

アクリル酸系水溶性ポリマーの技術展開

製品研究所 第三研究グループ 吉原治之、青山政裕

1 はじめに

水に溶ける性質を持つポリマー、いわゆる水溶性ポリマーとしては、身近でよく目にする澱粉や寒天、ゼラチンなどがすぐに挙げられる。しかし、これら以外の水溶性ポリマーも、実は日常生活の中の気がつかないところで使われていることが多い。特に化学合成されたポリアクリル酸やポリエチレンオキシドのようなポリマーは、例えば洗剤、紙、繊維、食品の原料や加工材料として幅広く使われている。これら水溶性ポリマーは、図1に示すように、天然系、半合成系、合成系に大別でき、それぞれ構造や性質に特徴があり、様々な分野で活用されている。

当社は、水溶性ポリマーの原料となるアクリル酸を古くから企業化し、それを使用した合成系水溶性ポリマーであるアクリル酸系水溶性ポリマーについて幅広い製品群を有するとともに、積極的に製品開発を行っている。

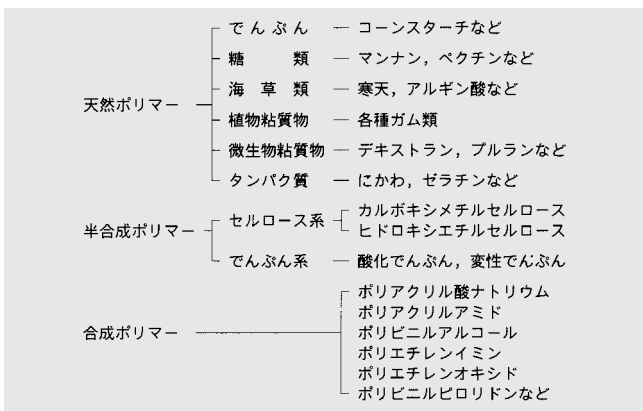


図1 水溶液ポリマーの分類

2 分子量と機能

アクリル酸系水溶性ポリマーは、図2に示す通り分子量によって非常に異なった機能を示すことから、幅広い分野にお

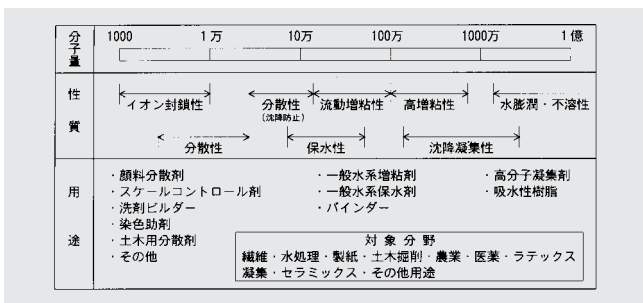


図2 アクリル酸系ポリマーの分子量と機能

いて利用されている。

アクリル酸系水溶性ポリマーは、分子量の小さい領域ではキレート能や分散能を示すことから、分散剤や洗剤ビルダー、スケールコントロール剤などに利用されている。中程度の分子量になると、流動性のある増粘性を付与することができ、水系コンパウンドの粘度安定剤やバインダー、保水剤などに利用され、さらに高分子量になると増粘性は一段と高くなり各種増粘剤やパップ剤、農薬造粒剤などに利用されている。分子量が一千万程度になると、水中に懸濁している物質を凝集沈殿させる効果を発揮し、凝集剤として利用される。さらに高分子量化したのもや架橋させたものは、水に不溶となって、水に対して膨潤するようになり、高吸水性樹脂などに利用されている。以上のようにアクリル酸系水溶性ポリマーは、分子量の低いところから次第に高分子化するに従い、「分散 増粘 凝集 膨潤」とその機能が変化してゆく特徴を持っている。

本文では、この中で低分子量領域（分子量1000～100000）に属する、いわゆる分散能、キレート能を発揮する用途、すなわち顔料分散剤や洗剤ビルダー、スケールコントロール剤を中心に紹介を行う。

3 顔料分散剤

3.1 塗工紙用顔料分散剤

紙に白色顔料を塗工した塗工紙は、その白色性や平滑性、不透明性など多くの利点を有し、様々な分野で幅広く利用されている。例えば、我々がよく目にするカレンダーや雑誌のグラビア、新聞の折込広告などに使われている白色で光沢のある紙のことである。その塗工紙に使われる白色顔料は、高濃度かつ低粘度の水性分散体であることが要求され、分散剤の使用が必須となっている。以前は、分散剤としてリン酸系の無機分散剤が多く使用されていたが、市場の要求を満足することができないため現在ではほとんど使用されていない。現在、市場において使用されている分散剤としては、ポリアクリル酸ナトリウムを中心としたポリアクリル酸系分散剤が主流であり、様々な顔料に対応したものがある。

3.2 分散剤の機能

分散剤の機能発現は次の3段階に分けて考えることができる。
 (1)「ぬれ」顔料表面に吸着し液体（水）となじませる。
 (2)「微粒化」顔料の凝集体を適当な大きさまで分裂・摩砕する。（機械的操作の効果が大きい）

(3)「分散安定化」粒子の再凝集の防止、沈降生成の抑制など。

水中に分散した顔料粒子の間には、粒子同士が引き合い凝集しようとする引力と、離そうとする斥力とが作用している。粒子間の凝集を引き起こす力(引力)としては、London-Van der Waals力があり、斥力としては主に電気的斥力と立体障害による反発力がある。電気的斥力は、粒子表面に吸着したポリマーの解離によって電気二重層を形成することによる電気的な反発であり、立体障害は図3に示すように異なる粒子に吸着した分散剤ポリマーの鎖同士が、重なりあう時に生じるエントロピー排斥効果による。このような斥力と引力のバランスによって分散の機能は大きく左右され、十分な斥力を得ることができるときに分散は良好となる。図4に粒子間のポテンシャル曲線の概略図を示す。

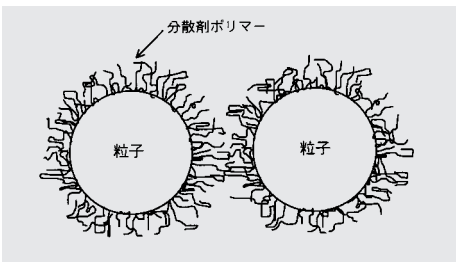


図3 立体安定化の模式図

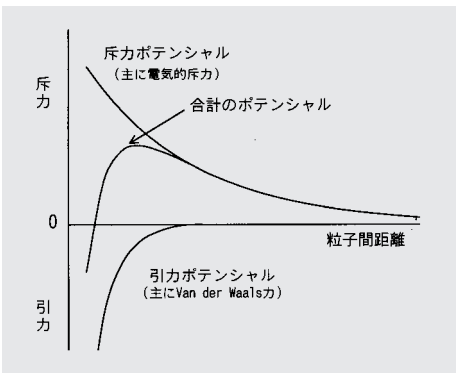


図4 粒子間のポテンシャル曲線

従って、分散剤が十分に機能するためには粒子表面への吸着が重要となる。例えば図5に示すように、表面に飽和吸着する時点で分散効果は非常に高くなり、その結果として顔料スラリーの粘度は低くなる。

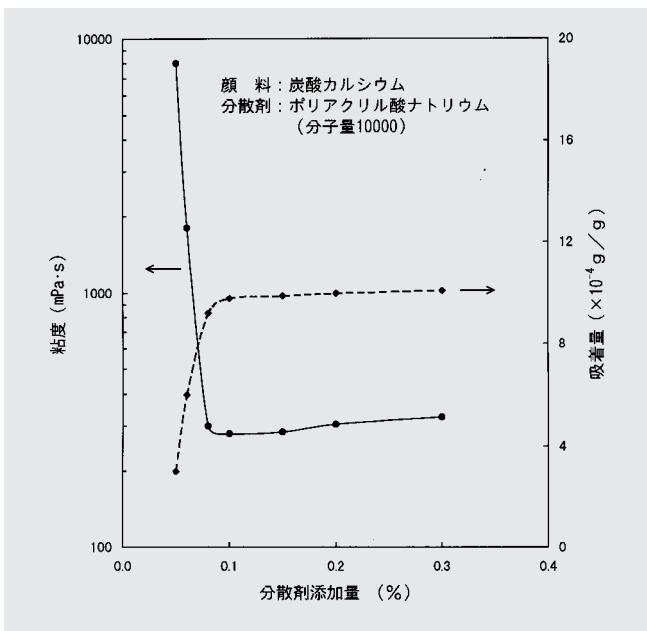


図5 分散剤吸着量とスラリー粘度との関係

3.3 各種顔料への応用

紙加工に用いられる顔料は、カオリン、炭酸カルシウム(粉碎品、合成品)を中心に、サチンホワイト、酸化チタン、タルク、水酸化アルミニウムなど多様である。このように様々な顔料のそれぞれに適した分散性能を有する分散剤ポリマーの設計が必要となる。表1にそのポリマー設計の一例を示す。

表1 分散剤としてのポリマー設計

顔料の特性	必要機能	ポリマー設計
粒子径	微粒子顔料の低粘度化 粗大粒子の沈降防止	カルボン酸密度増、低分子量化 高分子量化、グラフト鎖導入
粒子の親水度	疎水表面のぬれ性改善	疎水モノマー、反応性界面活性剤導入
イオンの溶出	耐多価イオン性	スルホン酸基の導入

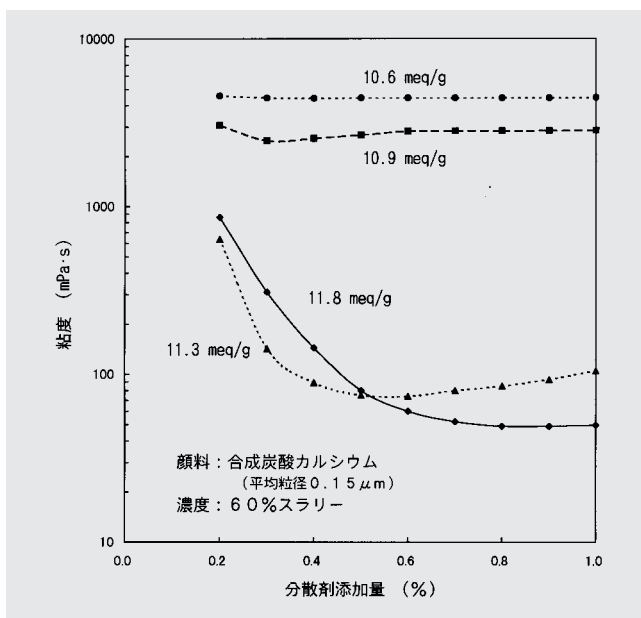


図6 電荷量の変化に対する分散剤添加量とスラリー粘度

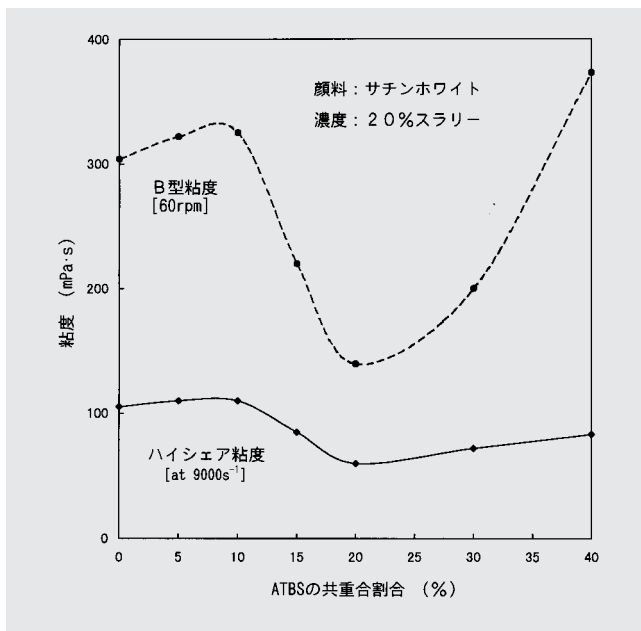


図7 ATBS共重合割合に対するスラリー粘度

例えば、微粒子顔料（平均粒径で1 μ m以下）に対してはカルボン酸密度が重要である。すなわち図6に示すようにカルボン酸密度を増すにつれて分散性能が向上し、スラリー粘度の低減が顕著となる。また、耐イオン性では、スルホン酸モノマーであるATBS（アクリルアミド-t-ブチルスルホン酸）を一定の割合で共重合させることによって、多価イオンに妨害されずに分散性を維持することが可能となる。図7は、カルシウムイオンが多量に溶出する性質を持つ顔料であるサチンホワイト（3CaO \cdot Al₂O₃ \cdot 3CaSO₄ \cdot 31H₂O）を分散させた結果である。

当社では、ポリアクリル酸ナトリウムである汎用分散剤T-40を中心として、微粒子顔料用にA-6310、A-6330、耐イオン性が良好なA-6028、疎水性顔料に有効なA-6713など、顔料の特性にあわせた分散剤を数多く揃えている。代表的な分散剤のグレードと顔料に対する適応性を表2に示す

表2 各種顔料に適応する分散剤

	重質炭カル	軽質炭カル	水酸化アルミ	酸化チタン	サチンホワイト	タルク	湿式粉砕
T-40							
A-6001							
A-6028							
A-6301							
A-6310							
A-6330							
A-6713							
A-200U	焼成品						
A-6040							
A-6004							

4 洗剤ビルダー

4.1 洗剤

合成洗剤は、私たちが健康で清潔な日常生活を送るために欠かせない製品として定着している。そのため汚れを落とすという本来の機能の他に、使用する人の利便性や製品の安定性などを十分考慮して設計されている。さらに大量に使用される消費材であるために、人体や環境への安全性も配慮されており、例えば、最近の衣料用コンパクト洗剤は一回当たりの使用量を減少させることで、環境負荷の軽減すなわち下水や排水への放出量を減じることができ、さらに利便性や省資源の効果もあって様々なニーズに合致したものであるといえる。この洗剤のコンパクト化は、個々の成分の高機能化によってなされたものであり、洗剤ビルダー（洗浄助剤）もその高機能化によってコンパクト化に大きく寄与している。本章では、衣料用洗剤ビルダー及び塩素系洗浄剤用ビルダーについて紹介する。

4.2 衣料用洗剤ビルダー

衣料用洗剤は衣類に付着した脂質、タンパク質などの汚れを速やかに除去するため、一般に界面活性剤、洗剤ビルダー、

酵素、蛍光剤、香料などの添加剤から構成されている。洗剤ビルダーとは、それ自身は洗浄力などの界面活性能は示さないが、界面活性剤に配合することにより界面活性能を増強し、洗浄力を向上させるものを総称していう。洗剤ビルダーは無機ビルダー、多価カルボン酸塩、高分子カルボン酸塩に大別されているが、単位重量当たりの性能が優れていることから、現在は高分子カルボン酸塩であるアクリル酸/マレイン酸コポリマーが主として使用されている。

洗剤ビルダーの洗浄効果について村田ら¹⁾²⁾は、ビルダーの洗浄効果を可溶化能、臨界ミセル濃度、アルカリ性、金属イオン封鎖能、緩衝能の観点から検討し、カルシウムイオン捕捉能と緩衝能の要因が洗浄力に寄与するとしている。さらに高分子カルボン酸塩には泥汚れなどの汚れ粒子の分散性が重要な因子になっている。表3、図8にそれぞれ各種アクリル酸/マレイン酸コポリマーのカルシウムイオン捕捉能、アルカリ緩衝能を示す。また、図9に各種アクリル酸/マレイン酸コポリマーのクレイ分散能の測定結果を示す。

表3 各種アクリル酸/マレイン酸コポリマーのアルカリ緩衝能

アクリル酸/マレイン酸	モル比	分子量 (MW)	塩酸滴定量 (meq/g)
70/30		38000	8.4
70/30		70000	11.8
65/35		38000	90.5
60/40		38000	10.8

測定方法：ポリマー2%水溶液を0.1N NaOHでpH10にして0.1N HClで適定、pH10～8までの滴定量を求めアルカリ緩衝能とする。（滴定量が多いほど高いアルカリ緩衝能を示す。）

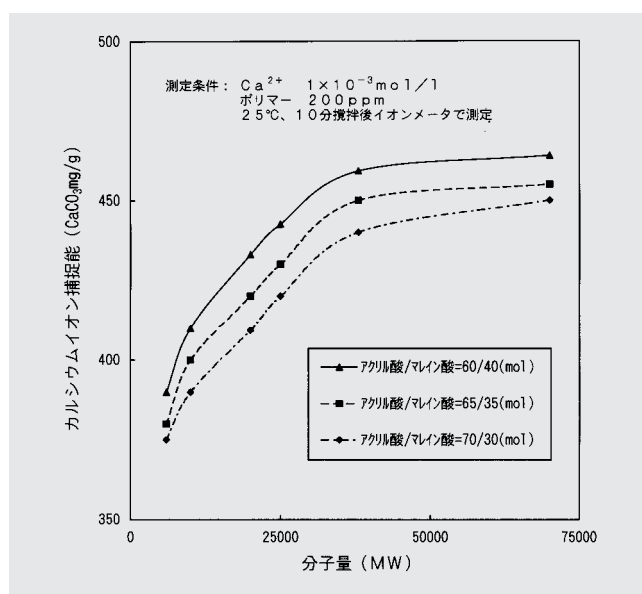


図8 各種アクリル酸/マレイン酸コポリマーのカルシウムイオン捕捉能

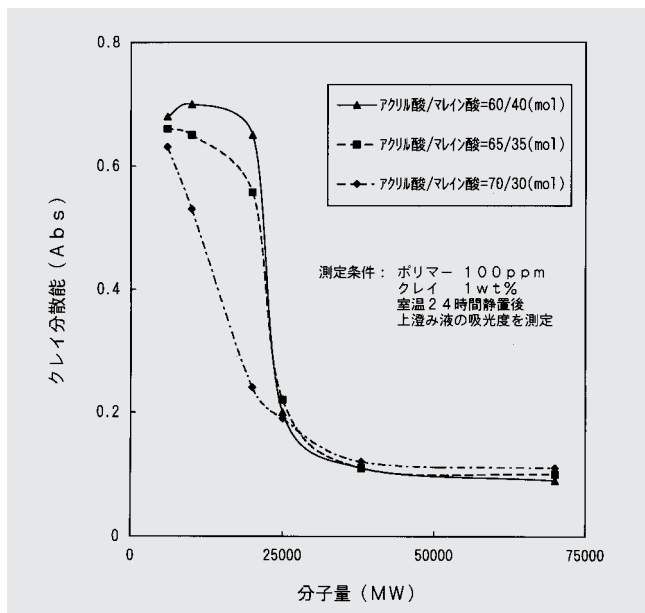


図9 各種アクリル酸/マレイン酸コポリマーのクレイ分散能

このようにカルシウムイオン捕捉能は、分子量が高いほど、また分子中のマレイン酸成分が多くなるほど高くなる傾向が見られる。それはまた、緩衝能についても同様の傾向を示す。クレイ分散能については、分子中のマレイン酸成分が多いほど、より高い最大値を示す。そして、各組成のポリマーについてそれぞれ高い分散能を示す分子量域が存在する。なお、分子量の測定はGPC法（ポリアクリル酸換算）で行っている。

4.3 衣料用洗剤ビルダー「カルボキレートHM」シリーズ

高分子カルボン酸塩においては、カルシウムイオン捕捉能及び緩衝能は分子中のカルボキシル基の量（ここではマレイン酸の組成比率）に比例して増加するが、分散能には最適の分子量領域があり、それぞれの機能を総合的に判断して実際の製品が作られている。当社では「カルボキレートHM」シリーズにおいて組成及び分子量の異なる各種ポリマーを取り揃えている。またこれらは、大量生産を可能にすべく独自の技術で製造されている。

4.4 塩素系洗浄剤用ビルダー「ID-190」

食器や衣類などの洗浄においては、殺菌や漂白の目的で塩素を含む洗浄剤が用いられる。特に大型の食器洗浄において、食器類の油脂汚れに対しては一般にアルカリ剤を配合して加水分解により汚れを可溶化して洗浄除去している。さらに殺菌作用と残留汚れの漂白除去の目的で有効塩素放出物質が配合される。また洗浄後の食器及び洗浄機への汚れの再付着防止の目的で珪酸塩等のビルダー成分が配合される。このような洗浄剤系において、さらに硬度成分の捕捉等の目的でビルダーとしてポリアクリル酸ソーダやEDTAなどの有機カルボン酸が用いられている。しかしながら、これらは、系内の有効塩素物質を急速に分解してしまうために現状では共存させ

て配合できていない。

当社では、その問題点を解決したビルダー「ID-190」を開発した。本品は、図10および表4に示すように有効塩素物質の分解を防ぐとともに高いカルシウムイオン捕捉能を保持させたものである。

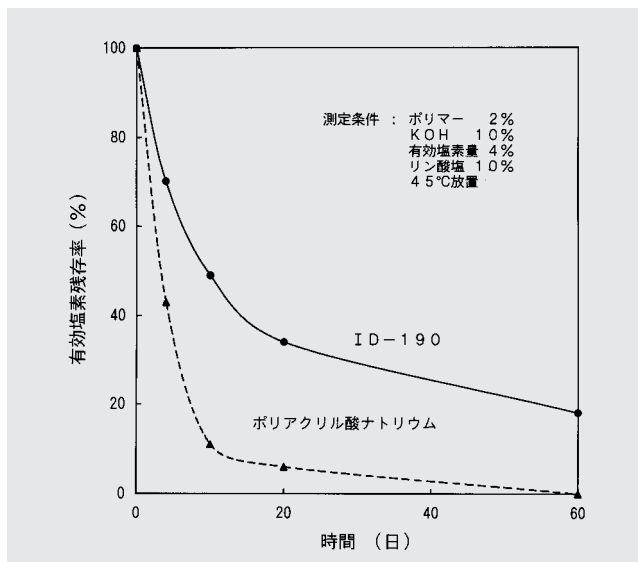


図10 ポリマー系ビルダーの有効塩素残存率

表4 「ID-190」のカルシウムイオン捕捉能

サンプル	カルシウムイオン捕捉能 (CaCO ₃ mg/g)
ID-190	430
ポリアクリル酸Na	400
EDTA	280

測定方法: Ca²⁺ 1 × 10⁻³ mol/l
 サンプル濃度 200 ppm
 イオンメータ使用

本品は、分子中にスルホン酸基を含むことを特徴としたポリマーであり、上記の性能を併せ持った新しい塩素系洗浄剤ビルダーである。

5 スケールコントロール剤

5.1 スケール

スケールとは、水中に含まれているカルシウム、マグネシウム、鉄、バリウムなどの陽イオンや炭酸イオン、炭酸水素イオン、硫酸イオン、ケイ酸イオンなどの陰イオンが加熱や冷却、またはpHが変化したりして過飽和状態になり器壁面で結晶となって析出した難溶性の塩のことを指す。ビルの屋上のクーリングタワーやボイラー、蒸発器、熱交換器などの循環水系においては、これらのスケールの発生が腐食や配管の閉塞、水漏れ、熱効率の低下など様々な障害の原因となってしまう。このような障害を防ぐためにスケールコントロール剤が広く使用されている。

本章では、当社が開発したスケールコントロール剤「A-6012」及びスケール除去剤「A-6019」を紹介する。これらの

ポリマーは、分子中にスルホン酸基を含有しており、従来の汎用ポリマー製品とは異なる優れた特徴を有するものである。

5.2 スケールコントロール剤「A-6012」

スケール付着を抑制するスケールコントロール剤の機能は、スケールの結晶成長阻害作用および分散作用によるものと考えられている。前者は、炭酸カルシウムなどのスケールの結晶成長面に付着してその成長を阻害したり、結晶の形を不安定にするものである。後者は、スケールを分散させることにより器壁へのスケールの付着を防止するものである。現在ポリアクリル酸がこのような作用を有するものとして広く用いられている。

ポリアクリル酸は炭酸カルシウムスケール、硫酸カルシウムスケールには優れた効果を発揮するが、リン酸塩スケールなどには効果が十分でなく、また硬度の高い水系では使用し難い。そこで、当社はそれらを改良したスケールコントロール剤「A-6012」を開発した。本品は分子中にスルホン酸基を含有することを特徴としたポリマーである。そのため、カルシウム等の高塩濃度の水溶液においてもゲル化が起きにくい特徴を有する。表5では、カルシウムに対するゲル化防止能測定結果を示す。さらに表6に示されるように防食剤としてスケールコントロール剤の中に配合されることの多い亜鉛 (Zn) との相溶性が高い特徴も有している。

表5 「A-6012」のゲル化防止能

サンプル	ゲル化防止能 (Abs)
A-6012	0.00
ポリアクリル酸Na	0.12

測定方法：Ca²⁺ 2000 ppm
 ポリマー 80 ppm
 70、4時間放置
 上記水溶液の吸光度 (380nm) をゲル化防止能とする (値が高い程ゲル化が進んでいる)

表6 「A-6012」のZnとの相溶性

サンプル	Zn濃度 (ppm)
A-6012	157
ポリアクリル酸Na	104

測定方法：Zn²⁺ 250 ppm
 ポリマー 20 ppm
 40、18時間放置
 上記水溶液中のZnを測定 (値が高い程高い相溶性を示す)

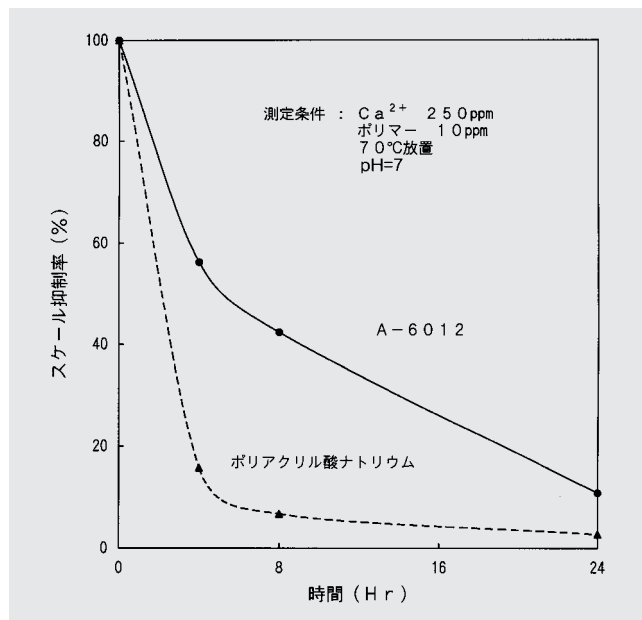


図11 「A-6012」のリン酸カルシウムスケール抑制能

スケール抑制能については、図11に示すようにリン酸カルシウムスケールに対して優れた効果を発揮する。

これらは、強電解質であるスルホン酸基とポリマーの分子構造によるものと考えられる。また今回導入したスルホン酸モノマーのATBSは重合反応性が良く、アクリル酸はもとより多くの水溶性モノマーとのコポリマーが可能であるため、さらなる応用が期待できる。

5.3 スケール除去剤「A-6019」

「A-6012」は、スケールの付着を抑制するポリマーであったが、「A-6019」は付着したスケールを除去するための薬剤である。スケールの除去について古くから行われている方法としては、一旦水循環系の運転を停止して洗浄装置を設置して酸により洗浄するという方法である。そのため、一時的にはあるが運転を停止しなければならず、人手と時間などの労力を要していた。また、酸を使用するため、装置の腐食や作業の安全性でも問題の多い方法である。

本薬剤は従来の酸洗浄に替わって装置を停止することなく安全かつ人手をかけずにを行うことを目的に開発されたものであり、スケールが付着しつつある循環水系内に添加することにより、運転を停止せずスケールを溶解していくものである。現在同様に酸を使用しない目的で使用されているものとしてエチレンジアミン四酢酸 (EDTA) があるが、「A-6019」はより優れた炭酸カルシウムスケール溶解力を有するものである。図12にこれを示す。

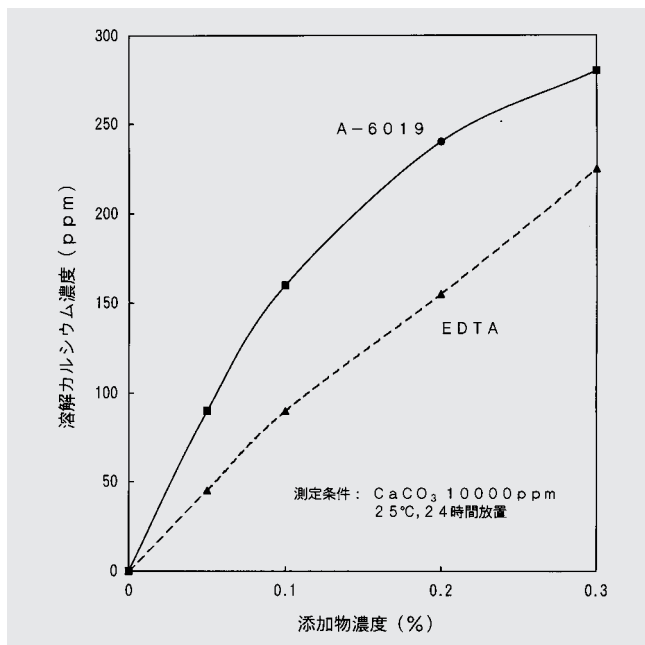


図12 「A-6012」の炭酸カルシウム溶解力

6 最後に

本文では、アクリル酸系水溶性ポリマーの代表的分野における最近の新製品を紹介してきた。当社は、この他の特殊用途への展開も手がけており、現在も新製品の開発に向けて重合技術を含めて幅広い研究を行っている。

今後も「化学事業を通じてより多くの人々とより多くの幸福を分かち合う」という企業理念に則り、新たなアクリル酸系水溶性ポリマーの用途展開を目指して努力していく所存である。

引用文献

- 1) 村田守康, 荒井明彦, 油化学, 24, 5, 281(1975).
- 2) 村田守康, 荒井明彦, 日本化学会誌, No9, 1724 (1974).