

高吸水性樹脂「アロンザップ」の高機能化

生産技術研究所 野村幸司

1 はじめに

高吸水性樹脂 (Super Absorbent Polymer) が世間に注目され始めて、はや30年が経過しようとしている。1974年の米国農務省北部研究所の発表を契機に、高吸水性樹脂の開発が本格的に開始された。特に1978年に高吸水性樹脂が生理用品用途に初めて応用され、さらに1981年世界で初めて高吸水性樹脂を応用した子供用紙おむつが日本で発売されると(ユニ・チャーム社製ムーニー)¹⁾ 吸水性樹脂の開発が一段と活発になっていった。

自重の数百倍の水を吸収して保持する性質を有する高吸水性樹脂は、その特性が紙おむつの要求性能とマッチし、紙おむつの生産量の急成長に支えられ、高成長を遂げてきた。しかし紙おむつ市場には成熟がみられ、これまでのような大きな成長は期待できないと考えられている(図1)。また、高吸水性樹脂の需要構成比に占める紙おむつ向けの比率は90%を大幅に越えているところから、今後の高吸水性樹脂の成長には、新規の用途開発と用途に合わせた機能性の付与が求められている。

本報では、当社の独自技術を応用して開発した数々の高付加価値高吸水性樹脂(アロンザップ)の一端を紹介していく。

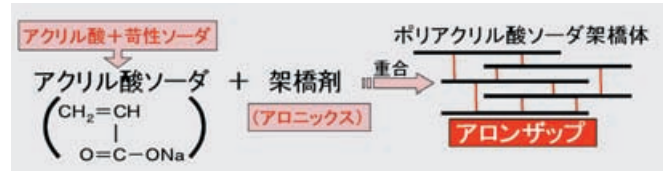


図2 アロンザップ製造工程

3 高機能性アロンザップ

3.1 特殊機能性付与(アロンザップTSシリーズ)

3.1.1 アクリル酸系高吸水性樹脂の限界

紙おむつ等衛生材料とともに発展してきた高吸水性樹脂ではあるが、アクリル酸系高吸水性樹脂は尿に代表されるような電解質水溶液の吸収は本来得意ではない。図3に示したように、最も汎用的な高吸水性樹脂であるアクリル酸部分中和塩重合体における吸水原理としては、高吸水性樹脂内外の電解質濃度差に起因する浸透圧と遊離カルボキシル基のイオン反発力が吸水性を発現するためのドライビングフォースであると考えられている。高濃度の電解質水溶液を吸水させようとしても、高吸水性樹脂内外の電解質濃度差が緩和され、極端に吸水能力が低下する。また、酸性水溶液に対しては、マイナスに帯電したカルボキシル基がプラスに帯電された水素イオンによって中和されるため、カルボキシル基のイオン反発力が弱まり吸水力が低下することとなる。

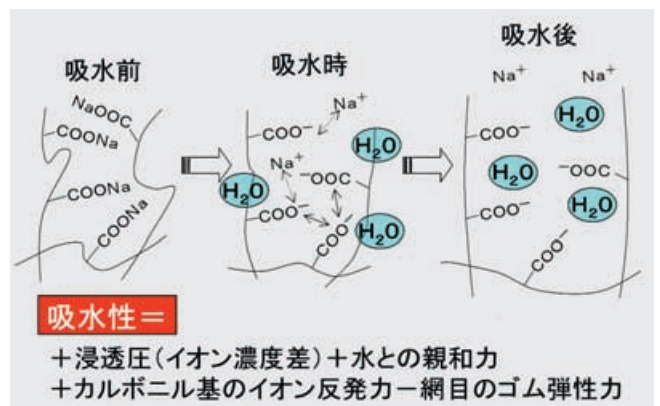


図3 高吸水性の原理

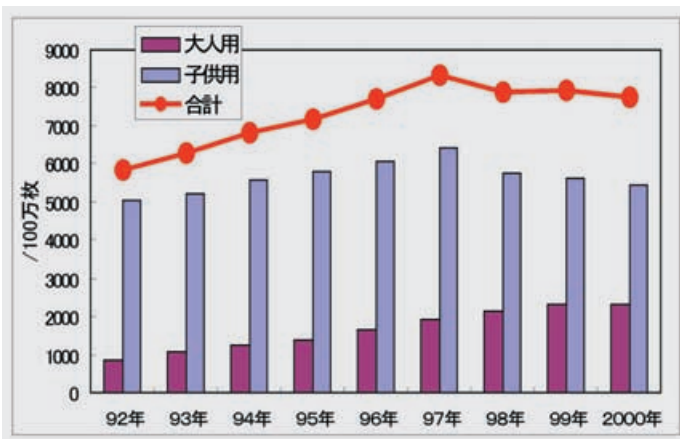


図1 紙おむつ生産数量(日本衛生材料工業連合会調べ)

2. 高機能化

図2に示したように、当社の高吸水性樹脂アロンザップは、主原料たるアクリル酸をはじめとして、苛性ソーダ、架橋剤(アロニックス)といった原料のほとんど全てを自社製品で賄っている。その為、原料の品質チェックはもちろんのこと、原料からの高品質化、高機能化が可能となっている。主原料以外にも、高吸水性樹脂の高付加価値化に有効な副資材も、自社製品の中に見出される場合が多い。このような開発環境も、アロンザップ高機能化の力強い追い風となって製品開発力強化に繋がっている。

3.1.2 ATBSモノマー

このようなアクリル酸系高吸水性樹脂の欠点を補うために、当社の高純度スルホン酸系ビニルモノマー「ATBS」(図4)を利用することで、特殊機能を有する高吸水性樹脂アロンザップTSシリーズが誕生した。

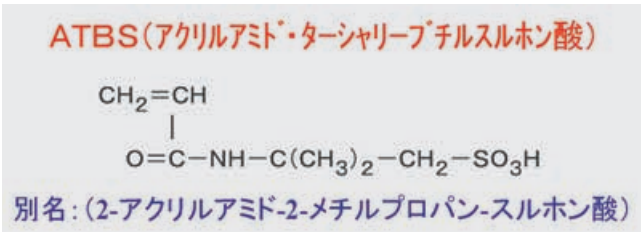


図4. スルホン酸基含有モノマー

ATBSモノマー内のアミド結合を有するエチレン性二重結合は、重合性が高いため、各種アクリル系モノマー類と容易に共重合させることが可能である。また、ATBSユニットを有する共重合体の特徴として、 嵩高なt-ブチル基およびスルホン酸基により、共重合体の耐熱性、耐加水分解性向上、 スルホン酸基の大きな負電荷により、その共重合体は海水、硬水などの多価金属塩存在下でも、親水性能、吸水性能に有効に作用する、 嵩高なアルキル基(t-ブチル基)により、ATBS系親水性共重合体はアルコール等との親和性が付与される等の付加機能が期待できる。

3.1.3 電解質水溶液に対する吸収性

図5に示した2種の高吸水性樹脂は、どちらも純水であれば自重の500倍程度の吸水能力を有しているが、食塩濃度が増すにつれ吸収能力の低下が認められている。汎用的な高吸水性樹脂であれば、5%以上の食塩水に対して30倍以上の吸収能力は期待できないが、特殊機能を備えたアロンザップTS-1であれば、20%食塩水であっても35倍程度の吸収性を発揮している。

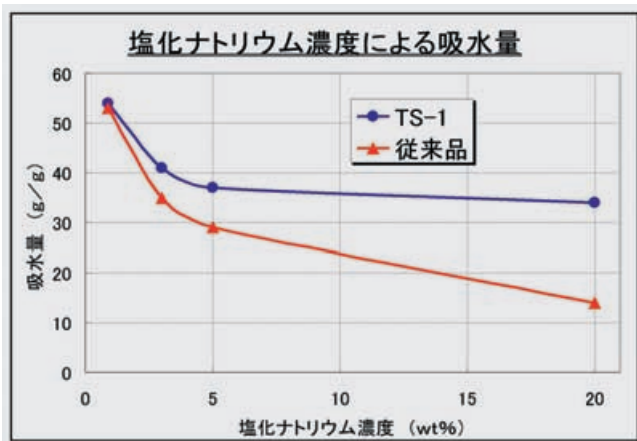


図5. 吸水量に及ぼす食塩濃度の影響

次に、塩化カルシウム水溶液の吸収性についても同様に評価した。

カルシウムに代表される多価カチオン水溶液を吸収させようとした場合、アクリル酸系高吸水性樹脂では、その高い多価カチ

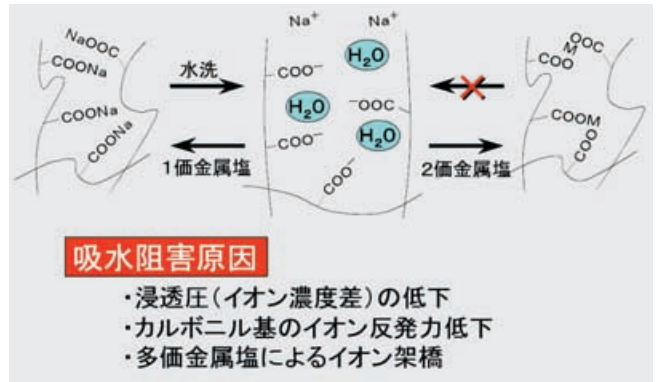


図6. 金属塩による吸水阻害メカニズム

オン吸着能(キレート能)により強力なイオン架橋が形成されるため、自由な吸水膨潤が妨げられることとなる(図6)。従来品(アクリル酸系高吸水性樹脂)が塩化カルシウム濃度1%以上の水溶液に対して僅かに湿潤する程度の吸収性しか示さないのに対して、分子骨格中にスルホン酸基を有するアロンザップTS-1であれば、20%塩化カルシウム水溶液であっても20倍以上の吸収性を示すことが確認されている(図7)。

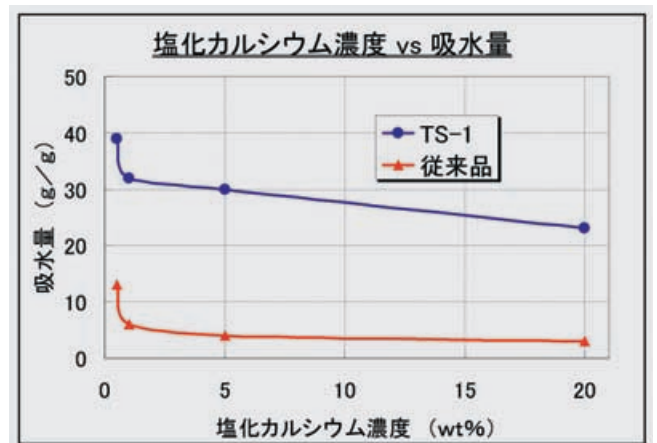


図7. 吸水量に及ぼす塩化カルシウム濃度の影響

多価カチオンを含む高濃度の電解質水溶液に対する吸収性は、海洋土木工事における水嚢、海底トンネルや地下鉄用トンネルのセグメント間止水剤用途等に有効である。その他、CaやMgイオンが多量に存在する肥料や土壌に対しても、吸水剤、保水剤として優れた効果が期待できる。

3.1.4 酸性水溶液に対する吸収性

アクリル酸架橋重合体は湿潤程度の吸収性しか示さないが、苛性ソーダ等により部分中和することで初めて高吸水性能が発現されるようになる。しかし、ポリアクリル酸部分中和塩は所詮弱酸の中和塩に過ぎないため、酸性水溶液と接触するとイオン交換されポリアクリル酸に戻ってしまう。図8に示したように、アクリル酸系吸水樹脂は10倍程度の酸性水溶液吸収能しか示さないが、強酸性基であるスルホン酸の中和塩を有するアロンザップTS-1は従来品では実現不可能であった高い酸性水溶液吸収能を示した。

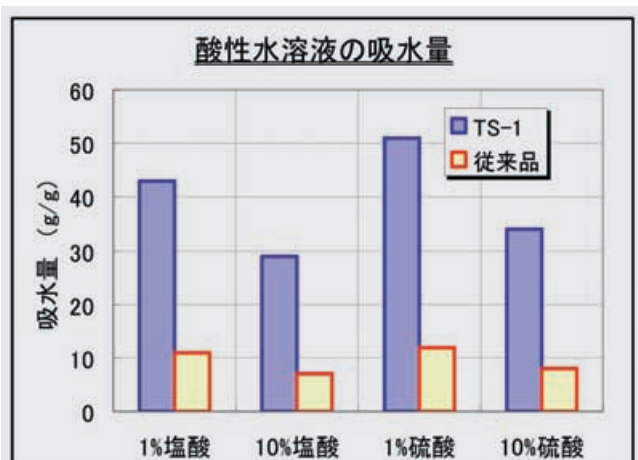


図8. 強酸性水溶液吸収能

鉛蓄電池用電解液（希硫酸）のゲル化剤、あるいは鉄板等鉄製品用のゲル状酸洗浄剤または酸性廃液固化剤などへの用途展開が考えられている。

3.1.5 アルコール水溶液に対する吸収性

また、一般的なアクリル酸系高吸水性樹脂と比較して最も特異的な挙動を示したのが、アルコール水溶液に対する吸収特性である。従来の高吸水性樹脂であっても、低分子量親水性アルコールの希薄水溶液（＜10%）であれば十分な吸収性能を発揮する場合もある。しかし、アルコール濃度が増すに従って吸収性能が落ちていくことが知られており、通常40%を超える辺りから極端に吸収性が低下していくことが知られている²⁾。従来のアクリル酸系高吸水性樹脂であれば、メタノール、エタノールの50%水溶液となると、いくら低分子量親水性アルコールと言っても吸収性を期待することはほぼ不可能であった。

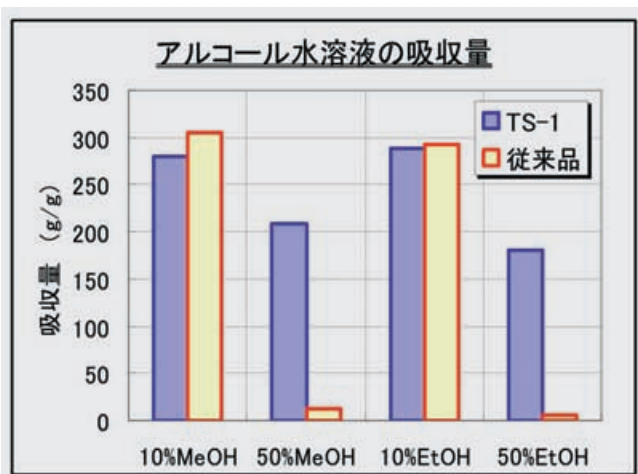


図9. 吸収量に及ぼすアルコール濃度の影響

ところが、アロンザップTS-1であれば、従来不可能と考えられていた高濃度アルコール水溶液も素早く吸収することが確かめられている（図9）。この特性を活かすことで、従来ゲル中に取り込むことができなかった油溶性物質を、濃厚アルコール水溶液に溶解することで取り込むことが可能となる。例えば最近流行

りのアロマテラピーへの利用を考えるならば、油性のアロマオイルを高濃度で吸収させたアロマガルを使用することで、少量の粒でも長期間にわたってアロマ効能を持続させる効果が期待できる。その他、エチレングリコールやプロピレングリコールを高濃度に含む不凍液のゲル化に有効であり、保冷材、蓄冷材および熱取り材等日用雑貨への応用展開が期待できる。

3.1.6 アロンザップTS-1の吸収速度

アロンザップTS-1の吸収性能について、単純な水以外にもアクリル酸系高吸水性樹脂が苦手としてきた様々な水溶液を吸収することを述べてきた。しかし世の中には、水中の塩濃度によって吸収倍率が変化しない耐塩性やアルコール吸収性を示す吸収材料として、ポリビニルアルコール（PVA）やN-ピニルアセトアミド重合体（PNVA）等のノニオン系吸水性樹脂が知られている³⁾。アニオン系高分子電解質であるアロンザップTSシリーズは、これらノニオン系吸水性樹脂とは異なり、図3に示したような幾つもの吸水原動力が働くため吸収速度が非常に早いことが特徴として挙げられる。

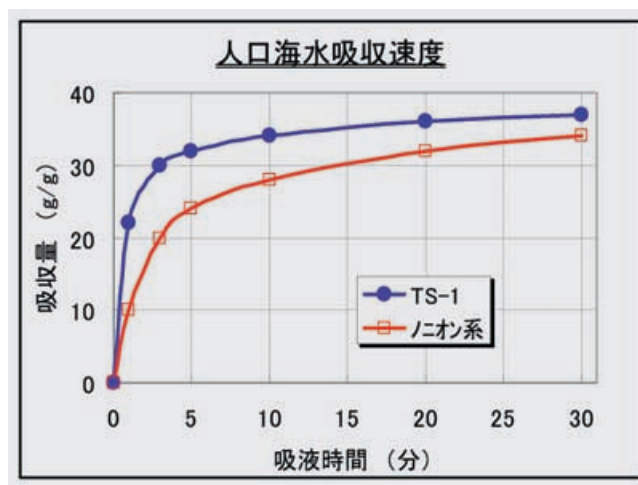


図10. 人工海水に対する吸収スピード

アロンザップTS-1の人工海水吸収速度を図10に示した。この評価結果によれば、例えば30倍の人工海水を吸収させるためには、ノニオン系吸水性樹脂は20分程度時間を要するが、アロンザップTS-1であれば僅か3分程度である（因みにノニオン系吸水性樹脂は約3時間で飽和に達し、TS-1と同様な飽和吸収量を示した）。

アロンザップTS-1の吸収速度を利用すれば、薬液を吸収させる工程時間が短縮されるため、大幅な作業時間の短縮による生産性向上または吸収槽等設備の小型化が図られるなど様々な波及効果が期待できる。

3.1.7 耐熱安定性

その他にもアロンザップTS-1の特性として、図11に示したようにアロンザップTS-1を利用した含水ゲルであれば、ポリアクリル酸系含水ゲルよりも熱に対する安定性にも優れていることが

確認されている。この性質を利用することで、ゲル状蓄熱剤、使い捨てカイロ用保水剤あるいは電線保護止水テープ用吸水剤等様々な産業分野への応用が期待される。

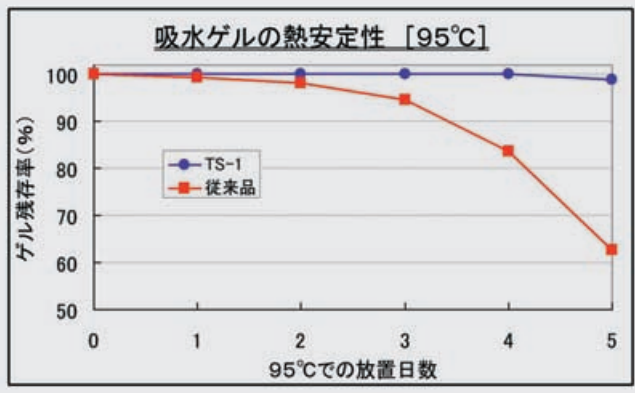


図11. 耐熱安定性
評価方法：純水にて100倍膨潤したゲルを95℃で保管した後、濾過してゲル残存率を測定。

3.2 抗菌性付与（アロンザップVシリーズ）

若い世代を中心にした清潔指向と、1996年に発生した病原性大腸菌O-157による食中毒被害が引き金となって、異常なほどの抗菌ブームを引き起こしていたことはまだ記憶に新しい。このような市場ニーズを見据えて、様々な業種の様々な商品に抗菌仕様が見受けられるようになってきた。紙おむつ等吸収体の抗菌ニーズに応えるために、アロンザップにも抗菌仕様を謳ったVシリーズがラインナップされている。

そもそもVシリーズの生い立ちは、おむつかブレ防止、抑制とアンモニア臭の発生防止を目指して開発された商品である。おむつかブレにも様々な原因が考えられているが、一般的に考えられているおむつかブレ発生メカニズムを図12に示した。

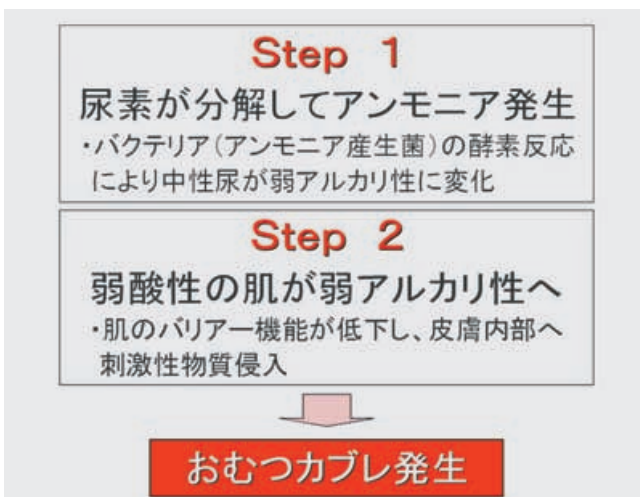


図12. おむつかブレ発生メカニズム

アロンザップVシリーズは、尿素からアンモニアを生じさせるアンモニア産生菌(*Proteus vulgaris*)を滅菌することで、おむつ内部のpHを安定化するとともにアンモニアによる不快臭発生を抑えようとする発想の基に誕生した商品である。

図13に、アロンザップ標準タイプと抗菌タイプ（Vシリーズ）の様々な菌種に対する抗菌効果を示した。

抗菌タイプの高吸水性樹脂アロンザップVシリーズは、アンモニア産生菌以外にも、一時日本中に食中毒原因菌として恐れられたO-157に代表される大腸菌、病院などでの院内感染菌として恐れられるMRSA（メチシリン耐性菌）の親菌である黄色ブドウ球菌にも抗菌効果が認められている。

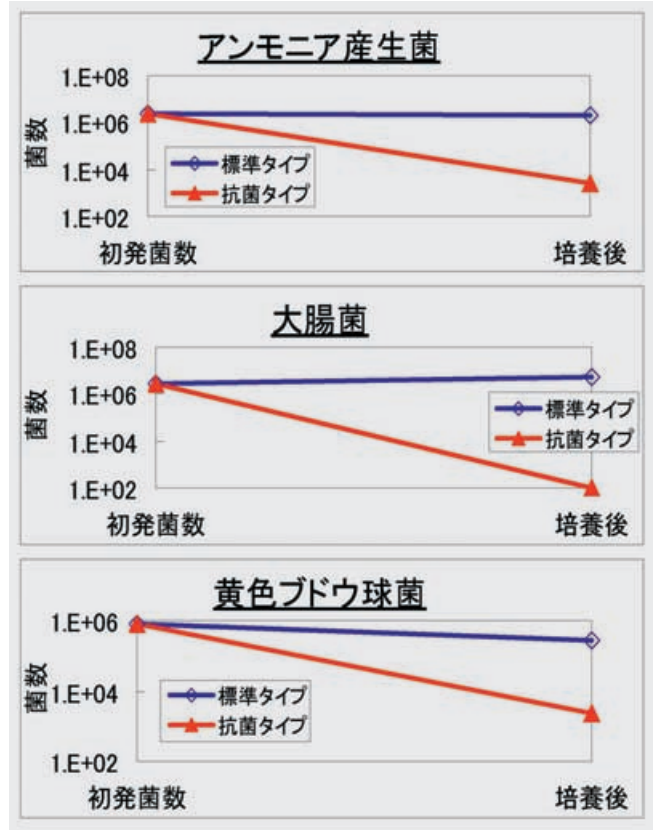


図13. アロンザップの抗菌性能

現在アロンザップVシリーズは、標準タイプと変わらぬ優れた吸水性能が認められ、主に大人用紙おむつおよびペットシート分野に使用されている。さらに、その特性を活かして、生活排水処理や病院内で発生する雑排水処理等幅広い用途展開が期待される。

3.3 消臭機能付与（アロンザップDシリーズ）

消臭機能も抗菌と同様、消費者の清潔指向および快適な生活空間への探求心を満足させるために必要な付加機能である。また、高吸水性樹脂は紙おむつとともに発展していった経緯から、糞尿由来の不快臭の吸臭、消臭に対する機能付与が望まれていた。

アクリル酸を原料とする高吸水性樹脂はカルボキシル基を含むポリアニオンであり、pHを中性に保つ必要からカルボキシル基の約70%がナトリウム塩もしくはカリウム塩になっている。従って約30%が酸として存在するため、アンモニアのような弱カチオンを吸収することができる。さらに高吸水性樹脂はバッファー効果を有することから、若干のカチオンを吸収してもpHを中性付近に保つ作用がある⁴⁾。図14は、尿50mlにウレアーゼ（尿素分解酵素）10mgを添加した場合に遊離するアンモニア量を、密封系

で高吸水性樹脂を使用した場合と使用しない場合でそれぞれ測定した例である。明らかに高吸水性樹脂を使用した場合は、遊離アンモニア量が低下している。

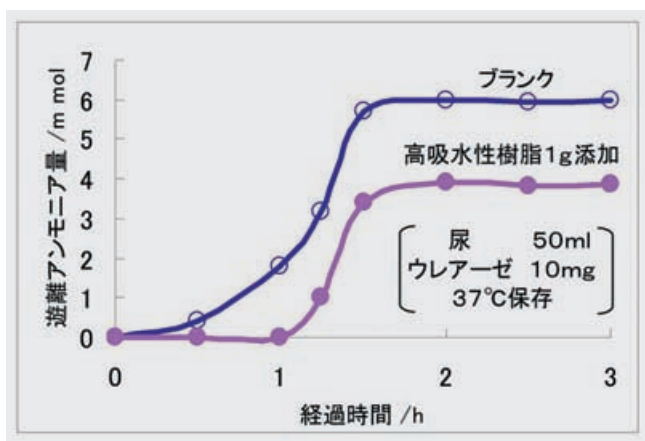


図14. 高吸水性樹脂のアンモニア吸着能

当社の消臭タイプの高吸水性樹脂アロンザップDシリーズは、高吸水性樹脂が本来有する能力以上のアンモニアを吸着消臭し、さらに硫黄系不快臭（硫化水素，メチルメルカプタン）の消臭にも効果が発揮できる商品である。図15にアロンザップDシリーズ

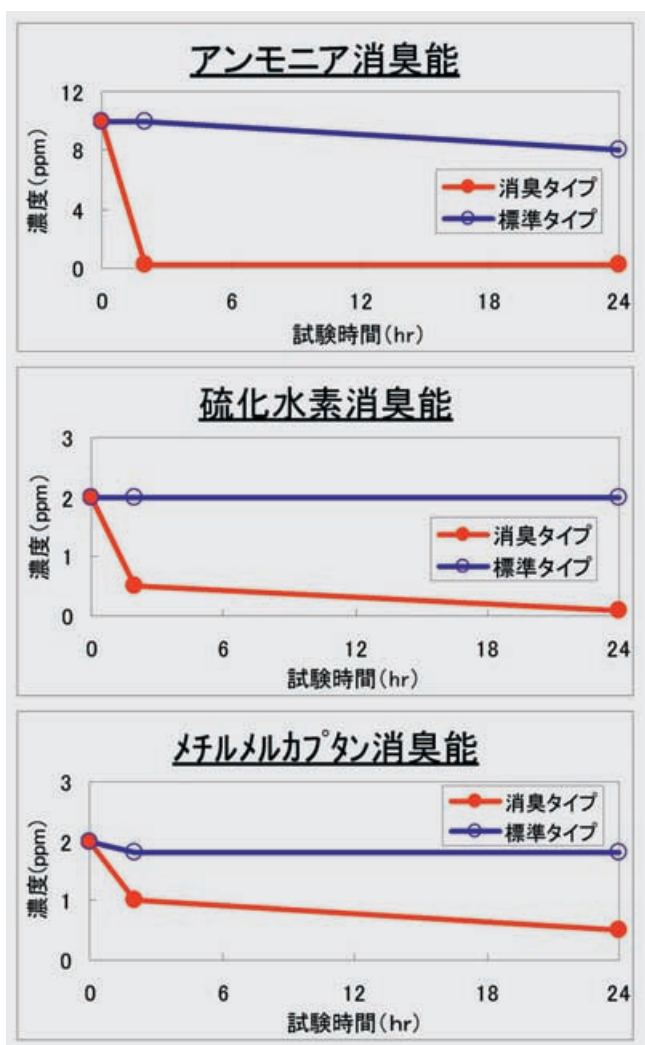


図15. アロンザップDシリーズの消臭性能

の各種悪臭に対する消臭性能を示した。紙おむつ内部で発生すると考えられる代表的な悪臭3種に対して、アロンザップDシリーズ（消臭タイプ）は、標準的な高吸水性樹脂では成し得なかったレベルの消臭を実現している。

ここで、アロンザップVシリーズ（抗菌タイプ）とDシリーズ（消臭タイプ）の生理食塩水吸収性能を図16に示した。当社の抗菌タイプ、消臭タイプ吸水性樹脂は、ベースとなる高吸水性樹脂の吸収性能を犠牲にすることなく、全く別の機能を付与できた商品である。これは当社の抗菌剤「ノバロン」および消臭剤「ケスモン」で培った技術を高吸水性樹脂「アロンザップ」に応用した例である。また、当然のことながらこれら技術を更に応用することで、抗菌性能と消臭性能を兼ね備えた高吸水性樹脂も容易に製造可能である。

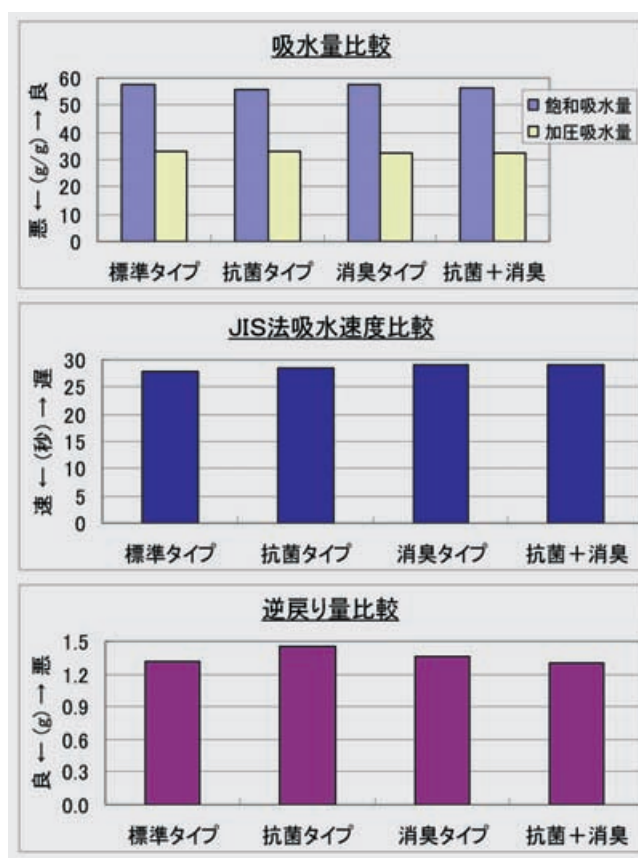


図16. アロンザップV, Dシリーズの吸収性能

4. おわりに

ここまで、高吸水性樹脂アロンザップシリーズの特殊機能について紹介してきた。基本的な吸収特性を備えた上で、様々なニーズを睨んだ高機能化が図られていることから、これまでも様々な分野で支持を受け着実に実績を伸ばしてきている。衛生材料分野以外の高吸水性樹脂用途はまだ10%以下ではあるが、農・園芸、食品、土木・建築、メディカル、トイレタリー・雑貨用など幅広い分野での応用開発が実を結び始め、利用分野は実績として確実に広がってきている。

当社は、これからも様々な分野からの幅広いニーズに応えてい

くために、高吸水性樹脂の品質改良や形態の変化等さまざまな改良による機能性の向上に果敢に挑戦していきたいと考えている。

引用文献

- 1) 東レリサーチセンター調査研究部門編, “新材料”, 東レリサーチセンター(1995)p.9.
- 2) 鈴木磨、飯塚亮介, 紙パ技協誌52(8), 77(1998)
- 3) 山口哲彦, 化学と工業51(1), 65(1998)
- 4) 高分子学会編, 増田房義, “高吸水性ポリマー”, 共立出版(1987)p.78