

# アクリル酸系ポリマーのクレイサスペンション中における吸着挙動

高分子材料研究所 第四研究グループ 青山政裕

低分子量ポリアクリル酸ナトリウム及び各種アクリレートとの共重合物を合成し、クレイ（カオリン）サスペンションに対する分散性を検討した。

サスペンションの粘性及び吸着量測定の結果、同じ分子量のポリマーにおいては、カルボキシル基密度が高いほど低粘度化が可能であった。NaClを添加した系においては、添加量が多くなるに従い、粘度、吸着量共に増加の傾向を示した。高温系においては、飽和吸着の状態での温度の上昇により、ポリマーが脱着する傾向があり、それに応じた粘度を示した。また、ブチルアクリレートを含む共重合物は、その疎水性基の構造によると思われる特異な粘度挙動を示した。

ポリマーの吸着量およびサスペンションの粘度は、静電相互作用と疎水性基などの構造による相互作用のバランスによって大きく影響を受ける。今後、疎水性基を有するアクリレートとの共重合体により、高塩濃度、高温条件下でのサスペンションの制御が期待できる。

## 1 緒言

典型的な高分子電解質である低分子量アクリル酸ポリマーは、カオリンや炭酸カルシウムなど無機塩粒子のサスペンション中で粒子表面に吸着し、その電荷の効果および立体反発作用により、分散安定化することが知られている<sup>1)2)</sup>。この分散安定性理論については古くから研究されており、DLVO理論によって高分子電解質の大体の吸着挙動が説明されている<sup>1)2)3)4)5)</sup>。

産業分野において、低分子量アクリル酸ポリマーは、塗工紙用顔料の分散剤、セラミックの分散解こう剤、土木掘削用分散剤などに広く適用されている<sup>6)</sup>。そして最近では、省資源、環境保護意識の高まりの中で、高塩濃度や高温などにより厳しい条件における高濃度サスペンションの安定使用（低粘度化）が要求されつつあり、これらに対応するべく幾つかのポリマーが提案されている<sup>7)8)</sup>。これらのポリマー設計を行うために、塩濃度や温度の変化による吸着挙動を把握しておくことは非常に重要である。

本報告では、分散剤として有用な低分子量ポリアクリル酸ナトリウム及び各種アクリレートとの共重合物について<sup>9)</sup>、代表的な無機顔料であるカオリンを用い、サスペンションの分散の指標となるスラリーの低ずり粘度及び吸着量を測定し、分散性とポリマー構造との関係について検討した。

## 2 実験

### 2.1 原材料

クレイは、カオリンクレイ（三菱商事(株)社製、「アマゾン88」）を用いた。その組成をTable.1に示す。

Table.1 Character of Clay (Amazon88)

Clay : Kaolinite (Amazon88, from Mitsubishi Trading Company Ltd, Japan)

| PROPERTY    | VALUE | UNIT |
|-------------|-------|------|
| Mass < 2 μm | 97    | %    |
| pH          | 4.6   | -    |
| Moisture    | 6.0   | %    |

| CHEMICAL ANALYSIS              | VALUE / % |
|--------------------------------|-----------|
| SiO <sub>2</sub>               | 45.10     |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 37.75     |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1.90      |
| TiO <sub>2</sub>               | 1.10      |
| Na <sub>2</sub> O              | 0.10      |
| K <sub>2</sub> O               | 0.10      |

| MINERALOGICAL COMPOSITION | VALUE / % |
|---------------------------|-----------|
| Kaolin                    | > 98      |
| Feldspar                  | -         |
| Mica                      | < 0.5     |
| Quartz                    | < 0.5     |

(According to the manufacturer)

アクリル酸 (AA)、エチルアクリレート (EA)、ブチルアクリレート (BA) は東亜合成(株)製品、無水マレイン酸 (MLA) は武田薬品工業(株)製品をそのまま用いた。過硫酸ナトリウムは三菱ガス化学(株)製品、水酸化ナトリウムは東亜合成(株)製品を用いた。水は蒸留水を用いた。

### 2.2 重合 (ポリマー)

四つ口フラスコを用い、還流冷却器、温度計、攪拌装置を備えたものに、蒸留水を仕込み、窒素雰囲気下、開始剤として過硫酸ナトリウムをモノマー1molに対して0.9mol%、連鎖移動剤としてイソプロピルアルコールをモノマー1molに対し

て80mol%およびモノマーをそれぞれ3時間かけて滴下し、重合温度は80 で反応させた。重合反応終了後、イソプロピルアルコールを減圧除去し、最終的に水酸化ナトリウムを添加してpH8に調整した。このようにして重合したポリマーについてTable.2に示す。

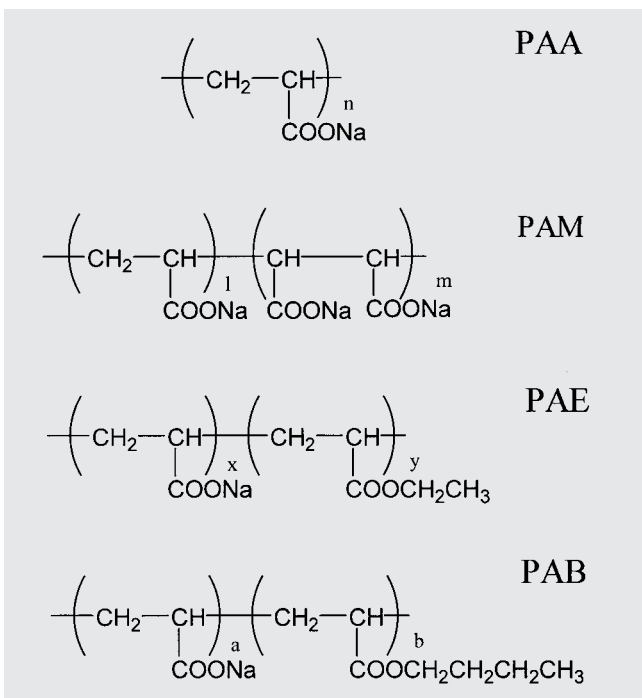
Table.2 Preparation of Polyacrylates

| Sample name | Monomer     | Monomer ratio (mol%) | Mw <sup>a)</sup> | AV <sup>b)</sup> (mgKOH/g) |
|-------------|-------------|----------------------|------------------|----------------------------|
| P A A L     | A A         | 100                  | 3900             | 400                        |
| P A A       | A A         | 100                  | 6800             | 410                        |
| P A A H     | A A         | 100                  | 15100            | 410                        |
| P A M       | A A / M L A | 70 / 30              | 7000             | -                          |
| P A E       | A A / E A   | 80 / 20              | 7100             | 340                        |
| P A B       | A A / B A   | 80 / 20              | 7200             | 340                        |

a) G P C method in sodium phosphate buffer solution.

b) Acid value.

PAAL、PAA、PAAHはそれぞれ分子量の異なるポリアクリル酸ナトリウムであり、PAM、PAE、PABはそれぞれ、マレイン酸、エチルアクリレート、ブチルアクリレートとの共重合物である。これらの構造をScheme.1に示す。



Scheme.1 Polymer structures

### 2.3 クレイサスペンションの調製

所定の温度および濃度のポリマー水溶液にクレイを添加していき、ホモキサーを用い、3000r.p.m.、15分攪拌することによりクレイサスペンションを調製した。ポリマー濃度は、クレイに対する重量%で表した。

### 2.4 電位

ポリマーを含むクレイサスペンションの電位は、電気泳動光散乱光度計（大塚電子(株)社製「ELS-800」）により5%クレイ濃度のサスペンションについて測定した。

### 2.5 吸着量

ポリマーのクレイへの吸着量は以下の方法で測定した。

2.3で調製したクレイサスペンションを遠心分離（12000r.p.m.、20分）後、上澄み液の有機炭素量を全有機炭素計（島津製作所(株)社製「TOC-5000」）を用いて測定し、予め既知濃度のポリマーより作成した検量線からポリマー濃度を求めた。初期に添加したポリマー量から上澄み液中のポリマー量を引いた値をポリマーの吸着量とした。

### 2.6 粘度

調製したクレイサスペンションの粘度は、BM型粘度計（(株)トキメック社製）を用いて、60r.p.m.、ロータ - No.1（1～100mPa・s）、2（100～500mPa・s）、3（500～2000mPa・s）で測定した。

### 2.7 酸価

ポリマーを精秤し、水を加えスターラーで攪拌しながら均一に溶解した後、1N-KOHで試料溶液をpH12以上に調整し、1N-HClで滴定した。2つの変曲点間の滴定量にKOHの分子量を掛けて、ポリマー量で割った値をポリマーの酸価（mgKOH/1gポリマー）とした。

### 2.8 表面張力

ポリマー水溶液の表面張力は、automatic surface tensiometer（共和界面科学社製「CBVP-Z」）を用い、温度は25 で測定した。

### 2.9 Ca<sup>2+</sup>イオン捕捉能

5 × 10<sup>-3</sup>mol/lCa<sup>2+</sup>、0.1mol/lKCl水溶液に400ppmになる量のポリマーを加えてスターラーで攪拌溶解し、0.1N-HClおよび0.1N-NaOHでpH8.0に調整して、10分間所定温度で放置した後にイオンメータ（(株)堀場製作所社製イオンアナライザーN9F）でCa<sup>2+</sup>イオン濃度を測定した。Ca<sup>2+</sup>イオン捕捉能は、1gのポリマーが捕捉したCa<sup>2+</sup>イオン量をCaCO<sub>3</sub>に換算したmg数で表した。

## 3 結果及び考察

### 3.1 分子量による分散性

Table.2に示した分子量の異なるポリアクリル酸ナトリウム（PAAL,PAA,PAAH）についての70%クレイ濃度のサスペンションの分散性を調べた。ポリマー濃度と粘度の関係をFig.1に示す。

測定の結果、ポリマーの分子量により分散性は影響を受け、PAAが最も低い粘度の値を示した。従って、今回の検討では、PAAと同じ分子量（MW 7000）に統一して行った。

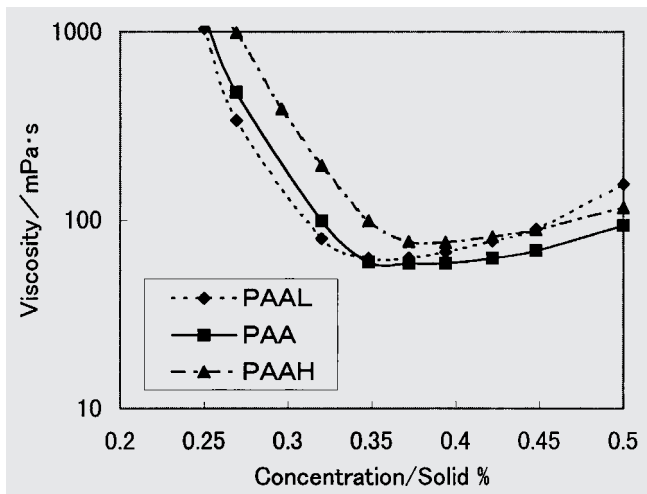


Fig.1 Viscosity of 70% clay suspensions with polymer

### 3.2 サスペンションの 電位と吸着量

5%クレイ濃度のサスペンションに対してPAA、PAM、PAEを添加したときの 電位と、吸着量の測定結果をFig.2に示す。

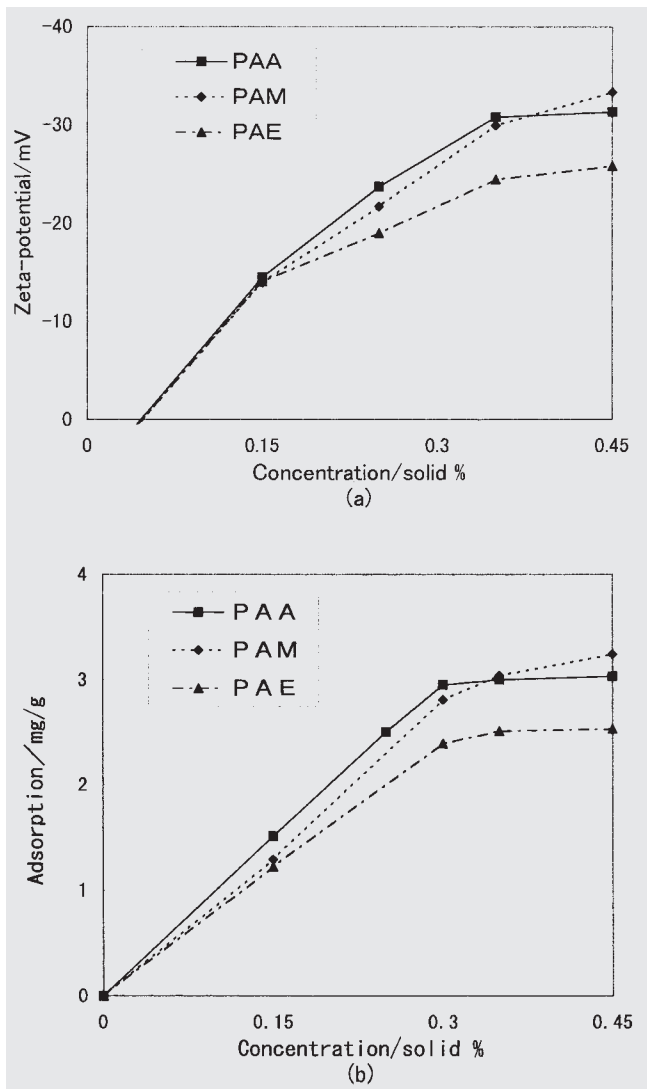


Fig.2 Zeta-potential and adsorption of 5% clay suspensions with polymer  
(a)zeta potential of 5% clay suspensions with polymer,  
(b)adsorbed amount of polymer of 5% clay suspensions

測定温度は25 で、サスペンションのpHはほぼ6.5で一定であった。いずれのポリマーについても添加量が増えるにつれて、

電位の絶対値は増加した。また、同時に吸着量もそれに比例して増加した。これは、ポリマーの吸着により、クレイ表面の電荷が増加したためと考えられる。またポリマー添加濃度が約0.3%以上で吸着量がほぼ一定になっており、Langmuir型の吸着が起きていると考えられる。

### 3.3 高濃度サスペンションの分散性と吸着量

それぞれのポリマーにおける高濃度サスペンション(70%クレイ濃度)の分散性及びポリマー吸着量の測定結果をFig.3に示す。

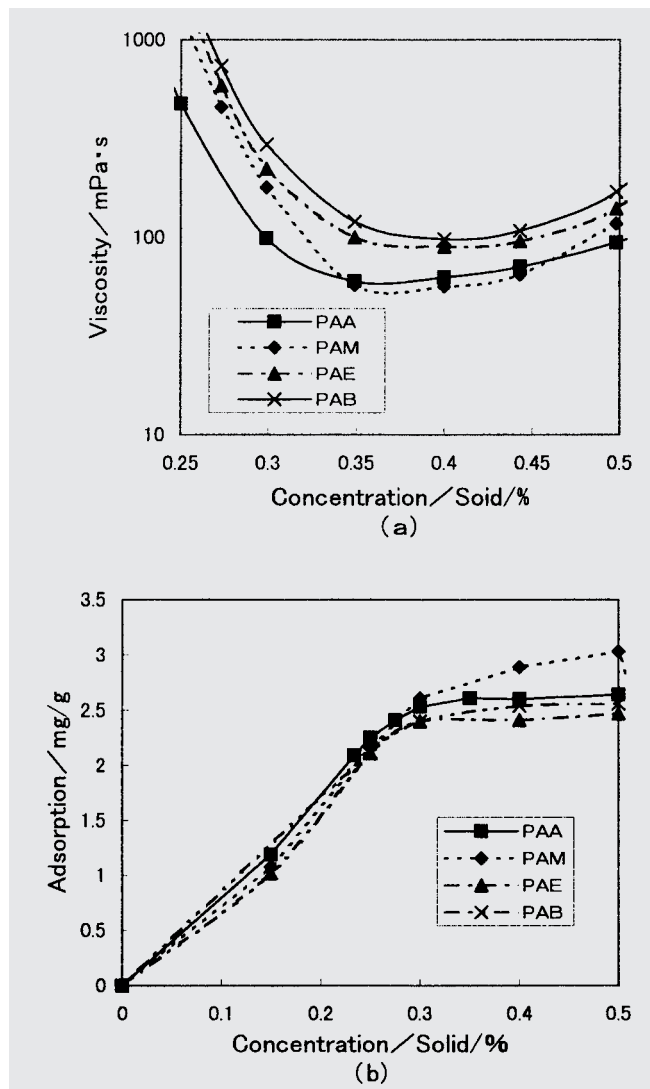


Fig.3 Viscosity and adsorption of 70% clay suspensions with polymer  
(a)viscosity of 70% clay suspensions with polymer,  
(b)adsorbed amount of polymer of 70% clay suspensions

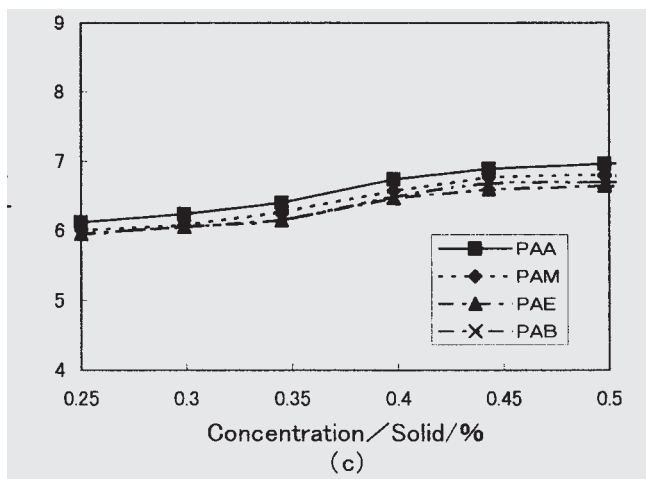
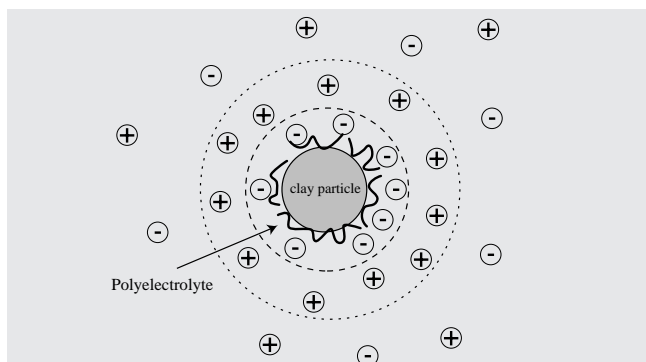


Fig.3 Viscosity and adsorption of 70% clay suspensions with polymer (c)pH of 70% clay suspensions with polymer

サスペンションの粘度は、はじめポリマー添加量とともに減少していくが、極小値を経た後に増加するようになる。吸着量の結果と併せてみると、粒子の飽和吸着付近までは粘性が低下し、飽和吸着量でほぼ最低粘度となり、それ以降は徐々に増粘傾向を示している。吸着による低粘度化は、電荷を持ったポリマーがクレイ粒子に吸着することにより電気二重層を形成し、分散安定化されたためである。



Scheme.2 The model of electrical double layer by adsorption of polyelectrolyte

また、過飽和吸着以上のポリマー濃度における増粘の原因としては、吸着したポリマーによる架橋凝集<sup>10)</sup>や非吸着のポリマーによる枯渇凝集 (depletion凝集)<sup>11),12)</sup>が考えられる。

本結果において、カルボキシル基密度の高いポリマーほど吸着量が多く、より低い最低粘度の値を示した。ポリマー濃度が0.4%での吸着量は、高い順からPAM > PAA > PAB > PAEであった。これは、PABを除いて、それぞれのサスペンションの最低粘度の値の順と同じであった。さらに、その最低粘度を示したときのポリマー濃度は、低い順にPAA < PAM < PAE < PABであり、この結果から、ポリマーの吸着による電気的斥力以外の斥力が働いていることが予想され、エントロピー斥力<sup>13)</sup>や浸透圧斥力<sup>14)</sup>理論における分子構造に起因する立体障害安定化が考えられる。

### 3.4 NaClの添加によるクレイサスペンションへの影響

塩としてNaClをクレイサスペンションに添加したときの粘度と吸着量の測定結果をFig.4,5に示す。

いずれのポリマーにおいてもNaClの添加量が増加するに従い、粘度が上昇する傾向を示した。また、吸着量については、ポリマー添加量が0.3% (飽和吸着前)では、吸着量にほとんど変化は見られなかったが、ポリマー添加量が0.4% (飽和吸着後)では、全てのポリマーにおいて吸着量が増加する傾向を示した。NaClの添加によりポリマーの電荷が遮蔽され、分子の広がりが抑制される<sup>15)</sup>。さらに、吸着したポリマー間の斥力も遮蔽されるため、見かけの吸着量は増加することになるが、電気二重層が圧縮されて粒子間の分散安定化も阻害されるため、粘度は増加したと考えられる。その傾向は、PAM > PAB > PAA > PAEの順であり、PABを除き、電荷密度の高い順にその影響を受けている。

PABについては、PAEとほぼ同じカルボキシル基密度であるにもかかわらず、より大きな増粘傾向を示した。これは、NaClの添加によりPABの長い疎水性部の相互作用が起こりやすくなり、粒子間の架橋が起こったためと考えられる。

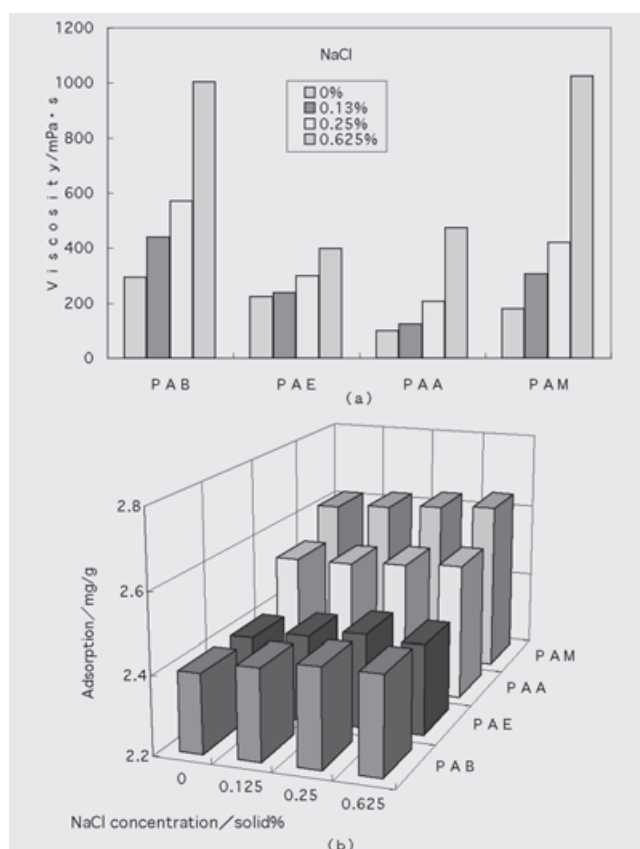


Fig.4 Viscosity (a) and adsorption (b) of 70% clay suspensions with NaCl (containing 0.3% polymer, 25 )

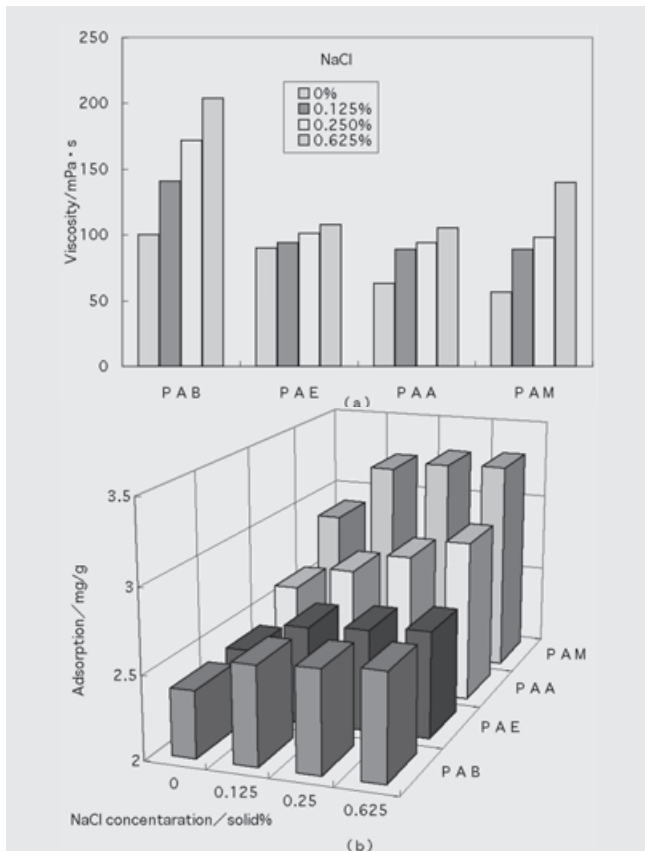


Fig.5 Viscosity (a) and adsorption (b) of 70% clay suspensions with NaCl (containing 0.4% polymer, 25 )

### 3.5 温度によるクレイサスペンションへの影響

高温条件におけるクレイサスペンションの粘度および吸着量の測定結果をFig.6,7に示す。

カオリン粒子の表面には、アルミノール基 (AlOH)、シラノール基 (SiOH) およびそれらのイオンが混在しており、温度の上昇により、表面電荷は増す。Foissyらは、高分子量のポリアクリルアミドとその部分加水分解物を用いて、種々の温度および塩濃度条件でポリマーのカオリナイトへの吸着量を測定し、静電相互作用と非静電相互作用 (水素結合) のバランスにより吸着量が決まることを示している<sup>16)</sup>。

ポリマー添加量が0.25% (飽和吸着前) では、いずれのポリマーも温度によって吸着量はほとんど変化しないが、粘度は増加する傾向を示した。これは、温度の上昇により、粒子の電荷が変化し<sup>16)</sup>、静電反発による粒子間の斥力のバランスがくずれたためと考えられる。

ポリマー添加量が0.4% (飽和吸着後) では、PAMは温度の上昇によりほとんど吸着量は変わらず、粘度が若干増加した。また、PAA、PAEは吸着量がやや減少し、粘度も減少した。さらにPABは、温度の上昇により、吸着量が増加し、粘度も上昇した。ポリマーの吸着量が多いほど、ポリマーの脱着も起こりやすく<sup>17)</sup>、静電力が吸着に働く主要因であるような場合において、PAMのような電荷密度の高いポリマーは、脱着が起こりにくいが、PAA、PAEでは、脱着が起こりやすくなる。そして、PABはさらに脱着しやすいはずであるが、大きな疎水

性基を有しているために、温度の上昇により溶解性が低くなり、その結果として吸着量が増したと考えられる。また、粘度挙動については、Fig.3 (a) (b) の吸着量と粘度の関係から見られるような吸着量の変化に対応している。

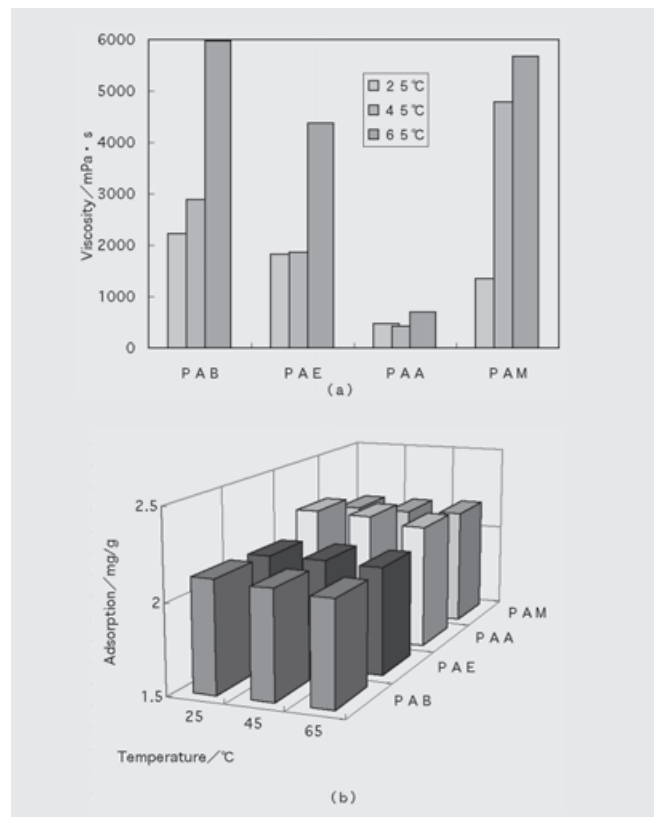


Fig.6 Viscosity (a) and adsorption (b) of 70% clay suspensions at various temperature (containing 0.25% polymer)

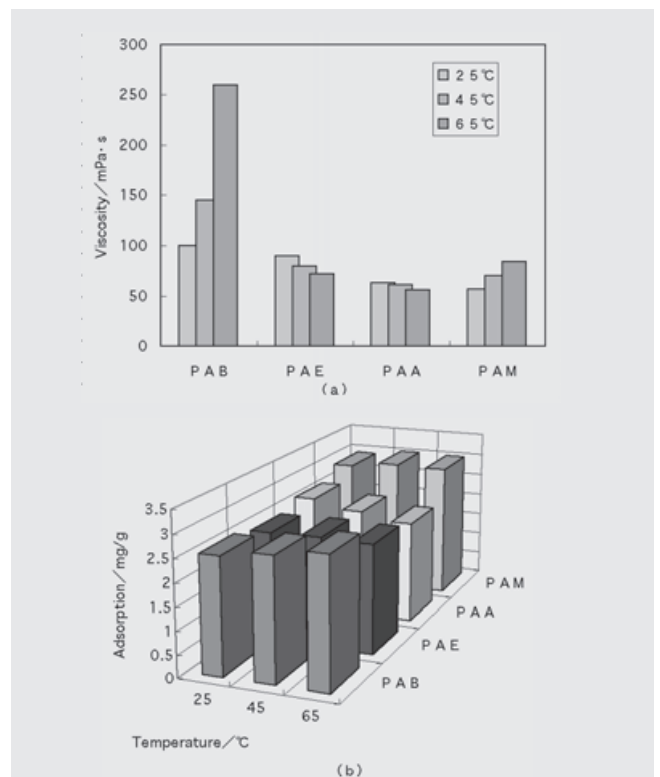


Fig.7 Viscosity (a) and adsorption (b) of 70% clay suspensions at various temperature (containing 0.4% polymer)



### 3.6 ポリマー構造について

ポリマーの構造、特にその疎水性部が、吸着およびサスペンションの粘度に影響を及ぼすことが判った。そこで、ポリマーの疎水性の程度を調べるために、ポリマー水溶液の表面張力測定を行った。Fig.8にそれぞれのポリマーについて濃度と表面張力の関係を示す。

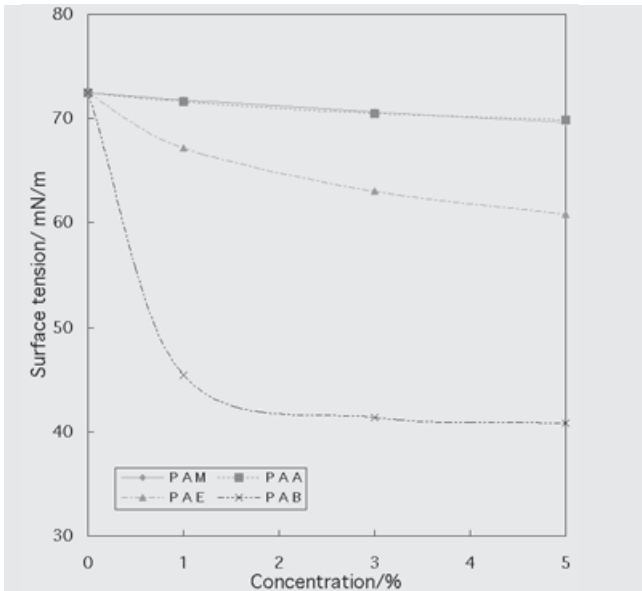


Fig.8 Surface tension of polymer solution

ポリマー水溶液の表面張力は、PAM PAA > PAE > PABの順で低下しており、ポリマー中の電荷密度の順とほぼ一致している。これは、ポリマーの溶解性の順とも同じである。次にこれらのポリマーのCa<sup>2+</sup>イオン捕捉能を測定した。これは、ポリマーによるCa<sup>2+</sup>イオン(2価カチオン)の捕捉量を測定するもので、一般にポリマー中のカルボキシル基密度及びポリマー構造を測るための指標として用いられる。測定結果をFig.9に示す。

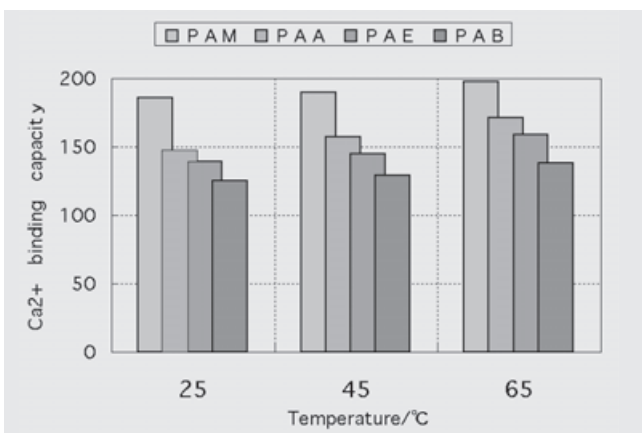
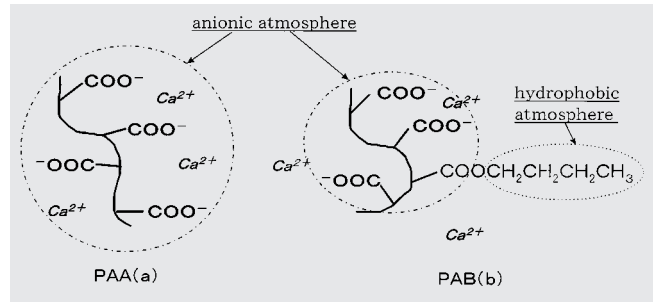


Fig.9 Ca<sup>2+</sup> binding capacity (CaCO<sub>3</sub>mg/1g polymer) at various temperature

PAMは、マレイン酸を共重合しているため、カルボキシル基密度が高く、最も高いCa<sup>2+</sup>イオン捕捉能を示した。また、PAEとPABは、ほぼ同じカルボキシル基密度であるが、Ca<sup>2+</sup>イオン捕捉能の値は明らかに異なり、PABの方が明らかに低かった。

これは、PAB中の嵩高い疎水性基により、Ca<sup>2+</sup>イオンを捕捉するカルボキシル基アニオン雰囲気の影響が制限され、捕捉が阻害されたものと考えられる。

これらの測定から、ポリカルボン酸への疎水性基の導入により、系に大きな影響を与えることが判る。PABの系で見られた特徴的な吸着や増粘の挙動は、疎水性相互作用による分子構造の変化によるものと考えられる。



Scheme.3 The model of Ca<sup>2+</sup> binding by PAA (a) and PAB (b)

## 4 結言

今回、低分子量ポリアクリル酸ナトリウムおよび各種アクリレートとの共重合体を用いたカオリンサスペンションの分散性の検討において、次のようなことが判った。

- 1) ポリマー中のカルボキシル基密度が高いほど、最低粘度の比較において低粘度化が可能であった。
- 2) NaClを含む系においては、その添加によりいずれのポリマーでも吸着量および粘度は増粘の傾向を示した。その傾向は、ポリマーの電荷密度に反比例していた。また、PABは著しく増粘した。
- 3) 高温の系においては、飽和吸着の状態PAA, PAEは吸着量および粘度が減少する傾向を示し、PABはその逆にいずれも増加の傾向を示した。

ポリマーの吸着量およびサスペンションの粘度は、ポリマー中のカルボキシル基密度による静電相互作用と疎水性基などに起因する構造による相互作用のバランスによって大きく影響を受ける。

今後、疎水性基を有するアクリレートとの共重合体により、高塩濃度、温度条件下でのクレイサスペンションの分散性の向上や安定化などの制御が期待できる。

## 5 引用文献

- 1) 北原文雄, 古澤邦夫編, “分散・乳化系の化学”, 工学図書 (1979)
- 2) 技術情報社編, “最新顔料分散技術”, 技術情報協会 (1995)
- 3) L.A.Romo, *J. Phys. Chem.*, 67,386 (1963)
- 4) F.Th.Hesselink, *J. Colloid Interface Sci.*, 60,448 (1977)
- 5) T.Sato, S.Kohnosu, *J. Colloid Interface Sci.*, 143,434 (1991)
- 6) 中村亦夫編, 近藤喜七郎 “水溶性高分子”, 化学工業社

---

( 1973 ) pp.94 ~ 116.

- 7) 星野政夫,阿部勝久,河村祐司,木全鎮朗,日本特許公報特公昭63-44795.
- 8) 吉原治之,河村祐司,岡田稔,日本特許公報特開平9-49193.
- 9) 林五樹,河村祐司,岡田稔,日本特許公報特開平1-151955.
- 10) G.J.Fleer,J.Lyklema, *J. Collid Interface Sci.*,46,1 ( 1974 )
- 11) R.I.Feigin,D.H.Napper, *J. Collid Interface Sci.*,74, 567 ( 1980 )
- 12) 佐藤達雄,色材, 61,346 ( 1988 )
- 13) E.L.Machor,E.C.Lumb, *J.Collid Intereface Sci.*,22,269 ( 1966 )
- 14) F.Th.Hesselink, *J.Phys.Chem.*,73,3488 ( 1969 )
- 15) N.Moriyama, *J.Collid Intereface Sci.*,53,142 ( 1975 )
- 16) M.Page,J.Lecourtier,C.Noik,A.Foissy, *J.Collid Intereface Sci.*,161,450 ( 1993 )
- 17) F.Blockhaus,J.M.Sequaris,H.D.Narres,M.J.Schwuger, *Progr Colloid Polym Sci.*,101,23 ( 1996 )