

ポリアクリル酸塩の洗剤ビルダーとしての諸性質

Properties of Poly acrylicacid as Laundry Detergent

飯田 桃子, 駒城 素子

Momoko IIDA and Motoko KOMAKI

(お茶の水女子大学大学院 ライフサイエンス専攻)

1. はじめに

現在, わが国では衣料用洗剤のビルダー(補助剤)として, 合成ゼオライトが最も大量に使用されている. しかし, 合成ゼオライトには水に不溶, ビルダー性能が不十分などの欠点があり, それに替わる, 安全性, 地球環境保全, 省資源を考慮した適当な物質が今も求められている.

近年, ポリアクリル酸塩; PSA, ポリマレイン酸塩; PMA など一連の高分子量ポリカルボン酸塩が注目されている¹⁾²⁾. 1970年代初期にヨーロッパで, 高分子量ポリカルボン酸塩が粒状洗剤へ配合されるようになってから, 現在でもヨーロッパ各国を中心に, ビルダーとして使用されている³⁾.

ここでは, ポリカルボン酸塩の中でも比較的単純な分子構造を持つ, ポリアクリル酸; PAA, そしてそのナトリウム塩であるPSA をとりあげ, 洗剤ビルダーとしての性質を中心に解説する.

2. ポリアクリル酸の性質

2.1 構造, 製法⁴⁾, 用途

Fig.1 に, PAA の構造を示す.

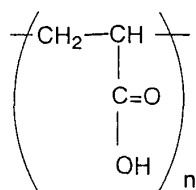


Fig.1 Structure of PAA

PAA は水溶液中でのラジカル重合か, ベンゼン中での沈澱重合(水素移動重合)によって合成できる(Fig.2). 分子量を制御するための連鎖移動剤としてはアルコールかメルカプタンが通常使われる. このほか, PAA はポリアクリル酸アルキルエステルの加水分解によっても得られる(Fig.3).

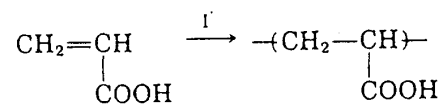


Fig.2

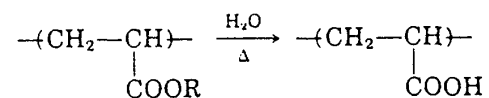


Fig.3

PAA は主にナトリウム塩で使用され, 増粘剤や乳化剤として, 化粧品や食料品に添加されるほか, 高分子吸収剤として紙おむつなどに用いられている. また製紙産業では, TiO_2 や CaCO_3 など白色顔料の分散剤として, 分子量 20,000 程度のものが用いられている⁴⁾.

2.2 洗剤ビルダーへの応用

ポリ(アクリル酸ナトリウム); PSA の洗剤ビルダーとしての性質に関する研究は, 近年多く見いだされる. ヨーロッパの洗剤

にはすでにマレイン酸との共重合物が配合されており、IEC60450 試験用洗剤にも Detergent A,あるいは A*として使われている⁴⁾。わが国でも最近、洗剤ビルダーとしての特許が公開されている⁷⁾。

2.2.1 ビルダーの基本的性能について

PSA およびそのコポリマーは、カルシウムイオン封鎖力に優れた性能を発揮することが知られており⁵⁾、種々の分野でその利用が検討されている。また、導電率、表面張力、cmc の低下を引き起こすことも確認されており⁴⁾、リン酸塩の代替物質になるといえる。

2.2.2 界面活性剤との相互作用

PAA と非イオン界面活性剤との相互作用はいくつか発表されているが、アニオン界面活性剤の間には見当たらず、PSA を疎水基で修飾して調べている。

1)非イオン界面活性剤との相互作用

Dan F.Anghel ら⁹⁾¹⁰⁾は、エチレンオキド鎖が不均一なノニルフェノール；NPEO_n と PAA との相互作用についての研究を行った。表面張力測定の結果 (Fig.4) より、臨界ミセル濃度；cmc, 臨界凝集濃度；cac を求め、エチレンオキド鎖の長さや分布は、cac に影響を与えないと結論付けた。

また、粘度、pH 測定から、NPEO_n/PAA 複合体は水素結合に由来するということが、界面活性剤尾部の疎水性相互作用によってその安定性が高まるというモデルを発表した。

2)ドデシル硫酸ナトリウム;SDS との相互作用

I.Iliopoulos ら⁷⁾は、疎水修飾した PAA と SDS との相互作用について、粘度測定

から考察を行っている (Fig.5)。疎水性 PAA は SDS 濃度と粘度との関係に極大を生じ、また、疎水性が強いほど粘度の上昇が大きくなる理由として、SDS の疎水基とポリマーの疎水基との間に micelle like な会合体が生成することを挙げている。

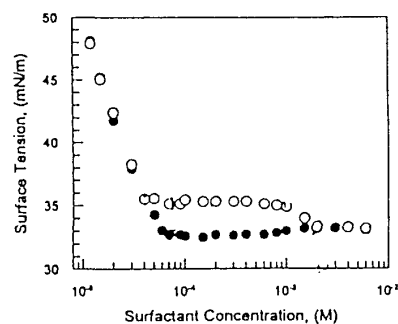


Fig.4 Surface tension isotherms of NPEO9.5(●) and NPEO9.5 containing 10mM PAA(○) at 25°C⁶⁾

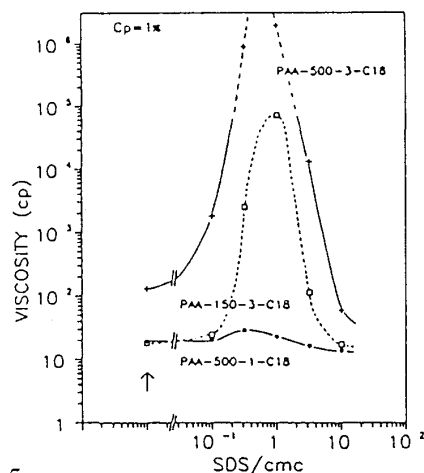


Fig.5 Plot of the viscosity of aqueous solutions of modified polymers as a function of SDS concentration (expressed in cmc): (*) PAA-500-1-C18; (+) PAA-500-3-C18; (□) PAA-150-3-C18. Polymer concentration, $C_p = 1\%$. The mixtures corresponding to the two upper points of the figure (curve PAA-500-3-C18) present no Newtonian viscosity and the reported values correspond to a shear rate = 0.1 s^{-1} . Arrow indicates polymer solutions in pure water.

2.3 吸着

ヨゴレの再付着防止効果として、吸着の研究もなされている。

1)油脂汚れ

本研究室では、オレイン酸、ステアリン酸と PAA とが複合体を形成していることを明らかにしている¹⁰⁾。この機構が油脂

汚れの除去に効果をもたらしていると考えられる。

2) 粒子汚れ

杉原ら¹⁰⁾は、PS ラテックス粒子の綿織維への付着が、PSA によって抑制されることを、界面電気的手法により考察を行い、吸着抑制機構として、静電的反発でなく、立体的反発作用の関与であるとした。

一方、窒化ケイ素粒子へ PSA が吸着することによって、窒化ケイ素粒子の懸濁が安定することが、Eric Laarz ら¹¹⁾によって明らかにされている。界面動電的、レオロジー的手法により、PAA とポリメタクリル酸メチル-ポリエチレンオキシドコポリマー; PMAA-PEO との比較を行っている。

Fig.6 は窒化ケイ素粒子/ポリマー系のゼータ電位の結果、Fig.7 は粘度測定の結果である。これらの結果から、PMAA-PEO と PSA の主鎖は、粒子表面に対して垂直に広がった立体配置をしているというモデルを発表している(Fig.8)。

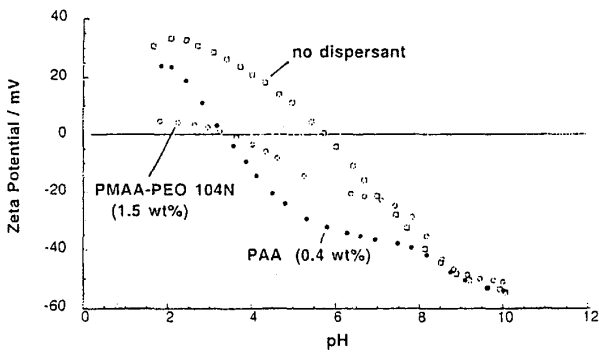


Fig.6 Zeta potential vs. pH for various polymeric additives at 10 vol% solids fraction; □, nopolymer, ●, 0.4 wt% PAA; ○, 1.5wt% PMAA-PEO104N¹¹⁾

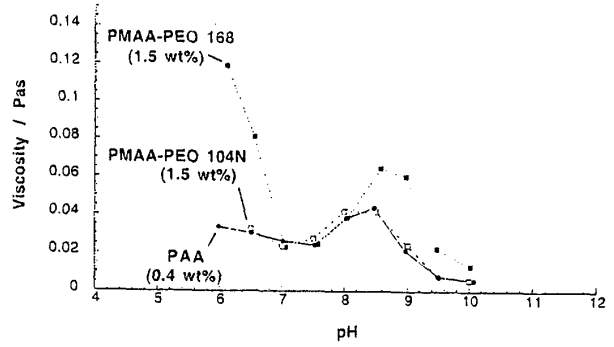


Fig.7 Steady shear viscosity at a shear rate of 50s-1 of 20 vol% suspensions containing; ●, 0.4 wt% PAA; ■, 1.5wt% PMAA-PEO 168; □, 1.5wt% PMAA-PEO 104N as a function of suspension pH.¹¹⁾

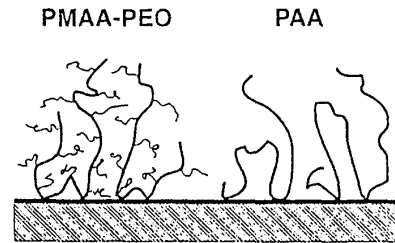


Fig.8 Schematic illustration of the polymer conformation of anionic polyelectrolytes (PAA and PMAA-PEO) adsorbed on the silicon nitride surface in aqueous medium at basic pH (<8).¹¹⁾

2.4 生分解性

実際にビルダーとして大量使用するには、生分解性を有することが重要になる。PSA をはじめとするポリカルボン酸塩の生分解性は、洗浄性を損なわない程度の分子量では、著しく劣ることが指摘されている。目的と機能と生分解性を有するポリマーの分子設計と合成が試みられている。自然界に存在する種々の酵素により主鎖が切断されるような官能基団をポリマー主鎖中に組み込む方法について研究が行われている。そのような官能基として、エステル結合、糖鎖、ビニルアルコール連鎖などが用いられている(Fig.9)。

松村ら¹²⁾は、PSA に PVA を共重合させたコポリマーについて生分解性を検討した。

その結果、PSA のみでは生分解性が低い
が、コポリマーにすることで、PVA を活
性点として主鎖の切断がおり、分子量の
低下による生分解性の向上が見られた。

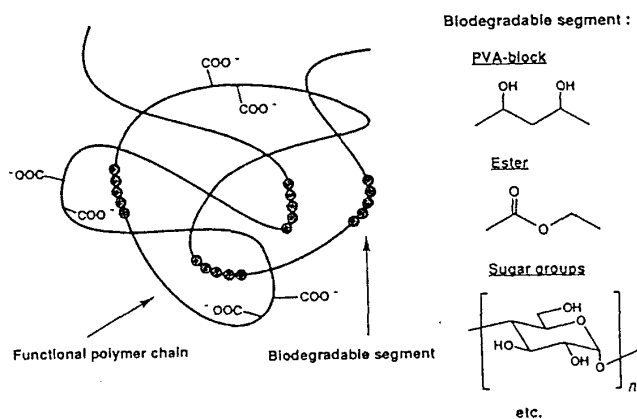


Fig.9 Biodegradable polymer design ¹⁾

3. おわりに

「汚れたら洗う」の欧米に対し、「着たら洗う」習慣の日本では、とりわけ洗剤が環境に及ぼす影響が憂慮されている。便利で汚れ落ちもよく、かつ環境に負荷の少ない洗剤の開発は、研究者の永遠の課題であろう。洗浄はさまざまな要因から成り立っており、ひとつひとつの機構を明らかにすることが、より良いビルダーの開発、ひいてはより良い洗剤の開発につながると考える。

- 1)松村秀一, 油化学, 44, 97(1995)
- 2)松村秀一, 日本油化学協会, 第27回洗浄に関するシンポジウム要旨集(1995)
- 3)Rev.Prog.Coloration,27,1-4 (1997)
- 4)高分子大辞典, 丸善 (1994)
- 5)たとえば, Eur.Pat.Appl.EP839956(1998)
- 6) たとえば, M Kamp,Proceedings of 40th wfk International Detergency Conference Strasbourg,p.114(2001)
- 7)Jpn.Kokai Tokkyo Koho JP2001003087(2001)

- 8)深谷幸子, お茶の水女子大学修士論文 (1999)
- 9)Dan F.Anghel,Francoise M.Winnik,Nicoleta Galatanu,Colloids and Surfaces,A,149,339-345(1999)
- 10)Dan F.Anghel,Shuji Saito,Adriana Baran,Alina Iovescu,Langmuir,14,5342-5346(1998)
- 11)I.Iliopoulos,T.K.Wang,R.Audebert,Langmuir, 7,617-619(1991)
- 12)金淑景, お茶の水女子大学修士論文 (2001)
- 13)杉原黎子, 吉岡裕子, 須沢利郎, 油化学, 44,2,127-133(1995)
- 14)Eric Laarz,Lennart Bergstrm, J.European Ceramic Society,20,431-440(2000)
- 15)松村秀一, 前田秀一, 高橋淳, 吉川貞雄, 高分子論文集, 45,4,317-324(1988)