

汗濡れ損防止用再利用可能高分子ゲル吸水シート

村上知弘* 加藤英治**

Reusable Absorbent Polymer Gel Sheet for the Prevention of the Sweat Damages

Tomohiro Murakami* and Eiji Kato**

Sweat damages have been a serious problem in the container transport. Reusable absorbent polymer gel sheet was made for the prevention of the sweat damages. Not super absorbent polymer (SAP) but Poly (N-isopropylacryamide) (PNIPA) gel was used as absorbent material. It has been known that PNIPA gel undergo volume phase transition from a swollen state to a shrunken state to change in temperature. The absorption and discharge properties of this PNIPA gel sheet were repeatedly examined. The absorption and discharge properties of this PNIPA gel were the same as the SAP sheet in room temperature. However, PNIPA gel sheet discharge the water rapidly in the transition temperature. From the results, it was found that this PNIPA gel sheet could be used repeatedly.

1. はじめに

外気温変化によってコンテナ、地下室、倉庫などで天井や側壁に結露が生じ、その水滴の落下による輸送・保管物質への品質低下を起こす汗濡れ損が知られている。特に船舶によるコンテナ輸送では、外気温の変化が著しく、その被害が多く発生している。輸送貨物の中でも農産物は、多量に水分を含んでいるため、発生した水蒸気がコンテナの天井に多量に結露し、その水滴の落下による積み荷の被害は特に多い。特にカカオ、コーヒー豆、大豆、ヘイキューブ、メイズなどの損傷が多い[1-3]。ほとんどの被害は、保険によって支払われており、年間損害額は1社あたり約10億円に達すると言われている。このように発生した結露を取り除く有効な方法は現在ほとんどなく、一部の船会社では Fig.1 に示すように実験的に高吸水性ポリマーを用いた吸水シートをコンテナの天井に取り付けることによって汗濡れ損を防止している。しかしながら現存の吸水シートは、使い捨てによるコスト高の上、さらに毎回の取り付け取り外しの労力などの問題が多くほとんど採用されていない状況である。また、現行の吸水シートを採用しても使い捨てのため、大量のゴミを生み出すことが予測され、環境上の問題も抱える

こととなる。

本研究は、このような問題の解決のため、吸水材として一般に使用されている高吸水性ポリマー(SAP)として知られているポリビニルアルコール・アクリル酸系ゲルではなく、感温性ゲルとして知られている水溶性高分子ポリ N-イソプロピルアクリルアミド(PNIPA)ゲルを用い、その特徴である体積相転移現象を使用した再利用可能高分子ゲル吸水シートを試作し、繰り返し使用可能な吸水シートとしての実用性の視点から、その吸水性及び排水性を調べた。

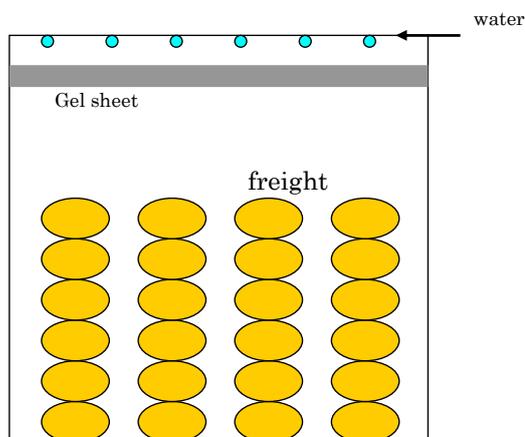


Fig.1 Illustration of gel sheet in the cargo container.

* 商船学科

** 神戸大学海事科学部

2. コンテナ船における汗濡れ損と発生場所

コンテナ内結露の発生メカニズムは以下の通りである。コンテナ内側の壁面や天井面に生じる結露の場合、日中、密閉されたコンテナ内の温度が上昇し、貨物や包装材、木製パレット、コンテナ床等から水分が蒸発する。その状態で、夜間もしくは気象、海象の急激な変化により、コンテナ温度が急激に低下し、コンテナ内側の壁面や天井面の表面温度がコンテナ内の空気の露天温度を下回り、コンテナ内側の壁面と天井面に結露が発生する。結露量が多くなり、水滴となって貨物などに落下し、品質の悪化を起こすことが汗濡れ損である。

この汗濡れ現象は、コンテナ内の暖かい空気と冷たい外気との温度差が大きくなる冬に最も多く発生する。特にコーヒー豆、カカオ、胡椒といった含水率の高い貨物を輸送する場合や梱包資材として紙や木材を大量に使用した場合に頻繁に発生する。コンテナ内の結露は天井面、壁面、貨物表面に発生し、揚げ地と積み地の温度差、または輸送途中の急激な温度変動によって発生する。コンテナ船で多くの被害が発生していることから、コンテナ船での各積み位置別にコンテナ内温度を調査したものが報告されている[4]。その中で1993年2月6日～4月21日まで(株)日本郵船のトルコ～日本間のコンテナ輸送過程における、甲板積みコンテナの上部天井温度を測定した結果から、日中、天井面温度は最高60℃にも達するが、夜になると日によっては10℃前後まで下がり、1日の温度差が50℃にも達する。このような状態が毎日繰り返される。このような場合、積み荷によってコンテナ内は結露が生じやすくなる。

しかしながら、汗濡れ現象が同一航海の船内全てのコンテナで起こるというわけではない。上述の輸送過程でも倉内積みコンテナの上部天井面温度では、甲板積みコンテナのような急激な温度変化は見られない。つまり汗濡れ損はコンテナの積み位置に大きく依存する。これらの条件から特に汗濡れ損が発生しやすい場所は、倉内積みコンテナよりも甲板積みコンテナで、その中でも特に直接日光が当たる位置に積み付けられたコンテナに汗濡れ損が発生しやすいと言える。他にもコンテナ輸送では、季節や航路、積み付け位置、気象条件などによっては、汗濡れ損の発生の有無が決定される。また、コンテナ内の熱及び水蒸気移動をモデル化したシミュレーションによって汗濡れ損の解明も研究され、コンテナ内に乾燥剤を入れる防止策も提案されているが[5-7]、大量に結露が発生した場合は対応出来ないのが現状である。

3. ゲルの相転移と相転移速度

吸水材として使用したゲルについて、その特徴を以下に述べる。ゲルは高分子網目が3次元的に架橋され、その中に溶媒を含んだゼリー状の物質である。近年このよ

うなゲルが、温度、pH、溶媒組成、圧力などの外部因子の変化により収縮相から膨潤相へ、体積が数10倍から数100倍にも連続あるいは不連続に変化する体積相転移という現象が見いだされた[8-10]。この体積相転移は気体-液体間の一次相転移に類似していることが知られており、ゲルの状態方程式としてゲルの浸透圧の式が知られている。ゲルの全浸透圧 π は網目高分子と溶媒の混合による項 π_{mix} と網目の架橋によるゴム弾性の項 $\pi_{elastic}$ と網目のイオン化による項 π_{ion} の和によって与えられ、平衡状態では $\pi=0$ である。

$$\pi = -\frac{N_A k T}{V_1} \left\{ \phi + \ln(1-\phi) + \chi \phi^2 \right\} + \nu k T \left[\frac{\phi}{2\phi_0} - \left(\frac{\phi}{\phi_0} \right)^{\frac{1}{3}} \right] + f \nu k T \left(\frac{\phi}{\phi_0} \right) \dots \cdot (1)$$

ここで N_A はアボガドロ数、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度、 ν は単位体積あたり的高分子鎖の数である。 V_1 は溶媒1モルあたりの体積である。 f は高分子鎖1本あたりのイオンの数である。 ϕ は網目の体積分率で ϕ_0 はゲル作成時の値で、ゲルの体積 V と作成時の体積 V_0 は $\phi/\phi_0 = V_0/V$ の関係がある。ここでPNIPAゲルのような温度によって体積相転移するゲルの場合、ゲル網目のイオン化の度合いを大きくする、すなわち f の値を大きくすると相転移温度が高くなる。

PNIPAゲルの膨潤状態から収縮状態への相転移を利用し、吸収した水を放出させるとき、その転移の速度が問題となる。ゲルの体積変化は溶媒中で網目の拡散過程として記述されることが知られている。それによれば、平衡状態で半径 a の球形のゲルの場合、時間 t における半径の変化 Δa は

$$\Delta a \sim (6 \Delta a_0 / \pi^2) \exp(-t/\tau)$$

ここで τ は緩和時間で

$$\tau \sim a^2/D$$

の関係がある。 D は網目の拡散係数である。これより相転移の速度はゲルの直径の2乗に反比例して速くなる[11]。従って吸水シートに含ませるゲルを微粒化する事が吸水・排水の時間を早め、繰り返し利用に有効であることになる。周囲の水分を吸収する効率はゲルの表面積 S_0 を持つ球形のゲルを n 個の半径が同じ球形ゲルにしたときの全表面積を S とすると

$$S = n^{1/3} S_0 \dots \cdot (2)$$

となり、表面積は元のゲルの $n^{1/3}$ となり、この点からも微粒子が有効である。

今回は、1-0.5mm, 0.5-0.25mm, 0.25mm 以下と 3 種類のサイズを作成し、それぞれの吸収及び排出量変化を調べた。

4. 実験

4-1 吸水材ゲルパウダー

今回、我々が使用したゲルは、従来、多くの研究者によって調べられてきた水を溶媒とする PNIPA ゲルである。この PNIPA ゲルは、純水中において約 34°C あたりに相転移点を持ち、高温で収縮、低温で膨潤するという特徴を持っている。同ゲルをシートの吸水材に使用した。ゲルは膨潤比を上げるためイオン化した。本研究に吸水材として使用したイオン化比(NIPA:アクリル酸ナトリウム(SA))15:1のPNIPAゲルを以下のように作成した。

主鎖 NIPA モノマー(和光純薬工業(株))(3.710g)、架橋剤 N,N'-メチレンビスアクリルアミド(関東科学(株))(0.067g) イオン化剤アクリル酸ナトリウム(SA)(0.207g)、そこに蒸留水に加えて、全体として 50ml とした。その溶液を窒素ガスで攪拌し溶解させ、反応開始剤として、過硫酸アンモニウム(和光純薬(株))(0.020g)、促進剤として N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン(和光純薬(株))(120 μl)を加えた。その溶液を再び窒素ガスで素早く攪拌を行った。溶液をビーカーに入れ、20°Cで24時間かけてゲル化させた。その後、ビーカーより取り出し、未反応物質を落とすために蒸留水で洗浄し未反応残留物を取り除いた。

吸水材と使用するため、ゲルを乾燥させ、その後粉砕機で細かくし、ふるいにより 1-0.5mm, 0.5-0.25mm, 0.25mm 以下と 3 種類のサイズに微粒子化させ、ゲルパウダーを作成した。

4-2 吸水及び排水量の測定

3種類のゲルパウダーをそれぞれ0.5gずつコットンで包み、これをゲルシートとした。測定は、始めに室温でゲルシートに十分に水を吸水させ、各吸収量を測定した。その後、ゲルシート温度を同ゲルの体積相転移温度より高い50°Cに設定し、ゲルを十分に収縮させた後、そのゲルシートからの排水量を計測した。これを繰り返し行い、それぞれの吸水量及び排出量変化を調べた。その結果から本ゲルシートに最適な粒径を選出する。

次にそのゲルパウダーをコットン(100mm×180mm)で二重に包みゲルシートとした。吸水量はそのゲルシートから水がもれなくなるまで十分に吸水させて調べた。一方、室温及び転移温度以上でのシート重量を計測し、排出量を算出した。乾燥時間として、シートに吸水させてから吸水前のシート重量になるまでの時間変化を調べた。

5. 結果と考察

5-1 イオン化ゲルの相図

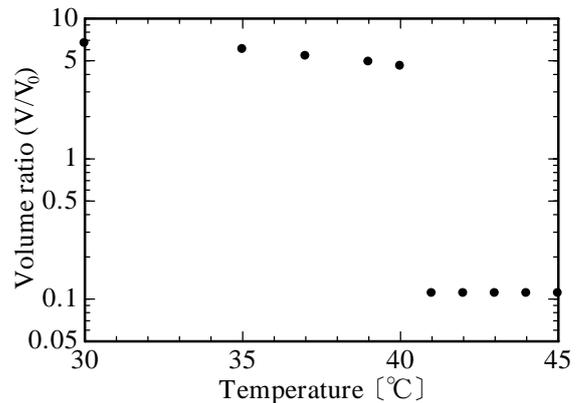


Fig.2 Volume ratio vs. temperature for ionized PNIPA gels.

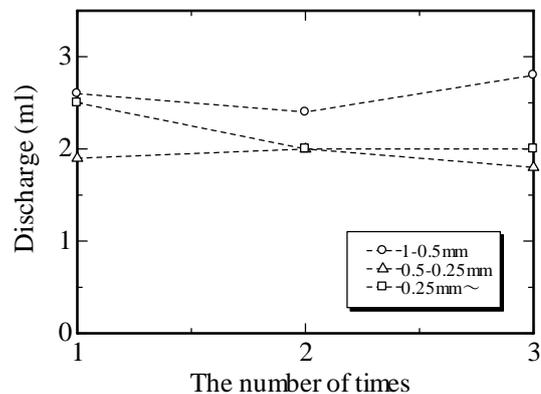


Fig.3 Repetition property of discharge of PNIPA sheets.

Fig.2に吸水材として使用したオン化比 NIPA: SA=15:1 のイオン化 PNIPA ゲルの相図を示す。30°C位以下では膨潤状態にあるゲルが温度の上昇により約 40°C あたりで膨潤状態から収縮状態へ体積を急激に変化させ、いわゆる体積相転移現象を起こしている。さらに温度を上昇させても体積の変化はほとんど見られない。これらの結果から、同ゲルの収縮時と膨潤時を比べた体積変化比は約 50 倍である。つまり室温付近のゲルは膨潤相であることから水を十分吸収することができ、吸水した水を保持することができる。逆に、温度を転移温度より高くすることによってゲルの体積は膨潤状態から収縮状態へ変化するため、ゲル内に保持されていた水がゲルの収縮に伴い、急激にゲルから放出されることになる。転移温度は、イオン化比によって容易に変化させることができる。このゲルの体積相転移現象を利用することによって、これまで乾燥でしかゲル中の水を排出させることができなかったものが、温度制御によって人工的に排出が可能となる。また自然乾燥がなかなか進まないような湿度が高い状態

でも、上述のように温度制御のみで水の排出が可能となることが予見される。つまり急激な乾燥によって再び使用することが可能となる。

5-2 ゲルパウダーの粒径と排水特性

前節で述べたように、ゲルは大きさに比例して転移速度が変わるため、出来る限りゲルパウダーの粒径は小さい方がよい。また、水を素早く吸水するということからゲルの表面積が大きい方がよい。市販されている吸水シートに使用されている SAP の粒径はだいたい 0.8-0.1mm といわれている[12]。本研究では 1-0.5mm, 0.5-0.25mm, 0.25mm 以下と 3 種類のサイズを用意し、それぞれの吸収及び排出量変化を調べた。測定は、各ゲルパウダーを同じ量コットンに包みビーカーの中に入れ、その状態で水を吸水させた。その後ビーカーを転移温度以上におくとゲルが収縮し、同時に水を吐き出すので、その排出された水の量を測定した。これを 3 回繰り返した。Fig. 3 に各粒径ごとの吸水後の排水量を示す。各粒径の排水量は異なるが、これは吸水量がわずかずであるが異なるためである。各粒径の排水量は回数を重ねても低下が見られなかった。つまりくり返し使用しても吸水及び排水機能に低下が見られないことが示された。各粒径に回数を重ねても変化が見られないことから、本研究に使用するゲルパウダーの粒径は一番小さい 0.25mm 以下とした。これ以上の粒径でも良いのだが、粒径があまりにも小さいとゲルブロックが生じ、相転移の速度を下げるのと同時に吸収力の低下にもつながるので、今回はこの粒径とした。

5-3 PNIPA ゲルシートの吸収及び排出特性

PNIPA ゲルシートは、ゲルパウダー 1.8g を 2 重のコットンに包んで周りを接着剤張り付けてシートとした。そのシート上に電熱線が取り付けられた。電熱線によりシート温度をゲルの転移温度以上にすることで、乾燥を促進させる。このシートに吸水させた後、自然乾燥及びシート温度を転移温度以上に上げたときのシート重量の時間変化を測定した。

はじめに、SAP シートと PNIPA ゲルシートの吸水及び排水性の比較を行った。Fig. 4 に SAP シートと PNIPA ゲルシートの室温での乾燥までの時間変化を示した。両シートとも自然乾燥ではシート重量がほぼ直線的に減少していき、約 6000 分つまり約 4 日で完全乾燥している。PNIPA ゲルシートの方がシート重量に若干のばらつきが見られるが、これはゲルパウダーが市販の SAP シートに比べ、コットン内に均等に配置されていないからではないかと考える。一方、吸水性も両シートともほぼ同じ 100g であり、室温においては両シートともほぼ同じ吸水及び排水性能であることが示された。

次に PNIPA ゲルシートに対し、室温による自然乾燥と電熱線を利用したゲルの転移温度以上でのシート温度での乾燥時間の比較を行った。Fig. 5 にその結果を示す。

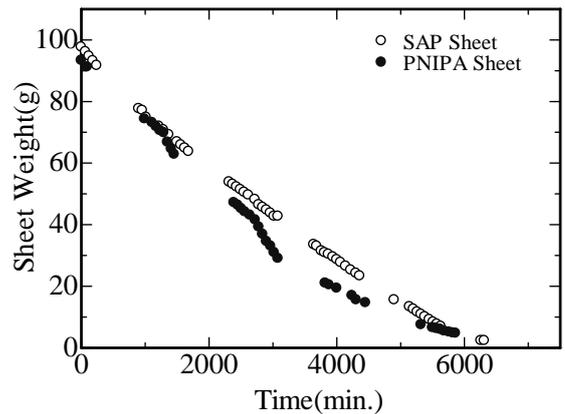


Fig.4 Time dependence of weight of the sheets of PNIPA sheet and SAP sheet in room temperatures.

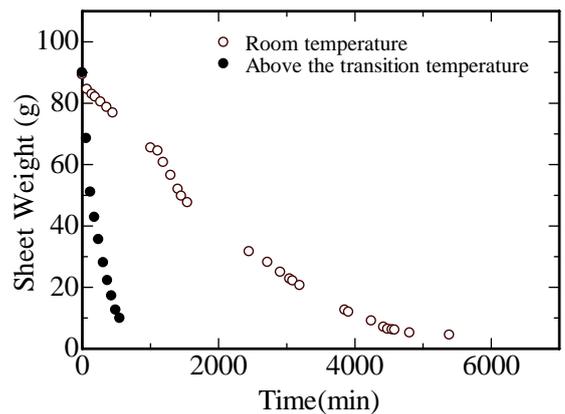


Fig.5 Time dependence of weight change of the sheet in different surrounding temperatures.

室温での自然乾燥が前述のように約 6000 分かかっていたのに対して、転移温度以上ではその 10 分の 1 の約 600 分で完全に乾燥した。これは熱によって蒸発が速まったのではなく、ゲルが転移温度以上で体勢相転移を起こし、収縮して保持していた水を急激に排出したためである。これは転移温度以上のシート重量が特に早い時間に急激に低下していることにも示されている。つまりこの速い乾燥は単なる加熱による蒸発という乾燥とは全く異なったメカニズムであり、温度だけで体積相転移を起こす PNIPA ゲルの特徴を利用したものである。これらの結果から、湿度 100%でもシート温度を転移温度以上にさえすれば、水を排出することが可能であることが示された。本シートが、SAP に比べ速い乾燥が実現出来るということ及び雨天など高湿度の条件でも水を排出できるという

2つの特徴を備えているので、種々の条件下でのくり返し使用が可能になることが示された。

6. まとめ

1. 1-0.5mm, 0.5-0.25mm, 0.25mm以下の3種類のサイズのゲルパウダーの吸水及び排水特性に大きな違いは見られなかった。
2. 室温ではSAPシートとPNIPAゲルシートは吸水及び排水特性に大きな差は見られなかった。
3. PNIPAゲルシートは、シート温度をゲルの転移温度以上にすることによって急速な乾燥速度が得られた。これは熱による蒸発ではなく、ゲルの体積相転移に伴うゲルの収縮によるものである。
4. 素早い乾燥とどのような天候でも乾燥することができる同シートは再利用可能シートとして使用できる可能性を示した。

参考文献

- [1] 今枝、木村、日本航海学会論文集、62, 97, (1980).
- [2] 今枝、木村、日本航海学会論文集、64, 105, (1980).
- [3] 今枝、木村、久保、日本航海学会論文集、67, 51, (1982).
- [4] NYK 輸送技研、輸送環境データベース、
<http://www.nyklti.co.jp/jcesdb.htm>
- [5] 佐藤、津村、筒井、広井、日本航海学会論文集、105, 71, (2002).
- [6] 佐藤、筒井、津村、広井、日本航海学会論文集、106, 175, (2002).
- [7] 佐藤、松本、津村、日本航海学会論文集、110, 149, (2003).
- [8] T. Tanaka, *Sci. Am.*, 244, 124, (1981).
- [9] Y. Hirokawa, and T. Tanaka, *J. Chem. Phys.*, 81, 6379, (1980).
- [10] E. Kato, *J. Chem. Phys.*, 106, 3792, (1997).
- [11] T. tanaka, D.J. Fillmore, *J. Chem. Phys.*, 70(3), 1214, (1979).
- [12] 長田、王、機能性高分子ゲルの開発技術、シーエムシー、(1995).