

デンプンを用いた高吸水性ポリマーにおける吸水倍率の変化について

岩手県立一関第一高等学校理数科 3 年化学 2 班

菊池涼汰 那須野栞 池田瞳

要約

高吸水性ポリマーは、現在土壌改良材や医薬品など、多岐にわたって使用されているが、石油由来の原料であることから環境にかかる負荷は大きい。また、植物由来のものは性能の低さから商品化されているものは少ない。そこで、デンプンを用いた高吸水性ポリマーの吸水倍率が、カルボキシメチル化によってどのように変化するかを明らかにするために、クロロ酢酸の添加量を変えたポリマーをつくり、精製水に浸してその吸水量を比較した。その結果 CM 化による変化量は小さく、わずかであるが吸水量が上がるのが分かった。

〈キーワード〉高吸水性ポリマー デンプン 吸水倍率

ABSTRACT

Superabsorbent polymers are currently used widely, but their petroleum-derived materials place a heavy burden on the environment. In addition, few plant-derived polymers have been used due to their low performance. Therefore, in order to clarify how the water absorption coefficient of superabsorbent polymers made from starch changes with carboxymethyl substitution, we made polymers with different amounts of chloroacetic acid added, soaked them in purified water, and compared their water absorption. As a result, it was found that the amount of water absorption was changed by carboxymethyl substitution.

〈keyword〉 super absorbent polymers starch water absorption

1 はじめに

本研究では、デンプンを用いた高吸水性ポリマー(SAP)の吸水性が CM 化の程度によっていかに変化するかについて研究した。

SAP とは、水に触れると瞬時に吸水し、ゲル状になる機能性高分子であり、その吸水力は数百倍、数千倍になる。SAP は、これまで紙おむつなどの衛生用品、土壌改良剤や医薬品など多岐にわたって使用されてきた。一般的に、SAP は原油から製造されたアクリル酸を主原料とし、重合することによってつくられる。しかし、このような SAP は、石油由来かつ非生分解性であり、環境負荷が大きい。また、原油が枯渇

し始めている今、アクリル酸の代替素材が必要となってくる。一方、植物由来の材料であるデンプンやセルロースを用いた SAP は、カルボキシメチル化(CM 化)や架橋によってつくることができるが、吸水性の低さからあまり実用化されていない。植物由来材料の SAP に、高い吸水性を持たせることができれば、人体、環境への毒性が低く、低コストで持続可能なものをつくることができる。小野寺ら(2007)によると、セルロースやデンプンを用いた SAP は、カルボキシメチル化(CM 化)、架橋によってつくることができると知られている。セルロースを用いた SAP については、CM 化や架橋の程度を

変えることでその吸水性が変化することが知られている。内閣府(2016)によると、イモ類の茎などの廃棄率は10~20%で、そこに含まれるデンプンも廃棄されている。さらに、デンプンは地球上に豊富に存在しており再生可能である。そこで、デンプンを用いたSAPの吸水性がCM化の程度でいかに変化するかを比較した。

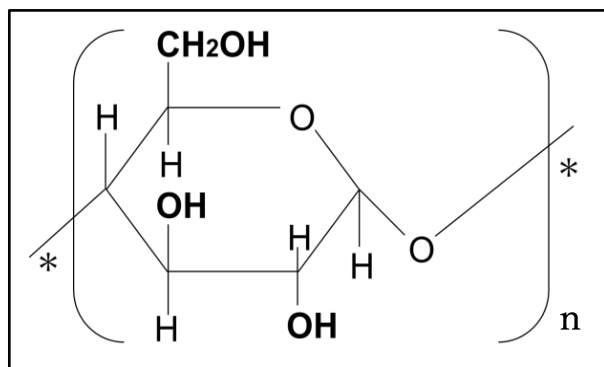
2 研究方法

2.1 研究対象

本研究の目的はデンプンに吸水性能を持たせること、CM化の程度と吸水性能との関係を明らかにすることの2点である。

デンプンは市販の馬鈴薯デンプンを用いた。デンプンの構造式は(図1)の通りである。SAPは分子が電離することで高分子の網目が広がり、浸透圧が働いて網目の内部に水を蓄える仕組みになっている。この図に示されている-OH基を電離しやすい基に置換することで、デンプンに吸水性能を持たせることができる。

デンプンに吸水性能を持たせるためにCM化と架橋を行った。また、加えるクロロ酢酸の質量を変えることでCM化の程度を調整した。



(図1) デンプンの構造式

2.2 実験手順

デンプンの主成分であるアミロースの水への溶解は60°Cから始まる。そこで、デンプン5.0gを50mLの水を入れた200mLビーカー

ーに入れ、60°Cに加熱した湯浴中で行った。

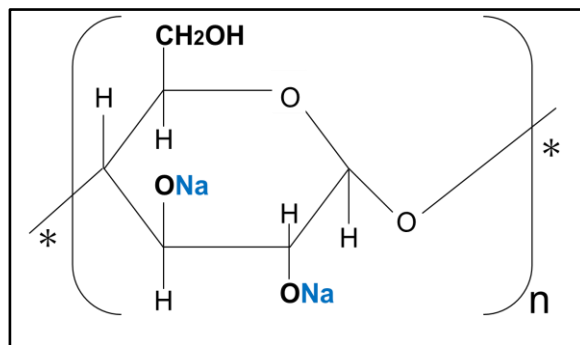
また、反応を均一に進行させるためにCM化までは、マグネチックスターラーで攪拌をし、その後は、デンプンが水中で粘性を持ち、マグネチックスターラーでは攪拌不可能となってしまったため、ガラス棒で攪拌をした。

デンプンに吸水性能を持たせるために以下の作業を行った。

(1) アルカリアミロース化(AA化)

CM化を行う前に、AA化により、デンプンの-OH基を-ONa基に置換した。この置換によって電離が起こり、CM化が起こりやすくなる。ここではデンプン中の-OH基の総量に対して理論値では66%になる-ONa基に置換した。

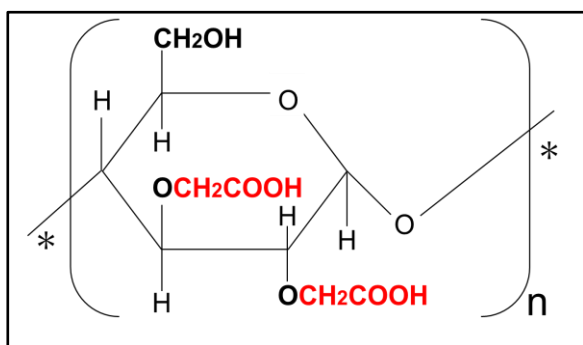
デンプン溶液中にメタノール15.3mL、イソプロピルアルコール26mLを加えた。その後、1.0mol/L水酸化ナトリウム水溶液56mLを攪拌しながら20分かけて滴下した。



(図4) AA化後のデンプンの構造式

(2) カルボキシチル化(CM化)

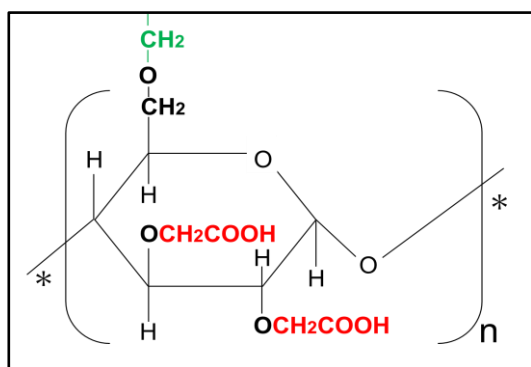
-OH基を電離しやすい-OCH₂COOH基に置換するために、(1)の溶液に、クロロ酢酸、イソプロピルアルコール13mLを加え攪拌し、60°Cで120分静置した後、希塩酸を加えてpH値7に調整した。なお、CM化した試料は、添加したクロロ酢酸の質量(0, 1.3, 2.6, 3.9, 5.3g)に応じ、5種類の試料を合成した。



(図 2) CM 化後のデンプンの構造式

(3) 架橋

(2)で得られた試料の分子どうしをつなぎ、網目のような構造を持たせるために次の方法で架橋をおこなった。まず CM 化したデンプンをメタノールで洗浄し、回収した。回収したデンプンを手でちぎり、およそ 30 片に分けた。次にビーカーの中に回収したデンプン、ホルムアルデヒド 9.0 mL, メタノール 3.0 mL, 塩酸 6.0 mL を加え、60°C で 15 分攪拌した。その後メタノールで洗浄、1 週間風乾させ、乳鉢を用いて破碎し、デンプン SAP が得られた。



(図 3) 架橋後のデンプンの構造式

2.3 吸水量の測定

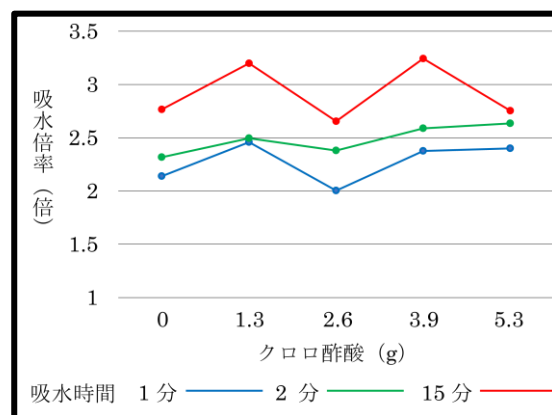
(2)で添加したクロロ酢酸を変化させて合成した 5 種類のデンプン SAP 試料について、次のように吸水量を測定した。

デンプン SAP を 1.0g 測りとり、100 mL の精製水に浸した。この際には、1, 2, 5, 10, 15, 20, 25, 30 分ごとに質量を測定し、時間ごとの

吸水量の変化を見た。

3 結果

吸水倍率の結果は図 5 の通りである。なお、吸水倍率は、デンプン SAP を精製水に浸す前後の質量比のことである。



(図 5) CM 化時のクロロ酢酸の質量
吸水倍率との関係

グラフより、CM 化のときに加えたクロロ酢酸の質量と吸水倍率とは単純な比例関係がみられなかった。そして現在一般的に使用されているアクリル酸系のものと比べて吸水倍率が 2.0 倍～3.5 倍と低く、吸水速度も遅かった。また、吸水時間が 1 分のもものと 15 分のもの比べると、デンプン SAP の吸水が完了するまでに 10 分以上時間を要していることが分かった。

4 考察

本実験の結果より、以下のようなことが考えられた。

(1)クロロ酢酸の添加量が 1.3 g, 3.9 g の際に、高い吸水倍率がみられた。しかし、全体的にみると大きく伸びなかった。原因として、CM 化がうまく進んでおらず、クロロ酢酸の添加量が少ないこと、CM 化以外の別な要因が吸水倍率の向上に大きく関わっていることが考えられる。CM 化がどの程度進行していたかは不明であるが、本研究では目標とする CM 化割合にするために必要な最低限度のクロロ酢酸を加えたため、CM 化が十分に進まなかったと考えら

れる。また、CM化以外の架橋，中和の際に使用する試薬，溶媒の種類が吸水倍率の向上に大きくかかわっていることも考えられる。

(2)予想していたクロロ酢酸の添加量にともなうて、吸水量も増加するという比例関係が見られなかった。原因としてはクロロ酢酸の量を細かく設定してしまい、吸水量の差が大きくあらわれなかったことが考えられる。

5 結論・今後の展望

-OH基のCM化割合の違いが、SAPの吸水性に大きく影響することは確認できなかった。デンプンを用いたSAPの吸水倍率を向上させるため、次のようなことを検討していきたい。

(1)AA化やCM化，架橋がどの程度進行していたかを検証する必要がある。

(2)CM化反応が十分に進んでいることが確認できた場合は、架橋の際に用いるホルムアルデヒドの添加量や架橋剤の種類を検討をおこないたい。また、AA化やCM化，架橋を十分に進行させるための最適な温度を検討したい。NaHCO₃などで中和し、カルボキシ基をより電離しやすい形にして、吸水倍率が変化するかどうかを確認する。

(3)CM化の進行が乏しいことが確認できた場合は、加えるクロロ酢酸の量と反応温度を検討することでCM化を進行させたい。

(4)測定で使用するデンプンSAPの状態を統一していきたい。恒温器や密閉保存によって乾燥状態や粒形を一様にする。

(5)反応を水溶媒下，有機溶媒下，水と有機溶媒の混合液中のそれぞれで比較し，反応が起こりやすい条件を確かめる。

謝辞

本研究を行うにあたり，指導，協力してくださった阿部学先生ありがとうございました。

参考文献

小野寺晋平，福島浩平（2007）：デンプン・セルロースから吸水性ポリマーをつくる，東京

工業大学附属科学技術高等学校デジタルアーカイブズ、課題研究 材料科学・環境科学・バイオ技術分野、2-3. https://www.hst.titech.ac.jp/%7Earchives/Project_study_files/Project_Study/AC/PS_AC2007.pdf

（2023.12.18 閲覧）

松川覚，守口諒（2014），レンコンを用いた高吸水性ポリマーの作成実験，茨城大学教育学部紀要. 自然科学, 63, 33-43.