

2019 年度 研究活動報告書

高吸水性ポリマーの吸水の仕組みの解明と電解質溶液中の陽イオンの関係

岐阜県立岐阜高等学校 自然科学部化学班 榊原和真 白井良明

1. 背景と目的

高吸水性高分子(Super Absorbent Polymer : SAP)はデンプンやポリビニルアルコールを主鎖とし、これにポリアクリル酸ナトリウム(図 1)を側鎖としてつないだものである。水の吸水力が非常に強く、SAP1 g あたり純水で 400 g 以上を吸水し保持できることから、紙おむつや土壌保水剤などに用いられる。ところが電解質水溶液に入れると純水と比べて吸水量が著しく低下し、また電解質を変えると吸

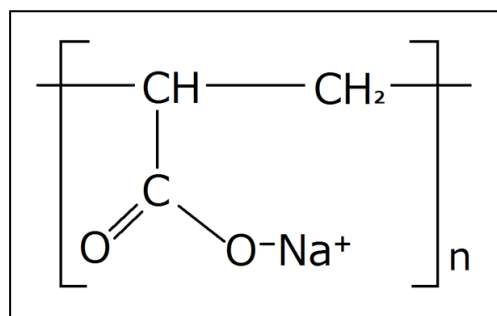


図 1 ポリアクリル酸ナトリウムの構造

水量に差が生じることが知られている^[1]。水溶液の電解質を様々な種類で吸水実験を繰り返したところ、吸水量は電解質の陽イオンに影響を受けていると考えた。その際、水を吸って電離したポリアクリル酸ナトリウムの Na^+ と水溶液中の陽イオンが一部交換されることによって膨らみ方に差が出るのではないかと予想した。

水溶液中の陽イオンの種類によって高吸水性高分子の吸水量が異なるのであれば、それを逆に利用し、高吸水性高分子を使って溶液中の陽イオンの同定ができるのではないかと考えた。これを利用すると大掛かりな装置を用いずに陽イオンの検出を可能にし、廃液の検査に要するコストや検査試料の削減につながり水質環境の保全に貢献することができる。我々は高吸水性高分子を用いて簡易的に水溶液中の陽イオンの種類を同定し、物質量を測定する方法を確立することを目的とした。

2. 質量測定の方法

吸水量を測定するために、以下の方法で質量を測定した。

図 2 のように高吸水性高分子 (ポリアクリル酸ナトリウム・ケニス株式会社「超

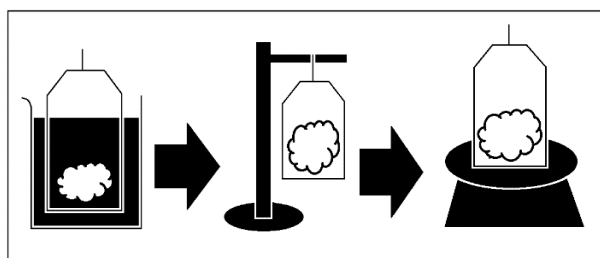


図 2 質量測定の手順

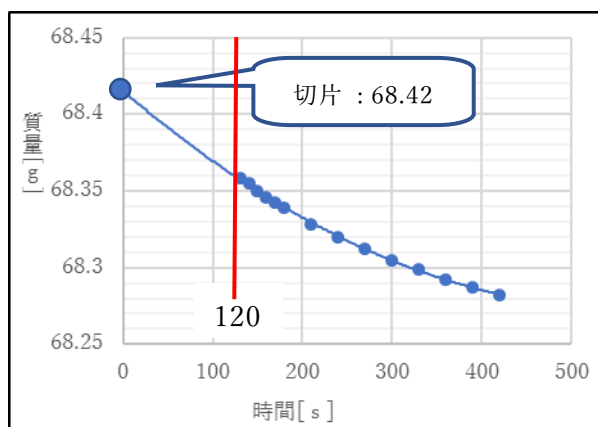


図 3 0.100 mol/L NaCl 水溶液におけるティーパックの質量変化

吸水性樹脂(粒径 150~750 μm)の粉末をティーパックに入れ、目的とする溶液に浸す。膨潤した高吸水性高分子をティーパックと一緒に取り出し、2分間吊るし未吸収の水滴を落とした後、初めの1分は10秒、その後は30秒間隔で計5分間質量を記録する。グラフを外挿し(多項式近似・2次)、切片を質量とすることで、ティーパックを溶液から取り出し吊るしておいた2分間の水の蒸発量が補正できる。図3にNaCl水溶液に浸した時の例を示す。以後の実験ではこの方法を用いた。

3. 実験Ⅰ 高吸水性高分子の吸水時間について

3-1. 目的

高吸水性高分子は水溶液に浸すと徐々に膨潤していくが、一定の時間がたつと膨潤が止まる。限界量膨潤するのにかかる時間を把握することを目的として実験を行う。これは実験Ⅱ以降の実験手順を定めるとともに、最終目的としているイオンの種類や量の測定方法の確立をより簡易的に行うためにも重要である。

3-2. 方法

0.100 mol/L NaCl 水溶液に高吸水性高分子 1.00 g を浸し、浸す時間を変化させたときの質量の変化を測定する。

3-3. 結果

図4に時間経過による質量の変化を示す。約30分で高吸水性高分子の質量は最大となり、それ以降は質量の変化は見られなかった。

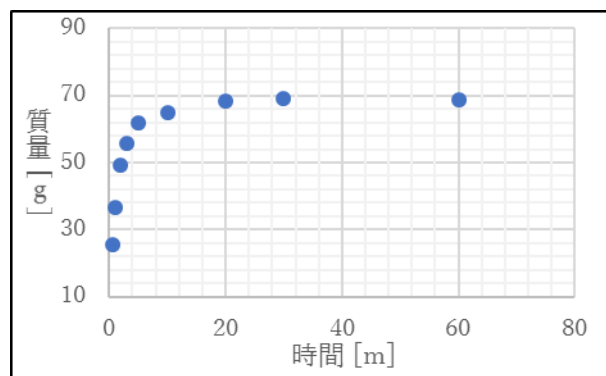


図4 溶液に浸す時間による質量の変化

3-4. 考察

高吸水性高分子が0.100 mol/Lの強電解質水溶液から充分吸水するためには30分以上あればよいことが分かった。したがって以後の実験では1時間以上溶液に浸してから質量を測定した。

また、測定は30分で十分可能であり、イオンの種類と量の測定を短時間で簡易的に行う方法として実用化することが可能であるといえる。

4. 実験Ⅱ イオンが出入りする量について

4-1. 目的

高吸水性高分子は水中で Na^+ を電離する。その Na^+ や溶液中の陽イオン・陰イオンの高吸水性高分子中への出入り、またその量を調べる。

4-2. 方法

LiCl , NaCl , KCl , RbCl , CsCl , MgCl_2 , CaCl_2 , SrCl_2 , BaCl_2 の各0.100 mol/L水溶液を調製し、その9種類の溶液300 mLに高吸水性高分子1.00 gを浸して充分吸水させる。

① 高吸水性高分子を吸水させた後取り出して、残った溶液から10.0 mL量り取り、モール法により含まれる Cl^- の質量を求める。

② 残った溶液を加熱して水を蒸発させ、残留物の質量を測定する。

これらから吸水後の溶液中の陽・陰イオンの物質量をそれぞれ導出し、出入りするイオンの物質量を求める。

4-3. 結果

① 陰イオン(Cl⁻)について

表 1 吸水前後の溶液中の Cl⁻ の質量変化割合

	Li	Na	K	Rb	Cs	Mg	Ca	Sr	Ba
A 値	1.09	1.05	1.07	1.10	1.08	1.02	1.05	1.10	1.11

高吸水性高分子を吸水させた後取り出して、残った溶液中に存在する Cl⁻ の質量を x, 残った溶液と同体積の浸す前の溶液中の Cl⁻ の質量を y とし, x/y の値を求め, それを A 値とする(表 1)。この結果どの溶液でも A 値が 1 に近い値になった。

②陽イオンについて

溶液中に出た Na⁺ の物質量を図 5 に示す。これより各水溶液において溶液中の陽イオンと高吸水性高分子内の Na⁺ は交換されたことが分かる。しかしその量には差がある。

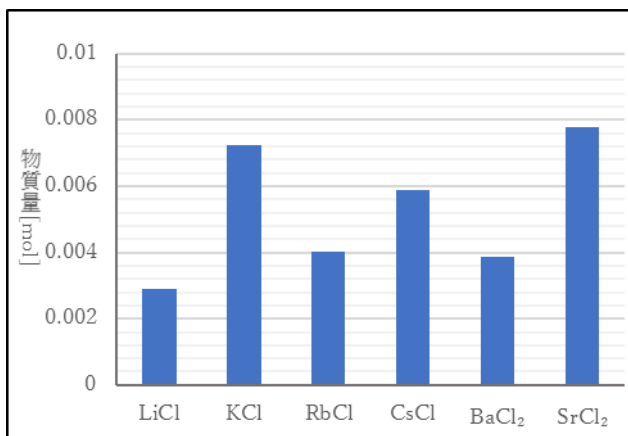


図 5 溶液中に出た Na⁺ の物質量

4-4. 考察

Cl⁻ の出入りは起こらず, 吸水量に影響はないと考えられる。これは高吸水性高分子中の RCOO⁻ と Cl⁻ が反発し, Cl⁻ が中に入れなためであると考えられる。また溶液中に Na⁺ が出ると電荷を合わせるために, 水溶液中の陽イオンが高吸水性高分子中に入り, 陽イオンの交換が起きていると考えられる。

5. 実験Ⅲ 陽イオンの種類と吸水量の相関について

5-1. 目的

電解質水溶液に高吸水性高分子を浸した時, 吸水や陽イオンの交換によってどれほど質量が変化するか調べる。

5-2. 方法

実験Ⅱと同じ9種類の溶液 300 mL に高吸水性高分子 1.00 g ずつ浸し, 吸水後の質量を測定する。

5-3. 結果

陽イオンを含む電解質水溶液について、陽イオンの式量と吸水後の質量を 1 価と(図 6-1)と 2 価(図 6-2)に分けて示す。

5-4. 考察

・1 価陽イオンの電解質水溶液(図 6-1)と 2 価陽イオンの電解質水溶液(図 6-2)とで吸水量に大きな差が出たのは、図 7 に示すようにポリアクリル酸ナトリウム中の Na⁺ と溶液中の陽イオンが、粒子数比で 1 価陽イオンでは 1:1, 2 価陽イオンでは 2:1 で交換され, その結果高吸水性高分子中の陽イオンの物質量が 2 価陽イオンは 1 価陽イオンより少なくなり浸透圧が相対的に大きくなったためだと考えられる。また, どの溶液も 0.100 mol/L と同濃度であるので, 2 価陽イオンの電解質は溶液中に 1 価陽イオンの電解質の 2 倍の Cl⁻ があり, それらの Cl⁻ は高吸水性高分子内に入らないため(表 1), さらに浸透圧が大きくなることも吸水量が小さくなる要因の 1 つと

考えられる。

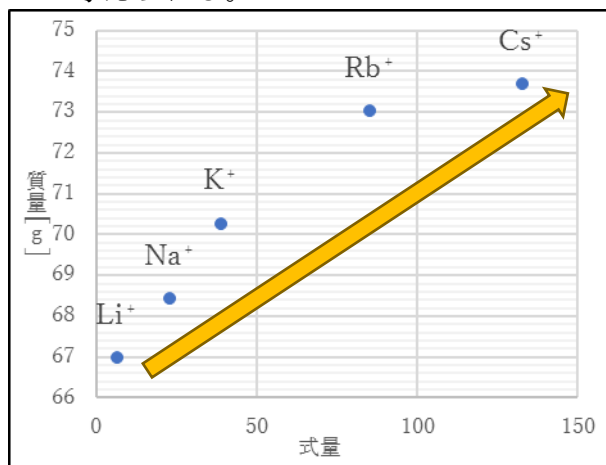


図 6-1 1 価陽イオンの電解質水溶液における質量

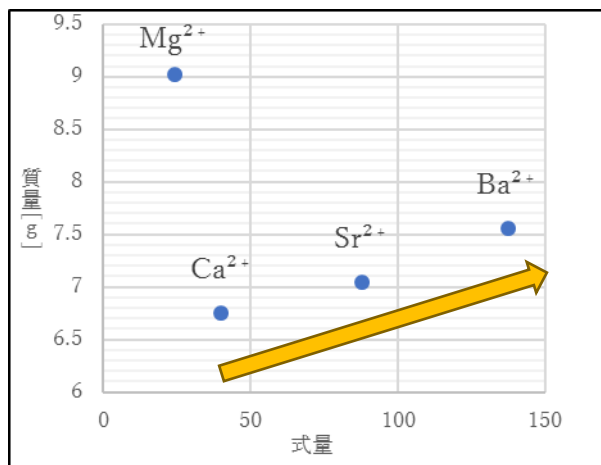


図 6-2 2 価陽イオンの電解質水溶液における質量

- ・ 1 価, 2 価陽イオンともに原子量の増加するほど質量が増加した。Na⁺と交換されるので, 溶液中の陽イオンの式量と Na⁺の式量 (22.99) との差が大きいほど質量は大きくなる。しかし交換される陽イオンの物質量は溶液によって差があり (図 7), さらにすべての陽イオンが交換されたとしても式量の差だけで図 6-1,2 に見られるほどの差は生まれない。その理由については, 現在のところ考察につながるような結果は得られていない。
- ・ Mg²⁺以外の 2 価陽イオンの水酸化物である Ca(OH)₂, Sr(OH)₂, Ba(OH)₂は全て強塩基で溶解度積は大きいのに対し, Mg(OH)₂の溶解度積は $K_{sp}=1.1 \times 10^{-11}$ [2]と小さい。よって式 1 の反応が進み Mg²⁺は一部 Mg(OH)₂になり, 溶液中のイオンの総量は小さくなる。その結果他の 2 価陽イオンの水溶液より浸透圧が相対的に小さくなり, Mg²⁺では最も吸水したと考えられる。

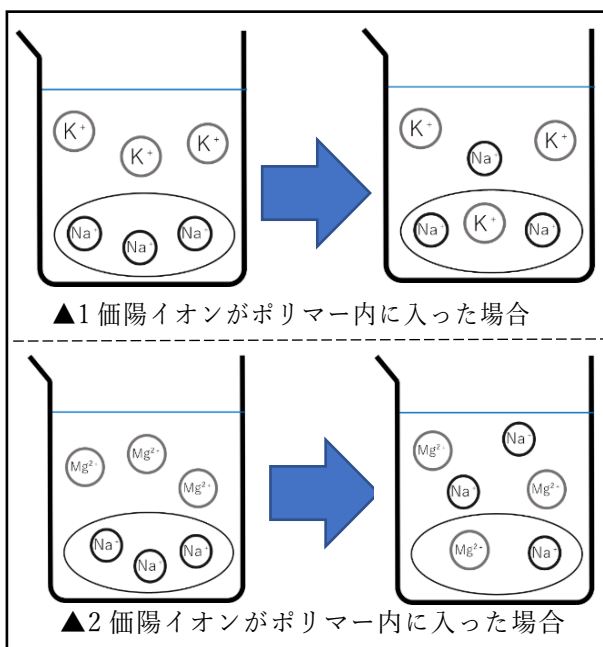
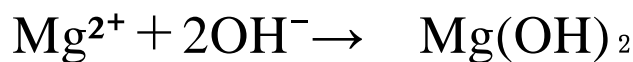


図 7 1 価陽イオンと 2 価陽イオンの電解質溶液中の陽イオンの出入りの違い



式 1

6. 実験Ⅳ 混合溶液の吸水量について

6-1. 目的

実験Ⅲでは溶液中に 1 種類の陽イオンと陰イオン (Cl⁻) しか含まれなかった。実験Ⅳでは陰イオンは Cl⁻に統一したままで, 2 種類の陽イオンが含まれる溶液における質量を測定する。

6-2. 方法

実験Ⅱ・Ⅲで用いた9種類の水溶液から選んだ2種類の組み合わせを、体積比 1:1, 1:2, 2:1 で混合したものに高吸水性高分子 1.00 g を浸し、吸水後の質量を測定する。

6-3. 結果

混合溶液では平均式量を用いて比較した。平均式量は2種類の陽イオンの式量とその存在比から算出される。例えば Na^+ (式量 22.99) と K^+ (式量 39.10) の 2:1 の混合溶液では、 $22.99 \times 2/3 + 39.10 \times 1/3$ より 28.36 となる。2種の1価陽イオン、2種の2価陽イオンの混合溶液における質量を図 8-1, 2 に、1価陽イオンと2価陽イオンの混合溶液における質量を図 8-3 に示す。

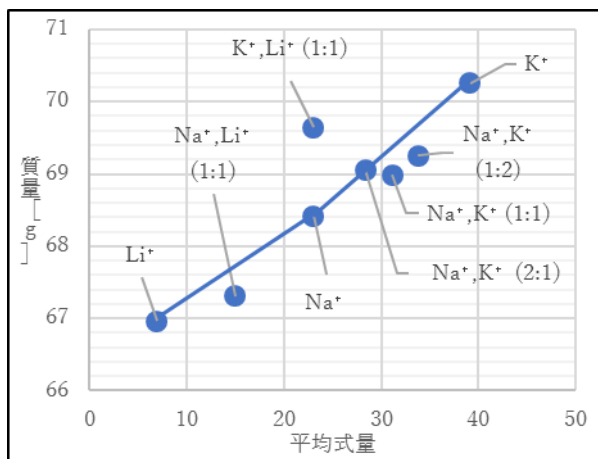


図 8-1 2種の1価陽イオンの混合溶液における質量

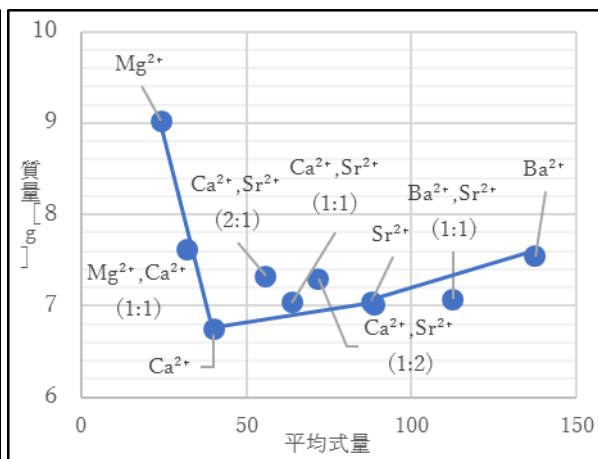


図 8-2 2種の2価陽イオンの混合溶液における質量

6-4. 考察

- 1:1 の体積比で混合した溶液における質量は1価陽イオンのみ、2価陽イオンのみの溶液の平均となる。また 1:2, 2:1 の体積比で混合した溶液は、体積の多いほうの陽イオンの溶液における質量に近づいている。よって試料溶液の質量がこの直線上にあれば、その溶液中の2つの陽イオンの存在比が分かると考えられる。

- わずかながら2価陽イオンのみの質量よりも1価と2価陽イオンの混合溶液の時の質量のほうが大きくなっている。

しかしながら1価陽イオンと2価陽イオンの電解質水溶液の組み合わせでは、2価陽イオンの影響が強いことが分かった。2価陽イオンのみの質量の値に近づく原因として、2価陽イオンが存在すると陽イオンが入れ替わったとき、1価陽イオンの場合より相対的に大きい浸透圧が生じてしまうことも考えられる(図7)。さらに、図9に大きく2価陽イオンのみの質量の値に近づく原因の模式図を示す。1価陽イオンがポリアクリル酸ナトリウム中の RCOO^- の部分と結合したときには、1:1 で結合するために架橋されないが、2価陽イオンの場合は 1:2 で結合するために架橋される。これにより分子鎖の三次元網目構造が著

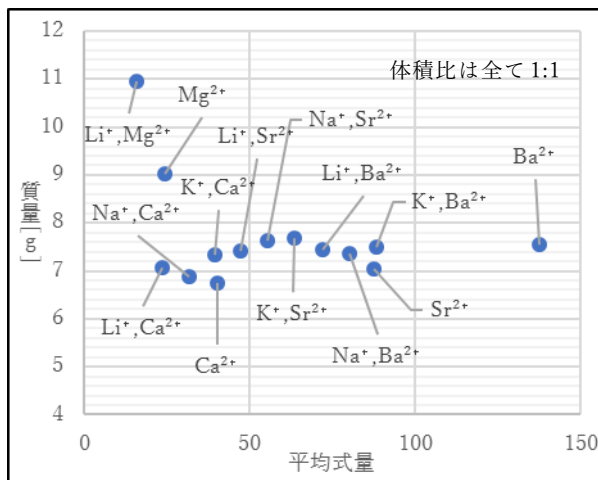


図 8-3 1価陽イオンと2価陽イオンの混合溶液における質量

しく縮小し、保持できる水の体積も減少する。

- ・ 6.5～8 g の間に点が密集している (図 8-3)。この質量の場合は陽イオンの種類の同定は困難である。

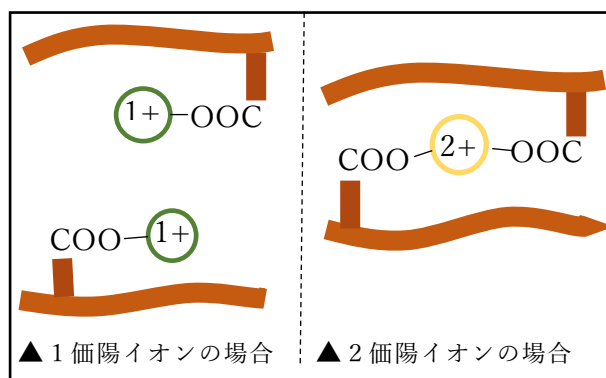


図 9 価数による架橋のされ方の違い

7. 結論

本研究より、ポリアクリル酸ナトリウムが電離した Na^+ と陰イオン (Cl^-) は交換されないが、陽イオンは交換されて吸水量に影響を及ぼすことが確認できた。また、1 価陽イオンと 2 価陽イオンでは吸水量に顕著な差が見られた。 Mg^{2+} については他の 2 価陽イオンとは異なる吸水量ではあったが、このことが、複数の陽イオンを含む混合溶液では、 Mg^{2+} を含む溶液で特徴的な吸収量となって現れた。このことを含め、複数の陽イオンが存在する混合溶液中の陽イオンの種類と存在比が把握可能である。しかし、測定した質量によっては含まれる陽イオンの同定が困難な場合もあると分かった。

溶液中の陽イオン (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} のうち 1 種類または 2 種類) を同定し、その存在比を求める方法として以下の手順で行う。

- ① 溶液 300 mL に高吸水性高分子 1.00 g を浸して 1 時間置く。
- ② 質量を実験 I～IV と同様の方法で測定する。
- ③ 測定した値を実験 III・IV で得た値と比べ、陽イオンの種類と存在比を決定する。

8. 今後の展望

- ・ 1 価陽イオンと 2 価陽イオンの電解質の混合溶液においても、より正確に陽イオンの種類の同定が可能になるように測定方法などを工夫する。
- ・ Cl^- 以外の陰イオンに統一した実験も行い、本当に陰イオンの影響がないのかどうかを検証する。
- ・ 0.100 mol/L 以外の濃度でも実験を行い、低・高濃度の溶液の場合も対応できるようにする。
- ・ 3 種類以上の陽イオンが存在する場合にも対応できるようにする。
- ・ 他の金属イオン (Fe^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ag^+ など) を含む電解質溶液についても質量を測定し、その水溶液の場合でも正確な陽イオンの種類とその質量を求められる方法を開発する。

研究の参考文献

- [1] 野村幸司 (2002) 東亜合成研究年報 TREND2002 第 5 号
高吸水性樹脂「アロンザップ」の高機能化 P28
- [2] 卜部吉庸 (2015) 『化学の新研究』三省堂 P241

9. 活動の内容

9-1 出前講座

- ① 日時：2019 年 6 月 11 日 (火) 13 時 30 分～16 時 10 分

場所：岐阜高校大会議室及び化学実験室

講義題目：「分子が世界の食糧危機を救う」

講師：伊丹健一郎、佐藤綾人（名古屋大学トランスフォーマティブ生命分子研究所）

内容：穀物生産を妨げる寄生植物を合成化合物で駆除し、アフリカの食糧危機と貧困を救う研究についての講義を受けた。狭い分野に縛られず、異分野融合で研究を進めることの意義と、研究の楽しさについてもお話しいただいた。また、芳香族化合物の合成実験を通して、化合物の示す色や pH による構造の変化について学んだ。



9-2 講演会・実験講座の聴講

①日時：2019年7月14日（日）14:00分～16:40

場所：名古屋市立大学、名古屋市科学館共催イベント サイエンスカフェ

見学の目的：名古屋市立大学笹森貴裕教授、名古屋市科学館学芸員山田厚輔氏による元素周期表に関する講義を聴く。

②日時：2019年10月19日（土）13:00～16:30

場所：岐阜県先端科学技術体験センター

見学の目的：「導電性プラスチックを作ろう」の企画に参加し、講師の白川英樹先生より、ポリマーについての講義と、ポリマーの合成実験を体験する。



③日時：2019年11月4日（月休）13:30～16:00

場所：名古屋市科学館

見学の目的：「生命科学と化学の融合」の企画に参加し、名古屋市立大学の片山詔久准教授、寺坂和祥氏、名古屋市科学館の学芸員による、生命と化学のつながりについての講義を聴く。

10. 研究成果の発表

①日時：2019年10月26日（土）13:00～27日（日）16:30

発表の場：第16回高校化学グランドコンテスト

発表題目：「高吸水性ポリマーの吸水の仕組みの解明と電解質溶液中の陽イオンの関係」

発表形態：■口頭 □ポスター □その他

発表者名：榊原和真（2年）、白井良明（2年）



②日時：2019年11月3日（日）10:30～16:00

発表の場：第28回東海地区高等学校化学研究発表交流会

発表題目：「高吸水性ポリマーの吸水の仕組みの解明」

発表形態：■口頭 □ポスター □その他

発表者名：榊原和真（2年）、白井良明（2年）



11. その他の活動

名古屋大学医学部医学科サイエンスカフェに参加し、現在行なっている研究について英語で発表した。参加した海外の研究者や高校生と、「持続可能な開発目標」を題材に意見を交わした。

第 16 回高校化学グランドコンテストの結果により、International Science Youth Forum 2020 @ Singapore への招待参加が決まっており、2020 年 1 月 13 日から 18 日に行なわれる同フォーラムに参加予定です。

11. 「環境安全とリスク」に関する意見と感想

本研究で、電解質溶液中の陽イオンの種類によって、吸水ポリマーの吸水量 (g) に差が出るのが分かった。このことは、金属イオンを含む溶液に対し、吸水ポリマーを用いて金属の種類を同定できる可能性を確認できた。その方法として 300 g の溶液に対し、ポリマーを 1 g の使用で陽イオンの同定が可能であり、ポリマーも安価であるため (200 g で 1500 円程) 簡易的な金属イオンの同定には充分低コストで実現できると考える。

一方で、今回の実験では陽イオンを 1 族、2 族に限定して行ない、全ての溶液を 0.100 mol/L で行なっており、未知溶液から金属イオンを特定するためには、他の金属イオンや異なる濃度でもデータを揃える必要がある。しかし、同濃度における陽イオンの 1 価、2 価それぞれに、原子量と吸水量 (g) に一定の相関関係があり、今後の実験によってさらに他の陽イオンについてもデータが揃えば、吸水量 (g) から原子量が求められる事になり、全ての陽イオンについてデータを揃えなくとも、ある程度は金属の予想ができるようになるのではないかと考える。また、混合溶液についても吸水量 (g) に対して、含まれる陽イオンの平均原子量に相関が見られ、混合溶液の同定にも期待が持てる。

この方法では吸水量 (g) が、ナトリウムイオンと陽イオンの原子量の差が質量として計測されるため、希薄溶液では低濃度でも計測可能であると考えますが、高濃度では吸水量に限られるため、適切に薄めるなどの操作が必要であろう。

吸水ポリマーを用いた実験においては、利用後のポリマーの処理についても考える必要があると考える。実験に用いたポリマーは粒径が細かく、排水等に流れ出てしまった場合、吸水によって下水管が詰まるなどの影響が考えられる。また、マイクロプラスチックとして環境中に放出されてしまえば、陽イオンを吸収することからも、生物に食餌されてしまった場合、重金属等を環境中より高い濃度で摂取してしまうことが考えられる。全ての使用済みポリマーを固形物として適切に処理し、有害重金属を含むものについては特に処理方法を検討する必要があると考える。