展 望

新しい水溶性高分子

町 田 誠 之

1. ま え が き

「高分子」という言葉から、普通はただちに強靱な合成繊維や合成樹脂を連想するものである。実際に高分子工業の発展はすばらしいものがあり、日進月歩でますます耐久性、耐熱性、強靱性のすぐれた製品が開発され、応用されている。

これに対して「水溶性高分子」は地味な存在であり、高分子は不溶不融の化合物であるという先入観にとらわれた場合には、忘れられる場合もありがちである。

けれども、多糖類、タンパク質、核酸などの天然高分子は古くから知られ、工業的にはデンプンやカゼインなどが接着剤、ノリ剤、その他に広く利用されていた。そしてこれらのものの性能を向上させるために、化学的に加工したり、また、もともと不溶性のセルロースなどを、水溶性の誘導体（たとえばカルボキシメチルセルロース）に変えて用いることも行なわれてきた。目立たない存在のようではあるが、水溶性高分子は意外に多方面の工業に応用されており、莫大な量が消費されている。

ことに最近では、合成高分子が次第に重要な位置を占めるようになってきた。はじめはポリビニルアルコールやポリアクリル酸ソーダなどが利用されたが、その後新しい水溶性高分子がいろいろ合成されて、この方面の研究分野も次第ににぎやかになっている。そこで、これらの話題について、筆者の取りあつかった範囲での管見を平易に述べて展望を試みたいと思う。

2. 一般的な性質について

はじめに、水溶性高分子の全容をみるために、その取得法による分類を表1に示す。

一般に物質の溶解は系の自由エネルギーの減少する方

向に起るもので、混合エネルギーからの寄与と、混合エントロピーの効果とから成るものと説明されている。そしてこれは分子の個性によつて支配されるものである。経験的に知られていることは、似た構造あるいは性質のもの同士がよく溶け合うということである。しかし似た構造とはなにかということは、正確に示すことはむずかしい。いろいろな複雑な物理的、化学的な因子が関係している。

表 1 水溶性高分子化合物の取得法による分類

種 類	物 質 例
天然高分子	動物性 植物性 ゼラチン、カゼイン、アルブミン ペクチン酸、アルギン酸、アラビアゴム、トロロアオイ粘質物
半合成高分子	セルロース系 デンプン系 カルボキシメチルセルロース、ヒドロオキシメチルセルロース リン酸デンプン、シアノエチルデンプン
合成高分子	縮合重合型 付加重合型 単独重合体 共重合体 高分子反応生成物 尿素—ホルムアルデヒド縮合物、アミン・エピクロロヒドリン縮合物 ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸ソーダ、ポリアクリルアミド、ポリエチレンオキシド、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンイミン 普通共重合体、グラフト共重合体、ブロック共重合体 ポリスチレンスルホン酸ソーダ、ポリアクリル酸ヒドラジド

表 2 水溶性におよぼす高分子の個性

1. 化学構造	極性基の種類と数
2. 分子量 (重合度)	
3. 分子形態	鎖状か球状か 屈曲性 分枝度 架橋度
4. 結 晶 性	

New Water-Soluble Polymers

SEISHI MACHIDA, Chemical Laboratory of Textile Fibers, Kyoto University of Industrial Arts and Textile Fibers, Kita-ku, Kyoto, Japan
京都工芸繊維大学繊維学部 教授

表 3 極性基の種類

1. 陰イオン性基	
カルボキシル基	-COOH
スルホン基	-SO ₃ H
硫酸エステル基	-O·SO ₃ H
リン酸エステル基	-O·PO(OH) ₂
2. 陽イオン性基	
第一アミン基 (アミノ基)	-NH ₂
第二アミン基 (イミノ基)	-NH-
第三アミン基	>N-
第四アンモニウム塩基	$\geq N < \begin{smallmatrix} R \\ X \end{smallmatrix}$
3. 非イオン性基	
エーテル基	-O-
ヒドロキシル基	-OH
エステル基	-COO-
ニトリル基	-CN
アミド基	-CONH ₂
イミド基	-CONH-

水に溶ける場合、その分子はいわゆる親水性基をもつことが必要であるといわれる。つまり水との相互作用の強い極性基の存在である。その上、高分子化合物が水溶性であるためには、他にも関連した性質が存在する。それらをまとめると表2に示すことができる。

極性基とは、成分原子の電気陰性度の相違によって電子雲の分布がかたより、正負の電荷の重心が一致せずに双極子を形成する原子団である。イオン化を起こしたり水素結合をつくりやすい性質をもつものであり、溶解性に最も重要な関係をもつ。これを表3に示す。

高分子化合物は当然に、その重合度が溶解性に影響する。高重合度のものほど溶解性が悪く、膨潤して溶解するのに時間を要する。同じ構成単位をもつ高分子でも、その結合の仕方、あるいは全体の分子形態によっても溶解性が左右される。分枝の多いものほど、また分子が屈曲しやすい形をとるものほど溶解性が良い。分子鎖の間に架橋結合が起こる場合には、著しく溶解性が減少する。高分子が高度の結晶性の場合には、親水性基を有していても水に溶けない場合もある。これは結晶が強い格子エネルギーをもつため、濃硫酸や、酸化銅アンモニア溶液など極性の非常に強い溶媒を用いないと溶解しない。そして pH の変化や電解質の添加などによって水溶性にすることができる場合もある。

親水性高分子を水中に入れる場合に、一般に高分子は水によって強く膨潤し、この膨潤が無限度に行なわれたときに溶解したことになる。高分子が水中に入られると、同種分子間の van der Waals 力による集合が破れ、異種分子間にその結合が現われてくる。高分子間、または水分子間の引力よりも、高分子と水分子との間の引力が大きい時には、両種の分子は接近して結合する。

すなわち水和の現象がおこる。水和は主として水分子が高分子の極性基に結合しておこるから、極性基の極性の強いほど、そしてその数が多いほど溶けやすいことになる。高分子が結晶性の場合には、その微結晶の格子エネルギーが強い時には水が侵入し難い場合もある。また高分子が高重合度の場合には、その分子間の作用範囲が大きいので、その平行した分子鎖間に水分子が侵入しても、大きな分子が自由に動き得るまでにならない場合もある。つまり、結晶化度や分子量にはある限界があることになる。

水溶性高分子を得るには、親水性基をもった単量体を重合させるか、あるいは既存の高分子に高分子反応によって親水性基を導入すればよい。また親水性基をもっている結晶性の高い高分子に対しては、置換反応によってその水素結合を破れば溶解性を与えることができる。水溶性高分子が水に溶けると、多くの場合、粘度の高いコロイド溶液を与える。分子1個が1個のいわゆる親水性コロイドの粒子となって分散する。分子内の親水性部分と疎水性(親油性)部分との割合によっては、界面活性剤としての作用を示すことがあるが、この場合も通常は分子1個が1個のミセルをつくる。

親水性基の種類によって、非イオン性、陽イオン性、陰イオン性、両性イオン性の水溶液が得られる。その代表的な例を表4に示す。

親水性基がイオン性を示す場合には、いわゆる高分子電解質として特徴的な性質を示す。たとえば、粘度、浸

表 4 水溶性高分子化合物のイオン性による分類

イオン性	物質例
陰イオン性	ポリアクリル酸ソーダ、ポリメタクリル酸ソーダ、ポリビニルスルホン酸ソーダ
陽イオン性	ポリビニルピリジン、ポリビニルイミダゾール、ポリエチレンジアミン
両イオン性	ビニルイミダゾール-イタコン酸共重合体
非イオン性	ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキシド

図 1 ポリビニルアルコールの組成と性質

透圧、拡散、膜平衡、解離性、イオン活量、導電率、輸率、界面電気的性質などによって、低分子電解質や非電離性高分子とは著しく異なった現象を現わす。

線状の高分子は水溶液中においてブラウン運動により、時には分子鎖同志が部分的に会合して、水素結合などによって結ばれると、沈殿を生成してくることもある。溶液を濃縮して水を除くとゲル状になり、乾燥

すると角質化して再び水に溶け難くなる場合が多い。分子に側鎖が多いものでは結晶化がさまたげられ、脱水乾燥した固体は柔かくて水によって再び容易に溶液とされる。たとえばポリビニルアルコールでは、分子量と残存アセチル基量によって、このような関係は図1のように示される。

図1にみられるように、分子量が一定の場合には、ポリ酢酸ビニルの加水分解度の高いほど、水溶液から再成されたポリビニルアルコールの物理的性質は強いものとなり、またその加水分解度が一定の場合には、分子量の高いものほど強いポリビニルアルコールが再成される。つまり分子量も加水分解度も低いほど水によく溶けて水溶液として取り扱いやすいことになる。また、たとえばある加水分解度P以下ではアセチル基のために親水性がなく、これ以上ではよく水にとけるが、加水分解度が100%に近づくほど水素結合を起しやすくなって、かえって親水性や水溶性が減少する。ポリビニルメチルエーテルには、冷水に可溶で温水に難溶のものがあるのも同様に考慮することができる。このような性質に基き適当な性質のものが合成糊料などとして用いられる²⁾。

図2 ポリアクリル酸エチル部分加水分解物水溶液中の繊維沈降速度

1. 70% 加水分解, 2. 80% 加水分解, 3. 90% 加水分解

表5 繊維沈降試験前後のポリアクリル酸エチル部分加水分解物水溶液の相対粘度 (カッコ内は測定後の値)

濃度 (%)	0	0.004	0.008	0.016	0.032	0.064	0.128
加水分解度 (%)							
70	1.00 (1.00)	1.02 (1.00)	1.07 (1.05)	1.22 (1.09)	1.41 (1.28)	1.67 (1.53)	2.17 (1.98)
80	1.00 (1.00)	1.07 (1.04)	1.12 (1.09)	1.27 (1.23)	1.51 (1.42)	1.89 (1.78)	2.40 (2.17)
90	1.00 (1.00)	1.12 (1.05)	1.28 (1.06)	1.44 (1.14)	1.67 (1.38)	2.19 (1.78)	2.98 (2.32)

3. 分散作用について

水溶性高分子の水溶液の性質のうち、工業的に興味が重要なのは、他の分散疎水粒子に対する、いわゆる保護作用および増感作用である。すなわち水にけん濁している粒子に対して水溶性高分子が作用して、その分散が保護され安定化される場合と、粒子が不安定にされて凝集しやすくなる現象である。この両作用は全く相反する現象であるが、水溶性高分子の性質や添加量によっていずれかの作用が現われる。けん濁粒子の表面に高分子が吸着して起こす現象である。この作用は工業的にいろいろな方面に利用できるが、本誌の性質上から筆者が製紙に応用した一例だけを述べてみよう³⁾。

製紙はパルプ繊維を水に分散させ、これを網でこして繊維を薄い層にして乾燥するものである。繊維をむらなく均一にからみ合わせることで、品質に最も大切な関係をもち、ことに製紙のスPEED化によってこの均一分散が切実な問題となる。それでたとえば分散剤としてポリアクリル酸エチル (分子量約100万) の部分加水分解物をつくり、各濃度の水溶液にしてこの中でパルプ繊維の沈降速度を比較すると、図2のような結果が得られる。

ここに沈降開始後600秒までの平均沈降速度を各場合に求めて、分散剤を含まない場合に対する比を相対沈降速度とした。また測定前後の各溶液の粘度を表5に示す。

図2にみられるように、濃度が約0.016%以上では濃度の増加とともに粘度を増し、分散能を増大する。そしてこの濃度以上では繊維の沈降を水だけの場合より逆に速めて凝集作用を示す。これは繊維の表面に高分子が吸着する結果起こるものと考えられ、実際に表5の粘度変化から吸着がうかがえる。高分子の濃度が高いとき (今の場合約0.032%以上) は繊維に対して多数の高分子が吸着して表面を保護して分散を安定化し、さらに高濃度では粘度の高い溶液となって繊維の沈降を一そうおそくする。粘度を高くするには高分子の重合度の高いことが

望ましいが、表5の示すように、同一重合度のものでも加水分解度の高く、つまり親水性基の多いものほど高粘度で効果的であることがわかる。

これに対して高分子の濃度が低いとき（今の場合約0.008%以下）は、繊維に吸着される高分子が少ないために、繊維間の接近、架橋を誘発し、大きな塊とし、しかも溶液粘度が低いために沈降速度を速くし、つまり凝集作用を示す。図2の結果から、同一重合度の高分子では、親水性の強いものほど高濃度での分散効果が高く、低濃度での凝集効果が低い。反対に親水性の弱いものほど高濃度での分散効果は低く、低濃度での凝集効果は高い。

このような性質は高分子の官能性と立体構造とに関係づけられる。すなわち線状高分子にイオン性基が多く導入されるほど、各極性基間の電気的反撥によって分子が伸びた形になり、繊維に吸着しやすくなり、溶液粘度も増し、濃度が高いほど繊維表面は十分に吸着被覆され、表面電位も高くなって反撥力が強くなり、よく分散されるようになる。親水性基の少ない高分子は水中では糸まり状になり、粘度も低く、繊維に吸着されにくく、低濃度ではかえって繊維間の接触、架橋を誘発して凝集作用を現わすようになると考えられる⁴⁾。したがってこの種の高分子電解質の溶液に他の強電解質を添加すると、対イオンの固定作用によって高分子の電離度が減少され、分子形状が変化し、粘度を低下し、分子内の電離性部分と非電離性部分との機能の相対的な変化に応じて、繊維表面に対する吸着性が変化し、分散性、凝集性が変わる⁵⁾。

ポリエチレンオキシドのような非電離性の高分子は他の電解質の影響を受けることなく、疎水性の繊維に対しても良好な分散効果を示し、その効果は分子量が300万～400万の範囲のものが最良であることが知られている¹⁸⁾。

4. 凝集作用について

次に水溶性高分子の増感作用であるが、前述のように、これは一般に凝集作用として知られている。懸濁粒子を凝結させることは古くから各方面に、いろいろな方法が行なわれている⁶⁾。ここでも筆者が製紙に応用した一例を述べてみよう。製紙においては紙料に填料を加えたり、サイズを施したりすることは普通に行なわれることで、これは無機物や疎水性物質の粒子を繊維の表面に、均一にしかも強固に付着させることである。処理は叩解中に行なわれることが多いが、この時繊維も添加物粒子も負に帯電しているために付着し難く、一般には硫酸バンドを加えてその陽荷電を媒介して吸着を行なわせ

表6 けん濁物に対する高分子凝集剤の効果

けん濁物の粒度 (cm)	凝集剤の種類			
	低重合体		高重合体	
	反対イオン	同イオンまたは非イオン性	反対イオン	同イオンまたは非イオン性
粗粒 ($1 \times 10^{-1} \sim 1 \times 10^{-2}$)	△	△	○	○
細粒 ($1 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^{-4}$)	○	○	○	○
コロイド状 ($< 1 \times 10^{-4}$)	○	×	○	×, △

ている。しかし各種の紙が製造されるようになると添加剤もいろいろなものが使用され、硫酸バンドの使用も不便をきたすことがあり、最近では水溶性高分子の利用が脚光をあびるようになってきた。

ところで、高分子による疎水粒子の凝集については各方面で多くの研究が行なわれ、各種の高分子凝集剤の利用が開発されている。これらの研究結果をまとめると、各種の大きさのけん濁粒子に対する凝集剤の性質が表6のように表わされる⁵⁾。○印は有効、△は部分的に有効、×は無効を示す。

表6をみると、けん濁粒子の表面荷電と反対の荷電をもつイオン性の高重合度の化合物が、最も効果的であることがわかる。製紙の場合には、繊維も添加剤も負に荷電しているのが普通であるから、これを定着させるには、陽性の高分子が適していることになる。

陽性の高分子つまりカチオン性高分子電解質は従来知られているものが比較的少ない。筆者はまず高分子反応によってポリアクリルアミドに陽性基を導入することを試み、ホルムアルデヒドによってメチロール化したのち、さらにジメチルアミンを反応させて、N-ジメチルアミノメチルポリアクリルアミド(Ⅰ)を得た⁶⁾。

また、ポリアクリル酸メチルまたはポリアクリルアミドにヒドラジンヒドレート反応させて、ポリアクリル酸ヒドラジド(Ⅱ)を合成した⁷⁾。

いずれの場合も置換率は75～85%で、もとの高分子の重合度や置換率を調節して適当な性質の重合体を得られる。これらの重合体は薄い塩酸溶液中において陽性高分子電解質の性質を示し、製紙の際のパルプ添加剤に利

用すると、優れたサイズ定着効果と紙力増強効果を示すことが証明された⁷⁾。このほかスチレンなどの重合体にアミノ置換を行なっても水溶性の陽性高分子が得られ、石油樹脂にアミノ基を導入しても同様の作用を示す化合物が得られる⁸⁾。

陽性の単量体は非常に数少ないが、ビニルピリジンやビニルイミダゾールの重合体は知られている。2-メチル-N-ビニルイミダゾールの重合体はその中和滴定曲線から、水中では比較的伸びた形状をとりやすいことが知られる⁹⁾。この単量体はたとえばアクリルアミドと共重合させることもでき、この場合にアクリルアミドに対して2-メチル-N-ビニルイミダゾールを1%混合して共重合させるだけで、希塩酸溶液中で完全な陽性を示す高分子が得られる¹⁰⁾。この共重合体(Ⅲ)を製紙におけるパルプ添加剤に利用すると、最初の混合比が4~5%のものが最高のサイズ定着と紙力増強との効果を示す。この組成の共重合体は性状がゼラチンに類似しているともいわれていることは興味がある¹¹⁾。

2-メチル-N-ビニルイミダゾールは、またイタコン酸やアクリル酸メチルとも共重することができ¹²⁾。前者の共重合体(Ⅳ)および後者の加水分解物(Ⅴ)は両性電解質の性質を示す。

これらの両性高分子は今後多くの応用が期待される。

5. ポリエチレンイミンについて

陽性高分子としてポリエチレンイミンは以前から知られている¹³⁾。紙の耐水性を向上させるとか、ビニロンの染色性を改善するとかの用途が知られているが、単量体の取扱いが不便とか、高重合度の重合体を得難いなどの欠点も認められている。

筆者はポリエチレンイミンにポリアクリルアミド部分加水分解物を結合させることにより、興味ある両性電解高合子を得た¹⁴⁾。

ここに生成した複合体は、ポリアクリルアミドの加水分解度、両成分の混合比、重合度、溶液のpHなどによって全体のイオン性を調節することができる。すなわちポリアクリルアミドの加水分解度が高いほど、ポリエチレンイミンの混合が少ないほど、溶液のpHが大きいかほど陰性を強く示し、それぞれが反対の場合には陽性を強く示す。両イオン性が釣合った時は中性となり、溶解度は減少して時には白濁を生じるが、酸またはアルカリを加えてバランスを破るか、加熱すれば透明になる。

この複合体は、両成分を単独で使用するよりも遙かに強力な凝集作用を示す。たとえば製紙の際の添加剤に用いる場合には、ポリアクリルアミドの加水分解度は少くとも1%以上、実用的には2~10%が適当で、これに対するポリエチレンイミンの混合は95:5から20:80の範囲がよい。これを用いてサイズの効果は非常に向上し、紙の強度が改良される¹⁴⁾。また白水の浄化にも卓効を示す。酸性のみならず、中性、アルカリ性でも利用できる点で応用範囲が広い。パルプ添加剤とすると、硫酸バンドと併用しても良く、この時は従来のアニオン性のポリアクリルアミド部分加水分解物と同様の機構で繊維に定着し、また硫酸バンドを併用しない時はカチオン性高分子として繊維に直接に定着する。同じ原理によって、ポリアクリルアミド部分加水分解物のかわりに、アルギン酸ソーダ、カルボキシメチルセルロース、酸化デンプンなどを用いても同様な顕著な効果を示すことも知られる¹⁵⁾。ポリエチレンイミンはまたエピクロロヒドリンと縮合させて紙の耐水性を向上させるのにも利用できる¹⁶⁾。

6. あとがき

以上、主として筆者の研究に基づいて、水溶性高分子について現象論的に記述した。その分散作用および凝集作用は高分子の吸着によって現われる現象で、その機構に関しては理論的にも多くの研究が行なわれている¹⁷⁾。懸濁水に水溶性高分子が加えられた場合における、粒子の沈降速度、最終沈殿容積、液の清澄性、口過速度などの変化を測定して解析が行なわれている。これらの値と高分子のイオン性、分子形状、分子量、水中における分子の拡がりなどとの関係が論じられているが、測定の条件たとえばかきまぜなどの条件によって影響を受けやすいこともある。これらの理論的な研究についてはここで割愛する。

要するに水溶性高分子は、その分散作用を利用して、染料、顔料、医薬、農薬、セメントなどの分散剤や浮遊

選鉱剤などとして¹⁹⁾、また洗たくの際の再汚染防止剤などにも応用される²⁰⁾。そしてその凝集作用を利用すれば、上下水処理、廃水処理、鉱石スラリーの凝結、埋立土砂の沈降促進、顔料、染料の凝集、土質改良など多方面に応用される²¹⁾。目的に応じた高分子がいろいろ合成されて興味ある分野が開かれている。本誌の性質上、ここでは繊維工業に関係した部分のみを、与えられた頁数だけ、つとめて平易に記述するに止めたものである。

文 献

- 1) R. L. Davidson, M. Sittig, "Water-Soluble Resins", Reinhold Publ. Corp. (1962) など
- 2) 町田誠之; 織学誌, 19, 66 (1963),
- 3) 町田誠之, 吉野泰; 織学誌, 18, 142, 981(1960)
- 4) A. S. Michaels, *Ind. Eng. Chem.*, 46, 1485 (1954)
- 5) 野田道宏; 日化, 82, 1611 (1961)
- 6) 町田誠之, 西久保敏規, 田中逸雄; 有合化, 23, 510 (1965)
- 7) 町田誠之, 吉井 典, 山田秀人; 紙パ技協誌, 19, 440 (1965); 町田誠之, 荒木幹夫, 柳原敏之, 紙パ技協誌; 21, 401 (1967); 日特公, 昭 43-4524.
- 8) 町田誠之, 佐野準治; 織学誌, 22, 179 (1966)
- 9) 町田誠之, 服部国彦; 有合化, 25, 324 (1967)
- 10) 町田誠之, 斎藤 博; 織学誌, 23, 301 (1967)
- 11) 矢野哲夫, 伊藤 昇, 井口 茂; 写真学誌, 29, 17, 22 (1966)
- 12) 町田誠之, 清水靖之, 牧田輝夫; 紙パ技協誌, 21, 352 (1967)
- 13) 町田誠之; 化学の領域, 16, 865 (1962)
- 14) 町田誠之, 吉井 典, 山田秀人; 紙パ技協誌, 19, 353 (1965)
- 15) 町田誠之, 吉井 典, 山田秀人; 紙パ技協誌, 19, 389 (1965); 日特公, 昭 41-18401.
- 16) 町田誠之, 荒木幹夫, 柳田佑二, 松原 隆; 紙パ技協誌, 21, 432 (1967)
- 17) T. W. Healy, V. K. LaMer, *J. Colloid Sci.*, 19, 323 (1964); K. Sakaguchi, K. Nagasa, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 39, 88 (1966) など
- 18) 錦織慎徳, 町田誠之; 紙パ技協誌, 18, 273(1964)
- 19) 根来健二, 染色工業, 6, 619 (1958) など
- 20) 錦織慎徳, 町田誠之; 織学誌投稿中 (24, No. 4)
- 21) 野田道宏; 工業用水, 3, 178 (1957); 化学工業; 10, 122 (1959); 13, 343, 458 (1962); 中村浩; 高分子; 7, 467 (1958); 佐々木壮吉; 高分子, 8, 612(1959); 東久保勝彦; 高分子, 10, 957(1961) 喜田大三; 高分子, 10, 962 (1961); 本山良三, 芝原康夫; 化学と工業, 14, 730 (1961); 浮橋寛, 八幡屋正; 化学と工業, 14, 1000 (1961); 喜田大三, 川口桂三郎; 材料, 13, 786 (1964) など
(昭和 42 年 9 月 29 日受理)