

論文内容の要旨

生物材料科学専攻
平成9年度博士課程進学
しょう げつか
氏名 肖 月華
指導教官名 飯塚堯介

論文題目 **Development of Super Water Absorbent from Cellulosic Materials**
(セルロース資源からの高性能吸水材の開発)

1. 序論

近年、高性能吸水材に対する社会的ニーズは、医薬用品、生活用品、土木用品、農業用品等の広い方面で非常に大きなものがある。特に、乾燥地における農業生産あるいは造林には、安価で高性能の吸水材の開発が待たれているといえる。このような社会的情勢を踏まえ、セルロース系高性能吸水材を木材パルプを出発物質として開発するとともに、最終的には低質古紙を出発物質として調製するための基礎的知見を得ることを本研究の目的とした。既存の高性能吸水材は主として合成高分子物質を用いて製造されており、その吸水性能は1g当たり数百g乃至千gの水を保持するのに対し、セルロース系吸水材は1g当たり数十乃至100gの水を保持することが出来るに過ぎない。したがって、両者の吸水性能を相違がどのような理由によるのかを理解することが研究計画を確定する上で必要であるとの理解から、各種吸水材の構造と吸水機構、性能と用途等に関する既往の研究を調査した。

2. 晒広葉樹クラフトパルプからの一段法による吸水材の調製

広葉樹晒クラフトパルプをカルボキシメチル化 (CM 化) の後、反応系に直接架橋剤としてポリエチレングリコール・ジ・グリシジルエーテル (PEGDGE) を添加して架橋反応を行う、一段法による吸水材の調製について検討した。カルボキシメチル基の導入量を一定とした場合には、架橋剤添加量、架橋反応の温度および時間とともにカルボキシメチル化パルプ (CM-LBKP) の水溶性は低下し、吸水材として検討の対象となる水不溶区分は増加するが、同時に吸水性能も著しく低下した。このことから高性能吸水材の調製には架橋反応条件の最適化が極めて重要であるといえる。PEGDGE のポリエチレングリコール鎖の鎖長と吸水材としての性能との関係について、エチレングリコールの重合度 $n=1,2,4,9$ のものについて検討したところ、 $n=1$ の場合に保水値で示した吸水性能が 30 (g/g) 程度であった架橋反応条件で、 $n=2$ では 50(g/g)、 $n=4$ で 310(g/g)、 $n=9$ では 440(g/g)にも達した。このことから鎖長の大きな架橋剤が高性能吸水材の調製には極めて有利であることがわかる。この原因としては、長鎖架橋剤の使用により、フレキシブルで大孔径のポアの形成が考えられる。

3. 晒クラフトパルプからの二段法による吸水材の調製

広葉樹晒クラフトパルプを CM 化の後、生成物を一旦単離、洗浄したのち、架橋剤およびアルカリ触媒を添加して架橋反応を行う二段法について検討した。この方法では架橋反応時のアルカリ存在量を厳密に規定することができる。過大および過少のアルカリ添加量ではいずれも満足な吸水材を得ることはできず、アルカリ添加量を 0.027-0.108 (g·NaOH / g·pulp) の範囲に保つことが重要である。この場合のセルロースの水酸基当たりのアルカリ添加量は 0.07-0.27 mol NaOH / mol OH 基 程度と低いレベルであり、緩やかな架橋反応の重要性を裏付けている。過大なアルカリの添加による架橋反応の過度の進行や、架橋剤の自己分解を避け、緩やかにかつ均一に架橋反応を進行させることが必要であると結論される。CM 化物のカルボキシメチル基の置換度と、吸水材としての性状との関係を、D.S.=0.47 から 2.62 の範囲の 5 種類の CM 化度について検討し、D.S.=2.62 の場合を除き、架橋反応の比較的初期段階で極大の吸水性能を与えることを見出している。また、その値は D.S.=1.42 の場合に最大で、500(g/g)にも達した。さらに興味深い点としては、純水中で 650(g/g)程度の吸水性能を示す市販吸水材が、0.9%食塩水中では 25(g/g)程度の吸水性能を示すに過ぎないのに対し、本研究で調製した架橋 CM 化 LBKP は 60-65(g/g)という高い値を示した(表 1)。これは実用上極めて興味深い事実であるが、現在のところその理由は不明である。

Table 1 Water retention values of various cross-linked CM-LBKPs

Cross-linking agent of PEGDGE		Water retention values (g/g) ^a				
n=1	1 ^b	437	138	82	65	43
	2 ^c	51	26	19	17	17
n=2	1 ^b	460	298	148	102	73
	2 ^c	55	46	28	21	18
n=4	1 ^b	641	562	342		
	2 ^c	55	59	45		
n=9	1 ^b	671	443	300	190	
	2 ^c	64	55	38	28	

^a: Samples of various cross-linked CM-LBKPs have different water retention values in deionized water same in Figure 3-4

^b: Water retention value in deionized water

^c: Water retention value in 0.9% saline solution.

4. 晒クラフトパルプ由来の吸水材の化学構造

架橋反応生成物の吸水材としての性能を、CM 化反応および架橋反応の進行の程度との関連で理解するためには、生成物中の CM 基および結合架橋剤量を正確に求めることが必要である。前者については未架橋物について ¹H-NMR 法により求めた。後者については各種の方法を比較検討した結果、¹H-NMR 法と原子吸光分析法との併用法の再現性が十分に高いことを見出した。架橋剤の結合形態として架橋とグラフト化の両者を区別するには至っていないが、セルロースのグルコース単位当たりの架橋剤結合分子数を指標として、架橋反応の追跡を試みた。架橋材が n=1 の場合には架橋反応時間とともに結合架橋剤の分子数が 0.05 程度から 0.31 まで増加するとともに、吸水性能も低下した。一方、n=4 および n=9 の結合架橋剤分子数は最終的に 0.06 以下に留まった。しかし、この場合に同一結合分子数でありながら吸水性能自身は架橋反応時間とともに 700 (g/g) から 200 (g/g) まで急速に低下したことは、大孔径の多孔構造の形成を示している。これらの結果はグラフト化された架橋材が引き続いて架橋反応に入っていることを示しているとともに、高性能吸水材の開発にとって長鎖架橋剤のもつ利点を示している。

5. 晒クラフトパルプ由来の吸水材の多孔構造

水膨潤状態での架橋反応生成物の多孔構造を溶質排除法によって検討した。架橋剤 PEGDGE の n=1 のものを使用し、十分に架橋反応を進行させた段階では、孔径 100Å 以下の細孔の容積が全孔容積の 80% を占めているのに対して、架橋反応の初期段階では、孔径 100Å 以下の孔容積は全体の 20% 以下であり、孔径 560Å 以下でも 30% を占

めるに過ぎない。このことは架橋反応の初期段階では大孔径の構造が主要な部分を占めていることが高吸水性能発現に有効であることを裏付けている。

架橋反応後の水可溶区分に対して再度の架橋反応を行い、得られた水不溶性区分の吸水性能について検討したところ、特に大きな吸水性を示すとともに、孔径分布でも全孔容積の50%近くが560Å以上であり、極めて大孔径の構造に富むことが明らかとなった。このことは水可溶区分に対する再度の架橋反応の進行が均一であり、そのため架橋反応点の形成が比較的均一であることを示しているといえる。