

論文の内容の要旨

論文題目 高吸水性樹脂と微細フィブリル化セルロースの
複合構造体に関する研究

氏 名 鈴木 磨

粉体化した既重合高吸水性樹脂(SAP)に微細フィブリル化セルロース(MFC)を複合させ、それをシート状に成形することによって吸収体商品特性に合致する高次構造化 SAP 複合体シートとその製造システムを確立することを目的として本研究を実施した。

1. 目標とする高次構造化 SAP 複合体シートのコンセプト

SAP を主成分とし、各々の構成 SAP 粒子を超微細セルロース繊維である MFC で被覆させた状態で存在させ、それを支持体層と表面起毛状態層の 2 層構造基材(NW)に担持・複合させることにより超薄で吸収機能に優れた SAP 複合体シート(SAP/MFC/NW 複合体シート)が得られることを発見した。

さらに複合化を達成する手段について検討の結果、SAP と MFC を含水有機溶媒に共分散させ、その分散スラリーを基材上にコーティングしシート状に成形するプロセスが望ましいことを見出した。

しかし SAP は水分に対して極めて感受性が高い特性を持つ。一方 MFC は稀薄水分散液として高水和状態で存在するという特性を持つ。このようにお互いに見相容れない両成分を長時間安定に共存させる条件と見出すためには詳細な条件検討が求められた。

2. SAP の含水有機溶媒中における体積相転移挙動の解析

SAP は含水溶媒中では高分子ヒドロゲルとして挙動し、溶媒種、含水率及び温度等の雰囲気条件によって可逆的であるが、不連続な体積相転移現象が発生し、それによって SAP が凝集ガム化したり、高膨潤化したりする。

そのため凝集感受性、膨潤感受性について詳細に検討した結果、含水有機溶媒に必要な条件として下記の要素が抽出された。

- ・非誘電率が 24 以上であること
- ・含水率が 40%前後であること
- ・分散媒体温度が 25°C以下であること

具体的に溶媒種について言えば、エタノール、メタノール、プロピレングリコール等が選択された。

3. MFC の含水有機溶媒中における挙動の解析

MFC は工業的には 4%前後の水分散液として得られるが大きな水和力を持つため外見はゲル状を呈している。MFC の特性は繊維長と抱水量で規定される。SAP との共分散系で用いられる MFC 濃度は 0.5%前後であるが、そのような稀薄状態でも高い粘性と分散安定性を有する。そこで水分含有量を SAP が高膨潤しない条件である 30~40%に規定して溶媒種を変更し、MFC の安定性を検討した。分散安定性の評価は経時的に相分離発生量を測定した。相分離量は濃度依存性が大きく、徐々に稀薄していくとその濃度で、分散安定性が大きく変化する臨界安定濃度(Y 値)に達することが明らかになった。

つまり臨界安定濃度以上であれば、MFC は沈降せず安定な分散状態を長時間維持できる。エタノール、メタノール、アセトンなどの比較的取扱いの容易な有機溶媒を中心に臨界安定濃度を求める実験を行ったところ、水単分散系では臨界安定濃度が 0.5%前後であるが、含水有機溶媒系では臨界安定濃度は 0.3%前後になることがわかった。

この事実は含水有機溶媒系の方が水単分散系に比較して MFC をはるかに安定させるということの意味している。さらに 0.5%希釈状態の MFC について分散媒体の有機溶媒種を変えて粘性の計測実験を行った。粘度測定に際しては、MFC 分散液は構造粘性(チクソトロピック性)が大きいため回転粘度計の 12rpm と 60rpm に規定して測定した。エタノール/水系で例示すると粘度はエタノール含有量とともに上昇し、エタノール/水比=50/50 前後でピークに達することが明らかにされた。SAP を安定に分散させる含水率がエタノール/水比=60/40 であることを考えると、SAP を安定に分散させる媒体条件は同時に MFC にとっても高粘度と分散安定性が保証される媒体条件であるという極めて望ましい結果が得られた。

4. SAP と MFC の共分散スラリー調製条件の探索

エタノール/水比=60/40 を標準媒体として MFC 濃度と SAP 濃度を変化させて MFC/SAP 共分散スラリーの経時変化をトレースし、最適条件の範囲を検討した。その結果 MFC/SAP 共分散系の特徴として

- ① MFC の示す高粘度効果により SAP の凝集を防止する。
- ② MFC は微細繊維形状を保持して分散しているため、SAP 粒子相互の集団的接合を防止し、粘度効果と相まって均一流動性を維持する。
- ③ SAP は分散媒体中に水分を選択的に吸収し 1.5~2.2 倍に部分膨潤する性質を持っているが、MFC と共存させると MFC はその高い抱水性により分散媒体中の水分を MFC が保持するため、SAP の部分膨潤を抑制する効果を持つ。
- ④ MFC は SAP の部分膨潤を抑制することにより、分散媒体組成を長時間に渡り大きく変化させない。それらの検討結果に基づいて SAP と MFC の共分散スラリーの安定調製範囲を示す相図を作製した。

5. SAP/MFC 共分散スラリーからの SAP/MFC/NW 複合体シートの連続成形技術の開発

安定分散条件の検討から分散スラリーの標準条件として次の組成と粘性を設定した。

| | |
|---------------------------|-----------------------|
| ・組成 | |
| SAP | 20.0% |
| MFC | 0.6% |
| 分散媒体 | 79.4% (エタノール/水=70/30) |
| 合計 | 100.0% |
| ・粘度 | |
| ～380 ^{cp} ～(20℃) | |

この設定されたスラリー条件は、調整後攪拌を止めた後約 1 週間に渡ってそのまま常温で放置しても、再攪拌すればシート成形に供することができる。

この標準スラリーを用いてパイロット設備での連続シート成形の安定範囲を検討した。その結果コーティング装置におけるスラリーヘッド差とゲートクリアランスをコントロールすることによって約 20m/min 以上の速度にすれば広い目付範囲に渡って安定なシート成形が可能であることを明らかにした。

シート成形プロセスについて、その成形条件範囲が明らかにされたため、さらにシート成形に付属するシステム、即ち含溶媒成形シートの真空脱水条件、乾燥条件およびエタノールの回収条件の解析へと検討範囲を拡大した。真空脱水条件としては真空度を変えた 2 段方式を、乾燥条件としてはエタノールの蒸留回収を考え N₂ 雰囲気下で高温・高エタノール濃度で処理する乾燥方式を開発した。

これらの知見を統合し、前述したようなコーティング、脱水、乾燥システムに加え、東洋エンジニアリングの協力の下に新たに以下のようなユニットシステムを組み込んだ工業的生産システム構築の検討を行い、連続的な SAP 複合体シートの製造システムを完成させた。

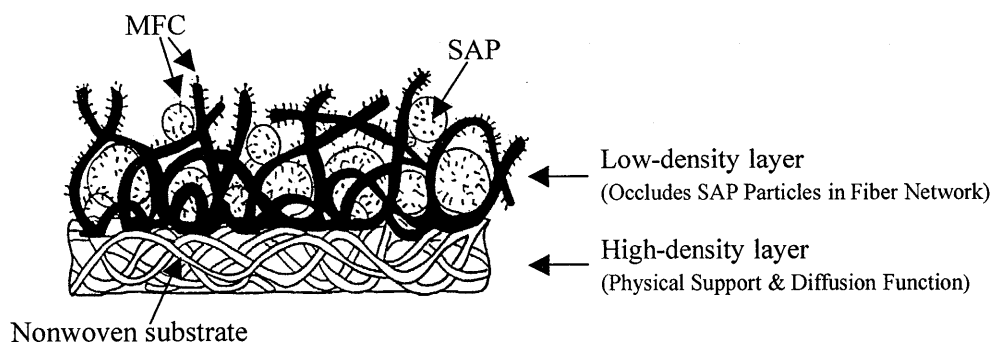
- ・MFC の連続製造システム
- ・2 層構造基材の連続製造システム
- ・排気、廃液からエタノールを 99.5% レベルまで回収するシステム

この製造システムは特許によって保護されており、現在までに約 120 件の日本特許、主要特許については 23 ヶ国に渡って海外特許が出願されている。

この技術ライセンスに基づく世界最初の工場建設が上海浦東地区に建設中であり、2004 年末には 6,000 万 m²/年規模の SAP 複合体シートの生産が開始される予定である。

6. SAP/MFC/NW 複合体シート“MegaThin[®]”の特性と吸収体及び吸収体商品への応用

工業的生産を開始する予定の SAP/MFC/NW 複合体シートは MegaThin[®] の名称で商標登録され 2005 年度より(株)日本吸収体技術研究所と三菱商事(株)との提携の元で世界市場に対するマーケティングが開始されることになった。この MegaThin[®] は①吸収成分として 81% 含有する SAP、②親水性成分及び結合材として 3% 含有する MFC、③物性支持体であると同時に SAP の担持機能を併せ持つ 16% の重量を占める 2 層構造基材の 3 成分から構成され、下図のような構造を持っている。



<モデル構造>

このような新規な構造を持つ MegaThin[®]は従来の吸収体にはない特徴を持つ。主たる特徴を要約すると下記のような卓越した性能を持つ新素材であることわかる。

(1) コーティングパターン

SAP の存在領域と非存在領域と下記のような機能を持つ 2 相構成からなる。

- ・ SAP の存在領域：液の吸収貯留槽
- ・ SAP の非存在領域：液の拡散チャネル、高度な通気性を生かした換気通路としての機能

(2) SAP の含有量 (%)：80%，従来の吸収体の SAP 含有量の 2 倍以上

(3) セルロース含有量：従来吸収体のセルロース含有量の約 1/30

(4) 目付：従来吸収体に対して 1/3 以下

(5) 厚み：従来吸収体に対して 1/5 前後

このような特性を吸収体商品の設計に応用することによって、次のような効果が得られることがわかっている。

(1) コンパクト化効果

従来吸収体と比較して重量は 1/3 以下、容積も 1/5 近くまで小さくなり大きな省資源化にもなる。

(2) SAP 高含有吸収体特有のブロッキング現象の排除

MFC による SAP の被覆効果により SAP のブロッキング現象が排除され、SAP の加圧下吸収量の潜在能力がほぼ 100%発揮される。

(3) 吸収体の液捕集機構の革新による保水機能の充分な活用

SAP の最大の特徴はその高い保水機能にある。新しい吸収体の設計思想を導入することにより、SAP のもつ保水機能がほぼ 100%利用できるようになるまで改良された。

7. 結びと今後の傾向

SAP の能力を発揮する究極の目標は SAP の持つ膨大な自由膨潤能力を利用することである。その利用に至るにはまだ障壁が残っているが、新しい商品設計の考え方を導入することによって目標に近づきつつある。パテント・ポートフォリオの完成を目指すとともに本研究の成果を吸収体事業の高収益化と市場規模の拡大に結びつくように研究をさらに発展させる所存である。