

高吸水性ポリマーの化学実験教材化の検討 (第2報)

—種々の高分子からの高吸水性ポリマーの合成—

池田 海斗¹ 岡邊 弘仁² 安井 啓人³ 石川 真悟⁴ 長 昌史⁵

¹ 附属名古屋中学校 (愛知教育大学 2021 年度卒業生)

² 小牧市立岩崎中学校 (愛知教育大学 2021 年度卒業生)

³ 名古屋市立新郊中学校 (愛知教育大学 2021 年度卒業生)

⁴ 安城市立桜井小学校 (愛知教育大学 2021 年度卒業生)

⁵ 理科教育講座 (化学)

Development of Superabsorbent Polymers into Chemistry Educational Materials II: Syntheses of Superabsorbent Polymers from Various Polymers

Kaito IKEDA¹, Hirohito OKABE², Keito YASUI³,
Shingo ISHIKAWA⁴ and Masashi OSA⁵

¹Nagoya Junior High School Affiliated to Aichi University of Education, Nagoya 461-0047, Japan

²Komaki City Iwasaki Junior High School, Komaki 485-0011, Japan

³Nagoya City Shinko Junior High School, Nagoya 457-0014, Japan

⁴Anjo City Sakurai Elementary School, Anjo 444-1162, Japan

⁵Department of Science Education, Aichi University of Education, Kariya 448-8542, Japan

I. 研究の背景と目的

高吸水性ポリマーは、紙おむつなどの日用品に利用される日常生活に身近な機能性高分子材料であり、高校化学の合成高分子化合物の単元で機能性高分子化合物の実例として取り上げられるものの1つである。

我々は、愛知教育大学研究報告(自然科学編)第69輯において、高吸水性ポリマーの化学実験教材化を目指した研究の成果を報告した¹⁾。ここでは、まず、ポリアクリル酸を部分的に中和することにより調製したアクリル酸-アクリル酸ナトリウム共重合体の水溶液に、架橋剤であるジグリシジル化合物を添加し、カルボキシ基間の架橋反応を起こすことによって、アクリル酸-アクリル酸ナトリウム共重合体のゲルを合成した。そのゲルに含まれている水分を十分に乾燥させることで、高い吸水性をもった高吸水性ポリマーを得ることができた(図1)。ゲルの乾燥方法として、教育現場でも実践可能な複数の方法を考案し、いずれの乾燥方法で得た高吸水性ポリマーについても、純水および塩化ナトリウムNaCl水溶液に対して、十分な吸水性を持つことを示した。一方、2価の陽イオンを

含む水溶液(塩化カルシウムCaCl₂水溶液や塩化マグネシウムMgCl₂水溶液)および硬水に対する吸水性は、純水やNaCl水溶液に対する吸水性に比べ、著しく低下することを示した。

前回の研究では、高吸水性ポリマーの材料となる高分子として、平均分子量250,000のポリアクリル酸を用いた¹⁾。前回に用いた高分子(平均分子量250,000のポリアクリル酸)とは平均分子量または種類が異なる高分子から高吸水性ポリマーを合成する方法を探索し、合成される高吸水性ポリマーの性質を明らかにす

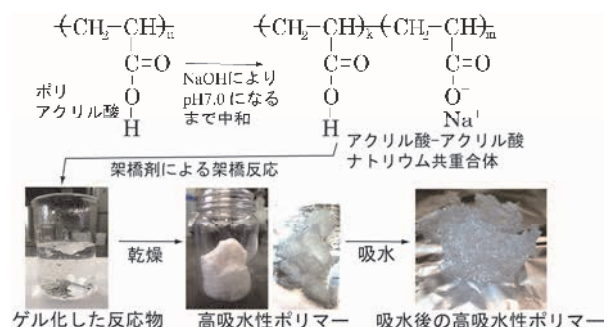


図1. ポリアクリル酸系高吸水性ポリマーの合成

ることは、高吸水性ポリマーの化学実験教材としての普及を進める上で重要なことと考えられる。本研究では、前回と平均分子量が異なるポリアクリル酸、あるいは、ポリアクリル酸とは種類の異なる高分子を用いて高吸水性ポリマーを合成し、それらの高吸水性ポリマーの吸水性について調査した結果を報告する。

まず、平均分子量が25,000と1,000,000の2つのポリアクリル酸を材料に用いた高吸水性ポリマーの合成について検討する。これらのポリアクリル酸から高吸水性ポリマーを合成する方法の詳細を報告し、得られる高吸水性ポリマーの吸水性について調査する。前回に平均分子量250,000のポリアクリル酸から合成された高吸水性ポリマーの吸水性の結果と比較し、材料に用いる高分子の平均分子量が高吸水性ポリマーの吸水性に及ぼす影響について明らかにする。

ポリアクリル酸以外の種類の高分子を高吸水性ポリマーの材料に用いた場合、ポリアクリル酸から合成されるものとはまた違った吸水性を示す高吸水性ポリマーが得られることが期待できる。本研究では、平均分子量が216,000のマレイン酸-メチルビニルエーテル交互共重合体 [以下、poly (MA-*alt*-MVE) と略す] を材料に用いた高吸水性ポリマーの合成を試み、得られる高吸水性ポリマーの吸水性を調査する。結果をポリアクリル酸から合成された高吸水性ポリマーの場合と比較し、材料に用いる高分子の種類の違いによって高吸水性ポリマーの吸水性にどのような違いが生じるか明らかにする。

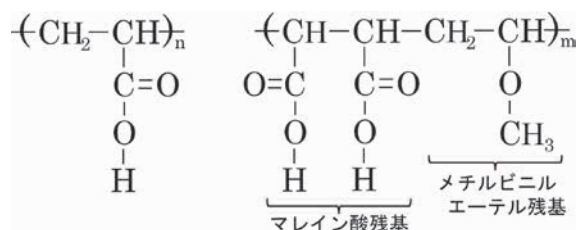


図2. ポリアクリル酸 (左) とマレイン酸-メチルビニルエーテル交互共重合体 [poly (MA-*alt*-MVE)] (右) の化学構造

II. 実験

1. ポリアクリル酸を材料に用いた高吸水性ポリマーの合成

平均分子量が25,000(Wako, 250 g/¥6,000)と1,000,000(Wako, 250 g/¥8,200)のポリアクリル酸市販試料を材料に用いて、前回の研究¹⁾で平均分子量250,000のポリアクリル酸から高吸水性ポリマーを合成したときと同様の方法で、高吸水性ポリマーの合成を行った。

まず、それぞれのポリアクリル酸に蒸留水を加え、マグネチックスターラーを用いて試料が溶解するまでその水溶液を室温で2-3日間攪拌し、ポリアクリル酸水溶液を調製した。平均分子量25,000のポリアクリ

ル酸については、濃度が20%のポリアクリル酸水溶液(試料37.50 gを蒸留水150 mLに溶かしたもの)を調製し、平均分子量1,000,000のポリアクリル酸については、濃度が2%のポリアクリル酸水溶液(試料5.10 gを蒸留水250 mLに溶かしたもの)を調製した。(なお、前回の平均分子量250,000のポリアクリル酸のとき¹⁾は、7%のポリアクリル酸水溶液を調製して使用している^{注1)})。ポリアクリル酸はカルボキシ基を持つため、調製した水溶液は酸性を示す。その水溶液に、pH 7.0になるまで水酸化ナトリウム(NaOH)水溶液を滴下し、ポリアクリル酸を部分的に中和することでアクリル酸-アクリル酸ナトリウム共重合体を調製した^{注2)}。

このように調製されたアクリル酸-アクリル酸ナトリウム共重合体が溶解したpH 7.0の水溶液70 mLをビーカーに量り取り、ジグリシジル化合物の1つであるグリセロールジグリシジルエーテル(以下、GDEと略す)(Sigma-Aldrich, 100 mL/¥6,750)を少量添加し、ホットプレートスターラー上で反応溶液を約80℃に保って攪拌しながら約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^{注3)}。

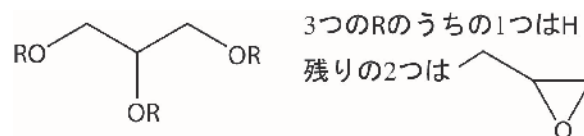


図3. グリセロールジグリシジルエーテル (GDE) の化学構造

平均分子量が25,000のポリアクリル酸をpH 7.0にまで中和して得られたアクリル酸-アクリル酸ナトリウム共重合体の水溶液に対し、2通りの分量(0.05 mL, 0.10 mL)のGDEを添加して高分子を架橋し、その結果、架橋密度(=全繰り返し単位数に対する架橋点数の割合)が異なる2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。また、平均分子量が1,000,000のポリアクリル酸をpH 7.0にまで中和して得られたアクリル酸-アクリル酸ナトリウム共重合体の水溶液に対して、0.10 mLのGDEを添加して架橋し、アクリル酸-アクリル酸ナトリウム共重合体のゲルを1種類合成した。平均分子量25,000のポリアクリル酸を材料に用いて合成されたゲル内における高分子の繰り返し単位数と架橋剤(GDE)分子数の比は、0.05 mLのGDEを添加したときは約453:1であり、0.10 mLのGDEを添加したときは約227:1である^{注4)}。また、平均分子量1,000,000のポリアクリル酸を材料に用いて合成されたゲルにおける高分子の繰り返し単位数とGDE分子数の比は、約29:1である。したがって、同一のポリアクリル酸から合成されるゲルについては、GDEの添加量を増やした方が得られるゲルの架橋密度が高くなる。また、平均分子量25,000のポリアクリル酸から得られたゲルは、平均分子量1,000,000

のポリアクリル酸から得られたゲルよりも架橋密度が低くなっている。これは、前者のゲル化反応には高濃度(≈20%)のポリアクリル酸水溶液を使用したのが、後者のゲル化反応では低濃度(≈2%)のポリアクリル酸水溶液を使用したため、前者では後者に比べ、添加したGDE分子数に対する高分子の繰り返し単位の比率が大きくなったためである。

このようにして合成されたアクリル酸-アクリル酸ナトリウム共重合体のゲルを十分に乾燥させることで、高吸水性ポリマーが得られる。本研究では、凍結乾燥法によってゲルの乾燥を行い、高吸水性ポリマーを得た。凍結乾燥法では、水分を含んだゲルを冷凍庫で凍結したのち、真空中で約10日間、水分を昇華させて乾燥させる。この方法によって得た高吸水性ポリマーを解剖ばさみとすり鉢を使って細かく砕いたのち、吸水率の測定に用いた。

2. マレイン酸を構成成分に含む高吸水性ポリマーの合成

ポリマレイン酸は、ポリアクリル酸と同じく、側鎖にカルボキシ基を持つ高分子電解質である。ポリアクリル酸は主鎖の1つおきの炭素原子にカルボキシ基が結合しているのに対し、ポリマレイン酸は隣接する主鎖炭素原子のそれぞれにカルボキシ基が結合している。ポリアクリル酸の場合と同様に、ポリマレイン酸をジグリシジル化合物を用いて架橋しゲル化することは可能と考えられる。

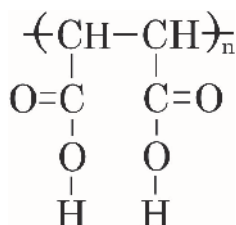


図4. ポリマレイン酸の化学構造

しかし、マレイン酸モノマーは単独重合し難く、ポリマレイン酸のホモポリマーを得ることは困難であるため²³⁾、ポリマレイン酸のみで構成された高吸水性ポリマーを得ることは難しい。一方、マレイン酸モノマーは、様々な種類のモノマーと交互共重合し、交互共重合体を生成することが知られている²³⁾。マレイン酸とメチルビニルエーテル交互共重合体 [poly (MA-*alt*-MVE)] (図2参照) については、比較的高い分子量(分子量200,000以上)の市販試料が入手可能である。そこで本研究では、平均分子量が216,000 (Sigma-Aldrich, 100 g/¥14,000) の poly (MA-*alt*-MVE) を材料に用いて、マレイン酸を構成成分に含む高吸水性ポリマーの合成を行った^{注5)}。

まず、平均分子量216,000の poly (MA-*alt*-MVE) につ

いて、濃度20%の水溶液(試料25.00 gを蒸留水100 mLに溶かしたもの)を調製した。試料が完全に溶解するまで、水溶液をマグネチックスターラーによって室温で2-3日間攪拌した。この水溶液に、pH 7.0になるまで4 M水酸化ナトリウム水溶液を滴下し、poly (MA-*alt*-MVE) のカルボキシ基の一部を中和した。

このようにpH 7.0にまで部分的に中和された poly (MA-*alt*-MVE) の水溶液70 mLをビーカーに量り取り、GDEを少量添加し、ホットプレートスターラーで約80℃に保って攪拌しながら約2時間反応させ、水溶液のゲル化を試みた。この水溶液に0.10 mLのGDEを添加したところ、架橋反応が十分に進行し、水溶液がゲル化した^{注6)}。

そのように合成されたゲルを凍結乾燥法によって乾燥し、マレイン酸を構成成分に含む高吸水性ポリマーを得た。得られた高吸水性ポリマーを解剖ばさみとすり鉢を使って細かく砕いたのち、吸水率の測定に用いた。

3. 高吸水性ポリマーの吸水率の測定

前2節において作成したそれぞれの高吸水性ポリマーについて、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)水溶液または塩化カルシウム(CaCl₂)水溶液(NaCl水溶液とCaCl₂水溶液の濃度範囲は0.05~1.0%)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ビーカーから取り出し、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。それぞれの高吸水性ポリマーについて、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で純水またはNaCl水溶液またはCaCl₂水溶液の中に沈め吸水させた後、その質量を測定した。以上の測定はすべて室温で行った。

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⁴⁾。

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

- a: 量り取っ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。

Ⅲ. 結果と考察

1. ポリアクリル酸水溶液およびpoly (MA-*alt*-MVE) 水溶液の中和滴定曲線

平均分子量25,000のポリアクリル酸の20%水溶液に対して、4 MのNaOH水溶液を滴下した際の中和滴定曲線を図5に示す。同水溶液に対して117 mL滴下した時点でpH 7.0となった。また、平均分子量1,000,000のポリアクリル酸の2%水溶液に対して、2 MのNaOH水溶液を滴下し、30.0 mL滴下した時点でpH 7.0となった。これらのことから、pH 7.0の時点における平均分子量25,000のポリアクリル酸の中和度は89.8%^{註7}、平均分子量1,000,000のポリアクリル酸の中和度は84.7%である。

また、平均分子量216,000のpoly (MA-*alt*-MVE)の20%水溶液に対して、4 M水酸化ナトリウム水溶液を滴下した際の中和滴定曲線を図6に示す。50.7 mL滴下した時点でpH 7.0となった。この時点のpoly (MA-*alt*-MVE)の中和度は70.7%であり^{註7}、ポリアクリル酸に比べ、pH 7.0における中和度が明らかに低くなっている。

図5に示したポリアクリル酸の滴定曲線ではNaOH水溶液を滴下するにつれてpHが単調に増加していくのに対し、図6に示したpoly (MA-*alt*-MVE)では中

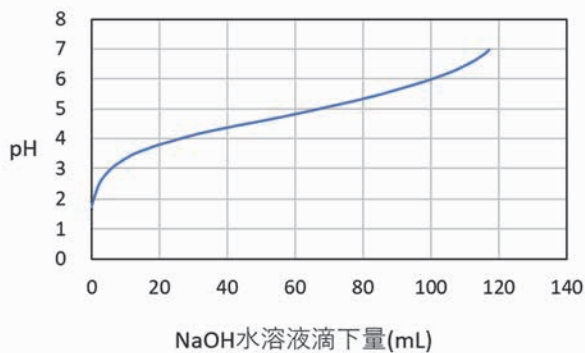


図5. 平均分子量 25,000 のポリアクリル酸の20%水溶液に対して、4 MのNaOH水溶液を滴下したときの中和滴定曲線

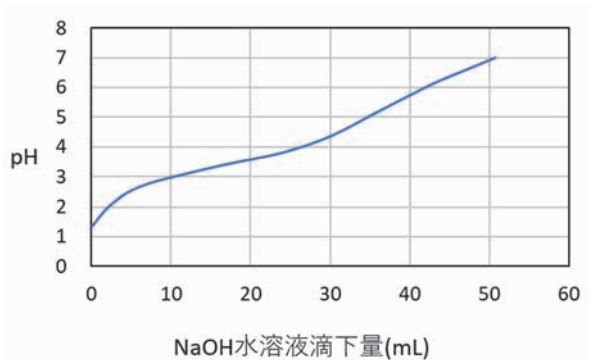


図6. 平均分子量 216,000 のpoly (MA-*alt*-MVE) の20%水溶液に対して、4 MのNaOH水溶液を滴下したときの中和滴定曲線

和反応が2段階で進行しているように見える。ポリアクリル酸とpoly (MA-*alt*-MVE)におけるカルボキシ基の結合様式の違いによって、両者の中和反応の進み方が異なり、pH 7.0において両者に中和度の違いが生じていると考えられる。

2. ポリアクリル酸から合成した高吸水性ポリマー

(1) 純水およびNaCl水溶液に対する吸水率

表1と表2に、ポリアクリル酸を材料に用いて合成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値をまとめる。表1は、平均分子量25,000のポリアクリル酸を用い、架橋剤GDEの添加量を0.05 mLまたは0.10 mLとして合成した高吸水性ポリマーの結果である。表2は、平均分子量1,000,000のポリアクリル酸を用い、架橋剤GDEの添加量を0.10 mLとして合成した高吸水性ポリマーの結果である。

図7と図8は、吸水率がNaCl濃度にどのように依存するかを示した図であり、図7が平均分子量25,000のポリアクリル酸から合成した高吸水性ポリマーの結果、図8が平均分子量1,000,000のポリアクリル酸から合成した高吸水性ポリマーの結果を示す。これらの図中で、NaCl濃度0における点は純水に対する吸水率を表し、青色の記号は架橋剤の添加量を0.05 mLとして合成したときの結果、橙色の記号は架橋剤の添加量

表1. 平均分子量 25,000 のポリアクリル酸から合成され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値

GDE 添加量 0.05 mL の場合		GDE 添加量 0.10 mL の場合	
NaCl 濃度 (%)	吸水率 (平均値) (g/g)	NaCl 濃度 (%)	吸水率 (平均値) (g/g)
0 (純水)	533	0 (純水)	183
0.05	250	0.05	103
0.10	161	0.10	66.7
0.20	132	0.20	55.3
0.30	119	0.30	45.3
0.50	92.4	0.50	35.7
0.80	66.2	0.80	34.2
1.00	66.1	1.00	25.2

表2. 平均分子量 1,000,000 のポリアクリル酸から合成された高吸水性ポリマーの純水およびNaCl水液に対する吸水率の値 (GDE 添加量は 0.10 mL)

NaCl 濃度 (%)	吸水率 (平均値) (g/g)	NaCl 濃度 (%)	吸水率 (平均値) (g/g)
0 (純水)	37.9	0.30	21.8
0.05	34.8	0.50	17.4
0.10	33.8	0.80	19.1
0.20	32.7	1.00	16.7

を0.10 mLとして合成したときの結果を表す。いずれの条件で合成された高吸水性ポリマーについても、純水に対する吸水率は大きく、特に平均分子量25,000のポリアクリル酸に0.05 mLのGDEを添加して合成した高吸水性ポリマーでは、純水に対する吸水量が高吸水性ポリマーの自重の500倍以上もの値を取っている。一方、NaCl濃度が上がるにつれて、吸水率は低下していく。前回の研究¹⁾で述べたように、高吸水性ポリマーによる吸水は、まずポリマー内に入り込んだ少量の水によってポリマーが持つ-COONa基がカルボキシラートアニオン(-COO⁻)とナトリウムイオンNa⁺に電離し、生じた-COO⁻基どうしのクーロン反発力によってポリマー鎖の網目が広がり、また同時に、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るので、ポリマー外部から内部に向かって水が次々と流れ込み、その結果、ポリマー鎖の網目のすき間に多量の水が保持されることによって起こる。ポリマー外部の塩濃度が高くなると、-COO⁻基間のクーロン反発力が塩の電離で生じたイオンによって遮られポリマー鎖の網目が広がれなくなり、また、ポリマー内部とポリマー外部の浸透圧差が小さくなるため、ポリマー外部からポリマー内部に水が流れ込みにくくなり、それらの結果、NaCl濃度が上がると吸

水率は低下する。

図7において、平均分子量25,000のポリアクリル酸から合成した高吸水性ポリマーでは、GDE添加量が0.05 mLから0.10 mLに増加し架橋密度が高くなるにつれて吸水率が低下している。これは、架橋密度が高くなるにつれて、高吸水性ポリマー内部における架橋点間のポリマー鎖の分子量が小さくなり、吸水しても高吸水性ポリマーの網目が膨張し難くなり、その結果、ポリマー内部に多くの水を取り込めなくなったためである。架橋密度の違いによる吸水率の違いは、NaCl濃度が低い領域で顕著であるが、NaCl濃度が高くなると吸水率の違いが小さくなり、NaCl濃度が高い水溶液の吸水率は架橋密度の違いの影響を受け難くなる。

図9には、前回の研究で報告した平均分子量250,000のポリアクリル酸から合成された高吸水性ポリマーの結果¹⁾も含めて、平均分子量が異なる3種類のポリアクリル酸（平均分子量25,000, 250,000, 1,000,000）から合成した高吸水性ポリマーの吸水率がNaCl濃度どのように依存するのかを示した。この図からわかるように、NaCl濃度が高い領域では、3種類の高吸水性ポリマーの吸水率の違いは小さくなるが、NaCl濃度が低い（0.1%未満の）領域では、3種類の高吸水性ポリマーの吸水率に大きな違いがある。NaCl濃度が0.1%未満の領域において、平均分子量が最も小さいポリアクリル酸から合成された高吸水性ポリマーが最も高い吸水率を取り、用いたポリアクリル酸の平均分子量が大き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。平均分子量が最も小さいポリアクリル酸（25,000）を用いた場合は、高濃度（≈20%）のポリアクリル酸水溶液を調製し、そこに少量のGDEを添加することによって、架橋密度の低い高吸水性ポリマーを合成できた。一方、用いるポリアクリル酸の平均分子量が大きくなると、高濃度の水溶液を調製することが難しくなり、平均分子量1,000,000のポリアクリル酸を用いた場合は、低濃度（≈2%）のポリアクリル酸水溶液をゲル化反応に使用することになり、

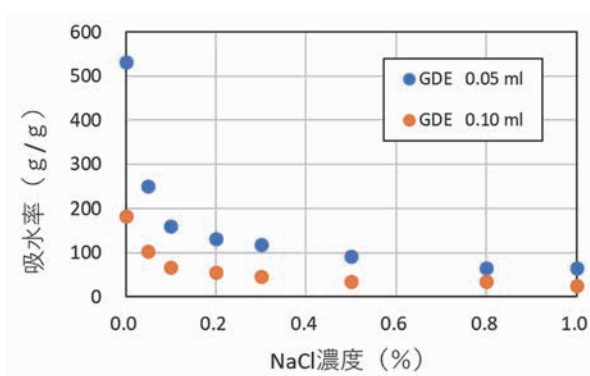


図7. 平均分子量 25,000 のポリアクリル酸から合成された高吸水性ポリマーの純水および NaCl 水溶液に対する吸水率 (GDE 添加量は 0.05 mL と 0.10 mL)

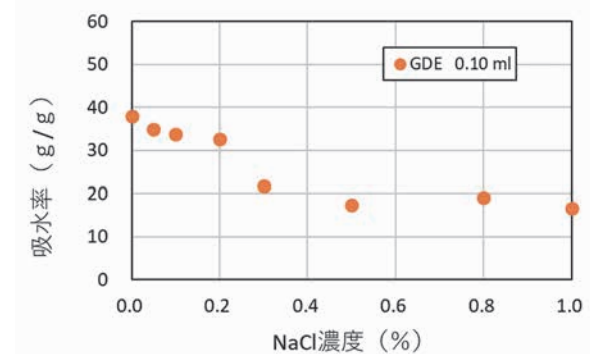


図8. 平均分子量 1,000,000 のポリアクリル酸から合成された高吸水性ポリマーの純水および NaCl 水溶液に対する吸水率 (GDE 添加量は 0.10 mL)

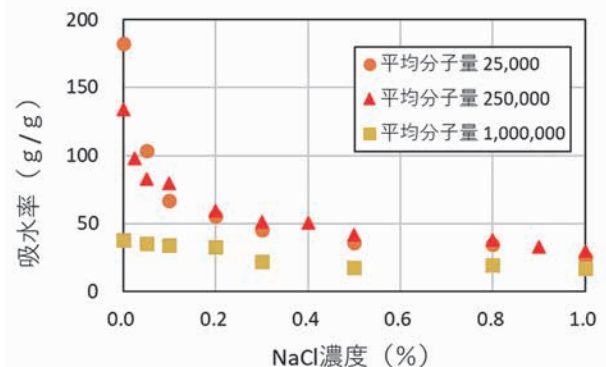


図9. 平均分子量 25,000, 250,000, 1,000,000 のポリアクリル酸から合成された高吸水性ポリマーの純水および NaCl 水溶液に対する吸水率 (GDE 添加量はすべて 0.10 mL)

必然的に合成される高吸水性ポリマーの架橋密度が上がる。そのため、材料に用いたポリアクリル酸の平均分子量が大きいほど、合成される高吸水性ポリマーの架橋密度が上がることになり、その結果として、吸水率が低くなる。

(2) CaCl_2 水溶液に対する吸水率

表3に、平均分子量25,000のポリアクリル酸を用い、GDEの添加量を0.10 mLとして合成した高吸水性ポリマーの CaCl_2 水溶液に対する吸水率の値を示す。図10には、それらの吸水率の CaCl_2 濃度依存性を示す。この図には、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3および図10からわかるように、 CaCl_2 水溶液に対する吸水率は、NaCl水溶液に対する吸水率よりはるかに小さくなり、 CaCl_2 水溶液に対しては高吸水性ポリマーの自重の数倍程度の水しか吸水できない。 CaCl_2 の電離によって生じるカルシウムイオン Ca^{2+} のような2価の陽イオンは、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（イオン架橋）する効果があるとされている⁵⁾。 CaCl_2 水溶液中で高吸水性ポリマーはそのようなイオン架橋によって架橋密度が高くなり、ポリマー鎖の網目の膨張が妨げられ、ポリマー内部に多くの水を取り込めなくなって、その結果、吸水率が著しく低下したと考えられる。

表3. 平均分子量25,000のポリアクリル酸から合成された高吸水性ポリマーの純水および CaCl_2 水溶液に対する吸水率の値 (GDE添加量は0.10 mL)

CaCl_2 濃度 (%)	吸水率 (平均値) (g/g)	CaCl_2 濃度 (%)	吸水率 (平均値) (g/g)
0 (純水)	183	0.30	1.7
0.05	3.4	0.50	1.3
0.10	0.5	0.80	1.6
0.20	2.2	1.00	1.4

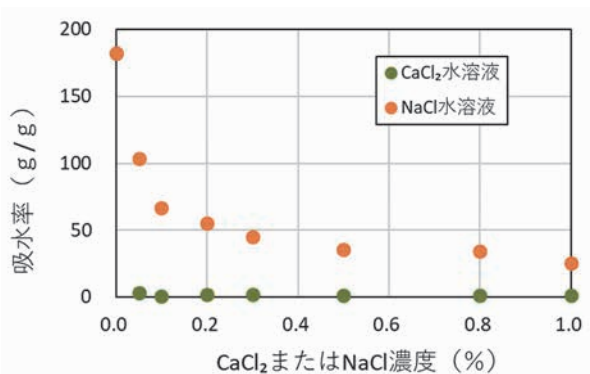


図10. 平均分子量25,000のポリアクリル酸から合成された高吸水性ポリマーの CaCl_2 水溶液およびNaCl水溶液に対する吸水率 (GDE添加量は0.10 mL)

3. マレイン酸を構成成分に含む高吸水性ポリマー

(1) 純水およびNaCl水溶液に対する吸水率

表4に、平均分子量216,000のpoly (MA-*alt*-MVE)を用い、GDEの添加量を0.10 mLとして合成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結果を示す。

図11は、吸水率のNaCl濃度依存性を示したものであり、丸い記号が平均分子量216,000のpoly (MA-*alt*-MVE)から合成された高吸水性ポリマーの結果を表す。比較のために、平均分子量250,000のポリアクリル酸から合成された高吸水性ポリマーの吸水率¹⁾を菱形の記号で示している。いずれもGDEの添加量は0.10 mLである。いずれの試料についても、NaCl濃度が上がるにつれて、吸水率は低下している。

図11において、poly (MA-*alt*-MVE)から合成された高吸水性ポリマーとポリアクリル酸から合成された高吸水性ポリマーを比較すると、前者の方が、後者より、純水およびNaCl水溶液に対する吸水率が低いことがわかる。このような2種類の高吸水性ポリマーの吸水率の違いには、3章1節で示した高吸水性ポリマーの合成時 (pH 7.0) のカルボキシ基の中和度の違い [poly (MA-*alt*-MVE)の中和度は70.7%, ポリアクリル酸の中和度は84.7%~89.8%] が影響している可能性がある。中和度が低いpoly (MA-*alt*-MVE)から合成された高吸水性ポリマーでは、中和反応で生じ

表4. 平均分子量216,000のpoly (MA-*alt*-MVE)から合成され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値 (GDE添加量は0.10 mL)

NaCl濃度 (%)	吸水率 (平均値) (g/g)	NaCl濃度 (%)	吸水率 (平均値) (g/g)
0 (純水)	48.7	0.30	32.3
0.05	43.1	0.50	25.8
0.10	42.5	0.80	24.4
0.20	36.4	1.00	18.4

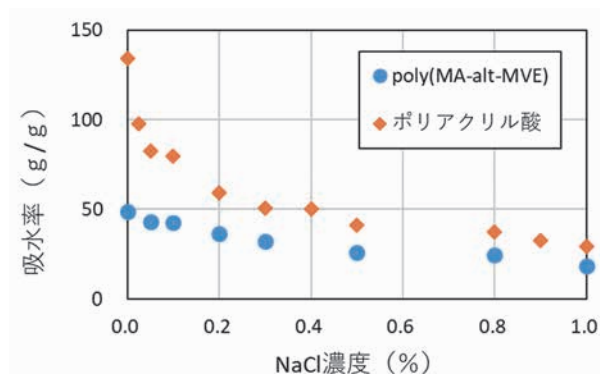


図11. 平均分子量216,000のpoly (MA-*alt*-MVE)から合成された高吸水性ポリマーと平均分子量250,000のポリアクリル酸から合成された高吸水性ポリマーの純水およびNaCl水溶液に対する吸水率 (GDE添加量はいずれも0.10 mL)

た-COONa基が少ないため、その電離によって生じる-COO⁻基間のクーロン反発力、および同じく電離によって生じるNa⁺によるポリマー内部の浸透圧がともに小さくなり、ポリマー内部に保持できる水の量が少なくなったため、吸水率が（ポリアクリル酸からの高吸水性ポリマーよりも）小さくなったと考えられる。

poly (MA-*alt*-MVE) の中和度が低い理由を次のように考察する。図6に示した滴定曲線から、poly (MA-*alt*-MVE) の中和反応は2段階で進むことが示唆されており、図12に示すような2段階中和の反応機構を考察することができる。そこでは、poly (MA-*alt*-MVE) のマレイン酸残基内の2つのカルボキシ基がNaOHで中和される際、1つ目のカルボキシ基が中和（1段階目の中和）された後に、隣接するカルボキシ基間に分子内水素結合（図12の中央の構造）が形成されるため、2つ目のカルボキシ基の解離（2段階目の中和）は抑制される^{注8}。このように、隣接するカルボキシ基間の相互作用によって2段階目の中和（および解離）が抑制されるために、poly (MA-*alt*-MVE) のpH 7.0における中和度が（ポリアクリル酸より）低くなったと考えられる。

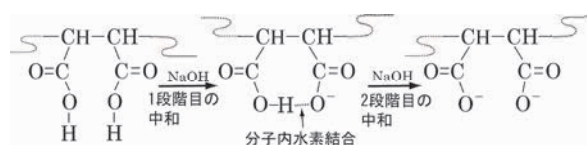


図12. マレイン酸残基のカルボキシ基のNaOHによる2段階中和反応。1段階目の中和の後に、分子内水素結合が形成され、2段階目の中和が抑制される。

(2) CaCl₂水溶液に対する吸水率

表5に、平均分子量216,000のpoly (MA-*alt*-MVE) を用い、GDEの添加量を0.10 mLとして合成した高吸水性ポリマーのCaCl₂水溶液に対する吸水率の値を示す。この表の値からわかるように、poly (MA-*alt*-MVE) から合成された高吸水性ポリマーについても、ポリアクリル酸から合成された高吸水性ポリマーの場合と同様に、CaCl₂水溶液に対する吸水率は、純水やNaCl水溶液に対する吸水率の10分の1程度まで低下している。このことから、poly (MA-*alt*-MVE) から合成された高吸水性ポリマーについても、2価の陽イオンであるCa²⁺の影響により吸水率が大きく低下することがわかる。

poly (MA-*alt*-MVE) から合成された高吸水性ポリマーとポリアクリル酸から合成された高吸水性ポリマーのCaCl₂水溶液に対する吸水率を比較するために、図13に、両者の吸水率のCaCl₂濃度依存性を併せて示す。図中、丸い記号は平均分子量216,000のpoly (MA-*alt*-MVE) から合成された高吸水性ポリマーのCaCl₂水溶液に対する吸水率を表し、菱形の記号は平

表5. 平均分子量216,000のpoly (MA-*alt*-MVE) から合成された高吸水性ポリマーの純水およびCaCl₂水溶液に対する吸水率の値（GDE添加量は0.10 mL）

CaCl ₂ 濃度 (%)	吸水率 (平均値) (g/g)	CaCl ₂ 濃度 (%)	吸水率 (平均値) (g/g)
0 (純水)	48.7	0.30	5.5
0.05	7.5	0.50	5.1
0.10	7.4	0.80	5.7
0.20	6.5	1.00	3.3

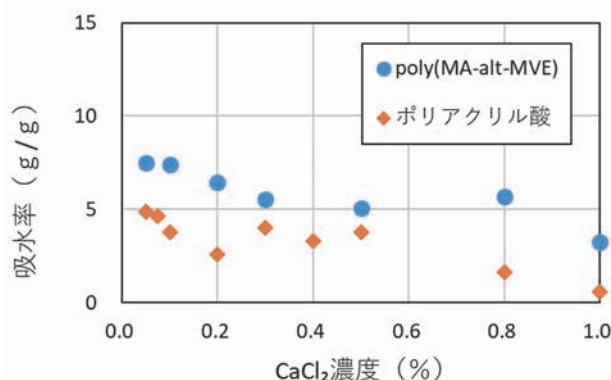


図13. 平均分子量216,000のpoly (MA-*alt*-MVE) から合成された高吸水性ポリマーと平均分子量250,000のポリアクリル酸から合成された高吸水性ポリマーのCaCl₂水溶液に対する吸水率（GDE添加量はいずれも0.10 mL）

均分子量250,000のポリアクリル酸から合成された高吸水性ポリマーの同水溶液に対する吸水率¹⁾を表す。いずれも、GDEの添加量を0.10 mLとして合成された試料である。図11で示されたように、純水およびNaCl水溶液に対する吸水率については、poly (MA-*alt*-MVE) から合成された高吸水性ポリマーより、ポリアクリル酸から合成された高吸水性ポリマーの方が大きい値を取る。それに対して、CaCl₂水溶液に対する吸水率では、図13から見られるように、吸水率の大小関係が逆転し、前者の方が後者より大きな吸水率の値を取る。

CaCl₂水溶液に対して、poly (MA-*alt*-MVE) から合成された高吸水性ポリマーの方が、ポリアクリル酸から合成された高吸水性ポリマーより大きな吸水率の値を取る原因として、前者では、図12に示したように、1段階目の中和後に、隣接するカルボキシ基間に分子内水素結合が形成されることで、Ca²⁺による-COO⁻基間のイオン架橋の形成が妨げられ、吸水率がCa²⁺による影響を受け難くなっている、という可能性が考えられる。このように、poly (MA-*alt*-MVE) から合成された高吸水性ポリマーとポリアクリル酸から合成された高吸水性ポリマーでは、材料に用いた高分子の側鎖カルボキシ基の結合様式の違いにより、吸水率が異なった挙動を示している。純水およびNaCl水溶液

に対しては後者の方が吸水率が大きくなり、CaCl₂水溶液に対しては前者の方が吸水率が大きくなる。

IV. おわりに

前回の研究(第1報)¹⁾では、高吸水性ポリマーの材料高分子として、平均分子量が250,000のポリアクリル酸を使用した。本研究では、平均分子量または種類が前回とは異なる種々の高分子を材料に用いて、高吸水性ポリマーを合成することを検討した。高吸水性ポリマーが得られた場合には、その高吸水性ポリマーの純水またはNaCl水溶液またはCaCl₂水溶液に対する吸水率を測定し、材料に用いた高分子の種類や平均分子量の違いが、合成された高吸水性ポリマーの吸水性にどのような影響を及ぼすかを調査した。

平均分子量が25,000と1,000,000のポリアクリル酸を材料に用いた場合は、ポリアクリル酸の平均分子量に応じた適切な濃度のポリアクリル酸水溶液を調製し、そこへGDEを添加することで、これらのポリアクリル酸から高吸水性ポリマーを合成することができた。平均分子量25,000のポリアクリル酸からは比較的高濃度(≈20%)の水溶液を調製することができ、そこに少量のGDEを添加することで、架橋密度の非常に低い高吸水性ポリマーを合成することができた。架橋密度が低いことから、得られた高吸水性ポリマーは純水およびNaCl水溶液に対して非常に大きい吸水率の値を示した。一方、CaCl₂水溶液に対しては、前回にポリアクリル酸から合成された高吸水性ポリマーと同様、吸水率が非常に小さい値になった。平均分子量1,000,000のポリアクリル酸からは高濃度の水溶液を調製することが難しいため、架橋密度の低い高吸水性ポリマーを合成できず、得られ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は低かった。

次いで、poly(MA-*alt*-MVE)を材料に用いて、マレイン酸を構成成分に含む高吸水性ポリマーの合成を行った。用いた試料の平均分子量は216,000である。純水およびNaCl水溶液に対しては、poly(MA-*alt*-MVE)から合成された高吸水性ポリマーの吸水率は、同程度の平均分子量を持つポリアクリル酸から合成された高吸水性ポリマーのものより小さくなった。一方、CaCl₂水溶液に対する吸水率については、poly(MA-*alt*-MVE)から合成された高吸水性ポリマーの方が、ポリアクリル酸から合成された高吸水性ポリマーより大きくなった。このような吸水率の違いは、2種類の高吸水性ポリマーにおける側鎖カルボキシ基の結合様式の違い(および、それに起因するカルボキシ基の中和度の違い)から生じていると考えられる。

以上のように、高吸水性ポリマーは、合成条件を適切に設定することによって、前回に材料に用いた平均分子量250,000のポリアクリル酸以外の高分子試料か

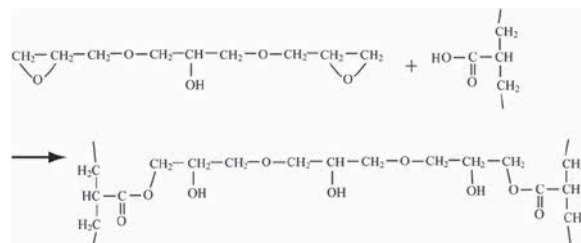
らでも合成可能である。種々の高分子から合成された高吸水性ポリマーの吸水率を測定し、その結果、高吸水性ポリマーの吸水率は、材料として用いた高分子の種類および平均分子量、架橋密度、高吸水性ポリマーが持つ側鎖カルボキシ基の結合様式および中和度などに依存して多様に変化することが明らかになった。

謝 辞

本研究は、JSPS科研費22K02984の助成を受けて行ったものです。

注

1. 一般に、分子量が低い高分子は溶媒に容易に溶解し、高濃度の溶液を調製しやすいが、分子量が高い高分子は溶媒に溶解し難く、溶けても高粘度になり取扱が難しくなるので、高濃度の溶液を調製し難い。高分子溶液の濃度を上げていったときに、溶液中で溶質高分子鎖同士の接触が起こり始める濃度を「重なり濃度(overlap concentration)」といい、屈曲性高分子の重なり濃度は高分子の分子量が低いほど大きく、分子量が高いほど小さい⁶⁾。高分子溶液に架橋剤を添加し、高分子をゲル化させるためには、高分子溶液の濃度が重なり濃度以上であることが必要(重なり濃度以下では、架橋剤による分子間架橋が形成され難い)と考えられる。これらのことを踏まえて、分子量が低い(25,000)ポリアクリル酸を用いた場合は高濃度(≈20%)の水溶液を調製してゲル化に使用し、分子量が高い(1,000,000)ポリアクリル酸を用いた場合は低濃度(≈2%)の水溶液を調製してゲル化に使用した。
2. ポリアクリル酸等のカルボキシ基を持つ高分子の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間にエステル化反応が起こり、高分子間に架橋が形成される(下図)。この反応によって形成されるエステル結合の加水分解反応(すなわち、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⁷⁾。そのため、NaOH水溶液を滴下してカルボキシ基を部分的に中和し、pH 7.0となった水溶液に対して、架橋剤を添加して架橋反応を行った。



3. ポリアクリル酸等のカルボキシ基を持つ高分子の架橋反応に利用できるジグリシジル化合物として、GDEの他に、エチレングリコールジグリシジルエーテル(Wako, 200 g/¥4,500)、ポリ(エチレングリコール)ジグリシジルエーテル(Sigma-Aldrich, 100 mL/¥7,640)などがある。
4. GDEの物質量を計算するうえで必要となるGDEの密

- 度の値として、 1.229 g/cm^3 を用いた⁸⁾。
- ここで、poly (MA-*alt*-MVE) のメチルビニルエーテル残基が持つメトキシ基について言及する。メチルビニルエーテルのホモポリマーであるポリメチルビニルエーテル (PMVE) は水溶液中で下限臨界相溶温度型の相挙動を示し、その曇点は約 $35 \text{ }^\circ\text{C}$ と報告されており⁹⁾、PMVEは室温では水に溶解する。このことより、poly (MA-*alt*-MVE) のメチルビニルエーテル残基のメトキシ基は、室温の水中では、非イオン性の親水性基であると考えられる。
 - 平均分子量216,000のpoly (MA-*alt*-MVE) の20 %水溶液をpH 7.0に中和した溶液に、0.05 mLのGDEを添加したときは溶液がゲル化しなかったが、0.10 mLのGDEを添加したときはゲル化した。
 - 平均分子量25,000のポリアクリル酸の中和度は次のように計算した。同試料の水溶液中に存在したカルボキシ基は 0.521 mol ($=37.50 \text{ g}/72 \text{ g mol}^{-1}$) (ここで 72 g mol^{-1} はポリアクリル酸の繰り返し単位モル質量)、滴下したNaOHは 0.468 mol ($=4 \text{ M} \times 117 \text{ mL}$)であるから、pH 7.0における中和度は89.8 % ($=0.468/0.521$)。また、平均分子量216,000のpoly (MA-*alt*-MVE) の中和度は次のように計算される。同試料の水溶液中に存在したカルボキシ基は 0.287 mol ($=2 \times 25.00 \text{ g}/174 \text{ g mol}^{-1}$) (ここで 174 g mol^{-1} はpoly (MA-*alt*-MVE) の繰り返し単位モル質量、繰り返し単位当たり2個のカルボキシ基を含むため2倍される)、滴下したNaOHは 0.203 mol ($=4 \text{ M} \times 50.7 \text{ mL}$)であるから、pH 7.0における中和度は70.7 % ($=0.203/0.287$)。
 - マレイン酸の2つの解離定数 pK_{a1} と pK_{a2} は、それぞれ1.92と6.34であり、1段階目の解離に比べて、2段階目の解離が抑制され、 pK_{a2} 値がかなり大きくなっている¹⁰⁾。また、ポリマレイン酸ホモポリマーの中和滴定曲線では、

ポリマレイン酸の中和反応が2段階で進行するよう見え、2段階目の解離は、1段階目に比べ、強く抑制されていることが示唆されている¹¹⁾。

文 献

- 紙谷 拓実, 古西 泰己, 山岡 慶亮, 長 昌史, 愛知教育大学研究報告. 自然科学編, 2020, 69, 53.
- 竹本 喜一, 高分子, 1965, 14, 126.
- 山田 正盛, 相田 博, 高分子, 1965, 14, 217.
- 長田 義仁 編, ゲルハンドブック, エヌ・ティー・エス, 1997, p. 161.
- 吉田 亮, 高分子ゲル, 共立出版, 2004, p. 14.
- 高分子学会編, 基礎高分子化学 第2版, 東京化学同人, 2020, p. 208.
- 増田 房義, 高吸水性ポリマー, 共立出版, 1987, p. 44.
- グリセロールジグリシジルエーテルの安全データシート, Sigma-Aldrich社 (同社のホームページより入手可能). <https://www.sigmaaldrich.com/JP/ja/sds/aldrich/475734>
- 宮田 隆志 監修, 刺激応答性高分子ハンドブック, エヌ・ティー・エス, 2018, p. 20.
- 奥山 格 監修, 有機化学plus on web, ウェブノート6.5, 丸善出版 (同社のホームページより入手可能). https://www.maruzen-publishing.co.jp/contents/yukiplus/book_magazine/yuki/web/mokuji/pdf/w06-5.pdf
- T. Kitano, S. Kawaguchi, K. Ito, A. Minakata, *Macromolecules*, 1987, 20, 1598.

(2022年8月8日受理)