

2002 年度 修士学位論文

新規熱再生イオン交換樹脂の
合成および特性

Synthesis and Properties of Novel Thermo-regeneration
Ion-Exchange Resin

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 物質・環境システム工学コース

1055008 永濱 隆士

目次

1 章 緒言

2 章 アクリルアミドグラフトセルロースを利用した、セルロースへの酸性、塩基性ドメインの導入

2.1	はじめに	(5)
2.2	実験方法	
(1)	材料、試薬	(8)
(2)	セルロースへのアクリルアミドのグラフト重合	(8)
(3)	AAM をグラフトしたセルロース(Cell-g AAm)への塩基性ドメインの導入	(8)
(4)	Cell-g AAm への塩基性ドメインの導入率の測定	(9)
(5)	Cell-g AAm DMAEA ミクロゲル付加物(Cell-g AAm m-DMAEA)への酸性ドメインの導入	(9)
(6)	熱再生イオン交換樹脂の性能試験	(9)
2.3	結果と考察	
(1)	セルロースへの AAm のグラフト重合の結果	(10)
(2)	Cell-g p(AAm)への塩基性ドメインの導入量の測定	(10)
(3)	Cell-g p(AAm) DMAEA microgel 付加物 (Cell-g p(AAm) m-p(DMAEA)) への酸性ドメインの導入率の測定	(11)
(4)	熱再生イオン交換樹脂の不栄養塩の収着、脱塩実験	(12)
2.4	結論	(15)

3 章 グリシジルメタクリレートグラフトセルロースを利用した、セルロースへの酸性、塩基性ドメインの導入

4.1	初めに	(17)
4.2	実験方法	

- (1) 材料、試薬 (19)
- (2) セルロースへの GMA のグラフト重合 (20)
- (3) AAm、2-ビニルピリジン(2VP)共重合ミクロゲル (m-p(AAm-co-2VP)および AAm、MA 共重合ミクロゲル (m-p(AAm-co-MA)) の合成 (21)
- (4)直鎖状 AAm-2VP コポリマー (1-p(AAm-co-2VP))および直鎖状ポリ AAm-MA コポリマー (1-p(AAm-co-MA)) の合成 (22)
- (5) GMA グラフトセルロース (Cell-g p(GMA)) への酸性、塩基性ミクロゲルの導入 (22)
- (6) Cell-g p(GMA) への直鎖状酸性、塩基性ポリマーの導入 (22)
- (7) 熱再生イオン交換樹脂の不栄養塩の収着、脱塩実験 (23)

4 . 3 結果と考察

- (1) セルロースへの GMA のグラフト重合 (23)
- (2) Cell-g p(GMA)への m-p(AAm-co-2VP)導入結果 (24)
- (3) Cell-g p(GMA) m-p(AAm-co-2VP)付加物への m-p(AAm-co-2VP)の導入結果 (24)
- (4) Cell-g p(GMA) への 1-p(AAm-co-2VP)) の導入結果 (24)
- (5) Cell-g p(GMA) 1-p(AAm-co-2VP)付加物(Cell-g 1-p(2VP))への 1-p(AAm-co-MA) の導入結果 (25)
- (6) 合成した熱再生イオン交換樹脂の栄養塩イオンの収着、脱塩実験 (25)
- (6 - 1) 収着サイトと塩量が化学量論的に等しい系での収着、脱離能の測定実験 (26)
- (6 - 2) 収着サイトと塩量が化学量論的に等しい系での収着、脱離能の測定実験(各イオンが単体での実験) (28)
- (6 - 3) 栄養塩濃度が低い濃度における収着および脱離能の測定実験 (30)

3 . 4 結論 (33)

4章 総括・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・(34)

5章 参考文献・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・(36)

6章 謝辞・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・(37)

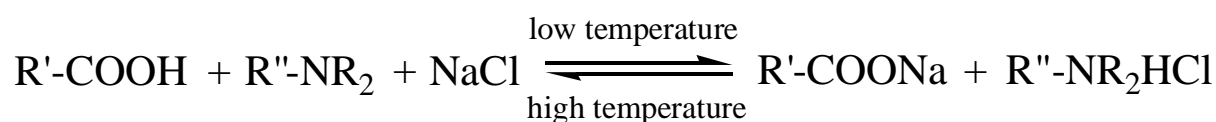
第 1 章

緒言

本研究では、湖、河川の汚濁の原因となっている、富栄養成分、窒素、リン酸などの除去を目的とし熱再生イオン交換樹脂の合成およびその特性の解明を目的とし実験を行った。富栄養成分の除去に熱再生イオン交換樹脂を利用すると、常温で塩水から富栄養成分を除去することができ、高温で富栄養塩成分を取り出し濃縮することができる。富栄養塩成分は、肥料として利用することが可能である。

熱再生イオン交換樹脂とは弱酸性基と弱塩基性基を併せ持つ両性のイオン交換樹脂であり常温（低温）で塩を収着し、高温水中で塩を放出するようなイオン交換樹脂である。

弱酸や弱塩基は以下のような平衡反応を行う。



常温（上の反応式では反応が右側に進む）では、塩を収着しており、高温では水の電離が増大し、 H^+ 、 OH^- 濃度が高くなり、これにより弱酸、弱塩基の解離が抑えられるので、上の反応式では反応が左に進み、収着した塩を放出し、樹脂が再生される。上図の反応式を利用すれば、低温で塩を収着し高温で塩を放出するような熱再生イオン交換樹脂を合成することが可能である。

原理的には非常に簡単であるが、内部塩の生成を抑制し迅速な塩収着を実現するためには、

- 1．酸性の基と塩基性の基が別々のドメインを作っている。
- 2．酸性のドメインと塩基性のドメインがなるべく近接している。

ようなミクロ構造を形成する必要がある。

酸性の基と塩基性の基が別々のドメインを形成せず、酸性の基と塩基性の基の間で内部塩を形成してしまうと、イオンを収着することができず熱再生イオン交換樹脂としての働きをなさない。このため、酸性の基と塩基性の基が別々のドメインを形成させ内部塩の生成を抑制する必要がある。また、酸性の基からなるドメインと塩基性の基からなるドメインがなるべく近接している必要がある。これは、収着される塩（例えば NaCl ）が解離し、酸性、塩基性のドメイン

に移動する際にそれぞれのドメイン間が離れていると移動抵抗が高くなる、逆に両ドメインが近くなればなるほどその移動抵抗は少なくなる（しかし、近接しすぎると内部塩を形成する危惧がある）。よってイオンの移動抵抗を減らし高い塩収着能力を持たせるためには、それぞれのドメインをなるべく近接させる必要がある。Fig 1.1 にその模式図示す。

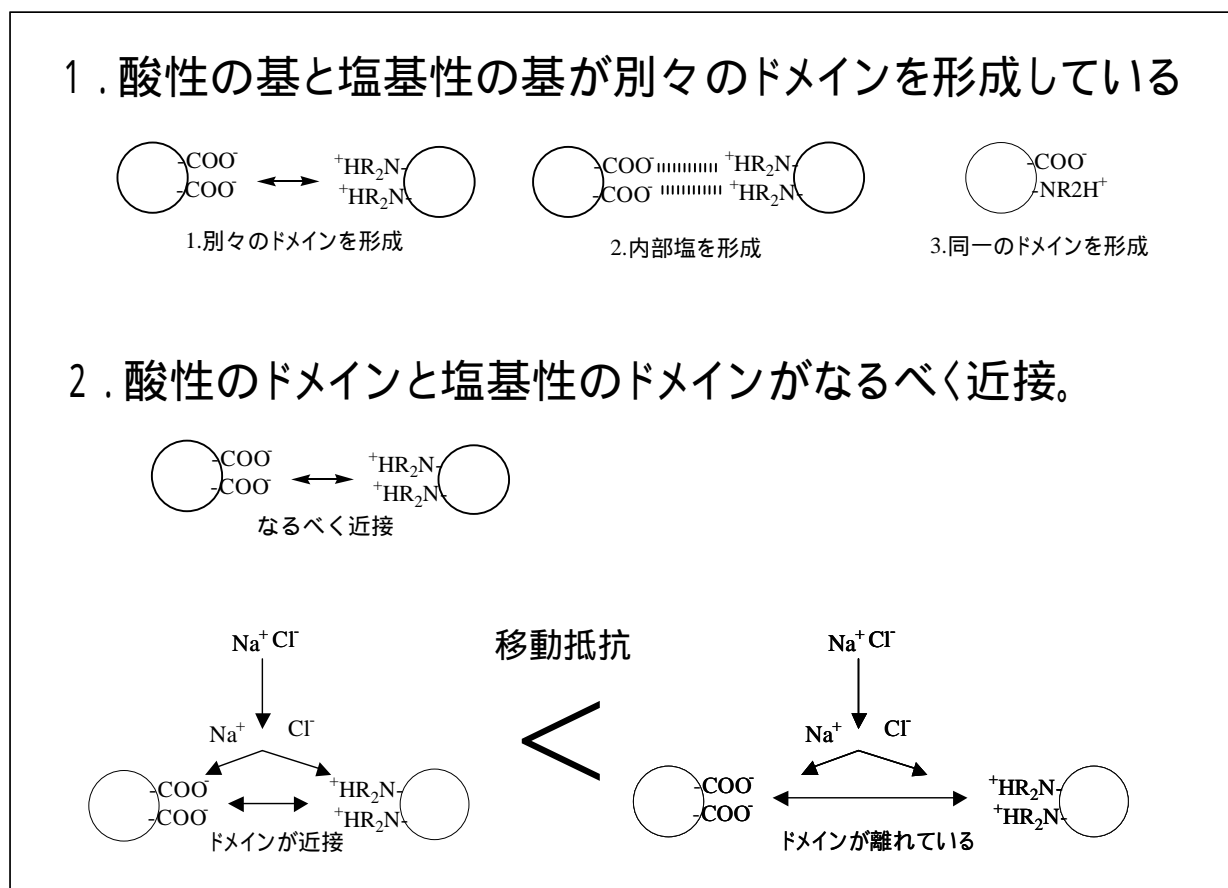


Fig1.1

このように、内部塩の生成を抑制するために酸性、塩基性のドメインを別々に形成させ、かつ迅速な塩収着を実現するためにはそれぞれのドメインをなるべく近接させなければならないという、相反する構造を形成させる必要がある。

熱再生イオン交換樹脂はオーストラリアの D.E.Weiss によって開発され、この熱再生イオン交換樹脂による脱塩はサイロームプロセスと呼ばれている。この熱再生イオン交換樹脂は、樹脂が膨潤するために、ろ過により処理水を樹脂から分離する速度が遅いのが問題点である（フィルターの目詰まり）。ろ過速度が遅いと塩水の温度変化が生じてしまう、イオンの収着、脱離速度と比べ温度変化が速いと意味が無い。樹脂中からのろ過速度はなるべく速くしなければなら

ない。

そこで本研究では、セルロースの不均一構造を利用して熱再生イオン交換樹脂を合成しようと考えた。セルロースの不均一構造を利用すれば、迅速にろ過できる熱再生イオン交換樹脂が合成できると考えられる。

さらにセルロース繊維は分子が結晶化した密な部分と無定形の疎な部分からなっており、繊維間に十分な空隙を持っている、この不均一な構造を持っているために水が抜けやすい。この点に注目しセルロース繊維上に熱再生イオン交換樹脂を導入することによって、迅速な塩収着、塩脱離が行えるのではと考え、セルロースを基体として熱再生イオン交換樹脂を合成することにした。セルロース繊維へ熱再生イオン交換能力を導入する方法として二通りの手法を考えた。どちらの手法もセルロース繊維上にビニルモノマーをグラフト重合し、グラフトされた側鎖ポリマーを利用して熱再生イオン交換能力を導入するものである。

Scheme 1.1 の図のようにセルロースはグルコース構造を繰り返し単位としており、グルコースの側鎖に(-CH₂OH)基を有している。この(-CH₂OH)基は4価のセリウムを利用することによって 1 位の水素が引き抜かれラジカルが発生する(-CH^{*}OH)。そのラジカルを利用してセルロースへ目的のビニルモノマーをグラフト重合することにした。

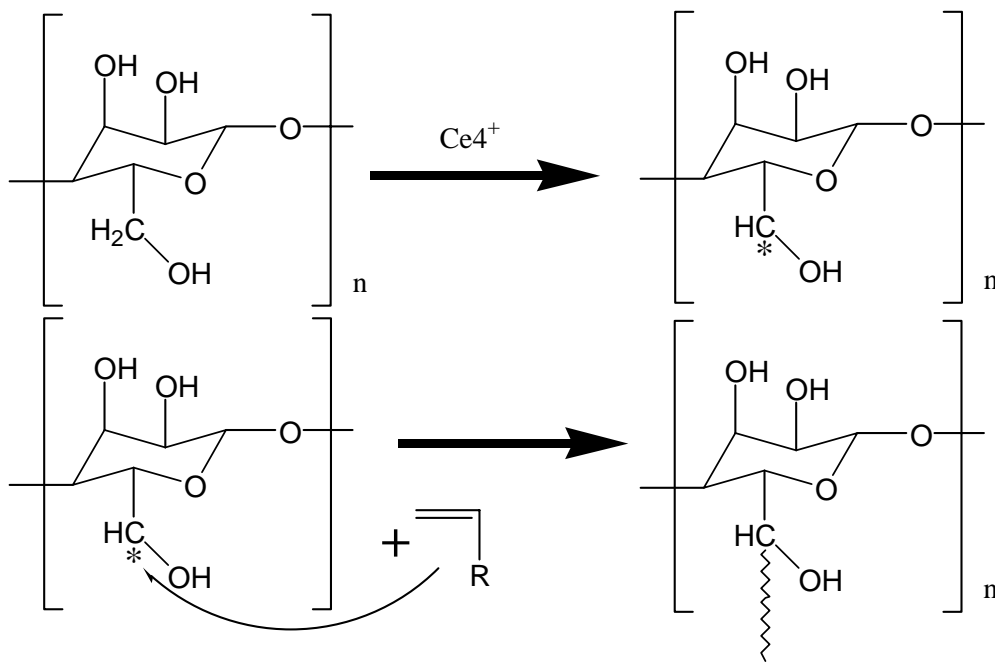


Fig 1.2 四価のセリウムを利用したセルロースへのビニルモノマーのグラフト重合

また、セルロース繊維に長鎖の高分子鎖を導入することによって、セルロース繊維が剥離、溶解するのを防ぎ、セルロースの不均一構造を生かせると考え、この方法を選択した。

最後に本研究の目的は、湖、河川の汚濁の原因となっている、富栄養成分、窒素、リン酸などの除去を目的とし熱再生イオン交換樹脂の合成を行う。実際の栄養塩濃度は、非常に低いものである。よって、そのような濃度の栄養塩成分を収着させるために、セルロース分子へミクロスフェアドメイン、もしくは直鎖状のドメインを導入することによって、酸性、塩基性のドメイン内でカルボキシル基、アミノ基の密度を部分的に高めることによって薄い濃度の栄養塩を汚水から除去させようと考え、二章ではセルロース分子へ微小スフェアドメインを導入し、三章ではそれに加え、直鎖状ドメインを導入することによって、希薄な濃度の栄養塩の除去を行えるような熱再生イオン交換樹脂の合成を行おうと考えた。

第 2 章

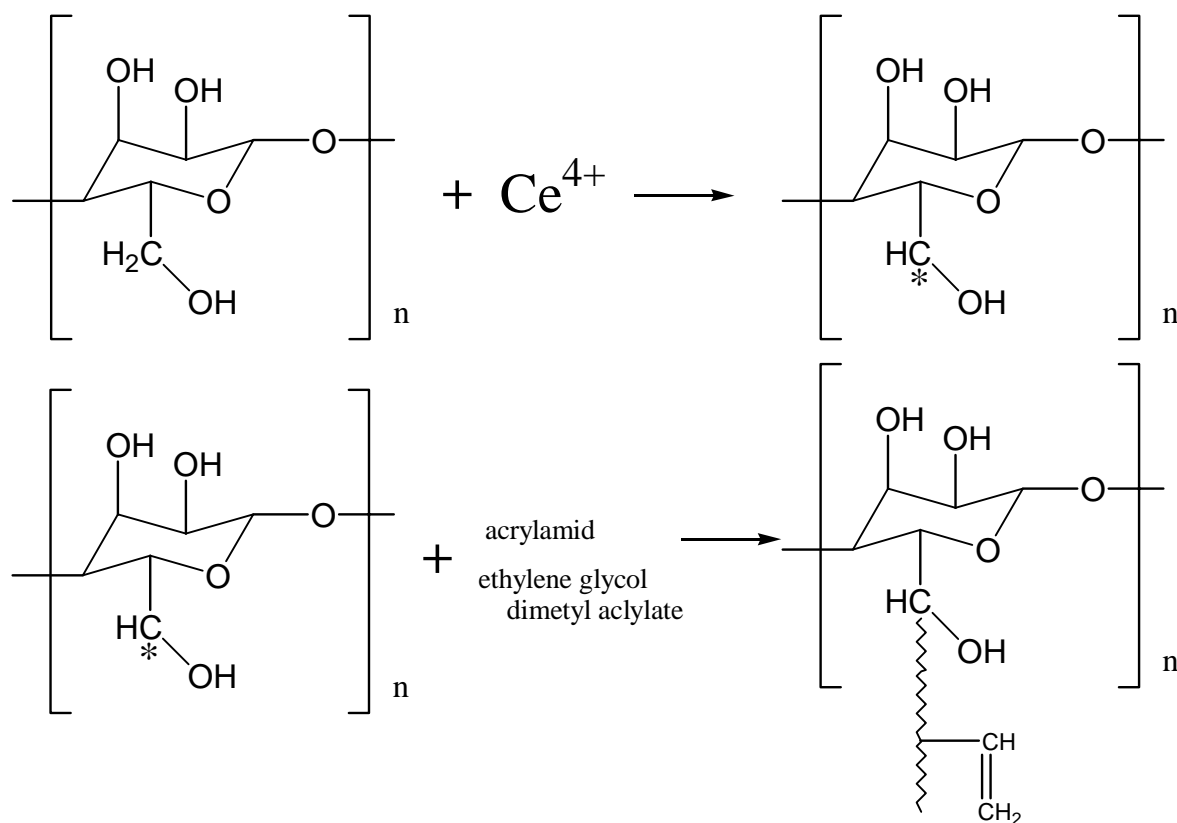
AAmをグラフトしたセルロースを 利用した熱再生イオン交換樹脂の合成

2.1 はじめに

本章では、セルロースへアクリルアミド (AAm) をグラフト重合し、グラフトされた AAm 鎖をレドックス系の開始点として、酸性、塩基性のミクロゲルをそれぞれ別々にソープフリー重合することによってセルロース上に酸性、塩基性の微小スフェアドメインを導入し熱再生イオン交換樹脂を合成する事を考えた。

以下にその模式図を示す。

Scheme 2.1 はセルロースへのセリウム塩を利用したアクリルアミドおよびエチレングリコールジメタクリレートのグラフト共重合について示したものである。

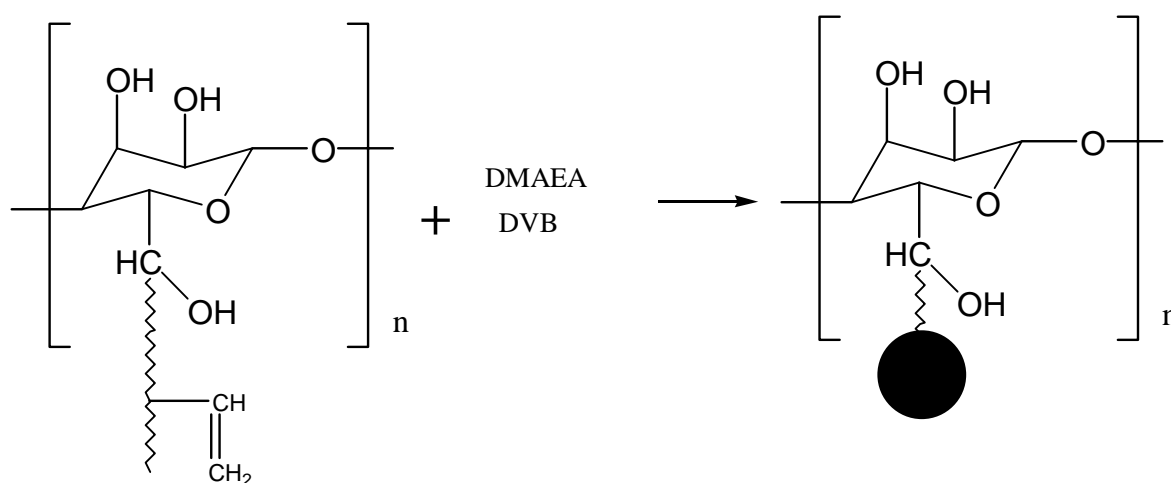


Scheme 2.1 セルロースへのセリウム塩を利用したアクリルアミドおよびエチレングリコールジメタクリレートのグラフト共重合

Scheme 2.1 で示すように四価のセリウム塩を利用すると(- CH_2OH)基の 位の水素が引き抜かれラジカルができる。そのラジカルを利用してアクリルアミドやエチレングリコールジメタクリレートのようなビニル基を持つ化合物の鎖を

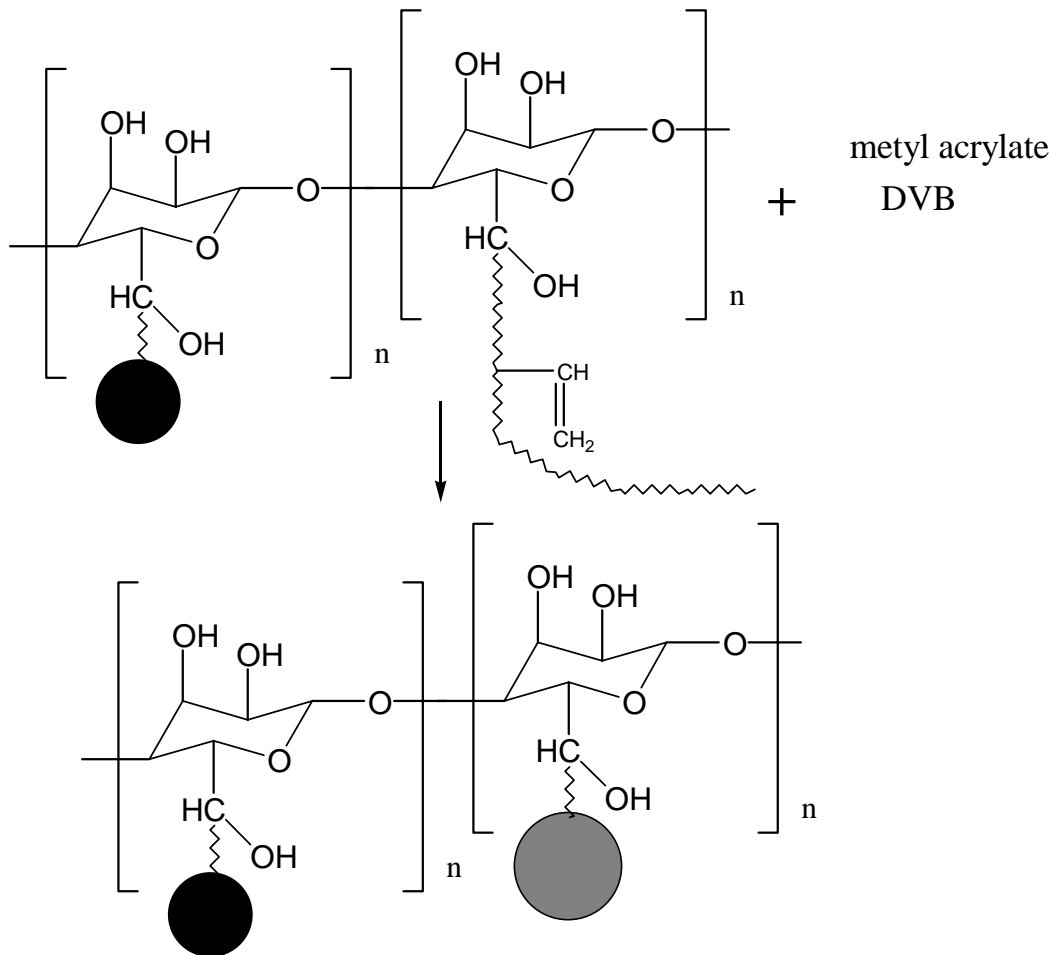
グラフト共重合することができる。この時アクリルアミドとともにエチレングリコールジメタクリレートを共重合するのは、この後にアクリルアミド鎖を高分子界面活性剤とみなし、残存するビニル基を利用して、酸性、塩基性のマイクロゲルをソープフリー重合する際にアクリルアミド鎖とマイクロゲル間で架橋させることができるのではと考え、ジビニル体であるエチレングリコールジメタクリレートを利用した。

次に Scheme 2.2 示すようにアクリルアミド鎖をグラフト重合した後に、グラフトされたアクリルアミド鎖を高分子界面活性剤と考え塩基性、ここではジメチルアミノエチルアクリレート (DMAEA) とジビニルベンゼン (DVB) をソープフリー重合し、塩基性の微小スフェアドメインをセルロース繊維に導入しようと考えた。



Scheme 2.2 アクリルアミドグラフトセルロースへの塩基性マイクロドメインの導入

Scheme 2.4 では酸性のマイクロゲルドメインを導入した後に残存しているアクリルアミド鎖を高分子界面活性剤とみなし、アクリル酸メチル（後に加水分解しアクリル酸ナトリウムとし、酸性のドメインとする）と DVB をソープフリー重合し、酸性の微小マイクロゲルドメインを導入する。



Scheme 2.4 アクリルアミドグラフトセルロース、塩基性ドメイン付加物への酸性ドメインの導入

以上のような考えに基づき実験を行った。

2.2 実験

(1) 材料、試薬

セルロース(NBKP パルプ)はホモジナイザー (HOMOGENIZER AM-10 NIHONSEIKI KAISHA LTD.) にて細かく粉砕して使用、アクリルアミド (AAm) エチレングリコールジメタクリレートは東京化成工業株式会社製、硝酸二アンモニウムはナカライテスク株式会社製 (特級)、0.1N 硝酸はナカライテスク株式会社製 (特級) をそのまま使用した。ジメチルアミノエチルメタクリレート (DMAEA) アクリル酸メチル(MA)は減圧蒸留して使用した。ジビニルベンゼン (DVB) は和工純薬工業株式会社製 (特級) を減圧蒸留にて精製した。2,2'-アゾビス(2 - アミジノプロパン) 2 塩酸塩は和光純薬工業株式会社製 (和光一級) をそのまま使用した。イオンクロマトグラフィーはダイオネクス社製を使用した。

(2) セルロースへのアクリルアミドのグラフト重合

ホモジナイザーにイオン交換水 100ml を加え、セルロース(30.65g)を測りとり、軽く湿潤させた後にホモジナイザーに少しずつ加えセルロースを細かく切断させる。ホモジナイザー内の空気を窒素ガスで置換し、アクリルアミド (AAm) (3.1g) を加え、次にイオン交換水 (30g) に硝酸二アンモニウムセリウム塩 (1.5g) 硝酸 (2.5g) を加える。その溶液をホモジナイザー内のセルロースへ加え攪拌し、密封してグラフト重合を行った。

重合率及びグラフト率は以下の式にて求めた。

$$\text{重合率 (\%)} = (\text{グラフト後の重量} - \text{原料セルロースの重量}) \div \text{モノマー重量} \times 100 \quad \dots (\text{式 1})$$

$$\text{グラフト率 (\%)} = \text{グラフト後のセルロース重量} \div \text{原料セルロース重量} \times 100 \dots (\text{式 2})$$

(3) AAm をグラフトしたセルロース(Cell-g AAm)への塩基性ドメインの導入

Cell-g AAm (20g) を三角フラスコに入れ、イオン交換水 (100ml) を加える。次に Cell-g p(AAm) の 30% (6g) の DMAEA とその 10% 量の DVB (0.6g) を加え、一日攪拌する。空気を窒素ガスで置換した後、三角フラスコをウォーターバス内に入れ冷却管を設置し、70 ~ 80 に加熱し開始剤 ((2,2'-アゾビス(2 - アミ

ジアノプロパン)2 塩酸塩 1g) 加えて重合を開始する。

重合終了後、水洗及びアセトンにてモノマーを洗い流し過する(この操作を数回繰り返す)。

出来たサンプルを 60 ℃にて乾燥する。重合率は上記と同様にて求めた。

(4) Cell-g AAm への塩基性ドメインの導入率の測定

酸性のドメインの導入量を決定するために(3)で合成した重合物への塩基性ドメイン(DMAEA)の導入率の測定を重量増加と中和滴定にて測定した。

(5) Cell-g AAm DMAEA ミクロゲル付加物(Cell-g AAm m-DMAEA)への酸性ドメインの導入

塩基性のドメインを導入したセルロース 20g を三角フラスコに入れ、100ml のイオン交換水を加える。次に導入した塩基性のミクロゲルと同モルの MA とその 10%の DVB を加え一日攪拌する。空気を窒素ガスで置換し、三角フラスコをウォーターバス内に入れ、70~80 ℃に加熱し開始剤(2,2'-アゾビス(2 - アミジアノプロパン)2 塩酸塩)を加えて重合を開始させる。重合終了後、水洗、及びエタノールにて、モノマー、ホモポリマーを洗い流し(この作業を数回繰り返す)乾燥機で 60 ℃にて乾燥させ、重量増加を測定する。最後に重合物を 0.1N の水酸化ナトリウムにてアクリル酸メチル(MA)を加水分解しアクリル酸ナトリウムとする。

アクリル酸の導入量は重量増加によって求めた。

(6) 熱再生イオン交換樹脂の性能試験

合成した熱再生イオン交換樹脂(10g)を蓋つきのビーカー500mlに入れ、収着可能サイトと化学量論的に同量、および10%の塩(薄い濃度では収着率が下がることが危惧されたので)を含む栄養塩溶液に浸し、富栄養塩(NO_3^- , PO_4^{3-} , NH_4^+)の収着能力の測定および温度上昇によるイオンの脱離(樹脂の再生)能力の測定を行った。

測定は、一定時間ごとにサンプリングした液と温度を常温~70 ℃まで、10 ℃ずつ温度変化させそれぞれの温度にてサンプリングした液とを、イオンクロマトグラフを使用して各イオン濃度変化を測定した。

2.3 結果と考察

(1) セルロースへの AAm のグラフト重合の結果

Table2.1 にセルロースへの AAm のグラフト重合の重合条件および結果を示す。

Table 2.1 セルロースへのアクリルアミドのグラフト条件および結果

cellulose (g)	AAm (g)	Ce ⁴⁺ (g)	H ₂ O (g)	yield (g)	polymerization yield (%)	graft yield (%)
30.65	3.1	1.5	130	30.85	21.90%	102.2

room temp, N₂ atomoshere

なお、セルロースへの AAm のグラフト率、重合率は、式 (1) および式 (2) にて算出した。

$$\text{重合率} = (30.85 - 30.65) / 3.10 \times 100 = 6.5 \%$$

$$\text{グラフト率} = 30.85 / 30.65 \times 100 = 100.7 \%$$

重合率およびグラフト率の結果は以上のような結果となった。

重合率、グラフト率をみてわかるとおり、ほとんどグラフトしない結果となった。この原因として、グラフト重合する際のイオン交換水の容量が多すぎるため（セルロースを切断する際、イオン交換水が多いほど細かく切断しやすい）モノマーおよび開始剤の濃度が低くセルロースへのグラフトしにくいのではと考えられた。よって、重合方法について再考慮する必要があるという結果にいたった。

(2) Cell-g p(AAm)への塩基性ドメインの導入量の測定

Table2.2 に重合条件および重合率の結果を示す。

Table 2.2 Cell-g p(AAm)への塩基性ドメインの導入量実験の条件および結果

cell-g AAm (g)	DMAEA (g)	DVB (g)	yield (g)	polymerization yield (%)
20.0	6.0	0.6	21.2	20.6

room temp, N₂ atomoshere

$$\text{重合率}=(21.26-20.0)/(6+0.6) \times 100=19.1\%$$

なお、DMAEA ミクロゲルの重合率は、式 (2) にて算出した。

中和滴定による DMAEA ミクロゲルの導入量は $1.12\text{g}(7.1 \times 10^{-3} \text{ mol})$ となった。

重合後の 1.26g 重量が増加し、その内 DMAEA は $1.15\text{g}(7.3 \times 10^{-3} \text{ mol})$ 含まれており、重量増加による DMAEA 導入率と中和的手による DMAEA の導入率の測定はほぼ同一の結果となった。なお、中和滴定の結果より DMAEA ミクロゲルは重合物の $5.9\text{wt}\%$ まれ、この結果を元にアクリル酸メチルの導入量を決定した。

(3) Cell-g p(AAm) DMAEA microgel 付加物 (Cell-g p(AAm) m-p(DMAEA)) への酸性ドメインの導入率の測定

Table2.2 に重合条件および重合率の結果を示す。

酸性ドメインの導入率については、中和滴定による方法が困難であるので重合率についてのみ算出した。

Table 2.3 Cell-g p(AAm) m-p(DMAEA))への酸性ドメインの導入実験の条件および結果

Cell-g p(AAm) m-p(DMAEA) (g)	MA (g)	DVB (g)	polymerization yield (%)
20	0.65g	0.07	93

$$\text{重合率}=(20.67-10)/(0.65+0.07) \times 100=93\%$$

重合率は 93% となり、アクリル酸メチルの導入量は $0.61\text{g}(7.1 \times 10^{-3} \text{ mol})$ となった。重量増加の結果から、重合物中にアクリル酸メチルは $3.0\text{wt}\%$ 含まれている結果となった。

DMAEA 導入量 $7.3 \times 10^{-3} \text{ mol}$ に対し少し少なくなったがこの樹脂を使用して、富栄養塩の収着および脱離実験を行った。

(4) 熱再生イオン交換樹脂の性能測定結果

合成した熱再生イオン交換樹脂(10g)を 500ml のビーカーに入れ、熱再生イオン交換樹脂の持つ収着サイトと化学量論的に同量の塩および 10% 塩を含む栄養塩溶液で満たし、樹脂への富栄養塩イオン成分の収着能および脱離能(樹脂の再生能)をイオンクロマトグラフィー(IC)を使用して測定した。

富栄養塩の収着実験は一定時間ごとにサンプリング(0,1,5,10,20,30,40,50,60min)し、各イオン濃度の変化を IC にて測定した。

脱離(樹脂の再生能)実験では温度を常温から 70℃ まで上昇させ、一定温度に 30 分保ちサンプリング(23,30,40,50,60,70℃)し、IC を使用して各イオン濃度の変化を測定した。

なお収着実験前に、アクリル酸メチルを加水分解しアクリル酸ソーダとなっているので、樹脂をビーカーに入れ大量の超純水中に浸し、ウォーターバスにて、70~80℃ に加熱し、収着した塩をあらかじめ取り除いておいた。

なお、今回実験に使用した熱再生イオン交換樹脂 10g 中には酸性のドメイン量 $3.44 \times 10^{-3} \text{ mol}$ 、塩基性のドメイン $3.54 \times 10^{-3} \text{ mol}$ 含まれているサンプルを使用した。

Figure 2.1 は栄養塩と収着サイトが同量の塩溶液に熱再生イオン交換樹脂を浸し、時間によるイオン濃度の変化を IC にて分析した結果をプロットしたものである。

グラフをみてわかるとおり右肩下がりにとはなっているがほとんど収着されない結果となった。

陽イオン(Na^+ , NH_4^+)、陰イオン(Cl^- , NO_3^- , PO_4^{3-})ともに、化学量論的に可能な収着量の 2.30%, 0.45% と非常に少ない結果となった。よって、この条件での塩の脱離実験は行わなかった。収着量が非常に少ない原因として酸性、塩基性のドメインを微小スフェアにて合成しているのが、原因ではないかと考えられた。スフェア表面でのみ収着がなされ、スフェア内部へのイオンの拡散が非常に遅く、スフェア内部での塩の収着がほとんどなされていないことが原因だと考えられる。微小スフェアへの拡散速度を高めるために構造を少し工夫する必要があると考えられる。

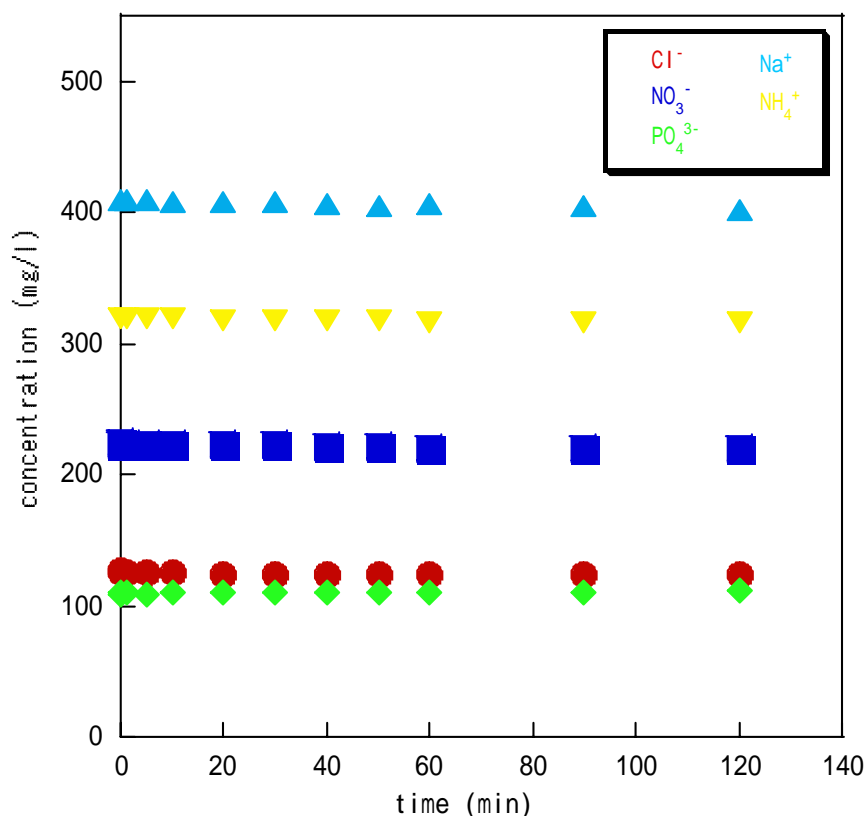


Figure 2.1 収着サイトと栄養塩量が化学量論的に等しい条件での収着実験

Figure 2.2 は収着サイトと化学両論的に 10%量の栄養塩を含む塩溶液にて収着実験を行った際のグラフである。グラフを見てわかるように Figure 2.1 の結果と異なり、時間ごとに右肩下がりになっており栄養塩イオンが収着されるのがみてとれる。調整液のカチオン種の栄養塩量 6.94×10^{-4} mol に対し 3.37×10^{-4} mol 収着され、調整液から 48.8%の栄養塩が収着される結果となった。なお、同様に陰イオンについて測定を行ったが陰イオンについてはほとんど収着されない結果となったのでデータを省いた。樹脂の再生実験については陽イオンについてのみ測定を行った。

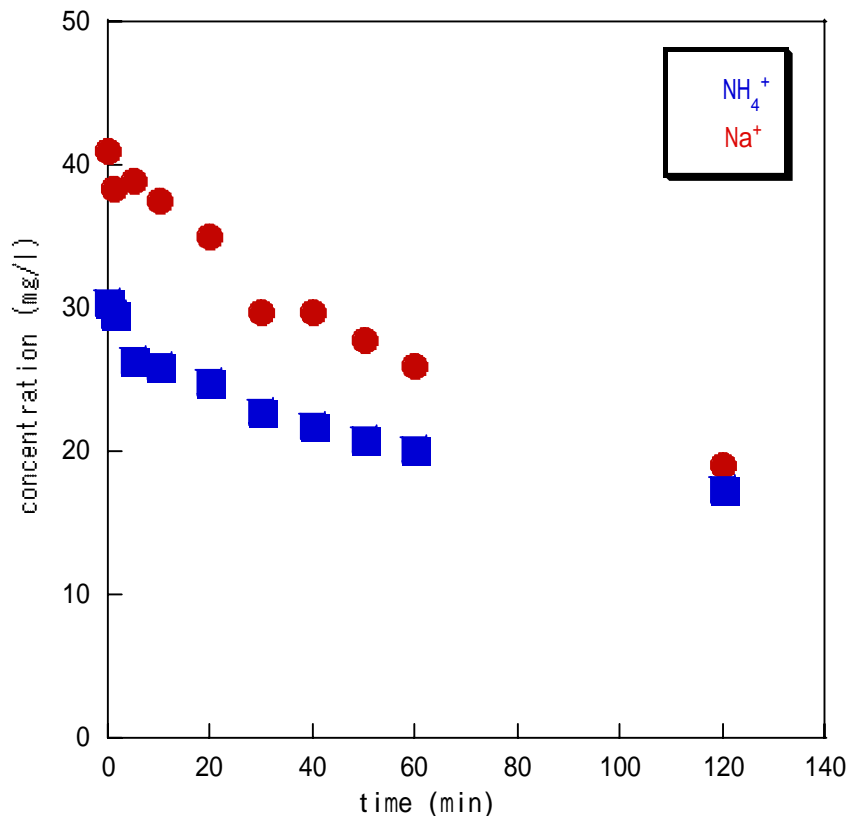


Fig 2.2 栄養塩量が収着サイトの化学量論的に 10%量の系での収着実験

Figure 2.3 は 120 分収着実験を行ったサンプルを開始点 (23)として、常温から 70 °C まで 10 °C ずつ挙げていき各温度にて、30 分 (fig2.2 の結果から約 30 分で平衡に達していると考えられたので) 一定に温度を保ちサンプリングしたデータをグラフ化したものである。30 °C では塩濃度が減少しており、温度をかけても塩が収着されているが、40 °C から、70 °C にかけて樹脂から、塩が脱離しているのがわかる。30 °C にて塩が脱離されず逆に収着されたのは、温度をかけることによって微小スフェアが膨潤し微小ミクロスフェア内へイオンが入りやすくなり収着される結果となったと考えられ、約 85%の栄養塩が収着された。収着量 3.37×10^{-4} mol に対して脱離量 4.38×10^{-5} mol であり樹脂に収着した塩が樹脂の 14.2% (樹脂の再生率) 脱離される結果となった。

化学量論的な収着サイトと同量の栄養塩濃度の栄養塩溶液ではほとんど収着されない結果となったが栄養塩濃度が薄い条件ではカチオン成分では収着、脱離される結果となった。

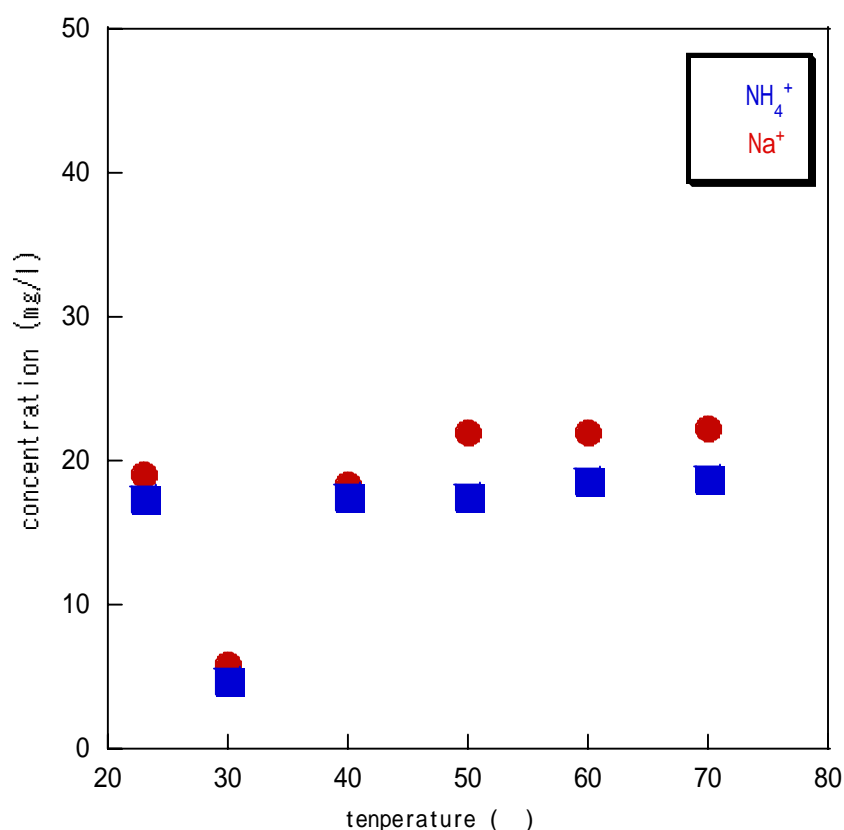


Fig 2.3 栄養塩が収着サイトの化学量論的に 10%量の条件における脱離実験

2.4 結論

本章ではセルロースに AAm をグラフトし、グラフトされた AAm をレドックス系の開始点として酸性、塩基性の微小スフェアの合成を行い、熱再生イオン交換樹脂の合成を行った。この合成方法は操作手順が複雑であり、収率も悪い結果となった。合成方法に関してはより簡潔で効率のより手順を考える必要があると考えられた。

結果として、熱再生イオン交換樹脂と同モル相当の栄養塩濃度の時には栄養塩はほとんど収着されず、樹脂化学量論的な収着サイト量の 10%濃度の栄養塩溶液を使用した場合の実験では常温で調整液の 48.8%収着し、30 °Cにおいて 80%の栄養塩を収着した。また、収着した栄養塩の 14.2%樹脂が再生し、30 °Cの収着量を基準とすると約 50%の再生した。

今回の実験ではセルロースへ微小スフェアを導入する方法にて熱再生イオン交換樹脂を合成したが、収着実験の結果より、微小スフェアを使用すると収着が

主にスフェア表面で行われ、収着速度は微小スフェア内へのイオンの拡散に支配されていると考えられる。よってより迅速な塩収着を行うためにはミクロゲルの内部構造を制御するか、もしくは別の材料（直鎖状ポリマーなど）にて合成を行う必要があると考えられる。

次章ではセルロースへのグラフト重合方法の改善および酸性、塩基性ドメインの改善を行うことにした。

第3章

GMA をグラフトしたセルロースを利用した熱再生イオン交換樹脂の合成

3.1 初めに

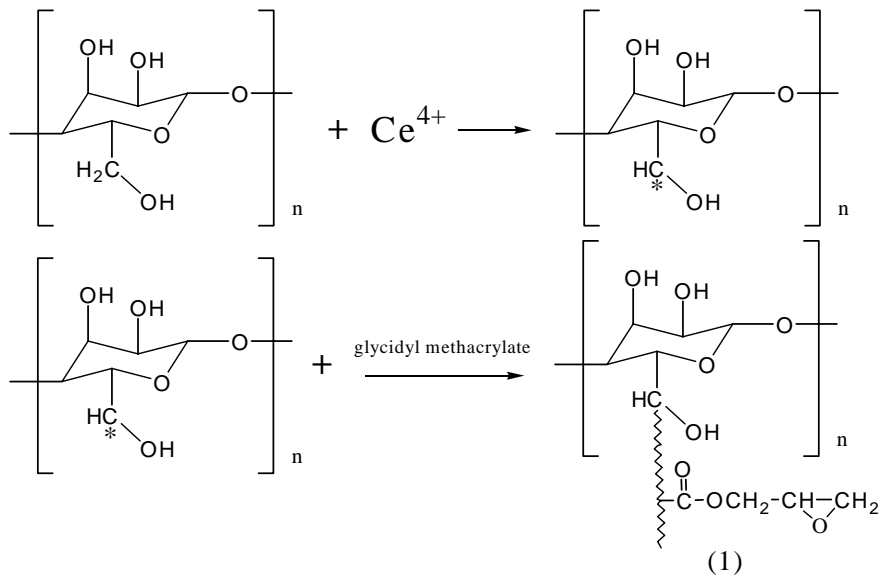
二章ではセルロースへアクリルアミドをグラフトさせて、そのグラフトさせたアクリルアミド鎖を高分子界面活性剤と考え、アクリルアミド鎖中に酸性、塩基性のミクロゲルをそれぞれ導入したが、高い収率が得られず、また操作が複雑であり、カチオン性イオンの収着、脱塩には効果が認められず、アニオン性イオンの収着、脱塩を行うことができなかった。

そこで、反応収率をあげ、さらに合成操作を簡単にするために、グリシジルメタクリレート (GMA) をグラフト重合し、GMA 中のグリシジル基の反応性を利用して酸性、塩基性のドメインを導入することにした。

具体的には、AAm と酸性、AAm と塩基性のモノマーから成るミクロゲルを合成し、セルロース中に導入した GMA のエポキシ基と反応させる、また、セルロースへイオン交換能を持たせる方法と同様に、AAm と酸性、AAm と塩基性モノマーの直鎖状ポリマーを合成し、セルロース中に導入した GMA のエポキシ環と反応させる方法の二通りの手法にて合成し、双方を比較することを考えた。またグラフト重合の手法として、二章ではセルロースを細かく切断した後グラフト重合を行ったが収率が悪く、また繊維を細かく切断しているために、セルロースの不均一構造を損なうおそれがある。よって、セルロースを切断せずそのまま、調整した試薬に浸しそのままグラフト重合することにした。

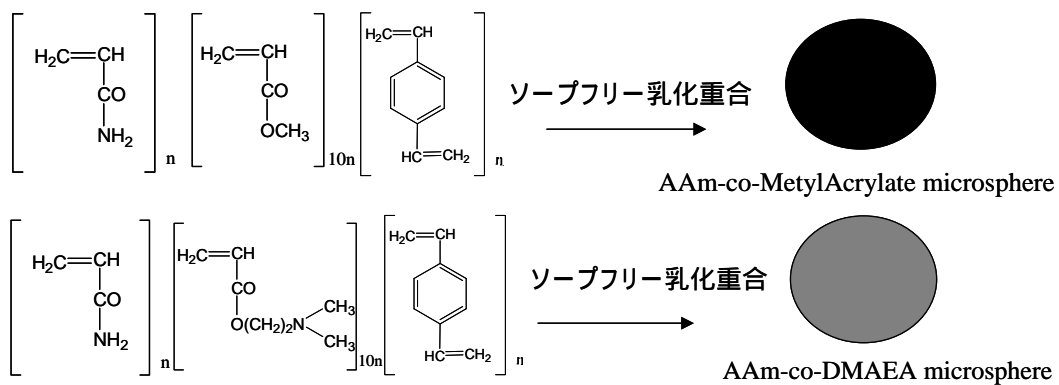
以下にその模式図を示す。

Scheme 3.1 にセルロースへのグリシジルメタクリレートのグラフト重合について示す。二章にて行ったセルロースへのアクリルアミドのグラフト重合の際と同様に、四価のセリウム塩を使用し、(-CH₂OH)基の 1 位の水素を引き抜きラジカルを発生させる。そのラジカルを利用して、グリシジルメタクリレートをセルロース繊維へグラフト重合する。

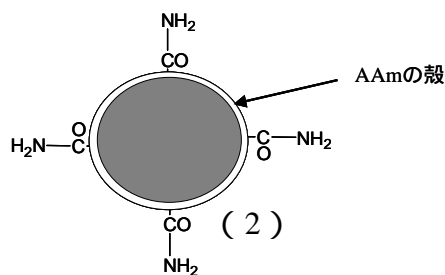


Scheme 3.1 セルロースへの GMA のグラフト重合

Scheme 3.2 は AAm とアクリル酸メチル(MA)、AAmと 2-ビニルピリジン(2VP) のミクログエルの合成方法を示している。AAm と MA そして DVB を水溶媒中でソープフリー重合を行うと、アクリルアミドが Scheme 4.3 に示す図のように、外にアクリルアミドが外殻 (シェル) となり、アクリル酸メチル (MA) が核となるコア - シェル構造を形成する。

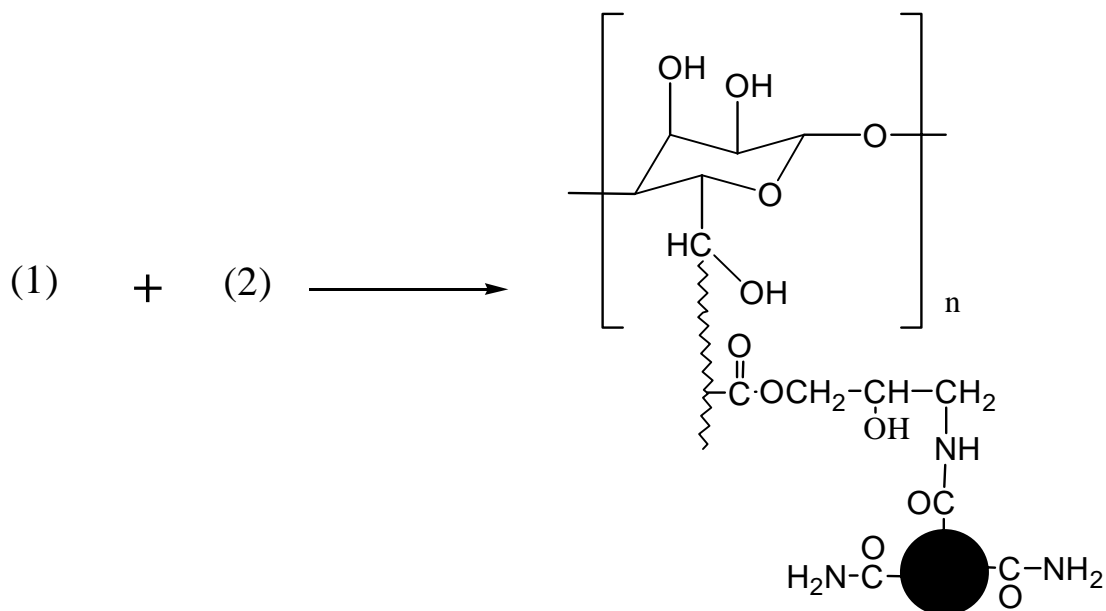


Scheme 3.2 AAm,2VP および AAm,MA 共重合ミクログエルの合成



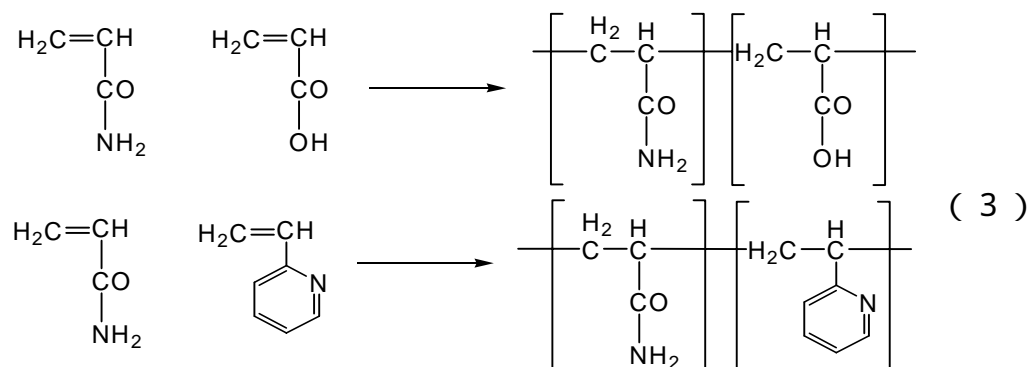
Scheme 3.3 AAm 共重合ミクログエルの構造

Scheme 3.3 に示すようにセルロースへ GMA をグラフトし導入し、GMA 単位中のエポキシ基の高い反応性を利用して、scheme3.3 のような外殻にアミド基をもつスフェアを反応させ、セルロース繊維に酸性（塩基性）のミクロゲルを導入しようと考えた。

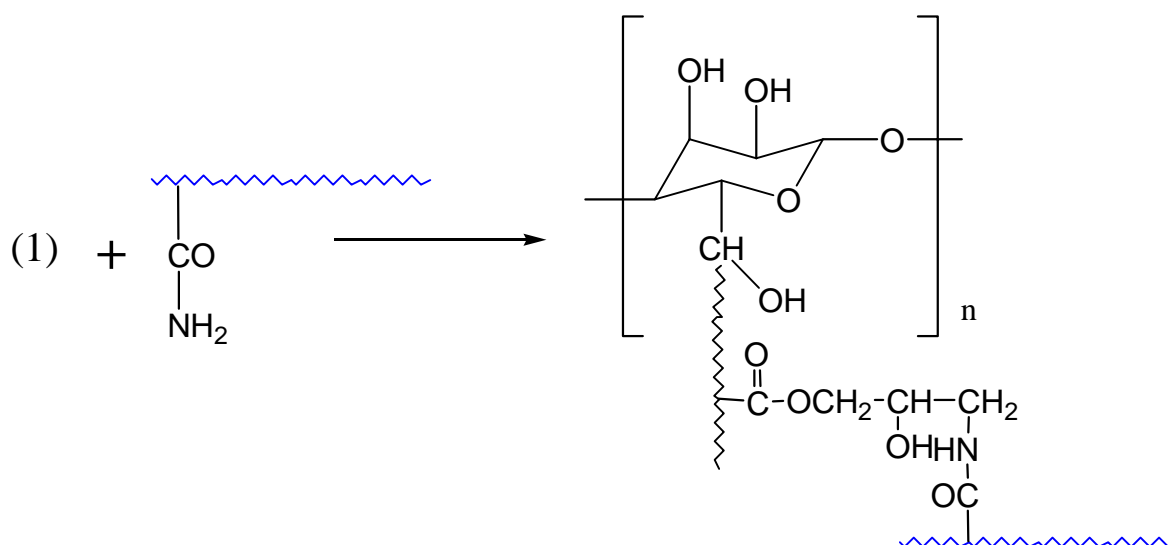


Scheme 3.4 GMA グラフトセルロースへの AAm 共重合ミクロゲルの導入

Scheme 3.4 で示す方法による方法はイオンが収着する際にスフェア内にイオンが拡散する速度が遅く、収着能があまり良くないのではないかと危惧されたので、Scheme 3.5 に示すように AAm とアクリル酸メチルの共重合体、AAm と 2VP の共重合体(これを仮に(3)とする)を合成し、Scheme 3.4 と同様に、Scheme 3.6 に示すようにエポキシ基とアミド基を反応させ、セルロース繊維に酸性、塩基性の直鎖状ドメインを導入しようと考えた。



Scheme 3.5 直鎖状 AAm,2VP および AA,MA 共重合体の合成



Scheme 3.6 GMA グラフトセルロースへの直鎖状 AAm 共重合の導入

3.2 実験

(1) 材料、試薬

セルロースは NBKP パルプ (広葉樹林)、アクリルアミド (AAm)、硝酸二アンモニウムはナカライテスク株式会社製 (特級)、0.1N 硝酸はナカライテスク株式会社製 (特級) をそのまま使用した。

2 ビニルピリジン (2VP)、アクリル酸メチル (MA) は減圧蒸留して使用した。ジビニルベンゼン (DVB) は和工純薬工業株式会社製 (特級) を減圧蒸留にて精製した。2,2'-アゾビス(2 - アミジアノプロパン) 2 塩酸塩は和光純薬工業株式会社製 (和光一級) をそのまま使用した。

(2) セルロースへの GMA のグラフト重合

シャーレにイオン交換水 25g を入れ、これに硝酸二アンモニウムセリウム塩 0.625g を溶解させ、硝酸 5.5g を加え pH を調整する。次に GMA 7.5g 添加し、アセトン 25g を添加する。調整した溶液にセルロース 50g を含浸させ、シャーレに重ね密封し、室温で重合したものと、50℃ で重合したものの二種類を合成した。合成方法の模式図を Fig 3.1 に示す。

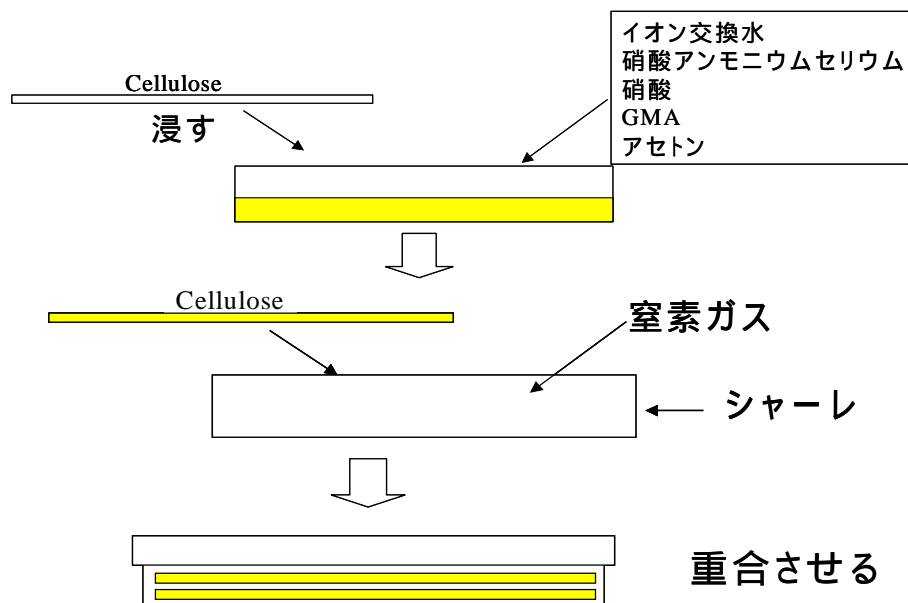


Fig 3.1 セルロースへの GMA のグラフト重合

なお、重合率及びグラフト率は以下の式にて求めた。

$$\text{重合率 (\%)} = (\text{グラフト後の重量} - \text{原料セルロースの重量}) \div \text{モノマー重量} \times 100$$

$$\text{グラフト率 (\%)} = \text{グラフト後のセルロース重量} \div \text{原料セルロース重量} \times 100$$

(3) AAm、2-ビニルピリジン(2VP)共重合マイクロゲル (m-p(AAm-co-2VP)) および AAm、MA 共重合マイクロゲル (m-p(AAm-co-MA)) の合成

AAm、2VP 共重合体マイクロゲルの合成法は次のとおりである。三角フラスコ中にイオン交換水 500ml、アクリルアミド 2.5g、2-ビニルピリジン 25g、DVB 2.5g を加え攪拌する。窒素雰囲気下で加熱し、70～80 に達したら、重合開始剤(2,2'-アゾビス(2-アミジアノプロパン)2塩酸塩)を 5g 加え重合を開始させる。重合が終了後(約 8 時間)、得られたマイクロゲル溶液を加熱し固形物濃度 50wt% 程度まで濃縮する。

AAm、MA 共重合マイクロゲルも同様に三角フラスコ中にイオン交換水 500ml、AAm 2.5g、MA 25g、DVB 2.5g を加え攪拌する。窒素雰囲気下で加熱し、70～80 に達したら開始剤(2,2'-アゾビス(2-アミジアノプロパン)2塩酸塩)を 5g 加え重合を開始させる。重合が終了後、得られたマイクロゲル溶液を加熱し固形物濃度 50%程度まで濃縮する。

なお、両マイクロゲルは精製すると、凝集し分散しにくくなり以後の操作に支障をきたすと考えられたのでそのまま使用することにした。マイクロゲルの濃度は溶液の一部を摂取し、乾燥前後の重量測定によって決定した。

(4) 直鎖状 AAm-2VP コポリマー (1-p(AAm-co-2VP)) および直鎖状ポリ AAm-MA コポリマー (1-p(AAm-co-MA)) の合成

AAm、2VP 共重合ポリマーの合成法は次のとおりである。三角フラスコにエタノールを 100ml、AAm を 5g、2VP を 50g、DVB を 5g 加え攪拌する。窒素雰囲気下で加熱し、60～70 に達したら、油溶性の開始剤である 2,2'-アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)を 1g 加え重合を開始させる。重合終了後、精製しモノマーを除去する。

AAm、アクリル酸メチル共重合ポリマーも同様に三角フラスコにアセトン 100ml、AAm 5g、MA 50g、DVB 5g を加え攪拌する。窒素雰囲気下で加熱し、70～80 に達したら、AIBN を 1g 加え重合を開始させる。重合終了後、精製しモノマーを除去する。

(5) GMA グラフトセルロース (Cell-g p(GMA)) への酸性、塩基性ミクロゲルの導入

(3) で合成した 2VP (塩基性) ミクロゲル分散液に Cell-g p(GMA) を浸し、乾燥機にて 60 で 24 時間反応させる。反応後、エタノールにて洗浄し、乾燥させ増加重量を測定する。生成物の一部を取り出し自動滴定装置にて中和滴定を行い、塩基性ミクロゲルの導入率を求める。

次に MA ミクロゲル分散液に再び浸し、同様に乾燥機にて 60 で 24 時間反応させ、アセトンで洗浄後、乾燥させ増加重量を測定した。

なお、セルロースに導入したアクリル酸メチルスフェアは 0.1N 水酸化ナトリウムによって、加水分解しアクリル酸ナトリウムとする。

(6) Cell-g p(GMA) への直鎖状酸性、塩基性ポリマーの導入

(5) と同様に最初に (4) で合成した塩基性ポリマー溶液に Cell-g p(GMA) を浸し、乾燥機にて乾燥機にて 60 で 24 時間反応させる。反応後、エタノールにて洗浄し、乾燥させ増加重量を測定する。生成物の一部を利用し自動滴定装置にて中和滴定を行い、塩基性ポリマーの導入率を求める。

次に MA 溶液に再び浸し、同様に乾燥機にて 60 で 24 時間反応させ、アセトンで洗浄後、再び乾燥させ、増加重量を測定した。

なお、セルロースに導入したアクリル酸メチルスフェアは 0.1N 水酸化ナトリウムによって、加水分解しアクリル酸ナトリウムとする。

(7) 熱再生イオン交換樹脂の不栄養塩の収着、脱塩実験

合成した熱再生イオン交換樹脂(10 g)を 500ml のビーカーに入れ、規定の濃度(熱再生イオン交換樹脂の持つ化学両論的に可能な収着サイトと同モルの塩を含む溶液およびその 10%濃度の塩を含む溶液)の塩溶液で満たし、樹脂への栄養塩イオン成分の収着能および脱離能(樹脂の再生能)をイオンクロマトグラフィー(IC)を使用して測定した。

富栄養塩の収着能は一定時間ごとにサンプリング(1,5,10,20,30,40,50,60min)し、それぞれのイオン濃度の変化を IC にて測定した。

脱離(樹脂の再生能)は、温度を常温から 70 まで変化させ、サンプリング(23,30,40,50,60,70)し、IC にてイオン濃度の変化を測定した。

なお収着実験前に、アクリル酸メチルを加水分解しアクリル酸ナトリウムとなっているので、樹脂をビーカーに入れ大量の超純水中に浸し、ウォーターバスにて、70~80 に加熱し、収着した塩をあらかじめ取り除いておいた。

3.3 結果と考察

(1) セルロースへの GMA のグラフト重合

セルロースへのグリシジルメタクリレートのグラフト重合の結果を以下に示す。重合率および、グラフト率は式(1),(2)にて算出した。

Table3.1 セルロースへの GMA のグラフト重合

cellulose (g)	GMA (g)	Ce ⁴⁺ (g)	H ₂ O (g)	yield (g)	polymerization yield (%)	graft yield (%)
50.85	25.43	1.27	25.43	61.54	42.03	121.02
50.53	25.27	1.26	25.27	58.95	34.03	116.67

room temp or 60 , N2 atomosphere

Table3.1 に実験結果を示す、上段が室温、下段が 60 にてグラフト重合を行った。常温ではグラフト率は 121.02%、重合率は 42.03%となり GMA はセルロース重量の約 17%グラフトした、一方 60 ではグラフト率 116.66%、重合率 34.03%となり、GMA はセルロース重量の 14%グラフトした。室温にて重合する場合の方が少しグラフト率は良い結果となったので温度については考慮しなくてよいのではと考え、以後の実験では、常温にてグラフト重合を行うことにした。

また、以下の実験では常温でグラフト重合したサンプルにて実験を行った。

(2) Cell-g p(GMA)への m-p(AAm-co-2VP)導入結果

Cell-g p(GMA)への m-p(AAm-co-2VP)導入量の測定は導入重量および本研究室で作成した、自動的定装置にて 2VP 導入量を測定した。

Cell-g p(GMA)を 15g 使用し、ミクロゲル濃度 0.45gwt% の m-p(AAm-2VP)分散液を使用して導入実験を行った。Table 3.2 に実験条件および結果を示す。

Table 3.2 Cell-g p(GMA)への m-p(AAm-2VP)導入結果

Cell-g p(GMA)		m-p(AAm-2VP) 反応後のセルロース重量		2VP導入量	
g	wt%	g	g	g	mol
15.00	0.47	15.94	0.83		7.85×10^{-3}

Cell-g p(GMA)への m-p(AAm-2VP)導入量は 0.94g 付加する結果となった。その結果より、2VP 導入量は $0.83\text{g}(7.85 \times 10^{-3} \text{ mol})$ となった。中和滴定にて 2VP の滴定を行った結果は $7.75 \times 10^{-3} \text{ mol}$ となった。重量増加と中和滴定による 2VP の導入量の結果はほぼ同じ結果となった。中和滴定の結果を元に以後の実験をおこなうことにした。

(3) Cell-g p(GMA) m-p(AAm-co-2VP)付加物への m-p(AAm-co-2VP)の導入結果

Cell-g p(GMA) m-p(AAm-co-2VP)付加物への m-p(AAm-co-2VP)の導入量の測定は、中和滴定では求められないため、重量変化についてのみ行った。

Cell-g p(GMA) m-p(AAm-co-2VP)付加物への m-p(AAm-co-2VP)の導入実験を行ったが重量変化は見られなかった。同じサンプルに直鎖状の l-p(AAm-MA)を導入する実験を行ってみたが同様に重量変化は見られなかった。よって、このままイオン収着能を測定したが、イオンの収着は見られなかった。

(4) Cell-g p(GMA) への l-p(AAm-co-2VP)) の導入結果

Cell-g p(GMA)への l-p(AAm-2VP)導入量の測定は導入重量および本研究室で作成した、自動的定装置にて 2VP 導入量を測定した。Table3.3 に実験条件および結果を示す。

Table 3.3 Cell-g p(GMA) への l-p(AAm-2VP)) の導入

Cell-g p(GMA) l-p(AAm-2VP)		反応後のセルロース重量		2VP導入量	
g	wt%	g	g	g	mol
15.26	0.58	18.1	2.3		2.19×10^{-2}

room temp, 720min

Cell-g p(GMA)への l-p(AAm-2co-VP)導入量は 2.84g 増加し、その内 4VP 導入量は 2.30g(2.19×10^{-2} mol)であった。4VP 導入量の中和滴定による結果は、 2.13×10^{-3} mol となり重量増加による結果と、中和滴定の結果はほぼ同じ値が求められた。

この結果を元に次の l-p(AAm-2VP)導入実験を行った。

(5) Cell-g p(GMA) l-p(AAm-co-2VP) 付加物 (Cell-g l-p(2VP)) への l-p(AAm-co-MA)の導入結果

Cell-g l-p(2VP)への l-p(AAm-2VP)の導入量の測定は、中和滴定では求められないため、重量変化についてのみ行った。

Table3.4 に実験条件および結果を示す。

Table 3.4 Cell-g l-p(2VP)) への l-p(AAm-co-MA)の導入

Cell-g p(2VP)		l-p(AAm-MA)		反応後のセルロース重量		MA導入量	
g	wt%	g		g		g	mol
18.10	0.49			19.64		1.32	1.53×10^{-2}
room temp, 720min							

Cell-g l-p(2VP)への l-p(AAm-co-2VP)の導入量は 1.54g 増加し、MA 導入量は 1.32g(1.53×10^{-2} mol)となった。

以上のようにして合成したイオン交換樹脂を使用して、富栄養塩の収着実験および、脱塩（樹脂の再生）実験をおこなった。

(6) 合成した熱再生イオン交換樹脂の栄養塩イオンの収着、脱塩実験

合成した熱再生イオン交換樹脂を 10g 使用して実験を行なった。熱再生イオン交換樹脂 10g 中にはカチオンドメインである 2VP は 11.13×10^{-3} mol 含有しており、アニオンドメインであるアクリル酸は 7.77×10^{-3} mol 含有しているものを使用した。このサンプルを使用して、栄養塩溶液（ナトリウムイオン、アンモニウムイオン、塩素イオン、硝酸イオン、リン酸イオン）200ml にあらかじめ湿らしておいた熱再生イオン交換樹脂 10g をひたし実験を行った。

なお収着実験は一定時間（0,1,5,10,20,30,40,50,60,120min）ごとにサンプリングした。脱離実験においては、一定温度(23,30,40,50,60,70)に 30 分保ち、サンプリングを行い、イオンクロマトグラフィー（IC）にて分析を行った。以下の全ての実験において同じ条件にて行った。

(6 - 1) 収着サイトと塩量が化学量論的に等しい系での収着、脱離能の測定実験

化学両論的な収着サイトと同量の栄養塩イオン(混合したもの)を含む溶液にて収着、脱離実験を行った、収着実験の結果を tabale3.5、fig 3.2、脱離実験の結果を table 3.6 および fig 3.3 にしめす。

Fig 3.2のグラフをみればわかるように全てのイオンにおいて実験開始から約30分程度まで急激にイオンが収着されている様子が見られる。それ以降は緩やかにカーブを描き、ほぼ平衡状態になっているのがわかる。このことから、約30分程度で平衡状態になることがわかった。

Table3.5 の収着実験の結果から塩基性のドメインの化学両論的な収着サイト $11.13 \times 10^{-3} \text{mol}$ に対して $3.66 \times 10^{-3} \text{mol}$ 収着し、32.90%収着した。酸性のドメインでは化学量論的な収着サイト $7.77 \times 10^{-3} \text{mol}$ に対して $1.24 \times 10^{-3} \text{mol}$ 収着し15.93%収着した。

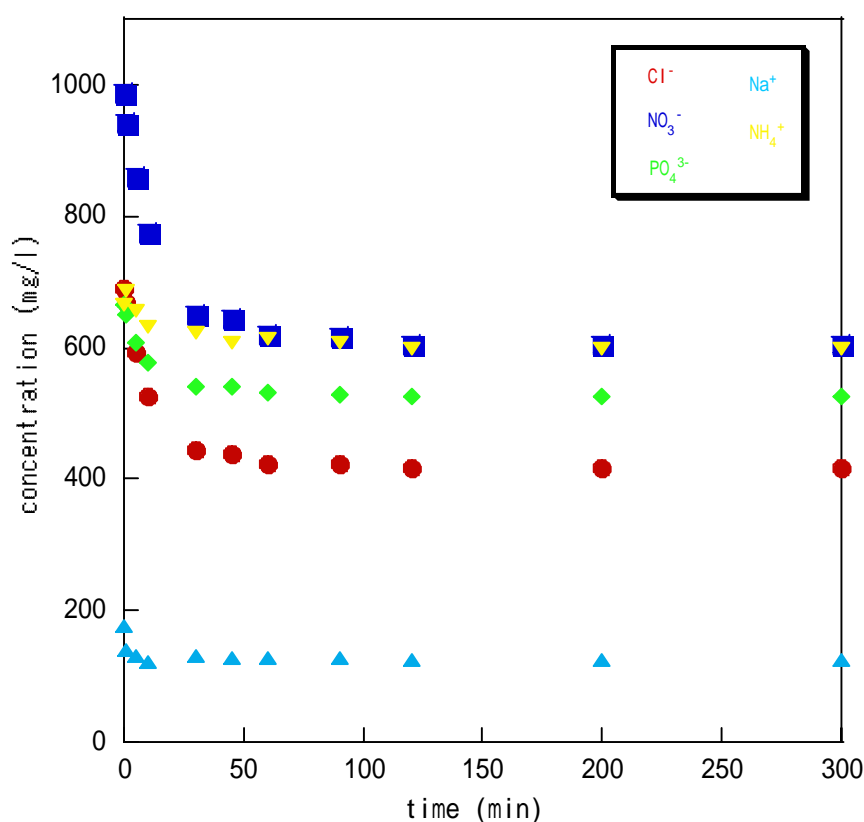


Fig 3.2 時間による栄養塩イオン濃度変化

Table 3.5 収着実験の結果

	アニオン成分			カチオン成分	
	塩素イオン	硝酸イオン	リン酸イオン	ナトリウムイオン	アンモニウムイオン
収着量(mg)	54.63	76.52	27.94	10.96	13.73
収着量(mol)	1.54×10^{-3}	1.23×10^{-3}	2.96×10^{-3}	4.76×10^{-4}	7.61×10^{-4}
当量(mol)	1.54×10^{-3}	1.23×10^{-3}	8.87×10^{-3}	4.76×10^{-4}	7.61×10^{-4}
化学量論的な収着サイト量 (mol) -		1.11×10^{-2}			7.77×10^{-3}
収着量合計 (mol) -		3.66×10^{-3}			1.24×10^{-3}
収着率 / × 100 (%)		32.90			15.93

塩濃度 5.56mol/l の溶液 200ml に酸性の収着サイト 1.11×10^{-2} mol、塩基性の収着サイト 7.77×10^{-3} mol を含む熱再生イオン交換樹脂 10g 入れ収着実験を行った。

脱離実験の結果について Fig 3.3 に示す。Fig3.3 をみればわかるように、全てのイオンにおいて温度上昇とともに徐々に脱塩されているのがわかる。脱離実験の結果を Table 3.6 に示す。塩基性ドメインは樹脂に収着した栄養塩イオン 3.66×10^{-3} mol に対し脱離(樹脂の再生)した栄養塩イオンは 8.64×10^{-4} mol であった。この結果より樹脂に収着したイオンの 23.60%脱離する結果となり、樹脂の再生率は 22.74%となった。酸性のドメインは樹脂に収着した栄養塩イオン 1.24×10^{-3} mol に対し脱利した栄養塩イオンは 2.15×10^{-4} mol であり、樹脂の再生率は 17.73%であった。

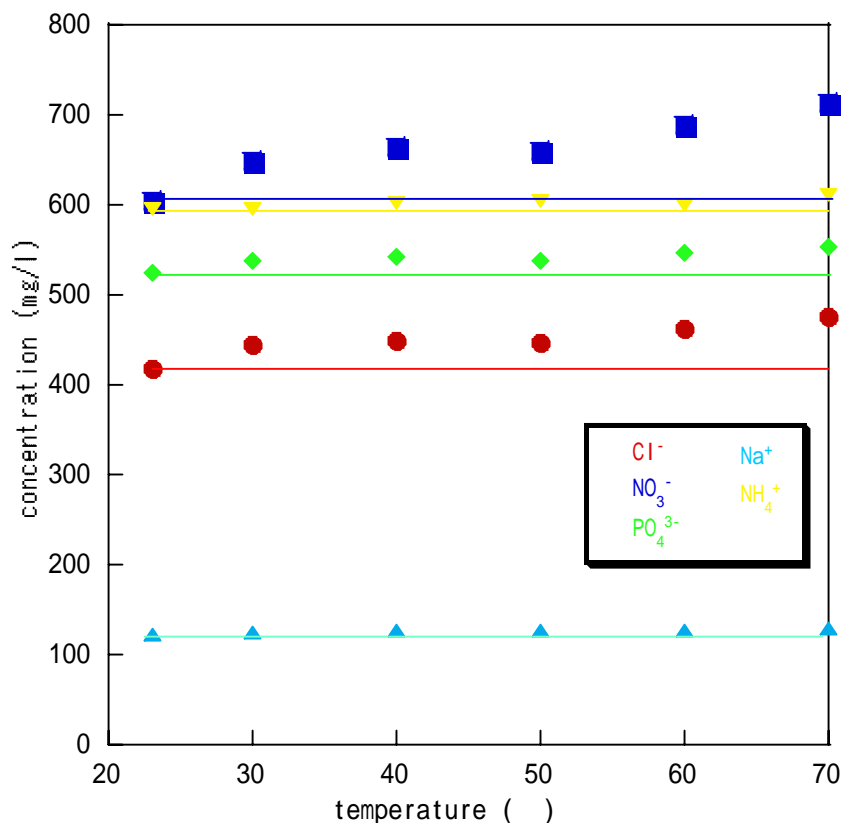


Fig 3.3 温度による栄養塩イオン濃度変化

Table 3.6 脱離実験の結果

	アニオン成分			カチオン成分	
	塩素イオン	硝酸イオン	リン酸イオン	ナトリウムイオン	アンモニウムイオン
脱離量(mg)	11.75	21.72	5.74	1.09	3.03
脱離量(mol)	3.32×10^{-4}	3.50×10^{-4}	6.08×10^{-5}	4.73×10^{-5}	1.68×10^{-4}
当量(mol)	3.32×10^{-4}	3.50×10^{-4}	1.82×10^{-4}	4.73×10^{-5}	1.68×10^{-4}
脱離量合計(mol) -		8.64×10^{-4}			2.15×10^{-4}
再生率 / $\times 100$ (%)		23.60			17.37

塩濃度 5.56mol/l の溶液 200ml に酸性の収着サイト 1.11×10^{-2} mol、塩基性の収着サイト 7.77×10^{-3} mol を含む熱再生イオン交換樹脂 10g 入れ収着実験を行った。は table 3.6 の収着量の合計の値である。

(6 - 2) 収着サイトと塩量が化学量論的に等しい系での収着、脱離能の測定実験(各イオンが単体での実験)

fig 3.4~3.6 は各イオン (リン酸イオン、硝酸イオン、アンモニウムイオン) を単独で収着サイトと化学量論的に同量の各塩を 200ml の超純粋に溶かし、熱再生イオン交換樹脂 (10g) による収着、脱離実験を行った結果をグラフ化したものである。また、Table 3.7 は収着、脱離実験結果を示す。Fig. 3.4~3.6 が示すように、各イオンを混合した溶液の収着結果と同様に約 30 分程度で平衡に達した。リン酸イオンについては 60 分までややはや急な傾きとなり 60 分以降に平衡に達していると考えられた。Table 3.7 の結果より各イオンとも化学量論的な収着量サイトの約 12% 収着する結果となった。

脱離に関しては、緩やかな傾きになり、アンモニウムイオンが再生率 57.40% となり非常に再生率が高かった。逆にリン酸イオンにおいては、再生率 2.52% と非常に悪い結果となった。

Table 3.7 各イオンの収着および脱離実験の結果

	アンモニウムイオン	硝酸イオン	リン酸イオン
収着量(mg)	121.89	427.49	208.51
収着量(mol)	1.35×10^{-3}	1.38×10^{-3}	4.39×10^{-4}
当量(mol)	1.35×10^{-3}	1.38×10^{-3}	1.32×10^{-3}
化学量論的な収着可能量(mol) -	11.13×10^{-3}	11.13×10^{-3}	11.13×10^{-3}
収着率 / $\times 100$ (%)	12.14	12.39	11.84

	アンモニウムイオン	硝酸イオン	リン酸イオン
脱離量(mg)	69.96	86.87	21.60
脱離量(mol) -	7.76×10^{-4}	11.13×10^{-3}	4.55×10^{-5}
再生率 / $\times 100$ (%)	57.40	2.52	10.36

塩濃度 5.56mol/l の溶液 200ml に酸性の収着サイト 1.11×10^{-2} mol、塩基性の収着サイト 7.77×10^{-3} mol を含む熱再生イオン交換樹脂 10g 入れ収着実験を行った。

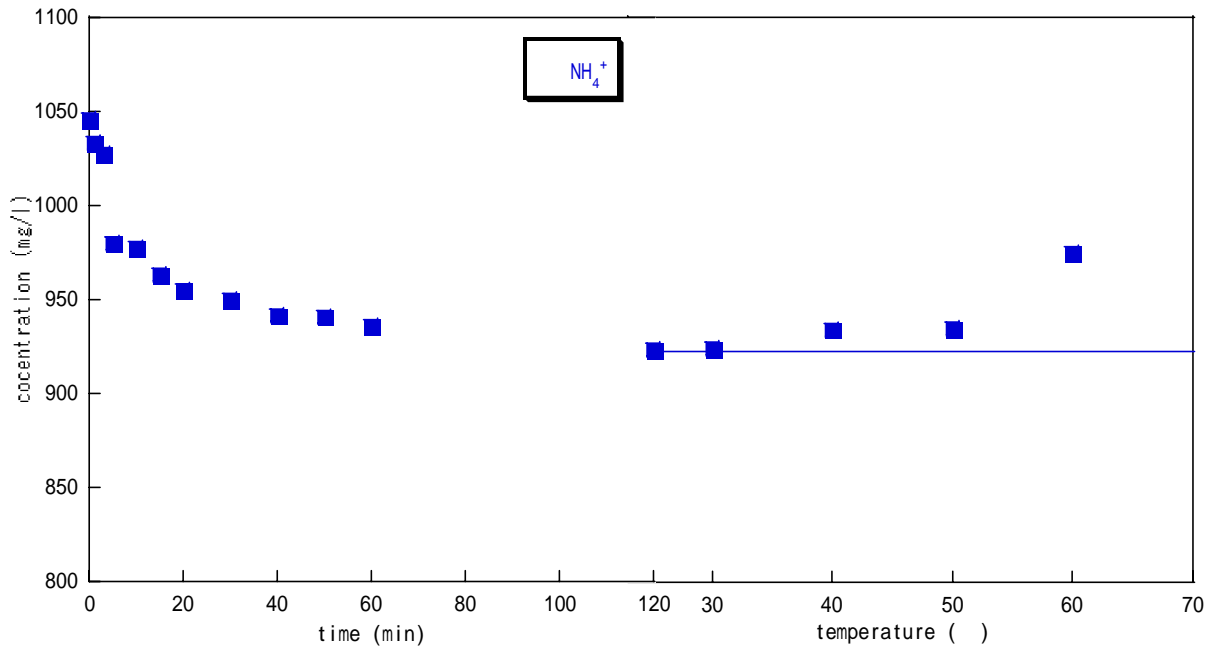


Fig 3.4 アンモニウムイオンの時間および温度によるイオン濃度の変化

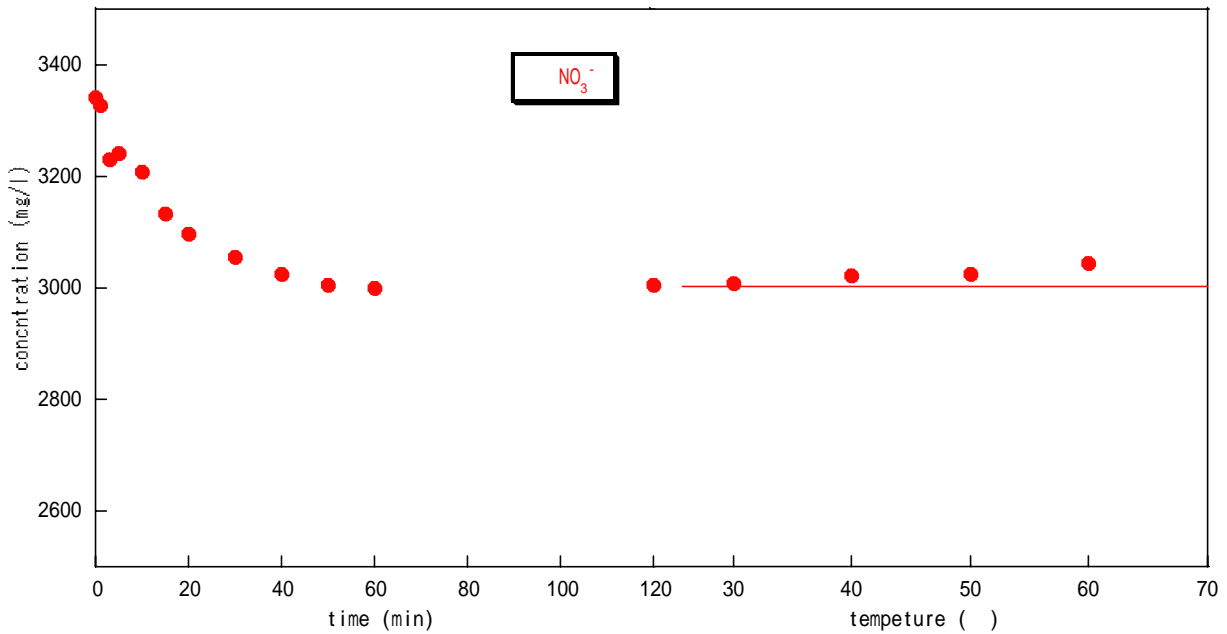


Fig 3.4 硝酸イオンの時間および温度によるイオン濃度の変化

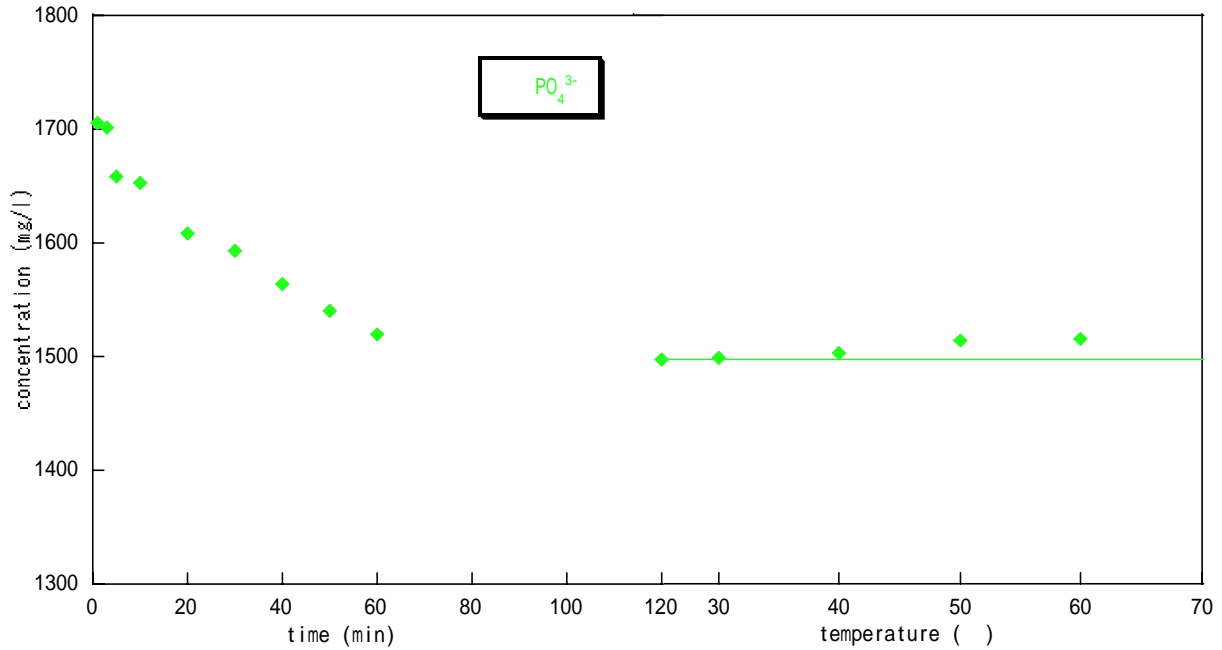


Fig 3.4 リン酸イオンの時間および温度によるイオン濃度の変化

(6 - 3) 栄養塩濃度が低い濃度における収着および脱離能の測定実験

実際に使用状況に近い条件での測定を行うために熱再生イオン交換樹脂の化学量論的な収着可能量の 10% の富栄養塩を含む溶液 200ml を使用して実験を行った。Table 3.10 に調整した溶液の各イオン濃度を示す。

Table 3.8 栄養塩イオン成分濃度

ナトリウムイオン濃度	アンモニウム成分濃度	塩素イオン濃度 (mg/l)	硝酸イオン濃度	リン酸イオン濃度
56.00	26.23	68.25	70.14	116.24

Fig 3.5 に各イオンの時間による濃度変化のグラフ (収着)、Fig 3.6 に各イオンの温度による濃度変化のグラフ (樹脂の再生)、Table 3.9 に陰イオン成分、Table 3.10 に陽イオンの収着、脱離実験の結果を示す。アニオンの収着量は調整液中の塩量 $1.35 \times 10^{-3} \text{ mol}$ に対し $3.95 \times 10^{-4} \text{ mol}$ であり、収着率 29.37% となった。カチオン成分では塩量 $1.16 \times 10^{-3} \text{ mol}$ に対し収着量 $5.29 \times 10^{-4} \text{ mol}$ であり、収着率 5.29% であった。また、再生率はそれぞれ、22.66% と 5.29% となった。

収着サイトと同量の塩を含む溶液での実験(5-1)と比較してアニオン、カチオン成分共に収着率、再生率ともに塩濃度が低い条件では収着率が低くなった。

平衡に達する時間は(6-1)の結果と同様に Fig 3.5 のグラフにてみられるように約 30 分まで、急激にイオンを収着し平衡状態に達しているのが認められる。Fig 3.6 のグラフは樹脂の温度による脱離量の変化をプロットしたものである。温度が上昇するに伴い傾きは少ないが、脱塩されているのがわかる。収着サイトに比べ栄養塩の濃度が低く、熱再生イオン交換樹脂の濃度が高い条件では、樹脂と塩濃度が同量の条件に比べ、樹脂の再生率はいい結果が得られるであろうと期待されたが、アニオン成分では 2 割強、カチオン成分では 1 割弱、樹脂が再生される結果となった。

Table 3.9 収着および脱塩実験の結果 (アニオン)

	塩素イオン	硝酸イオン	リン酸イオン
収着量(mg)	5.40	5.43	4.88
収着量(mol)	5.81×10^{-4}	8.76×10^{-5}	5.17×10^{-5}
当量(mol)	5.81×10^{-4}	8.76×10^{-5}	1.55×10^{-4}
調整液の成分量 (mol) -		1.35×10^{-3}	
収着量合計 (mol) -		3.95×10^{-4}	
収着率 / $\times 100$ (%)		29.37	

	塩素イオン濃度	硝酸イオン濃度	リン酸イオン濃度
脱離量(mg/l)	5.81	7.71	5.02
脱離量(mol)	3.28×10^{-5}	2.49×10^{-5}	1.06×10^{-5}
当量(mol)			(3.19×10^{-5})
脱離量合計 (mol) -		8.95×10^{-5}	
再生率 / (%)		22.66	

Table 3.10 収着および脱塩実験の結果 (カチオン)

	カチオン	
	ナトリウムイオン	アンモニウムイオン
収着量(mg)	4.01	31.22
収着量(mol)	3.48×10^{-5}	3.46×10^{-4}
当量(mol)	3.48×10^{-5}	3.46×10^{-4}
調整液の成分量 (mol) -		1.16×10^{-3}
収着量合計 (mol) -		3.81×10^{-4}
収着率 / $\times 100$ (%)		32.87

	Na 成分濃度	NH4 成分濃度
脱離量(mg/l)	0.39	1.51
脱離量(mol)	3.43×10^{-6}	1.67×10^{-5}
当量(mol)	3.43×10^{-6}	1.67×10^{-5}
脱離量合計 (mol) -		2.02×10^{-5}
再生率 / (%)		5.29

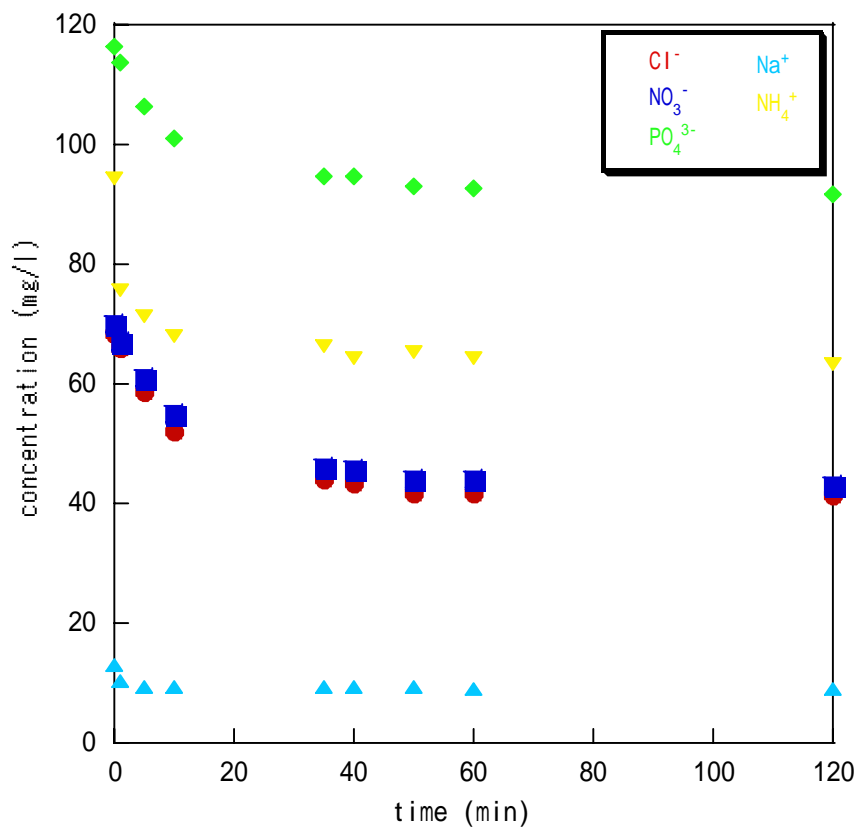


Fig 3.5 低い濃度での時間によるイオン濃度の変化

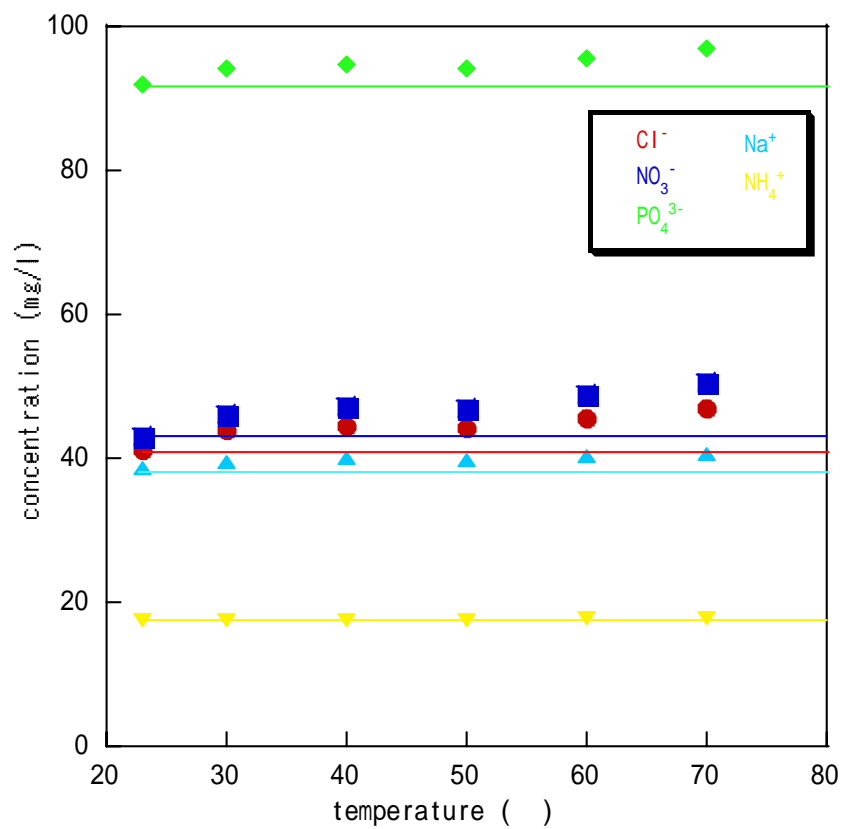


Fig 3.6 低い濃度での温度によるイオン濃度の変化

3.4 結論

本章にて行った熱再生イオン交換樹脂の合成法は二章にて行った合成法より簡潔な方法にて行った。二章にて行った GMA のグラフトと重合より操作が簡潔になり、グラフト率の増加などの結果を得られた。また、セルロースへ GMA をグラフト重合しセルロースへ導入された GMA の反応性の高いエポキシ基を利用することによって微小スフェアおよび直鎖状ポリマーの導入方法が非常に簡潔になった。また、酸性、塩基性ドメインの導入率は二章にて行った手法の微小スフェア導入量に比べ微小スフェアドメインでは約二倍となり、直鎖状ドメインでは約三倍と格段によくなった。

イオンの収着実験においては、微小スフェアドメインを導入した樹脂はほとんど収着しなかったが、直鎖状のドメインでは、化学両論的に収着可能な収着サイトに対して約 30~40% 収着し、収着した栄養塩を 70 にて約 20% 脱離（樹脂が再生）した。このような結果になった理由として微小スフェアによってドメインを形成した場合には、収着速度が微小スフェア内へのイオンの拡散に支配され、また微小スフェアは架橋されているために、イオン半径が大きいイオンは微小スフェア内に進入しにくいと考えられるため収着率が悪いと考えられる。一方直鎖状のポリマーには酸性、塩基性のドメインを形成した場合にはそのようなことを無視できるので、このような結果になったと考えられる。化学量論的な収着可能な収着サイトの 3 割程度しか収着されない理由として、酸性のドメインと塩基性のドメインの間で、内部塩を形成している可能性がある。

栄養塩イオンを単体での収着、脱離実験では NH_4^+ イオンは収着サイトに対し収着率 12%、再生率は収着差分の 57.40%、 NO_3^- イオンは収着サイトに対し、収着率 12.4%、再生率は収着差分の 2.5%、 PO_4^{3-} イオンは収着サイトに対し、収着率 11.84%、収着差分の再生率 10.36% となり、アンモニウムイオンについてのみ再生率が 50% になった。

化学量論的に可能な収着サイトの 10% の栄養塩での収着脱離実験では、アニオン種は収着率 29.4%、収着差分の 22.7% 再生し、カチオン種は収着率 47.8%、収着差分の 7.9% 再生した。

第4章

総括

本研究では、湖、河川の汚濁の原因となっている、富栄養成分である窒素、リン酸などの除去を目的とし熱再生イオン交換樹脂の合成および特性の解明を行った。迅速な塩収着塩、脱離を行うために酸性、塩基性のドメインをマイクロスフェア、直鎖状にし、それぞれのドメイン内の官能基密度を高め、迅速で効率のよい塩収着、脱離をしようと考えた。また、セルロースを基体とし、セルロース繊維の特徴である不均一構造を利用し、目詰まりさせないようにし、迅速な塩収着、脱離を実現しようと考え実験を行った。

2章では、セルロースに AAm をグラフトし、グラフトされた AAm をレドックス系の開始点として、酸性、塩基性の微小スフェアドメインをそれぞれ導入した。しかし、この方法では操作が複雑で、収率が悪かった。栄養塩の収着、脱塩実験においては、化学量論的に可能な収着量と同量の栄養塩濃度では、ほとんど収着されなかった。一方、栄養塩量が収着サイトの 10% の場合では調整液中のイオンの 48.8% が収着し、30 では約 85% 収着した。また常温の収着量を基準とすると栄養塩を収着した収着サイトの 14.2% の再生し、30 の収着量を基準とすると約 50% 再生した。微小スフェアによって酸性、塩基性のドメインを形成すると、イオンの収着が微小スフェア内への拡散に支配されるため、収着速度および収着量が低いと考えられた。よって、微小スフェアドメインの内部構造の制御を行う、あるいは酸性、塩基性のドメインを直鎖もしくはゆるい網目状ポリマーなどで形成する必要があると考えられた。

3章では、セルロースに対し、反応性の高いエポキシ基を有する GMA を使用することによって、2章における合成方法より、より簡潔な方法を考案し、実験を行った。その結果、グラフト重合の操作が非常に簡潔になり、合成時間の短縮、グラフト率の増加などの利点を得られた。また、酸性、塩基性のドメインを微小スフェア状と直鎖状ポリマーの二通りの手法にて形成した結果、微小スフェア、直鎖状ポリマー共にセルロースに対する導入率を高めることができた。

収着、脱離実験では、微小スフェアを導入し合成した樹脂では、ほとんど栄養塩を収着できなかった。直鎖状ポリマーの場合では、収着サイトと栄養塩量が化学量論的に同量の条件において、収着サイトに対し全陰イオン量の 32.9%

が収着され、収着差分の 23.6%が脱離し、全陽イオン量の 15.93%が収着され、収着差分の 17.7%が脱離した。一方、化学量論的に可能な収着サイトの 10%量の栄養塩を含む調整液での収着、脱離実験では、調整液中の全陰イオンの 29.4%が収着し、収着差分の 22.7%が脱離し、全陽イオン量の 32.9%収着し、収着差分の 7.88%脱離した。

直鎖状のドメインを使用して合成した熱再生イオン交換樹脂は微小スフェアドメインによって合成した樹脂より、より迅速な収着反応が行われた。また、効率の良い塩収着、塩脱離が行えた。

以上のような特性を持つ熱再生イオン交換樹脂を合成することができた。このようなイオン交換樹脂を河川や湖沼の富栄養塩成分の除去に利用する事によって、常温（または 30 ）で塩を収着し、脱塩水を得られ、一方、高温水（40 ~ 70 ）にて塩を放出し、濃縮塩水を得られるシステムを構築することが可能であると考えられる。

5章 参考文献

- 1) A. youssef, A.Ahanna, A. AIBBahem, A. A. Ford: Cellulose Chem. Technol., 25, 323 (1991)
- 2) Ismael casions : polymer, 35, 606 (1994)
- 3) H. K. Das, N. C. Nayak, B. C. Singh : Cellulose Chem. Technol. 27, 645 (1993)
- 4) H.A.Battaerd, Efficient Water Treatment J., 14 245(1974)
- 5) 濱田 和秀, 平成 13 年度, 高知工科大学大学院基盤工学専攻物質・環境システム工学科 博士論文

6章 謝辞

本研究を行うにあたり終始ご丁寧にご指導お賜りました、福富 兀教授 に心から感謝申し上げます。

本論分を執筆するにあたりご指導いただきました、坂輪 光弘教授、門馬義雄教授に深く感謝いたします。

ならびに資料の提供をいただきました、株式会社エイワ原紙 山岡 陸宏社長に深く感謝いたします。

資料ご提供、ご助言をいただきました、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。

研究を行うにあたって、苦楽を共にした佐々木貴彦くん、長崎恵子さんに深く感謝申し上げます。

ならびに研究室の皆様に、深く感謝しつつ、この論文の結びに致します。