

多機能スルホン酸系ビニルモノマー「ATBS®*1」

高分子材料研究所 第一研究グループ 平岩 明彦

1 はじめに

プラスチック、繊維、フィルム、塗料など、高分子材料は私たちの生活に切り離せない材料である。

これら高分子材料に特徴を持たせる一手段として、基本骨格となる汎用モノマーに機能性モノマーを共重合させて必要な機能を付与するという方法がある。

中でも、ATBS (Acrylamido Tertiary Butyl Sulfonic Acidの略で、エイ ティ ビィ エスと読む)は多くの機能を有するモノマーとして注目され、当社は独自の製造技術を開発し、1993年春、生産、販売を開始した。引き続き、そのナトリウム塩であるATBSNa (エイ ティ ビィ エス ソーダと読む)も、水溶液などとして、国内ではじめて、生産、販売を始めている。

2 特徴

図1に示すようにATBSはスルホン酸基を持つ機能性ビニルモノマーであり、その重合体は、繊維、凝集剤、分散剤等、幅広い用途がある。

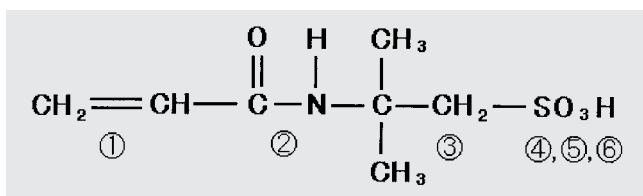


図1 ATBSの構造と特徴

アミド結合を有するエチレン性二重結合は、重合性が高く、一般的な方法で、アクリロニトリル、アクリル酸、アクリル酸エステル、アクリルアミドなどと容易に共重合させることができる。

アミド基が大きな凝集力、接着性を発現させる。比較的高いアルキル基を有し、共重合体の耐熱性、耐加水分解性が向上する。

スルホン酸基は、親水性、密着性、耐熱性を上げると共に、カチオン染料などによる繊維の染色性を向上させることができる。

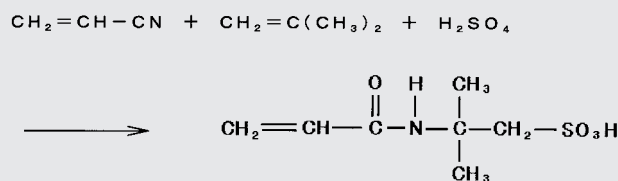
スルホン酸基の大きな負電荷により、その共重合体は、海水、硬水などの重金属塩存在下でも、分散剤、スケールコントロール剤、凝集剤として、有効に作用する。

スチレンスルホン酸ナトリウム、メタリルスルホン酸ナトリウムなど、他のスルホン酸モノマーと異なり、酸型、塩型いずれの型でも容易に得られるため、イオン交換等により、酸に戻す必要がない。

3 製造

式1に示すようにATBSは、アクリロニトリル/イソブテン/硫酸がモル比で1対1対1に結合した化合物であるが、反応、分離、乾燥工程を経て、製品「ATBS」が得られる(図2)。

販売量の増加に伴い、生産設備の増強を行うと同時に、高品質化、安定製造を実施中である。



式1 ATBSの合成反応式

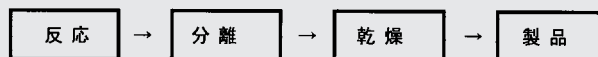


図2 ATBSの製造フロー

4 性状

表1に示すようにATBSは白色の粉末結晶であるが、ATBSNaはおもに50%水溶液として販売している(表2)。

ATBS、ATBSNaとも、水、ジメチルホルムアミドにはよく溶解するが、アセトン、トルエン等の一般の有機溶媒には溶けにくい。

吸湿性が高く、保管、取扱いには注意が必要である。特に、酸型の場合、吸湿または水溶液状態では、重合し易い。

表1 ATBSの性状

化学名	Acrylamido Tertiary Butyl Sulfonic Acid		
(別名)	(2-Acrylamido-2-Methyl Propane Sulfonic Acid)		
化学式	C ₇ H ₁₃ NO ₄ S		
分子量	207.24		
外観	白色粉末		
臭気	酸味臭		
融点	185℃(一部分解)		
pH	2.6(0.1wt%水溶液)		
溶解性	水	150	、ジメチルホルムアミド >100
(g/100g 溶媒	メタノール	6.2	、エタノール 2.3
25℃)	アセトン、トルエン、ヘキサン、酢酸エチルに難溶		
経時変化	吸湿性あり		

*1 .「ATBS®」は東亜合成(株)の登録商標です。

表2 ATBSNaの性状

化学名	Acrylamido Tertiary Butyl Sulfonic Acid Sodium Salt		
化学式	C ₇ H ₁₂ NO ₄ SNa		
分子量	229.23		
外観	無色透明液体(50wt%水溶液)		
pH	8~10(50wt%水溶液)		
溶解性	水	175	、ジメチルホルムアミド 56
(g/100g 溶媒	メタノール	59	、エタノール 5.9
25℃)	アセトン、トルエン、ヘキサン、酢酸エチル	に難溶	

5 重合反応

5.1 共重合

ATBSおよびその塩類は、一般的な重合技術(溶液重合、乳化重合、懸濁重合等)を用いて、単独重合並びに共重合することが可能である。表3に代表的な共重合可能なモノマーをまとめる。

ポリマー合成において共重合体の組成、性質を予測する時に、個々のモノマーの反応性比(r)を知っておくと便利で(表4)ここで反応性比(r)は、r > 1の時、同種モノマーと反応し易く、r < 1の時、他種モノマーと反応し易いことを示す。

表3 代表的なATBSとの共重合モノマー

水溶性モノマー	非水溶性モノマー
アクリル酸、アクリルアミド、 無水マレイン酸、 N-ビニルピロリドン、 ヒドロキシエチルアクリレート、 N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート	スチレン、酢酸ビニル、 アクリロニトリル、 メチルメタクリレート、 塩化ビニル

表4 ATBSの反応性比

モノマー (M ₁)	反応性比 (r ₁)	モノマー (M ₂)	反応性比 (r ₂)	溶媒	文献
ATBS	0.175	アクリロニトリル	1.89	メタノール	1
ATBS	0.90	ヒドロキシエチル メタクリレート	0.86	水	2
ATBS	0.06	N-イソプロピル アクリルアミド	0.96	N,N-ジメチル ホルムアミド	3
ATBSNa	0.50	アクリルアミド	1.02	水	4
ATBSNa	1.26	N,N-ジメチル アクリルアミド	0.68	水	5
ATBSNa	11.6	酢酸ビニル	0.05	メタノール	6

5.2 重合処方

表5にATBS又はATBSの塩を用いた重合の原料組成を示す。ATBSはほとんどの有機溶媒に溶解しにくいので、有機溶媒中で重合する場合は、溶媒としてジメチルホルムアミドを用いるか、あるいはATBSを有機アミンで中和して有機溶媒に対する溶解度を向上させて用いる。

また、表6から表8に、ATBSまたはATBS塩類の代表的な重合処方をまとめる。

表5 ATBSを用いた重合系の原料組成

	水系の場合	溶剤系の場合
モノマー	ATBS または ATBSNa	ATBS 又は ATBS 有機アミン塩
溶媒	水又は水/アルコール混合系	ジメチルホルムアミド
重合開始剤	過硫酸塩、過酸化水素、 過硫酸塩・亜硫酸塩 レドックス系	有機アゾ化合物、 有機過酸化物
連鎖移動剤	アルコール類	メルカプト化合物

表6 高分子量ポリマーを作る重合処方

・50%ATBSNa水溶液	200g
・50%アクリルアミド水溶液	200g
・イオン交換水	100g
・2%亜硫酸ソーダ水溶液	0.5ml
・2%過硫酸アンモニウム水溶液	0.5ml

表7 低分子量ポリマーを作る重合処方

・50%ATBSNa水溶液	600g
・イオン交換水	120g
・10%過硫酸アンモニウム水溶液	30g

表8 油中水型エマルジョンを作る重合処方

・50%ATBSNa水溶液	120g
・36%アクリル酸ソーダ水溶液	389g
・1%亜硫酸ソーダ水溶液	20ml
・1%過硫酸アンモニウム水溶液	20ml
・ソルビタンモノオレエート	15g
・ケロシン	103g

6 ポリマーの特徴

実例をあげてATBSポリマーの特徴について述べる。

ATBSまたはアクリルアミドのホモポリマーを各々18%の塩酸水溶液に入れ、煮沸、還流下、3時間後の加水分解性を比較した。結果、アクリルアミドのホモポリマーの80%が分解したのに対して、ATBSホモポリマーはほとんど分解しなかった(表9)。

表9 加水分解性試験

ホモポリマー	加水分解率(%)
ATBS	15
アクリルアミド	80

熱分析により、ホモポリマーの熱特性について調べた。ATBSホモポリマーは215 付近からゆっくり分解が進むのに比べ(図3) ナトリウム塩にすることで、295 までホモポリマーの分解温度が上昇することがわかった(図4)。

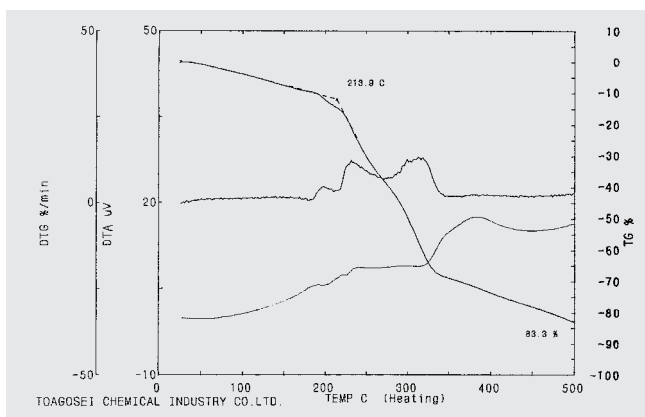


図3 熱分析結果(試料: ATBSホモポリマー、空気下)

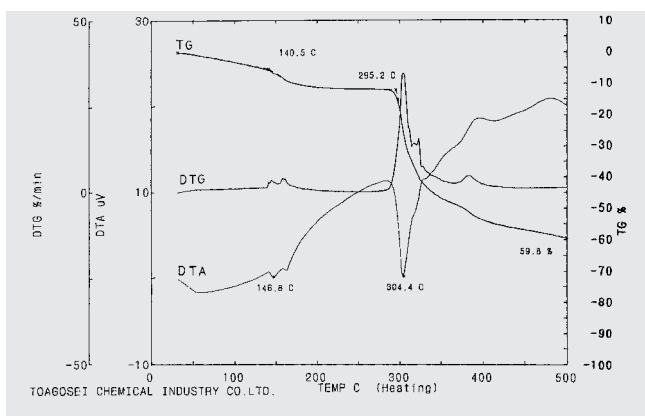


図4 熱分析結果(試料: ATBSNaホモポリマー、空気下)

7 用途

前述のように、ATBSは親水性のスルホン酸基、アミド基並びに重合性のビニル基を持った機能性モノマーである。そのポリマーはこれらの官能基に由来する特徴ある機能を示す。ATBSの工業上の利用分野は広範囲にわたっており、それらの代表例について述べる。

7.1 水処理剤

ATBSとアクリルアミド、アクリル酸ナトリウムなどの種々のモノマーとの高分子量共重合体は廃水処理用凝集剤や下水処理の污泥脱水剤として使用される。

また、低分子量共重合体は配管、ボイラー、熱交換器等のスケール防止剤、ピルの循環冷却水防蝕剤としても優れた機能を発揮する。

7.2 坑井用添加剤

ATBSを含有する高分子量共重合体は油井の2～3次回収を目的とした水攻法の増粘剤として優れた機能を発揮し、回収率の向上、石油中の水分量の減少に効果がある。また、泥

水工法の頁岩保護剤、脱水減少剤、残土処理剤等にも利用される。

さらに、低分子量共重合体は泥水の分散剤にも利用される。

7.3 繊維工業分野

ATBSはアクリロニトリルとの共重合性が高いため、有効利用率が高く、かつ、均一に反応する。ATBSと共重合させることにより、アクリル繊維の染色性を著しく改善でき、さらに、吸湿性、イオン交換性の付与等アクリル繊維の高機能化の目的に使用される。

また、ナイロン-6、ポリプロピレン、ポリフッ化ビニリデン等の各種繊維用ポリマーにATBS含有共重合体を添加することで染色性改善が期待できる。

7.4 塗料およびコーティング剤

ATBS含有共重合体はアクリル系のアニオン性電着塗料あるいは熱硬化型塗料のベース樹脂として利用され、塗膜物性(光沢、強度、耐候性)の向上に寄与する。

7.5 紙、パルプ工業

ATBSと種々のモノマー(アクリルアミド、アクリル酸ナトリウムなど)との共重合体は紙、パルプ工業における各種工程で使用される。すなわち、抄紙時の歩留まり向上剤、濾水性向上剤、湿潤紙力増強剤、あるいは紙加工用顔料の分散剤、サイジング剤、さらには製紙廃水の処理における凝集剤などにも利用される。

7.6 医療用および化粧品用ポリマー

ATBSで改質したアクリル系中空繊維は血液透析用素材として使用される。また、ATBS含有ポリマーは抗血栓性医療用高分子材料に応用される。

さらに、ATBSの高分子量重合体はクリーム、ローション、口紅他の化粧品製造における増粘剤、バインダーに使用される。

7.7 各種記録材料への応用

ATBSまたはATBS含有共重合体は、電子写真用帯電トナーの合成原料、熱転写型記録材料における処理剤、感光性平版印刷版の処理剤、ハロゲン化銀写真感光材料の帯電防止剤、写真用フィルムの処理剤(密着性改良、寸法安定性向上)に使用される。

7.8 その他用途

ATBS含有高分子量ポリマーは水圧機用の圧力伝達媒体、電場応答性ゲル、耐塩性吸水性樹脂として使用される。

また、低分子量ポリマーは界面活性剤、帯電防止剤、石炭スラリーの分散安定剤として使用される。

8 おわりに

二重結合、アミド基、アルキル基、スルホン酸基を有する多機能スルホン酸系ビニルモノマー「ATBS」について紹介した。発売以来、その特徴を生かした用途が拡がり、高分子材料の高機能化に貢献し、販売量も増加している。今後も、様々な塩、溶液品の開発など、ユーザーのニーズを適確にキヤッチし、より世の中の役に立つ機能性モノマーとして、育てていきたい。

引用文献

- 1) S. Kohjiya, K. Maeda, Y. Ikushima, Y. Ishihara, S. Yamashita, *J. Chem. Soc. Jap.*, 1985, 2302.
- 2) Y. K. Sung, S. Y. Lee, O. Jejik, *Pollimo.*, 7, 392 (1983).
- 3) M. Matsukata, M. Hirata, J. P. Gong, Y. Osada, Y. Sakurai, T. Okano, *Colloid & Polymer Sci.*, 276, 11 (1998).
- 4) C. L. McCormick, G. S. Chen, *J. P. S., Polym. Chem. Ed.*, 20, 817 (1982).
- 5) C. L. McCormick, D. L. Elliott, *Macromolecules*, 19, 542 (1986).
- 6) K. Arai, Y. Ogiwara, *Makromol. Chem., Rapid. Commun.*, 2, 363 (1981).