Japan society of Home Economics

日本家政学会誌 Vol. 56 No. 9 627～632 (2005)

# 種々の綿製品を原料とした高吸水性樹脂の合成と性質

吉村利夫，松尾香織，藤岡留美子

(福岡女子大学人間環境学部)

原稿受付平成17年4月4日；原稿受理平成17年7月21日

# Synthesis and Characterization of Superabsorbent Polymers from Various Cotton Products

Toshio YOSHIMURA, Kaori MATSUO and Rumiko FUJIOKA

*Faculty of Human Environmental Science, Fukuoka Women's University, Fukuoka 813-8529*

Synthesis of superabsorbent polymers was investigated with the reaction of five kinds of cotton products (new jeans, worn-out jeans, worn-out underwear, a worn-out towel, and worn-out bedding) and succinic anhydride in the presence of 4-dimethylaminopyridine as an esterification catalyst in a mixture of lithium chloride and *N*-methyl-2-pyrrolidinone, followed by NaOH neutralization. The molecular weight of cellulose composing cotton products was estimated by solution viscometry. The superabsorbent polymer from new jeans showed the highest absorbency in both pure water and NaCl aqueous solution, while that from worn-out jeans exhibited the lowest absorbency. These results corresponded to the molecular weight of cotton cellulose, *i.e.*, the higher the molecular weight, the higher the absorbency. The superabsorbent polymers of the present study biologically degraded almost completely in 20 days, which shows their excellent biodegradability.

(Received April 4, 2005; Accepted in revised form July 21, 2005)

**Keywords:** superabsorbent polymer 高吸水性樹脂, biodegradability 生分解性, cotton 綿, cellulose セルロース, recycle リサイクル.

## 1. 緒　言

綿は，肌着，ジーンズ，タオル，布団などの素材として日常生活になくてはならない繊維材料である[1)~3)]．全世界で年間約2,000万トンと，羊毛や絹など他の天然繊維と比較すると，その生産量は圧倒的に多い[4)]．また，総合的な機能や風合いのバランス，再生可能な天然資源から得られるなどの点で，他の繊維にはない優れた特性を備えており，今後も綿に対する需要がなくなることはないと考えられる[3)]．

地球規模での環境保全が叫ばれる今日，繊維製品についても，環境に配慮した製造・使用・処分が望まれる．現在の国内の衣料品廃棄物の排出量は，年間約100万トンであり，一般廃棄物全体の約2%を占める[5)]．これは容器包装の25%，紙製品の25%，自動車の10%などと比較すると少ないものの，家電製品や大型家具とほぼ等しい量となっている．資源有効利用促進法では廃棄物の発生抑制（Reduce），製品の再使用（Reuse），原材料としての再利用（Recycle）を規定しており，繊維製品もこれら3つのRについての検討が重要である．現在のところ，回収された繊維製品は，中古衣料として再度市場に出荷（大部分は東南アジアなどへ輸出），裁断してウエス（工場用雑巾）として使用，反毛してフェルトや作業手袋などに再生，の3つを主な用途としている．これらの使用済み繊維製品の再生用途は数十年来ほとんど変わっておらず，新たな用途が見つかっていないのが実状である[5)]．

綿製品はその吸水性からウエス用途で多く利用されており，また反毛により再度，糸やテキスタイルに戻すということも可能である．しかしながら，フェルトについては，繊維長が短く絡みにくい，クッション性がない，などの問題があり，綿を主体としたリサイクルは難しい[5)]．

我々は，身近な天然資源であり，かつ，極めて高い分子量を有する綿セルロースに着目し，これを原料と



NII-Electronic Library Service

Japan society of Home Economics



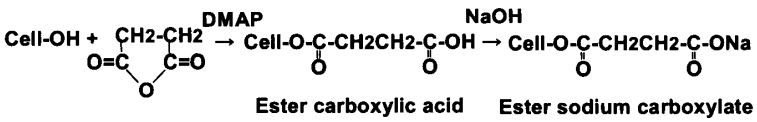


Fig. 1.　Synthetic route from cotton cellulose and succinic anhydride

して，紙おむつなどの構成材料である高吸水性樹脂を得る検討を行ってきた．その結果，市販の脱脂綿に無水コハク酸を付加した後，水酸化ナトリウムで中和することによって，純水を自重の約400倍吸水する高吸水性樹脂が得られることを明らかにした[6]．高吸水性樹脂を得るためには架橋構造を形成させる必要があるが，無水コハク酸を付加させる際に，反応促進剤として4-ジメチルアミノピリジンを用いると，架橋剤を用いなくても高吸水性樹脂が得られることを見いだした．反応で生成したエステルカルボン酸の一部が更に反応し，部分的にジエステルが生成したためと推定した[6]．

現在用いられている高吸水性樹脂は，ポリアクリル酸ナトリウムを架橋したものが主である[7)~9)]．しかし，現行の高吸水性樹脂は，いずれ枯渇が懸念される石油を原料として製造され，また，生分解性を有さないため，焼却処理や埋め立てなど，廃棄方法に制限を受ける．

高吸水性樹脂が天然物など，いわゆる再生可能な資源から作られ，生分解性を有せば，使用後は焼却処理をする必要がなく，堆肥化などの微生物処理が可能となり，自然界の炭素サイクルに取り込まれることになる．そのため，天然物を原料とし，生分解性を有する高吸水性樹脂を得るための試みが報告されている[10)~14)]．

以上のような背景の元，本研究では，綿製品の新たなリサイクルの用途として，各種の綿製品から高吸水性樹脂を得る検討を行った．一般に，高吸水性を発現するためには，その材料が高分子量であることが必要である[7]が，長年の使用や洗濯の繰り返しによって，綿製品のセルロース分子鎖は切断されていくと推定される．そこで，各綿製品を構成するセルロースがどの程度の分子量低下をきたし，それが高吸水性樹脂の吸水特性にどの程度影響を及ぼすかに着目して検討を行った．併せて各高吸水性樹脂の生分解性についても検討し，高吸水性樹脂への変性による生分解性への影響を調べた．

## 2. 実験方法

### (1)　材　　料

新品のジーンズには，ユニクロから入手した端切れ（裾を切断したもの）を用いた．使い古しのジーンズは約10年にわたって使用したBobson製のものを用いた．使い古しの下着は約3年にわたって使用したランニングシャツ（B. V. D. 製）を，使い古しのタオルは約2年にわたって使用した白無地のものを，使い古しの布団綿は約20年にわたって使用したものをそれぞれ用いた．

無水コハク酸，4-ジメチルアミノピリジン（DMAP），塩化リチウム（LiCl），*N*-メチル-2-ピロリジノン（NMP），水酸化ナトリウムは，特級試薬を精製することなく用いた．

### (2)　溶液粘度の測定

上記の各種綿製品0.01 gを精秤し，蒸留水中に一晩浸した．これをよく絞り，メタノール中に浸漬した．10分後に再びよく絞り，別途用意したNMPに浸漬した．これをよく絞り，メスフラスコ中で全容が25 mlになるように，LiCl/NMP混合溶媒（重量比で8：92）を加えた．室温で3日間撹拌した．このようにして得られた綿セルロース溶液の粘度を，ウベローデ粘度計を用いて，30℃で測定した．それぞれの綿セルロースの固有粘度（$[\eta]$）は，常法によって求めた．

### (3)　高吸水性樹脂の合成

高吸水性樹脂はFig. 1に示す反応によって合成した．以下に実験手順を述べる．約5 mm角に裁断した各綿製品（1.0 g，セルロースの繰り返し単位である無水グルコース単位で6.2 mmol）を蒸留水中に一晩浸した．これをよく絞り，メタノール中に浸漬した．10分後に再びよく絞り，別途用意したメタノールに浸漬した．この操作を3回繰り返した．同様にNMP中での浸漬および絞る操作を合計3回行い，最終的に約3倍の重量に膨潤した綿製品を得た．これを，LiCl（16 g）およびNMP（184 g）の混合溶媒中で10日間，室温で撹拌して均一な溶液を得た．この溶液に，DMAP（2.38 g，19.4 mmol，綿セルロースの水酸基に対し，1.05モル倍量）を加え，撹拌した．DMAP



NII-Electronic Library Service

Japan society of Home Economics



Table 1. Intrinsic viscosities of various cotton products

| No | Cotton product | $[\eta]^{*1}$ (ml/g) | $Mw^{*2}/10^4$ |
|---|---|---|---|
| 1 | New jeans | 1,580 | 91.1 |
| 2 | Worn-out jeans | 200 | 16.0 |
| 3 | Worn-out underwear | 1,190 | 71.8 |
| 4 | Worn-out towel | 990 | 61.5 |
| 5 | Worn-out bedding | 630 | 42.1 |

*1 Measured in LiCl/NMP at 30℃ using Ubbelohde viscometer. *2 Estimated from $[\eta]=(1.278\cdot10^{-4})\cdot Mw^{1.19}$ (ref. 18).

が完全に溶解した後，無水コハク酸（37.2 g，0.37 mol，綿セルロースの水酸基に対し，20 モル倍量）を添加し，24 時間室温で撹拌した．その後，反応系を氷水浴で冷却した上で，水酸化ナトリウム水溶液（10 重量%，148.4 g，370 mmol）を加えた．氷水浴中で3時間撹拌の後，混合液を撹拌下のメタノール/水混合液（850 ml/150 ml）に添加した．沈殿した生成物を濾過によって取り出し，メタノール（300 ml）に再び沈殿させた．これを濾過し，単離した生成物を真空乾燥した．得られた固形物を市販のミキサーで粉砕し，160 メッシュのふるいを通過した淡黄色粉末状固体を，高吸水性樹脂サンプルとした．

(4) 置換度の測定

生成物の置換度は，サクシニル化で生成したエステル結合を過剰量の水酸化ナトリウムで加水分解した後に，水酸化ナトリウム残存量を塩酸で中和滴定することによって求めた．以下に手順を述べる．試料 0.2 g を精秤し，50 ml の蒸留水中で一晩膨潤させた．これに 0.1 N の水酸化ナトリウム水溶液 30 ml を加え，50 ℃で3時間加熱処理をした．室温まで冷却した後，フェノールフタレインを指示薬に用い，0.1 N の塩酸で滴定を行った．これをもとに繰り返し単位あたりのエステル結合数を算出し，生成物の置換度とした．

(5) 吸水性評価

JIS K 7223 を参考に，ティーバック法による吸水性試験を実施した[15]．関西衣生活研究会から購入したナイロン 6 の布を縦 40 cm，横 10 cm の長方形に切断し，長手方向に折り曲げて両端をヒートシールして袋状とした．これに高吸水性樹脂 0.2 g を入れ，純水中に所定時間浸した．水から引き上げ，5 分間水切りを行った後に重量を測定した．

吸水倍率は，以下の式によって算出した．

$$\text{Absorbency}=(W-W_0-W_B)/W_0$$

$W$ は試料を入れたティーバッグを所定時間浸漬した後の重量（g），$W_0$ は吸水前の試料の重量（g），$W_B$ は試料が入っていないティーバッグ（ブランク）を所定時間浸漬し，水切りした後の重量（g）である．

(6) 生分解性評価

得られた高吸水性樹脂の生分解性評価を，JIS K 6950 に基づき，クーロメーター（OM3110A，大倉電気㈱製）を用い，25℃で行った[16]．なお，培養液は，下水処理場（多々良浄化川センター，福岡）から入手した活性汚泥の上澄み液を用いた．

## 3. 結果および考察

(1) 溶液粘度の測定

溶液粘度の測定結果を Table 1 に示した．検討した中では新品ジーンズが最も高く，脱脂綿の 1,560 ml/g に近い値となった[6]．それ以外の綿製品は長期使用後のものであり，いずれも低い値となった．特に，使い古しのジーンズが最も低く，新品の約 8 分の 1 であった．使い古し品の中では下着が最も高く，タオル，布団綿と続いた．これらの値は，洗濯回数や使用状況（力学的負荷や太陽光への暴露など），使用期間などが総合的に積算された結果を反映しているものと考えられる．

NMP と同様の非プロトン性極性溶媒である *N, N*-ジメチルアセトアミド（DMAc）と LiCl との混合溶媒中で，種々の分子量を有するセルロースの $[\eta]$ および重量平均分子量 $Mw$ が求められ，両者の関係式として，下式（1）が導出されている[17]．

$$[\eta]=(1.278\cdot10^{-4})\cdot Mw^{1.19} \qquad (1)$$

この式に，本研究で得られた $[\eta]$ を代入することで算出した $Mw$ の値を Table 1 に示した．但し，これらの値は測定溶媒が異なるため，大まかな見積もり値である．$[\eta]$ の値が最も高いジーンズ新品の場合で



NII-Electronic Library Service

Japan society of Home Economics



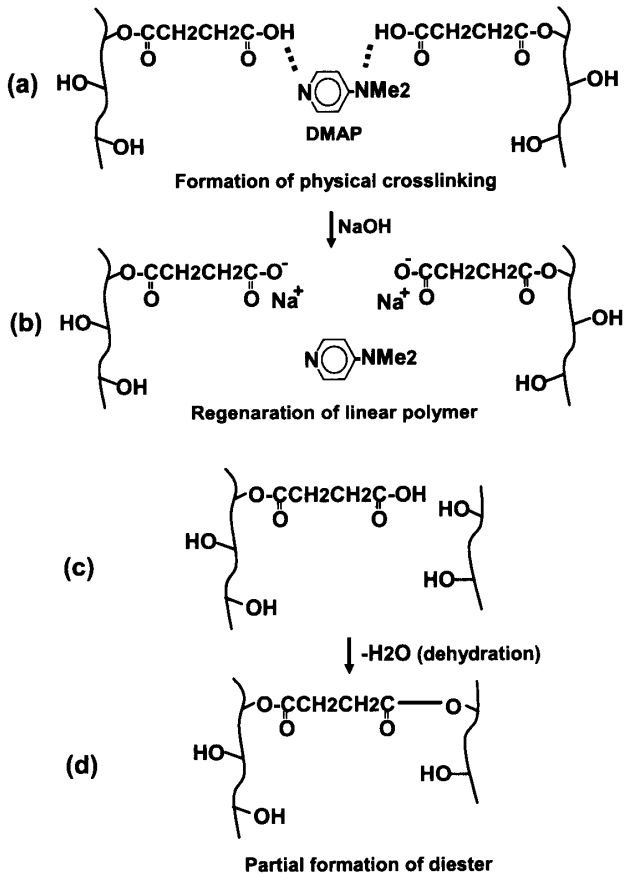


Fig. 2. Presumed reaction scheme of crosslinking

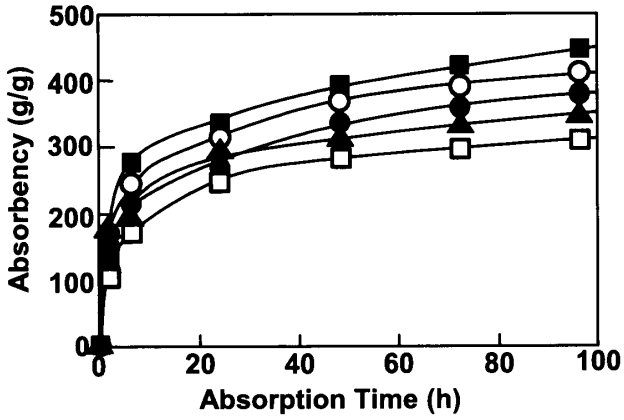


Fig. 3. Absorbency of superabsorbent polymers from various cotton products in pure water

■: new jeans, □: worn-out jeans, ●: worn-out underwear, ○: worn-out towel, ▲: worn-out bedding.

約90万，値が最も低い，使い古しのジーンズの場合で16万となった．木材パルプの分子量が20～30万程度，再生セルロースでは5～10万程度であるので，使い古しのジーンズは種々のセルロース類の中では中程度の分子量を有すると推定された．

(2) 高吸水性樹脂の合成

上記5種類の綿製品を，実験方法で述べた膨潤処理を施した後にLiCl/NMP溶媒に添加し，0.5%の溶液の調製を試みたところ，一部がゲル状になった．そのまま室温で撹拌を続けると徐々に溶解していった．完全に溶解するまでに約10日を要し，市販脱脂綿が約3日で溶解したのと比較すると，さらに長時間必要であった．しかし，最終的には使い古しのジーンズ以外は，粘凋で透明な溶液が得られた．使い古しのジーンズの場合は液がやや白濁し，不溶解物の存在が示唆された．長期使用によって分解だけではなく，一部で架橋形成などの変化が生じているものと推定された．

無水コハク酸の添加量（綿セルロースの水酸基に対して20モル倍量），反応温度（室温）は，脱脂綿での検討において最も高い吸水性を発現する生成物を得る条件として採用した[6]．

無水コハク酸を添加し，サクシニル化反応を開始すると，いずれの場合も反応系がゲル化した．脱脂綿を用いた場合と同様に，反応によって生成したエステルカルボン酸と反応促進剤のDMAPとの間で物理的架橋構造が形成されたためと推定した（Fig. 2 (a)）．この架橋構造は，水酸化ナトリウムによる中和で消失するはずである（Fig. 2 (b)）が，最終的に得られた生成物は水中でゲルを形成したため，別の架橋構造の存在が示唆された．ここではFig. 2 (c)，(d) に示すように，エステルカルボン酸の一部がセルロースの水酸基と更に反応し，部分的にジエステルが生成したものと推定した．反応系中に存在する過剰量の無水コハク酸が，脱水剤として作用したものと考えられる．

滴定法によって求めた生成物の置換度は，いずれの場合も2.1～2.5であり，脱脂綿を用いた場合[6]と同様に，比較的高い値を有することが明らかとなった．

(3) 吸水特性

各綿製品から得られた高吸水性樹脂の純水，0.9%食塩水および3.5%食塩水中での吸水性評価結果をFig. 3～5に示した．なお，0.9%は生理食塩水濃度に対応し，3.5%は海水の塩分濃度に対応する．

いずれの綿製品から得られた高吸水性樹脂も比較的ゆっくり吸水し，96時間浸漬後には純水中で320～460 g/gの吸水倍率を示した（Fig. 3）．綿製品の種類に関しては，新品のジーンズから得られたものが最もよく吸水し，使い古しのジーンズから得られたものが最も低吸水であった．したがって，生成物の吸水倍率は出発原料の分子量にある程度依存する結果と



NII-Electronic Library Service

Japan society of Home Economics



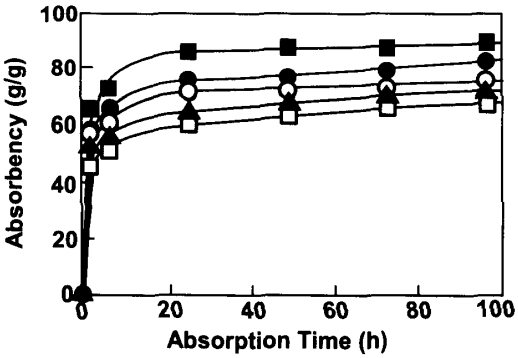


Fig. 4. Absorbency of superabsorbent polymers from various cotton products in 0.9% NaCl aqueous solution

■: new jeans, □: worn-out jeans, ●: worn-out underwear, ○: worn-out towel, ▲: worn-out bedding.

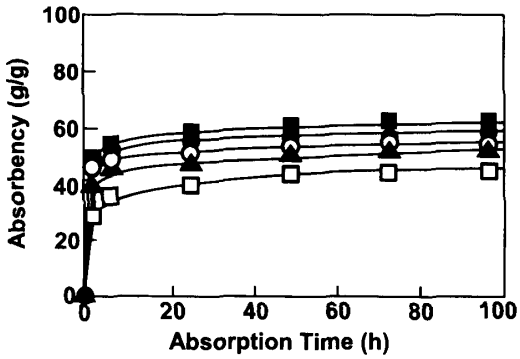


Fig. 5. Absorbency of superabsorbent polymers from various cotton products in 3.5% NaCl aqueous solution

■: new jeans, □: worn-out jeans, ●: worn-out underwear, ○: worn-out towel, ▲: worn-out bedding.

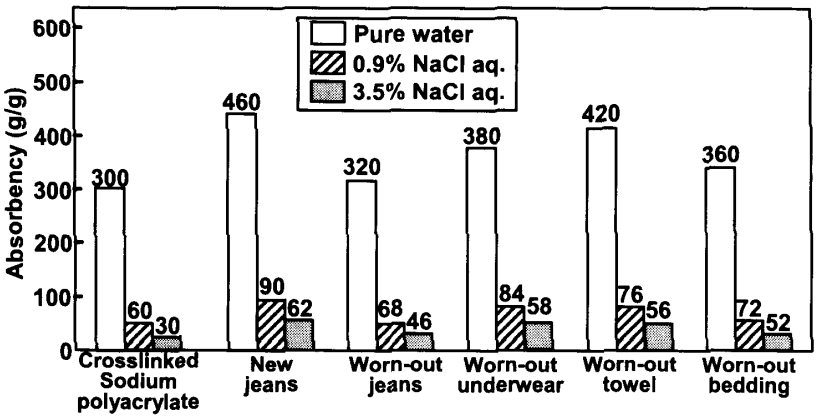


Fig. 6. Absorbency of superabsorbent polymers from various cotton products and crosslinked sodium polyacrylate in various aqueous media

なった．

0.9%食塩水中での吸水性評価結果を Fig. 4 に示した．純水中とは異なり，24 時間の浸漬でほぼ飽和に達し，それ以降の吸水倍率の増大は僅かであった．綿製品による吸水倍率の順位は純水中での結果とほぼ同様であり，飽和吸水倍率は 68～90 g/g の範囲内となった．

Fig. 5 に，3.5%食塩水中での吸水性評価結果を示した．0.9%食塩水中での結果と同様に，比較的早く飽和に達した．塩分濃度が増大した分，吸水倍率はやや低下し，飽和吸水倍率は 46～62 g/g となった．吸水倍率の順位は純水中および 0.9%食塩水中での場合とほぼ同様であった．

以上，検討した結果を架橋ポリアクリル酸ナトリウム系高吸水性樹脂の結果と共に Fig. 6 にまとめた．架橋ポリアクリル酸ナトリウム系高吸水性樹脂は速やかに吸水し，1 時間程度の浸漬で飽和に達した．それに対し，本研究で得られた高吸水性樹脂の吸水速度は全般に遅く，飽和までに長時間を要した．Fig. 6 では評価した範囲内で得られた最も高い吸水倍率を示した．本研究で得られた高吸水性樹脂を，架橋ポリアクリル酸ナトリウム系高吸水性樹脂と比較すると，特に食塩水中での吸水倍率が高い傾向が認められた．特に，新品のジーンズから得た高吸水性樹脂は高い吸水性を有した．使い古しの綿製品の中では，タオルや下着から得たものが高吸水であり，原料の綿製品を構成するセルロースの分子量が高いほど，吸水倍率は高い傾向が認められた．

(4) 生分解性

Fig. 7 に種々の綿花から得られた高吸水性樹脂の活



NII-Electronic Library Service

Japan society of Home Economics



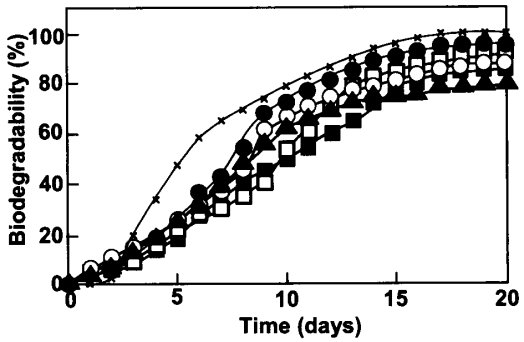


Fig. 7. Biodegradability of superabsorbent polymers from various cotton products evaluated at 25 ℃

×: powder cellulose, ■: new jeans, □: worn-out jeans, ●: worn-out underwear, ○: worn-out towel, ▲: worn-out bedding.

性汚泥中での生分解性の評価結果を示した．いずれの場合も速やかに生分解し，25℃，20日間の処理で75～95%の生分解率を示した．基準物質として用いた粉末状セルロースに近い良好な生分解性を示した．酢酸セルロースなど，セルロースのエステル置換体は生分解性がかなり低下することが知られている[18]が，本研究のコハク酸置換体は良好な生分解性が保持されることが明らかとなった．

## 4. 要　約

5種類の綿製品（新品および使い古しのジーンズ，使い古しの下着，タオル，布団綿）をLiCl/NMPに溶解した後，無水コハク酸でサクシニル化し，水酸化ナトリウムで中和することによって高吸水性樹脂を得る検討を行った結果，以下の知見が得られた．

1)　LiCl/NMP中での固有粘度は使い古しのジーンズの200 ml/gからジーンズ新品の1,580 ml/gまでと広範囲にわたっており，この違いはそれぞれの履歴が深く関与していると推定された．

2)　生成した高吸水性樹脂は，比較的ゆっくり吸水し，最終的には純水中で320～460 g/g，0.9%食塩水中で68～90 g/g，3.5%食塩水中で46～62 g/gと，高い吸水倍率を示した．原料の綿製品を構成するセルロースの分子量が高いほど，吸水倍率は高い傾向が認められた．

3)　活性汚泥中の生分解性は，セルロース粉末と同等レベルであり，良好な生分解性を示した．

本研究は福岡女子大学研究奨励交付金によって行われたものである．

## 引　用　文　献


1) 日本綿業振興会（編）：『もめんのおいたち』，日本綿業振興会㈶，大阪，14-18（1998）
2) 日比　暉：『なぜもめん？　綿製品の商品知識』，日本綿業振興会㈶，大阪，27-29（1994）
3) セルロース学会：『セルロースの辞典』，朝倉書店，東京，26-30，424-426（2000）
4) 日本化学繊維協会ホームページ：http://www.jcfa.gr.jp/
5) 繊維学会（編）：『繊維便覧第3版』，丸善，大阪，850-861（2004）
6) Yoshimura, T., Matsuo, K., and Fujioka, R.: Novel Biodegradable Superabsorbent Hydrogels Derived from Cotton Cellulose and Succinic Anhydride: Synthesis and Characterization, *J. Appl. Polym. Sci.*, in press
7) 増田房義：『高吸水性ポリマー』，共立出版，東京（1987）
8) Buchholz, F. L., and Graham, A. T.: *Modern Superabsorbent Polymer Technology*, Wiely-vch, New York (1998)
9) 足立芳文，光上義朗：『高分子ゲルの最新動向』，シーエムシー出版，東京，164-179（2004）
10) 国岡正雄：『機能性高分子ゲルの開発技術』，シーエムシー，東京，89-97（1999）
11) 入里義弘，石徳　武：『生分解性プラスチックとケミカルス』，シーエムシー，東京，229-239（2000）
12) 原　敏夫：砂漠の緑化，高分子，**49**，367-370（2000）
13) Fei, B., Wach, R. A., Mitomo, H., Yoshii, F., and Kume, T.: Hydrogel of Biodegradable Cellulose Derivateves. I. Radiation-Induced Crosslinking of CMC, *J. Appl. Polym. Sci.*, **78**, 278-283 (2000)
14) Wach, R. A., Mitomo, H., Yoshii, F., and Kume, T.: Hydrogel of Biodegradable Cellulose Derivateves. II. Effect of Some Factors on Radiation-Induced Crosslinking of CMC, *J. Appl. Polym. Sci.*, **81**, 3030-3037 (2001)
15) 日本工業規格：高吸水性樹脂の吸水量試験方法，JIS K 7223（1996）
16) 日本工業規格：プラスチック—水系培養液中の好気的究極生分解度の求め方—閉鎖呼吸計を用いる酸素消費量の測定による方法高吸水性樹脂の吸水量試験方法，JIS K 6950（1999）
17) McCormick, C. L., Callais, P. A., and Hutchinson, Jr., B. H.: Solution Studies of Cellulose in Lithium Chloride and *N,N*-Dimethylacetamide, *Macromolecules*, **18**, 2394-2401 (1985)
18) Edgar, K. J., Buchanan, C. M., Debenham, J. S., Rundquist, P. A., Seiler, B. D., Shelton, M. C., and Tindall, D.: Advances in Cellulose Ester Performance and Application, *Prog. Polym. Sci.*, **26**, 1605-1688 (2001)




NII-Electronic Library Service