ポリウレタンアミンから誘導される電解質 ポリマーの合成

その凝集作用とその他の性質

芹 田 元・大谷 規隆・木 村 誓

秋田大学鉱山学部燃料化学科（秋田市手形学園町 1-1）

Preparation of Polymer Electrolytes Derived from Polyurethaneamine

Their Flocculation Effects and Other Properties

Hajime SERITA, Noritaka OHTANI, and Chikai KIMURA

Department of Fuel Chemistry, Mining College, Akita University

(1-1, Gakuen-chō, Tegata, Akita)

Polyurethaneamine (PUA) was prepared from *N*-methyldiethanolamine and hexamethylenediisocyanate. A variety of quaternary ammonium salts of PUA (cationic polymer) were prepared from PUA and alkyl bromides of various chain length ($C_2 \sim C_{12}$) with a view of obtaining good flocculants. In alkylating PUA with alkyl bromides, it was found that alkylation occurred to urethane-*N* as well as quaternization reaction, and using low molecule of urethane as model compound prepared from ethanol and hexamethylenediisocyanate, alkylation to urethane-*N* was ascertained by the reaction of urethane and dodecyl bromide. The flocculation ability for aqueous suspension of kaoline was investigated in the relation to the structure of cationic polymers by measuring the sedimentation velocity, sedimentation volume, and turbidity. Cationic polymer obtained from PUA and the higher alkyl bromide showed good flocculation effect. The suitable range of degree of quaternization was 40~60%. Cationic polymer was most effective for flocculation with increase of acidity. The most clarity of supernatant gave 40 ppm turbidity at the dosage of 50 ppm using cationic polymer (degree of quaternization 84.4%) obtained from PUA and dodecyl bromide. Interaction (metachromasia) between methyl orange and cationic site of a number of cationic polymers were examined, and cationic polymers with the higher degree of quaternization derived from the higher alkyl bromides and PUA were shown large metachromasia. Cationic polymers derived from the higher alkyl bromides showed good flocculating ability which are not inferior that of typical commercial products.

1 緒 言

著者らは数年来、付加重合系のカチオン性高分子凝集剤を合成し、そのカオリン懸濁液に対する凝集作用を検討してきたが^{1)~3)}、本報では *N*-(メチル)-ジエタノールアミン (MEA) とヘキサメチレンジイソシアナート (HMDI) からポリウレタンアミンを合成し、それに構造の異なった臭化アルキルを反応させ、重付加系の新しいカチオン性高分子凝集剤の合成を試みた。ポリウレタンアミンと臭化アルキルの反応において、臭化アルキルは第四級化反応ばかりではなく、ウレタン-*N*へのアル

キル化反応も起こっていることが認められ、モデル化合物をエタノールと HMDI から低分子のウレタンを得、ウレタンと臭化アルキルの反応においてウレタン-*N*へもアルキル化していることを確認した。なお、カチオン性高分子凝集剤としての性質をカオリン懸濁液に対する凝集効果について検討したので報告する。

2 実験及び結果

2.1 試薬

N-メチルジエタノールアミン (MEA) は市販品を水酸化ナトリウムで処理した後、減圧蒸留して 97~98°C/8

mmHg の留分を、ヘキサメチレンジイソシアナート (HMDI) は市販品をそのまま蒸留して 130~132°C/14 mmHg の留分を、ジメチルホルムアミド (DMF) はシリカゲルで乾燥した後、トルエンジイソシアナートを少量加えて減圧蒸留し 60°C/35 mmHg の留分を、メタノール、エタノールは酸化カルシウムで乾燥した後蒸留したものを使用した。その他、触媒のジブチルチンジラウラート、臭化エチル、臭化ブチル、臭化オクチル、臭化ドデシルは市販品をそのまま使用した。

2.2 ポリウレタンアミンの合成

窒素導入管を備えた側管付き滴下漏斗、窒素排出管付きコンデンサー、かくはん装置を備えた 500 ml の三口セパラブルフラスコを充分窒素置換した後 23.8 g の MEA を入れ、触媒としてジブチルチンジラウラートを 0.1 g 加え、反応温度を 150°C に保ち、かくはんしながら 31.2 g の HMDI を 200 ml の DMF に溶解したものを約 1 h 要して滴下し、更に 5 h 反応を続けた。反応終了後、ポリマーの DMF 溶液を約 10 倍量の酢酸エチルに加えて再沈して減圧乾燥した。IR からウレタンの特性吸収が、3,300 cm⁻¹ に NH 伸縮振動 (ν) が、1,700 cm⁻¹ に $\nu_{C=O}$ が、1,540 cm⁻¹ に ν_{C-N} と NH 変角振動 (δ) の結合音が、1,260 cm⁻¹ に ν_{C-N} に基づくと思われる吸収が現れていることからポリウレタンアミンの構造を確認した。

2.3 高分子凝集剤の合成

2.3.1 モデル化合物を用いた予備実験

モデル化合物としてエタノールと HMDI からポリウレタンアミン (PUA) の合成法に従って低分子のウレタン化合物を得た。IR では PUA の構造と同様なスペクトルを示した。得られたウレタンの約 2 g を内容 100 ml のなす型フラスコにとり、20 ml の DMF に溶解し、約 7.2 g の臭化ドデシルを加え、80°C で 16 h 反応を行っ

た。反応終了後、DMF 溶液を約 10 倍量のエーテルに加えて再沈し減圧乾燥を行った。この様にして得られたウレタンと臭化ドデシルの反応生成物の構造を IR, NMR で調べた結果を Table-1 に示した。

Table-1 から、モデル実験で得られたウレタンの構造は (I) に示す様な構造であることを IR 及び NMR の値から確認した。ウレタンと臭化ドデシルの反応生成物は (II) 又は (III) の構造が考えられるが 2,780, 2,420 そして 1,620 cm⁻¹ の $\overset{+}{N}H_2$ に基づく吸収スペクトルから構造 (III) よりは (II) が妥当と考えられる。また、ウレタン (I) では 3,300 cm⁻¹ の ν_{NH} と 2,920 cm⁻¹ の ν_{CH} の面積強度は $\nu_{NH} > \nu_{CH}$ であり 1,530 cm⁻¹ の $\nu_{CH} + \delta_{NH}$ と 1,450 cm⁻¹ の δ_{CH} を比較すると $\nu_{CN} + \delta_{NH} \gg \delta_{CH}$ であったがウレタンの *N*-アルキル化物については $\nu_{NH} > \nu_{CH}$ そして $\nu_{CN} + \delta_{NH} \approx \delta_{CH}$ と変化しており、NMR の結果をも考慮した結果、(II) と (III) の混合物と考えられる。*N*-ドデシルウレタンの一定量を水に溶解し、遊離の臭素イオンを硝酸銀水溶液で滴定した結果 2.71×10^{-3} eq/g の値を示し、以上の結果に基づき *N*-アルキル化の事実が確認された。

2.3.2 PUA とハロゲン化アルキルとの反応

供試 PUA とハロゲン化アルキルの反応において第四級化と同じくウレタンの *N*-アルキル化の起こる可能性が考えられるので初めにモデル化合物につき、その模様を確かめてから凝集剤の合成を試み、*N*-アルキル化の分布を測定した。凝集剤の合成は、内容 100 ml のなす型フラスコに約 2.2 g の PUA をとり、30 ml の DMF に溶解し PUA の約 1.5 倍又は 2 倍モル量の臭化アルキルを加え、窒素置換後密せんし、80°C の温浴中で所定時間反応を行った。反応終了後ポリマーの DMF 溶液を約 10 倍量のエーテルに加えて再沈して減圧乾燥を行っ

た。第四級化の割合、*N*-アルキル化の割合は柳本電位差滴定装置を用いて、遊離の臭素イオンを硝酸銀溶液で滴定すること、及び未反応のアミノ基を過塩素酸で電位差滴定することにより決定した。各種ハロゲン化アルキルと PUA から得られた各種凝集剤を Table-2 に示した。

臭化エチル、臭化ブチル、臭化オクチル、臭化ドデシルと PUA と反応して得られた第四級化ポリマーを、それぞれ C₂, C₄, C₈, C₁₂ と以下略称する。

2.4 凝集試験

2.4.1 供試カオリン

凝集剤としての性能試験に用いたカオリン (和光純薬 (株) 製) を 325 mesh 以下に粉碎して 105~110°C で 24 h 乾燥したものを使用した。粒度分布を調べるためにコールターカウンター (日科機 (株) 製) で測定した粒度分布

Table-1 Structure of urethane and *N*-dodecyl urethane.

Structure	NMR (ppm)	IR (cm ⁻¹)
(I)		
$\begin{array}{c} \text{OH} \qquad \qquad \text{HO} \\ \qquad \qquad \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCNCH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{NCOCH}_2\text{CH}_3 \\ \text{(a) (d) (c) (b) (c) (d) (a)} \end{array}$	a 1.10 b 1.22 c 3.04 d 3.96	3300 ν_{NH} 2920 ν_{CH} 1680 $\nu_{C=O}$ 1530 $\nu_{CN} + \delta_{NH}$ 1260 ν_{CN}
(II)		
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \text{ (a)} \\ \\ (\text{CH}_2)_{10} \text{ (c)} \\ \\ \text{CH}_2 \text{ (e)} \quad \text{H}_2 \text{ Br}^- \\ \qquad \qquad \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCNCH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{NCOCH}_2\text{CH}_3 \\ \text{(b) (g) } \overset{+}{O} \text{ (f) (d) (h) } \overset{+}{O} \text{ (g) (b)} \end{array}$	a 0.92 b 1.14 c 1.22 d 1.22	3300 ν_{NH} 2920 ν_{CH} 2780 $\overset{+}{N}H_2$ 2420
or		
(III)		
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \text{ (a)} \\ \\ (\text{CH}_2)_{10} \text{ (c)} \\ \\ \text{Br}^- \text{CH}_2 \text{ (e)} \\ \qquad \qquad \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCN} \overset{+}{N} \text{CH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{NCOCH}_2\text{CH}_3 \\ \text{(b) (g) } \overset{+}{O} \text{H (f) (d) (h) } \overset{+}{O} \text{H (g) (b)} \end{array}$	e 3.58 f 3.96 g 3.96 h 3.04	1680 $\nu_{C=O}$ 1620 $\delta_{NH} \overset{+}{N}H_2$ 1530 $\nu_{CN} + \delta_{NH}$ 1380 $\overset{+}{N}CH_2$ 1260 ν_{CN}

Table-2 Polymer electrolytes derived from polyurethaneamine and various alkyl bromides.

Exp. No.	PUA ¹⁾ (g)	Alkylbromides		DMF (ml)	Temp. (°C)	Time ^d (h)	Yield (g)	Degree of N-alkylation	
		Name	(g)					Amine N (%)	Urethane N (%)
C ₂ -1	2.16	Ethyl bromide	1.79	30	80	(1)	2.5	46.8	6.70
C ₂ -2	2.16	Ethyl bromide	1.79	30	80	(2)	2.9	53.5	9.65
C ₂ -3	2.16	Ethyl bromide	1.79	30	80	(4)	3.2	81.6	10.1
C ₂ -4	2.16	Ethyl bromide	1.79	30	80	(6)	3.4	88.3	18.2
C ₂ -5	2.16	Ethyl bromide	1.79	30	80	23	3.7	95.8	45.1
C ₄ -1	2.16	Butyl bromide	2.16	30	80	(4)	2.6	52.6	6.30
C ₄ -2	2.16	Butyl bromide	2.06	30	80	(8)	3.4	56.5	22.9
C ₄ -3	2.16	Butyl bromide	2.06	30	80	8	3.5	79.4	27.7
C ₄ -4	2.16	Butyl bromide	2.06	30	80	13	3.8	89.4	37.2
C ₈ -1	2.16	Octyl bromide	2.90	30	80	7	3.3	68.4	24.2
C ₈ -2	2.16	Octyl bromide	2.90	30	80	11	3.5	75.4	38.6
C ₈ -3	2.16	Octyl bromide	2.90	30	80	18	3.5	81.5	40.3
C ₈ -4	2.16	Octyl bromide	2.90	30	80	24	3.5	86.6	43.1
C ₁₂ -1	2.16	Dodecyl bromide	2.90	30	80	6	3.0	38.2	7.72
C ₁₂ -2	2.16	Dodecyl bromide	2.90	30	80	10	3.8	48.2	33.2
C ₁₂ -3	2.16	Dodecyl bromide	2.90	30	80	13	3.6	59.5	53.1
C ₁₂ -4	2.16	Dodecyl bromide	2.90	30	80	18	3.9	84.4	59.4

1) PAU Polyurethaneamine

Fig.-1 Particle size distribution of kaolin. **Fig.-2** Sedimentation curve of typical flocculants (5% kaolin suspension, pH 5.2, flocculant dosage 30 ppm)は **Fig.-1** に示した。**2.4.2 沈降速度**

内径 10 mm, 長さ 25 cm の共せん目盛付き沈降管に 0.50 g のカオリンと一定濃度の凝集剤水溶液を添加して 10 ml とした。その後, 1 min 上下に激しく振り動かし, 直ちに沈降管を垂直に静置し, 現れてきた沈降界面の移動を示す目盛を一定時間ごとに読んでプロットし, 沈降曲線を作成した。この時の初期の等速沈降部分の速度をもって沈降速度とし, 単位を cm/min で表した。

PUA の第四級塩 (C₂, C₄, C₈, C₁₂) 及び市販凝集剤によるカオリン懸濁液の沈降の一般的様相を示すと **Fig.-2** の様な挙動を示した。

Fig.-3 Relation between sedimentation rate and the amount of polymer electrolytes added to 5% kaolin suspension (pH 5.2)

また、沈降速度の測定において、凝集剤を添加して一定時間上下に激しく振り動かした後、静置して、わずか 10 s 以内にフロックの形成が認められ、それが集合してアグリゲートを形成して短時間に沈降していくのが観察された。この様にして得られた結果を Fig.-3 に示した。

2.4.3 沈降容積

沈降速度を測定した後も沈降管を静置して 24 h 経過した後における沈降容積を測定して単位 ml で表示した。24 h 経過した後の容積を平衡値とみなし沈降容積とし、得られた値を Fig.-4 に示した。

Fig.-4 Relation between sedimentation volume and the amount of polymer electrolytes added to 5% kaolin suspension (pH 5.2).

2.4.4 濁度

沈降速度の測定と同様な操作を行い、沈降管を静置してから 10 min 後に管の上澄み液中央部から試料を 3 ml

Fig.-5 Relation between turbidity and amount of polymer electrolytes added (pH 5.2).

採取し、その濁度 (ppm) を日本精密光学 (株) 製濁度計 SEP-PT-201 により測定し清澄性の尺度とした。清澄性の基準として上澄み液の残留濁度を高分子凝集剤の添加量に対して図示すると Fig.-5 の様になった。

2.5 pH の影響

臭化エチルを第四級化剤として用いて得られた高分子凝集剤 C₂ (第四級化率: 68.4%) を用い、50 ppm の添加量で酸性側を塩酸で、塩基性側を水酸化ナトリウムを用いて pH の調整した 5% カオリン懸濁液に対する沈降速度と清澄性を測定した結果を Fig.-6 に示した。

Fig.-6 Influence of pH on sedimentation rate or turbidity in 5% kaolin suspension.

2.6 市販凝集剤の性能

本研究において得られた PUA の第四級塩を具体的に評価する資料として市販の凝集剤 5 種類、PAS, Sumi Floc FC, Himoloc Neo 600, Uniflocer UF 101, 硫酸

Fig.-7 Sedimentation rate, sedimentation volume and turbidity of various commercial flocculants to 5% kaolin suspension (pH 4.6).

アルミニウムについて凝集効果を沈降速度、沈降容積、そして濁度について測定した結果を Fig.-7 に示した。

2.7 PUA の第四級塩によるメチルオレンジの取り込み

各種 PUA の第四級塩の 160×10^{-5} M 水溶液とメチルオレンジの 3.76×10^{-5} M との 1 対 1 の吸光曲線については Fig.-8 に示し、第四級化の割合の異なる C_{12} については上と同様な濃度でメチルオレンジとの 1 対 1 溶液についての吸光度曲線を Fig.-9 に示した。

Fig.-8 Absorption spectra of methyl orange in the presence of polymer electrolyte (Methyl Orange/polymer electrolyte 1/1 vol/vol, pH 5.2, 1 cm cell).

Fig.-9 Absorption spectra of methyl orange in the presence of polymer electrolyte containing different degree of quaternization (Methyl Orange/polymer electrolyte 1/1, vol/vol, pH 5.2, 1 cm cell).

3 考 察

3.1 沈降速度

凝集剤の無添加の場合はゆるやかにほぼ直線的に沈降しており、PUA の第四級塩を添加した場合は C_2 を除いて最初から凝集が起こり、その後は徐々に沈降しているのが Fig.-2 から明らかである。又、 C_2 及び市販凝集剤である Sumi Flocc FC, PAS の場合はいずれも誘導期を持っており、約 2~3 min 経過した後急速に沈降が

起こり、更に徐々に沈降していることが観察された。PUA 第四級塩を用いたカオリン懸濁液の凝集において、初めに急激にフロックを形成し、凝集し、沈降してくるのが特徴と考えられる。この様に PUA の第四級塩が高分子凝集剤としてすぐれた効果のあることを直観的に知ることができる。凝集剤添加後 10 min 経過した所では沈降平衡に達している。Fig.-3 に示している様に第四級化に用いる臭化アルキルのアルキル鎖長の長いものほど沈降速度は大きく、又、多少例外はあるが、第四級化率に関しては、ほぼ 40~60% のものが良好であることが認められた。比較的アルキル鎖長の短い臭化エチル、臭化ブチルを第四級化剤として用いて得られた高分子凝集剤では添加量が 30 ppm の所に最大値 1.3~2.0 cm/min, 1.3~1.4 cm/min を有し、最適添加量の存在が認められた。一方、臭化オクチル、臭化ドデシルを第四級化剤として用いて得られた高分子凝集剤はいずれも添加量の増加に伴って沈降速度は増加していることが観察された。

3.2 沈降容積

Fig.-4 に示している様に臭化エチル、臭化ブチル、臭化オクチル、臭化ドデシルを第四級化剤として用いて得られた高分子凝集剤に関しては、多少の例外はあるが、沈降速度とほぼ同様な傾向を示し、いずれも第四級化の割合が 40~60% のものが大きな値を示している。第四級化の割合が大きいものほど、多くのカオリン粒子を静電的に吸着し、沈降した後、圧縮され容積は小さくなるものと考えられる^{4),5)}。一方、 C_{12} は他の 3 種の凝集剤とは異なった挙動が観察されたが、これは臭化ドデシルが第四級化剤として導入されることにより、前の 3 種の凝集剤よりも疎水基であるアルキル鎖長が大であり、アルキル基の炭素数が増加するにつれて脱水、凝集が容易になるものと考えられる⁴⁾。

3.3 濁 度

C_2 , C_4 , C_8 , C_{12} のいずれの高分子凝集剤においても、その添加量の増加に伴って良好な清澄性を示していることは Fig.-5 から認められる。 C_2 , C_4 , C_8 に関しては第四級化の割合が小さくなるにつれて清澄性は増加し、また、50 ppm の添加量の所で最も清澄性は良く、それぞれ 105~190, 95~185 そして 70~158 ppm の値を示している。一方、 C_{12} については C_2 , C_4 , C_8 とは異なり、第四級化の割合が大きいものほど良好な清澄性を示し、50 ppm の添加量の時 40~148 ppm の値を示し、得られた高分子凝集剤の中では最も良好な清澄性を示した。

3.4 pH の影響

沈降速度は酸性の度合いが強いほど大きく、中性付近にかけて急激な減少を示し、更に塩基性側にかけては、わずかながら減少し、pH の値が 10 以上になるとほとんど平衡に達し、その値は 1 cm/min を示した。濁度に

ついても沈降速度と同様な傾向を示し、塩基性側から酸性側にかけて急激に清澄性は上昇し、得られた凝集剤の中で最も凝集効果の小さい C_{12} でさえも pH の値が 3 付近で濁度の値が 25 ppm を示した。カオリンが水中に懸濁している場合、粒子の表面は負に帯電しているといわれており、酸性側で非常に良好な凝集効果を示したが、これはカオリンの構造が板状結晶でその端に存在するアルミナは水素イオンと結合して見掛け上正の荷電を有していると考えられている⁴⁾。板状結晶の面は負の荷電を帯び、端は正電荷を帯びて面と端が結合してある程度凝集してくるものと考えられている⁷⁾。一方、PUA の未反応部分はアンモニウム塩となり、第四級化している部分と共にカオリンの板状結晶の面に静電的に吸着して凝集せしめるものと考えられる。

3.5 市販凝集剤の性能

Fig. 7 を Fig. 3~Fig. 5 と比較すると沈降速度、沈降容積のいずれも Uniflocer UF 101, Sumi Flocc FC, Himoloc Neo 600 の方がすぐれており、次に硫酸アルミニウム、PAS の順であった。沈降速度、沈降容積及び濁度の間には必ずしも相関性は認められなかった。清澄性に関しては、PAS, Uniflocer UF 101 が使用した市販凝集剤の中では最も良く、添加量 10 ppm の所に最小値を有しており、それぞれ 130, 154 ppm の濁度を示した。その他、Sumi Flocc FC 及び Himoloc Neo 600 は添加量の増加につれて清澄性は増加するが添加量が 20 ppm 以上になると、ほとんど平衡に達しその値は 200 ppm を示した。一方、硫酸アルミニウムの場合は添加量を増しても顕著な変化は認められず 30 ppm の添加量の時 300 ppm の値を示した。他方、PUA の第四級塩では再分散の現象は認められず、 C_{12} を用いた場合最も良好な清澄性を与え、添加量 50 ppm の時の濁度は 40 ppm を示した。沈降速度では市販凝集剤が良好で、清澄性に関しては PUA の第四級塩が良好な結果を示した。以上今回合成した PUA の第四級塩は代表的な市販凝集剤と比較してそんな色のない性能を有することができた。

3.6 PUA の第四級塩によるメチルオレンジの取り込み

臭化エチル、臭化ブチルを第四級化剤として用いて得られた PUA の第四級塩では Fig. 8 に示す様にメチルオレンジ (MO) の吸収スペクトルと全く同様であったが、臭化オクチル、臭化ドデシルを第四級化剤として用いて得られた PUA の第四級塩では MO の 462 nm の吸収が 440 nm あるいは 420 nm に新しく λ_{max} を持つ吸収帯 (メタクロマジー帯) が観察された⁸⁾⁻¹⁰⁾。又、 C_{12} を用いて第四級化の割合を 38.2%, 48.2%, 59.5% と変化させた場合については Fig. 9 に示している様に第四級化の割合が増加するにつれて、より短波長側に新しい吸収帯を示した。これは高分子電解質の site 上に静電的に引き寄せられた色素が会合するためと考えられている。又、凝集作用についても第四級化の割合が増加することにより疎水基の占める割合も増加し、従って脱水が容易になりやすく、荷電の中和と共に粒子の疎水性を増大させることにより凝集効果が増加するものと考えられる^{4), 5)}。それゆえ、PUA の第四級塩に関しては MO の取り込みによるメタクロマジーの度合いが凝集効果を決定する場合、何らかの関連性を暗示しているものではなかろうかと考えられる。(昭和 54 年 4 月 4 日受理)

文 献

- 1) 芹田 元, 木村 誓, 村井幸一, 高橋幸男, 高分子論文集, **33**, 351 (1976)
- 2) 木村 誓, 芹田 元, 村井幸一, 高橋幸男, 油化学, **25**, 424 (1976)
- 3) 芹田 元, 大谷規隆, 木村 誓, 用水と廃水, **19**, 755 (1977)
- 4) 松本恒隆, 化学, **30**, 515 (1975)
- 5) 大森英三, “高分子凝集剤” 高分子刊行会 (1973) p. 35
- 6) R.K. Schofield, H.R. Samson, *Discussions Faraday Soc.*, **18**, 135 (1954)
- 7) N. Street, *J. Colloid Sci.*, **12**, 1 (1957)
- 8) L. Michaels, *J. Phys. & Colloid Chem.*, **54**, 1 (1950)
- 9) M. Schubert, A. Levine, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 4197 (1955)
- 10) M. Schubert, M.K. Pal *J. Phys. Chem.*, **67**, 1821 (1963)