としては 120℃ 程度までは可能と考えられた。

以上の結果より、図 11 に CMA の粒度調整および、ワック



CMA 原料

CMA 原料+PW 500 混合処理品

CMA 原料+PW 500 熱処理後

図 12 DM 法による表面改質例

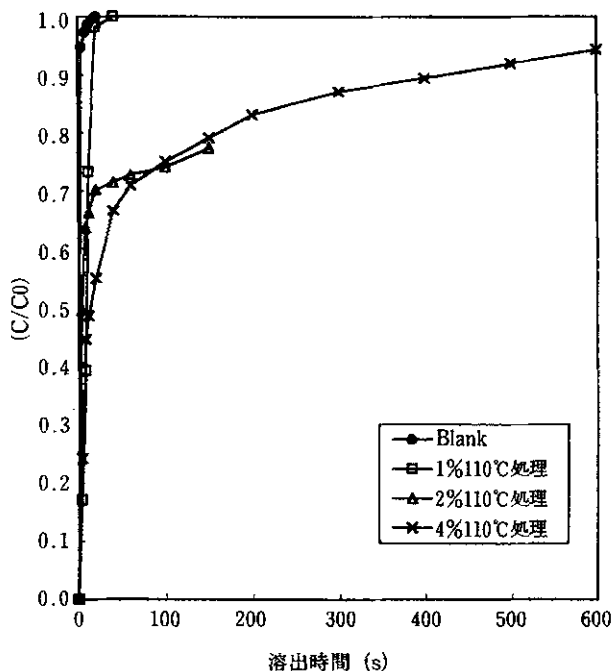


図 13 DM 法による PW 500 処理 CMA の水中溶出速度

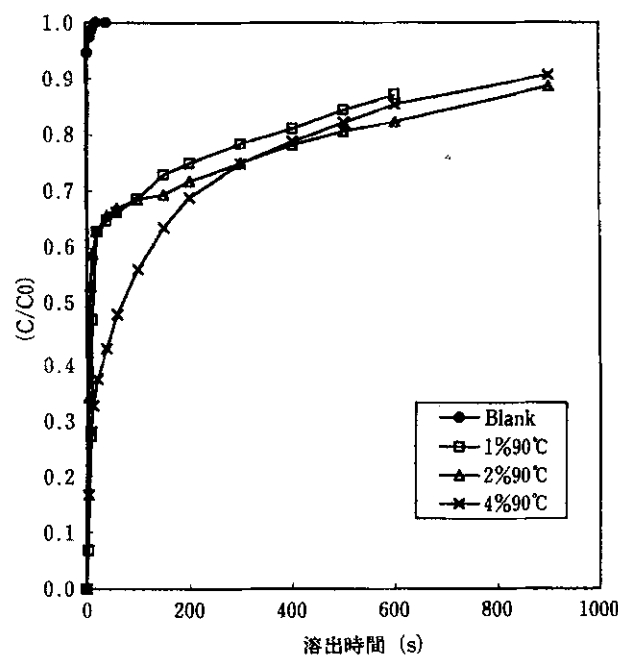


図 14 DM 法によるパラフィン処理 CMA の水中溶出速度

ス処理により水中への溶出速度を無処理 CMA により正規化したものを示した。図に示される様に、市販 CMA の粒度調整により比較的広い範囲での溶出抑制効果が可能であり、更にワックス処理により最大で三桁の溶出速度の制御が可能である事が示された。

4.2 DM 法による表面処理

4.2.1 表面観察

DM 法による表面処理過程の SEM 写真を図 12 に示す。本

法においては初期の混合状態と比較し、熱処理後はワックスの溶融により凍結防止剤表面の平滑化および微粒子の減少が認められた。

4.2.2 ワックス濃度の影響

ワックスのコーティング量と水への溶解速度の関係を図 13, 14 に、接触角との関係を図 15, 16 に示す。水への溶解速度はいずれのワックスにおいても初期は無処理(Blank)のものと同様の挙動を示すが、徐々に溶出速度は低下する。この

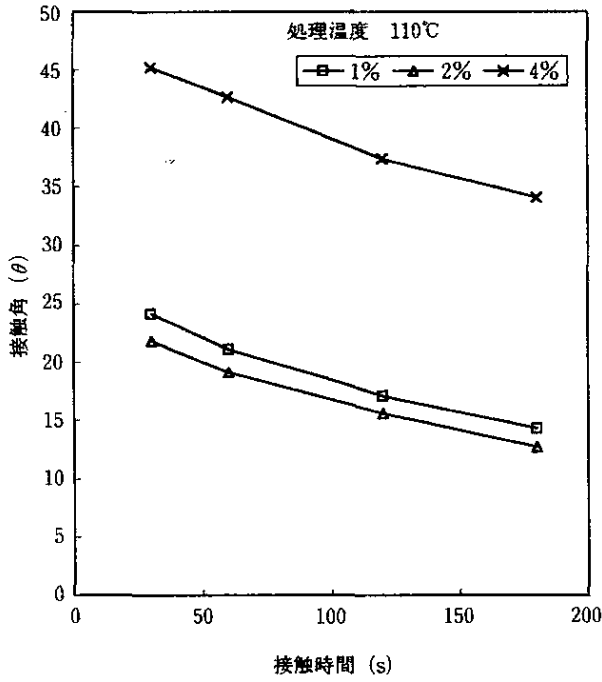


図 15 DM 法による PW 500 処理 CMA の接触角

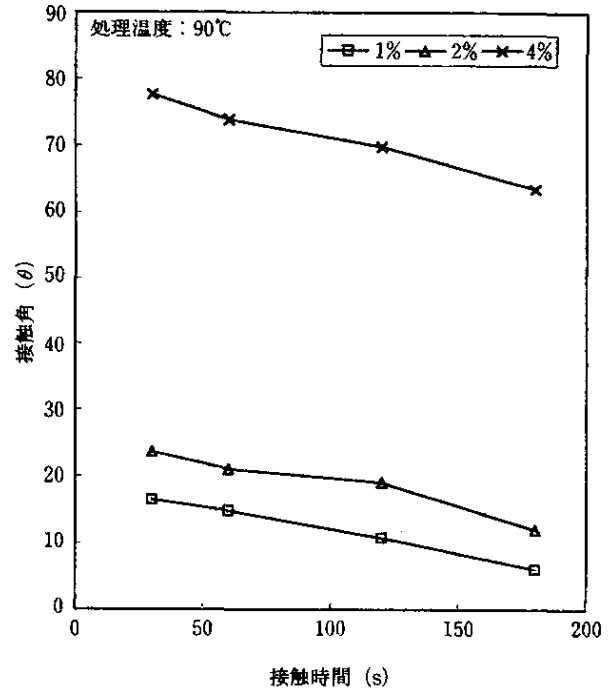


図 16 DM 法によるパラフィン処理 CMA の接触角

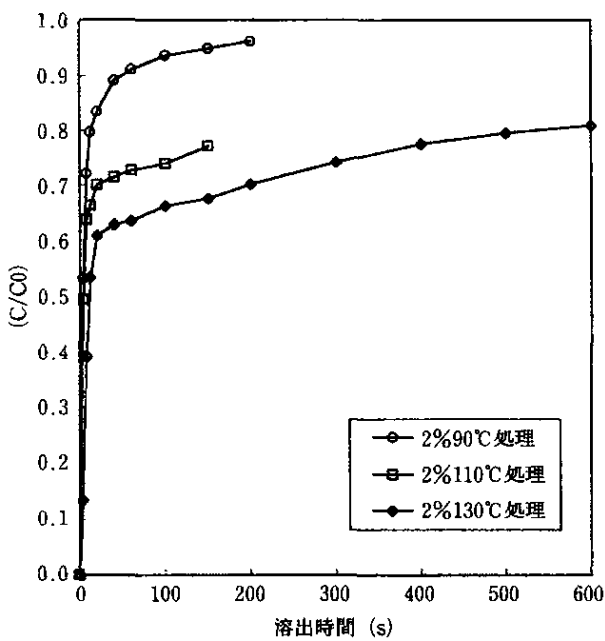


図 17 DM 法による PW 500 処理 CMA の水中溶出速度

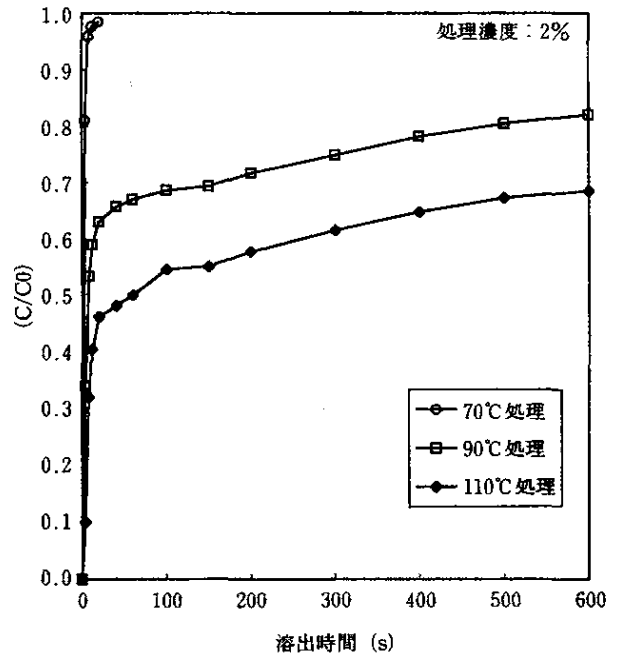


図 18 DM 法によるパラフィン処理 CMA の水中溶出速度

傾向はワックス処理濃度の高いものほど大きい。一方、接触角では初期の接触角から大きな差違を示した。この差異は水中への溶解は個々の粒子の表面処理状態を3次元的なミクロな評価にて行っており、その結果、DM法による表面処理の不均一さを示すのに対し、接触角は本コート法での水のコート層への浸透状態と類似した二次元的な水との接触状態を示しており、マクロ的な評価を表すためと思われる。また、ワックス種の違いではPW500と比較しパラフィンの方がいずれの濃度においても接触角は大きく、溶出速度は小さな値を示した。

これらの結果、DM法による表面処理は不均一さはあるが、コート法に用いる凍結防止剤の処理方法として適用でき、ワックス濃度で制御が可能であることが確認された。

4.2.3 処理温度の影響

DM法の操作は、①ワックスの熱処理、②均一混合、の2点が重要な因子となる。①の処理温度の影響による結果を図17,18に示す。PW500、パラフィンいずれにおいても溶出速度においては高温処理にて改質性は高く、溶融したワックスの流動性(粘度)が関与していると考えられた。しかし、過剰な温度においては、濡れ性の悪い材料の複合化であることから、高い流動性が与えられた場合は逆にワックスと凍結防止剤の分離が予想される。接触角においては、図19に示される様に処理温度による大きな差異は認められなかった。以上の結果より、処理温度はワックスの融点より5~10℃程度高い温度で処理することにより凍結防止剤の表面処理が可能と思われる。

4.2.4 凍結防止剤の粒度の影響

核粒子となるCMA原料粒度の溶出速度へ及ぼす影響につ

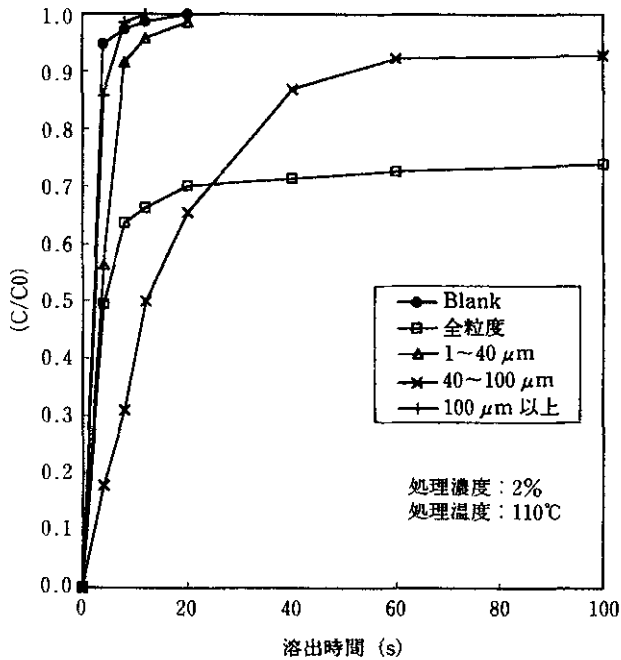


図20 DM法によるPW500処理CMAの水中溶出速度

いて検討を行った。その結果を図20,21に示す。小粒度範囲においては表面積の増加による影響もあり溶出速度は大きいですが、接触角は小さな値を示した。しかし、40~100 μmにおいては接触角では他の粒度と同様の値を示したが、溶出速度においては最も小さな値を示した。また、100 μm以上の大粒子の場合、個々の粒子に微細な欠陥部があるために溶出速度は大きな値を示したが、接触角では他の粒度と同様な値を示した。また、結果として全粒度のものが比較的溶出速度は小さく、接触角も各粒度範囲と同様な値を示した。

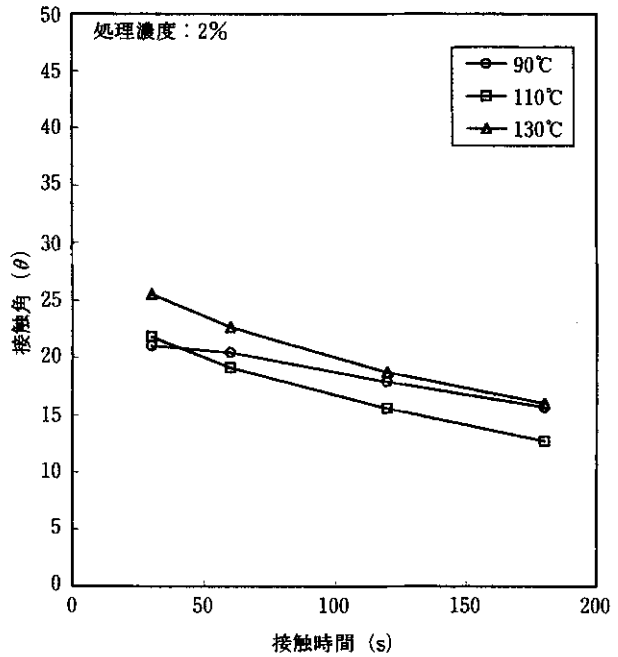


図19 DM法によるPW500処理CMAの接触角

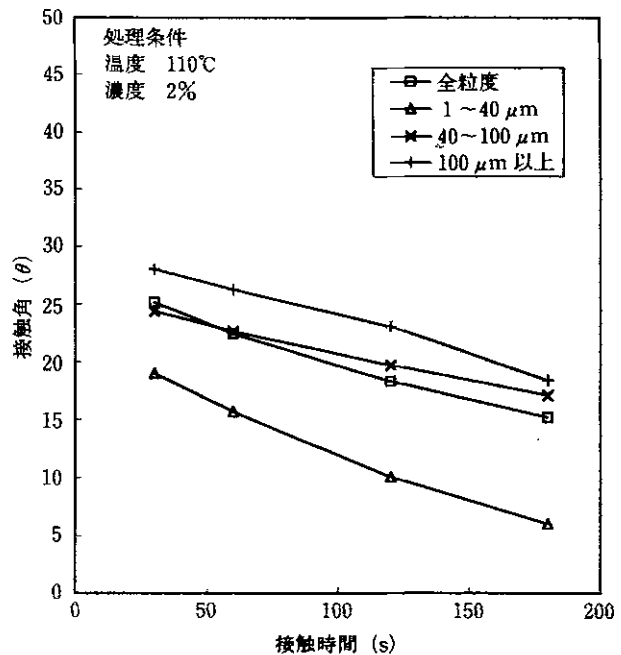


図21 DM法によるPW500処理CMAの接触角



## 5. まとめ

コート法に用いる凍結防止剤の溶出速度の制御を目的とし、凍結防止剤の粒度調製および表面改質技術について検討を行い以下の知見を得た。

- (1) 乾式混合法により、凍結防止剤の表面処理が可能である。
- (2) 表面改質剤としてワックスが適しており、その濃度により段階的な撥水性が付与される。
- (3) 乾式法では、混合性と処理温度が表面改質特性を左右し、混合においては原料の粒度分布が関与する。
- (4) 表面処理された凍結防止剤の評価は水との接触角および水中溶出速度により可能である。
- (5)  $\text{CaCl}_2$ 、CMA はワックス処理により、その初期溶出速度比で最大三桁の範囲まで変化する事が分かった。これら粒度調整およびワックス処理したものを各種調整し、コート層に練り込む事により、初期の過剰放出を抑制するとともに、滲み出す期間の延長が可能と思われる。

## 謝 辞

本研究を進めるにあたり、各種表面処理剤ならびに表面処理技術に関し東洋インキ製作所(株)札幌支店、日本油脂(株)尼崎工業、北海道日本油脂(株)、信越化学工業(株)、(株)奈良機械製作所の各社より御協力を頂きました。ここに記し感謝の意を表します。

## 参考文献

- 1) 大市貴志, 金野克美, 斉藤隆之, 北海道立工業試験場報告: No.295, (1996)