

高分子ゲルを用いたリユーズブル吸水シート

加藤英治 斎藤勝彦 村上知弘

A Reusable Water Absorption Gel Sheet

Eiji KATO*, Katsuhiko SAITO*, and Tomohiro MURAKAMI**

イオン化した Poly (N-isopropylacrylamide) ゲルの微粒子を吸水 (湿) 剤として含む吸水シートを作成し、その吸水・放水特性を調べた。同ゲルはその相転移温度で膨潤状態から収縮状態へ体積相転移をする。相転移温度以下で吸水膨潤したシートを転移温度以上にすることにより、ゲルシートから急速に水を放出させることが出来た。シートからの水の放出は環境の湿度に左右されず高湿度下でも放出する。シートの吸水・放水性能は繰り返し利用しても変化しない。同シートは再利用可能である。

キーワード：ゲル吸水シート、再利用、N-イソプロピルアクリルアミドゲル、吸水・放出機能

A water absorption sheet containing fine-grained ionized poly (N-isopropylacrylamide) gels, as absorption materials was prepared, and its absorption and discharge properties were examined. The gels underwent the volume phase transition from a swollen state to a shrunk state at its phase transition temperature. The sheet absorbed water below the phase transition temperature and discharged above the temperature. Ambient humidity did not affect the discharge. Even in high humidity, the sheet discharged water held in the sheet when temperature was increased above the transition temperature. The function of absorption and discharge was not lost by repetition. The sheet is reusable.

Keywords : Water absorption sheet, Reusable, Poly (N-isopropylacrylamide) gel, Function of absorption and discharge

1. 緒言

高分子ゲルは架橋によって 3 次元網目構造を形成した高分子鎖が溶媒を含み膨潤したゼリー状の物質である。これらのゲルは自重の数百倍もの水を吸収・保持することが可能で、

今日、各種衛生材料などとして商品化されていることは良く知られているところである。ゲルが持つこのような高吸水性の利用は広く他の分野にも及び、包装に関するものとして、生鮮食料品の鮮度保持のための包装材料、光通信ケーブルへの防水材料、結露防止用シー

*神戸大学 海事科学部 (658-0022 神戸市東灘区深江南町 5 丁目 1-1) : Kobe University of Mercantile Marine, Faculty of Mercantile Marine Science 1-1, 5, Fukae-Minami, Higashinada, Kobe 658-0022, Japan

ト材料などへの応用がある¹⁾。

地下室、倉庫内に食料品を保管したりコンテナなどで長時間輸送したりする場合、外気温の変化などによって天井や側壁に結露が生じカビの発生による室内環境の悪化や結露した水滴の落下による輸送・保管物質の品質低下の問題が存在している。特に船舶によるコンテナ輸送では、地球規模での輸送であるため積み荷は過酷な気象条件下にさらされる。農産物の輸送では、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って積み荷が被害を受ける。発生した結露を取り除く有効な方法として、高吸水性ポリマーからなる吸水シートをコンテナの天井に取り付けることが推奨され、またこのようなシートも一部で市販されているが、コスト上の問題、取り付け取り外しの労力などの問題から、現実にはほとんど採用されていない状況である。このようなシートは、また使用後、ごみとして廃棄されることから環境上の問題もはらんでおり、これらの問題を解決するための新しい吸湿シートの開発が望まれるところである。

本研究は、このような問題の解決のため、水溶性ゲルとしてよく知られている N-イソプロピルアクリルアミドゲルを吸水材として用い、その体積相転移現象²⁾を利用した再利用可能な吸水シート「リユーザブル吸湿シート」を試作し、くり返し使用可能な吸湿シートとしての実用性の観点から、その吸水・排水特性を調べた。上述したように、現状の吸水シートは、コスト上の問題に加え、輸送の都度、吸水したシートを取り外し新しいものと取り替える労力、使用済みのシートを廃

棄することによる環境上の問題などを抱えている。本吸湿シートはこれらの問題解決に役立つものと考えられる。リユーザブル吸湿シートは吸水材として N-イソプロピルアクリルアミドゲルを用いることから、その体積相転移温度以下では膨潤状態で高い吸水性を示す。一方、相転移温度以上では収縮状態となり、相転移温度以上で著しく含水能が低下しゲルが吸収していた水を放出する。従って、相転移温度以下で本ゲルシートに充分吸水させ、その後同シートを加温し相転移温度以上にするにより、吸水機能と排水機能の両機能を具えた吸水シートが可能となる。本研究では、このようなリユーザブル吸湿シートの試作品を作成し、それがくり返し使用の機能を持つかを明らかにするために、吸水性、排水性の観点から基礎的実験を行ったので、その結果を報告する。

2. 実験

2.1 試料

試料 N-イソプロピルアクリルアミド (NIPA) ゲル (中性およびイオン化) として、メーカーの異なる NIPA モノマーを用いた 2 種類のゲルを作成した。1 つは純度 99% の ACROS 社製、他は純度が 98% の和光社製である。後者は純度がやや低いが価格的に安価で多量に使用する場合に有効である。前者ゲルを膨潤・収縮相転移挙動の基礎データを得るために用い、後者をリユーザブル吸湿シートの吸水剤として用いた。

相転移に関する基礎データを得るための基礎試料ゲルとして、ACROS 社 NIPA モノマーを使用した中性及び 2 種のイオン化比の異

なるゲルを作成した。作成手順は以下の通りである。中性ゲルとして、主鎖 N-isopropylacrylamide モノマー 3.96 g に架橋剤 N, N'-methylenebisacrylamide 0.067 g を窒素ガスで攪拌し溶解させたプリゲル水溶液 50 ml に、重合開始剤 ammonium persulfate 33 mg、重合加速剤 N, N, N', N'-methylethylenediamine 120 μ l を加え、内径 1.63 mm ガラス管内で重合させた。重合温度は 20°C で 10 時間以上等温に保った。取り出したゲルを多量の蒸留水で洗浄し未反応残留物を洗い流した。イオン化ゲルとして、上記のプリゲル水溶液にイオン化剤 sodiumacrylate (SA) をモル比 (NIPA : SA) 22 : 1 および 11 : 1 で加えた 2 種類の NIPA との共重合ゲルを作成した。このとき、SA と NIPA の量は常に中性の場合の濃度と同じ 700 mM/l になるように調整した。

吸水シート用吸水剤試料ゲルとして、和光社 NIPA モノマーを使用したイオン化比 (NIPA : SA) 15 : 1 のイオン化 NIPA ゲルを作成した。主鎖 NIPA モノマー 3.71 g、イオン化剤 SA 0.207 g、架橋剤 N, N'-methylenebisacrylamide 0.067 g を窒素ガスで攪拌し溶解させた水溶液 50 ml に、重合加速剤 N, N, N', N'-methylethylenediamine 120 μ l、および重合開始剤 ammonium persulfate 20 mg を加え、これをガラスビーカーに移し温度 20°C、約 1 日で重合させた。取り出したゲルを多量の蒸留水で洗浄し未反応残留物を取り除いた。作成したゲルを粉碎し乾燥させ 1 mm 以下に微粒子化した。

2.2 吸湿シート

Fig. 1 に試作した吸水シートの概略図を示す。吸湿本剤である微粒子化したイオン化

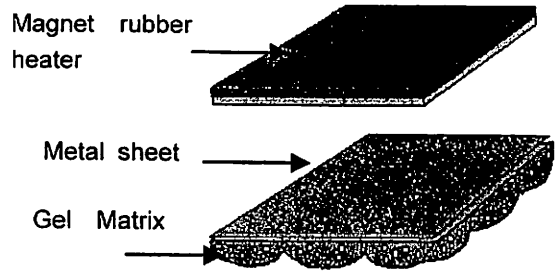


Fig. 1 A water absorption gel sheet.

NIPA ゲルをシート内に均一に分散させる吸水性マトリックス材として綿を用いた。NIPA ゲル微粒子を均一に分散させた綿シートを吸水性と強度を備えたポリエステル・パルプ紙で覆う。このマトリックスを覆うポリエステル・パルプ紙を表面がポリエチレンフィルムでカバーされ防錆処理された薄い鉄製板 (0.25 mm × 225 mm × 300 mm) に 9 個に区分化された吸水領域が形成されるように接着した。試作した吸湿シートは一面が金属面からなり、他面は 9 個の矩形状吸水領域からなる。上記シートの温度を可変にするため、シートの金属面を外部ヒーターに接触させる。外部ヒーターとして、一面が磁気シートからなるシリコンラバーヒーターを用いた。吸湿シートの金属面とヒーター面が磁力により密着し熱接触が可能となる。温度の調節はヒーターに加える外部電圧の調整によって行った。

2.3 実験装置

Fig. 2 に吸水・脱水特性を調べるために用いた実験装置の概略を示す。実験は吸湿シートがコンテナ等の天井に取り付けられた場合を想定し、吸湿シートの重量の変化を測定するものである。ラバーヒーターと吸湿シートの重量は電子天秤により計測されパソコンで処理される。シートの温度は吸湿シートの

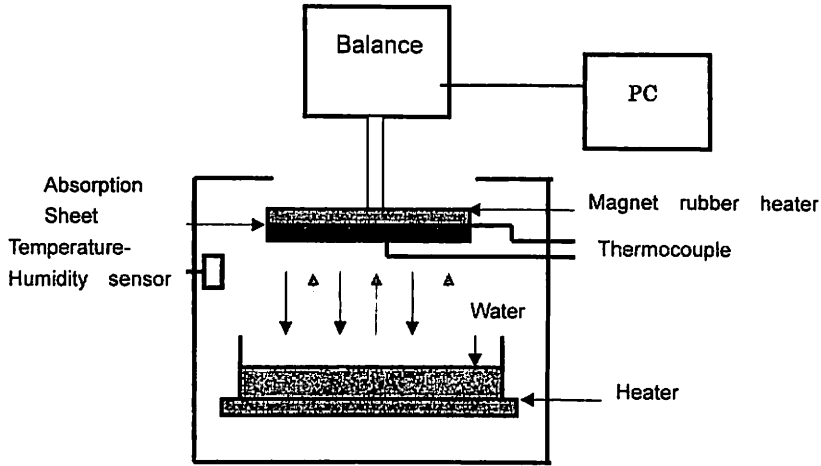


Fig. 2 Set-up of experimental apparatus for measurement of absorption and discharge.

金属面、シートの内部の2箇所を熱電対により計測する。シートが置かれた環境の温度・湿度は、容器内の底部に置かれたバスの水温による水の蒸発量の調整により行われた。容器内部の温度・湿度が計測できるよう温湿度センサーが取り付けられている。本装置により、種々の環境下での吸湿シート重量の時間変化を計測することが可能である。

3. 結果および考察

3.1 膨潤曲線のイオン化比依存性

Fig. 3 ACROS 社製の NIPA モノマーを使用した NIPA ゲルについて、中性ゲルとイオン化比 (NIPA : SA) が 22 : 1 および 11 : 1 のゲルに対する膨潤曲線 (体積比 : V/V_0) の温度変化を示す。ここで、 V_0 はゲル作成時の体積である。 V/V_0 はゲルが等方的であることから、 $V/V_0 = (d/d_0)^3$ の関係がある。 d は円柱形ゲルの直径で恒温槽中のゲルの直径を顕微鏡で計測することにより求めた。 d_0

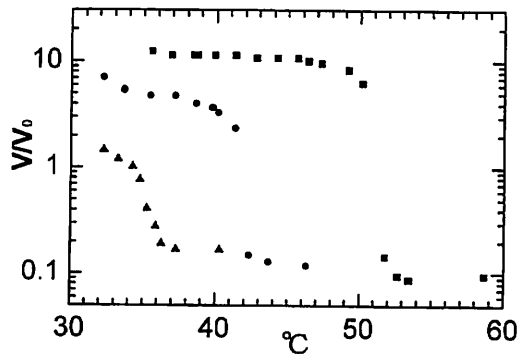


Fig. 3 Swelling curves of copolymer gels of poly (N-isopropylacrylamide (NIPA) ; ACROS Co.) and ionizable sodium acrylate (SA) in water. The mole ratio of NIPA : SA,
▲ SA=0, ● 22 : 1, ■ 11 : 1.

は作成時のゲルの直径で、本実験では $d_0 = 1.63$ mm である。

図から明らかかなように、中性ゲルの場合 35°C (相転移温度) 以下では膨潤状態にあり、35°C から 36°C の間で膨潤状態から収縮状態へ連続的に移行し、膨潤状態と収縮状態間の体積変化比は約 10 倍である。NIPA 鎖のイオン化の割合が増えるに依り、相転移温度は上昇し膨潤・収縮状態間の転移は不連続性を

増し、また膨潤・収縮状態間の体積変化比も増大することがわかる³⁾。イオン化比が11:1の場合では相転移温度が50°Cにも達し、膨潤状態と収縮状態間の体積変化比は約100倍程度にもなる。

Fig. 4はイオン化比22:1のゲルについて、温度を上昇させた場合と温度を下降させた場合の膨潤曲線を比較したものである。温度を上昇させた場合の膨潤状態から収縮状態への転移温度は約42°Cであるが、温度を下降させた場合の収縮状態から膨潤状態への転移温度は約40°Cで2°C低い。これはゲルの体積の膨潤・収縮相転移がヒステリシスを伴う相転移であることを示している。

これらの結果からかなりの高温下でも高い吸水性を保持するゲルが作成可能で、いったん吸水し膨潤したゲルに対して、その温度を相転移温度以上にすることにより、再び吸水可能な収縮状態へ戻すことができることがわかる。吸水量においては、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・ポリアクリル酸系ゲルに比べて若干劣るが吸水・排水の機能を備えていることは

特徴的である。

Fig. 5はNIPAゲルが吸収した水の蒸発特性を市販の高吸水性ポリマー(ポリビニルアルコール・ポリアクリル酸系)の場合と比較した結果を示している。2個のガラス容器にそれぞれイオン化比11:1の乾燥したゲル2g、同量の市販の高吸水性ポリマーを入れ、50gの水を含ませた。これら容器を恒温水槽に入れ、温度をNIPAゲルの相転移温度以上である55°Cに設定し、重量の時間変化を計測した。蒸発による重量の変化はほぼ時間に対して直線的に減少するが、その減少速度(直線の勾配)はNIPAゲルの方が市販高吸水性ポリマーより約2倍速い。これは相転移に伴うゲルの収縮機能がゲル内からの水の排除を促進し蒸発の効果を高めていることを示している。

以上から、イオン化比の値をコンテナ、倉庫等の使用環境温度に対応するよう調整したイオン化NIPAゲルを作成し、それを吸湿材として用いることにより、有効なりユーザブル吸湿シートを作成することが可能であることが解かる。

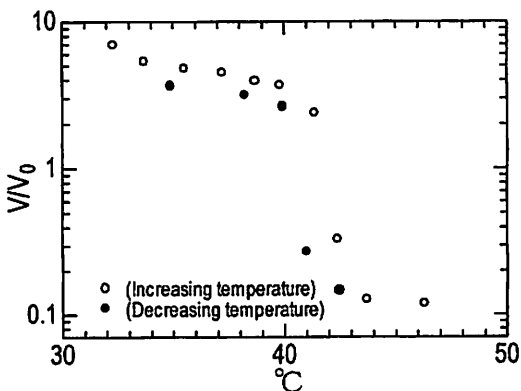


Fig. 4 Swelling curve of poly (N-isopropylacrylamide) gel ionized by 22:1 for increasing and decreasing temperature processes.

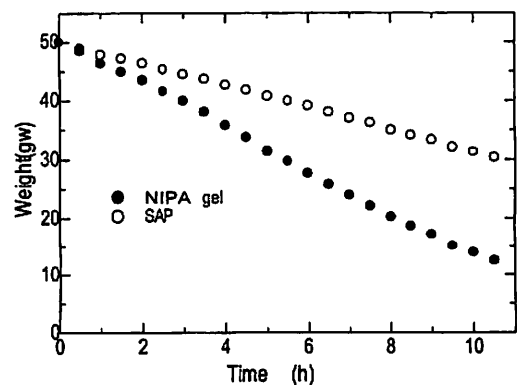


Fig. 5 Time dependence of weight of the sheets of poly (N-isopropylacrylamide) gel (●) and super absorbent polymer (SAP) (○).

3.2 リユーズブル吸湿シート用ゲル

リユーズブル吸水シート用の吸水材として、純度は少々低い(98%)が、入手が比較的容易である和光社製のNIPAモノマーを用いたイオン化ゲルを章2.1の手続きにより作成した。イオン化比は15:1である。

Fig. 6は同ゲルの膨潤曲線の測定結果である。膨潤状態から温度を上昇させた時、44°C付近で収縮状態へ不連続適に変化する。その時の体積変化比は約100倍である。収縮状態から温度を下げた時、膨潤状態への転移は40°C付近で起こり収縮状態への転移温度より約4°C低く、この体積相転移がヒステリシスを示す相転移であることがわかる。この温度はACROS社ゲルに比べ高いが、これが試薬の純度の違いによるものかは明らかでない。得られた同ゲルの相転移温度はACROS社製のNIPAモノマーを用いたゲルの転移温度に対するイオン化比依存性と大きく矛盾せず、また体積変化比はむしろ高いことから膨潤・収縮機能は劣らないことがわかる。

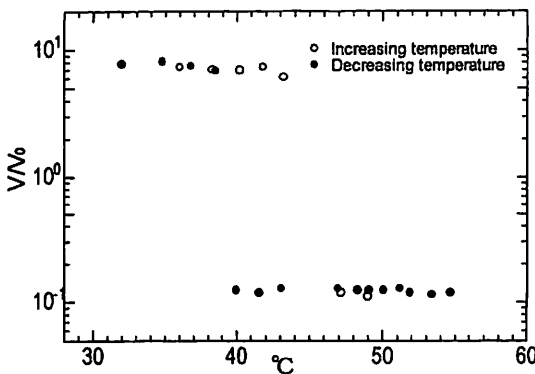


Fig. 6 Swelling curves of poly (N-Isopropylacrylamide ; WAKO Co.) gels ionized by 15 : 1 for increasing and decreasing temperature processes.

3.3 リユーズブル吸湿シートの排水(脱水)特性

3.3.1 シート排水特性

和光社製NIPAモノマーを用いたイオン化ゲルを粉碎し乾燥させ、長辺が1mm以下の微粒子ゲルを得る。これらを吸水材として含む吸水シートの排水特性を計測した。試作シートとして、乾燥時の質量が3.2gと4.4gのゲルを含む2種類作成した。

Fig. 7はゲル3.2gを含む試作シートについて、その排水特性を自然乾燥による場合と相転移機能を利用した場合について比較したものである。はじめシートに200gの水を含ませ、シートの重量の時間変化を調べた。最初の勾配が小さい直線的減少は、シートの温度を上げず、温度25°C、湿度約20%の乾燥した外部環境下に放置した時の自然乾燥による重量変化を示している。約120分後、シートの温度をゲルの相転移温度以上、~50°Cまで上昇させた。このとき、グラフから明らかかなように、シート重量の減少速度は著しく増大し、ゲルの収縮状態への転移すなわち網目の収縮がシートからの脱水効果を著しく高めているのがわかる。

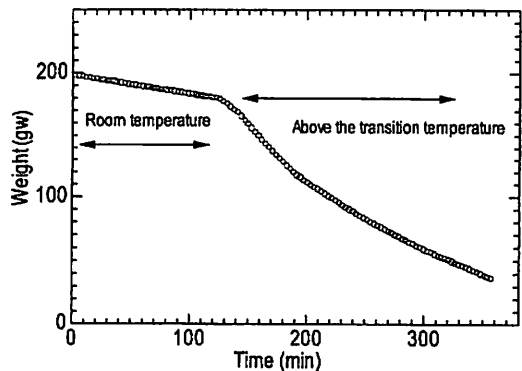


Fig. 7 Time dependence of weight of the sheet in different surrounding temperatures.

Fig. 8 は同シートに約 300 g の水を含ませたシートの排水特性の結果を示している。シートに吸水させた後、速やかに転移温度以上 $\sim 50^{\circ}\text{C}$ に温度を上昇させた。周囲の環境は、温度 28°C 、湿度約 18% の乾燥状態である。実験結果は、相転移に伴うゲル網目収縮による脱水効果により、極めて早くシート質量が減少することを示している。この時、放出された水は周囲が乾燥していることから速やかに蒸発し、シート端からの一部を除き、水滴としてシート面から水が落下する様子は見られなかった。約 130 分経過後、質量減少を示す直線の勾配が急変化し脱水速度が低下する転移点が見られる。この時、シートに取り付けてある温度計の温度が特徴的な変化を示した。ヒーター面の温度 T_1 は $\sim 50^{\circ}\text{C}$ から $\sim 65^{\circ}\text{C}$ に急上昇し、吸湿シート内部の温度 T_2 は $\sim 55^{\circ}\text{C}$ から $\sim 45^{\circ}\text{C}$ へ急下降した。これらの事実は、この点で水の放出特性に質的な変化がシート内部で起きていることを示唆している。

シートからの水の放出過程は以下の順序で行われると考えることが出来る。シート内で水を含んでいるものは (1) 吸水材としての

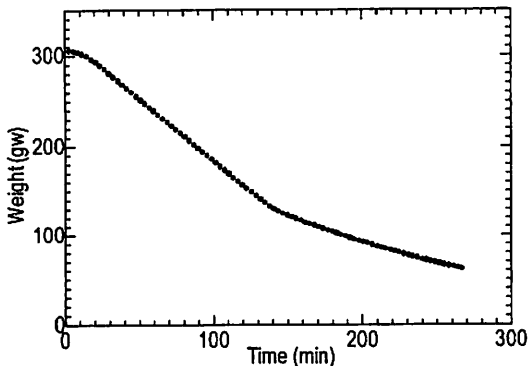


Fig. 8 Time dependence of weight of the sheet above the transition temperature of the gels. The temperature of the sheet is 50°C .

ゲル、(2) ゲルを分散させているマトリックス材 (綿)、(2) これらを覆っているポリスチレン・パルプ紙、である。シートの温度を相転移温度以上にした時、まずゲルの収縮により、ゲルに含まれている水の放出がおきる。綿、パルプ紙は十分に含水しているから、それ以上の水を保持することが出来ず、ゲルから放出された水はこれらを経由して外部に放出され、蒸発もしくは水滴として落下する。従って、放出の初期過程はゲルが水を放出する過程に対応し、この質量変化がシート質量の変化として計測される。また、NIPA ゲルの収縮相への相転移は NIPA 鎖間の疎水性結合によるものでエントロピーの増大を伴う過程であることから、吸熱を伴う転移であることが知られている⁴⁾。転移点での温度 T_1 の上昇は、この時すべてのゲルが収縮し、吸水していた水をすべて放出したため、吸熱を伴わなくなったことに対応していると考えられる。その後の水の放出はシート内の綿およびポリエステル・パルプ紙が含んでいる水の乾燥過程によるもので、放出速度が著しく低下する。転移点はこのような水の放出過程の変化に対応していると考えることが出来る。実験結果より、このシート内が含んでいた水の内、ゲルが含んでいた水の量は約 180 g である事が分かる。また、この水は約 2 時間で放出されることが分かる。一方、転移点での T_2 の下降はシートからの水の蒸発の気化熱に起因するものと考えられる。

以上の結果から、シートの全吸水量の内、吸水材ゲルの吸水量を増大させ、ゲル分散材、ポリエステル・パルプ紙が占める吸水量の割合を相対的に低下させることが、リユーザブル吸湿シートに効果的であることがわかる。

3.3.2 くり返し吸・排水特性

次に吸水シートの吸水・排水の機能が繰り返し使用によって低下しないかどうかを、内部に4.4gの乾燥ゲルを含む試作シートについて調べた。Fig. 9は約400gの水を含ませた同シートについて、3回くり返した場合の排水特性を示したものである。いずれの場合も周囲は温度25°C~30°C、湿度~20%の乾燥状態下での測定結果である。シートに水を充分吸収させた後、シートの温度をゲルの相転移温度以上に上げ吸水した水を放出させシートを再び吸水可能な状態に戻す。このシートを転移温度以下で再び吸水させた後、転移温度以上で再び放水させる。図は吸水・放出を3回くり返した結果を示している、曲線(1)、(2)、(3)。はじめのシートの吸水可能量は約400gでくり返しによりやや減少しているが、これはゲル網目ポリマーのまわりに生成した束縛水による初期吸水量の減少、さらに実験上のばらつきによるもので、吸水可能量はくり返し使用によって大きくは変化しない。さらに、排水特性もくり返し使用によってほとんど変化せず、上述した2段階の放出に対応した転移点が(1)、(3)の特性曲線には見ら

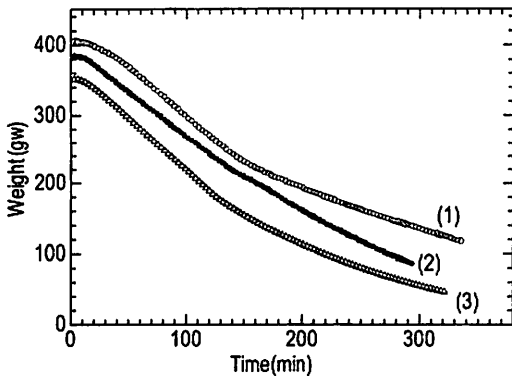


Fig. 9 Time dependences of weight of the sheet in repetition (three times : (1), (2) and (3)).

れ、ほぼ2時間でシート内のゲルが含んでいた水のすべてが放出されることがわかる。曲線(2)は、このような転移点が明白でないが、これは転移点に達した時、更にシートの温度を上昇させ、綿およびポリスチレン・パルプ紙が含んでいる水の蒸発を促進させたことによる実験条件の変化によるものである。

これらの結果から、本吸湿シートの吸水・脱水(排水)特性は繰り返し使用によって変化せず、リユーザブルな吸湿シートとして使用可能であることがわかる。

3.3.3 高湿度下での排水特性

リユーザブル吸水シートとして、本吸水シートの最も特徴的な性質の一つは周囲環境の湿度が100%の場合でも、シート温度を吸水材ゲルの相転移温度以上にすることにより、脱水が可能であることである。周囲環境の湿度が100%である場合、理論的には蒸発によるシートからの水の放出はほとんど困難である。しかしながら、本吸水シートの脱水機能は蒸発によるのではなく、ゲルの体積相転移に基づくもので、収縮状態への転移はゲルの温度により決まり環境の温度、湿度には左右されない。

Fig. 10は高湿度下での放水特性を調べた結果である。周囲環境の温度は~50°C、湿度は~100%である。図からわかるように、このような環境下でもシート重量は時間と共に減少し、本シートは放出機能を失っていないことがわかる。このとき、シートから水が放出される状況は乾燥下の場合と著しく異なっている。放出された水はシート面から蒸発するのではなく、表面から水滴となり落下し、その状況はぬれ雑きんを絞るようである。これは周囲が高湿度であることから、シートか

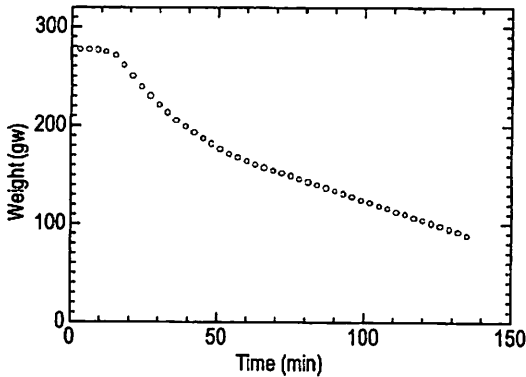


Fig. 10 Time dependence of weight of the sheet in humid surrounding.

ら放出された水を外気が水蒸気として含むことが出来ないためである。

以上の結果から、本シートはコンテナ、倉庫の内部が高湿度状態であっても排水機能を失わないことがわかる。

4. まとめ

NIPA ゲルの体積相転移現象による吸・排水機能を利用した「リユーザブル吸水シート」を試作し、その排水特性を調べ以下の結論を得た。

- 1 本吸水シートが吸収した水は、(1)ゲルの収縮によるゲルからの水の排出、(2)分散材（綿）及び保持紙（ポリエステル・パ

ルプ紙）からの蒸発、の2段の過程を経て排出される。前者の排出速度は相対的に速く、後者は遅い。

- 2 本吸水シートは高湿度（～100%）の環境下においても、シート温度を吸水材ゲルの相転移温度以上に加温すれば、吸収した水を排出する機能を持つ。
- 3 適量にイオン化したNIPAゲルを吸水材として用いることにより、コンテナ、倉庫等の環境温度に合わせた、くり返し使用可能な吸水シートの作成が可能である。
- 4 本吸水シートは気密コンテナ、倉庫、室内、容器内の湿度を能動的制御することにも利用できる可能性を持つ。

<引用文献>

- 1) 長田義二、王林 監修 “機能性高分子ゲルの開発と技術”、シーエムシー、(1999)
 - 2) 片山誠二、“メカノケミストリー”、(雀部博之編)、丸善、p.55 (1989)
 - 3) S. Hirotsu, Y. Hirokawa, and T. Tanaka, J. Chem. Phys. 87 (2)、1392 (1987)
 - 4) K. otake, H. Inomata, M. Konno, and S. Saito, Macromolecules 23 (1)、283 (1990)
- (原稿受付 2002年10月3日)
(審査受理 2003年10月24日)