

# コンテナ輸送における品質管理用ゲルシート

村上 知弘\*・岩本 祐輔\*\*

## Polymer Gel Sheet for Quality Control in Container Transportation

Tomohiro Murakami\* and Yusuke Iwamoto\*\*

### Abstract

The cargo of quality control is very important in container transportation. Reusable absorbent polymer gel sheet was made for quality control. Not super absorbent polymer (SAP) but Poly (N-isopropylacrylamide) (PNIPA) gel was used as absorbent material. PNIPA gel is well-known thermosensitive gel which shows a discontinuous volume phase transition from a swollen state to a shrunken state in response to temperature changes. The swelling equilibrium of ionized PNIPA gel was studied as a function of SA ion concentrations. The behavior of these volume changes was much affected by the temperature and the SA ion concentration.

From the results, it was found that PNIPA gel sheet could be used in various environments.

### 1. はじめに

船舶におけるコンテナ輸送は現在、海上輸送の42%を占める重要な輸送システムである。近年、中国の経済発展を起爆剤としたアジア経済の急速な発展と国際経済のグローバル化により、海上コンテナ総取扱量は年10%に迫る勢いで増加し続けており、94年の約140万TEU liftsから10年後の04年では約300万TEU liftsにまで急激な増加が見られる。特にコンテナ取扱量の伸びが著しい東西基幹航路と呼ばれるアジア - 北米、アジア - 欧州の2航路へ投入を見越して、スケールメリットを狙った大型船が大量に発注されており、2004年6月時点での4000TEU超えの発注残は240隻に達している<sup>(1)</sup>。このような状況に伴い、コンテナ貨物の輸送中の品質管理に関する問題も多く発生してきている。その問題の一つとして貨物の汗濡れ損がある。汗濡れ損とは、コンテナ外気の温度変化に応じて、コンテナ内部に結露が生じ、その結露による水滴が貨物に落下することで貨物に損害を発生させてしまう現象である<sup>(2)</sup>。この問題の防止策として、Fig.1の(a)のように吸水シートをコンテナ上部に設置し、貨物に落下する水滴を吸収させる方法がある。しかしながら既存の吸水シートは使い捨てのため、使用後破棄してしまうのでコスト面、取り付け取り外しの手間、そしてゴミ問題等の環境への負荷の観点からみても好ましくない。これらの条件を改善するため吸水シートの再利用化を考えた。そのため本研究室ではこれまで『繰り返し使用可能な吸水高分子ゲルシート』の研究を行ってきた<sup>(3)</sup>。

同シートの特徴は、通常吸水シートは吸水材として高

吸水性ポリマー (SAP) を使用しているが、同シートは感温性ゲルとして知られているPNIPAゲルを用いている点である。同ゲルはある特定の温度で体積を大きく変化させる体積相転移現象を起こし、これによってゲル内に吸収した水の排出を促進させ、吸水材ゲルの素早い水の排出が吸水シートの再利用を可能とさせる。

同シートにおいて、この吸水材PNIPAゲルをある特定の温度まで上昇させるためには、これまでゲルシートの上に電熱線を置き、温度を制御させる方法をとっていた。つまり使用者の管理によるアクティブ (能動的) な制御である。この制御は電熱線を用いているため、シート使用時に電源が必要となる。しかしながらドライコンテナでの使用を考えた場合、通常電源など備わってはおらず、新たに設置するかもしくは電源のあるところまでシートを移動させる必要がある。つまりこのままでは使用の制限が大きな問題となっている。

そこで電熱線などの電気的な熱源を利用しなくても同シートを利用できないかと考えた。コンテナ内の温度変化にともなって自然にゲルが体積相転移を起こし、状況に合わせた使用を目指すパッシブ (受動的) な制御で利用することを目的とした。

また、これまで東南アジア航路等の貨物の汗濡れ損に対し同シートを使用することを考えてきたが、北米航路の場合、汗濡れ損という問題よりも乾燥に対する問題が発生しており、その対策として本シートを反対に利用することを考案した。

つまり、あらかじめ本シートに水分を吸収させておき、本シートを汗濡れ損のときと同様にFig.1 (b) のように

\* 商船学科

\*\* 専攻科 海上輸送システム工学専攻

コンテナ天井部に設け、コンテナ内が高温になり貨物が乾燥してきた場合、シートの吸収していた水分を高温になってゲルが水を排出するという特徴を利用し、貨物への水まきという形をとることによって貨物の乾燥を防止するということである。

本研究は、パッシブな制御を可能にするため、ある特定温度で転移するPNIPAゲルを見つけだし、用途(環境)に合わせた保水材を選定し、保水材として最適な条件となるPNIPAゲルを見つけることを目的とした。そのために、転移温度が異なるようにイオン濃度を変えたPNIPAゲルを作成し、それぞれの転移温度を調べた。

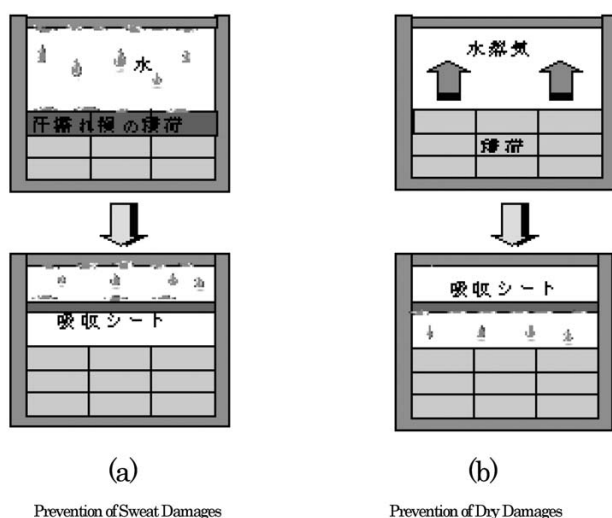


Fig.1 Prevention of Sweat Damages and Dry Damages

## 2. コンテナ輸送について

### 2.1 コンテナ輸送の歴史

コンテナは、第二次世界大戦中軍貨輸送に使われたのが始まりであり、その後、1960年代に大きな改革が起きる。海上のコンテナ化は今までの定期船輸送のイメージを根底からくつがえす全く新しい輸送の概念と方法に基づくものであった。このコンテナ船は、在来船ではとうてい太刀打ちできない圧倒的な競争力を備えていたため、伝統的船社も自己のマーケットシェアを守るため、コンテナ化に向かわざるをえなかった。それにともなって、各主要航路は次々にコンテナ化され、在来定期船は次第に置換されていった<sup>(4)</sup>。

### 2.2 コンテナ化におけるメリットとデメリット

海上コンテナ輸送のメリットとして、港湾での荷役効率の飛躍的な向上にある。さまざまな雑貨を本船のデリックのみで荷役する在来型定期船では、荷役装置1基の扱量は1時間に約50トン、20フィートコンテナ換算で約2.5個にすぎないが、陸側に設けられたガントリークレーン

と呼ばれる水平移動型クレーンによるフルコンテナ船の荷役では、1基が毎時20~30個を扱う。

このため、在来船の最終港での標準的な在港時間は天候の影響等もあり、約1週間といわれるのに対し、コンテナ船では、通常1泊2日程度である。精密機器や電子製品、肉類、果物、ワインなど多様な荷姿の貨物をコンテナという規格化された箱に収めることで達成されたこの効率化には、さらにもうひとつの効果も加わる。トラックや鉄道など陸上輸送機関との関係による海を越えたドア・ツー・ドア輸送の実現である。

逆に、船舶からの揚げ荷、積み荷時に大型のフォークリフトが必要となること、貨物の輸送運賃にコンテナ自体の重量が掛かる場合があること、ロットの小さい貨物はFCL(フル・コンテナ・ロード)貨物とすることができず、相積貨物を探して混載しなければならないことがデメリットとして挙げられている<sup>(5)</sup>。

## 3. 実験

### 3.1 吸水材ゲルパウダー

今回実験で使用したゲルは、感温性のソフトマテリアルの一つであるPNIPAゲルを使用した。イオン化していない中性のPNIPAゲル場合、純水中で約34℃付近で膨潤相から体積を大きく変化させ、収縮相になる相転移点を持ち34℃以上の高温で収縮、34℃以下の低温で膨潤する性質を持っている。このゲルをシートの保水材として使用した。同ゲルはイオン化させることによって転移点に変化することが知られている。しかしながらイオン化剤アクリル酸ナトリウム(SA)の量を詳細に変化させたときのデータは報告されていない。そこでSAの量を細かく変化させたイオン化PNIPAゲルを作成し、その相図を調べることによって、各ゲルの転移点を詳細に調べた。

本研究で保水材として使用したPNIPAゲルは以下の通りに作成した。主鎖であるN-イソプロピルアクリルアミド(NIPA)(和光純薬株)、架橋剤であるN,N'-メチレンビスアクリルアミド(BIS)(関東科学株)、イオン化剤であるアクリル酸ナトリウム(SA)(ナカライテスク株)と純水を入れ50mLとする。そしてその溶液を窒素ガスによりよく攪拌させ溶解させる。できた溶液に反応開始剤であるペルオキシニ硫酸アンモニウム(AP)(和光純薬株)、反応促進剤としてN,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン(TEMID)(和光純薬株)を加えた。再び窒素ガスで素早く攪拌させ溶解させる。その後、あらかじめ20℃に設定しておいた恒温水槽内に溶解させたビーカーを沈め24時間放置しゲル化させる。このとき、ゲル化する前の溶液に内径2.00mmのガラス管を入れ、測定用としての直径2.00mmのゲルを作成した。

次に、イオン化PNIPAゲルはSA濃度を変えたものを作製した。作製したゲルのイオン化比は、10:1, 20:1, 30:1, 40:1, 50:1, 60:1, 70:1とした。作成方法

は、中性PNIPAゲルとほぼ同じであるが、NIPAとSAの合計は常に700mMとなるようにSAの濃度からNIPAの分量を変化させた。架橋剤BISの量は常に一定とした。ゲル化した種々のイオン化PNIPAゲルは、未反応物質を取り除くため大量の純水で洗浄した。さらに同ゲルは計測しやすいように約1cmに切断し、別々の試験管に移し変え、恒温水槽に入れた。測定は1℃昇温させるごとに4時間以上置き、試験管内のPNIPAゲルを平衡状態として、ゲルの直径の変化を読取り顕微鏡により測定した。その測定結果から、ゲルの相転移温度を決定した。また計測用とは別に同ゲルを作成し、乾燥させ、粉碎機により250μm以下に粉碎することで、ゲルパウダーを作製した。このゲルパウダーを保水材としてコットンに包みゲルシートとした。

4. 結果と考察

Fig.2に種々のイオン化PNIPAゲルの相図を示す。グラフ上部はゲルが水を多く含んでいる状態、つまり膨潤相であり、下側の部分はゲルが水を吐出した状態、つまり収縮相となっている。中性PNIPAゲルは前述のように約34℃付近で膨潤相から収縮相へと体積相転移が起きている。これに対して、イオン化剤SAを1.3%混入させたイオン化比 (NIPA:SA) 70:1のゲルでは35℃付近で転移している。さらにイオン化比を増すと転移温度が徐々に上昇している。そしてイオン化比を10:1にしたゲルでは、45℃付近で転移した。つまりイオン化剤SAの量が増すことによって転移温度が徐々に上昇していることが示された。

また、イオン化剤SAの増加に伴い、ゲルの膨潤度が増している。つまり、各温度ともゲルが膨潤相にある場合、SAの量が増えるに従い、膨潤度は増している。しかしながら収縮相の場合SAの量に関係なく、ゲルの体積はほぼ一定である。これは、SAが親水性の時だけ関係しているので、ゲルの膨潤には影響するものの、疎水性相互作用による収縮状態においては、イオン化剤SAは影響していないことを示している。

Fig.3はFig.2より転移温度点を決定し、種々のゲルのイオン濃度と転移温度の関係を示したものである。イオン化剤であるSAを約1.3%混入 (NIPA:SA = 70:1) させるだけで、転移温度が約1℃上昇し35℃付近で転移した。さらにSAの量を増加させ、8%混入 (NIPA:SA = 20:1) させると転移温度が10℃上昇し45℃付近で転移した。SAの増加に伴い、連続的に転移温度が上昇することが明らかとなった。

また、イオン化剤SA濃度3%未満の低濃度領域では、わずかなイオン濃度の変化で転移温度が激しく変化しており、1%ごとに約2℃変化していることがわかる。よってわずかなイオン濃度の変化により転移温度を制御できることが示された。

つまりイオン化剤SAわずかな量の変化で、転移温度を制御できることが明らかとなった。SAの混入量を変えることで様々な環境に合わせて、転移温度を調整できることが顕著に示された。

Fig.4は27℃一定において種々のイオン化PNIPAゲルのイオン濃度と体積膨潤度の関係を示す。このグラフもFig.2のデータを基に作成した。SAイオン濃度が増加するほど、膨潤度が高くなっていることが示された。この結果から、イオン化剤SAイオン濃度が高いほど膨潤度が高くなることが示された。

また、ゲルの膨潤度が高いほど、ゲルはより多くの水分を保持できることを示している。このことは以下の式により簡単に説明することができる。

$$\text{ゲルの吸水力} = (\text{イオン浸透圧} + \text{高分子電解質と水との親和性}) / \text{架橋密度}$$

この式より、架橋剤BISの量はすべて等しく0.06gとしているため、架橋密度は全て等しく、イオン化剤SAの量が増すほど吸水力が増すことが明らかである。従って

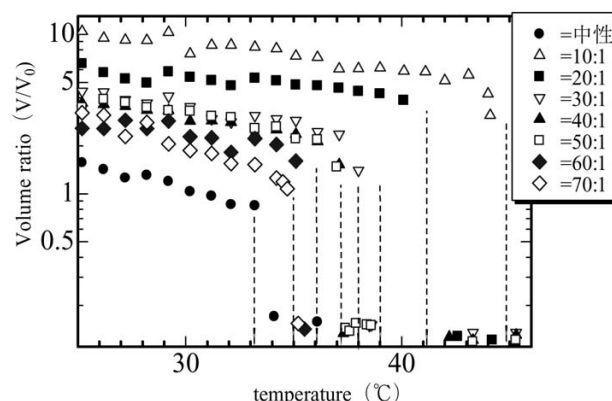


Fig.2 Phase diagram of ionized PNIPA gels for various SA ion concentrations.

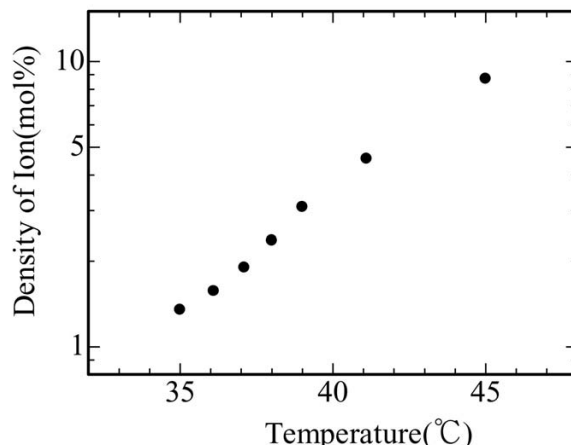


Fig.3 Density of Ion vs. Temperature of ionized PNIPA gels.

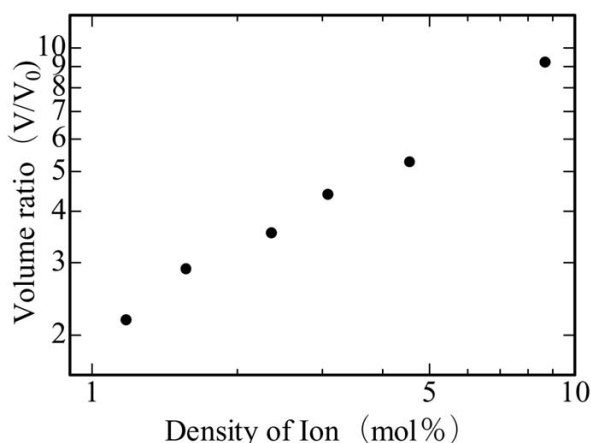


Fig.4 Swelling ratio vs. molar fraction of SA ion for ionized PNIPA gels.

用途に応じて、吸水力を優先させるか転移温度を優先させるか選択することができる。

次に保水材ゲルの排水速度を考える。吸水シートの再利用に関しては、水を吸収したシートが再び吸水できるかが重要である。さらに次に使用するまでに多くの時間を有するのであれば、メリットは少ない。つまり、一度吸水した水をいかに速く排出させるかが再利用の重要度に関わってくる。一方、乾燥防止に関しても水を排出したいときにすぐに排出できなければ乾燥が進み、意味がなくなる。つまり両者とも保水材ゲルの応答速度が非常に重要となる。

通常のシートに使用されている保水材である高吸水性ポリマー (SAP) は、温度による体積変化がほとんど無く、保持している水分が蒸発するだけである。一方、本研究で使用しているPNIPAゲルは、体積相転移温度で高分子が疎水性を強めるため高分子鎖同士が凝集し、高分子鎖に吸着していた水が離れ、自由になった水がゲル外に放出される。このようにして保持していた水を排除し、その体積を大きく変化させるため、ゲルの転移速度がそのまま、水の排水速度に関わってくる。ここでゲルの転移速度はゲルの大きさの二乗に比例する事が知られており、本研究のゲルパウダーは250  $\mu\text{m}$ 以下なので約0.1秒であると算出される<sup>(6)</sup>。従って本ゲルパウダーは素早い排水が可能だと言える。

## 5. まとめ

イオン化PNIPAゲルはイオン濃度の変化によってさまざまな転移温度を持つことが明らかとなった。また、用途によって転移温度の違うゲルが選り出され、目的別にイオン濃度を変化させることによって、吸水材ゲルを変えて使用できることが示された。電気的なヒーターなどを使用したアクティブな制御ではなく、環境に合わせたパッシブな制御で利用可能であると示された。

最後に本研究は、科学研究費補助金・若手 (B) の支援を受けて行われました。

## 参考文献

- (1) 上田等, 三菱重工技報, Vol.41, No.6, (2004)
- (2) 久保, 木村, 斉藤, 安部, 日本航海学会誌, Vol.92, 265 (1994) .
- (3) 加藤, 斉藤, 村上, 日本包装学会誌, 13, 33, (2004) .
- (4) 大阪商船三井船舶調査部編, 海運の知識 海上運送の仕組みと実務, pp.14, (1984) .
- (5) URL:[http://www.jsanet.or.jp/seminar/text/seminar\\_039.html](http://www.jsanet.or.jp/seminar/text/seminar_039.html)
- (6) T.tanaka et al. : Phys. Rev. Lett., 55, 2455, (1985) .