

簡便なバイオ由来高吸水性ポリマーの合成

愛媛県立上浮穴高等学校 3 年

代表者：大面 歩実

小熊 陽葉

研究の概要

本研究では、溶性デンプンとクエン酸を用いて簡易な実験でのバイオ由来高吸水性ポリマー（以後「SAP」）の合成を検討した。その際、架橋時の脱水反応における温度と反応時間の条件を変化させ、構造評価と物性評価を行った。その結果、実験室レベルでのバイオ由来 SAP の合成に成功し、脱水する際は、焦げにくい 120℃で長時間反応させると安定して合成できることが示された。

【 キーワード 】 バイオ由来、高吸水性ポリマー（SAP）、溶性デンプン、クエン酸、脱水、架橋

1. 背景・目的

現在、おむつの吸水剤等で使用される SAP のほとんどは、石油（ナフサ）由来のポリアクリル酸ナトリウムを使用した合成高分子化合物である。そのため、使用後は燃えるゴミとして焼却処分することになる。環境省によると、2022 年度の一般廃棄物における使用済紙おむつの排出量は 214-230 万 t、一般廃棄物排出量に占める紙おむつの割合は 5.3-5.7 %に及び、今後も増加すると予想されている¹⁾。使用済紙おむつが増加している原因の一つとして、高齢化率の増加が挙げられる。おむつは、乳児・幼児のみならず、高齢者も使用するため、少子化が進む一方で、急速な高齢化率の増加によって、使用済紙おむつの排出量も増加していると考えられる（図 1）。私たちが通う高校がある久万高原町でも昨年度、高齢化率が 50 %を超え、必然的におむつの需要も高まっている。このままでは、焼却処分によって大量の CO₂ が排出され、環境問題につながってしまう。

そこで、近年では、生分解能を示す可能性が高いバイオ由来 SAP が注目されている。しかし、反応物となるセルロースなどのポリマーを溶かすために TBAF などの高価な有機溶媒を必要としたり、合成時に凍結乾燥機などの研究機関に置いてある機器を使用したりと、合成の難易度が高い²⁾。また、脱水条件について示した論文は限られている。そこで、本研究では、分子量は通常のデンプンに劣るが温水中に可溶なバイオ由来の溶性デンプンを用いて、クエン酸を架橋し、簡易な実験での SAP 合成の検討を試みた。また、架橋時の脱水条件を変化させたときの生成物の構造評価と物性評価を行い、架橋時の脱水条件について考察することを目的とした。将来的に、現在、価格が高騰する石油を使わず、環境に優しい合成材料・方法のバイオ由来 SAP の合成を目指す。

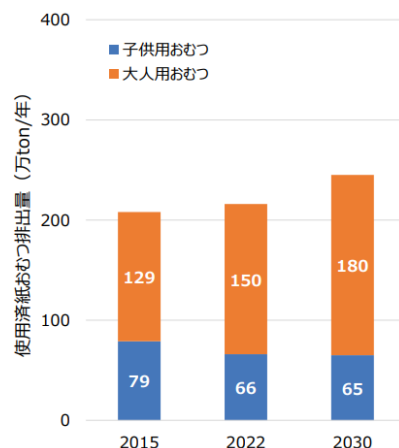


図1 使用済紙おむつ排出量推移（推計）¹⁾

2. 方法

2-1. SAP 合成³⁾

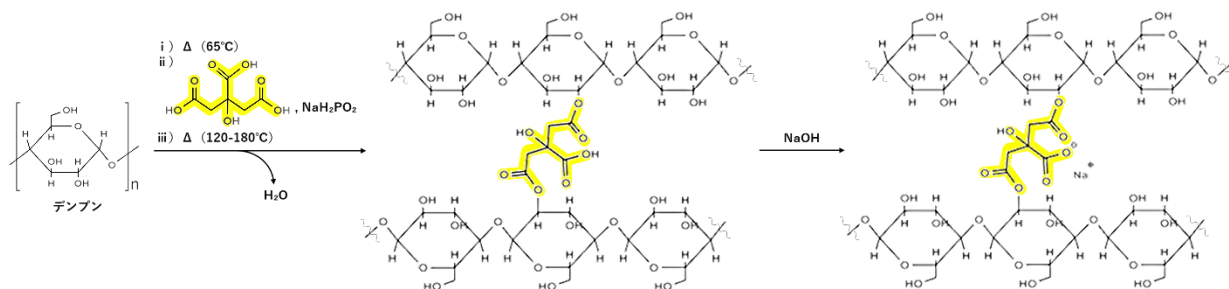


図2. 合成スキーム

合成スキームを図2に示す。溶性デンプン（関東化学1級）10 g を水 75 g に加え、攪拌（350 rpm）しながら 65 °Cまで昇温し、デンプンを溶解した。クエン酸（関東化学鹿特級）10 g と、触媒となる次亜リン酸ナトリウム（ NaH_2PO_2 ）（関東化学鹿特級）5 g を水 5 g に溶かしたものをデンプン溶液に加えて3分間攪拌した。溶液を天板に薄く広げ、60 °Cに熱したオーブンでプレドライを行った（約5時間）。溶液の流動性が無くなったところで天板を取り出し、オーブンを予熱し、再び天板を入れて脱水・架橋反応を行った。このときのオーブンの温度と反応時間の条件を表1に示す。サンプル④, ⑤は3分毎に天板を観察して、焦げる前のものをサンプルとして採用した。天板を取り出して室温まで冷却したのち、反応物をビーカーに移し、水を加えて攪拌して吸引ろ過をすることで、未反応の溶性デンプン、クエン酸、次亜リン酸ナトリウムを除去した。少量の水に残った固体を入れて、攪拌しながら 0.1 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液を pH9 になるまで加えた。吸引ろ過した後、メタノール、アセトンの順で洗浄と溶媒置換を行い、乾燥した。本研究の新規の工夫点としては、水を溶媒とすることで安価で安全な実験を目指したこと、溶媒置換を行うことで乾燥時の溶媒の沸点を下げ、容易な乾燥を目指したことである。

表1. 脱水・架橋反応の条件

サンプル番号	温度[°C]	時間[分]
①	120	90
②	150	9
③	150	12
④	150	15
⑤	180	6

2-2. 分析

2-2-1. FT-IR 測定

溶性デンプン及び各サンプルの FT-IR スペクトルを測定した。

2-2-2. カルボキシ基導入率測定

Nanang ら（2015）⁴⁾の研究を参考に、以下の方法でカルボキシ基導入率を測定した。水 80 mL にサンプル 0.04 g (**w**) と 0.1 mol/L 塩酸 HCl を 0.7 mL、0.01 mol/L 塩化カリウム KCl 水溶液 5 mL を加えて攪拌した。ここに伝導率計を入れて、 8.79×10^{-3} mol/L 水酸化ナトリウム NaOH 水溶液をビュレットを用いて滴下し、滴下量と伝導率を記録した。伝導率が変わらない範囲の NaOH 水溶液の滴下量 V mL を読み取り、以下の式でカルボキシ基導入率 C mmol/g を算出した。

$$C \text{ mmol/g} = \frac{8.79 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \times V \text{ mL}}{w \text{ g}}$$

2-2-3. 吸水量測定（ティーバッグ法）

日本産業規格「高吸水性樹脂の吸水量試験方法」⁵⁾を参考に、以下の方法で溶性デンプン及び各サンプルの吸水量を測定した。サンプル 0.2 g (**a**) を量り取り、ティーバッグに入れた。1 L の水にティーバッグを入れて、1, 3, 24 時間後のそれぞれで水から引き上げ、10 分間吊るし、ティーバッグごと質量を測定した(**b**)。サンプルを入れていないティーバッグも同様の操作を行い、ティーバッグの吸水量を測定した(**c**)。これにより、以下の式で吸水量 W g/g を算出した。

$$W \text{ g/g} = \frac{b \text{ g} - c \text{ g} - a \text{ g}}{a \text{ g}}$$

3. 結果

FT-IR を図 3, 4 に、カルボキシ基導入率を図 5 に、吸水量を図 6 に示す。

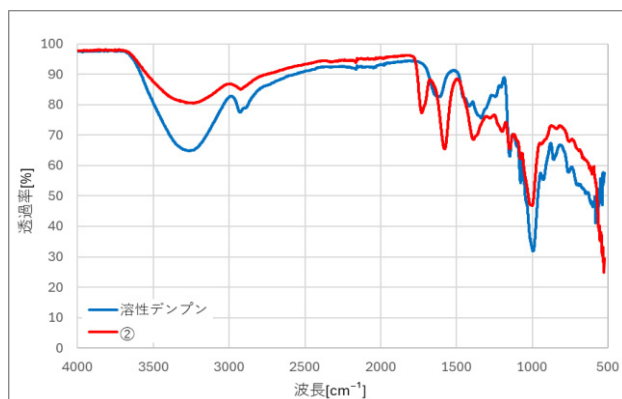


図 3. 溶性デンプンと②の FT-IR

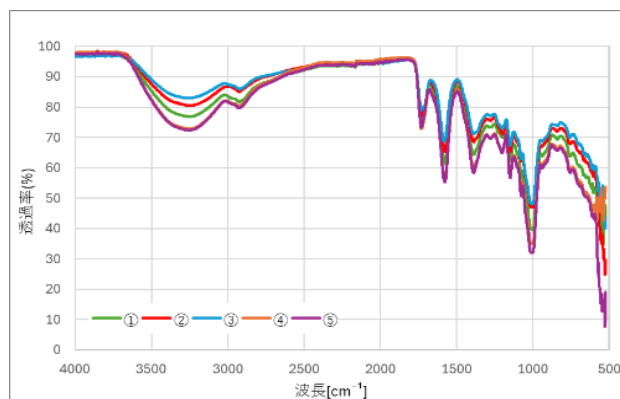


図 4. 各サンプルの FT-IR

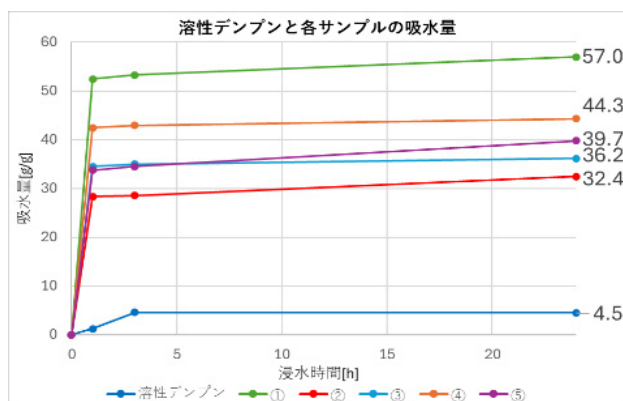


図 5. 各サンプルのカルボキシ基導入率

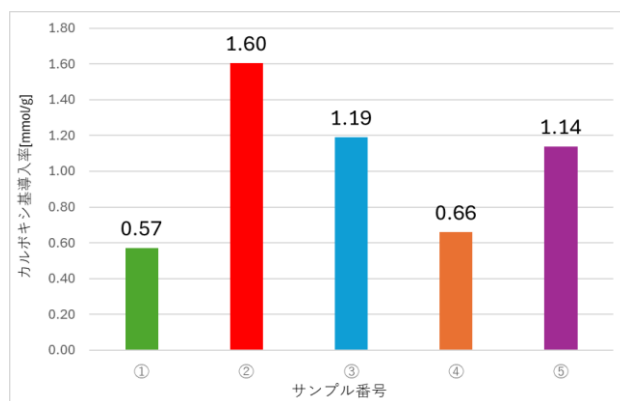


図 6. 溶性デンプンと各サンプルの吸水量

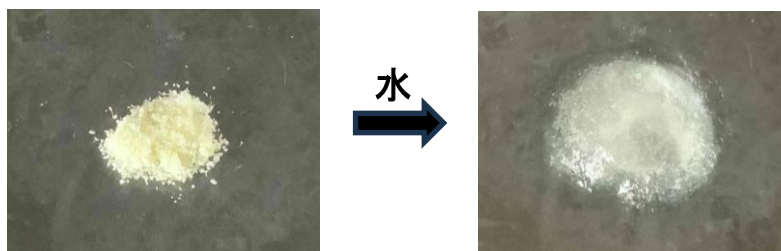


図 7. 合成した SAP (左) と水を加えたときの様子 (右)

4. 考察⁶⁾

図 3 より、O-H の振動を示す $3000\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ において、溶性デンプンは強いブロードのピークが見られるが、サンプル②はピークが弱くなっている。また、サンプル②は、溶性デンプンにはない $\text{C}=\text{O}$ の振動を示す 1730 cm^{-1} や、 --COO^- の振動を示す 1580 cm^{-1} に強いピークが見られる。これらにより、溶性デンプンの --OH 基がクエン酸とエステル結合をしたことが推測できる。また、溶性デンプンに吸着水由来の 1600 cm^{-1} 付近のピークが見られるが、サンプル②にはない。このことから、サンプルは十分に乾燥されており、アセトンでの溶媒置換により乾燥が容易にできることが示された。

図 4 より、各サンプルは同じようなピークが見られるため、すべてのサンプルがスキーム通りの反応で化合物が合成できたと考えられる。

図 5 より、サンプル②, ③, ④はこの順にカルボキシ基導入率が低くなっている。また、図 5 より、サンプル②, ③, ④の順に吸水量が大きくなっている。これは、反応時間とともに、クエン酸がモノエステルからジエステル（架橋）となってカルボキシ基が少なくなり、架橋密度が大きくなることで水が入り込み、吸水量が大きくなったからだと考えられる。さらに、図 5 より、サンプル①, ④, ⑤を比

較すると、サンプル①のカルボキシ基が一番少ない。また、図6より、サンプル①吸水量が一番大きく、次いでサンプル④がサンプル①に近い値を示した。以上より、120℃でも架橋反応は進み、反応時間が長いほど架橋するが、150, 180℃では 120℃に比べて反応速度が大きく短時間で反応が進むものの、反応が平衡状態に達する前に焦げてしまうことが注意点として示された。

5. 追加実験とその結果

クエン酸は、三つのカルボキシ基が存在するため、架橋せずモノエステル化したクエン酸は二つのカルボキシ基が残るため、キレート作用を示す可能性がある。そこで、吸水量測定において、0.90 % NaCl 水溶液（生理食塩水）、0.90 % CaCl_2 水溶液のそれぞれに浸して実験を行った。その結果、キレート作用を示さない合成 SAP と同様の吸水量低下が起こったため、キレート作用を示すことはないことが結論付けられた。この理由として、モノエステルの量が少なく、キレート作用を示さなかったことが考えられる。

6. 結論

溶性デンプンを用いたり、溶媒置換をしたりすることで、実験室レベルでの簡易なバイオ由来 SAP 合成に成功した。また、脱水条件について、120-180℃のいかなる温度帯においても架橋反応が起こることが分かった。反応時間が長いと架橋密度が大きくなるが、温度が大きいと平衡状態に達する前に焦げてしまうため、焦げにくい 120℃で平衡に達するまで長時間反応させると安定した吸水性の高い SAP 合成が可能となる。

7. 今後の課題

本研究に至る前の目標として、木材由来の SAP 合成を掲げていた。木材に着目した理由は、久万高原町が林業・木材加工産業が盛んであるからである。その際に出る木くずは、業者が回収するが、0.5 円/トンの収益にしかならず、業者も回収した木くずを燃料として使用するため、大量の CO_2 が発生する。そこで、木くずに新しい価値を見出そうと思ったのが目標を立てたきっかけである。しかし、セルロースを用いて本研究と同様の実験を行ったところ、セルロースの表面にしかクエン酸が反応せず、架橋反応を起こさなかった。その原因が、セルロースが水に溶けないことにありと仮説を立て、本研究では、温水に可溶なバイオ由来の溶性デンプンを用いて実験を行ったところ、SAP 合成に成功した。つまり、水に溶ける高分子化合物は、同じ系でクエン酸との衝突回数が増え、反応性が向上することが分かった。木材の主成分は、セルロース、ヘミセルロース、リグニンであり、このうちヘミセルロースは水に可溶である。今後は、ヘミセルロースに着目してヘミセルロースの単離、SAP の合成、吸水量測定を行った後、生分解能調査を行いたいと考えている。

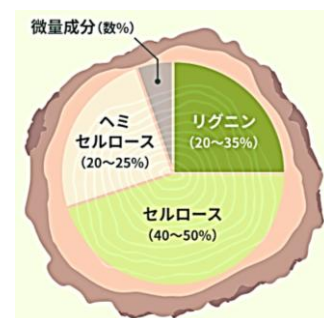


図8. 木材の主成分⁷⁾

参考文献

- 1) 資料3：紙おむつリサイクルに関する動向・これまでの取組について：環境省, 2025. 10 <https://www.env.go.jp/content/000344537.pdf>
- 2) 生分解性を示す新規高吸水性高分子の開発とその性能評価：藤田 彩華：独創性を拓く先端技術大賞, 2011
- 3) Citric acid cross-linking of starch films: Narendra Reddy, Yiqi Yang: Food Chemistry. 118(3)702-711, 2010
- 4) Manipulation of Surface Carboxyl Content on TEMPO-Oxidized Cellulose Fibrils: Nanang Masruchin, Byung-Dae Park: J. Korean Wood Sci. Technol. 43(5)613-627, 2015
- 5) 日本産業規格「高吸水性樹脂の吸水量試験方法」K7223-1996
- 6) 有機化合物のスペクトルによる同定法（第7版）—MS, IR, NMRの併用—：荒木峻他：株式会社東京化学同人, 2012
- 7) 農林水産省 植物由来の「新素材」研究の最前線 https://www.maff.go.jp/j/pr/aff/2209/spe1_03.html

《謝辞》サンプル分析に御協力いただいた愛媛県産業技術研究所 平山 和子 様、井上 寛之 様、能田 純平 様に感謝申し上げます。