

研究主論文抄録

論文題目 スルホン酸とホスホン酸を有する二官能性キレート樹脂および繊維の
金属イオン選択性に関する研究
(Metal Ion Selectivity of Bifunctional Chelating Resins and Fibers with Sulfonate
and Phosphonate)

論文提出者 浜辺 裕子
(by Yuko Hamabe)

主論文要旨

イオン交換樹脂とキレート樹脂は、純水製造、排水処理、湿式金属精錬、食品・医薬産業など広い分野で利用されており、イオン選択性や吸着速度の優れたイオン交換体の開発は今日なお重要な研究課題である。Alexandratosらは、ホスホン酸などの弱酸性官能基を有するキレート樹脂に第二の官能基として強酸性のスルホン酸が導入された二官能性キレート樹脂（以下、二官能性キレートを二官能性と略記）の概念を提案した。二官能性樹脂は、キレート樹脂の特性と酸性条件下でも高いイオン交換容量を示すことが報告されているが、金属イオン選択性に関する体系的な研究は少ない。本論文は、キレート性官能基としてホスホン酸またはアミノメチルホスホン酸の他にスルホン酸を有する二官能性樹脂と繊維を合成し、これらの金属イオン選択性の評価を行った成果を記述したものであり、6章から構成されている。

第1章では、本研究の背景と目的について述べた。

第2章では、MR型のクロロメチルスチレン-スチレン-ジビニルベンゼンの三元球状共重合体を基体として、ホスホン酸およびスルホン酸の導入量を変えた二官能性樹脂を合成し、二種の官能基のモル比が2価金属イオン選択性に及ぼす影響を検討した成果を記述した。スルホン酸を導入した二官能性樹脂は、単官能性樹脂に比べてより低いpHまで金属イオン吸着が可能となった。スルホン酸導入率増加とともに、金属イオン選択性はスルホン酸型樹脂の選択性に近づくが、スルホン酸導入率減少とともにホスホン酸型樹脂の選択性へ近づいた。すなわち、スルホン酸とホスホン酸のモル比を制御することにより、二種の親樹脂のいずれにもみられない新規金属イオン選択性を持った樹脂が得られることを、Ba(II)、Pb(II)、Cu(II)の選択性をバッチ法とカラム法により求めて実証した。

第3章では、クロロメチルスチレン(CMS)をグラフト重合したポリオレフィン繊維(PPPE-g-CMS)を用いて、ホスホン酸のみを有する単官能性キレート繊維(FCP)とホスホン酸とスルホン酸を有する二官能性キレート繊維(FCPS)の合成法を検討した成果などを記述した。まず、 $AlCl_3$ と PCl_3 を用いる方法とTrialkyl Phosphiteを用いるArbusov反応による方法を検討した結果、後者は繊維損傷の少ないFCPを与えることを明らかにした。バッチ法により評価したFCPとFCPSの金属イオン選択性は、単官能性ならびに二官能性ホスホン酸型樹脂のそれぞれの選択性に類似していることが判った。カラム法によりCu(II)吸着挙動の通液速度依存性を評価した結果、FCPS

および FCP 両キレート繊維のいずれにおいても Cu(II)破過曲線形状の通液速度依存性がほとんど見られず、吸着速度は共に迅速であった。しかし、破過容量においては、FCPS では FCP の 2 倍以上となり、二官能性 FCPS がより高性能であることを明らかにした。

第 4 章では、官能基と高分子基体との間にスペーサーとしてブチル基を有する MR 型 ω -ブromoブチルスチレン-ジビニルベンゼン球状共重合体 (RC4B) からの単官能性アミノメチルホスホン酸型樹脂(RC4NP)とアミノメチルホスホン酸とスルホン酸を有する二官能性樹脂(RC4NPS)の合成と性質について記述した。RC4NP は RC4B に Gabriel 合成と Mannich 合成を適用して合成し、RC4NPS は RC4NP の合成における Gabriel 合成の過程にスルホン化を組み入れた方法で合成した。バッチ法により求めた RC4NPS の金属イオン選択性は、スルホン酸型樹脂の金属イオン選択性と RC4NP の金属イオン選択性のコンボリューションとなることが判った。また、カラム法による金属イオン吸脱着特性を評価した結果、RC4NPS はスルホン酸の導入により、破過容量と平衡吸着量が向上することも判った。

第 5 章では、PPPE-g-CMS からのアミノメチルホスホン酸とスルホン酸を有する二官能性キレート繊維(FNPS)の合成方法ならび FNPS 充填カラムを用いた高速通液条件下での Cu(II)と Zn(II)の吸着特性を評価した成果を述べた。Cu(II)の吸着においては、空間速度 7000 h^{-1} の通液条件下においても破過容量は約 0.8 mmol/g (1.6 meq/g)にも達した。また、河川中と同程度の Ca(II)と Mg(II)共存下での Zn(II)の吸着挙動について検討したところ、Zn(II)では空間速度 2000 h^{-1} において破過容量が 0.8 mmol/g (1.6 meq/g)に達した。以上により FNPS 充填カラムでは分離操作に要する時間を粒状樹脂充填カラムの場合の数百分の一に短縮可能であることが判った。

第 6 章では、本研究の成果を要約した。