

特別賞

**生分解性を示す新規高吸水性高分子の開発と
その性能評価**

苫小牧工業高等専門学校 専攻科
環境システム工学専攻 2年

藤田 彩華

1. 緒 言

1.1 高吸水性高分子とは

高吸水性高分子(Superabsorbent polymer, SAP)はグラニュー糖のような白色粉末の外見をしており(図1)、水を注ぐと瞬時に吸水し、ゲル化する。その吸水量は1g当たり数百倍に達する。また、圧力をかけても離水しない保持力を有する。この優れた特徴から、開発当初よりパルプや吸水紙の代替材料として衛生メーカーの注目を集め、1978年に日本において世界で初めて生理用品、1982年には紙おむつの吸水材として実用化された¹⁾。それまで分厚かった紙おむつが薄く、使いやすいものとなり、子育てや介護に携わる人や病院関係者等に支持され、紙おむつの生産量は急激に増加した。近年は少子高齢社会の進展に伴い、幼児用紙おむつの生産量は横ばい傾向にあるが、大人用紙おむつの生産量は年々増えている(図2)。また、アジア、中近東、中南米などの新興国においては人口増加、所得水準の向上により、布おむつから紙おむつへの

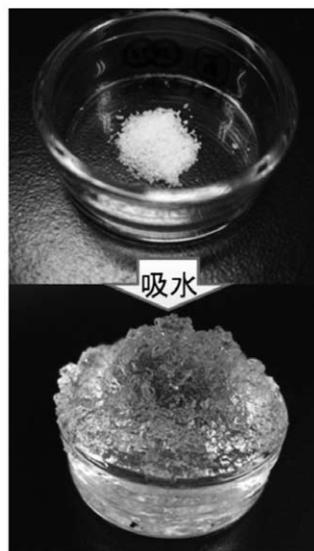


図1 高吸水性ポリマー
上：吸水前，下：吸水後(約100倍の水を吸収)。

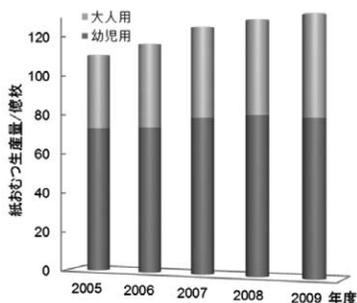


図2 国内の紙おむつ生産量の推移²⁾。

の転換が進むことで乳幼児用紙おむつの需要が急激に伸びている。

SAPは紙おむつのような衛生材料以外にも用途開発が進んでおり、現在では農業・園芸、食品、土木・建築、化粧品、電気・電子材料、塗料など様々な分野で利用されている。表1にSAPの各分野における用途例¹⁾を示す。SAPの生産量は世界全体で約130万トンであり、上記のような需要が進むことで、今後その生産量は増加すると予想される。

表1 SAPの各分野における用途例

分野	用途例
衛生用品	生理用品、紙おむつ
農業・園芸	土壌保水剤、育苗用シート、農業の崩壊助剤
食品・流通	鮮度保持材、凍結防止シート、保冷材
土木・建築	結露防止建築資材、ヘドロ固剤
化粧品・雑貨	ゲル芳香剤、災害用簡易トイレ、乳液、バック剤
メディカル	ドラッグデリバリー、湿布剤
電気・電子材料	インクジェット用記録用紙、通信ケーブル・光ファイバー用止水材
塗料・接着	水ぬれ塗料
その他	人口雪、消火水、簡易土のう

1.2 SAPの問題点

SAPの合成法として、グラフト重合あるいはカルボキシメチル化によるデンプン系およびセルロース系、ポリアクリル酸塩系・ポリビニルアルコール系・ポリアクリルアミド系・ポリオキシエチレン系などの合成ポリマー系が検討されてきた。現在では性能の高さ、コストの低さ、製造の容易さからポリアクリル酸塩架橋体(PANa)が一般的に使用されている。しかし、ポリアクリル酸塩架橋体は石油資源から合成されており、石油資源の枯渇、石油高騰による価格の上昇が懸念される。また、使用後の埋め立て処理による環境汚染や生態系の破壊、焼却処分の際の二酸化炭素排出等、環境に対する問題を抱えている。

1.3 研究目的

本研究では、石油資源に依存せず、使用後は焼却や埋め立てを必要としないSAPの開発を目的とした。地球上に多量に存在し、且つ環境に負荷が少ないものを原料とすることでそれら問題を解決できる。そこで、地球上に存在する有機資源の中で最も多量に存在し、再生可能な資源であるセルロースを原料とした生分解性を有する新規SAPの開発を検討した。

セルロースは年間約2000億トンが植物によって生産されている³⁾。生物由来の物質として生物分解性、生体安定性、化学的安定性、再生産可能などの利点が挙げられる。セルロース材料の原料生産—材料化プロセス—利用—廃棄—分解の全サイクルを考えた場合には、石油系材料に比べて環境・資源の面で優位性があり、現在、バイオエタノール等の化石資源の代替素材として有力視されている^{3,4)}。

2. セルロースからSAPの合成

2.1 SAPの吸水原理

一般的なSAPであるPANaは分子間架橋と側鎖にカルボン酸ナトリウム基(-COO⁻Na⁺)を持つ。その吸水機構を図3に示す。乾燥時、分子鎖間が密に絡み合った状態で存在しているが、水の存在により側鎖のカルボン酸ナトリウム基が解離する。解離によって生じたカルボキシルイオンは電氣的に反発し合い、網目を広げて隙間の多い構造をとる。網目内部はナトリウムイオンによりイオン濃度が上昇し、外部との濃度差から浸透圧が発生する。この二つのイオンの働きにより吸水力が発生し、吸水された水は架橋構造によって保持(保水力)される¹⁾。

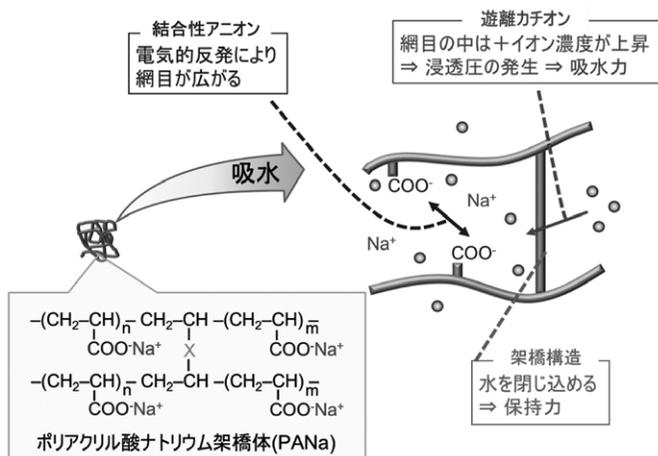


図3 SAPの吸水原理.

2.2 セルロース SAP の合成

2.1 で述べた原理を応用し、セルロース分子鎖間に吸水の役割を果たすカルボン酸ナトリウム基と吸水した水を保持する架橋構造を導入することを検討した(図4)。架橋剤としては1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸二無水物(BTCA)を用いた。セルロースパルプを塩化リチウム(LiCl)/*N*-メチルピロリドン(NMP)に溶解後、触媒として4-ジメチルアミノピリジン(DMAP)を加え、BTCA を添加し、24 時間室温下で反応させた。この反応によってセルロースの水酸基と BTCA 間でエステル化が進行し、セルロース分子鎖間に架橋を形成させた。BTCA は構造中に二つの酸無水物を含むため、架橋構造中には二つのカルボン酸が存在する。メタノールに析出させた後、この二つのカルボン酸を水酸化ナトリウムにより、カルボン酸ナトリウムへ変換した。その後、メタノール、水で順次洗浄し、凍結乾燥してセルロース SAP を得た⁵⁾。

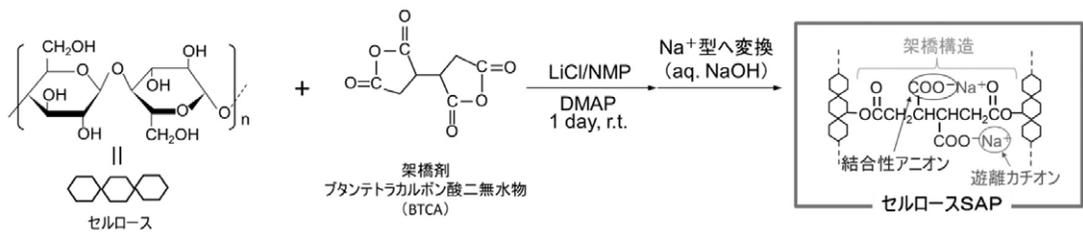


図4 セルロースSAPの合成スキーム.

3. セルロース SAP について

3.1 架橋確認とセルロース SAP 形態

セルロースパルプとセルロース SAP の FT-IR スペクトルを図5に示す。セルロース SAP の FT-IR スペクトルには、1716、1574 cm^{-1} の吸収が確認された。この吸収は、それぞれエステル結合のカルボニル C=O の伸縮振動、カルボキシルイオン—COO⁻ の逆対称伸縮である⁶⁻⁸⁾。なお、二つの吸収の間、1650 cm^{-1} の吸収は試料中に含まれていた水による吸収である^{9,10)}。3400 cm^{-1} 付近にはセルロース水酸基の伸縮振動による吸収が検出されたが、BTCA 置換により吸収強度の減少が確認された。以上のことから、水酸基の BTCA 置換が確認された。

図6はセルロース SAP 及び、50 倍吸水した写真である。セルロース SAP は白色粉末であるが、水を加えると瞬時にゲル化し無色透明となった。同様の水を吸水させた PANa と比較すると流動性が低いという利点を有していた。PANa が1秒当たり3.5倍の水を吸水するのに対し、セルロース SAP は56倍と PANa の約15倍の性能を示したことから、セルロース SAP の初期吸水速度は極めて速いことが確認された。

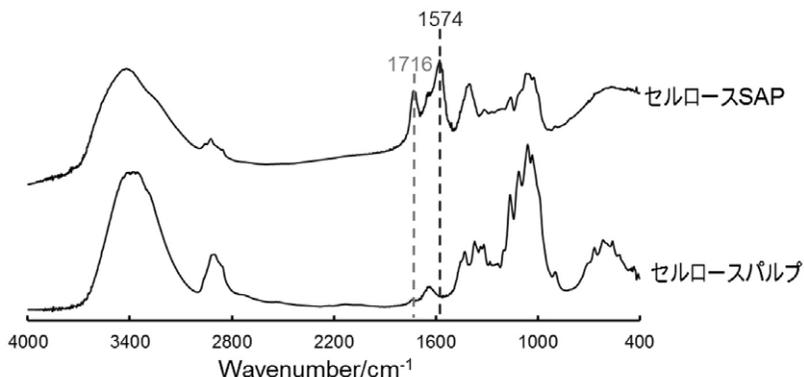


図5 セルロースパルプとセルロースSAPのFT-IRスペクトル。

3.2 セルロース SAP 合成条件の検討

3.2.1 BTCA 仕込比の影響

吸水性の最適化を目的としてセルロース/BTCA 仕込比の最適化を行った(図7)。仕込比の増加に伴って、セルロース SAP の吸水量は増加し、1:2.5 で約 290 倍の最大吸水量を示した。これは、BTCA がセルロース分子鎖間に架橋として導入され、網目構造を形成し、分子鎖間に水分子を包接したためと考えられる。また、導入されたカルボン酸ナトリウムは、PANa の吸水機構(図3)と同様に吸水力を生じさせたと考えられる。

架橋度が最大となった仕込比 1:5 セルロース SAP では吸水量が急激に低下した。ここで架橋度はセルロースのグルコース単位当たり、1 分子の BTCA が架橋として導入されたときを 1 と定義した。この理由として、架橋度の増加はセルロースの分子鎖間の運動性を抑制することで水分子の包接が困難となり、吸水量が低下したと推測される。よって LiCl/NMP 溶媒の場合、仕込比 1:2.5 が最適条件ということが明らかになった。しかし、PANa の吸水量 480 倍よりも低く、更なる吸水量の向上が必要であった。

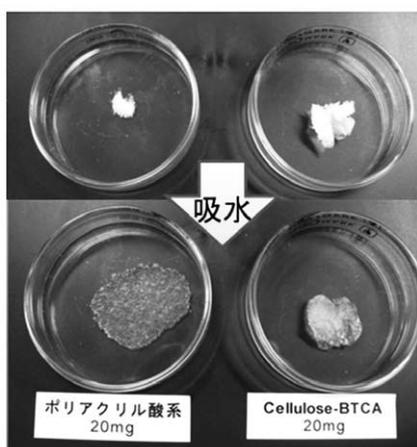


図6 吸水前(上)、50倍吸水後(下)のPANaとセルロースSAP。

セルロース SAP は PANa に比べて流動性が低い。

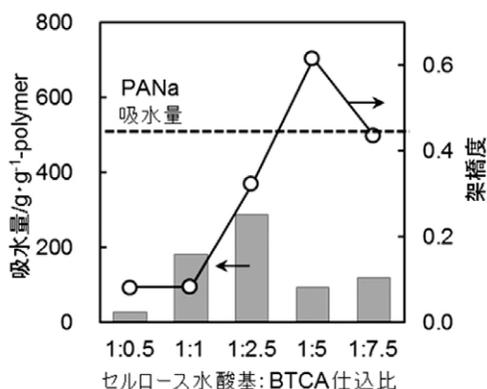


図7 セルロースSAP (LiCl/NMP溶媒) の吸水量 (24時間後)

棒グラフ：吸水量，○：架橋度を示す。

3.2.2 反応溶媒の影響

更なる吸水量の向上を目的として、反応溶媒の検討を行った。一般にセルロースは結晶性が高く、汎用的な溶媒に溶解しない。幾つか報告がある中で、テトラブチルアンモニウムフルオリド(TBAF)/ジメチルスルホキシド(DMSO)¹¹⁾、LiCl/ジメチルアセトアミド(DMAc)^{12,13)}を用いて比較検討を行った。

TBAF/DMSO、LiCl/DMAcを溶媒に用いて合成されたセルロースSAPの吸水結果を図8、9にそれぞれ示す。両溶媒ともLiCl/NMP(図7)と比較して吸水量は飛躍的に向上し、それぞれ最大吸水量930倍(TBAF/DMSO)、800倍(LiCl/DMAc)を示した。吸水初期(~3時間)において、セルロースSAPはPANaの吸水量とほぼ同程度であったが、吸水1日後以降、吸水量が飛躍的に向上した。溶媒によって吸水量に違いが現れた原因はセルロースとLiCl等の添加した塩がつくる錯体構造に起因していると予想される。現在のところ明らかになっていないが、TBAFとセルロースがつくる錯体構造はLiCl/セルロース錯体と比較してエステル形成に優位に働くと考えられる。

3.2.3 セルロース重合度の影響

植物種によってセルロースの重合度は異なるため、パルプ以外にアビセル、ラミー、綿セルロースを原料としセルロースSAPを合成した。

各種セルロースSAPの吸水結果を図10に示す。綿を用いたときに最大吸水量720倍を示し、吸水量は重合度の増加に従い向上した。各セルロースの重合度と最大吸水量をプロットしたところ、直線関係が得られた(図11)。この結果から、PANa以上の吸水量を示す為には重合度4,000以上のセルロースが適しており、植物由来セルロースはPANa以上の性能を示すことが明らかになった。

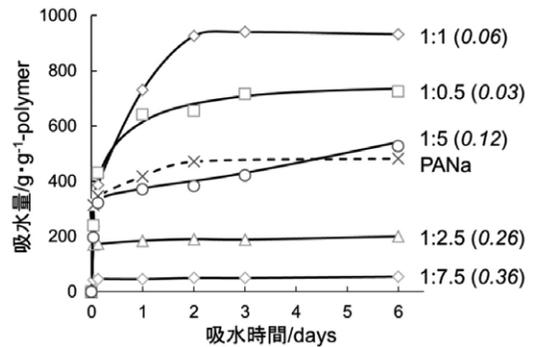


図8 セルロースSAPの吸水量(TBAF/DMSO)。数値はセルロース水酸基:BTCA仕込比、イタリックは架橋度を示す。

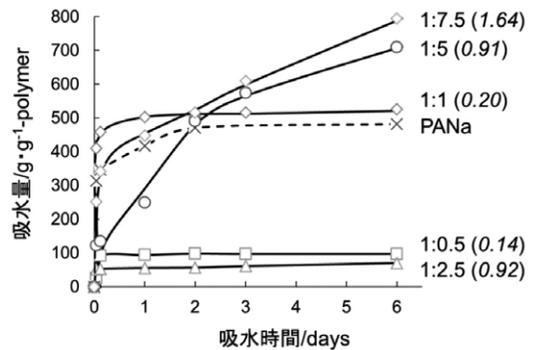


図9 セルロースSAPの吸水量(LiCl/DMAc)。数値はセルロース水酸基:BTCA仕込比、イタリックは架橋度を示す。

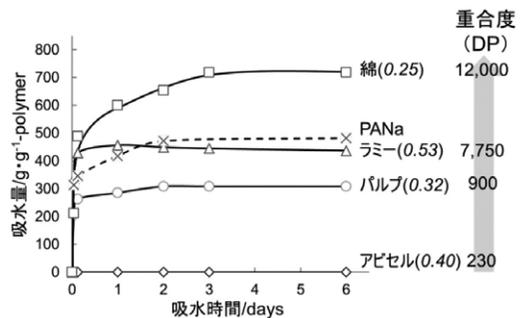


図10 各種セルロースSAPの吸水量。数値は架橋度を示す。合成条件:LiCl/NMP,セルロース水酸基:BTCA仕込比=1:2.5。

吸水量が重合度の向上に伴い増加した理由は、架橋によって形成される超分子の大きさに依存すると考えられる。即ち、低重合度のセルロースから合成されたSAPはマクロな分子を形成しないのに対し、高重合度のセルロースから得られるSAPは超分子を構築する(図12)。単位質量当たりで比較すると、水を保持できる内部体積は高重合度の方が相対的に増加する。従って、セルロースの重合度がより高いものほど吸水性が高くなったと考えられる。

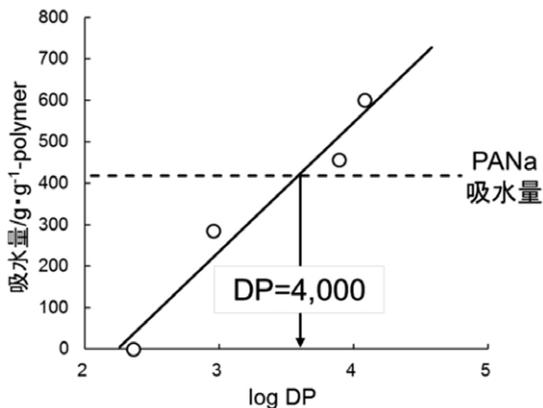


図11 セルロース重合度と吸水量の関係。

3.3 最適条件下でのセルロース SAP の合成

3.2 の条件検討から、高い吸水性を示すには溶媒として TBAF/DMSO、原料は綿セルロースを用いると良いことが明らかとなった。しかしながら、TBAF は極めて高価であるため実用化には適さない。そこで、LiCl/DMAc を溶媒として綿を用いて SAP 合成を行ったところ、最大吸水量 1140 倍と PANA の約 2.5 倍に達した(図13)。

実用化を考えた場合、SAP の主な用途である紙おむつへの応用が期待され、尿に対する吸水性は重要となる。そこで尿の塩濃度と同じ 0.9 % 塩水に対する吸水性の評価を行った(図14)。0.9 % 塩水中では PANA、セルロース SAP どちらも吸水量が純水中よりも低下した。これは、分子内部と外部のイオン濃度差が小さくなり、吸水力を発現する浸透圧が低下することが要因である。PANA は吸水 3 時間後に吸水量が平衡に達していたが、セルロース SAP は徐々に吸水量が増加し、2 日目で PANA よりも高い吸水量を示した。よって、セルロース SAP は PANA よりも塩水吸水性が優れていることも明らかとなった。

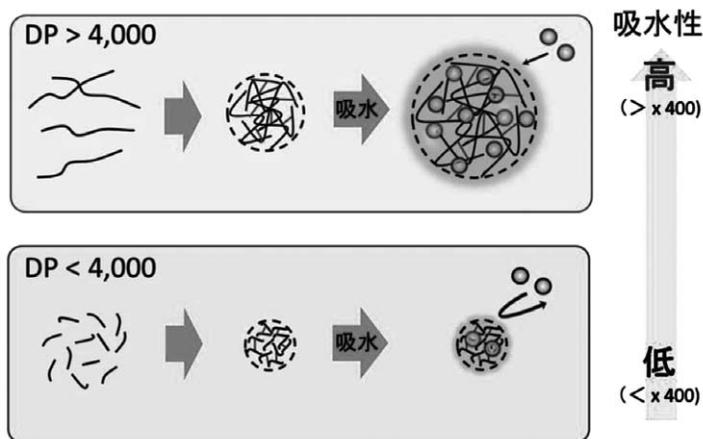


図12 セルロース重合度による高次構造形成の相違

3.4 保水性能

保水試験を行った結果を図15に示す。3日目でセルロースSAPはPANaと同等の保水率を示した。PANaは3日目以降急激に低下したが、セルロースSAPでは急激な保水率の低下は見られなかった。5日間の平均から、PANaの保水率は75%/日、セルロースSAPは85%/日であった。セルロースSAPは高い保水性能を示すことが明らかになった。

3.5 生分解性能

セルロース分解酵素であるセルラーゼを用いて、セルロースSAPの生分解性を評価した。セルラーゼは、主に細菌や植物により分泌される酵素で、セルロースの β -(1 \rightarrow 4)グリコシド結合を加水分解する。セルラーゼによる分解が確認されれば、セルロースSAPは生分解性材料として期待できる。

図16にセルロースSAP(原料:パルプセルロース、溶媒:LiCl/NMP)の酵素分解結果を示す。セルロースSAPは仕込比1:2.5以下であれば40%以上の分解率を示していた。一般に、生分解性材料とは全量に対して20%以上の分解率を持つもの¹⁴⁾を指す。セルロースSAPは高い分解率を持つ生分解性材料といえる。仕込比1:1以下であれば極めて速い分解が起こり、反応1日で約70%以上の分解率を示した。

この分解率は原料セルロースよりも高い。この速い分解の理由は、高次構造が関与していると予想される(図17)。セルロースは分子内、分子間水素結合により高い結晶性を有しているため、比表面積は低い。一方、セルロースSAPは架橋が導入されたことにより結晶構造が崩れ、水で膨潤することで比表面積は向上する。よって、セルロースでは表層のみからのセルラーゼ分解しか生じないのに対して、セルロースSAPでは分子内部まで酵素の侵入が起こり、速い分解が可能となったと考える。

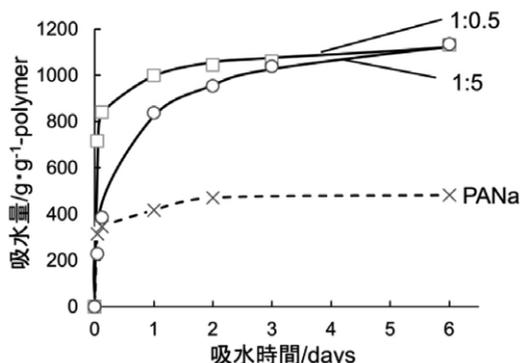


図13 セルロースSAPの吸水量。

数値はセルロース水酸基:BTCA仕込比を示す。

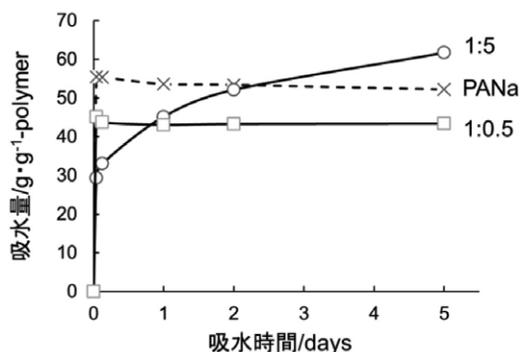


図14 セルロースSAPの0.9%NaCl水溶液に対する吸水量。

数値はセルロース水酸基:BTCA仕込比を示す。

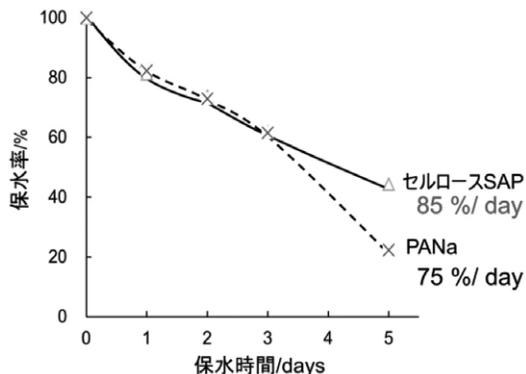


図15 セルロースSAPの保水性。

保水試験条件:湿度25%, 25℃。セルロースSAP合成条件:セルロースパルプ, LiCl/NMP, セルロース水酸基:BTCA仕込比=1:2.5。

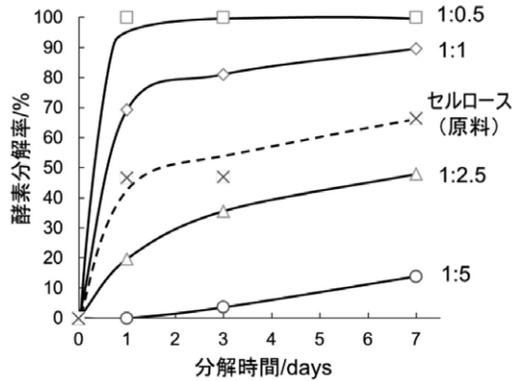


図16 各セルローズSAPの酵素分解性.

数値はセルローズ水酸基:BTCA仕込比を示す. セルローズSAP合成条件:セルローズパルプ, LiCl/NMP.

4. まとめと将来への展望

以上の検討結果から、セルローズ SAP は最大吸水量 1140 倍(PANa : 480 倍)、保水率 85%/日 (PANa : 75 %/日) と優れた吸水・保水性能を示し、従来にはない生分解性を持つことが明らかになった。セルローズ SAP の優れた特性を利用し、紙おむつ等、衛生用品だけでなく、土壌、農業用品、医療などへの応用が期待できる。

個人的には世界的に問題となっている砂漠化においてセルローズ SAP を活用し、緑化事業を展開したい。セルローズ SAP は自然界で分解されるため、砂漠緑化後は土壌汚染の心配がない。よって、砂漠緑化活動が促進されるのではないかと期待している。

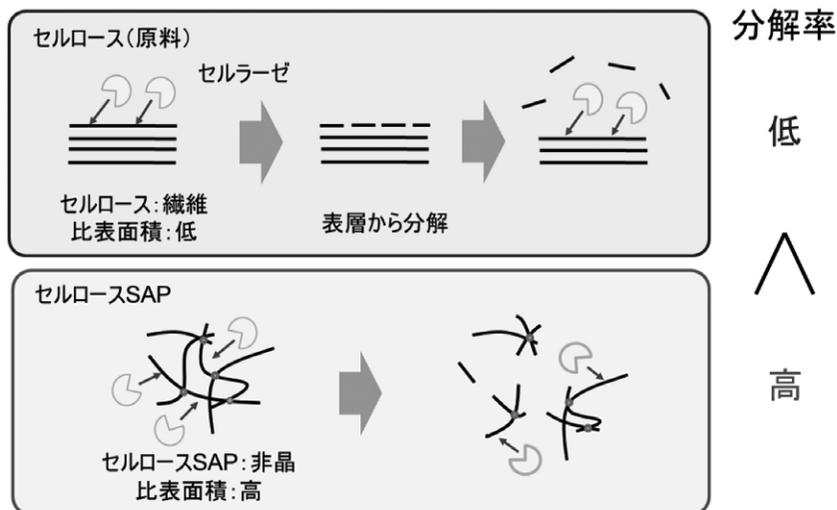


図17 セルローズ、セルローズSAPに対する酵素分解の相違.

5. 謝 辞

本研究を進めるに当たり、多くの方々にお世話になりました。ここに深く感謝の意を表します。ご指導頂いた指導教官の甲野裕之准教授、日々共に研究を行ってきた同研究室の後輩各位に感謝致します。

6. 参考文献

- 1) 増田 房義, 高吸水性ポリマー, 共立出版, 1987, pp.51-55, 81.
- 2) 社団法人 日本衛生材料工業連合会統計データ, (www.jhpie.or.jp), 「乳幼児用紙 おむつの生産推移」, 「大人用紙おむつの生産推移」.
- 3) 磯貝 明, セルロースの科学, 朝倉書店, 2003, pp.1-5, 85-86.
- 4) 磯貝 明, セルロースの材料科学, 東京大学出版会, 2001, pp.1-13.
- 5) 甲野 裕之, 特願 2010-149142.
- 6) W. Li *et al.*, *Carbohydr. Polym.* 78 (2009) 389-395.
- 7) 中西 香爾他, 赤外線吸収スペクトル, 南江堂, 1986, pp.41-45.
- 8) H.Fukuzumi *et al.*, *Polym. Degrad. Stab.* 95 (2010) 1502-1508.
- 9) 荒木 俊他, 有機化合物のスペクトルによる同定法, 東京化学同人, 2006, pp.82-83, 210-235.
- 10) W. Li *et al.*, *Carbohydr. Polym.* 71 (2008) 574-582.
- 11) L.Ramos *et al.*, *ibid.* 60 (2005) 259-267.
- 12) A. Dupont, *Polymer* 44 (2003) 4117-4126.
- 13) B.Tosh *et al.*, *Carbohydr. Polym.* 327 (2000) 345-352.
- 14) 辻 秀人, 生分解性高分子材料の科学, コロナ社, 2002, pp.1-13, 110.