

高吸水性ポリマーの化学実験教材化の検討

紙谷 拓実* 古西 泰己** 山岡 慶亮*** 長 昌史****

* 愛知教育大学大学院教育実践研究科

** 一宮市立末広小学校 (愛知教育大学 2018 年度卒業生)

*** 名古屋市立名南中学校 (愛知教育大学 2018 年度卒業生)

**** 愛知教育大学理科教育講座 (化学)

Development of Superabsorbent Polymers into Chemistry Educational Materials

Takumi KAMITANI*, Taiki KONISHI**,
Keisuke YAMAOKA*** and Masashi OSA****

*Graduate School of Practitioners in Education, Aichi University of Education, Kariya 448-8542, Japan

**Ichinomiya City Suehiro Elementary School, Ichinomiya 491-0918, Japan
(FY 2018 Graduate, Aichi University of Education)

***Nagoya City Meinan Junior High School, Nagoya 457-0805, Japan
(FY 2018 Graduate, Aichi University of Education)

****Department of Science Education, Aichi University of Education, Kariya 448-8542, Japan

Keywords : 化学教材、高吸水性ポリマー、ポリアクリル酸、架橋反応、吸水率、電解質水溶液

I 研究の背景と目的

高校化学の合成高分子化合物の単元では、合成繊維・プラスチック・合成ゴムのほかに、特殊な働きを持った機能性高分子が紹介されている。機能性高分子として、感光性樹脂や導電性高分子などの先端材料も取り上げられているが、私たちの暮らしに最もなじみの深い機能性高分子は高吸水性ポリマーではなからうか。高吸水性ポリマーは、自重の数～数百倍の水を吸収・保持する能力を有しており、紙おむつや生理用品、芳香剤などの日用品から、農業・園芸分野における保水剤、食品・流通分野におけるドリップ吸収材や保冷剤、土木・建築分野における結露防止剤や残土固化材、電気・電子材料分野における通信ケーブル用止水材など幅広い分野で使用されている¹⁻⁵⁾。

現在、主に工業的に生産されている高吸水性ポリマーは、アクリル酸とアクリル酸ナトリウムの共重合体が分子間架橋された三次元網目構造を持つポリアクリル酸系の高吸水性ポリマーであり、図1に示すような化学構造を持つ。ポリアクリル酸系高吸水性ポリマーを水につけると、毛細管現象によって高吸水性ポリマー内部に水が入り込み、その水によってアクリル酸ナトリウム残基の -COONa 基がカルボキシラートア

ニオン (-COO^-) とナトリウムカチオン (Na^+) に電離する。生じた -COO^- どちらのクーロン反発力によってポリマー鎖の網目が広がる。また、ポリマー内部のイオン濃度が上がり浸透圧を生じるので、ポリマー外部から内部に向かってさらに水が入り込む。この結果、ポリマー鎖の網目のすき間に多量の水を吸収・保持するようになり、多少の圧力をかけても離水しなくなる(図2)¹⁻⁵⁾。

このような高吸水性ポリマーによる吸水を実際に体験できる実験教材として、高吸水性ポリマーの完成品が市販されており、それを化学教育に利用することができる。しかし、市販の教材を使用した実験からは、

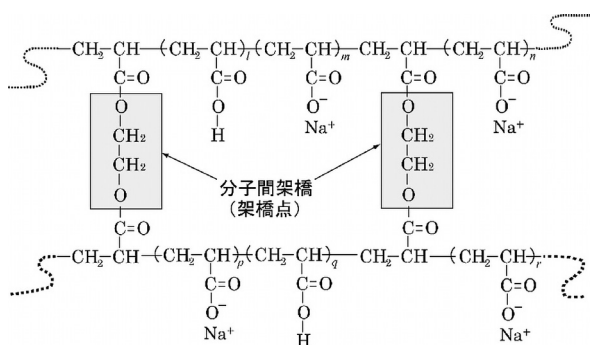


図1. ポリアクリル酸系高吸水性ポリマーの化学構造

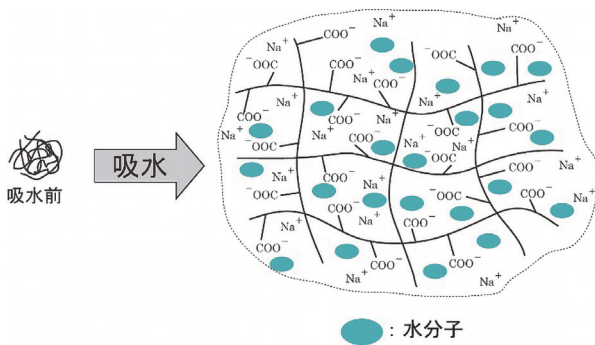


図2. 高吸水性ポリマーの吸水の模式図

高吸水性ポリマーが多量の水を吸収する様子を観察することができるのみであり、高吸水性ポリマーがどのように合成され、どのような化学構造を持ち、どのような仕組みで吸水するかについて理解を深めることは難しいと思われる。実験者が実際に高吸水性ポリマーを合成し、それが多量の水を吸収する様子を確認できれば、高吸水性ポリマーの化学構造と吸水の仕組みについて理解が深まり、化学に対する興味や探求心を涵養するうえでより効果的であると考えられる。そこで、本稿では、教育現場で実践することを前提とした高吸水性ポリマーの作成と吸水率の測定について検討した結果を報告する。

II 実験

1 高吸水性ポリマーの合成

図1に示したような架橋構造を持つポリアクリル酸系高吸水性ポリマーを合成する方法として、アクリル酸およびアクリル酸ナトリウムのモノマーをジビニル化合物(架橋剤)の存在下で付加重合することにより、重合と同時に架橋を形成させる方法がある。また別の方法として、先に重合しておいたアクリル酸とアクリル酸ナトリウムの直鎖の共重合体を後から化学反応によって架橋させることでポリアクリル酸系高吸水性ポリマーを得る方法もある。アクリル酸モノマーは劇物に指定されており、教育現場での使用は難しいと考えられることから、本研究では、前者の合成方法は採用しなかった。一方、様々な分子量の直鎖ポリアクリル酸が市販試料として入手可能であり、それを水酸化ナトリウム水溶液で中和することによってアクリル酸-アクリル酸ナトリウム共重合体を比較的容易に準備することができるため、本研究では、ポリアクリル酸系高吸水性ポリマーの合成方法として、後者の方法を採用した。

まず、アクリル酸-アクリル酸ナトリウム共重合体を準備するために、分子量250,000のポリアクリル酸(Wako, 250 g/¥7,000) 18.82 gを蒸留水250 mLに溶かし、7%の水溶液を調製した。ポリアクリル酸はカルボキシ基を持ち、その水溶液は酸性を示す。ポリア

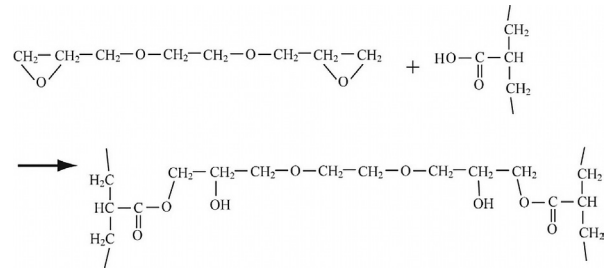


図3. ジグリシジル化合物によるポリアクリル酸分子間の架橋反応(ジグリシジル化合物としてエチレングリコールジグリシジルエーテルを用いた場合)

クリル酸水溶液に架橋剤であるジグリシジル化合物を添加すると、グリシジル基とカルボキシ基とのエステル化反応が起こり、ポリアクリル酸分子間に架橋が形成される(図3)。この反応により形成されるエステル結合の加水分解反応(架橋の逆反応)は、中性の水溶液中で反応速度が最も低下することが報告されているため¹⁾、調製した7%のポリアクリル酸水溶液に2 M水酸化ナトリウム水溶液を滴下してpH=7の水溶液とし、その溶液中で架橋反応を行うことにした。また、この溶液中のポリアクリル酸は、水酸化ナトリウム水溶液の滴下によって部分的に中和され、アクリル酸-アクリル酸ナトリウム共重合体になっている。このアクリル酸-アクリル酸ナトリウム共重合体が溶解したpH=7の水溶液70 mLを量り取り、ジグリシジル化合物を少量添加し、80℃に保ってマグネチックスターラーで攪拌しながら約2時間反応させたところ、架橋反応が進行し、水溶液がゲル化した(図4)。

本研究では、架橋剤であるジグリシジル化合物として、図5に示すグリセロールジグリシジルエーテル(GDE)(Aldrich, 100 mL/¥6,100)を用いた。この架橋剤GDEについて、3通りの添加量(0.05 mL, 0.10 mL, 0.20 mL)において架橋反応を行った。この結果、架橋密度が異なる計3種類のアクリル酸-アクリル酸ナトリウム共重合体のゲルを合成した。なお、GDEを架橋剤に用いた場合、ゲル中の高分子の繰り返し単位数と架橋剤分子数の比は、架橋剤の添加量を0.05 mLとしたときは約168:1、添加量を0.10 mLとした



図4. 架橋反応後のゲル化した反応溶液

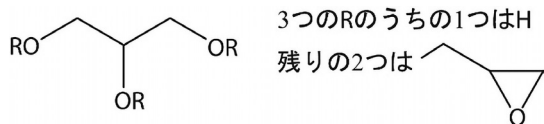


図5. 架橋剤として用いたグリセロールジグリシジルエーテル (GDE)

ときは約84:1, 添加量を0.20 mLとしたときは約42:1となる。したがって, 架橋剤の添加量が多いほど架橋密度(全繰り返し単位数に対する架橋点数の割合)は高くなる。

2 高吸水性ポリマーの乾燥

前節で合成したアクリル酸-アクリル酸ナトリウム共重合体のゲルから, 高い吸水力を持った高吸水性ポリマーを得るためには, ゲルに含まれている水分を十分に乾燥させる必要がある。高分子試料の乾燥にしばしば用いられる方法は, 凍結乾燥法である。凍結乾燥法では, 水分を含んだゲルを凍結したのち, 真空中で約10日間, 水分を昇華させて乾燥させる。本研究では, 合成した3種類のアクリル酸-アクリル酸ナトリウム共重合体のゲルを凍結乾燥法によって乾燥させて, 高吸水性ポリマーを得た。凍結乾燥後の高吸水性ポリマーの写真を図6に示す。凍結乾燥法によって得られた高吸水性ポリマー(図6左)を解剖ばさみとすり鉢を使って(図6右のように)細かく砕いたのち, 吸水率の測定に用いた。

一方, 凍結乾燥法を行うには専用の装置が必要であり, 教育現場で容易に実行できる乾燥方法ではないことに注意する必要がある。本研究では, 教育現場でも実行可能なアクリル酸-アクリル酸ナトリウム共重合体ゲルの乾燥方法についても検討した。まず, 架橋反応によって合成したアクリル酸-アクリル酸ナトリウム共重合体のゲルを, 円錐形に折ったろ紙上に展開し, その上から別のろ紙をかぶせた。ろ紙の間に挟まれたゲルがろ紙から流れ出ないように, 円錐形のろ紙を洗面器内に立て掛け, その状態のまま次の3通りの方法によりゲルの乾燥を試行した(図7)。



図6. 凍結乾燥後の高吸水性ポリマー

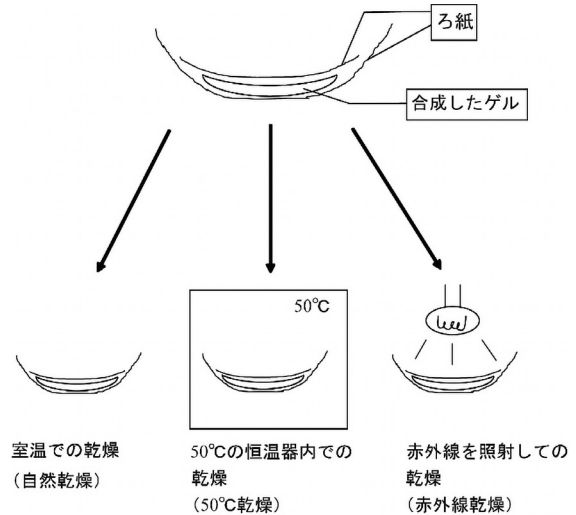


図7. ゲルの3通りの乾燥方法

- (1) ゲルが挟まれたろ紙が入った洗面器を室温の実験室内に放置する(自然乾燥)。
- (2) ゲルが挟まれたろ紙が入った洗面器を50℃に設定された恒温器内に放置する(50℃乾燥)。
- (3) ゲルが挟まれたろ紙が入った洗面器の上方約20 cmの高さから375 Wの赤外線ランプを照射する(1日あたりの照射時間は3時間程度)(赤外線乾燥)。

これら3通りの方法で乾燥を続けた高吸水性ポリマーの乾燥状態を調べるために, ろ紙の間に挟まれた高吸水性ポリマーの(ろ紙を含む全体の)質量を, 乾燥開始後, 1日に1度測定した。質量測定後は, 乾燥を続行した。測定した質量の値が前日の値からほとんど変化しなくなったとき, 高吸水性ポリマーは乾燥状態に到達したと判断した。乾燥状態に到達した高吸水性ポリマーにはろ紙がくっついている(図8)。このろ紙は, 高吸水性ポリマーが吸水した後に取り除くことができる。

上述の3通りの乾燥方法により, GDEを0.1 mL添加して合成したアクリル酸-アクリル酸ナトリウム共重合体ゲルの乾燥を行った。そのようにして得た高吸水性ポリマーについて吸水率の測定を行い, その結果

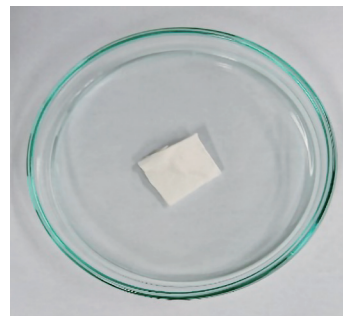


図8. 乾燥方法(2)(50℃乾燥)によって乾燥させた高吸水性ポリマー(ろ紙がくっついている状態)

を凍結乾燥法により得られた高吸水性ポリマーの吸水率と比較し、本研究で試行した3通りの乾燥方法によって高吸水性ポリマーの十分な乾燥が可能かどうか検討した。

3 高吸水性ポリマーの吸水率の測定

凍結乾燥法により乾燥させた架橋密度が異なる3種類の高吸水性ポリマーそれぞれについて、約0.1～0.2 gを量りとり、それをティーバッグ（大きさ9.5 cm×7 cm、ポリエチレン・ポリプロピレン・ポリエステル製の複合繊維製）の中に入れた。そのティーバッグを500 mLビーカー中の純水または塩化ナトリウム（NaCl）水溶液（0.025～1.0 %の濃度範囲）の中に3日間沈め、高吸水性ポリマーを吸水させた。その後、十分に吸水した高吸水性ポリマーを含むティーバッグを水溶液中から取り出し、水滴が10秒間以上垂れ落ちなくなるまで待ち、ティーバッグと高吸水性ポリマーを合わせた質量を測定した。3種類の高吸水性ポリマーそれぞれについて、この測定を3回ずつ行った。また、高吸水性ポリマーを含んでいない空のティーバッグについても上と同じ条件下で純水またはNaCl水溶液に沈め吸水させた後、その質量を測定した。

次の式に従って、高吸水性ポリマーの吸水率（g/g）を計算した⁶⁾。

$$\text{吸水率} = \frac{b-a-c}{a} \quad (1)$$

- a : 量りとした高吸水性ポリマー（乾燥状態）の質量
 b : 吸水後の高吸水性ポリマーとティーバッグの合計の質量
 c : 吸水後の空のティーバッグの質量

それぞれの高吸水性ポリマーに対して得られた3回の測定結果から計算される吸水率の平均値を、その高吸水性ポリマーの吸水率の値とした。

図9に、吸水後にティーバッグより取り出した高吸水性ポリマーの写真を示す。乾燥状態の高吸水性ポリマーは白色粉末であったのに対し、吸水後は透明なゲル状である。

高吸水性ポリマーが吸水する水に2価のイオンが含まれる場合の吸水率は、1価のイオンのみを含むNaCl水溶液に対する吸水率とどのように違うのか調査するために、高吸水性ポリマーの塩化カルシウム（CaCl₂）水溶液、塩化マグネシウム（MgCl₂）水溶液、および硫酸ナトリウム（Na₂SO₄）水溶液に対する吸水率を測定した。測定には、架橋剤としてGDEを0.1 mL添加して合成し凍結乾燥法により乾燥させた高吸水性ポリマーを用いた。高吸水性ポリマーが吸水する水に添加した塩の濃度は、0.05～1.0 %の範囲とした。吸水率の測定手順は、上で述べた純水およびNaCl水溶液



図9. 吸水後の高吸水性ポリマー

に対する吸水率の測定と同様である。また、これと同じ高吸水性ポリマーを用いて、市販の軟水（いろはす天然水、日本コカ・コーラ）と硬水（contrex、ジュピターインターナショナル）に対する吸水率測定を行い、吸水率に対する水の硬度の影響についても調査した。

図7に示した3通りの方法で乾燥した高吸水性ポリマーそれぞれについては、ろ紙がくっついた状態のまま0.2～0.3 g程度を量りとり、それを上述のティーバッグの中に入れた。そのティーバッグを500 mLビーカー中の純水またはNaCl水溶液（0.1～1.0 %の濃度範囲）の中に3日間沈めた。その後、十分に吸水した高吸水性ポリマーを含むティーバッグをビーカーから取り出し、ティーバッグ内から高吸水性ポリマーにくっついていたろ紙を取り除き、ティーバッグから水滴が10秒間以上垂れ落ちなくなるまで待ち、高吸水性ポリマーを含むティーバッグの質量を測定した。取り除いたろ紙は乾燥させてから質量を測定し、最初に量ったろ紙のくっついていた高吸水性ポリマーの質量から、そのろ紙の質量を差し引き、それを乾燥状態の高吸水性ポリマーの質量とした。3種類の乾燥方法で得られた高吸水性ポリマーそれぞれについて、この測定を3回ずつ行った。また、高吸水性ポリマーを含んでいない空のティーバッグについても同じ条件下で純水またはNaCl水溶液に沈め吸水させた後、その質量を測定した。測定した質量の値から、式（1）に従ってそれぞれの高吸水性ポリマーの吸水率を計算し、3回の測定結果から計算される平均値をその高吸水性ポリマーの吸水率の値とした。

III 結果と考察

1 アクリル酸-アクリル酸ナトリウム共重合体の組成比

II章1節において、7 %のポリアクリル酸水溶液に2 M水酸化ナトリウム（NaOH）水溶液を滴下して中性の水溶液を調製した際の、中和滴定曲線を下図に示

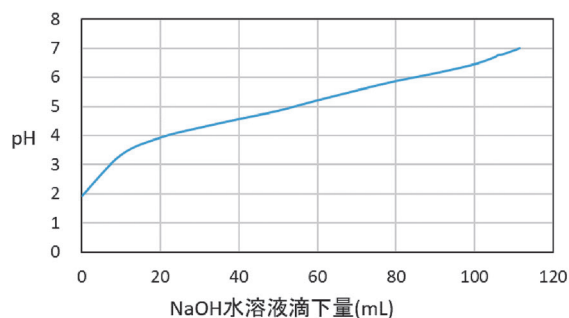


図 10. 7 % ポリアクリル酸水溶液の 2 M NaOH 水溶液による中和滴定曲線

す。

NaOH 水溶液を 112.2 mL 滴下した時、 $\text{pH}=7.0$ となった。NaOH 滴下前の水溶液中に存在していたカルボキシ基は 0.261 mol ($=18.82 \text{ g}/72 \text{ g mol}^{-1}$)、滴下した NaOH は 0.224 mol ($=2 \text{ M} \times 112.2 \text{ mL}$) であることから、 $\text{pH}=7.0$ となった時点のポリアクリル酸の中和度は 85.8% ($=0.224 \text{ mol}/0.261 \text{ mol}$) であることがわかる。すなわち、 $\text{pH}=7.0$ の水溶液中において、ポリアクリル酸のカルボキシ基の 85.8% が中和され、組成比が $14.2 : 85.8$ のアクリル酸-アクリル酸ナトリウム共重合体が生成している。このアクリル酸-アクリル酸ナトリウム共重合体を架橋剤によって架橋してゲルを合成し、それを乾燥させて高吸水性ポリマーを得た。

2 凍結乾燥法によって乾燥した高吸水性ポリマーの純水および NaCl 水溶液に対する吸水率

表 1 から表 3 に、GDE を架橋剤に用いて合成し、凍結乾燥法によって乾燥した高吸水性ポリマーの吸水率の測定結果をまとめる。表 1, 表 2, 表 3 はそれぞれ架橋剤 GDE の添加量を 0.05 mL , 0.10 mL , 0.20 mL とした合成した高吸水性ポリマーに対する結果である。表中 a , b , c は、式 (1) において使われている質量の測定値である。

図 11 は、表 1 から表 3 に示した吸水率 (平均値) が NaCl 濃度にどのように依存するのかを示した図である。NaCl 濃度が 0 の点は、純水に対する吸水率を表す。図中、青色の記号は架橋剤の添加量を 0.05 mL とした場合の結果、橙色の記号は架橋剤の添加量を 0.10 mL とした場合の結果、灰色の記号は架橋剤の添加量を 0.20 mL とした場合の結果である。いずれの架橋剤添加量においても、NaCl 濃度が高くなるにつれて吸水率は低下している。I 章で述べたように、高吸水性ポリマーによる吸水は、ポリマー内部のアクリル酸ナトリウム残基が電離して生じた $-\text{COO}^-$ 基間のクーロン反発力によるポリマー鎖の網目の膨張、および電離により生じた多数の Na^+ によってポリマー内部に浸透圧が生じ、ポリマー外部からポリマー内部に向かって水が流れ込むことで起こる。ポリマー外部の NaCl 濃度が上がると、 $-\text{COO}^-$ 基間のクーロン反発力が遮られポ

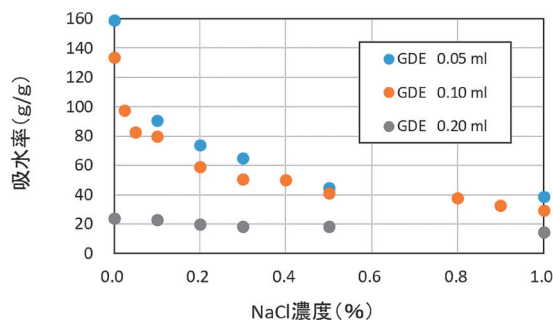


図 11. グリセロールジグリシジルエーテル (GDE) を 0.05 mL , 0.10 mL , または 0.20 mL 添加して合成し、凍結乾燥法で乾燥した高吸水性ポリマーの純水または NaCl 水溶液に対する吸水率

リマー鎖の網目が膨張できなくなり、またポリマー内部と外部の浸透圧差が小さくなるためポリマー外部から内部に水が流れ込みにくくなる。その結果、NaCl 濃度が上がると吸水率が低下する¹⁻⁵⁾。また、図より、架橋剤添加量が 0.05 mL , 0.10 mL , 0.20 mL と増加し、架橋密度が高くなるにつれて、高吸水性ポリマーの吸水率が低下していくことがわかる。これは、架橋密度が高くなるにつれて、架橋点間のポリマー鎖の分子量が小さくなり、高吸水性ポリマーの網目が膨張し難くなり、ポリマー内に多くの水を取り込めなくなったためである。架橋剤添加量が少なく (0.05 mL または 0.10 mL) 架橋密度が低い高吸水性ポリマーの純水に対する吸水量は自重の 100 倍以上であるが、架橋剤添加量が多く (0.20 mL) 架橋密度が高い高吸水性ポリマーの純水に対する吸水量は自重の 20 倍程度にすぎない。一方、NaCl 濃度が 0.5% 以上になると、架橋剤添加量が少ない (0.05 mL または 0.10 mL) 高吸水性ポリマーの吸水率は純水に対する値より著しく低下し、架橋剤添加量の多い (0.20 mL) 高吸水性ポリマーの吸水率の値に近づく。これらのことから、NaCl 濃度の低い水溶液 (あるいは純水) に対する吸水率は、高吸水性ポリマーの架橋密度に大きく依存するが、NaCl 濃度の高い水溶液に対する吸水率は、高吸水性ポリマーの架橋密度の違いの影響を受けにくくなっていることがわかる。

3 凍結乾燥法によって乾燥した高吸水性ポリマーの 2 価のイオンを含む水溶液に対する吸水率

架橋剤として GDE を 0.10 mL 添加して合成し、凍結乾燥法により乾燥させて得た高吸水性ポリマーについて、 CaCl_2 水溶液、 MgCl_2 水溶液、および Na_2SO_4 水溶液に対する吸水率の測定結果を表 4 にまとめる。

(ここで、吸水率は 3 回の測定の平均値である。) また、それらの吸水率の塩濃度依存性を図 12 に示す。図 12 には、比較のため、同じ高吸水性ポリマーの NaCl 水溶液に対する吸水率も含んでいる。

表 4 および図 12 からわかるように、 Na_2SO_4 水溶液

表 1. 0.05 mL のグリセロールジグリシジルエーテル(GDE)を添加して合成し、凍結乾燥法で乾燥した高吸水性ポリマーの純水または NaCl 水溶液に対する吸水率

NaCl濃度 (%)	a (g)			b (g)			c (g)	吸水率(g/g)			吸水率 (平均値)(g/g)
	1回目	2回目	3回目	1回目	2回目	3回目		1回目	2回目	3回目	
0	0.13	0.13	0.16	26.45	21.85	24.54	2.10	186	151	139	159
0.1	0.15	0.14	0.15	16.64	14.52	15.87	2.19	95.3	87.1	90.2	90.9
0.2	0.12	0.14	0.14	11.44	11.93	12.99	2.16	76.3	68.8	76.4	73.8
0.3	0.12	0.11	0.13	9.56	9.67	11.08	2.17	60.6	67.2	67.5	65.1
0.5	0.17	0.11	0.17	10.91	6.88	9.65	2.19	50.3	41.6	42.9	44.9
1.0	0.13	0.10	0.16	8.22	5.94	7.75	2.15	45.7	36.9	34.0	38.9

表 2. 0.10 mL のグリセロールジグリシジルエーテル(GDE)を添加して合成し、凍結乾燥法で乾燥した高吸水性ポリマーの純水または NaCl 水溶液に対する吸水率

NaCl濃度 (%)	a (g)			b (g)			c (g)	吸水率(g/g)			吸水率 (平均値)(g/g)
	1回目	2回目	3回目	1回目	2回目	3回目		1回目	2回目	3回目	
0	0.16	0.15	0.16	27.31	21.36	23.08	2.75	153	123	126	134
0.025	0.12	0.13	0.15	14.39	15.90	16.22	2.39	99.0	103	91.2	97.7
0.05	0.12	0.13	0.11	16.03	11.40	10.30	2.53	112	67.2	69.6	82.8
0.1	0.11	0.12	0.11	9.78	12.51	12.57	2.45	65.6	82.8	91.0	79.8
0.2	0.10	0.13	0.12	8.13	10.53	10.08	2.54	54.9	60.5	61.8	59.1
0.3	0.13	0.10	0.11	9.47	7.14	8.67	2.53	52.4	45.1	54.8	50.8
0.4	0.11	0.12	0.15	8.12	8.59	10.06	2.46	50.5	50.1	49.7	50.1
0.5	0.10	0.13	0.11	6.06	7.54	7.99	2.41	35.5	38.5	49.7	41.2
0.8	0.10	0.10	0.13	6.70	6.11	7.21	2.45	41.5	35.6	35.6	37.6
0.9	0.13	0.12	0.11	6.47	6.22	5.75	2.10	32.6	33.3	32.2	32.7
1.0	0.15	0.12	0.10	7.05	5.64	5.84	2.45	29.7	25.6	32.9	29.4

表 3. 0.20 mL のグリセロールジグリシジルエーテル(GDE)を添加して合成し、凍結乾燥法で乾燥した高吸水性ポリマーの純水または NaCl 水溶液に対する吸水率

NaCl濃度 (%)	a (g)			b (g)			c (g)	吸水率(g/g)			吸水率 (平均値)(g/g)
	1回目	2回目	3回目	1回目	2回目	3回目		1回目	2回目	3回目	
0	0.10	0.11	0.14	4.46	4.68	4.80	1.80	25.6	25.2	20.4	23.7
0.1	0.11	0.11	0.10	4.47	4.94	4.93	2.24	19.3	23.5	25.9	22.9
0.2	0.11	0.13	0.10	5.28	4.41	3.71	2.08	28.1	16.9	15.3	20.1
0.3	0.11	0.15	0.18	4.70	4.87	5.48	2.18	21.9	16.9	17.3	18.7
0.5	0.10	0.14	0.17	4.20	5.25	5.47	2.33	17.7	19.9	17.5	18.3
1.0	0.17	0.16	0.17	5.21	4.55	4.68	2.21	16.6	13.6	13.5	14.6

に対する吸水率は、NaCl水溶液に対する吸水率よりいくぶん低くなっているものの、 Na_2SO_4 水溶液に対して自重の数十倍の水を吸水しており、高吸水性ポリ

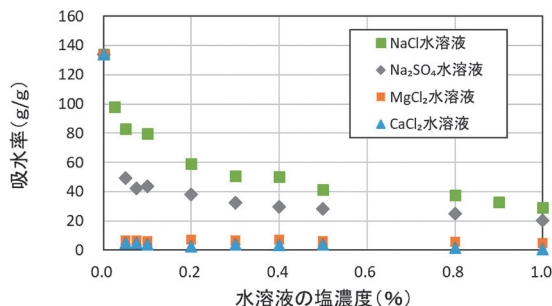


図 12. 0.10 mL のグリセロールジグリシジルエーテル (GDE) を添加して合成し、凍結乾燥法で乾燥した高吸水性ポリマーの CaCl_2 水溶液、 MgCl_2 水溶液、 Na_2SO_4 水溶液、および NaCl 水溶液に対する吸水率

マーとしての機能を発揮している。一方、 Na_2SO_4 と同じく 3 つのイオンに電離する CaCl_2 と MgCl_2 の水溶液に対する吸水率は、 Na_2SO_4 水溶液に対する吸水率よりはるかに小さくなり、これらの水溶液に対しては自重の数倍程度の水しか吸水できなくなっている。 CaCl_2 または MgCl_2 の電離によって生じる 2 価の陽イオン (Ca^{2+} , Mg^{2+}) は、高吸水性ポリマー内に存在する 2 つの $-\text{COO}^-$ をイオン結合によって架橋する効果があるとされている⁷⁾。 CaCl_2 または MgCl_2 の水溶液中におかれた高吸水性ポリマーはこのような 2 価の陽イオンの働きによって架橋密度が高まり、ポリマー鎖の網目が膨張することができなくなり、ポリマー内部に多くの水を取り込むことができなくなったため、吸水率が著しく低下したと考えられる。

本研究では、同じ高吸水性ポリマー（架橋剤として GDE を 0.10 mL 添加して合成し、凍結乾燥法により乾

表4. 0.10 mLのグリセロールジグリシジルエーテル(GDE)を添加して合成し、凍結乾燥法で乾燥した高吸水性ポリマーのCaCl₂水溶液, MgCl₂水溶液, およびNa₂SO₄水溶液に対する吸水率

水溶液	濃度 (%)	吸水率 (平均値)(g/g)	水溶液	濃度 (%)	吸水率 (平均値)(g/g)	水溶液	濃度 (%)	吸水率 (平均値)(g/g)
CaCl ₂ 水溶液	0.00	134	MgCl ₂ 水溶液	0.00	134	Na ₂ SO ₄ 水溶液	0.00	134
	0.05	4.9		0.05	6.9		0.05	49.2
	0.08	4.7		0.08	6.9		0.08	42.1
	0.10	3.8		0.10	6.5		0.10	43.7
	0.20	2.6		0.20	7.0		0.20	38.2
	0.30	4.0		0.30	7.0		0.30	32.3
	0.40	3.3		0.40	7.4		0.40	29.4
	0.50	3.8		0.50	6.4		0.50	28.2
	0.80	1.6		0.80	5.6		0.80	24.8
1.00	0.6	1.00	4.8	1.00	20.5			

乾燥させて得たもの)の硬水と軟水に対する吸水率の測定も行った。硬水として用いた「contrex」は、成分表示によると、100 mLあたりCa²⁺を46.8 mg, Mg²⁺を7.45 mg, Na⁺を0.94 mg含んでいる。一方、軟水として用いた「いろはす天然水」は、成分表示によると、100 mLあたりCa²⁺を0.95 mg, Mg²⁺を0.30 mg, Na⁺を1.2 mg含んでいる。カルシウムの量とマグネシウム量を炭酸カルシウム(CaCO₃, 分子量100)の量に換算して硬度を求める次式を用いると、「contrex」の硬度は1480 mg/L, 「いろはす天然水」の硬度は36.1 mg/Lと計算される。

$$\text{硬度 [mg/L]} = \text{カルシウム濃度 [mg/L]} \times 100/40 + \text{マグネシウム濃度 [mg/L]} \times 100/24.3 \quad (2)$$

WHO(世界保健機構)の基準では、硬度が60 mg/L未満の水を軟水, 60以上~120 mg/L未満の水を中程度の硬水, 120以上~180 mg/L未満の水を硬水, 180 mg/L以上の水を非常な硬水, と分類されるので、「contrex」と「いろはす天然水」がそれぞれ「(非常な)硬水」と「軟水」であることが確認できる。これら2種類の水に対して、CaCl₂水溶液, MgCl₂水溶液, およびNa₂SO₄水溶液に対する測定と同様にして、吸水率の測定を行った。その結果、「contrex」に対する吸水率は3.6 g/g, 「いろはす天然水」に対する吸水率は43.8 g/gとなった。「いろはす天然水」の吸水率は、図12における濃度が0.5%程度のNaCl水溶液に対する値に近く、「contrex」の吸水率は、0.1%以上のCaCl₂水溶液またはMgCl₂水溶液に対する値に近いことがわかる。このことから、2価の陽イオンが高濃度で存在する影響によって、硬水は軟水より吸水率が著しく低くなっていると考えられる。

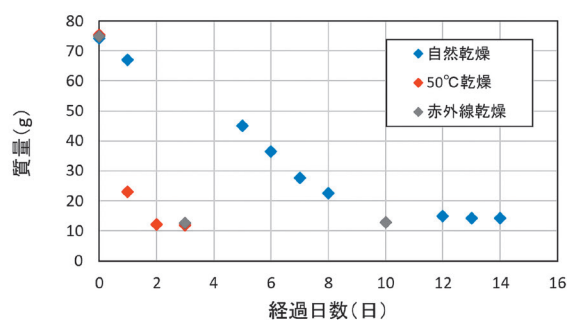


図13.3 通りの乾燥方法(自然乾燥, 50℃乾燥, 赤外線乾燥)によって乾燥した高吸水性ポリマー(GDEを0.10 mL添加して合成したもの)の質量の経時変化

4 凍結乾燥法以外の方法による高吸水性ポリマーの乾燥, および乾燥した高吸水性ポリマーの純水およびNaCl水溶液に対する吸水率

まず、II章2節で述べた3通りの乾燥方法(自然乾燥, 50℃乾燥, 赤外線乾燥)によって乾燥を続けた高吸水性ポリマーの質量(高吸水性ポリマーを挟んだろ紙を含む全体の質量)が、乾燥日数の経過とともにどのように変化していったかを図13に示す。自然乾燥によって乾燥した場合は約10日以上, 50℃乾燥または赤外線乾燥によって乾燥した場合は約3日以上乾燥日数が経過すると、質量がほぼ一定値になり、高吸水性ポリマーが乾燥状態に到達したとみなせるようになる。したがって、自然乾燥より、赤外線を照射するかもしれない50℃の恒温器内で乾燥した方が、高吸水性ポリマーをより早く乾燥させられることがわかる。さらに、本研究の赤外線乾燥では、1日あたりの赤外線照射時間を3時間程度としたが、赤外線の照射時間を増やせば、3通りの乾燥方法の中で赤外線乾燥が高吸水性ポリマーを最も早く乾燥させることができると考えられる。

上述の3通りの方法で乾燥させ、乾燥状態に到達した高吸水性ポリマーの純水およびNaCl水溶液に対する吸水率の測定結果を表5および図14に示す。図14

表 5. 自然乾燥, 50 °C 乾燥, および赤外線乾燥で乾燥した高吸水性ポリマー (GDE を 0.10 mL 添加して合成したもの) の純水および NaCl 水溶液に対する吸水率

乾燥方法	NaCl濃度 (%)	吸水率 (平均値)(g/g)
自然乾燥	0	191
	0.1	66.2
	0.5	39.6
	0.9	42.2

乾燥方法	NaCl濃度 (%)	吸水率 (平均値)(g/g)
50°C乾燥	0	158
	0.1	42.5
	0.5	29.3
	0.9	22.8

乾燥方法	NaCl濃度 (%)	吸水率 (平均値)(g/g)
赤外線乾燥	0	59.9
	0.1	28.2
	0.5	19.5
	0.9	17.9

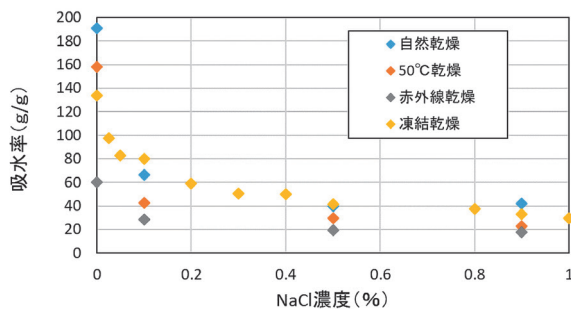


図 14. 自然乾燥, 50 °C 乾燥, 赤外線乾燥, および凍結乾燥法で乾燥した高吸水性ポリマー (GDE を 0.10 mL 添加して合成したもの) の純水および NaCl 水溶液に対する吸水率

には, 比較のため, 凍結乾燥法によって乾燥した (架橋剤とその添加量が) 同じ高吸水性ポリマーの純水および NaCl 水溶液に対する吸水率も含まれている。

本研究で採用した3通りの乾燥方法 (自然乾燥, 50 °C 乾燥, 赤外線乾燥) のいずれで乾燥させた高吸水性ポリマーであっても, 純水に対する吸水率は大きく, NaCl 濃度が上がると吸水率は低下していく。これは凍結乾燥法で乾燥した高吸水性ポリマーと同様の傾向である。このことから, 本研究で試行した3通りのいずれの乾燥方法によっても, 凍結乾燥法と同様に, 高吸水性ポリマーの作成を行うことができるといえる。ただし, 異なる乾燥方法で乾燥させた高吸水性ポリマーの吸水率を比較した場合, 自然乾燥, 50 °C 乾燥, または凍結乾燥法で乾燥した高吸水性ポリマーの吸水率に比べて, 赤外線乾燥で乾燥した高吸水性ポリマー

の吸水率は低くなっている。赤外線乾燥は, 自然乾燥や 50 °C 乾燥より, 高吸水性ポリマーをより早く乾燥状態に到達させられる利点があるが, 得られる高吸水性ポリマーの吸水率は他の方法で乾燥させた場合より低くなってしまうことがわかった。赤外線を照射して乾燥させる場合, 高吸水性ポリマーの表面部分で乾燥が進み, 表面部分の高分子鎖密度が高くなり, 乾燥完了後に高吸水性ポリマー内部に水を取り込みにくい状態になってしまい, その結果, 吸水率が低下したことが可能性として考えられる。

IV おわりに

本研究では, ポリアクリル酸を部分的に中和したアクリル酸-アクリル酸ナトリウム共重合体を水溶液中でジグリシジル化合物によって架橋することにより, アクリル酸-アクリル酸ナトリウム共重合体のゲルを合成した。ジグリシジル化合物として GDE を用い, その添加量を3通りに変えて, 架橋密度が異なる3種類のゲルを合成し, それらを凍結乾燥法で乾燥させて高吸水性ポリマーを作成した。それぞれの高吸水性ポリマーの純水および NaCl 水溶液に対する吸水率を測定した。その結果, いずれの高吸水性ポリマーに対しても吸水率は NaCl 濃度の増加とともに低下すること, および架橋剤添加量が多くなるほど吸水率が低下することがわかった。

作成した3種類の高吸水性ポリマーのうちの1つ (架橋剤に GDE を用い, その添加量を 0.10 mL として作成したもの) については, 2価のイオンを含む水溶液 (CaCl₂ 水溶液, MgCl₂ 水溶液, および Na₂SO₄ 水溶液) に対する吸水率を測定した。その結果, 2価の陽イオン (Ca²⁺, Mg²⁺) を含む水溶液に対する吸水率は, NaCl 水溶液のような 1 価のイオンを含む水溶液および Na₂SO₄ 水溶液のような 2 価の陰イオンを含む水溶液に対する吸水率に比べて, 著しく低下することがわかった。また, 同じ高吸水性ポリマーの硬水と軟水に対する吸水率を測定したところ, 軟水に対する吸水率は NaCl 水溶液に対する値と同程度であったが, 硬水に対する吸水率は, 2 価の陽イオンを含む水溶液の場合と同様に, 非常に小さくなることがわかった。

アクリル酸-アクリル酸ナトリウム共重合体のゲルから高吸水性ポリマーを得る際のゲルの乾燥方法として, 凍結乾燥法に代わる教育現場でも実践可能な3通りの乾燥方法を試行した。今回試行したいずれの乾燥方法によっても, 凍結乾燥法と同程度の吸水性を発揮する高吸水性ポリマーを作成することができた。

以上のように, 本研究では, 教育現場で実践することを意識した高吸水性ポリマーの作成と吸水率の測定を行った。教育現場で高吸水性ポリマーを化学実験教材として使用される際に, 本研究で得られた実験デー

タが参考になれば幸いです。

謝辞

本研究はJSPS 科研費 17K00966 の助成を受けて行ったものです。

註

本記事は、紙谷 拓実、古西 泰己、山岡 慶亮の3名による2018年度卒業研究に加筆・修正を加えたものです。

参考文献

- 1) 増田房義, 高吸水性ポリマー, 共立出版, 1987.
- 2) 竹内茂彌, 北野博巳, ひろがる高分子の世界, 裳華房, 2000, p. 97.
- 3) 足立芳史, 井上義郎, 高分子ゲルの動向-つくる・つかう・みる-, 柴山充弘, 梶原莞爾 編著, シーエムシー出版, 2009, p. 164.
- 4) 入江好夫, 脅威のソフトマテリアル-最新の機能性ゲル研究, 日本化学会 編, 化学同人, 2010, p. 144.
- 5) 甲野裕之, 化学と教育, 2018, 66, p. 394.
- 6) 長田義仁 編, ゲルハンドブック, エヌ・ティー・エス, 1997, p. 161.
- 7) 吉田 亮, 高分子ゲル, 共立出版, 2004, p. 14.

(2019年8月1日受理)