

技術ノート

天然物を利用した吸水性材料の開発

山本 真*

Development of water absorbent materials from natural products

Makoto YAMAMOTO

1. はじめに

近年、地球温暖化防止、ヒートアイランド化防止を目指して都市ビル緑化が強力に推進されている。またアメニティー向上のため各種施設の悪臭除去が進められている。天然物を原料とする機能性材料はそのような方面の環境保全型製品として利用できる可能性を有していると考えられるので、未利用天然資源である土壌中の草炭（ピート）に着目した。草炭は保水性材料としても知られているが、吸水能力は自重と同じか多くても数十倍程度である。一方、自重の数倍以上の水を吸収する橋かけされた高吸水性材料が市場を伸ばしており、主に紙おむつや生理用品などに使用されている¹⁾。当所では草炭に含まれるフミン酸等から、グラフト重合による高分子ゲルの作製を検討してきた結果、優れた吸水性機能を有する改質物を得られたが²⁾、商品化を目指す際には、さらなる製造コストの低減が求められている。

今回、高吸水性材料の作製に際し、草炭からの抽出プロセスを省略し、市販のフミン酸、草炭自体を原料として使用した場合を検討した。また、比較のため海藻類に大量に含まれるアルギン酸（市販品）からも作製した。

2. 方 法

天然物として、中国の土壌から抽出された市販の試薬フミン酸（和光純薬工業 KK 製）、海藻から抽出された市販の試薬アルギン酸（キシダ化学 KK 製）、北海道産出の草炭（北海道ピートモス KK 製 A 級）、およびカナダ産出の草炭（川鉄商事 KK 輸入サンシャイン）を使用した。その、物性値を表 1 に示した。これらの天然物に高吸水性の機能を付与するために 100 時間以上減圧乾燥した後、前報³⁾と同様に、アクリロニトリルのグラフト共重合、加水分解反応および橋かけ反応を生起させて三次元構造化（ゲル化）させた。

すなわち、ガラス製の四つ口フラスコ中で、天然物を N,N-ジメチルホルムアミド（DMF）水溶液に分散し、5 % 次亜塩素酸ナトリウム（NaClO）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 °C 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。次いで 60 ~ 100 °C で水酸化ナトリウム（NaOH）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天然物を得た。

作製した改質天然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。各段階において得られた生成物の元素分析（CHN, Cl）を測定し、グラフト重合および加水分解反応のプロセスを検討した。

表 1 天然物原料物性表(測定値)

	試薬フミン酸	試薬アルギン酸	北海道産草炭	カナダ産草炭
水分	—	—	53.7 %	3.5 %
窒素(N)	1.1 %	0 %	2.5 %	0.8 %
炭素(C)	50.5 %	36.0 %	32.6 %	46.7 %
塩素(Cl)	0.5 % 以下	3.7 %	2.6 %	1 % 以下
pH (6ml/150ml-H ₂ O)	4.8	2.9	4.9	4.5
有機物	87.5 %	98.4 %	63.2 %	99.1 %
灰分	12.5 %	1.6 %	34.8 %	0.9 %
溶解度				
DMF	II	—(微分散)		
DMF + H ₂ O (1:1)	—	—(微分散)		
NaOH 水溶液	II	III		
(0.5N) NaClO 水溶液 (5%)	II	II		

溶解度 : III(完溶)>II>I>—(不溶)

3. 結果と考察

各種天然物にアクリロニトリルをグラフト共重合すると、表 2 に示すようにグラフト天然物が 140 % 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 15 ~ 78 % であった。窒素含有率が大幅に増加した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。しかし、グラフト重合物の回収率は天然物によって大きく異なり、特にカナダ産草炭では低い値となった。これら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天然物が 95 % 以上（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を基準にすると 138 % 以上の収率が得られた。これらは加水分解反応と同時に橋

*材料技術グループ

かけ反応も生起してヒドロゲルの状態になったものである。ゲル化の機構は不明であるが、グラフト共重合体間のラジカルカップリング反応やアクリロニトリル単独重合体が橋かけ剤として反応していることが考えられる。

表2 グラフト重合体回収率

天然物	グラフト重合体回収率 (wt%)	
	対仕込天然物基準	対仕込原料基準
試薬フミン酸	273	30.1
試薬アルギン酸	525	58.1
北海道産草炭	705	78.0
カナダ産草炭	142	15.7

天然物：2g, アクリロニトリル：16g, 温度：70℃,
反応時間：8 h

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
試薬フミン酸	146	398
試薬アルギン酸	111	582
北海道産草炭	117	823
カナダ産草炭	96.7	138

グラフト天然物：1g, 0.7N-NaOH 水溶液：9ml,
反応時間：3 h, 温度：80℃

改質天然物による蒸留水の吸水倍率は表4に示すように改質試薬フミン酸と改質北海道草炭で300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とが拮抗し合っ、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。

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%程度に増大するが、吸水倍率は2～4程度であった。しかし、加水分解の結果、シアノ基がアミド基とカルボキシル基に変換されたため、窒素含有率は10%程度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。

試薬アルギン酸では、グラフト重合体や改質物の回収率が高いのに対し、吸水倍率が低いのは橋かけ反応が過度に進行した結果と考えられる。また、カナダ産草炭では、構造の違いから本実験におけるグラフト重合条件が適切でなかったと考えられる。

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%)
試薬フミン酸	0	1.1
試薬アルギン酸	4.7	0
北海道産草炭（絶乾）	0.9	2.5
カナダ産草炭（絶乾）	1.6	0.8
グラフト試薬フミン酸	2.3	18.4
グラフト試薬アルギン酸	2.3	20.2
グラフト北海道産草炭	3.7	23.2
グラフトカナダ産草炭	3.1	9.5
改質試薬フミン酸	476	7.8
改質試薬アルギン酸	36.1	10.8
改質北海道産草炭	334	10.1
改質カナダ産草炭	21.2	5.8

加水分解反応：80℃, 3 h

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
改質試薬フミン酸	184	357	476
改質北海道産草炭	220	311	334

改質天然物：0.1g, 蒸留水：300ml

加水分解反応：80℃, 3 h

4. まとめ

天然物である草炭や市販のフミン酸等から高吸水性材料を直接作製出来ることを明らかにした。抽出のプロセスを省略できることは、40%程度のコストダウンにつながると予想される。本研究成果の高吸水性材料を草炭等の土壌に一定割合で混合した吸水材は、地球環境保全の面から都市ビル屋上緑化や、悪臭を発する諸施設の環境改善のためのゲル系生物脱臭剤として使用する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くことから、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。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低コストで実用化しやすい技術といえる。

参考文献

- 1) 増田房義:高吸水性ポリマー, P52, 共立出版(1992).
- 2) 山本 真, 中澤 敏, 高宮信夫, 山口達明:特開平10-287694, 10.27(1998).
- 1) 山本 真:東京都立産業技術研究所研究報告, 第3号, 153-154(2000).

(原稿受付 平成13年7月27日)