

濃縮技術の開発(吸水した高分子の再利用方式)

誌名	濃縮技術の開発:吸水した高分子の再利用方式(農林水産省大型別枠研究(バイオマス変換計画)委託事業報告書 昭和59年度)
ISSN	
著者名	咲本,征一郎 細田,喜一
発行元	昭和電工
巻/号	
掲載ページ	p. 1-11
発行年月	1985年3月

農林水産省 農林水産技術会議事務局筑波産学連携支援センター
Tsukuba Business-Academia Cooperation Support Center, Agriculture, Forestry and Fisheries Research Council
Secretariat



農林水産省大型別枠研究
バイオマス変換計画
昭和59年度委託事業報告書

濃縮技術の開発

(吸水した高分子の再利用方式)

昭和60年3月

昭和電工株式会社化学品研究所

V-50

Bi

i-1985

報センター

目 次

〔 概 要 〕	1
1. 研究目的	2
2. 研究の経過	2
3. 研究方法	4
4. 研究結果と考察	6
参 考 文 献	11

N-50
1985
S16124

筑波事務所物品標示票	
会 計	一 般 会 計
分 類 細 分	
種 別	農 林 水 産 省 図 書 ()
物 品 番 号	S16124
備 考	

濃縮技術の開発

(吸水した高分子の再利用方式)

昭和電工(株)化学品研究所

咲本 征一郎・細田 喜一

〔概要〕 機能性高分子(高分子吸水剤)を用いて、小規模の食品加工廃水(大豆の煮汁)、ガラスジュース、ホテアオイの搾汁等より、水分を簡便に回収した際のポリマーの含有水分の処理と再利用方法の検討を目的とし、得られた結果の概要は以下の通りである。

- 1) 各種イオンの吸水能に対する影響を調べた結果、イオン濃度により大きく吸水能が変化することがわかった。特に、2価以上の金属イオンは、吸水能の低下に著しい影響を示した。
- 2) イボメア・ホテアオイの搾汁のモデル液を用いた、吸水試験で、PXは吸水率が10~20と低い、製造方法の異なる(逆相懸濁重合)方法で試作した試料は、初期吸水率が40~45倍となった。高分子吸水剤は、同一の組成の場合、架橋剤濃度が低いほど、吸水能は向上するのが一般的であるが、他方、未架橋成分である低分子量体が増加する。製造方法により、性能が改善された原因は明確ではないが、未架橋の可溶成分が、多価イオンに対する高分子吸水剤の性能の低下に、大きく影響されることが推測される。

繰返し使用試験では、初期の飽和吸水能に対して95%の性能となることがわかった。2回目以降も前回の95%の性能となり、10回目で初期の約60%まで飽和吸水能が低下した。これは、1gの高分子吸水剤を10回繰返して使用すると、約320gの水を回収できることである。

- 3) 袋状の吸水用具(吸水剤・吸水助剤・半透膜の組合せ)を用いて、コンニャクを対象サンプルとして、脱水テストを行った結果、比較的効率良く脱水が可能であり、繰返し試験においても約10回の使用が可能であることがわかった。

以上、モデルを対象とした繰返し試験では、5~10回の使用が可能であることがわかった。しかし、高分子吸水剤へ移行した水分の除去方法が、経済性に大きく関わるので、乾燥方法、繰返しによる寿命、等が問題となり、次年度は、経済性も含めた検討を行う予定である。

1. 研究目的

機能性高分子(高分子吸水剤)を用いて、小規模の食品加工廃水(大豆の煮汁)、グラスジュース・ホテアオイ等の搾汁より水分を簡便に回収した際のポリマーの含有水分の処理と再利用方法の検討を目的とした。

2. 研究の経過

高分子吸収剤は、従来の脱脂綿、スポンジなどに代る新しい吸水材料で、これ等従来の吸水材が自重のおよそ20倍程度の吸水量であるのに対して、数百倍もの水を吸収することができる新しい機能性高分子材料である。しかもスポンジなどと異なり、加圧によっても容易に離水しないことから、衛生材料、農芸分野など新しい用途が次々と見いだされている。

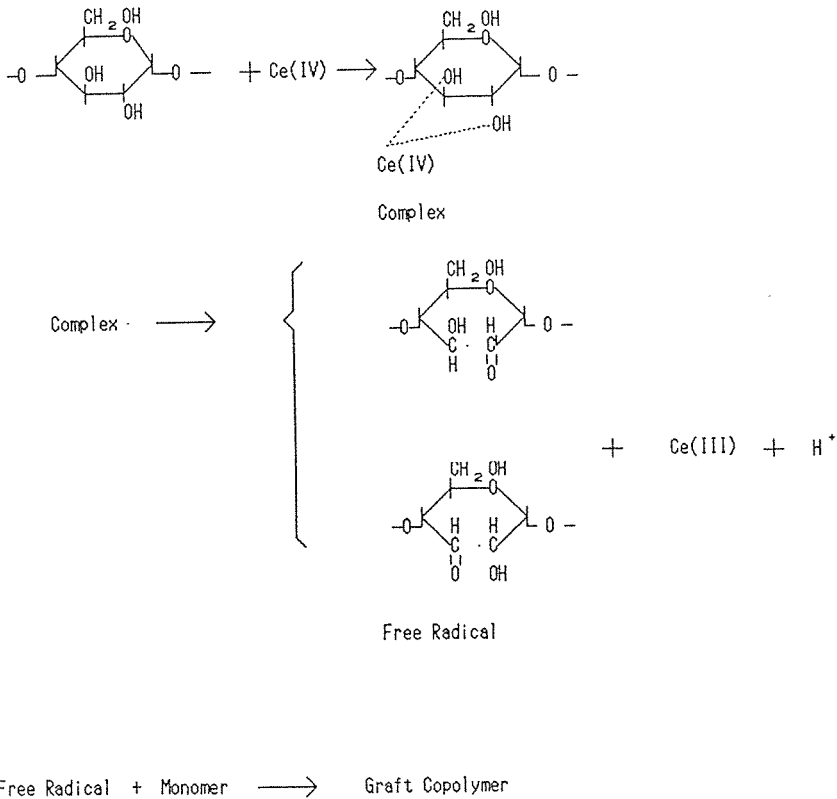
高分子吸水剤は、本来水によく溶ける高分子を種々の方法により若干の橋かけをすることで、水を多量に吸収するが、溶解はしない状態にしたものである。従って、幹となる水溶性高分子の選択によって、様々な高分子吸水剤を作ることが可能である。しかし、大部分の高分子吸水剤は、水溶性高分子のうちでも、高分子のうちでも、高分子電解質が用いられる。これは、少量の高分子で、多量の水を吸収させることができるため、特にその代表的な例としては、ポリアクリル酸塩が掲げられる。表1に一般的な高分子吸収剤の分類の例を示した。

第1表 高分子吸水剤の分類¹⁾

A. (原料系から)	{ a. 天然物誘導体……デンプン系, セルロース系 b. 合成ポリマー……ビニル(アクリル)系, ポリエーテル系 c. グラフトポリマー…デンプン(セルロース)-g-ビニル(アクリル)系
B. (親水基から)	{ a. 側鎖…カルボキシル基, スルホン基, ヒドロキシル基, アミド基, ピロリドン基 b. 主鎖…ポリオキシエチレン鎖
C. (親水化の方法から)	{ a. 水溶性を与えるモノマーの重合 b. 水不溶性ポリマーに化学反応による親水基の導入
D. (架橋構造から)	{ a. 化学架橋 b. 物理架橋
E. (架橋の方法から)	{ a. ジ(ポリ)ビニルモノマーの共重合 b. 化学的後(前)架橋 c. 重合時または後処理時における自発的架橋 d. 放射線架橋
F. (形状から)	{ a. 粉末状, 細粒状…そのまま, または複合シート, 複合発泡体などに加工 b. 繊維状 c. フィルム状 d. 発泡体

高分子吸水剤の製造方法はその幹ポリマーの選択によって種々の方法が考えられるが、デンプンを幹とするデンプン-グラフト型の高分子吸水剤が最も早く研究に着手され、米国農務省北部研究所の G. F. Fanta 等²⁾によって詳細な検討がなされている。

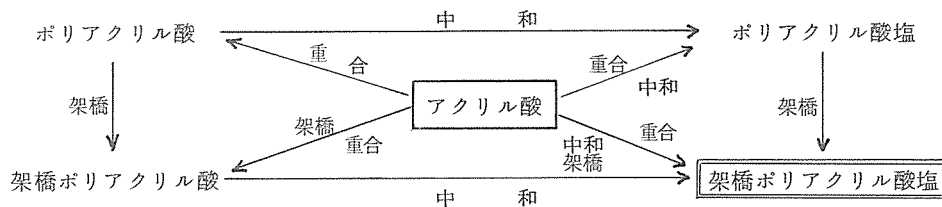
第 1 図 デンプン-グラフト化反応



この方法は始めアクリルニトリルのグラフト化を行い、その後に加水分解してアクリル酸塩と、アクリルアミドの共重合体とする方法であるが、直接にアクリル酸塩をグラフトさせる方法も検討されている。

合成高分子系ではアクリル酸塩系、ポリビニルアルコール系が最もよく検討されており、それぞれに特徴があるが、本研究ではアクリル酸塩系を検討した。以下に種々の合成経路を図示したが、この中で最も一般的な経路は、モノマーを中和し、二官能性ビニルモノマーを共重合することで三元化ポリアクリル酸塩を得る方法である。

第 2 図 アクリル酸の重合経過



前述の中和モノマーの重合によって合成する方法においても更に 2 種の代表的な重合方法があり、その第一は、モノマー水溶液を直接重合する方法であり、他方はこのモノマー水溶液を、水不溶性の有機溶媒、例えば、シクロヘキサン、*n*-ヘプタン等に界面活性剤を用いて懸濁し、これを重合することで、微細な粒状ゲルを得る方法である。水溶液重合の場合は、水だけが溶媒である有利さがある反面重合後は、一体のゲル状となり、破砕、脱水工程が煩雑となる。又、この破砕の工程などで、得られる高分子吸水剤の性能が低下する場合もある。一方懸濁重合方法は、直接微細なゲル状ポリマーが得られるので、粉碎、脱水には有利であるが、溶媒を多量に使用しなければならない難点がある。本研究では何れの方法も検討しそれぞれの方法によって得られた高分子吸水剤を、脱水に用いその性能を比較した。

3. 研究方法

1) 高分子吸水剤の製造方法

a. 水溶液重合

アクリル酸、アクリル酸ソーダ及び、メチレンビスアクリルアミド(架橋剤)を共重合し、ゲル状物を得た。これをカッター・ミキサーを用い、水/アルコールの混合溶媒中で湿式粉碎し、分離後、熱風乾燥し、粉碎、分級して試料とした。〔 P X 〕

b. 逆相懸濁重合

n-ヘプタンを溶媒とし、ソルビタン系の界面活性剤を用いて、アクリル酸・アクリル酸ソーダ・メチレンビスアクリルアミドの水溶液を懸濁し、重合開始剤を加えて重合した。得られた微細ゲルをろ別後に、真空乾燥、分級して試料とした。(E X)

c. デンブングラフト

ポリアクリル酸系との比較のため、トウモロコシデンブンを、アクリル酸、アクリル酸ソ

ーダ、メチレンビスアクリルアミド水溶液に分散し、加熱し、硝酸セリウムを触媒として、グラフト重合を行い、デンブングラフト型の試料を得た。(S-graft)

2) モデル液の吸収繰返し試験

a. モデル液の調整

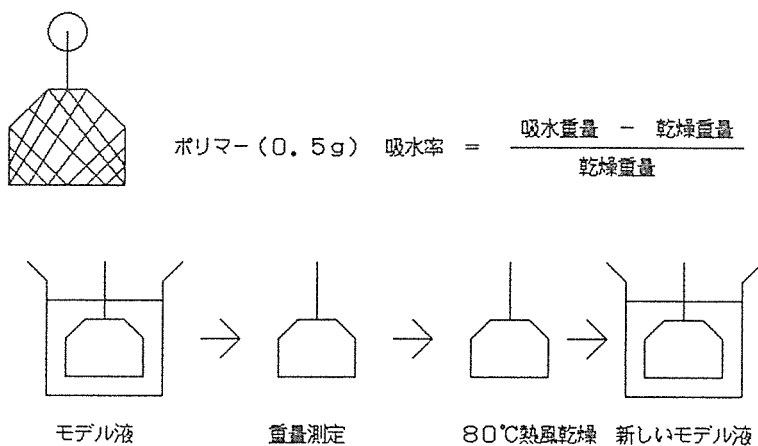
イポメア：KCl 0.5%；MgCl₂ 0.1%；CaCl₂ 0.05%；糖 4%

ホテアオイ：KCl 0.4%；MgCl₂ 0.03%；CaCl₂ 0.03%；NaCl 0.05%

b. ティーバッグ法による繰返し試験

不織布(ポリプロピレン・ポリエチレンテレフタレート)で約3cm×5cmのティーバッグを作り、ポリマーを0.5g入れ試料とし、下図の要領で試験を行った。

第3図 ティーバッグ法による繰返し試験



c. ボックス法による吸水率の試験

高分子吸水剤を、2時間所定の水溶液に吸水剤を分散吸収させ、膨潤した高分子吸水剤を、10cm×10cmの大きさに200メッシュの金アミで作成した箱でろ別し、重量を測定して吸水率を求めた。

d. 脱水用具を用いた脱水試験

高分子吸水剤、脱水助剤・半透膜の組合せで作成した袋状の脱水用具³⁾を用いて、コンニャクを被脱水物として、脱水テストを行った。脱水は常温で、脱水シートに包み、3時間脱水、その後脱水用具は室温で、一昼夜放置乾燥した。脱水率は、コンニャクの重量の減少を測定して求めた。

$$\text{吸水率} = \frac{\text{コンニャクの重量減}}{\text{脱水用具中の吸水剤量}}$$

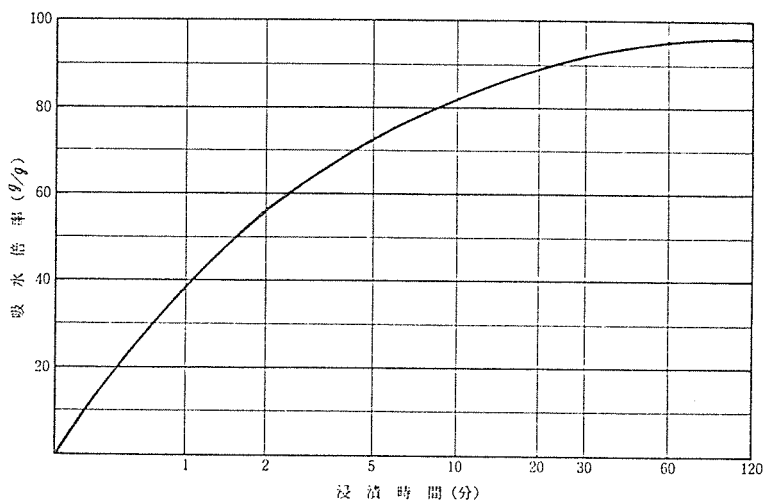
4. 結果と考察

1) 水溶液重合法で得られた高分子吸水剤の性能

a. 吸水率と時間及びイオンの影響

第4図及び第5図に生理食塩水と、純水を用いた場合の吸水速度を示した。又第6図にはイオン濃度による吸水率の低下を示した。これ等の結果はイオンを全く含まない水に対してポリアクリル酸系の高分子吸水剤は、著しく高い吸水率を示すが、イオン濃度が上昇するに伴って、吸水率が低下することがわかった。これはポリアクリル酸ソーダの解離が抑制されるために、ポリマー鎖の広がりがなくなり、そのために含水率が低下するものと考えられる。

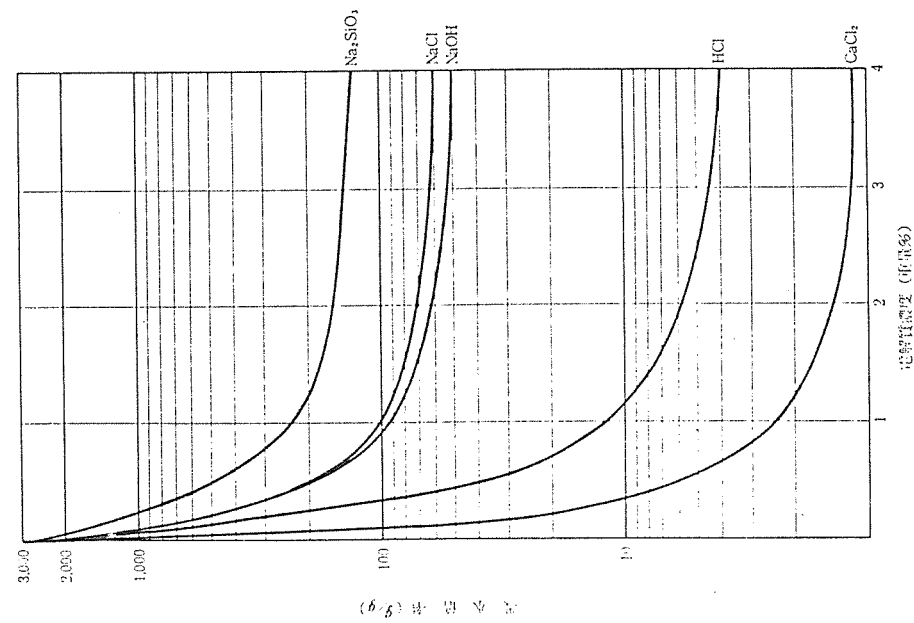
第4図 生理食塩水に対する吸水特性



タイプ : PX

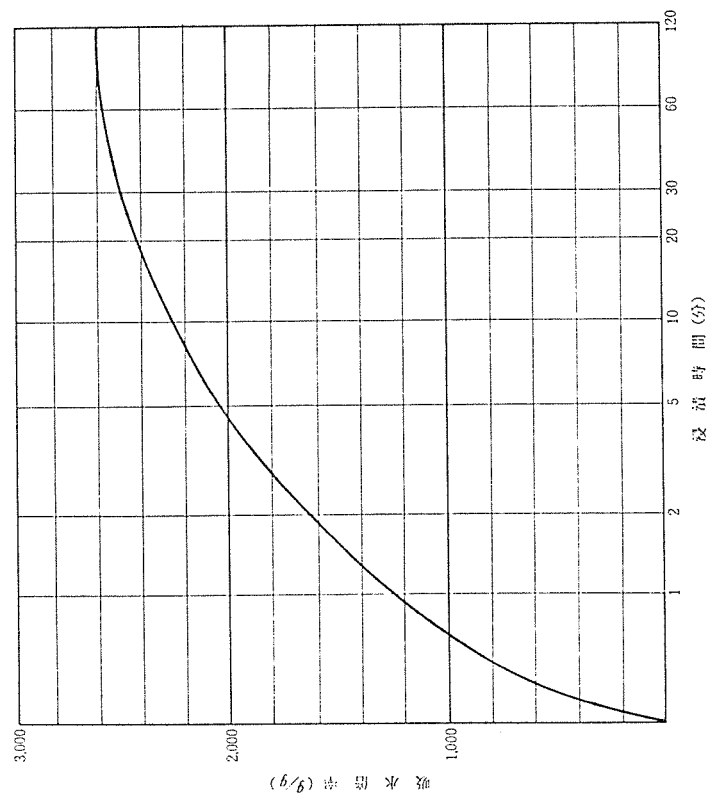
測定方法 : ボックス法 (25°C)

第6図 電解質水溶液に対する吸水特性



タイプ : P X
測定方法 : オックス法 (25°C)
浸漬時間 : 2.0時間

第5図 脱イオン水に対する吸水特性

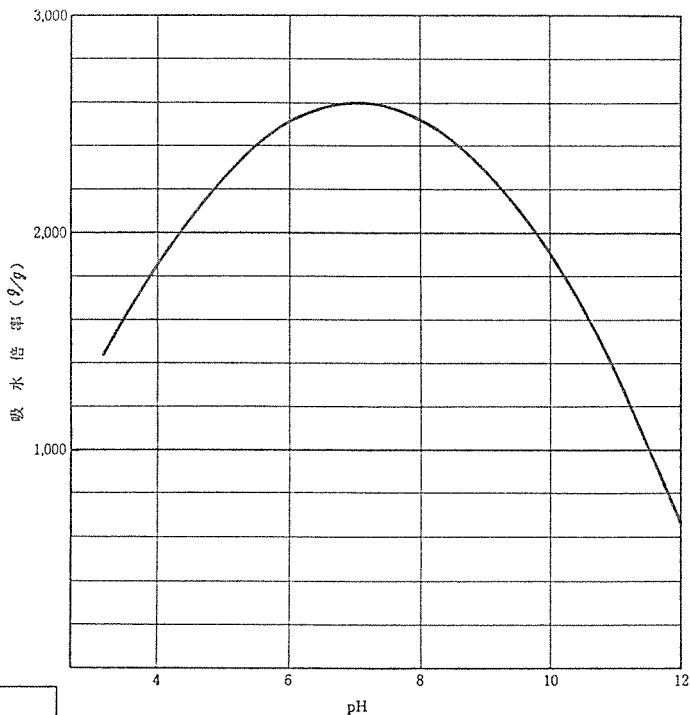


タイプ : P X
測定方法 : オックス法 (25°C)

b. pH の影響

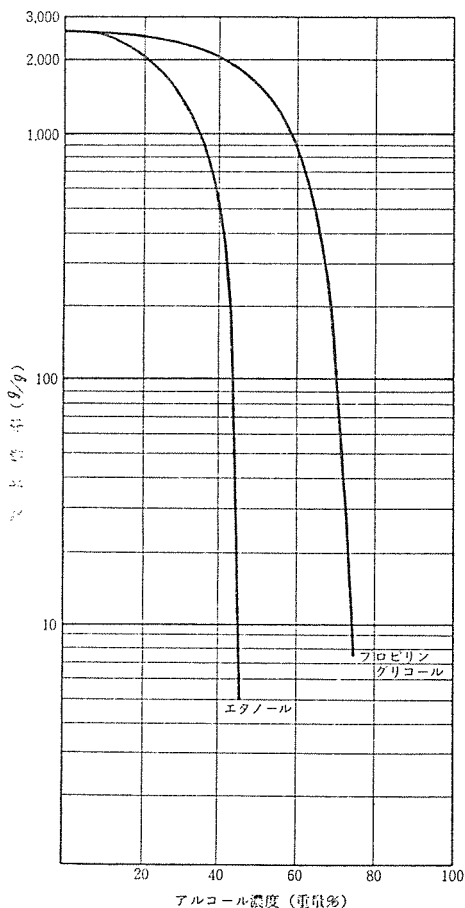
高分子吸水剤の吸収率は、pHにも影響されその結果は、図7に示した。この場合も(a)で述べたイオン解離に依るもので、最も解離が大きいと考えられる中性付近で、吸収率も最大となっている。

第7図 pHの影響に対する吸水特性



タイプ : P X
 測定方法: ボックス法 (25℃)
 浸漬時間: 2.0時間

第8図 アルコール水溶液に対する吸水特性



c. アルコール水溶液に対する吸水性

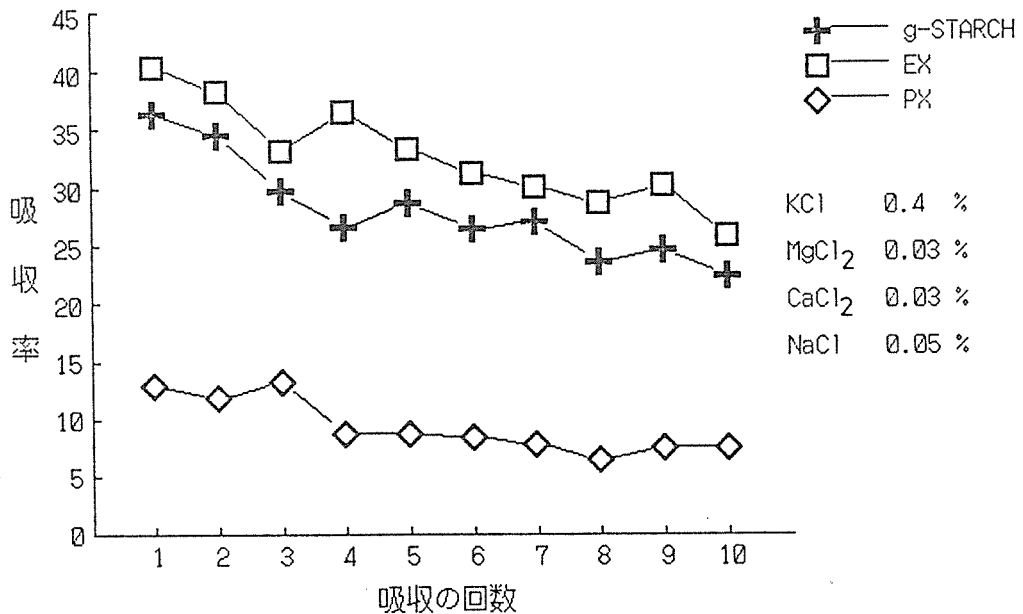
水溶性の有機溶剤の代表的なものとして、エタノール水溶液の吸水特性を示した図8である。これ等の溶媒はポリアクリル貧溶媒であり、そのため溶媒の濃度の上昇に伴って急激に吸収率が低下することがわかった。

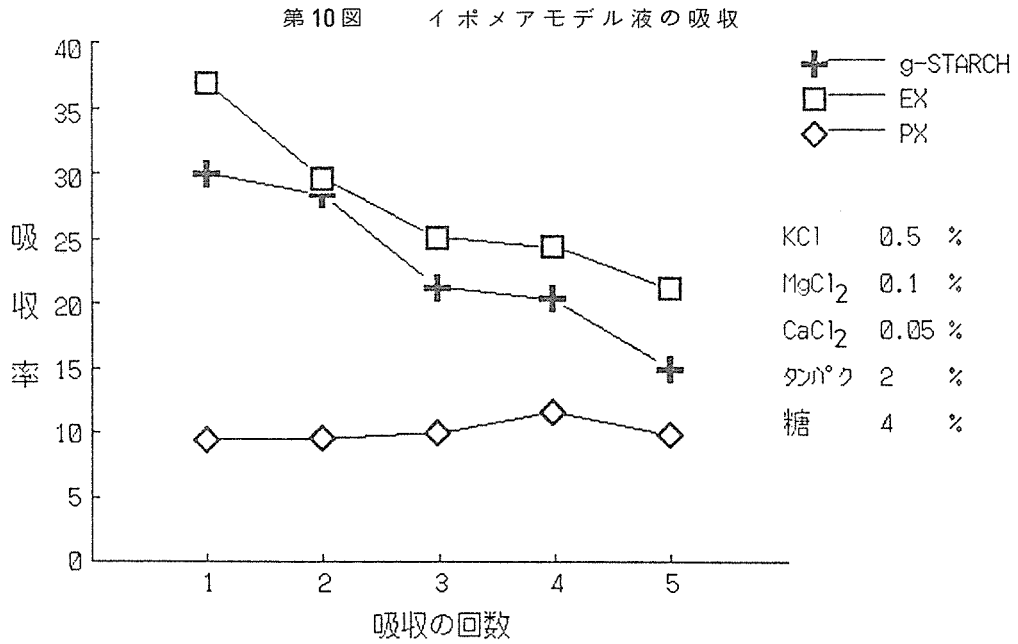
タイプ : P X
 測定方法: ボックス法 (25℃)
 浸漬時間: 2.0時間

d. モデル液の吸水結果

2-2で述べた方法に従って繰返し試験を行った結果が第9図及び第10図である。ホテイアオイは、イボメアに比べて高分子吸水剤の吸水性能の低下が少ない結果となり、10回の繰返しにおいても、EXの場合は初期の約70%の飽和吸水率を保った。それに比べて、イボメアの場合は5回の繰返しで初期の約70%となった。これ等の結果は第一には、イオン濃度の差であると思われるが、更に大きな影響を持つのは、糖分の含有量にあると思われる。今回の検討では80℃熱風乾燥を用いたが、このとき、水分が除去されるに従って、糖分が濃縮され、乾燥後カラメル状となった。これが直接的な飽和吸水量の低下に関係していると考えられる。又、EXとPXの可溶成分を液体クロマトグラフで測定した結果、EXで約3%~5%、PXでは10%以上で、しかもPXの可溶成分の方が分子量も大きかった。これにより、特に、PXの場合はヌメリ状態が強く、これがPXの吸水速度及びみかけの吸収性能を低下させているものと考えられる。

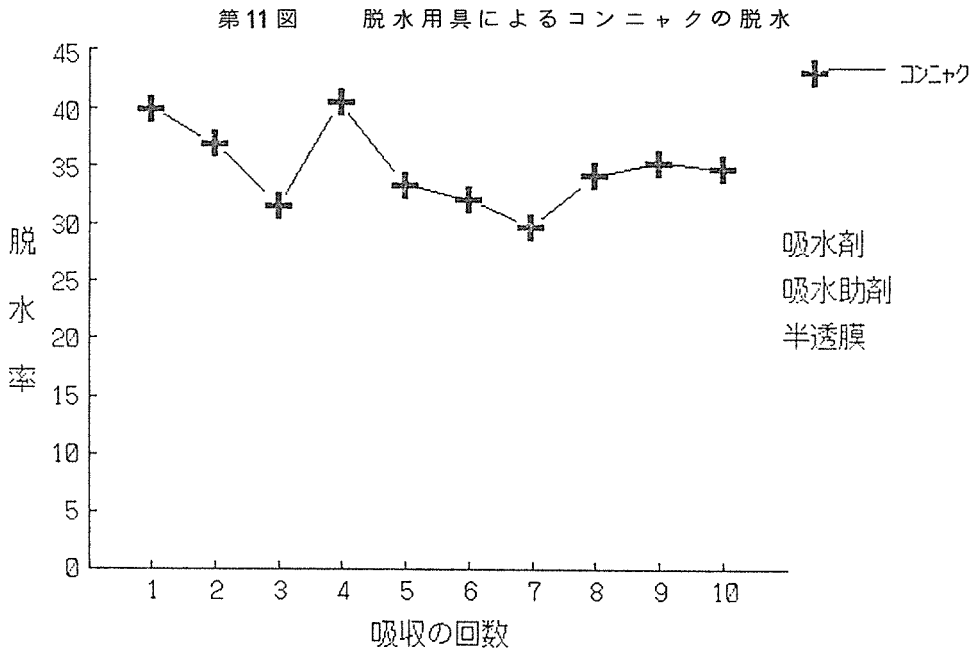
第9図 ホテイアオイモデル液の吸収





e. 脱水用具によるコンニャクの脱水

脱水用具を用いて、モデル物としてコンニャクの脱水を行った結果を図11に示した。繰り返し試験では、ほぼ10回の使用でも吸水性能の低下は認められなかった。



参 考 文 献

- 1) 青木修三·山崎晴正 化学增刊 81, 93, (1979)
- 2) G. F. Fanta et al., Chem. Technol., 4, 675 (1974)
G. F. Fanta et al., in Block and Graft Copolymerization, Vol. I
R. J. Ceresa, Ed., Wiley, London, 1973, p.5
- 3) 特公昭 58-058124



03100-00198874-5