

緩衝材に適したナノコンポジットゲル (NC ゲル)の作製

村上 知弘* 池田 真吾** 吉田康二**

Fabrication of Nanocomposite Hydrogels (NC gels) fitting for cushioning materials

Tomohiro MURAKAMI* , Shingo IKEDA** and Kouji YOSHIDA**

Abstract

Nanocomposite hydrogels (NC gels) fitting for cushioning materials of the humidity adjustment type was prepared by using mechanochemical method. The NC gel was made based on the poly (N-isopropylacrylamide) (PNIPA) gels that the crosslinker N,N'-methylenebisacrylamide (BIS) changed into clay. The NC gels were prepared by various compositions and examined characteristic. And, the drop test to the NC gel also went with the steel ball. As a results, the NC gels by using mechanochemical method exhibited superior elongation and cushioning properties. The equilibrium swelling curves of a NC gels became similar to PNIPA gels. It was found that the NC gel was able to be used as a cushioning material of the humidity adjustment type.

1. はじめに

貨物の輸送中、様々な原因によって貨物に損傷が発生する。損傷の原因となる事象については、輸送中の衝撃・振動や温度変化等による結露での汗濡れ損などが挙げられる^[1]。特に海上輸送において、積荷は波浪による揺れや長距離移動に伴う気温変化等を受けて損傷することがある。また、輸送において段ボール箱は一般的に広く利用されているが、段ボールは、パルプが素材のため水分を吸収することによって強度が低下する。これによって、倉庫に保管されたダンボール箱に座屈や胴ぶくれなどの損傷が発生することが多く報告されている^[2-3]。また、段ボール内の商品は問題ないが、外部パッケージの損傷による貨物受け取り拒否が増えており、座屈や胴膨れに対する対策は重要な問題となっている。このように、輸送において湿度と振動を対策することは重要である。現在、これらは緩衝材や吸水材を使って対策されているが、その多くは使い捨てであり、緩衝材と吸水剤を多量に使用するという問題を抱えている。これまで本研究室ではコンテナ内における汗濡れ損に着目し、再利用可能な吸水ゲルシートなどを作製してきた^[4]。これらの結果から、ゲルパウダー

にすることによって素早い吸排出とくりかえしが可能であることが示された。

一方、従来の高分子ゲルは、優れた溶媒の吸排出及び湿度調整機能を備えているが、その強度が弱いということが問題となっていた。このため、利用に関しては大きな力学的負荷のかからない場所に限定されていた。しかしながら近年、その課題を克服した材料が次々と報告されている^[5]。その中の一つとして、原口氏が創製したナノコンポジットゲル (NC ゲル) が挙げられる^[6-8]。NC ゲルは架橋剤として無機粘土鉱物 (クレイ) を使用しており、優れた力学的特性を持つことが知られている。筆者らが行った以前の研究では、作製に際して有機架橋剤を補助として用いた NC ゲルを作製し、特性を調べた。また、作製の際にメカノケミカル法を使用し、力学的特性の変化を調べた^[9]。このゲルを使えば、吸水性と強度を持った緩衝材が作製できる可能性がある。

本研究では、高い強度と伸縮性、吸水性を併せ持つ NC ゲルの包装用材料への応用を視野に入れて、種々の組成の NC ゲルを作製した。また、作製した NC ゲルについて、平衡膨潤曲線を作製し、溶媒の吸排出特性を調べた。さらに、NC ゲルの作製に際してメカノケミカル法を導入し、力学特性の変化を調べた。加えて、作製した NC ゲルの衝撃吸収性能を確か

* 商船学科

** 海上輸送システム工学専攻

めるため、ゲルの上から鋼球を落下させ、挙動を観察した。これらの実験から、NCゲルの緩衝材としての適性を検証した。

2. 研究背景

2.1 貨物の損傷について

貨物の輸送中に、貨物が損傷を受ける場合がある。電子・精密機器の輸送において、もっとも多い損傷形態は変形・破損等である^[10]。荷崩れや荷動き等により貨物に生じる物理的な損害が該当する。変形・破損の主な原因としては、輸送中の運転不注意、ラフハンドリング、固縛不良などの輸送中の不注意がある。これらによって発生した振動により、製品がパッケージ内部に衝突し、破損が発生する。これに対して、パッケージ内部に緩衝材を置き、振動を吸収・抑制する対策が採られている。また、その他の損傷形態として汗濡れ損がある。これはパッケージ内部の水分が気温変化等により結露し、製品を濡らして損害が発生するものである。温度差が大きく長い期間をかけて輸送するという特徴から、主に海外からの海上輸入貨物で発生しやすい。汗濡れ損に関しては輸送中の温度管理の徹底や、パッケージ内部に乾燥剤を入れるなどの対策が採られている。これらの損傷については上記のように対策されているが、対策に用いられる緩衝材や乾燥剤といった資材は多くが使い捨てであり、コストや環境負荷の点から問題がある。そこで、これらの対策を一度に行える「湿度調整機能を持った緩衝材」を開発することで、これらを対策しつつコストや資源の節約ができるのではないかと考えた。

3. 実験

3.1 NCゲル

試料となるNCゲルは以下の通り作製した。まず純水50mLにクレイを少しずつ投入し、よく攪拌して分散させた。そこに主鎖 N-イソプロピルアクリルアミド (NIPA) モノマー (和光純薬工業株式会社) を加え、よくかき混ぜて溶解させた。この水溶液に重合開始剤 過硫酸カリウム (PP) (関東化学株式会社) を純水 10mL に対して 0.3g の割合で水溶液にしたもの及び重合促進剤 テトラメチルエチレンジアミン (TEMED) (和光純薬工業株式会社) の両者を加えすばよく攪拌した後、試料を形成するためのガラス管を投入し、0.1℃範囲で温度を制御可能な恒温水槽に入れ、20℃一定で24時間放置して重合させた。

今回はクレイとして、クニミネ工業株式会社のク

ニピア及びスメクトンを使用した。また、前報の実験^[9]とは異なり、有機架橋剤を使用せずに作製を試みた。これらの条件において、どのような組成でNCゲルが作製可能か不明だったため、組成を種々に変化させてNCゲルの作製を試みた。その結果、もっとも伸縮性の優れたNCゲルについて、平衡膨潤曲線を作成し、溶媒の吸排出特性について調べた。また、メカノケミカル法を用いて同様の組成で作製を行い、力学特性の変化を調べた。

3.2 メカノケミカル法

メカノケミカル法とは、固体物質に機械的なエネルギーを加え、物質自身の構造を変化させ、これに伴って物質の熱力学的性質、化学的性質や結晶学的性質などを変化させる手法を言う^[9]。本研究では、メカノケミカル法を用いることによって、クレイの層がより細かくなり、それによってNCゲルの構造が変化して、力学的特性などが変化すると考えられる。そこで、本実験では通常の方法を用いたNCゲルとメカノケミカル法を用いたNCゲルを比べ、力学的特性の一つとして、伸縮性にどのような変化が起きるのかを調べた。また、メカノケミカル法を用いないNCゲルで、もっとも優れた伸縮性を示したものと同様の組成について、メカノケミカル法を用いて作製をした。方法は、クレイを乳鉢に入れ、マグネット乳鉢粉砕機にて24時間粉砕し、その後通常のゲルと同様に作製した。通常の方法で作製したNCゲルと共に伸縮性について調べ、比較した。粉砕前後のクレイの粒径を、実体顕微鏡 (Carl Zeiss Japan) にマイクロカメラ (SHIMADZU) を取り付けた装置を使用して撮影した。図1及び図2に粉砕前後のクレイ粒径を示す。ランダムに選定した粒の粒径は、粉砕前が78.9μm、粉砕後が31.0μmだった。

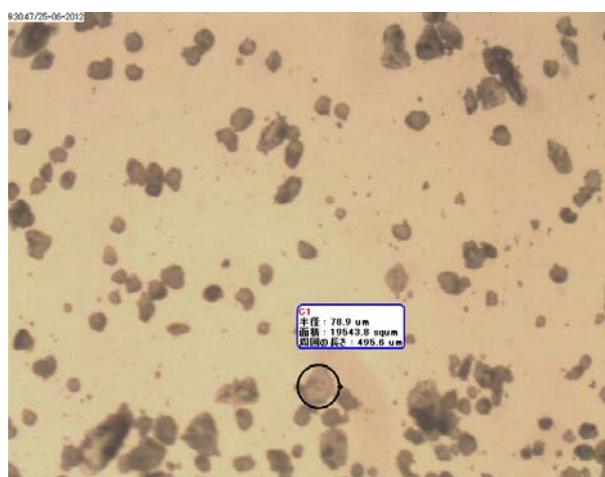


図1 粉砕前のクレイ粒子

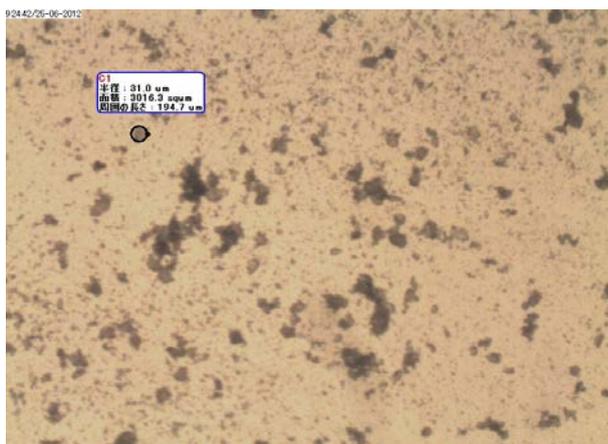


図2 粉碎後のクレイ粒子

4. 結果と考察

4.1 NCゲルのゲル化

表1, 2にそれぞれのクレイに対するNCゲルのゲル化の状態を示す. 表内の○は作製に成功し, 伸縮性も良好だったもの, ×はゲル化しなかったもの, △はゲル化に成功したが伸縮性が見られなかったものである. 表1にクニピアについての実験結果を示す. 表に示すように, クニピアについてはNCゲルを作製することは出来なかった. しかし, 組成のうちNIPA, クレイ, PPを増加させていくに従い, 若干ゲル化が促進される傾向が見られた. 表2にスメクトンについての実験結果を示す. スメクトンにおいても, NIPA, クレイ, PPを増加させるに従い, ゲル化が促進される傾向が見られた. また, 試料15, 17のように, NIPAおよびクレイを多く投入しすぎると, 伸縮性が損なわれることが明らかとなった. これらの実験を繰り返した結果, もっとも伸縮性に優れたNCゲルが得られたのは, 試料14のNIPA 7.000g, クレイ 1.200g, PP 8mL, TEMED 240 μ Lのものであった.

表1 クニピアを使ったNCゲルのゲル化

試料番号	NIPA [g]	クレイ [g]	PP [mL]	TEMED [μ L]	結果
試料1	5.700	1.000	4	120	×
試料2		2.000			×
試料3		1.000	8		×
試料4		1.500			×
試料5	7.000	2.000	8	240	×
試料6		1.500			×
試料7		2.000			×

表2 スメクトンを使ったNCゲルのゲル化

試料番号	NIPA [g]	クレイ [g]	PP [mL]	TEMED [μ L]	結果
試料8	5.700	0.500	4	240	×
試料9		1.000			×
試料10		1.500			×
試料11		0.500	8		×
試料12		1.000			×
試料13		1.500			×
試料14	7.000	1.200	8	240	○
試料15		1.500			△
試料16	5.700	1.500	12	240	×
試料17	7.000				△

4.2 平衡膨潤曲線

試料14のNCゲルについて, 溶媒の吸排出特性について平衡膨潤曲線を調べた. 内径2mmの円柱状のガラス管からNCゲルを取り出して, その円柱状のゲルを約2mmに切断し試料とした. 試料は, 純水中のガラス管に投入して, それを恒温水槽によって24度から44度までの範囲で加温しながら直径の計測を行った. 平衡状態になったことを確かめてから計測した. 計測したゲルの直径から体積比を算出し, ゲルの初期状態の体積比との比をグラフとした. その結果を図3に示す.

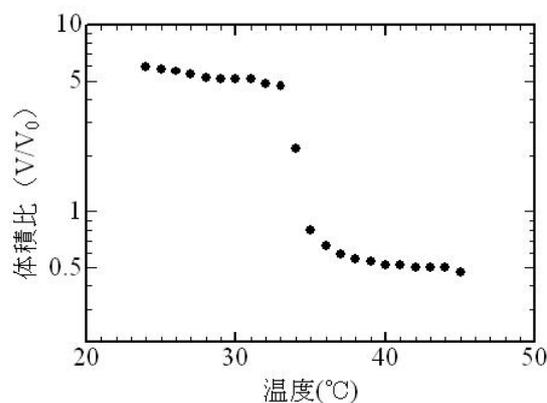


図3 温度平行膨潤曲線

この図から, 低温時にはゲルの体積が初期値よりも大きく, 膨潤相となっていることがわかる. 一方, 高温時にはゲルの体積が初期値より小さく, 収縮相になっていることがわかる. また, 33 $^{\circ}$ C付近において体積の急激な変化が見られ, 体積相転移現象も確認された. ただし, 33 $^{\circ}$ C付近については平衡状態になる前に計測した可能性もある. しかしながらこれらは, PNIPAゲルにも見られる現象^[11, 12]と全く同じ

である。つまり、NIPA ゲルと NC ゲルで架橋剤を有機化合物からクレイに変えても平衡膨潤曲線は変化しなかった。これらの結果から考えると、NC ゲルも NIPA 同様に、転移温度に関してはイオン化により制御可能である^[4]と考えられる。したがって、NC ゲルは湿度調整が可能な吸排出材料として利用が十分可能であると考えられる。

4.3 メカノケミカル法の効果

作製した通常の NC ゲルとメカノケミカル法を用いた NC ゲルを破断寸前まで引っ張り、メカノケミカル法の効果を調べた。図 4 及び図 5 に通常の方法で作製したゲルと、メカノケミカル法を用いて作製したゲルの伸縮性の比較を示す。試料は円柱状のゲルを約 1cm にカットして、それを手で引っ張る形でおこなった。これを何度か繰り返し、平均的な数値を選んだ。通常の NC ゲルは約 1cm の試料が約 5cm まで伸びた。これに対して、メカノケミカル法を用いた NC ゲルは約 1cm の試料が約 11cm まで伸び、通常の NC ゲルの約 2 倍の伸縮性を示した。これはメカノケミカル法により、クレイが剥離して薄層となり、クレイ層が細かく分けられたため、クレイの層の数が増え、NC ゲル中にクレイがより分散し、伸縮性が増したと考えられる。一方、メカノケミカル法による反応メカニズムについては不明な点が多く、そこで起こる変化や反応への雰囲気、操作条件等の影響は十分解明されているとは言い難い^[13]。しかしながら今回の実験では、メカノケミカル法を用いた NC ゲルが明らかに伸縮性が良くなったので、メカノケミカル法を使用することが、より伸縮性の高い NC ゲルが作製できる可能性が示唆された。

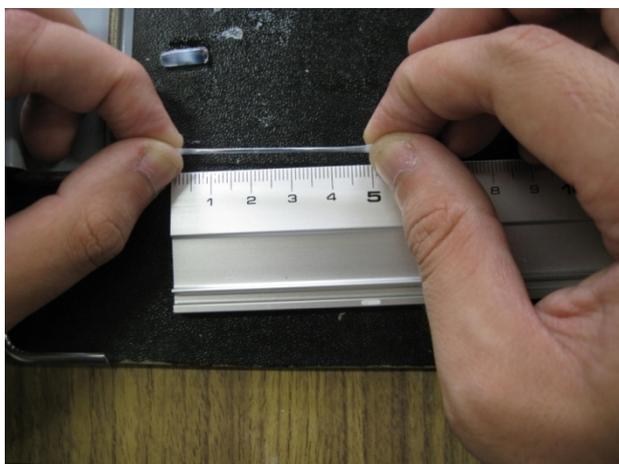


図 4 通常の NC ゲル



図 5 メカノケミカル法を用いた NC ゲル

4.4 鋼球の落下試験

NC ゲルの緩衝材としての性能を視覚的に確かめるため、鋼球を落下させて衝撃吸収性を調べた。

トレーの上に高さ約 20mm、直径約 50mm の円柱状の NC ゲルを乗せ、そこに直径 25mm、重量 32.6395g の鋼球を約 70cm の高さから落下させ、挙動をビデオカメラを使用して観察した。また、比較のためトレーに直接鋼球を落とした場合の挙動も同時に記録した。落下直後の様子を図 6 に示す。



図 6 NC ゲルに対する鋼球落下

トレーに直接落下させた鋼球はバウンドしているのに対して、NC ゲルに落下させた鋼球はバウンドせず、ゲル表面に留まっている。これは NC ゲルが落下時の衝撃を吸収したためである。このように NC ゲルには衝撃吸収性能があるということが明らかとなった。一方、PNIPA ゲルにも同様な実験を行ったが、PNIPA ゲルは、柔軟性がないため、鋼球の衝撃に耐えられず形が崩れた。さらに、ゲルの膨潤度による衝撃吸収度の比較のため、水分含有量の違う NC ゲルを用いて、同様に鋼球落下実験を行った。その様子を図 7 に示す。図中の左側が水分含有量の少ない

緩衝材に適したナノコンポジットゲル(NC ゲル)の作製 (村上・池田・吉田)

NC ゲル, 右側が水分含有量の多い NC ゲルである.



図7 水分含有量の違う NC ゲルに対する
鋼球落下試験

図7に示すように, 水分含有量の少ない NC ゲルに落下した鋼球はバウンドしているのに対して, 水分含有量の多い NC ゲルは鋼球がバウンドしておらず, 衝撃を吸収していることがわかる. つまり衝撃の吸収には, ゲル中の水分量に大きく依存する. このため吸湿性機能を持たせた緩衝材として使用するには使用条件を十分に考慮する必要がある. さもないと急激な環境変化のため, 十分な緩衝材としての機能を失いかねなくなる. この条件を詳細に検討する必要がある.

5. まとめ

本研究では, 高い強度と伸縮性, 吸水性を併せ持つ NC ゲルの包装用材料への応用を視野に入れて, NC ゲルの作製を行った. NC ゲルは, 種々に組成を変え, 十数種類の NC ゲルの作製を試みた. その中からゲル化と伸縮性について調べた. このとき, NIPA, クレイ, PP を増量するにしたがってゲル化が促進されるが, NIPA, クレイを過剰に投入すると伸縮性が損なわれることが明らかとなった. また, 作製した NC ゲルに関して平衡膨潤曲線を作成し, 溶媒の吸排出特性について調べた. その結果, NC ゲルの吸排出特性は PNIPA ゲルとほぼ同等なものとなり, NC ゲルが吸湿剤として使用可能であることが明らかとなった. さらに, 作製したゲルの中で最も伸縮性に優れた組成について, メカノケミカル法を用いて作製を行い, 両者の特性の変化を調べた. その結果, メカノケミカル法で作製したゲルの方が優れた力学的特性が示され, メカノケミカル法を使用することによってより伸縮性が良い NC ゲルが作製できることが明らかとなった. 加えて, NC ゲルに対して鋼球の落下実験を行い, 衝撃吸収性能を調べた. その結果, NC ゲルには十分な衝撃吸収性能が認められたが, ゲルの含

水量により, 衝撃吸収性能が大きく依存するため使用する環境下を十分考慮する必要があると考えられる. 以上のような点から, NC ゲルは湿度調整型緩衝材として利用できる可能性が示唆された.

謝辞

本研究の実験に使用したクレイは, クニミネ工業株式会社より提供いただいたもので, 厚く感謝申し上げます.

参考文献

- [1] 久保雅義, 海上貨物輸送論, P38-44, (2008)
- [2] 中川幸臣, 愛産研ニュース, 11, P4, (2009)
- [3] 東山哲ら, 日本包装学会第 21 回年次大会 研究発表会 予稿集, P86-87, (2012)
- [4] 加藤英治, 斎藤勝彦, 村上知弘, 日本包装学会誌, No. 1, Vol. 13, P33-41, (2004)
- [5] 相田卓三, 高分子, No. 9, Vol. 59, P712-713, (2010)
- [6] K. Haraguchi, T. Takehisa, Adv, mater., 14, P1120, (2002)
- [7] 原口和敏, 第 21 回高分子ゲル研究会講座 公演予稿集, P1-6, (2011)
- [8] 任懷銀, 原口和敏, 第 22 回高分子ゲル研究会 講座 公演予稿集, P23-24, (2011)
- [9] 村上, 池田, 馬越, 弓削商船高等専門学校紀要, 第 34 号, P20-24, (2011)
- [10] 日本海事検定協会, 輸送貨物の事故情報に関するデータベース, P47, (2012)
- [11] T. Tanaka, D. Fillmore, S. T. Sun, I. Nisio, G. Swislow and A. Shah, Phse Transitions in Ionic Gels Phys. Rev. Lett., 45, P1636-1639 (1980)
- [12] P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, Cornell Univ. Press, Ithaca, N. Y. Chapter 3, (1953)
- [13] 斎藤文良, 粉碎, No. 51, P24, (2008)