

## 二三のポリビニルアルコール誘導体の Hg<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> 吸着能

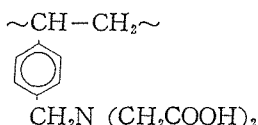
松 本 昌 一

工学部・繊維高分子工学科

(昭和57年8月31日受理)

### I 緒 論

鎖中にアミノ基, カルボキシル基, スルホン酸基, チオール基などをもつ天然あるいは合成の高分子は, 高分子本来の力学的, 熱的な物性以外にイオン交換能, 触媒能, 吸着能などの化学的機能を発現し, 1種の機能性高分子となる。典型的な機能性高分子として古くから利用されている高分子の一つに, イオン交換樹脂がある。その性能や用途については今さらここで述べる必要はないだろう。このような樹脂の中に, ある種の金属イオン特に重金属イオンとキレートを形成する官能基をもち, 重金属イオンの分離に用いられる高分子がある。例えばエチレンジアミン四酢酸と結合したポリスチレン誘導体があげられる<sup>(1)</sup>。



ポリビニルアルコール(以下PVAと略称する)は反応性のOH基をもち, 容易に種種の誘導体をつくることができる。又OH基は親水性であり, PVA誘導体にOH基を残存させることで親水性の誘導体が合成できる。PVA自身は非常に強度にすぐれた高分子の一つであり, 機能性の発現にはOH基中の若干個に機能性を付与すればよいから, 水中で活性な強度充分な機能性高分子の母体として注目されている高分子の一つである。

水中で重金属イオン吸着能をもつ樹脂を製造する目的でPVAを原料母体として, OH基のすぐれた化学反応性を利用し, 重金属イオン吸着能を持つと考えられる機能基を導入し, 生成物の重金属イオン吸着能を試験することにした。

この目的のために2種類の官能基を取り上げた。第1は-SH基である。-SH基をもつ高分子は, その酸化還元が容易に可逆的に行えること, 又重金属イオンの収着能が大きいことが知られており, 多くの報告がある<sup>(2)</sup>。天然高分子では羊毛蛋白質がSH基をもち, すぐれた重金属吸着能を示すことについて2,3の報告がある<sup>(3)</sup>。PVAの-SH基含有ポリマーについては, 2-SH→-S-S-によるPVA鎖間の架橋により, 繊維状PVAすなわちビニロンの機械的性質を改良する目的で詳細な研究が行われたが<sup>(4)</sup>-SH基の機能性に着目した研究はない。そこでまずPVAのSH誘導体を合成した。

次にNとその近傍にCOOH基をもつ官能基は，冒頭でのべたように重金属イオンとキレートをつくるので，N(CH<sub>2</sub>COOH)<sub>2</sub>をもつPVAを合成した。

## II SHをもつPVA誘導体

チオール基SHをもつPVA誘導体は次の2つの方法で合成した。a，繊維状のPVAをハロゲノアセタールと反応させて，まずハロゲノアセタール化PVAを合成し，ついでこれとNaSHとを反応させて，PVAに結合しているハロゲンをSH基にかえる方法と，b，aではじめに合成したハロゲノアセタール化PVAを多硫化ソーダNa<sub>2</sub>S<sub>x</sub>と反応させて，PVAをS<sub>x</sub>架橋させ，ついでこれを還元してPVAのSH誘導体にする方法である。

### 1 NaSHとの反応によるSHの導入

#### 1-1 PVA繊維のハロゲノアセタール化

PVA繊維はクラレ製，（熱処理未延伸試料，耐熱水性92-93℃，結晶化度ca60%）の試料を用いた。含有Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を除去するため流水中で2日間洗滌し，風乾更に減圧乾燥（20-30mmHg，50℃，2-3hrs）した。ハロゲノアセタールとして次の4種を用いた。

β-クロロアセトアルデヒドジメチルアセタール (Cl-A と略記)

β-クロロプロピオンアルデヒドジメチルアセタール (Cl-P と略記)

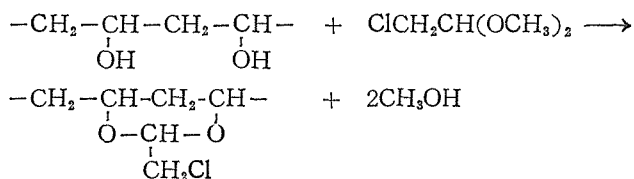
β-クロロブチルアルデヒドジメチルアセタール (Cl-B と略記)

β-ブromoアセトアルデヒドジメチルアセタール (Br-A と略記)

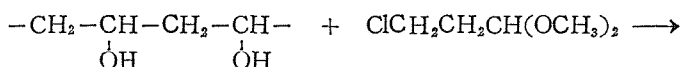
各試料はそれぞれ文献記載の方法に準じ，Cl-Aは酢酸ビニルと塩素<sup>(6)</sup>，Cl-Pはクロレインと塩素<sup>(6)</sup>，Br-Aは酢酸ビニルと臭素<sup>(6)</sup>，より合成した。生成物はそのb.p，ハロゲンの元素分析値，及び赤外スペクトルから期待した物であることを確かめた。結果は省略する。

これらのアセタール類によるPVA繊維のアセタール化は次のようにして行った。繊維2gを反応浴100gを含む三角フラスコにいれ密栓して恒温槽中で時々手で振とうして反応させた。反応後，繊維を流水中で2~3hrs水洗し，さらにメタノール洗滌，減圧乾燥（20-30mmHg，50℃，2-3hrs）した。試料のアセタール化度（PVAのOH基100ヶ当りの反応数）は試料の重量増加から計算で求めた。PVAのアセタール化の化学式は次の如くである。

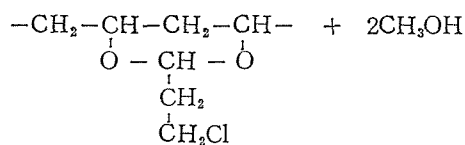
Cl-Aによるアセタール化



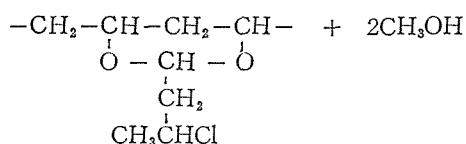
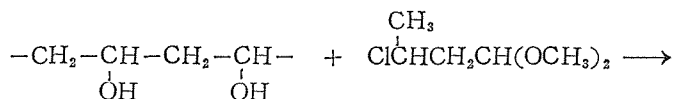
Cl-Pによるアセタール化



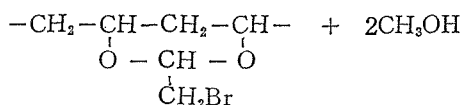
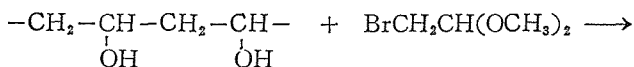
松本：二三のポリビニルアルコール誘導体の  $Hg^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  吸着能



Cl-B によるアセタール化



Br-A によるアセタール化



4種のアセタールとPVA繊維との反応の結果をTable 1に示した。試料の結晶化度が約60%であり、結晶部分は反応しないと考えられるから、Table 1のCl-A, Br-Aの結果は、非晶部分はかなり反応したことを示し、Cl-P, Cl-Bでは前二者に比べて反応度は若干低下している。アルデヒドの分子量が増すとともに疎水性が大きくなり、非晶部分の反応性が低下したためと考えられる。それでもかなり反応しており、それぞれ次のチオール化反応に利用できる。

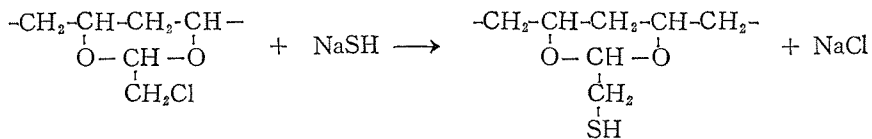
Table 1 Acetalization of Polyvinyl Alcohol Fiber with Several Halogenoaldehyde Dimethyl Acetals, ○ no change, △ slight shrinkage

| Sample No.                                    | Composition of acetalization solution |        |                                  | Reaction temperature °C | Reaction time hrs | Degree of acetalization mol % | Appearance of fiber |
|---|---------------------------------------|--------|----------------------------------|-------------------------|-------------------|-------------------------------|---------------------|
|   | Acetal %                              | EtOH % | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> % |                         |                   |                               |                     |
| <u>β-Chloroacetaldehyde dimethyl acetal</u>   |                                       |        |                                  |                         |                   |                               |                     |
| C-1   | 10                                    | 40     | 15                               | 70                      | 3.0               | 30                            | ○                   |
| C-2   | 12                                    | 35     | 17                               | 70                      | 4.0               | 40                            | △                   |
| C-3   | 11                                    | 37     | 15                               | 70                      | 3.0               | 35                            | △                   |
| C-4   | 12                                    | 40     | 15                               | 70                      | 3.5               | 35                            | △                   |
| <u>β-Chloropropylaldehyde dimethyl acetal</u> |                                       |        |                                  |                         |                   |                               |                     |
| C-5   | 8                                     | 78     | 8                                | 65                      | 1.5               | 20                            | △                   |
| C-6   | 5                                     | 70     | 15                               | 75                      | 0.5               | 15                            | ○                   |
| C-7   | 8                                     | 78     | 8                                | 70                      | 1.5               | 25                            | △                   |

| $\beta$ -Chlorobutyraldehyde dimethyl acetal |    |    |    |    |     |    |   |
|--|----|----|----|----|-----|----|---|
| C-8  | 4  | 70 | 15 | 75 | 1.5 | 20 | ○ |
| C-9  | 8  | 50 | 15 | 60 | 2.0 | 30 | △ |
| C-10   | 8  | 70 | 15 | 70 | 2.0 | 25 | △ |
| $\beta$ -Bromoacetaldehyde dimethyl acetal   |    |    |    |    |     |    |   |
| B-1  | 12 | 40 | 17 | 75 | 2.5 | 40 | △ |
| B-2  | 11 | 35 | 15 | 75 | 2.5 | 36 | ○ |
| B-3  | 11 | 40 | 15 | 75 | 3.0 | 34 | △ |
| B-4  | 10 | 45 | 15 | 70 | 4.0 | 30 | ○ |

### 1-2 ハロゲンアセタール化 PVA のチオール化

Table 1 に示した各種ハロゲンアセタール化 PVA を次のような条件でチオール化した。(H<sub>2</sub>O 50%, EtOH 40%, NaSH 10%) の組成の反応液を上記アセタール化繊維に対し 60 倍用い, SH の酸化を防ぐため CO<sub>2</sub> 気流下で恒温槽中で反応させた。NaSH は市取品をエタノールで 2 回再結晶したものをを用いた。反応後は流水で 2-3 hrs 水洗しさらにメタノールで洗い減圧乾燥した。ハロゲンアセタール化 PVA のチオール化の反応は, Cl-A を例にとり示せば次の如くである。他も同様であり省略する。



チオール化 PVA の SH 量の定量は沃素酸化法によった<sup>(7)</sup>。チオール化繊維 0.3g を 50 ml の試験管にとり, 0.1N-I<sub>2</sub> 溶液 20ml を加え密栓して 15-20°C で暗所に 2 日間静置する。反応後繊維を圧搾し 100ml の純水で洗い, 洗滌後の繊維を 150ml の純水中に入れて密栓し, 70-75°C の恒温槽に 20-30 分浸漬すると, 繊維に物理的に吸着されていた I<sub>2</sub> はほとんど完全に脱離して繊維の I<sub>2</sub> による呈色は消失する。この繊維を取り出した後, 上述の

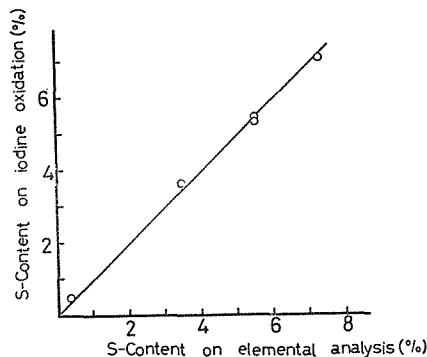


Fig. 1 Relationship between both sulfur content on the basis of iodine oxidation and elemental analysis

各操作に用いた残液を完全に捕集し、デンプンを指示薬として 0.1N チオ硫酸ナトリウムで滴定し、酸化に使われなかった残存  $I_2$  量を求めた。チオール化していない原試料について同様な空試験を行い、両者の差から酸化に使われた  $I_2$  量が求まり、相当する SH 量が求められる。二三の試料については元素分析により S 量を求めた。二つの方法の比較を Fig. 1 に示した。両者はよく一致し、沃素酸化法が使えることがわかる。チオール化の結果を Table 2 に示した。Cl-A ではハロゲノアセタール化度の約 1/3 がチオール化され、Cl-P, Cl-B では約 1/4~1/5 に低下する。Cl-A と Br-A の比較では Br の方が NaSH とよく反応し、アセタール化度の約 1/2 がチオール化されている。

Table 2 Sulfur-content of Acetalized Fibers After Treatment with NaSH and Their Adsorption Capacity for  $Hg^{2+}$  and  $Cd^{2+}$ ,

○ no change    △ slight shrinkage

| Sample No. | Degree of acetalization<br>before treatment<br>mol % | Sulfur content              |                                     | Residual halogenoacetal<br>mol % | Appearance of fibers | Adsorption capacity |                    |
|------------|--|-----------------------------|-------------------------------------|----------------------------------|----------------------|---------------------|--------------------|
|            |  | by iodine oxidation<br>wt % | by elemental analysis<br>wt % mol % |                                  |                      | $Hg^{2+}$<br>meq/g  | $Cd^{2+}$<br>meq/g |
| C-1        | 30   | 2.9                         | 10                                  | 20                               | ○                    | 0.4                 | —                  |
| C-2        | 40   | 3.7                         | 3.5 13                              | 27                               | △                    | 0.6                 | 1.0                |
| C-3        | 35   | 3.3                         | 11                                  | 24                               | △                    | —                   | —                  |
| C-4        | 35   | 3.2                         | 11                                  | 24                               | △                    | 0.47                | —                  |
| B-1        | 40   | 7.1                         | 7.4 26                              | 14                               | △                    | 0.80                | —                  |
| B-2        | 36   | 5.4                         | 5.5 19                              | 17                               | ○                    | 0.70                | —                  |
| B-3        | 34   | 5.3                         | 5.5 18                              | 16                               | ○                    | 0.85                | —                  |
| B-4        | 30   | 4.3                         | 14                                  | 16                               | ○                    | 0.65                | —                  |
| C-5        | 20   | 1.2                         | 4                                   | 16                               | △                    | 0.10                | 0.33               |
| C-6        | 15   | 1.0                         | 3                                   | 12                               | ○                    | —                   | —                  |
| C-7        | 25   | 2.3                         | 8                                   | 17                               | △                    | 0.50                | 0.33               |
| C-8        | 20   | 1.6                         | 5                                   | 15                               | ○                    | 0.25                | 0.62               |
| C-9        | 30   | 2.3                         | 8                                   | 22                               | △                    | —                   | 0.68               |
| C-10       | 25   | 1.3                         | 4                                   | 21                               | △                    | 0.12                | 0.30               |

### 1-3 チオールアセタール化 PVA 繊維の $Hg^{2+}$ , $Cd^{2+}$ 吸着能

Table 2 に示した各種ハロゲノアセタール化 PVA 繊維のチオール化物の重金属吸着能を調べた。重金属として Hg 及び Cd を選び、それぞれ  $HgCl_2$ ,  $CdCl_2$  水溶液に試料繊維を浸漬し吸着平衡後の水溶液中の  $Hg^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  の濃度を測定し、原水溶液との濃度差から吸着量を求めた。 $Hg^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  の濃度の決定はジチゾン比色分析法による。ジチゾン 20mg をクロロホルム 200ml に溶解し冷凍室に保存して試薬の基準液とし 1ヶ月以内に使用した。使用に際してはさらにクロロホルムで 10 倍に希釈して用いた。 $Hg^{2+}$  を含む試料溶液 25ml を分液漏斗にとり、これに 1N の  $H_2SO_4$  10ml を加え、ジチゾンクロロホルム溶液を 1.5ml, クロロホルム 13.5ml を正確に添加して約 2 分間振とうし、後クロロホルム層と水層が完全に分離してから、クロロホルム層を取り出し、純溶媒クロロホルムを基準液として、両液の、500m $\mu$  の吸光度差を測定する。 $Cd^{2+}$  の場合は pH < 5 の原試料液

を分液漏斗に移した後、2 NのNaOH溶液25mlを加え、アルカリ性としてから以下前と同様の操作を行い、518m $\mu$ の吸光度を測定する。

種々の緩衝液 (Walpole, pH 0.65~5.20; Clark-Lubs, pH 5.8~10.0) 100mlにHgCl<sub>2</sub>, 又はCdCl<sub>2</sub>を所定量添加して一定濃度の金属イオン溶液をつくり、これに繊維試料0.3gを加え、時々振りまぜ48時間後、繊維を取り出し400mlの純水中ですみやかに洗滌し単に繊維に吸着している金属イオンは洗い出し、反応液の残液を加えて一定容積まで希釈し濃度を前述の方法で求めた。2, 3の試料について時間の影響を調べ24時間内に平衡に達することが判ったので以後の試験は1日放置して行った。

Cl-Aでアセタール化した試料C-2のチオール化物についてHg<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>の平衡吸着量のpH依存性をFig. 2に示した。同様に、Cl-Bでアセタール化した試料C-9の結果をFig. 3に示した。双方の試料ともHg<sup>2+</sup>の吸着量はpHが酸性から中性に近づくにしたがい少しずつ増大している。C-2とC-9でチオール化度はそれぞれ13および8mol%で、そのためC-2の方が吸着量が多いが、チオール化度の差で考えられる以上に吸着量が異なるのは、アルデヒドの構造の差であろう。Cd<sup>2+</sup>吸着量のpH依存性はHg<sup>2+</sup>より複

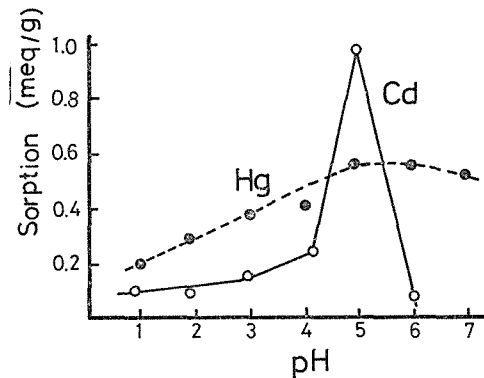


Fig. 2 Sorption capacity of sample C-2 against pH; Hg<sup>2+</sup> 0.4g/l, Cd<sup>2+</sup> 0.4g/l, temp. 25°C

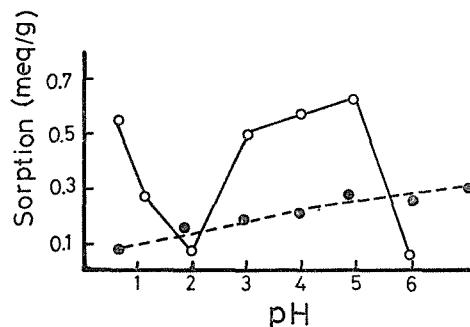


Fig. 3 Sorption capacity of sample C-9 against pH; Hg<sup>2+</sup> 0.4g/l, Cd<sup>2+</sup> 0.4g/l, temp. 25°C

雑であり、試料によって異り、またアルデヒドの差異がより複雑に影響している。pH 6 で  $\text{Cd}^{2+}$  の吸着量は激減し、pH 5 で吸着量は最大である。pH 5.2 での  $\text{Hg}^{2+}$  の濃度と吸着量との関係を Fig. 4 に示した。ほぼ 1.3g/l で平衡に達している。チオール化反応を試みた試料ごとにアセタールの種類、アセタール化度が異なるので、S の重量%は必ずしも S を含むアルデヒドによるアセタール化度 mol % と対応しないが、ここでは単純に、S の重量%によって吸着量との関係を考えよう。試料の S 含有量（重量%）と平衡吸着量との関係を Fig. 5 に示した、 $\text{Hg}^{2+}$  については、ハロゲンアルデヒドの構造にほとんどよらないで、吸着量は S 含量とほぼ対応し、S 含有量が多い程吸着量はまし、4%以上で飽和の傾向を示す。一方  $\text{Cd}^{2+}$  については、ばらつきが多く、アルデヒドによる差も見られる。

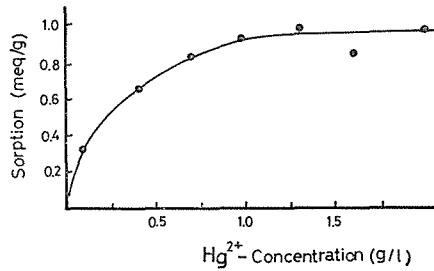


Fig. 4 Sorption capacity of sample B-4 for  $\text{Hg}^{2+}$  against ion-concentration

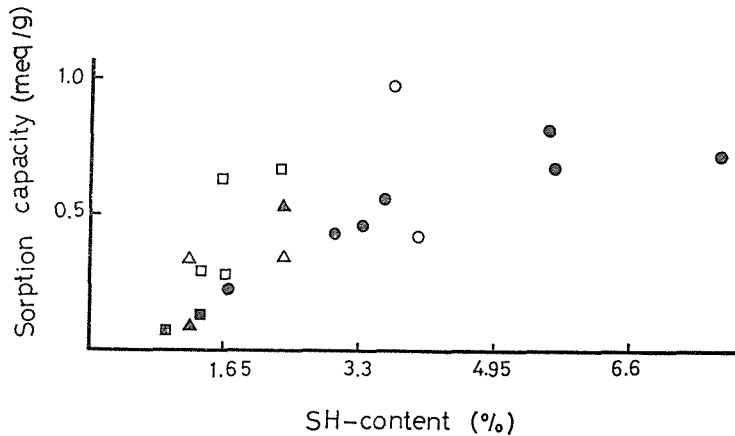


Fig. 5 Relationship between SH-content and sorption capacity, sorption conditions; pH 5.0,  $[\text{Hg}^{2+}] = [\text{Cd}^{2+}] = 0.4\text{g/l}$ , temp. 20°C

|                   |                  |                  |
|-------------------|------------------|------------------|
|                   | $\text{Hg}^{2+}$ | $\text{Cd}^{2+}$ |
| (SH-CP) PVA fiber | ▲                | △                |
| (SH-CB) PVA fiber | ■                | □                |
| (SH-CA) PVA fiber | ●                | ○                |

## 1-4 チオール基含有 PVA 繊維の被酸化性

SH基は酸化され易いことはよく知られている。上記チオール化PVA繊維の酸化に対する安定性を調べた。チオールは酸性よりもアルカリ性で酸化され易いことはよく知られているので20°Cで1% NaOH水溶液中と65°Cの空气中での安定性を調べた。酸化により消失するSHに注目し、残存SH量を前述のI<sub>2</sub>酸化法で調べた。実験結果をFig. 6に示した。試料によって安定性に差がありCl-AのC-3は最も安定である。いずれも常温放置ではかなり安定と云えるだろう。

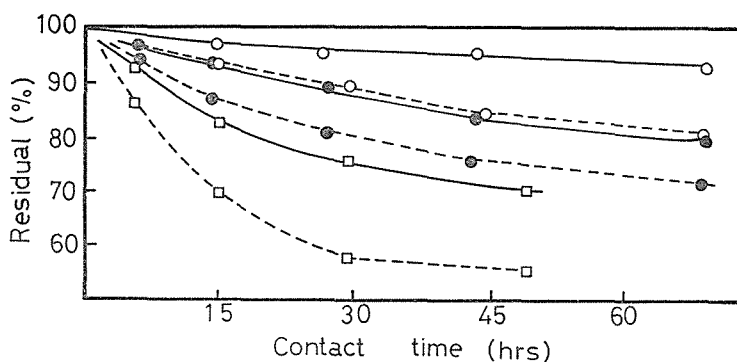


Fig. 6 Oxidation of SH-PVA fibers

○ sample B-3, ● sample C-8, □ sample C-7  
 —— 65°C in air, ---- 20°C in 1% NaOH solution

## 2 -SS- 結合の還元による-SH基の導入

1-1でPVA繊維のハロゲノアセタール化を述べたが同様に繊維状ではなく粉末状のPVAを試料としてハロゲノアセタールと反応させてまずハロゲノアセタール化PVAを合成し、この物と多硫化ソーダと反応させてS-S架橋PVAとし、ついでこれを還元して、SH誘導体とした。

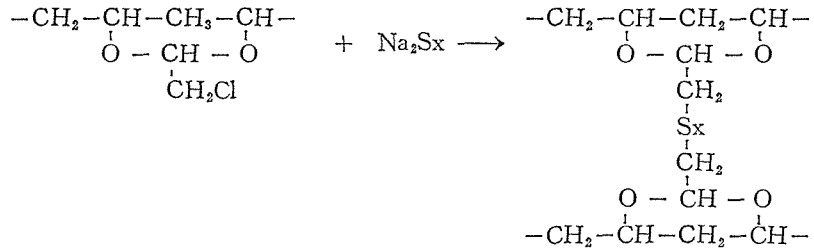
## 2-1 ハロゲノアセタール化PVAと多硫化ソーダとの反応

PVAはDP約500の完全ケン化試料を5%水溶液とし、反応浴の組成を、ClCH<sub>2</sub>CH(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 12%、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 15%、とし70-75°C、2時間かきまぜながら反応させた。沈殿してくる反応生成物をろ過し、5% NaHCO<sub>3</sub>、水の順に洗浄し、これを熱エタノールにかく拌溶解し、純水中に再沈殿を2回行い、Cl 14.43% (アセタール化度47.4mol%)の試料を得た。

クロロアセタール化試料7g、エタノール200mlを300mlの三角フラスコにとり、75-80°Cで2時間強くかく拌して溶解し、60°Cで多硫化ソーダ0.4gを加え強くかく拌して6時間反応させる。沈殿生成した試料を水洗、熱エタノール中で十分膨潤させ、かく拌、洗浄し40°C、20-30mmHgで減圧乾燥し、淡褐色のポリマーを得た。S含量0.89%、S<sub>x</sub>のx=2として架橋度約0.3モル%となる。



松本：二三のポリビニルアルコール誘導体の  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  吸着能



上記反応でS含量をますため多硫化ソーダを上記の7倍、2.8gを用いると生成レジンはかなり硬い塊となり水にもほとんど膨潤しないので以後の還元は行わなかった。

### 2-2 $\text{NaHSO}_3$ によるS架橋PVAの還元

前述のS架橋PVA(5~20メッシュ)0.3gを200ml三角フラスコにとり、10%  $\text{NaHSO}_3$ 水溶液50mlとエタノール10mlを加え、一定時間浸漬後、試料を取り出し、流水で2時間洗い、減圧乾燥した。反応物の生成SH量は前に述べた  $\text{I}_2$ 酸化法で求めた。Fig. 7は放置時間と生成SH量に相当する  $\text{I}_2$ 量を示す。常温放置では約160時間で平衡値に達している。SH相当  $\text{I}_2$ 量0.11meq/gの試料の  $\text{Hg}^{2+}$ 吸着量はpH5で  $\text{Hg}^{2+}$ 0.4g/lで、0.26meq/gであった。この場合のSH相当  $\text{I}_2$ 量0.11meq/gをポリマーのSH含有量に換算すると  $0.11 \times 33 \times 10^{-3} \text{g/g}$  約0.35%となる。Fig 5の試料ではSH 0.2%での、Sorption capacityは0.1mg/g以下であるのと比べるとかなり吸着量はあるが、SH含有量の絶対値ははるかに小さく、そのため吸着能は低い。前にのべたようにSH含有量を高めるため第一段階のS架橋を上げると以後の取扱いが困難になる。そのため架橋還元法は打ち切った。前記実験は最初のハロゲンアセタール化度約50%と高い試料を用いたので、もしこのアセタール化度を下げて架橋を行えば、より膨潤性は大きくなり、SH量のもっと高い試料が得られる可能性はあるが行えなかった。

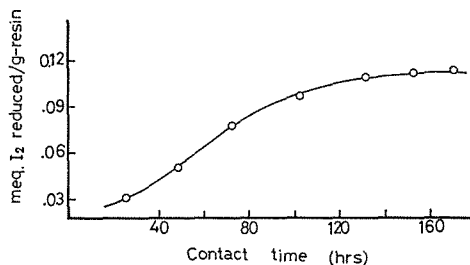


Fig. 7 Reduction of (polysulfide)-PVA with  $\text{NaHSO}_3$

### Ⅲ アミノ基、カルボン酸基をもつPVA誘導体

$\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ をふくむポリマーは緒言でのべたように重金属イオンをよく吸着する機能性樹脂となる。ここで、アミノ基とカルボン酸基を近接してもつ機能基をPVAに導入するのに2つの方法を試みた。a. PVAを予じめアミノアセタールでアセタール化し、

次にこの $-NH_2$ とモノクロル酢酸とを反応させて $-N(CH_2COOH)_2$ を導入する方法、  
b. カルボン酸基をふくむ低分子のアミノアセタールをまず合成し、これとPVAとを反応させてPVAに一段階でアミノ基、カルボン酸基を導入する。

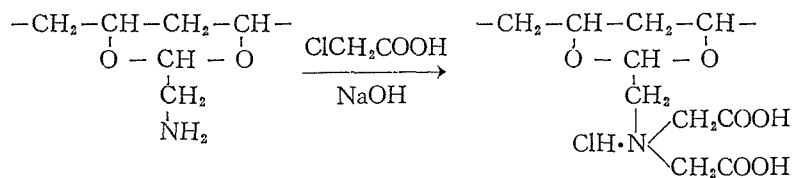
## 1. PVAの2段階処理によるアミノ基、カルボン酸基の導入

### 1-1 アミノアセタール化PVA

アミノアセタールとして $\beta$ アミノジメチルアセトアセタールを用い市取品そのままを赤外スペクトルで確かめて用いた。PVA (DP=500, 完全ケン化物) 5g, アミノアセタール 5g (0.048 モル),  $H_2SO_4$  17g, に全体で 100g になるように水を加え, 200ml の三角フラスコに仕込み, マグネットスターラーで強くかく拌しながら  $70^\circ C$  10hrs 反応させた。反応後冷却して 5%  $NaHCO_3$  で中和後, 透析チューブ (Union Carbide 社製 Visking Cellulose Tubing 36/32 型) に反応液をいれ, 4日間, 流水中で透析する。透析後の粘性溶液を  $60\sim 70^\circ C$  で常圧加温濃縮し, エタノール中に注加してポリマーを沈殿させる。水-エタノールの組み合わせで2回再沈殿して黄褐色のポリマーを得た。N分析値 4.58%, アセタール化度 33mol % である。生成物のIRスペクトルは省略するが, 第1級アミン $-NH_2$ のNH面内変角振動(ハサミ)に相当する  $1620cm^{-1}$  の鋭く強い吸収と, 第1アミンのCN間の伸縮振動にもとづく  $1250-1000cm^{-1}$  の巾広い強い吸収がみられ, PVAのアミノアセタール化されたことを示す。

### 1-2 アミノアセタール化PVAとモノクロル酢酸との反応

モノクロル酢酸 20g を水 100ml に溶かし, NaOH で正確に中和し, これに 1-1 で得たアミノアセタール化PVAを加え, 常に反応液を弱アルカリ性に保つよう NaOH 水溶液を少しづつ加えながら,  $75^\circ C$  で 10hrs 反応させた。反応後, 生成物を汜別し, 希塩酸を加え, 水, エタノールで洗い, 風乾して黄褐色のポリマーを得た。



生成樹脂の中和滴定曲線を Fig. 8 に示す。図は樹脂の水溶液を 0.1N NaOH で滴定しながら, 系の pH をガラス電極 pH メーターで測定した結果を示した。樹脂はこの系で完溶せずかなり膨潤した状態である。アルカリ数滴滴下ごとに 10~20 分よくかきまぜて平衡に達せしめて pH を測定した。高分子中の N に結合した HCl がまず NaOH で中和される。第1段の変曲点(図で第1の矢印)はこの中和に相当し, つづいて COOH の 1ヶが中和され第2段の屈曲点(第2の矢印)があらわれる。この樹脂のIRスペクトルを Fig. 9 に示した。ポリマーを粉末とし KBr 錠剤法で測定した。  $1630cm^{-1}$  附近の吸収はイオン化したカルボン酸の特有な吸収である。以下この生成樹脂を PVA-DAA 樹脂と略記する。

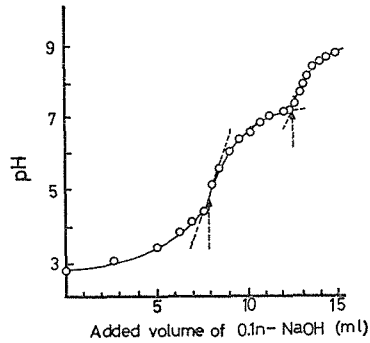


Fig. 8 Titration curve of PVA-DAA resin

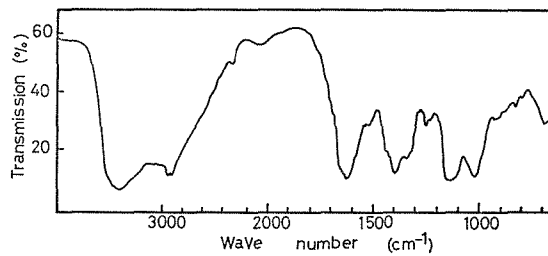


Fig. 9 Infrared spectrum of PVA-DAA resin

### 1-3 PVA-DAA 樹脂の $\text{Hg}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 吸着能

PVA-DAA樹脂の $\text{Hg}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ の吸着性を調べた。方法はⅡの1-3にのべたのと同じである。吸着量のpH依存性をFig. 10に示した。実験範囲ではpHが6以下になると酸性度の増加と共に吸着量は急減する。これは酸性でCOOHの解離が抑制され、 $\text{Hg}^{2+}$ の配位が悪くなるためと思われる。金属イオン濃度との関係を示したのが、Fig. 11であ

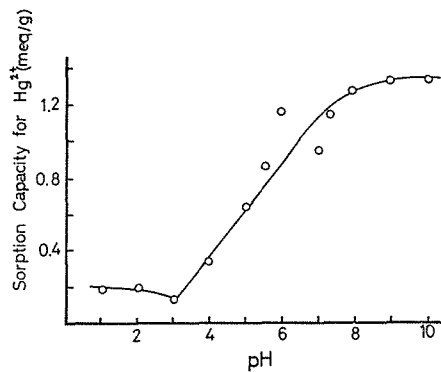


Fig. 10 Relationship between sorption capacity of PVA-DAA resin for  $\text{Hg}^{2+}$  and pH

る。Fig. 2, 3, 4 と比べてみると判るようにSH含有PVAと比べてPVA-DAA樹脂の  $\text{Hg}^{2+}$  吸着能はずっと大きい。これに比べて  $\text{Cd}^{2+}$  吸着能はPVA-DAA樹脂では  $\text{Hg}^{2+}$  よりずっと小さく、SH含有PVAとは逆であり、又その絶対値もPVA-DAA樹脂より若干大きい。

なおPVA-DAA樹脂について一度吸着した金属イオンを強酸性にして2日間放置して脱着し、又pH 6.0 ( $\text{Hg}^{2+}$ ), 5.0 ( $\text{Cd}^{2+}$ ) にして吸着する操作をくり返すと、第1回目の脱着はやや不完全だが第2回以後の吸着、脱着はほぼ完全におこることを認めた。

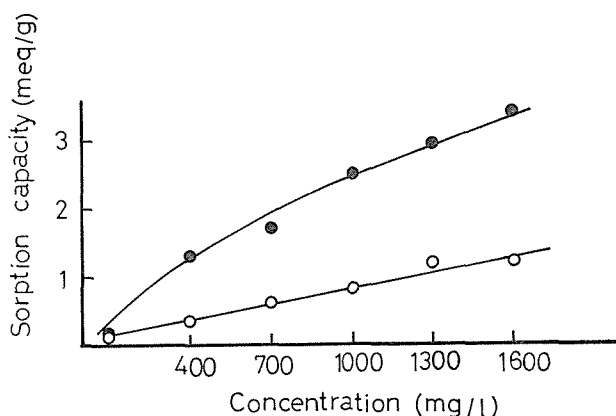


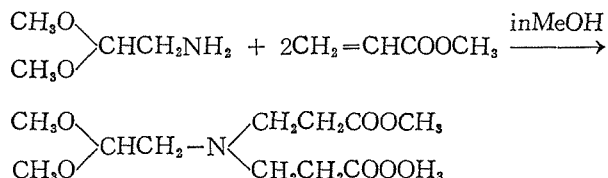
Fig. 11 Relationships between sorption capacity of PVA-DAA resin for  $\text{Hg}^{2+}$  or  $\text{Cd}^{2+}$ , and concentration of each solution, ●  $\text{Hg}^{2+}$ , ○  $\text{Cd}^{2+}$

## 2. PVAの1段処理によるアミノ基、カルボン酸基の導入

ここではまずアミノ基とカルボン酸基を併せもつカルボキシアミノアセタールをまず合成し、これとPVAとの1段反応でPVAに同時にアミノ基、カルボン酸基を導入する反応を検討した。

### 2-1 $\beta$ -ビスカルボキシエチルアミノアセトアルデヒドジメチルアセタールによるPVAのアセタール化

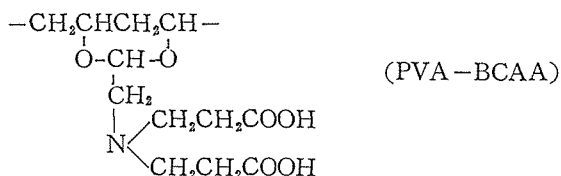
まず $\beta$ -ビスカルボキシエチルアミノアセトアルデヒドジメチルアセタールを合成した。アミノアセトアルデヒドジメチルアセタール、アクリル酸メチルから、文献記載の常法<sup>(6)</sup>に準じて行った。



生成物は bp 155–160 °C/5mmHg, ケン化価, 元素分析, IR スペクトルにより確かめた。以下このアミノアセタールを BCAA と略称する。

PVA の BCAA によるアセタール化は次の条件でおこなった。PVA (DP 500, 完全ケン化) 5g, BCAA 0.01mol (2.77g),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  15g 水 77g を 200ml の三角フラスコに仕込みマグネチックスターラーでかく拌しながら 70°C, 9hrs 反応させた。反応後の溶液は 5% の  $\text{NaHCO}_3$  で中和後, 5 日間流水中で透析した。透析液は強酸性イオン交換樹脂カラムを通し酸性水溶液とした。この溶液の一部をとりこの中和に要するアルカリ量を測定してカルボキシル量を求め, 次にこの溶液の一部を蒸発乾固して重量濃度を求めた。これらから PVA のアセタール度を算出した。

この溶液をろ過後, 60~65°C で乾燥濃縮し, アセトン中に注加して白色のポリマーを得た。水-アセトン系で 2 回再沈精製して風乾, 減圧乾燥して試料を得た。反応物の構造は次のように考えられる。以下このポリマーを PVA-BCAA と略称する。



PVA-BCAA のアセタール化度は試料のカルボン酸量を 0.01N NaOH で pH 及び電導度滴定を行って測定した。Fig. 12 は pH 滴定, Fig. 13 は電導度滴定の結果を示す。これらから滴定量 3.75ml が中和点である。試料の濃度は同じ溶液を蒸発乾固してきめた。これらから算出されたアセタール化度は 3.5mol % である。この値は予想外に小さい値であり, BCAA による PVA のアセタール化はあまりうまくいかない。上述の試料はアセタール化度が低いいため水溶性であり, 金属イオンの吸着能は測定できなかった。そこでこの樹脂を 110°C 30 分間熱処理を行い, 水に膨潤するが溶解しないようにした。この物について吸着能を求めたがきわめて微々たるものであった。

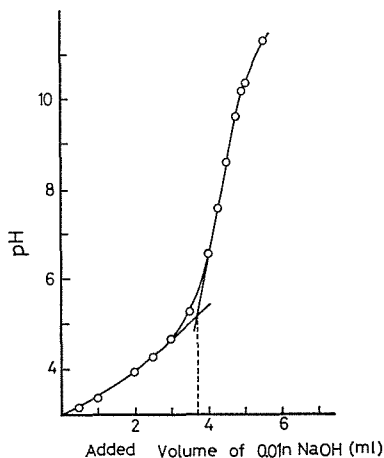


Fig. 12 Titration curve of (PVA-BCAA) with alkali

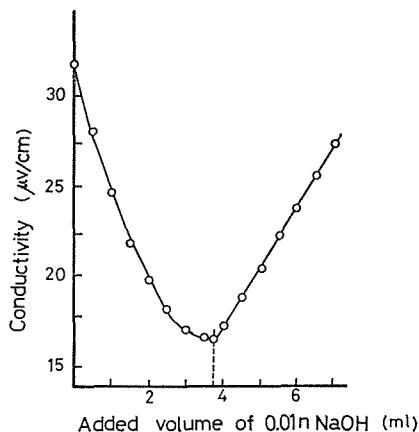
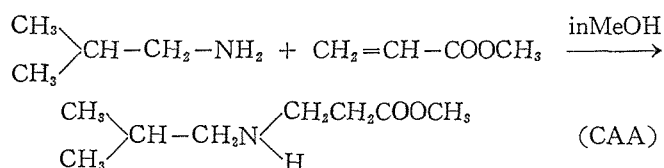


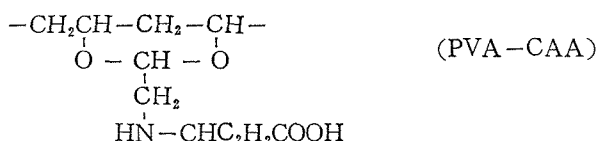
Fig. 13 Conductometric titration curve of (PVA-CAA) with alkali

## 2-2 β-カルボキシエチルアミノアセトアルデヒドジメチルアセタールによるPVAのアセタール化

前述のようにBCAAはPVAとの反応性が良くない。そこでカルボン酸基の数を1ケにしたβ-カルボキシエチルアミノアセトアルデヒドジメチルアセタール、(CAAと略称)をまず合成しCAAによるPVAのアセタール化を行った。CAAはアミノアセトアルデヒドジメチルアセタールとアクリル酸メチルを2-1と同様にして反応させた<sup>(8)</sup>。アミノアセトアルデヒドジメチルアセタールは市取品を用いた。反応式は次の如くである。



生成物はbp 125-130°/11mmHg, ケン化価, 元素分析IRスペクトルより, 確認した。PVA (DP=500, 完全ケン化) 4g, CAA 2.7g, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 16g, 水 77g を 200ml の三角フラスコに仕込み, マグネチックスターラーでかく拌しながら, 70°C 16hr 反応させた。反応後, 5% NaHCO<sub>3</sub> で中和後, 流水中で4日間透析した。透析液は酸型イオン交換樹脂カラムを通過させて酸型水溶液とした。この溶液の1部を用いて後で述べる方法でカルボキシル基の定量を行った, 残りの溶液は2-1と同じようにして再沈精製して淡黄色のポリマーを得た。CAA化PVAの構造は次のように考えられる。



試料溶液に過剰の1N NaOHを加え, これを0.1N HClでフェノールフタレインを指示薬として逆適定し, 空試験との差からCOOH量を求め, 別に溶液の濃度を測定し, これらからアセタール化度を算定する。2種の試料1.2の分析結果は, アセタール化度6.5mol%, 19mol%が得られた。BCAAに比べてCAAはかなり反応した。

## 2-3 PVA-CAA樹脂のHg<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>吸着性

PVA-CAA樹脂はアセタール化度19mol%の試料も水中浸漬で24hrs以内に溶解する。そこでこの試料を110°Cで30分熱処理すると, ポップコーン状の黄色ポリマーとなり水に膨潤するが, 溶解しない。熱処理した試料についてHg<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>の吸着能を調べた。結果をFig. 14に示した。Hg<sup>2+</sup>はpH 6.0 Cd<sup>2+</sup>はpH 5.0で測定した。HgよりもCdの方が吸着能が大きい。Fig. 11の結果と比べるとHg, Cd吸着能はCAA化PVAは小さい。

松本：二三のポリビニルアルコール誘導体の  $\text{Hg}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$  吸着能

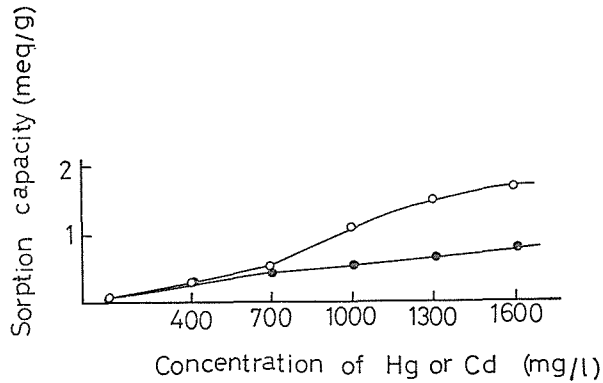


Fig. 14 Relationships between sorption capacity of (PVA-CAA) for  $\text{Hg}^{2+}$  or  $\text{Cd}^{2+}$  and concentration of each solution,  
●  $\text{Hg}^{2+}$ , pH 6.0; ○  $\text{Cd}^{2+}$ , pH 5.0

#### IV まとめ

種々の方法でPVAのSHを含む誘導体，アミノ基とカルボン酸をふくむ誘導体を合成し， $\text{Hg}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ の吸着能を調べた。 $\text{Hg}$ と $\text{Cd}$ の吸着能は誘導体の構造によって異り， $\text{Hg}$ 吸着能の大きい物が必ずしも $\text{Cd}$ 吸着能が大きくなり逆転する例も見られた。

$\text{Hg}^{2+}$ の吸着能からみれば，アミノアセタール化PVAをモノクロル酢酸で2段処理した生成物が最大の吸着能を示し，ついでハロゲンアセタール化PVAをNaSHで処理して得たSH含有ポリマーである。

$\text{Cd}^{2+}$ については上記2種のポリマーはかなりの吸着能を持ち，SH含有ポリマーでは $\text{Hg}^{2+}$ より $\text{Cd}^{2+}$ に対しばらつきはあるが概してより大きい吸着能をもつ。

PVAのS架橋物の還元生成物，又カルボン酸を含むアミノアセタール化物などは若干の吸着性は示すが，前二者に比べて吸着能は弱く実用にならない。

前二者については一つは繊維状PVAを母体とし，他は粉末状PVAを母体としており，母体の性状が異なるので以上の結果のみから両者の比較はできない。さらにそれぞれ繊維状，粉末状のPVAを用いた比較実験が必要である。

本論文は松本の指導の下に，昭和51年3月本学工学研究科繊維高分子工学専攻修了生下山忠一君の実験研究した修士論文をもとに簡単にまとめたものである。

#### 引用文献

1. 大河原，米田，井本，高化，**17**，30 (1960)
2. 大河原，高分子の化学反応 (下)，274-277，化学同人，1972。
3. 宮本，稲垣，京都大学，日本化学繊維研究所講演集，**36**，1 (1979，S54)。  
S.Kadokura, T.Miyamoto, H.Ito and H.Inagaki, Polymer J, **14**, 121 (1982)
4. 桜田，山本，安武，辻，京都大学日本化学繊維研究所講演集，**10**，55 (1954，S29)
5. P.Z.Bedoukian, J.Am. Chem. Soc., **66**，651 (1944); Org. Synthesis, **23**，8 (1943)
6. Org.Synthesis Coll. Vol. II. P. 137
7. J.W.Kimball, R.L.Kramer and E.E.Reid, J.Am. Chem. Soc., **43**，1199 (1921)
8. Org.Synthesis Coll. Vol III, p258 (1955)

## Adsorption Capacity of Some Polyvinyl Alcohol Derivatives for $Hg^{2+}$ and $Cd^{2+}$

Masakazu MATSUMOTO

*Department of Fiber and Polymer Engineering, Faculty of Engineering*

(Received August 31, 1982)

To obtain polymers able to capture heavy metal ions like  $Hg^{2+}$  or  $Cd^{2+}$  in water, functional groups having affinity for such metal ions were introduced in polyvinyl alcohol chain. Thiol group and  $-NH$  ( $RCOOH$ ) group were selected as such functional groups. Several methods were carried out for introduction of the functional groups. (1) Some halogenoacetals of polyvinyl alcohol are treated with  $NaSH$ . (2) After the halogenoacetals are treated with  $Na_2S_x$ , the products are reduced by  $NaHSO_3$ . From (1) and (2) polyvinyl alcohol derivatives containing  $SH$  group are obtained. (3) Aminoacetals of polyvinyl alcohol synthesized by the reaction between polyvinyl alcohol and aminoacetals are treated with monochloroacetic acid. (4) Polyvinyl alcohol is acetalized by aminoacetal containing carbonic acid group. From (3) and (4) polyvinyl alcohol containing  $NH_2$  group and carbonic acid in the former's neighbourhood is obtained.

Adsorption capacity of these polymers for  $Hg^{2+}$  and  $Cd^{2+}$  in aqueous solution was examined. Among them, polymers obtained by method (3) show the strongest adsorption capacity for  $Hg^{2+}$ , then polymer obtained by method (1) follows. Polymers obtained by method (1) and (3) also show fairly strong adsorption capacity for  $Cd^{2+}$ . The capacity of the former polymer is somewhat stronger for  $Cd^{2+}$  than for  $Hg^{2+}$  but that of the latter polymer is fairly less for  $Cd^{2+}$  than for  $Hg^{2+}$ .