

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」

2024年度 研究活動報告書

生分解性吸水ポリマーの吸水特性に関する研究

1. はじめに

高吸水性高分子(Super Absorbent Polymer: SAP)はポリビニルアルコールなどを主鎖とし、これにポリアクリル酸ナトリウムを側鎖としてつないだ石油由来ものが一般的である。SAPは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されても出ない。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]。

以前から取り組んでいる高吸水性ポリマーの吸水特性に関する研究^[2]で、石油由来の吸水ポリマーは自然界で分解されにくく、環境への負担が大きいため、環境中への放出に懸念を抱いていた。SAPの1種に農業用の土壌保水を目的としたEFポリマー(EFポリマー株式会社)がある。これはオレンジの皮等を原料としており、食品の廃棄される不可食部分をアップサイクルして作られ、100%オーガニックかつ完全生分解性を有している。

石油由来の吸水ポリマーは紙おむつや土壌保水材などとして広く使用されており、環境中への放出は避けられない。そこで広く流通している石油由来ポリマーの吸水特性と、EFポリマーの吸水特性を比較して、より環境負荷の少ないEFポリマーへの置き換えが可能なのかを検討することにした。

2. 吸水量測定の方法

SAPの吸水量の測定には、石油由来ポリマーとの比較のため、以前の研究^[2]と同じ測定方法とした。SAPの粉末をティーバッグに入れ、目的とする溶液に浸す。一定時間経過後、膨張したSAPをティーバッグと一緒に取り出し、2分間吊るして未吸収の水滴を落とした後、初めの1分間は10秒、その後は30秒間隔で計5分間質量を測定する(図1)。グラフを外挿し(多項式近似・2次)、切片を質量値とすることで、ティーバッグ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。以後の実験ではこの方法を用いて質量を測定した。

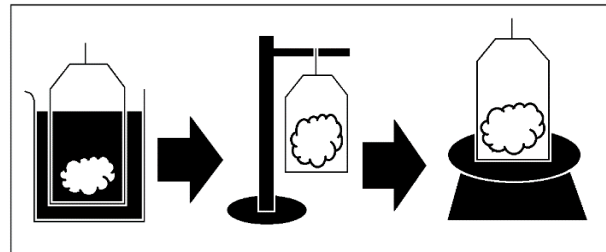


図1 質量測定の手順

2-1 SAPの吸水時間について

SAP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必要な時間を把握することを目的としてこの実験を行った。実験では、0.100 mol/L NaCl水溶液にSAP 1.00 gを浸し、浸す時間を変化させた時の質量の変化を測定した。測定結果を図2にまとめた。なお、比較のため以前の研究で得られたデータも併記する。

2-2 吸水時間と吸水量の相関関係の結果

図2より、石油由来ポリマーでは約30分でSAPの吸収量は最大となり、それ以降は吸収量の変化は見られない。これに対し、EFポリマーでは給水開始30分までは急激に吸収量が増加し、その後ゆるやかに吸収量が増え、約60分で吸水量は最大に到達した。したがって、両SAPは0.100 mol/Lの強電解質水溶液から十分吸水するには60分以上あればよく、今後の実験では1時間以上浸してから吸収量を測定することにした。しかし、EFポリマーでは質量変化が小さいため、条件変化に対する質量変化を

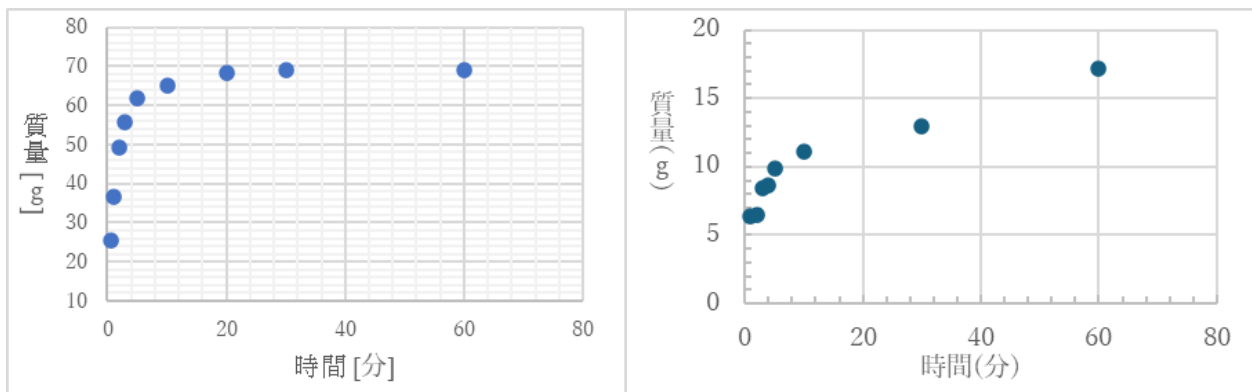


図 2 0.100 mol/L NaCl 水溶液における SAP の質量変化
(左：石油由来ポリマー^[2]、右：EF ポリマー)

評価しにくい。石油由来ポリマーと EF ポリマーで最大吸収量に到達するまでの時間に差があるのは、EF ポリマーのほうが粒径が大きく、相対的に表面積が小さいためと考える。一方で最大吸収量の差は、ポリマーの吸水部分の分子構造に依存すると考えられ、EF ポリマーで石油由来ポリマーと同等の測定をするためには、ポリマーの使用量を 3 倍ほどに増やし質量変化を分かりやすくする事で、置き換えが可能となると考える。

3. 利用法 I 「水溶液の硬度測定」

以前の研究^[2]では、SAP の吸収量から水溶液の硬度を測定する方法を提案している。石油由来ポリマーと EF ポリマーで硬度変化に対する吸収量の変化を比較することで、置き換えが可能であるか検討した。



図 3 ナチュラルウォーター

3-1 硬度と吸収量の関係

石油由来ポリマーとの比較のため、以前の研究^[2]と同じ測定方法とした。硬度による吸収量の変化を調べるため、市販のミネラルウォーター「Contrex」(硬度約 1475 mg/L・ネスレ日本株式会社・Mg²⁺モル濃度 3.1×10^{-3} mol/L・Ca²⁺モル濃度 1.2×10^{-2} mol/L・Mg²⁺:Ca²⁺=1:4) を希釈し、実験を行った。

実験では、Contrex を純水で希釈して硬度を調節したものに、EF ポリマーをそれぞれ 0.250 g 浸し

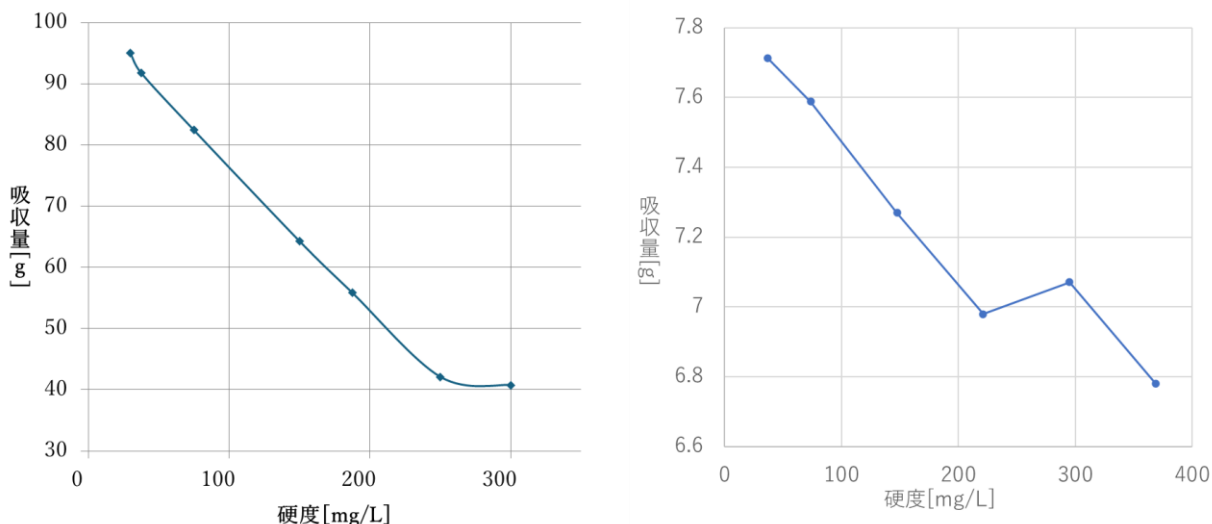


図 4 硬度(30~300 mg/L)と吸収量の関係 (左：石油由来ポリマー^[2]、右：EF ポリマー)

吸収量を測定した。硬度とは①の式で求められる水質を表す指標の1つである。

$$(\text{カルシウム量}[\text{mg/L}] \times 2.5) + (\text{マグネシウム量}[\text{mg/L}] \times 4.1) \dots \textcircled{1}$$

Contrex を日本の河川に近い硬度 (30 mg/L) まで、任意の濃度に希釈して吸収実験を行った結果を図4に示す。図4より、石油由来ポリマーでは安定して吸収量の変化がみられるため、硬度 250 mg/L 以下の推定は十分に可能だと考えられる。一方で EF ポリマーでは吸収量が微量であり評価が難しいが、硬度による吸水量の変化は確認できた。

3-1 硬度と吸収量の関係 (EF ポリマー 10倍)

硬度測定においても、EF ポリマーで石油由来ポリマーと同等の測定をするためには、ポリマーの使用量を 10 倍ほどに増やし質量変化を分かりやすくする事で、置き換えが可能となると考えた。そこで、EF ポリマーの使用量を 10 倍の 2.5 g にして硬度測定を試みた。その結果を図5に示す。

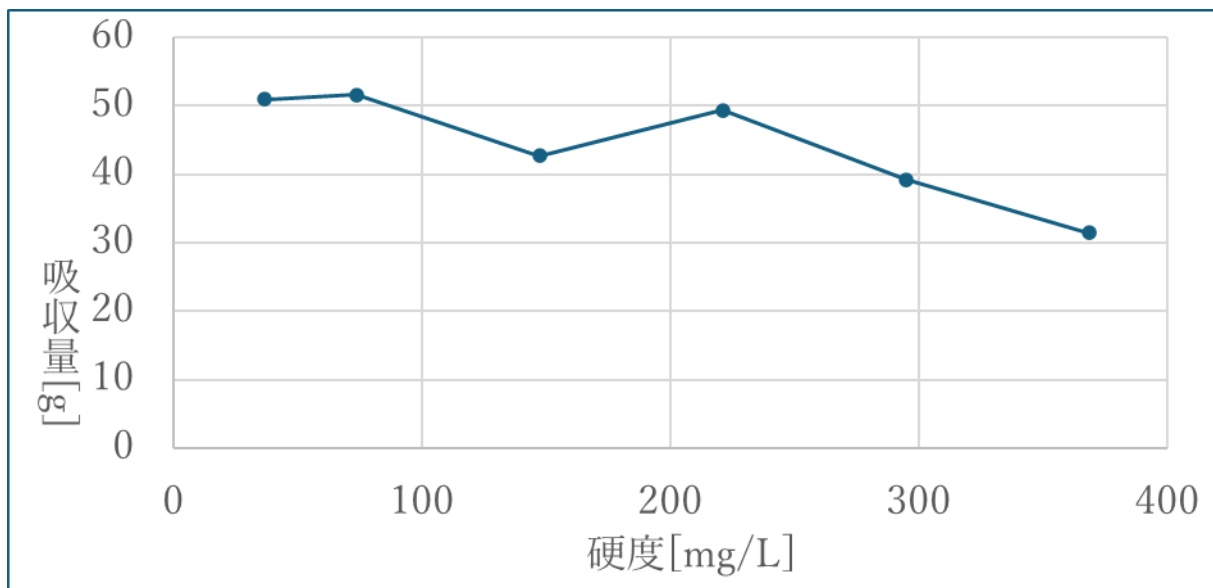


図5 EF ポリマー 2.5 g での硬度 (30~300 mg/L) と吸収量の関係

図5より、吸水量が増えたため、硬度による吸水量の変化が分かりやすくなった。この吸収量—硬度グラフを用いることで、水溶液の硬度は求められると考えられる。

4. 結論

吸収時間は、石油由来ポリマーと EF ポリマーともに約 60 分で最大となる事が分かった。一方で、石油由来ポリマーに比べ EF ポリマーの吸収質量は 3 分の 1 程で、正確な硬度測定には使用量を増やす必要があることが分かった。

以前の研究で、石油由来ポリマーを用いた硬度測定では、硬度 200 mg/L 以下になるような Mg^{2+} と Ca^{2+} の濃度の低い溶液で、吸収量—硬度グラフを用いて、水溶液に石油由来ポリマーを浸して測定した質量から硬度を求める方法を提案している。EF ポリマーでは吸水特性が異なるが、EF ポリマー 2.5 g を用いることで吸収量—硬度グラフを作成 (図5) する事ができた。一方で、EF ポリマーは天然物を加工した製品であるため純物質ではなく、測定結果にも誤差が大きい傾向が見られた。従って定量的な使用方法には向かないかもしれないが、ポリマーの使用量を増やすことで誤差の影響を減らす事ができた。今後より精細なデータを集め、EF ポリマーによる硬度測定方法を確立したい。

以前の研究では、SAP を用いた水溶液中からの回収が困難であるアルカリ金属のイオンの回収を試みている。石油由来ポリマーでは、 Ca^{2+} や Sr^{2+} の水溶液に浸して水を排出することで、SAP 内にアルカリ金属イオンを閉じ込めた状態で、十分に小さい体積の個体として回収することができた。EF ポリマーでも同様にできるのではないかと考え実験を進めたが、吸収量が少ないこともあって予想とは異

なる結果となり、明確な方法を提案するに至っていない。EF ポリマーの吸収特性が分かってきたので、ポリマーの使用量や 2 価陽イオンの種類による排水特性の違いなどを調べ、アルカリ金属の回収方法も確立したい。

5. 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] 岐阜高校自然科学部化学班(2022)『第 66 回日本学生科学賞 研究レポート』