

## 技術ノート

## グラフト共重合によるフミン酸の改質

Modification of humic acid by graft copolymerization

山本 真\*

## 1. はじめに

未利用資源を有効利用した新たな機能性材料の開発が注目されている。また、優れた機能を有するだけでなく商品化を目指した製造コストの低減が求められている。このような中で天然資源を利用した環境保全型高分子ゲルの開発が活発化している<sup>1)</sup>。未利用天然資源についてこれまでに土壤中の草炭(ピート)について、脱臭剤として有効利用することを検討してきた<sup>2)</sup>。

一方、草炭は保水性材料としても知られており、他の天然物にもパルプや綿布などの繊維、またデンプン、ゼラチンなどがある。これらの吸水能力は自重と同じか多くても数十倍程度であり、しかも外力を加えるとその水は容易に押し出されてしまう。これらに替わる材料としてポリビニルアルコール、ポリメタクリル酸ヒドロキシエチル、ポリエチレングリコールなどを橋かけした吸水性高分子が開発され、園芸用や増粘剤などに使用されているが、その吸水力は大きいものではない。これに対して、自重の数百倍以上の水を吸収する高吸水性材料が市場を伸ばしている。原料別にはデンプン系、セルロース系、アクリル系に大別され、主に紙おむつや生理用品などに使用されている<sup>3)</sup>。しかし、草炭よりアルカリ抽出して得たフミン酸を原料としてアクリロニトリルをグラフト共重合させた後、加水分解して高吸水性材料を製造する方法は報告されていない<sup>4)</sup>。

## 2. 方法

未利用天然資源として、北海道を中心に国内5億トンの埋蔵量があると言われている安価な草炭から、0.5規定水酸化ナトリウム水溶液に20時間以上浸漬・攪拌してフミン酸を抽出した。遠心分離機を利用して精製および洗浄を繰り返した後、100時間以上減圧乾燥して乾燥フミン酸を得た。またアルカリ水溶液に不溶のフミンも回収した。得られたフミン酸およびフミンに高吸水性の機能を付与するために以下の反応を行った。

アクリロニトリルのグラフト共重合により高分子

量化する。

加水分解反応によりカルボキシル基等の親水性基を多量に導入して高分子電解質化する。

橋かけ反応を生起させて三次元構造化(ゲル化)させる。

すなわち、ガラス製の四つ口フラスコ中で、抽出したフミン酸またはフミンをN,N-ジメチルホルムアミド(DMF)水溶液に溶解または分散し、5%次亜塩素酸ナトリウム水溶液および硝酸二アンモニウムセリウムを触媒として、窒素流通下70℃でアクリロニトリルのグラフト共重合反応を行った。8時間反応させた後、ヒドロキノンのメタノール溶液を添加して反応を停止させた。アクリロニトリル単独重合物をDMFで溶解・除去し、洗浄した後減圧乾燥してグラフト物を得た。さらに、60~100℃で水酸化ナトリウム水溶液中でアルカリ加水分解し、洗浄・減圧乾燥して三次元構造化した改質フミン酸または改質フミンを得た。

作製した改質物の一定量をナイロンメッシュ製バックに詰め、純水中に48時間浸漬して吸水倍率(ティーバック法)を算出した<sup>5)</sup>。

各段階において得られた生成物の元素分析(CHN)および赤外線吸収スペクトル(IR)を測定した。

## 3. 結果と考察

使用した草炭は北海道産であり、表1に示すようにフミン酸抽出率は約28%、フミン抽出率は42~44%であった。元素分析の結果から、窒素含有率の値は2.5~3%であった。得られたフミン酸は褐色であり、そのIRスペクトルは水酸基(-OH)やカルボキシル基(-COOH)の存在が特徴的であった。

表1 フミン酸・フミン抽出率

実験番号	フミン酸(wt%)	フミン(wt%)
No.1	27.6	41.9
No.2	28.2	44.0

抽出したフミン酸およびフミンにアクリロニトリルをグラフト共重合すると、表2に示すように淡黄色のグラフトフミン酸が330%以上、灰色のグラフトフミン

\*資源環境技術グループ

が360%以上(天然物原料基準)得られた。また、仕込原料(天然物+アクリロニトリル)を基準にすると36~40%であった。そのIRスペクトルには2200cm<sup>-1</sup>付近にシアノ基(-CN)の鋭い吸収ピークが新たに出現し、窒素含有率が20%以上に増加した。このことからグラフト共重合反応が触媒により良好に進行したことが確認された。さらにこれをアルカリ加水分解すると表3に示すように目的とする改質フミン酸が130%、改質

表2 グラフト重合物回収率

天然物	グラフト重合物回収率 (wt%)	
	対仕込天然物基準	対仕込原料基準
フミン酸	333	36.8
フミン	365	40.3

フミン酸・フミン: 2g, アクリロニトリル: 16g, 温度: 70℃, 反応時間: 8h

表3 加水分解反応による改質物の回収率

天然物	改質物回収率 (wt%)	
	グラフト天然物基準	仕込天然物基準
フミン酸	130	435
フミン	116	425

グラフト天然物: 1g, 0.7N-NaOH水溶液: 9ml, 温度: 100℃, 反応時間: 3h

フミンが116%(グラフト天然物基準)得られた。また最初に仕込んだ天然物原料のフミン酸・フミンを基準にすると400%以上の収率が得られた。これらはヒドロゲルの状態になることから、加水分解反応と同時に橋かけ反応も生起していることが示唆された。そのIRスペクトルではシアノ基の吸収ピークが減少し、1400cm<sup>-1</sup>付近にカルボン酸塩の存在を示すピークが増大していた。またそれに伴い、窒素含有率は10%以下に減少した。ゲル化の機構は不明であるが、以下のような反応が考えられる。

グラフト共重合体間のラジカルカップリング反応。

アクリロニトリル単独重合体が橋かけ剤として反応。

改質フミン酸および改質フミンの蒸留水の吸水倍率は表4に示すように150以上を示し、高吸水性材料であることを確認した。これは改質物が三次元網目構造となっているため、イオン間の反発によって分子が拡大する力と、橋かけ構造で固められていることによる分子拡大を抑制する力が拮抗し合って、ゲル状態を保ったまま全体として高い吸水能力を示したと考えられる。また、アクリロニトリルのグラフト共重合反応によりシアノ基が導入され、窒素含有率は2%程度から20%以上に増大するが、吸水倍率は3~5程度であった。しかし、加水分解の結果、シアノ基がアミノ基とカルボキシル基に変換されたため、窒素含有率は10%以下

に減少すると共に吸水倍率が大幅に増大した。吸水倍率は表5に示すように、浸せき時間が24時間を経過するとほぼ平衡に達した。

表4 原料および生成物の吸水倍率と窒素含有率

原料および生成物	吸水倍率	窒素含有率
		(wt%)
草炭(北海道A・絶乾)	0.85	2.52
フミン酸	0.82	2.94
フミン	2.04	0.51
グラフトフミン酸	5.05	20.2
グラフトフミン	2.99	21.7
改質フミン酸	151	9.18
改質フミン	213	7.24

加水分解反応: 80℃, 3h

表5 吸水倍率(浸せき時間変化)

改質天然物	浸せき時間(蒸留水)		
	3h	24h	48h
改質フミン酸	91	137	151
改質フミン	162	203	213

改質天然物: 0.1g, 蒸留水: 300ml  
加水分解反応: 80℃, 3h

#### 4. まとめ

本研究における高吸水性材料は、未利用天然資源である草炭やフミン酸等の有効利用と同時に、地球環境保全の面から都市ビルや砂漠の緑化等に应用することができる。すなわち、土壌に一定割合で本研究成果の高吸水性材料を混合し、地表面に少量利用することでビル屋上や砂漠に植林を進めていく道が開けるものである。さらに草炭やフミン酸等の天然物を出発原料としていることから、他の化学製品と比較して地表面に長く残留しても安全性が高いといえる。また、高吸水性のゲルの特長から水溶性やアミン系の悪臭ガスに対して高い吸着能力を有しており、高機能のゲル状脱臭剤としても利用することができる。本研究において用いられる反応装置は、いずれのプロセスにおいても一般的な機器であり実用化し易い技術といえる。

#### 参考文献

- 1) 国岡正雄: ペトロテック, 20(7), 553(1997).
- 2) 山本 真: 日本特許第2881679号(1999).
- 3) 増田房義: 高吸水性ポリマー, P52, 共立出版(1992).
- 4) 山本真, 中澤敏, 高宮信夫, 山口達明: 特開平10-287694, 1998-10-27
- 5) 高吸水性樹脂の吸水量試験方法, JIS K 7223(1996)  
(原稿受付 平成12年8月2日).