

## ポリ( $\alpha$ -ヒドロキシアクリル酸ナトリウム)の諸性質

Properties of Poly(sodium  $\alpha$ -hydoroxyacrylate)

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

衣料用合成洗剤は、1950年代初頭に初めて発売されて以来、電気洗濯機の普及とともに生活になくてはならないものとして、急速にその使用が拡大されてきた。その間、河川などで発泡する、湖沼の富栄養化の原因となるといった環境問題が起こってきたが、ABS型界面活性剤から生分解性を持つLAS型への転換、リンを含まない補助剤(ビルダー)の使用といった対策により切り抜けてきた。現在、ビルダーとして大量に使用されているものは合成ゼオライトがあげられるが、ビルダー性能が不充分であることや水に不溶であるといった欠点が指摘されている。次世代ビルダーの開発研究が引きつづき行われているなかで、性能、安定供給、価格の面で適切なものとしてポリカルボン酸塩が注目されている<sup>1)</sup>。

本研究室ではポリカルボン酸塩のひとつ、ポリ( $\alpha$ -ヒドロキシアクリル酸ナトリウム); PHAについてそのビルダー効果などについて探ってきた。今回は、PHAの性質と可能性について、本研究室でこれまでに得られた知見を中心に述べてみたい。

### 2.PHA とは

#### 2.1 構造、製法<sup>2)</sup>

$\alpha$ 位に水酸基を有する特殊なポリアクリル酸ナトリウムで、同一炭素原子にヒドロキシル基とカルボキシル基を持ち、金属イオンと分子内および分子間で錯体を形成しやすく、重金属イオンを捕捉するキレート能と分散剤の機能をあわせ持つ水溶性ポリマーである。製法としては、アクリル酸メチルを出発原料

として塩素化、加水分解、重合の行程を経て、ラクトン型のポリマーの wet cake を得、続いて加水分解開環してナトリウム塩のポリマーとする(PHA)。構造を図1に示す。なお、PHAは、酸性条件下では、カルボキシル基の炭素原子と隣のヒドロキシル基が結合し、ラクトン環が形成される(図2)。この場合、キレート作用は期待できない。

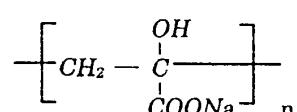


図1 PHAの構造

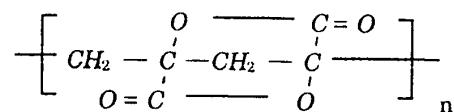


図2 PHAの構造(ラクトン型)

#### 2.2 用途<sup>2)</sup>

PHAの現在の主要用途は綿繊維の過酸化水素漂白における安定剤である。過酸化水素漂白におけるPHAの効果は、キレート能による重金属捕捉効果である。これによって重金属イオンが過酸化水素に対し触媒作用をもたらすのを防ぐことになるので、繊維の脆化およびピンホールが防止できる。また、高温、高アルカリ条件下で多少の解重合を受けてもキレート能と分解能を保つことができる。この用途が次第に普及しているが、今後、紙パルプの過酸化水素漂白安定剤、分散剤、金属イオン封鎖剤、ビルダー、ポリマー改質剤、無機過酸化物の安定剤などの用途も期待されて

いる。

### 2.3 ビルダー作用

本研究室では、PHA のビルダーとしての可能性を探るべく研究を続けてきた。その結果、以下の 3 つの点から、ビルダー効果に優れているという結論を得た。

#### 1) カルシウムイオン捕捉能

水の著しく高い硬度は洗浄性を低下させる。PHA は前述の通りキレート能を持つため、水の硬度成分を捕捉し、結果的に洗浄性を向上させる働きがある。大村<sup>3)</sup>の実験結果からトリポリリン酸ナトリウム；STPP と同程度の捕捉能を確認した<sup>4)</sup>。

#### 2) アルカリ緩衝能<sup>3), 5)</sup>

アルカリ維持能、アルカリ緩衝能とともに、STPP と同程度であった。

#### 3) cmc (臨界ミセル濃度) 低下能

界面活性剤の臨界ミセル濃度；cmc は、一般に水溶液の導電率、表面張力、粘度といった物性を測定し、溶存状態が変化し始める時の濃度をいう。PHA はそれ自体では、導電率にも、表面張力にも変化がないが、アニオニン界面活性剤と混合した場合のみ、導電率、表面張力に低下が見られた<sup>6)</sup>。これは、アニオニン界面活性剤に対する塩効果（対イオンが界面活性剤同士の反発を抑制するためミセル形成が容易になる現象）とも考えられる。実際、飯田の行った粘度測定からは、PHA は界面活性剤に対し、ナトリウムイオンを供給するという塩効果のみを確認することができた<sup>7)</sup>。しかし、大村の実験結果より、界面活性剤に PHA を加えると、cmc 以後の表面張力も活性剤単独よりも低下していることが分かっている（図 3）。アニオニン界面活性剤に塩化ナトリウムなどの塩を加えただけでは、cmc は低下しても、cmc 以後の表面張力は界面活性剤単独溶液と同じであることから、バルク溶液中と気液表面とでは違った溶存状態になっていると考えられ、今後の研究において明らかにする意義が

あると思われる。

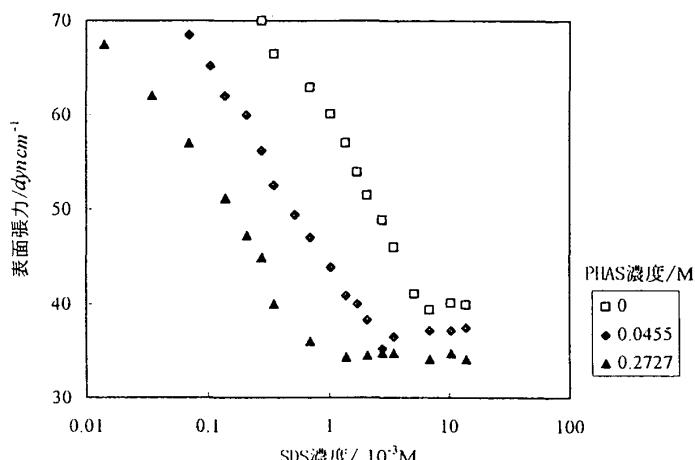


図 3 SDS/PHA 混合溶液の表面張力

### 2.4 汚れ成分との相互作用

PHA は、アニオニン界面活性剤である  $\alpha$ -オレフィンスルホン酸ナトリウムと併用すると著しい洗浄性能の向上を示した<sup>8)</sup>。また、PHA 単独水溶液であっても、オレイン酸に対しての洗浄性が、ドデシル硫酸ナトリウム；SDS と同程度であった<sup>9)</sup>。このことから、PHA の人工汚染布に対するヨゴレ除去作用は脂肪酸との関係が大きく関わっているのではないかと思われる。

### 3.おわりに

合成洗浄剤産業は成熟産業であると思われがちだが、我々の生活をより快適にするためにはまだまだ改良の余地は残されている。特に、地球環境保全を考慮したビルダーの開発が、求められている。

#### <引用文献>

- 1) 松村秀一, 油化学, 44, 97 (1995)
- 2) ファインケミカル, 22, 7 (1993)
- 3) 大村聰美, お茶の水女子大学修士論文 (1997)
- 4) 飯田桃子, 生活工学研究, 2, 2 (2000)
- 5) 佐藤真穂子, お茶の水女子大学卒業論文 (1995)
- 6) 駒城素子, 大村聰美, 繊維学会年次大会予稿集 G.225(1997)
- 7) 飯田桃子, 駒城素子, 繊維学会秋季研究発表会予稿集 p.76(2000)
- 8) 駒城素子, 日本家政学会第 47 回大会研究発表要旨集 p.233(1995)
- 9) 金淑景, 駒城素子, 繊維学会秋季研究発表会予稿集 p.77(2000)