

汎用性吸水性材料の開発研究(1)

技術第一科 繊維デザイン係 三宅 肇

天然資源の活用および再利用を目的に、タンパク質、セルロース、でんぷんなど天然材料の吸水性高分子材料への応用を検討した。また工業材料や医療材料への展開を目的にフィルム、繊維化の検討を行った。デンプン+アクリル酸グラフト重合ポリマーは本実験でも大きな吸水性を示した。

ポリマー形態については、PVAとブレンドすることによりフィルム、繊維化する可能性を見いだした。

1. 緒言

高吸水性ポリマーは、高い吸水能とその保持性から衛生用品をはじめ農業・園芸、流通資材、土木・建築、医療、トイレタリーなど幅広い分野で活用されている。

歴史的には、企業化が始められてから僅か20年程度であるが、衛生材料を中心に大きな市場が形成されており、今後の新たな飛躍が期待されている材料でもある。現在、ポリアクリル酸やアクリル酸共重合体塩からなるポリマーが中心であり、イソブチレン+マレイン酸塩・デンプン+ポリアクリル酸塩・ポリビニルアルコール(以下PVA)+ポリアクリル酸塩・架橋カルボキシ-メチルセルロースなどが製品化されている。製品形態では一部繊維、フィルム状のものがあるが、大半は粉体状のものである[1-4]。

原材料に使われている天然材料にセルロースやでんぷんがある。しかし、同様に天然材料であるタンパク質を原材料とした吸水性ポリマーはほとんど見当たらない。セリシンは、フィブロインと共に繭糸を構成しているタンパク質で、絹を精練する際に廃液として処理されており、県内の加工場では年間数十トン以上のセリシンが廃棄されている。セリシンはフィブロインと同じアミノ酸から構成されている成分であり、環境面からも再利用が望ましい。しかし、加工時に用いられる界面活性剤や漂白剤など多くの不純物を含み、その除去方法や抽出手段が大きな課題となっている。一

方、生繭から取り出した純粋なセリシンを吸水性ポリマーに応用する研究は秋山らによって報告されており、高い吸水性が得られている[5]。

そこで本研究では、吸水性ポリマーを繊維化、フィルム化することで新たな工業材料へ展開するとともに、廃棄物再利用と環境適応材料としてセリシンなど天然物の吸水性ポリマーへの応用を検討する。

2. 実験

2.1 デンプン+ポリアクリル酸グラフト重合による吸水性ポリマーの作成

デンプン+アクリル酸(デンプン/アクリル酸モノマー=20:80wt%)10%水溶液50gに、重合開始剤としてペルオキソ二硫酸カリウム0.25gおよび架橋剤としてN,N'-メチレンビスアクリルアミド0.01gを添加し、不活性ガスで置換したフラスコ中で攪拌しながら室温から80℃まで約40分かけて昇温後、さらに2時間重合を行った。得られた粘性液を1N-NaOHで中和後、40℃で24時間真空乾燥した。乾燥物は、乳鉢上で粉碎して粉体とした。

2.2 ゲル紡糸によるPVA繊維の作成

PVAの繊維化は、大岩らの方法で行った[6]。すなわち、水/ジメチルスルホキシド(以下DMF)=2:8溶媒により、PVA(ナカライテクス(株)製PVA、重合度2000、完全けん化型)

ゲルを作成、注射器を用いて - 30 のメタノール中に押し出して凝固、脱水を行いゲル繊維化した。

2.3 デンプン+ポリアクリル酸吸水性ポリマー - PVAブレンド繊維の作成

2.1と同じ条件で得られた溶液を、10wt% PVAゲルと1:2で加熱しながら2時間攪拌、ブレンドした。得られたゲルを2.2の方法で繊維化した後、40の真空乾燥器中で乾燥した。

2.4 吸水能の測定

吸水能は式(1)を用いて、自重に対する吸水重量を求めた。

$$\text{吸水重量} / \text{乾燥重量} \quad (1)$$

3. 結果と考察

デンプン+アクリル酸グラフト重合による吸水性ポリマーは白色の固形物であり、含水により透明ゲル化して、その吸水能は自重の約100倍であった。

吸水性ポリマーの繊維、フィルム化について、そのブレンド物としてPVAを選んだ理由は、PVA自体が反応性に富む官能基(-OH)を多く備えており、高含水ゲルや高強力繊維などを創り出す多様性、すなわち工業分野のみならず医療材料の分野などでも広く用いられている汎用高分子であるからである。また他の高分子とのブレンドに応用しやすく、フィブリンなどタンパク質とのブレンド材料も広く研究されている[7-8]。

本実験で行ったゲル紡糸では、延伸器や巻取り治具がないため無配向状態の試料しか得られず、物性や構造解析などには至っていないが、高弾性の様を呈するゲル状繊維が得られた。そこでデンプン+アクリル酸重合物とPVAのブレンドゲルについてゲル紡糸を行った。

図1に示すように、ブレンドゲル繊維は含水により著しく膨潤し、その吸水能は自重の約8倍であった。吸水能は、PVAゲル繊維の約3倍を示

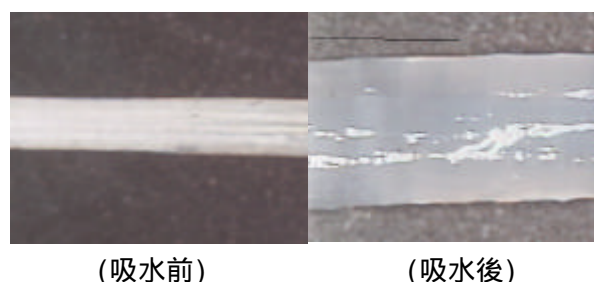


図1 デンプン+アクリル酸吸水性ポリマー - PVAブレンドゲル繊維

し(表1)、吸水性ポリマーの効果が見られる。異形断面形状や多孔質フィルムなど表面積を広くすることにより、吸水能は増大すると思われる。また、吸水後再び乾燥したときの重量損失は見られず、高重合度のPVAは常温下では不溶である。

表1 PVA繊維およびブレンドゲル繊維の重量変化および吸水能

| | 乾燥時 | 吸水時 | 再乾燥時 | 吸水能 |
|--------|-------|--------|-------|------|
| PVA | 1.52g | 3.96g | 1.49g | 2.6倍 |
| ブレンドゲル | 1.80g | 14.54g | 1.79g | 8.1倍 |

4. まとめ

大きな市場を有し、今後もその利用性が広がると思われる吸水性高分子について、資源環境面および県内企業の活用を目的に研究を始めた。

多分野にわたる業種に活用できるように検討した、繊維・フィルム化については、PVAなどのブレンドにより工業材料に適した形状に加工できる可能性を見いだした。

資源環境面から考えている廃棄材料などからの転用実験までは至らなかったが、文献調査などの結果からその可能性も十分見いだせており、次年度の課題とした。

次年度は、本結果をもとに実用化に結びつけるため、以下の項目について実施していく予定である。

- ・ デンプン + アクリル酸吸水性ポリマー - P V A
ブレンドゲル材料(繊維・フィルム・膜)の物性
および構造解析
- ・ ラボシステムを用いたフィルム製造および紡糸
- ・ 精練廃液中のセリシンの取出し方法と、吸水性
ポリマーへの応用
- ・ 県内で発生する天然資源を含む廃棄物の調査と
吸水性ポリマーへの応用
- ・ 吸水性フィルム・繊維・プラスチックの利用方
法

文献

- 1 . 小林隆俊, コパ-ティック, 9, 1(1987)
- 2 . 小林隆俊, 材料技術, 6, 361(1988)
- 3 . 下村忠生, 表面, 29, 495(1991)
- 4 . 下村忠生・小林博也, PETROTECH, 14, 948
(1991)
- 5 . 秋山大二郎, 日蚕誌, 62(5), 392(1993)
- 6 . 大岩剛, (1993 繊維学会秋期発表会) 予稿集
- 7 . 岡村誠三, “ P V Aの世界 ”, P111,
高分子刊行会(1992)
- 8 . 伊保内賢, “ ポリマーフィルムと機能性膜 ”,
P93, 技報堂出版(1991)