スーパアブソベント

温 品 謙 二*

Super Absorbent.

Kenji NUKUSHINA*

In this paper we described some recent development of Super Absorbent consisted of hydrolyzed starch-polyacrylonitrile, crosslinked starch-grafted-polyacrylic acid, crosslinked carboxymethyl cellulose, crosslinked polyacrylate, etc. We clarified Super Absorbent from their compositions first, and introduced their production methods and chemical structure models. Then, some properties and uses of Super Absorbent, especially crosslinked Starch-grafted-polyacrylic acid, were reported.

従来水を吸いとる材料すなわち吸水材料といえ、脱脂綿、布、スポンジ、ティッシュペーパーなどがあげられ、これらの吸水材料の吸水力はせいぜい自重の20倍程度で、しかもその保水力は圧力を加えると容易に離水することから、ほとんど無いに等しいものであった。ところが近年、従来の吸水材料とは比較にならないほど大きな吸水力、保水力を有する樹脂が出現して吸水材料の概念が一変するに至った。これはスーパーアブソベント（以下、高吸水性樹脂という）とよばれる一群のポリマーで、その吸水力は樹脂組成によっても異なるが自重の500倍程度は吸収でき、しかも多少の圧力を加えても離水しないという特徴を有するものである。

この高吸水性樹脂の出現は、化学協会はもとより石油・農園芸業界をはじめとする各種業界で多大の関心をよび、目下非常に多彩な分野でその用途開発が検討されているが、この樹脂の実用化に先鞭をつけたのは、生理用ナプ

キン、紙おむつ業界である。ナプキン、紙おむつ製品は嵩張ることから、その小型化は生産者側からは物流コスト低減のため、また消費者側からは使用感の改善のために強く要望されてきた。この要望に応えたのが高吸水性樹脂であり、製品の小型化を実現すると同時に従来の吸

Right : Water
Midst : Powder of SANWET IM-300
Left : Water-absorbed SANWET IM-300

Table 1 Classification of absorbents.

Absorbents		Form	Water absorbency
Natural Material	Pulp	Fiber	10~20 ml/g
	Tissue Paper	Sheet	10~20
Synthetic Resin	Hydrophillic Polyacrylate	Solution	— 0.5 —
	Crosslinked PVA	Powder	— 30 —
	Crosslinked Polyoxyethylene	"	— 30 —
Super Absorbent	Grafted Starch	"	100 <
	Synthetic Polymer	"	100 <
	Modified Cellulose	Fiber	— 50 —

* 三洋化成工業（株）（XXXXXXXXXX）

* Sanyo Chemical Industries, Ltd.（XXXXXXXXXX）

水材料では得られなかった製品使用時のベタツキまで解消して、今や本格的需要に結びつこうとしている。高吸水性樹脂の開発は緒についたところであり、用途にマッチする樹脂の創製・改良から応用に関する技術開発は各方面で精力的に続けられている。本稿では、これら高吸水性樹脂の組成・製法・特性・用途について概説する。

1. 高吸水性樹脂の組成

水溶性樹脂を架橋させると、その架橋度合いによって樹脂の性状が水溶性から水膨潤性、さらには単なる親水性へと変化することは古くから知られていた。しかしこれまでは高密度架橋物がイオン交換樹脂として応用されているものの、低密度架橋物についてはほとんど顧みられることはなかった。高吸水性樹脂はこの低密度架橋物を応用したもので、これを世界ではじめて明らかにしたのは米国農務省北部研究所の報告であり、これはデンブナーアクリロニトリルグラフト重合体の加水分解物が数百倍もの吸水力を有するというものであった¹⁾。ここで報告された重合体は、デンブナー水溶液を加熱 α 化し、これにセリウムイオンの存在下アクリロニトリルをグラフト重合させた後、アルカリで加水分解してニトリル基をカルボキシル基およびアミド基に変換し、その水溶液を加熱乾燥して不溶化させた樹脂である²⁾。加水分解時にイミド結合が生じて架橋が起るといふ示唆もあるが、不溶化の機構は明らかになっていない。

その後米国および日本で相次いで高吸水性樹脂が発表され、その一部が企業化されるに至った。これらの樹脂はいずれも前記のように水溶性樹脂を低密度架橋させたものであるが、それぞれ原料となる水溶性樹脂および架橋方法の選択に工夫をこらして、吸水力の大幅な向上をはかろうとしている。水溶性樹脂の選択に関しては、たとえば CMC (カルボキシメチルセルロース)、PVA (ポリビニルアルコール)、ポリアクリル酸ソーダなどの一般的な水溶性樹脂を架橋させた場合でもかなりの吸水力が得られるが、決して高いものではない。図1には各種水溶性樹脂の架橋度合いと吸水量との関係を示したが、デンブナーアクリル酸グラフト重合体の場合には CMC、PVA などに比較して大きな吸水力が得られている。このように、ある種の水溶性樹脂の場合のみ高い吸水力が得られるが、このような水溶性樹脂の例としては、デンブナーアクリル酸グラフト重合体のほかに前述のデンブナーポリアクリロニトリルグラフト重合体の加水分解物、アクリル酸系共重合体などがあげられる。これらはいずれも粉末状の製品形態であるのに対し、吸水力は若干劣るが繊維状やシート状の製品も発表されており、これら

Fig. 1 Water absorbency of crosslinked resin.

には CMC のような水溶性樹脂が基材として使用されている。

以上に述べた高吸水性樹脂の親水基については、カルボキシル基を使用する例が最も多いが、そのほか水酸基、アミド基、エーテル基などの例もある。これらの親水基は単独よりも併用される例が多く、単一組成たとえばポリアクリル酸ソーダのようなきっちりした分子構造のものよりも、多少水酸基などの異分子が入り乱れた構造になったほうが吸水力は高くなる傾向にあると考えられる。当社におけるデンブナーアクリル酸系の検討結果でも、アクリル酸 100% のときよりも 20~50% 程度のデンブナーが含まれるほうが、高い吸水力が得られている。分子量については大きいほど吸水力も大きい傾向にある。また架橋密度は高過ぎると、水の入り込む余地がなくなり吸水力が低下するため、水に不溶化するに必要な最低の架橋度が最も好ましい。

2. 高吸水性樹脂の製法

高吸水性樹脂の製法については、多くの機関で検討されており、製法に関する特許、文献を整理してみると表2のようになる。まず原料面からみると天然物であるデンブナーやセルロースの誘導体と、合成ポリマー系に大別され、さらに反応形式ではグラフト重合、カルボキシメチル化、水溶性ポリマーの架橋に分けられる。表2は特許の一例をあげたものであるが、以下それぞれのタイプについて製法の概略を紹介する。

2.1. デンブナーグラフト重合系 この製法は米国農務省北部研究所で最初に見出され、Grain Processing

Table 2 Classification of production methods —japan Pt. kokai—.

(Powder Form)

Starting Material	Starch		Synthetic polymer	Cellulose
Production Method	Graft Polymerization	Carboxymethylation	Crosslinking of water soluble polymer	Graft Polymerization
Applicant	Grain Processing General Mills Chem. Sanyo Chemical Nippon Starch CPC International	Unilever	UCC, Dow Chemical Kao Soap, Kuraray Sumitomo Chem Goodrich, Toho Rayon Nippon Synthetic Chem.	Personal Prod.

(Fiber Form)

Starting Material	Cellulose		Synthetic polymer	Regenerated Cellulose
Production Method	Graft Polymerization	Carboxymethylation	—	—
Applicant	Personal Prod. Hercules Asahi Chem.	Personal Prod. Hoechst, SCA Buckey Cellulose	Japan Exlan Mitsubishi Rayon	Vereinigte Avtex FMC Corp.

社, General Mills 社, 日澱化学などから改良特許が出版されている。前述のようにこの製法はアクリロニトリルをセリウム触媒でグラフト重合させた後, アルカリで加水分解し, 精製・乾燥させる方法である²⁾。この加水分解時に反応液が高粘稠液となり製造上難点となるところから, Grain Processing 社では水—メタノール混合溶媒中での加水分解を提案している³⁾。この方法は吸水力は若干低下するものの, 吸水速度が著しく高くなる利点がある。またデンプンをたとえば架橋デンプン, シアノエチル化デンプン, カルボキシメチル化デンプンなどの化学処理デンプンにかえて使用する方法も提案されている。共グラフト重合の例としては, スルホン酸含有モノマーとアクリロニトリルを5対95の比でデンプンにグラフト重合すると, 5,000 倍もの吸水力を有する樹脂が得られるという報告がある⁴⁾。そのほか, General Mills 社 (Henkel 社に吸収合併), Super Absorbent 社 (特許の出願はみられない) など数社が, 米国農務省の特許に類似の方法で, 高吸水性樹脂を商品化しているといわれている。

上記の製造法ではいずれも, グラフト重合体の加水分解を必要とするが, 一方加水分解を必要としない製法も提案されている。たとえばアクリル酸を出発モノマーとして架橋性モノマーをデンプンに共グラフト重合する方法⁵⁾, またアクリルアミドとスルホン酸含有モノマーをデンプンに共グラフト重合する方法⁶⁾などである。加水

分解および中和工程を省略する意味では, アクリル酸ナトリウムを直接デンプンにグラフト重合できることが好ましいが, 現在のところ直接グラフトさせる良好な方法が見つかっていない。

これらデンプン—グラフト重合に関しては, 硝酸第二セリウム酸, フェントン試薬 ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}$) などのレドックス系重合触媒を使用した一連の研究が, A. E. Staley 社および米国農務省北部研究所から報告されている⁷⁾。これらの研究では, MMA (メチルメタクリレート), アクリロニトリルが最もグラフト率が高く, アクリル酸, アクリルアミド, 酢酸ビニルがこれに次ぎ, そのほかのモノマーはほとんどグラフト重合が起らないと報告されている。そのほかアクリロニトリルを中心にイオングラフト重合の研究がなされており, この場合グラフト率は低いものの分子量が約1万に制御されたグラフト物が得られている⁸⁾。またデンプンとポリアクリル酸ソーダの水溶液を加熱・混練することによりグラフト重合体が得られるという報告もあり, グラフト重合体の製法自体も今後の開発に興味を持たれるところである。

2.2. セルロース—グラフト重合系 この系では Personal Products 社の一連の研究がある。いずれもセルロースパルプの存在下でアクリロニトリルをセリウム塩触媒によりグラフト重合させた後, アルカリで加水分解させる方法に属し, この点では米国農務省の場合のデンプンをセルロースに変えただけである。しかし上記の

方法はグラフト重合も、モノマーを含浸させた層状パルプ中、加圧下で実施しそのまま加水分解させることから、製品がシート状で得られるという特徴を有する⁹⁾。ほかに使われるモノマーとしてはアクリルアミド、アクリル酸などの例が記載されている。また Scott Paper 社からは二硫化炭素をセルロースに付加させて -CSSH 基とし、これをグラフト点とするキサンテーションプロセスでのグラフト重合例も報告されている。この方法はデンプンにも適用され得るが、溶媒の選択、製品の着色など工業化には難点が多いようである。

2.3. カルボキシメチル化多糖類系 多糖類の中でもセルロースを使用した例が圧倒的に多い。Hercules 社、Buckey Cellulose 社からは置換度が 0.6 前後の CMC を繊維状のまま加熱不溶化もしくは、エピクロロヒドリン、エチレングリコールジグリシジルエーテルなどで架橋させる方法が提案されている。架橋剤を工夫した例では、セルロースをカルボキシメチル化する際にメチレンビスアクリルアミドを併用して架橋させる方法がある¹⁰⁾。また SCA 社からは置換度 0.4 以下の CMC を繊維状のまま加熱ロール上で不溶化させる方法が提案されており、この方法ではシート状の製品が得られる特徴がある¹¹⁾。

デンプンを使用する例としては、デンプンをあらかじめエピクロロヒドリンで架橋させた後、カルボキシメチル化させて高吸水性樹脂を得る方法が Unilever 社から出願されている¹²⁾。

そのほかの多糖類としては、キトサンをエチレンオキシドでヒドロキシエチルエーテル化した後、ホルマリンで架橋させる方法¹³⁾、また微生物多糖類の一種であるゼランタンガムにアクリロニトリルをグラフト重合させて加水分解する方法などが提案されている。これらの方法はいずれも現在の高吸水性樹脂の欠点、すなわち塩水溶液に対する吸収力が純水の場合に比べて著しく低下するという欠点を改良することを目的としたものである。

2.4. ポリアクリル酸系 メタクリル酸メチル-酢酸ビニル共重合体をアルカリで加水分解しカルボキシル基と水酸基に変換させることにより、高吸水性樹脂を得る方法が住友化学により出願されている¹⁴⁾。たとえば MMA-酢ビ (62/38 モル%) をベンゼン中で共重合し、メタノール中に分散してアルカリで加水分解した後、アセトンで洗浄し、水中に溶解させた後、加熱乾燥することにより得られる。花王石鹼からは 40% 以上のアクリル酸ソーダ水溶液をソルビタン脂肪族炭化水素溶媒中に懸濁させた後、重合させて自己架橋ポリマーを形成させる方法が出願されている¹⁵⁾。Dow 社からはカルボキシル基を含む合成高分子、たとえばアクリル酸-アクリル

酸エチル共重合体の水溶液とエピクロロヒドリンとを配合し、キャスト後加熱乾燥によりフィルム状の高吸水性樹脂を得ている¹⁶⁾。また金属イオン架橋の例として National Starch からポリカルボン酸型ポリマーの Al^{3+} 架橋型樹脂が出願されている¹⁷⁾。アクリル酸系共重合体の例としては Goodrich 社より、アクリル酸 40~87 モル%、 C_{10-30} アクリル酸エステル 20~2%、 C_{1-9} アクリル酸エステル 30~5%、架橋性モノマー 0~3% の共重合体組成が出願されている¹⁸⁾。

2.5. ポリアクリロニトリル系 前記 2.1. 項ではデンプン-アクリロニトリルグラフト重合体の加水分解物の例があったが、デンプンを使用しなくても同様の方法で高吸水性樹脂が得られる。たとえばアクリロニトリルを架橋性モノマーと共重合した後加水分解する方法¹⁹⁾や、アクリロニトリル 82%、メタクリル酸 12% および *N*-メチロールアクリルアミド 6% の共重合物を紡糸後、濃硫酸に浸漬し乾燥して架橋を完結させる方法²⁰⁾などが出願されている。とくに後者は繊維状の高吸水性樹脂が得られる点で興味深い。このほか繊維状吸収剤を得る方法としてはアクリロニトリルと酢酸ビニルを共重合して紡糸した後、アルカリ加水分解する方法も出願されているが²¹⁾、これら繊維状の場合は粉末状の高吸水性樹脂に比べて吸水力は多少低下する。

2.6. 非イオンポリマー系 以上では親水基としてカルボキシル基を有する例がほとんどであるが、そのほか水酸基、エーテル基、アミド基を親水基とする例がある。これらの場合はカルボキシル基と異なり、吸水力は最高 50 倍程度とそれ程高い樹脂は得られない。たとえばエーテル基の例として、UCC 社から架橋ポリオキシエチレンに関する一連の特許が出願されている²²⁾。これらはいずれも還元粘度 $[\eta]_{red}$ 1~60 のポリオキシエチレンを放射線照射により架橋させるものである。

水酸基の例としてはポリビニルアルコールの例が多く PVA 水溶液を放射線架橋させる方法²³⁾、PVA をアルブミンなどの架橋剤で処理する方法²⁴⁾、あるいはオルトリン酸を架橋剤とする方法などがある。これらの用途は吸収材料よりもむしろヒドロゲルとしての利用、たとえば人工水晶体、酵素固定用などが検討されているようである。アミド基の例としてはアクリルアミドと架橋性モノマーとの共重合体の特許がみられる²⁵⁾。

以上が高吸水性樹脂の製法の概略であるが、そのほか 2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸や、ビニルピロリドンなどの水溶性モノマーを出発原料とする方法もみられる。このように高吸水性樹脂の組成、製法に関する特許・文献はここ 1, 2 年数多くみられるが、そ

のうち数種の樹脂についてはすでに商品化されており、さらに数社が現在企業化計画中であるといわれている。しかし本樹脂は、とくに紙おむつ、生理用品などの衛生材料用途に使用される場合、製品の安全性に注意する必要がある。たとえばアクリロニトリルやアクリルアミドなど毒性の強いモノマーの製品中への残留、およびエビクロルヒドリン、ホルマリン、エチレングリコールジグリシジルエーテルなどの未反応架橋剤の製品中への残留には十分留意する必要がある。この点からいえば、アクリル酸系モノマーやラジカル架橋性モノマーを使用する商品設計のほうがより安全性が高いと考えられる。またコストの点からいえば、どの樹脂をみても原料費に大きな差はなく、むしろ問題は製造プロセスであろう。たとえば重合物の加水分解工程、これに続く脱塩精製工程はコスト面から不利であり、この点加水分解を必要としない工程のほうが好ましい。いずれにしても今後高吸水性樹脂は価格競争が激しくなるであろうし、また低価格になることにより大きく用途が拓けてくるものと期待される。

3. 高吸水性樹脂の構造

高吸水性樹脂の構造を解析している例は少ないが、以下デンプン-アクリル酸グラフト重合系および MMA-酢ビ共重合系の樹脂について、その推定構造をみてみよう。当社はデンプン-アクリル酸グラフト重合系について、Von E. Gruber らの方法²⁶⁾に従いグラフト重合物の側鎖の分子量、溶解性の比較などを検討した。その結果図2のような構造を推定している。すなわちデンプンのグルコース環が約1,200単位に1個の割合でアクリル酸がグラフトし、グルコース環1分子に対しアクリル酸2分子の割合で水素結合によりデンプン鎖に沿って重合度約2,400まで生長して側鎖を形成する。さらに側鎖部分が三次元化しかつ NaOH で中和されるため、側鎖のナトリウム塩部分がデンプン主鎖から遊離する。一方側鎖中の未中和部分は水素結合によりデンプン主鎖に結合しているが、このナトリウム塩と酸とは相互に変換しているものと推定される。したがって高吸水性樹脂の吸水力は、水中における高分子電解質のイオン反発による分子の拡大と、架橋構造および水素結合による拡大の制御との相互作用によって生じるものと考えられる。この吸水力に対する理論的な説明は、フローリーにより下式のように示されている²⁷⁾。これによれば、高分子電解質の解離度や架橋密度が吸水力の因子となること、および塩水溶液に対しては吸水力が低下することが明らかとなる。

$$Q^{5/3} \cong [(i/2 V_u S^{1/2})^2 + (1/2 - x_1)/V_1] /$$

$$(\nu_e/V_0)$$

Q: 吸水力 ν_e/V_0 : 架橋密度

$(1/2 - x_1)/V_1$: 親水性 i/V_u : 樹脂に固定された電荷濃度 S: 外部溶液の電解質のイオン強度

Fig. 2 Structure model of sodium polyacrylate grafted starch.

- Glucose units of starch
- ~~~~~ Sodium polyacrylate grafted
- ~~~~~ Polyacrylic acid grafted
- ⊕ Crosslinked point
- Grafted point

また MMA-酢ビ共重合体の加水分解物の例では次のような報告がなされている。図3に示すように、MMAと酢ビはブロック共重合体となり、加水分解後前者はポリメタクル酸 Na を形成し後者は PVA を形成する。こ

Fig. 3 Structure model of saponified MMA-vinyl acetate copolymer.

の両者がABS樹脂のように海島構造となり、ポリメタクリル酸Naの島(非晶部分)がPVA(結晶部分)の海の中に点在する。後者がその結晶構造のゆえに前述の架橋剤による三次元化と同様の効果を示していると報告されている²⁸⁾。あるいは加水分解時に水酸基とカルボキシル基とのエステル化による三次元化が起っていると考えられる。

そのほかの高吸水性樹脂では構造が明示されている例はほとんどないが、いずれの場合にも天然あるいは合成高分子電解質の三次元構造を有するものである。したがって前述のように、高吸水性樹脂の吸水力は高分子電解質のイオン反発による分子の拡大と、三次元構造による分子拡大の制御との相互作用によって生じるものと考えられる。

4. 高吸水性樹脂の特性

高吸水性樹脂は通常粉末もしくは繊維状の製品形態をとり、水および有機溶剤にはほとんど溶解しない。以下当社の製品であるデンプン-アクリル酸グラフト重合系(商品名「サンウェット IM-300」)を例にとり、その特性を述べる。

4.1. 吸水力 吸水力は通常、水中で膨潤ゲル化して水の流動性を失なわせる力、すなわち膨潤力の意味で使用しているが、ほかに水を吸い取る力、すなわち吸引力という意味で使用される場合もある。前者の意味での吸引力の測定法としては、自然ろ過法すなわち高吸水性樹脂を多量の水中で膨潤させた後、篩で余剰の水をろ過する方法がある。このほか流動法(ビーカー中で高吸水性樹脂に少量ずつ水を加え、膨潤した高吸水性樹脂の含水物が流動性を示す点を水添加の終点とする方法)、遠心分離法、ティーパック法、シート法などがあるが、いずれも一長一短があり統一的な測定法は設定されていない。図4、5には前述の種々の製法で作った高吸水性樹脂のうち、代表的な樹脂の吸水力の自然ろ過法による測定結果を示した。組成だけでなく分子量、形態などにも影響されるので厳密なことはいえないが、デンプン-アクリル酸グラフト重合系がとくに吸水力が高いと思われる。

また後者の意味での吸水力の測定法は、高吸水性樹脂を水面に接触させて水の吸い上げ量を測定する方法が行われ、この方法では繊維状または多孔質顆粒状の製品形態の場合に高い値が得られる。これら膨潤力および吸引力とも高い値の得られる樹脂が高吸水性樹脂としては好ましいが、現在のところ両者を満足させるものはみられない。実用上は膨潤力の強い樹脂に、パルプ・ティッシ

Fig. 4 Water absorbency of super absorbents. (Deionized Water)

Fig. 5 Absorbency of super absorbents. (0.9% Saline Solution)

ュなどを併用して吸引力をカバーしている例が多い。

4.2. 吸水速度 吸水速度は高吸水性樹脂の組成よりむしろ製品形態に影響される。基本的には吸水速度は表面積が大きいほど高いはずであるが、実際には微粉の場合ママコが生じてかえって吸収を阻害する結果となる。そこで粗い粒子でかつ表面積を大きくするため、ポーラ

スにしたりリン片状にしたりする工夫がなされている。また繊維状の製品形態の場合は、毛細管現象により拡散速度が速くなるため最も高い吸水速度を示すが、吸水力自身が数十倍と低いのが難点である。

4.3. 加圧下の保水力 高吸水性樹脂の吸水はスポンジやパルプの場合の物理的な吸水とは異なり、いったん吸水膨潤したゲルは圧力を加えても離水が少ないという特徴がある(図6)。この点は後述するように、生理用ナプキンや紙おむつに使用する場合に大きなメリットとなる。

Fig. 6 Water retention under pressure.

Fig. 7 Influence of salt on water absorbency.

4.4. 塩・pHの影響 高吸水性樹脂は高分子電解質であるため塩の存在およびpH変動の影響は避けがたく、その吸水力は著しく低下する(図7)。実際高吸水性樹脂は尿、血液などの体液や農園芸用の肥料水などの

塩分を含む液体の吸収を対象に使用されるところから、塩の存在による吸収力の低下は大きな問題であり、今後の課題である。

4.5. アンモニア吸収能 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、かつpHを中性に保つためカルボキシル基の約7割が中和され残りの約3割が遊離酸になっている。このことから高吸水性樹脂はアンモニウムイオンのような弱カチオンを吸収することが可能となる。これは紙おむつに使用する場合の大きな特徴であり、ウレアーゼの作用で尿が分解して発生するアンモニアを吸収し、さらに高吸水性樹脂のバッファー効果によりアンモニアが発生してもpHを中性付近に留めることからウレアーゼの分解能を抑制する。図8に閉鎖系ではあるが、尿中でのサンウェットのアンモニア吸収能の測定結果を示す。

Fig. 8 Change of ammonia concentration in urine.

(Urine 50 ml; Urease 10 mg; 37°C)

4.6. せん断力による粘度低下 高吸水性樹脂は水中で各粒子が膨潤してゲル状となるが、デンプングラフト系の高吸水性樹脂の場合このゲル状物はシアーにより容易に粘度低下し、均一なペーストになる性質を有している²⁹⁾。このペースト状水溶液をキャストリングして乾燥することにより、吸水力を有したフィルムが得られる。デンプン-アクリル酸グラフト系の場合、このようにして得られたフィルムは約300倍の吸水力を有するが、シアーによる処理を行う前は570倍であることから、分子の切断による低分子量化が吸水力を低下させたものと考えられる。さらにこのフィルムを再加熱するとフィルムの吸水力はいったん向上し、加熱時間が長くなるにつれ再び低下する。

5. 応用分野

高吸水性樹脂の特性の中で応用できる性質として、水を吸収保持する性質、水を吸って膨潤する性質の2者が

Fig. 9 Process of super absorbent sheet forming.

Fig. 10 Application of super absorbent in napkin.

考えられる。現在は前者を主体に開発が進められているが、この吸水保水性の用途として次のようなものがある。

5.1. 生理用品、紙おむつ 高吸水性樹脂の高い吸水力および保水力を利用して、製品の小型化および製品使用時のベタつき解消の目的で最初に実用化された用途である。高吸水性樹脂を生理ナプキン、紙おむつに利用するには、まず高吸水性樹脂入り吸収シートを作成する必要がある。この作成にはいろいろな方法が考えられるが、最初に実用化された方法は図9の方法である。この方法は吸収紙の上に高吸水性樹脂の粉末を散布し、さらに上から吸収紙を重ねてサンドイッチにし、水蒸気をあてた後乾燥しエンボスロールを通して固定化する方法である。このようにしてできた高吸収シートを吸収紙、パルプの積層品とともに不織布に包んで図10のような生理用品や紙おむつが作られている。たとえば0.4gのサンウェットを使用した生理用品（総重量5.5g）の保水

量は121gに達し、サンウェットを使用しないものより約70%も高い効果が得られている。

しかしこのようなサンドイッチタイプの高吸収シートも、高吸水性樹脂の特長を100%活かすという意味では改良の余地がある。たとえば高吸水性樹脂自身は人工尿に対し60～70倍の吸収力を示すが、上記高吸収シートに成形した場合は高吸水性樹脂の吸収力は45～50倍に低下する。また高吸収シートの加工コストも無視できない問題であり、現在上記両面での応用技術の改良検討が続けられている。

生理用品・紙おむつのほかに、上記の高吸収シートは使い捨て雑布、医療用パット、食品容器の下敷きなど各種の用途が考えられている。

5.2. 水性ゲル基材 香料を水性ゲルの中に分散させたゲル状芳香剤が市販されている。このゲル基材には主としてカラギーナンなどの天然物が用いられているが、高吸水性樹脂を併用することにより香料の持続性を向上させると同時に、離し易性の改良すなわち凍結・解凍を繰り返しても水の分離が見られないという特徴を付与することができる。このほか従来の寒天などに代わってゲル化基材として他の方面への応用も考えられ、また水と一緒に徐々に有効成分を放出する、いわゆるコントロールド・リリース用材料としての応用も考えられる。

5.3. 苗木移植用保水剤 従来この用途には水こけなどが使用されているが、高吸水性樹脂の水膨潤液に苗木の根の部分をつけるだけという簡単な操作で保水処理ができ、大きな効果が得られる。たとえば樹高20～30cmのサザンカの苗木をサンウェットの1%水膨潤液

で処理したものとしないものを48時間放置した後移植した場合、処理しなかったものは全部枯死したのに対し、処理したものは100%活着した。このほかサンゴジュ・ニオイヒバなどの移植でも顕著な効果が認められており、苗木の移植前の保存期間を5日ほど延ばすことが可能である。

5.4. 園芸用土壌保水剤 園芸用草花や野菜の栽培では灌水は重要な作業であるが、この灌水作業を軽減させるためにも高吸水性樹脂は有効である。たとえば砂に0.3%のサンウェットを混ぜたものと、砂と水こけの半々の混合物、および砂単独をそれぞれ植木鉢に入れて室内におき、保水性を比較した結果、灌水直後ではサンウェット入り砂は砂単独の場合の2倍以上の水を含んでおり、また砂単独では6日で絶乾状態になるのに対し、サンウェットでは14日後でも砂単独の場合の灌水直後とほぼ同量の水分を保持している。水こけの場合は両者の中間の結果が得られている。

また他の農園芸用途の例として種子コーティングがある。この用途は主に米国で開発が進められているが、大豆、トウモロコシなどの畑作用種子に、高吸水性樹脂の水膨潤液で種子表面に樹脂皮膜を作らせるもので、この表面コーティングにより種子の発芽率が向上するのみでなく、発芽までの経過日数も大幅に短縮されるといわれている。日本のように高温多湿の国では需要が少ないと思われるが、米国における実用化が期待される。

5.5. 油中水分の除去 油の中に分散している少量の水を脱水するのに有用である。たとえば灯油80gと水20gに乳化剤を加えて分散させたものに0.2gのサンウェットを添加して攪拌すると灯油中の水分はほとんど除去される。ただし溶解している水の除去には不適であり、たとえば5%の水を含んでいるメタノールには0.1%のサンウェットを添加し攪拌しても、水分は3%程度にしか低下しない。

5.6. その他 そのほか土木工事用としてはヘドロ、汚泥などに混和して水分をゲル化・凝固させる用途にも検討が進められており、とくに米国では一部実用化が始まっているといわれている。また水の吸収、乾燥を繰り返す性質を利用して、壁・天井などの結露防止剤、血液中の水分を調節する人工腎臓用フィルター材料などいろいろな用途が考えられるが、高吸水性樹脂もそれぞれの用途に適したように改良してゆく必要がある。

以上のような吸水・保水性を利用するほかに、膨張性を利用する用途も考えられる。この性質の応用はまだ実用化には至っておらず今後の開発が期待されるが、たと

えば現在医薬の錠剤の崩壊促進剤として用いられているセルロース誘導体に代わり、さらに強力な崩壊性を与えるものとしての利用が考えられる。また高吸水性樹脂は安全でかつ、少量で大きな体積となるので有効なダイエット食品となる可能性を持っており、現在用いられているコンニャクやCMCのカルシウム塩に代わっての使用も考えられる。

以上、高吸水性樹脂の現状について述べたが、本樹脂は上市されてからまだ日が浅く、一部の用途で実需が始まったところである。一方各社とも高吸水性樹脂の価格低減や、塩分の入った水での吸水力の向上に真剣に取り組んでおり、また各用途に適するように諸性質の改良、応用技術の開発も行われていることから、将来はさらに広い用途にわたって使用されるようになっていくものと信じている。

(昭和55年2月12日受理)

文 献

- 1) Chemical Week, p. 24, July 21 (1974)
- 2) USP, 3, 981, 100
- 3) 日特開 昭 49-043, 395 (1974)
- 4) USP, 4, 134, 863
- 5) 日特公 昭 53-46, 199 (1978)
- 6) USP, Appl. 955, 828 (1979)
- 7) G. F. Fanta, *J. Polymer Sci.*, C-1, 29 (1973)
- 8) A. Zilkka, *European Polymer J.*, 5, 369 (1969)
- 9) 日特開 昭 51-144, 476 (1976)
- 10) 日特開 昭 51-136, 770 (1976)
- 11) *Neth. Appl.*, 77-14, 216
- 12) *B. P.*, 1, 508, 123 (1978)
- 13) 日特開 昭 54-11, 955 (1979)
- 14) 日特開 昭 52-27, 455 (1977)
- 15) 日特開 昭 53-46, 389 (1978)
- 16) USP, 4, 041, 228
- 17) 日特開 昭 51-112, 787 (1976)
- 18) 日特開 昭 53-141, 357 (1978)
- 19) 日特開 昭 52-9, 095 (1977)
- 20) 日特開 昭 50-46, 924 (1975)
- 21) 日特開 昭 50-65, 644 (1975)
- 22) 日特開 昭 52-60, 282 (1977)
- 23) 日特開 昭 50-159, 538 (1975)
- 24) 日特開 昭 51-111, 256 (1976)
- 25) 日特開 昭 51-19, 090 (1976)
- 26) V. E. Gruber et al., *Die Staerke*, 24, 251 (1972); 25, 325 (1973); 26, 237 (1974)
- 27) 共立出版「材料と水分ハンドブック」p. 103 (1968)
- 28) 第26回高分子夏期大学予稿集 p. 153 (1978)
- 29) E. B. Bagley et al., *I. E. C. PRD.*, 14, No. 2, 105 (1975)