

結露障害対策シートの吸水剤が及ぼす貨物への影響

村上知弘 *，吉田康二 **，池田真吾 *，永本迪隆 ***

Influence of absorbent materials in Dewfall Damage Prevention Seat on freight

Tomohiro MURAKAMI *，Koji YOSHIDA **，Shingo IKEDA *
And Michitaka NAGAMOTO ***

Abstract

By making pseudo dewfall damage prevention sheets and reproducing damage caused by contact between the sheets and freight, we compared Poly N-isopropyl acrylamide (PNIPA) gel with super absorbent polymer (SAP) in terms of influence on freight. Consequently, we've found that the water contained in the PNIPA gel causes less damage to the freight, and it is because of the difference of the bridged structures between the two materials. In addition, we've found that neither the shapes of the materials nor the changes in the density of the gel ion affects the amount of water moving from the material to the freight.

From these results, the effectiveness of the PNIPA gel is reconfirmed.

1. 緒言

海上輸送を含めたコンテナによる貨物の陸海一貫輸送は主要な輸送形態の一つとして、現在ではなくてはならないものとなっている。ここで、コンテナ貨物の品質管理は非常に重要となるが、問題も多数発生している。なかでも、古くからある問題の一つとして貨物への結露障害対策がある。結露障害とは外気温度の変化によって、コンテナ内部の湿り空気の飽和温度が変化して露点温度以下となった際、コンテナ内部に結露が発生する。これによりコンテナ上部に結露発生に伴って水滴が生じる。これが船舶の動揺や水滴の凝集などにより貨物に落下し、濡れ損害を発生させる現象のことである¹⁾。この結露障害の対策の一つとしてエアコンによる対策があるがコスト上、すべてのコンテナにエアコンがつけられるわけではない。そこで結露障害対策シートがある。結露障害対策シートは図1(A)のようにコンテナ上部に取り付けられ、コンテナ内に結露が発生した場合でもシートが落下する水滴を吸収することで貨物の結露による濡れ損害を防止するものである。また、このほかにも乾燥剤を用いてコンテナ内の湿り空気を

取り除くことにより、コンテナ内での結露発生自体を防止する方法がある。しかし、いずれの対策においても現在流通しているものは使い捨てであることから、コスト面や環境への負荷、交換・着脱の手間などの課題がある。

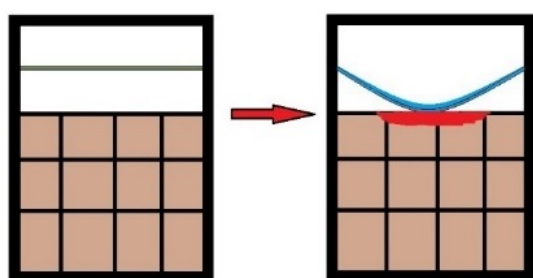
本研究室ではこれまで、感温性高分子ゲルを使用した再利用可能な吸水ゲルシートを開発し、課題の克服に取り組んできた。その結果、以前の研究からポリ N-イソプロピリアクリルアミド(PNIPA)ゲルシートの有用性を確認できた²⁾。しかしながら、吸水剤としてゲルパウダーを包むシート材料の再利用化などの問題から未だ実用化に至っていない。

また、現在市販されている結露障害対策シートは、図1(b)のように結露を吸収したシートが船舶の動揺やシートの重みによるたるみなどによって貨物と接触した際にシート中の水分が貨物に移動して水障害を起こすという問題が発生している。図1にコンテナ断面におけるシートの設置及び2次損害のイメージ図を示す。

本研究では、本研究室が作製したシートの吸水剤である PNIPA ゲルは保水効果が SAP より大きいと考えられるため、水損害の軽減または防止が期待できる。このことからゲルシートの

* 商船学科
** 海上輸送システム工学専攻
*** 商船学科5年

実用化に向けて、SAP と PNIPA ゲルにおける吸水剤中の水が貨物へ及ぼす影響を比較するため、シートと貨物の接触による 2 次損害を簡易的に再現した。また、2 種類の試料形状(塊状、擬似シート状)における実験を行い、試料形状の変化が水分移動量に及ぼす影響について調べた。さらに、以前の研究よりゲルの膨潤度および体積相転移温度に影響を与えることが明らかとなっている PNIPA ゲルのイオン化濃度が貨物への水分移動量に影響を与えるのか塊状での実験から調査を行った。



(A)シート設置時 (B)水損害発生時
図 1 コンテナ断面図における水損害イメージ

2. 実験

2. 1 試料

2. 1. 1 SAP

既存の吸水シートに使用されている SAP は自重の約数百～千倍の水を吸収できるという優れた吸水性を持っているが、乾燥させると形状崩壊を起こしてしまう³⁾。また、SAP の乾燥過程は内部の溶媒の徐放による乾燥である。このため、もし再利用が可能であっても PNIPA ゲルと比較すると乾燥に時間がかかることから、再利用には適していないと考える。

2. 1. 2 PNIPA ゲル

本研究で使用した PNIPA ゲルは感温性高分子ゲルの 1 種で吸水性は自重の数十倍程度と SAP と比較して劣るものの、乾燥時に形状変化を起こしにくい³⁾ことと体積相転移現象という 2 つの特徴を有している。形状変化の起こしにくさは PNIPA ゲルの架橋点の多い 3 次元網目構造が起因していると考えられる。また、感温性高分子ゲルはある特定の温度付近で大きく体積が変化する体積相転移現象を起こす。この現

象によってゲル内の水分の排出が促進され、素早く水分を排出させることが可能となる。以上の 2 つの特徴により、PNIPA ゲルを使用することによる吸水シートの再利用化が可能であると判断した。

2. 1. 3 ゲルパウダー

PNIPA ゲルの作製方法は主鎖 N-イソプロピルアクリルアミド(NIPA)、架橋剤メチレンビスアクリルアミド(BIS)とイオン化剤アクリル酸ナトリウム(SA)を純水中に入れ、窒素ガスで攪拌する。この溶液に反応開始剤と反応促進剤としてテトラメチルエチレンジアミン(TEMED)および過硫酸アンモニウム(AP)を加えて素早く攪拌したのちに 20℃一定状態で 24 時間放置して溶液をゲル化させる⁴⁾。

図 2 にゲルパウダーの作製方法を示す。①で作製した PNIPA ゲルを細かく切り、ラバーヘーターとドライヤーを用いて加熱して、ゲル中の水を取り除いた後、②でさらに自然乾燥させ十分に乾燥させる。③の一段目の粉砕機を用いてゲルを mm 単位程度に粉砕し、その後④の二段目の粉砕機を用いて更に細かく粉砕して最大 250 μm 程度の大きさの⑤のようなゲルパウダーを作製した。図 3 には実際に作製したゲルパウダーおよびそれを膨潤させたものを示す。



図 2 ゲルパウダー作成方法

結露障害対策シートの吸水剤が及ぼす貨物への影響



膨潤状態 乾燥状態
図3 ゲルパウダー

2.2 塊状での段ボールへの影響

水を十分に含ませた膨潤状態の塊状のSAP及びイオン濃度の異なる4種類のPNIPAゲルをダンボール片の上に乗せ、時間の経過に伴う水分の移動を試料及び紙片の重量の変化から比較した。実験試料としてSAPには市販のものを使用した。PNIPAゲルのイオン濃度はイオン化剤のSAが主鎖のNIPAに対して(NIPA:SA)50:1, 30:1, 15:1, 10:1となるように設定した。試料の形状はSAPが直径1.4cm, 高さ7mmの半球状, PNIPAゲルはそれぞれ直径8mm, 高さ1cmの円柱状のものを使用した。この時SAPの接地面積はPNIPAゲルの約3倍の大きさとなった。実験はSAP及び各種ゲルを3時間紙片の上に放置し、実験開始時と終了時の試料及び紙片の重量を計測した。また、試料から大気中への水分の気化を抑えるために試料の上にシャーレを設置した。図4に実験のイメージ図, 図5に実際の様子を示す。

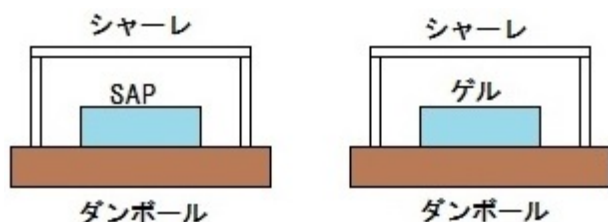
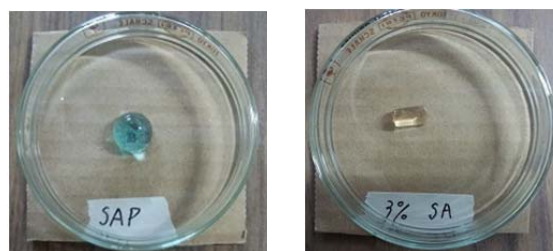


図4 実験イメージ図(塊状)



(A)SAP (B)PNIPAゲル
図5 実験風景(塊状)

2.3 擬似シート状での段ボールへの影響

実験2.2において試料の大きさや試料と紙片の接地面積に差が見られたことから条件を揃えて実験を行なった。同程度の量の水を含ませ膨潤させたPNIPAゲルパウダーおよびSAPそれぞれ50gをコットンシート(20×20cm)の上に薄く塗り広げ、擬似的な結露障害対策シートを作製した。図6には擬似シートのイメージ図を示す。この疑似シートをダンボール片(20×20cm)の上に乗せ、シートの貨物への接触による水障害の状況を再現した。上記で作製した試料を放置し、1時間, 3時間, 5時間経過時にそれぞれのダンボール片の重量を計測して吸水剤中の水がダンボールへ及ぼす影響を調べた。図7に実験の様子を示す。

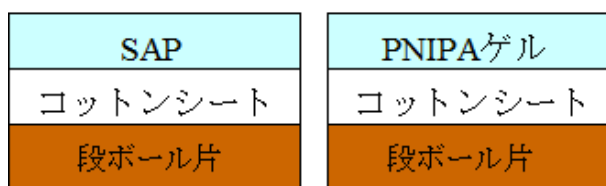


図6 擬似シートイメージ図



左:SAP 右:PNIPAゲル
図7 実験風景(擬似シート状)

3. 実験結果

3.1 塊状での段ボールへの影響

表 1 に塊状の吸水剤中の水が貨物に及ぼす影響を示す。表の縦軸は上から実験開始時と実験終了時の試料(PNIPA ゲルと SAP)の重量とダンボール片(紙片)の重量(g), 試料および紙片重量の変化量(g), 試料から紙片への水分移動量(%)を示している。表の横軸は左から SAP, イオン濃度(NIPA:SA)50:1, 30:1, 15:1, 10:1 のゲルを示している。水分移動量は以下の式を用いて算出することができる。

$$\text{水分移動量(\%)} = \frac{B}{A} \times 100$$

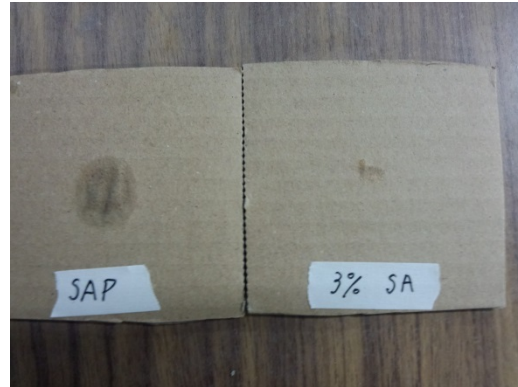
この時、A とは実験開始前の試料重量を指し、B は紙片の変化量を指す。この計算式から単位重量当たりの水分の移動割合を求めることができる。

この表から SAP は PNIPA ゲルに比べて 10% ほど水分移動量が多くなった。しかし、この結果は試料と紙片の接地面積の差や試料それぞれの大きさにばらつきがあることによる結果である可能性が考えられた。しかし、今回示している水分移動量は「試料内部に取り込んだ水分が単位重量当たりどれほど紙片に移動したのか」を比較するための指標である。計算式に用いる単位を統一し、単位重量当たりの水分移動の割合を算出できるため、接地面積や試料の大きさによる差を気にすることなく比較ができると考えた。このことから SAP は PNIPA ゲルと比較して、より多くの水分が紙片に移動していると判断した。

図 8 に実験後の紙片の様子を示す。接地面積による差があると思われるが、(A)の SAP の方が(B)の PNIPA ゲルと比較して水分の浸み込みが大きいことがわかる。

表 1. 実験結果(塊状)

	SAP	50:1	30:1	15:1	10:1
試料重量(g):①	0.84	0.50	0.53	0.70	0.93
紙片重量(g):②	2.78	2.68	2.74	2.68	2.64
①3時間後(g)	0.64	0.43	0.47	0.62	0.85
②3時間後(g)	2.92	2.72	2.78	2.73	2.70
試料変化量(g)	0.19	0.07	0.07	0.08	0.08
紙片変化量(g)	0.14	0.03	0.04	0.04	0.06
水分移動量(%)	17.1	6.7	6.6	6.2	6.3



(A)SAP (B)PNIPA ゲル

図 8 実験後の紙片の様子

3.2 擬似シート状での段ボールへの影響

表 2 には擬似シート状での実験結果を示す。縦軸に実験開始前, 実験開始 1 時間後, 実験開始 3 時間後, 実験開始 5 時間後の計 4 回, 重量の計測を行ったときの重量とその値をもとに算出した水分移動量を示している。図 9 は実験結果をグラフに表したものである。縦軸に水分移動量, 横軸に時間経過を表している。

この表やグラフから水分移動量は, 3 時間後に SAP は約 17%なのに対して PNIPA ゲルは約 7%にとどまっております約 10%の差があることがグラフで分かる。この結果は実験 2. 2 と同様の結果となった。

この実験ではそれぞれの試料を同程度の水量を用いて膨潤させ, さらに膨潤した試料の使用量を統一した。このことによって実験 2. 2 と比べて条件をそろえた状態で実験を行なうことで, 試料形状による水分移動量の変化が見られないことと実験 2. 2 における試料の大きさ・接地面積の差は実験結果に影響していないことを確認した。

また, 表 2 や図 9 より, 3 時間後から 5 時間後にかけて水分移動量が減少していることが分かる。これは, 紙片の乾燥により, 紙片に浸み込んだ水分が減少したためであると考えられる。

表 2 実験結果(パウダー状)

	SAP	NIPA
開始前試料重量(g)	50.00	50.00
開始前紙片重量(g)	19.30	19.51
1時間後紙片重量(g)	23.36	22.56
1時間後紙片変化量(g)	4.06	3.05
3時間後紙片重量(g)	27.78	23.00
3時間後紙片変化量(g)	8.48	3.49
5時間後紙片重量(g)	27.35	22.83
5時間後紙片変化量(g)	8.05	3.32
1時間後水分移動量(%)	8.12	6.10
3時間後水分移動量(%)	16.96	6.98
5時間後水分変化量(%)	16.10	6.64

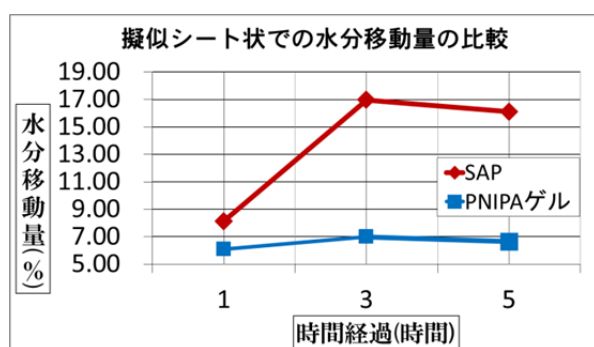
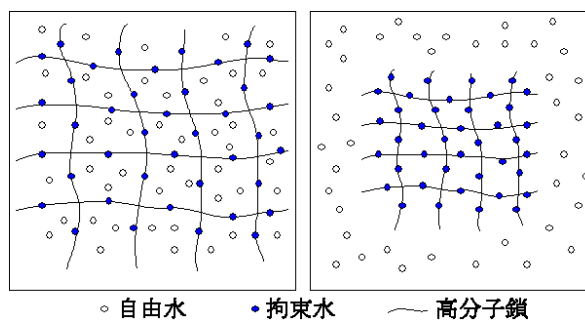


図 9 実験結果(パウダー状)

4. 考察

上記の結果より試料形状に関係なく、SAP は PNIPA ゲルと比較して多くの水が試料から紙片に移動していることが分かった。これは PNIPA ゲルの方が架橋点の多い構造であることによるものであると考える。SAP においてはその構造から吸収した水の 98%以上が自由水とみなされている⁵⁾。ここで、吸水剤の中では高分子鎖や官能基の周りに拘束水として水分子が吸着し、その周りに自由水が存在している。図 10 には自由水および拘束水のイメージ図を示す。図のように拘束水となった水分子は高分子鎖が収縮して自由水が吸水剤から外部へ排出されてもそのまま吸着し続けるため、吸水剤にとどまる。



(A)膨潤時 (B)収縮時

図 10 自由水・拘束水イメージ⁶⁾

SAP はこの高分子鎖などが PNIPA ゲルに比べて少ないため、吸収した水のほとんどが自由水であるとされている。

このことから SAP は架橋点の少ない構造であるために多くの水を吸収できるが、水を拘束することができないため、自由水が紙片に移動して水分移動量が多くなったと考えられる。一方、PNIPA ゲルは架橋点の多い構造であるがゆえに SAP と比べると水の吸収量では劣るが、拘束できる水の量が多くなるために試料中に水分子を留めることができ、水分移動量が抑えられたのではないかと考えられる。

さらにゲルのイオン濃度による水分移動量の変化は認められなかった。これは前述のとおり水分子は拘束水として高分子鎖や官能基に吸着する。イオン濃度の濃くなった PNIPA ゲルでは膨潤度の増大により官能基の数も増加する。つまり、膨潤度の増大によりゲル内部に取り込める水分量も大きくなるが、官能基の増加により拘束水の量も多くなるため結果として水分移動量にほとんど変化が見られなかったと考える。

5. まとめ

本研究では SAP と PNIPA ゲルにおける吸水剤中の水が貨物へ及ぼす影響を比較するため、結露障害対策シートと貨物の接触による 2 次損害の再現を行った。その結果、PNIPA ゲルは SAP と比較して試料中の水が貨物へ及ぼす影響が少ないことが明らかとなった。これには SAP と PNIPA ゲルの架橋構造の違いが大きく起因していると考えられる。

また、2 種類の試料形状において実験を行ない、試料形状の変化が試料中から貨物への水分移動にどのような影響を及ぼすのか調査を行っ

た。この結果、試料形状の変化に伴う水分移動量の変動はないことが分かった。

さらに PNIPA ゲルのイオン濃度の変化が水分移動量に与える影響について塊状の試料を用いて調査を行い、ゲルイオン濃度が水分移動量に影響を与えないことが分かった。

以上のことから、PNIPA ゲルを結露障害対策シートの吸水剤に使用することでシートと貨物の接触による二次損害軽減の可能性が示唆された。このことにより、PNIPA ゲルの吸水剤としての有用性を再確認することが出来た。

参考文献

- 1)久保, 木村, 斉藤, 安部:日本航海学会論文集(92), P265, 1995.
- 2)村上, 岩本:弓削商船高等専門学校紀要, 第 29 号, P45, 2007.
- 3)村上, 赤瀬:弓削商船高等専門学校紀要, 第 30 号, P25, 2008.
- 4)村上, 田窪, 安永, 吉田:弓削商船高等専門学校紀要, 第 36 号, P18, 2014.
- 5)増田, 日本化学会:季刊 化学総説, No.8, P52, 1990.
- 6)弘津, 共立出版:蛋白質核酸酵素, 39(16), P2769, 1994.