

修士論文

## 不溶性凝集剤の合成

Preparation and Properties Of Insolubility Polymer Flocculant

高知工科大学大学院 工学研究科 基盤工学専攻 博士課程前期

環境システムコース 地球環境講座

長崎 恵子

2003 年

# 目次

|                                       |       |
|---------------------------------------|-------|
| 1章 緒言                                 | ...2  |
| 2章 セルロースへの官能基導入                       | ...5  |
| 2-1 メタクリル酸グリシジルグラフトセルロースの合成           | ...6  |
| 2-2 メタクリル酸グリシジルグラフト再生PET繊維の合成         | ...7  |
| 2-3 メタクリル酸グリシジルグラフトセルロースへのアミノ基の導入     | ...7  |
| 2-4 メタクリル酸グリシジルグラフトセルロースへのポリアクリルアミド付加 | ...9  |
| 2-5 メタクリル酸グリシジルグラフトセルロースへの塩基性ポリマーの付加  | ...9  |
| 2-6 濁度による沈降測定                         | ...11 |
| 2-7 ろ過性能試験                            | ...13 |
| 3章 合成の結果および考察                         | ...15 |
| 3-1 メタクリル酸グリシジルグラフトセルロースの合成           | ...15 |
| 3-1' メタクリル酸グリシジルグラフト再生PET繊維の合成        | ...17 |
| 3-2 メタクリル酸グリシジルグラフトセルロースへのアミノ基の導入     | ...17 |
| 3-2-1 濁度による沈降測定                       | ...19 |
| 3-2-2 ろ過性能試験                          | ...23 |
| 3-3 メタクリル酸グリシジルグラフトセルロースへポリアクリルアミド付加  | ...24 |
| 3-3-1 濁度による沈降測定                       | ...25 |
| 3-3-2 ろ過性能試験                          | ...28 |
| 3-4 メタクリル酸グリシジルグラフトセルロースへの塩基性ポリマーの付加  | ...30 |
| 3-4-1 濁度による沈降測定                       | ...30 |
| 3-4-2 ろ過性能試験                          | ...33 |
| 4章 総括                                 | ...34 |
| 参考文献                                  | ...35 |

# 1章 緒言

現在利用されている排水処理剤は、有機高分子系、無機系に大別される。広く用いられているものに、有機高分子ではポリアクリルアミド、無機系では硫酸アルミニウム（硫酸バン土）などがあり、浄化に利用されている。これらの凝集剤は、排水中の安定な懸濁粒子を互いに凝集させる作用をもたらす。お互いに凝集した懸濁粒子は、その粒子サイズが増大し、水との分離が可能になる。産業排水処理施設などに多用されている高分子凝集剤は、そのイオン性別に分類すると、アニオン性、弱アニオン性、ノニオン性、カチオン性の4種類に分けられる。これらの各イオン性凝集剤は、その適用性、効果が異なる。凝集剤として、主に用いられているポリアクリルアミドは、排水処理過程におけるろ過段階でろ過速度が遅く、また、そのろ過された汚泥（脱水ケーキ）の含水量が多いという欠点がある。この欠点は、凝集剤として用いられるポリアクリルアミドの特性（高分子量、高親水性）に由来する。このため、脱水ケーキの含水量を下げる目的で、高分子凝集剤とセルロース誘導体との併用がされている。

本研究は、凝集剤の機能である凝集作用を保持し、かつ水との迅速な分離を行なうために、セルロース繊維の不溶性、不均一構造に着目し、この特性を活かして処理した水との分離を容易にする凝集剤の開発を意図したものである。

セルロースに凝集剤としての性能を付与することができれば、懸濁物を収着した後も十分な空隙を残し、かつ超高分子量の凝集剤の性能を保持させることが可能であると考えた。

一般的に、低分子量の試薬でも高分子を修飾すると、元の高分子の特性は失われる。いろいろな試薬でイオン性基をセルロースに導入し

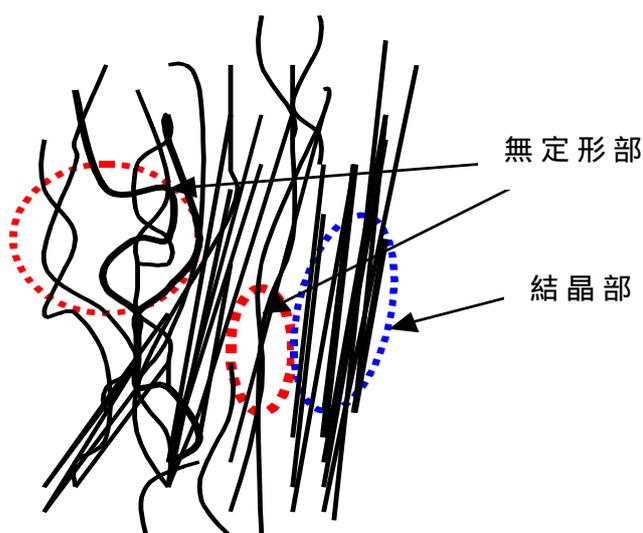


Fig.1 Cellulose 繊維構造

た予備的実験から、不均一な反応によってセルロース繊維の表面あるいは無定形部分から化学修飾されセルロースが剥離する結果が得られた。この傾向は、修飾が進むにつれて顕著になる。

本研究のもう一つの目的は、廃パルプや短繊維パルプのような低グレードセルロースに付加価値を与えることであり、上記の単なる化学修飾を利用することはできない。このため、本論分では凝集作用をもつ長鎖高分子をセルロースに導入することを考えた。この方法によりセルロースの不溶性を残しつつ、凝集効果のある目的物が得られると考えられる。具体的には、レドックス重合の手法を利用して、セルロースに反応性の側鎖高分子を導入し、別途合成した目的の機能性側鎖を反応させ目的物を得る方法を選んだ。このように、2段階反応を採用したのは、短繊維パルプを用いた場合のセルロース分子の溶解または微小懸濁物として分散することを防ぐため、橋かけ反応を同時に行なわせるためである。また、この反応によって、目的に応じた多種多様な凝集剤が自在に調製できる。

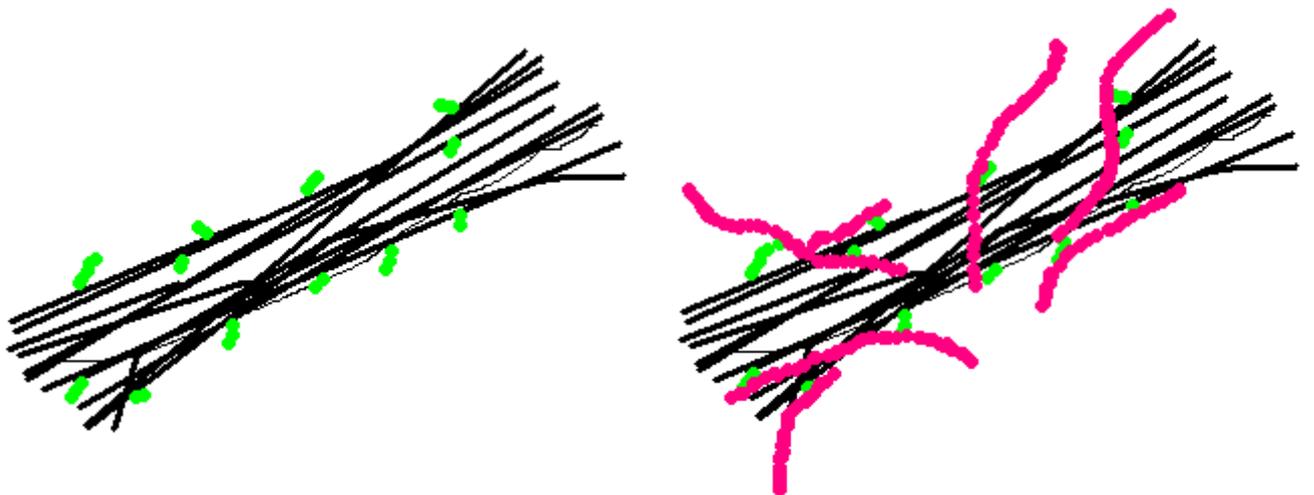


Fig. 2 短鎖状（左）、長鎖状（右）高分子を導入したグラフトセルロース凝集剤

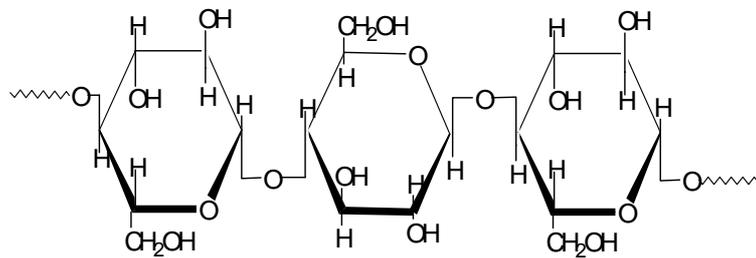


Fig. 3 Cellulose の不均一構造およびセルロース構造

本研究で注目したセルロース( $C_6H_{10}O_5$ )<sub>n</sub> は、グルコースの縮合重合からなり、  
 $-CH_2OH$  側鎖をもつ。この位のプロトン引き抜きによる Redox 系のグラフト重  
 合を利用することで、容易に枝ポリマーの導入が可能である (Fig.3)。本研究  
 ではホモポリマーの生成が無い、このグラフト重合を用いることにした。また、  
 グラフトするモノマーを選択する (イソプロペニル型モノマー) ことで、その  
 熱分解による回収が可能である。また、本研究で使用したメタクリル酸グリシ  
 ジル Glycidyl Methacrylate [GMA,  $CH_2:C(CH_3)COOC_3H_5O$ ] は、高反応性のエポキシ  
 基を保持する。エポキシ基の開環反応を利用してさらに多種多様な枝を導入す  
 ることができる。GMA をセルロースにグラフトすることで合成が可能である反応  
 を Fig.4 に示す。

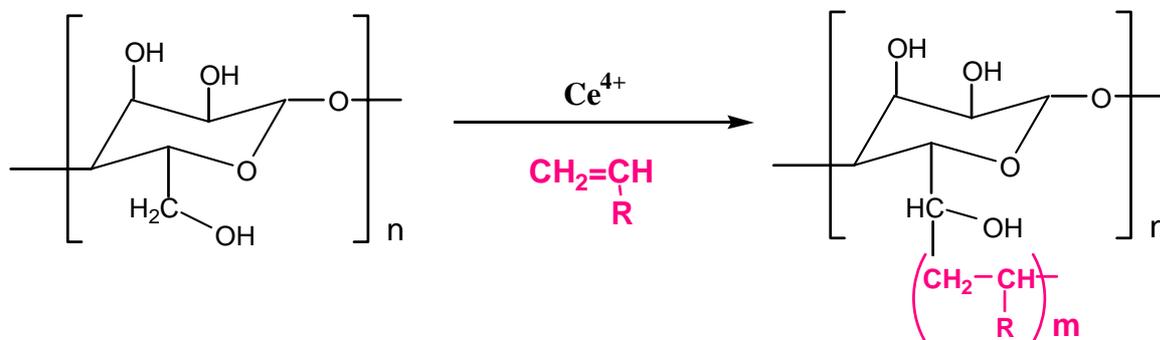


Fig. 4 cellulose へのグラフト重合

## 2章 セルロースへの官能基導入

はじめに

本研究の目的である凝集機能をもった長鎖のポリマーを導入するに先立ち、比較のために低分子試薬を導入した。具体的には、セルロースの染色性を向上させるためによく用いられている、短鎖の4級化アンモニウム化合物を選んだ。しかし、本研究では使用したパルプで反応の進行とともにセルロースの脱離が認められ、本研究が目指す水と容易に分離し脱水しやすい、かつ安全な凝集剤とはなりえなかった。そのため、長鎖のモノマーの導入を試みた。

### \* 材料および試薬

セルロースは NBKP パルプ（広葉樹林），メタクリル酸グリシジル Glycidyl Methacrylate (GMA)  $\text{CH}_2:\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOC}_3\text{H}_5\text{O}$ ，クロロ酢酸  $\text{CH}_2\text{ClCOOH}$ ，ジエチルアミン  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ ，N,N,N'，N'-テトラメチル-1,3-ジアミノプロパン，2,2-イミノジエタノールトリエチルアミン 2-アミノエタノール，トリメチルアミン，ジエチルアミン，n-プロピルアミン，クロロ酢酸アクリルアミド，アゾビスイソブチロニトリル (AIBN)，2,2'-アゾビス(2-アミジアノプロパン)，グルタルアルデヒド(GA)は関東化学製を，硝酸 2 アンモニウムセリウム  $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$ ，硝酸  $\text{HNO}_3$ ，アセトン  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ ，n-プロピルアミン  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ ，エタノール  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ，塩酸  $\text{HCl}$ ，水酸化ナトリウム  $\text{NaOH}$  はナカライテスク製を，N,N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド (DMPAA) は株式会社コーワ製を，水はイオン交換水を用いた。

## 2-1 メタクリル酸グリシジルグラフトセルロースの合成

所定量の硝酸 2 アンモニウムセリウム，イオン交換水，硝酸，アセトン，メタクリル酸グリシジル（GMA）を加え，攪拌した。この溶液にセルロース 20g を浸した。セルロースに溶液が含浸したのち，他の密閉容器に移し，常温にて反応させた。24hr 後ホモポリマーを除去するために，イオン交換水，エタノールで洗浄し 80 で乾燥し，GMA 重合セルロースのグラフト率，重合率の変化を求めた。以後，本文中のメタクリル酸グリシジルグラフトセルロースを（cell-g-GMA）と表記する。

また，セルロース 20g，GMA 10g，イオン交換水 10ml およびアセトン 10ml，硝酸 2 アンモニウムセリウム 0.5g，硝酸 2g を基準とし，このうち，硝酸量を変化させ，グラフト率，重合率の変化を求めた。

グラフト率および重合率は次の式で求めた。

グラフト率(%)=合成後セルロース重量/原料セルロース重量 × 100

重合率(%)=(合成後セルロース重量 - 原料セルロース重量)/モノマー重量 × 100

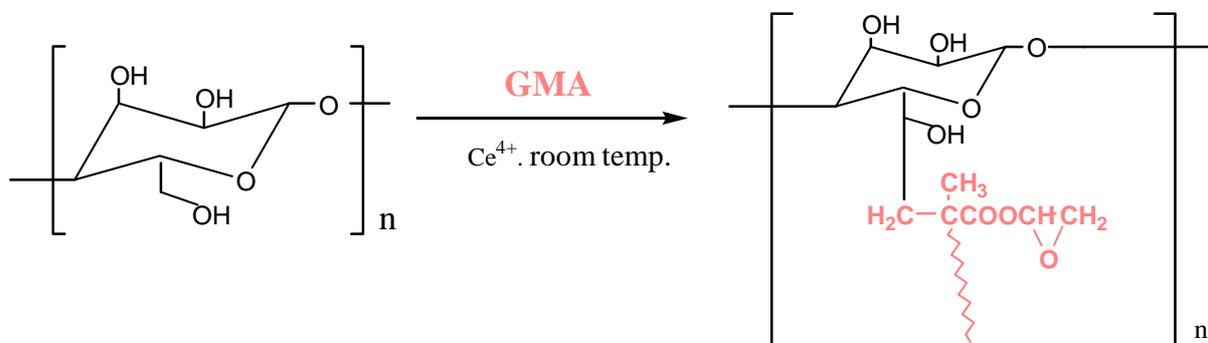


Fig.6 cellulose-GMA グラフト重合反応

また、(cell-g-GMA)1g に 0.01N 塩酸 60cc を加えて攪拌した。これを 24hr, 48hr ごとに分取, 0.01N 水酸化ナトリウムによって中和滴定した。(cell-g-GMA) 中のエポキシ基は塩酸により開環する。この際, 開環反応に費やされた塩酸量とエポキシ基の量は等量であり, 残存する塩酸量を規定水酸化ナトリウムによって中和滴定することで, セルロースへの GMA 重合量を求めた。これは, 定量ポンプ(コールパーマ送液定量ポンプ, ヤマト化学), pH メーター(DIGITAL pH METER V SERIES, HM-35V, TOA electronics LTD.), データロガー(DATA CONVERTER AP-500type, ANRITSU METER CO., LTD) を組み合わせて自動滴定を行なった。

## 2-2 メタクリル酸グリシジル重合再生 PET 繊維の合成

poly (ethelene terephthalate), PET 繊維は, セルロースと異なり, その繊維構造が崩れることはない。このことは, グラフト重合した高分子の枝が外れることがないため, 凝集剤の安全性をさらに高めることを可能にする。また, 再生 PET 繊維の再利用にも期待できることから, 再生 PET 繊維へのグラフト重合を試みた。GMA 重合セルロースと同様の操作で, 再生 PET 繊維へのグラフト重合を行った。

## 2-3 (cell-g-GMA) へのアミノ基の導入

セルロースへ GMA を導入したセルロースに, アミノ基を導入した。付与させるアミンとして, まず, 2,2-イミノジエタノールトリエチルアミン 2-アミノエタノール, トリメチルアミン, ジエチルアミン, n-プロピルアミンを試みた。所定量の (cell-g-GMA) をイオン交換水, アセトン, 各種アミンを加え, 攪拌した。12hr 後, イオン交換水で洗浄し, 80 °C で乾燥させ, 重量増加を求めた。また, セルロース中のアミノ基の量を, 中和滴定により求めた。(セルロース中のアミノ基を水酸化ナトリウムで処理し, 規定塩酸中にて攪拌した。これを 24hr ごとに一定量を分取, 残存する塩酸量を中和滴定により求めた。)

さらに、3級アミンの付与した (cell-g-GMA) とイオン交換水にクロロ酢酸を加えた後、水酸化ナトリウムで pH7~8 付近に調整し、攪拌を行った。

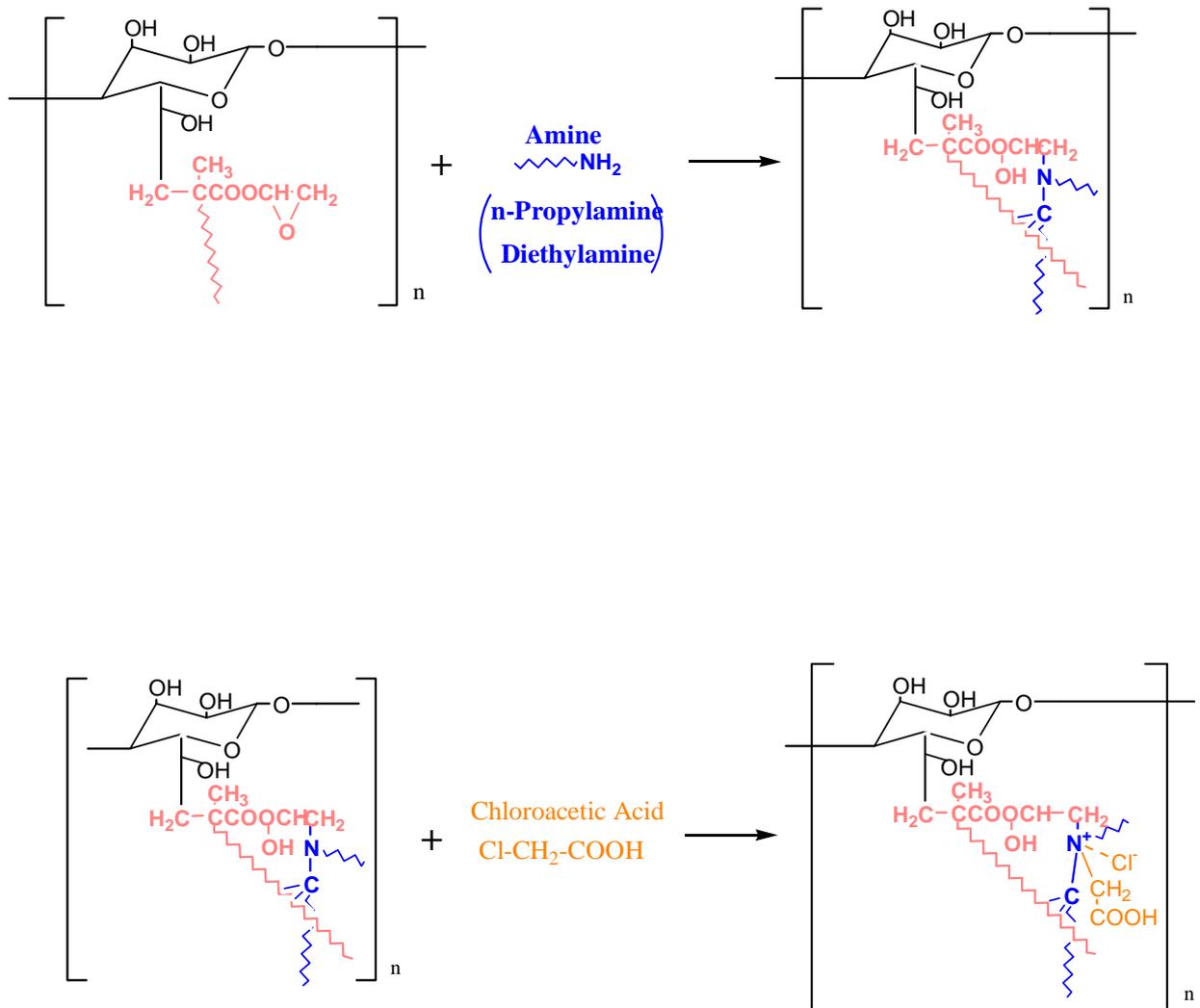


Fig. 7 (cell-g-GMA)へのアミノ基導入

## 2-4 (cell-g-GMA) へのポリアクリルアミドの付加

### \* ポリアクリルアミドの合成

アクリルアミド 100g とイオン交換水 200g を加え、開始剤に 2,2'-アゾビス(2-アミジアノプロパン) 0.3g を用い、窒素条件下、8hr、60℃ 湯浴中にて攪拌し、重合を行い合成した。重合溶液を大量のエタノールに注ぎ、ポリアクリルアミドを沈殿させ、沈殿を乾燥させた。

### \* ポリアクリルアミドの付加

所定量の (cell-g-GMA) に、イオン交換水とポリアクリルアミドを加え、8 時間攪拌した。多量のイオン交換水で洗浄し、ろ過後 80℃ にて乾燥させ、重量増加を求めた。また、(前述のアミノ基の付加と同様に)ポリアクリルアミドの付加量を中和滴定により求めた。アミド基を水酸化ナトリウムで処理し、カルボキシル基に変え(さらに規定塩酸中にて攪拌し、時間ごとに残存する塩酸量を)中和滴定により求めた。

## 2-5 (cell-g-GMA) への塩基性ポリマーの付加

### \* 塩基性ポリマーの合成

N,N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド (DMPAA) 100g とアクリルアミド 2.5g, エタノール 40g を加え、開始剤として、アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) を用い、窒素条件下、12hr, 60℃ 湯浴中にて反応し、共重合体 poly(AAm-co-DMPAA) を合成した。

\* 塩基性ポリマーの付加

所定量の GMA 重合セルロースに，イオン交換水と poly(AAm-co-DMAPAA)を加え，常温にて 8 時間攪拌した。多量のイオン交換水で洗浄し，ろ過後 80 ℃にて乾燥させ，重量増加を求めた。

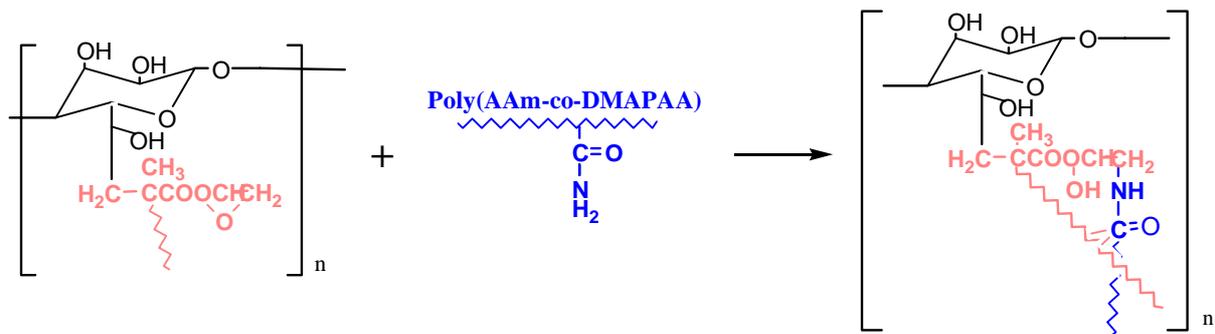
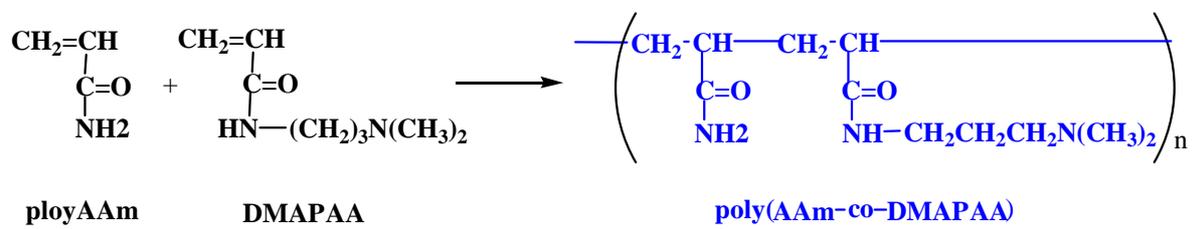


Fig.8 GMA 重合セルロースへの塩基性ポリマーの付加

## 2-6 濁度沈降測定

はじめに

本研究では、水との分離が容易である安全な凝集剤を目指し合成を行ってきた。水との分離が容易であったとしても、凝集剤として、有効かつ迅速な機能を保持していることが最重要である。そこで、合成したグラフトセルロースの性能について、懸濁液にグラフトセルロースを加えてからの濁度の経時変化を数値化して求めることにした。

### \* 材料，試薬および実験装置

カオリン（はくとう土）和光純薬工業製をイオン交換水に懸濁させ、一昼夜放置した後、液中懸濁粒子のみを分取、乾燥させ、再度一定濃度に調整し使用した。平均粒径は、7.8  $\mu\text{m}$ 、水はイオン交換水、ホモジナイザーは、NIHONSEIKIKAISHA AM-10、データロガーは、ANRITSU AM-7102 DATA COLLECTORを用いた。測定装置を Fig.9 に示す。

### \* 測定方法

合成したグラフトセルロースはどのような凝集剤としての性能を示すかカオリン懸濁液を用いて調べた。まず、グラフトセルロースを細かく刻んだものと、ホモジナイザーと所定量のイオン交換水を用い分散化させたものをセルロースサンプルとした。2g/L に調製したカオリン懸濁液 500m l にグラフトセルロース誘導体を添加し、10分攪拌した後、直径5 cm、長さ47 cm試験管に移し、カオリン懸濁液の沈降度を光度測定によって行った。具体的には、カオリン懸濁液500m lを加えた試験管の水面から下3.5 cm、13.5 cm、23.5 cmの合計3ヶ所、試験管を通過する光の強度の変化を一定時間測定した（Fig.9）。測定には、データロガーを用い、光の強度変化を電圧変化とし、その沈降状態を比較した。

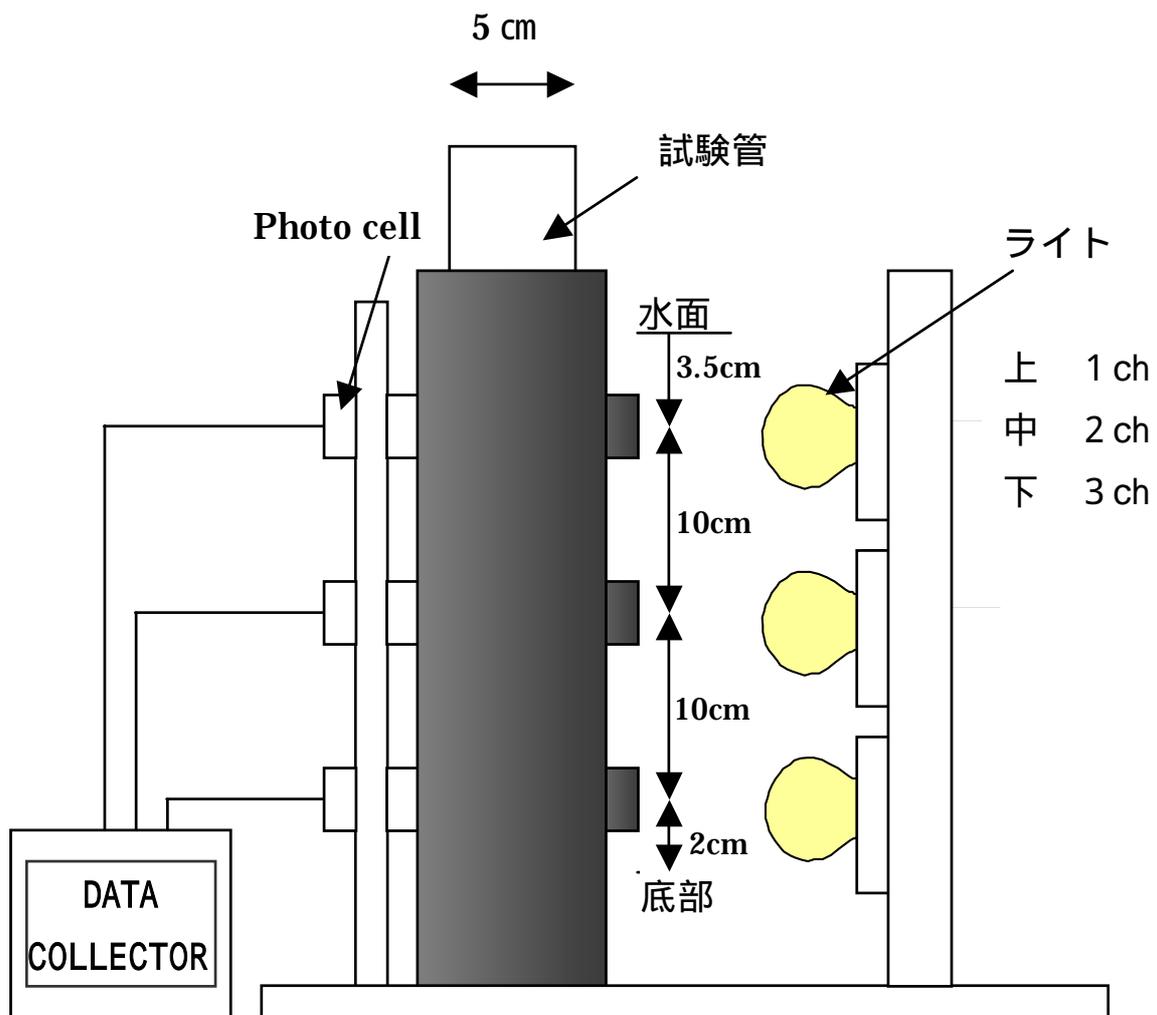


Fig.9 濁度計

## 2-7 ろ過性能試験

はじめに

高分子凝集剤は、その特性である粘稠性のために、凝集沈殿物の高含水をもたらしている。この高含水性によってろ過の際の目詰まりがおり凝集沈殿物処理の妨げとなっている。目詰まりの発生を抑制するために、本研究はセルロースの不均一構造および不溶性に着目した。セルロースへ凝集剤としての性能を付与し、懸濁物が収着しても、セルロースの保持する空隙により、迅速なるろ過が可能であると考え、セルロース側鎖に凝集作用のある長鎖高分子を導入してきた。ここでは、合成したグラフトセルロースを用いた場合のろ過試験を行い、ろ液量の経時変化から目詰まりを起こしているか否かの検討を行った。

### \* 測定方法

濁度沈降測定後のサンプルを攪拌、懸濁液を 250ml 試験管付きフィルターによりろ過し、ろ液量の時間経過を測定した。また、現在排水処理に一般的にもちいられている polyAAm, カオリン 2g/L, セルロース 1g/L, 懸濁液と同量のイオン交換水を比較のためにろ液量の時間経過を測定した。

この際、WHATMAN Glass Microfibre Filters GF/A 47mm (粒子保持能 1.6  $\mu\text{m}$ ) を用いた。また、紫外可視分光光度計 (UVmini-1240, SHIMADZU) を用い、ろ液濁度の波長 550nm における吸光度 (光散乱度) を測定した。(セルは SPECIAL PYREX CELL 10×10×45mm, TOSHINEIKO を使用した。)

ろ過する際、ろ液量及び経時変化から、用いたセルロース誘導体の目詰まり具合を求めた。これには、使用した懸濁液の流出体積、試験管付きフィルターの断面積、その液面の高さ、ろ過速度、フィルター通過後のろ液量および運動方程式を用い、目詰まり具合の指標を表す以下の式を考えた。

試験管つきフィルターによりによりろ過する際、懸濁液の流出体積  $V$  はその試験管の断面積  $S$  とその液面の高さ  $h$  に等しい。よって次の式が成り立つ。

$$dV = Sdh \quad \dots\dots\dots[1]$$

また、時間変化  $t$  における懸濁液体積の変化量  $V$  は、ろ過速度  $v$  (断面積当たり) に等しく、式 [1] より

$$v = \frac{dV}{dt} = \frac{Sdh}{dt} \quad \dots\dots\dots[2]$$

及び、密度  $\rho$ 、重力  $g$  における次の運動方程式より

$$\frac{1}{2} \rho v^2 = \rho gh$$

$$v = \sqrt{2gh} \quad \dots\dots\dots[3]$$

式 [2], [3] より、時間変化による  $t$  におけるその液面の高さ  $h$  の関係について、比例定数  $k = 0, t=0$  の時液面の高さ  $h_0$ 、及びフィルター通過後のろ液量  $V_{obs}$  を用い、フィルター部分での目詰まりがなければ

$$-\frac{dh}{dt} \propto \sqrt{h}$$

$$2(\sqrt{h} - \sqrt{h_0}) = -kt$$

$$\sqrt{V_0 - V_{obs}} - \sqrt{V_0} \propto -t$$

となる。ろ過の際、目詰まりを起こしていれば、流出量は

$$\sqrt{V_0} - \sqrt{V_0 - V_{obs}} \propto t$$

$\sqrt{V} \sim t$  は直線にならず  $\sqrt{V}$  の変化が小さくなる。

つまり、 $\sqrt{V} \sim t$  曲線から、目詰まりが起きているか否かの判断ができる。

## 3章 合成の結果および考察

### 3-1 (cell-g-GMA) の合成

セルロース 20g, GMA 10g, イオン交換水 10ml, アセトン 10ml, 硝酸 2 アンモニウムセリウム 0.5g, 硝酸 2g を基準とする溶液中の硝酸量を変えて重合を行った。このときの、硝酸量とグラフト率の関係を Fig.10 に示す。重量増加によるグラフト率は、最大で 181.2%となった。グラフト率はピークを示し、イオン交換水を基準として硝酸量が 20%のとき最大値となった。これより、(cell-g-GMA) の合成においては、セルロース 20g に対し、GMA 10g, イオン交換水 10ml アセトン 10ml, 硝酸 2 アンモニウムセリウム 0.5g, 硝酸 2g での調整を行なった。この (cell-g-GMA) 合成反応は、不均一構造を有するセルロースへのグラフトであるため、グラフト箇所が不均一であると考えられるが、中和滴定により、セルロースへの GMA 重合量を求めたところ、重量増加で求められた GMA グラフト率の最大 23.6%が確認できた。(Fig.11)

Redox 系のグラフト重合を利用することで、セルロースへメタクリル酸グリシジルをグラフトすることができた。これにより、高反応性のエポキシ基を有するセルロースを得ることができ、エポキシへ多種多様なイオンを付加させることが可能となった。これにより、メタクリル酸グリシジル中のエポキシ基の開環反応を利用して様々な誘導体の合成が可能となった。

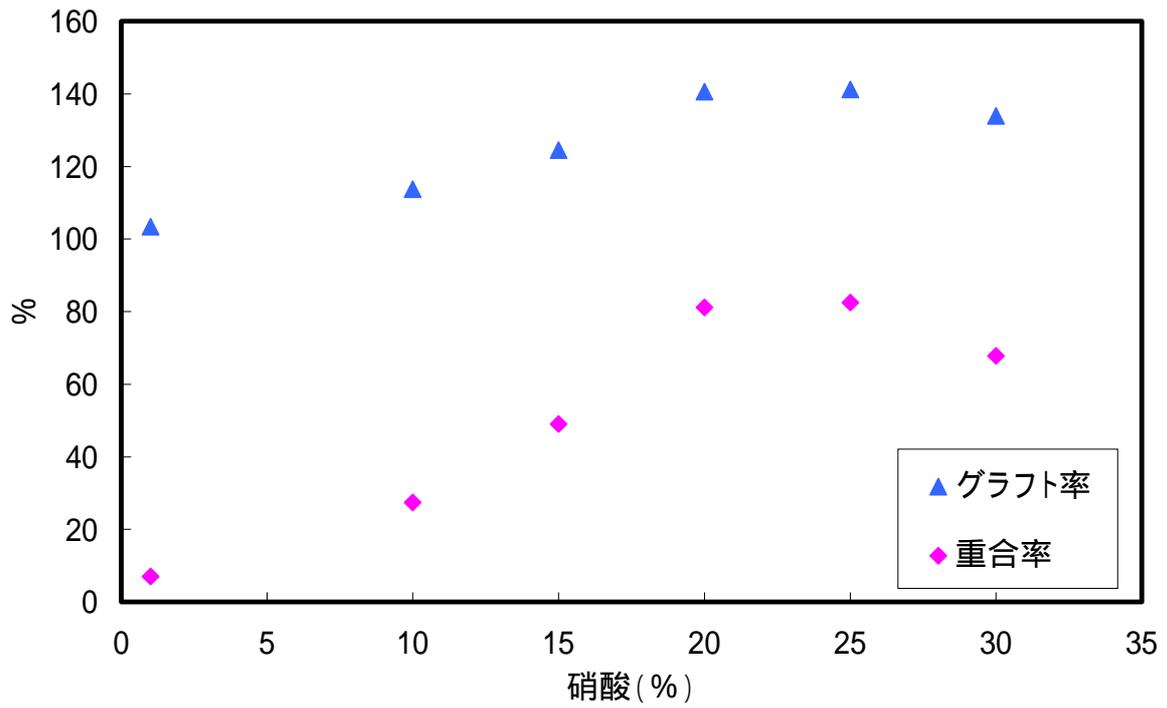


Fig.10 硝酸量の変化による重合率とグラフト率

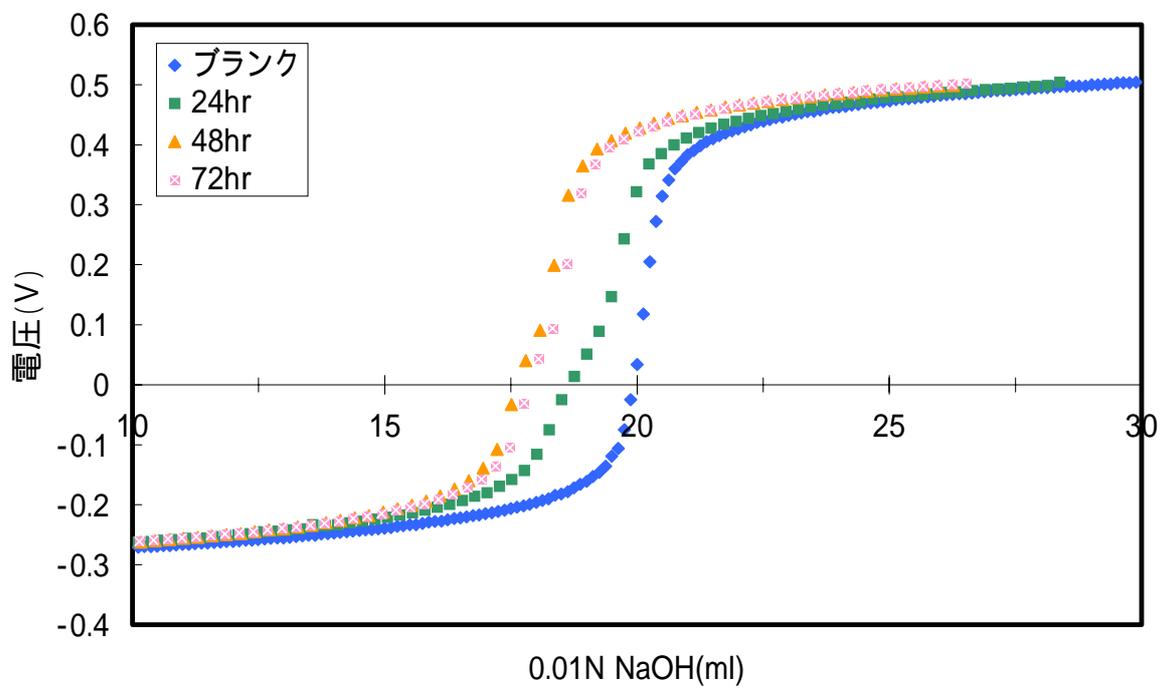


Fig.11 ( cell-g-GMA ) による消費塩酸量の滴定

### 3-1' GMA グラフト再生PET繊維の合成

再生PET繊維へのGMAグラフトを、セルロースと同様に、GMA、イオン交換水、アセトン、硝酸2アンモニウムセリウム、硝酸を用いて行なった。再生PET繊維10gに対し、GMA10g、イオン交換水1mlおよびアセトン5ml、硝酸2アンモニウムセリウム0.5g、硝酸2.5gを基準とし、その最適条件を求めた。結果、再生PET繊維の最大グラフト率は、136.4%、次に135.4%となった。最大グラフト率での調製量は、常温において、再生PET繊維5gに対し、GMA10g、イオン交換水1ml、アセトン10ml、硝酸2アンモニウムセリウム0.5g、および硝酸2.5gのときであり、次点は、常温、再生PET繊維5gに対し、GMA5g、イオン交換水0.5mlおよびアセトン5ml、硝酸2アンモニウムセリウム0.25g、硝酸1.25gであった。これは、セルロースへのグラフト重合と異なり、再生PET繊維はその構造からもわかるように、親油性が高く含浸しがたく、反応液を均等に含ませることを行なうためにアセトンが多量に必要であり、それに伴い、GMAも反応に要する量が多くなると考えられる。また、このGMA重合再生PET繊維へのポリアクリルアミド導入を試みた。ポリアクリルアミドの付加においては、その重量は増加しなかった。また、上述のグラフトセルロースと同様に、このポリアクリルアミドグラフト再生PET繊維を用いて、濁度沈降測定、およびろ過性能試験を行い、ポリアクリルアミドグラフトセルロースとの比較を行った。

### 3-2 (cell-g-GMA) へのアミノ基導入

合成した(cell-g-GMA)へのアミノ基を導入するために、各種アミンを反応させた。グラフトセルロースの増加重量によるグラフト率から、付加するであろうアミン量の2倍mol、4倍mol、10倍mol量と反応させたが、どれも重量増加がみられなかった。塩酸による中和滴定から、導入が認められたものはジエチルアミン、n-プロピルアミンであった。重量増加が見受けられなかったことは、アミンの付加する量が少なかったこと、付加を行った後のイオン交換水での洗浄る過中にセルロースの表面構造がほぐれてしまったためだと思われる。エポ

キシ基に対して、ジエチルアミンの導入率は75.0%、n-プロピルアミンは87.7%付加していた。これにより、(cell-g-GMA)へのアミンの付加が確認できた。この時の、中和滴定曲線をFig.12に示す。さらに、このグラフトセルロースヘモクロロ酢酸を付加させることを試みた。アミン付加と同じく、過剰のモノクロロ酢酸溶液中にグラフトセルロースを加え、攪拌を行なったが、重量増加は見られなかった。このイオン付加セルロース誘導体を用い、濁度沈降測定、およびろ過性能試験を行った。

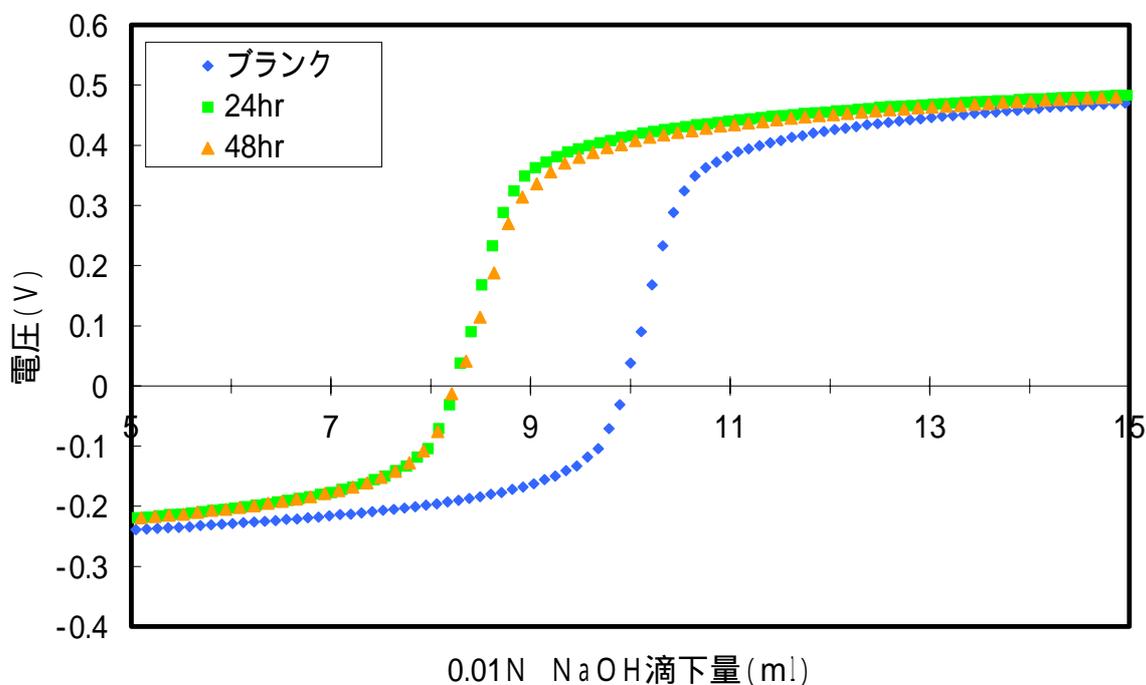


Fig.12 ジエチルアミンにおける消費塩酸量の滴定

### 3-2-1 濁度沈降測定

n プロピルアミンとクロロ酢酸が付加した一定量のセルロースをサンプルとし、カオリン懸濁液に加え、その凝集性能を判断した。測定から、このグラフトセルロースに凝集剤作用が見受けられた。細かく破断したセルロースより、イオン交換水を加えホモジナイザーで粉碎したセルロースの凝集能は高かった。これは、セルロースを粉碎することによりその体積、表面積が増えることで、懸濁液との混濁が早まり、反応速度が高まったためだと考える。このときの濁度沈降測定結果を Fig. 13 ~ 15 に示す。(グラフ右図は、濁度測定開始後の拡大図であり、沈降の初期段階を示した)

結果、カオリン 2 g / L における 0.25g 以外では 3ch がどれも電圧の変化が見られない。これは、イオン交換水中で粉碎したセルロースが試験管底部で沈殿せず、セルロースの有する空隙のため厚みのある状態となっているためである。セルロース量が多くなるにつれて、水表面と底面の間領域に、明確な清透層と沈殿層の境界が現れている。また、底部から表面までの約 1/13 ~ 1/3 程度の領域に清透層が現れないことが判った。最大量 1g では、測定開始直後から顕著な清透層が見取れ、またどの条件下でも、測定開始後 1 分で底部から表面までの 1/2 の領域が速やかに透明化されている。どの条件下でも 30 分周辺にて、その明度は高くなっていることから、このセルロース誘導体は、凝集能を有し、0.25 g においても最終明度は他に劣るものの凝集能力が認められることから高い凝集能であると考えられる。

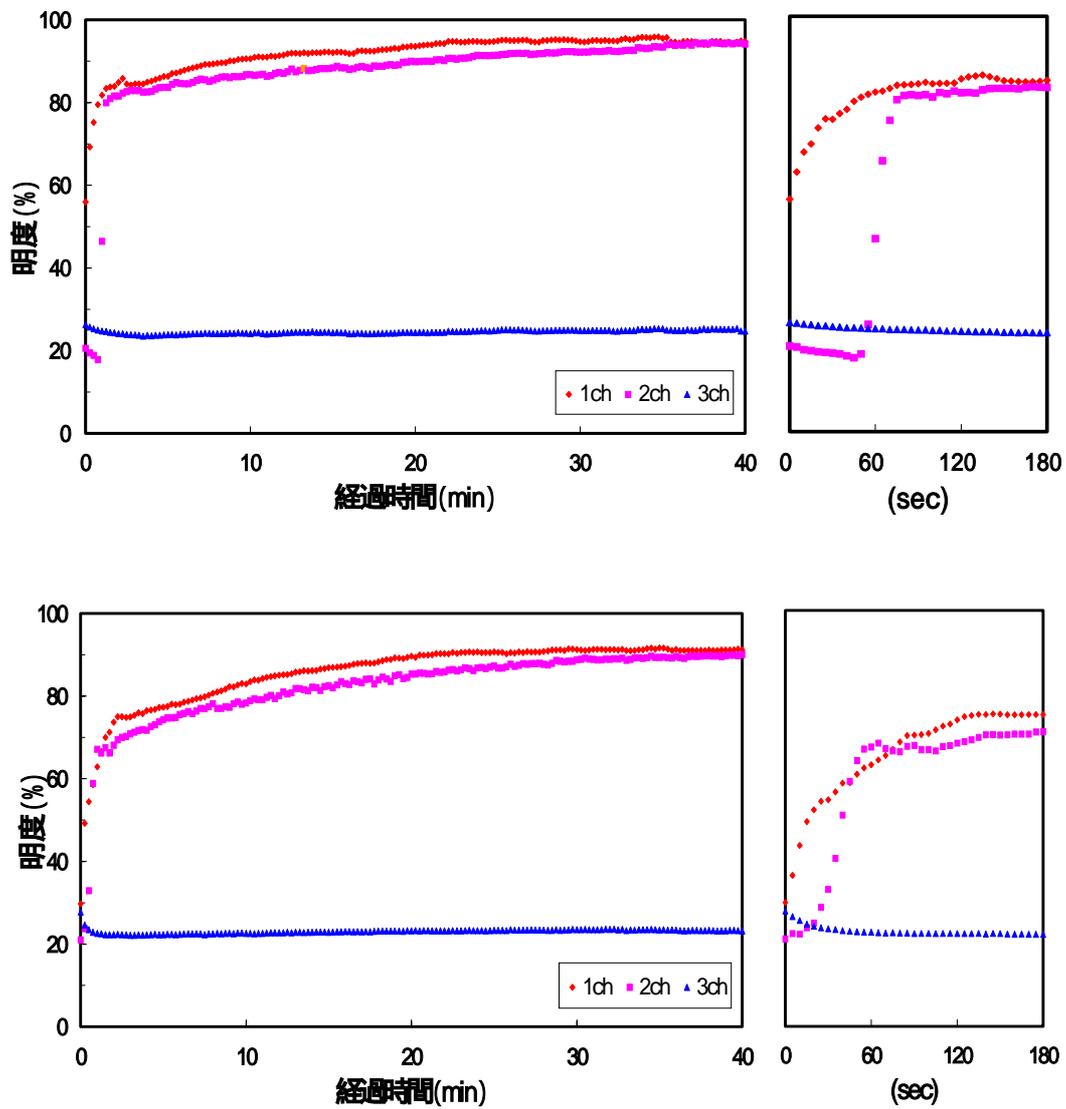


Fig.13 上 1g/L アミノ基導入セルロースでの濁度測定結果  
 下 0.5g/L アミノ基導入セルロースでの濁度測定結果

注) カオリン濃度 2g/L  
 右図は、濁度測定開始後 3 分間

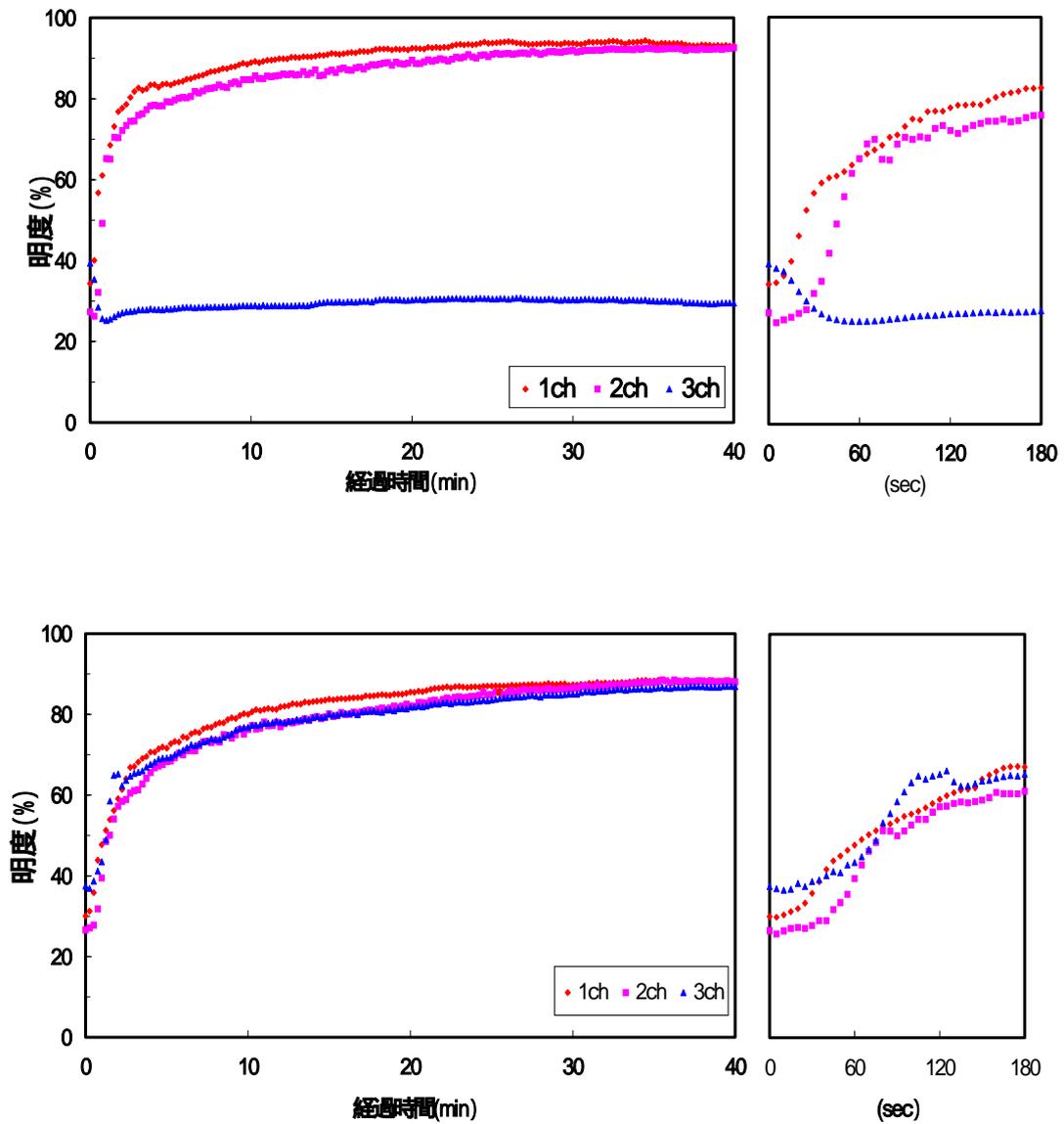


Fig.14 上 0.25g/L アミノ基導入セルロースでの濁度測定結果  
 下 0.125g/L アミノ基導入セルロースでの濁度測定結果

注) カオリン濃度 2g/L  
 右図は、濁度測定開始後3分間

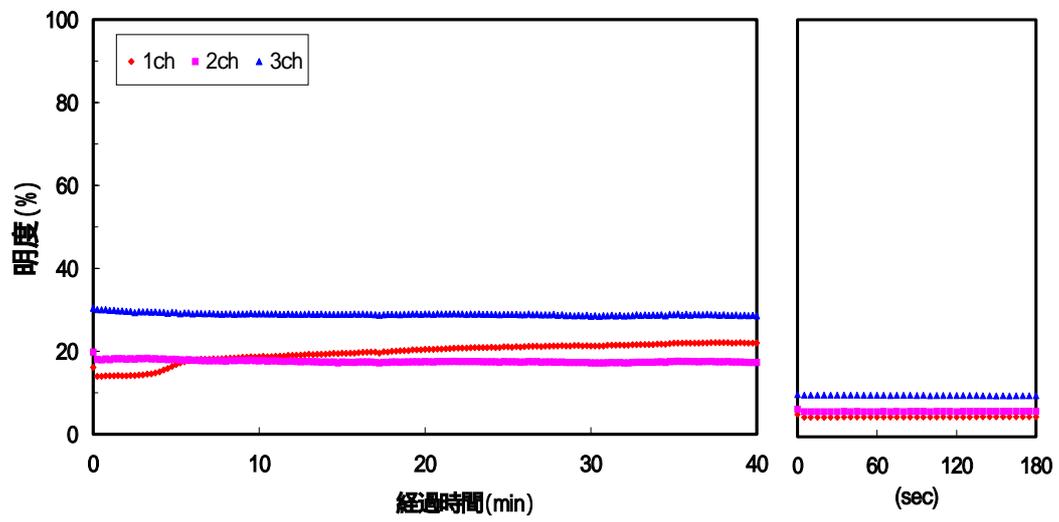


Fig.15 1g/L cellulose のみでの濁度測定結果 (カオリン濃度 2g/L)

### 3-2-2 ろ過性能試験

このアミノ基導入グラフトセルロースによるろ過性能試験および目詰まり具合の指標を示す式から得た結果を Fig. 16 に示す。投入量が増えるにつれ、ろ過に必要とする時間が減少している。これは、投入量増加にしたがい、セルロース誘導体が保持するセルロース繊維の不均一構造由来の空隙量が増加しつつ、また、この空隙がろ過において圧縮され減少することなく、多量の空隙が存在していると考えられる。さらに、このセルロース誘導体を用いた濁度測定の結果、添加量増加に従って清澄層出現の挙動は速やかになっていることから、このセルロース誘導体は沈降速度が大きいといえる。よって、このセルロース誘導体は、沈降速度が大きく、かつ、ろ過に耐えうる強固な空隙が大量に存在し、目詰まりをおこしにくい、ろ過に優れていると考えられる。

ろ液の濁度吸光度測定した結果、カオリンのみでは 0.76Abs、セルロースのみでは 0.82Abs、合成したアミノ基グラフトセルロースのろ液すべてにおいて 0.0Abs となった。合成したセルロース誘導体の凝集能力が発揮されたことが判った。

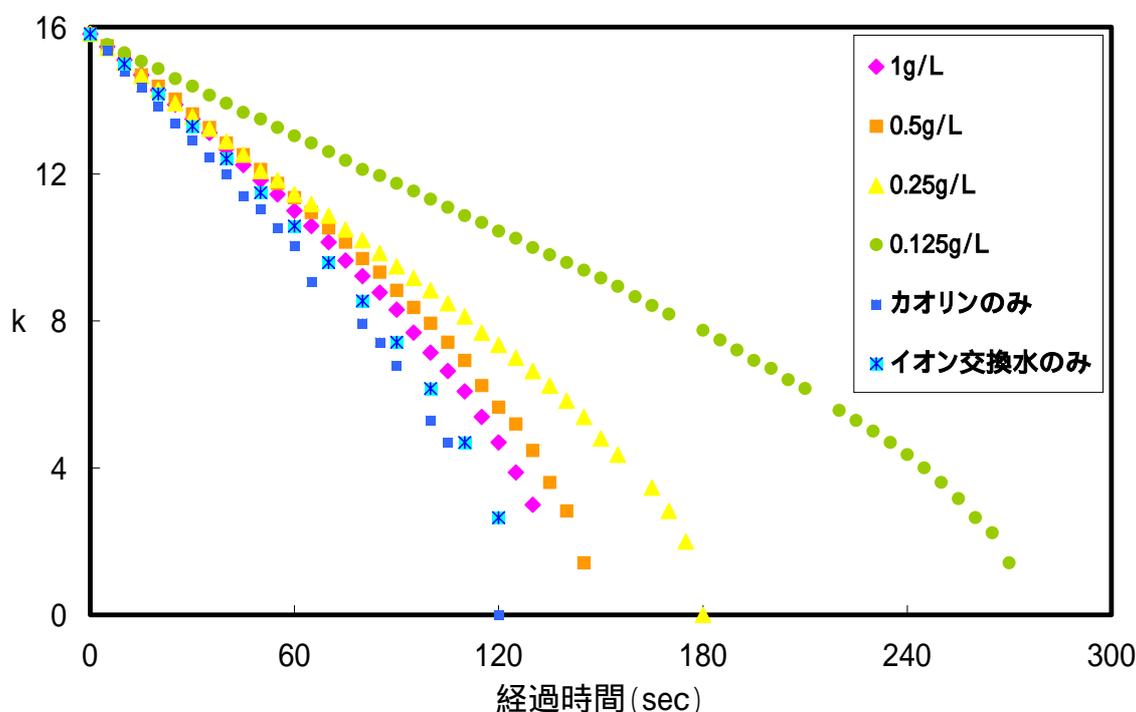


Fig. 16 アミノ基を導入したグラフトセルロースでのろ過性能

$$\left(k = \sqrt{V_0 - V_{obs}}\right)$$

### 3-3 (cell-g-GMA) へのポリアクリルアミドの付加

ポリアクリルアミドを (cell-g-GMA) へ付加させた。GMA 重合セルロースの重量増加および中和滴定から、セルロース中の GMA1mol 分率量を求めることで、ポリアクリルアミドの付加されるである量の 2 倍 mol, 4 倍 mol, 10mol 倍量と常温において反応させた。しかし、どの条件下でも重量増加が見受けられなかった。そのため、反応時間、反応温度を変え、さらに共重合体の枝をグルタルアルデヒド(GA)を用いて長鎖の枝にしようと試みた。その結果、反応温度を 50 にし、水分を蒸発させながら反応したところ、ポリアクリルアミドの付加が最大グラフト率となった。温度を上昇させることで、反応速度が大きくなったこと、および、濃度が上がり、GMA との反応が容易になったためと考える。また、このセルロースを用い、濁度沈降測定、およびろ過性能試験を行った。

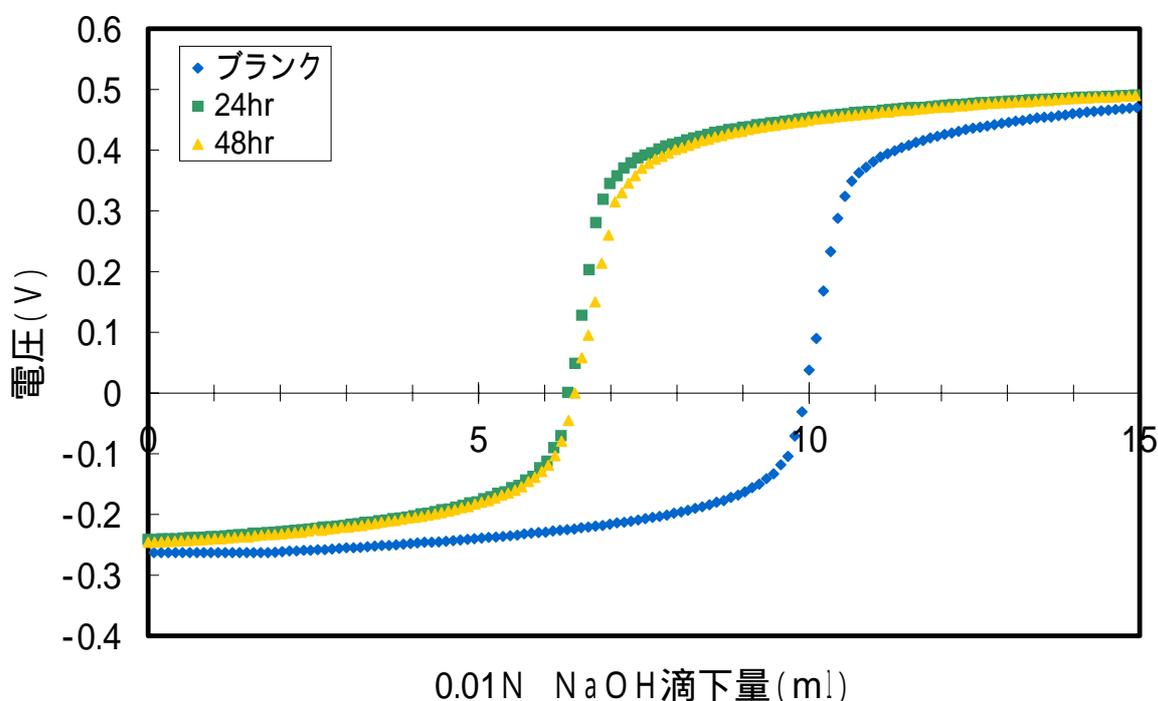


Fig.17 polyAAm グラフトセルロースによる消費塩酸量の滴定

### 3-3-1 濁度沈降測定

上述と同様に、一定量のセルロース分散液をサンプルとし、カオリン懸濁液に投入し攪拌を行なったのち、濁度沈降測定を行なった。この結果を Fig.18, 19 に示す。

測定から、アミングラフトセルロースと同じような挙動が現れたが、アミングラフトと異なるのは、添加量最大 1g/L において明確な清澄領域、懸濁領域の境界が現れず、表面に近い部分でも、完全には清澄にならず、セルロース誘導体が分散して残っていることが判った。一方、沈殿層は、アミングラフトセルロースと似た現象を有し、測定開始後すぐに現れた。他の条件では、100 分を超える範囲で清澄領域が現れ、清澄、懸濁領域がみられる。0.5g/L, 0.25g/L では、1ch においてその測定開始直後明度傾斜は等しく、2ch では 0.25g の明度傾斜が 0.5g より高くなっている。最終的には 0.25g/L での明度が最大を示している。

また、再生 PET 繊維は、セルロース誘導体と異なり、表面近くに繊維が完全に浮遊し沈降せず、試験管底部から表面の 2/3 領域が緩やかに明度上昇を起こした。このことから、このグラフト再生 PET 繊維は、その清澄領域を示す時間が遅い。

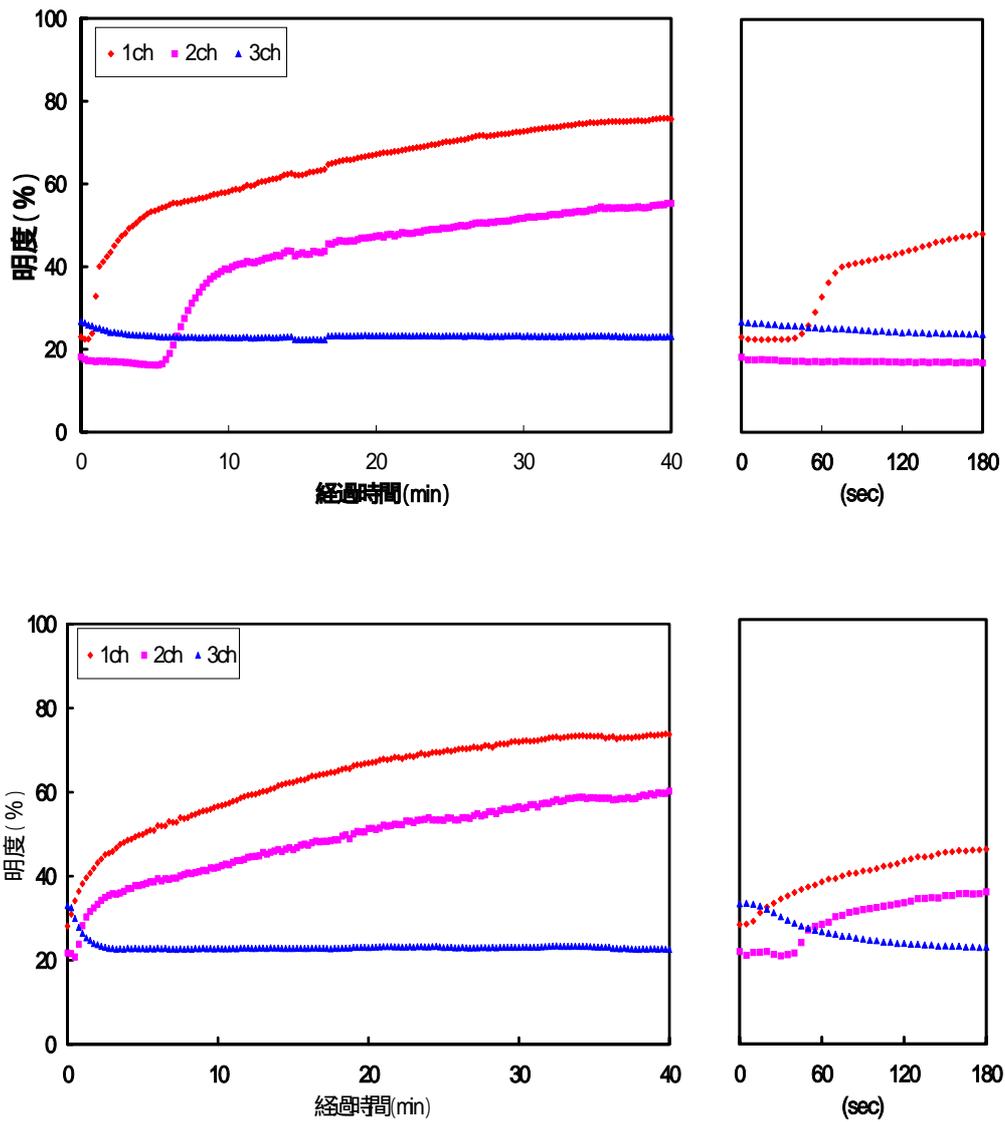


Fig.16 上 1g/L polyAAm グラフトセルロースでの濁度測定結果  
 下 0.5g/L polyAAm グラフトセルロースでの濁度測定結果

注) カオリン濃度 2g/L  
 右図は、濁度測定開始後 3 分間

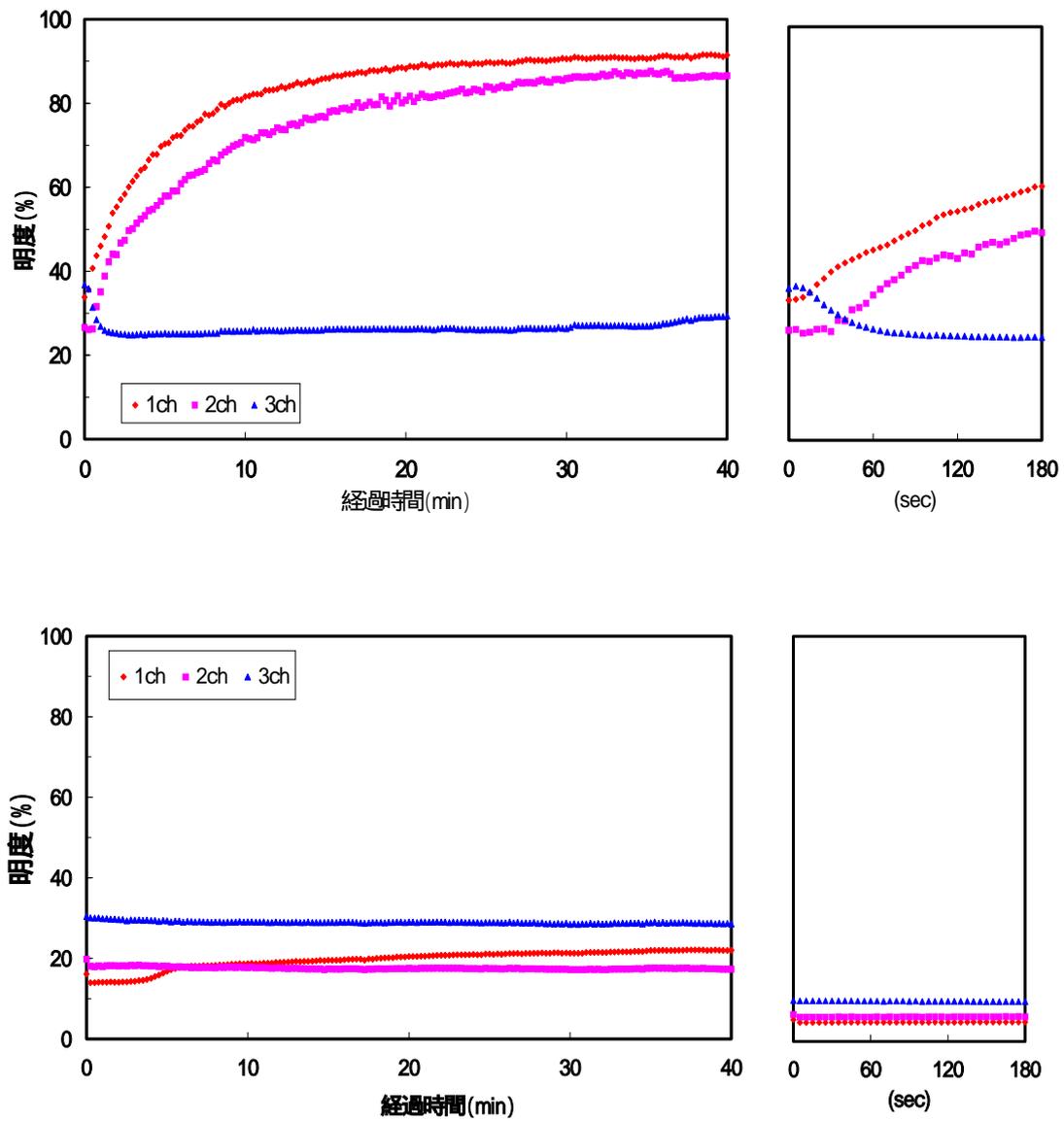


Fig.17 上 0.25g/L polyAAm グラフトセルロースでの濁度測定結果  
 下 1g/L cellulose のみでの濁度測定結果

注) カオリン濃度 2g/L  
 右図は、濁度測定開始後 3 分間

### 3-3-2 ろ過性能試験

このポリアクリルアミドグラフトセルロースによるろ過性能試験および目詰まり具合の指標を示す式から得た結果を Fig.20 に示す。

前者のアミノ基導入グラフトセルロースと異なり、ポリアクリルアミドグラフトセルロース投入濃度が高くなるにつれ、そのろ過に要する時間が増加している。グラフト再生 PET 繊維は、その繊維特性から迅速なる過が見受けられた。比較 polyAAm でのろ過は、一定時間を経ると極端にろ過速度が遅くなり、完全な目詰まりをおこした。これらのことから、このセルロース誘導体は、空隙を有することから、polyAAm より迅速にろ過する能力を保持している。しかし、その空隙はアミノ基導入グラフトセルロースと同じような強固なものではなかった。また、投入濃度が高濃度条件よりも、低濃度条件での凝集能が高いこと、および、このセルロース誘導体が高親水性のポリアクリルアミドをグラフトしたものであることから、このセルロース誘導体が懸濁液中に過剰状態で存在すると、懸濁粒子表面にある吸着活性点の多くが、このセルロース誘導体によって占められてしまい、セルロース誘導体が本来保持する架橋作用が失われた。また、ポリアクリルアミドは親水性が強いため、懸濁粒子を覆ってしまい、保護コロイド状態となり安定化を促す。これにより投入濃度が高くなると、懸濁粒子の架橋を促進せず、逆に懸濁粒子の分散化に働いていると考えられる。

ろ液の濁度吸光度測定した結果、カオリンのみでは 0.76Abs、セルロースのみでは 0.82Abs、合成したセルロース誘導体のろ液すべてにおいて 0.0Abs となった。合成したセルロース誘導体の凝集能力が発揮されたことが判った。

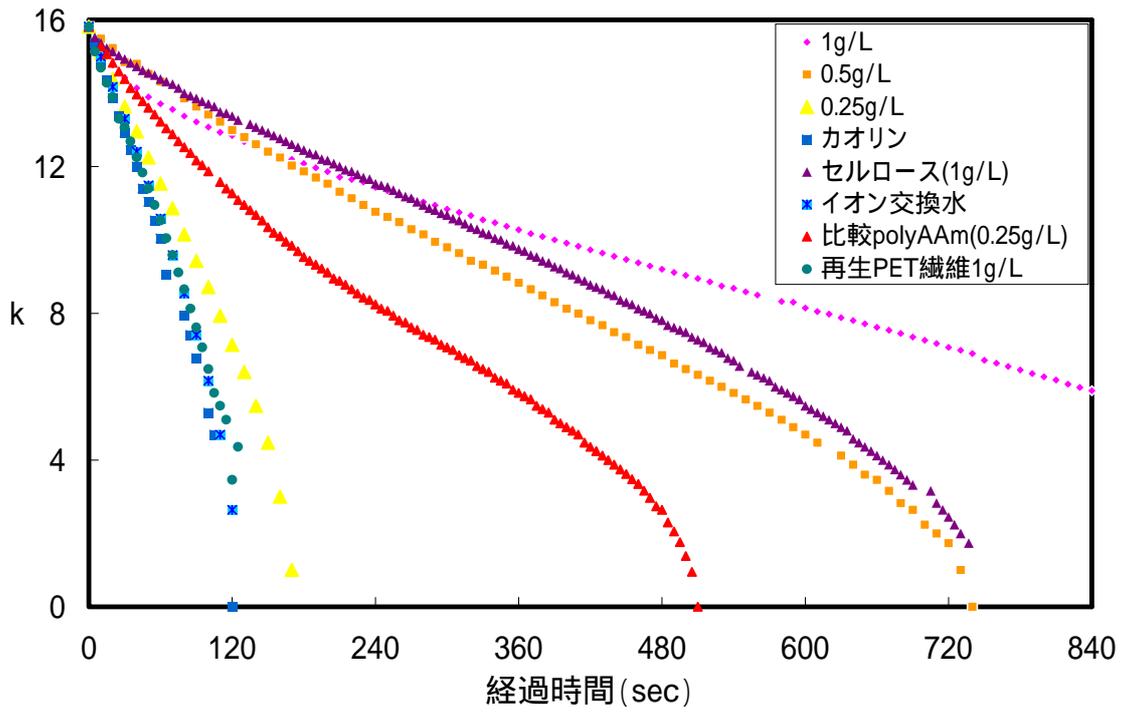


Fig.20 polyAAm グラフトセルロースのろ過性能

$$(k = \sqrt{V_0 - V_{obs}})$$

### 3-4 (cell-g-GMA) への塩基性ポリマー付加

合成した共重合体 Poly(AAm-co-DMAPAA) を (cell-g-GMA) へ付加させた。(cell-g-GMA) の重量増加および中和滴定からセルロース中の GMA 量を求め、共重合体の付加するであろう量の 2 倍 mol, 4 倍 mol, 10 倍 mol 量と常温において反応させた。しかし、ポリアクリルアミドと同じく、条件下では重量増加が見受けられなかった。そのため、反応時間、反応温度を変えて反応を行なった。さらに塩基性ポリマーのグラフトを長鎖グラフトとするために、グルタルアルデヒド (GA) を用い付加させる。その結果、付加する際の温度を常温から 50 にしたところ、共重合体の付加が最大となった。これは、ポリアクリルアミドと同様に、付加する際の共重合体の濃度上昇が起こり、GMA との反応が容易になったためと思われる。

また、この共重合体付加セルロースを用い、濁度沈降測定、およびろ過性能試験を行った。

#### 3-4-1 濁度沈降測定

poly(AAm-co-DMAPAA) グラフトセルロースによる濁度沈降測定結果を Fig.21, 22 に示す。測定から、この塩基性ポリマーグラフトセルロースは、投入量が低濃度であると、濁度沈降測定開始後、わずかな時間でその高い凝集能力を示している。しかし、投入濃度が高濃度になると、測定試験管底部から表面までの 2/3 領域での明度上昇が緩やかになる。また、その緩やかな明度上昇が進みながらも、低濃度条件と比べ、最大明度をとらない。表面に近い領域では、完全な清澄になるものの、2/3 領域では、わずかにセルロース誘導体が分散し残っている。よって、この塩基性ポリマーグラフトセルロースは、二者 (アミノ基導入, ポリアクリルアミドグラフトセルロース) に比べ、非常に明確な清澄境界、懸濁境界が現れ、しかも投入濃度が高いと、境界の移動 (下方) が遅いことが判った。

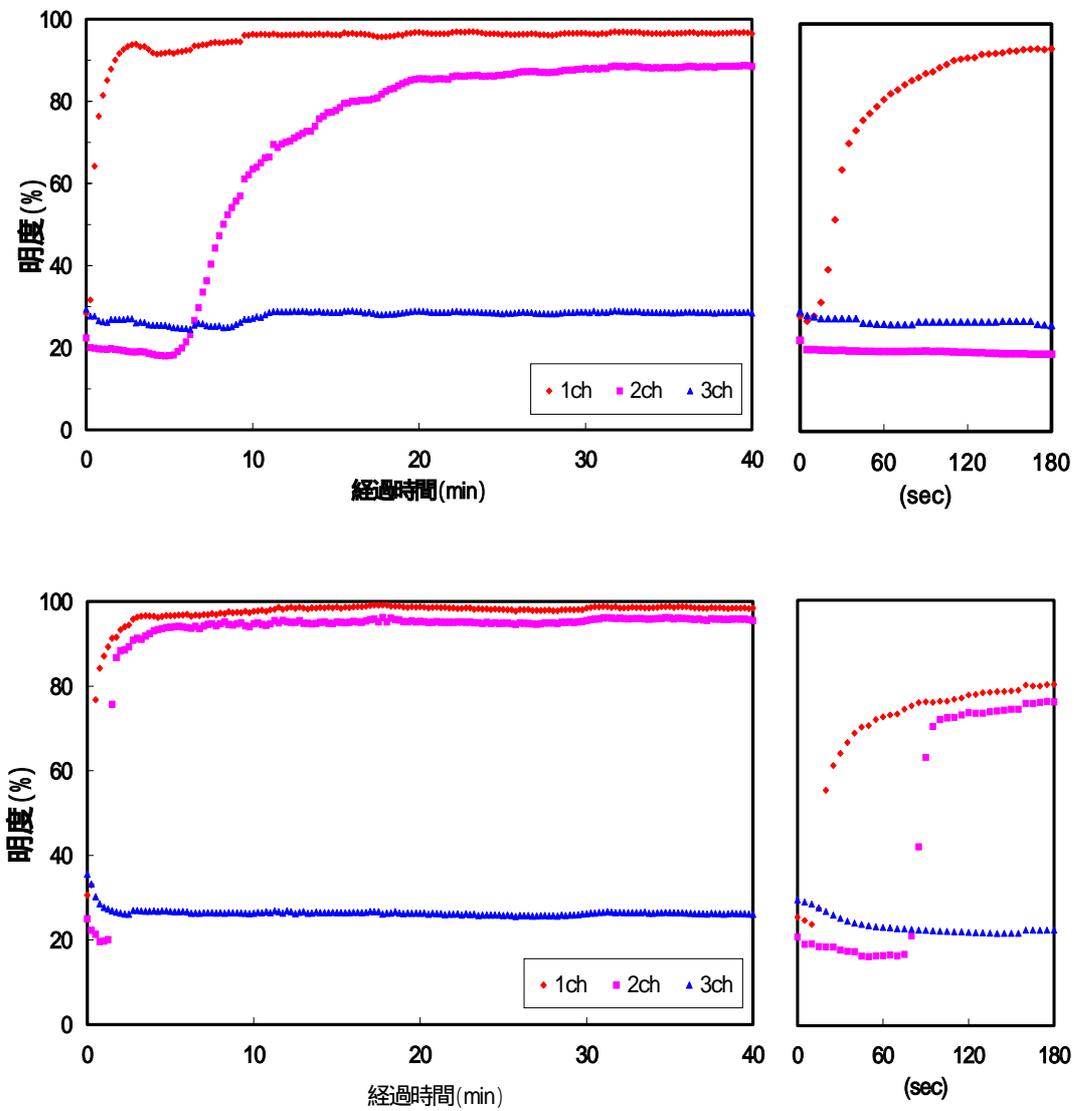


Fig.21 上 1g/L 塩基性ポリマーグラフトセルロースでの濁度測定結果  
 下 0.5g/L 塩基性ポリマーグラフトセルロースでの濁度測定結果

注) カオリン濃度 2g/L  
 右図は、濁度測定開始後3分間

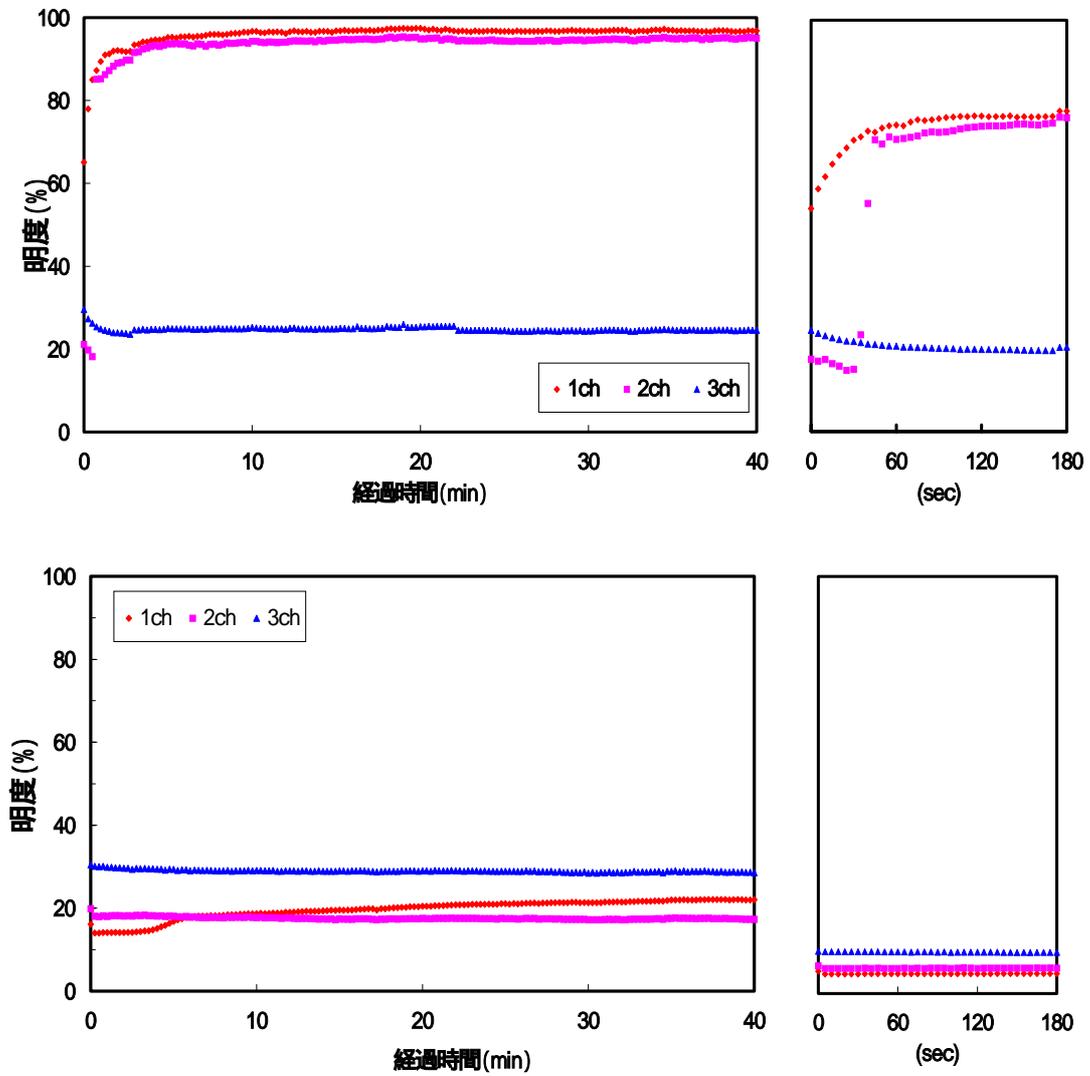


Fig.22 上 0.25g/L 塩基性ポリマーグラフトセルロースでの濁度測定結果  
 下 1g/L cellulose のみでの濁度測定結果  
 注) カオリン濃度 2g/L  
 右図は、濁度測定開始後 3 分間

### 3-4-2 ろ過性能試験

この塩基性ポリマーを導入したグラフトセルロースによるろ過性能試験および目詰まり具合の指標を示す式から得た結果を Fig. 23 に示す。

このセルロース誘導体は、ポリアクリルアミドグラフトセルロースと似た現象を有し、投入濃度が高まるにつれ、そのろ液時間は長くなる。これは、前述したポリアクリルアミドと同様に、高濃度条件より低濃度での凝集作用の強さがある。濁度測定の結果境界の移動が緩やかであることと重ねると、これは高親水性ポリアクリルアミドの存在により、投入濃度が高くなるとともに、懸濁粒子での架橋を行わず、その状態は空隙を有しながらも懸濁粒子の分散に働く、また、投入濃度が低い状態では、分散よりもこの空隙が功を奏し、沈降およびろ過速度は早まるのだと考える。

このろ液の濁度吸光度測定した結果、カオリンのみでは 0.76Abs、セルロースのみでは 0.82Abs、合成したセルロース誘導体のろ液すべてにおいて 0.0Abs となった。合成したセルロース誘導体の凝集能力が発揮されたことが判った。

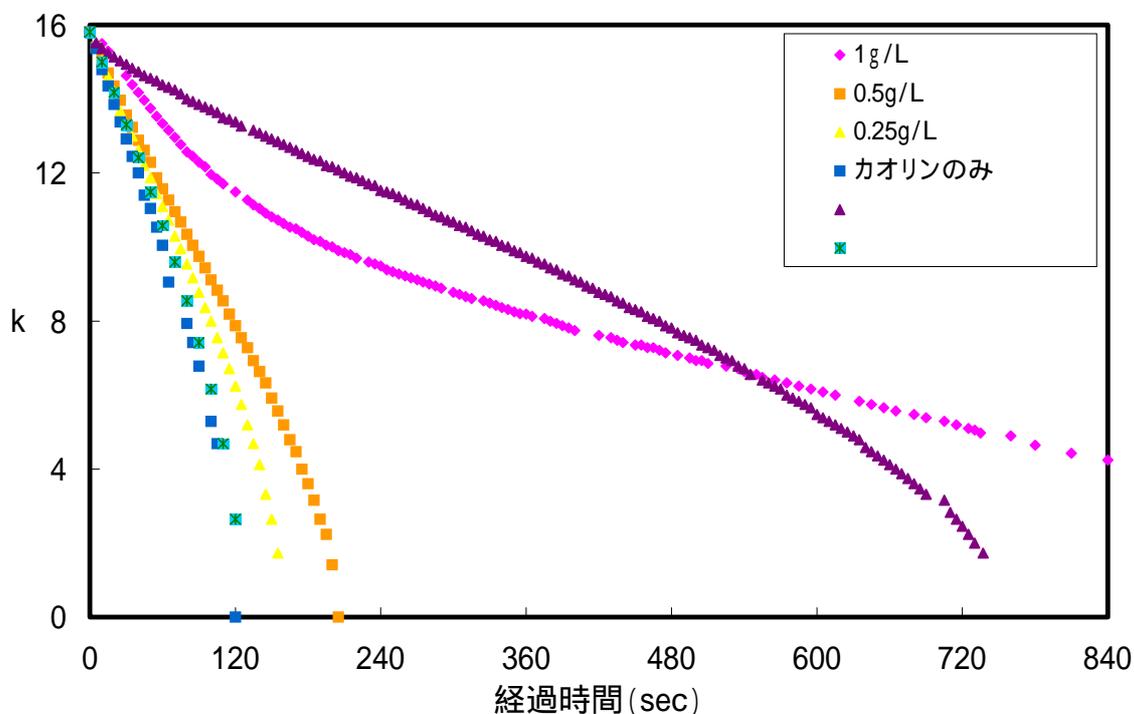


Fig. 23 塩基性ポリマーグラフトセルロースでのろ過性能

$$(k = \sqrt{V_0 - V_{obs}})$$

## 4章 総括

本研究では、セルロースの不均一構造、不溶性を有効利用し、さらにその機能性向上を目指し、不溶性凝集剤の合成を行ってきた。合成を行った不溶性凝集剤の性能試験から、凝集剤の保持するグラフト特性により、いくつかの特性が示された。その濁度測定では、塩基性ポリマーを付加したグラフトセルロースが優れており、ろ過という点に関しては、アミノ基を導入したセルロース誘導体が優秀であった。また、多くの水処理剤として利用されているポリアクリルアミドを付加させたポリアクリルアミドグラフトセルロースは、ポリアクリルアミドのみと比べ、そのろ過性能は迅速であり、この凝集剤が今後多くの排水処理を行う場、浄水場や下水処理場、工業排での利用可能性を大きくした。また、この不溶性凝集剤の合成においては、グレードの低いセルロースほど、反応性が高いことから、多くの製紙工場から日々排出されている廃パルプを利用することで、廃パルプの再利用が可能である。また、本研究では、再生PET繊維へのグラフトを行ったことで、その凝集剤としての利用性が明らかになった。これは、廃パルプと同様に再生PET繊維の再利用を可能とする。

(これらの不溶性凝集剤は、一般的に使用されている凝集剤ポリアクリルアミドに比べ、迅速なるろ過性能を示した。他の凝集剤との比較を行ってはいないが、ポリアクリルアミドとの比較によって、この不溶性凝集剤の高機能性が明確になった。)

また、今回選択したメタクリル酸グリシジルは、多くのグラフトが可能であり、本論文で紹介した以外にも多くのグラフトが可能である。

## 参考文献

- 1 ) Adwait K.Pradhan,Nrusingha C, Pati, Padma L, Nayak, J.Polym.Sci., 27, 1873-1881 (1982)
- 2 ) B.N.Misra, P.S.Chandel, J.Polym.Sci., 18, 1171-1176 (1980)
- 3 ) E.El-Alfy, M.I.Kha, A.Hebeish, J.Polym.Sci., 19, 3137-3143 (1981)
- 4 ) David N.-S.Hon, J.Polym.Sci., 18, 1857-1869 (1980)
- 5 ) A.Hebeish, M.H.El-Rafie, F.EL-Sisi, Angew. Makromol.Chem., 95, 199-211 (1981)
- 6 ) Ismael Casions, Polymer, 35, 606-616 (1994)
- 7 ) H.K.Das, N.C.Nayak, B.C. Singh, Cellulose Chem. Technol., 645-654 (1993)
- 8 ) Vivian T. Stannett, Textile Chem. Coloris.,27,17-20 (1995)
- 9) A. Youssef, A. Ahana, A. A. Ibbahem, A.A. Ford, Cellulose Chem. Technol., 25, 323-331 (1991)
- 10) 濱田和秀,グラフト重合による木質系材料の活用 高知工科大学大学院工学研究科基盤工学専攻環境システムコース 博士課程後期 (2002)

## 謝辞

本研究を進めるにあたり、研究全般にのみならず、多くのことに御指導を賜りました 福富 兀 教授に心から感謝いたします。

資料の提供、助言をいただきました、高知県工業技術センターの濱田 和秀さん、高知県紙産業技術センターの林 幸男さん、森沢 純さんに深く感謝いたします。

また、研究を行うにあたり助言をいただきました 地球環境講座の方々に感謝いたします。

助言いただきました 村上 雅博教授、角 克宏助教授に感謝いたします。

最後に、日々 多くのことを教えてくださった 佐々木 貴彦君、永濱 隆士君、目代 貴之君、物質・環境システムコースのみなさん ありがとう。

長崎 恵子