

平成 30 年 6 月 12 日現在

機関番号：12611

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K00747

研究課題名(和文) 高齢化社会において有効な消臭機能を付与したオムツ素材の開発

研究課題名(英文) Development of diaper materials with effective deodorizing function in aging society

研究代表者

仲西 正 (NAKANISHI, Tadashi)

お茶の水女子大学・基幹研究院・教授

研究者番号：90198143

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：高機能オムツ素材の設計指針を得るため、高分子ゲル素材の膨潤挙動を検討した。オムツ素材モデルとしてポリビニルアルコール(PVA)ゲルを用いた。アミノ酸と糖の水溶液中におけるゲルの膨潤度を測定し、ポリビニルアルコールのヒドロキシ基と溶質間の水を介しての相互作用がゲルの膨潤に大きく影響していることを示した。また、高吸水性高分子への消臭機能付与の基礎となる、荷電ゲルの直接染料収着についても検討を行った。

研究成果の概要(英文)：Swelling behavior of polymer gel materials was studied in order to obtain design guidelines for highly functional diaper materials. Polyvinyl alcohol (PVA) gel was used as a diaper model material. The swelling degree of PVA gels in aqueous solutions of amino acids and saccharides was measured. The interactions between the hydroxyl groups of PVA and the solutes through water molecules influenced the swelling of the gels. In addition, the sorption of direct dyes for charged PVA gels, which is the basis for functionalization of a super absorbent polymer, was also investigated.

研究分野：生活材料学

キーワード：オムツ 消臭 高分子ゲル 膨潤挙動

1. 研究開始当初の背景

高齢者用のオムツ素材に関しては、幼児用とは異なり、吸水性や消臭性などをより高度なレベルで付与する必要がある。オムツ素材として用いられる高分子ゲルについては、様々な観点から広範に研究されているが、溶質選択的な膨潤挙動や物質収着挙動についての基礎的な知見や考察は十分ではない。

2. 研究の目的

オムツ素材の高機能化に役立つ基礎的な知見を得ることを目的として、以下の(1)~(3)の3つの研究を行った。いずれもゲル素材としてポリビニルアルコール(PVA)を用いている。膨潤測定には、尿モデル物質としてアミノ酸と糖を選んだ。また、媒染により金属イオンをゲル素材に固定し消臭機能を付与することを念頭に置き、配位子として働く直接染料の収着についても検討した。

- (1) アルデヒド架橋 PVA ゲルのアミノ酸水溶液中における膨潤挙動
- (2) 荷電 PVA ゲルの直接染料水溶液中における膨潤および染料収着
- (3) 糖水溶液中における PVA ゲルの膨潤挙動

3. 研究の方法

- (1) アルデヒド架橋 PVA ゲルのアミノ酸水溶液中における膨潤挙動

PVA ゲルの調製

精製した完全鹼化型 PVA (PVA₁₀₀) (重合度約 2000, 鹼化度 99-100mol%, ナカライテスク) と部分鹼化型 PVA (PVA₉₀) (重合度約 3100-3900, 鹼化度 86-90mol%, 和光純薬) を用いて、PVA 水溶液を調製した。8wt% PVA 水溶液, 0.1mol% -7.7mol% (PVA のモノマー単位に対する GA のモル比) ゲルタルアルデヒド (GA), 0-3.8mol% ホルムアルデヒド (FA), 0.9 mM HCl を混合し、90°C で 30 分間加熱後、25°C で 3 日間放置した。内径 50 mm ビーカー内で円盤状ゲルを、内径 0.2 mm ガラスキャピラリー内で円柱状ゲルを調製した。

PVA ゲルの含水率測定

細かく切断した円盤状ゲルを、真空乾燥器により 120°C で 48 時間乾燥した。乾燥前後の質量をそれぞれ、 m_0 , m_d とし、ゲルの含水率

$W = (m_0 - m_d) / m_0$ を求めた。

PVA ゲルの圧縮弾性率測定

小型卓上材料試験機 (EZTest, 島津製作所) を用いて 25°C で測定した。円盤状ゲル圧縮直後の、ひずみ ε と応力 σ が直線関係になっている部分から圧縮弾性率 E を求めた。

PVA ゲルの膨潤度測定

10-500 mM グリシン (Gly), アラニン (Ala), セリン (Ser), バリン (Val), トレオニン (Thr) 水溶液を調製した。円柱状ゲルを溶液に浸漬させたまま、倒立顕微鏡 (CKX41, オリンパス) により 25°C または 90°C で測定した。蒸留水中のゲルの直径を d_w , アミノ酸水溶液中の直径を d とし、膨潤度を d/d_w と定義した。

- (2) 荷電 PVA ゲルの直接染料水溶液中における膨潤および染料収着

ゲルの調製

PVA (重合度約 2000, 鹼化度 98.5 mol%, ナカライテスク) と PAANa (重合度約 30000 ~ 40000, ナカライテスク), PAH (分子量 450000, Sigma Aldrich) を質量比 PVA:PAANa = 99:1, PVA:PAH = 99:1 で混合し、ポリマー濃度 6wt% の水溶液を調製した。内径 0.45 mm のキャピラリー約 10 本の入った試験管に水溶液を入れ、試験管に ⁶⁰Co の γ 線を 30 kGy 照射して円柱状ゲルを調製した。

ゲルの染料収着量測定

直接染料水溶液中に予め精秤したゲルを浸漬させ、膨潤平衡に達するまで放置した。このゲルをジメチルスルホキシド中に移し、約 1 日間放置し、ゲル中の染料を脱着させた。脱着液の吸光度を紫外可視分光光度計で測定し、ゲルの染料収着量を決定した。ゲルの染料収着量 (mmol/g) は、蒸留水中で平衡膨潤にあるゲルの単位質量あたりの、ゲルに収着した染料物質量と定義した。

ゲルの膨潤度測定

蒸留水中で膨潤平衡に達したゲルを、塩を添加した直接染料水溶液に入れ、倒立双眼顕微鏡 (CK40, オリンパス) を用いて 25°C で円柱状ゲルの直径の時間変化を測定した。直接染料は、ゲルの膨潤作用が小さい染料として C.I. Direct Blue 1 (以下 Blue 1, 東京化成工業), ゲルの膨潤作用が大きい染料として C.I. Direct Red 28 (以下 CR, 東京化成工業) を使用した。添加塩は NaCl とした。蒸留水中のゲルの直径を d_w , 染料水溶液中の直径を d とし、膨潤度を d/d_w と定義した。

- (3) 糖水溶液中における PVA ゲルの膨潤挙動

PVA ゲルの調製

完全鹼化型 PVA (重合度約 2000, 鹼化度 98.5mol%以上, ナカライテスク, 以下 PVA₁₀₀) を、ソックスレー抽出器を用いて、13 時間以上メタノールで精製した。その後デンケータ減圧下 25 °C で 9 時間以上、さらに真空乾燥器を用い、約 130 °C で 14 時間以上乾燥した。精製した PVA を蒸留水中で加熱しながら攪拌し溶解させ、ガラスフィルターで濾過し、8wt% PVA 水溶液を調製した。溶液の気泡を除くため、25 °C で 24 時間以上ゆっくりと攪拌した。ゲルタルアルデヒド (GA) と塩酸 (HCl) を、PVA の OH 量に対して予め定めた割合で加え攪拌した後、円筒状の 1 μ L ガラスキャピラリー (内径 0.2 mm) を入れた試験管に注いだ。試験管を約 90 °C で 30 分間加熱した後、25 °C で 24 時間以上静置した。静置後ゲルをキャピラリーから取り出し、蒸留水中に 24 時間以上浸漬させた。部分鹼化型 PVA (重合度 3100-3900, 鹼化度 86-90mol%, 関東化学, 以下 PVA₉₀) についても、同様の手順でゲルの調製を行った。ただし、PVA₉₀ は精製することなく用いた。

外部水溶液の調製

PVA を浸漬する外部水溶液の溶質として、D-(+)-グルコース、D-(+)-ガラクトース、D-(+)-マンノース、スクロース、D-(-)-フルクトース、マルトースを用いた。水溶液の濃度は、各糖の飽和溶解度を考慮して決定した。

ゲル膨潤度の測定

蒸留水中で膨潤平衡に達した PVA ゲルを、スクリー管内で各糖水溶液 2 mL 中に 25 で浸漬した。倒立顕微鏡 (CK40, オリンパス) を用い、所定時間ごとに直径を 5 回測定した。蒸留水中でのゲルの直径を d_w 、糖水溶液に浸漬させたゲル直径を d とし、ゲルの膨潤度は d/d_w と定義した。

4. 研究成果

(1) アルデヒド架橋 PVA ゲルのアミノ酸水溶液中における膨潤挙動

PVA ゲルの調製

Fig.1 に、PVA 濃度を 8wt% に固定し、GA 濃度を变化させた場合のゲルの圧縮弾性率 E を示す。調製したゲルをそれぞれ、完全鹼化型は PVA₁₀₀ ゲル、部分鹼化型は PVA₉₀ ゲルと表す。圧縮弾性率 E はゲル架橋度の指標と見なすこともできるが、 E は、高 GA 濃度ほど差が顕著になった。鹼化度が異なっても、同 GA 濃度で調製したゲルの直径 d_w や含水率 W はほぼ等しかったことから、GA による PVA の架橋は同程度と見なせる。したがってゲルの剛さに差が生じたのは、PVA の OH 基間で形成された水素結合架橋に起因すると考えられる。PVA₉₀ ゲルでは OH 基同士の接近を CH₃CO 基が阻害するため、PVA₁₀₀ ゲルに比べ水素結合が形成されにくい。高 GA 濃度ほど、つまりゲルが架橋されるほど、PVA₁₀₀ ゲルでは OH 基同士が近づき、水素結合がより形成されやすい状態となったと考えられる。また、PVA の OH 基とアセタール化する FA を添加した場合、FA 濃度増加に伴って E が減少したことから、PVA ゲルの OH 基間には水素結合が存在することが示唆された。

PVA ゲルの膨潤度測定

アルデヒド架橋 PVA ゲルを用いて、Gly, Ala, Ser, Val, Thr 水溶液中における膨潤度を測定した。Fig.2 に、アミノ酸水溶液中におけるゲルの平衡膨潤度 d/d_w を示す。PVA₁₀₀ 濃度を 8wt%、GA を 1.4mol% で調製したゲルを用いた。多くのアミノ酸水溶液中で、ゲルは収縮した。PVA とアミノ酸イオンの間で水素結合の競合が生じ、PVA の水和水が奪われたためと考えられる。500 mM における Gly, Ala, Ser, Val, Thr の平衡膨潤度は、それぞれ約 0.93, 約 0.97, 約 0.98, 約 0.99, 約 0.99 であった。50 mM 以上では、平衡膨潤度の大きさは Gly < Ala < Ser < Val ≈ Thr となった。これはアミノ酸分子の大きさの順にほぼ一致しており、水合力の大きさにより説明できる。10 mM Gly の pH を調整したところ、中性付近で最も収縮した (Fig.3)。NH₃⁺ 基と COO⁻ 基の両電荷が共存する中性付近では、アミノ酸イオンの水和水が

より多くあるためと考えられる。次に、Table 1 の条件で調製した 3 種類のゲルの、10 mM Gly および Ser 中における膨潤度 d/d_w を Fig.4 に示す。ゲルを構成する PVA の OH 基量は、 $gel_{90+FA} < gel_{90} < gel_{100}$ である。10 mM Gly における平衡膨潤度は、 $gel_{90+FA} < gel_{90} < gel_{100}$ となり、ゲルの OH 基量が小さいほど大きな体積変化を示した。ゲルの OH 基量が小さいほど、アミノ酸イオンに奪われる PVA の水和水が多いためと考えられる。

一方、5-10 mM の低濃度 Ser および Thr において、ゲルは膨潤を示した (Fig.2)。Gly, Ala, Val は、浸漬後 約 1-2 分で膨潤平衡に達したのに対し、10 mM Ser および Thr では約 15-20 分を要した。また、pH を調整した 10 mM Ser では、中性付近で最も大きく膨潤した (Fig.3)。OH 基量を変化させた 3 種類のゲルの平衡膨潤度は、 $gel_{90+FA} < gel_{90} < gel_{100}$ となり、 gel_{90+FA} においてはわずかに収縮した (Fig.4)。膨潤平衡に達したのは、 gel_{90+FA} は浸漬して約 1-2 分後、 gel_{100} と gel_{90} は約 15-20 分後だった。以上から、PVA と Ser および Thr の OH 基間で水素結合を形成し、アミノ酸イオンがゲル内部に水和水を持ち込んだことが、ゲルの膨潤を引き起こしたと考えられる。10 mM Ser において中性付近で最も大きく膨潤したのは、両電荷を有したアミノ酸イオンによって、より多くの水和水がゲル内部に持ち込まれたためである。ゲルの OH 基量が大きいほど、つまり Ser イオンと水素結合できる部位が PVA 鎖上に多くなるほど、大きく膨潤したといえる。緩慢な体積変化は、PVA への Ser の水素結合形成に時間を要するためと考えられる。ゲルに水素結合した Ser イオンは微量であるため、外部アミノ酸濃度が低い範囲でのみ、膨潤したと考えられる。

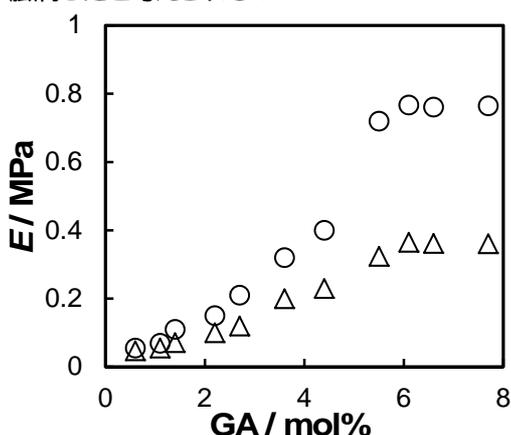


Fig.1 Plots of E of PVA gels vs. GA concentrations.
(○) PVA100 gel, (△) PVA90 gel

Table 1 Preparation condition of the samples.

Sample	PVA	PVA Conc. / wt%	GA / mol%	FA / mol%
gel ₁₀₀	PVA ₁₀₀	8	1.4	0
gel ₉₀	PVA ₉₀	8	1.4	0
gel _{90+FA}	PVA ₉₀	8	1.4	1.1

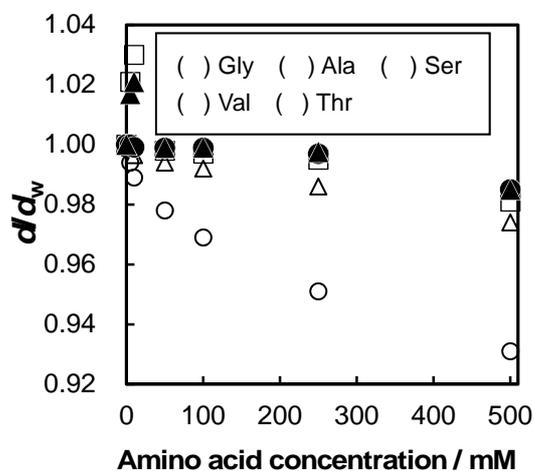


Fig.2 Plots of d/d_w of PVA₁₀₀ gels vs. amino acid concentration.

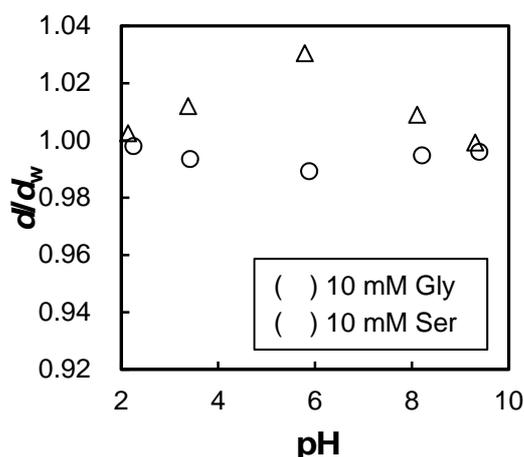


Fig.3 Plots of d/d_w of PVA₁₀₀ gels in 10 mM Gly and Ser solutions vs. pH.

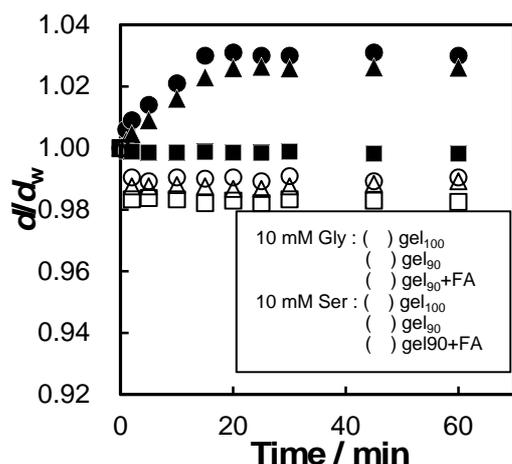


Fig.4 Plots of d/d_w PVA gels in 10 mM Gly and Ser solutions vs. time.

- (2) 荷電 PVA ゲルの直接染料水溶液中における膨潤および染料収着
 直接染料水溶液中における荷電 PVA ゲルの染料収着量

Fig.5 に Blue 1 と CR 水溶液中におけるゲルの染料収着量を示す。塩を加えていない場合、染料、ゲルの違いによる収着量の変化はほと

んどみられなかったが、塩を添加すると染料収着量が増加し、特に CR 水溶液で収着量の増加が顕著であった。塩添加により Donnan 塩排除による CR の排除が弱まり、CR の PVA への結合を促進したためと考えられる。NaCl を添加すると、Blue 1 水溶液に浸漬した場合、すべての種類のゲルで濃度の上昇にしたがって収着量の増加がみられたが、CR 水溶液では CR 濃度による増加はみられなかった。よって、Blue 1 の収着量は染料濃度と塩濃度の両方に依存するが、CR の収着量は塩濃度に大きく依存すると考えられる。

Blue 1, CR のどちらも、収着量は NaCl 濃度 20 mM のとき、Blue 1 濃度 0.1 mM のサンプルを除いて PVA/PAANa \approx PVA/PAH < PVA となった。PVA/PAANa ゲルで収着量が減少した原因としては、蒸留水中の膨潤度が高くポリマー分率が小さいこと、PAANa のカルボキシ基と染料のスルホ基が互いに反発し、染料収着が阻害されたことの 2 点が考えられる。PVA/PAH ゲルもまた染料収着量が減少した原因は、PVA/PAANa ゲルと同様に蒸留水中の膨潤度が高くポリマー分率が小さいこと、ゲルが固定電荷を有するため、外部溶液のイオン濃度の増加から Donnan 塩排除が働いたことの 2 点が考えられる。

直接染料水溶液中における荷電 PVA ゲルの膨潤度

Fig.6 に Blue 1, CR 水溶液中における膨潤平衡時の荷電 PVA ゲルの膨潤度を示す。0.1 mM 染料水溶液を除いたすべてのサンプルで CR は Blue 1 よりも膨潤度が高くなった。また、NaCl を添加した場合、0.1 mM CR 水溶液に浸漬したすべてのゲル、0.1 mM Blue 1 水溶液、0.2 mM CR 水溶液に浸漬した PVA ゲルでは膨潤度の上昇がみられた。この結果から、CR は Blue 1 よりも PVA との結合が強いため、塩を添加した際、Donnan 塩排除が弱まり CR の収着量が増加したことで PVA ゲルは膨潤度が増加したものの、CR 水溶液中の荷電 PVA ゲルではゲルの固定電荷の存在から、収縮の効果が大きくなったのではないかと考えられる。塩を添加していないサンプルでは、染料濃度 0.1 mM の場合を除いて Blue 1, CR のいずれも PVA < PVA/PAH < PVA/PAANa の順に膨潤度が高くなった。PVA/PAANa ゲルは PVA と結合した染料と反発することにより膨潤度が上昇したが、PVA/PAH ゲルは染料と PAH とのイオン結合のために PVA/PAANa ゲルよりも膨潤度が低下したと考えられる。また、膨潤度が最大を示したゲルは NaCl 無添加の 0.2 mM CR 水溶液に浸漬した PVA/PAANa ゲルだった。節で述べたように、染料濃度 0.1 mM では染料収着量がごくわずかであったことから、この濃度は、CR が収着できる濃度でありながら、外部水溶液の電解質濃度が小さいため CR と PAANa の反発によりゲル膨潤が促進されたと考えられる。

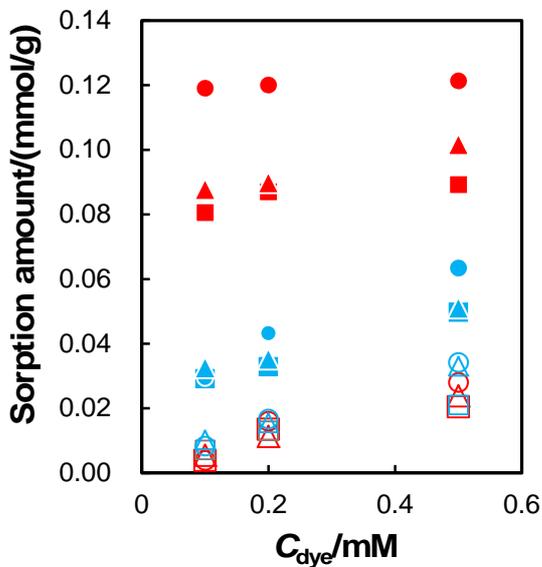


Fig.5 Sorption amount of hydrogels in dye solutions.

Blue 1:

(○) PVA, (□) PVA/PAANa, (△) PVA/PAH.

Blue 1 + 20 mM NaCl:

(●) PVA, (■) PVA/PAANa, (▲) PVA/PAH.

CR:

(○) PVA, (□) PVA/PAANa, (△) PVA/PAH.

CR + 20 mM NaCl:

(●) PVA, (■) PVA/PAANa, (▲) PVA/PAH.

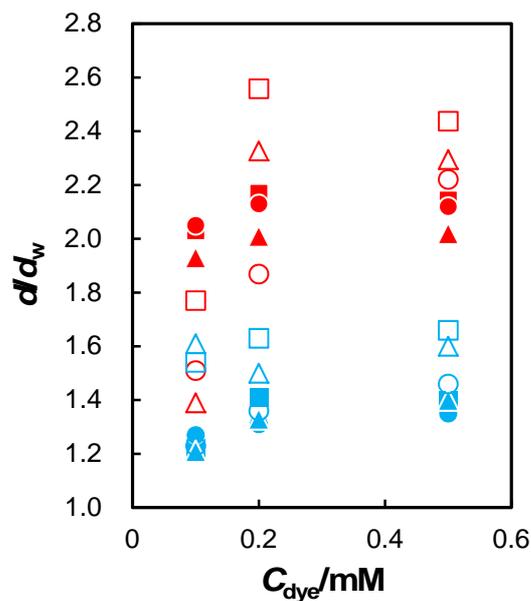


Fig.6 Equilibrium swelling degree of hydrogels in dye solutions.

Blue 1:

(○) PVA, (□) PVA/PAANa, (△) PVA/PAH.

Blue 1 + 20 mM NaCl:

(●) PVA, (■) PVA/PAANa, (▲) PVA/PAH.

CR:

(○) PVA, (□) PVA/PAANa, (△) PVA/PAH.

CR + 20 mM NaCl:

(●) PVA, (■) PVA/PAANa, (▲) PVA/PAH.

(3) 糖水溶液中における PVA ゲルの膨潤挙動 蒸留水中での PVA ゲルの膨潤度

Table 2 の条件でゲルを調製したところ、すべての場合で PVA₁₀₀ ゲルが得られた。このように様々な GA 量および HCl 量で調製した PVA ゲルの直径 d_w を調べた。0.04mol% HCl のとき、GA を 0.3-5.5mol% の間で変えて調製すると、Fig.7 の結果が得られた。GA 量が増加するほど、ゲル直径が小さくなり、架橋度が高くなることわかる。本研究では、 d_w がキャピラリー内径の 0.2 mm に近い PVA ゲル (0.6mol% GA, 0.04mol% HCl) を用いて実験を行うこととした。また、PVA₉₀ でも同様の実験を行い、 d_w が 0.2 mm に近い PVA ゲル (4.2mol% GA, 0.04mol% HCl) を得た。

糖溶液中での完全酸化型 PVA ゲルの膨潤度

Fig.8 に、グルコース、ガラクトース、マンノース、スクロース、フルクトース、マルトース水溶液中における PVA ゲルの膨潤挙動を示す。グルコース、ガラクトース、スクロース、マルトースでは、糖濃度が高くなるにつれ PVA ゲルは収縮した。フルクトースではほぼ変化がなかった。マンノースでは、PVA ゲルは膨潤した。多くの糖でゲルが収縮したのは、糖を加えることにより、水の活量が低下し、PVA ゲルの水和が不安定化したからである。一方フルクトースやマンノースは、他の糖と比べてアキシャルな OH 基が多いことから、PVA 鎖と水和した糖とが結合しやすく、ゲル中に水和水が持ち込まれて膨潤するからと考えられる。

糖溶液中での部分酸化型 PVA ゲルの膨潤度

Fig.9 に、PVA₉₀ ゲルを各々グルコース、ガラクトース、マンノース水溶液に浸漬した際の膨潤挙動を示す。両方の糖で、PVA ゲルは大きく収縮した。PVA の OH 基量が少なく、糖によって奪われる PVA の水和水が多いためである。糖の種類によって膨潤度に差が出たのは、糖の立体構造、特に OH 基の向きが、糖と水和水、糖と PVA 間の相互作用に影響するためと推測される。

Table 2 Preparation conditions for PVA₁₀₀.

Sample No.	GA / mol%	HCl / mol%
1	0.3	0.04
2	0.6	0.04
3	1.1	0.04
4	1.4	0.04
5	2.8	0.04
6	5.5	0.04

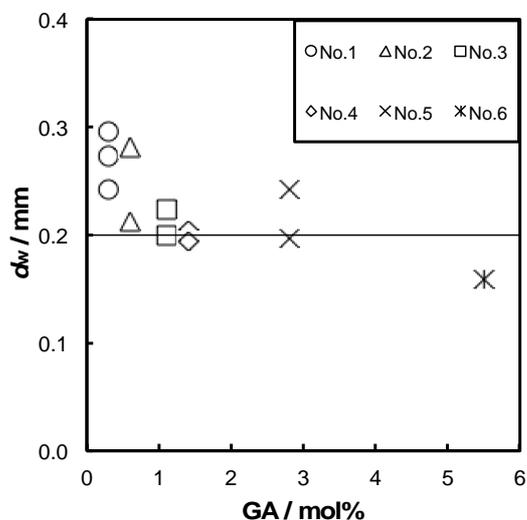


Fig. 7 Plots of PVA₁₀₀ gel diameter, d_w , vs. GA amount.

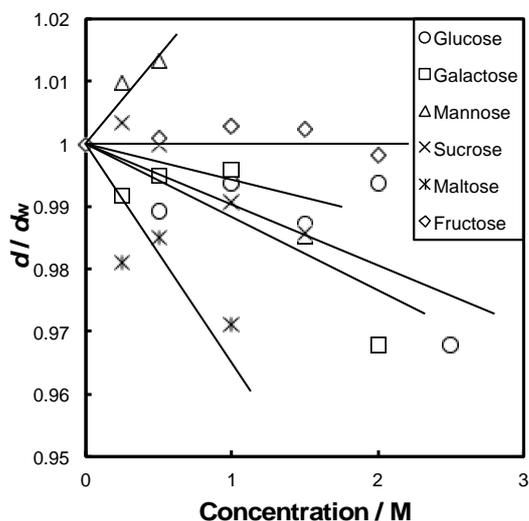


Fig. 8 Swelling behavior of PVA₁₀₀ gel in saccharide solutions.

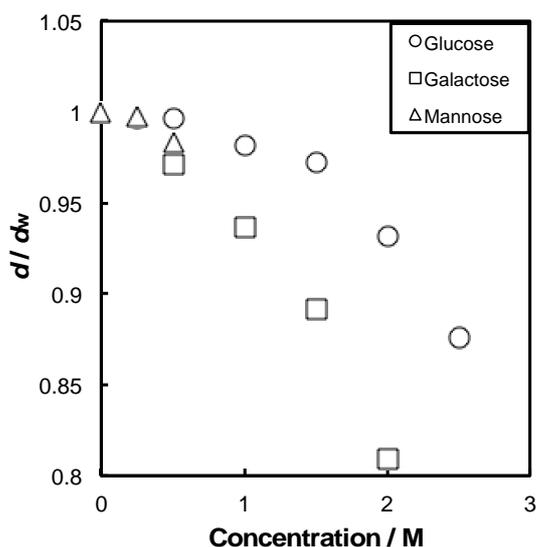


Fig. 9 Swelling behavior of PVA₉₀ gel in saccharide solutions.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計2件)

仲西 正, 百瀬淳美, 雨宮敏子, 銅塩水溶液中における PVA ゲルの膨潤に対する pH の影響, 日本学術振興会繊維・高分子機能加工第120委員会年次報告, 査読無, 68巻, 2017年, 55-58頁.

仲西 正, 山田愛実, 雨宮敏子, アルデヒド架橋 PVA ゲルのアミノ酸水溶液中における膨潤挙動, 日本学術振興会繊維・高分子機能加工第120委員会年次報告, 査読無, 67巻, 2017年, 44-47頁.

〔学会発表〕(計4件)

沙魚川遥, 雨宮敏子, 仲西 正, 糖水溶液中におけるポリビニルアルコールゲルの膨潤挙動, 平成30年度繊維学会年次大会, 2018年6月13日, タワーホール船堀(東京都江戸川区).

田代 希, 雨宮敏子, 仲西 正, 荷電 PVA ゲルの直接染料水溶液中における膨潤および染料収着, 平成29年度繊維学会年次大会, 2017年6月8日, タワーホール船堀(東京都江戸川区).

田代 希, 仲西 正, PVA/PAANA ゲルの直接染料水溶液中における膨潤および染料収着, 第54回高分子と水に関する討論会, 2016年12月8日, 東京工業大学(東京都目黒区).

山田愛実, 仲西 正, アルデヒド架橋 PVA ゲルのアミノ酸水溶液中における膨潤挙動, 2016年6月9日, タワーホール船堀(東京都江戸川区).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

仲西 正 (NAKANISHI, Tadashi)
お茶の水女子大学・基幹研究院・教授
研究者番号: 90198143

(2) 研究分担者 なし

(3) 連携研究者 なし

(4) 研究協力者

雨宮 敏子 (AMEMIYA, Toshiko)
百瀬 淳美 (MOMOSE, Atsumi)
山田 愛実 (YAMADA, Manami)
田代 希 (TASHIRO, Nozomi)
沙魚川 遥 (HASEGAWA, Haruka)