力は本実験の範囲ではあまり良好でない。有機溶剤にはよく溶解するが、油類には一般に不溶性で、これらの油類に対する乳孔性も良くない。

3・2 ケン化物について

ポリオキシアルキレングリコール化ポリビニルアルコールの性能測定を行なった。一般にケン化によって著しく親水性が増加する。これは未ケン化物の場合水に不溶性であったポリプロピレングリコール系の重合物が水溶性となることから明らかである。PPG 系ケン化物の表面張力低下能は良好であるが、PEG 系はポリビニルアルコールと同程度の低い界面活性を有するに過ぎない。油溶性は全般的に不良であるが、乳化性はかなり良好で、オリーブ油、ヒマシ油、トリクレンなどの広範囲の油類、有機溶剤に対しても有効な点は従来の市販界面活性剤には認められない大きな特性である。固体粒子の分散懸垂性は不良で、むしろ沈降促進の傾向があることを認めた。以上は本実験の範囲においての結論であるが、ポリオキシアルキレングリコールと VAc の初濃度

比の変化、ポリプロピレングリコールの分子量の変化、さらにポリブチレングリコールなどの他のポリオキシアルキレングリコールについての検討を行なうことにより新しい特色のあるものが見出されるのではないかと考える。

終始ご指導を賜った 京都大学工学部高分子化学教室 桜田一郎先生、野間夫之先生に深謝致します。また本研究の発表を許された会社当局、ご協力を得た諸氏に感謝します。本研究は日本薬学会近畿支部大会 (1959 年 10 月) で発表した。

(昭和 37 年 3 月 26 日受理)

文 献

- 1) 小西, 石束, 高分子に投稿済, 要旨: 第一工業製薬 (株) 社報, **300**, 31 (1962), **301**, 4 (1962)
- 2) 小西, 石束, 高分子, **17**, 125 (1960)
- 3) 後藤, 菅野, 膠質化学討論会 (1955)
J.V. Karabinos, J.J. Herzdra, *Soap & Chem. Specialities*, **31**, 49 (1955)
後藤, “界面活性剤”, (第一工業製薬 (株) 版 1955)
- 4) 第一工業製薬 (株) 社報, **230**, 4 (1956)
同 誌, **238**, 14 (1956)

高分子界面活性剤の研究 (第 11 報)

ポリビニルアルコール硫酸エステル合成と性能

小 西 尧*・石 束 哲 男*

Studies on Polymer Surfactant. XI.

Synthesis and Properties of Polyvinyl Alcohol Sulfate

Hikaru KONISHI and Tetsuo ISHIZUKA

Abstract

Polyvinyl alcohol having various degrees of polymerization was sulfated by sulfamic acid.

A catalytic action was found at these sulfations for urea and for other kind of alkylamines. Purification of these sulfates was difficult. Sulfated polyvinyl alcohols were swelling easily by water and were easily soluble in water. These sulfates have good accelerative capacity for precipitation of sand, consequently for reclamation work to which these polymer surfactants may find a new application.

1 緒 言

本研究第 5 報¹⁾でアルキル化ポリビニルアルコールの硫酸化を行ない、アルキル化ポリビニルアルコール系陰イオン界面活性剤を合成したことを報告したが、その予備試験的にポリビニルアルコール (以下 PVA と略す) のスルファミン酸による硫酸エステルの合成および性能測定を行なった。PVA の硫酸化に関しては桜田, 円城

ら²⁾の濃硫酸による PVA 硫酸エステルバリウム塩の報告、江上, 寺山, 吉崎ら³⁾のピリジン, クロルスルホン酸による報告があり、さらに岡村ら⁴⁾の濃硫酸、発煙硫酸で処理することによる陽イオン交換樹脂の合成に関する報告がある。これに対して小森ら⁵⁾のスルファミン酸による高級アルコールの硫酸化あるいは山口⁶⁾の一価フェノール類, プロピルアルコールなどの低級第一, 第二アルコール類の硫酸化の報告, また R.L. Burwell ら⁷⁾の第二アルコールあるいはセルロースのスルファミン酸による硫酸化の方法についての特許が見出される。著者はこれらを参考として PVA の硫酸化を行なった。

* 第一工業製薬株式会社研究部 (京都市下京区七条千本)
Research Laboratory, Dai-ich Kōgyō Seiyaku Co., Ltd.

2 実験方法

実験に使用した PVA は市販または自製の平均重合度 500, 600, 1000, 1400 のものを常法に従い再沈殿して精製した。スルファミン酸は標準試薬純度 99% のもの、触媒としての尿素、ヘキシルアミン、ドデシルアミンは試薬一級品を使用した。硫酸化の方法は前述の第 5 報¹⁾と同様に行なった。中和物の一部についてはセロファン

膜で透析してさらに精製した。生成物の分析は種々検討の結果つぎのようにして行なった。全 SO₃ 含有量はアルカリ剤で分解して BaCl₂ を使用し重量法で定量した。

全 SO₃ = 灰分 (g) × 34.3 / 試料 (g)

無機性の SO₃ 含有量はこの場合 PVA およびその硫酸化物がアルコールによって沈殿するため一般のアルキル硫酸エステルアルコール不溶分定量法によって定量不可能であるので、試料の 50% エチルアルコール溶液を 1/10 N カセイカリで滴定した。この方法では未反応のスルファミン酸およびそのアンモニウム塩などが無機性 SO₃ 含有量として定量される。

無機 SO₃ (%) = 1/10 N KOH (cc 数) × 0.8 / 試料 (g) したがって有機結合 SO₃ 含有量は全 SO₃ 含有量よりこの無機 SO₃ 量を差し引いたものとなるが、前述のような定量法をとったので厳密な意味のものではない。参考に 30 ± 0.1°C で各試料の 4 ないし 5 種の濃度 (g/100 cc) の水溶液について常法に基づいて粘度測定を行なった。

性能としては最近話題となっている工場用地獲得のための海岸埋立において埋立作業の促進に土砂沈降促進剤の要望があったので、土砂沈降促進性を他の一般市販界面活性剤と比較した。測定法はつぎのような方法をとった。沈降対象物としては海底土砂塊を粉碎し Tayler の標準フルイの 10 メッシュのものでフルイ分けし、粒度 10 メッシュ以上の細粒を使用し、これは湿度を一定にして保存した。水は清澄な海水を使用した。測定は 50 cc の共センシリンダーに前記の海砂 5 g を取り、これに添加剤 (製品 0.1% 海水溶液) 45 cc を管壁に沿って添加した後密センし、100 回上下に振りまぜた後さらに倒立法で 100 回振りまぜる。このかくはん混合を終わり静置したときより一定時間ごとに沈降土砂の上部水面と汚濁層との境界面にあたるシリンダーの目盛 (cc) を読みとる。したがって時間の経過とともにこの数字が速く減少するほど沈降速度は速く、沈降促進能がすぐれていると判定する。

表-1 ポリビニルアルコールのスルファミン酸による硫酸化 (その 1)

実験番号		11	12	13	14	15	18	19	20	21
ポリビニルアルコール	重合度	500	1100	1100	—	1100	1100	1400	1400	1400
	使用量 mol	0.25	0.20	0.20	—	0.10	0.027	0.27	0.27	0.27
	残存酢酸基量 mol%	0.28	0.79	0.79	—	0.79	11.00	1.63	1.63	1.63
スルファミン酸	使用量 mol	0.30	0.018	0.018	0.1	—	0.027	0.02	0.02	0.02
	SFA/PVA mol 比	1.20	0.09	0.09	—	—	1.0	0.08	0.08	0.08
触媒	品名	尿素	—	尿素	尿素	尿素	尿素	ドデシルアミン	ヘキシルアミン	—
	使用量 mol	0.2	—	0.02	0.1	0.01	0.027	0.005	0.01	—
温度 (°C)	130~135	130~140	130~140	135~140	130	130	130~140	130~140	130~140	130~140
	時間 (min)	10	30	30	30	30	5	30	30	30

3 実験結果

市販または自製の精製 PVA をスルファミン酸単独あるいは触媒の存在下で硫酸化した結果を表-1 に示す。対照としてスルファミン酸と尿素、PVA と尿素とを硫酸化と同条件で処理したものを参考として併記した。もちろんいずれの場合も PVA の溶解性を向上するのが目的であるので硫酸化率は低度で良いと考えすべて比較的緩和な条件で行なった。PVA の硫酸化は前記の小森, 山口, Burwell らの報告から考えてつぎのように行なわれるものと推測する。

ただし触媒を使用しない場合は第一アルコール性水酸基のみが硫酸化されるものと考え。副反応としてつぎのような反応が起こるものと推測する。

したがって生成物は種々の方法で精製すべく努力したが、これらの副生物の残存はまぬがれえなかった。前記の各生成物の分析結果を表-2 に示す。表-1, 2 の結果を総合して考えると実験 No. 11 は反応時間が短かったためにスルファミン酸と尿素が未反応で結合して残存した結果有機 SO₃ 含有量が多い。これは実験 No. 14 の結果からも推察される。No. 12 は触媒を使用していないためにスルファミンが未反応で残っている。No. 13 は反応良好であって生成物は主として硫酸エステルカリ塩となっているが、なおわずかながらアンモニウム塩が残存している。No. 14 のスルファミン酸と尿素とを硫酸化と同一条件で反応させると前記のように主としてスルファミン酸アンモニウム塩となり、アルカリで煮沸すると大半がアルカリ塩となることを知った。No. 15 では生成物をアルコールで再沈殿後、さらにソックスレー

表-2 ポリビニルアルコール硫酸化物の分析結果

試料番号	PVAS 11	12	13	14	15	18	19	20	21
項目									
全 SO ₂ %	57.59	12.57	8.89	60.00	—	2.72	10.26	15.38	6.71
無機 SO ₃ %	3.73	10.06	0	42.52	—	1.99	3.72	0.17	1.47
有機 SO ₃ %	53.86	2.51	8.89	17.48	—	0.73	6.44	15.21	5.24
S含有量%	23.04	5.03	3.56	24.00	—	1.09	4.10	6.15	2.68
N含有量%	19.44	0.33	0.16	21.11	0.61	0.98	0.01	0.02	2.53

抽出を行なってもなおいくらかの尿素が残存することが明らかとなった。No. 18 はやはり反応時間が短かったので未反応が多い。No. 19 は大部分が硫酸エステルになっており、No. 20 はさらに良く反応が行なわれている。No. 21 は No. 19, 20 との比較のためであるが、触媒を用いない場合は明らかに反応が不十分であることを示している。なお本実験によって No. 18 のように部分ケン化物でも硫酸化しうることが明らかとなった。また尿素以外にヘキシルアミン、ドデシルアミンのようなアルキルアミンも触媒効果が顕著であることを確認した。

以上の結果からさらに生成物の精製をセロファン膜による透析で行なうことを含めて、さらに検討した結果が表-3 である。分析値から見て硫酸化率は重合度の低い 600 のものが 1100 に比しやや良好である。No. 39, 41 の中和アルカリ量の大であるのは加温しながら中和したためで、したがって大部分がアルカリ塩となっている。透析は他の無機塩含有物の場合を考慮に入れて水道水で 2 日間、蒸留水で 1 日間行なったが、含窒素化合物を完全に除去することができなかった。これはアルカリ中和を行なっているので尿素付加体の残存を意味するもの

図-1 硫酸化ポリビニルアルコールの水溶液粘度 (30±0.1°C)

で、副生物の除去が困難であることを示している。これらの硫酸化生成物の水溶液の粘度測定結果を図-1 に示す。原料の PVA についてはいずれも直線が得られるが、硫酸化物のそれはすべて曲線となる。この結果については前述のように硫酸化物中に副生物が残存するので参考にしたものである。ただ本研究の硫酸化条件によってほとんど重合度低下していないと推測するが、粘度挙度に関する考察は前記の理由から保留した。

表-4 添加剤

品名	備考
マッコウアルコール硫酸エステルナトリウム塩	P=18
アルキルアールスルホン酸ナトリウム	
マッコウアルコールエチレンオキシド付加物	
ドデシルトリメチルアンモニウムクロリド	
ポリビニルアルコール硫酸エステルナトリウム塩	PVAS No. 31

図-2 沈降速度比較

表-3 ポリビニルアルコールのスルファミン酸による硫酸化 (その2)

実験番号	ポリビニルアルコール		スルファミン酸使用量 (mol)	尿素使用量 (mol)	反応温度 (°C)	反応時間 (hr)	KOH (g)	粗製物分析値			透析初濃度 (g/l)	収率/PVA (%)	透析物分析値		
	重合度	使用量 (mol)						有機 SO ₃ %	N含有量 %				有機 SO ₃ %	S含有量 %	N含有量 %
36	600	0.2	0.033	0.0033	110→110~130	{2 1}	3.04	11.63	7.11	50	18.1	4.56	1.82	—	
37	1100	0.2	0.02	0.0020	"	"	1.72	11.90	7.58	"	17.2	2.94	1.18	5.45	
39	600	0.2	0.33	0.030	"	"	27.4	—	—	"	35.2	5.91	2.36	2.69	
41	1100	0.2	0.20	0.020	"	"	16.6	—	—	"	64.8	5.83	2.33	6.72	

性能測定として高分子界面活性剤の性能の一つとして土砂の沈降促進能を測定した。高分子化合物としては最近その特異な性能として無機、有機性の微細分散物質の凝集、濃縮作用が見出され、廃水処理、土壌改良などの目的に使用されるようになったが⁸⁾、著者らは前記の性能について市販の一般界面活性剤との比較を行なった。これらの試料を一括して表-4に示す。

測定結果を図-2に示す。すなわち土砂沈降促進剤として高級アルコール硫酸エステル塩、アルキルアリースルホン酸塩のような陰イオン界面活性剤およびマッコウアルコールエチレオキシド付加物のような非イオン界面活性剤も15min程度経過すればほとんど同程度の結果となるが、ドデシルトリメチルアンモニウム塩のような陽イオン界面活性剤およびPVA硫酸エステル塩のような高分子陰イオン界面活性剤は当初より5min後には土砂の大部分が凝集沈降し、上澄み液は透明となるという著しい沈降促進能を示した。またこの結果で注目すべき他の一つは高級アルコール硫酸エステル塩が無添加の場合よりも沈降促進能が不良であるということで、これは逆に分散性の良好なことを示す一つの証明ともいえるもので、その対象物は異なるが洗浄剤として優秀なことを示す一証左とも考えられ、この分散性すなわち汚垢懸濁性が他の界面活性剤に比してすぐれているともいえるのではなかろうか。

4 総 括

ポリビニルアルコールの種々の重合度のもののスルファミン酸による硫酸化を検討し、その結果生成物は元のポリビニルアルコールに比してはるかに膨潤しやすく、溶解性が良くなることが明らかとなった。しかしながらその精製ははなはだ困難であること、また粘度測定の結

果からこの程度の硫酸化によってはその粘度低下は認めにくいこと、さらに高級アルコールその他の硫酸化の場合と同様に尿素のみならずアミン類が触媒として有効なこと、部分ケン化物も硫酸化可能なことなどが明らかとなった。

つぎに土砂沈降促進能を測定した結果従来の一般低分子界面活性剤に比して本実験の範囲ではポリビニルアルコール硫酸化物は陽イオン界面活性剤は別として格段にすぐれた性能を示すことが明らかとなり、高分子界面活性剤の新しい応用分野の開拓の上に大きな突破口が見出された訳である。

終始ご指導を賜りました京都大学工学部高分子化学教室桜田一郎先生、野間夫之先生に深謝致します。また本研究の発表を許可された田中社長始め会社関係各位、実験に協力された諸氏に厚く感謝します。本研究は日本油化学協会東海支部油脂討論会(1961年11月)で発表した。

(昭和37年4月16日受理)

文 献

- 1) 小西, 石東, 本誌, **9**, 548 (1960)
- 2) 桜田, 園城, 小松, 安藤, 合成繊維研究, **2**, 207 (1948)
- 3) 江上, 八木, 日化, **67**, 19 (1946); 寺山, 化学の研究, **1**, 75 (1948); P. Karrer *et al.*: *Helv. Chim. Acta*, **26**, 296 (1943); 吉崎, 高分子, **15**, 746 (1958); I.M. Fingauz *et al.*, *J. Polymer Sci.*, **56**, 245 (1962)
- 4) 岡村, 本山, 高分子, **8**, 326 (1951)
- 5) 小森, 榊原, 本誌, **1**, 73 (1952)
- 6) 山口, 日化, **80**, 171 (1959)
- 7) R.L. Burwell, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 1769 (1949); *U.S.*, 2,452,942; *U.S.*, 2,493,444 (1950); *U.S.*, 2,511,229
- 8) C.E. Johnson, *Ind. Eng. Chem.*, **48**, 1080 (1956); 野田, 工業用水, **3**, 178 (1957); 大塩, 同誌, **2**, 105, 150, 197 (1957); 佐々木, 高分子, **8**, 23 (1959); 油脂討論会 (1961年, 11月)