< 綜 説 >

(受理: 平成 15 年 8 月 19 日)

増粘剤・レオロジー改質剤の技術動向

Trend of Thickeners or Rheology Modifiers

松田 光夫^{*}
Mitsuo MATSUDA

1. はじめに

系の粘度を高める目的で添加される増粘剤は、塗料や食品・化粧品・繊維の捺染など衣食住の様々な分野で広く利用されている。多孔質材用の接着剤には塗布したときによく広がりすぐには染み込まない適度の粘り気があるし、家庭用塗料には濡れや刷毛さばきに優れ、へこみ・ムラ・たれのない性能が要求される。身近な食品でもトマトピューレとガムシロップとでは、その物性・流動性が全く異なる。このように一口に高い粘度といっても、増粘剤に期待される物性は一樣ではないし、その機能を粘度という尺度だけで表現することもできそうにない。

レオロジー (Rheology) は物質の変形と流動を扱う科学として 20 世紀前半に成立し発展した。フックの弾性の法則とニュートンの粘性の法則とを二つの柱とするこの比較的新しい学問分野が、流体の特性を説明するために大きな役割を果たしている¹⁾。レオロジーの名は古代ギリシャの哲学者ヘラクレイトスの言葉“万物は流転する” (Panta rhei) に因んで名付けられた。粘性と弾性という相異なる概念を止揚して新たな領域を切り開いたレオロジーは、まさにヘラクレイトスの弁証法を具現化したものと言えそうである。

流体に対してそれぞれの用途に合った物性を付与するために用いる添加剤は、単に増粘剤というより、もっと積極的な意味でレオロジー改質剤という方が本当は相応しいのだろう。本稿では、最近進展が著しい会合性増粘剤の話題を中心に、主にコーティング剤の分野で展開されている増粘剤あるいはレオロジー改質剤の概要と技術動向を紹介したい。

2. 流動と粘弾性

流動に関する現象を理解するためにまず流体のモデルを図 1 に示した。

図1 流体のモデル

二つの平行な平面間に存在する流体を考え、任意の平面上で流動方向に加わる力 F を移動面の面積 A で割ったものをずり応力 τ とする。変形速度 V を移動面と静止面間の距離 X で割ったものをずり速度 γ とすると、粘度 η はずり応力とずり速度の比、 τ / γ で表わされる。

$$\tau = F/A \quad (\text{dyne}/\text{cm}^2)$$

$$\gamma = V/X \quad (\text{sec}^{-1})$$

$$\eta = \tau/\gamma \quad (\text{dyne} \cdot \text{sec}/\text{cm}^2)$$

η がずり速度の影響を受けない場合をニュートン流動

松田 光夫

略歴：1978年大阪大学理学部化学科卒業。日華化学㈱入社、1993年 NICCA USA Inc. を経て、1996年より現職。マネージャー。2002年神戸大学大学院自然科学科博士課程修了、博士（工学）。

趣味：将棋、蕎麦打ち、ジョギング

^{*} ローディア日華 (株) 応用開発研究部
福井県福井市文京 4 丁目 23-1 〒910-8670
R&D Application Laboratory Rhodia Nicca Ltd.
4-23-1 Bunkyo, Fukui-shi, Fukui 910-8670, Japan

図2 粘度とずり速度の関係

という。水や有機溶媒あるいは分子レベルで溶解した低分子化合物の真溶液などはいずれもニュートン流体である。けれども高分子で増粘した系やコロイド分散液などの系ではしばしば非ニュートンの流動現象がみられる。図2にずり速度と粘度との関係から種々の流動性を示した。

ずり速度が大きくなるにつれて粘度が減少する場合を擬塑性 (pseudoplastic) 流動という。放置しておく流動せず固体のような弾性を示すが、ある一定の力 (降伏値) を越えると流動する場合を塑性流動 (plastic flow) いう。特にその流動が直線的なニュートン流動のものをビンガム流動と呼んでいる。ビンガムは米国の物理学者でレオロジーの提唱者でもある。擬塑性と逆でずり速度が大きくなるにつれて粘度が増大する場合をダイラタン

シー (dilatancy) という。一方、剪断 (ずり) によって変化した構造の回復に時間がかかる場合は、ずり速度の上昇時と下降時に異なった粘度曲線となる。こうした粘度の時間依存性を持つものには、ずり速度の増加につれて粘度が減少するチキソトロピー (thixotropy) と、逆に増大するレオペクシー (rheopexy) がある。一般に、かき混ぜるとゾル状になり、静置するとゲル状になる可逆的な性質をチキソトロピーと呼ぶことも多い²⁾。

ガムシロップはニュートン流動、トマトピューレは塑性流動に分類できる。蜂蜜の場合は種類で異なり、クローバー蜂蜜はニュートン流動、ヒース蜂蜜はチキソトロピー、ユーカリ蜂蜜はダイラタンシーを示すという。ヒース蜂蜜は2%含まれるタンパク質が3次元の網目構造を形成し、ユーカリ蜂蜜は5%含まれるデキストランが固い粒

表1 コーティング工程のずり速度領域

ずり速度領域	低ずり速度領域 $10^{-3} \sim 1/\text{sec}$	中ずり速度領域 $1 \sim 10^3/\text{sec}$	高ずり速度領域 $10^3 \sim 10^6/\text{sec}$
コーティングに関わる工程	レベリング たるみ 懸濁 顔料の沈降 離液 色浮き	混合 注ぎ移動 ポンプ移動 刷毛含浸 カーテンコーティング 軟度	顔料分散 刷毛塗り ローラー塗布 スプレー ブレードコーティング 噴霧
対応する粘度測定装置	ブルックフィールド(B)型粘度計 <回転円板型>	ストーマー粘度計 <回転パドル型> フォードカップ <単孔オリフィス落下型>	コンプレート(E)型粘度計 <回転円錐-円板型>

状になっているためと考察されている³⁾。

表1にコーティングの工程とずり速度の目安を示した。塗料のレベリングやたるみ、顔料の沈降などの低ずり速度領域、混合・ポンプ移動・注入などの中ずり速度領域、顔料分散・刷毛塗り・ロールコーティング・スプレーなどの高ずり速度領域に分類できる。粘度の評価には、B型粘度計・ストーマー粘度計・フォードカップ・E型粘度計などが用いられている。

建築物用塗料には高ずり速度の刷毛塗りやエアレススプレー条件下では低い粘度を示し、塗布後の低いずり速度ではたれやクレーターのできない高い粘度を発現するものが一般的である。またエアスプレーやロールコーター用の塗料では、塗布後のレベリングが優先されるためニュートン流動に近いものが多い⁴⁾。

レオメーターによる動的粘弾性の測定では、試料に正弦波の剪断歪みを加えることで複素弾性率 G^* が得られる。このうち実数部分 G' は貯蔵弾性率で可逆的な変形(弾性成分)を表わし、虚数部分 G'' は損失弾性率で熱の発生を伴う不可逆的な変形(粘性成分)を表わす。粘性成分と弾性成分の比 $\tan \theta = G''/G'$ は損失正接でその温度依存性や周波数依存性が測定される。レオメーターを用いた粘弾性測定は、塗装作業の問題解決にも有効で、耐ハジキ性の問題や相転移点の予測、メタリック感を与える光輝顔料の配向性の解析などにも利用されている⁵⁾。

3. 非会合性増粘剤

水系コーティング用の増粘剤には、無機化合物や水溶性高分子が用いられてきた。表2にその主なものを示し

表2 主な増粘剤(疎水基変性型会合性増粘剤を除く)

分類	増粘剤	特徴
無機化合物	ベントナイト モンモリロナイト シリカ	擬塑性、降伏値
セルロース系	ヒドロキシエチルセルロース メチルセルロース カルボキシメチルセルロース	擬塑性 擬塑性 チキソトロピー
天然物	キサントガム サクシノグルカン アルギン酸ソーダ グアガム カラギーナン カゼイン	高い擬塑性、降伏値 極めて高い擬塑性 擬塑性(ニュートン流動に近い) 擬塑性 ゲル形成
合成非イオン系ポリマー	ポリビニルアルコール ポリエチレンオキシド ポリビニルピロリドン ポリアクリルアミド	ニュートン流動 チキソトロピー、降伏値 擬塑性
合成アニオン系ポリマー	ポリアクリル酸およびその塩 アルカリ可溶型ポリアクリレート	ニュートン流動 擬塑性、pH依存性
界面活性剤	アミノオキシド アルカノールアミド	耐酸性、耐塩性 電解質との相乗効果大

図3 キサンタンガムの構造と主な天然物増粘剤のずり速度と粘度の関係

た⁶⁾。

天然クレー系は降伏値を持ち塑性流動を示すものが多い。膨潤した層状結晶があたかもトランプカードで組み立てた家のように縦横に絡みあうカードハウス効果で構造粘性を発現する。変性セルロース系は置換基の種類と置換度により特徴ある挙動を示す。その置換度が高くなるにつれて、カルボキシメチルセルロースは強いチキントロピー性を示し、ヒドロキシエチルセルロースは擬塑性流動を示す。天然の多糖類が増粘剤として使われることも多い。キサンタンガムは、好気性発酵で得られる分子量約200万のアニオン性多糖類で顕著な擬塑性流動を示す。(図3) このため分散物の沈降防止剤として特に有用である。こうした微生物の産生する多糖類は最近注目されており、更に高分子量(約600万)のサクシノグルカン(レオザン)やメチルフィルス属の産生物などが化粧品やセメント混和剤のレオロジーの改質に応用されている^{7,8)}。ヒドロキシプロピル化グアガムは、低級アルコールの増粘にも有用で消臭剤ゲルに応用されている⁹⁾。カラギーナンは、紅藻類の海草から抽出される直鎖状の多糖類で糖単位に結合した硫酸基の数と位置により κ , ι , λ の3種がある。コイル状からダブルヘリックスの構造を取りゲル化するとされているがその詳細はまだ十分明らかになってはいない。コンピュータシミュレーションを用いた分子力学的な構造解析が試みられている¹⁰⁾。

合成非イオン系の増粘剤は、いかなるイオン性を持つ化合物とも相溶性が良好で、耐塩性に優れるという特徴がある。その流動性はニュートン流動に近い。一方、アルカリ可溶型のアクリルエマルジョン(Alkali-Soluble Emulsion, ASE)はカルボキシル基を多く含むポリマーで、アルカリ中和によって生じるアニオン同士の反発により可溶化して水中で広がり網目構造を形成して増粘す

る。このため擬塑性流動を示す。界面活性剤は、球状・棒状・ラメラ状のミセルを形成することで増粘する。シャンプーや洗剤用途に広く応用されている。

4. 会合性増粘剤

水溶性高分子の分子鎖の絡まりや膨潤などの流体力学的なサイズ効果と凝集によって増粘する従来型の増粘剤に対して、疎水基を有する水溶性高分子で疎水基間の会合によって増粘するものは会合性増粘剤(Associative thickener)と呼ばれている。疎水基としては通常、炭素数12~22のアルキル基等が用いられている。疎水基が親水性のポリマー主鎖の末端にあるもの、ブロックポリマーとして繰返し疎水性セグメント部位を構成しているもの、親水性の主鎖にペンダント状に疎水基を共重合したものなどがある。図4に代表的な会合性増粘剤の

Hydrophobe modified hydroxyethylcellulose (HMHEC)

Hydrophobe modified ethoxylatedurethane(HEUR)

Hydrophobe modified alkalisoluble emulsion (HASE)

図4 会合性増粘剤の例

構造を示した。

4.1 疎水基変性ポリオキシエチレンウレタン樹脂

疎水基変性ポリオキシエチレンウレタン樹脂 (HEUR) は、非イオン性縮合主鎖からなる比較的低分子量のポリマーである。ゼロずり粘度の濃度依存性から HEUR の会合性が調べられている¹¹⁾。低い増粘剤濃度では会合体は孤立しているが、ある臨界濃度を越えるとミセル間のブリッジが生じ濃度の 3.5 乗に比例する急激な増粘が観察された。ポリメタクリル酸メチルやポリスチレン粒子の水分散型樹脂と HEUR が共存する系の粘弾性挙動も測定されている。増粘剤濃度が低い系では粒子の凝集構造体を形成し沈降が促進されるが、適切な濃度まで上げると非会合性増粘剤でみられるような粒子凝集は起らず安定な分散状態になる。

このように会合性増粘剤はその疎水基同士が会合して擬架橋構造のネットワークを形成するだけでなく、塗料中の顔料やバインダー粒子の表面にも吸着するのが大きな特徴である。その結果として、光沢と発色性に優れ無孔質の緻密なフィルムが形成される¹²⁾。(図 5) 表面修飾された酸化チタンの粒子と共存する系で、表面の分散剤が後添加した HEUR の疎水基の吸着によって置き換わる現象も確認されている¹³⁾。

図5 非会合性増粘剤による凝集現象と会合性増粘剤の吸着

ASE を除くほとんどの非会合性増粘剤は粉末状で水に溶解して使用するが、この操作は実際にはかなり煩雑である。HEUR は扱いやすい液状品であるが、ポリマー濃度が高い増粘剤自身の性状はできるだけ低粘度であることが望ましい。最近では VOC 規制への対応から、従来のアルコール溶剤等に代えて、アルキルポリグリコシド¹⁴⁾やシクロデキストリン¹⁵⁾を用いる技術が開発され

ている。

4.2 疎水基変性アルカリ可溶型エマルション

疎水基変性アルカリ可溶 (または膨潤) エマルション (HASE) は、不飽和カルボン酸共重合体にマクロモノマーの疎水基が担持した構造を持つ中程度ないし高分子量のアニオン性ポリアクリレートである。製品の酸性条件下 (pH 2~5) ではエマルションであるが、アルカリで中和する (pH 7~10) ことにより可溶化あるいは膨潤して増粘性を発揮する。

HASE は例えばアクリル酸エチル (EA) とメタクリル酸 (MAA)、会合性モノマー (A-M) を乳化共重合することより容易に合成できる。会合性モノマーとしては、アルコキシポリエチレングリコールメタクリレート¹⁶⁾、トリステチルフェノキシポリエチレングリコールメタクリレート¹⁷⁾等が用いられる。

会合性モノマーの疎水基が小さい場合はニュートン流動に近い挙動を示すが、大きくなると擬塑性流動を示すようになり、増粘性も大きくなる。ポリマーの分子量も物性に影響し、低分子量では高分子界面活性剤の性質を示すが、高分子量になるにつれて、レオロジー改質剤から増粘剤の性格が強くなる。

ドデシロキシポリエチレングリコール (25mol) メタクリレートと 2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウムのランダム共重合体の刺激応答性挙動について、 $C_{12}E_{25}$ 残基の会合によるポリマー鎖間の相互作用とポリマー濃度・電解質濃度・ずり速度との関係が研究されている¹⁸⁾。分子間の会合数が変わることによって、定常ずり粘度はずり速度が低領域・中領域・高領域と高くなるに従い、ニュートン流動からダイラタンシーを経て擬塑性へと変化する。

疎水基がもっとバルキーなベヘニロキシポリエチレングリコール (25mol) メタクリレート、トリステチルフェノキシポリエチレングリコール (25mol) メタクリレートが会合性モノマーとして市販されている。(図 6)

EA/MAA/A-T の wt% が 56/40/4 のモノマー組成で合成された会合性増粘剤 (以下 AT) を用いてスチレン-アクリル系のセミグロスペイントを調製し、粘度のずり速度依存性と動的粘弾性を測定した。長鎖アルキルの疎水基を持つ BEM の AT は、多環型疎水基の SEM-25 の AT よりも擬塑性の傾向が強く、低ずり速度で高い粘度を示した。直鎖構造の方が低ずり条件下でより多くの会合点を生成しやすいと考えられる。一方、中程度以上のずり速度では、逆に SEM-25 の AT の方が高い粘度を与える。BEM の方が会合点の乖離が起りやすいためと考えられる。BEM の AT は損失正接

SIPOMER BEM (Rhodia)

SIPOMER SEM-25 (Rhodia)

図6 会合性モノマーの構造

$\tan \theta < 1$ ($G' > G''$) でより弾性成分が高く, SEM-25 の AT は逆に $\tan \theta > 1$ でより粘性成分が高い。AT の設計から適切な疎水基を選択することによって, レオロジー設計の幅を広げることが可能になることが期待できる¹⁹⁾。

4.3 その他の会合性増粘剤

ウレタン系 (HEUR) とアクリル系 (HASE) 以外にも, 疎水基変性タイプの増粘剤・レオロジー改質剤は広く実用化されている。セルロース系は電解質や pH に対する安定性を保持しながらより増粘性を高めている。ウレタン系とアクリル系の混成型も登場している。その例をいくつか挙げておく²⁰⁾。

HEET : 疎水基変性ポリオキシエチレンエーテル

HMHEC : 疎水基変性ヒドロキシエチルセルロース

HMEHEC : 疎水基変性エチルヒドロキシエチルセルロース

HEURASE : 疎水基変性ポリオキシエチレンウレタン
アルカリ膨潤型エマルジョン

表3には, HEC と3種の会合性増粘剤の特徴をまと

めた。

5. おわりに

増粘剤・レオロジー改質剤について, 基礎的な事柄も交えて最近の話題を中心に概説した。会合性増粘剤は, 1980年代から市場に登場したが, 近年の VOC 削減等の環境問題に呼応した水系塗料の再評価に伴い, 改めて脚光を浴びている。塗膜適性の調整は長年の経験と勘に頼った絶妙の奥義であったが, コーティング成分間の相互作用や流体の粘弾性挙動を解析することで, 科学的なアプローチが取り入れられつつある。従来, 応用の分野においては, 粘度と TI 値 (チキソトロピックインデックス) だけで記述してきた増粘の世界が, 分子論的なレオロジーの改質の世界へ進化したとも言えるだろう。こうした高度のレオロジー特性の構築に, 分子設計の可能な会合性増粘剤の技術開発が果たす役割は益々広がってゆくものと思われる。

表3 主な増粘剤の特徴

	ヒドロキシエチルセルロース (HEC)	疎水基変性ヒドロキシエチルセルロース (HMHEC)	疎水基変性アルカリ可溶型エマルジョン (HASE)	疎水基変性ポリオキシエチレンウレタン樹脂 (HEUR)
長所	顔料混和性 貯蔵安定性 たるみ防止 耐水性	ハネ防止 腐食防止	高光沢 レオロジーの多様性 経済性 扱いやすさ (低粘度) 耐汚染性	レベリング フィルム形成 ハネ防止 耐腐食性 スプレー適性
短所	レベリング フィルム形成 ハネ 光沢 取扱いにくさ (粉体)	取扱いにくさ (粉体) 腐敗性	アルカリ中和の必要性 耐アルカリ性 初期の耐水性	顔料による粘度低下 希釈による粘度低下 製品の高粘度 曇り・表面移行 たるみ

文 献

- 1) 中川鶴太郎 “レオロジー” 第2版, 岩波全書 (1978)
- 2) JIS K5500 “塗料用語” (1977)
- 3) 磯直道, 水野治夫, 小川廣男, “食品のレオロジー” 成山堂書店 (1998)
- 4) 上田隆宣, 色材協会関西支部塗料講座, **33**, 113 (2000)
- 5) 谷口仁, 塗料・塗装講座テキスト **3**, 35 (2001)
- 6) A. Farooq, “Handbook of Detergents”, Surfactant Science Series, **82**, 757 (1999)
- 7) 資生堂, 特開 2003-95881
- 8) 東ソー, 特開 2000-169207
- 9) エステー化学, 特開 2002-209988
- 10) 上田一義, 高分子加工, **52**, 271 (2003)
- 11) 堀米操, 日本レオロジー学会誌, **29**, 175 (2001)
- 12) P. Kalenda, *Pigment & Resin Technology*, **31**, 284 (2002)
- 13) M-R Tarng, M. Chen, J. E. Glass and J. G. Dickinson, *Journal of Coatings Technology*, **74**, 45 (2002)
- 14) ヘンケル, 特表 2000-503056
- 15) ロース&ハース, 特許第 3055816 (2000)
- 16) The Dow Chemical Company, USP 4, 384, 096 (1983)
- 17) Rhodia, USP 5, 770, 760 (1998)
- 18) 橋爪章仁, 森島洋太郎, 高分子, **51**, 232 (2002)
- 19) D. Rita, C. Picuti, RHODIA Technical Report (2002)
- 20) G. D. Shay, The Dow Chemical Company, Technical seminar, (2003)