ノ ー ト

ポリアクリル酸メチル-チオール反応物による 重金属除去

横山 敏郎・板橋 修・後藤 富雄・和 泉 学

工業技術院東北工業技術試験所 (仙台市原町苦竹)

Removal of Heavy Metals from Aqueous Solutions by Reaction Products from Poly (methyl acrylate) and Thiols

Toshirō YOKOYAMA, Osamu ITABASHI, Tomio GOTŌ, and Gaku IZUMI
Government Industrial Research Institute, Tōhoku
(Nigatake, Harano-machi, Sendai-shi)

Water-soluble polymers were prepared by the reaction of poly(methyl acrylate) (PMA) with thiols such as α -thioglycerine(TG), 2-mercaptoethanol(ME) or 2-mercaptoethylamine(MEA) in the presence of sodium hydroxide. These polymers reacted with copper(II) ion in a dilute aqueous solution to form complexes which had a good foaming ability. The visible spectra of these complexes changed slightly with pH. Copper(II) ion was removed efficiently from the aqueous solution by means of foam treatment around pH7 at which the complex solution gave absorption maximum. More than 97% of copper and more than 99.9% of nickel, cobalt, manganese and cadmium were removed by the foam treatment.

1 結 言

著者らは先にポリアクリル酸メチル (以下 PMA と省略) にポリエチレンポリアミン¹⁾, ポリアミノアルコール²⁾, 二塩基性 アミノ酸³⁾ を反応させることにより得られた水溶性高分子が, 銅, 亜鉛, 鉛, カドミウム等の重金属の除去に有効であることを報告した。

本報では, チオール類を PMA に反応させ新たな水溶性高分子を合成し, これを用いて重金属を含むモデル排水についてあわ処理を行い, その際の pH との関係, 処理結果について検討し, 好結果が得られたので報告する。

2 実 験

チオールとして, α -チオグリセリン (以下 TG), 2-メルカプトエタノール (以下 ME), 2-メルカプトエチルアミン塩酸塩 (以下 MEA) を選び, 市販品をそのまま使用した。

アクリル酸メチルは常法により精製し, α , α' -アゾビスイソブチロニトリルを開始剤とし 65°C で重合を行った。粘度平均分子量は 307,000 と求まった⁴⁾。

PMA とチオールとの反応は, 三つ口フラスコ中,

PMA 0.86 g をジメチルホルムアミド 32 ml に溶解した後, 所定量のチオールと水酸化ナトリウムを加え所定温度で所定時間還流かきまぜながら行った。反応は不均一系で進行し, 未反応チオール, 溶媒等は透析により除去した。反応生成物はメタノール, ベンゼンを再沈殿法の溶剤及び沈殿剤とし, 再沈殿精製後, 恒量になるまで乾燥し元素分析により硫黄の定量を行った。硫黄の含有率から, ポリマー中のエステル基が何%反応したかを求めた。金属除去試験及び処理液中の残存金属濃度の測定は既報⁵⁾と同様に行い, 銅 (II)-水溶性高分子溶液の測定には, 100 mm セル島津 MPS-5000 を使用した。

3 結果と考察

Table-1 に PMA と TG, ME, MEA の反応条件をまとめて示した。

PMA と TG との反応において, 水酸化ナトリウムを添加せず無触媒のまま 150°C で 6 h 反応を試みたが, 生成物は水に不溶であったのに対して, 触媒を PMA につき 0.5 倍 mol から等 mol 使用した場合には, 生成物はいずれも水に可溶であった。また, 反応時間, 反応温度の上昇とともに硫黄含有率は低下した。これは反応に用いた TG が三官能性モノマーであることから, 反応時

Table-1 Reaction of poly(methyl acrylate) with thiols.

Expt. No.	PMA ^{a)} (g)	Thiol		NaOH (g)	Temp. (°C)	Time (h)	S (%)	Conv. ^{e)} (%)	Yield (wt%)
		Kind	(g)						
1	0.86	TG ^{b)}	5.41	0.4	80	0.5	1.25	3.5	95.7
2	0.86	TG	5.41	0.4	150	0.5	1.01	2.8	90.6
3	0.86	TG	5.41	0.4	80	1.5	0.90	2.5	91.6
4	0.86	TG	5.41	0.2	80	1.0	1.10	3.1	96.7
5	0.86	TG	5.41	0.2	80	0.5	1.32	3.7	95.9
6	0.86	TG	5.41	0.2	150	1.0	0.51	1.4	28.0
7	0.86	ME ^{c)}	5.90	0.2	80	0.5	0.89	2.4	88.4
8	0.86	MEA ^{d)}	8.60	0.2	80	0.5	1.56	4.0	108.7

a) Poly(methyl acrylate) b) α -Thioglycerine c) 2-Mercaptoethanol d) 2-Mercaptoethylamine : HCl

e) Conversion was represented by the proportion of ester groups reacted with thiols.

間を長く、また反応温度を高くすることにより、高分子間の縮合反応によるゲル化物の生成、及びモノマーの脱硫化水素反応が起こるためと考えられる。PMA と ME 及び MEA との反応は TG との反応条件中、最も硫黄含有率が高い条件下で合成した。

PMA はアルカリ存在下で一部加水分解することは知られている⁶⁾。そこで、チオールを添加せずに、水酸化ナトリウムを PMA に対して等 mol 使用し、150°C、6 h 反応を試みたが生成物は水に不溶であった。しかしながら、この反応生成物と PMA について熱重量分析を行ったところ、これらのポリマーは全く異なる熱分解挙動を示した。このことから、水酸化ナトリウムを触媒とする PMA とチオールの反応においては、エステル交換反応とともに、カルボン酸エステルの加水分解反応も一部おきていると考えられる。またメルカプト基の水素結合性が弱いということは知られているが、1,2-エタンジチオールを反応させることにより得られた高分子は水に対する溶解度が低下した。以上の理由により、(PMA-チオール) 反応生成物は、エステル基の一部が加水分解、及びエステル交換反応によりカルボン酸チオエステルとなった水溶性高分子であると考えられるが詳細は目下検討中である。

高分子鎖中に重金属と配位能力がある官能基を持つ水溶性高分子は、水溶液中の重金属とある特定の pH 領域で錯体を形成し、それぞれ特有の呈色反応を示すことは既に報告した^{3), 5)}。今回新たに合成した (PMA-TG)、(PMA-ME)、及び (PMA-MEA) の水溶性高分子の場合にも、これらを銅 (II) の水溶液に添加し pH を調整することにより特有の青色を呈した。Fig.-1 に (PMA-ME)-Cu(II) の可視吸収スペクトルを示す。

このスペクトルの吸光度は pH により異なり、pH 7 付近で最も大きく、溶液は青色を呈し、pH 9 ではわずかに濁りを生じ吸光度は著しく低下した。酸性側では特有の呈色反応は見られなかった。また、pH 9 での吸光度のピークが若干長波長側に移動しているのは、錯体の

Fig.-1 Effect of pH on the absorption spectra.

結合状態が異なるためと思われる。

銅 (II) の 10 mg/l 水溶液について、これらの水溶性高分子を添加した後、pH を調整し、あわ処理を行った。結果を **Table-2** に示した。

Table-2 Foam treatment of the aqueous solution of copper (II) ion with various reaction products.

pH	Residual Cu ²⁺ (mg/l)			
	No. 5	No. 6	No. 7	No. 8
10	0.2	1.9	0.1	0.1
9	0.2	0.7	0.3	0.1
8	0.8	9.3	1.2	2.5
7	1.2	9.5	2.6	3.0
6	5.8	10.0	9.1	7.5

Initial concentration of Cu²⁺ : 10 mg/l

The amount of the each agent used : 250 ppm

いずれの場合においても、可視吸収スペクトルで最大の吸光度を与える pH 7 付近より良好なあわ立ち性を示

Table-3 Foam treatment of the aqueous solution of various metal ions with reaction product.

pH	Residual metal ion (mg/l)														
	(PMA-TG)					(PMA-ME)					(PMA-MEA)				
	6	7	8	9	10	6	7	8	9	10	6	7	8	9	10
Ni ²⁺	0.6	0.1	0.1	0	0	5.3	0	0	0	0	4.3	1.0	0.5	0.1	0.1
Co ²⁺	0.2	0	0	0	0	6.8	0	0	0	0.1	2.2	0.5	0.1	0.1	0
Mn ²⁺	0.8	0	0	0	0	6.3	0	0	0	0	3.6	2.3	1.3	1.2	0.1
Cd ²⁺	0.05	0.01	0.01	0	0.10	0.64	0.10	0	0	0	0.11	0	0.01	0	0

Initial concentration of Ni²⁺, Co²⁺ or Mn²⁺ : 10 mg/lCd²⁺ : 1 mg/lThe amount of the each agent used : 250 ppm to Ni²⁺, Co²⁺ or Mn²⁺: 100 ppm to Cd²⁺

し始め、それとともに銅除去率は増大してゆく。pH 9～10 で銅はそれぞれ 97% 以上除去された。しかしながら酸性側での除去率は著しく低下した。また、(PMA-TG) の場合、硫黄含有率の高い No. 5 のほうが硫黄含有率の低い No. 6 よりも銅除去効果は優れており、高分子内に配位能力がある官能基を数多く持つものほど、除去効果が優れていることがわかる。

(PMA-TG-No. 5), (PMA-ME-No. 7), 及び (PMA-MEA-No. 8) を用いて、種々の重金属イオンを含む水溶液についてあわ処理を行った。結果を **Table-3** に示す。

(PMA-MEA) は他のものと比較して、カドミウムを除き除去率は低下しているが、(PMA-TG), (PMA-ME) では、ニッケル、コバルト、マンガンはそれぞれ pH 7～10 においてほぼ不検出濃度になっており、カドミウムにおいても pH 8～10 で 99% 以上の除去率を示した。

以上 PMA にメルカプト化合物を反応させることにより得られる水溶性高分子は、水溶液中の重金属イオンを捕捉し、水に可溶性錯体を形成し、pH を変化させあわ処理を行うことにより、銅、ニッケル、コバルト、マンガン、カドミウムイオンを含む水溶液より、重金属を良好な除去率で捕捉回収することができた。

(昭和 54 年 10 月 15 日受理)

文 献

- 1) 後藤富雄, 和泉 学, 日化, **1974**, 1315
- 2) 後藤富雄, 和泉 学, 日化, **1975**, 1647
- 3) 後藤富雄, 板橋 修, 横山敏郎, 和泉 学, 油化学, **28**, 348 (1979)
- 4) J.N. Sen, S.R. Chatterjee, S.R. Palit, *J. Sci. Ind. Res. (India)*, **11 B**, 90 (1952); *Chem. Abstr.*, **46**, 7847 (1952)
- 5) 後藤富雄, 板橋 修, 和泉 学, 油化学, **26**, 32 (1977)
- 6) 例えば, 村橋俊介, 井本 稔, 谷 久也編, “合成高分子 III”, 朝倉書店 (1971) p. 263