

リン酸セルロース不織布の合成と金属イオン選択性

浜辺 裕子*

熊本高等専門学校 生物化学システム工学科 (〒866-8501 熊本県八代市平山新町)

*hamabe@kumamoto-nct.ac.jp

Synthesis and metal ion adsorption characteristics of phosphorylated cellulose nonwoven fabrics

Yuko HAMABE*

Department of Biological and Chemical Systems Engineering, National Institute of Technology,
Kumamoto College
(Hirayamashinmachi 2627, Yatsushiro 866-8501, Japan)

(Received April 3, 2023; Accepted May 29, 2023)

Abstract

There has been considerable interest in using biomass materials as adsorbents for wastewater treatment. In this work, cellulose acetate was selected as a base polymer for the electrospinning process, and phosphorylated cellulose nonwoven fabric (PCnf) was prepared as an adsorbent for harmful metal ions. Adsorption tests with Cu(II) indicate that pseudo-second order kinetics model best fitted experimental data, with a maximum adsorption capacity of 0.22 mmol/g. The selectivity of PCnf toward 6 kinds of metal ions was evaluated in nitric acid media by means of distribution ratio measurements; the order of increasing affinity was found to be Cd(II) < Ca(II), Sr(II) < Cu(II) < Zn(II) < Pb(II).

Key words: phosphorylated cellulose / electrospinning / cation exchange fiber

1. はじめに

海洋汚染確認件数は増加傾向で海洋堆積物の調査結果では、銅、亜鉛、クロム、鉛の値が高い傾向を示している。家庭や工場から排出される汚染水には重金属が含まれており、海洋汚染の原因の1つとされている。これらの金属イオンは、食物連鎖によって人間の体内へと蓄積され、肝臓や腎臓といった器官の機能不全を引き起こす危険がある[1, 2]。汚染された水環境から有害金属イオンを分離するための技術として、吸着、化学沈殿、生物学的処理、溶媒抽出、イオン交換、膜分離、電気化学的処理などが知られている。特に吸着は、その高性能で低コスト、環境に

とって安全であることから、イオン交換体、活性炭、ゼオライトなど様々な吸着剤が広く研究されている。有害金属イオンの吸着剤として、シリカゲルや合成高分子を基体とした球状イオン交換樹脂やイオン交換繊維が実用化されているが、近年、生分解性、生体適合性、環境親和性の観点からセルロースナノファイバーが注目を集めている。セルロースは、植物繊維重量の約50%を占める主成分で地球上に最も多く存在する天然高分子であり、分子中に大量にヒドロキシ基を含んでいるため、親水性に優れ、有望な吸着剤の出発物質であると考えられている[3, 4]。マイクロメートルからナノメートルの直径を有するセルロースナノファイバーを製造する様々な方法として、エレクトロ

スピニングが広く使用されている。適切な粘度を有する酢酸セルロース溶液の入った紡糸ノズルに高電圧を印加し、印加電圧が酢酸セルロース液滴の表面張力を超える場合、紡糸ノズルから接地されたコレクターに向かって帯電した酢酸セルロース溶液が噴射される。噴射された溶液は、放電の間に溶媒が蒸発し、分子鎖の絡み合いによる繊維化と静電反発力によるナノサイズ化が起こり、コレクター上にナノファイバーが形成され不織布を得ることができる[5]。

本研究では、有害金属イオンの吸着剤としてセルロース系ナノ材料を使用する可能性について評価することを目的としている。リン酸セルロースは、遷移金属イオン、鉄(III)、およびランタニド(III)イオンに対して高い選択性を有し、金属イオンの迅速な吸着においてジビニルベンゼンスチレン共重合体などの合成高分子を基体とするリン酸型イオン交換体を超越する利点を有することが知られている[6, 7]。そこで、エレクトロスピンニング法で作成した酢酸セルロース不織布を脱アセチル化し、リン酸化を試みた。得られたリン酸セルロース不織布の性質およびバッチ法による金属イオン選択性を評価した。

2. 実験

2-1. リン酸セルロース不織布の合成

酢酸セルロース(CA)を酢酸水溶液に溶解し、エレクトロスピンニング装置(株式会社メック製, NANO-03)を用

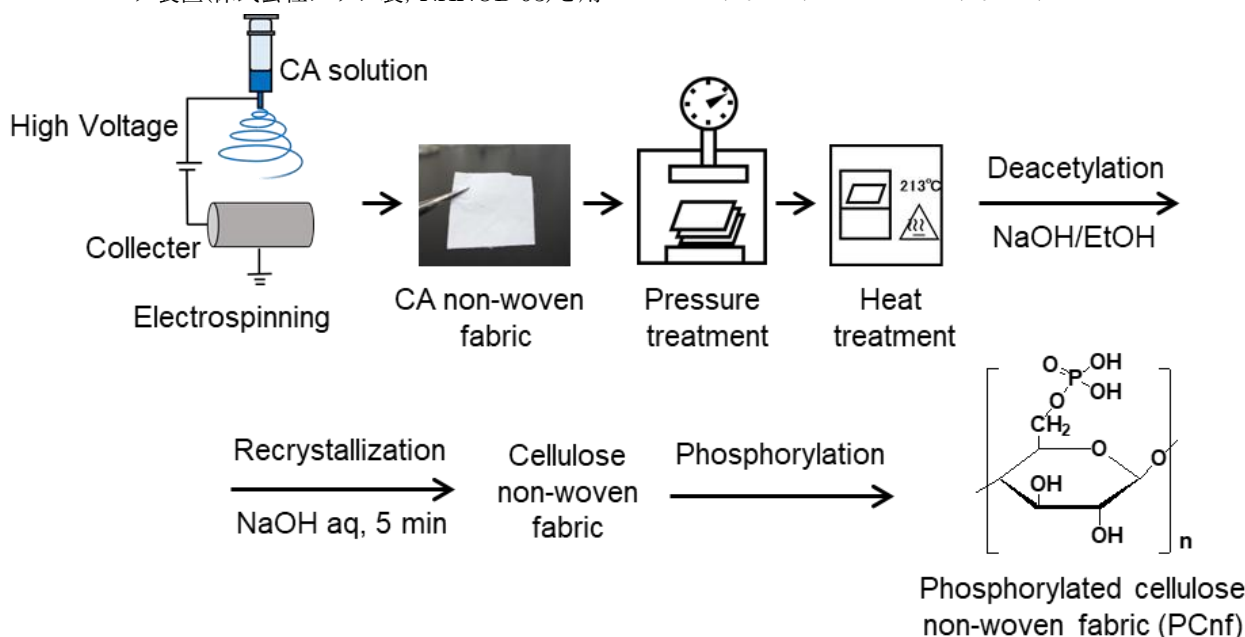


図1. リン酸セルロース不織布の合成.

いて紡糸し、酢酸セルロース不織布を得た。酢酸セルロース不織布を3枚重ね、5 MPaで2分間圧縮した後、200°Cで15分間熱処理した。熱処理した酢酸セルロースを、0.15 M NaOH水溶液/エタノール混液(2:1)に24時間浸漬してセルロースに変換し、純水、エタノールで洗浄した。次にセルロース不織布を3%(w/v) NaOH水溶液に5分間浸した後、反応物を純水、エタノールで洗浄し、再結晶化セルロース不織布を得た。尿素、ジメチルホルムアミド、リン酸を可溶化した後、再結晶化セルロース不織布を加え、130°Cで20分加熱処理し、反応物を温水、アセトンで十分に洗浄し、減圧乾燥をしてリン酸セルロース不織布(PCnf)を得た(図1)。合成した不織布は、FT-IR測定による官能基の確認、SEM観察、XRD測定、マイクロウェーブ酸分解-ICP質量分析法によるリン含量測定、中和滴定法による酸容量評価を行った。

2-2. バッチ法によるCu(II)の吸着試験

PCnf 0.1 gに1.0 mM CuCl₂溶液50 mLを加え、200 rpmで攪拌して反応開始した。反応開始後、経時的に上澄み液を0.5 mLずつサンプリングし、ICP質量分析装置により金属イオン濃度を測定し、吸着速度の評価を行った。また、PCnf 0.1 gに0.2から3.2 mMの濃度範囲のCuCl₂溶液50 mLを加え、200 rpmで攪拌しながら24時間反応させた後の上澄み液中の金属イオン濃度をICP質量分析法で測定した。平衡吸着量 Q_{eq} (mmol/g)は、各実験の初期(C_0 mM)および平衡(C_e mM)金属イオン濃度を測

定し、以下の式 (1) より算出した。

$$Q_{eq} = (C_0 - C_e)V / W \quad (1)$$

ここで、V は溶液の体積 (mL)、W は不織布の乾燥質量 (g) である。

2-3. リン酸セルロース不織布型固相抽出試験

PCnf を直径 13 mm の円形に切断してフィルターホルダーに装着し、0.2 mM の各種金属イオン水溶液 (pH 5.5) を 0.2 mL/min で通液した。純水で洗浄後、PCnf 上に吸着された金属イオンを 1.0 M または 0.5 M HNO₃ で溶離した。3 回吸脱着試験を繰り返し、漏出液中の金属イオン濃度を ICP 質量分析装置で測定し、吸着量を算出した。

2-4. 金属イオン分配比の測定

金属イオン選択性の評価は硝酸の濃度変化における金属イオン分配比の pH 依存性を評価することによって行った。乾燥した PCnf 0.02 g をサンプル瓶に取り、各酸濃度の 1×10⁻⁴ M 金属イオン溶液 10 mL を加え、25 °C で 24 時間振とうした。吸着前後の溶液中に存在する金属イオン濃度を ICP 質量分析法で測定し、以下の式 (2) より吸着率、分配比(D)を算出した。

$$D = m_{ion}/m_{soln} = ((C_0 - C_e) / C_e) (V/w) \quad (2)$$

ここで m_{ion} は、平衡時の不織布中の金属イオン濃度 (mmol/g)、m_{soln} は平衡時の溶液中の金属イオン濃度 (M)、C₀ は溶液中の金属イオンの初濃度 (M)、C_e は吸着平衡後の溶液中の金属イオン濃度 (M)、V は溶液の体積 (mL)、W は不織布の質量 (g) である。

3. 実験結果および考察

3-1. リン酸セルロース不織布 (PCnf) の合成方法と特性評価

エレクトロスピンニング法による CA 不織布の作製条件 (CA 濃度、溶媒組成、印加電圧、ノズル径) の検討を行った。図 2 に CA 酢酸水溶液濃度を変化させて紡糸した結果を示す。CA 濃度が高い時は、繊維が形成されずビーズの形成が見られ、酢酸セルロース濃度が低くなると、繊維の均一性が低下した。

複数の紡糸条件を試みた結果、CA 繊維の最適紡糸条件は、CA 濃度 18% (w/w)、印加電圧 25 kV、CA 溶液の押し出し量 0.5 mL/h、コレクターとノズルの距離 15 cm、ノズル径 18G (内径 0.94 mm) で、平均繊維径が約 500 nm であった。

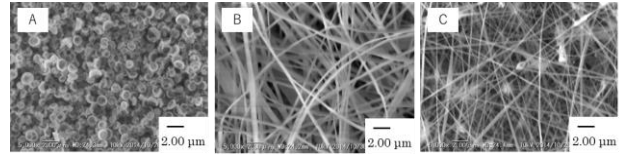


図 2. CA 濃度の違いによる酢酸セルロース不織布の SEM 画像。(A : 20% (w/w), B : 18% (w/w), C : 17% (w/w))

得られた CA 不織布は、繊維の機械的強度の向上、残存する溶媒の除去を目的として、加圧処理、熱処理した。0.075 M NaOH 水溶液/エタノール混液 (2 : 1) に 24 時間浸漬して脱アセチル化後、尿素-リン酸法 [8] でリン酸化を試みたところ、水溶性のリン酸セルロースが得られた。原因として、脱アセチル化セルロース不織布の結晶度が低いと考え、3 % (w/v) NaOH 水溶液を用いて再結晶化を試みた。図 3 に CA 粉末 (原料)、脱アセチル化後のセルロース不織布、再結晶化セルロース不織布の XRD 測定結果を示す。脱アセチル化処理後のセルロース不織布では結晶化が不十分だったが、3 % (w/v) NaOH 水溶液に 5 分間浸漬処理することで、2θ が 19.8°, 22.0° のピークが大きくなり、セルロース II 型へ形態が一部変化したと考えられる [9]。

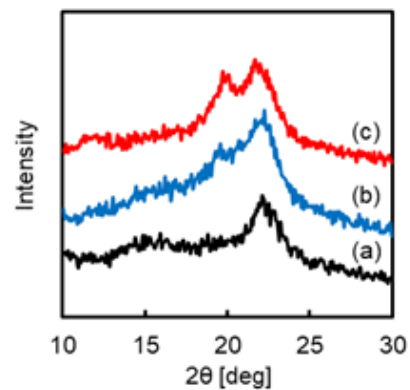


図 3. XRD 測定結果。
(a) CA, (b) セルロース不織布,
(c) 再結晶化セルロース不織布

この再結晶化セルロース不織布を用いて、尿素-リン酸法によるリン酸化を再度試みた。反応時間を 10~60 分間と変えて合成したところ、不溶性の生成物となったが 60 分間反応したものは、不織布がもろくなった。リン酸セルロース不織布中に含まれるリン含量の分析は、マイクロウェーブ酸分解-ICP 質量分析法により行った。ICP 質量分析装置でリンの定量をする場合、コリジョンガスに He ガスを用いると、水と空気から発生する NOH (m/z = 31) 及び O₂ (m/z = 32) などの干渉を受けるため、リアクシ

ヨングラスに酸素を用い、リンの分析を $^{31}\text{P}^{16}\text{O}(\text{Q1}=31, \text{Q2}=47)$ として行った。その結果、合成したリン酸セルロース不織布のリン含量は30分反応のものは0.55 mmol/g, 20分反応のものは0.40 mmol/g となり、中和滴定法により求めた酸容量はそれぞれ、1.3 meq/g, 1.2 meq/g であった。以後の吸着試験にはリン含量 0.40 mmol/g のリン酸セルロース不織布 (PCnf) を用いた。

3-2. Cu(II)の吸着挙動

PCnf を用いて初期濃度 0.93 mM Cu(II)の吸着速度を測定したところ、図4に示すように最初の20分で吸着量が急速に増加し、平衡に達した。一般的な粒子径 0.12~0.25 mm のイオン交換樹脂は平衡に達するまで40~60分程度かかること、リン酸セルロース粉末は吸着平衡に60分かかることが知られている[10, 11]。PCnf は粉末に比べ大部分の官能基が繊維表面に表出したことにより、吸着が速くなったと考えられる。

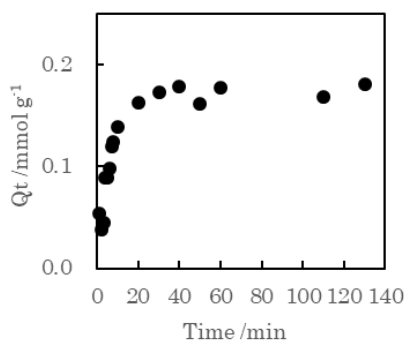


図4. Cu (II) 吸着量の時間変化.

得られた結果をもとに擬一次、擬二次動力学式による解析を行った。擬一次反応式は式(3)で示される。

$$\ln(Q_{eq} - Q_t) = \ln Q_{eq} - k_1 t \quad (3)$$

ここで Q_{eq} は平衡吸着量 (mmol/g), Q_t は時間 t での吸着量 (mmol/g), k_1 は擬一次反応速度定数である。一方、擬二次反応式は式(4)で示される。 k_2 は擬二次反応の速度定数である。

$$\frac{1}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_{eq}^2} + \frac{t}{Q_{eq}} \quad (4)$$

擬一次反応速度式では、図5に示すように吸着初期30分間の短い時間範囲で直線関係を示し、 $Q_{eq}^{cal} = 0.150$ mmol/g, $k_1 = 0.1143$, $R^2 = 0.9828$ であった。一方、擬二次反応速度式では、図6に示すように $1/Q_t$ 値が反応時間に対してより長い時間で高い相関関係を示し、 $Q_{eq}^{cal} = 0.179$ mmol/g, $k_2 = 1.383$, $R^2 = 0.9926$ であった。このこ

とより、本吸着反応は擬二次反応で近似でき、化学吸着であることを確認した。

次に吸着プロセスにおける金属の初期濃度の影響を調べるため、Cu(II)の濃度を0.2から3.2 mMに変化させて吸着試験を行い、各初期濃度と吸着量の関係を図7に示した。その結果、飽和吸着量は0.22 mmol/gであった。

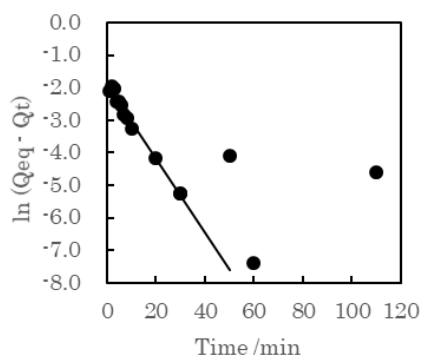


図5. 擬一次プロット.

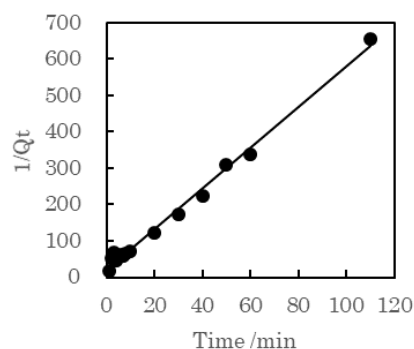


図6. 擬二次プロット.

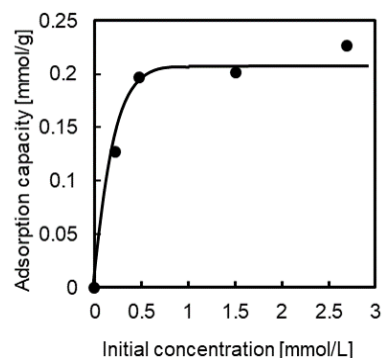


図7. Cu(II) 濃度と吸着量の関係.

3-3. 繰り返し固相抽出試験

PCnf をフィルターホルダーに装着し、Cu(II)の繰り返し吸着試験を行った結果を図8に示す。溶離液として

0.5 M 硝酸を溶離液に用いた場合、吸着率が大幅に低下したことから、PCnfに吸着したCu(II)を完全に脱離できていないと考えられる。1.0 M 硝酸を溶離液として用いたところ、吸着率の低下も見られず、吸着したCu(II)をほぼ100%回収できた。Sr(II), Pb(II)についても同様の結果が得られた。次にNaClの影響を調べるため、Pb(II)溶液に0.2%(w/v)のNaClを添加して吸着試験を行ったところ、NaCl添加前の吸着率は92%、NaCl添加後の吸着率は89%となり、NaCl存在下でもPCnfは金属イオンを吸着可能であることを確認した。

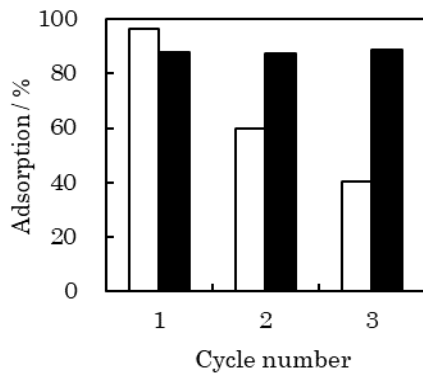


図8. 繰り返しCu(II)吸着試験.
溶離液: 0.5 M HNO₃ (□), 1.0 M HNO₃ (■)

3-4. リン酸セルロース不織布の金属イオン選択性

PCnfの金属イオン選択性は、金属イオンの分配比のpH依存性により評価した。リン酸基(-PO₄H₂)は、pK_{a1}=2

~3, pK_{a2}=7~8のジプロトン酸である。pH3以下の領域では第1段階の酸解離平衡のみを考慮すればよいので下記の平衡反応を考える。



$$K_p = \frac{[(\text{R-PO}_4\text{H}^-)_n\text{M}][\text{H}^+]^n}{[\text{R-PO}_4\text{H}_2]^n[\text{M}^{n+}]} \quad (6)$$

ここで、[R-PO₄H₂]は繊維内のリン酸の平衡濃度、[Mⁿ⁺]は金属イオンの平衡濃度、[(R-PO₄H⁻)_nM]は吸着された金属イオンの平衡濃度を示しており、PCnfの金属イオンMⁿ⁺に対する分配比Dは以下の式によって表される。

$$D = \frac{[(\text{R-PO}_4\text{H}^-)_n\text{M}]}{[\text{M}^{n+}]} \quad (7)$$

式(6)と式(7)より以下のように変形する。

$$D = K_p [\text{R-PO}_4\text{H}_2]^n / [\text{H}^+]^n \quad (8)$$

ここでK_pは定数であり、本実験条件においてリン酸基の全モル数は金属イオンのそれより過剰であるため、[R-PO₄H₂]は一定とみなせる。そこで、両辺の対数をとると

$$\log D = n \text{pH} + \log \text{Const.} \quad (9)$$

となり、log D vs. pHのプロットは勾配nの直線となり、直線の傾きは吸着するイオンの荷電数に等しくなる。したがって、測定系に金属イオンとH⁺イオンが存在する場合、H⁺形イオン交換体の分配比のpH依存性を検討することは、H⁺に相対的な選択性を評価していることになる。

通常は、測定系の金属イオンの50%がイオン交換体に吸着されるpH、いわゆる半抽出pH(pH_{1/2})により金属イオン選択性が議論されている[10]。図9にCu(II), Pb(II), Ca(II), Sr(II), Zn(II), Cd(II)に対するlog D vs. pHプロットを示した。この直線関係よりそれぞれ金属イオンの吸着率が50%となるpH_{1/2}の値を求め表1にまとめた。pH_{1/2}が小さいほど、低いpH領域で金属イオンの吸着が可能であり、その金属に対する選択性が高いと言え

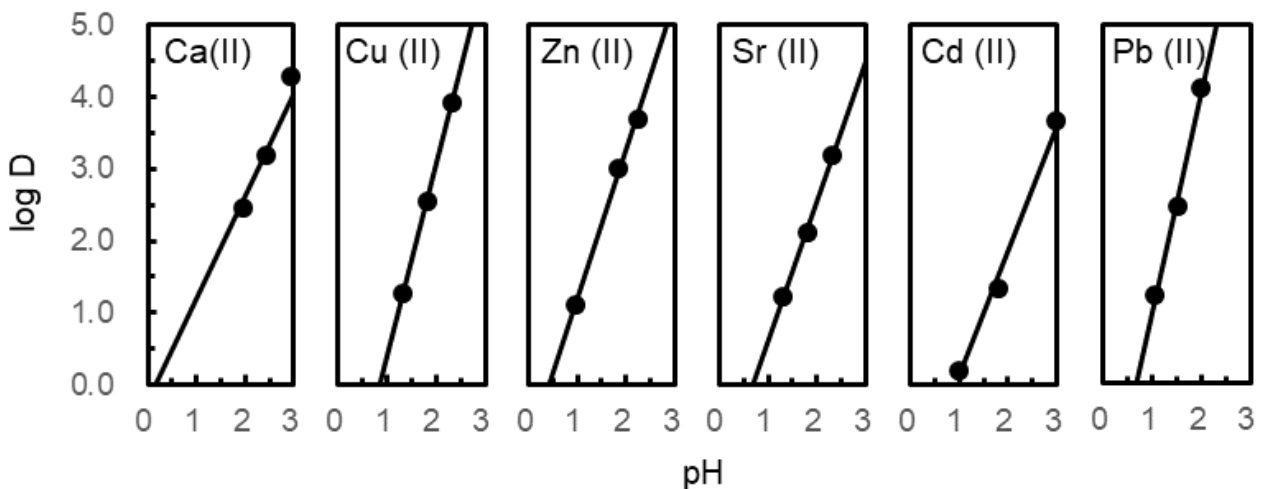


図9. 金属イオン分配比のpH依存性.

る。得られた結果より、PCnfの金属イオン選択性は、Pb(II) > Zn(II) > Cu(II) > Sr(II), Ca(II) > Cd(II)の序列であった。これは、市販のリン酸セルロース粉末とほぼ同じ結果であった。

表1 半抽出 pH(pH_{1/2})

Metal ion	pH _{1/2}
Pb(II)	1.55
Zn(II)	1.70
Cu(II)	1.86
Sr(II)	2.09
Ca(II)	2.10
Cd(II)	2.47

4. 結論

エレクトロスピンニング法で平均繊維径が約 500 nm の酢酸セルロース不織布を作成し、脱エステル化、再結晶化の後リン酸化することでリン酸セルロース不織布を得ることができた。バッチ法による Cu (II) 吸着試験の結果、吸着平衡までに要する時間が短縮でき、飽和吸着量は 0.22 mmol/g であった。吸着速度の解析結果からリン酸セルロース不織布への Cu (II) の吸着は擬二次反応に適合していた。またリン酸セルロース不織布をフィルターホルダーに装着し繰り返し吸着試験が可能であることを確認した。

リン酸セルロース不織布の金属イオン選択性は、Pb(II) > Zn(II) > Cu(II) > Sr(II), Ca(II) > Cd(II) >> Cs(I)の序列であり、Pb(II)と Zn (II) に対して高い選択性を有してい

ることがわかった。これらのことから、リン酸セルロース不織布は、環境を汚染する金属イオンの除去への応用の可能性を示すことができた。

謝辞 本研究は JSPS 科研費 JP16K12626 の助成を受けたものです。

引用文献

- [1] 海上保安庁 海洋情報部, 海洋汚染調査報告(第 48 号), 令和 2 年調査結果 (2020).
- [2] Yanyan Gong, Dongye Zhao, Qilin Wang, *Water Research*, **147**, 440-460 (2018)
- [3] 赤間美文, 山田孝二, 伊藤治, *Bull. Soc. Sea Water Sci. Jpn.*, **58**, 52-56 (2004)
- [4] Ye Tian, Min Wu, Ruigang Liu, Yanxiang Li, Deqian Wang, Junjun Tan, Rongcheng Wu, Yong Huang, *Carbohydr. Polym.*, **83**, 743-748 (2011)
- [5] 三好孝則, *繊維機械学会誌*, **61**, 492-496 (2008)
- [6] Tatsuya Oshima, Kanya Kondo, Keisuke Ohto, Katsutoshi Inoue, Yoshinari Baba, *React. Funct. Polym.*, **68**, 376-383, (2008)
- [7] K. N. Ghimire, K. Inoue, K. Makino, T. Miyajima, *Des. Monomers Polym.*, **5**, 401-414 (2002)
- [8] 勝浦嘉久次, 稲垣訓宏, *工業化学雑誌*, **69**, 681-685 (1966)
- [9] 万木正, 大熊道男, 岩田ひろ, *日本化学会誌*, **3**, 572-574 (1975)
- [10] Y. Hamabe, R. Matsuura, A. Jyo, M. Tamada, A. Katakai, *React. Funct. Polym.*, **69**, 1-8 (2009)
- [11] P. M. Padilha, J. C. Rocha, J. C. Moreira, J. T. S. Campos, C. C. Federici, *Talanta*, **45**, 317-323 (1997)