

REHSE「高校生による環境安全とリスクに関する自主研究活動支援事業」

2023年度 研究活動報告書

プラスチックの紫外線による劣化と高吸水性樹脂の吸収量の関係

1.はじめに

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 (Fig.1) を側鎖としてつないだものである。水の吸収力が非常に強く、多量の水を保持できることから、紙おむつや土壌保水材などに用いられている。SAP によって吸収された水は、スポンジなどと違って押しでも吸収した水を出さない。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水量に差が生じることが知られている^[1]。

我々は以前から行っている SAP の吸収実験において、太陽光の照射により吸収された水溶液が放出され、ポリマーが小さくなる様子を観測した。また UV 照射によって消毒したプラスチック製保護メガネが、回数を重ねるごとに黄ばんでいく様子を観測した。そこで我々は UV の照射時間と SAP の吸水量の関係を調べ、プラスチックの UV による分解速度を求められるのではないかと予測して研究を始めた。Fig.2 は UV を照射する前後の SAP であり、吸水しゲル状だった SAP は UV 照射により水が放出され液状へと変化した。Fig.2 の 2 時間後の SAP は水が放出された後、ティーバッグ内に残ったものである。

2.測定方法

膨潤した SAP に UV を照射する(アズワン株式会社「殺菌線消毒ロッカー」・波長 253.7 nm)と SAP が分解され、溶液が放出される。このとき、UV は SAP を透過するため、SAP の組織全体の分解が進み、UV 全体から水が放出される。そのためティーバッグに入っている SAP を測定の時以外は広げ薄くし、網の上に敷いて水が内部に残らないようにした(Fig.3)。

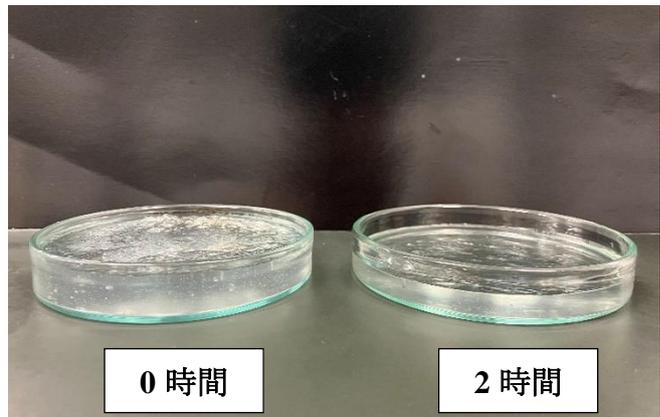
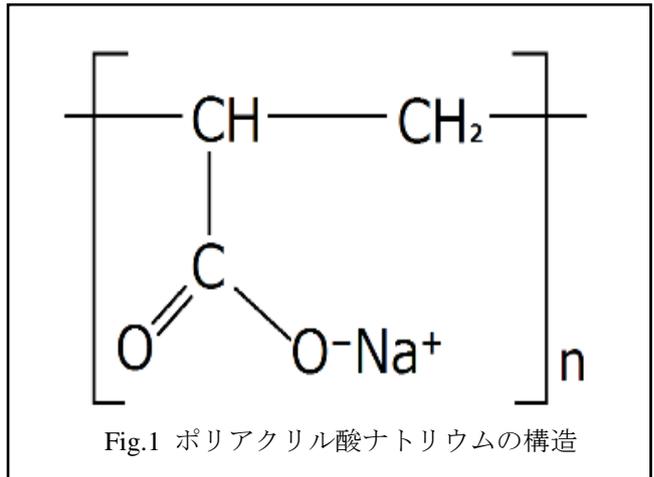


Fig.2 UV 照射前後の SAP の比較

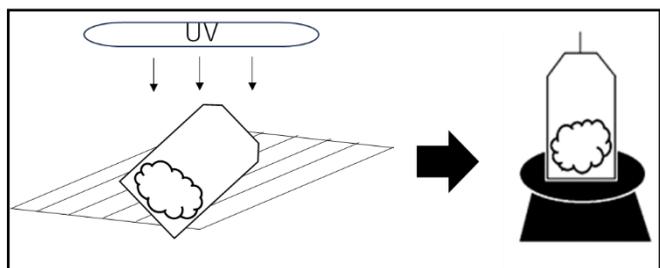


Fig.3 UV を用いた時の測定の手順

3.実験、考察

3-1 UV光源からの距離の比較実験

UV 照射機と SAP の距離の関係を調べるため、SAP 0.25 g をティーバッグに入れ、十分な量の水に浸して、一日かけて十分に膨潤させる。膨潤した SAP と UV 光源の距離を 3 cm と 15 cm にして UV を照射し、それぞれ 15 分おきに吸収量を測定した。この実験によって、UV 照射前後の質量差から排水量を求める事ができる (Fig.4)。Fig.4 より、時間の経過とともに SAP からの排水速度が大きくなっていることが分かる。また、UV 光源から 3 cm の距離にある SAP の方が 15 cm の距離にある SAP よりも吸収量が早く低下していることが分かる。3 cm の距離にある SAP は 120 分程で重量のほとんどが、ティーバッグに付着する水の質量(30 g)になり、吸収量の変化があまり見られなくなった。また、UV 照射後の SAP に再び水を浸しても再膨潤しなかった。

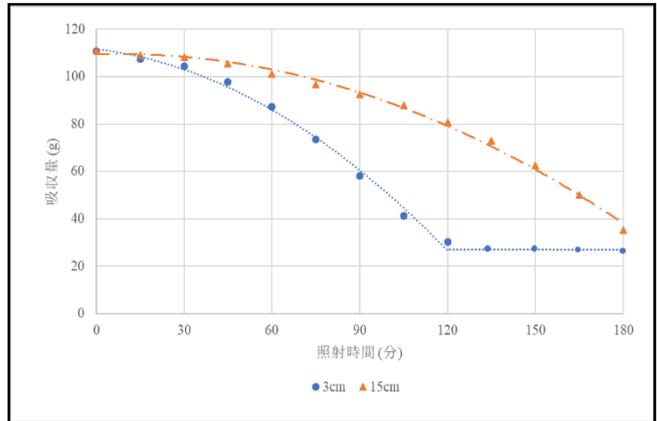


Fig.4 UV 光源と SAP の距離に応じた吸収量

3-2 蒸発を補正する実験

膨潤した SAP の質量は水の蒸発によっても低下する。そこで、水の蒸発量を補正するため以下の実験を行った。SAP 0.25 g をティーバッグにいれ、水に浸して完全に膨潤させる。周りの水滴を落とし、UV を照射(光源から 3 cm の距離)したものの質量と、直射日光を避けた場所に放置した SAP の質量を、それぞれ 15 分おきに測定した。この実験によって得た蒸発量を補正した SAP の吸収量の値を Fig.5 に示す。

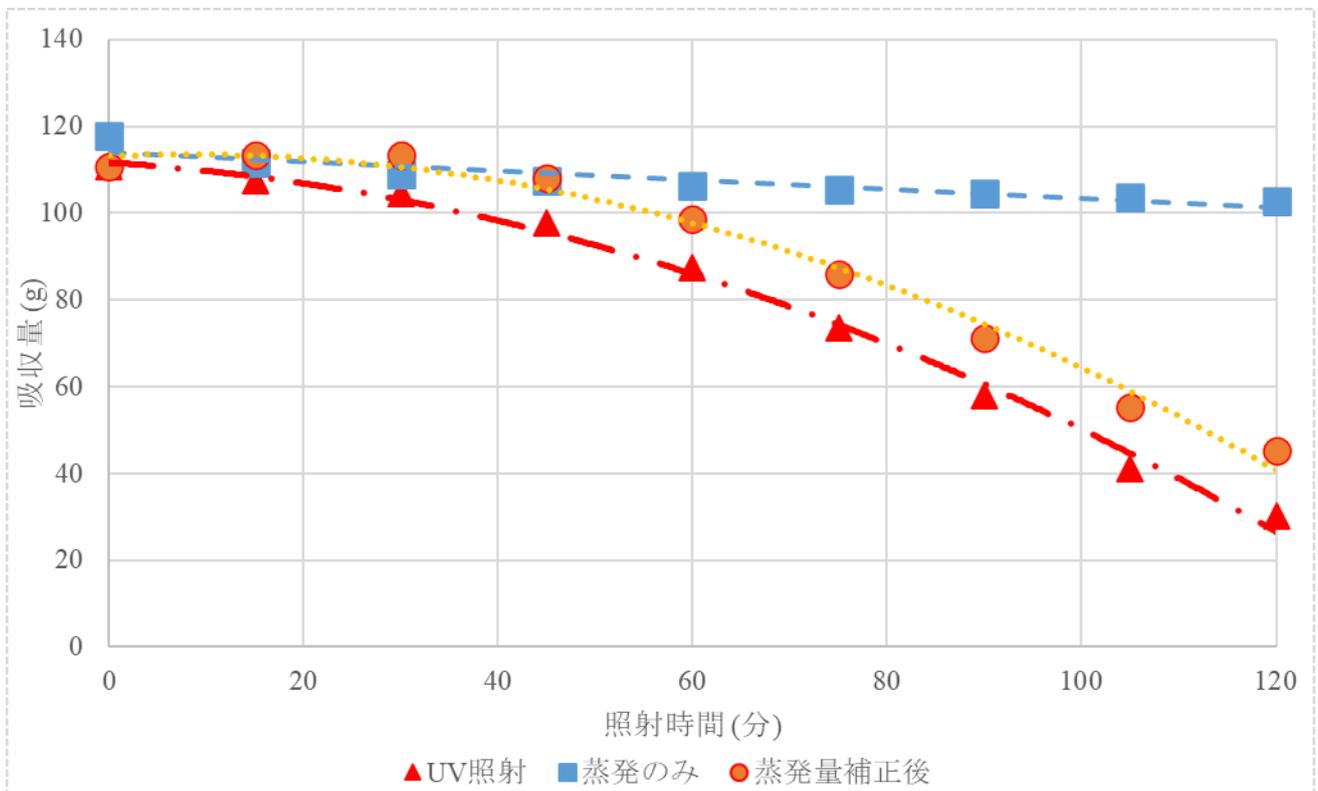


Fig.5 UV 照射の時間と SAP の吸収量、蒸発量を補正した SAP の吸収量

Fig.5 より、SAP が UV によって分断され、吸収量が徐々に減少していることが分かる。直射日光を避けた場所に放置した SAP の吸収量の変化より、蒸発によっても吸収量が増えることが分かる。120 分後には重量のほとんどがティーバッグに付着する水となるためあまり変化しなくなり、ポリマーのほとんどが分断されたと考えられる。

UV 照射による SAP の吸収量の減少量を Fig.6 に示す。Fig.6 より SAP の減少量は時間とともに大きくなったことが分かる。ここでなぜ吸収量の減少が時間とともに大きくなるのか考察する。UV はポリマー全体を透過するため、SAP 全体で分断が進む。分断が進むと SAP の分子鎖が切断されることで水が放出されていく。UV 照射を続けることにより、分子鎖の長さが徐々に短くなることで時間の経過とともに減少量が増えたと考える。

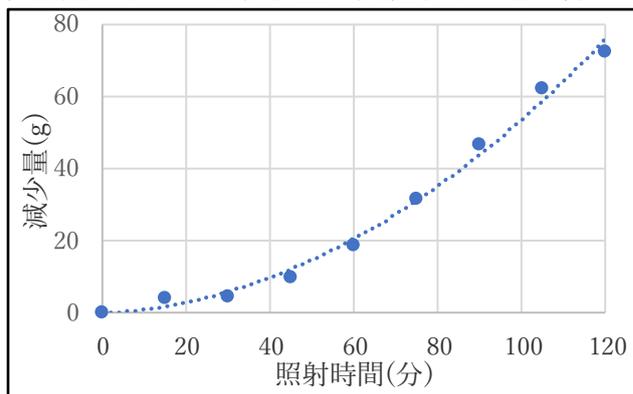


Fig.6 UV 照射による SAP の吸収量の減少値

3-3 UV 照射によって放出された溶液の pH 測定

SAP が UV によりポリマー鎖が切断され、ポリマーが短くなったことが推察されたため、短いポリマーがどのような性質を持つのか調べてみた。SAP は UV の照射により、空気中の酸素による酸化が促されたと仮定し、pH の測定を試みた。

UV 照射(光源から 3 cm の距離)によって放出された溶液を 30 分ごとに回収し、シュウ酸によって濃度を求めた水酸化ナトリウム水溶液で滴定した。この実験によって求めた値を Fig.7 に示す。

これより、放出された溶液は pH 3.04~2.76 と、酸性であることが分かる。また、時間が経つにつれて放出される溶液の pH は小さくなり、酸性の強い溶液になっていった。

UV 照射によって水が保持されなくなったことについて考察する。SAP で我々が使っているのは、ポリアクリル酸ナトリウム系 SAP である。ポリアクリル酸ナトリウム系 SAP は弱酸性を示すアクリル酸、弱塩基性を示すアクリル酸塩を架橋性モノマーと共に重合させることで得られる(Fig.8)。UV を照射するとポリマー鎖が分断され短くなり、その過程で分断された部分がカルボキシ基に変化する。このときポリマー鎖が短くなることで、ポリマー構造の中に保持されていた水が外部へと排出され、水を保持することができなくなると考える。

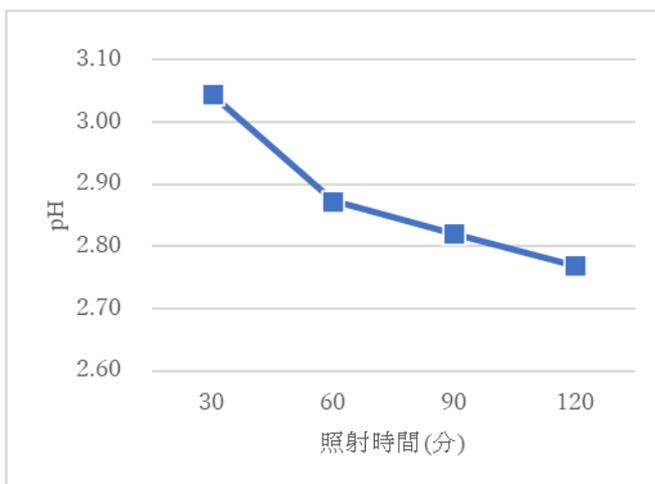


Fig.7 UV 照射によって放出された溶液の 30 分ごとの pH 値

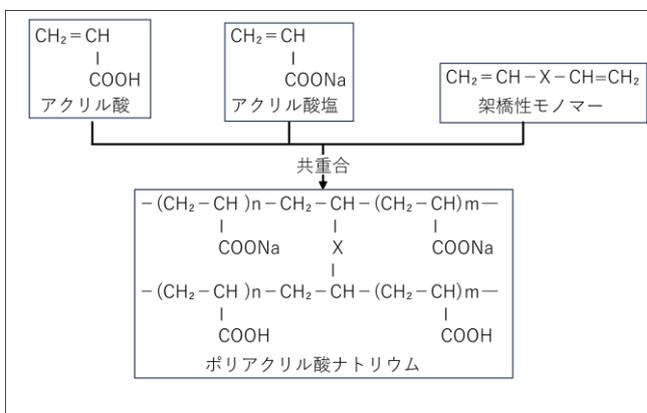


Fig.8 ポリアクリル酸ナトリウム系 SAP の合成方法^[2]

UV を照射し続けることで酸性が強くなったことについては、UV を照射するとポリマー鎖が分断され短くなり、分断された部分がカルボキシ基に変化したのではないかと考える。分断が進むことによりカルボキシ基が増えるため、溶液全体の酸性が強くなると考えられる。

3-4 塩化ナトリウムを用いたポリマー密度の調節

SAP は吸水量を調整することで、膨潤した体積に対するプラスチックの割合（ポリマー密度と呼ぶ）を調整できる。SAP を任意の密度に調節するため、塩化ナトリウム水溶液の濃度を変えることで SAP の吸収量がどのように変化するのか、実験を行った。

任意の濃度の塩化ナトリウム水溶液 300 ml に SAP0.25 g を浸し、1 日かけて十分に膨潤させた。その SAP の吸収量を測定し、その値を Fig.9 にまとめた。

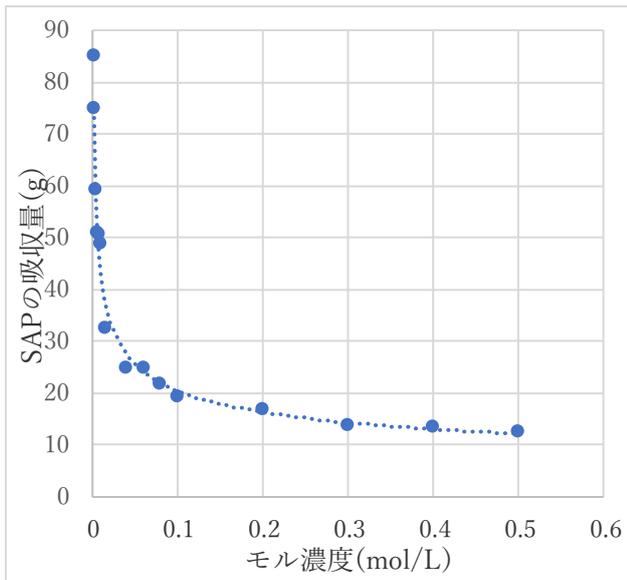


Fig.9 塩化ナトリウム水溶液の濃度に対する SAP の吸収量

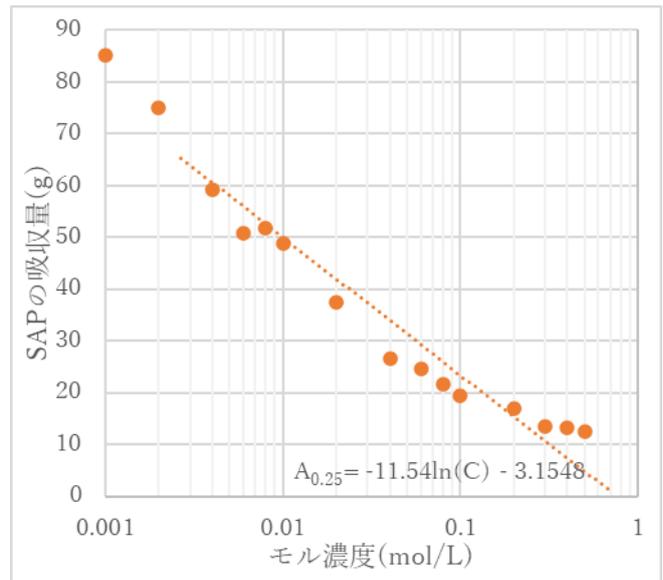


Fig.10 塩化ナトリウム水溶液の濃度に対する SAP の吸収量(1 間隔 10^{-n})

Fig.9 より SAP は濃度の濃い塩化ナトリウム水溶液に 0.04 mol/L までは急激に吸収量が減少し、その後は変化量が少なくなった。Fig.9 のモル濃度を一定間隔(10^{-n} mol/L)の対数スケールでこの結果を表したものを Fig.10 に示す。

Fig.10 より、SAP の吸収量は塩化ナトリウム水溶液の濃度の 10^n 倍におおよそ比例していることが分かる。このグラフより、塩化ナトリウムのモル濃度を $C(\text{mol/L})$ とし、SAP0.25g の吸収量を $A_{0.25}$ としたときの式が得られる。

この式を用いれば SAP の塩化ナトリウム濃度を変えることで吸収量を調節することが可能になるだけでなく、逆に SAP の吸収量から塩化ナトリウム水溶液濃度を求めることも可能になる。

$$A_{0.25} = -11.54\log(C) - 3.1548 \quad \cdot \cdot \cdot \textcircled{1}$$

今後は塩化ナトリウム以外にも他の 1 価水溶液や 2 価水溶液でも同様の実験を行い、①式の係数部分や定数部分とどのような関係性があるかどうか調べていきたい。

3-5 塩化ナトリウム濃度別の UV 照射による SAP の吸収量

UV を 120 分照射した後の SAP の吸収量が、SAP を浸す塩化ナトリウム水溶液の濃度によってどのように変化するのか調べるために以下の実験を行った。

SAP 0.25 g をティーバッグにいれ、任意の濃度の塩化ナトリウム水溶液に浸し十分に膨潤させた。その後、SAP を UV 光源から 3 cm の距離で UV を照射し、15 分おきに吸収量を測定した。この測定値から、同じ条件の直射日光の当たらない場所での 15 分おきの吸収量を蒸発量として補正した。補正後の SAP からの放出量(g)を Fig.11 に示す。

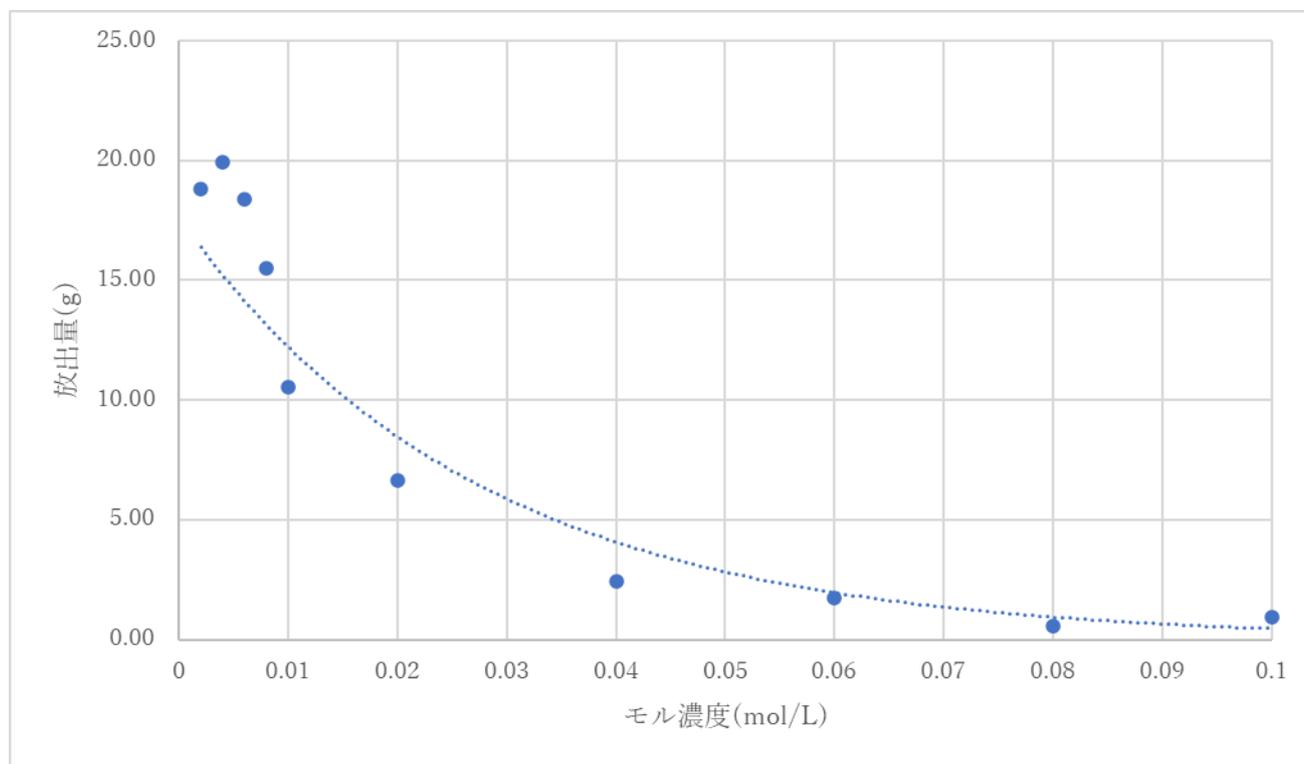


Fig.11 UV 照射 120 分間で放出したモル濃度ごとの溶液の質量

実験結果より、UV 照射時間が同じとき、濃度を大きくしていくにつれて UV 照射による SAP からの溶液の放出量は小さくなっていくことが分かった。つまりポリマー密度を大きくすると SAP の分断速度は小さくなることが分かった。

しかし 0.002 mol/L から 0.004 mol/L までは放出量が増加している。今回の実験では、SAP 0.25 g で実験しているため UV 照射する前の吸収量が少なく誤差が生じたと考えられる。実験の回数を増やしたり SAP の質量を増やしたりして実験し、より正確な実験結果の確定をしていきたい。

4 結論

SAP に UV を照射するとき、光源との距離によって分断速度が変わり、近いほど大きくなることが分かった。本実験では 3 cm と 15 cm の二つの距離でしか実験していないが、今後複数の距離での実験を重ねることで、距離によるポリマーの分断速度の変化を求められると考える。また、UV の照射時間が増えると SAP の吸収量の減少量は大きくなることが分かった。

SAP に UV を照射したときに放出される溶液が酸性であること、UV 照射後には再膨潤しなかったことから、UV を照射するとポリマーの側鎖の部分が分断され、カルボキシ基になったと考えた。今後はカルボン酸が実際に存在することの証明をしていきたい。

塩化ナトリウム水溶液の濃度を調節し SAP を浸すことによって吸収量を任意で変化させられることがわかった。これを利用すると、プラスチックであるポリマー密度を調節することができた。しかしデータ数が少なく振れ幅があるため、データ数を増やしてより正確な式の確立に努めていきたい。また、先行研究より、SAP には 1 価溶液の吸収量よりも 2 価溶液の吸収量の方が著しく小さいという性質や、マグネシウムを除けば同族内では周期の大きい元素の方が吸収量は大きくなるとい

う性質があることが分かっている。これらの性質を活かせば、より正確な濃度の調整ができると考えられるため、2価溶液や他の1価溶液での濃度調整による吸収量の変化も実験していきたい。

5 「環境安全とリスク」に関する意見と感想

これまでも継続して研究対象としてきた SAP が、紫外線の影響でポリマー鎖が分断されたことが分かった。SAP の分断速度と一般的なプラスチック製品の分解速度に相関関係があると仮定すれば、本研究の成果は一般的なプラスチック劣化の評価に応用できると考える。今後は今回使った UV の波長以外に、自然界に存在する UV の波長で実験したり、分断後の放出液が環境に与える影響を調べたりしていきたい。

6 今後の課題

ポリマー密度を小さくすることで、分解の度合いが小さくなることが分かった。今後はこの実験データと UV による一般的なプラスチック製品の分解時間に関連性があることを証明したい。そして、その関連性から一般的なプラスチックへの UV 照射による分解時間の予測の確立を目指していきたい。

7 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 P.28

[2]子育て・介護をかえた高吸水性ポリマー 公益社団法人日本化学会 暮らしの科学最前線第 6 号