

# 超高速イオン吸着性のキレート系イオン交換繊維の開発

2002年3月

熊本大学大学院自然科学研究科

青木 昭二

## 目次

第1章 序論	1
1-1 はじめに	1
1-2 イオン交換繊維	3
1-3 放射線グラフト重合法	3
1-4 放射線グラフト重合法により合成された機能性材料	7
1-5 本研究の目的	11
1-6 本論文の構成	13
1-7 参考文献	17
第2章 リン酸型イオン交換繊維の重金属イオン吸着挙動	21
2-1 緒言	21
2-2 実験	23
2-2-1 試薬および基体繊維	23
2-2-2 電子線照射	23
2-2-3 メタクリル酸グリシジル(GMA)のグラフト重合	23
2-2-4 リン酸型イオン交換繊維の合成(GMAグラフト繊維へのリン酸基の導入)	24
2-2-5 キャラクターゼーション	24
2-2-6 バッチ法による金属イオン分配性の測定	25
2-2-7 バッチ法による金属イオン吸着容量の測定	25
2-2-8 バッチ法によるPb(II)吸着速度の測定	26
2-2-9 カラム法による金属イオンの動的吸着挙動の測定	26
2-3 結果と考察	29
2-3-1 PP/PE 繊維へのGMAのグラフト重合条件の検討	29
2-3-2 GMAグラフト繊維へのリン酸基の導入条件の検討	32
2-3-3 金属イオンの分配性	34
2-3-4 金属イオンの吸着容量	37
2-3-5 Pb(II)の吸着速度	39
2-3-6 カラム法による金属イオンの動的吸着挙動	39
2-4 本章のまとめ	51
2-5 参考文献	52

第3章	リン酸型イオン交換繊維のリチウムイオン吸着挙動ならびに MR 型樹脂の構造とその吸着速度の限界	53
3-1	緒言	53
3-2	実験	56
3-2-1	メタクリル酸(MAA)のグラフト重合	56
3-2-2	スルホン酸型イオン交換繊維の合成(GMA グラフト繊維へのスルホン酸基の導入)	56
3-2-3	pH 滴定曲線の測定	56
3-2-4	バッチ法によるアルカリ金属イオンの吸着容量の測定	58
3-2-5	カラム法によるアルカリ金属イオンの動的吸着挙動の測定	58
3-2-6	MR 型樹脂の合成、比表面積などに関する検討	59
3-3	結果と考察	60
3-3-1	合成した繊維の性質	60
3-3-2	バッチ法によるアルカリ金属イオン吸着容量	63
3-3-3	カラム法によるアルカリ金属イオンの動的吸着挙動	65
3-3-4	MR 型樹脂の構造とこれにより誘導されるイオン交換体の吸着速度の限界	82
3-4	本章のまとめ	90
3-5	参考文献	92
第4章	ホスホン酸型イオン交換繊維の重金属イオン吸着挙動	95
4-1	緒言	95
4-2	実験	97
4-2-1	クロロメチルスチレン(CMS)のグラフト重合	97
4-2-2	ホスホン酸型イオン交換繊維の合成(CMS グラフト繊維へのホスホン酸基の導入)	97
4-2-3	バッチ法による Pb(II)吸着速度の測定	97
4-2-4	カラム法による重金属イオンの動的吸着挙動の測定	97
4-3	結果と考察	99
4-3-1	PP/PE 繊維への CMS のグラフト重合条件の検討	99
4-3-2	CMS グラフト不織布へのホスホン酸基導入条件の検討	101
4-3-3	Pb(II)の吸着速度	103
4-3-4	カラム法による重金属イオンの動的吸着挙動	103

4-4	本章のまとめ	113
4-5	参考文献	115
<b>第5章</b>	<b>ポリオール型キレート繊維のホウ酸吸着挙動</b>	<b>117</b>
5-1	緒言	117
5-2	実験	120
5-2-1	トリス型、N-メチルグルカミン型繊維の合成	120
5-2-2	バッチ法によるホウ酸平衡吸着量の測定	120
5-2-3	バッチ法によるホウ酸吸着速度の測定	121
5-2-4	カラム法によるホウ酸の動的吸着挙動の測定	121
5-3	結果と考察	122
5-3-1	ポリオール型繊維の合成およびそのキャラクタリゼーション	122
5-3-2	ホウ酸の平衡論的吸着特性	124
5-3-3	ホウ酸の吸着速度	126
5-3-4	カラム法によるホウ酸の動的吸着挙動	130
5-4	本章のまとめ	137
5-5	参考文献	138
<b>第6章</b>	<b>総括</b>	<b>139</b>
	謝辞	147

## 第1章 緒言

### 1-1 はじめに

水処理をはじめとする多くの分野で、種々のイオンを簡便にかつ精密に分離濃縮する必要性から、種々のイオン交換体が開発され利用されてきた。イオン交換体とは液相中のイオンと交換可能なイオンを保持する難溶性の固体物質であり、ゼオライトに代表される無機化合物を骨格とする無機イオン交換体と有機高分子を基体とした有機イオン交換体に大別される。無機イオン交換体はそのイオン交換サイトが結晶格子の特定の位置を占めるため、ある特定の大きさのイオンに優れた選択性を示す。これに対して、有機イオン交換体は高分子基体とこれに固定化された交換基および交換基の電荷を中和する対イオンにより構成されており、この対イオンのみが接触する外部溶液中の同種電荷イオンと可逆的に交換可能である。高分子化学の進展とともに様々な化学構造を有する高分子基体を用いた有機イオン交換体が開発されてきた。有機イオン交換体は無機イオン交換体に比べ耐熱性は劣るが、耐酸・耐アルカリ性に優れ、各種イオンの分離、廃水処理、食品や医薬品などの精製など広い分野で利用されている。

工業化されている有機イオン交換体の形状は球状であり、イオン交換樹脂と呼ばれる。微小球状のイオン交換樹脂は塔状あるいは筒状の容器に充填して使用され、これに溶液を通液することにより目的イオンを捕集できることから、実験室から工業的規模まで幅広く応用できる。代表的な有機イオン交換樹脂としては、ジビニルベンゼンで架橋されたポリスチレンの三次元構造を有する高分子基体のフェニル部位に官能基としてスルホン酸基を導入した強酸性陽イオン交換樹脂および第四級アルキルアンモニウム基を導入した強塩基性陰イオン交換樹脂が挙げられる (Figure 1-1)。

イオン交換体の高性能化を目的として、速い吸着速度を有する交換体の開発が行なわれてきた。イオン交換体の吸着速度を向上させるためには、イオンが交換基に到達する速度を速くする必要がある。これは一般的に知られているように、溶液相のイオンが交換体相に到

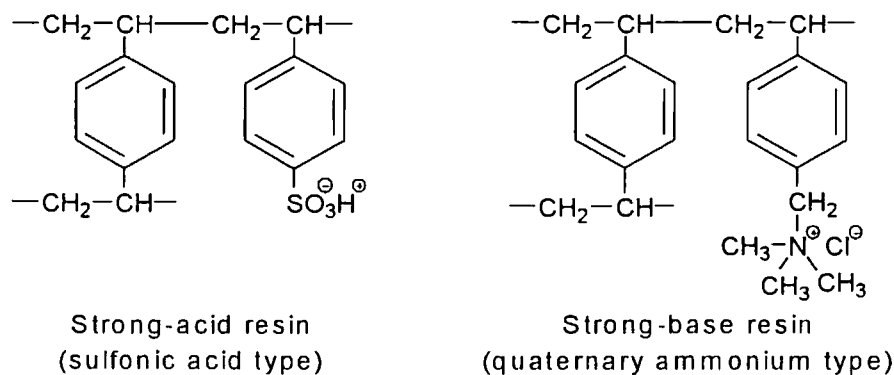


Figure 1-1 Structures of typical ion exchange resins.

達する速度およびイオンが交換体相内を拡散し交換基に到達する速度が、交換基に到達したイオンが交換基の対イオンと交換する速度に比べてかなり遅いためである<sup>[1]</sup>。そのため、イオン交換樹脂の吸着速度を向上させるため、基本骨格である高分子基体の構造の改善が行なわれてきた。

イオン交換樹脂の開発初期の段階においては、ゲル型と呼ばれる構造の高分子基体を用いられていた。ゲル型樹脂は懸濁重合法による重合において官能基を導入するためのモノマーと橋架け剤としてのモノマーのみの二成分系で合成されたものである。形状は真球状であり表面積が小さく、樹脂内部へのイオンの拡散が困難であるため、吸着速度は遅い。そこで、より吸着速度の迅速な樹脂を求めて Kunin らは、物理的な細孔を有するポーラス型の球状橋架け高分子の合成法を提案した<sup>[2]</sup>。ポーラス型は重合時に主モノマーと橋架け剤としてのモノマーのほか、重合に不活性な溶媒を加えることにより合成される。この不活性の溶媒は、モノマーの重合の進行とともに共重合体粒子の内部で共重合体相と局部的に相分離をするため、重合後この溶媒を抜き去ると溶媒の存在した部分に細孔が形成される。このようにして合成されたポーラス型のイオン交換樹脂はゲル型に比べ単位容量あたりの交換容量は若干低いものの比表面積が大きいため、ゲル型樹脂よりも吸着速度は速いといわれてきた。しかし、ポーラス型のイオン交換樹脂においても吸着速度に及ぼすイオンの粒子内拡散の寄与は大きい。そのため、さらに吸着速度の速いイオン交換体の開発が望まれてきた。

## 1-2 イオン交換繊維

最近、繊維状のイオン交換体が注目を集めている。イオン交換体を繊維状にすると、表面積を有効に利用できるため吸着速度の増加が期待でき、さらに様々な形状に加工することが可能であり、圧縮等の外力により破損も起こりにくいという利点がある。そのため、種々のイオン交換繊維が開発され様々な用途で用いられている<sup>13-7)</sup>。イオン交換繊維は製造法により、イオン交換能を有する物質を繊維に複合化もしくは繊維化したものと繊維材料にイオン交換能を導入したものに大別される。イオン交換能を有する物質の繊維化は紡糸工程が必要であり、さらに繊維状にできる素材が限られている。この製造法により合成したイオン交換繊維の研究は古くから行われている<sup>18)</sup>。一方、イオン交換能を導入する方法では、各種の繊維を用いることができるほか、多様なイオン交換基が導入可能であるため、最近多くの研究が行なわれ、注目を集めている。

既存の高分子材料へ機能性を付加する工程においてグラフト重合は広く用いられる手法である。つまり、グラフト重合を行うことにより基体ならびにグラフト重合されたポリマーの双方の物理的・化学的性質をあわせ持った物質を得ることができる。グラフト重合は重合開始剤にセリウム(IV)などの金属塩を用いる方法と放射線を用いる方法に大別できるが、本研究では放射線グラフト重合法の一方法である電子線前照射法を採用した。従って、ここでは放射線を用いるグラフト重合法に限定して記述したい。放射線を用いてラジカルを発生させると、重合開始剤を用いる方法に比べ、穏和な条件(無触媒、常温)でグラフト重合反応を行うことが可能である。この放射線を用いたグラフト重合による高分子材料の機能化については多くの研究が行なわれており、ボタン電池用の隔膜および超 LSI 製造施設のクリーンルーム用ケミカルフィルターの合成法としてすでに実用化されている。

## 1-3 放射線グラフト重合法

高エネルギーの電磁波あるいは粒子線が物質に照射されると電離、励起およびこれらに後続するラジカルの発生が起こる。この放射線により発生する高分子基体上のラジカルを起

点としてビニルモノマーをグラフト重合する方法は、放射線グラフト重合法と呼ばれる。

放射線グラフト重合法が適用できる高分子基体の材質はセルロースなどの天然高分子からポリオレフィンなどの合成高分子まで幅広く、また適用できる高分子基体の形態は平膜、中空糸膜、織布、不織布など多様である。また、放射線グラフト重合法は高分子基体の物理的特性を大きく損なうことなく様々な性質を付加することができるため、既存の高分子材料の高機能化において極めて有用な技術である。

放射線グラフト重合法における重合過程は放射線照射過程とグラフト重合過程の二過程に分けることができる。この重合過程を模式的に Figure 1-2 に示す。放射線照射によって高分子基体上にラジカルが発生し、このラジカルを有する高分子基体と付加重合反応性のビニルモノマーが接触することによりラジカルからグラフトポリマー鎖が成長し、グラフト重合が進行する。したがって、高分子基体の形状と性質を持つとともに、グラフト重合したポリマー部位の性質が付加された複合機能を持った高分子を得ることができる。このとき用いるモノマーにスチレンなどのイオン交換基の導入が可能なモノマーを用いてグラフト重合を行った後、イオン交換基を導入するか、もしくはイオン交換基を有するモノマーを直接グラフト重合することによりイオン交換体を得ることができる。

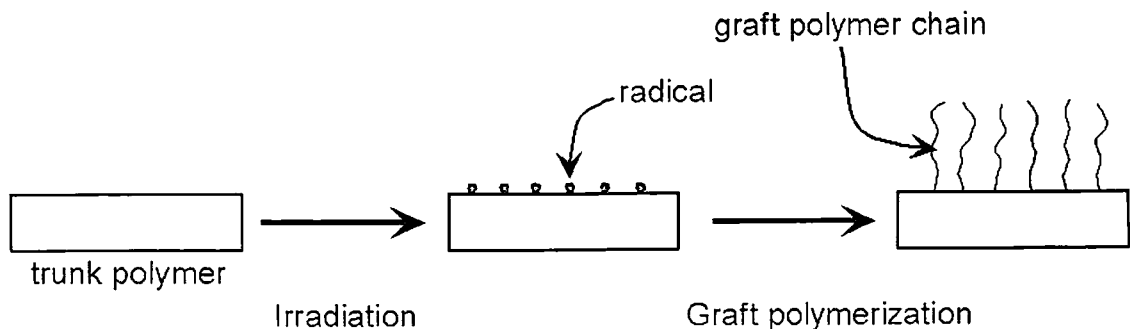


Figure 1-2 Schematic illustration of radiation induced graft polymerization.

放射線グラフト重合法を行う場合、高分子基体の材質、形状および重合するビニルモノマーの性質により(1)照射線源、(2)照射時期、(3)モノマーとの接触方法を選択する必要がある。

照射線源の選択としては電子加速器で発生させる電子線と $^{60}\text{Co}$ などからの $\gamma$ 線が挙げら



れる。電子線は物質中の透過力が $\gamma$ 線に比較して格段に小さく、薄層素材あるいは表面層処理に適している。また、線量率が $\gamma$ 線源の300から1000倍高いので、短時間での照射が可能であり、搬送装置を用いて薄い材料を連続的に照射することが可能である。 $\gamma$ 線は透過力が極めて大きいので、厚みのある高分子素材でも均一に照射することが可能であるが、線量率が低いため同じ線量を得るには電子線源の数百倍以上の時間を要する。グラフト重合に利用する線源は高分子基体の厚みや形状を考慮し、それぞれの特徴を生かした選択が必要である。

照射時期によって分類すると、高分子基体とモノマーが共存する系に放射線を照射してグラフト重合を行う同時照射法とあらかじめ放射線を照射した高分子基体をモノマーと接触させグラフト重合を行う前照射法に大別できる。同時照射法は高分子基体の形状およびモノマーの性質を問わず適用できるが、ラジカルが高分子基体上のみならずモノマー相中にも生成するため、グラフト重合と同時に大量のホモポリマーが生成し、これを除去する過程が必要となる。前照射法においては照射過程とグラフト重合反応過程が分かれているため、照射後にラジカルが保存されることが必須条件である<sup>[9]</sup>。そのため、照射後の高分子基体を低温で保存し、酸素がない雰囲気下でグラフト重合反応を行わなければならない。しかし、反応時間によりグラフト重合率を容易に制御することができ、ホモポリマーの生成も少ない。

前照射法において照射した高分子材料とモノマーとの接触方法を分類すると、モノマー蒸気と接触させる気相法とモノマー溶液として接触させる液相法に大別できる。気相法においては反応容器に導入するモノマー量で重合量を制御できるため、モノマーの使用量が少なく、モノマーの使用効率もよい<sup>[10, 11]</sup>。しかし、気化しにくいモノマーには適用困難であるほか、重合率のむらがおきやすいため、均一なグラフト重合体を得るには反応装置を工夫する必要がある。液相法においては、照射した高分子基体をモノマー溶液に浸漬した状態で反応させるため、若干量のラジカルがモノマー溶液中に移動しホモポリマーを形成するが、反応時間により重合量の制御が可能であり、より均一なグラフト重合体を得ることができる。しかし、高分子基体に対して大過剰のモノマーが必要となるため、高価なモノマーには不向きで

ある。また、液相法においてはモノマーの使用効率を上げるために、重合時にモノマー溶液中でのホモ重合を抑制するための重合禁止剤をモノマー溶液に加えグラフト重合を行う場合もある<sup>112, 131</sup>。目的により必要とするグラフト重合量は異なるため、モノマーの性質を考慮し、適した方法を選択しなければならない。

#### 1-4 放射線グラフト重合法により合成された機能性材料

放射線グラフト重合法により機能を付加される高分子材料の材質および形状は多種多様である。この特性を活かしさらにどのような機能を付加するかはグラフト重合されるモノマーにより左右される。汎用のモノマーを Figure 1-3 に示す。グラフトされるモノマーによりグラフト重合体の用途・目的が大きく異なるため、それぞれのモノマーについて述べる。

##### (1) スチレンおよびその誘導体

スチレンは安価であり、またそのフェニル基への官能基の導入が容易であることから、そのポリマーはイオン交換樹脂の基体として最も広く使用されている。橋架けポリスチレン樹脂を高分子基体としてスルホン酸基や第四級アンモニウム基を導入したイオン交換樹脂は広く利用されている。そのため、スチレンを放射線グラフト重合し、その後官能基を導入してイオン交換体とする研究が多く行なわれている。

Walsby らは、数種の含フッ素高分子フィルムにスチレンを放射線グラフト重合した後、スルホン酸基を導入することにより強酸性のイオン交換膜を合成した<sup>114)</sup>。同一のグラフト重合条件下では全ての基体で同程度のグラフト重合率が得られた。スルホン酸基が導入された膜の含水率は基体膜の結晶化度の影響を受け、基体膜の結晶化度の低いものほど含水率が高くなるという結果が得られ、高分子基体の性質がグラフトポリマー鎖に付加した官能基の性質に影響を及ぼすことが示された。また、市販のフッ素樹脂系イオン交換膜 (Nafion 105 など) と比較すると、機械的強度は同程度であるがイオン交換容量は大きいことが示された。Nasef らは含フッ素高分子フィルムにスチレンを放射線グラフト重合し、その重合後の機械的強度の変化を調べた<sup>115 - 17)</sup>。照射時の反応系への酸素の混入による高分子基体の分



解が起こることとスチレンポリマー鎖が導入されることにより結晶化度が減少するため、機械的強度は低下することを示した。Kärki らは放射線グラフト重合によりスチレンをグラフト重合した後、スルホン酸基を導入したポリプロピレン (PP) 繊維および高密度ポリエチレン (PE) 繊維を合成した<sup>[18]</sup>。この繊維と市販のスルホン酸型陽イオン交換樹脂 Dowex 50 WX8 との吸着速度を比較するため、L-フェニルアラニンの吸着を行った。PP 繊維を基体としたイオン交換繊維は吸着種が最も自由に拡散できる構造を有しているため、他の高密度 PE および陽イオン交換樹脂よりも吸着速度が速いことを明らかにした。Soldatov らはスチレンとジビニルベンゼンを共グラフト重合した PP 繊維にスルホン酸基、トリメチルアンモニウム基もしくはカルボキシル基をそれぞれ導入したイオン交換繊維を合成した<sup>[19]</sup>。カラムに充填し水溶液中のイオンの分離を試みたところ、アルカリ金属イオン、二価金属イオン、アミノ酸およびハロゲンアニオンをクロマトグラフ的に分離することが可能であった。

スチレンにアミノ基を導入する場合、まずフェニル基にクロロメチル基を導入した後アミノ化を行う。モノマーとしてスチレンの代わりにクロロメチルスチレンを用いることによりグラフト重合後直ちにアミノ化を行うことができ反応を一段階省略することができる。Hori らは PE 中空糸にクロロメチルスチレンをグラフト重合した<sup>[20]</sup>。スチレンのグラフト重合の場合と同様に照射する線量および反応時間によりグラフト重合率を制御でき、グラフト重合後得られた中空糸をアミノ化することにより強塩基性のイオン交換中空糸を合成している。

また、スチレンにスルホン酸基が導入されたモノマーであるスチレンスルホン酸のグラフト重合についても検討されている。Tsuneda らは多孔性の PE 中空糸膜と多孔性の酢酸セルロース (CTA) 平膜へのスチレンスルホン酸のグラフト重合を行った<sup>[21]</sup>。CTA 平膜へのグラフト率は PE 中空糸を基体とした場合の 5 倍となった。これは親水性モノマーであるスチレンスルホン酸が親水的な CTA 平膜内のラジカルには到達しやすいが、より疎水的な PE 中空糸中のラジカルに到達しにくいためであると考えられる。疎水性の材料へのスチレンスルホン酸のグラフト率を増加する試みとして、アクリル酸との共グラフト重合が検討されている<sup>[21, 22]</sup>。つまり、重合反応性の高いアクリル酸のグラフト重合により基体の親水性が高くなるため、ス

チレンスルホン酸が基体中に浸透しやすくなりグラフト重合率が向上する。PE 中空糸にスチレンスルホン酸とアクリル酸の共グラフト重合を行ったところ、中性塩分解能が最大で 2.5 meq/g であるイオン交換体が得られた。つまり、この共グラフト重合を行うことにより、疎水性高分子基体の親水化とスルホン酸基の導入が同時に行うことができることが示された。

## (2) アクリル酸およびメタクリル酸

アクリル酸およびメタクリル酸はカルボキシル基を有することから、これらのグラフト重合体はそのまま弱酸性陽イオン交換体として用いることができる。そのため、PE、PP およびポリテトラフルオロエチレン (PTFE) を素材としたフィルム、PP 不織布およびイソタクティック PP 粉末などの高分子基体にアクリル酸もしくはメタクリル酸を放射線グラフト重合した弱酸性陽イオン交換体が合成されており、電池用隔膜および遷移金属・希土類金属イオンの吸着剤として利用できることが示された<sup>[23・28]</sup>。

また、疎水性材料の表面に親水性を付加する目的でアクリル酸をグラフト重合した研究もある。宮崎らはポリエチレンテレフタレート (PET) 繊維に親水性を付加するためにアクリル酸のグラフト重合を行った<sup>[29]</sup>。市販の PET 繊維は高結晶性であるため、ビニルモノマーの浸透性が低く、かつ分子中にフェニル基を含むため放射線に対して安定である。このため他の高分子基体に比べて放射線照射によるラジカル生成が起こりにくく、PET 繊維へのグラフト重合は非常に過酷な条件で行われてきた。宮崎らは、より穏和なグラフト重合条件を検索した。アクリル酸を含浸した PET 繊維を二枚のフィルムで挟んだ状態で電子線を照射して重合反応を行い、照射後さらに加熱することにより基体繊維重量の 10 % にも及ぶポリアクリル酸のグラフト重合が可能となり、PET 繊維の親水化に成功した。

## (3) アクリロニトリル

アクリロニトリルは重合反応性の高いモノマーであるが、グラフト重合物をそのまま用いるのではなく反応活性の高いニトリル基を他の官能基に転化して用いられる。

Sugo らのグループはポリオレフィンの不織布にアクリロニトリルのみもしくはアクリロニトリルとアクリル酸をグラフト重合し、これをヒドロキシルアミンと反応することによりアミドキシム型織

維を合成している<sup>[30・33]</sup>。アミドキシム基はウラニルイオンに対して特異的な吸着選択性を示すため、アミドキシム型繊維による海水中からのウランの濃縮について検討している。アクリロニトルのみをグラフト重合したアミドキシム型繊維よりアクリル酸との共グラフト重合により得られたアミドキシム型繊維の方がウラニルイオンの吸着速度は速い。これはアクリル酸の導入により親水性が増大したグラフトポリマー鎖が水溶液中で伸張し、嵩高い三炭酸ウラニルイオンでさえ繊維内への拡散が容易になるためである。

#### (4) メタクリル酸グリシジル

メタクリル酸グリシジルは反応性の高いエポキシ基を有するモノマーであるため、その重合体への官能基導入が容易であり、多くの研究が行われている。

Saito ら<sup>[10, 11, 34, 35]</sup>や Nho ら<sup>[36, 37]</sup>のグループは、PE 中空糸膜にメタクリル酸グリシジルを放射線グラフト重合した後、官能基としてスルホン酸基もしくはリン酸基を導入したカチオン交換中空糸およびイミノ二酢酸基を導入したキレート中空糸を合成し、その金属イオン吸着性について調べている。イミノ二酢酸型中空糸では Pd(II)を含む水溶液を透過させ Pd(II)吸着を行い、イミノ二酢酸樹脂充填カラムとの Pd(II)漏出挙動を比較している。中空糸および樹脂充填カラムに透過圧力 0.1 MPa で溶液を通液したところ、中空糸では十分な漏出容量を示したのに対し樹脂カラムでは通液初期に漏出が起こるため、キレート中空糸により金属イオンの迅速な吸着が可能であることが示された。また、Kubota らはメタクリル酸グリシジルを放射線グラフト重合した中空糸にエタノールアミノ基およびジエチルアミノ基を導入し、アニオン交換中空糸を合成した<sup>[38・40]</sup>。タンパク質の吸着を行ったところ、動的吸着量が流量に依存しないことから、タンパク質の高速回収が可能であることを示した。

Kim らは、ポリエチレン被覆ポリプロピレン繊維 (PP/PE) の不織布にメタクリル酸グリシジルを放射線グラフト重合した<sup>[41, 42]</sup>。この不織布にスルホン酸基を導入して陽イオン交換能を有する不織布を合成し、そのリゾチームおよび Ag(I)の吸着性について検討している。Choi らはポリオレフィン不織布にメタクリル酸グリシジルを放射線グラフト重合し、その後トリエチルアミノ基またはリン酸基を導入しイオン交換不織布を合成した<sup>[43]</sup>。官能基の導入により、電

気抵抗が減少し含水量が増加することから、このイオン交換不織布が電気透析の隔膜に応用可能であることを示した。MiyazakiらはPPやPTFEなどの平膜にメタクリル酸グリシジルを放射線グラフト重合し、その後チオール基を導入した<sup>[44]</sup>。この膜はHg(II)に対し高い選択吸着性を示した。

#### (5) その他のモノマー

上記以外のモノマーについても、放射線グラフト重合による高分子材料の機能化についての研究は数多く行われている。

Guptaらは前照射法によるPE平膜へのアクリルアミドのグラフト重合を行った<sup>[12]</sup>。ホモポリマーの生成を抑制するためモノマー溶液にFeSO<sub>4</sub>を加えて重合を行い、ホモポリマーの生成が抑制できる反面、グラフト重合量も若干減少するが、基体重量の4から16倍のアクリルアミドをグラフト重合できることを示した。Shtankoらは加速重イオンにより孔をあけたPETおよびPPフィルムに、ポリマーになると感温性を示すN-イソプロピルアクリルアミドを放射線グラフト重合した<sup>[45]</sup>。孔の周辺にグラフト重合されたポリ(N-イソプロピルアクリルアミド)が溶液温度により可逆的に伸縮するため、温度により浸透性を制御できる膜を合成している。

ビニルピリジンは塩基性を示すことから、ビニルピリジンの放射線グラフト重合を行うことにより、一段階の反応で陰イオン交換体を合成できる。ChauhanらはTeflon-PFA膜への4-ビニルピリジンのグラフト重合を行い、その後四級化することにより強塩基性の陰イオン交換膜を合成した<sup>[46]</sup>。HagazyらはPEフィルムにビニルピリジンとアクリル酸を共グラフト重合した両性イオン交換体を合成した<sup>[47]</sup>。重金属イオンを選択的に吸着することができるため、廃液からの有害金属イオンの除去に適用可能であることを示した。KobayashiらはPE中空糸へのビニルピリジンまたはメタクリル酸ジエチルアミノエチルの放射線グラフト重合を行い、その後塩化ベンジルにより四級化することにより強塩基性の陰イオン交換中空糸を合成した<sup>[48]</sup>。

このように放射線グラフト重合法により様々な材質、形状の高分子材料の機能化を行うことが可能である。

### 1-5 本研究の目的

複雑な三次元網目構造を有するイオン交換樹脂においては、橋架けされ両端が固定化されたポリマー鎖に官能基が固定されているため、イオンが官能基に到達するまでの拡散抵抗が大きく、吸着速度は交換体内での拡散によって支配される。これに対してグラフト重合により得られたイオン交換体では、グラフトポリマー鎖の一方の末端のみ基体に固定化されており他端は自由に運動できるので、イオンが官能基に容易に到達でき、吸着速度は対流によるイオンの移動によって支配される。

これまで放射線、特に電子線を用いるグラフト重合により合成されたイオン交換体は平膜もしくは中空糸を基体としたものが主であり、膜内への溶液の浸透によるイオンの吸着性が研究されてきた。グラフト重合により合成されたイオン交換膜は溶液の浸透圧に依存せず良好な吸着特性を示すため、高流速での吸着が可能であることが示された。放射線グラフト重合により合成されたイオン交換膜の研究は活発に行われてきたが、イオン交換樹脂の代替とすべくカラムに充填して、溶液中のイオンの吸着を検討した研究は少ない<sup>[18]</sup>。繊維状のイオン交換体は柔軟であるため外圧により破損しにくいことから、良好なカラムの充填剤となることが期待される。

Alexandratosら<sup>[49, 50]</sup>やEgawaら<sup>[51-53]</sup>のグループはリンの酸素酸基を有するイオン交換樹脂の金属イオン吸着特性について多くの知見を得ており、Lewis酸などの硬い酸に対して良好な吸着特性を示すことを明らかにしている。リンの酸素酸基を有するイオン交換繊維により金属イオンの吸着を行った研究は数件あるが<sup>[54-57]</sup>、交換容量が同種の交換基を有する粒状樹脂に比べて低く、カラム法による動的吸着特性はまだ不明なところが多い。以上の観点から、より交換容量の大きなリンの酸素酸基を有するイオン交換繊維の開発が望まれ、そのカラム法における動的吸着特性は大変興味深い。

また、ホウ酸の特異的な吸着剤として N-メチルグルカミン型樹脂が実用化されているが、この型の樹脂ではアルコール性水酸基がホウ酸とエステル縮合してホウ酸を捕捉するので、他の陰イオンの影響をほとんど受けずホウ酸を特異的に吸着できる反面、吸着速度が遅く、



より吸着速度の迅速なホウ酸吸着剤が望まれている<sup>[58-60]</sup>。

本研究では迅速なイオン捕捉が可能な吸着剤を得ることを目的として、以下の三種の官能基を有する繊維を電子線前照射グラフト重合に続いて、官能基導入反応を行うことにより合成した。

- (1) メタクリル酸グリシジルをグラフト重合した繊維に、リン酸基を導入したリン酸型イオン交換繊維
- (2) クロロメチルスチレンをグラフト重合した繊維に、ホスホン酸基を導入したホスホン酸型イオン交換繊維
- (3) メタクリル酸グリシジルをグラフト重合した繊維に、N-メチルグルカミンもしくはトリス(ヒドロキシメチル)アミノメタンを導入したポリオール型キレート繊維

これらのキレート系イオン交換繊維の高分子基体には、ポリエチレンで被覆されたポリプロピレン繊維(PP/PE)の短繊維およびその不織布を用いた。得られたイオン交換繊維について、バッチ法による平衡論的吸着特性ならびにカラム法による速度論的吸着特性を検討した。

## 1-6 本論文の構成

本論文は六章より構成され、各章の内容を以下に要約する。

第1章は、序章として本研究の背景と目的などを述べた。

第2章では、リン酸型繊維の合成とその重金属イオン吸着特性について述べる。まずPP/PE繊維へのメタクリル酸グリシジル(GMA)のグラフト重合条件を検索するとともに、GMAグラフト重合繊維へのリン酸基導入の最適条件の検討を行った。つづいて、リン酸型繊維(FGP)の重金属イオン吸着性に関する平衡論的吸着特性と動的吸着特性を検討した。特に、動的吸着特性については、MR型GMA-ジビニルベンゼン共重合体から得られたリン酸型樹脂(RGP)を充填したカラムとの比較を行い、リン酸型繊維充填カラムでは超高流速の通液でも重金属イオンの吸着が可能であり、吸着操作に要する時間の飛躍的な短縮

が可能であることを明らかにした。以上の成果の一部は、Analytical Science Vol. 17 の Supplement Issue に投稿し、受理され印刷中である。

第 3 章では、リン酸型樹脂がアルカリ金属イオンの中ではリチウムイオンに高選択性を示すことに着目し、リン酸型繊維においてもリチウムイオンに高選択性が保たれたまま、超高速吸着が可能であるか否か検討した結果を述べる。

FGP の他に、GMA をグラフト重合した PP/PE 繊維にスルホン酸基を導入したスルホン酸型繊維 (FGS)、PP/PE 繊維にメタクリル酸をグラフト重合したカルボン酸繊維 (FC) を合成し、これら三種類の陽イオン交換繊維のアルカリ金属イオン選択性を pH 滴定法で検討し、FGP が最もリチウムイオンに高選択的であることを明らかにした。さらに、リン酸基を交換基とする繊維 FGP と MR 型樹脂 RGP のリチウムイオン吸着速度を検討し、FGP ではリチウムイオンの漏出曲線の形状が  $20 \sim 500 \text{ h}^{-1}$  の空間速度の範囲で通液速度に依存せず一定となるのに対して、RGP では空間速度  $200 \text{ h}^{-1}$  以上の通液速度では通液初期からリチウムイオンが漏出することが明らかになった。

すなわち、電子線前照射グラフト重合法では MR 型樹脂よりも格段に超高速での吸着が可能であることが分かった。これに関連して、MR 型樹脂では物理的細孔構造を有するために比表面積が大きく吸着速度が速いといわれてきたが、なぜ MR 型樹脂では繊維に比べて、吸着速度が飛躍的に向上可能でないかを、各種 MR 型樹脂を合成するとともに比表面積ならびに細孔分布を評価することにより考察した。この過程で、MR 型樹脂の BET 法による比表面積の評価ならびに水銀圧入法などによる細孔構造の評価において、連続溶媒置換法による前処理が必要であることなどを明らかにすることができた。また、MR 型の球状樹脂において比表面積が大きくとも繊維に匹敵する程の超高速の吸着速度を実現することが困難である理由を明らかにすることができた。本章で述べた成果のうち、MR 型樹脂の合成およびその比表面積と細孔構造の評価に関する成果については、European Polymer Journal に二編の論文として投稿し受理され、その内の一編は同誌の Vol. 38, pp. 941 - 945 (2002 年) に掲載されたほか、他の一編は近々掲載の予定である。

第4章では、第3章までの成果を基礎に GMA より剛直な構造でかつ疎水性の高いクロロメチルスチレンをグラフト重合した PP/PE 繊維にリンの酸素酸基を導入した繊維が超高速で金属イオンを吸着できるか否かを明らかにする目的で、その金属イオン吸着特性について検討した結果を述べる。クロロメチルスチレンをグラフト重合した繊維を無水塩化アルミニウム存在化で三塩化リンと反応させた後、加水分解して目的のホスホン酸型陽イオン交換繊維 (FCSP) を合成したこの繊維の金属イオン吸着速度をバッチ法とカラム法で評価した。比較の目的で類縁の化学構造を有する MR 型樹脂であるスチレン-ジビニルベンゼン共重合体から合成したメチレンホスホン酸型樹脂 RCSP についても同様の検討を行った。その結果、FCSP は RCSP より格段に超高速で鉛などの重金属イオンを吸着が可能であることが明らかになった。また、海水中からでも微量の鉛イオンを高選択的かつ超高速で吸着することが可能であった。以上の成果の一部は、Analytical Science Vol. 17 の Supplement Issue に投稿し、受理され印刷中である。

第5章では、球状のイオンを配位結合で吸着するのではなくエステル形成を通してキレート環を形成して吸着する、いわゆる反応速度の遅い系への展開を行った結果を述べる。N-メチルグルカミンなどのポリオールを有する樹脂は、前記の機構によりホウ酸を高選択的に吸着する。しかし、ホウ酸は複数個のアルコール性水酸基と縮合脱水して吸着されるために樹脂の網目構造により立体障害を受け、粒子内拡散に加えて反応速度も遅いために、工業化されている樹脂はいずれも MR 型構造であるが吸着速度は遅い。GMA をグラフト重合した PP/PE 繊維にポリオールを導入した場合、拡散抵抗が著しく軽減できるので吸着速度の向上が期待できる。本研究では、前記 GMA グラフト重合繊維にトリス(ヒドロキシメチル)アミノメタン (Tris) または N-メチルグルカミン (NmgI) を導入した繊維と市販 N-メチルグルカミン型樹脂とのホウ酸吸着速度をカラム法で比較した結果、特に N-メチルグルカミンを導入した繊維が従来の市販樹脂より迅速にホウ酸イオンを吸着可能であることを明らかにした。以上の成果の一部は、Analytical Science Vol. 17 の Supplement Issue に投稿し、受理され印刷中である。

第6章では、本研究の成果を総括するとともに、今後の改善すべき問題点などを述べる。

## 1-7 参考文献

- [1] F. Helfferich, "Ion exchange", Dover Publications, Inc., New York (1995).
- [2] K. A. Kun and R. Kunin, *J. Polym. Sci., Part A-1*, **6**, 2689 (1968).
- [3] J. Lehto, T. Laurila, H. Leinonen, and R. Koivula, *Spec. Publ. - R. Soc. Chem.*, **196**, 372 (1997).
- [4] M. E. McComb and H. D. Gesser, *J. Appl. Polym. Sci.*, **65**, 1175 (1997).
- [5] R. Liu, H. Tang, and B. Zhang, *Chemosphere*, **38**, 3169 (1999).
- [6] L. Chen, W. Zhang, and Z. Zhen, *J. Chromatogr., A*, **740**, 195 (1996).
- [7] T. Jaskari, M. Vuorio, K. Kontturi, J. A. Manzanares, and J. Hirvonen, *J. Controlled Release*, **70**, 219 (2001).
- [8] T. Yoshioka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **58**, 2618 (1985).
- [9] K. Uezu, K. Saito, S. Furusaki, T. Sugo, and I. Ishigaki, *Radiat. Phys. Chem.*, **40**, 31 (1992).
- [10] K. Saito, M. Ito, H. Yamagishi, S. Furusaki, T. Sugo, and J. Okamoto, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **28**, 1808 (1989).
- [11] K. Saito, T. Kaga, H. Yamagishi, S. Furusaki, T. Sugo, and J. Okamoto, *J. Membr. Sci.*, **43**, 131 (1989).
- [12] B. Gupta, N. Anjum, and A. P. Gutpa, *J. Appl. Polym. Sci.*, **77**, 1331 (2000).
- [13] T. Siyam and H. A. Youssef, *Radiat. Phys. Chem.*, **55**, 447 (1999).
- [14] N. Walsby, F. Sundholm, T. Kallio, G. Sundholm, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **39**, 3008 (2001).
- [15] M. M. Nasef, H. Saidi, H. M. Nor, K. Z. M. Dahlan, and K. Hashim, *J. Appl. Polym. Sci.*, **73**, 2095 (1999).
- [16] M. M. Nasef, H. Saidi, and H. M. Nor, *J. Appl. Polym. Sci.*, **76**, 220 (2000).
- [17] M. M. Nasef, H. Saidi, H. M. Nor, and O. M. Foo, *J. Appl. Polym. Sci.*, **78**, 2443 (2000).

- [18] A. Kärki, E. Paatero, and M. Sundell, *Spec. Publ. - R. Soc. Chem.*, **182**, 486 (1996).
- [19] V. S. Soldatov, A. A. Shunkevich, and G. I. Sergeev, *React. Polym.*, **7**, 159 (1988).
- [20] T. Hori, M. Hashino, A. Omori, T. Matsuda, K. Takasa, and K. Watanabe, *J. Membr. Sci.*, **132**, 203 (1997).
- [21] S. Tsuneda, K. Saito, S. Furusaki, T. Sugo, and K. Makuuchi, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**, 1464 (1993).
- [22] S. Sugiyama, S. Tsuneda, K. Saito, S. Furusaki, T. Sugo, and K. Makuuchi, *React. Polym.*, **21**, 187 (1993).
- [23] S. Choi, K. Lee, J. Lee, and Y. Nho, *J. Appl. Polym. Sci.*, **77**, 500 (2000).
- [24] H. Omichi, D. Chundury, and V. T. Stannett, *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 4827 (1986).
- [25] J. L. Gineste and G. Pourcelly, *J. Membr. Sci.*, **107**, 155 (1995).
- [26] I. Ishigaki, N. Kamiya, T. Sugo, and S. Machi, *Polym. J.*, **10**, 513 (1978).
- [27] L. Yun, Z. Zhu, and Z. Hanmin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **53**, 405 (1994).
- [28] K. Lu, H. Peng, D. Chen, N. Shi, and D. Xu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **76**, 1549 (2000).
- [29] 宮崎孝司、久田研次、堀照夫、宮下節男、佐治栄治、木村友紀、*日本繊維学会誌*, **56**, 126 (2000).
- [30] H. Omichi, A. Katakai, T. Sugo, and J. Okamoto, *Sep. Sci. Technol.*, **20**, 163 (1985).
- [31] N. Kabay, A. Katakai, T. Sugo, and H. Egawa, *J. Appl. Polym. Sci.*, **49**, 599 (1993).
- [32] 片貝秋雄、瀬古典明、川上尚志、斎藤恭一、須郷高信、*日本海水学会誌*, **53**, 180 (1999).
- [33] 片貝秋雄、瀬古典明、川上尚志、斎藤恭一、須郷高信、*日本原子力学会誌*, **40**, 878 (1998).
- [34] G. Li, S. Konishi, K. Saito, and T. Sugo, *J. Membr. Sci.*, **95**, 63 (1994).
- [35] S. Tsuneda, K. Saito, S. Furusaki, T. Sugo, and J. Okamoto, *J. Membr. Sci.*, **58**, 221 (1991).

- [36] S. Choi, Y. Nho, and G. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, **71**, 643 (1999).
- [37] S. Choi and Y. Nho, *J. Appl. Polym. Sci.*, **71**, 999 (1999).
- [38] N. Kubota, Y. Konno, K. Saito, K. Sugita, K. Watanabe, and T. Sugo, *J. Chromatogr. A*, **782**, 159 (1997).
- [39] N. Kubota, Y. Konno, S. Miura, K. Saito, K. Sugita, K. Watanabe, and T. Sugo, *Biotechnol. Prog.*, **12**, 869 (1996).
- [40] N. Kubota, S. Miura, K. Saito, K. Sugita, K. Watanabe, and T. Sugo, *J. Membr. Sci.*, **117**, 135 (1996).
- [41] M. Kim, M. Sasaki, K. Saito, K. Sugita, and T. Sugo, *Biotechnol. Prog.*, **14**, 661 (1998).
- [42] M. Kim and K. Saito, *React. Funct. Polym.*, **40**, 167 (1999).
- [43] S. Choi, Y. Jeong, J. Ryoo, and K. Lee, *Radiat. Phys. Chem.*, **60**, 503 (2001).
- [44] K. Miyazaki, K. Hisada, and T. Hori, *Sen-i Gakkaishi*, **56**, 227 (2000).
- [45] N. I. Shtanko, V. Y. Kabanov, P. Y. Apel, M. Yoshida, and A. I. Vilenskii, *J. Membr. Sci.*, **179**, 155 (2000).
- [46] G. S. Chauhan, H. Lal, S. Mahajan, and M. Bansal, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **38**, 4506 (2000).
- [47] E. A. Hegazy, H. A. A. El-Rehim, and H. A. Shawky, *Radiat. Phys. Chem.*, **57**, 85 (2000).
- [48] K. Kobayashi, S. Tsuneda, K. Saito, H. Yamagishi, S. Furusaki, and T. Sugo, *J. Membr. Sci.*, **76**, 209 (1993).
- [49] S. D. Alexandratos, M. A. Strand, D. R. Quillen, and A. J. Walder, *Macromolecules*, **18**, 829 (1985).
- [50] S. D. Alexandratos, D. L. Wilson, M. A. Strand, D. R. Quillen, and A. J. Walker, *Macromolecules*, **18**, 835 (1985).
- [51] H. Egawa, T. Nonaka, and M. Ikari, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 2045 (1984).

- [52] H. Egawa, T. Nonaka, and M. Nakayama, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **29**, 2273 (1990).
- [53] A. Jyo, S. Matsufune, H. Ono, and H. Egawa, *J. Appl. Polym. Sci.*, **63**, 1327 (1997).
- [54] J. M. Bouknight, P. A. Depalma, G. P. Cobb, and S. W. Shalaby, *J. Appl. Polym. Sci.*, **76**, 93 (2000).
- [55] R. Liu, B. Zhang, and H. Tang, *React. Funct. Polym.*, **39**, 71 (1999).
- [56] T. Zhang, X. Shan, R. Liu, H. Tang, S. Zhang, *Anal. Chem.*, **70**, 3964 (1998).
- [57] S. Lacour, J. C. Bollinger, B. Serpaud, P. Chantron, and R. Arcos, *Anal. Chim. Acta*, **428**, 121 (2001).
- [58] B. M. Smith, P. Todd, and C. N. Bowman, *Sep. Sci. Technol.*, **34**, 1925 (1999).
- [59] M. O. Simonnot, C. Castel, M. Nicolai, C. Rosin, M. Sardin, and H. Jauffret, *Water Res.*, **34**, 109 (2000).
- [60] M. Badruk, N. Kabay, M. Demircioglu, H. Mordogan, and U. Ipekoglu, *Sep. Sci. Technol.*, **34**, 2553 (1999).



## 第2章 リン酸型イオン交換繊維の重金属イオン吸着挙動

### 2-1 緒言

リンの酸素酸基を有する陽イオン交換樹脂は特異的な金属イオン選択特性を示すため、注目を集めている。例えば、二価の金属イオン中では鉛イオンに最も高い選択性を示し、また六価のモリブデンイオンや六価のウランイオンのような硬い Lewis 酸としての陽イオンに高選択性を示す<sup>[1-6]</sup>。Smith と Alexandratos は、これらの樹脂についての最近の研究を概説している<sup>[5]</sup>。ホスホン酸型樹脂は広く研究されているが、リン酸型樹脂についての研究は少ない<sup>[1, 7]</sup>。本研究室では、大きな陽イオン交換容量(7~8 meq/g)を有するリン酸型樹脂(RGP)

を開発した、構造を Figure 2-1 に示す。RGP は多孔性メタクリル酸グリシジル-ジビニルベンゼン共重合体粒子をリン酸中で加熱して合成される。しかし、粒状イオン交換樹脂の短所の一つとして、金属イオンの吸着速度が遅いことが挙げられる<sup>[7-9]</sup>。

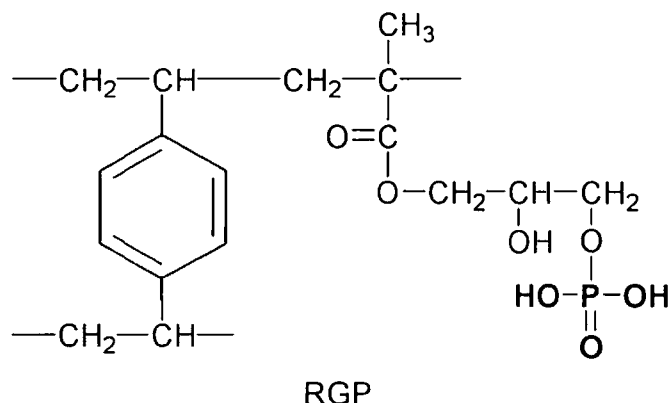


Figure 2-1 Structure of phosphoric acid resin.

繊維状のイオン交換体は吸着速度が速いことから、リン酸基を有する繊維の金属イオンに対する動的吸着挙動は興味深い。Saito らはリン酸型繊維を合成している<sup>[10-12]</sup>。これは基体繊維となるポリエチレン中空糸に電子線照射グラフト重合によりメタクリル酸グリシジルをグラフト重合し、グラフト重合したポリメタクリル酸グリシジル鎖のエポキシ基にリン酸基を導入することにより得られる。しかし、彼らは中空糸内への陽イオンの浸透性の差を利用した陽イオン分離を目的としているので、カラム法による金属イオン吸着に関しては研究していない。また、彼らが用いた交換体に導入されたリン酸基の量は若干少ない(0.90-1.0 mmol/g)。

本研究では、より大きなリン含量を有し、カラム法による金属イオンの動的吸着挙動の研究に使用できるリン酸型繊維の合成を目的とした。基体繊維としてポリエチレンで被覆され

たポリプロピレン繊維 (PP/PE) を用いた。短繊維状の PP/PE およびこの短繊維 PP/PE より合成された不織布の二つの異なる形状の PP/PE を基体繊維として用いた。基体繊維にメタクリル酸グリシジルを電子線前照射法によりグラフト重合し、グラフト重合された部位のエポキシ基にリン酸基を導入した (Figure 2-2)。得られたリン酸型不織布および短繊維の重金属イオン吸着性をそれぞれバッチ法およびカラム法により検討した。

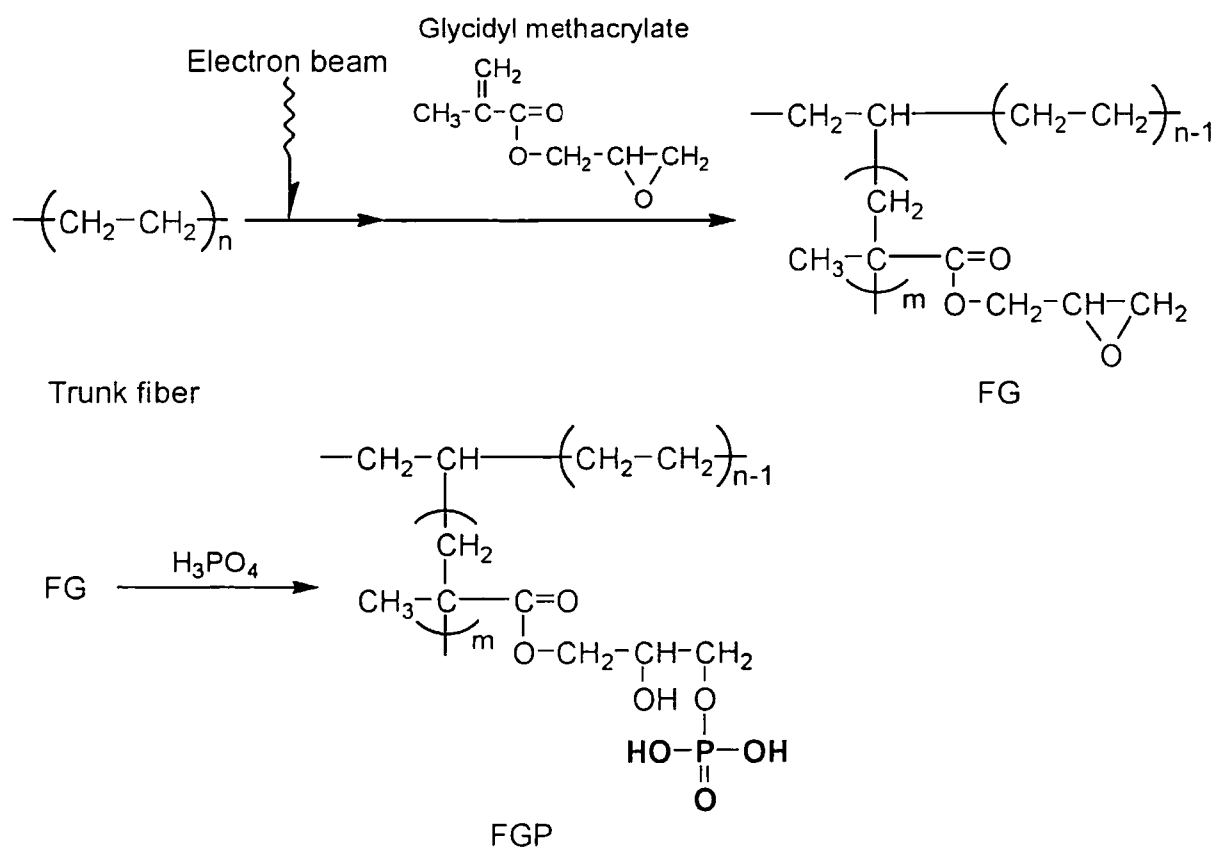


Figure 2-2 Preparation of phosphoric acid fiber (FGP).

## 2-2 実験

### 2-2-1 試薬および基体繊維

メタクリル酸グリシジル (GMA、関東化学株式会社製) は精製しないでそのまま用いた。他の試薬も市販品をそのまま用いた。グラフト重合の基体繊維としては、ポリプロピレンをポリエチレンで被覆した PP/PE 短繊維 (38 mm、0.9 d) およびその短繊維を原料として合成された不織布 (倉敷繊維加工株式会社製) を用いた。不織布は適当な大きさ (7.5 cm × 5 cm) に切り揃えたものをグラフト重合に用いた。PP/PE 短繊維 (short cut fiber) を基体繊維とした誘導体には「-f」を、PP/PE 不織布 (non-woven cloth) の場合には「-c」を繊維の略称の後に付け両者を区別した。全ての実験において用いた水は精製水であり、以後「水」と表記する。リン酸型樹脂 RGP は Zhu らが合成したものを<sup>[7]</sup>用いた。

### 2-2-2 電子線照射

電子線照射は日本原子力研究所高崎研究所で行った。Cascade 型電子加速器 (Dynamitron、Model IEA 3000-25-2、Radiation Dynamics 社製) により、加速電圧 2.0 MeV、電子線電流 1.0 mA として電子線照射を行った。試料の吸収線量を均一にするため、コンベアを用い試料を移動させながら照射を行った。コンベアの移動速度は、吸収線量率が 10 kGy/min となるように調整した。あらかじめ秤量しておいたグラフト基体繊維を PE 袋に入れ、照射を行う前に袋内および試料中の空気を窒素ガスで置換した。この試料の入った袋をコンベアに乗せ、試料に電子線を照射した。吸収線量は照射時間により調整した。照射後、試料はグラフト重合に使用するまで 213 K の冷凍庫で保存した。

### 2-2-3 メタクリル酸グリシジル (GMA) のグラフト重合

GMA を任意の割合で希釈溶媒 (DMSO もしくはメタノール) と混合し、モノマー溶液とした。電子線を照射した繊維を反応容器に入れ減圧脱気し、この反応管内にあらかじめ窒素ガスにより脱気しておいたモノマー溶液を導入し密封した。反応は 313 K の恒温水槽中で所定

時間行った。反応後、アンプル管から繊維を取り出し、N,N-ジメチルホルムアミド、メタノールの順で洗浄し、繊維中に残存する未反応モノマーおよびホモポリマーを除去した。洗浄後、繊維を取り出し風乾し、その後減圧乾燥した。

グラフト重合前後の重量変化よりグラフト率 (dg) を算出した (式(1))。

$$dg[\%] = \frac{W_1 - W_0}{W_0} \times 100 \quad (1)$$

ここで  $W_0$ 、 $W_1$  はそれぞれ基体繊維、グラフト重合後の試料の重量である。得られた GMA をグラフト重合した繊維は以後 FG と略記する。

#### 2-2-4 リン酸型イオン交換繊維の合成 (GMA グラフト繊維へのリン酸基の導入)

GMA グラフト繊維へのリン酸基の付加反応を行った。GMA グラフト繊維を市販のリン酸 (85 %) もしくはこれを濃縮したリン酸 (市販リン酸を 433 K で 6 時間かけて濃縮) に浸漬し、加熱して反応を行った。反応後、繊維は 1 M 水酸化ナトリウム溶液により残存リン酸を中和し、次いで 1 M 塩酸溶液により  $H^+$  形とした。乾燥後、キャラクタリゼーションを行った。得られたリン酸基を有する繊維は以後 FGP と略記する。

#### 2-2-5 キャラクタリゼーション

酸容量、リン含量の測定してリン酸型繊維のキャラクタリゼーションを行った。

$H^+$  形の繊維を 0.1 M 水酸化ナトリウム-1 M 塩化ナトリウム水溶液に入れ、平衡に達した後上澄み溶液を採取して 0.1 M 塩酸溶液で滴定し、 $[OH^-]$  減少量を求め、これより酸容量を算出した。

$H^+$  形の繊維を硝酸中で加熱分解し、分解液にメタバナジン酸アンモニウム、モリブデン酸アンモニウムを加えた。溶液中のバナドモリブドリン酸錯体濃度を吸光光度法により測定して、溶液中のリン酸濃度を求めて、リン含量  $P_{obs}$  を算出した。

リン酸基導入の転化率は以下のようにして求めた。繊維にグラフト重合した GMA の全て

のエポキシ基にリン酸基が付加した場合のリン含量の計算値 ( $P_{\text{cal}}$ , mmol/g) は式(2)で示される。

$$P_{\text{cal}} [\text{mmol/g}] = 1000 \times A(1 + 98.0 \times A) \quad (2)$$

$$A [\text{mol/g}] = \frac{dg}{100 + dg} \times \frac{1}{142.1} \quad (3)$$

ここで、 $A$  (mol/g) はグラフト重合繊維中の GMA の mol 数であり、98.0 と 142.1 はそれぞれリン酸、GMA の分子量である。GMA グラフト繊維のリン酸型繊維への転化率  $C_p$  (%) は式(4)より求めた。

$$C_p [\%] = \frac{P_{\text{obs}}}{P_{\text{cal}}} \times 100 \quad (4)$$

#### 2-2-6 バッチ法による金属イオン分配性の測定

FGP-c (0.040 g) と金属イオン溶液 (0.0001 M、25 ml) を 50 ml 三角フラスコに入れ、303 K で 24 時間振とうした。振とう後、上澄み溶液中の金属イオン濃度を ICP-AES 法により測定した。振とう後の液相中の金属イオン濃度より、分配率  $D$  は式(5)により算出した。

$$D = \frac{[M]_f}{[M]_s} \quad (5)$$

ここで、 $[M]_f$  は平衡時にリン酸型繊維に吸着された金属イオン濃度 (mmol/g)、 $[M]_s$  は溶液中に残った金属イオン濃度 (mmol/ml) である。分配比の測定において、金属イオン溶液の pH 調整には硝酸のみを用いた。

#### 2-2-7 バッチ法による金属イオン吸着容量の測定

バッチ法による金属イオン吸着挙動の検討では、取り扱いやすい不織布状の FGP-c を用いた。FGP-c (0.050 g) と金属イオン溶液 (0.01 M、20 ml) を 50 ml 三角フラスコに入れ、303 K で 24 時間振とうした。振とう後、上澄み溶液中の金属イオン濃度を ICP-AES 法により測定

した。振とう後の溶液相中の金属イオン濃度減少量より、金属イオン吸着量を算出した。金属イオン溶液の pH 調整は、3 より低い pH では硝酸を用いて、3.2 から 5.9 の間では酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液を用いて行った。

#### 2-2-8 バッチ法による Pb(II)吸着速度の測定

200 ml の三口フラスコに FGP-c (0.25 g) と酢酸-酢酸ナトリウム (pH 5、90 ml) 緩衝液を入れ一晩浸漬し、繊維を膨潤させた。膨潤後、フラスコに 0.1 M 硝酸鉛溶液 (10 ml) を加えた。溶液添加直後 400 rpm で二分間攪拌し、その後、攪拌速度 170 rpm で攪拌を続けた。適当な時間毎に、液相より少量の溶液 (0.1 ml) を分取した。この分取溶液中の Pb(II) 濃度を ICP-AES 法により測定した。溶液中の Pb(II) 濃度減少量より、溶液採取時の Pb(II) 吸着量を求めた。比較のため、リン酸型樹脂 RGP についても同様の実験を行った。

#### 2-2-9 カラム法による金属イオンの動的吸着挙動の測定

カラム法の装置図を Figure 2-3 に示す。

水で膨潤した H<sup>+</sup> 形の FGP-f (0.400 g) を内径 0.65 cm のガラスカラムに充填した。カラムに 1 M 水酸化ナトリウム、水、1 M 塩酸、水の順で流し、コンディショニングを行った。このときの H<sup>+</sup> 形の FGP-f の吸着床体積は 1.5 ml であった。酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液 (pH 4.84) に硝酸銅 (0.01 M) を溶かしたものを金属イオン溶液として用いた。金属イオン溶液をカラムに通液し、金属イオン吸着を行った。吸着操作後、カラムに水を通液し、カラム内に残存する未吸着の Cu(II) を流出した。水洗後、吸着された Cu(II) を 1 M 硝酸で溶離した。その後、カラムを再び水洗し次のカラム実験に用いた。全ての溶液はペリスタルティックポンプを用いて下降流で流した。カラム流出液はフラクションコレクターにより分画し、各分画液中の Cu(II) 濃度を ICP-AES により測定した。種々の流速で金属イオン吸着操作を行い、Cu(II) に対する動的吸着挙動を検討した。比較のためリン酸型樹脂 RGP (樹脂量: 0.423 g、吸着床体積: 1.5 ml) についても同様の実験を行った。

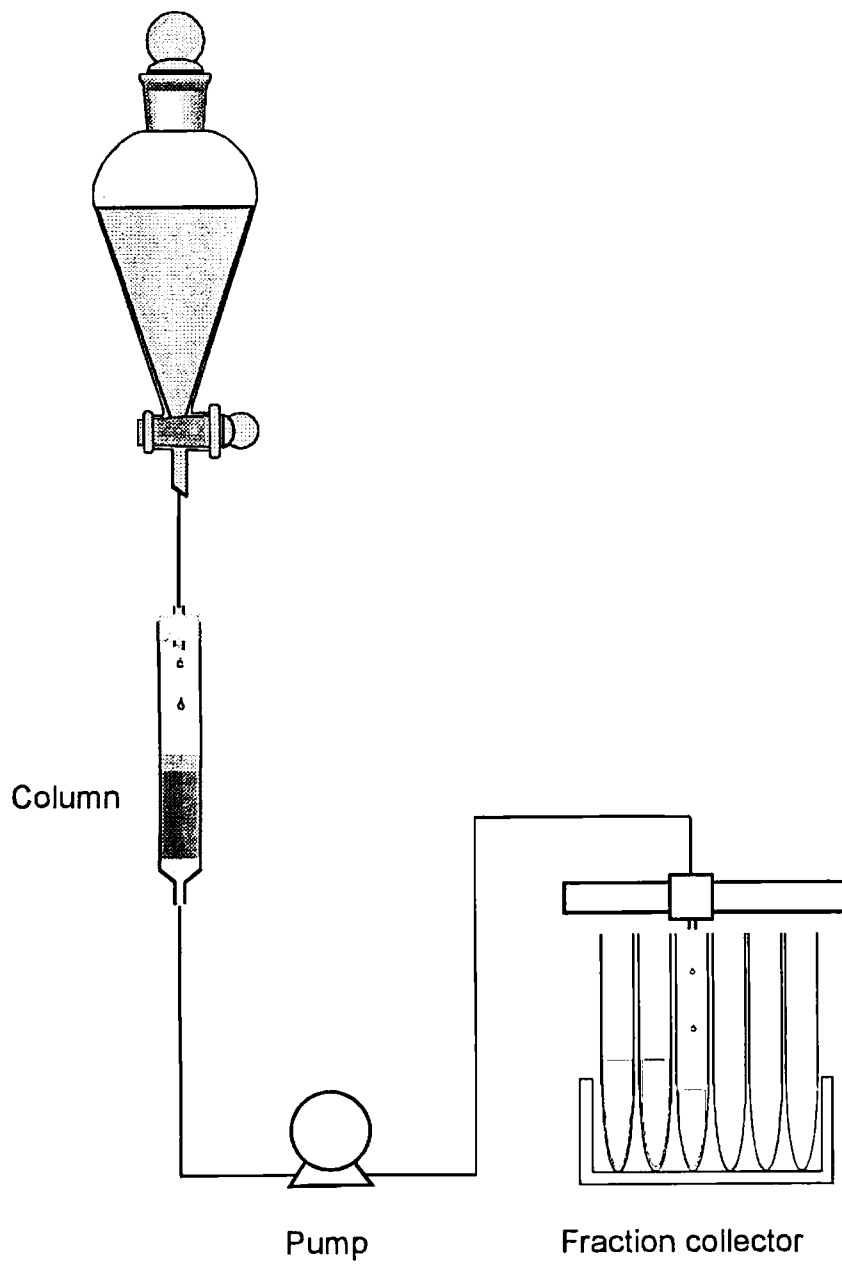


Figure 2-3 Column system.

Ca(II)、Cu(II)、La(III)、Pb(II)もしくは Y(III)について、pH 調整なしでそれぞれの金属の硝酸塩を 0.01 M 含む水溶液を調製し、空間速度  $500 \text{ h}^{-1}$  で同様の吸着実験を行った。

吸着床体積を基準体積として、カラムに供給した溶液量 (ml) を単位吸着床体積あたりに供給した溶液量、Bed volumes (BV、ml/ml-Exchanger) に、また流速 (ml/h) を単位吸着床体積で除して空間速度 (SV、 $\text{h}^{-1}$ ) に変換した。また、本章における漏出点 (BP) は、カラム流出液中の各金属イオン濃度が 1 ppm に達した時の Bed volumes として定義し、漏出点までに吸着剤に吸着された金属イオン量を漏出容量 ( $C_B$ 、mmol/g-Exchanger) とした。全ての吸着溶液を通液したときに吸着剤に吸着された総金属イオン量を  $C_A$  (mmol/g-Exchanger)、また、全ての溶離液中に含まれる溶出した金属イオン量を  $C_E$  (mmol/g-Exchanger) で表す。また、吸着した金属イオンの回収率は下の式(6)で計算した。

$$\text{回収率 [\%]} = C_E/C_A \times 100 \quad (6)$$



## 2-3 結果と考察

### 2-3-1 PP/PE 繊維への GMA のグラフト重合条件の検討

Figure 2-2 で示したように、FGP は、まず PP/PE 繊維に GMA をグラフト重合し、この GMA グラフト鎖のエポキシ基にリン酸基を付加して合成する。

グラフト重合の利点としてグラフト重合の基体となる物質の形状や性質を保ったまま、グラフト重合されたポリマー鎖による新たな性質が付加できることが挙げられる。本研究で基体として用いたオレフィン系繊維はイオン交換能を有していないが、イオン交換能を有するモノマーもしくはイオン交換基を導入可能なモノマーをグラフト重合することにより、繊維状イオン交換体とすることができる。イオン交換基を多く有する繊維(単位重量あたりの官能基導入量の多い繊維)を得るには繊維に導入するグラフトポリマー量を増加させればよいが、グラフトされたポリマーの割合が大きすぎると基体繊維本来の性質(やわらかさ、しなやかさなど)が失われ、グラフト重合に用いたモノマーのホモポリマーに近い性質となるため、機械的強度が低下する。また、本研究では芯の素材がポリプロピレン(PP)、鞘の素材がポリエチレン(PE)から成る芯鞘構造を有する複合繊維を使用しており、グラフト率が高くなるにつれて、鞘の PE 部分が裂け、PP 部分とのはく離が目立つようになる。このようにして起こるグラフト重合による繊維の機械的強度の低下は、官能基導入反応過程やその後の金属イオン吸着過程において好ましくない。

そこで、リン酸基導入の予備実験として種々のグラフト率の GMA グラフト不織布を用いたリン酸化反応を行い、適当な導入グラフト率を探索した。グラフト率 200 %の不織布ではリン酸化反応中に多くのはく離繊維が生じ、リン酸化後の繊維はもろくなったが、グラフト率 130 %ではほとんどはく離繊維は生じず、機械的強度を保持していた。つまり、重合繊維中のグラフトポリマー部分の割合が 60 %程度までは繊維強度は保持されるが、これ以上になるともろくなることが示された。よって、官能基導入に用いる繊維はグラフト率が 100~150 %のものを用い、このグラフト率が得られるようなグラフト重合条件を検討した。

まず、PP/PE 不織布を基体として、吸収線量、モノマー溶液中の GMA 濃度および反応時

間を変えてグラフト重合を行った。結果を Figure 2-4 に示す。いずれの条件においても検討した時間内では反応時間に比例してグラフト率は増加した。つまりこれらの条件下においては、反応時間により GMA のグラフト率を制御することができる。100～150 %のグラフト率を得るために、急激なグラフト率の増加がない条件を最適条件としてグラフト重合を行った (Table 2-1)。この条件で合成した FG-c を以下の官能基導入反応に用いた。

次に、PP/PE 短繊維への GMA グラフト重合の検討を行った。モノマー希釈溶媒をメタノールとし、他の条件は不織布と同じ条件 (Table 2-2) でグラフト重合を行ったところ、不織布の場合と同等のグラフト率が得られた。グラフト率が 100～130 %の FG-f を以下の官能基導入過程で用いた。

Table 2-1 Reaction conditions for preparation of FG-c.

Irradiation	
source	electron beam
total dose (kGy)	100
Grafting	
GMA conc. (wt%)	8～10
solvent	DMSO
reaction temp. (K)	313
reaction time (min)	120

Table 2-2 Reaction conditions for preparation of FG-f.

Irradiation	
source	electron beam
total dose (kGy)	100
Grafting	
GMA conc. (wt%)	10
solvent	methanol
reaction temp. (K)	313
reaction time (min)	120

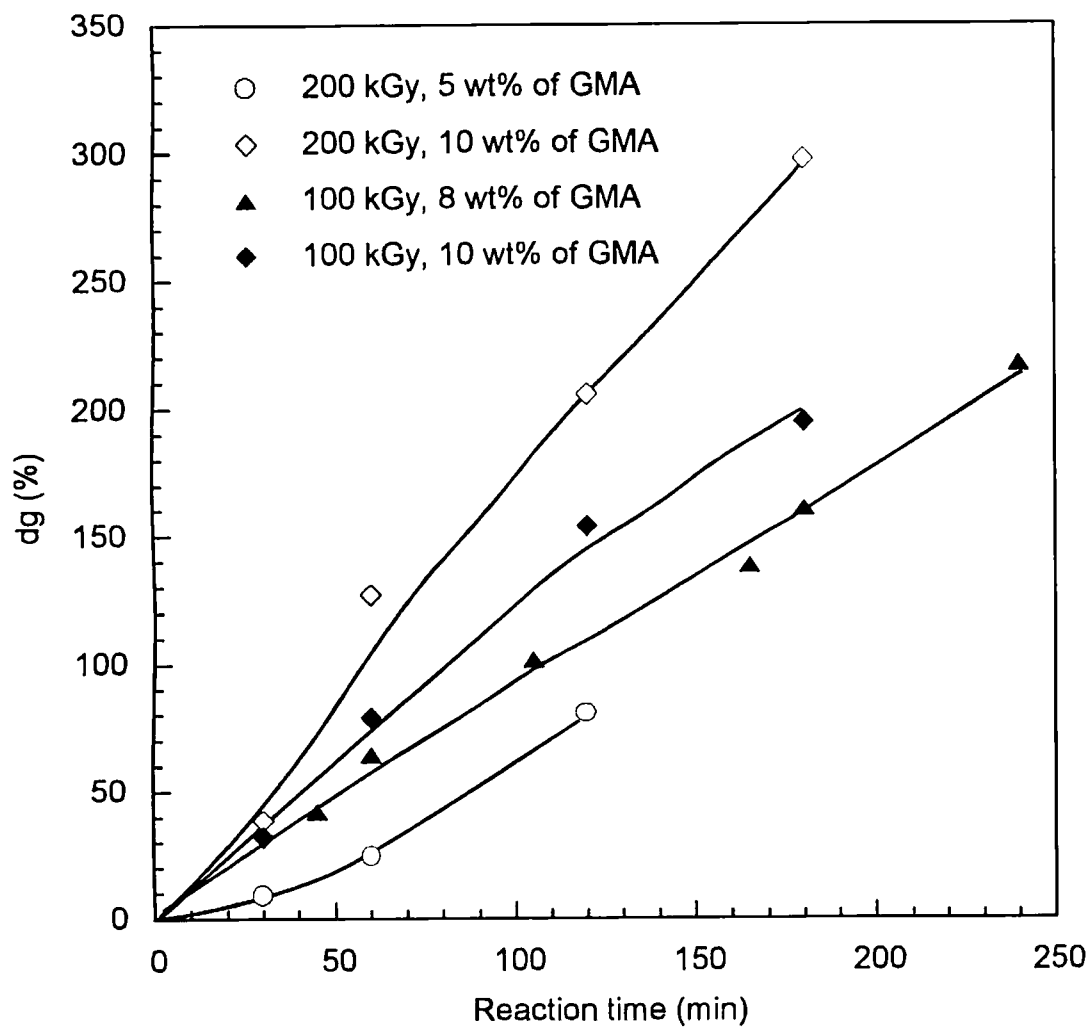


Figure 2-4 GMA grafting to PP/PE nonwoven cloth. Trunk fiber: PP/PE nonwoven cloth (0.9 d), dilution solvent: DMSO, reaction temperature: 313 K.

### 2-3-2 GMA グラフト繊維へのリン酸基の導入条件の検討

GMA グラフト繊維のリン酸化はエポキシ基へのリン酸の開環付加反応である。リン酸型イオン交換樹脂 RGP の合成において確立された条件 (85 %リン酸中で 413 K、2 時間反応)<sup>[11]</sup> を参考にしたが、基体繊維の成分である PE の融点は約 390 K であり、樹脂の場合に用いたリン酸化条件では反応温度が高すぎるため、そのまま適用することはできない。そのため、繊維に適用できる、より低温でのリン酸化条件を検索した。

GMA グラフト不織布 FG-c のリン酸化を行った。結果を Figure 2-5 に示す。まず、市販の 85 %リン酸を用いて反応を行ったが、反応温度 393 K でリン酸化反応を行っても転化率  $C_p$  は 85 %にしか達しなかった。次に、グラフト鎖中のエポキシ基を完全にリン酸化するため、濃度が 98 %のリン酸を反応溶媒としてリン酸化反応を行った。98 %リン酸は市販のリン酸を加熱濃縮して調製した。98 %リン酸を用いた場合、383 K 以上で 2 時間以上反応することにより転化率は 100 %に達した。より高温での反応は反応時間を短くできる反面、繊維の強度劣化が増すため、GMA グラフト繊維のリン酸化最適条件は Table 2-3 のように定めた。ここではリン酸化の検討には不織布状の FG-c を用いたが、短繊維状の FG-f においても同条件で転化率  $C_p$  100 %を達成することができた。

Table 2-3 Phosphorylation conditions for preparation of FGP.

Preparation of FGP	
phosphoric acid conc. (wt%)	98
reaction temp. (K)	383
reaction time (min)	120

最適条件で合成した不織布状 (FGP-c) および短繊維状 (FGP-f) のリン酸型イオン交換繊維ならびに比較として用いるリン酸型イオン交換樹脂 RGP の性質を Table 2-4 に示す。いずれの形状のリン酸型繊維もリン含量が約 3 mmol/g、酸容量が 5 meq/g 以上であり、これまで報告されたリン酸型繊維<sup>[10・12]</sup>に比べるとかなり大きく、大きな交換容量を有するリン酸型繊維を得ることができた。以下本章では、ここに示した交換体を用い、リン酸型交換体の重金

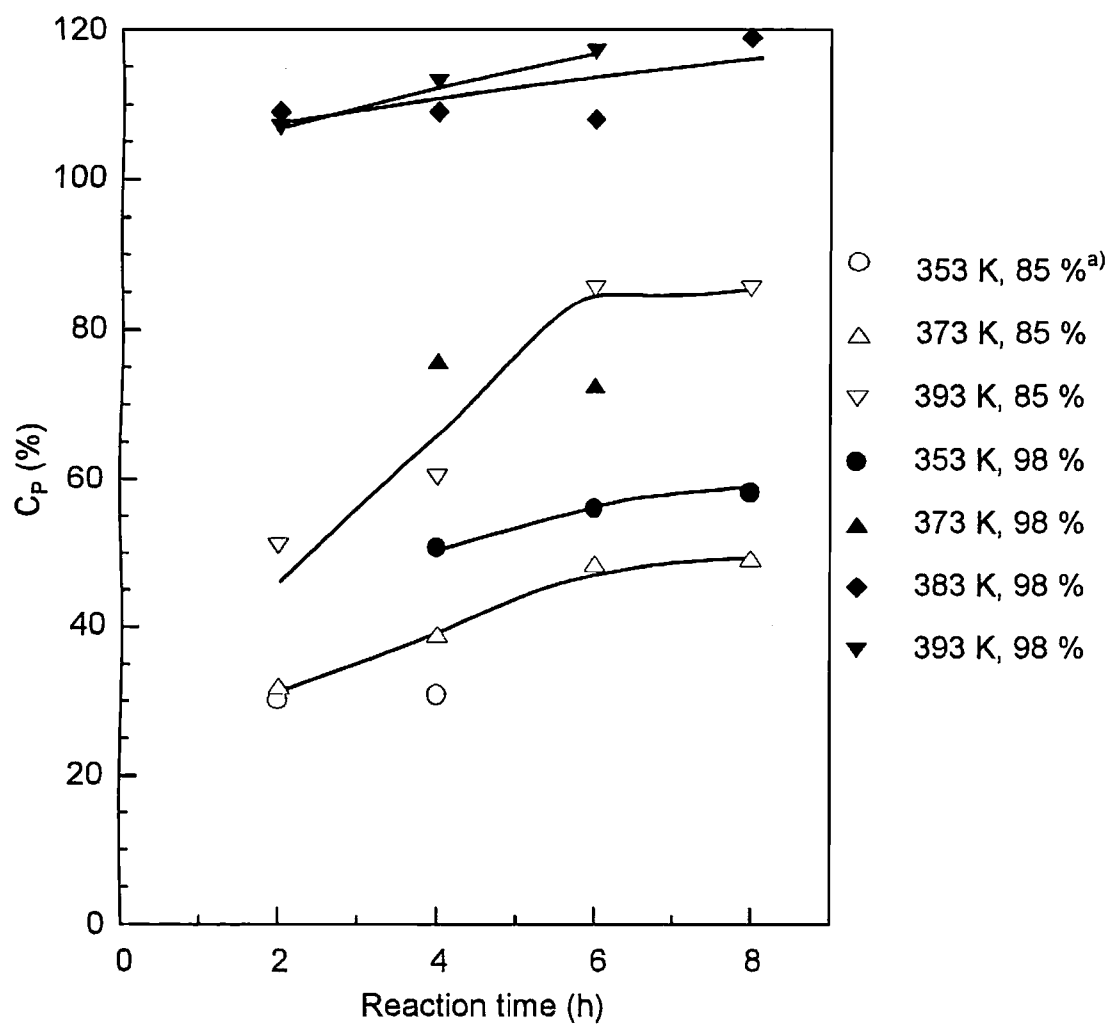


Figure 2-5 Conversions of phosphorylation under various conditions. Precursor: FG-c. a) Phosphoric acid concentration.

属イオン吸着性を比較した。

Table 2-4 Properties of phosphoric acid fibers and resin described in this chapter.

Exchanger	Phosphorus content (mmol/g)	Acid capacity (meq/g)	dg of precursor (%)
FGP-c	3.0	5.8	124
FGP-f	2.9	5.3	102
RGP <sup>a)</sup>	3.0	6.0	—

a) Degree of crosslinking was 10 nominal mol% of divinylbenzene.

### 2-3-3 金属イオンの分配性

これまで、リン酸型樹脂 RGP の種々の金属イオンに対する分配性について明らかにされている<sup>[13]</sup>。ここではリン酸型繊維 FGP-c の二価および三価の金属イオンに対する分配性の pH 依存性を調べ、RGP の結果と比較した。

金属吸着において測定系内に含まれる吸着剤の官能基量に対して金属量が微量な場合、分配比  $D$  と平衡 pH の間には式(7)の関係が成立する。

$$\log D = \text{Const.} + n\text{pH} \quad (7)$$

ここで、 $n$  は  $\log D$  と pH のプロットの勾配を表す。

硝酸酸性溶液における分配性の pH 依存性を検討した。 $\log D$  と pH のプロットを Figure 2-6 に示す。まず二価金属イオンに対する結果をみて見ると、RGP の場合と同様に、二価金属イオンにおいては  $n$  が約 2 の直線となった。この  $n$  の値は金属イオン 1 mol が吸着剤中の何 mol の  $\text{H}^+$  と交換したかを表す。そのため、これらの二価の金属イオンは金属イオンと  $\text{H}^+$  とは当量の関係でイオン交換的に吸着されていることがわかる。この直線関係より、吸着率が 50 % となる pH すなわち半抽出 pH を求めて Table 2-5 に示した。半抽出 pH が小さくなるほどその金属イオンは樹脂に強く吸着されることを意味している。従って、二価金属イオンの選択性序列は  $\text{Pb(II)} > \text{Ca(II)} \geq \text{Cu(II)} > \text{Ni(II)}$  である。

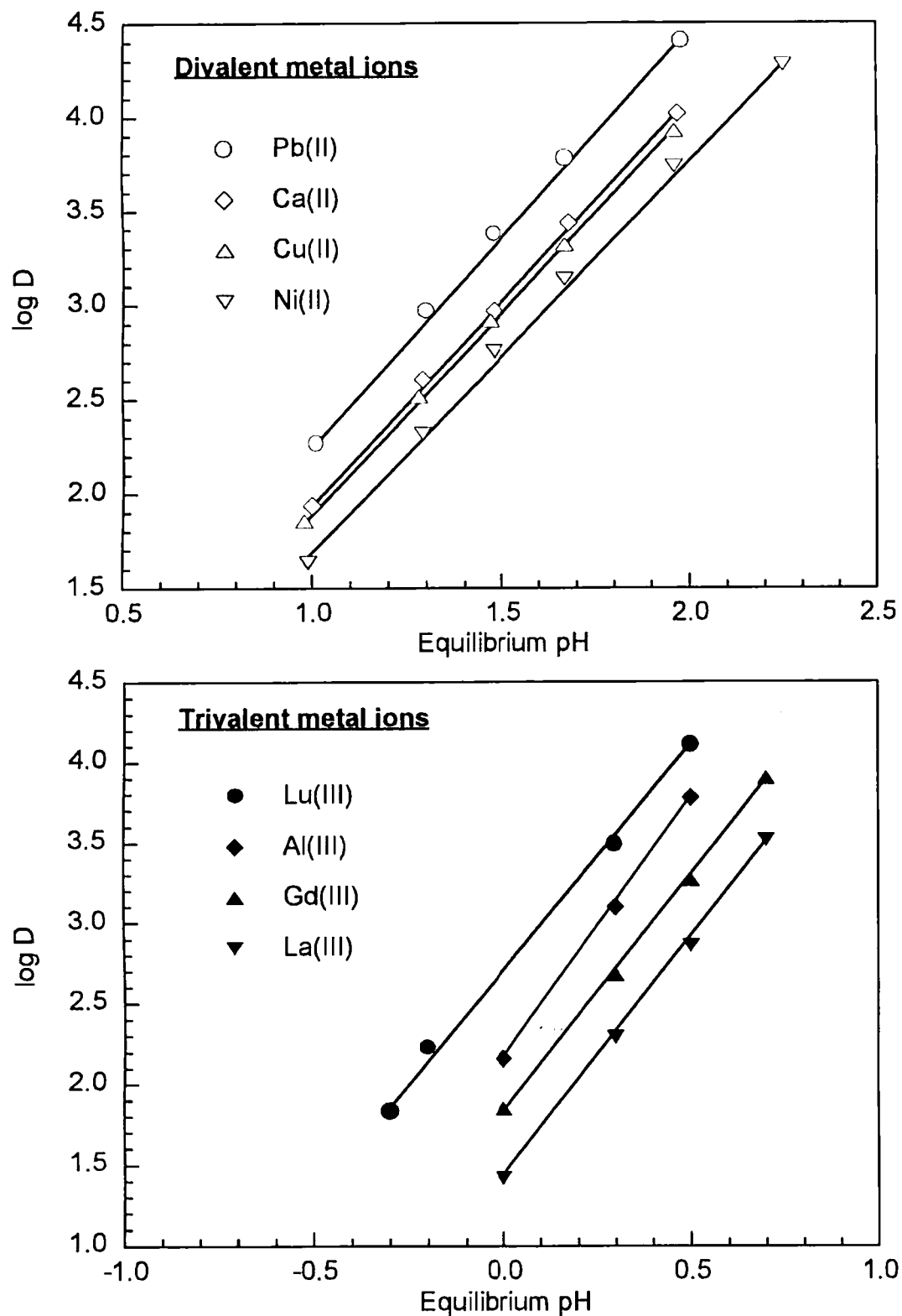


Figure 2-6 Distribution of metal ions onto FGP-c from nitric acid media. Amount of FGP-c: 0.04 g, metal ion solution: 0.0001 M, 25 mL, shaking: 303 K, 24 h.

Table 2-5 Slopes of log D vs. pH plots and values of half extraction pH ( $pH_{1/2}$ ).

Metal ion	FGP-c		RGP <sup>a)</sup>	
	Slope	$pH_{1/2}$	Slope	$pH_{1/2}$
Ni(II)	2.1	1.52	2.0	1.64
Cu(II)	2.1	1.41	2.0	1.40
Ca(II)	2.1	1.39	2.1	1.27
Pb(II)	2.2	1.23	2.3	1.04
La(III)	3.0	0.47	3.0	0.33
Gd(III)	2.9	0.33	3.0	0.14
Al(III)	3.2	0.20	3.0	0.02
Lu(III)	2.7	0.04	2.6	-0.15

a) Quoted from Ref. 13.

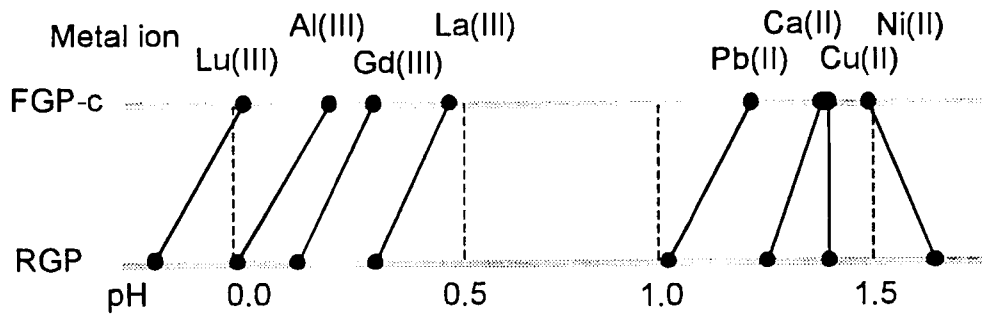


Figure 2-7 Half extraction pH scales for FGP-c and RGP.



一般に三価の金属イオンは二価の金属イオンより樹脂相に強く分配されるので、pH 1 以上では、検討した三価金属イオンは 100 %樹脂相へ分配される。従って、分配性の酸濃度依存性は pH 1 以下で検討した。三価金属イオンにおいては  $n$  が約 3 の直線となった。半抽出 pH から求めた三価金属イオンの選択性序列は  $\text{Lu(III)} > \text{Al(III)} > \text{Gd(III)} > \text{La(III)}$  となった。

Figure 2-7 に、FGP-c の各金属イオンの半抽出 pH をプロットした選択性尺度を示した。RGP についての結果も併記した<sup>13)</sup>。RGP に比べて、FGP-c では選択性尺度が収縮しており、イオン種相互間の選択性が低下していることがわかる。イオン交換樹脂において、ジビニルベンゼン含量が増すと、すなわち樹脂の疎水性が増すとイオン種相互間の選択性が高くなることは良く知られているが<sup>14)</sup>、本研究で合成した繊維では交換基の存在するグラフト部位は橋かけされておらず、樹脂よりも親水的な環境に官能基があるためにイオン種相互間の選択性が低下したものと推察される。

#### 2-3-4 金属イオンの吸着容量

分配比が大きいことは、吸着容量が大きいことの必要十分条件ではない。分配比が大きくとも吸着容量が小さい場合があるからである。これは、分配比は官能基量に対して当該金属イオンの吸着量が数%以下の条件で測定されるので、官能基の交換体中における分布状況によっては分配係数が大きいことと吸着容量が大きいことが直接相関しない可能性がある。ゆえに 2-3-3 節で FGP における金属イオンの分配性を評価したが、ここでは更なる知見を得るために金属イオン平衡吸着量の pH 依存性を検討した。

いくつかの金属イオンの平衡 pH に対する平衡吸着量を Figure 2-8 に示した。二価金属においては検討した全ての金属において pH 0 から 5 までの範囲で pH の増加に伴い平衡吸着量が増大し、RGP と同様の傾向であった<sup>11)</sup>。これは、pH の増加とともにリン酸基の解離度が大きくなるためである。吸着容量は  $\text{Pb(II)} > \text{Cd(II)} > \text{Ca(II)} \cong \text{Mg(II)}$  の順であった。

Pb(II)および Fe(III)の吸着においては、その最大平衡吸着量が交換容量から推測される

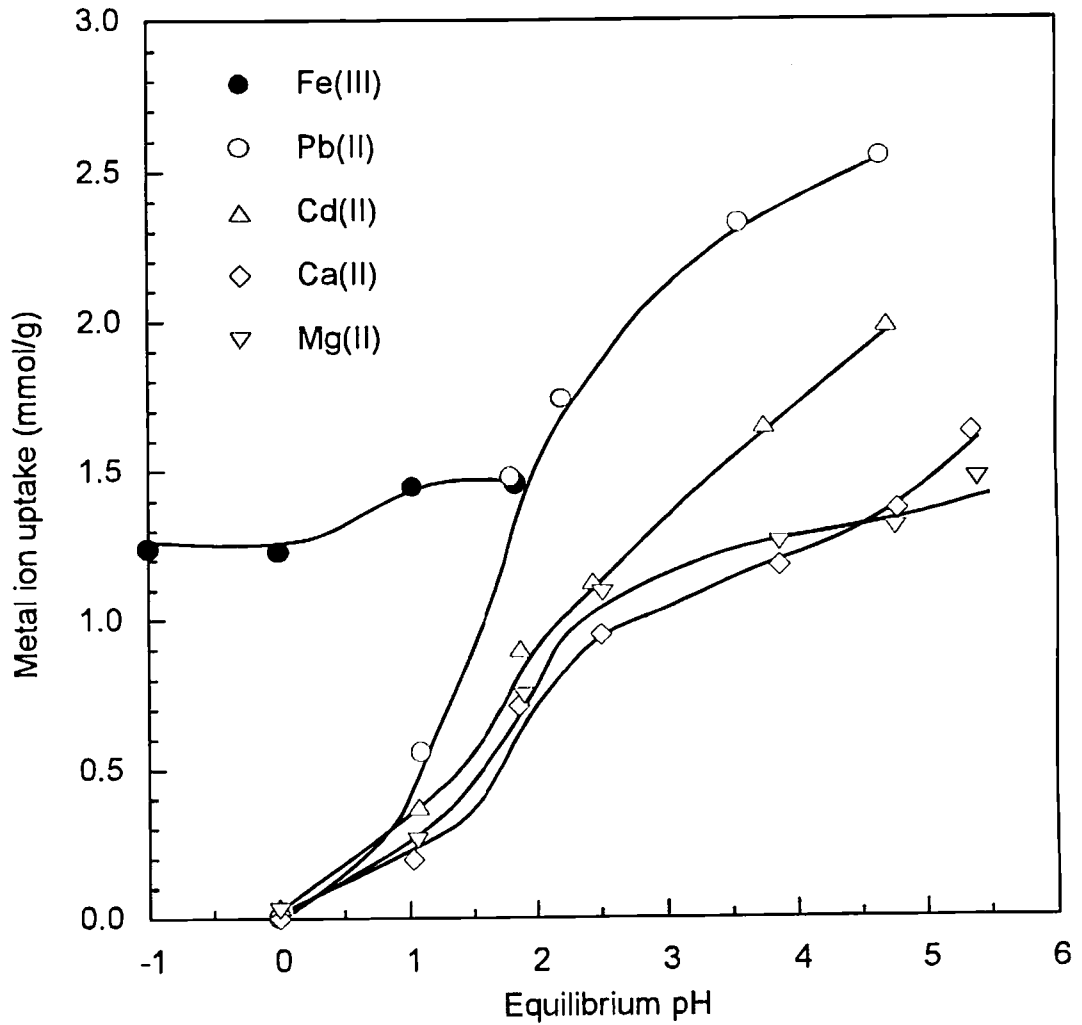


Figure 2-8 Equilibrium uptake of metal ions by FGP-c. Amount of FGP-c: 0.05 g, metal ion solution: 0.01 M, 25 mL, shaking: 303 K, 24 h.

吸着量に近い値であることから導入された官能基のほとんどが Pb(II)および Fe(III)の吸着に関与可能であることが示された。また Fe(III)の吸着において pH -1から2までの範囲では pH の増加による平衡吸着量の増加はわずかである。この傾向もまた、RGP おいて得られている結果と同様であった。これは Fe(III)の硝酸錯体とホスホリル酸素との溶媒和機構による吸着が起こるためである<sup>[15, 16]</sup>。

### 2-3-5 Pb(II)の吸着速度

2-3-3 節および 2-3-4 節の結果から FGP がリン酸型交換体としての特性を示すことが明らかにされたため、次に本研究の主目的である吸着速度を検討した。FGP-c への Pb(II)の吸着をバッチ法により行い、反応時間による Pb(II)吸着量の変化を調べ、リン酸型樹脂 RGP の結果と比較した。

FGP-c および RGP における Pb(II)吸着量の時間変化を Figure 2-9 に示した。RGP では緩やかな吸着量増加がみられ、約 120 分でほぼ平衡吸着量に達した。RGP における緩やかな吸着量増加の原因は、RGP が架橋による網目構造を有しているため吸着の律速段階が Pb(II)の粒子内拡散となるためであると考えられる。FGP-c では鋭い吸着量の増加がみられ、約 1 分で平衡吸着量の 80 %以上に達し、2 分でほぼ平衡吸着量に達することが示された。FGP-c は RGP のような網目構造を持たず、基体から突出したグラフト鎖に交換基を有するため、Pb(II)が対流によってイオン交換部位へ迅速に供給される。このため拡散律速とならず、高速吸着が可能であると考えられる。

バッチ法による Pb(II)吸着において、FGP-c は RGP と比較して吸着速度が 100 倍程度速いことが示され、繊維状リン酸型イオン交換体が極めて高い吸着速度特性を示すことが明らかとなった。

### 2-3-6 カラム法による金属イオンの動的吸着挙動

FGP-f をカラムに充填し重金属イオンの動的吸着挙動を調べた。また、RGP についてもカ

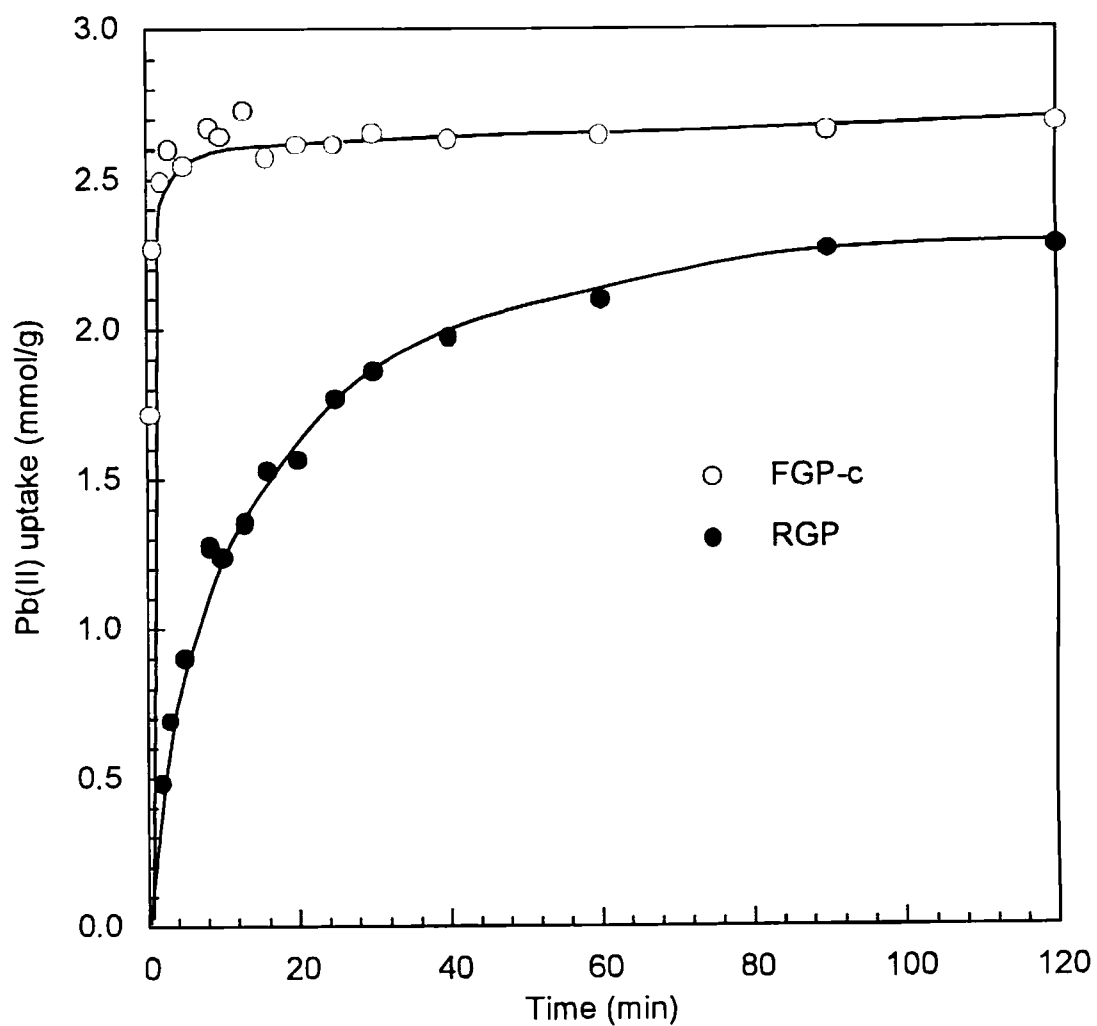


Figure 2-9 Time course of Pb(II) uptake by FGP-c and RGP. Amount of exchanger: 0.25 g, metal ion solution: 0.01 M  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  in acetic acid-sodium acetate buffer, 100 mL, temp.: 303 K.

ラム法による吸着を行い、FGP-fの結果と比較した。

予備実験で不織布状のFGP-cをカラムに充填して金属イオンの吸着を行った。しかし、不織布状ではカラムに均一に充填できないため、カラム内で溶液の偏流が起こり、金属イオンが吸着される層が不均一になる。これを解消するため、短繊維から合成したFGP-fを用いてカラム実験を行ったところ、FGP-fではカラムに均一に充填できるため、偏流が起こらず、吸着層が均一となった。よって、本研究におけるカラム法における検討では以後、短繊維状吸着剤を用いることとした。

#### (a) 流速による漏出挙動の変化

FGP-f および RGP における酢酸-酢酸ナトリウム緩衝溶液からの Cu(II)の吸着を行い、漏出挙動の通液速度依存性を検討した。漏出曲線を Figure 2-10 に示した。またカラム性能を Table 2-6 に要約した。

FGP-fにおいては、通液速度を  $13 \text{ h}^{-1}$  から  $2240 \text{ h}^{-1}$  まで変えて Cu(II)の吸着性を評価した。通液速度  $2240 \text{ h}^{-1}$  において、わずかに漏出点が小さくなっているが、漏出曲線の形状はほとんど通液速度に依存しない。 $2240 \text{ h}^{-1}$  という超高速の通液速度においても十分な漏出容量を有しており、優れた動的吸着特性を示すことがわかった。RGP による Cu(II)吸着は通液速度  $10 \text{ h}^{-1}$  および  $100 \text{ h}^{-1}$  について検討した。通液速度  $10 \text{ h}^{-1}$  では繊維同様に良好な漏出曲線が認められたが、通液速度が  $100 \text{ h}^{-1}$  になると通液初期段階ですでに Cu(II)の漏出がみられ漏出曲線の傾きも緩やかなものとなった。これは、樹脂の吸着速度が遅いことを示唆するもので、この結果から樹脂に比べて繊維は超高速で金属イオンを吸着可能であることが確認された。

粒状樹脂充填カラムにおいては流速  $10 \text{ h}^{-1}$  程度の通液速度が一般的に採用されているが、本研究で開発した繊維を充填したカラムでは  $2000 \text{ h}^{-1}$  以上での通液が可能であった。本実験で用いたカラムによる  $200 \text{ ml}$  の Cu(II)溶液の通液操作では樹脂(流速  $10 \text{ h}^{-1}$ )を用いると 13 時間を要するのに対し繊維(流速  $2240 \text{ h}^{-1}$ )では約 4 分で通液操作が完了する。このとき、Cu(II)の吸着量に大差はない。

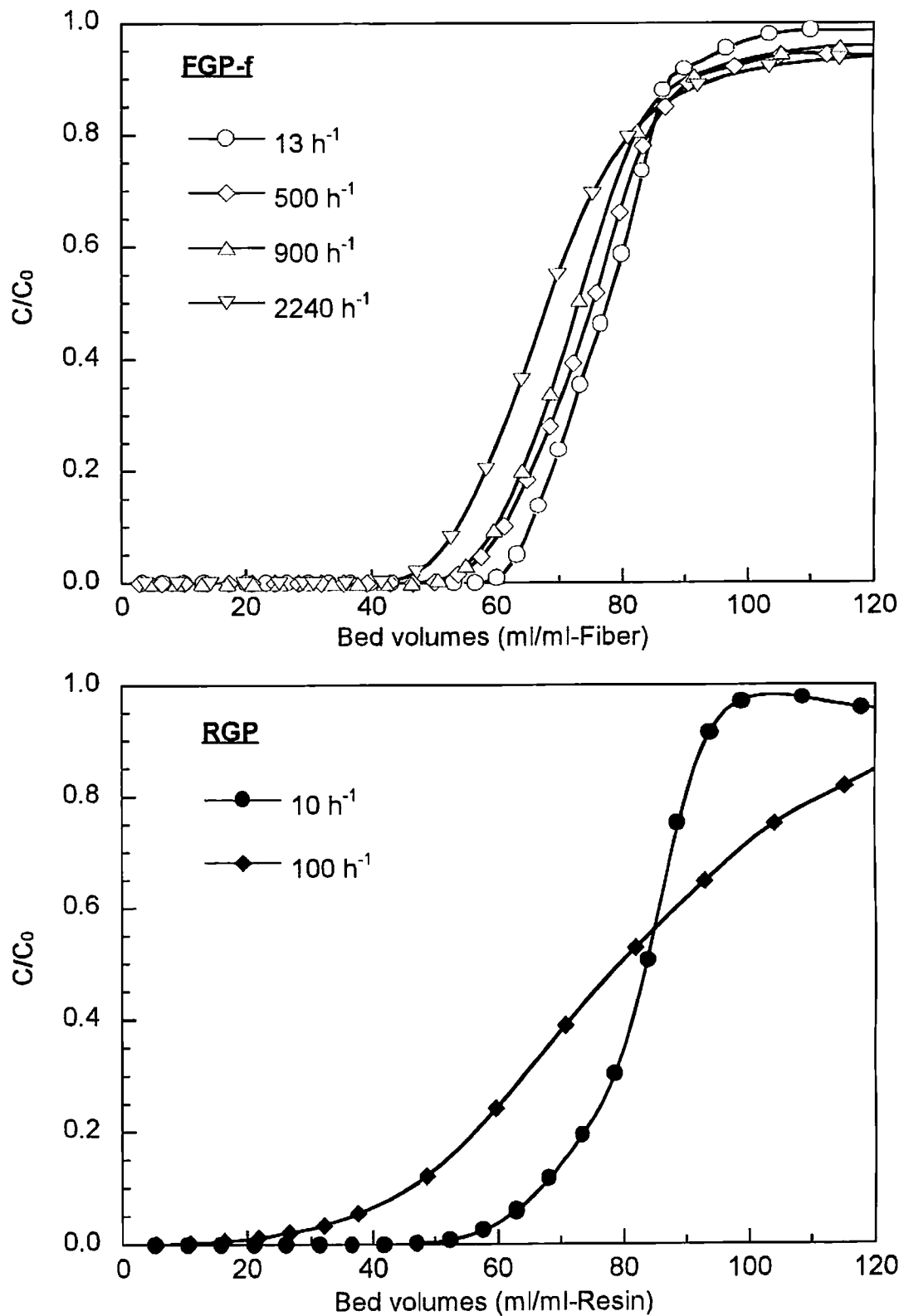


Figure 2-10 Breakthrough profiles in the adsorption of Cu(II) by FGP-f and RGP columns. FGP-f column: 0.400 g, 1.5 mL, RGP column: 0.425 g, 1.5 mL, feeding solution: 0.01 M Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in acetic acid-sodium acetate buffer.

Table 2-6 Adsorption of Cu(II) by FGP-f and RGP columns under different flow rates of feed.

Exchanger	Flow rate (h <sup>-1</sup> )	C <sub>A</sub> (mmol/g)	C <sub>E</sub> (mmol/g)	Recovery (%)	BP (BV)	C <sub>B</sub> (mmol/g)	C <sub>B</sub> /C <sub>E</sub> (%)
FGP-f	13	2.8	2.7	95	57	2.1	75
	500	2.9	2.7	93	49	1.8	64
	900	2.6	2.6	98	47	1.7	64
	2240	2.7	2.6	97	39	1.5	55
RGP	10	2.9	2.8	98	46	1.6	56
	100	2.9	2.9	98	8.7	0.3	10

Feeding solution: 0.01 M Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in acetic acid-sodium acetate buffer.

実用的な観点からは総吸着容量より漏出点までの吸着量つまり、漏出容量が重要である。有害金属イオンを除去する場合などは、漏出点以降の吸着は実際的な意味を持たないことになり、実用的観点からは速い流速においても漏出点が小さくならない吸着剤を開発することが重要である。一般に吸着剤内におけるイオンの拡散が遅い場合、漏出点までの吸着容量は流速の増大と共に減少する。例えば、Table 2-6 に示したように樹脂カラムでは流速  $100 \text{ h}^{-1}$  の場合、 $1 \text{ ppm}$  の  $\text{Cu(II)}$  の漏出が起こる点を漏出点とした漏出容量は  $0.30 \text{ mmol/g}$  であり、これは総吸着容量の約  $10 \%$  にすぎない。一方、繊維を充填したカラムでは、 $2240 \text{ h}^{-1}$  の超高流速で通液を行っても漏出容量は  $1.47 \text{ mmol/g}$  である。これは、総吸着容量の約  $55 \%$  に達している。この結果も本研究で開発した繊維においては、高流速でも交換基が極めて効率的に機能していることがわかる。

球状の橋かけ樹脂内部では、対流による物質移動は困難で熱拡散による物質移動しか期待できない。樹脂中のイオンの拡散係数は水中のそれよりも  $1$  桁から  $2$  桁ほど小さいのが普通であり、球状樹脂を充填したカラムは樹脂の粒子径が極端に小さい場合を除き高速吸着は困難である。また、球状樹脂においては粒径の  $2$  乗に反比例して圧力損失が起こり、HPLC のカラムならともかく、工業的規模のカラムでは微小な充填剤を用いて吸着速度を大きくするのは現実的ではない。これに対して、今回開発したリン酸型繊維では対流拡散律速に近い状況が実現されていると考えられ、高速通液が可能であり、工業的規模でも十分利用できると思われる。

#### (b) 種々の重金属イオン吸着挙動

$\text{Cu(II)}$  の吸着が高速であり、かつ良好な漏出曲線が得られたため、五種の金属イオン ( $\text{Ca(II)}$ 、 $\text{Cu(II)}$ 、 $\text{Pb(II)}$ 、 $\text{La(III)}$ 、 $\text{Y(III)}$ ) について流速  $500 \text{ h}^{-1}$  でカラム法による動的吸着挙動の評価を行った。このときの各金属イオンの漏出曲線を Figure 2-11 に、そのデータを Table 2-7 に示した。なお、全ての金属溶液は金属硝酸塩の水溶液を用いている。本節(a)では硝酸銅の酢酸-酢酸ナトリウム緩衝溶液を吸着溶液に使用していたため、 $\text{Cu(II)}$  についても再度検討した。



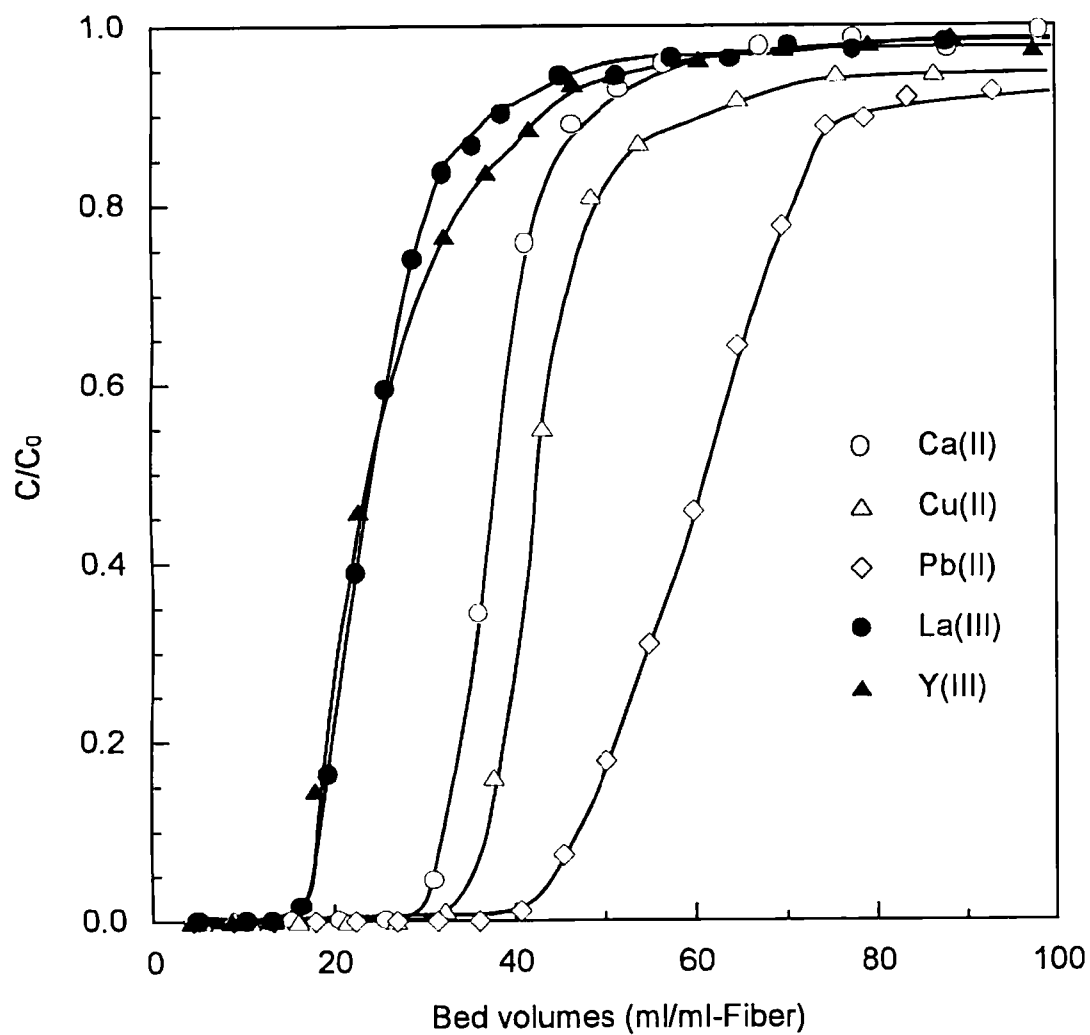


Figure 2-11 Breakthrough curves of five kinds of metal ions in their adsorption by FGP-f column. FGP-f column: 0.400 g, 1.5 mL, feeding solution: 0.01 M metal ion in aqueous solution, flow rate: 500 h<sup>-1</sup>.

Table 2-7 Adsorption of various metal ions during FGP-f column operation.

Metal ion	$C_A$ (mmol/g)	$C_E$ (mmol/g)	Recovery (%)	BP (BV)	$C_B$ (mmol/g)	$C_B/C_E$ (%)
Ca(II)	1.4	1.3	92	26	0.92	68
Cu(II)	1.6	1.7	101	28	1.0	59
Pb(II)	2.2	2.2	98	36	1.3	59
La(III)	0.92	0.96	104	13	0.49	53
Y(III)	0.93	0.98	105	12	0.46	49

Feeding solution: 0.01 M metal ion in aqueous solution, flow rate of feeds: 500 h<sup>-1</sup>.

全ての金属イオンの漏出曲線に鋭い立ち上がりがみられ、流速  $500 \text{ h}^{-1}$  での処理が可能であることが示された。全吸着容量に対する漏出容量の割合は二価金属においては約 60 %であり、三価金属においても約 50 %であった。粒状樹脂においてはこのような高流速では現実的な漏出容量は得られないため、繊維状交換体 FGP は効率的な重金属イオンの回収に利用できることが期待される。

### (c) 河川水にスパイクした Cd(II)の除去の検討

ここまでのカラム法による吸着の検討では、競合陽イオンのない溶液からの目的金属イオンの吸着を行ってきた。しかし、一般的な試料溶液中には多くの共存イオンが存在するため、これまで得られた結果がそのまま適用できるとは限らない。ここでは、天然水中に有害金属イオン、例えば Cd(II)が流出したことを想定し、既知濃度の金属イオンを添加した河川水からの金属イオンの除去について検討した。

まず、地表水中の主要金属イオンの一つである Ca(II)が 10 mM 共存する溶液からの Cd(II)の吸着を行った。Cd(II)濃度をそれぞれ 10、1、0.1 mM として吸着実験を行った。両金属イオンの漏出曲線を Figure 2-12 に示し、カラム性能を Table 2-8 に要約した。Figure 2-12 より、いずれの Cd(II)濃度においても、まず Ca(II)が漏出し、次いで Cd(II)が漏出した。また、Cd(II)濃度が減少するにつれて、Cd(II)の漏出点は増加した。つまり、FGP-f は Ca(II)がモル比で 100 倍存在しても Cd(II)を選択的に吸着できる。

Table 2-8 Summary of competitive adsorption of Cd(II) and Ca(II) by FGP-f column.

Composition of feed		Volume of feed (ml)	Metal ion eluted		BP (BV)
Cd(II) (mM)	Ca(II) (mM)		Cd(II) (mmol/g)	Ca(II)	
10.1	11.3	194 (130) <sup>a)</sup>	1.8	0.35	23
0.99	9.6	320 (213)	0.57	1.2	67
0.11	9.2	890 (593)	0.13	0.83	129

Flow rate of feed:  $100 \text{ h}^{-1}$ .

a) Figures in parentheses are volumes of feeds in BV.

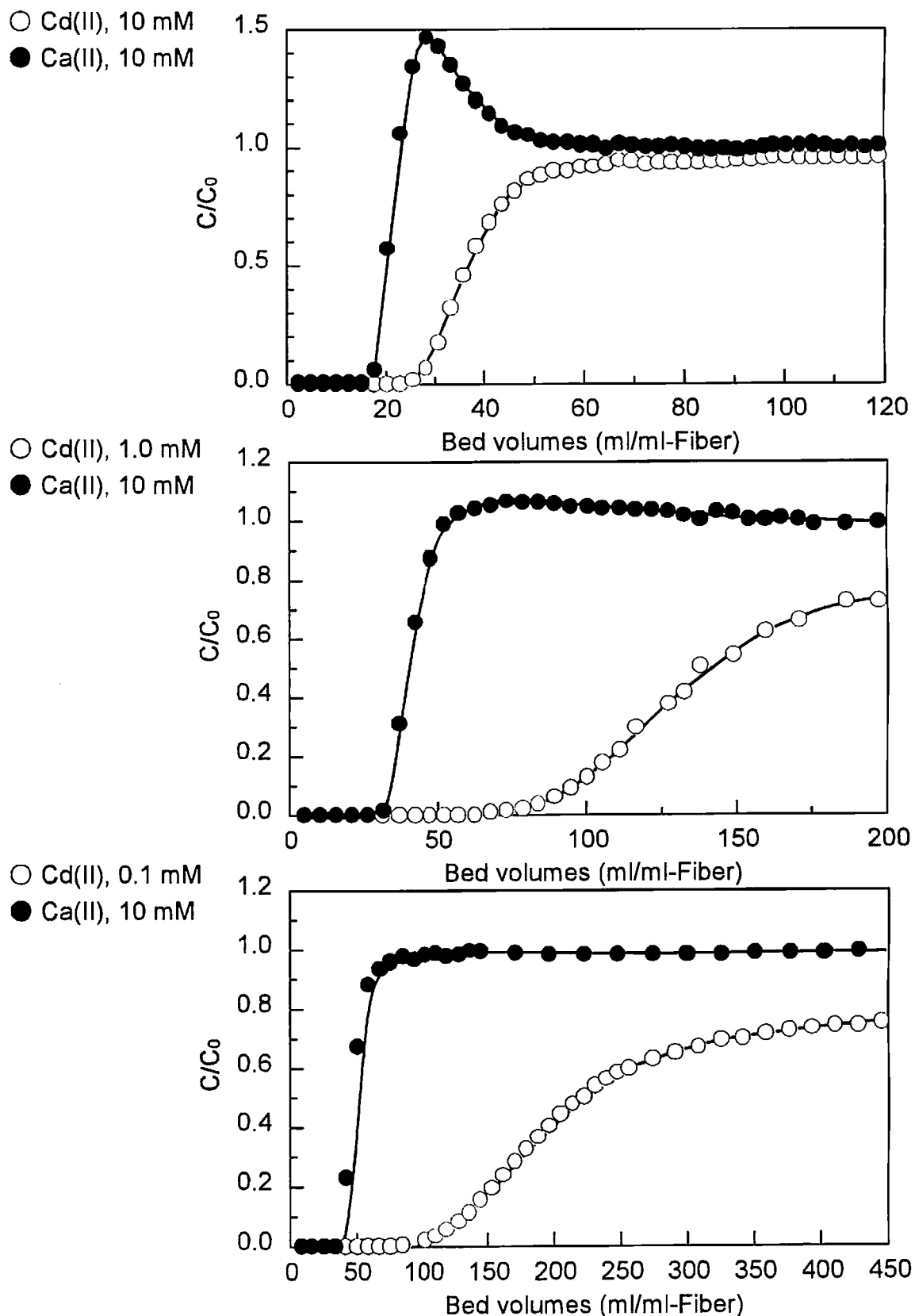


Figure 2-12 Competitive adsorption of Cd(II) and Ca(II) by FGP-f column. FGP-f column: 0.400 g, 1.5 mL, flow rate: 100 h<sup>-1</sup>, for detailed conditions, refer to Table 2-8.

次に種々の濃度の Cd(II)をスパイクした河川水からの Cd(II)の除去を検討した。用いた河川水は白川(熊本市)より採取した。河川試料水をメンブランフィルターでろ過した後、既知濃度の Cd(II)を加え、Cd(II)スパイク河川水とした。10 mM Ca(II)との競合吸着の場合と同様に、Cd(II)濃度をそれぞれ 10、1、0.1 mMとして吸着実験を行った結果を Figure 2-13 に示し、またカラム性能を Table 2-9 に要約した。Figure 2-13 は、それぞれの Cd(II)濃度で漏出点が 10 mM Ca(II)との競合吸着の場合と比べてかなり大きくなっており、Cd(II)を 0.1 mM スパイクした溶液では 640 BV を通液しても Cd(II)の漏出はみられないことを示している。また、Cd(II)吸着量を見てみると、10 mM Ca(II)との競合吸着の場合よりも大きい。10 mMの Ca(II)が約 400 ppm であるのに対し、本研究で用いた河川水中に含まれる Ca(II)および Mg(II)濃度がそれぞれ 27、12 ppm である。そのため、妨害イオンの影響が少なく、Cd(II)吸着量が増加したものと考えられる。

Table 2-9 Trial for recovery of Cd(II) from Cd(II) spiked river water<sup>a)</sup> by FGP-f column.

Conc. of Cd(II) in feed (mM)	Volume of feed (ml)	Amount of Cd(II) eluted (mmol/g)	BP (BV)
9.2	245 (163) <sup>b)</sup>	2.1	38
0.83	963 (642)	2.3	516
0.096	963 (642)	0.24	none

Flow rate of feed: 100 h<sup>-1</sup>.

a) River water taken from Shira-Kawa river in Kumamoto City.

b) Figures in parentheses are volumes of feeds in BV.

以上の結果より、FGP-fは天然水系に流出した有害金属イオンの除去に利用できることが示唆された。

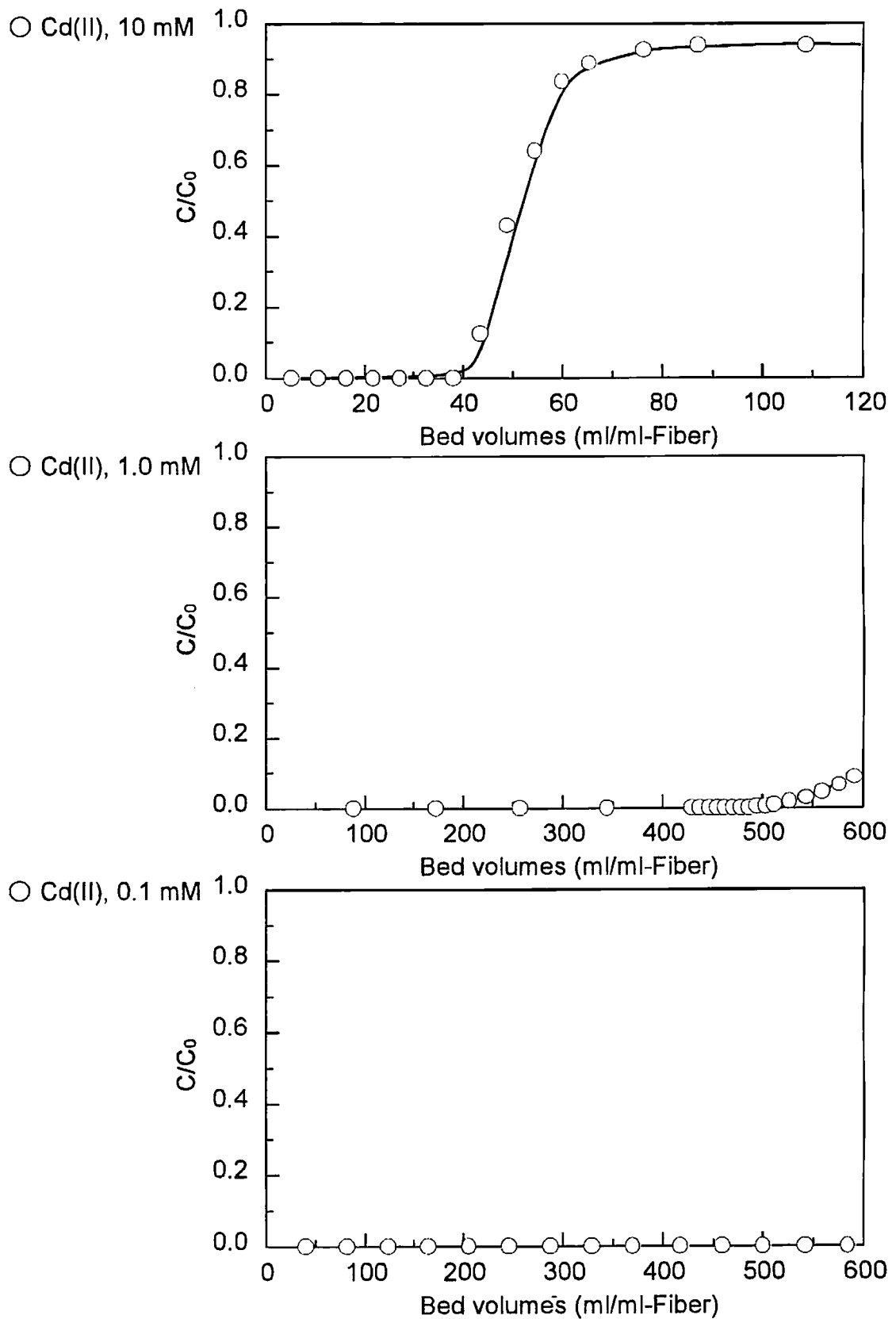


Figure 2-13 Trial for recovery of Cd(II) in Cd(II) spiked river water by FGP-f column. FGP-f column: 0.400 g, 1.5 mL, flow rate: 100 h<sup>-1</sup>, for detailed conditions, refer to Table 2-9.

## 2-4 本章のまとめ

本章では、リン酸型イオン交換繊維の合成条件の検討およびその重金属イオン吸着特性について主に述べた。

PP/PE 短繊維および不織布を基体としてメタクリル酸グリシジルの放射線グラフト重合を行い、その後濃縮リン酸を用いてリン酸化反応を行うことにより、リン酸型イオン交換繊維を得ることができた。得られたリン酸型イオン交換繊維のリン含量および酸容量はそれぞれ 2.9～3.0 mmol/g、5.3～5.8 meq/g であり、これまで報告されているリン酸型繊維よりも格段にリン酸基の導入量が多いものであった。リン酸型イオン交換繊維の重金属イオン吸着特性をバッチ法ならびにカラム法により検討した。バッチ法による重金属イオンの分配性ならびに平衡吸着容量を測定したところ、リン酸型樹脂とほぼ同等の金属イオン選択吸着性を示すことが明らかとなった。しかし、Pb(II)の吸着速度の測定においては、樹脂では吸着平衡に達するのに約 120 分要するのに対して、繊維では約 2 分であり、繊維の吸着速度が格段に優れていることが明らかとなった。また、カラム法による動的吸着挙動の検討を行ったところ、樹脂では通液後直ちに漏出が起こるような高流速においても十分な漏出容量を有することが明らかとなった。Cd(II)をスパイクした河川水からの Cd(II)の除去を行ったところ良好な結果が得られたため、このリン酸型繊維は天然水中の流出した有害金属イオンの除去に利用できることが明らかとなった。

## 2-5 参考文献

- [1] A. Jyo, S. Matsufune, H. Ono, and H. Egawa, *J. Appl. Polym. Sci.*, **63**, 1327 (1997).
- [2] R. Chiarizia, E. P. Horwitz, S. D. Alexandratos, and M. J. Gula, *Sep. Sci. Technol.*, **32**, 1 (1997).
- [3] A. Jyo, K. Yamabe, and H. Egawa, *Sep. Sci. Technol.*, **31**, 513 (1996).
- [4] A. Jyo, K. Yamabe, and H. Egawa, *Sep. Sci. Technol.*, **32**, 1099 (1997).
- [5] S. D. Smith and S. D. Alexandratos, *Solvent Extr. Ion Exch.*, **18**, 779 (2000).
- [6] M. Merdivan, M. R. Buchmeiser, and G. Bonn, *Anal. Chim. Acta*, **402**, 91 (1999).
- [7] X. Zhu and A. Jyo, *J. Ion Exchange*, **11**, 68 (2000).
- [8] H. Egawa, T. Nonaka, and M. Nakayama, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **29**, 2273 (1990).
- [9] H. Egawa, K. Yamabe, and A. Jyo, *J. Appl. Polym. Sci.*, **52**, 1153 (1994).
- [10] K. Saito, M. Ito, H. Yamagishi, S. Furusaki, T. Sugo, and J. Okamoto, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **28**, 1808 (1989).
- [11] K. Saito, T. Kaga, H. Yamagishi, S. Furusaki, T. Sugo, and J. Okamoto, *J. Membr. Sci.*, **43**, 131 (1989).
- [12] S. Tsuneda, K. Saito, S. Furusaki, T. Sugo, and J. Okamoto, *J. Membr. Sci.*, **58**, 221 (1991).
- [13] A. Jyo and X. Zhu, *Environ. Sci. Res.*, **55**, 135 (1998).
- [14] F. Helfferich, "Ion exchange", Dover Publications, Inc., New York (1995).
- [15] S. D. Alexandratos, D. W. Crick, and D. R. Quillen, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **60**, 772 (1991).
- [16] S. D. Alexandratos, C. A. Shelley, E. P. Horwitz, and R. Chiarizia, *Solvent Extr. Ion Exch.*, **16**, 951 (1998).



### 第3章 リン酸型イオン交換繊維のリチウムイオン吸着挙動ならびに MR 型樹脂の構造と その吸着速度の限界

#### 3-1 緒言

リチウムは電池材料、Al-Li 合金や核エネルギー産業などに多く利用されており、回収や再利用を行うためのリチウム選択性吸着剤の開発が急がれている。リチウムイオンは lepidolite、spodumene、petalite のような多くの岩石に広く分布しており、また塩化リチウムの形でかん水、湧水および海水に含まれている。地熱発電に用いられる湧水は大きなリチウム源となっている<sup>[1, 2]</sup>。一般的なカチオン交換樹脂による湧水からの Li(I)の回収は、Li(I)濃度よりも Na(I)、K(I)、Ca(II)などの濃度が高いため困難である。それゆえ、Li(I)に選択的な種々の無機、有機吸着剤が多く提案されている。無機イオン交換体としては、(1)アルミニウム系吸着剤、(2)アンチモン系吸着剤、(3)酸化マンガン系イオンふるい吸着剤、(4)五価金属の水和酸化物、(5)リン酸ジルコニウム吸着剤、(6)活性炭が上げられる<sup>[3-11]</sup>。Ooiらは海水から Li(I)を回収できる酸化マンガンイオン交換体を開発している<sup>[4]</sup>。一般的な有機交換体は Li(I)を特異的に吸着することはできないが、クリプタンド<sup>[12]</sup>、クラウンエーテル誘導体<sup>[13-16]</sup> およびカリックスアレーン<sup>[17]</sup>のような配位子を有する吸着剤は Li(I)の回収や同位体分離に利用できる。クラウンエーテル-リン酸樹脂は pH 8 以上で K(I)、Cs(I)および Rb(I)より Li(I)に高選択性を示す<sup>[16]</sup>。Kszos と Crow は Li(I)に高選択的な有機環状化合物をシリカゲルに共有結合した SuperLig という物質を用いて、地下水から Li(I)の吸着を行っているが、詳しい構造については明らかにされていない<sup>[18]</sup>。Egawa らはこのような複雑な有機吸着剤ではなく、Na(I)よりも Li(I)に選択的なリン酸型樹脂について報告している<sup>[19, 20]</sup>。この樹脂は前駆体のメタクリル酸グリシジル-ジビニルベンゼン共重合体を市販リン酸中で加熱することにより得られ、官能基導入に特別な試薬を必要とせず経済性に優れている。また pH 滴定法によりアルカリ金属イオンの選択性の序列が  $\text{Li(I)} > \text{Na(I)} \geq \text{K(I)}$  であることが示された。また、カラム法を用いた動的吸着挙動の検討においても、高い Li(I)選択性を示すことが見出されている。

第 2 章で示したようにリン酸型繊維は金属イオンに対して樹脂よりも格段に迅速な吸着速度を示したので、Li(I)の吸着においても同様の傾向が示すことが期待できる。本章ではリン酸型イオン交換繊維の Li(I)吸着速度を検討した。また、同じ官能基を有する樹脂であるリン酸型イオン交換樹脂およびスルホン酸基もしくはカルボン酸基を有するイオン交換繊維についても同様の検討を行い、Li(I)選択吸着性における差異を検討した。この成果に基づいて、熱湯水中の Li(I)回収の可能性を検討した。

本研究では、イオン交換繊維のカラム法における吸着速度の評価をするために、粒状樹脂ではゲル型樹脂より吸着速度が優れるとの評価が定着している MR 型球状橋架けポリマー粒子を基体とする類縁樹脂との比較検討を行った。従って、官能基としてはこれまで知見が豊富に蓄積されてきたリン酸基、ホスホン酸基などを選択した。また、官能基が固定化されている主ポリマー鎖は繊維と樹脂とで同一の化学構造を持つように配慮した。第 2 章ならびに本章で述べたリン酸基を官能基とする繊維 FGP と樹脂 RGP においては、官能基が固定化されているポリマー鎖はともにポリメタクリル酸グリシジル鎖である。前者では、この官能基が結合したポリマー鎖がポリエチレンで被覆されたポリプロピレン繊維にグラフトされた構造を持つのに対し、後者ではこのポリマー鎖がジビニルベンゼンによって橋架けされた構造を有している。さらに、次章の第 4 章で述べるホスホン酸型繊維(FCSP)と同樹脂(RCSP)においても、両者の官能基は共にポリスチレン鎖のフェニル残基にメチレン基を介して固定化されている。ところで、本研究の開始時点においては、電子線照射グラフト重合法で得られるイオン交換繊維が MR 型橋架けポリマー粒子から得られるイオン交換樹脂に比べてカラム法において、100 倍にも及ぶ超高速通液条件下でも満足すべき漏出挙動が実現できることは予想していなかった。10 倍程度の向上ができればと願って開始したのが実情である。このため、本研究初期においては、MR 型樹脂系の吸着速度の改善を目的として、より比表面積の大きな球状共重合体を求めて、最近工業的製法が確立された剛直な構造のビニルモノマーであるビニルピフェニルならびにビニルナフタレンの MR 型橋架け球状共重合体の合成法の開発にも取り組んだ。また、従来一部の MR 型橋架け共重合体においては比表面積

が大きく変動する場合が認められたので、Okay らの論文<sup>[21, 22]</sup>を参考にして、その原因究明に関する検討も行い、連続溶媒置換処理に基づく細孔構造測定のための前処理法を開発した。

本研究では、グラフト重合法に基づくイオン交換繊維と MR 型樹脂のカラム法による吸着挙動をリン酸型交換体、ホスホン酸型交換体について種々の金属イオンの吸着速度を比較した結果、イオン交換繊維は MR 型樹脂より予想をはるかに超えた超高速の吸着速度を示すことが明らかになった。また、MR 型各種ポリマーの合成ならびに細孔構造の評価に関する研究を総括したところ、比表面積の極めて大きな MR 型樹脂といえども電子線グラフト重合法で得られるイオン交換繊維に匹敵するほどの迅速な吸着速度を実現することは原理的に極めて困難であるとの見解に到達するに至った経緯なども述べる。

## 3-2 実験

### 3-2-1 メタクリル酸(MAA)のグラフト重合

カルボン酸型イオン交換繊維の合成過程を Figure 3-1 に示す。前章 2-2-2 節で述べた方法で PP/PE 繊維に電子線を照射した。モノマーのメタクリル酸(MAA)は関東化学株式会社製のものを精製なしでそのまま用い、希釈溶媒と混合しモノマー溶液とした。前章で述べた GMA のグラフト重合の場合と同様の方法によって MAA のグラフト重合を行った。詳しい重合条件は結果とともに示す。得られた MAA をグラフト重合した繊維を以後 FC と略記し、カルボン酸型イオン交換繊維として用いた。

### 3-2-2 スルホン酸型イオン交換繊維の合成(GMA グラフト繊維へのスルホン酸基の導入)

スルホン酸型イオン交換繊維の合成過程を Figure 3-2 に示す<sup>[23]</sup>。亜硫酸ナトリウム( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ )および亜硫酸水素ナトリウム( $\text{NaHSO}_3$ )をイソプロパノール(IPA)と水の混合溶媒に溶解した。これらは重量比で  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ :  $\text{NaHSO}_3$ : IPA: 水 = 10: 3: 10: 77 となるように混合した。この溶液に FG を加え、353 K で 5 時間反応した。反応後、繊維は 1 M 水酸化ナトリウム溶液、次いで 1 M 塩酸溶液で洗浄し  $\text{H}^+$  形とした。乾燥後、イオウ含量、酸容量を測定した。官能基導入量は CHNS 元素分析により測定した。得られたスルホン酸基を有する繊維を以後 FGS と略記し、スルホン酸型イオン交換繊維として用いた。

### 3-2-3 pH 滴定曲線の測定

官能基の異なる三種のイオン交換繊維についてアルカリ金属イオンに対する pH 滴定曲線を求めた。アルカリ金属(Li(I)、Na(I)、K(I))水酸化物とそれぞれのアルカリ金属塩化物塩(1 M)を加えた溶液 20 ml を三角フラスコに取った。これに所定重量はかり取った  $\text{H}^+$  形のイオン交換繊維(不織布状)を加え、303 K で 24 時間振とうし、振とう後の溶液の pH を測定して、それぞれのアルカリ金属イオンに対する pH 滴定曲線を描いた。



### 3-2-4 バッチ法によるアルカリ金属イオンの吸着容量の測定

官能基の異なる三種のイオン交換繊維についてアルカリ金属イオンの平衡吸着容量を測定した。0.1 M  $\text{NH}_3$  溶液により pH 調整を行った 0.01 M 塩化リチウム水溶液 20 ml を三角フラスコに入れ、これに  $\text{H}^+$  形イオン交換繊維(不織布状) 0.040 g を加え、303 K で 24 時間振とうした。振とう後、上澄み溶液中のアルカリ金属イオン濃度を ICP-AES 法により測定した。振とう後の溶液相中の  $\text{Li(I)}$  減少量より、平衡時の金属イオン吸着容量を算出した。

また、 $\text{Li(I)-Na(I)}$ 、 $\text{Li(I)-K(I)}$  および  $\text{Li(I)-Ca(II)}$  の二成分系においてそれぞれを等モル含む溶液を用いて同様の実験を行い、平衡状態における競合吸着容量を測定した。

### 3-2-5 カラム法によるアルカリ金属イオンの動的吸着挙動の測定

三種のイオン交換繊維(短繊維状) およびリン酸型イオン交換樹脂(RGP)をそれぞれ内径 0.7 cm のカラムに充填した。吸着剤を充填したカラムに、1 M  $\text{NH}_3$  を通液し吸着剤を  $\text{NH}_4^+$  形にして吸着実験に用いた。

0.01 M  $\text{LiCl}$  を含む溶液をカラムに通液し、 $\text{Li(I)}$  吸着を行った。カラムは水洗後、1 M 塩酸を通液し、吸着した金属イオンを溶離した。再度水洗した後、1 M  $\text{NH}_3$  を通液して、イオン交換繊維を再び  $\text{NH}_4^+$  形にしたの後、次の吸着実験を行った。全ての溶液はペリスタルティックポンプを用いて下降流で流した。カラム流出液はフラクションコレクターにより分画し、各分画液中の  $\text{Li(I)}$  濃度を ICP-AES 法により測定した。吸着溶液の流速を変え、 $\text{Li(I)}$  の動的吸着挙動を評価した。吸着溶液の pH 調整には  $\text{NH}_3$  溶液もしくは  $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$  溶液を用いた。

アルカリ金属イオンの競合条件下での  $\text{Li(I)}$  吸着特性を調べるため  $\text{Li(I)-Na(I)}$  および  $\text{Li(I)-K(I)}$  をそれぞれ等モル含む溶液を吸着溶液として用いて同様の操作を行った。また、熱湧水模擬溶液を調製し、この溶液からの  $\text{Li(I)}$  の分離についてもカラム法により検討した。本章では漏出点を  $C/C_0$  が 0.05 に達した時の供給液の Bed volumes として定義した。なお、 $C_0$  および  $C$  はそれぞれ吸着溶液原液およびカラム流出液中に含まれる金属イオン濃度を表す。

### 3-2-6 MR 型樹脂の合成、比表面積などに関する検討

#### (a) MR 型共重合体の合成

既報の方法またはこれに準じた方法で、メタクリル酸グリシジル-ジビニルベンゼン共重合体(RG)<sup>[24]</sup>、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体(RS)<sup>[25]</sup>、ビニルナフタレン-ジビニルナフタレン共重合体(VN-DVN)ならびにジビニルビフェニル重合体(DVBPh)を合成した<sup>[26]</sup>。

#### (b) 比表面積測定

一般に MR 型共重合体においては溶媒処理とこれに続く乾燥過程によって消滅あるいは減少しやすいポアならびにその影響を受けにくい永久的ポアが形成されることが知られているが、比表面積を測定する際に溶媒処理に注意を払った研究例は少ない。この節で述べる MR 型共重合体の比表面積測定においては、トルエンで 24 時間膨潤させた後、共重合体中のトルエンをアセトン-メタノール-水の順に置換した後乾燥して測定に供した。また、一部の共重合体についてはトルエンで膨潤させそのまま乾燥して比表面積を測定した。比表面積は BET 法(一点法、Micromeritics Flow Sorb II 2300)で行った。一部の測定はポーランド Wroclaw 工科大学高分子学科との共同研究として同科の Trochimczuk 博士によって Micromeritics 2010C 自動比表面積計を用いてなされた。

#### (c) 細孔分布測定

水銀圧入法(ポロシメーター 220 型)を用いて行った。一部の測定は Micromeritics 2010C 自動比表面積計で Trochimczuk 博士によってなされた。

### 3-3 結果と考察

#### 3-3-1 合成した繊維の性質

メタクリル酸(MAA)の PP/PE 不織布および PP/PE 短繊維へのグラフト重合条件を Table 3-1 に示す。GMA のグラフト重合の場合と同様に、MAA のグラフト重合においても不織布の場合には DMSO を、短繊維の場合はメタノールを反応溶媒として用いることにより目的のグラフト率を有する FC を得ることができた。

Table 3-1 Reaction conditions for preparation of FC.

	FC-c	FC-f
Irradiation		
source	electron beam	electron beam
total dose (kGy)	100	100
Grafting		
MAA conc. (wt%)	20	40
solvent	DMSO	methanol
reaction temp. (K)	313	313
reaction time (min)	60	70

FG へのスルホン酸基導入条件は Lee らの条件を参照した<sup>[23]</sup>。得られたスルホン酸化 FG のイオン含量より GMA グラフト鎖中のエポキシ基へのスルホン酸基の導入率を計算したところ、繊維に導入された GMA のほぼ全てのエポキシ基にスルホン酸基が導入されていることが分かった。

ここで合成した FC および FG をスルホン酸化して得られたスルホン酸型 FGS の性質を第 2 章で取り上げた FGP および RGP の性質とともに Table 3-2 に示す。これらを用い以下の実験を行った。

合成した三種のイオン交換繊維についてアルカリ金属イオン選択性を調べるため、Li(I)、Na(I)、K(I)の三種のアルカリ金属に対する pH 滴定曲線を描いた (Figure 3-3)。水に可溶性配位子と金属イオンとの錯形成反応において、錯体の安定度は通常 pH 滴定法により測定



Table 3-2 Properties of ion exchangers described in this chapter.

Exchanger	Acid capacity (mmol/g)	Phosphorus content (mmol/g)	Sulfur content (mmol/g)	dg of precursor (%)
FGP-c	5.5	2.9	-	96.7
FGP-f	4.8	2.5	-	92.9
FC-c	4.0	-	-	69.2
FC-f	4.7	-	-	138
FGS-c	2.3	-	2.5	107
FGS-f	2.6	-	2.5	113
RGP <sup>a)</sup>	7.0	3.8	-	-

a) Degree of crosslinking was 10 nominal mol% of divinylbenzene.

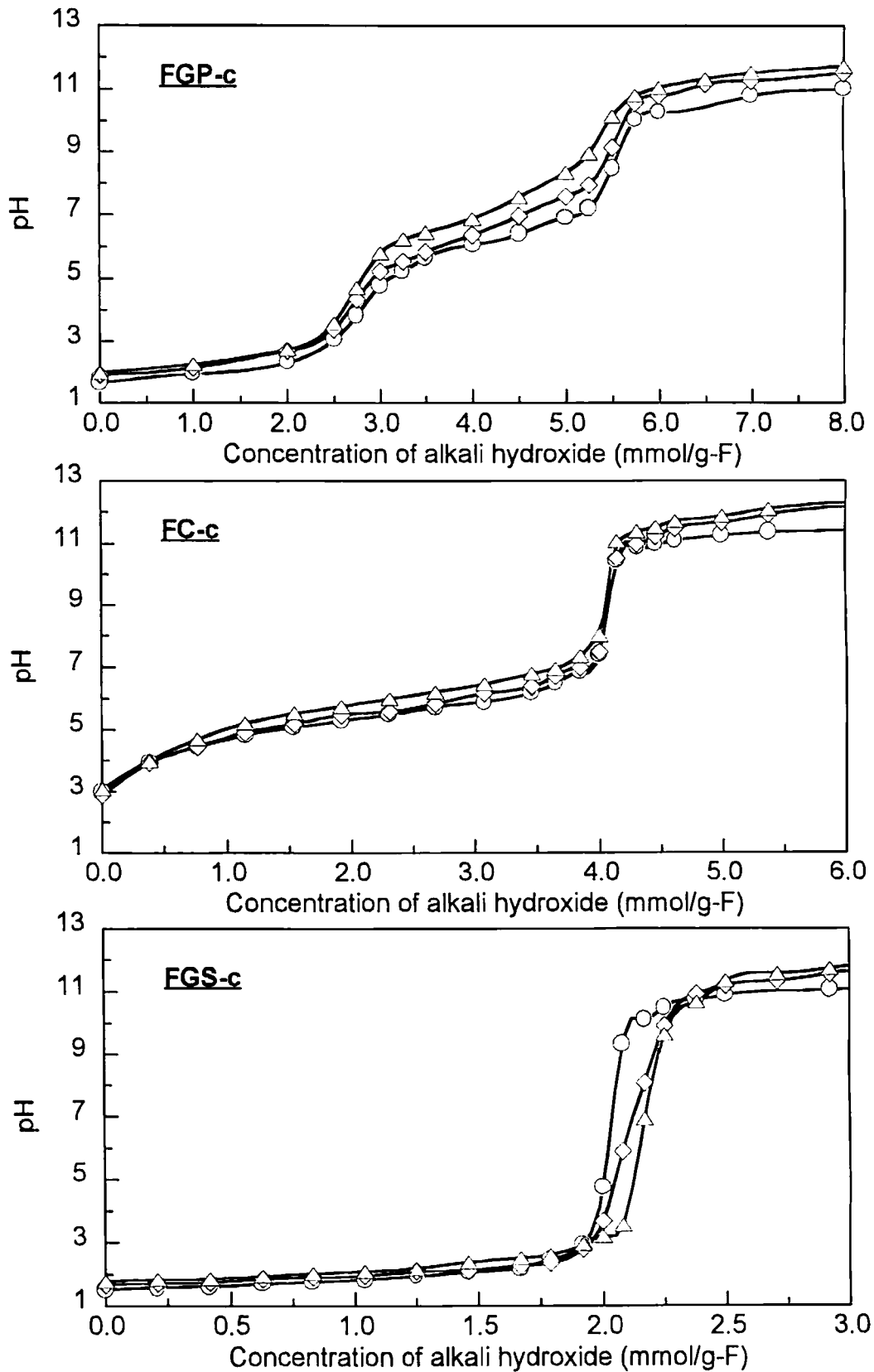


Figure 3-3 pH titration curves of ion exchange fibers with LiOH, NaOH, or KOH in the presence of a corresponding alkali chloride (1 M). Amount of fiber: FGP-c 0.100 g, FC-c 0.130 g, FGS-c 0.120 g, volume of solution: 20 mL, O:LiOH-LiCl,  $\diamond$ :NaOH-NaCl,  $\triangle$ :KOH-KCl.

される。陽イオン交換体と金属イオンとの錯形成反応における pH 滴定曲線を定量的に解析することは大変困難であるが、pH 滴定曲線より交換体の金属イオン選択性についての半定量的な説明を得ることが出来る。より吸着しやすい金属イオンの場合、酸性基に結合したプロトンを置換して自らが結合するため、pH 滴定曲線はより低い pH 側にシフトする。

FGP-c の場合、pH 滴定曲線は pH 6 以上で三種のアルカリ金属の間に大きな差が見られ、選択性は  $\text{Li(I)} > \text{Na(I)} > \text{K(I)}$  の順で大きくなることが分かる。FC-c においてはそれぞれのアルカリ金属に対する pH 滴定曲線の間に大きな差は見られなかったが、選択性の序列は FGP-c と同じであった。しかし、FGS-c では pH 6 以上で選択性は  $\text{K(I)} > \text{Na(I)} > \text{Li(I)}$  であり、FGP-c や FC-c とは異なる結果となった。この結果は固定化されたスルホン酸基は水和イオンを吸着するためである。一方、負電荷密度の高い酸素原子を生じるリン酸基の場合、高 pH 側では、 $\text{Li(I)}$  と結合しやすくなり  $\text{Li(I)}$  の選択性が向上する。以上より、三種のアルカリ金属の中で最も  $\text{Li(I)}$  に高い選択性を示すのは、リン酸基を有するイオン交換繊維であることがわかった。

### 3-3-2 バッチ法によるアルカリ金属イオン吸着容量

平衡時のアルカリ金属イオン選択性を調べるため、三種のイオン交換繊維についてバッチ法により  $\text{Li(I)}$  と他の金属イオンとの競合条件下での平衡吸着量を調べた。吸着に用いる溶液には陽イオン種として  $\text{Li(I)}$  単独および  $\text{Li(I)}$  と等モルの他の競合イオン ( $\text{Na(I)}$ 、 $\text{K(I)}$  および  $\text{Ca(II)}$ ) をそれぞれ含む溶液を用いた。この溶液の pH 調整には 0.1 M  $\text{NH}_3$  溶液を用いた。結果を Table 3-3 に示す。

平衡吸着量から全金属イオン吸着量に対する  $\text{Li(I)}$  吸着量の割合 ( $[\text{Li(I)}]/([\text{Li(I)}]+[\text{M(n)}])$ 、ここで  $\text{M(n)}$  は  $\text{Na(I)}$ 、 $\text{K(I)}$  もしくは  $\text{Ca(II)}$  を表す)、すなわち見かけの平衡  $\text{Li(I)}$  吸着選択性を算出した。二価の  $\text{Ca(II)}$  は一価のアルカリ金属よりも吸着しやすいため<sup>[27]</sup>、 $\text{Li(I)}$  を  $\text{Ca(II)}$  と競合させた場合、いずれのイオン交換繊維においても、約 8 割の交換基が  $\text{Ca(II)}$  の吸着のみに利用され、 $\text{Li(I)}$  はほとんど吸着されなかった。 $\text{Li(I)}$  と他のアルカリ金属イオンの競合条件

Table 3-3 Batchwise-competitive adsorption of Li(I) with Na(I), K(I), or Ca(II).

Metal ion	Metal ion uptake (mmol/g-F)		
	FGP-c	FC-c	FGS-c
10 mM Li(I)	Li(I) 2.41	Li(I) 2.12	Li(I) 1.45
5 mM Li(I) + 5 mM Na(I)	Li(I)      Na(I) 1.30      0.82	Li(I)      Na(I) 1.26      1.08	Li(I)      Na(I) 0.80      0.88
Apparent Li selectivity <sup>a)</sup>	0.61	0.54	0.48
5 mM Li(I) + 5 mM K(I)	Li(I)      K(I) 1.45      0.93	Li(I)      K(I) 1.34      1.02	Li(I)      K(I) 0.82      0.97
Apparent Li selectivity	0.61	0.57	0.46
5 mM Li(I) + 5 mM Ca(II)	Li(I)      Ca(II) 0.23      2.46	Li(I)      Ca(II) 0.29      1.96	Li(I)      Ca(II) 0.21      1.22
Apparent Li selectivity	0.09	0.13	0.15

The pH of metal ion solutions was adjusted with 0.1 M NH<sub>3</sub> solution (pH=11.0).

Amount of ion exchange fiber: 0.040 g, volume of solution: 20 mL.

a) Apparent Li selectivity =  $\frac{[Li(I)]}{[Li(I)]+[M(n)]}$ , [M(n)]: concentration of adsorbed competitive metal ion.

では、導入されている官能基の種類により、各アルカリ金属イオンの吸着量に大きな違いが見られた。FC-cとFGP-cにおいては、平衡吸着量はNa(I)やK(I)よりもLi(I)の方が大きくなるのに対して、FGS-cでは逆にLi(I)の方が吸着量は小さくなった。Li(I)の選択性が一番高かったのはFGP-cであった。これらの結果はpH滴定曲線の結果と一致した。

### 3-3-3 カラム法によるアルカリ金属イオンの動的吸着挙動

Table 3-4にそれぞれの吸着剤を充填したカラムの性質を示した。ここでのイオン交換繊維の湿潤体積は $H^+$ 形、 $NH_4^+$ 形にそれぞれした時にガラス棒で繊維を押さえつけ、その後平衡に達した時の値である。RGPの湿潤体積は、 $H^+$ 形、 $NH_4^+$ 形のそれぞれの場合に樹脂がカラムに最密充填された時の値である。FGP-fは $H^+$ 形と $NH_4^+$ 形の体積の差が小さく、官能基の対イオンを $H^+$ から $NH_4^+$ に変えたときの体積増加率は約3%であるのに対し、 $NH_4^+$ 形のFC-fの体積は $H^+$ 形の体積の3.6倍であった。このように吸着剤は官能基やマトリックスの種類によって、膨潤度に及ぼすpHの影響が大きい。ところで、リン酸のpKa1とpKa2はそれぞれ2.16と7.21であり、第二段の解離で生じる酸素イオンは負電荷密度が高くLi(I)とより強固に結合する。このため、Li(I)の吸着においてはリン酸の第二段階のプロトンも解離させる必要があり、1M  $NH_3$ によりカラムを平衡にした後、吸着操作を行った。

Table 3-4 Amount and wet volume of ion exchangers in columns.

Exchanger	Amount of exchanger (g)	Wet volume of exchanger	
		$H^+$ form (ml)	$NH_4^+$ form (ml)
FGP-f	0.400	1.50	1.55
FC-f	0.200	1.00	3.60
FGS-f	0.400	2.00	2.15
RGP	0.385	1.50	1.75

本章における基準体積は第2章と同様に $H^+$ 形の時の体積として、通液量および流速をそれぞれBed volumesならびに空間速度に換算した。

## (a) Li(I)の吸着挙動

FGP-fについてLi(I)吸着に及ぼすpHの影響を調べた。Figure 3-3において、FGPのリン酸基が有する交換可能な二つのプロトンのうち、二つ目のプロトンの完全な解離がpH10付近で起こることを示した。ここでは、pH調整に用いたNH<sub>3</sub>溶液のNH<sub>3</sub>濃度およびNH<sub>3</sub>-NH<sub>4</sub>Cl緩衝液のNH<sub>4</sub>Cl濃度を変え、pH 10付近のリン酸型繊維のLi(I)吸着挙動を調べた。

NH<sub>3</sub>濃度を1~1000 mMに変化させた吸着溶液からLi(I)を吸着した時のLi(I)の漏出曲線を示す(Figure 3-4)。また、このときの漏出点および通液した溶液量までのLi(I)吸着量をTable 3-5に要約した。いずれのNH<sub>3</sub>濃度においても漏出点は60 BV以上であり、十分な漏出容量が得られたが、漏出点以後の漏出曲線はそれぞれのNH<sub>3</sub>濃度で異なる形態となった。NH<sub>3</sub>濃度を1000 mMから10 mMに減少させると、それにともないLi(I)吸着量は増加するが、NH<sub>3</sub>濃度が1 mMになるとLi(I)吸着量は減少した。この条件下でリン酸基に吸着されるカチオン種はLi(I)とNH<sub>4</sub><sup>+</sup>のみである。NH<sub>3</sub>濃度が減少するとともに、競合するNH<sub>4</sub><sup>+</sup>の濃度が減少するため、Li(I)が吸着されやすくなり、Li(I)吸着量が増加する。しかし、NH<sub>3</sub>濃度が1 mMになると、溶液のpHが9.8になり、リン酸基の第二段目のプロトン解離が起こりにくいため、Li(I)吸着量は減少する。また漏出曲線の形状に着目すると、NH<sub>3</sub>濃度が1 Mの時は鋭く漏出曲線が立ち上がり、吸着が飽和に達しているが、他の系においては本研究で通液した範囲でLi(I)の吸着は飽和に達しなかった。このようなLi(I)吸着がすばやく飽和に達せず、徐々に吸着量が増加するのは、あらかじめリン酸基に吸着されているNH<sub>4</sub><sup>+</sup>イオンとLi(I)イオンの交換が遅いためではなく、イオン交換定数( $K_{NH_4}^{Li(I)}$ )が1よりわずかに大きいためであると推測される。

次にNH<sub>3</sub>-NH<sub>4</sub>Cl緩衝液を用いてpH調整を行った吸着溶液からのLi(I)吸着を行った(Figure 3-5)。NH<sub>3</sub>濃度を0.01 Mと一定にし、NH<sub>4</sub>Cl濃度を変えることにより吸着溶液のpHを変化させた。このときの漏出点およびLi(I)吸着量をTable 3-6にまとめた。NH<sub>4</sub>Cl濃度が増加すると共にpHが減少し、これにともないLi(I)吸着量もまた減少した。また漏出点もpH

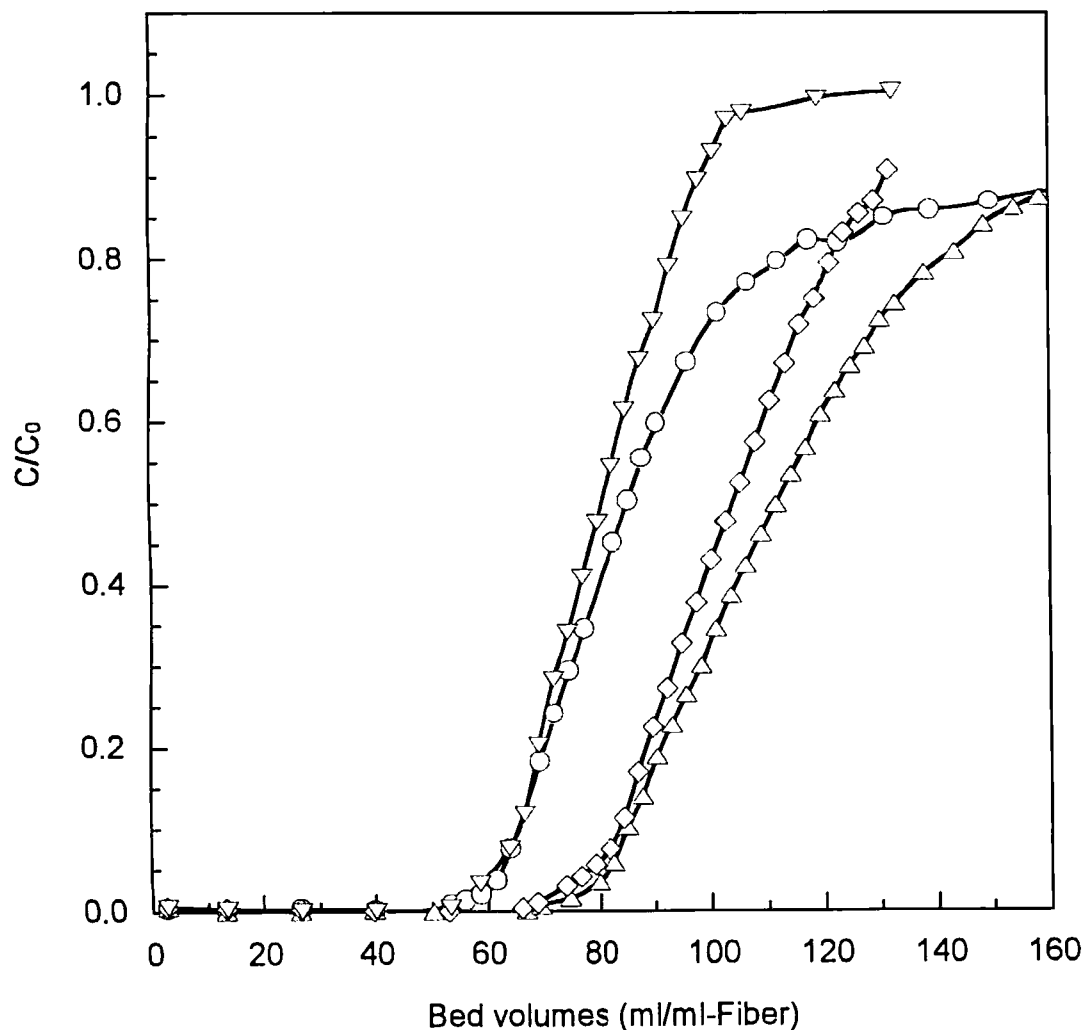


Figure 3-4 Effect of ammonia concentration on adsorption of Li(I) by FGP-f column. Feeding solution: 0.01 M LiCl in ammonia solution, flow rate: 20 h<sup>-1</sup>, concentration of NH<sub>3</sub>: ○ 1 mM (pH=9.81), △ 10 mM (pH=10.45), ◇ 100 mM (pH=11.17), ▽ 1000 mM (pH=11.68).

Table 3-5 Adsorption of Li(I) by FGP-f column from feeding solutions with different concentration of ammonia.

Conc. of Li(I) $C_0$ (mM)	Feeding solution		Supplied volume (BV)	$C_A$ (mmol/g-F)	$C_E$ (mmol/g-F)	Recovery (%)	BP (BV)	$C_B$ (mmol/g-F)
	$NH_3$ conc. (mM)	pH						
9.88	1	9.81	161	3.5	3.5	100	62	2.3
10.1	10	10.45	158	4.4	4.2	96	82	3.1
9.90	100	11.17	132	3.9	3.7	93	78	2.9
9.94	1000	11.68	132	3.0	2.9	96	61	2.2

Flow rate:  $20 \text{ h}^{-1}$ .



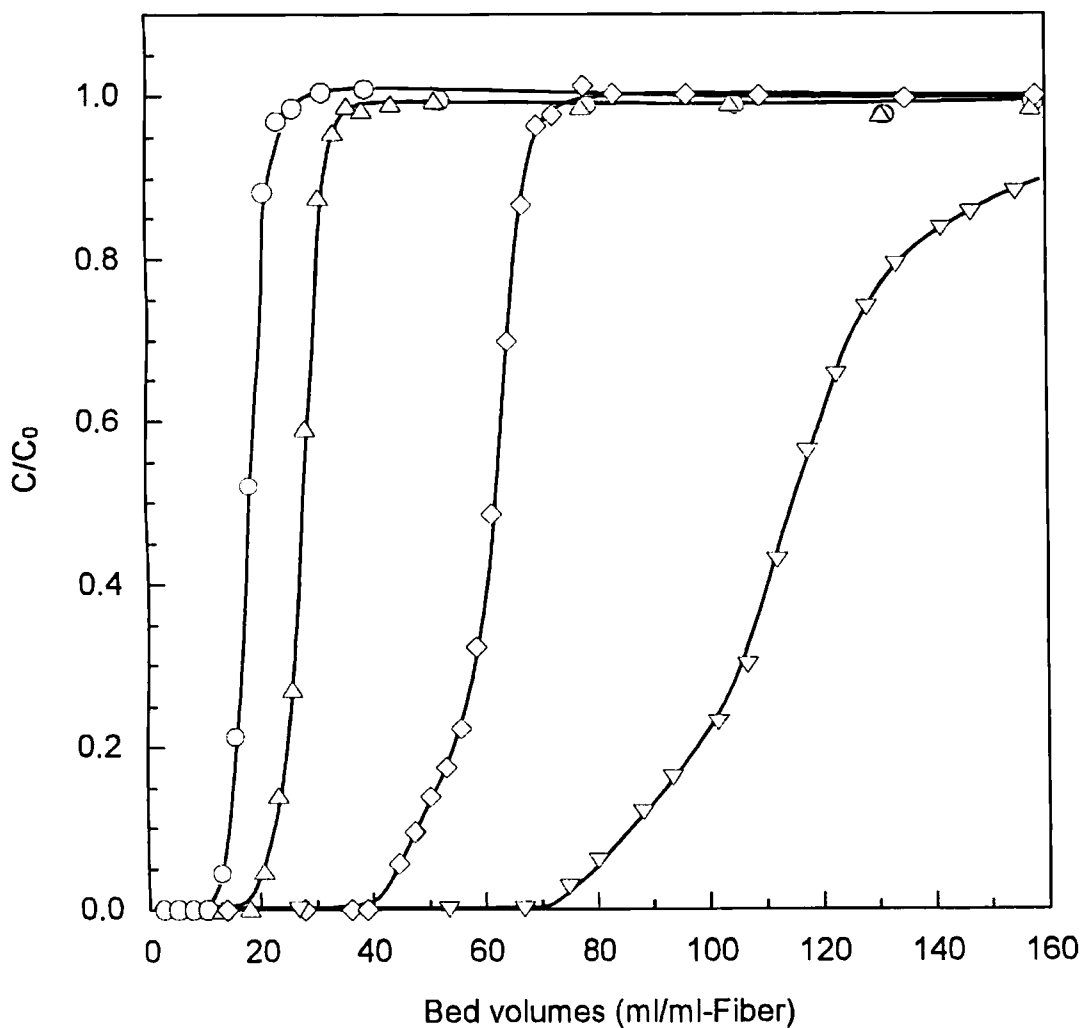


Figure 3-5 Effect of ammonium chloride concentration on adsorption of Li(I) by FGP-f column. Feeding solution: 0.01 M LiCl in 0.01 M ammonia solution, flow rate: 20 h<sup>-1</sup>, concentration of NH<sub>4</sub>Cl: ○ 100 mM (pH=9.15), △ 50 mM (pH=9.45), ◇ 1 mM (pH=10.06), ▽ without NH<sub>4</sub>Cl (pH=10.43).

Table 3-6 Adsorption of Li(I) by FGP-f column from feeding solutions with different concentration of ammonium chloride and fixed concentration of ammonia at 10 mM.

Feeding solution									
Conc. of Li(I) $C_0$ (mM)	Conc. of $\text{NH}_4\text{Cl}$ (mM)	pH	Supplied volume (BV)	$C_A$ (mmol/g-F)	$C_E$ (mmol/g-F)	Recovery (%)	BP (BV)	$C_B$	
10.7	100	9.15	169	0.77	0.62	81	13	0.53	
10.4	50	9.45	168	1.1	0.94	85	21	0.80	
10.6	10	10.06	169	2.4	2.2	94	44	1.7	
10.4	0	10.43	171	4.4	4.5	103	79	3.1	

Flow rate: 20 h<sup>-1</sup>.

の減少と共に減少したが、漏出曲線の立ち上がりは鋭くなった。NH<sub>3</sub>-NH<sub>4</sub>Cl 緩衝液を用いて pH 調整を行った場合、NH<sub>4</sub>Cl 濃度の増加ともない、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>の増加と緩衝作用による pH の減少が同時に起こる。吸着剤中の交換可能なプロトン量(酸容量)に対する Li(I)吸着量の割合を計算すると、NH<sub>4</sub>Cl を加えない溶液では、約 95 %になりほとんどの交換基に Li(I)が吸着されているのに対し、NH<sub>4</sub>Cl 濃度が 100 mM になると、約 15 %にとどまる。NH<sub>4</sub>Cl を 100 mM を加えた溶液の pH では、リン酸基は解離していないプロトンを一個有し、更に吸着されるカチオン種として Li(I)のほかに NH<sub>4</sub><sup>+</sup>が Li(I)の 10 倍モル存在しているため、Li(I)吸着量は小さくなると推測される。NH<sub>4</sub>Cl を 50 および 10 mM を加えた溶液においては NH<sub>4</sub>Cl を加えない溶液よりも NH<sub>4</sub><sup>+</sup>濃度が減少するため Li(I)吸着量は増加する。

以上の結果より、以後の吸着溶液の pH 調整には、漏出曲線が鋭く立ち上がり、吸着が飽和に達し、さらに十分な Li(I)吸着量となった、1 M NH<sub>3</sub> 溶液を用いることにした。

#### (b) 漏出挙動の通液速度依存性

第 2 章においてリン酸型吸着剤を充填したカラムへの Cu(II)の吸着を行い、FGP-f は RGP よりも 200 倍速い流速で吸着操作を行っても十分な漏出容量を有することを示した。三種のイオン交換繊維および RGP のそれぞれを充填したカラムに種々の流速で 0.01 M Li(I)溶液を通液し、Li(I)の動的吸着挙動の違いを調べた。

FGP-f と RGP に関する Li(I)漏出曲線を Figure 3-6 に示す。またこのときの漏出点および Li(I)吸着量を Table 3-7 に示す。FGP-f の場合、漏出曲線の形状は流速 500 h<sup>-1</sup> で通液しても 20 h<sup>-1</sup> とほとんど変わらなかった。しかし RGP では、流速の増加とともに、漏出点が小さくなった。FGP-f においては Li(I)吸着量および漏出容量は流速に依存しない。RGP においては Li(I)吸着量は流速に大きく依存しないが、漏出容量は流速の増加とともに大きく減少し、流速が 10 倍速くなると(20 h<sup>-1</sup> から 200 h<sup>-1</sup>)、漏出容量は半分となった。このように、繊維では漏出点が流速に影響されず、高流速での通液操作が可能であることがわかった。

FC-f および FGS-f についても同様に Li(I)吸着に及ぼす流速の影響を調べた(Figure 3-7、Table 3-7)。FC-f および FGS-f は吸着液をそれぞれ空間速度 50、125 まで通液すること可能

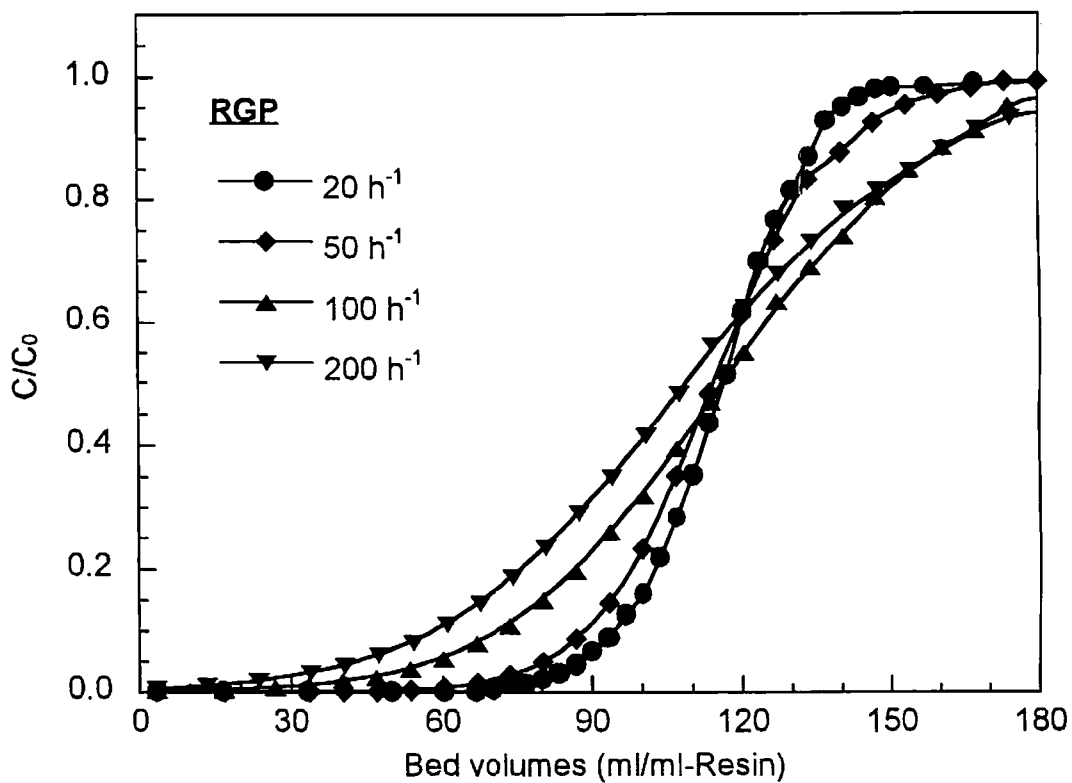
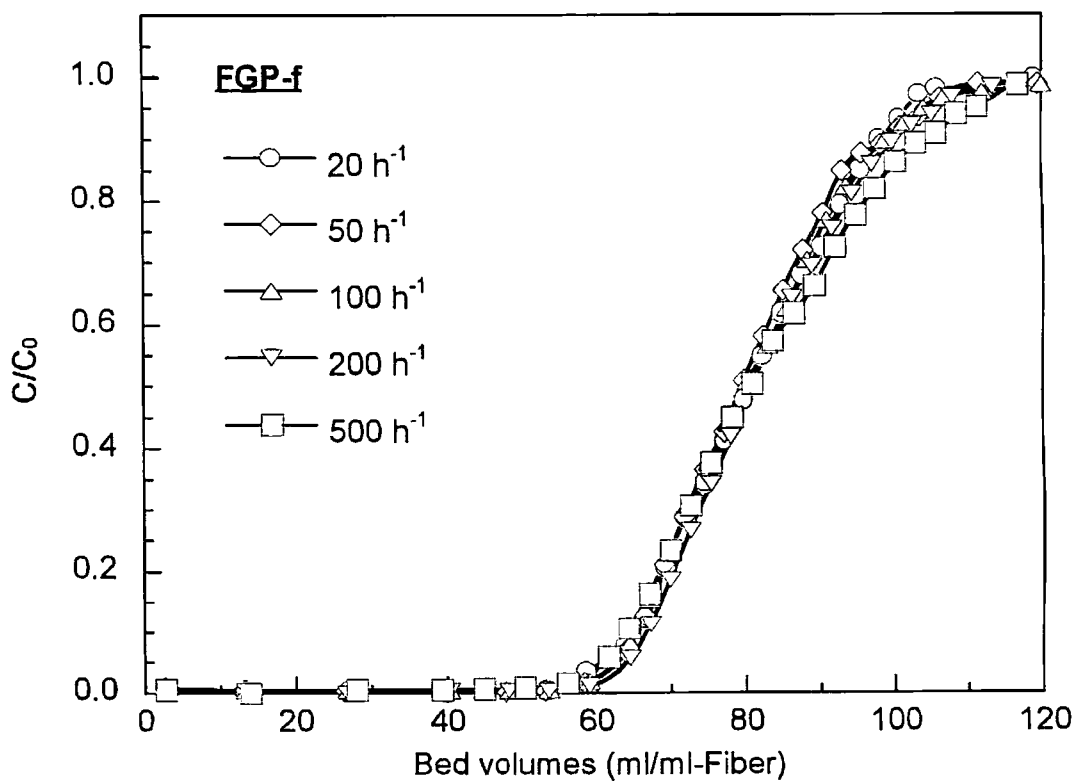


Figure 3-6 Breakthrough profiles in the adsorption of Li(I) by FGP-f and RGP columns. Feeding solution: 0.01 M LiCl in 1 M NH<sub>3</sub>.

Table 3-7 Summary of column performances in adsorption of Li(I) under different flow rates of feed.

Exchanger	Feeding solution							
	Flow rate (h <sup>-1</sup> )	Conc. of Li(I) C <sub>0</sub> (mM)	Supplied volume (BV)	C <sub>A</sub> (mmol/g)	C <sub>E</sub> (mmol/g)	Recovery (%)	BP (BV)	C <sub>B</sub> (mmol/g)
FGP-f	20	10.2	132	3.0	2.9	96	61	2.2
	50	10.3	133	3.0	2.9	96	62	2.3
	100	10.1	133	3.0	2.9	96	62	2.2
	200	10.2	135	3.0	2.9	97	64	2.3
	500	10.0	134	3.0	2.9	97	61	2.2
RGP	20	9.74	181	4.1	3.9	95	88	3.1
	50	9.48	180	3.9	3.9	100	80	2.7
	100	9.48	181	4.0	3.9	99	58	2.0
	200	10.0	181	4.0	4.0	100	43	1.5
FC-f	20	10.3	99.9	3.0	2.8	92	41	2.0
	50	10.5	99.9	2.9	2.6	89	39	1.9
	25	9.76	49.3	1.4	1.3	94	24	1.1
FGS-f	63	10.0	51.0	1.4	1.3	94	23	1.1
	125	9.50	49.8	1.4	1.3	92	25	1.1

Feeding solution: 0.01 M LiCl in 1 M NH<sub>3</sub> solution (pH=11.7).

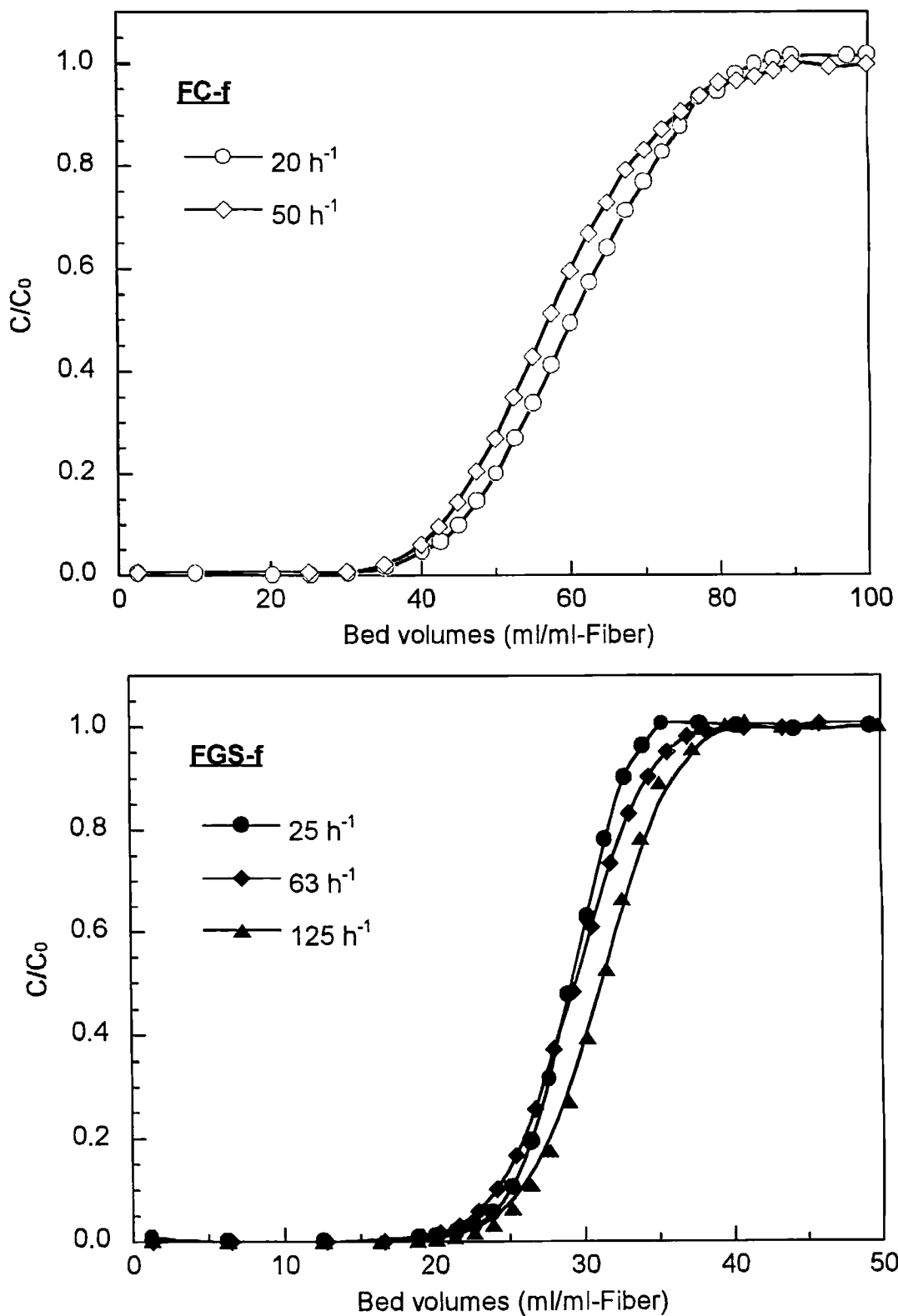


Figure 3-7 Breakthrough profiles in the adsorption of Li(I) by FC-f and FGS-f columns. Feeding solution: 0.01 M LiCl in 1 M NH<sub>3</sub>.

であるが、これ以上の流速になると送液が困難になった。通液可能な流速までは、流速変化により Li(I)漏出曲線が大きく変わることもなく、Li(I)吸着量もほとんど同じ値であった。

今回用いた繊維状吸着剤は全て PP/PE 繊維にメタクリル酸系モノマーをグラフト重合しており、イオン交換の官能基以外の化学構造は同じである。グラフト重合により導入されたグラフト鎖の一方の末端は基体繊維に固定化されているが、他方は固定されておらず自由な状態である。そのため、膨潤している状態のグラフト繊維中のグラフト鎖は溶液中に伸びた状態となると推定できる。カルボン酸型およびスルホン酸型繊維の場合、膨潤した状態では水和水を多く含んだ柔らかいゲル状となっているため、送液により圧力が加わるとゲルが押しつぶされ、繊維の間隙が極端に狭くなり、結果として、溶液が流れにくくなる。リン酸型繊維では膨潤時にこのようなゲル状態とはならず、高流速においての通液が可能であった。

以上の結果から、高流速においても漏出曲線の形状が変わらない FGP-f が最も効率よく吸着操作を行えることが示された。

### (c) Li(I)と他のアルカリ金属イオンの競合吸着

三種のイオン交換繊維について Li(I)と Na(I)ならびに Li(I)と K(I)をそれぞれ等モル含む溶液からのアルカリ金属イオン吸着を行い、アルカリ金属相互の分離性を調べた。RGP についてはすでに Zhu らが、Li(I)に高い選択性を示すことを見出している<sup>[28]</sup>。

FGP-f、FC-fおよび FGS-fそれぞれ用いたときの漏出曲線を Figure 3-8 に示す。またこのときの漏出点およびアルカリ金属イオン吸着量を Table 3-8 に示す。バッチ法による平衡吸着量の測定においても示されたようにリン酸型繊維は Na(I)や K(I)よりも Li(I)を選択的に吸着することができるため、FGP-f の場合 Na(I)および K(I)のいずれかが共存する場合においても Na(I)および K(I)が先に漏出し次いで Li(I)が漏出し始める。各アルカリ金属イオンの吸着量を見ても Li(I)が Na(I)や K(I)よりも多く吸着されていることが分かる。FC-f では、FGP-f 同様に Li(I)が Na(I)や K(I)よりも遅く漏出し始めるが、金属イオン間で漏出点の差異が小さく、各アルカリ金属イオンの吸着量もほぼ同量であった。一方、FGS-f の場合は FGP-f や FC-f とは逆に、Li(I)よりも Na(I)や K(I)の方に高選択性であるので、Li(I)の方が先に漏出し

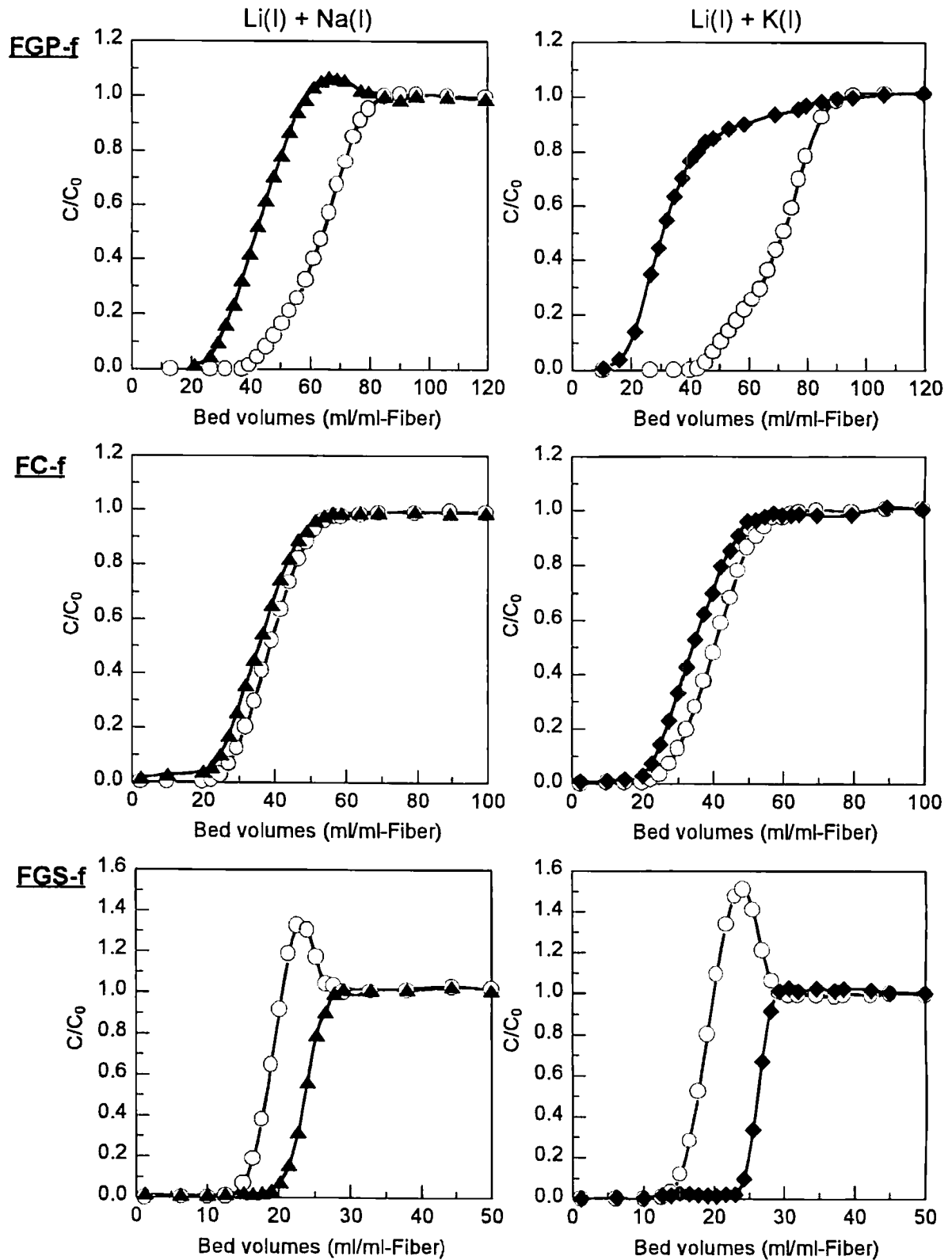


Figure 3-8 Breakthrough curves of alkali metal ions in their competitive adsorption. Metal ions:  $\circ$  Li(I),  $\blacklozenge$  Na(I),  $\blacktriangle$  K(I), for detailed conditions, refer to Table 3-8.



Table 3-8 Competitive adsorption of alkali metal ions by columnar method.

Exchanger	Metal ions in feeding solution	Metal ion	$C_E$ (mmol/g-F)	BP (BV)	Li selectivity <sup>a)</sup>
FGP-f	10 mM Li(I) + 10 mM Na(I)	Li(I)	2.4	43	0.64
		Na(I)	1.4	27	
	10 mM Li(I) + 10 mM K(I)	Li(I)	2.6	47	0.68
		K(I)	1.2	17	
FC-f	10 mM Li(I) + 10 mM Na(I)	Li(I)	1.8	26	0.51
		Na(I)	1.7	21	
	10 mM Li(I) + 10 mM K(I)	Li(I)	1.9	26	0.53
		K(I)	1.7	21	
FGS-f	10 mM Li(I) + 10 mM Na(I)	Li(I)	0.6	14	0.38
		Na(I)	1.0	19	
	10 mM Li(I) + 10 mM K(I)	Li(I)	0.6	14	0.32
		K(I)	1.3	23	

The pH of feeding solutions was adjusted by 1 M NH<sub>3</sub> solution.

a) Li selectivity =  $[\text{Li(I)}]/([\text{Li(I)}]+[\text{M(I)}])$ , M(I)=Na(I) or K(I).

た。また、FGS-fにおいてはLi(I)は漏出後、供給液の濃度に達する前にその濃度よりも高濃度の漏出がみられるが、これは吸着初期にLi(I)を吸着した官能基に、より選択的なNa(I)およびK(I)がLi(I)と置換して吸着されるためである。

吸着容量からLi(I)選択性を算出すると、FGP-fにおいてはNa(I)、K(I)どちらが競合する条件においても、Li(I)選択性は0.6以上あり、リン酸型繊維がLi(I)に最も選択的であることがわかった。この結果は平衡吸着量において認められた選択性と同じ傾向であり、動的吸着挙動においてもリン酸型繊維がLi(I)に選択的であることが明らかとなった。

#### (d) 熱湧水模擬溶液からのLi(I)濃縮の検討

三種のイオン交換繊維について熱湧水模擬溶液中からのLi(I)の吸着を検討した。熱湧水模擬溶液は大竹地熱発電所で地熱発電に使用されている熱湧水に含まれるイオン種の組成を参照し調製した<sup>[29]</sup>。模擬溶液中の金属イオン組成をTable 3-9に示す。同熱湧水にはMg(II)も含まれているがごく微量であるので、今回は添加しなかった。陰イオン種はCl<sup>-</sup>とSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>が主な成分であるがCl<sup>-</sup>が主成分であるので、今回はCl<sup>-</sup>のみを用いた。従って、金属イオンの塩化物塩のみを用いて模擬溶液を調製した。また、同熱湧水のpHが約8.5であるので、pH調整にNH<sub>3</sub>溶液は用いなかった。従って、カラムに1 M NH<sub>3</sub>溶液を通液し、吸着剤をNH<sub>3</sub>型にしたのち洗液が中性になるまで水を流し、その後吸着実験を始めた。

Table 3-9 Cation composition of simulated geothermal water.

Metal ion	Concentration (mM)
Li(I)	0.7
Na(I)	45.7
K(I)	3.4
Ca(II)	0.7

FGP-f、FC-f、FGS-fをそれぞれ充填したカラムに模擬溶液を通液した時の金属イオンの漏出曲線をFigure 3-9に示す。また模擬溶液を20、40 Bed volumes通液した時の各金属イオンの漏出曲線より求めた吸着量、模擬溶液を100 Bed volumes (FGS-fの場合50 Bed

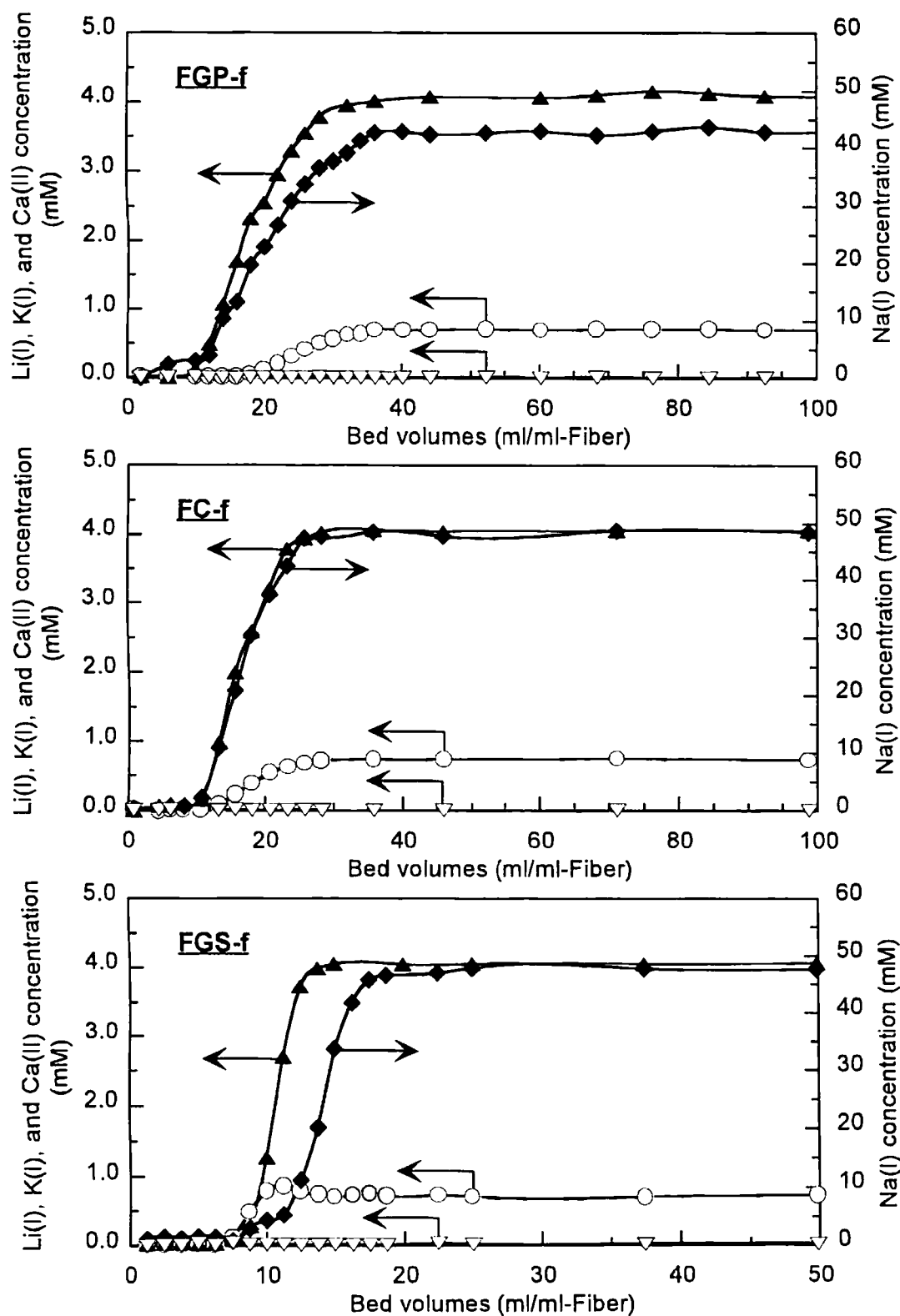


Figure 3-9 Breakthrough curves of metal ions in Li(I) recovery from the simulated geothermal water. Feeding solution: simulated geothermal water, flow rate: 20 h<sup>-1</sup> (FGP-f and FC-f) and 25 h<sup>-1</sup> (FGS-f), metal ions: ○ Li(I), ◆ Na(I), ▲ K(I), ▽ Ca(II).

volumes) 通液したのち塩酸で溶離した金属イオン量および漏出点を Table 3-10 に示す。

FGP-f の場合、Na(I)、K(I)がまず漏出し、その後 Li(I)が漏出したが、Ca(II)は漏出しなかった。FC-f の場合は、FGP-f の場合と同じように Na(I)、K(I)がまず漏出し、その後 Li(I)が漏出したが、FGP-f ほど Li(I)と他のアルカリ金属の漏出点に顕著な差異は見られなかった。FC-f においても Ca(II)は漏出しなかった。FGS-f の場合、Li(I)、Na(I)、K(I)の順で漏出したが、Ca(II)は本研究の通液量では漏出しなかった。アルカリ金属イオンの漏出濃度は吸着が飽和に達した後、原液濃度よりも高くなった。これは二価の Ca(II)が一価のアルカリ金属イオンよりも交換体に吸着されやすいため、通液初期に吸着されたアルカリ金属イオンが Ca(II)に置換されることによって漏出するからである。したがって、溶液量の増加とともに Ca(II)の吸着量が増加していき、他のアルカリ金属イオンの吸着量は減少していくこととなる。そのため、一定量の溶液を流した時の各金属イオンの吸着量でそれぞれの繊維を比較した。

金属イオンの各ベッド体積での吸着量および溶出量からこの時点において吸着剤相に吸着された金属イオンの Li(I)に対する比率を下式より計算し、Table 3-10 に示す。

$$\text{Li(I) ratio} = [\text{M(n)}] / [\text{Li(I)}] \quad (1)$$

ここで[M(n)]はそれぞれの金属イオン量 (mmol) を表す。この値が模擬溶液の値と比べて高い場合は、その金属の方が Li(I)よりも選択的に吸着されており、低い場合は Li(I)が選択的に吸着されていることになる。いずれの繊維においても通液した溶液量が増加するほど Ca(II)が多く吸着されていることが分かる。アルカリ金属に着目すると FGP-f の場合は Li(I)に選択的なので Li(I)濃度に対する Na(I)と K(I)の割合は吸着液よりも減少している。FC-f の場合は Na(I)の割合は吸着液と変わらなかったが K(I)は吸着液よりも減少しており、ここでは Li(I)が若干選択的であることが分かる。FGS-f の場合、逆に Li(I)よりも Na(I)と K(I)の割合が増加した。

以上より、Ca(II)が共存する場合は Ca(II)の方が吸着されやすいが、リン酸型繊維はアルカリ金属の中では Li(I)に対して選択的であり、原液には Na(I)および K(I)がそれぞれ 65、5 倍モル共存しているにもかかわらず、Li(I)を選択的に濃縮できることがわかった。

Table 3-10 Summary of columnar recovery of lithium from simulated geothermal water by means of three different ion exchange fibers.

		Li(I)	Na(I)	K(I)	Ca(II)
Feeding solution	(mM)	0.7 (1.0) <sup>a)</sup>	45.7 (65.3)	3.4 (4.9)	0.7 (1.0)
(simulated geothermal water)					
CA	up to 20 BV	0.020 (1.0)	1.158 (58.4)	0.075 (3.8)	0.021 (1.0)
FGP-f	up to 40 BV	0.025 (1.0)	1.251 (50.0)	0.077 (3.1)	0.041 (1.7)
CE	up to 100 BV	0.020 (1.0)	1.020 (51.1)	0.081 (4.1)	0.110 (5.5)
BP	(BV)	17.3	10.4	10.2	none <sup>b)</sup>
CA	up to 20 BV	0.012 (1.0)	0.763 (64.8)	0.059 (5.0)	0.013 (1.1)
FC-f	up to 40 BV	0.012 (1.0)	0.791 (65.8)	0.056 (4.6)	0.027 (2.2)
CE	up to 100 BV	0.007 (1.0)	0.494 (67.4)	0.027 (3.7)	0.073 (10.0)
BP	(BV)	11.4	10.8	10.8	none
CA	up to 20 BV	0.009 (1.0)	0.914 (97.7)	0.102 (10.9)	0.027 (2.9)
FGS-f	up to 40 BV	0.008 (1.0)	0.798 (95.1)	0.096 (11.4)	0.054 (6.5)
CE	up to 50 BV	0.007 (1.0)	0.700 (106.8)	0.053 (8.2)	0.073 (11.2)
BP	(BV)	6.5	8.1	10.0	none

a) Values in parenthesis is the ratio of metal ion concentration to Li(I) concentration;  $[M(n)]/[Li(I)]$ .

b) Ca(II) dose not show breakthrough point in this supplied volume.

### 3-3-4 MR 型樹脂の構造とこれにより誘導されるイオン交換体の吸着速度の限界

イオン交換繊維との吸着速度の比較を行うために、本研究では MR 型のリン酸型樹脂 RGP<sup>[24]</sup>、同ホスホン酸型樹脂 RCSP<sup>[25]</sup>を用いた。ここでは、これらの樹脂の前駆共重合体である MR 型のメタクリル酸グリシジル-ジビニルベンゼン球状共重合体 (RG) ならびに同型のスチレン-ジビニルベンゼン球状共重合体 (RS) について比表面積の測定に関する検討を行った。本研究で比較のため使用した RGP ならびに RCSP は橋かけ度がジビニルベンゼン含量で 10 mol%であったが、10 mol%程度の中程度の橋かけ度において形成されるマクロポアの安定性は各種溶媒と接触後の乾燥法などに敏感であり、共重合体の乾燥条件によって大きく変動することが知られている<sup>[30, 31]</sup>。溶媒処理の結果の例を Figure 3-10 に示す。RG と RS をこれらに対して良溶媒であるトルエンで膨潤させた(膨潤処理)後、そのまま風乾し、続いて真空下 313 K で絶乾した状態では、比表面積は減少した。極端な場合、比表面積が膨潤操作によりほぼ 0 まで減少する共重合体種もみられた。これらの共重合体を再度トルエンで膨潤させた後、共重合体中のトルエンをアセトン、メタノール、水の順で置換して乾燥した(細孔再生操作)場合は、非永久的細孔が乾燥過程で消滅することもなく、大きな比表面積値が測定可能となる。この結果は、共重合体が良溶媒で膨潤しているときには膨潤により細孔は広がっているが、良溶媒が徐々に除かれる段階で非永久的細孔は脱溶媒とともに収縮することを意味している。良溶媒で膨潤された状態において良溶媒を貧溶媒で順次置換していく段階では沈殿形成に似た相分離が起こり、貧溶媒の程度が高くなるにつれて細孔構造の固定化または安定化が進み絶乾状態でもマクロポアが消滅せず大きな比表面積が観測されるであろう。Figure 3-11 に示すように実際に水銀圧入法で細孔体積を測定したところ、膨潤処理した場合より細孔再生処理した場合が、積分細孔体積も大きくなった。本研究で開発したこの手法はこれまで報告されてきた MR 型各種イオン交換体、キレート樹脂の比表面積測定値に見直しが必要であることを示唆しており、この研究自体も極めて興味があったが本研究では従来のイオン交換樹脂よりも格段にイオン交換速度の迅速なイオン交換体の開発が主目的であったので、これ以上の詳細な検討は断念した。

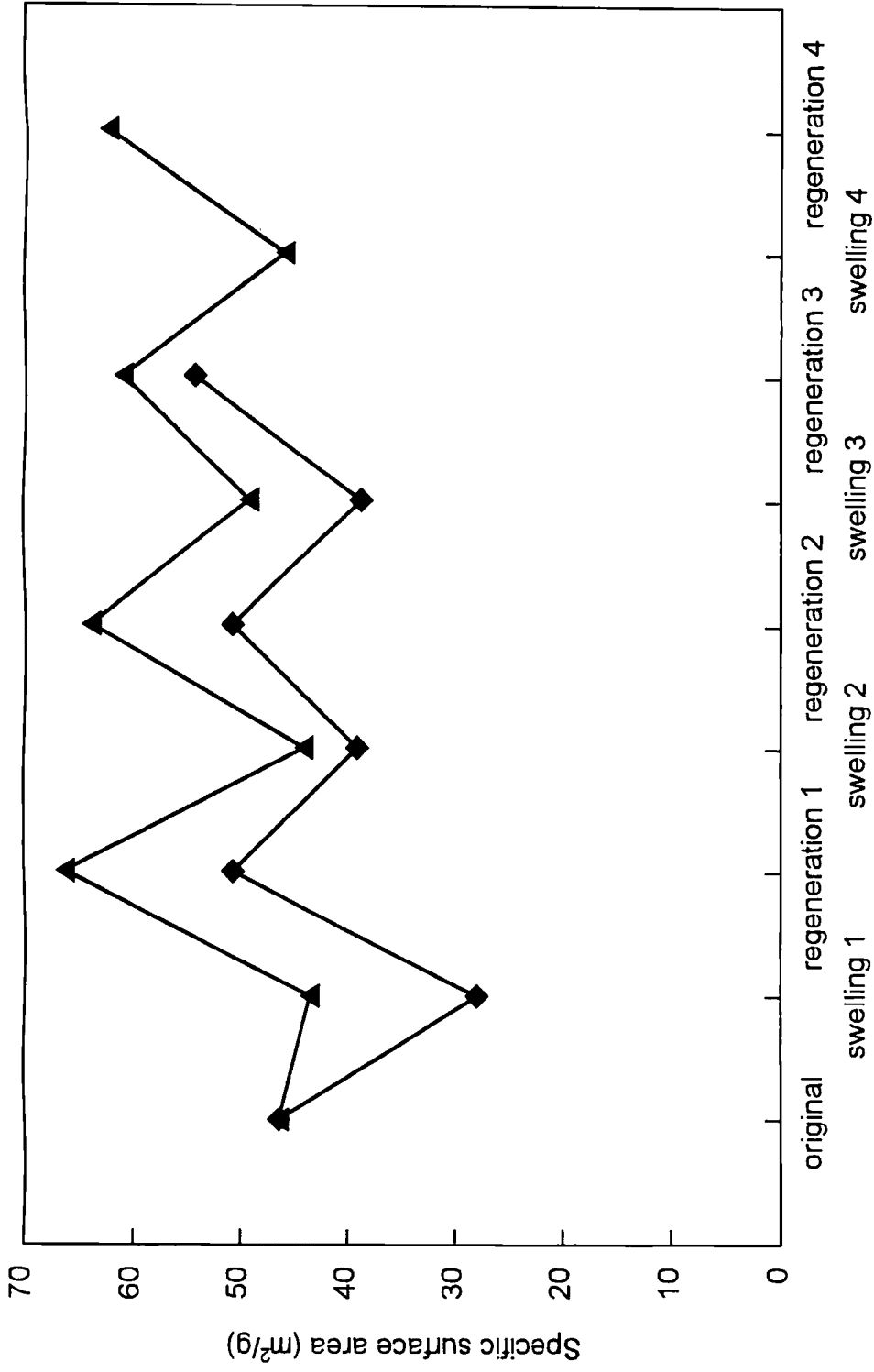


Figure 3-10 Change in specific surface areas during repeated swelling and regeneration procedures.

◆: RG, ▲: RS.

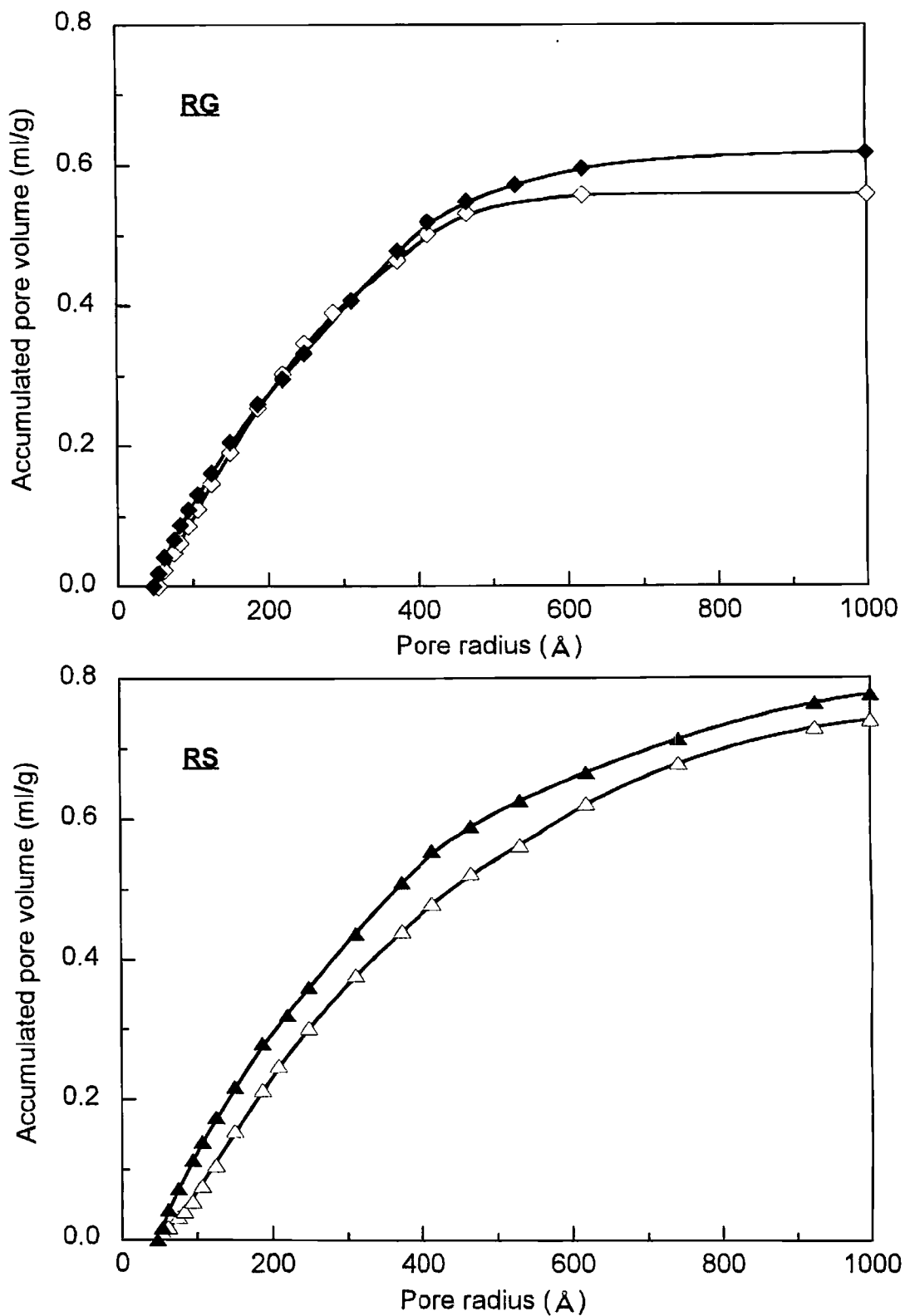


Figure 3-11 Effect of solvent treatment on pore volume of RG and RS. ◇: original RG, ◆: regenerated RG, △: original RS, ▲: regenerated RS.



ところで、イオン交換基は一般的に親水性であり、MR 型前駆共重合体にリン酸基、ホスホン酸基などの官能基が導入されると前駆体に対しては貧溶媒であった水が良溶媒となり、逆に良溶媒であったトルエンが貧溶媒となる。官能基導入後は一般に酸、塩基の水溶液ならびに水でコンディショニングした後に乾燥して比表面積が測定されてきた。このために、比表面積は前駆共重合体に比べて、減少するケースが多く認められている。事実、RGP、RCSP の比表面積は、前駆体の  $40\sim 60\text{ m}^2/\text{g}$  から  $20\sim 30\text{ m}^2/\text{g}$  まで低下する。しかし、これらは見かけ上の減少であると推定できる。実際、フェニル基に直接ホスホン酸基が導入された樹脂 (RSPO) では通常コンディショニング操作後水洗して乾燥した場合、比表面積は 0 であるが、RSPO を再度水で膨潤した後、メタノール、アセトン、トルエンの順に処理して、良溶媒の水を貧溶媒のトルエンで置換して乾燥すると  $40\sim 50\text{ m}^2/\text{g}$  の大きな比表面積が観測された<sup>[32]</sup>。以上のことより MR 型樹脂では、良溶媒中では乾燥時に BET 法で観測される比表面積から推定される細孔よりも若干大きな径の孔を有していると推定できる。にもかかわらず MR 型樹脂の吸着速度はゲル型樹脂よりは迅速であるとしても、グラフト重合で得られるイオン交換繊維には遠く及ばない。以下、比表面積が大きいと吸着速度が、グラフト重合により得られるイオン交換体に匹敵するほど迅速になるのかを考察してみたい。

筆者は極めて比表面積の大きな MR 型共重合体を得る目的で、ポーランドの Wroclaw 工科大学の Trochimczuk らとの共同研究でビニルナフタレン-ジビニルナフタレン(VN-DVN) 共重合体ならびにジビニルビフェニル重合体(DVBPh)を合成した。筆者らが考案した溶媒連続置換処理を行い乾燥したこれらの共重合体の比表面積を Table 3-11 および 3-12 に示す。VN-DVN では比表面積が  $453\sim 692\text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔容積が  $1.46\sim 1.91\text{ ml/g}$  にも及ぶ多孔性樹脂が得られ、DVBPh では比表面積が  $63\sim 335\text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔容積が  $0.05\sim 1.65\text{ ml/g}$  であった。これら得られた MR 型樹脂によるフェノールの吸着をバッチ法で行うためには、24 時間の振とう時間が必要であった。類似の共重合体として比表面積が  $700\text{ m}^2/\text{g}$  にも及ぶスチレン-ジビニルベンゼン系共重合体の Amberlite XAD4 が実用化されている。多孔性 MR 型吸着剤は一般に微小のマイクロゲルが集合した球状粒子であり、マイクロゲル間の空隙がいわゆ

Table 3-11 Characteristics of VN-DVN resins.

Resin No.	Code	Unreacted double bonds (mmol/g)	Water regain (g/g)	Specific surface area (m <sup>2</sup> /g)	Pore volume (ml/g)
1	VN/60 DVN DT 1:9 300	4.05	2.20	453	1.46
2	VN/80 DVN DT 1:9 300	4.60	2.26	678	1.84
3	100 DVN DT 1:9 300	3.65	2.51	599	1.89
4	VN/80 DVN T 300	3.49	2.07	697	1.91

Code: D – dodecane, T – toluene; VN – vinyl naphthalene/60 – nominal crosslinking degree, DVN – divinyl naphthalene; 1:9 – w/w ratio of two diluents used in the polymerization, 300 – percentage (w/w) of diluent(s) in respect to the monomers (which are treated as 100 %) in the polymerization mixture.

Table 3-12 Characteristics of DVBPh resins.

Resin No.	Diluent(s)	Ratio of diluents to monomers (w/w)	Ratio of diluents to monomers (w/w)	Specific surface area (m <sup>2</sup> /g)	Pore volume (ml/g)
1	T	-	3:1	235	0.39
2	HT	1:9	3:1	335	0.31
3	DT	1:9	3:1	312	0.45
4	DT	1:9	2:1	262	0.51
5	IsoOT	1:9	3:1	325	0.34
6	DT	1:9	1:1	65	0.05
7	DT	1:1	2:1	220	1.65

Diluent: D—dodecane, H—n-heptane, IsoO—isooctane, T—toluene.

るマクロポアあるいはメソポアとなる(邦語ではまとめて細孔と総称される場合が多い)。従って、MR 型樹脂におけるマクロポアは表面から中心までに達する円筒状の孔ではなく、曲がりくねった水路を構成しており、比表面積が大きければ大きいほど孔径は小さくなり曲路率は大きくなる。このような多孔性粒子において液体で満たされたマクロポアにおける化学種の拡散係数(細孔内拡散係数) $D_{\text{eff}}$ は、その液体中の拡散係数 $D$ に空隙率 $\varepsilon$ (細孔率ともいう)と迷路率 $\tau$ (あるいは屈曲係数 $\kappa^2$ )を用いて  $D_{\text{eff}} = \varepsilon D / \tau$  (あるいは  $D_{\text{eff}} = \varepsilon D / \kappa^2$ ) として示される<sup>[33, 34]</sup>。ここで、 $\varepsilon < 1$  であり  $\tau > 1$  であるので、細孔半径が小さく比表面積が大きい多孔性の場合ほど有効拡散係数は小さくなるものと推測できる。すなわち、細孔内に充填された液体では対流が起こることが期待できず、化学種は細く曲がりくねった水路を熱拡散によって動かねばならず、迅速な吸着は期待できないこととなる。なお比表面積が  $100 \text{ m}^2/\text{g}$  にも及ぶ共重合体の場合には橋かけ度が通常ジビニルベンゼン含量で  $20 \text{ mol}\%$  と高い必要があるため、マイクロゲル内への拡散はほとんど起こらないと考えられ、事実上、細孔内拡散係数で吸着速度が定まるといえる。通常、 $\varepsilon$  が  $0.2 \sim 0.3$ 、 $\tau$  が  $3.5 \sim 6$  であるので細孔内拡散係数は水相中の拡散係数より1から2桁小さい値となる。これは膨潤度の大きいゲル型陽イオン交換樹脂の場合と大差はない。例えば、合成吸着剤 Amberlite XAD4 では比表面積  $700 \text{ m}^2/\text{g}$  にも及ぶが、メーカーが推奨しているカラム法における通液速度は空間速度  $0.5$  から  $2 \text{ h}^{-1}$  と極めて低いが、このことも以上の考察により理解できる。また、結果は省略するが、共重合体 VN-DVN ( $80 \text{ mol}\%$ ) をカラムに充填して色素クロマズロール B の吸着を検討したが空間速度  $5 \text{ h}^{-1}$  での通液がほぼ上限であった。

一方、橋かけ度が  $10 \text{ mol}\%$  以上の場合には、マイクロゲル内部も吸着に関与してくるので、吸着速度はマクロポア内の拡散とマイクロゲル内での拡散の双方によって定まる。第 2 章、本章ならびに次章で述べるように、橋かけ度  $10 \text{ mol}\%$  程度の MR 型構造樹脂においては粒子径を極端に小さくする以外には超高速度で吸着する粒状樹脂を開発することは極めて困難である。すなわち、HPLC における充填剤のように  $5 \sim 10 \text{ }\mu\text{m}$  程度まで粒子径を小さくすれば高速吸着が可能となるが、通液に  $10 \sim 100 \text{ atm}$  の高圧ポンプが必要となるほか、カラム配管

などにも耐圧性が要求され、分析化学的なマイクロサイズの分離ならばともかく工業的分離においては現実的ではない。

最近、市販のイオン交換繊維、キレート性イオン交換繊維が市販されるようになったが、繊維自体に橋かけ構造を導入している例が多い。例えばイミノ二酢酸基を有するイオン交換繊維においては空間速度 5 から 80  $\text{h}^{-1}$  と増加させた場合、漏出点は 20 %程減少することが報告されている<sup>[35]</sup>。これは基本的にはこれらが橋かけをともなった繊維であるためと思われる。すなわち、これらの繊維は粒状樹脂において半径が減少したことに対応していると思われるが、繊維状としたため圧損失が少なくかつ吸着速度が向上していることは、圧損失と吸着速度に関する限り、繊維状イオン交換体が有利であることを示唆している。これらの工業化されている繊維に比べても、本研究で得たイオン交換繊維は吸着容量と速度の両面で優っていることを指摘しておきたい。

最後に、球状の MR 型樹脂においては、細孔内ならびに膨潤したマイクロゲル中の水は対流が困難であり、比表面積を大きくすればするほど細孔の径は減少し、細孔分率も減少し、さらに、迷路率は増大するため、粒子内拡散係数は水中の拡散係数より必ず小さくなることを再度述べておきたい。さらに球状樹脂では吸着は表面から内部に向かって起こるために、吸着率が增大するほど目的イオンは長い距離を拡散せねばならない。したがって、供給液の流速の増大は、粒子内の官能基によるイオン捕捉には不利に作用する。一方、基体にその一端が固定化された線状ポリマー上に交換基を有する構造のイオン交換繊維では、溶液の対流によるイオン移動により吸着が可能となり、交換基とイオンの結合が迅速な場合は拡散抵抗がないので漏出曲線の形状は事実上流速に依存しない結果となる。すなわち本研究で開発した繊維は、交換基を有するポリマー鎖が水相中に伸張した構造をとりえる条件下では、超高速でのイオン吸着が可能となるといえる。MR 型樹脂では、対流拡散律速での吸着は粒径を極端に小さくしないかぎり、実現困難であることを述べておきたい。

### 3-4 本章のまとめ

本章ではリン酸型イオン交換繊維の Li(I)吸着特性と MR 型樹脂の細孔構造評価法の提案ならびに MR 型樹脂の吸着速度の限界について述べた。

リン酸型イオン交換繊維は、リン酸型イオン交換樹脂と同様にアルカリ性溶液中から Li(I)を選択的に吸着でき、アルカリ金属イオンの選択性の序列は  $\text{Li(I)} > \text{Na(I)} > \text{K(I)}$  となることを明らかにした。また、Li(I)に対する動的吸着特性を調べたところ、スルホン酸型およびカルボン酸型のイオン交換繊維では高流速の通液が不可能であり、リン酸型樹脂では流速が増加するごとに急激に漏出容量が減少するのに対し、リン酸型イオン交換繊維では高流速での通液を行っても十分な漏出容量を有しており、Li(I)の吸着においてもリン酸型イオン交換繊維は優れた動的吸着特性を示すことが明らかとなった。

地熱発電熱湧水模擬溶液からの Li(I)の濃縮を検討したところ、二価の Ca(II)を最も吸着しやすいが、アルカリ金属イオンでは Na(I)や K(I)がモル比でそれぞれ 65、5 倍含まれているにもかかわらず Li(I)を選択的に吸着できるため、二価金属のないアルカリ金属イオンのみの条件では Li(I)を濃縮できることが示唆された。

以上の知見に加えて、スチレン-ジビニルベンゼン球状共重合体では橋かけ度がジビニルベンゼン含有量で 10 mol%程度の場合、良溶媒で膨潤させた状態から乾燥すると非永久的細孔が消滅することが報告されていたが、本研究では MR 型ポリメタクリル酸グリシジルさらには側鎖の構造が剛直なモノマーであるビニルナフタレンならびにジビニルビフェニルより得られる高橋架け球状粒子においても類似の現象が起こることを見出すとともに、一度見かけ上消滅した細孔を復活再生する連続溶媒処理法を考案し、一部の細孔の収縮と再生に可逆性があることを見いだした。以上の知見に従って比表面積の極めて大きなビニルナフタレン系ポリマーやジビニルビフェニル系ポリマーを合成し、色素、フェノールなどの吸着を検討したが、吸着速度の増大はほとんど認められなかった。官能基の固定されたポリマー鎖が同一の化学構造を有するイオン交換繊維と MR 型樹脂の金属イオン吸着性をカラム法で比較した結果、繊維においては漏出曲線の形状が通液速度に依存しないのに対して、樹脂で

は空間速度  $100 \text{ h}^{-1}$  を超えると漏出点が著しく減少した。このことは MR 型樹脂では比表面積が大きくなると、メソポアなど細孔径が小さい細孔が多くなり、細孔率の減少と迷路率の増大により粒子内拡散係数が減少するので、吸着速度の面で不利となる。一方、基体繊維にその一端が固定された線状ポリマー鎖上に交換基を有する構造のイオン交換繊維では、溶液の対流によるイオン移動により吸着が可能となり、交換基とイオンの結合が迅速な場合は拡散抵抗がないので漏出曲線の形状は事実上流速に依存しない結果となる。すなわち、本研究で開発した繊維は、交換基を有するポリマー鎖が水相中に伸張した構造を取り得る条件下では、超高速でのイオン吸着が可能であるといえる。しかし、MR 型樹脂においては細孔率と迷路率が粒子内拡散係数に大きく関与するので、工業的規模で利用されている 32～60 mesh 程度の粒径を有する樹脂では対流拡散律速に匹敵する超高速での吸着の実現はきわめて困難である。

## 3-5 参考文献

- [1] T. F. Anstett, U. H. Krauss, J. A. Ober, and H. W. Schmidt, "International Strategic Minerals Inventory Summary Report: Lithium", United States Government Printing Office (1990), pp. 1 – 28.
- [2] J. A. Ober, "Lithium; US Department of the Interior Bureau of Mines", Annual Report (1993), pp. 1 – 11.
- [3] K. Ooi, Y. Miyai, S. Katoh, H. Maeda, and M. Abe, *Chem. Lett.*, **1988**, 989.
- [4] 大井健太, 宮井良孝, 加藤俊作, 阿部光雄, *日本海水学会誌*, **42**, 219 (1989).
- [5] R. Chitraker, M. Tsuji, M. Abe, and K. Hayashi, *Bull. Soc. Sea. Water Sci. Jpn.*, **44**, 267 (1990).
- [6] 宮井良孝, 大井健太, 加藤俊作, *日本海水学会誌*, **44**, 111 (1990).
- [7] 宮井良孝, 大井健太, 榊原実雄, 加藤俊作, *日本海水学会誌*, **45**, 193 (1991).
- [8] Y. Mizuhara, K. Hachimura, T. Ishihara, N. Kubota, T. Hano, F. Hori, and Y. Takata, *Chem. Lett.*, **1992**, 1272.
- [9] A. Seron, H. Benaddi, F. Beguin, E. Frackowiak, J. L. Bretelle, M. C. Thiry, T. J. Badosz, J. Jagiello, and J. A. Schwarz, *Carbon*, **34**, 481 (1996).
- [10] Y. Inoue, Y. Kanzaki, and M. Abe, *J. Nucl. Sci. Technol.*, **33**, 671 (1996).
- [11] N. Izawa, T. Oi, *J. Mater. Sci.*, **32**, 675 (1997).
- [12] K. Nishizawa, H. Watanabe, S. Ishino, and M. Shinagawa, *J. Nucl. Sci. Technol.*, **21**, 133 (1984).
- [13] T. Hayashita, M. Goo, J. Lee, J. Kim, J. Krzykawski, and R. A. Bartsch, *Anal. Chem.*, **62**, 2283 (1990).
- [14] T. Hayashita, J. Lee, S. Chen, and R. A. Bartsch, *Anal. Chem.*, **63**, 1844 (1991).
- [15] T. Hayashita, J. Lee, M. G. Hankins, J. Lee, J. Kim, J. M. Knobloch, and R. A. Bartsch, *Anal. Chem.*, **64**, 815 (1992).



- [16] Q. Zhao and R. A. Bartsch, *J. Appl. Polym. Sci.*, **57**, 1465 (1995).
- [17] M. Yilmaz, *React. Funct. Polym.*, **40**, 129 (1999).
- [18] L. A. Kszos and K. R. Crow, WEFTEC'96, Water Environment Federation 69<sup>th</sup> Annual Conference & Exposition, Dallas, Texas, Oct. 5 – 9, No. 9626003 (1996).
- [19] H. Egawa, T. Nonaka, and H. Maeda, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 3239 (1985).
- [20] A. Jyo, S. Matsufune, H. Ono, and H. Egawa, *J. Appl. Polym. Sci.*, **63**, 1327 (1997).
- [21] E. Erbay and O. Okay, *Polym. Bull.*, **41**, 379 (1998).
- [22] E. Erbay and O. Okay, *J. Appl. Polym. Sci.*, **71**, 1055 (1999).
- [23] W. Lee, A. Shibasaki, K. Saito, K. Sugita, K. Okuyama, and T. Sugo, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 2795 (1996).
- [24] X. Zhu and A. Jyo, *J. Ion Exchange*, **11**, 68 (2000).
- [25] H. Egawa, T. Nonaka, and M. Ikari, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 2045 (1984).
- [26] 青木昭二, 熊本大学修士論文, 1999.
- [27] F. Helfferich, "Ion Exchange", Dover Publications, Inc., New York (1995).
- [28] X. Zhu, T. Ihara, and A. Jyo, submitted to *Sep. Sci. Technol.*.
- [29] K. Yanagase, T. Yoshinaga, K. Kawano, and T. Matsuoka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **56**, 2490 (1983).
- [30] P. P. Wiczorek, B. N. Kolarz, and H. Galina, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **46**, 1675 (1981).
- [31] P. P. Wiczorek, B. N. Kolarz, and H. Galina, *Angew. Macromol. Chem.*, **126**, 39 (1984).
- [32] 山部 和則, 熊本大学博士論文, 2001.
- [33] 化学工学協会編, "化学工学便覧", 改訂第四版, 丸善 (1978), p. 1437.
- [34] 妹尾 学, 高木 誠, 武田 邦彦, 寺本 正明, 橋本 勉編, "分離化学ハンドブック", 共立 (1993), p. 214.
- [35] T. Yoshioka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **58**, 2618 (1985).

## 第4章 ホスホン酸型イオン交換繊維の重金属イオン吸着挙動

### 4-1 緒言

本研究室では、これまでマクロレタイキュラー (MR) 型のスチレン-ジビニルベンゼン共重合体ビーズより合成したホスホン酸型樹脂 RCSP (Figure 4-1) に関する性質やその応用について報告してきた<sup>[1] - [5]</sup>。高分子基体に結合したホスホン酸基 (R -

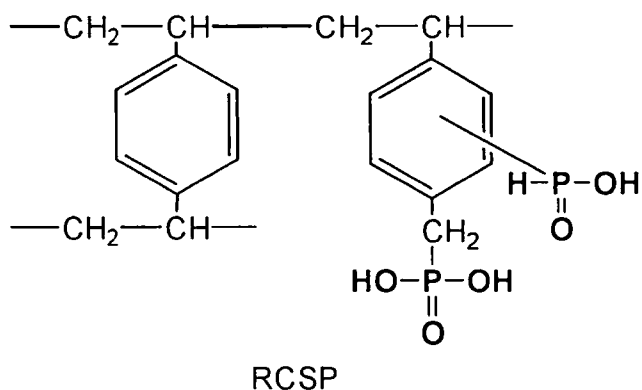


Figure 4-1 Structure of phosphonic acid resin.

$P(O)(OH)_2$ ) は交換可能なプロトンをもつリンの酸素酸基であり、これまで検討してきたリン酸基と似た金属イオン選択性を示す。これまでにホスホン酸型樹脂は、二価の金属イオンの中では  $Pb(II)$  に最も高い選択性を示し、さらに  $Mo(VI)$ 、 $Zr(IV)$  などの硬い Lewis 酸に分類できる金属イオンにかなり高い親和性を有することが明らかにされている。また、この種の樹脂は、ランタニドとアクチニドに属する金属イオンにも高い親和性を示すことが報告されている<sup>[6] - [14]</sup>。したがって、この樹脂は核燃料産業に関連した元素の分離や濃縮、および廃水からの重金属イオンの選択的除去に有効であると期待できる。しかし、この樹脂は金属イオンの吸着速度が遅いことが短所である。例えば、カラム法においてほとんどの金属イオンに対する漏出容量は通液速度の増加とともに著しく減少し、金属イオンの漏出点以後の漏出曲線は、空間速度で  $10 \sim 15 \text{ h}^{-1}$  であっても、緩やかな勾配を持った曲線となる<sup>[1] - [3], [14]</sup>。

一般に繊維状イオン交換体の吸着速度は橋架け高分子マトリックスを有する粒状交換体よりもかなり速い<sup>[15], [16]</sup>。繊維状交換体の分野では須郷と斎藤が 80 年代のはじめに多くの先駆的研究を行い、主に放射線グラフト重合により合成した繊維状吸着剤について多くの報告をしてきた<sup>[17]</sup>。須郷らはこれまでグラフト重合の基体繊維として中空糸もしくは不織布を用いている。また、ホスホン酸基を有する繊維状吸着剤についての研究は少なく、既存のホス

ホン酸型繊維の金属イオン吸着容量はかなり小さい<sup>18, 19)</sup>。また、同型繊維充填カラムを用いた金属イオン除去に関する研究はまだほとんど行われてきていない。

本研究では Pb(II)に高選択性を示すと共に吸着速度の速いホスホン酸型繊維を開発することを目的として、電子線前照射グラフト重合法によりポリエチレンで被覆されたポリプロピレン繊維にクロロメチルスチレンをグラフト重合し、続いてクロロメチルスチレンをグラフトした繊維にホスホン酸基を導入した (Figure 4-2)。得られたホスホン酸型繊維 (FCSP) の Pb(II)吸着挙動をバッチ法およびカラム法により検討し、ホスホン酸型樹脂 RCSP と比較した。

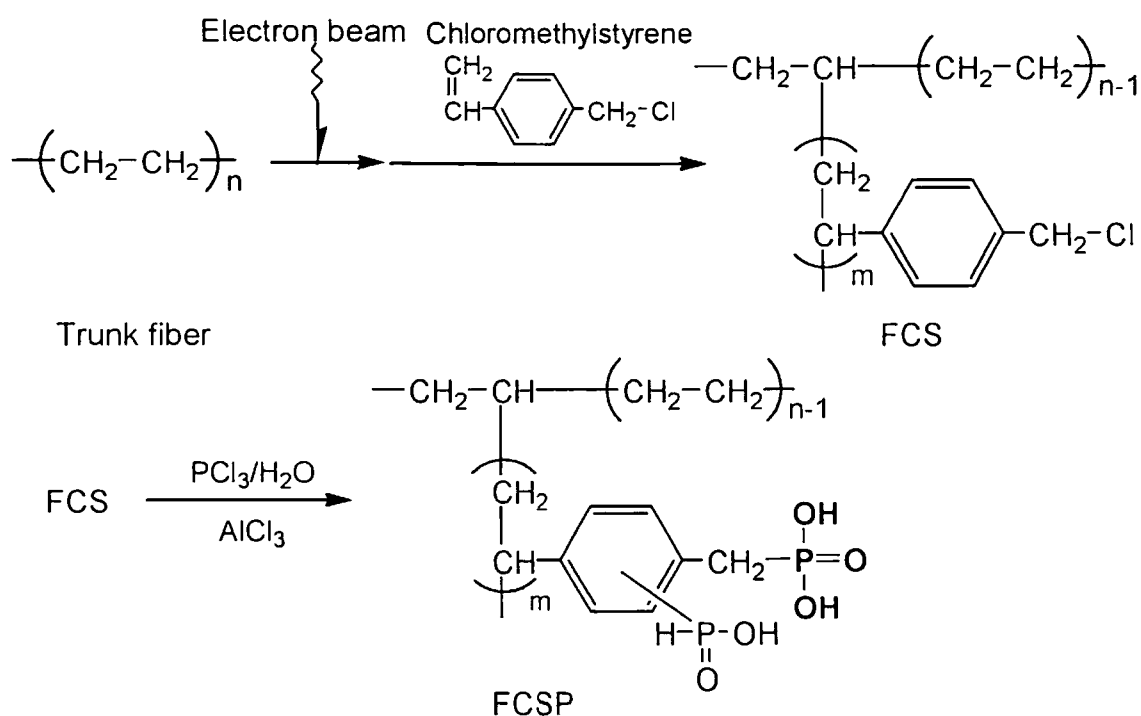


Figure 4-2 Preparation of phosphonic acid fiber (FCSP).

さらに、フェニル基のような疎水性で剛直な置換基を有するビニルモノマーがグラフトされた場合においても、親水性で柔軟な構造のメタクリル酸グリシジルをグラフトした場合ほどの超高速吸着性のイオン交換繊維が得られるか否かを究明することも目的の一つであることを述べておきたい。すなわち、疎水性の PP/PE にグラフトされたポリクロロメチルスチレンのポリマー鎖は疎水性であるため、親水性のイオン交換基の導入効率が低いと、グラフト鎖が水中に伸張できず PP/PE に絡み合い迅速な吸着速度が実現できない可能性も懸念されるからである。

## 4-2 実験

### 4-2-1 クロロメチルスチレン(CMS)のグラフト重合

モノマーのクロロメチルスチレン(CMS)は活性アルミナにより精製して、グラフト重合に用いた。第2章 2-2-2 節で示した操作法により電子線を PP/PE 繊維に照射した。第2章 2-2-3 節で述べた方法で CMS のグラフト重合を行った。詳しい反応条件は結果とともに示す。CMS をグラフト重合した繊維(FCS と略記)に、ホスホン酸基を導入した。

### 4-2-2 ホスホン酸型イオン交換繊維の合成(CMS グラフト繊維へのホスホン酸基の導入)

FCS 1 g、三塩化リン 30 ml および無水三塩化アルミニウム 3.3 g を 100 ml のリービッヒ冷却器を付けたガラス容器に取り、この混合物を 353 K で 45 分間加熱した。室温まで冷却後、反応混合物を慎重に氷水に入れた。得られた繊維は 2 M 水酸化ナトリウム溶液に一晩浸した後、水洗し、1 M 塩酸溶液を用いて H<sup>+</sup>形とした。洗液が中性になるまで水で洗浄した。風乾後、313 K で一日真空乾燥し、得られた H<sup>+</sup>形ホスホン酸化繊維は第2章 2-2-4 節で述べた方法により酸容量、リン含量を求めた。得られたホスホン酸基を有する繊維を以後 FCSP と略記する。不織布ならびに短繊維から得られた FCSP をそれぞれ FCSP-c と FCSP-f の略号で示す。

### 4-2-3 バッチ法による Pb(II)吸着速度の測定

第2章 2-2-8 節にて示した操作で、FCSP-c による Pb(II)の吸着速度を測定した。ホスホン酸型イオン交換樹脂 RCSP についても同様の検討を行った。RCSP は Yamabe らが合成したものをを用いた<sup>[5]</sup>。

### 4-2-4 カラム法による重金属イオンの動的吸着挙動の測定

H<sup>+</sup>形の FCSP-f(0.401 g)を水で膨潤させた後、内径 0.65 cm のガラスカラムに充填した。FCSP-fカラムに 1 M 水酸化ナトリウム水溶液、水、1 M 塩酸水溶液、水を順次通液し、コン

ディショニングを行った。H<sup>+</sup>形の FCSP-f の吸着床体積は 1.5 ml であった。全ての供給液はペリスタルティックポンプを用いて下降流でカラムに導入した。吸着溶液として Pb(II)、Cu(II) の硝酸塩を 0.01 M 含む水溶液を用いた。吸着操作後、水を約 10 Bed volumes、次いで溶離液として 1 M 硝酸をカラムに通液した。全てのカラム流出液はフラクションコレクターを用いて分取し、その溶液中の金属イオン濃度を ICP-AES 法により求めた。溶離操作後、カラム流出液が中性なるまで水を通液した後、次の吸着操作を開始した。比較のため、RCSP を充填したカラム(樹脂重量 0.477 g、湿潤体積 1.5 ml)についても同様の検討を行った。

また、Pb(II)と等モルの競合金属イオン(Na(I)、K(I)、Mg(II)または Ca(II))を含む溶液および Pb(II)をスパイクした海水からの FCSP-f 充填カラムによる Pb(II)吸着についても検討した。なお、本章では各金属イオンの漏出点を  $C/C_0$  が 0.05 に達するまでに要した供給液の体積 (Bed volumes)として定義した。

### 4-3 結果と考察

#### 4-3-1 PP/PE 繊維への CMS のグラフト重合条件の検討

基体繊維に対して過剰のビニルモノマーがグラフト重合された繊維では、官能基導入反応さらには吸着操作時に、基体繊維の PE 部のはく離および脱落の恐れがあるため、GMA のグラフト重合の場合と同様に CMS の場合もグラフト率 100–130 %となるグラフト重合条件を探索した。

まず、PP/PE 不織布への CMS グラフト条件を検討した。吸収線量は 200 kGy とし、液相グラフト重合のモノマー溶液として以下の三種類の CMS 溶液を用いて検討した：①CMS を 30 wt%含むジメチルスルホキシド(DMSO)溶液、②CMS を 50 wt%含む DMSO 溶液、③CMS を 50 wt%含むトルエン溶液。結果を Figure 4-3 に示す。①または③の場合は 3 および 5 時間反応してもグラフト率はそれぞれ 34、66 %と低かった。②を用いた場合、4 時間までは反応時間と共にグラフト率は増加するが、これ以降はグラフト率の増加率は緩慢となったが、②のモノマー溶液を用いて 4.5 時間以上反応することによりグラフト率 100 %以上の FCS-c を得ることができた。グラフト率 100 %の FCS-c を得る条件を Table 4-1 に示した。

Table 4-1 Reaction conditions for preparation of FCS.

	FCS-c	FCS-f
Irradiation		
source	electron beam	electron beam
total dose (kGy)	200	200
Grafting		
CMS conc. (wt%)	50	80
solvent	DMSO	DMSO
reaction temp. (K)	313	313
reaction time (h)	6.5	6

GMA のグラフト重合において基体繊維に不織布を用いる場合と短繊維を用いる場合では、グラフト条件が異なることが示された。そこで、PP/PE 短繊維への CMS グラフト条件につ

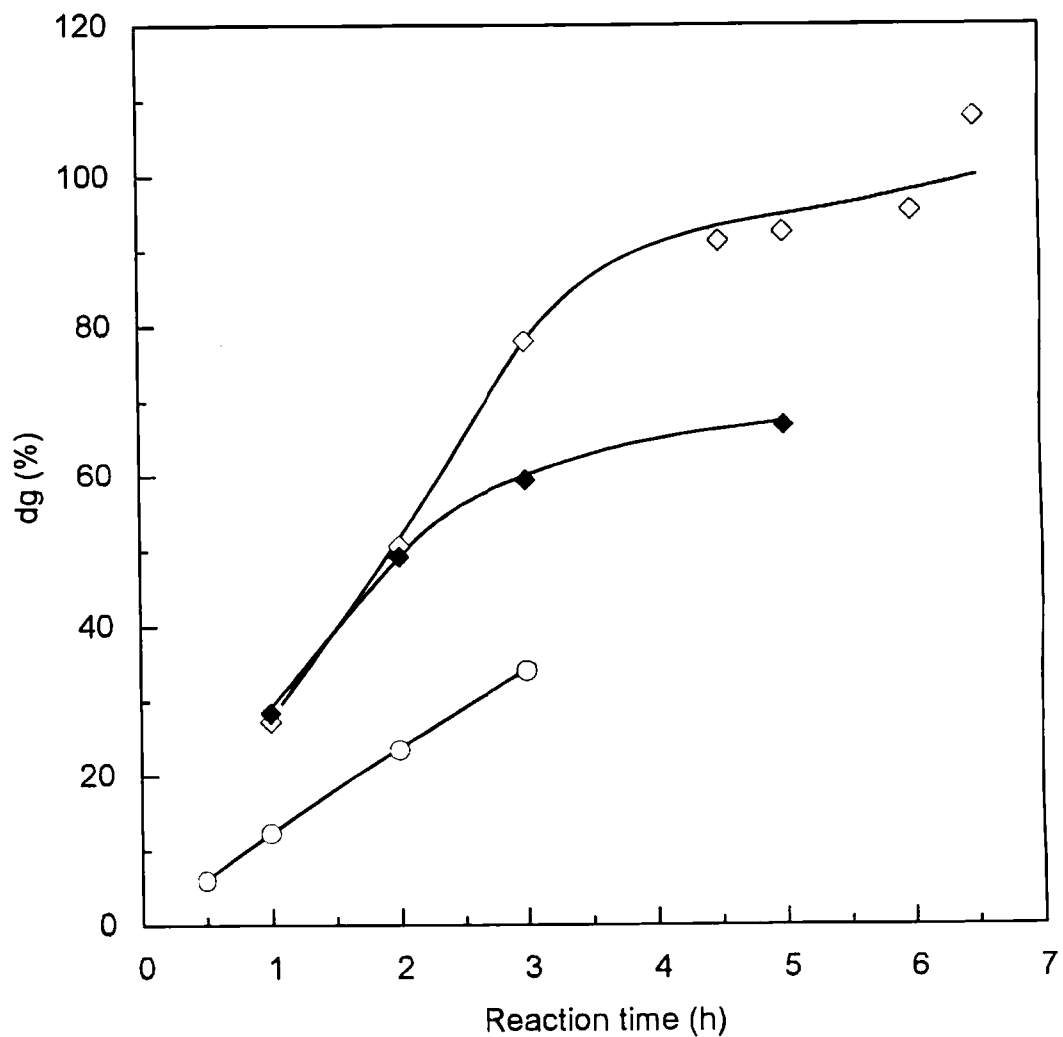


Figure 4-3 Chloromethylstyrene grafting onto PP/PE nonwoven cloth. Trunk fiber: PP/PE nonwoven cloth (0.9 d), reaction temperature: 313 K, monomer solution: ○ CMS 30 wt% in DMSO, ◇ CMS 50 wt% in DMSO, ◆ CMS 50 wt% in toluene.

いて再度検討した。吸収線量は FCS-c 合成時と同様に 200 kGy とした。液相グラフト重合のモノマー溶液として FCS-c 合成時に用いた三種類の CMS 溶液および④CMS を 80 wt% 含む DMSO 溶液を用いて検討した。結果を Figure 4-4 に示す。グラフト率 100 % の FCS-c が得られる条件 (CMS 溶液③を用いた反応) では、FCS-f のグラフト率は 7 時間反応しても約 60 % であった。図からも明らかなように、④を用いた場合に最も高いグラフト率を得ることができた。従って、グラフト率 100 % の FCS-f を得る条件は Table 4-1 のように定めた。

ここで合成したグラフト率が約 100 % の FCS-c および FCS-f にホスホン酸基を導入した。

#### 4-3-2 CMS グラフト不織布へのホスホン酸基導入条件の検討

FCS へのホスホン酸基導入においては MR 型クロロメチル化スチレン-ジビニルベンゼン球状共重合体へのホスホン酸基導入条件を参考にした<sup>[20]</sup>。ホスホン酸基導入条件は 4-2-2 節で詳しく示した。得られた FCSP の性質をホスホン酸型樹脂 RCSP の性質とともに Table 4-2 に示す。FCS-c および FCS-f は異なるグラフト条件で合成したが、得られた FCSP-c および FCSP-f のリン含量および酸容量の値に顕著な差異は認められなかった。三塩化リンがクロロメチル基のみと反応して、ホスホン酸基が定量的に導入されると仮定すると、FCSP-c、FCSP-f ともにリン含量の計算値は 2.9 mmol/g となる。しかし、リン含量の測定値は計算値よりも若干大きくなった。これは RCSP の合成においても報告されているように、クロロメチル基へのホスホン酸基の導入とともに、前駆体のフェニル基へもホスフィン酸基が導入されたためであると推測している。フェニル基にはモノプロトン酸のホスフィン酸基が導入される。従っ

Table 4-2 Properties of phosphonic acid exchangers described in this chapter.

Exchanger	Acid capacity (meq/g)	Phosphorus content (mmol/g)	dg of precursor (%)
FCSP-c	5.3	3.5	110
FCSP-f	5.6	3.4	109
RCSP <sup>a)</sup>	7.8	4.3	-

a) Degree of crosslinking was 10 nominal mol% of divinylbenzene.



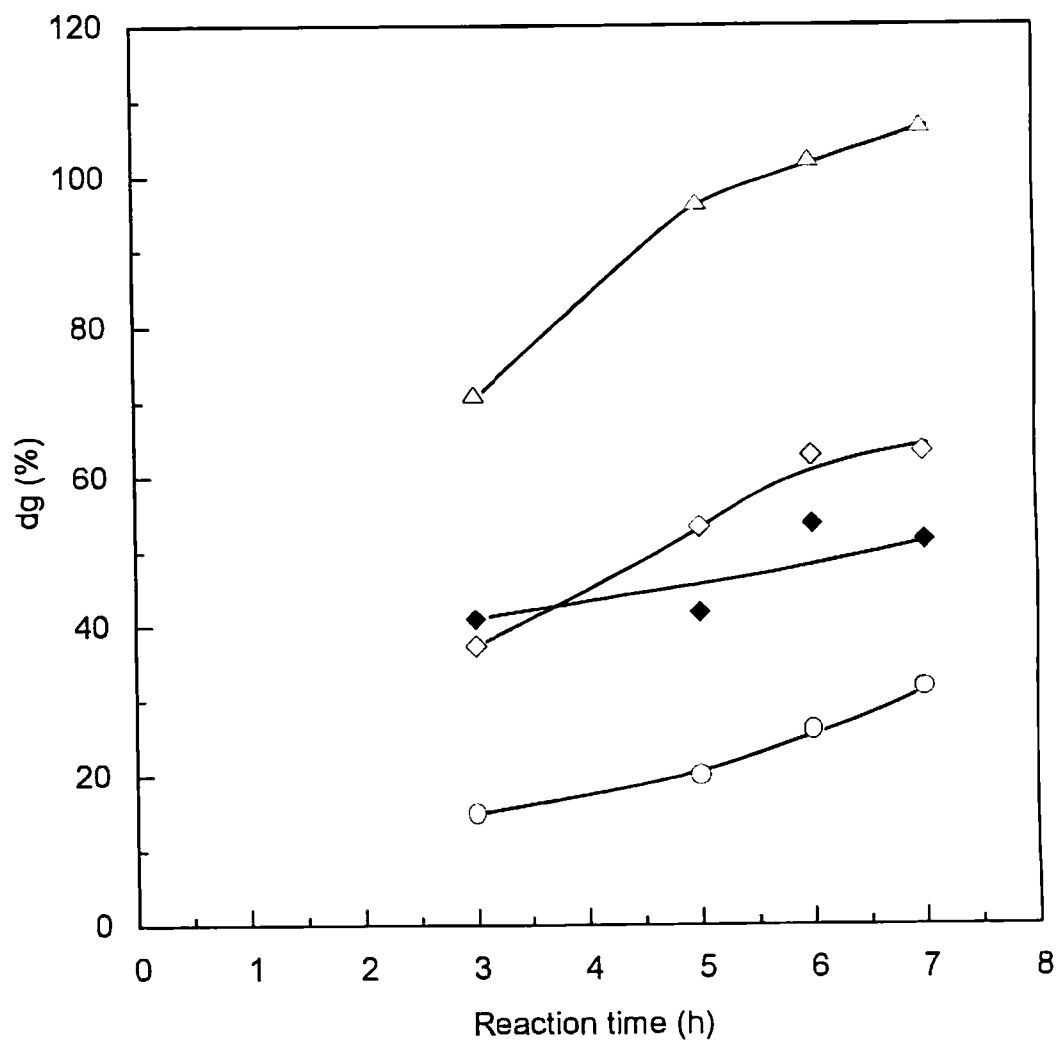


Figure 4-4 Chloromethylstyrene grafting onto PP/PE short cut fiber. Trunk fiber: PP/PE short cut fiber (0.9 d), reaction temperature: 313 K, monomer solution: ○ CMS 30 wt% in DMSO, ◇ CMS 50 wt% in DMSO, ◆ CMS 50 wt% in toluene, △ CMS 80 wt% in DMSO.

て、FCSP の酸容量はリン含量の二倍よりも小さくなった。ジプロトン酸のホスホン酸のみが導入された場合には酸容量はリン含量の二倍となるため、酸容量の値からもホスフィン酸基が導入されていることが推測できる。また、FCS のホスホン酸基導入に必要な時間(より正確には三塩化リンとの置換時間)は、クロロメチル化スチレン-ジビニルベンゼン球状共重合体の場合に比べて八分の一であった。これは橋架け共重合体ビーズよりもグラフト繊維のほうが、反応性が高いことを意味している。

#### 4-3-3 Pb(II)の吸着速度

第 2 章 2-3-5 節で示したように、リン酸型のイオン交換樹脂および繊維のバッチ法による Pb(II)吸着速度の比較より、繊維状吸着剤が格段に迅速な吸着速度を有することが明らかになった。ここでは、ホスホン酸型のイオン交換樹脂および繊維について、バッチ法による Pb(II)の吸着を行い、吸着速度を比較した。

FCSP-c および RCSP による Pb(II)吸着量の時間変化を Figure 4-5 に示す。明らかに多孔性構造を有する RCSP よりも FCSP-c の方が吸着速度は速いことがわかる。RCSP はリン含量が 4.4 mmol/g であり、官能基はマイクロゲルの表面のみならずその内部にも導入されている。それゆえ、RCSP における金属イオン吸着は、細孔内拡散に加えてジビニルベンゼンにより橋架けされたマイクロゲル中への金属イオンの拡散によって制御されている。接触時間 24 時間経過した時の Pb(II)吸着量は FCSP-c、RCSP でそれぞれ 2.1 および 3.3 mmol/g であった。平衡吸着に達するのに RCSP の場合は 6 時間を要するのに対し、FCSP-c では約 20 分であり、リン酸型の場合と同様にホスホン酸基を有する吸着剤においても繊維状吸着剤が吸着速度の面で優れていることが示された。

#### 4-3-4 カラム法による重金属イオンの動的吸着挙動

##### (a) Pb(II)の吸着における流速による漏出挙動の変化

まず、FCSP-f および RCSP を充填したカラムによる Pb(II)の吸着を、0.01 M 硝酸鉛水溶液

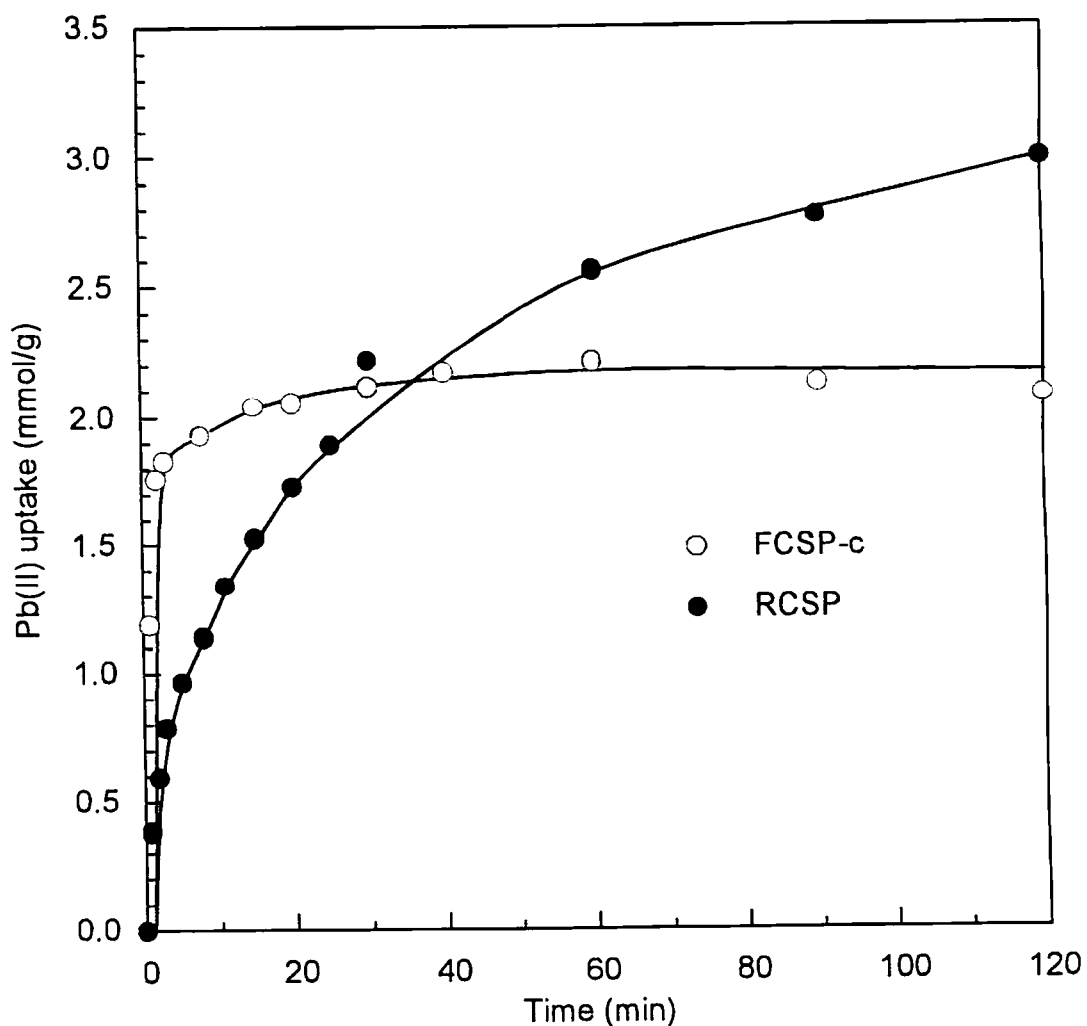


Figure 4-5 Time course of Pb(II) uptake by FCSP-c and RCSP. FCSP-c: 0.151 g, 0.005 M Pb(II) solution, RCSP: 0.255 g, 0.01 M Pb(II) solution, volume of Pb(II) solution: 150 ml, temp.: 303 K. The pH of Pb(II) solution was adjusted with acetic acid-sodium acetate buffer (pH=4.6).

をカラムに種々の流速で通液して検討した。FCSP-f および RCSP カラムの Pb(II)の漏出曲線を Figure 4-6 に示した。FCSP-f による Pb(II)の吸着においては、漏出点は超高速の通液速度である  $1000 \text{ h}^{-1}$  では若干減少するものの、漏出曲線の形状は実質的に流速に依存しないといえる。一方、RCSP の場合、流速が増加すると共に漏出点が減少し、漏出点以後の漏出曲線の傾きは緩慢となった。Table 4-3 に Pb(II)吸着に関するカラム特性を要約した。通液量は実験ごとに若干異なるが、FCSP-f による Pb(II)の総吸着量は流速にほとんど依存しない。これに対して RCSP による Pb(II)の総吸着量は、漏出曲線の形状から明らかのように流速の増加と共に大きく減少した。

カラム法による有害物質の除去においては、総吸着量よりも漏出容量の方が重要である。FCSP-f カラムの漏出容量は流速  $1000 \text{ h}^{-1}$  を除いて流速にほとんど影響を受けていない。しかし、RCSP の場合は流速の増加と共に著しく減少する。これは細孔内拡散ならびに特に橋架け網目構造へのイオンの拡散が遅いためであり、 $100 \text{ h}^{-1}$  より速い流速において RCSP の官能基は効率的に Pb(II)の捕捉に利用されない。このため、通常 32–60 mesh のキレート樹脂を充填したカラムにより金属イオンの吸着を行う場合、 $10 \text{ h}^{-1}$  前後の流速が採用されている場合が多い。

FCSP-f による Pb(II)の吸着において、漏出点以後の  $C/C_0$  の値は約 0.9 になるまで急激に増加し、これを超えると  $C/C_0$  値の更なる増加は急激に緩やかになった。この緩やかな増加が FCSP-f による Pb(II)の吸着速度が遅いためであるとすれば、 $C/C_0$  の値が 0.9 を超えたところの漏出曲線は溶液の流速(もしくは接触時間)により変化するはずである。それにもかかわらず、FCSP-f における Pb(II)の漏出曲線の形状は明らかに FCSP-f と溶液の接触時間に依存していない。例えば、流速 50 および  $1000 \text{ h}^{-1}$  のとき 150 Bed volumes の溶液をカラムに流すのにかかる時間はそれぞれ 180 および 9 分である。それゆえ、任意の通液量における  $C/C_0$  の値はカラムに供給された Pb(II)の量により決定されている。これは溶液中の Pb(II)と FCSP-f 中の  $\text{H}^+$  の交換がすばやく行なわれていることを意味している。 $C/C_0$  が 0.9 以上の時の  $C/C_0$  値の緩やかな増加は、FCSP-f 中に残存する交換可能な  $\text{H}^+$  が極少量であるため、溶

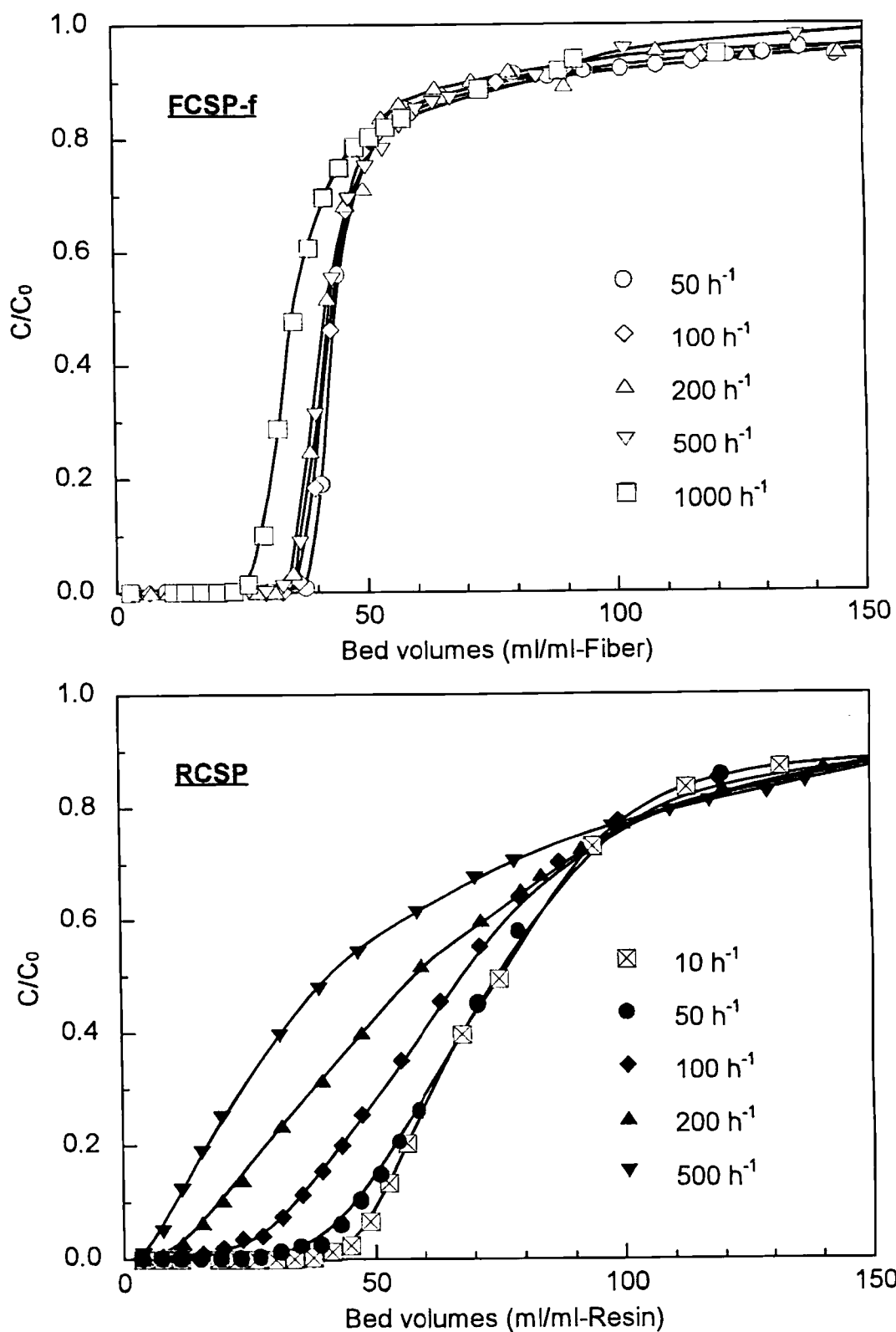


Figure 4-6 Breakthrough profiles in the adsorption of Pb(II) by FCSP-f and RCSP columns. FCSP-f column: 0.401 g, 1.5 ml, RCSP column: 0.477g, 1.5 ml, feeding solution: 0.01 M Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in aqueous solution (pH=5.2).

Table 4-3 Summary of columnar adsorption of Pb(II) by FGP-f and RCSP.

Exchanger	Feeding solution							
	Flow rate (h <sup>-1</sup> )	C <sub>0</sub> (mM)	Supplied volume (BV)	C <sub>A</sub> (mmol/g)	C <sub>E</sub> (mmol/g)	Recovery (%)	BP (BV)	C <sub>B</sub> (mmol/g)
FCSP-f	50	9.60	210	2.0	2.0	100	38	1.4
	100	9.59	170	1.9	2.0	105	37	1.3
	200	9.60	163	1.9	1.8	98	35	1.3
	500	9.53	172	1.8	nm <sup>a)</sup>	-	35	1.2
	1000	9.49	152	1.6	2.0	118	27	0.97
RCSP	10	9.56	189	2.6	2.7	104	47	1.4
	50	9.49	203	2.6	2.7	106	42	1.2
	100	9.03	200	2.2	2.5	114	29	0.80
	200	9.38	202	2.2	2.4	112	14	0.41
	500	9.49	196	2.0	2.2	112	8	0.23

a) Not measured.

液中の Pb(II)と交換され難いということを意味する。すなわち  $C/C_0$  の値は 0.9 以上の領域では Pb(II)は吸着初期段階に比べ、FCSP-f 中の  $H^+$ と効率的に交換することができない。

RCSP の単位乾燥重量または単位湿潤体積あたりの官能基密度は FCSP-f よりも高いことは Table 4-3 および 4-3-3 節より明らかであるが、MR 型橋架けマトリックスに結合した官能基では  $100\text{ h}^{-1}$  のような速い流速では効率的に金属イオンを吸着できない。一方、不活性繊維基体にグラフト重合した橋架けされていないポリマー鎖に結合した官能基は  $1000\text{ h}^{-1}$  のような超高速の通液条件下においても効率的に金属イオンを吸着できることが明らかとなった。

本研究では Pb(II)の他に、Cd(II)、Cu(II)ならびに Mn(II)についても FCSP-f 充填カラムによる吸着挙動の検討を行った。これら三種の金属イオンについては、漏出容量は Pb(II)に比べて小さくなるが、漏出曲線の形状の通液速度依存性については Figure 4-6 に示した結果と同様の結果が得られ、FCSP-f はこれらの金属イオンも超高速の通液条件下でも効率よく吸着可能であることが確認できた。結果は Pb(II)の場合に極めて類似しているため、本論文では割愛した。これらの詳細は筆者らの報告を参照されたい<sup>[21, 22]</sup>。

#### (b) 他の金属イオン共存下における Pb(II)の吸着

河川水、湖沼水、海水などの地表水の主要金属イオンは Na(I)、K(I)、Mg(II)、Ca(II)である。ここでは、これらのイオン共存下における Pb(II)の吸着を検討した。Pb(II)-Mg(II)および Pb(II)-Ca(II)の二成分溶液を用いて Pb(II)とアルカリ土類金属イオンとの競合吸着を行った結果を Figure 4-7 に示す。ここで、目的の Pb(II)およびアルカリ土類金属イオンの濃度はそれぞれ  $5\text{ mM}$  とした。Mg(II)および Ca(II)の  $C/C_0$  はそれぞれの漏出点を越えた直後に、 $C_0$  を超え、最終的には  $C_0$  に到達した。これは、ホスホン酸基との親和性の低い Mg(II)もしくは Ca(II)は通液の初期の段階では FCSP-f に吸着されるが、終局的にはより親和性の高い Pb(II)によって置換溶出されることを意味している。一方、Na(I)および K(I)と Pb(II)との競合吸着においては、この置換現象はあまり顕著に見られない。これはホスホン酸基の Na(I)や K(I)に対する親和性が二価金属に比べてかなり低く、通液初期の段階でも FCSP-f によって吸着されにくいいためである。

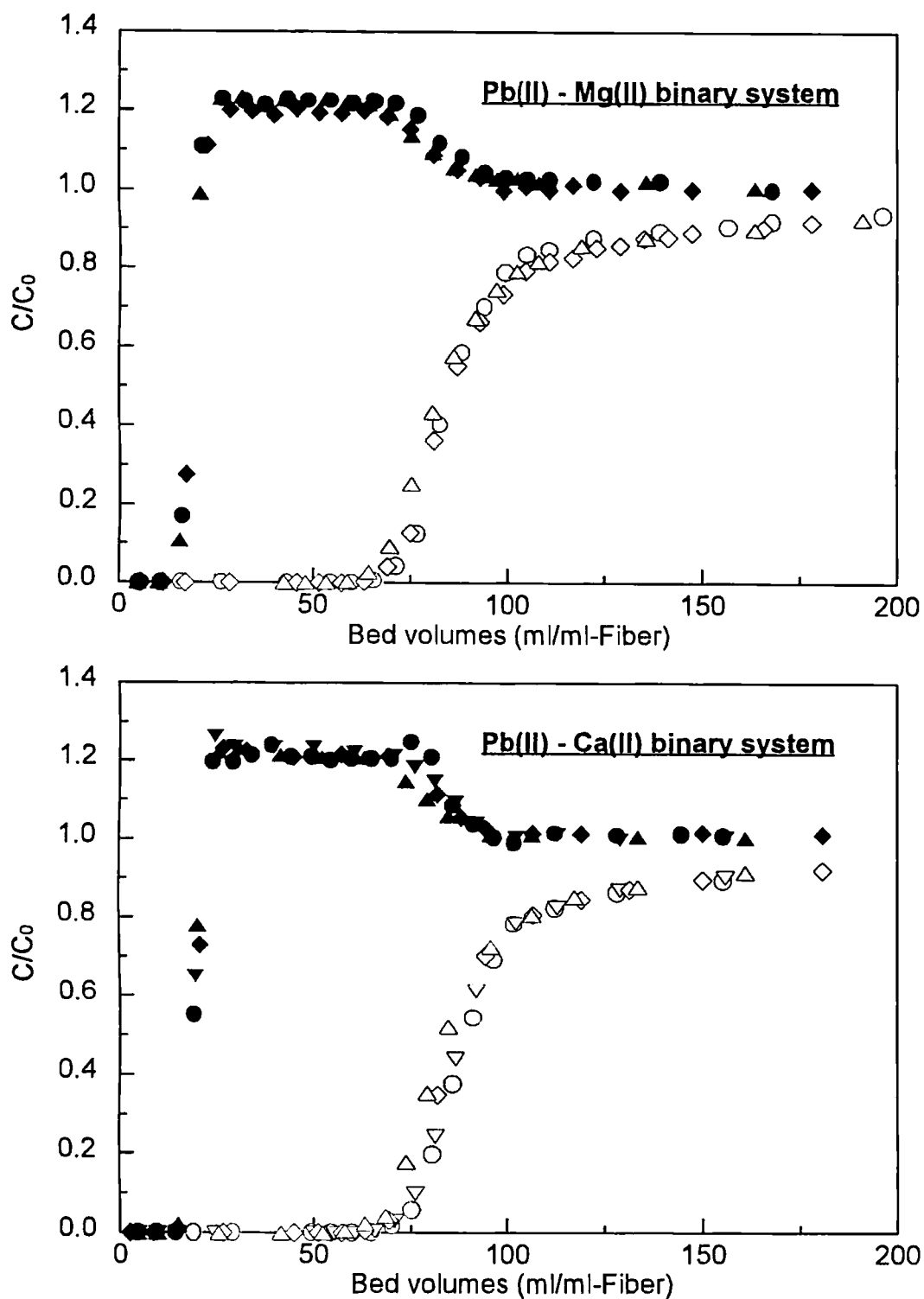


Figure 4-7 Breakthrough profiles in competitive adsorption of Pb(II) and alkaline-earth metal ions (Mg(II) or Ca(II)) by FCSP-f column at different flow rates. For detailed conditions, refer to Table 4-4. Flow rate: ○● 50 h<sup>-1</sup>, ∇▼ 100 h<sup>-1</sup>, ◇◆ 200 h<sup>-1</sup>, △▲ 500 h<sup>-1</sup>. Open and filled symbols stand for Pb(II) and alkaline-earth metal ions (Mg(II) or Ca(II)), respectively.



Figure 4-7 に示したように Ca(II)および Mg(II)の漏出曲線の形状は Pb(II)の漏出曲線と同様に流速によってほとんど変化しない。すなわち、Pb(II)および競合イオンのイオン交換も極めて迅速に起こることがわかる。以上の結果は、競合吸着の場合においても、それぞれの金属イオンの  $C/C_0$  値が FCSP-f と溶液が接触した時間ではなく、FCSP-f に接触した金属イオン量により決定されることを意味している。これらの結果より、ある供給された溶液量における局所的なイオン交換平衡の成立はカラム中の物質の流れよりもかなり速いことが立証された。

Table 4-4 に Pb(II)とアルカリおよびアルカリ土類金属イオンとの二成分系の競合吸着における FCSP-f カラム諸性能を実験条件と共に示す。各吸着操作においてカラムに供給した溶液量は異なるが、Pb(II)は飽和吸着に達しているため Pb(II)の総吸着量はほぼ一定で、非競合吸着における総吸着量と大差はない。実際、競合金属イオンの溶離によって求めた吸着量は表に示したように極わずかであった。さらに加えて、Pb(II)の漏出容量は非競合吸着における値とほとんど同じであった。これらの結果は FCSP-f がアルカリおよびアルカリ土類金属イオン共存下において Pb(II)を選択的に吸着することを示している。それゆえ、FCSP-f カラムは極めて吸着速度が速いだけでなく Pb(II)に高い選択性を示すことが明らかになった。

### (c) 海水にスパイクした Pb(II)の吸着

海水中に含まれている主要な陽イオンは Na(I)、K(I)、Mg(II)、Ca(II)であり、それらの濃度はそれぞれ 460、9.7、56、10 mM である。主要な陰イオンは塩化物イオン (540 mM) および硫酸イオン (9.2 mM) であり、pH は 8.3 である。もし海水が Pb(II)のような有害金属イオンにより ppm レベルで汚染された場合、汎用の陽イオン交換樹脂 (スルホン酸型樹脂) により海水から有害金属を選択的に除去することは容易ではない。これは海水のイオン強度が高いことおよびイオン交換樹脂の吸着速度が遅いためである。それゆえ、FCSP-f が、海水からの Pb(II)除去に有効か否かは興味深い。

使用した海水は熊本大学沿岸域環境科学教育研究センターより提供された。海水は使

Table 4-4 Summary of Pb(II) adsorption by FCSP-f column in the presence of Na(I), K(I), Mg(II), or Ca(II).

Feeding solution							
Flow rate (h <sup>-1</sup> )	Supplied volume (BV)	C <sub>0</sub>		C <sub>E</sub>		BP of Pb(II) (BV)	C <sub>B</sub> (mmol/g)
		Pb(II) (mM)	FM <sup>a)</sup>	Pb(II) (mmol/g)	FM <sup>a)</sup>		
Pb(II) - Na(I)							
200	278	4.97	4.75	1.9	0.001	72	1.3
500	280	5.38	4.87	1.9	0.001	69	1.4
Pb(II) - K(I)							
50	292	4.94	5.43	1.8	0.001	73	1.4
200	294	5.18	5.34	2.0	0.001	71	1.4
500	274	5.53	5.43	2.0	0.001	70	1.4
Pb(II) - Mg(II)							
50	282	5.14	4.82	1.9	0.002	72	1.4
200	300	5.22	5.00	2.0	0.002	70	1.4
500	274	4.88	4.77	1.8	0.001	66	1.2
Pb(II) - Ca(II)							
50	210	4.88	5.10	2.0	0.003	75	1.4
100	210	4.91	5.11	1.9	0.004	72	1.3
200	242	5.07	5.17	1.9	0.003	70	1.3
500	216	4.88	5.24	1.8	0.005	69	1.3

a) Foreign metal ion.

用する前にメンブランフィルターでろ過した。水酸化鉛の沈殿形成を避けるため、硝酸鉛と共に硝酸をスパイクした。最終溶液の pH および Pb(II)濃度はそれぞれ 5 および 0.022–0.025 mM とした。吸着操作を行う前に、Pb(II)の入っていない硝酸のみをスパイクした海水 (pH 5、50 Bed volumes) をカラムに供給した後、Pb(II)吸着を行った。試料溶液は流速 500 h<sup>-1</sup> でカラムに通液した。カラムに供給した Pb(II)の量はその漏出容量よりもかなり少ないので、通液した溶液量ではカラム流出液から Pb(II)は検出されなかった。結果を Table 4-5 に要約した。回収率は変動しているが、これは海水試料中の低濃度の Pb(II)の正確な測定が困難なためと思われる。しかし、ここで用いた海水試料中には Na(I)、K(I)、Mg(II)および Ca(II)が Pb(II)に対してモル比でそれぞれ  $1.9 \times 10^4$ 、 $4.1 \times 10^2$ 、 $2.4 \times 10^3$ 、 $4.3 \times 10^2$  という高濃度で含まれているにもかかわらず、低濃度の Pb(II)が選択的に吸着除去されている。また 500 h<sup>-1</sup> という極めて速い流速で吸着床体積の 300 倍量の溶液を通液しても、カラム流出液から Pb(II)は検出されなかった。つまり、ホスホン酸型繊維が大量の溶液から微量有害金属を超高速で効率的に除去できることが証明された。

Table 4-5 Removal of Pb(II) from Pb(II)-spiked seawater by means of FCSP-f column.

Flow rate (h <sup>-1</sup> )	C <sub>0</sub> (mM)	Supplied volume (BV)	Pb(II)		Recovery (%)
			supplied (mmol)	eluted (mmol)	
50	0.022	283	$9.3 \times 10^{-3}$	$8.0 \times 10^{-3}$	85
200	0.025	254	$9.5 \times 10^{-3}$	$9.5 \times 10^{-3}$	99
500	0.024	304	$1.1 \times 10^{-2}$	$1.5 \times 10^{-2}$	137

#### 4-4 本章のまとめ

本章では、ホスホン酸型イオン交換繊維の合成条件の検討およびその Pb(II)吸着特性について述べた。

PP/PE 短繊維および不織布を基体としてクロロメチルスチレンの放射線グラフト重合を行い、ホスホン酸化反応を行うことによりホスホン酸型イオン交換繊維を得ることができた。得られたホスホン酸型イオン交換繊維のリン含量および酸容量はそれぞれ 3.4~3.5 mmol/g、5.3~5.6 meq/g であり、これまで報告された繊維状ホスホン酸型イオン交換体と比較して格段にホスホン酸基の導入量が多いものであった。

カラム法により Pb(II)の動的吸着特性を検討したところ、ホスホン酸型イオン交換繊維は高流速においても十分な漏出容量を有しているため、高流速の吸着操作で効率的に金属イオンを吸着できることが明らかとなった。また、アルカリおよびアルカリ土類金属イオンの共存条件下での Pb(II)の吸着実験を行い、他の金属の影響をほとんど受けず Pb(II)のみを選択的に吸着できることが明らかとなった。また、Pb(II)をスパイクした海水からの Pb(II)の除去を検討し、500 h<sup>-1</sup>という速い流速で吸着床体積の 300 倍量の溶液を通液してもカラム流出液から Pb(II)は検出されないことから、ホスホン酸型イオン交換繊維により大量の溶液から微量有害金属を高流速で効率的に除去することが可能であることが明らかとなった。

以上の結果に加えて、本研究では Cd(II)、Cu(II)ならびに Mn(II)についても FCSP-f 充填カラムによる吸着を検討したが、これらの漏出容量は Pb(II)よりは多少低いものの、漏出曲線の形状の通液速度依存性については Pb(II)の場合とほぼ同等の結果が得られたが、これらの結果については割愛したので詳細は筆者らの報告を参照していただきたい<sup>[21, 22]</sup>。以上より、FCSP-f は二価の重金属イオンを超高速度で吸着可能であることが明らかになった。しかしながら、本研究では重金属イオンの塩水溶液を主に H<sup>+</sup>形の繊維に通液した検討のみを行ったに過ぎない。また、ホスホン酸の解離が完全に抑制される強酸性領域さらにはホスホン酸の第二段の酸解離が完結する塩基性 pH 領域における吸着挙動まで検討するに至らなかった。本研究の着手以前には、フェニル基のような疎水性で剛直な置換基を有するビ

ニルモノマーをグラフト重合した場合には、柔軟な構造のメタクリル酸グリシジルをグラフト重合した場合ほど高速吸着が実現できないのではと予想していたが、重金属イオンの塩水溶液を主に  $H^+$ 形の繊維に通液する吸着実験においては予想を上回る成果が得られた。しかし、官能基の解離が抑制される pH 領域ではグラフト鎖が疎水的になり基体繊維分子との絡み合いが起こる可能性があるほか、逆に塩基性領域では膨潤性が高くなりすぎ通液性の低下などが起こる可能性が懸念されるので、今後上記の両極端の pH 領域での検討を行う必要があることを指摘しておきたい。

## 4-5 参考文献

- [1] H. Egawa, K. Yamabe, and A. Jyo, *J. Appl. Polym. Sci.*, **52**, 1153 (1994).
- [2] A. Jyo, K. Yamabe, and H. Egawa, *Environ. Sci. Res.*, **51** (Chemistry for the Protection of the Environment 2), 121 (1996).
- [3] A. Jyo, K. Yamabe, and H. Egawa, *Sep. Sci. Technol.*, **32**, 1099 (1997).
- [4] K. Yamabe and A. Jyo, "Proceedings of the 12<sup>th</sup> International Conference on Chemistry for the Protection of Environment", ed. Z. Cao, L. Pawlowski, Nanjing Univ. Press (1999), pp. 230 – 237.
- [5] K. Yamabe, T. Ihara, and A. Jyo, *Sep. Sci. Technol.*, **36**, 3511 (2001).
- [6] S. D. Alexandratos, A. W. Trochimczuk, E. P. Horwitz, and R. G. Catrone, *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 273 (1997).
- [7] R. Chiarizia, E. P. Horwitz, S. D. Alexandratos, and M. J. Gula, *Sep. Sci. Technol.*, **31**, 1 (1996).
- [8] S. P. Alexandratos and L. A. Hussain, *Macromolecules*, **31**, 3235 (1998).
- [9] A. Beauvais and S. P. Alexandratos, *React. Funct. Polym.*, **36**, 113 (1998).
- [10] M. Merdivan, M. R. Buchmeiser, and G. Bonn, *Anal. Chim. Acta*, **402**, 91 (1999).
- [11] S. D. Alexandratos and S. Natesan, *Eur. Polym J.*, **35**, 431 (1999).
- [12] A. W. Trochimczuk, *Eur. Polym J.*, **35**, 1457 (1999).
- [13] S. D. Smith and S. D. Alexandratos, *Solvent Extr. Ion Exch.*, **18**, 779 (2000).
- [14] H. Egawa, T. Nonaka, and M. Nakayama, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **29**, 2273 (1990).
- [15] V. S. Soldatov, "New Developments in Ion Exchange", ed. M. Abe, T. Kataoka, and T. Suzuki, Kodansha-Elsevier, Tokyo (1991), pp. 511 – 516.
- [16] L. Chen, G. Yang, J. Zhang, *React. Funct. Polym.*, **29**, 139 (1996).
- [17] K. Saito and T. Sugo, "Mission: Possible, Radiation-Induced Graft Polymerization (1983 – 2000)", ed. D. Okamura and H. Kawakita (2000), pp. 81 – 933.

- [18] R. Liu, B. Zhang, and H. Tang, *React. Funct. Polym.*, **39**, 71 (1999).
- [19] J. M. Bouknight, P. A. Depalma, G. P. Cobb, and S. W. Shalaby, *J. Appl. Polym. Sci.*, **76**, 93 (2000).
- [20] H. Egawa, T. Nonaka, and M. Ikari, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 2045 (1984).
- [21] A. Jyo, S. Aoki, K. Yamabe, and T. Shuto, 平成12年度原研施設利用共同研究成果報告書, in press.
- [22] A. Jyo, S. Aoki, K. Yamabe, M. Demircioglu, N. Kabay, and T. Sugo, *Memoirs of the Faculty of Engineering Kumamoto University*, **46**, 77 (2001).

## 第5章 ポリオール型キレート繊維のホウ酸吸着挙動

### 5-1 緒言

第2章から第4章においては、球対称性の金属イオンとリンの酸素酸の負に帯電した酸素原子との結合あるいは錯形成に由来する吸着現象を述べてきた。また、吸着対象としては水和水の交換反応が迅速な金属イオンのみについて検討してきた。一般にこの種の金属イオンの錯形成速度は迅速であり、対流拡散によって金属イオンが官能基近傍まで迅速に輸送可能な吸着剤においては、三次元橋架け網目構造を有する樹脂に比べて、吸着速度が飛躍的に向上する。事実、第4章まで述べてきたグラフト繊維においては超高速吸着が可能であり、グラフト繊維自体の吸着速度の上限はまだ明らかになっていない。すなわち、観測された吸着速度の上限は通液条件あるいは攪拌条件による上限であり、繊維自体の吸着速度の上限ではない。特に、第4章までに述べてきたカラム法における通液速度の上限は、送液装置に由来している。

一方、官能基と目的イオンの錯形成速度が遅いならば、対流拡散によって目的イオンが官能基近傍まで迅速に輸送されても、反応速度が遅いため目的イオンの官能基近傍での渋滞が起こり、超高速での吸着は実現困難となる。陽イオンと異なり単原子からなる陰イオンはハロゲン化物イオンだけであり、他のほとんどの陰イオンは多原子から成る。特に、多原子から構成される陰イオンが、静電相互作用に基づく単純なイオン交換機構ではなく、多重縮合反応を通じた広い意味でのキレート環形成により吸着される場合においては、鎖状高分子に固定された官能基の場合においてすら当該官能基の自由度は、均一溶液系における類縁官能基を持つ低分子量化合物の場合に比べて格段に制限されるので、高分子系での多原子陰イオンの錯形成の反応速度はかなり遅くなるものと推測される。この具体例としてポリオールとホウ酸が縮合して環状化合物を形成する反応がある。したがって、本研究では、ポリオールをグラフトポリマー部位に固定した構造を有する繊維状吸着剤とMR型球状橋架け高分子にポリオールが固定された吸着剤とによるホウ酸の吸着挙動の比較を立案した。



ところで、ホウ素は生物が成長する上での必須微量元素であるが、濃度が 5 ppm 以上になると植物の成長を阻害する<sup>[11]</sup>。WHO は飲料水のホウ素許容限界値として 0.3 ppm を推奨している。ホウ素鉱山の付近を除いて、地上および地下水のホウ素濃度はこの限界値よりも低い。種々の過ホウ酸塩を含む合成洗剤の使用の増加により河川のホウ素濃度は増加する傾向にある。また、電子部品工場あるいは発電所から排出される廃水は高濃度のホウ素が含まれている場合があり、近年、排水規制項目にホウ素を設定する自治体もあり、その基準値は 1~2 mg of B/L と厳しく制限されている。そのため、ホウ素の効率的な除去および回収法の開発が急がれている<sup>[12]</sup>。

ホウ素は天然に遊離状態では存在せず、ホウ酸もしくはホウ酸塩の状態が存在し、また水中では未解離のホウ酸 ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) もしくはホウ酸陰イオン ( $(\text{H}_4\text{BO}_4)^-$ ) として存在する。ホウ酸は一般の陰イオン交換樹脂にも吸着されるが、その吸着力は極めて弱く、他の共存陰イオンが多量にあればほとんど吸着除去できない<sup>[13]</sup>。しかし、ホウ酸は Figure 5-1 に示すような向きが同じで隣り合う二つのヒドロキシル基、すなわちシスジオール基を有する化合物と 1:1 もしくは 1:2 で縮合反応し安定なエステルを形成することが知られている。そのため、官能基として多くのヒドロキシル基を有する吸着剤が多く提案されている。その中でも官能基として N-メチルグルカミン基 (Nmgl) を有するキレート樹脂はホウ酸に対する選択性が高く、他の共存イオンの影響をほとんど受けなため、ホウ素の選択的吸着樹脂として注目を集めており、Amberlite IRA743、Diaion CRB02、Pulorite S 108 など多くのホウ酸選択吸着樹脂が市販さ

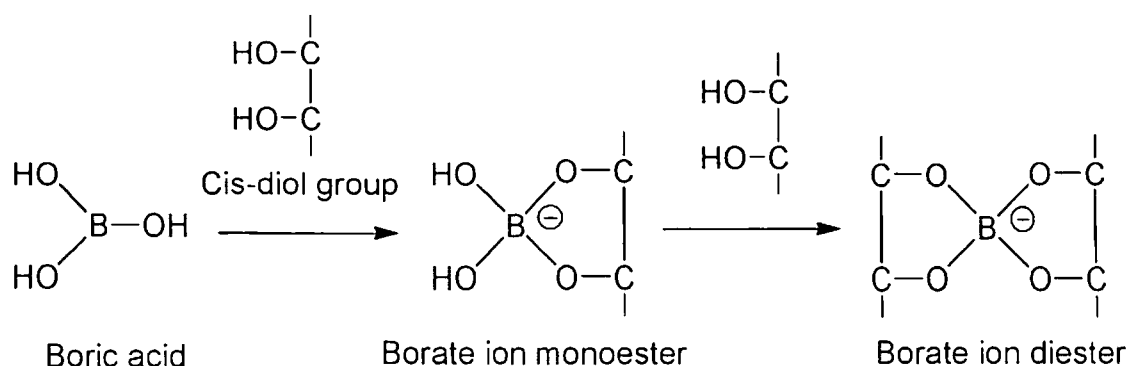
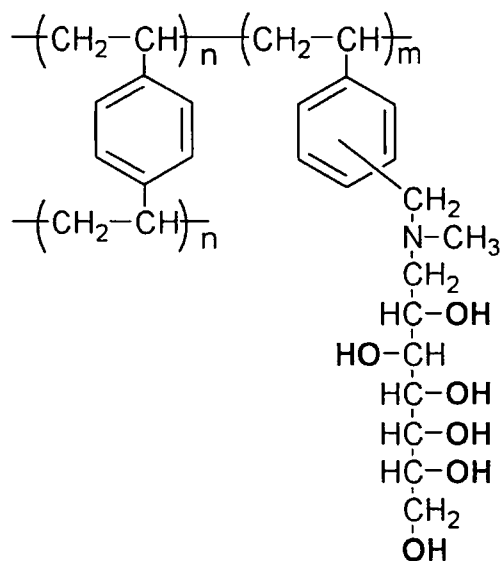


Figure 5-1 Reaction of boric acid with cis-diol groups.

れている。代表として Diaion CRB02 の構造を Figure 5-2 に示すが、これらの樹脂は橋架け網目構造を有するポリスチレンに Nmgl を化学結合したものである。これらは中性 pH 領域でホウ酸を特異的に吸着できる反面、欠点として高価であること、吸着速度が遅いことが挙げられる<sup>[4, 7]</sup>。Maeda らは新しいタイプのホウ酸選択吸着樹脂(網目状メタクリル酸グリシジル-ジ



Diaion CRB02

Figure 5-2 Structure of commercially available borate species specific resin.

ビニルベンゼン共重合体ビーズのエポキシ基にトリス(ヒドロキシメチル)アミノメタン(Tris)を付加して合成)を提案した<sup>[8]</sup>。しかし、この樹脂を用いてカラム法によるホウ酸吸着を行ったところ、特異的な吸着性は示すものの吸着速度は遅く、流速が空間速度  $10 \text{ h}^{-1}$  でホウ酸を  $5 \text{ mM}$  含む溶液を流した時の漏出点は 20 Bed volumes 以下であった。

本章では、ポリエチレンで被覆されたポリプロピレン繊維(PP/PE)に電子線照射グラフト重合によりメタクリル酸グリシジルをグラフト重合し、このポリメタクリル酸グリシジル鎖のエポキシ基に Tris もしくは Nmgl を化学修飾した。PP/PE 短繊維および PP/PE 不織布の異なる形状の PP/PE 繊維を基体繊維として用い、合成したポリオール型キレート繊維のホウ酸吸着性をバッチ法およびカラム法により評価した結果を述べる。

## 5-2 実験

## 5-2-1 トリス型、N-メチルグルカミン型繊維の合成

ポリオール型キレート繊維の合成法を Figure 5-3 に示す。FG、トリス(ヒドロキシメチル)アミノメタン(Tris)もしくは N-メチルグルカミン(Nmgl)およびエタノールをステンレス製耐圧オートクレーブに入れた。密封した後オイルバス中で加熱した。反応条件などの詳細は結果とともに示す。FG は第 2 章において合成したグラフト率が約 100 %の不織布状 FG-c および短繊維状 FG-f を用いた。反応終了後繊維は水、次いでエタノールで洗浄した。風乾後、310 K で一日間真空乾燥した。得られた繊維は IR スペクトルの測定および CHN 元素分析によりキャラクタリゼーションを行った。ここで合成した繊維状吸着剤はそれぞれ Tris を導入した繊維を FTris、Nmgl を導入した繊維を FNmgl と以後略記する。

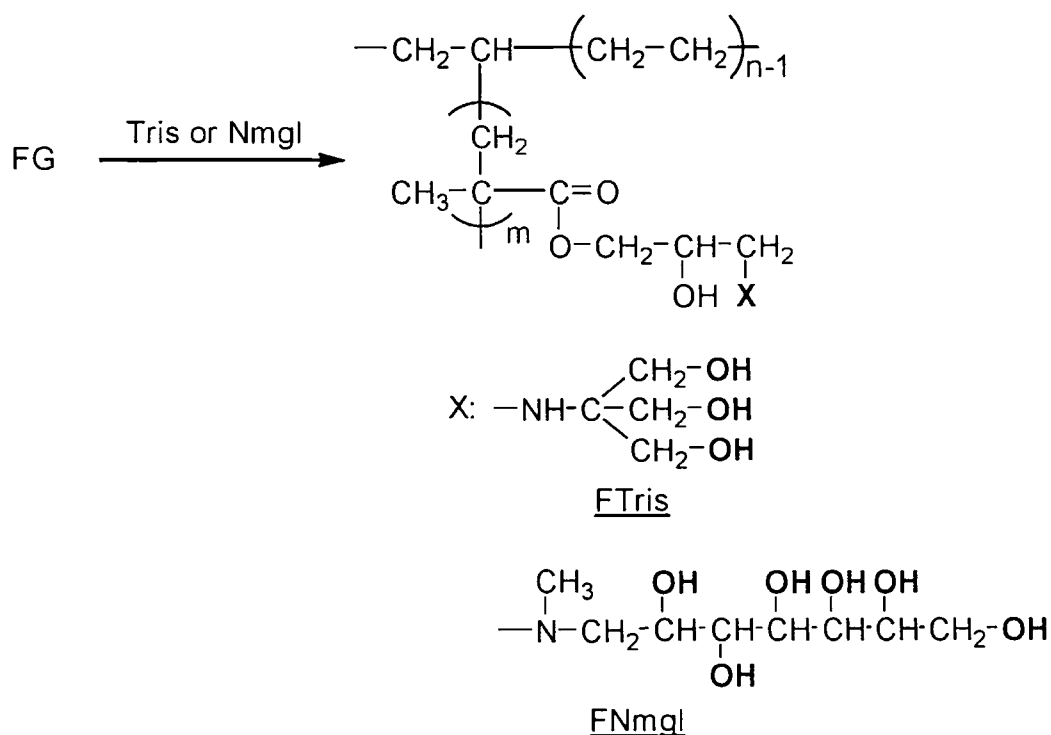


Figure 5-3 Preparation of FTris and FNmgl.

## 5-2-2 バッチ法によるホウ酸の平衡吸着量の測定

所定重量はかり取った FTris-c をホウ酸水溶液に入れ、303 K で 24 時間振とうした。振とう後の上澄み液中のホウ素濃度を、ICP-AES 法により測定した。水溶液中のホウ素濃度の減

少量より平衡吸着量を計算した。ホウ酸水溶液の pH 調整には塩酸もしくは水酸化ナトリウムを用いた。また、共存陰イオンのホウ酸吸着に及ぼす効果の検討においては 0.005 M ホウ酸水溶液に塩化ナトリウム、硝酸ナトリウム、臭化ナトリウムもしくは硫酸ナトリウムを加えた。このときの共存陰イオン濃度は 0.0005、0.005 および 0.1 M とした。

### 5-2-3 バッチ法によるホウ酸の吸着速度の測定

FTris-c 0.5 g、0.005 M ホウ酸水溶液 150 ml を用いて、2-2-8 節で述べた操作方法により FTris-c のホウ酸吸着速度を測定した。比較のため市販のホウ酸特異吸着樹脂 Diaion CRB02 (三菱化学株式会社製、32~60 mesh)<sup>[9]</sup>についても同様の操作を行った。

### 5-2-4 カラム法によるホウ酸の動的吸着挙動の測定

フリーアミン形の FTris-f、FNmgl-f および CRB02 を水で膨潤し、ガラスカラム (内径 0.7 cm) に充填した。このときのカラムに充填した吸着剤量ならびにその湿潤体積を Table 5-1 に示す。ホウ酸水溶液を種々の流速でカラムに供給した。吸着操作後、カラムを水洗し、その後ホウ酸を溶離するため溶離液として 0.5 M 硫酸を通液した。カラム流出液はフラクションコレクターを用いて分取し、溶液中のホウ素濃度は ICP-AES 法により測定した。ホウ素の全吸着量は溶離液により溶出したホウ素量により決定した。

Table 5-1 Columns packed with adsorbent used in this chapter.

Adsorbent	Amount (g)	Bed volume <sup>a)</sup> (ml)
FTris-f	0.400	1.5
FNmgl-f	0.400	1.5
CRB02	0.300	1.0

a) Wet volume of adsorbent in free amine form.

溶離操作後、カラムに水を通液して洗浄し、次いで 1 M 水酸化ナトリウム溶液を通液することにより吸着剤をフリーアミン形にし、最後に再び水洗した後、次の吸着操作を開始した。

### 5-3 結果と考察

#### 5-3-1 ポリオール型キレート繊維の合成およびそのキャラクタリゼーション

Figure 5-3 に示したように、ポリオール型キレート繊維は、グラフトされたポリメタクリル酸グリシジル部位のエポキシ基への開環付加反応により Tris および Nmgl を導入して得られる。

Maedaらは、多孔性ポリ(メタクリル酸グリシジル)ビーズを 14%の Tris を溶解した 1,4-ジオキサン溶液に入れ約 374 K で 5 時間還流して、Tris を有する樹脂を合成している<sup>18)</sup>。繊維にグラフトされたポリ(メタクリル酸グリシジル)鎖中のエポキシ基は多孔性ポリ(メタクリル酸グリシジル)ビーズ中のそれよりも反応性がよいと予想できるので、ビーズの条件よりも穏やかな条件で配位子導入を検討した。

溶媒としては 1,4-ジオキサンより毒性の低いエタノールを用いて、FG-c への Tris 基の導入を検討した。得られた繊維の窒素含量と反応時間の関係を Figure 5-4 に示す。配位子導入前の繊維は構成元素として窒素を含んでいないが、Tris および Nmgl のいずれも窒素元素を一個含むため、配位子を導入した繊維の窒素含量はつまり配位子導入量となる。FG (dg=100%)に含まれる全ての GMA のエポキシ基に官能基が導入された場合の窒素含量の計算値は、Tris および Nmgl の導入においてそれぞれ 2.5 および 2.2 mmol/g である。反応温度 353 K の場合、3 時間の反応で窒素含量は 2.0 mmol/g に達し、これ以上長く反応しても窒素含量は増加しなかった。反応温度を 373 K とすると 1 時間で窒素含量は 2.1 mmol/g に達し、これ以上窒素含量は増加しなかった。以上より、FG-c への Tris の導入条件は、溶媒にエタノール、反応温度に 373 K を採用し、また反応時間は十分な官能基導入量を得るため 2 時間とした。この条件で FG-f への Tris の導入反応を行ったところ、窒素含量が 2.0 mmol/g となり、FG-c に Tris を導入した場合とほぼ同じ値となった。

次に、FG への Nmgl の導入を検討した。溶媒にエタノールを用いて 373 K で反応を行ったところ、Tris 導入の場合と同様に、2 時間で 2.0 mmol/g に達し、反応時間を長くしても窒素含量はこれ以上増加しなかった。よって、FG-f への Nmgl の導入条件も、Tris の場合と同様に、溶媒にエタノールを用いて 373 K で 2 時間反応することとした。

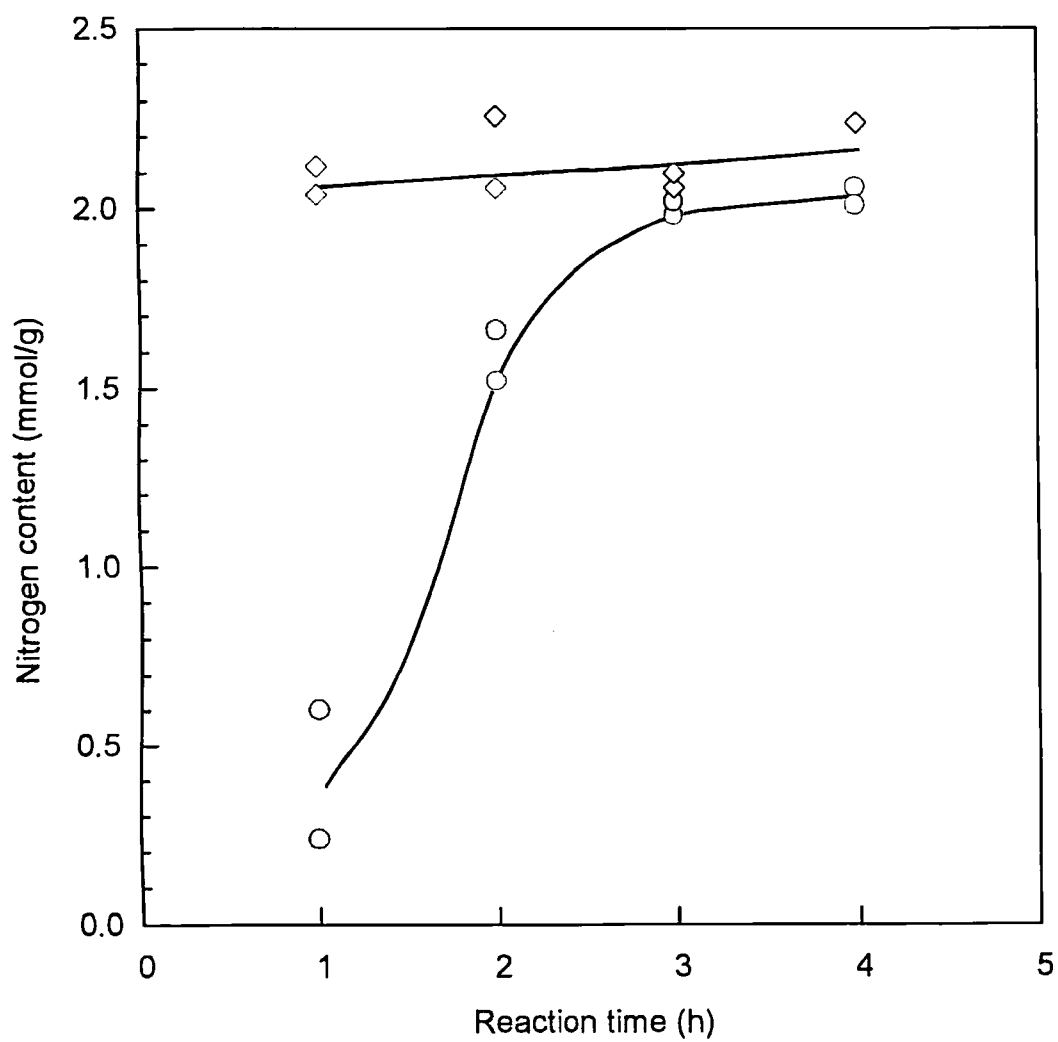


Figure 5-4 Functionalization of FG-c with Tris. Conditions: FG-c 0.2 g, ethanol 3 ml, Tris 1 g, temp.: ○ 353 K, ◇ 373 K.

大量のポリオール型繊維を得るため、先に示した条件でスケールアップを行い、ポリオール型繊維の合成を行った。得られた繊維の窒素含量を Table 5-2 に示す。比較として用いたホウ酸選択吸着樹脂 Diaion CRB02 の窒素含量も同表に示す。スケールアップにより若干配位子導入量は減少したが、樹脂とほぼ同じ配位子導入量のポリオール型繊維を得ることができた。ここで合成した繊維を用いてホウ酸吸着性を調べた。

Table 5-2 Nitrogen contents of adsorbents described in this chapter.

Adsorbent	Precursor	Nitrogen content (mmol/g)
FTris-c	FG-c(101) <sup>a)</sup>	2.1
FTris-f	FG-f(101)	2.0
FNmgl-f	FG-f(101)	1.9
CRB02	polystyrene	2.2

a) A value in parenthesis is dg of precursor (%).

### 5-3-2 ホウ酸の平衡論的吸着特性

バッチ法によるホウ酸の平衡論的吸着特性を FTris-c および樹脂 CRB02 について検討した。

#### (a) ホウ酸初期濃度の影響

初期ホウ酸濃度をそれぞれ 0.001、0.0025、0.005、0.0075 および 0.01 M に調製したホウ酸水溶液からのホウ酸吸着を行った。Figure 5-5 に FTris-c および CRB02 についての結果を示す。0.0025 M 以下の低濃度では、いずれの吸着剤もほぼ同程度のホウ酸吸着量であった。しかし、ホウ酸濃度が 0.0025 M より高くなると、FTris-c より CRB02 がより多くのホウ酸を吸着する。これは CRB02 の配位子含量が FTris-c よりも高いためであり、0.01 M ホウ酸溶液からのホウ酸の平衡吸着量は FTris-c および CRB02 でそれぞれ 1.0 および 1.4 mmol/g であった。

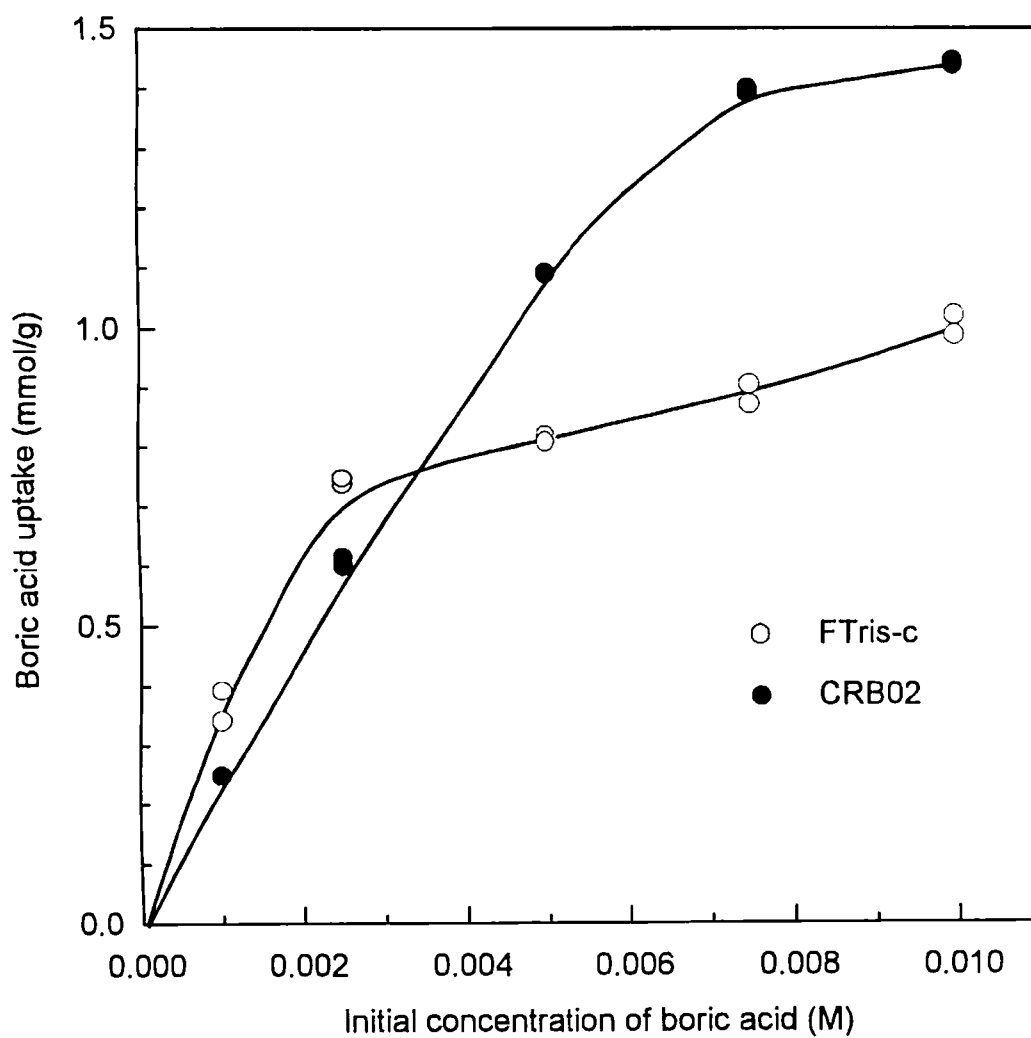


Figure 5-5 Dependence of boric acid uptake on its initial concentration. Amount of adsorbent: FTris-c 0.05 g, CRB02 0.1 g, amount of solution: 25 ml, shaking: 303 K, 24 h.



## (b) pH の影響

初期 pH が 1 から 11 のホウ酸水溶液を調製し、この溶液からのホウ酸吸着を行い、ホウ酸吸着における pH の影響を調べた。各平衡 pH における FTris-c のホウ酸吸着量を Figure 5-6 に示す。市販の NmgI 基を有する樹脂の場合と同様に、pH 6 から 8 で吸着量の極大を示した。中性付近で吸着量が極大になるのは海水や地下水からのホウ素回収において、溶液の pH 調整を行わないでよいため好都合である。また、pH 1 においてホウ酸吸着量はほとんど 0 であり、FTris-c に吸着されたホウ酸は 1 M 程度の強酸溶液により定量的に溶離できるものと予測される。

## (c) 共存陰イオンの影響

海水や湧水などに含まれるホウ酸は、他の無機陰イオン(臭化物イオン、塩化物イオン、硫酸イオン、ときには硝酸イオン)と共存している。それゆえこれらの陰イオンのホウ酸吸着に及ぼす影響を調べた。Table 5-3 に結果を要約した。陰イオンとして塩化物イオン、硝酸イオン、臭化物イオン、硫酸イオンを用いたが、いずれの陰イオンもホウ酸の吸着を妨害せず、約 70 % のホウ酸が吸着された。しかし、陰イオン濃度が 0.1 M の時、ホウ酸吸着量は若干減少した。全ての陰イオンが全く同じ傾向を示しているため、これらの陰イオンの直接的な妨害であるとは考えにくい。おそらく、イオン強度などの効果のような電解質の間接的な影響ではないかと推察される。

### 5-3-3 ホウ酸の吸着速度

一般的にポリオール基を有する樹脂はホウ酸に高い選択性を示す。しかし、実用的な観点からは速度論的な性能はさらに重要である。ホウ酸選択吸着剤の重大な短所はホウ酸の吸着速度が遅い点である。

FTris-c と CRB02 のホウ酸吸着量の時間変化を Figure 5-7 に示した。Figure 5-7 の実験条件下での平衡吸着量は CRB02 で 1.2 mmol/g、FTris-c では 0.71 mmol/g であった。FTris-c の場合は 30~40 分で平衡吸着量に達するのに対し、CRB02 の場合 24 時間を要した。それ

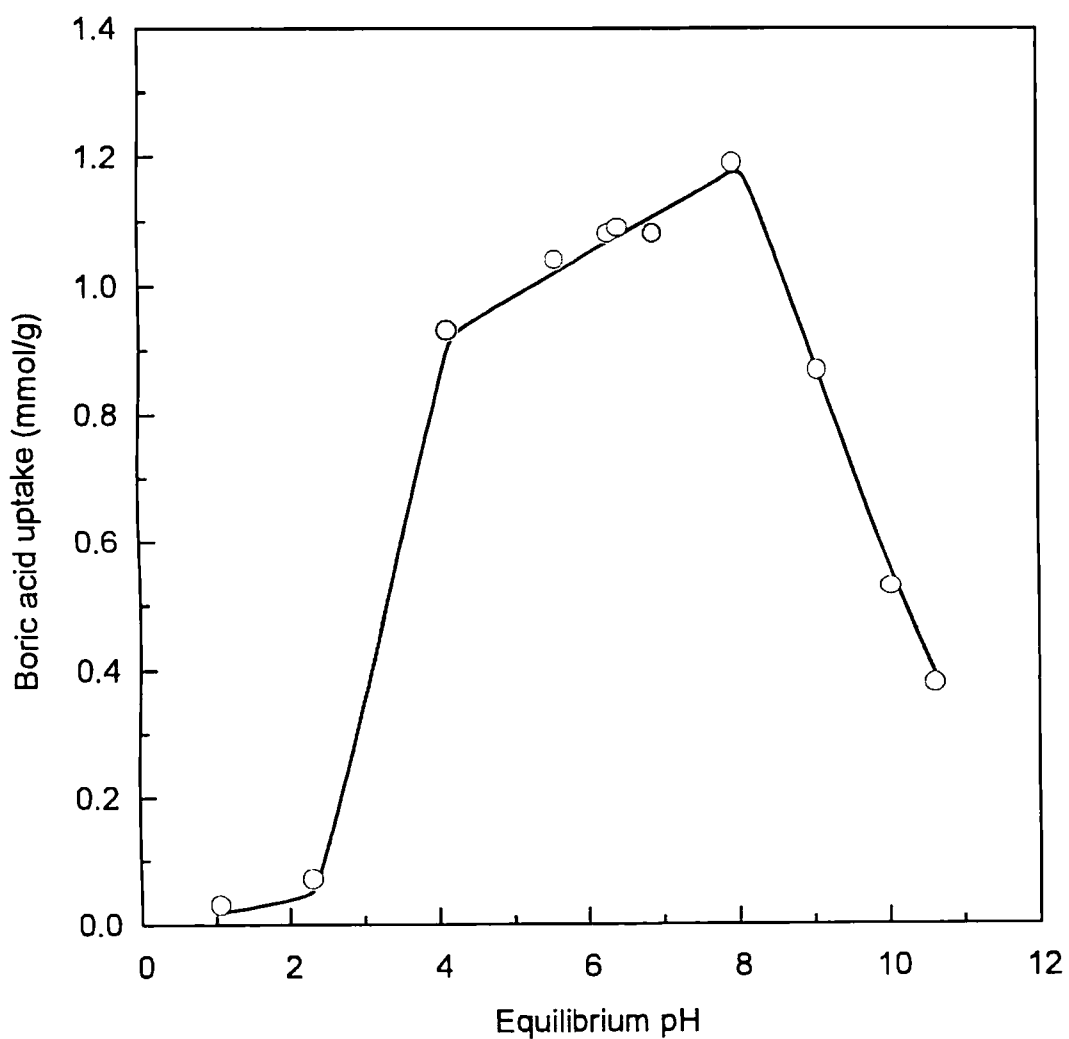


Figure 5-6 Dependence of boric acid uptake of FTris-c on pH. Amount of FTris-c: 0.05 g (pH > 2), 0.08 g (pH 1), conc. of boric acid: 0.01 M (pH > 2), 0.05 M (pH 1), amount of solution: 25 ml, shaking: 303 K, 24 h.

Table 5-3 Effect of common inorganic anions on boric acid uptake of FTris-c.

Competitive anion	Conc. of anion (M)	Equilibrium pH	Boric acid uptake (%)
Chloride, Cl <sup>-</sup>	0.0005	6.45	73.9
	0.005	6.78	72.4
	0.1	7.04	69.2
Nitrate, NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.0005	6.55	72.7
	0.005	6.85	70.8
	0.1	7.07	69.3
Bromide, Br <sup>-</sup>	0.0005	6.84	74.9
	0.005	8.45	73.3
	0.1	6.97	70.3
Sulfate, SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.0005	7.11	73.0
	0.005	7.09	73.5
	0.1	6.95	69.6

Amount of FTris-c: 0.05 g, concentration of boric acid in solution: 0.0005 M, volume of solution: 25 ml.

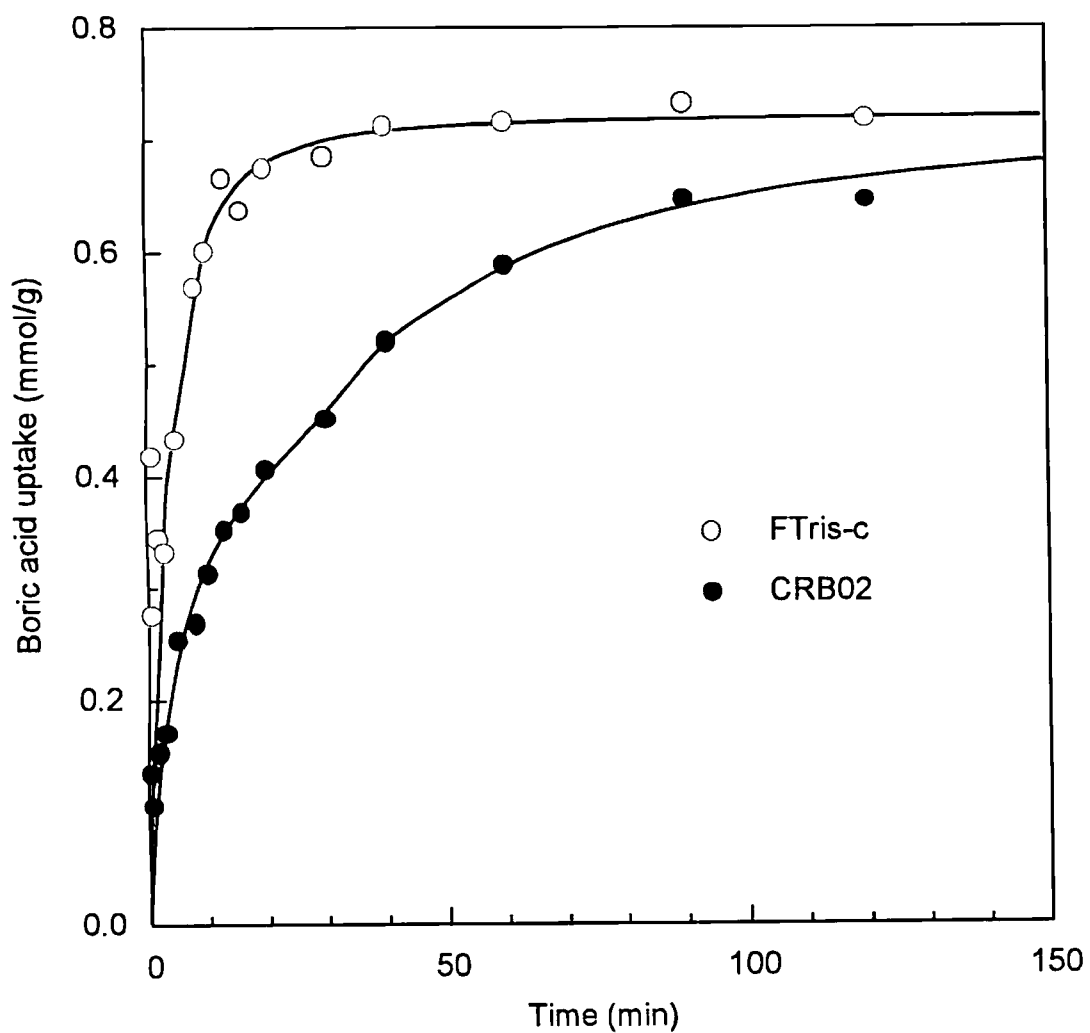


Figure 5-7 Time course of boric acid uptake by FTris-c and CRB02. Amount of adsorbent: 0.30 g, solution: 0.005 M boric acid 150 ml, temp.: 303 K.

ゆえ、繊維を基体としたポリオール基を有するホウ酸吸着剤は、橋架け共重合体を基体とした場合よりもかなり迅速に吸着することがわかった。橋架け共重合体と溶液間のイオン交換において、イオン種の吸着速度は通常粒子内拡散律速となる。第2章から第4章までに示した陽イオン交換繊維による金属イオンの吸着速度は、FTris-cによるホウ酸の吸着速度よりもさらに速い。それゆえ、高分子マトリックスに固定化されたリンの酸素酸基の $H^+$ と金属イオン間のイオン交換速度に比べると、高分子マトリックスに固定化されたポリオール基とホウ酸との反応速度はかなり遅いと言える。ホウ酸はポリマー鎖に固定されたポリオール基のヒドロキシル基とホウ酸の水酸基との多重縮合反応を通して吸着される。それゆえ、ポリオール型樹脂においては、高分子マトリックスに固定されたヒドロキシル基の自由度は低いので、結合反応速度はかなり遅い。ポリオール型繊維において、ホウ酸が配位子に到達する速度はポリオール型樹脂に比べ格段に速くなっていると合理的に推定できるが、ホウ酸が配位子と反応する速度の顕著な向上は期待できない。したがって、ポリオール型繊維によるホウ酸吸着の速度は、これまで用いた陽イオン交換繊維による金属イオン吸着速度ほど迅速にはならない。

#### 5-3-4 カラム法によるホウ酸の動的吸着挙動

##### (a) 通液速度と漏出挙動の関係

ポリオール型繊維によるホウ酸の動的吸着挙動をカラム法により検討した。FTris-fならびにFNmgl-fを充填したカラムに、0.01 Mホウ酸水溶液を種々の流速で通液したときの結果をFigure 5-8に示し、カラム特性をTable 5-4に要約した。FTris-fの結果をしてみると、流速の増加とともに、ホウ酸の漏出点は減少した。第4章までに述べてきた陽イオン交換繊維においては $1000\text{ h}^{-1}$ のような超高速の通液においても金属イオンの漏出曲線の形状は流速に依存しないが、ポリオール型繊維FTris-fによるホウ酸吸着においては流速 $50\text{ h}^{-1}$ においても漏出点は流速の影響を受けることが示された。これは5-3-3節においても述べたように、ポリオール基とホウ酸の反応速度が遅いためである。

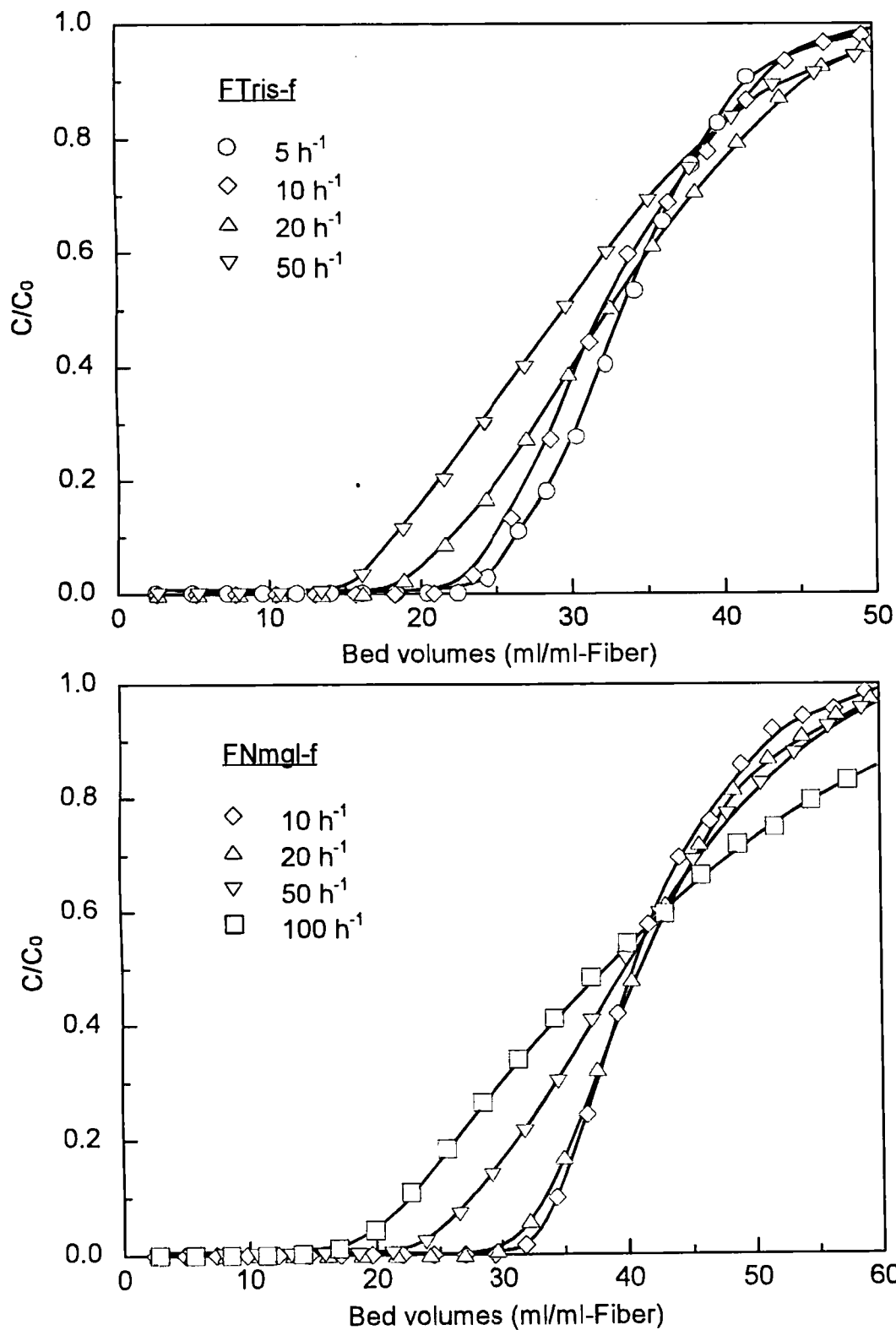


Figure 5-8 Breakthrough curves of boric acid in its adsorption by FTris-f and FNmgl-f columns at different flow rates. FTris-f column: 0.400g, 1.5 ml, FNmgl-f column: 0.400g, 1.5 ml, feeding solution: 0.01 M boric acid in aqueous solution.

Table 5-4 Summary of boric acid adsorption by FTris-f and FNmgI-f columns.

Adsorbent	Feeding solution							
	Flow rate (h <sup>-1</sup> )	C <sub>0</sub> (mM)	Supplied volume (BV)	C <sub>A</sub> (mmol/g)	C <sub>E</sub> (mmol/g)	Recovery (%)	BP (BV)	C <sub>B</sub> (mmol/g)
FTris-f	5	9.77	42	1.2	1.2	98	25	0.91
	10	9.79	52	1.2	1.1	98	24	0.87
	20	10.2	55	1.2	1.2	97	20	0.76
	50	9.87	54	1.1	1.2	108	17	0.62
FNmgI-f	10	10.1	61	1.5	1.5	102	33	1.2
	20	9.93	67	1.5	1.4	96	32	1.2
	50	9.73	64	1.4	1.5	106	25	0.92
	100	10.1	81	1.5	1.4	98	20	0.76

Diaion CRB02 や Amberlite 743 のような市販のホウ酸選択的吸着樹脂の配位子は NmgI である。それゆえ、配位子として NmgI を有する繊維状吸着剤 FNmgI-f によるホウ酸の吸着についてもカラム法により検討した。FNmgI-f を充填したカラムでは、流速  $20 \text{ h}^{-1}$  までは、漏出曲線の形状は流速に影響されないが、さらに流速が増加するとともに、漏出点は小さくなった。つまり、FTris-f カラムの場合と同様に、FNmgI-f カラムにおいてもホウ酸の吸着挙動は流速に依存することがわかる。

本章で述べる実験では飽和吸着に達するまで吸着液を通液しているのでホウ酸の吸着量は流速にほとんど依存せず、FTris-f カラムで  $1.2 \text{ mmol/g}$ 、FNmgI-f カラムで  $1.5 \text{ mmol/g}$  であった。いずれの繊維も窒素含量が約  $2 \text{ mmol/g}$  であるが、ホウ酸の吸着量は FNmgI-f の方が多くなった。これは官能基 1 個あたりのヒドロキシル基の数が NmgI 基の方が多いためである。

#### (b) 海水にスパイクしたホウ酸の吸着の検討

カラム法による吸着実験により、ポリオール型繊維によるホウ酸の吸着速度が陽イオン交換繊維による金属イオンのそれに比べて遅いことが示された。しかし、バッチ法による吸着実験により、市販のホウ酸選択吸着樹脂よりも吸着速度が速いことが示された。

ここでは、実際の吸着条件に近い条件、つまり、他の陰イオンを多量に含んでいる海水からのホウ酸の吸着を FNmgI-f および CRB02 を用いて検討した。ここで用いた試料溶液は、海水にあらかじめホウ酸濃度が  $10 \text{ mM}$  となるようにホウ酸溶液を添加したホウ酸スパイク海水である。

ホウ酸の漏出曲線を Figure 5-9 に示し、カラム特性を Table 5-5 に要約した。試料溶液の流速は  $10$ 、 $20$  および  $40 \text{ h}^{-1}$  とした。FNmgI-f の漏出曲線の傾きはこの流速範囲内ではほとんど変わらないのに対し、CRB02 のそれは流速とともに緩やかとなった。CRB02 の場合、流速の増加にともなって漏出点は顕著に減少した。ホウ酸の全吸着量については両吸着剤間に大きな違いは認められなかったが、漏出点および漏出容量には顕著な差異が認められた。流速が  $10 \text{ h}^{-1}$  の場合はいずれの吸着剤もほぼ同程度の漏出容量を有するが、 $20 \text{ h}^{-1}$  になる



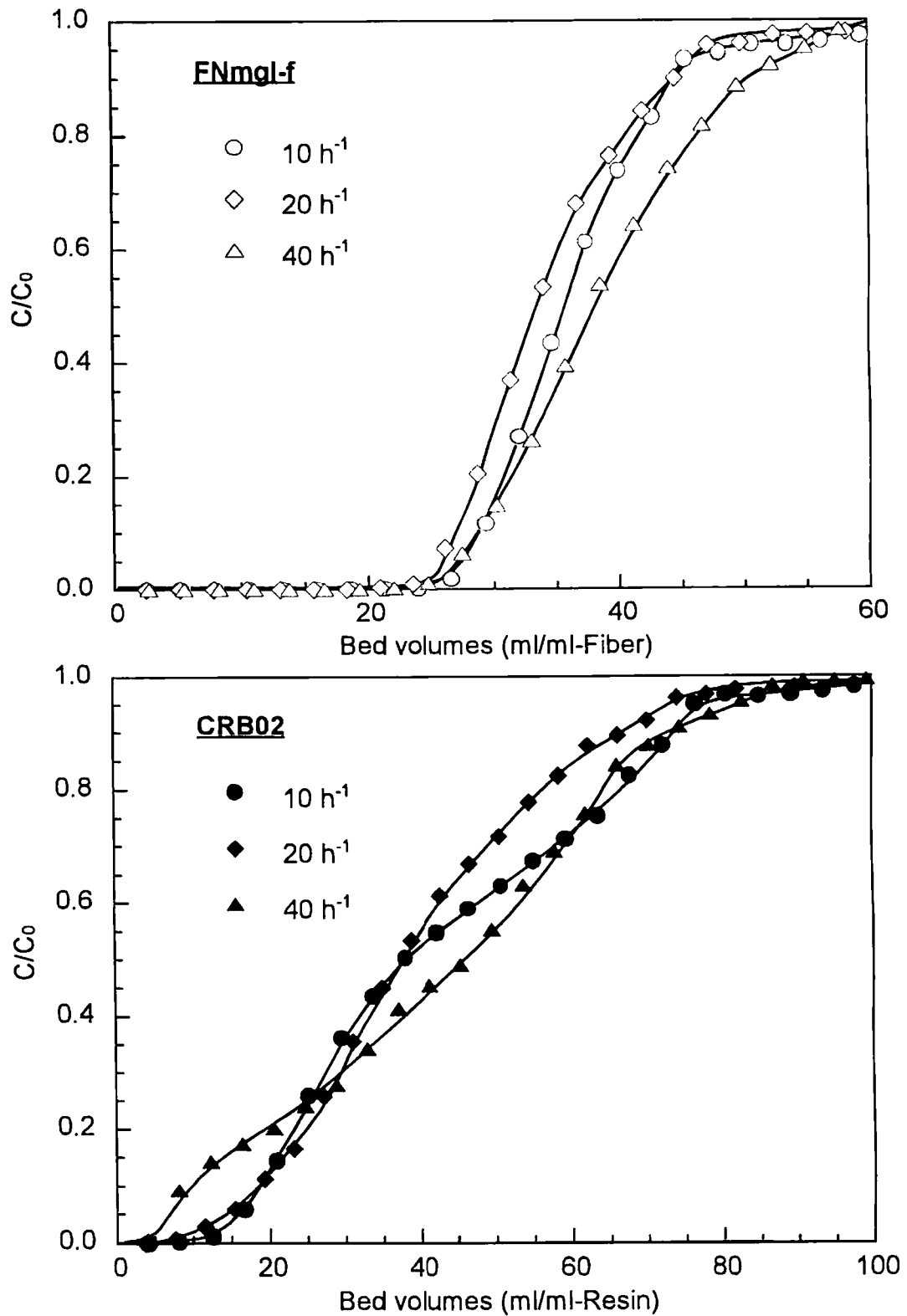


Figure 5-9 Adsorption of boric acid from seawater containing ca. 10 mM of boric acid by FNmgI-f and CRB02 columns at different flow rates. FNmgI-f column: 0.400 g, 1.5 ml, CRB02 column: 0.300g, 1.0 ml, feeding solution: seawater spiked with 10 mM boric acid.

Table 5-5 Adsorption of boric acid from seawater containing ca. 10 mM of boric acid by FNmgI-f and CRB02 columns.

Adsorbent	Feeding solution							
	Flow rate (h <sup>-1</sup> )	C <sub>0</sub> (mM)	Supplied volume (BV)	C <sub>A</sub> (mmol/g)	C <sub>E</sub> (mmol/g)	Recovery (%)	BP (BV)	C <sub>B</sub> (mmol/g)
FNmgI-f	10	9.55	80	1.3	0.98	73	28	0.99
	20	10.3	66	1.4	1.3	93	25	0.97
	40	10.1	69	1.5	1.1	76	27	1.0
CRB02	10	10.2	136	1.2	1.2	98	16	0.55
	20	10.3	137	1.1	1.1	98	14	0.49
	40	10.2	145	1.2	1.2	101	6.1	0.21

とCBR02の漏出容量はFNmgI-fのそのの半分になり、 $40\text{ h}^{-1}$ になるとさらに五分之一まで減少した。以上のことから、ポリオール型繊維は市販ポリオール型ホウ酸選択吸着樹脂よりも優れた動的吸着特性を有することが分かった。また、漏出曲線の形状は、共存陰イオンを添加していないホウ酸溶液を流速  $50\text{ h}^{-1}$  で通液したときの漏出曲線 (Figure 5-8 下図) と類似しており、漏出点およびホウ酸吸着量もほぼ同じ値であった。つまり、FNmgI-f 充填カラムは海水のような共存陰イオンを多量に含む溶液からでも、共存陰イオンがない場合と同様のホウ酸吸着挙動を示すことが明らかとなった。

#### 5-4 本章のまとめ

本章では、ポリオール型キレート繊維の合成条件の検討およびそのホウ酸吸着特性についての結果を述べた。

メタクリル酸グリシジルをグラフト重合した繊維と N-メチルグルカミンならびにトリス(ヒドロキシメチル)アミノメタンを反応させることによりポリオール型キレート繊維である FNmgI および FTris を得ることができ、配位子含量は約 2 mmol/g であった。バッチ法によるホウ酸の吸着を行い、ホウ酸選択吸着樹脂と同様に中性 pH 域で他の陰イオンの影響を受けずホウ酸のみを特異的に吸着できることが示された。バッチ法による吸着速度の検討では、FTris-c の場合は 30~40 分で平衡吸着量に達したのに対し、CRB02 の場合は 24 時間を要するため、繊維によるホウ酸の吸着速度が樹脂に比べて迅速であることが明らかとなった。

カラム法によるホウ酸の動的吸着特性の検討を行ったところ、流速の増加とともに漏出点は減少した。ポリオール型吸着剤によるホウ酸の吸着はヒドロキシル基とホウ酸の多重縮合反応により進行するので、この反応の速度はイオン交換速度に比べて非常に遅い。したがって、ポリオール型キレート繊維によるホウ酸の吸着速度は、これまで検討してきた陽イオン交換繊維による金属イオン吸着速度と比べてそれほど速くないが、ホウ酸が配位子に到達する速度はポリオール型樹脂に比べ格段に速くなっているため、ポリオール型繊維によるホウ酸吸着はホウ酸と配位子との反応速度に律速であることが明らかとなった。

本章で述べた結果は、ホウ酸吸着剤の吸着速度をさらに飛躍的に向上させるためには、グラフト重合された鎖状高分子部位に既存のポリオール化合物を固定化するのではなく、ホウ酸との錯形成速度の迅速なポリオール化合物を分子設計しその合成を行うか、あるいは錯形成の迅速なポリオール化合物を検索して、これらをグラフト重合された鎖状高分子部位に固定化するなどのアプローチが必要であることを示唆している。しかしながら、発電所からの排水中のホウ酸の N-メチルグルカミン型樹脂充填カラムによる除去では通液速度が  $2 \text{ h}^{-1}$  で行なわれていることを考慮すると、本研究で開発したホウ酸吸着性繊維においては、ホウ酸の吸着速度はかなり改善できたといえる。

## 5-5 参考文献

- [1] 松永俊朗, *肥料*, **82**, 83 (1999).
- [2] M. D. Ristic and L. V. Rajakovic, *Sep. Sci. Technol.*, **31**, 2805 (1996).
- [3] J. Lou, G. L. Foutch, and J. W. Na, *Sep. Sci. Technol.*, **34**, 2923 (1999).
- [4] B. M. Smith, P. Todd, and C. N. Bowman, *Sep. Sci. Technol.*, **34**, 1925 (1999).
- [5] M. O. Simonnot, C. Castel, M. Nicolai, C. Rosin, M. Sardin, and H. Jauffret, *Water Res.*, **34**, 109 (2000).
- [6] M. Badruk, N. Kabay, M. Demircioglu, H. Mordogan, and U. Ipekoglu, *Sep. Sci. Technol.*, **34**, 2553 (1999).
- [7] M. Badruk, N. Kabay, M. Demircioglu, H. Mordogan, and U. Ipekoglu, *Sep. Sci. Technol.*, **34**, 2981 (1999).
- [8] H. Maeda, H. Egawa, and A. Jyo, *Sep. Sci. Technol.*, **30**, 3545 (1995).
- [9] Mitsubishi Chemical Co., "Instruction Manual for Diaion Ion Exchange Resins and Synthetic Absorbents, Part I", (1990), p 122.

## 第6章 総括

メソポアないしはマクロポアを有する MR 型樹脂は、膨潤時に形成されるマイクロポアのみを有するゲル型樹脂より吸着速度の速い吸着剤として登場し、特に、官能基中の供与原子と金属イオンが錯形成するという意味での広義のキレート樹脂においては MR 型高分子基体が採用されてきた。しかし、MR 型キレート樹脂の金属イオン吸着速度はゲル型樹脂に比べて飛躍的に吸着速度が改善されているとは言えず、カラム法における標的イオンの吸着操作において、最も広く採用されている通液速度は空間速度で  $10 \text{ h}^{-1}$  前後である。

一方、イオン交換繊維は古くから研究されてきたが、80 年代の中期から物理的ならびに化学的に安定なポリエチレンなどの繊維に放射線を照射してラジカルを発生させ、ビニルモノマーをグラフト重合する手法が広まるにつれて吸着速度の迅速なイオン交換繊維が開発されるに至り、イオン交換繊維のイオン吸着速度の迅速さが認識されるに至った。特に、日本原子力研究所高崎研究所の須郷らは電子線前照射によるグラフト重合法を開発し、主にポリプロピレンを芯材に、ポリエチレンを鞘材にした複合繊維 (PP/PE) の不織布さらにはポリエチレンの中空糸を基体とするイオン交換繊維を開発してきた。一方、筆者の属する研究室では、MR 型球状橋架け高分子を基体とするリン酸型樹脂、ホスホン酸型樹脂、ポリオール型樹脂などを開発してきたが、これらの樹脂の標的イオンに対する吸着速度は迅速とは言えず、吸着速度の向上が強く要望されていた。

本研究では、リンの酸素酸基ならびにポリオール基を有するキレート系イオン交換体の吸着速度の向上を目的として、電子線前照射グラフト重合法を採用し、PP/PE にメタクリル酸グリシジルをグラフト重合した後グラフトポリマー鎖部位のエポキシ基にリン酸またはポリオールを付加した繊維、ならびに PP/PE にクロロメチルスチレンをグラフト重合した後グラフトポリマー鎖部位にホスホン酸を導入した繊維を合成するとともに、これらの標的イオン選択吸着性、吸着速度などをバッチ法とカラム法により検討した。特に、カラム法においてはこれまで本研究で合成されてきた MR 型のリン酸型樹脂、ホスホン酸型樹脂ならびに市販のポリオール

型樹脂を用いて各種標的イオンの漏出特性の通液速度依存性を比較した。またあわせて、MR 型橋架け高分子における比表面積、細孔分布、細孔容積の測定に際して連続溶媒置換処理の重要性を指摘するとともに、これに基づく細孔構造評価のための前処理法の開発を行った。この成果に基づいて、比表面積の大きなビニルナフタレン系ならびにビニルピフェニル系のモノマーから比表面積の大きな共重合体の合成を行い、これらの細孔構造の評価を行った。以上の細孔構造に関する研究結果と MR 型樹脂と繊維のカラム法における漏出特性の通液速度依存性の結果などを総合的に参照して、MR 型吸着剤の吸着速度の限界についても考察した。以下に本研究の主要な成果を列挙する。

第 2 章では、リン酸型イオン交換繊維の合成条件およびその重金属イオン吸着特性について主に述べた。

PP/PE 短繊維およびその不織布を基体として、メタクリル酸グリンジルの電子線前照射グラフト重合を行った。続いて、グラフトポリマー鎖部位のエポキシ基に濃縮リン酸を用いてリン酸を付加することによりリン酸型イオン交換繊維が得られた。得られたリン酸型繊維のリン含量および酸容量はそれぞれ 2.9~3.0 mmol/g、5.3~5.8 meq/g であり、これまで報告された繊維状リン酸型イオン交換体よりも格段にリン酸基の導入量が多いものであった。リン酸型繊維の重金属イオン吸着特性をバッチ法ならびにカラム法により検討した。バッチ法による重金属イオンの分配性ならびに平衡吸着容量を測定したところ、リン酸型樹脂と同様の金属イオン選択性序列を示すことが明らかとなった。しかし、リン酸型繊維における金属イオン種間の相互選択性は、リン酸型樹脂のそれに比べて若干低下していることがわかった。これは、繊維の官能基が樹脂のそれに比べてより親水的環境に存在しているためであると推測した。バッチ法による Pb(II)の吸着速度の測定においては、樹脂では吸着平衡に達するのに約 120 分要するのに対して、繊維では約 2 分であり、繊維の吸着速度は樹脂よりも格段に速いことが明らかとなった。

リン酸型繊維を充填したカラムによる Cu(II)の動的吸着挙動の検討を行ったところ、リン酸

型樹脂充填カラムでは通液開始直後から直ちに金属イオンの漏出が起こるような超高流速においても十分な漏出容量を有することが明らかとなった。また、Cd(II)をスパイクした河川水からの Cd(II)の除去を検討したところ、河川水に含まれる Ca(II)や Mg(II)の影響を受けずに Cd(II)を除去できた。このリン酸型イオン交換繊維は Pb(II)や Cd(II)などの有害金属イオンに高選択性を示し、さらに吸着速度が迅速であることから、河川水、湖沼水などの天然水中に流出した有害金属イオンを高効率で除去できることが示唆された。

第 3 章では、リン酸型イオン交換繊維の Li(I)吸着特性ならびに MR 型樹脂の細孔構造評価とその吸着速度の限界について述べた。

リン酸型繊維は、リン酸型樹脂と同様にアルカリ性溶液中から Na(I)や K(I)よりも Li(I)を優先的に吸着可能であり、アルカリ金属イオンの選択性の序列は  $\text{Li(I)} > \text{Na(I)} > \text{K(I)}$  となることを明らかにした。また、Li(I)に対する動的吸着特性を検討したところ、スルホン酸型およびカルボン酸型イオン交換繊維では塩基性 pH 領域では大きく膨潤するのでカラム圧損失が大きくなり高流速の通液が困難であった。また、リン酸型樹脂では流速の増加とともに急激に漏出容量が減少するのに対し、リン酸型繊維では高流速での通液を行っても十分な漏出容量を有しており、Li(I)の吸着においてもリン酸型イオン交換繊維は優れた動的吸着特性を示すことが明らかとなった。熱湧水模擬溶液からの Li(I)の濃縮を検討したところ、二価の Ca(II)を最も吸着しやすいが、アルカリ金属イオンでは Na(I)や K(I)がモル比でそれぞれ 65、5 倍含まれているにもかかわらず Li(I)を選択的に吸着できるため、二価金属のないアルカリ金属イオンのみの条件では Li(I)を濃縮できることが示唆された。

MR 型イオン交換樹脂・キレート樹脂は吸着速度がゲル型樹脂に比べて速いとの概念が定着しているが、カラム法で直接比較した研究は少なく、また、イオン交換繊維と MR 型樹脂のカラム法における吸着速度が具体的にどの程度異なるかを検証した例も極めて少ない。本研究では官能基とこれを固定するポリマー種が共通であるイオン交換繊維と MR 型樹脂の吸着速度をほぼ同一のカラムサイズの条件下で比較することにより具体的に吸着速度の



差異を明らかにすることができた。結論から言えば本研究で開発したイオン交換繊維は、官能基が解離している pH 条件下において官能基と標的イオンの錯形成が迅速であるならば、漏出曲線の形状は通液速度にほとんど依存しない対流拡散律速により吸着されることが明らかになった。また、本研究では MR 型ポリメタクリル酸グリシジルの他に、剛直な置換基を有するビニルナフタレン、ビニルビフェニルの高橋架け度樹脂のような硬い構造の MR 型共重合体においても、樹脂の乾燥条件が異なると BET 法で測定される比表面積さらには水銀圧入法で測定される細孔容積が変化することを他に先駆けて見だし、細孔構造の測定に際しては標準化された溶媒処理が必要であることを警鐘し、その具体的一方法を提案した。また、見かけ上消滅した細孔を復活再生する連続溶媒処理法を考案し、細孔の収縮と再生に可逆性があることも見いだした。

さらにカラム法による繊維と MR 型樹脂の漏出曲線の形状における通液速度依存性の検討に加えて、MR 型樹脂の細孔構造の検討に関する知見から以下の重要な結論を見いだすことができた。すなわち、MR 型樹脂においては比表面積が増大すると、孔径の小さい細孔が数多く形成される。化学種の多孔性粒子内拡散係数は、比表面積が増大すると細孔率が減少する場合があるほか迷宮率は増大するのみならず、細孔内の水は対流できないので MR 型樹脂内における拡散係数は水中の拡散係数より必ず小さくなる。一方、基体繊維にその一端が固定化された線状ポリマー上に交換基が固定化された構造のイオン交換繊維では、交換基とイオンの錯形成が迅速な場合は極めて小さい拡散抵抗が漏出曲線に反映され、その形状は事実上流速に依存しない結果となる。すなわち、本研究で開発した繊維は、交換基を有するポリマー鎖が水相中に伸張した構造を取り得る条件下では、カラム法においても対流拡散で吸着速度が律される超高速のイオン吸着が可能となることを明らかにできた。

第 4 章では、ホスホン酸型イオン交換繊維の合成条件の検討およびその Pb(II)吸着特性について主に述べた。

PP/PE 短繊維および不織布を基体としてクロロメチルスチレンの電子線前照射グラフト重合を行い、その繊維にホスホン酸基を導入することによりホスホン酸型イオン交換繊維を得ることができた。得られたホスホン酸型繊維のリン含量および酸容量はそれぞれ 3.4~3.5 mmol/g、5.3~5.6 meq/g であり、これまで報告された繊維状ホスホン酸型イオン交換体と比較して格段にホスホン酸基の導入量が多いものであった。

カラム法により Pb(II)の動的吸着特性を検討したところ、ホスホン酸型繊維は高流速でも十分な漏出容量を有しているため、高流速での吸着操作で効率的に金属イオンを吸着できることが明らかとなった。また、アルカリおよびアルカリ土類金属イオンの共存下での Pb(II)の吸着実験を行い、他の金属の影響をほとんど受けず Pb(II)のみを選択的に吸着できることが明らかとなった。また、Pb(II)をスパイクした海水からの Pb(II)の除去を検討し、500 h<sup>-1</sup> という速い流速で吸着床体積の 300 倍量の溶液を通液してもカラム流出液から Pb(II)は検出されないことから、ホスホン酸型イオン交換繊維により大量の溶液から微量有害金属を高流速で効率的に除去することが可能であることが明らかとなった。

第 5 章では、ポリオール酸型キレート繊維の合成条件の検討およびそのホウ酸吸着特性について主に述べた。

メタクリル酸グリシジルをグラフト重合した繊維と N-メチルグルカミンならびにトリス(ヒドロキシメチル)アミノメタンを反応させることによりポリオール型キレート繊維である FNmgI および FTris を得ることができ、配位子含量は約 2 mmol/g であった。バッチ法によりホウ酸の吸着を行い、ホウ酸選択吸着樹脂と同様に中性 pH 域で他のアニオンの影響を受けずホウ酸のみを特異的に吸着できることがわかった。バッチ法による吸着速度の検討においては、FTris-c の場合は 30~40 分で平衡吸着量に達するのに対し、CRB02 の場合は 24 時間を要するため、繊維によるホウ酸の吸着速度が樹脂に比べて速いことが明らかとなった。

カラム法によるホウ酸の動的吸着特性の検討を行ったところ、これまで検討してきた陽イオン交換繊維による金属イオンの吸着の場合と異なり、流速の増加とともに急激に漏出点は

減少した。ポリオール型吸着剤によるホウ酸の吸着はヒドロキシル基とホウ酸の縮合反応を通して起こるので、その反応速度は通常のイオン交換の速度ならびに錯形成の速度に比べて非常に遅い。したがって、ポリオール型キレート繊維によるホウ酸の吸着速度は、これまで検討してきた陽イオン交換繊維による金属イオン吸着速度ほど迅速ではないが、ホウ酸が配位子に到達する速度はポリオール型選択吸着樹脂に比べ格段に速くなっているため、ポリオール型キレート繊維によるホウ酸吸着はホウ酸と配位子との反応律速であることが明らかとなった。

本研究では短繊維および不織布の繊維状吸着剤を合成した。短繊維状の吸着剤はカラムに充填して使用した。本研究においては各章で述べたカラム法による検討において、同一カラムを用いて吸着-溶離のサイクルを20回以上行っているが、いずれの繊維においても顕著な吸着量の低下は見られず、繊維の崩壊も起こらなかった。そのため、イオン交換樹脂に代わるカラム充填剤として応用されることが期待される。また、不織布はバッチ法による吸着実験に使用した。吸着特性は同じ官能基を有する樹脂とほぼ同じであった。不織布状であることから、フィルターやろ過膜等にモジュール化が容易であり、種々の分離装置に応用されることが期待される。

本論文を結ぶにあたり以下のことを指摘しておきたい。リン酸型繊維、ホスホン酸型繊維における超高速金属イオン吸着性は、前者の繊維においては、塩の水溶液(pH 5 前後)ならびにアンモニア塩基性条件下(pH 10 前後)で、後者の繊維においては塩の水溶液(pH 5 前後)でのみしか証明されていないことである。実用化を議論するためには、さらに広い pH 範囲に渡って金属イオンの吸脱着を検討する必要がある。本研究で開発した繊維においては、グラフトポリマー鎖の一端は基体繊維に固定されているが、他の一端は固定されていない。このことはグラフトポリマー鎖が完全に伸張した状態から結晶化した状態まで取り得る可能性があることを意味する。特に、グラフトされたポリマー鎖に弱酸性もしくは弱塩基性の官能基が固定されている場合、前者においては水溶液の pH が官能基の  $pK_a$  より小さくなると

その酸解離が抑制され固定電荷が消滅する。一方、後者では水溶液の pH が官能基の  $pK_a$  より大きくなると官能基へのプロトン付加が抑制され固定電荷が消滅する。官能基を有するグラフトポリマー鎖が固定電荷をなくした場合、固定電荷間の静電反発がなくなるのでグラフトポリマー鎖は伸張した状態を保つことができず、コイル状あるいは極端な場合基体繊維を核として結晶化することも起こりうる。このような状況下では官能基は金属イオンの捕集に有効に機能できなくなるものと推察される。そのため、今後、広範囲の pH 条件下における吸着挙動を詳細に検討していく必要がある。一方、橋架けされた三次元網目構造を有する樹脂においては官能基が固定されたポリマー鎖の両端が橋架けによって固定されているために、この鎖状ポリマー部位の極端な収縮あるいは結晶化の可能性は低い。事実、Zr(IV)や Fe(III)などの吸着においては、上述の現象が起こりうることを示唆する知見が得られている。

また、本研究の過程で各種ビニルモノマーの電子線前照射グラフト重合を行ったが、懸濁重合法では容易に重合可能なビニルモノマーの場合でもグラフト重合の収率が極端に低くなる場合など高分子合成化学の観点から極めて興味深い現象も見いだしたが、本来の研究目標から逸脱するので詳細な検討を断念せざるを得なかった。以上の点について、後続する諸君が検討を続けてくれればと願って本論文を結ぶ。

## 謝辞

本論文は平成8年から平成13年までの6年間熊本大学工学部物質生命化学科において研究した成果に基づいて構成されたものです。本研究を進めるにあたり、終始変わらぬご指導をくださいました城昭典教授に心から感謝し、厚くお礼申し上げます。

本研究の一部は日本原子力研究所 高崎研究所において実施した実験成果を基にしており、放射線グラフト重合の基礎から応用まで親身にご指導くださいました同研究所材料開発部照射利用開発室 須郷高信室長に厚くお礼申し上げます。

本論文の研究指導委員および論文審査委員としてご指導、ご助言をくださいました平山忠一教授、野中敬正教授、広瀬勉教授ならびに井原敏博講師に深く心から感謝申し上げます。また、山部和則助手ならびに首藤健富技官に実験の便宜をはかっていただきました。ここに心から感謝を申し上げます。

樹脂合成ならびにその構造解析にご助力をいただきました Wroclaw 工科大学の Andrzej W. Trochimczuk 準教授に、心から感謝を申し上げます。また、ホスホン酸型繊維の重金属イオン吸着特性の解析にご助力いただきました Ege 大学工学部の Mustafa Demircioglu 博士ならびに Nalan Kabay 教授に、心から感謝を申し上げます。放射線グラフト重合については、千葉大学工学部 斎藤恭一助教授ならびに斎藤先生の研究グループの学生諸氏との議論により、理解を深めることができました。ここに感謝の意を示します。

日本原子力研究所における実験については、同研究所高崎研究所の多くの方々の支援を頂きました。特に、材料開発部照射利用開発室の方々、原研ベンチャー企業 環境浄化技術研究所の方々には放射線グラフト重合を利用し、いかにして社会に貢献していくか勉強させて頂きました。心より感謝申し上げます。また、電子線照射については照射施設管理課の課員の方々、特に真庭茂之氏に便宜をはかっていただきました。心より感謝申し上げます。熊本大学における実験では、田中圭一氏、小川誠治氏、齋藤憲一氏、木下智典氏、内村美紀子氏、松浦綾子氏、田上俊輔氏をはじめ、城研究室の大学院生ならびに学生諸氏

に多大な協力を頂きました。ここに深く感謝申し上げます。

本研究を進めるにあたり、グラフト重合の基体繊維を提供してくださいました倉敷繊維加工株式会社、ならびにクロロメチルスチレンモノマーを提供してくださいましたセイミケミカル株式会社の方々に深く御礼申し上げます。

末筆ながら、終始変わらぬ激励を故郷より送ってくださいました両親ならびに祖父母、兄、妹に感謝申し上げます。