工業における高分子ゲルの現状と将来

Outlook of Synthetic Polymer Gels in Industry

増田善彦 (株)日本触媒高分子研究所
Yoshihiko MASUDA

高分子ゲルには食品をはじめとしてさまざまなものがあるが、近年親水性機能性高分子ゲルの代表的存在となり合成高分子の工業として大きく発展している吸水性ポリマーの現状と技術、最近の用途展開について概説する。

1. はじめに

工業的に製造される高分子ゲルには、イオン交換樹脂、ソフトコンタクトレンズ、おむつ等の衛生材料用吸収剤に多く用いられている吸水性ポリマー等があり、多くの人々に身近な存在となっており、現代の生活にさまざまな利便性と快適性をもたらしている。

本稿では、親水性高分子ゲルのうち、おむつ等の衛生材料用吸収剤として急速に発展し合成高分子ゲルの工業としては最大の生産量を誇るようになった吸水性ポリマーについて、工業の現状、種類、製造方法、物性改良技術、特性および用途展開について工業的観点から概説したい。

2. 吸水性ポリマーとは

吸水性ポリマー（高吸水性樹脂）を明確に定義するのは難しいが、1996年3月1日付で制定された JIS K 7223 の「高吸水性樹脂の吸水量試験方法」によれば、その定義として、「水を高度に吸水して、膨潤する樹脂。高吸水性樹脂は、架橋構造の親水性物質で、水と接触することによって吸水し、一度吸水すると、圧力をかけても離水しにくい特徴をもっている」とあり、その吸水量の目安は、同規格中の適用範囲に「吸水量が 10 g/g 以上のものについて適用する」となっており、これらが吸水性ポリマーの一応の定義になると思われる。吸水性ポリマーの吸水量は、被吸収液の性質により大きく変わるが、一般的には、純水で 100~1000 g/g、0.9% 生理食塩水で 20~60 g/g 程度である。

吸水性ポリマーの構造は、イオン交換樹脂やソフトコンタクトレンズと同様、ポリマーが何らかの方法で架橋された三次元網目構造である。このような架橋ポリマーの膨潤度は、1950 年代に Flory によって膨潤の理論として発表されている¹⁾。その膨潤度（吸水量）は、おもに

ポリマーと溶媒との親和性、ポリマー内外の浸透圧差および膨潤を規制する架橋密度の三つの因子によって決まる。このため吸水性ポリマーにおいては、その吸水量を大きくするためには、おもにイオン性基の導入による浸透圧差の増大や架橋密度の低減が図られるが、あまりに架橋密度を下げ過ぎると限りなく水可溶性ポリマーに近いものとなり、おのずと実用上の限界がある。

3. 吸水性ポリマー工業の現状

吸水性ポリマーは、大規模商業生産が始まって 10 数年になるが、おむつ等の衛生材料用途を中心に今なお生産量が大きく伸びている。現在の全世界での需要量は約 60~65 万トン規模と推定され、各社の生産キャパシティーは、1996 年の 63 万トンから 1999 年の 93 万トンとこの 3 年間で約 50% も伸びており、その中で日本の生産キャパシティーが世界の約 3 分の 1 の 30 万トンあまりを占めている²⁾。

このように爆発的な需要増をもたらした理由は、高い吸水性と液体保持性が、特に使い捨ておむつなどの衛生材料用の吸収剤としてパルプを代替するに好適であったことと、それらの製品が工業先進国のみならず世界のあらゆる地域に広がり全世界的に需要が増大したためである。吸水性ポリマーを従来のパルプのみの紙おむつに使用することにより、飛躍的にその製品性能は向上し、1 回の排尿で捨てなければならなかった従来品に対し 3 回程度もの排尿に耐えられる製品となり、育児者や介護者の頻繁なおむつ交換労力の大幅な軽減、洗濯の手間からの解放、高機能化（皮膚の濡れの緩和、ゲル化による低臭化）などによる利便性・快適性の向上が消費者ニーズを大いに充足したからであると考えられる。

衛生材料用途以外への展開に関しては、生産量では相対的にはわずかな量にとどまっていると言わざるをえないが、以下に述べるようにさまざまな種類のポリマーに

表 1 親水性幹ポリマー別吸水性ポリマーの例

[天然物由来のもの]	
ノニオン系:	ヒドロキシエチルセルロース (HEC) ³⁾ , デンプン ⁴⁾
アニオン系:	カルボキシメチルセルロース (CMC) ⁵⁾ , アルギン酸 ⁶⁾ , ヒアルロン酸 ⁷⁾ , ポリグルタミン酸 ⁸⁾
カチオン系:	キトサン ³⁾ , ポリリジン ⁹⁾
[化学合成によるもの]	
①親水性基を鎖側に有するもの	
ノニオン系:	ポリビニルアルコール ¹⁰⁾ , ポリビニルピロリドン ¹¹⁾ , ポリアクリルアミド ¹²⁾ , ポリ(<i>N</i> -アルキル)アクリルアミド ^{13), 27), 52)} , ポリヒドロキシエチルアクリレート ¹⁴⁾ , ポリビニルメチルエーテル ¹⁵⁾
アニオン系:	ポリアクリル酸 ^{24)~26)} , ポリ(イソブチレン-マレイン酸) ¹⁶⁾ , ポリ(2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸) ¹⁷⁾ , ポリ(メタアクリロイロキシプロパンスルホン酸) ¹⁸⁾ , ポリビニルホスホン酸 ¹⁹⁾ などの部分アルカリ金属塩
カチオン系:	ポリ(メタクリロイロキシエチル四級化アンモニウムクロリド) ²⁰⁾ , <i>N,N</i> -ジメチル- <i>N</i> -(3-アクリルアミドプロピル)- <i>N</i> -(カルボキシルメチル)アンモニウム内部塩 ²¹⁾
②主鎖自体が親水性のもの	
ノニオン系:	ポリエチレングリコール ¹⁰⁾ , ポリジオキソラン ²²⁾
カチオン系:	ポリエチレンイミン ²³⁾

ついて活発に多くの研究開発がなされている。

4. 種 類

吸水性ポリマーは単純には親水性の直鎖状あるいは分岐状ポリマーの軽度架橋体であり、アニオン性、カチオン性、両性、ノニオン性等多種多様なものが合成でき、多くの研究がなされている(表 1)。しかし、主流はポリアクリル酸塩系のものであり、これはアクリル酸の重合性、価格、製品性能によるものと考えられる。細かく見るとポリアクリル酸塩系でもポリアクリル酸塩そのもののほかにデンプンにグラフトしたもの²⁴⁾、ポバールにグラフトしたもの²⁵⁾、酢酸ビニルとメチルアクリレートの共重合体加水分解物²⁶⁾などがある。

5. 製法と形状

吸水性ポリマーの工業的製法としては、①モノマー水溶液をそのまま重合し得られたゲルを細分化し乾燥する水溶液重合法^{29), 30)}と②モノマー水溶液を保護コロイドの存在下に疎水性溶媒中で重合する逆相懸濁重合法³¹⁾とに大別され、世界のキャパシティの約 90% が①の方法を採用しているものと推定される。

架橋の方法としては、先に直鎖状ポリマーを得てから乾燥時に架橋する方法^{24), 29)}、共重合性架橋剤の存在下に重合と同時に架橋ポリマーを得る方法^{30), 32)}、マイクロ相分離微結晶による物理的架橋²⁶⁾や自己架橋³³⁾がある。さらに、PEO 系等のポリマーでは多官能イソシアネートによる架橋³⁴⁾や高エネルギー線照射による方法^{10), 22)}がある。

形状的には各種粉末状のものが主流である。①の水溶液重合法では不定形粉末状のものが得られ、②の逆相懸濁重合法では球状または略球状の独立粒子あるいはそれらの凝集体が得られる。

ほかに繊維状やシート状の複合体等も開発されている。繊維状の吸水性ポリマーは、直鎖状ポリマーを溶媒中などに押出したのち架橋³⁵⁾したり、ポリアクリロニトリル繊維の表面加水分解³⁶⁾などによって造られる。さらにシート状複合体としては、不織布等にモノマーや線状ポリマーを点状に付着させて架橋・重合させ吸水性ポリマーを繊維

上に形成させたシート状のもの³⁷⁾がある。

6. 物性改良技術

上記の方法で得られた粉末状の製品は、一部ではこのまま製品とされているが、衛生材料用途向けには通常さらに表面架橋処理がなされる。つまり、内部の架橋のほかにさらに粒子表層部分に 2 次架橋が施される。初期には、多価金属イオンによる表面架橋³⁸⁾も検討されていたが、逆相重合系での分散媒における多官能エポキシ化合物による表面架橋技術³⁹⁾や水溶液重合法で得られた粉末状粒子に各種多官能性架橋剤を均一にコーティングし表面架橋させる技術^{40), 41)}が開発され、共有結合での表面架橋処理が確立されている。このキーテクノロジーによってさらに高機能の吸水性ポリマーとなる。

吸水性ポリマー粉末が近接して密に存在する場合、この処理なしでは、吸液時に被吸収液と最初に接触した粉末のみが大きく膨潤して強度の弱いゲルとなり、互いに密着していわゆるゲルブロッキングを起こす。つまり、ゲル中での液の拡散速度が極端に遅いためにゲルで通路を塞がれた残りの吸水性ポリマーへは液が容易に移行できず、乾燥粉末のままという状態になる。全体を高架橋にするとこの現象は緩和されるが吸水量が著しく低下することになる。これに対し、表面のみを高架橋にすると、粒子表層の膨潤速度および膨潤度が低下するとともにゲル強度も増大し、吸水量を大きく低下させることなくゲルブロッキングを防止できるわけである。

図 1 (写真) でこの効果を目で見る事ができる。生理食塩水を浸した紙の上に等量の吸水性ポリマーを同時

図 1 表面架橋処理の効果 (吸水開始 60 秒後)

に置いた後に液の移動を見るために水性インキを周囲に落としてみた。表面架橋をしたものは、飽和吸水量が低いにもかかわらずゲルブロッキングを形成しないため下層から順次膨潤して粉末集合体全体が膨潤し、液はその方向に移動していくのがわかる。表面架橋なしのものは、下層のみが大きく膨潤しそれによってゲルブロッキングが生成し上層への液の移動が著しく阻止された状態であるといえる。

最近ではおむつの通液を担っていたバルブがさらに減らされ、より薄くて軽いものになっているため、この特性はますます重要なものとなっている。そして、衛生材料分野ではさらに使用時の体重による加圧下での吸収特性を考慮した加圧下吸収倍率や加圧下拡散性の改良のためのポリマー設計が求められている。

7. 特性と用途展開

表 1 で示したように各種の吸水性ポリマーが検討されている。通常のポリアクリル酸塩系吸水性ポリマーを人工海水中で浸漬したときの吸液挙動を図 2 に示した。ポリマー鎖は、急激に広がり短時間ではかなり吸液するが、最大値を示した後ははだいに収縮していき、ついにはほとんど吸液しない状態となる。これは、被吸収液のゲル内部への拡散とともにポリマー鎖のカルボキシレートとカルシウムイオンが徐々にイオン架橋を形成し、いったん吸液したゲルが収縮してしまうことを示している。衛生材料用途では、尿中のカルシウムイオン等の濃度は低く接触する液量自体も限られていることから、ほとんど問題とはならない。しかし、他の産業用途を考えた場合には、このような多価金属イオンと接する用途も多く、多価金属イオンが存在しても吸水性が変化しないスルホン酸塩系やノニオン系の吸水性ポリマーが必要となる。スルホン酸塩系の場合の吸液挙動も同図 2 に示した。これらは、耐塩性吸水性ポリマーとも呼ばれる。

吸水性ポリマーは、吸水性やそれに付随する性質を利用して種々の分野でさまざまな用途が開発されている。

図 2 吸水性ポリマーの人工海水中での膨潤挙動

表 2 吸水性ポリマーの分野別用途例

用途分野	具体的用途
衛生用品	使い捨ておむつ、失禁パッド、生理処理用品、母乳パッド、携帯用簡易トイレ
ペット用品	ペットシート、ネコ砂代替品
医療関係	医療廃液固化剤、湿布薬、導電性粘着剤、手術用シート、医薬
食品関連	食品用脱水シート、ドリップ吸収シート、鮮度保持材、保冷材
家庭用品	ケミカルカイロ、芳香剤ゲル、除湿剤用ゲル化剤、水性ボールペンインキ
農園芸	土壌用保水剤、種子シート、種子コート、流体播種、人工水苔、育苗シート、育苗培土
土木	水膨潤ゴム、遮水シート、シールド工法潤滑剤、逸泥防止剤、トンネル裏込め剤、H 形鋼引抜き用シート、土のう代替品
建築	コンクリート養生シート、結露防止シート・塗料、モルタルコンクリート改質剤 (セメント混和剤)、耐火シート、耐火コーティング剤、空隙形成剤
ケーブル輸送	通信ケーブル用止水テープ コンテナ用結露防止材、液漏れ防汚材、汚泥固化剤
印刷 その他	水膨潤性印刷インキ、記録紙用コート剤 人工雪、油中水分除去剤

表 2 に各種用途について分野別にまとめた。

人間の尿だけではなくペットの排尿処理にも吸水性ポリマーが使用され、例えば、ネコ砂では以前の無機物系に代わってバルブと吸水性ポリマーの造粒物⁴²⁾が用いられ、そのゲル化・相互粘着性を利用して排尿箇所での処理が可能となり、軽量化とともに焼却処理ができるものになっている。

医療関連では、その吸液・ゲル化能が利用され、手術時などの感染のおそれのある血液含有液体の拡散防止剤⁴³⁾として役立っている。また、湿布薬をはじめとする徐放性貼付薬、さらには、吸水性ポリマー自体を内服用医薬として使用する試み⁴⁴⁾もなされている。

食品関連では、肉類の輸送・解凍時のドリップ吸収

シート用吸収剤や保冷材用ゲル化剤に用いられている。家庭用品では、ケミカルカイロ中の水分保持・発熱調節剤や各種ゲル化・増粘剤として使用されている。農園芸分野では、おもにその保水性を利用して灌水の省力化、発芽率の向上、節水栽培等に利用されている⁴⁵⁾。

土木・建築の分野では、吸水性や膨潤性のほかにゲルの潤滑性やゲルの占めていた体積を利用する多孔体・中空体の製造^{46), 47)}など多彩な使われ方をしている。このような場合には当然のことながら耐塩性吸水性ポリマーが必要となる。東京湾アクアラインの海底トンネルには、シールドセグメントの接合部に耐塩性吸水性ポリマーを利用した水膨潤性ゴムが使用され、海水の浸入からトンネルを保護している。

セメント混和剤としては、ゲルからの徐放性を利用したもの⁴⁸⁾やマイクロカプセル型で電気刺激応答性を利用して凝結促進剤を放出させるようにしたもの⁴⁹⁾なども開発されている。

耐火材用には、水をゲルとして閉じ込めたキルティング状のシートでビルなどの構造鉄骨等を被覆するもの⁵⁰⁾が実用化されており、潮解性物質を吸水性ポリマーと共存させた耐火剤⁵¹⁾なども検討されている。

H形鋼引抜き用シートとは、シート状の吸水性ポリマー複合体を利用したものである⁵²⁾。この用途は、地下掘削工事等を行う際に形成される仮設土留め壁の芯材として使用されるH形鋼を工事終了後に引抜き回収しようというものである。これらの鋼材は、撤去の困難さからこれまで大半は工事終了後も地中に埋没状態で放棄されている。これらをソイルセメントへの投入前にシート状の吸水性樹脂複合体で包んでおくことにより、鋼材とセメント硬化体との間に潤滑ゲル層が形成されるため特殊な機材を使用することなくクレーン車のみで容易に引抜き回収ができるようになった。このようなH鋼の回収再利用が進めば、その後の工事の障害物となることがなくなる上に鋼材生産により発生している大量の炭酸ガスの排出が少しでも抑制されるものと期待している。

主用途である衛生用品用については、前述のような現状であるが今後の高齢化社会においても使われ方に応じた吸水性ポリマーのさらなる改良が行われ、快適性への貢献をしていくものと思われる。

8. おわりに

これらのほかに最近ではN-イソプロピルアクリルアミド系感温性吸水性ポリマー等による組織培養苗の生産システム⁵³⁾なども実用化されつつあり、今後も衛生材料用での高性能化の追求がなされるとともに、吸水性ポリマーの基本特性の利用による用途の拡大、より高次の機能を利用した研究開発が活発に行われていくことを期待

したい。

文 献

- 1) P. J. Flory: "Principles of Polymer Chemistry", Cornell University Press (1953)
- 2) 化学工業日報 2. 8. 1999
- 3) 特開平 2-145602: ダイセル化学
- 4) 特公平 5-38001: 日麗化学
- 5) 特開昭 63-37143: ダイセル化学
- 6) 特開平 5-105701: プロタン・バイオポリマーズ
- 7) 特開平 4-30961: バイオポリマトリクス
- 8) 特開平 6-322368: 工業技術院
- 9) USP5284936: South Alabama Univ.
- 10) USP4381320: Johnson & Johnson
- 11) 特開平 2-24565: 共立有機
- 12) 特開昭 59-82864: ジョンソン・アンド・ジョンソン
- 13) 青島貞人: ゲルテクノロジー, サイエンスフォーラム (1997), p. 12
- 14) 特開平 2-253845: 日本触媒
- 15) 平佐興彦ほか: 高分子論文集, 46, 661 (1989)
- 16) 特開昭 56-36504: クラレ
- 17) EP68189: Stockhausen
- 18) 特開昭 61-36309: 日本触媒
- 19) 特開平 8-27225: 東洋紡績
- 20) USP5130391: Phillips Petroleum
- 21) USP5225506: Phillips Petroleum
- 22) 特開平 8-20640: 日本触媒
- 23) 特開平 6-248073: 日本触媒
- 24) 特開昭 55-139408: 三洋化成
- 25) 特開平 7-228616: 日本触媒
- 26) 特開昭 52-14689: 住友化学
- 27) 特開平 9-302339: 興人
- 28) 特開平 10-229753: 昭和電工
- 29) 特開昭 55-84304: 日本触媒
- 30) EP228638: Stockhausen
- 31) 特開昭 56-131608: 製鉄化学
- 32) 特公昭 61-36763: 日本触媒
- 33) 特開昭 53-46389: 花王
- 34) 特許第 2702772 号: 花王
- 35) USP4880868: Atlantic Richfield
- 36) 特開昭 53-80493: 日本エクスラン
- 37) 特開平 2-242975: 日本触媒
- 38) USP4043952: National Starch
- 39) 特開昭 57-44627: 製鉄化学
- 40) 特開昭 58-180233: 日本触媒
- 41) EP536128: Stockhausen
- 42) USP4685420: Dow Chemical
- 43) 特開平 8-155298: 協和発酵
- 44) 特開平 10-130154: 大塚製薬, 花王
- 45) 大内誠悟: ゲルハンドブック, エヌティーエス (1997) p. 560
- 46) 特開昭 61-275175: 松下電工
- 47) 特開平 10-258223: 三国
- 48) GB2294687: Sandoz
- 49) 特開平 3-126650: 清水建設
- 50) 田中 治: ゲルハンドブック, エヌティーエス (1997), p. 585
- 51) 特開平 10-68182: 日本触媒
- 52) 岡本功一ほか: 土木学会第 53 回年次学術講演会概要集 (1998), p. 424, 特開平 7-247549: 日本触媒
- 53) 吉岡 浩, 森 有一: 高分子 47, 889 (1998), WO 97/08938: 向山園圃

増田善彦 (株)日本触媒高分子研究所 (654-8512 吹田市西御旅町 5-8) 第 3 研究室・主任研究員
1975 年京都大学工学部高分子化学科卒, 1977 年同大学院工学研究科修士課程修了, 同年(株)日本触媒入社, 1996 年より現職。専門は高分子化学。(趣味) ガーデニング, 日曜大工