

マクロモノマーを利用した水溶性グラフトポリマーの石炭分散剤への応用

高分子材料研究所 第四研究グループ 吉原治之

各種マクロモノマーを使用して疎水性側鎖を有する水溶性グラフトポリマーを合成し、石炭用分散剤として応用を試みた。ポリマーの性能は石炭や疎水性顔料などの分散物に対する吸着量や、石炭の分散性を調べることによって求めた。その結果、グラフトポリマーの側鎖は疎水性表面に対するポリマー吸着量を向上させる効果を有しており、また種々の分散物に対する吸着量は側鎖の種類に依存した。石炭に適する側鎖の種類はポリスチレンであった。吸着量の向上に伴って、石炭の分散効果も向上し、ポリスチレン側鎖を有する水溶性グラフトポリマーは石炭分散剤として有効であることが分かった。

1 緒言

CWM (Coal-Water-Mixture) は、石炭を水中に分散させてスラリー化したもので、重油と同じように使うことができるため^{1, 2)}、石油代替エネルギーの一つとして非常に期待されている。

石炭は埋蔵量が豊富である上、地域偏在性が少ないことから石油の代替エネルギーとして最有力のエネルギー源である。しかし、石炭は固体であることから、ハンドリング性が悪いという欠点を有し、それを克服するために様々な液状化技術が検討されてきた³⁾。その中でCWMは液状化された石炭の一つで、以下のような特長を有する。

- (1) ハンドリング性がよい。(パイプ輸送やタンカー輸送、タンク貯蔵などが可能)
- (2) 水系スラリーであるため、危険物に該当しない。
- (3) 製造工程中での脱灰や脱硫が可能。

CWMは燃料である石炭と燃料ではない水を混合したものであることから、石炭の濃度をできる限り高くすることが重要である。しかし、濃度を高くすると著しく流動性が悪くなるため、高濃度かつ低粘度とするためには分散剤の使用が必須であり、これまでに様々なものが報告されている⁴⁻⁷⁾。例えば、ナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物やポリスチレンスルホン酸、ポリメタクリル酸、ポリイソブレンスルホン酸などであり、これらのいくつかは実際のCWM製造に使われている。

ポリアクリル酸ナトリウムは、分散剤としての効果が高い上、比較的安価であるため、無機顔料の分散剤として広く使用されている⁸⁾。しかし、親水性が強いため石炭のような疎水性の顔料に対しては十分な効果を得ることができず、石炭分散剤としての応用はこれまで詳しく検討されていなかった。一般に分散性能には分散剤の吸着が大きな役割を示すことはよく知られており⁹⁾、ポリアクリル酸ナトリウムの場合、石炭への吸着が十分でないことが原因として考えられる。一方、分散し難い顔料に対して分散性を向上させる一つの効果的な方法として、顔料に吸着しやすい部分を分散剤となるポリマーに導入す

る方法がある⁸⁾。そこでポリアクリル酸ナトリウムを石炭用分散剤として使用するには、その一部に疎水性の部分を導入することができれば分散性向上が期待できる。本研究では、ポリアクリル酸ナトリウムに各種の疎水性の側鎖を導入した水溶性グラフトポリマーについて石炭分散剤への応用を試みた。これらグラフトポリマーは疎水性のマクロモノマーを用いたラジカル重合法で合成し、石炭表面への吸着量や、CWMの粘度、安定性の評価を実施して、石炭分散剤としての性能を調べた。本稿ではこれらの検討結果について報告する。

2 実験

2.1 分散剤の合成

グラフトポリマーの合成に用いる疎水性のマクロモノマーは定法にて合成した¹⁰⁾。ここでは構造の異なる3種類のマクロモノマー、ポリスチレンマクロモノマー (AS-6)、ポリメタクリル酸メチルマクロモノマー (AA-6)、アクリロニトリル/スチレン共重合体のマクロモノマー (AN-6) を使用した。これらの構造をFig.1に示す。

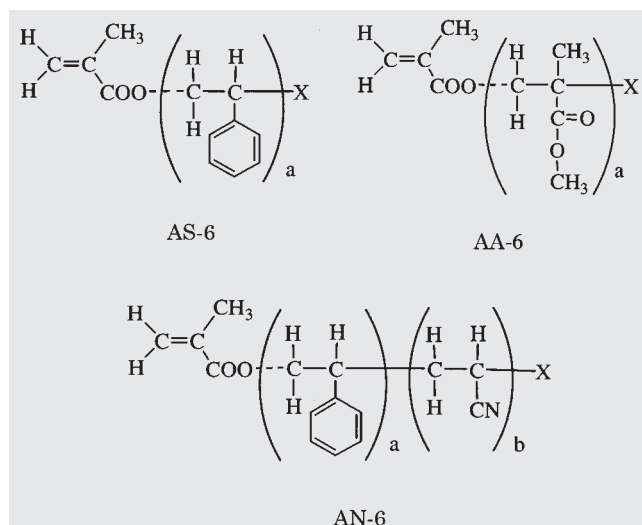


Fig.1 Structure of macromonomers

重量平均分子量はどれも6000である。グラフトポリマーは、アクリル酸/マクロモノマー/ポリアルキレンオキシドモノメタクリレート (PAM) をモノマー原料として用い、水/2-プロパノール/メチルエチルケトン溶媒中で重合開始剤に過硫酸ナトリウムを使用してラジカル共重合させることによって得た。重合後、有機溶剤を減圧留去し、水酸化ナトリウムを添加してアクリル酸部分を中和してグラフトポリマーの水溶液を得た。マクロモノマーを用いないポリマーについても同様の方法にて合成した。合成の概略をFig.2に示す。

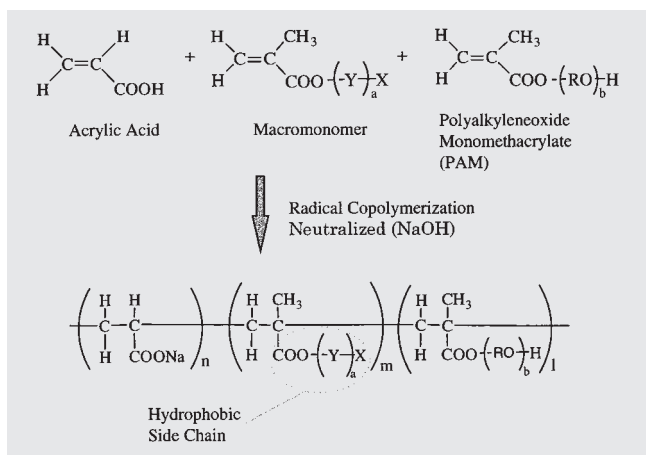


Fig.2 Synthesis of graftcopolymer

Table 1 Structure of synthesized copolymers

Sample Name	Composition of Monomer	Composition Ratio (mol%)	Molecular Weight**
GS-1*	AA/AS-6/PAM	99.11/0.09/0.80	12000
GS-2	AA/AS-6/PAM	99.14/0.06/0.80	11000
GS-3	AA/AS-6/PAM	99.17/0.03/0.80	12000
GM-1	AA/AA-6/PAM	99.11/0.09/0.80	11000
GN-1	AA/AN-6/PAM	99.11/0.09/0.80	11000
LA-1	AA/PAM	99.20/0.80	12000
LA-2*	AA/St/PAM	94.20/5.00/0.80	14000
PSS	SS	100	10000

AA:Acrylic Acid Sodium Salt, St:Styrene
 SS:Styrenesulfonate Sodium Salt
 PAM:Polyalkyleneoxide monomethacrylate

*: Same Chemical Composition
 **: Weight Average

得られたグラフトポリマーの重量平均分子量はGPCを用い、ポリアクリル酸ナトリウム換算にて求めた(使用カラム: G4000PWXL + G3000PWXL + G2500PWXL; 東ソー(株)製)。また比較のため、側鎖を持たないポリマーと側鎖を持たず、かつモノマー組成はグラフトポリマーと同じポリマーも合成した。得られたグラフトポリマーの組成および重量平均分子量をTable 1に示す。GS - 1~3、GN - 1、GM - 1がグラフトポリマー、LA - 1、LA - 2が直鎖ポリマーである。組成比率はモルで示しているが、原料の重量平均分子量を勘案すると、GS - 1とLA - 2は同じモノマー組成であり、その構造のみが異

なっている。GS - 1ではスチレンはすべて側鎖として存在しており、LA - 2では主鎖中にランダムに存在している。それぞれのグラフトポリマーの特徴と相関をFig.3に示す。

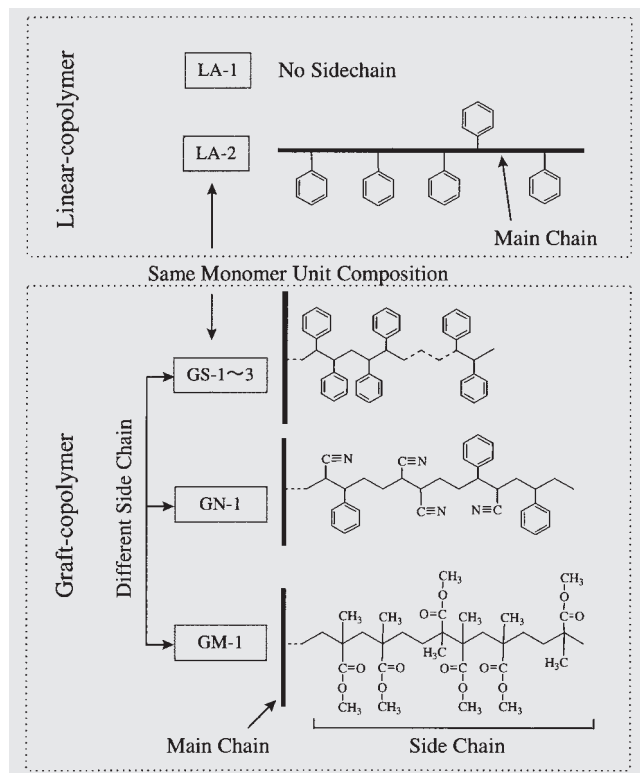


Fig.3 Relationship of graftcopolymers

また、Table 1に示したポリマー以外にも、側鎖導入の効果をより明確に得るため、ポリマー組成を単純化したものも合成した。Table 1に示したポリマーを構成するモノマーの内、PAMは保護コロイド作用があるため、石炭分散剤としての性能を発揮する上で重要な成分である。ここではPAMを用いず、モノマー単位としてはスチレン/アクリル酸のみとし、アクリル酸/スチレンの比率は同じで構造の異なる2種類のポリマーを合成した。一つは、マクロモノマーを利用しポリスチレンを側鎖に持つグラフトポリマー、もう一つはポリマー中にランダムにスチレン単位を有する直鎖ポリマーである。合成したポリマーの一覧をTable 2に示す。

また、分散性および安定性の評価では、性能の比較対象としてポリスチレンスルホン酸ナトリウム (PSS) を用いた。

Table 2 Structure of copolymers

Polymer Structure	Ratio of AA/St (mol%)	Molecular Weight*
Graft-Copolymer	99.3/0.7	10000
	98.6/1.4	11000
	97.9/2.1	11000
Linear-Copolymer	99.3/0.7	12000
	98.6/1.4	10000
	97.9/2.1	10000

*: Weight Average

2.2 使用石炭および顔料

石炭は瀝青炭(Yanzhou Coal：中国産)を使用した。石炭の分析値をTable 3に示す。石炭はボールミルを用いて乾式粉碎し粉末化した。試験には2つの異なる粒径(平均粒径で 34μ と 17μ)をもつ石炭粉末を重量比50：50の割合で混合したものを使用した。

また、吸着量の測定には石炭以外にも、ポリスチレン(平均粒径 $1.5\mu\text{m}$) ポリメタクリル酸メチル(平均粒径 $1.2\mu\text{m}$) タルク(平均粒径 $8\mu\text{m}$)の顔料を使用した。

Table 3 Structure of copolymers

Proximate analysis (%)	
Moisture	3.2
Volatile matter	34.5
Fixed Carbon	53.6
Ash	8.9
Ultimate analysis (%)	
C	75.4
H	5.1
O	9.5
N	1.4
S	0.4

2.3 表面張力

ポリマー水溶液の表面張力は、自動表面張力計(CBVP-Z：協和界面科学(株)製)を用い、25℃で測定した。

2.4 吸着量

石炭表面への分散剤の吸着量はUV法で測定した。種々の濃度の分散剤水溶液に石炭粉末を添加し、ラボミキサーにて500rpmで2分間攪拌した後、30分静置した。得られた懸濁液を遠心分離し石炭と水溶液に分けた後、水溶液を $0.45\mu\text{m}$ フィルターでろ過し、UV光度計(UV-1200：島津製作所(株)製)にて210nmと230nmにおけるUV吸光度を測定した。今回使用した分散剤は210nmにおいてカルボキシル基に由来する強い吸収を示すが、230nmにおいてはほとんど吸収を示さなかった。一方、石炭から水中に溶出する成分は、210nm、230nmにおいて同程度の吸収を示した。これらから、210nmの吸収量を230nmの吸収量にて補正することによって、予め求めておいた検量線から分散剤の濃度を計算し、石炭に吸着した分散剤の量を評価した。測定方法の概要をFig.4に示す。石炭以外の顔料への吸着量も同様にして求めた。

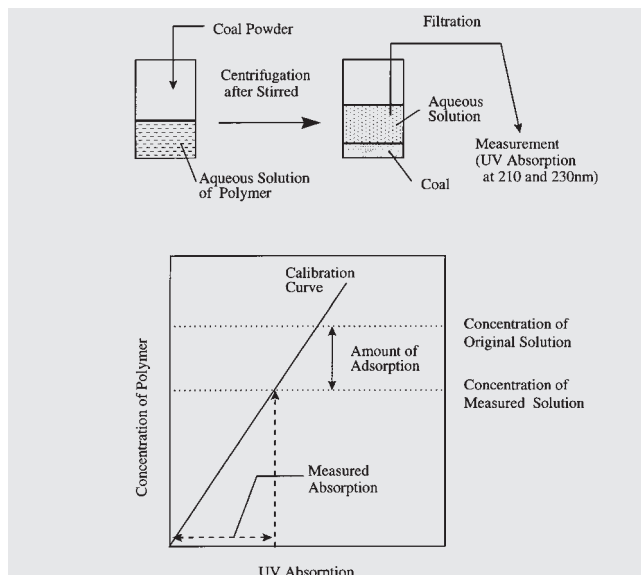


Fig.4 Measurement method for the amount of adsorption

2.5 CWMの粘度と安定性

予め分散剤を溶解した水溶液に石炭粉末を加えて全体を十分になじませた後、ラボミキサー(オートホモミキサー：特殊機化工業(株)製)にて2000rpmで3分間攪拌した。石炭の濃度は68%とした。CWMの見かけ粘度は同軸回転筒型粘度計(VT-550：Haake(株)製)で測定した。測定における剪断速度の履歴は、3分間で0から 150s^{-1} へ上昇させ、 150s^{-1} にて3分間保持した後、3分間で 150 から 0s^{-1} へ下降させた。粘度は下降時の 100s^{-1} の剪断速度にて求めた。CWMの安定性は、粘度測定の時と同様にCWMを作製して深さ20cmとなるように容器へ入れ、室温にて14日間静置した後の沈殿量を求めることで評価した。沈殿量の測定は、直径10mmの棒を一定の力でCWMへ貫入させ、3分後のスラリー底面と棒底面との距離を測ることで行った。

3 結果と考察

3.1 ポリマー水溶液の表面張力

PAMを用いないアクリル酸/スチレンのポリマーについて、スチレン含有量に対するポリマー水溶液の表面張力の関係をFig.5に示す。スチレンの含有量が増加するにつれてグラフトポリマー、直鎖ポリマー共に表面張力は低下している。これは、疎水性部分がポリマー中に導入されたためポリマーの界面活性能が増加したものと考えられる。ポリマーの構造の違いに関しては、スチレンの含有量が同じでもグラフトポリマーの方が直鎖ポリマーより表面張力の低下が大きいことから、側鎖に集中して疎水基を有する構造の方が疎水部分導入の効果がより大きいと考えられる。

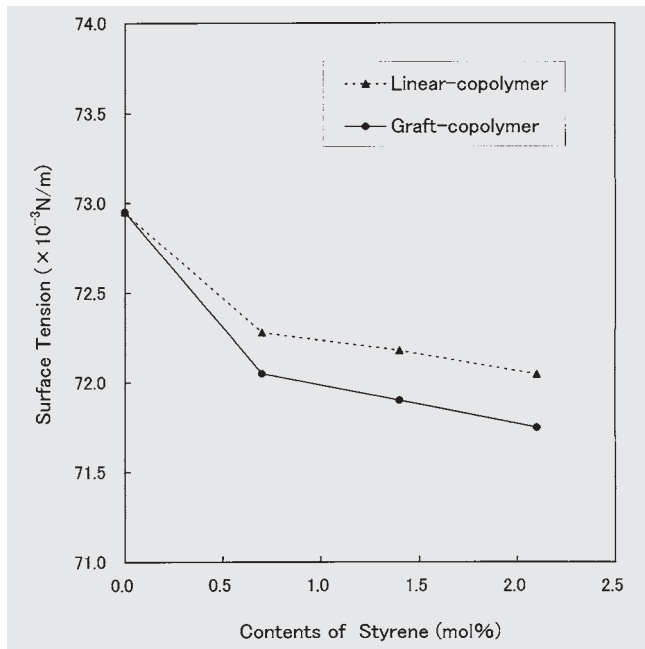


Fig.5 Influence of copolymer structure for the surface tension of solution

3.2 石炭表面への吸着量

PAMを用いないアクリル酸/スチレンのポリマーについて、スチレン含有量に対する石炭への吸着量をFig.6に示す。スチレンの含有量は同じでも、グラフトポリマーは直鎖ポリマーに比べて高い吸着量を示した。また、グラフトポリマーはスチレン量が増加するにつれて吸着量が増加するのに対し、直鎖ポリマーは吸着量の増加は見られないことから、石炭への吸着量増加には疎水性側鎖を導入することが効果的であることが分かる。

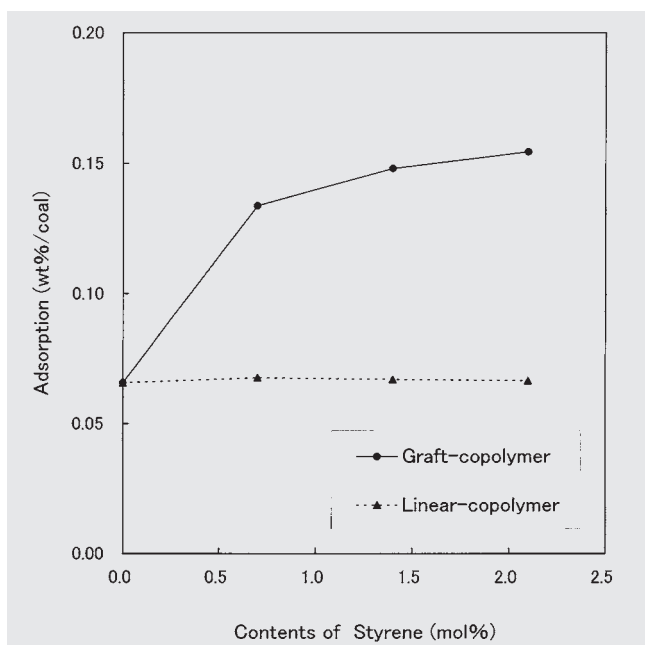


Fig.6 Influence of copolymer structure for the adsorption behavior on coal at 0.05% solution of copolymers

次にPAMを用いたグラフトポリマーについて、ポリスチレンマクロモノマーがグラフトポリマー中に占めるモル比と、石炭への吸着量との関係をFig.7に示す。アクリル酸/スチレンのポリマーの時と同様に、マクロモノマーの割合すなわちポリスチレン側鎖の量が増加するにつれて、吸着量も増加した。これらの結果から、ポリスチレンの側鎖は石炭への吸着量の増加に大きく寄与していることが分かる。

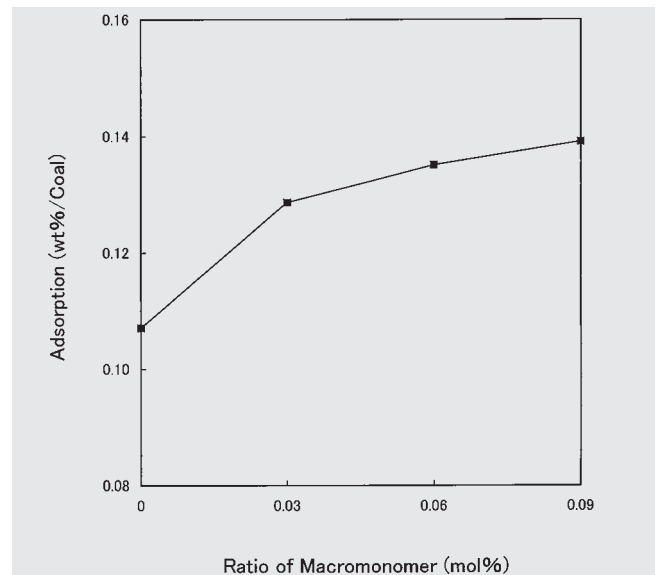


Fig.7 Influence of AS-6 macromonomer ratio in copolymer for adsorption on coal at 0.05% solution

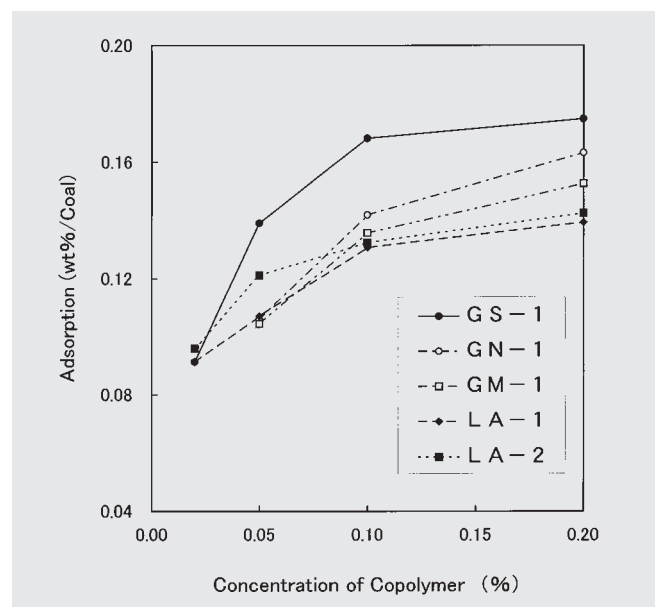


Fig.8 Adsorption behavior of synthesized copolymer on coal

次に、合成した各種ポリマーの石炭表面への吸着量をFig.8に示す。ポリスチレンの側鎖を持つグラフトポリマーGS-1が高い吸着量を示した。側鎖を持たないLA-1やLA-2は、共に吸着量はGS-1よりも少なかった。また、グラフトポリマーの側鎖を構成するマクロモノマーの種類では、吸着量の多い順

に、ポリスチレン、アクリロニトリル/スチレン共重合体 (GM - 1)、ポリメタクリル酸メチル (GN - 1) であった。

これらの結果から、疎水性の側鎖を導入することによってポリマーの石炭表面への吸着が増加することが分かる。これは、疎水性の側鎖が同じく疎水性の石炭表面へ吸着することによって、ポリマー全体の吸着が多くなったためであると考えられる。例えば、石炭の表面構造の一例¹¹⁾をFig.9に示す。

ポリスチレンは石炭表面と化学形態が似ていることから、石炭表面に対して高い親和性を持ち、GS - 1は他のポリマーよりも高い吸着量を示したものと考えられる。おそらく、Fig.10に示した模式図のように、グラフトポリマーのポリスチレン側鎖が石炭表面へ優先的に吸着しているものと思われる。

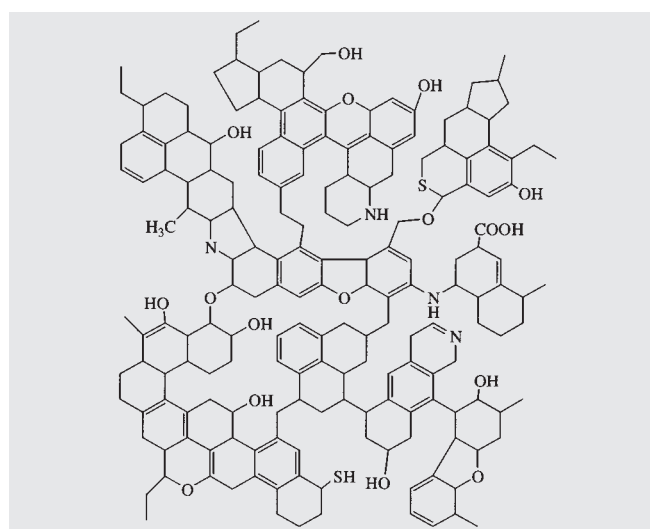


Fig.9 Typical structure of coal surface

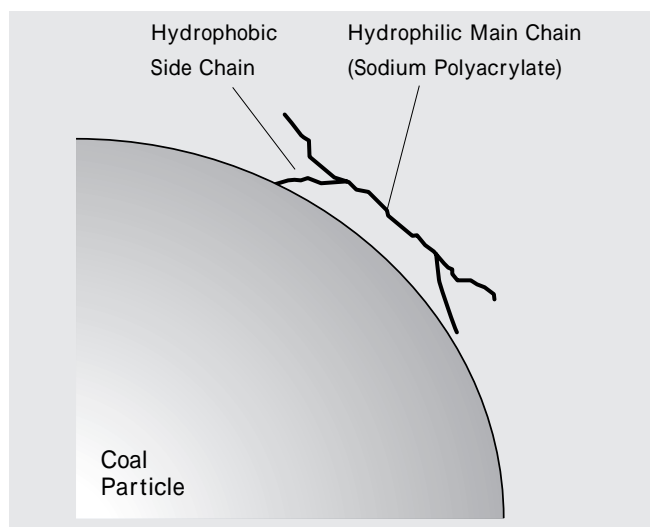


Fig.10 Adsorption model of graftcopolymer

一方、側鎖の構造としては、ポリスチレンが一番高い吸着量を示し、アクリロニトリル/スチレン共重合体、ポリメタクリル酸メチルになるにつれて吸着量は減少した。これは、側鎖の構造の違いによって石炭表面への吸着力が異なっている

ことを示している。

3.3 他の顔料への吸着

次に各ポリマーのポリスチレンおよびポリメタクリル酸メチルへの吸着量をFig.11に示す。ポリスチレンに対してはポリスチレンの側鎖を持つGS - 1が、ポリメタクリル酸メチルに対してはポリメタクリル酸メチルの側鎖を持つGM - 1が一番高い吸着量であった。また、側鎖を持たないLA - 1、LA - 2は、どちらに対しても吸着量が少なかった。これらより、石炭の時と同様に、分散される物質の構造に類似した側鎖を導入したグラフトポリマーが、より高い吸着量を示していることが分かる。

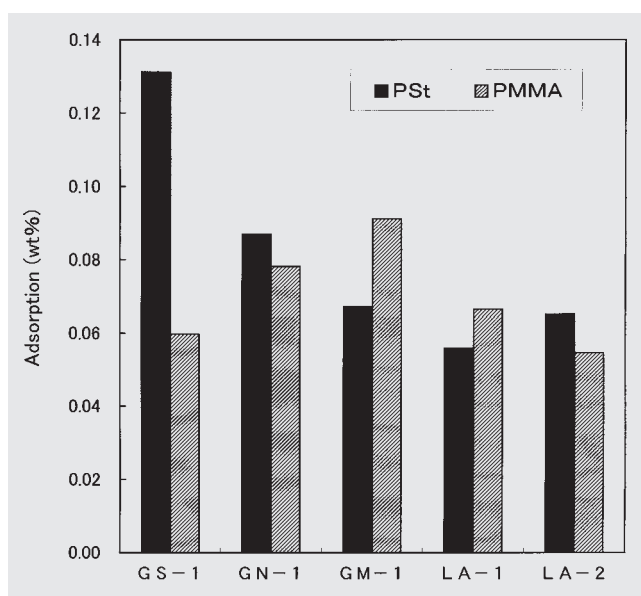


Fig.11 Adsorption amount of synthesized copolymer on PSt(Polystyrene) and PMMA(Polymethylmethacrylate) at 0.1% solution of copolymers

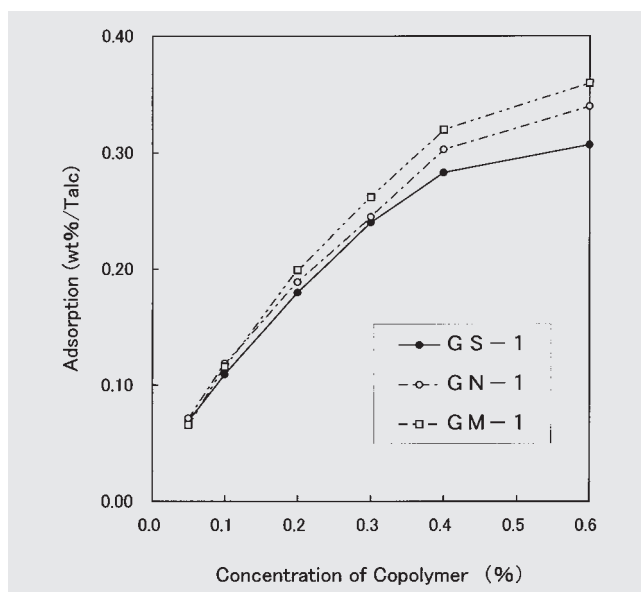


Fig.12 Adsorption behavior of synthesized copolymer on talc

Fig.12に石炭と同じように疎水性を持つ顔料であるタルクに対しての吸着量を示した。GM - 1がタルクに対して高い吸着量を示した。

以上より、分散させる物質によってその表面特性が異なることから、側鎖の有無や側鎖の種類が吸着力に大きな影響を及ぼしていることが分かる。すなわち、疎水性側鎖は疎水性顔料への吸着に有効に作用するとともに、側鎖の構造は顔料の表面構造と類似している方がより効果的であると考えられる。従って、顔料表面に対して最適な側鎖を選ぶことでポリマーの吸着を増加させることが可能である。

3.4 CWMの粘度と安定性

各種ポリマーを分散剤としてCWMを作製したときの、添加量に対するCWMの見かけ粘度をFig.13に示す。GS - 1は全ての添加量において、PSSなど他のポリマーよりも低い粘度となり分散性能は良好であった。また、ポリマー吸着量と分散性の関係を見るために、ポリマー濃度0.02%における吸着量の逆数AI (Adsorption Index) と、前図における0.8% CWM粘度を各ポリマーについて表したものをFig.14に示す。AIとCWM粘度の傾向はほぼ一致しており、吸着量が多い (AIが少ない) ほどCWM粘度が低くなること分かる。従って、ポリアクリル酸ナトリウムをベースとした今回の各種ポリマーの分散性能は、吸着能力に強く影響されているものと考えられる。

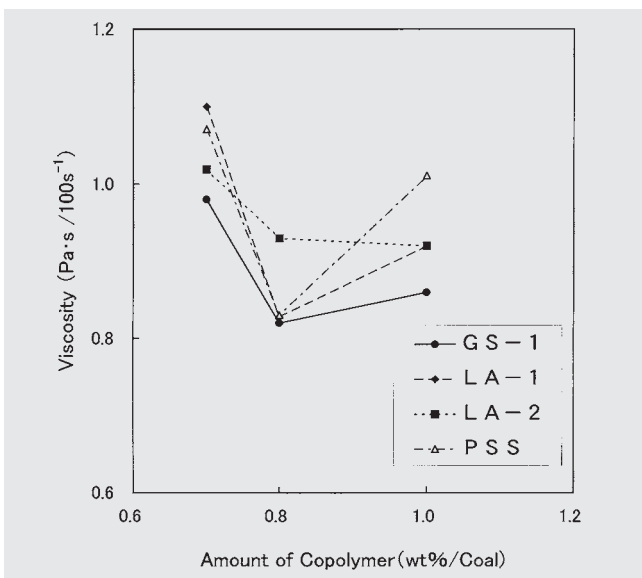


Fig.13 Viscosity of CWM as a function of the amount of additives

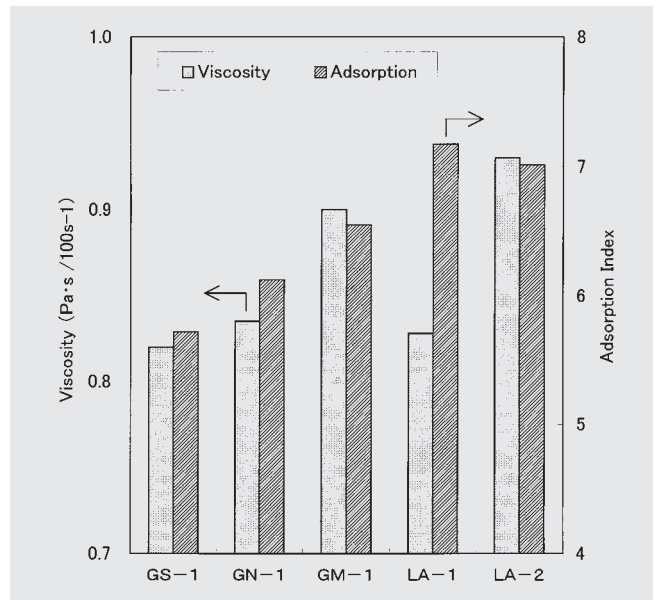


Fig.14 Viscosity of CWM and adsorption index

次に、添加量0.7%と0.8%におけるCWMの沈殿体積をFig.15に示す。どちらの添加量においてもGS - 1を使ったCWMの沈殿体積は、他のポリマーに比べて少なかった。これらの結果から、ポリスチレン側鎖を持つポリマーGS - 1は、分散性能とCWM安定性に優れることが分かる。

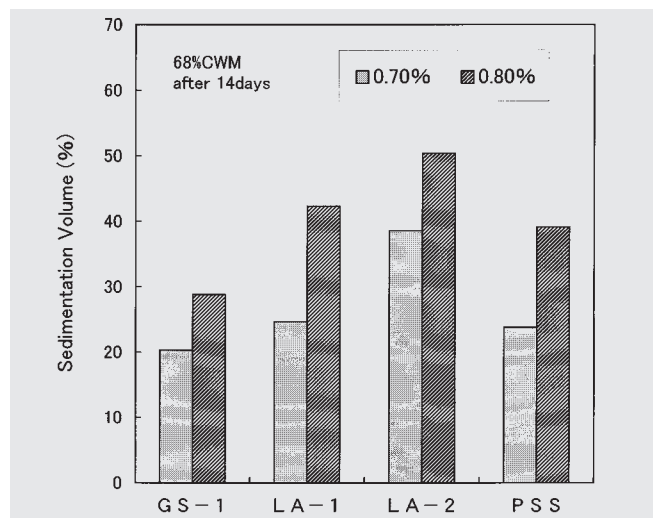


Fig.15 Influence of copolymer for sedimentation volume of CWM

4 結 論

水溶性グラフトポリマーの石炭分散剤への応用について検討した結果、以下のことが判った。

- (1) グラフトポリマーの疎水性側鎖は、石炭に対する吸着量を増加させる効果を示した。
- (2) 分散させる物質の違いによって、吸着に適する側鎖の構造があり、それは物質表面と側鎖の類似性に依存する。石炭に対しては、ポリスチレンの側鎖が吸着に有効であった。
- (3) ポリスチレンの側鎖を有するグラフトポリマーは石炭分散剤として効果的であった。

引用文献

- 1) R. Shirato, Proc. IEA-CLM Workshop'94 on Coal Water Mixture (CWM), p11 (1994).
- 2) 柴田 和博, 日本エネルギー学会誌, 73, 370 (1994).
- 3) 真田 雄三, "石炭転換利用技術", アイピーシー (1994).
- 4) A. Ohki, S. Fukuda, K. Naka and S. Maeda, *Sekiyu Gakkaishi*, 39, 129 (1996).
- 5) T. F. Tadros, P. Taylor and G. Bognolo, *Langmuir*, 11, 4678 (1995).
- 6) K. Hayashi, S. Yamada, S. Toriya and H. Tahara, Japan-Australia-China Joint Symp. on Preparation and Transportation of Coal Slurries, p101 (1993).
- 7) 浮海 紀之, 清永 康博, 新井 博人, 近藤 房雄, 菅原 均, 油化学, 43, 203 (1994).
- 8) D. H. Napper, "Polymeric Stabilization of Colloidal Dispersions", Academic Press (1983).
- 9) A. Takahashi, *Polymer J.*, 23, 715 (1991).
- 10) Y. Yamashita, "Chemistry and Industry of Macromonomers", Huthing und Wepf (1993).
- 11) J.H. Shinn, *Fuel*, 63, 1990 (1984).