

●末端に疎水性部位を導入した分散剤の物性評価

基盤技術研究所 高田じゆん、小副川幹英

分散剤の構造と性質の相関を調べるために、分子量の異なるポリアクリル酸ナトリウム末端に疎水性であるジプロピレンオキサイド(DPO)を導入した分散剤をいくつか合成し、それらを用いて調製した炭酸カルシウムスラリーのスラリー粘度・分散剤吸着量・ ζ 電位を比較した。

その結果、ポリアクリル酸ナトリウムの分子量が低い場合には、DPOが導入されていないものは炭酸カルシウム表面に吸着せず、分散剤としての効果を示さなかった。一方、DPOを導入したものは炭酸カルシウムに吸着するようになり、分散剤としての効果があった。

ポリアクリル酸ナトリウムの分子量が大きくなると、ポリアクリル酸ナトリウムのみでも炭酸カルシウム表面に吸着するようになり、DPOの有無にかかわらず分散剤として同程度の効果を発揮するようになった。これらのことより、DPOの導入が分散剤の性質にどの程度影響を与えるかは、ポリアクリル酸ナトリウムの分子量に依存することが判明した。

また、今回の検討から「分散剤の性質をスラリー粘度・吸着量・ ζ 電位の3つの観点から評価する」というアプローチが有効であることも確認できた。

1 緒言

コロイド分散系とは、固体や液体(分散質)を数nm~数 μ mオーダーの大きさの粒子とし、それを何らかの媒体(分散媒)に分散させたものを指す。分散質-分散媒の組み合わせは多様であり、様々なコロイド分散系が化学工業や医薬品、食品などの分野で利用されている。しかし、コロイドの分散状態を維持するのは容易なことではない。コロイド粒子が分散すると粒子の比表面積、すなわち分散質と分散媒の界面が増大する。一般に界面は高い自由エネルギーを持つので、粒子の分散は系の自由エネルギーの増加をもたらす。そのため、コロイド分散系は熱力学的に不安定化された系となるので、コロイド粒子は凝集することで界面を減らし、熱力学的な最安定状態に向かおうとする¹⁾。このように熱力学的に不安定化されているコロイド粒子をうまく分散させるには、粒子間の斥力を制御して、速度論的に分散状態を安定化するという方法をとることになる²⁾。そのために工業的には種々の分散剤が用いられている。

水系の分散剤を設計する際のコセプトとしては、ブロック共重合やグラフト重合を利用して、分散剤に親水部と疎水部を共存させるという考え方がある³⁾。これは、疎水部の導入によって分散剤にコロイド粒子への親和性を付与し、十分な粒子間斥力を生みだせる分散剤吸着層を形成することを目的としている。この考え方は妥当なものであるが、これを実際に応用する場合には、具体的な分散剤の構造と性質の相関についての知識がある程度必要となる。例えば、水を分散媒とする場合に用いられる分散剤の1つとして、ポリアクリル酸ナトリウムを主構造とした分散剤があるが、これに疎水基

を導入するとどのような性質の変化をもたらすだろうか？

そこで、本研究では構造が明確な分散剤を用いて、その物性を多角的に評価することで分散剤の構造と性質の相関を調べることを目的とした。分散剤は前述の「親水部と疎水部を共存させる」というコンセプトを踏まえて、以下の構造を変えたものを用意した。

- ①ポリアクリル酸ナトリウム鎖の長さ
- ②末端疎水基(ジプロピレンオキサイド DPO)の有無

これらの分散剤を用いて調製した炭酸カルシウムスラリーのスラリー粘度や炭酸カルシウムへの分散剤吸着量、 ζ 電位を測定し、それに基づいて分散剤の構造と性質との相関について考察した。

2 実験

2.1 分散剤の合成

2.1.1 ポリアクリル酸(PAA)シリーズの合成

トリチル基を有する開始剤を用いて、アクリル酸トリチルエステルのリビングラジカル重合を行った。その際、開始剤比を変えることにより、目的とする分子量のポリマーを狭い分子量分布で得ることができた。その後、酸を用いて加水分解を行い、ポリアクリル酸を得た。構造の確認は¹H NMRおよびGPCにより行った。

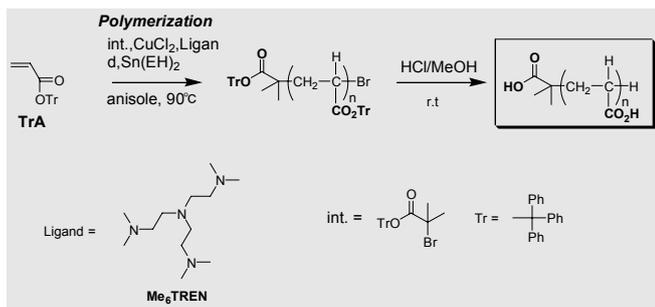


図1 PAAシリーズの重合

2.1.2 DPOシリーズの合成

DPOユニットを有する開始剤を用いて、アクリル酸ナトリウムのリビングラジカル重合を行った。その際、PAAシリーズと同様に開始剤比を変えることにより、目的とする分子量で末端にDPOエステルを持つポリアクリル酸ナトリウムを比較的狭い分子量分布で得ることができた。その後、陽イオン交換樹脂(アンバーライトNa、オルガノ社製)を用いて、ポリマーを酸型に変換し、末端にDPOエステルを持つポリアクリル酸を得た。構造の確認は¹H NMRおよびGPCにより行った。

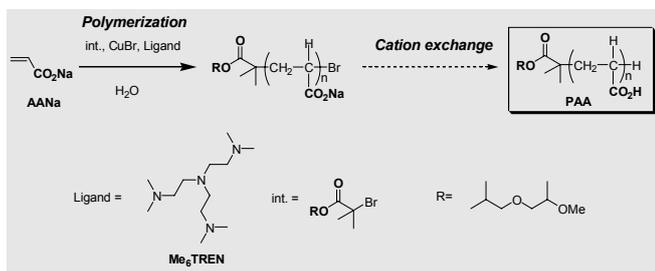
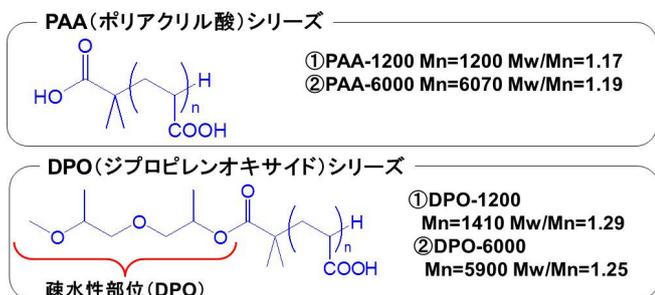


図2 DPOシリーズの重合

実験に用いた分散剤の特性値を以下に示した。



2.2 炭酸カルシウムスラリーの調製

スラリー調製用炭酸カルシウムには丸尾カルシウム製スーパーSS(平均粒径2.2 μm)を用いた。分散剤はカルボキシル基に対して1当量のNaOHを加えて中和し、ポリアクリル酸ナトリウムとして用いた。

重量濃度500ppm、1000ppm、3000ppm、5000ppmの分散剤

水溶液を調製し、この水溶液60 gに対して60 gの炭酸カルシウムを添加した(スラリー重量濃度=50wt%)。これを振とう機で1晩ふり混ぜてから、以下の測定に用いた。

2.3 測定

2.3.1 スラリー粘度測定

スラリー粘度測定にはAnton Paar社Physica MCR301を用いた。スラリーをセットしてから1000s⁻¹のプレシアを1分間加えた。その後、ずり速度分散による粘度測定を行った。

2.3.2 炭酸カルシウムへの分散剤吸着量測定

スラリーをエッペンドルフチューブに採り、卓上遠心機で12000rpmの遠心を3分間行なった。そこから上澄み液を採取し、島津製TOC-VCSNにて上澄み液中の全有機炭素(TOC)分析を行った。この結果とスラリー調製に用いた分散剤水溶液のTOC分析結果の差分から、炭酸カルシウムへの分散剤吸着量を算出した。

2.3.3 ζ電位測定

ζ電位測定には日本ルフト社DT1200を用いた。測定時にはスラリーの希釈は行なわず、調製したままの状態にて電位測定を行った。

3 結果と考察

3.1 PAA-1200とDPO-1200の比較によるDPO導入の効果(1200シリーズ)

図3にずり速度分散による各スラリーの粘度測定結果を示した。この結果より、スラリー粘度のずり速度依存性はあるものの、どのずり速度でも粘度の大小の序列は大きく変わらないことがわかる。そこで、図3からずり速度10s⁻¹での粘度を抜き出し、分散剤濃度とスラリー粘度の関係を見ることにした。

図4にPAA-1200とDPO-1200を用いたスラリーの10s⁻¹での粘度と分散剤仕込み濃度との関係を示した。PAA-1200では分散剤仕込み濃度が増えるにしたがってスラリー粘度も上昇している。これに対しDPO-1200ではある添加量まではスラリー粘度が低下し、それ以降はほとんど変化が見られないという異なった挙動を示した。この粘度挙動と粒子の振舞いの関係は以下のモデル⁴⁾で説明することができる。

炭酸カルシウム粒子が一次粒子として分散している場合、流動の基本単位は炭酸カルシウム粒子一粒になる。それに対して、複数の炭酸カルシウム粒子が凝集すると凝集体(フロック)を形成し、このフロックが流動の基本単位になる。この時に重要なのは、フロック内部の水(分散媒)はフロックと共に流動するという点である。こうした状態ではフロック内

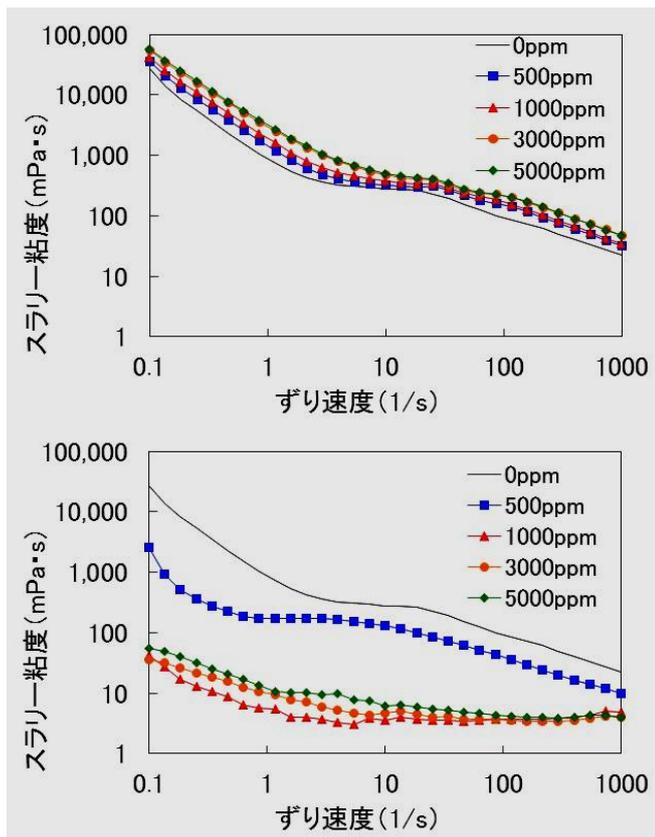


図3 種々の分散剤濃度でのスラリー粘度測定結果
(上 PAA-1200 下 DPO-1200)

部の水はフロックの一部と見なすことができ、系の実効的な分散媒量が減ることになる。そのために粒子が凝集すると、スラリー粘度は上昇すると考えられる。

このモデルに基づいて図4の結果を見ると、DPO-1200は添加により炭酸カルシウム粒子が分散するようになるが、PAA-1200では逆に凝集させるように働いていると考えることができる。

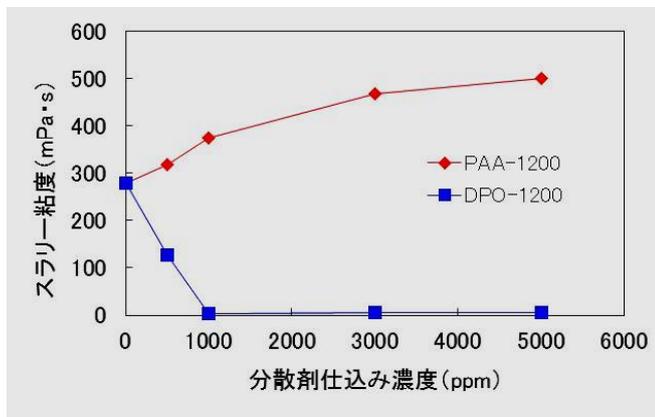


図4 分散剤仕込み濃度とスラリー粘度 (10s⁻¹)

図5にDPO-1200を用いてのスラリー粘度と炭酸カルシウムへのDPO-1200吸着量を示した。DPO-1200の吸着は平衡

濃度約430ppm(分散剤仕込み濃度では1000ppm)でほぼ飽和に達しており、その濃度でスラリー粘度が大幅に低下していることがわかる。この結果は、分散剤の吸着により炭酸カルシウムがより分散した状態をとるようになり、吸着が飽和に達するとそれ以上分散剤を添加しても、やや増粘は見られるものの系の状態は大きく変わらないことを示唆している。しかし、スラリー重量濃度が75%の場合には、分散剤の過剰添加は無視できない増粘をもたらすことに注意する必要がある。この理由としては枯渇凝集や、後述するような電位の低下などが考えられる。

PAA-1200では、どの分散剤仕込み濃度でも炭酸カルシウムへの吸着は検出されず、スラリー粘度・吸着挙動ともDPO-1200とは大きく異なることがわかった。この吸着挙動の違いは吸着前後のギブス自由エネルギー変化(ΔG)から議論できる。 ΔG は下式で表される。

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

(ΔH : エンタルピー変化 T: 絶対温度 ΔS : エントロピー変化)

高分子の吸着を考えると、 ΔH は吸着熱、 ΔS は高分子と溶媒の混合状態と高分子鎖の形態の変化が主な起源となる。ここで、分子量が1200程度のポリアクリル酸ナトリウムは、解離したカルボキシル基間のクーロン斥力により剛直な鎖になっていると仮定すると、高分子鎖の形態変化の ΔS に対する寄与は小さくなると考えられる。このように考えると、DPO-1200とPAA-1200の吸着に重要なのは吸着熱だといえる。よって、DPO-1200では疎水部であるDPOと炭酸カルシウム表面との引力的相互作用によって十分な吸着熱が得られるが、PAA-1200では十分な吸着熱が得られないために、吸着挙動に大きな違いが表れたと考えられる。

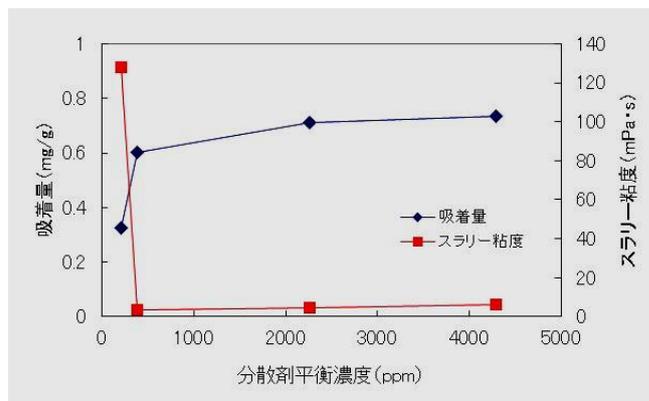


図5 スラリー粘度と吸着量(DPO-1200)

図6に各分散剤の仕込み濃度と電位測定結果を示した。DPO-1200では吸着量が増えるにつれて電位の絶対値も大きくなり(仕込み濃度1000ppmまで)、吸着が飽和に達すると電位の変化は小さくなり、約-70mVという値をとるよう

になる。帯電粒子間にはたらく相互作用を議論する際に土台となるのはDLVO理論⁵⁾であるが、この理論では定性的に以下の2つことがいえる。

- ① ζ電位の大きさは粒子表面の電荷量で決まる
- ② ζ電位が大きいと粒子間の静電的斥力も大きい

これらのことから、DPO-1200は炭酸カルシウム表面に吸着することにより粒子間の静電的斥力を増加させ、それによって分散剤を添加しない場合よりも粘度の低いスラリーが調製できたと考えられる。

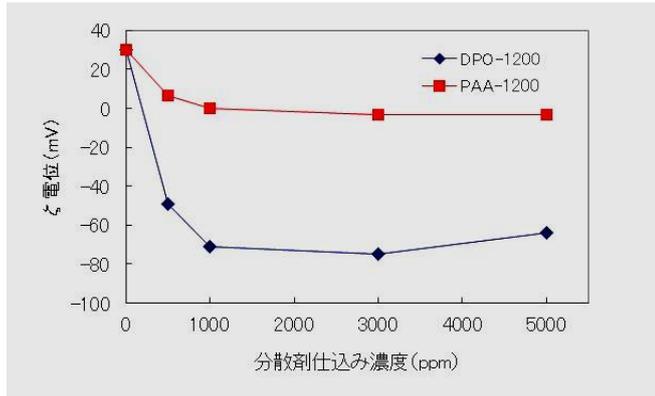


図6 各分散剤のζ電位測定結果

PAA-1200では分散剤仕込み濃度が増えるに従い、ζ電位は0に漸近するという挙動を示した。これは電気二重層の圧縮を示唆しているが、この現象はPAA-1200の吸着挙動から説明することができる。PAA-1200は炭酸カルシウム表面にほとんど吸着しないことがわかっている。PAA-1200は電解質であるから、吸着しない場合には、低分子の塩と同じく水相の電解質濃度を上げるという働きをする。静電的斥力の起源である電気二重層の厚さ κ^{-1} は下式で表される⁶⁾。

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon_r k_B T}{2000 e^2 N_A c z^2}}$$

(e : 電気素量 N_A : アボガドロ数 c : 電解質濃度 z : イオンの価数 ϵ_0 : 真空の誘電率 ϵ_r : 分散媒の比誘電率 k_B : ボルツマン定数 T : 絶対温度)

この式より、系中の電解質濃度が高くなると電気二重層が薄くなるのがわかる。電気二重層が厚く、静電的斥力が遠くまでおよぶ場合には、コロイド粒子の凝集が速度論的に抑えられる(図7左)。しかし、電解質の添加により電気二重層が薄くなると、静電的斥力がおよぶ距離が短くなり、普遍的に働く引力である分散力が優勢になってくる(図7右)。このような理由により、PAA-1200では分散剤仕込み濃度の増加と共に炭酸カルシウムが凝集しやすくなり、スラリー粘度も上昇したと考えられる。

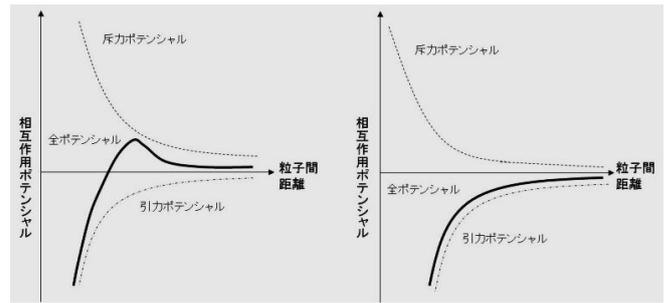


図7 2粒子間の相互作用ポテンシャル

3.2 PAA-6000とDPO-6000の比較によるDPO導入の効果(6000シリーズ)

図8にずり速度分散による各スラリーの粘度測定結果を示した。図3と同様にスラリー粘度のずり速度依存性はあるものの、どのずり速度でも粘度の大小の序列は大きく変わらないことがわかる。そこで図8からずり速度 $10s^{-1}$ での粘度を抜き出し、分散剤濃度とスラリー粘度の関係を見ることにした。

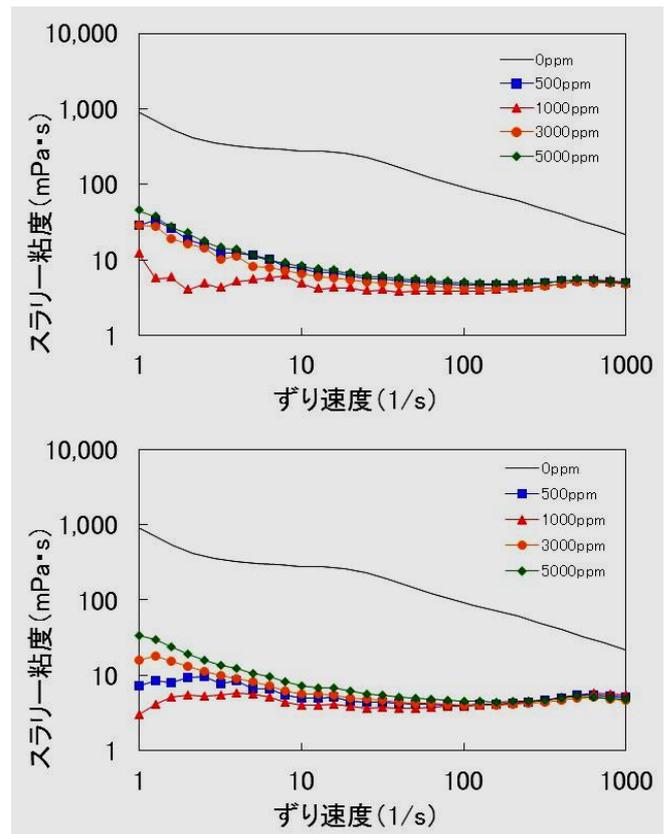


図8 種々の分散剤濃度でのスラリー粘度測定結果 (上 PAA-6000 下 DPO-6000)

図9にPAA-6000とDPO-6000を用いたスラリーの分散剤仕込み濃度と $10s^{-1}$ での粘度の関係を示した。1200シリーズではDPOの有無によってスラリー粘度に明らかな違いが見られたが、6000シリーズではDPO-6000のほうがわずかに低い

ものの、ほぼ同じ粘度を示している。この結果から、ポリアクリル酸ナトリウムの分子量が6000になると、分散剤としての効果はDPOの有無とはほとんど相関がなくなることがわかった。また、DPO-1200では分散剤仕込み濃度が500ppmではスラリー粘度が130mPa・sであったが、6000シリーズでは10mPa・sを切っている。このことから、分散剤濃度が低い状態で形成される分散剤吸着層の性質が、ポリアクリル酸ナトリウムの分子量によって異なる可能性が示唆された。

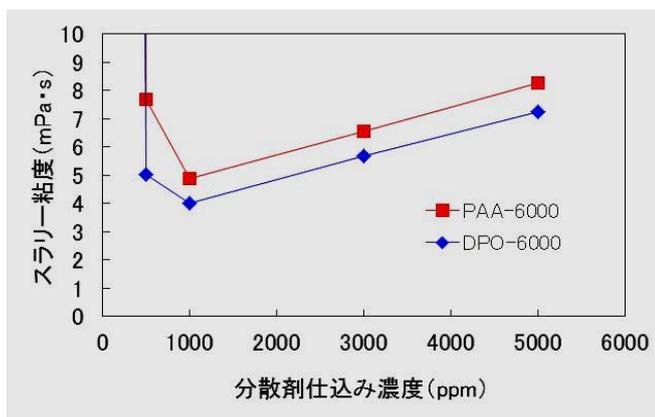


図9 分散剤仕込み濃度とスラリー粘度 (10s⁻¹)

図10にPAA-6000とDPO-6000の炭酸カルシウムへの吸着量を示した。1200シリーズではDPOがなければ炭酸カルシウムに吸着しなかったが、6000シリーズではDPOの有無には関係なく、ほぼ同量の吸着が検出された。これはスラリー粘度がほぼ同じであるという結果とよく一致している。

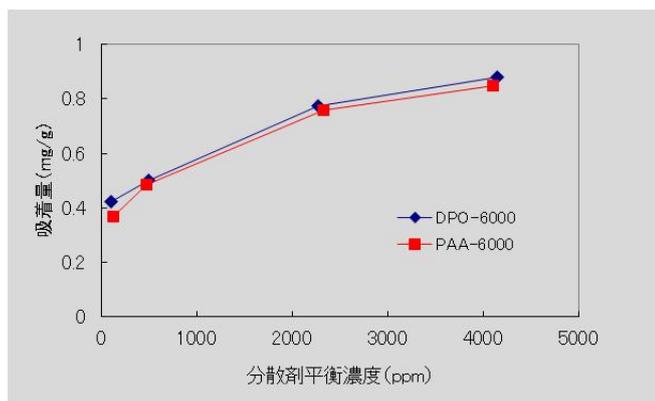


図10 各分散剤の等温吸着線

ポリアクリル酸ナトリウムの分子量が大きくなることで、炭酸カルシウムへの吸着挙動が変化したこと理由は、かなり粗い議論ではあるが次のように考えられる⁷⁾。3.1で分子量が1200程度のポリアクリル酸ナトリウムでは吸着熱が十分ではないという可能性を述べた。ポリアクリル酸ナトリウムが炭酸カルシウムに吸着する場合、高分子鎖全体のうちの程度のセグメントが吸着部位として働くかは不明であるが、

分子量が1200から6000になったということは、吸着セグメント数も5倍に増えていると考えられる。このとき、分子量1200のポリアクリル酸ナトリウム1本当当たりの吸着による安定化を a であると仮定すると、 N_0 本の分散剤の中で炭酸カルシウムに吸着するそれぞれの分散剤の本数はBoltzmann分布を用いて、以下のように書ける。

① 分子量1200の場合

$$N_0 \times \exp\left(\frac{a}{k_B T}\right)$$

② 分子量6000の場合

$$N_0 \times \exp\left(\frac{5a}{k_B T}\right)$$

この式から考えると、ポリアクリル酸ナトリウム1本に含まれる吸着セグメント数が5倍になると、炭酸カルシウム表面に吸着するポリアクリル酸ナトリウムの本数は50倍以上になることがわかる。また、分子量が大きくなることで鎖が屈曲できるようになり、それが吸着に有利に働く可能性もある。これらの理由により、ポリアクリル酸ナトリウムの分子量が大きくなることで炭酸カルシウムへの吸着能が上がり、DPOの有無に関係なく同程度の吸着が観察されたと考えられる。

図11に各分散剤の仕込み濃度とζ電位測定結果を示した。どの分散剤仕込み濃度でも-60mV以上のζ電位を示し、大きな変化はないことがわかる。この結果と図9に示したスラリー粘度を比較すると、ζ電位の絶対値とスラリー粘度の挙動はよく一致していることがわかる。しかし、ζ電位と炭酸カルシウムへの分散剤吸着量(図10)を比較すると、吸着量は変化しているにもかかわらずζ電位はあまり変化していないという不一致が見られる。また、スラリー粘度と分散剤吸着量に関しても、同様の不一致が指摘できる(スラリー重量濃度が75%の場合には、分散剤の過剰添加により有意な増粘がおきることに注意)。これらのことに関しては、ポリアクリル酸ナトリウムの高分子電解質としての性質をさらに調べなければ議論できないと考えている。例えば、溶媒中での高分子電解質のサイズは系中にある電解質の濃度に依存することが知られている⁸⁾。当然、炭酸カルシウムへ吸着する際の形態も自分自身の濃度によって変わる可能性があり、これは吸着層の性質を変えることにつながる。この点を詳しく調べれば、さらに踏み込んだ議論ができる。具体的にはスラリーに色々な濃度の塩を添加して、今回の検討で測定した諸物性がどのように変化するかを調べるという実験を予定している。

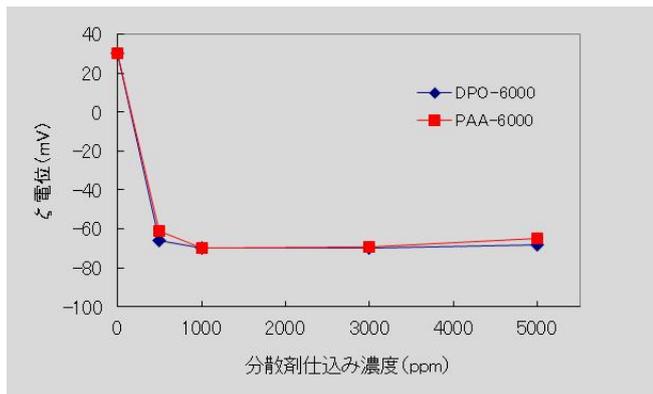


図11 各分散剤のζ電位測定結果

4 結言

分散剤の構造と性質の相関を調べるため、ポリアクリル酸ナトリウム末端に疎水性部位としてDPOを導入したものをいくつか合成し、それを用いて調製した炭酸カルシウムスラリーのスラリー粘度・炭酸カルシウムへの分散剤吸着量・ζ電位を比較した。

その結果、DPOの有無やポリアクリル酸ナトリウムの分子量が分散剤としての性質にどのような影響を与えるかが明らかになってきた。その反面、高分子電解質の振る舞いを考えるということが、一筋縄ではいかないことを示す結果も得られている。

今後は「炭酸カルシウムと分散剤」という組み合わせにとらわれず、広くコロイド分散系や高分子電解質に関する知見を蓄積し、研究・開発の文字通り「基盤」になれるよう努力していく。

引用文献

- 1) 日本化学会編, “コロイド科学 I. 基礎および分散・吸着”, 東京化学同人(1995)p62~80.
- 2) ウイッテン, ピンカス, “ソフトマター物理学”, 吉岡書店(2010)p233~252.
- 3) 久司美登, TECHNO-COSMOS, 2007 Mar, vol 20, 41.
- 4) 足立泰久, 岩田進午 編著, “土のコロイド現象”, 学会出版センター(2003)p217~219.
- 5) ERICK DICKINSON, “食品コロイド入門”, 幸書房(1998) p196~200.
- 6) 近藤保, 大島広行, 松村延弘, 牧野公子, “生物物理化学”, 三共出版(1992)p75~84.
- 7) 近藤精一, 石川達雄, 安部郁夫, “吸着の科学 第2版”, 丸善株式会社(2001)p137~139.
- 8) 高分子学会編, “高分子機能材料シリーズ③ 高分子物性の基礎”, 共立出版(1993)p73~76.