テーマ資料

(色材, 59 [4] 221-226, 1986)

吸水性高分子ゲルの課題と応用

増 田 房 義*

1. はじめに

含水高分子ゲルというと、古くはカラギーナンやマンナンなどのポリサッカライドによる含水ゲル、あるいは架橋ポリアルブミンによる含水ゲルが想起される。最近では、ゴムのような弾性を有する低温処理含水ポリアルブミン¹⁾、電圧で伸縮可能なポリアクリルアミドの含水ゲル²⁾、架橋ポリアクリル酸ソーダの含水ゲル、吸水性ウレタンの含水ゲルなどが最近開発され、さらに吸水性高分子の含水ゲルなども注目を受けている。このように含水高分子ゲルには多くの化学材料があり、かつその応用分野も食品用、農業用から医療用まで多岐にわたる。

したがって本稿では、最近開発された自重の1,000倍の水を吸収・膨潤する吸水性高分子の含水ゲル(写真-1参照)を中心に、アクリル酸ソーダ系、ウレタン系の連続層を有する含水ゲルも含めて、その組成・製法の概略、およびゲルの2, 3の性質を紹介したい。

写真-1

昭和 60.12.9 受理
Some Characters of Hydrogel from Super Absorbent Polymer
Fusayoshi MASUDA

* 三洋化成工業(株)健康医療産業分社健康産業部
京都市東山区一橋野本町 11-1 (〒605)

2. 吸水性高分子

吸水性高分子は、水溶性樹脂を架橋させることにより得られる。たとえば、カルボキシメチルセルロース(以下 CMC)を水に溶解させ、少量のエチレングリコール・ジグリシジル・エーテル(以下 EGDE)を加えて加温することにより、CMC は水に不溶となり水溶液全体がゲル状になる。EGDE をさらに加えて加温すると、ゲル状の水溶液は半ゴム状になり、このゴム状物を乾燥・粉砕すると、吸水性を有する粉末が得られる。更に多量に加えて加温すると、水溶液はもはや流動性を示さず、もろさのあるゲルとなる(図-1)。従来この水に不溶

図-1 水溶性ポリマーの架橋度と吸水力

〔氏名〕 ますだ ふさよし
〔現職〕 健康医療産業分社健康産業部ゼネラルマネジャー 〔趣味〕 囲碁, ゴルフ, 読書 〔経歴〕 昭和 45 年京都大学工学部修士卒, 同年入社現在に至る。

表-1 市販の吸水性高分子

分 類	メーカ	製品形態
デンプン系	三洋化成	粉末状
	G P C 社 (米)	粉末状
	日澱化学	粉末状
セルロース系	Hercules 社 (米)	短繊維状
	Enka 社 (蘭)	粉末状
アクリル酸ソーダ系	Dow 社 (米)	粉末, シート状
	花 王	粉末状
	製鉄化学	粉末状
	荒川化学	粉末状
	日本触媒化学	粉末状
	SH 社 (西独)	粉末状
	日本合成化学	粉末状
ポバール系その他	住友化学	粉末状
	クラレイソブレン	粉末状

な高分子は、水溶性とゲル状物質の中間物として、ほとんど顧みられることはなかったが、近年この中間物が利用されて吸水性高分子が開発された。

この吸水性高分子開発のきっかけを作ったのは、米国農務省北部研究所の研究者であった。かれらは約十年前、トウモロコシデンプンの有効利用を目的として、デンプンとアクリロニトリルのグラフト重合を研究中に、その重合物を加水分解すると、驚異的な吸水力が得られることを報告した³⁾。その後、米国と日本で相次いで吸水性高分子が開発され(表-1 参照)、紙おむつや女性用生理用品など各種の用途に使用されている。

2.1 吸水性高分子の組成と分類

一般に吸水性高分子は、いずれも水溶性高分子をなんらかの方法により不溶化した構造を有する。不溶化の最も代表的なものは、架橋剤による水溶性高分子の網状構造化であるが、その他結晶化構造の導入、疎水性基の導入、放射線の照射など種々の方法がある。また吸水性高分子の主原料としては、アクリル酸ポリマー、ポバール、アクリルアミドポリマー、CMC、CM 化デンプン、ポリエーテル系ウレタンなどが使用されており、その他親水化の方法、高分子化反応などにも種々の方法が考えられ、事実これらを工夫して多数の特許が出願されている。具体的な製造法については、いくつかの総説にゆずることとしたい^{4,5)}。

2.2 吸水性高分子の特性

2.2.1 吸水力

吸水性高分子は通常白色の粉末であるが、水を注ぐと瞬時に吸水・膨潤して水全体をゲル化させる性質を持

図-2 各種吸水性高分子の吸水力

図-3 吸水の原理

つ。特にアクリル酸ソーダ系やデンプン/アクリル酸系では、その吸水力は 1,000 g/g に達する(図-2)。CMC 系やポバール系では 100 g/g まで、通常 40~60 g/g であり、さらにウレタン系では 10~30 g/g 程度である。この吸水力の違いは、吸水性高分子の官能基がカルボキシル基、水酸基あるいはエーテル基によりほぼ決まり、この順に吸水力が低下する。

この吸水力の違いは当然のことながら、アクリル酸ソーダ系やデンプン/アクリル酸系が高分子電解質であるのに対し、ウレタン系やポバール系が非電解質であることによる。すなわち前者の場合は、カルボキシルイオン同士で反発しあい、水中で高分子鎖が広がっていくが、ある程度広がると三次元構造のために広がりが制限され、魚網を広げたような状態で止まるために、大きな吸水力を発揮する(図-3)。一方後者では、イオン同士の反発がないので、高分子鎖の広がりが小さいため、吸水力も低い。ただし CMC 系が高分子電解質にもかかわらず、その吸水力が低いのは、カルボキシル基の含有量が、他の高分子電解質に比べて低いためである。

なおここでいう吸水力は定義が難しいが、通常液中で

膨潤ゲル化して被吸収液をできるだけ多く保持する力(以下保水力)の意味で使用しており, この保水力は紙おむつ・生理用品・土壌保水剤などの用途に要求される性質である。この他キッチンペーパーやガーゼなどの用途では, 接触面から被吸収液を吸引して自らは膨潤する力(吸引力)が要求される。またゲル芳香剤・スラリー爆発・汚泥凝固などの用途では, 被吸収液あるいはその混合物を吸収してゲル化させ, その流動性を失わせる力(以下ゲル化力)が要求される。これら三種の吸水力は, 吸水性高分子の商品設計の際, その組成・製品形態を変化させることにより実現可能である。

2.2.2 吸水速度

吸水性高分子の吸水速度は, その組成よりむしろその物理的因子, たとえば吸水性高分子の表面積・毛细管現象・ママコ形成性に影響される。すなわち基本的には, 吸水性高分子の表面積が大きいほど, あるいは毛细管現象を利用するほど, 吸水速度が高い。したがって粒子状のポリマーの場合は微粒子, フレック状にするほど吸水速度が高く, あるいは吸水性高分子を繊維状の形態にすることも, 吸水速度を高める方法である。しかし, 見かけ上の吸水速度は, 吸水性高分子の持っている真の吸水速度に, そのポリマーが水中でママコを形成するかどうかで大きく左右される。たとえば図-4 は, 吸水性高分子を粒度ごとに分けた場合の吸水速度であるが, 100 ミクロン前後を境にしてママコの現象により, 微粒子になるほど吸水速度が低くなる。そこでママコを防ぐために, 市販の吸水性高分子は, 粗い粒子でかつ表面積を大きくする工夫(ポーラス化, リン片状化など), あるいは微粒子でもママコを形成しないように, 粒子表面を疎水性化したり, 粒子表面に無機物の微粒子を付着させる工夫が

なされている。

2.2.3 塩・pH の影響

吸水性高分子のうち, アクリル酸ソーダ系・デンプン/アクリル酸系・CMC 系などの高分子電解質は, 当然のことながら塩や pH の影響により, その吸水力が低下する。たとえば CMC を除く高分子電解質の吸水性高分子は, 純水に対し約 1,000 g/g の吸水力を示すのに対し, 1% の生理食塩水に対しては 50~70 g/g しか示さない。一方ポリアル系やウレタン系の吸水性高分子は, 純水に対し 10~60 g/g であり, 生理食塩水に対しても 10~40 g/g の吸水力を示す。なお CMC 系はカルボキシル基の含有率が低いために, 高分子電解質といえどもその吸水力は純水に対し 50 g/g 程度であり, かつ塩の影響を受ける。実際, 吸水性高分子は尿・血液・体液・肥料水などの塩分を含む液体の吸収を対象に使用されることから, 塩の存在による吸水力の低下は大きな問題であり, 今後の課題である。

2.2.4 製品形態, 加工性

一般に吸水性高分子は粉末状であるが, その組成・製法を変化させることによって, 繊維状あるいはシート状の製品形態が可能であり, これらの形態の製品は, 粉末状の製品とは全く異なる用途が考えられる。

たとえば CMC 系の場合, カルボキシルメチル化を $D.S. = 0.1 \sim 0.3$ 程度に抑えて架橋させることにより, 繊維状の製品形態が得られる。アクリル系においても, 共重合組成としてアクリロニトリル/アクリル酸を選ぶことにより, 重合後の紡糸が可能となり, さらにこれを架橋させることにより, 繊維状の製品形態が得られる。

一方シート状に関しては, アクリル酸ソーダ系ポリマーの水溶液に水溶性の架橋剤, たとえばエチレングリコール・ジグリシジル・エーテルを混和してキャスト・グ後, 乾燥することにより得られる。架橋剤は異なるが同様の方法により, ポリアル系やウレタン系の吸水性高分子のシートが得られる。なおウレタン系の場合は, 通常イソシアネートを官能基とするプレポリマーを用いる。

3. 吸水性高分子ゲルの性質

前述の各種吸水性高分子は, いずれも乾燥されており, これに水を吸収させることによりゲル状が得られるが, 得られたゲルの形状は吸水性高分子の製品形態そのものである。すなわち粉末状の吸水性高分子からは, 膨潤した粒子が寄り集まった非連続なゲルが得られ, シート状の吸水性高分子からは縦横に広がった連続なゲルが得られる。これに対し前述のように, 水溶性ポリマーの

図-4 粒度と吸水速度

水溶液に架橋剤を混和してキャストする方法をとると、希望の形状の均一なゲルが得られる。以下これらゲルの性質を 2, 3 述べてい。

3.1 含水量とゲル強度

吸水性高分子は水を吸収していくと、吸収量の低い段階では水を感じさせないほどの固いゲルであるが、吸収量が増加するにしたがって大きく膨潤し水気の多いゲルとなり流動性を帯びてくる。この現象は、吸水性高分子の架橋度を上げて行くことにより、より明確になってくる。図-5 はアクリル酸ソーダ系の粉末状吸水性高分子の例であるが、架橋剤量がアクリル酸ソーダに対し 0.5 モル%付近になると、吸水量が 25~30 g/g で急激にゲル強度が減少する。これはゲルの水切りが良いといわれる状態で、吸水量は低いもののゲルの表面のヌルヌルした感じがしない。一方架橋度の低い場合 (0.1 モル%) は、吸収量が高いが、常にゲルにヌルヌルした感じがつきまとう。図-6 はシート状のウレタン系吸水性高分子の例であるが、この場合は先の例ほど極端ではないが、やはり同じ現象が見られる。図-7 は CMC 水溶液に四価のクロム塩を混和後 4 cm の正立方体の容器にキャストし、さらに 2 時間放置して作成した緑色透明で均一なゲルの例である。この例でも、吸収量の違いはあるが上記と同様の現象が見られる¹⁷⁾。

3.2 紫外線安定性

アクリル酸ソーダ系、デンプン/アクリル酸系の吸水性高分子に水を吸収させて得たゲルはいずれも、紫外線を照射することにより、そのゲル強度が極端に低下し流動性を帯びてくる。図-8 はアクリル酸ソーダ系の粉末状吸水性高分子の例であるが、架橋剤量が低いほど極端にゲル強度が低下する。架橋剤を増加させて行くと幾分かこの現象を抑えられるが、避けることはできない。この

紫外線によるゲル強度の低下は、架橋剤の加水分解も考えられるが、アクリル酸ソーダの主鎖の切断によるものと考えられている。なお通常範囲のバクテリア、高温に

図-6 吸水力とゲル強度

図-7 吸水力とゲル強度

図-5 吸水力とゲル強度

図-8 吸水性高分子ゲルの紫外線安定性

図-9 吸水性高分子の剪断安定性

よっては、前述のゲル強度の低下は起こらない。一方この現象は、CMC系、ポバール系、ウレタン系の吸水性高分子では起こらない。

3.3 剪断安定性

アクリル酸ソーダ系、デンプン/アクリル酸系の吸水性高分子では、その吸水ゲルは剪断に弱く、簡単にゲル強度が低下する。図-9はデンプン/アクリル酸系の粉末状の吸水性高分子に水を吸収させ、これをホモジナイザーに入れてシャワーをかけた結果であるが、当初膨潤した粒子が寄り集まったゲルであったのが、5~10分後には極端にゲル強度（粘度）が低下し、均一なペースト状となる。さらにこのペーストをキャストし、乾燥してフィルムを作成し、フィルムの吸水力を測定した。表-2は、その結果であるが、剪断後も比較的吸水力を保っていることが分かる。

3.4 その他

前述の吸水性高分子の他に、最近低温処理の含水ポバールおよびポリアクリルアミドの含水ゲルが注目を受けている。前者は日本石油(株)が開発したもので、ポバ-

表-2 被剪断吸水性高分子の吸水力

被剪断時間	吸水力
0 (無処理)	980 ml/g
5 分	850
10 分	520
15 分	480
20 分	450

1%の吸水性高分子分散液をホモジナイザーにより剪断(8,000 rpm)をかけ、その後キャストして乾燥し、吸水力を測定した。

ルの水溶液を -50°C に1時間放置するだけで、ゴムのような弾性体が得られるというものである⁷⁾。後者は茨城大学長田教授他の研究であるが、ポリアクリルアミドゲルを水中に侵浸させ、これに電圧をかけるとゲルが伸縮する、また同ゲルを水/アセトン混合溶媒に浸漬し、水とアセトンの比を変化させることにより、敏感にゲルが伸縮するというものである。

4. 吸水性高分子ゲルの応用

吸水性高分子は、前述のように1978年頃から上市され、その後女性用生理用品や紙おむつなどに大量に使用されている。しかし吸水性高分子ゲルになると、ポバール系ゲルおよびアクリル酸ソーダ系の一部を除いて、その大半は開発の歴史が浅く、したがって実需化にはまだ時間を要するものが多い。現在検討されている中でも、吸水性高分子ゲルの応用の方法は二つに大別され、一つはアクリル系の粉末状の吸水性高分子による不均一なゲルを応用する方法、もう一つはポバールやウレタン系による均一なゲルを用いる方法とに分けられる。前者は土木・建築・農業・カイロ、保冷剤など雑貨類への用途が考えられており、後者は人工筋肉・創傷面保護材・電極用ゲル・ポーラス材などの医療用、芳香材用ゲルなどの用途が想定されている。

4.1 不均一ゲルの応用

粉末状の吸水性高分子からは不均一なゲルが得られる。

このゲルの応用としては、まずカイロ・保冷剤などの雑貨類、および電池用が挙げられる。カイロでは塩水を吸収させた吸水性高分子のゲルを、オガクズおよび鉄粉と共に通気性のある不織布の袋に封入し、さらにこれをビニール袋でシールしたものである。カイロの発熱は開封後、塩水により鉄粉の空気による酸化が促進されることから起り、この場合の吸水性高分子ゲルは、この塩水の流動性を失わせるために使用される⁶⁾。保冷剤も、吸熱性無機塩類を水に溶解させた時の吸熱反応を利用するものであり、カイロと同じ考え方で吸水性高分子ゲルが使用される⁷⁾。電池用の場合は、亜鉛などの無機塩類を高濃度を含む電解液の流動性を少なくさせるために、吸水性高分子のゲルが使用される⁸⁾。

さらに土木建築では、吸水性高分子ゲルに種子およびバインダーを混和させ、これを法面に吹きつける法面緑化の用途⁹⁾、押管推進工法において吸水性高分子ゲルを、推進管と地山との間の空隙中に圧入させ、推進管の摩擦力を減ずる用途¹⁰⁾、吸水性高分子ゲルを二枚のコンクリートの空隙に注入した防音材料¹¹⁾などの用途に使用あ

図-10 心電図の使い捨て電極の例

るいは検討されている。

農業・園芸用途では、吸水性高分子ゲルを不織布に封入し、これを葉菜類と共にケースに入れて、葉菜類の輸送中で、このゲルが水分を揮散させることにより、葉菜類の鮮度を保持させる用途¹²⁾、吸水性高分子ゲル、栄養物および指示支持体を混和した食用きのこ類の培地の用途¹³⁾、園芸用に種子を吸水性高分子ゲル中で発芽させる用途¹⁴⁾などが検討されている。

4.2 均一ゲルの応用

均一ゲルの応用はまだまだ緒についたばかりで、医療用の一部を除いて実需化には幾分の時間を要すると思われる。

医療用に使用され始めた例として、心電図用の電極がある。従来は固定式の電極であったのが、最近、心電図用に使い捨て電極が普及し始めており、この電極にアクリル酸ソーダ系あるいはウレタン系のゲルが使用されている(図-10)。これらのゲルは通常約30%の生理食塩水および40~60%のポリオール成分を含んでおり、かつゲルが破れないように中央部にメッシュ状の支持体が入っている。ポリオールを多量に含有する目的は、皮膚への密着性のアップであり、生理食塩水の目的はもとより導電性のアップである。

同様のゲルは、創傷面保護剤としても期待されている。昔は傷口の手当てはガーゼのみであったが、最近では傷口の中でも火傷、床ずれにウレタンの薄膜(20~40ミクロン)やソフラチュール、デュオダームなどのゲルタイプが出現してきている。ウレタンの薄膜は、透明性が高く、外部より傷口が観察できる利点の他に、通気性があることから治癒を早めるといわれている。さらにソフラチュールなどのゲルタイプは、体液を吸収でき、かつ創傷面を常に湿潤状態に置くこと、したがってこれら材料を皮膚より剥がす時に痛みがなく、かつ創傷面を痛め

ないなどの利点がある。しかしこのゲルタイプもまだ体液に対する吸収力が不足し、かつ透明性に欠けており、これらの点からアクリル酸ソーダ系あるいはウレタン系の吸水性高分子ゲルが注目を受け、検討されている。

さらにポーラス材料がある。これは放射線治療や、超音波治療の際に、患者の体表面の凹凸に影響されることなく、患者の体内部の照射位置を正確にするため、患者の体を覆う材料である。この材料はできるだけ生理食塩水の比重に近い方が、照射位置を正確にできる意味で好ましい。現在チュウインガムとかシリコーンが使用されているが、吸水性高分子ゲルも使用可能な材料の一つであり、検討されている¹⁵⁾。

この他医療用としては、ポリ(HEMA)系の含水ゲルが、ソフトコンタクトレンズに使用されて久しい。同様にポバール系の含水ゲルが、人工水晶体として検討されている¹⁶⁾。さらに前述のように、人工筋肉としての応用可能性を秘めているポリアクリルアミドのゲルが注目される。

均一ゲルの応用としては、このほか芳香剤用のゲルがある。現在主にカラギーナンゲルが使用されているが、これもウレタンの含水ゲル、CMCの含水ゲルなどが検討されている¹⁷⁾。

以上、吸水性高分子ゲルを中心としてその種類および応用を概説的に述べてきたが、この吸水性高分子ゲルは、まだ開発途上にあるため、本稿ではアクリル酸ソーダ系、ウレタン系など、ごく狭い分野に限定せざるを得なかったことを御容赦願いたい。

参考文献

- 1) 特開 58-61744
- 2) 朝日新聞, 昭和59年4月13日
- 3) Chemical Week, p.24, July 21 (1974)
- 4) 増田房義: 不織布情報, June 5, July 5 (1980)
- 5) 青木修三, 山崎晴正: 化学増刊, 81, 93 (1979)
- 6) 特開 58-37075
- 7) 特開 56-147883
- 8) 特開 56-24759
- 9) 特開 55-39575
- 10) 特開 55-75483
- 11) 特開 56-159225
- 12) 特開 58-40035
- 13) 特開 58-40015
- 14) 特開 55-3796
- 15) J. Radiation Oncology Biol. Phys., Vol. 8, p. 1629 ('82)
- 16) [80年代の医用材料] テクマート刊, p.270
- 17) 特開 51-112782