

サブテーマ2 有害物質捕集高分子の開発

【概要】

グループ2では、シーケンシャル・ユース化新材料の開発として、有用・有害物質捕集システムの構築と種々の刺激応答性高分子材料の設計・合成を行った。その結果、「ポリビニルアルコール/ポリアリルアミン系からなる物質捕集繊維」は実用化の検討まで進行し、「新しい刺激応答性を用いた微量金属や環境ホルモン吸着剤」では今までにない新技術を創出でき、そして「次世代の高分子材料創製のための技術」では基礎研究として世界的にも通用する大きな進歩が見られた。

【はじめに】

環境中に存在する有用ないし有害物質を捕集するために、従来は、凝集剤を用いた沈殿法、吸着剤を用いたカラム法など、専用設備の設置が必要な方法を使用してきた。これらはさらに、処理が複雑なばかりでなく、処理液の廃棄なども困難であった。そこで、本グループは、簡易設備で迅速・選択的にかつシーケンシャル・ユース型で有用・有害捕集できる方法を見いだすために、新しい高分子材料を開発することにした。しかも従来の材料や手法を組み合わせるのではなく、新しい刺激応答性材料や選択的捕集用材料の設計・合成から着手した。以下の3つの項目に分けて説明する。

【各論】

1. ポリビニルアルコール/ポリアリルアミン系からなる物質捕集繊維

右図に示すポリアリルアミンは、金属イオンと錯体を作ることが知られていたが、物理的強度が弱く、これまで吸着材には使用できなかった。そこで我々は、ゲル化や繊維化が可能な親水性ポリマーと安定な高分子コンプレックスを作らせることにより、様々な形態の吸着材の作製を行った。

得られたブレンドポリマーの単繊維は、金、白金、銀、銅、パラジウムなどの金属イオンを容易に吸着することがわかった。さらに、pHを変化するだけで、容易に脱着、再生が可能なことも明らかにした。特に脱着の効率は従来のイオン交換樹脂に比べて極めて高く、希アルカリ水を通液させるだけで高速脱着した。

また、大量生産を目指して製作の容易なコーティング繊維を県内の企業と共同で試作した。回収試験装置も、ラボスケールから右下写真のような大きなスケールのものに替え、金イオンの吸脱着の試験を繰り返した。その結果、綿糸にコーティングした繊維を用いても、高効率で

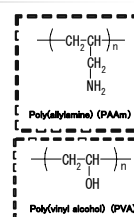
1-1. ブレンドポリマー吸着材の探索

▶ ポリアリルアミン: PAAm

構造中のアミノ基(-NH₂)が、水溶液中の金属イオンまたは金属化合物イオンと容易に結びつく。

▶ 親水性ポリマー: (PVA)

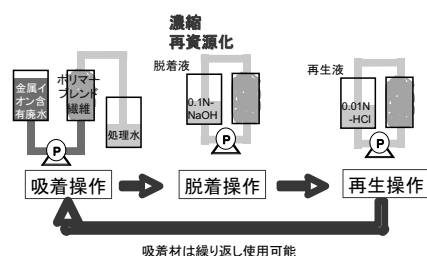
水との親和性が高く、水中でも形状を保持できる(親水性)。また、様々な形状に成形できる。



PVA材料の内部に、PAAmを高分散し、金属イオン吸着性を持つブレンドポリマー材料を作製した。

金属イオン吸着・脱着・再生のプロセス検討

水溶液と接触させることにより液中の目的物質を容易に吸着可能



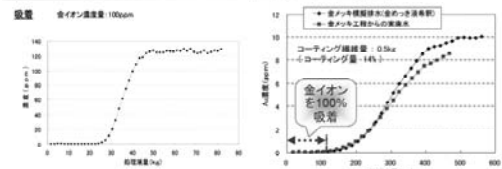
金イオンの吸脱着が観測され、模擬廃液(金メッキ液希釈液)のみならず、金メッキ工程からの実廃水においても同様な高効率の吸着がみられることがわかった。

現在は、貴金属リサイクル企業と捕集・回収システムを検討中であり、滋賀県産業支援プラザのコーディネーションのもとで、県内の東北部工業技術センターが実用化を検討している。

ブレンドポリマーコーティング繊維



金メッキ模擬排水(金メッキ液希釈)による吸着試験 金属イオンの捕集



2. 新しい刺激応答性を用いた微量金属や環境ホルモン吸着剤

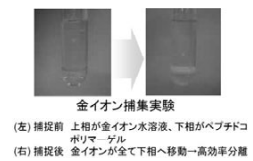
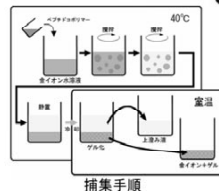
従来にはない新しい刺激応答性高分子材料を設計し、微量金属や環境ホルモンの吸着を検討した。ポイントは高感度な刺激応答性の構築であり、その結果、わずかな刺激(例えば、20℃程度の温度変化)での吸脱着が可能となった。

右図にはペプチドコポリマーを用いた金イオンの吸着実験の結果を示す。新規高分子材料として設計したのはペプチドを用いたトリブロック型ポリマーであり、機能性付与と共に環境への負荷が小さな材料を選択した。右図に示すように20℃程度冷却するだけで、選択的にゲル化(相分離)が起こり、金イオンが選択的に捕集できることが確認できた。さらに本材料の合成法を確立させ、類似のpH応答型ペプチドコポリマーを用いた貴金属の分別捕集(金、白金、パラジウム)も行った。

一方、環境ホルモンの吸着材は、ポリスチレンビーズに温度応答性ブロックポリマーをグラフト状に導入して作製した。右図に示すように60℃で極めてシャープに吸着できるだけでなく、室温の水を流すだけでほぼ定量的に脱着することもわかった。作製法も含めて、従来にない新しいシステムである。

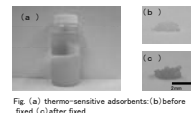
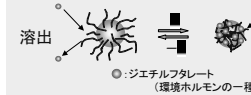
2-1. 廃液から微量金属を選択捕集する ペプチドコポリマー

温度応答性ペプチドコポリマーの構造

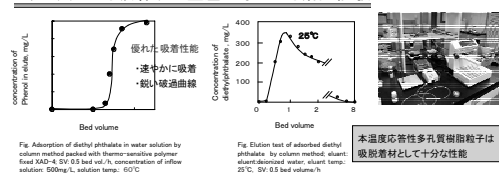


2-3. 室温の水を流すだけで再生できる 環境ホルモン吸着剤の開発

<温度応答性吸着材 粒子表面での吸着>



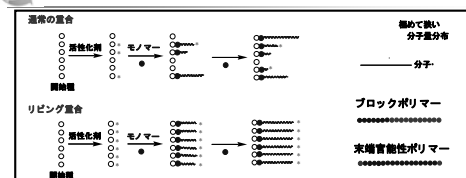
カラム法による吸着及び室温の水による溶出試験



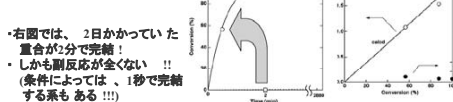
3. 次世代の高分子材料創製のための技術

従来の高分子合成法と異なり、添加塩基型リビングカチオン重合という当研究室オリジナルな手法により、従来難しいとされていた形(構造)や長さ(分子量)の制御された新規ポリマーの合成を検討した。特に、次世代への基礎技術研究として、大量合成可能な超高速合成系、および環境に負荷の小さな触媒系を新しく見いだした。

3-1. 環境への負荷の小さな重合系の開発



例1) 超高速リビング重合



・右図では、2日かかっていた重合が2分で完結!
・しかも副反応が全くない!!
(条件によっては、1秒で完結する系もある!!!)

右図に結果の概要を示す。超高速重合系では、10種類以上の金属ハロゲン化物及び種々の添加塩基を検討した結果、従来数時間から1週間かかっていた重合が数分(最速の系では1-2秒)で終了できるようになり、大量合成への大きな一歩となった。また、環境への負荷の小さな系として、AlやSnではなく、Feを用いた系、特に酸化鉄(赤さびや砂鉄)の使用を検討した。イオン重合でこのような不均一なリビング重合自体例がなかったが、最適条件下では右図のように極めて長さや構造が制御されたポリマーが得られただけでなく、触媒のリユースや磁石による触媒の除去など、従来にはない新しい可能性も明らかになった。

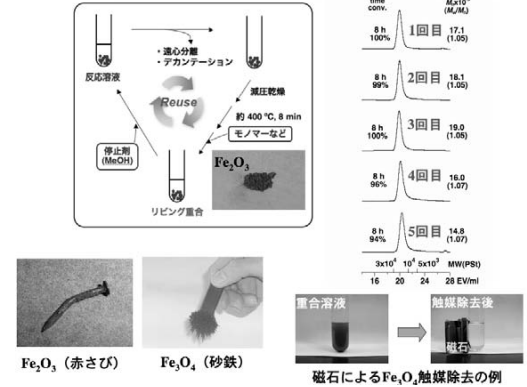
これまでのポリマーはいずれも直鎖状であったが、右図のような星型ポリマーや dendritic などの新しい形態のポリマーが合成できると、刺激応答性や物質捕集などに非常に有効である。我々は、それらの選択的・定量的合成法を初めて見いだすだけでなく、高感度な刺激応答性やリユース可能な金ナノ微粒子触媒の合成を可能にした。

さらに、様々な刺激に高感度に応答する材料も合成した。例えば、1°Cの温度変化、一滴の水、pH 0.1の変化でポリマーが形態を変化させられるようになり、ブロック重合と組み合わせた系では、そのわずかな刺激で系全体が瞬時にミセル化やゲル化することも見いだした。

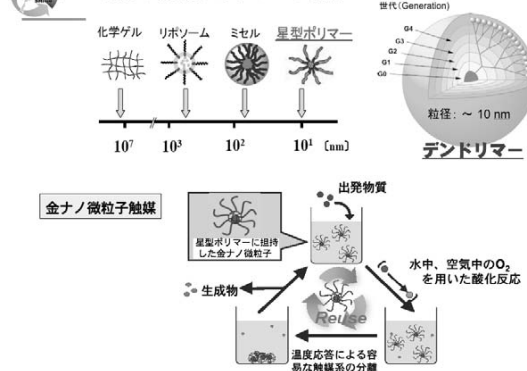
【まとめ】

以上のように、平成 15 年から開始した事業期間内に、事業化へ繋がる結果、従来の概念とは異なる新技術、次世代のための基礎技術を創出することができ、テーマが完了した。

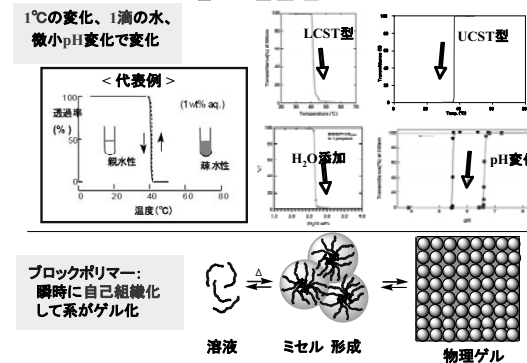
例2) 酸化鉄による不均一リビング重合



3-2. 新しい形態のポリマーの開発



3-3. 種々の刺激に高感度に応答する各種刺激応答性ポリマーの開発



研究テーマ：2

新しい高分子の合成と排水中の有用・有害物質の捕集

研究リーダー： 大阪大学大学院理学研究科 青島貞人
共同研究者： 大阪大学大学院理学研究科 金岡鍾局
滋賀県立大学工学部 谷本智史、徳満勝久
福井大学工学部 橋本 保、杉原伸治
大阪府立大学大学院工学研究科 河野健司
積水化学工業(株) 郡 悌之
東洋紡績(株) 大田康雄
滋賀県東北部工業技術センター 中島啓嗣、土田裕也
雇用研究員： 上坂貴宏、藤巻英夫

1



新しい形態のポリマーによる選択的な捕集・回収技術

何が問題か？

環境ホルモンや重
金属イオンの回収
は、

⇒ 処理が複雑！

⇒ 処理液の廃棄が困難！



何を解決するのか？



新機能を持つ高分子材料による
工場廃液の浄化装置

競合技術は？



金属キレート材、イオン交換樹脂、など

何が利点か？



有用物質(貴金属)の選択的捕集、
回収物質の再利用、安全性、など



概要

1. ポリビニルアルコール／ポリアリルアミン系から成る物質捕集繊維：**実用化検討**

ブレンドポリマー吸着材の探索、金イオン吸着、脱着特性
単繊維、コーティング繊維、回収試験装置、実廃水を用いた検討

2. 新しい刺激応答性を用いた微量金属や環境ホルモン吸着材：**新技術創出**

温度応答性ポリペプチドコポリマーの合成、金イオン捕集
pH応答性、貴金属分別捕集、室温の水を流すだけで再生可能

3. 次世代の高分子材料創製のための技術：**基礎研究**

環境への負荷の小さな触媒、高速合成、リユース可能な触媒
酸化鉄、新しい形態(星型)のポリマー、新しい刺激応答性

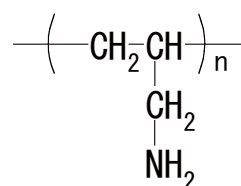
3



1-1.ブレンドポリマー吸着材の探索

➤ ポリアリルアミン：PAAm

構造中の**アミノ基(-NH₂)**が、水溶液中の金属イオンまたは金属化合物イオンと容易に結びつく。

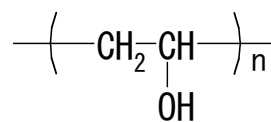


Poly(allylamine) (PAAm)

➤ 親水性ポリマー：(PVA)

水との親和性が高く、水中でも形状を保持できる(親水性)。

また、**様々な形状に成形できる**。

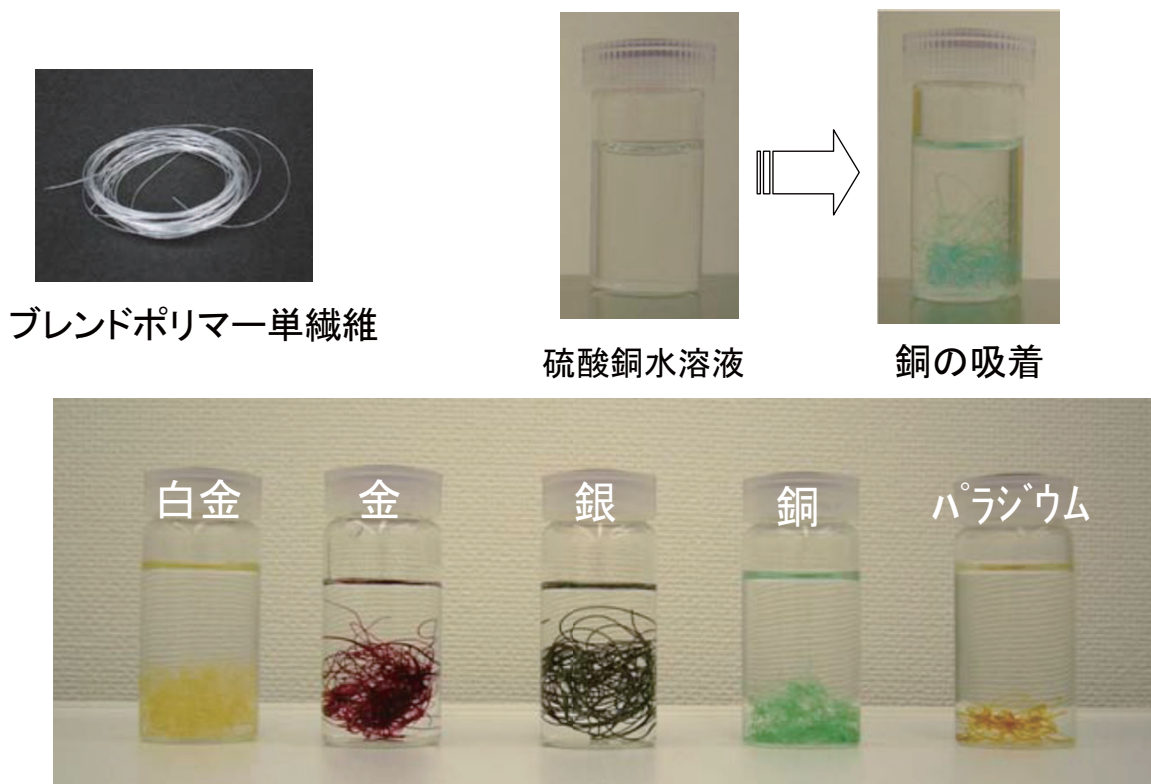


Poly(vinyl alcohol) (PVA)

PVA材料の内部に、PAAmを高分散し、金属イオン吸着性を持つブレンドポリマー材料を作製した。

4

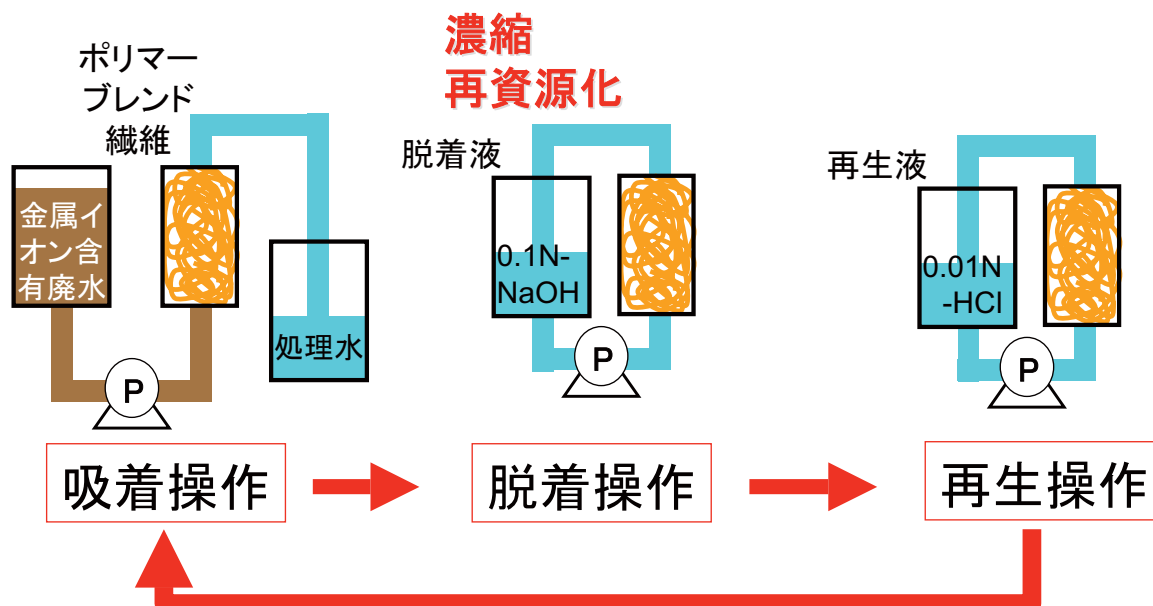
(i) ブレンドポリマー単繊維による金属イオン吸着の例



5

(ii) 金属イオン吸着・脱着・再生のプロセス検討

水溶液と接触させることにより液中の目的物質を容易に吸着可能

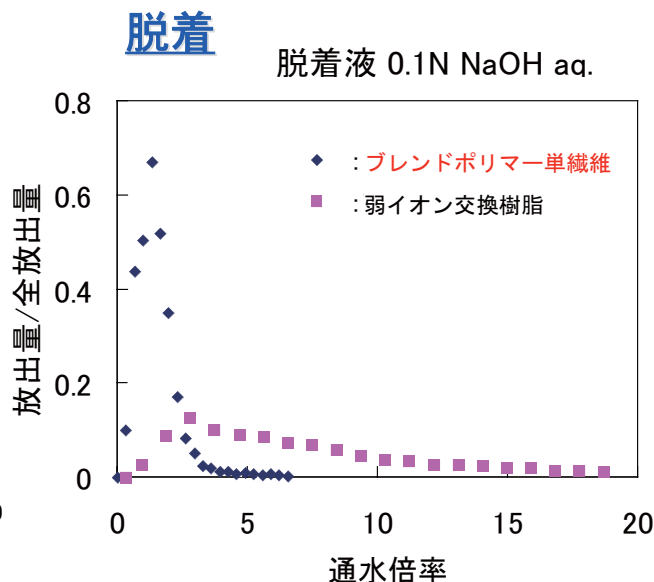
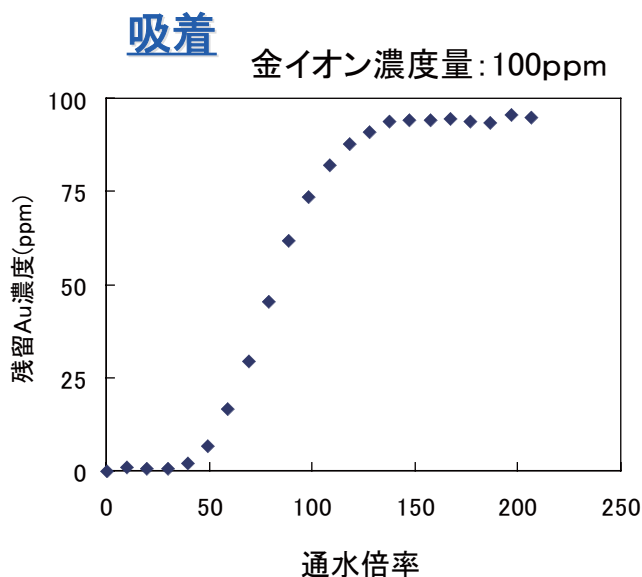


吸着材は繰り返し使用可能

6

1-2.ブレンドポリマーによる金イオン捕集 (単繊維)

ブレンドポリマー単繊維をカラムに充填し、金イオン含有液を通液させた。



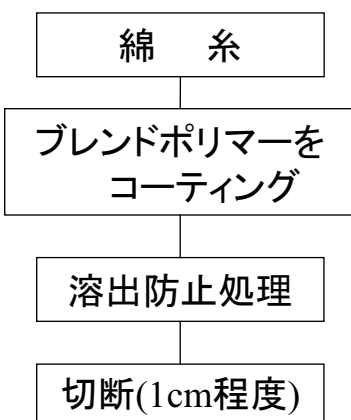
ブレンドポリマー単繊維は、弱イオン交換樹脂に比べて、脱着特性が非常によい。

7

(i)ブレンドポリマーコーティング繊維の試作

ブレンドポリマー単繊維は大量生産が難しいので、製作の容易なブレンドポリマーコーティング繊維を試作し、実用化試験に使用した。

◎試作工程



ブレンドポリマーコーティング繊維

単繊維に比べて、**コーティング繊維**は重量当たりの吸着量は少なくなる**が、吸着・脱着の速度が早い**という利点がある。

8

(ii)金イオン回収試験装置の概要

吸着

ブレンドポリマーコーティング繊維をカラムに充填し、金イオン含有液を通液させた。
 金イオン濃度量: 10~100 ppm
 通水速度(SV): 10~50 h⁻¹

脱着

脱着液: 0.1mol-苛性ソーダ
 通水速度(SV): 23h⁻¹
 通水時間: 1h

再生

脱着液: 0.01mol-塩酸
 通水速度(SV): 23h⁻¹
 通水時間: 1h

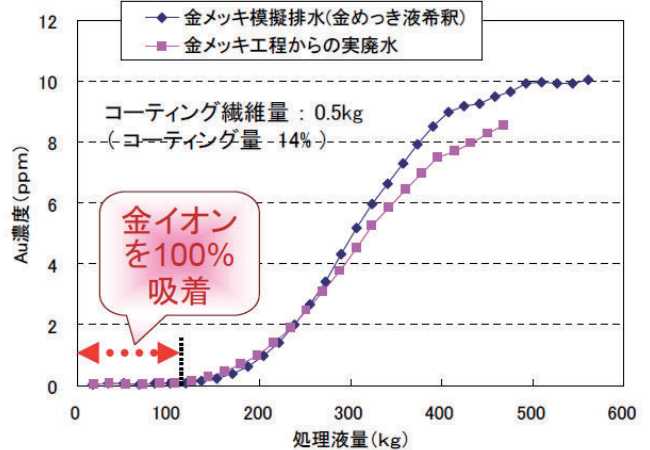
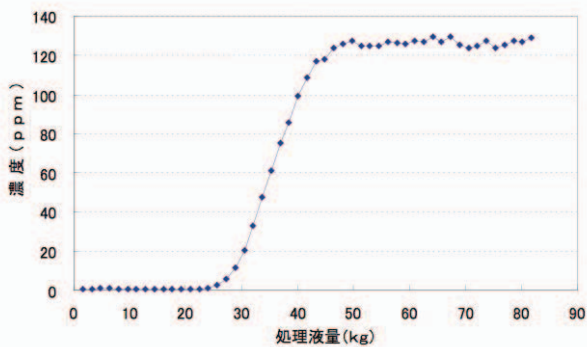


9

金メッキ模擬排水(金メッキ液希釈)による吸着試験 金属イオンの捕集

吸着

金イオン濃度量: 100ppm



< 1章のまとめ >

- 排水中の金、銀等の金属イオンを吸着でき、pH変化で脱着させることによって、繰り返し利用できる新規のブレンドポリマー繊維を開発した。
- 製品化検討のため、ブレンドポリマー単繊維やブレンドポリマーコーティング繊維を一定規模で試作した。
- 試験プラントを製作し、上記のブレンドポリマーコーティング繊維を充填し、模擬排水(金メッキ液希釈)中の金イオンを吸着・脱着する繰り返し試験を行い、ラボ試験と同等の性能が得られることを確認した。
- 半導体工場金メッキ工程から出る実廃水を利用して同様な試験を行い、実用できる技術であることを確認した。

捕集・回収処理
システム検討

貴金属
リサイクル企業

東北部
工業技術
センター

材料改良検討

ブレンドポリマー
コーティング繊維
製造

滋賀県中小企業

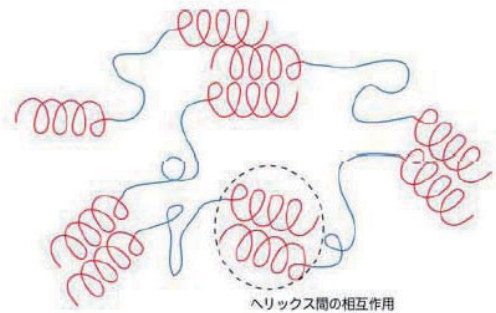
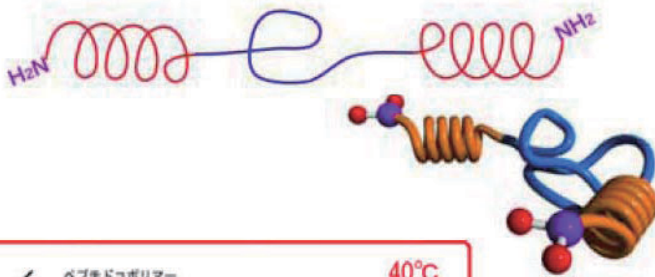
共同研究



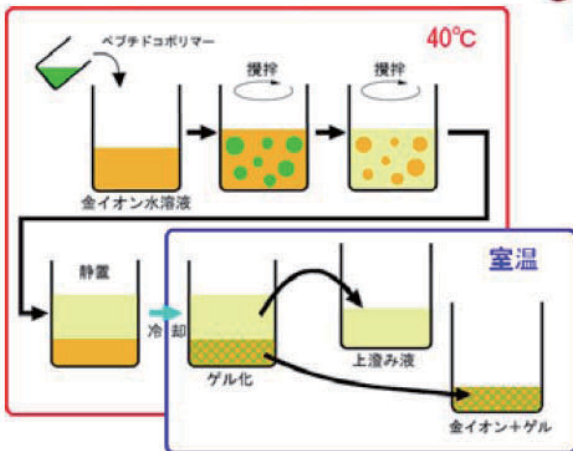
(財)滋賀県産業支援
プラザ
(コーディネーション)

2-1.廃液から微量金属を選択捕集する ペプチドコポリマー

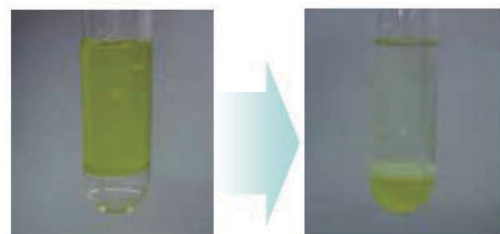
温度応答性ペプチドコポリマーの構造



ペプチドコポリマーのゲル化概念図



捕集手順



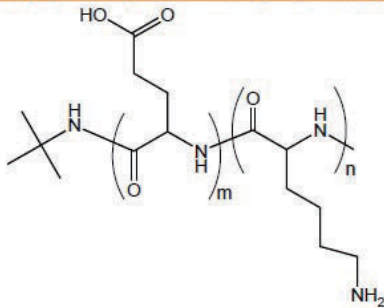
金イオン捕集実験

(左) 捕捉前 上相が金イオン水溶液、下相がペプチドコポリマーゲル

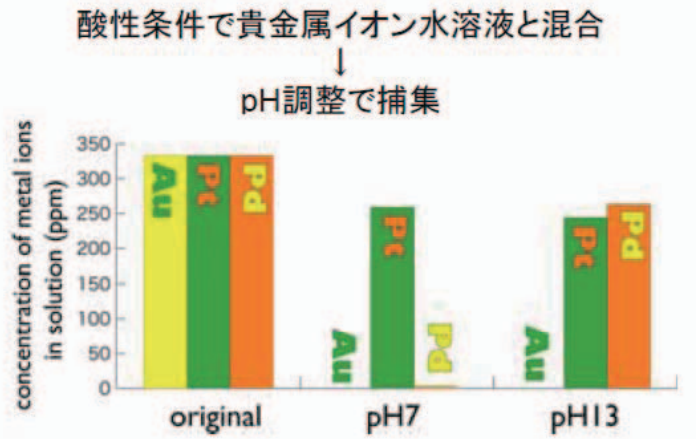
(右) 捕捉後 金イオンが全て下相へ移動→高効率分離

2-2.pH応答型コポリペプチドの合成と 貴金属の分別捕集

pH応答型コポリペプチドの構造



(左) 金イオン水溶液
(右) ペプチド材料が金イオンを捕集→沈殿



貴金属混合溶液からの分別捕集実験

pH7 : 金とパラジウムを選択捕捉した。
pH13 : 金のみに選択性を示した。

2-3.室温の水を流すだけで再生できる 環境ホルモン吸着剤の開発

<温度応答性吸着材粒子表面での吸着>

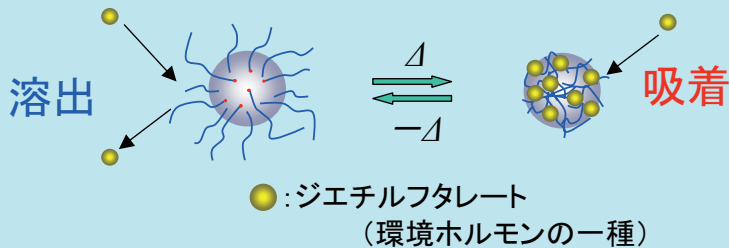


Fig. (a) thermo-sensitive adsorbents: (b) before fixed (c) after fixed

カラム法による吸着及び室温の水による溶出試験

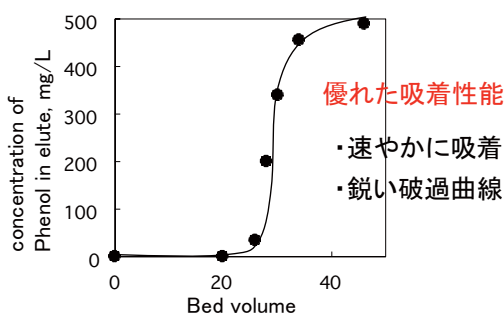


Fig. Adsorption of diethyl phthalate in water solution by column method packed with thermo-sensitive polymer fixed XAD-4; SV: 0.5 bed vol./h, concentration of inflow solution: 500mg/L, solution temp.: 60°C

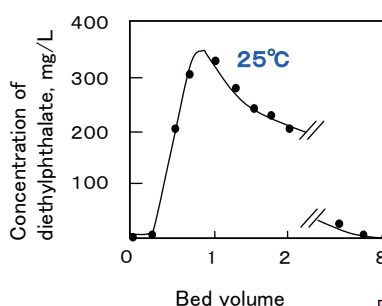


Fig. Elution test of adsorbed diethyl phthalate by column method; eluant: eluent: deionized water, eluant temp.: 25°C, SV: 0.5 bed volume/h



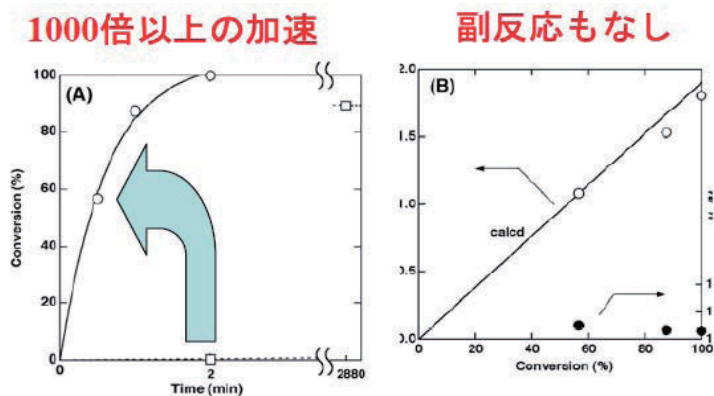
本温度応答性多孔質樹脂粒子は 吸脱着材として十分な性能

3-1.環境への負荷の小さな重合系の開発

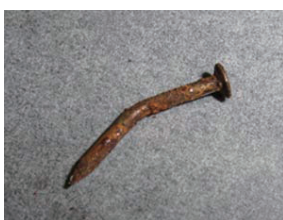
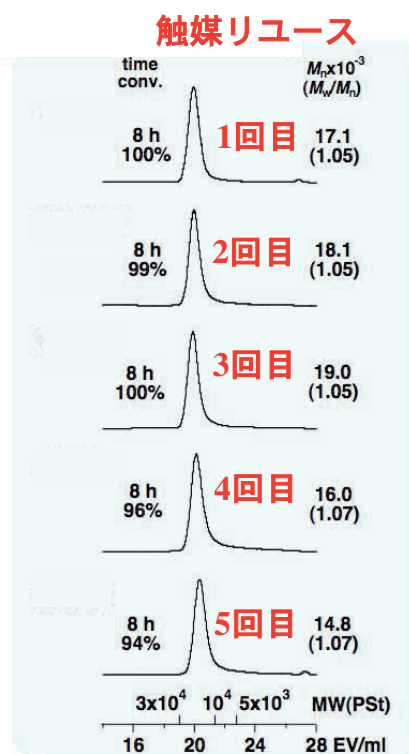
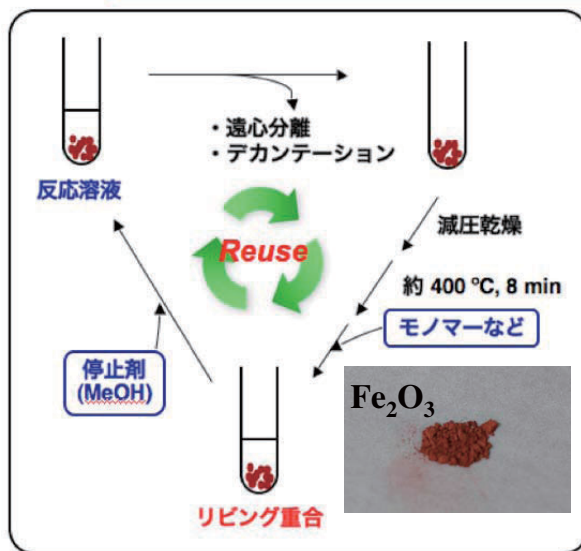
- (i) HCl によるリビング重合
(ルイス酸を使用しない系：メタルフリー触媒)
- (ii) 環境にやさしい触媒系（塩化鉄など、超高速系）
- (iii) リユース可能な酸化鉄による不均一リビング重合
(金属酸化物、リユース可能)

例1) 超高速リビング重合

- ・右図では、2日かかっていた重合が2分で完結！
- ・しかも副反応が全くない!!
(条件によっては、1秒で完結する系もある!!!)



例2) 酸化鉄による不均一リビング重合



Fe₂O₃ (赤さび)

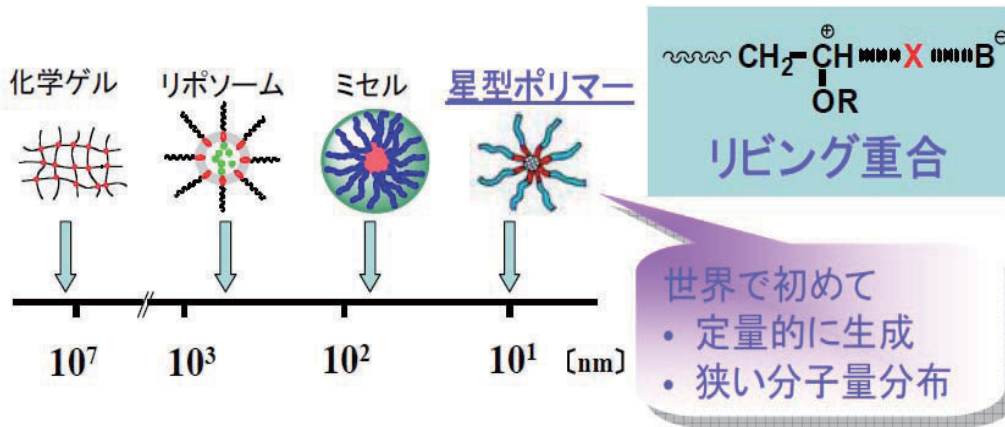


Fe₃O₄ (砂鉄)

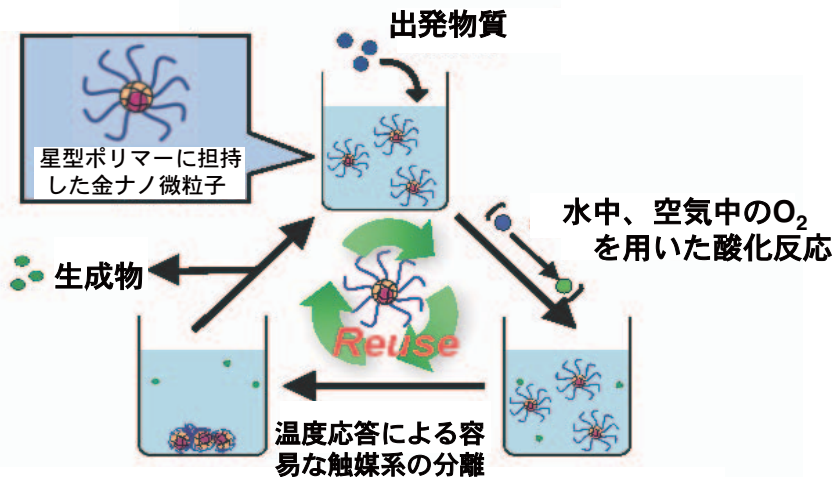


磁石によるFe₃O₄触媒除去の例

3-2.新しい形態のポリマーの開発

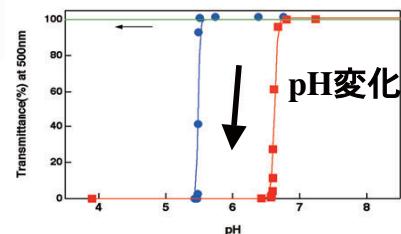
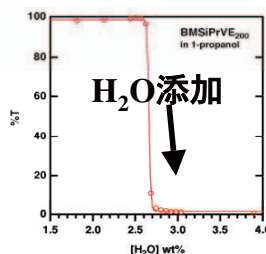
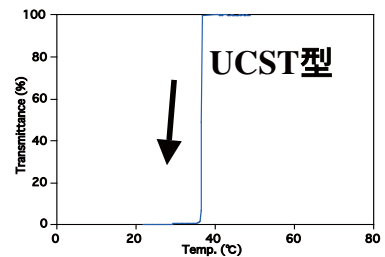
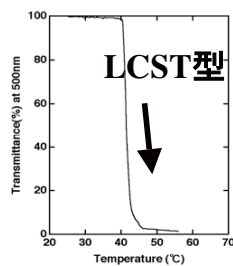
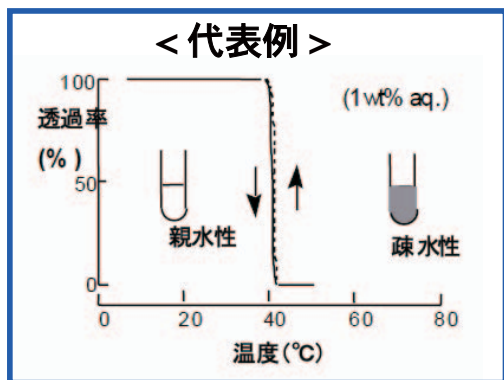


金ナノ微粒子触媒



3-3.種々の刺激に高感度に応答する各種刺激応答性ポリマーの開発

1°Cの変化、1滴の水、
微小pH変化で変化



瞬時に自己組織化
して系がゲル化

