

氏 名	山 田 陽 やま だ あきら
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	工 博 第 537 号
学位授与の日付	昭 和 53 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	工 学 研 究 科 合 成 化 学 専 攻
学位論文題目	<b>New Functional Polymers Based on Linear Polyethylenimine</b> (線状ポリエチレンイミンを一成成分とする新しい機能性高分子)

(主査)  
論文調査委員 教 授 三 枝 武 夫 教 授 熊 田 誠 教 授 田 伏 岩 夫

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は線状構造を有するポリエチレンイミンにもとづいた新しい機能性高分子の合成に関するものである。そして、研究の重点は、重金属イオンにキレート配位してこれを除去する新しいキレート樹脂の合成にある。緒論と本編8章より成っている。

第1章では、上記の機能性高分子合成の基礎として、2-メチル-2-オキサゾリン (MeOZO) のハロゲン化ベンジルによる異性化開環重合の動力学的研究を行ない、塩化物を開始剤とした場合には、塩化アルキル型の共有結合種によって重合生長が進行し、臭化物を用いた場合は共有結合種とオキサゾリニウム型のイオン種の平衡混合物によって重合生長が行われることを示した。塩素アニオンと臭素アニオンとの求核反応性の差によるものと説明されている。塩化ベンジルによる MeOZO の重合生長反応速度定数  $k_p$  ( $CD_3CN$  中,  $40^\circ C$ ) は臭化ベンジルとそれの約40分の1であった。

第2章は前章の結果にもとづくクロルメチル化ポリスチレン (PSt- $CH_2Cl$ ) による MeOZO の重合をのべている。PSt- $CH_2Cl$  としては線状ポリマーのほか、架橋構造をもつマクロポーラスビーズ状樹脂を用いている。この重合は予期されたように、ヨウ化物塩類、たとえば、ヨウ化カリウムを添加すると加速された。重合生長種が共有結合性のものからイオン性のものに変換されたためである。このようにして得られたグラフト重合体を強アルカリで加熱処理すると、MeOZO の重合によって生成した枝がポリエチレンイミンとなった。ポリ (スチレン-g-エチレンイミン) が合成された。このグラフトポリマーは、水溶液中の  $Cu^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  などの重金属イオンを有効に吸着捕促することが見出された。吸着容量は、市販ポリアミン型イオン交換樹脂の2~3倍であった。また、選択性は、 $Hg^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+}$  であった。

第3章は、前章で合成されたマクロポーラスビーズ状のグラフトポリマーをカルボキシメチル化およびカルボキシエチル化して  $\alpha$ -および  $\beta$ -アミノ酸型キレート樹脂を合成した結果とその樹脂の重金属イオンに対するキレート形成能をのべている。ポリアミン型からポリアミノ酸型になったため、重金

属イオンに対するキレート吸着性が増大した。

第4章はポリエチレンイミン鎖の第2アミノ基をイオウ原子を含む配位性基に変換して、重金属イオン捕促能を向上させた結果をのべている。前章と同様の原料ポリエチレンイミングラフト樹脂をエチレンスルフィドや二硫化炭素で処理して、それぞれ、アミノエチルメルカプタン基やジチオカルバミン酸基を導入することに成功した。アミノエチルメルカプタン基は、低分子のモデル化合物にくらべて、空気による酸化をうけ難い。これらの樹脂は重金属イオン、たとえば、 $\text{Hg}^{2+}$ や $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ などと極めて安定なキレートを形成することがわかった。第2章で合成されたポリエチレンイミン型の樹脂は高容量で酸による再生が可能であり、これを第3章、第4章で合成されたものと組みあわせると、高容量でごく低濃度にまで重金属イオンを除去するシステムがえられる。

第5章は第2章で合成されたポリエチレンイミン鎖をもつグラフトポリマーの第2アミノ基を第4アンモニウム塩にかえ、それを合成反応の触媒として用いた結果を述べている。長鎖アルキル基をもつ第4アンモニウム化合物は、いわゆる“相間移動触媒”として有効であるが、本研究では、第4アンモニウム基を不溶性ポリマーにサポートさせ、反応後の処理工程の簡略化によって、低公害、省エネルギーに適した触媒をつくることが出来た。この試みは、第4アンモニウム型アニオン交換樹脂を用いた研究がすでにあるが、本研究では長鎖エチレンイミンをベースにしているため、より高い触媒活性が達成された。しらべられた有機合成反応は、求核置換反応やオレフィンへのジクロルカルベンの付加反応である。

第6章では、2-オキサゾリン類の開環異性化重合によってつくられるポリ(N-アシルエチレンイミン)を $\text{AlH}_3$ で還元するポリ(N-アルキルエチレンイミン)の合成を述べている。この方法によって合成された第3アミンのポリマーは、明確な構造を有し、種々の機能性ポリマーを合成する際の母体となりうるものである。

第7章、第8章は弾性を有するキレート性イオン交換体の合成とその応用についてのべる。第7章では、1-クロル-1, 3-ブタジエンとブタジエンとの共重合体をもとに、これに $\text{MeOZO}$ をグラフト重合させたのちアルカリ加水分解するキレート性弾性体の合成をのべ、第8章ではポリエチレンイミンとポリエピクロルヒドリンとを反応させ、キレート性弾性体を合成している。後者の弾性体は膜の形にして、重金属イオンに選択性をもつ透析膜としての性質がしらべられている。

## 論文審査の結果の要旨

廃水中に含まれる重金属イオンを除去することは、環境保全のために極めて重要である。この目的のために、従来、種々のものが考案、実用化されているが、改善されるべき点が多い。本研究は、2-メチル-2-オキサゾリンの異性化開環重合を利用して高性能の重金属イオン捕促用キレートポリマーや関連するポリアミンの合成を行ったものであって、得られたおもな成果はつぎのようである。

1. 2-メチル-2-オキサゾリン (MeOZO) のハロゲン化ベンジル開始剤による異性化開環重合に対する速度論的研究を行ない、塩化ベンジル開始剤の場合には塩化アルキル型の共有結合性生長種によって重合がすすみ、臭化ベンジル開始剤の場合にはオキサゾリニウム型イオン種と共有結合種との平衡混合物によって重合が進むことをあきらかにした。また、同時に、生成反応の速度を決定し、キレー

ト樹脂のポリエチレンイミン鎖長を規制することを可能にした。

2. 架橋構造をもつポリスチレンのマクロポーラスビーズ状樹脂のクロルメチル化物を用い、ヨウ化カリウムの共存下、 $\text{MeOZO}$  を重合させたのちアルカリ加水分解を行ない、ポリエチレンイミン鎖をもつポリスチレンのグラフトポリマーを合成した。この樹脂は水溶液中微量の  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  などの重金属イオンを有効に吸着捕促する。その吸着容量は、従来のポリアミン型イオン交換樹脂の2～3倍であった。

3. 前項のキレート樹脂のポリエチレンイミン鎖の第2アミノ基をカルボキシメチル化およびカルボキシエチル化して、それぞれ、 $\alpha$ -および  $\beta$ -アミノ酸型のキレート樹脂を合成した。これらの樹脂は、ポリエチレンイミン鎖のものよりも、重金属イオンに対するキレート吸着性が大きく、より低濃度（たとえば  $\text{Cu}^{2+}$  に対して0.1 ppm 以下）にまで除去することが出来る。

4. 第2項の母体キレート樹脂のポリエチレンイミン鎖の第2アミノ基をエチレンスルフィドや二硫化炭素と反応させて、それぞれ、アミノエチルメルカプタン基やジチオカルバミン酸基を有する新しいキレート樹脂を合成した。これらの樹脂の重金属イオンに対する吸着除去能は高く、極めて低濃度（たとえば、 $\text{Cu}^{2+}$  に対しては0.1 ppm 以下）にまで除去する。

5. ポリエピクロルヒドリンと線状構造をとるポリエチレンイミンと反応させ、キレート化能を有する弾性体を合成した。このものからつくられる弾性膜は、重金属イオンに選択性をもつ透析膜としての機能を有している。

6. 2-アルキル-2-オキサゾリンの異性化開環重合によって得られるポリ(N-アシルエチレンイミン)を  $\text{AlH}_3$  などで還元し、第3アミンポリマーの合成法を確立した。

要するに本論文に収められた研究は、重金属イオンに対して高い吸着能を有するキレート樹脂や新しい第3アミンポリマーを合成したものであって、学術上、實際上寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。