

[研究論文] Poly(AAc-co-4-VP)によるリン酸の吸着挙動
——材料分析室利用研究成果、その XXVIII(1)——

和田理征¹・清水秀信¹・岡部勝¹

¹ 応用バイオ科学科

Adsorption Behavior of Phosphoric Acid Using Poly(AAc-co-4-VP)

-- Research works accomplished by using materials analysis facilities: XXVIII(1) --

Risei WADA¹, Hidenobu SHIMIZU¹, Masaru OKABE¹

Abstract

In order to prepare a material of high adsorption for phosphoric acid, acrylic acid (AAc) and 4-vinyl pyridine (4-VP) as monomers and ethylene glycol dimethacrylate as a cross-linker were copolymerized by precipitation polymerization. According to observation by FE-SEM, the poly(acrylic acid-co-4-vinyl pyridine)(Poly(AAc-co-4-VP)) were polydispersed particles. The adsorption behavior of phosphoric acid for Poly(AAc-co-4-VP) was investigated from molybdenum blue methods. The amount of adsorption of phosphoric acid was constant without regard to the concentrations of phosphoric acid. It was found that the adsorption behavior of phosphoric acid for Poly(AAc-co-4-VP) depended on the amount of AAc and 4-VP on the particle surface.

Keyword: Poly(AAc-co-4-VP), phosphoric acid, adsorption behavior, molybdenum blue method, FE-SEM

1. はじめに

リンは、生物にとって必要不可欠な元素の一つであり、5 大栄養素に挙げられる。リンには、ビタミン B₁ やビタミン B₂ と結合して補酵素となり、タンパク質の働きを補助することにより、糖質の代謝を促す役割がある。また、リンは生体内で、DNA や RNA のポリリン酸エステルとして、さらには、ATP (アデノシン三リン酸) などの重要な働きを担う化合物に存在している。

リンの原料であるリン鉱石は、化学肥料、農薬、殺虫剤や合成洗剤などに使用されており、経済的鉱量は 650 億トンと推定され、年間 1 億 5 千万トンずつ消費されている。世界のリン鉱石の生産量は、年間 2 億 2 千万トンであり、中国、モロッコ、アメリカ、ロシアで全体の 80% を占める。このうち中国が最も多い埋蔵量と言われている。しかし、中国でも経済埋蔵量は 40 年ほどと言われ、アメリカでは、枯渇を懸念して禁輸措置が取られている。一方で、世界人口の増加と経済成長および食糧要求量の増大により、リンの需要は増加すると予想され、特に途上国では、土壌肥沃度の改善から、30~50 年の間にリン酸肥料を 30

~50%増加させる必要があると言われている¹⁾。

日本は、リン鉱石を 100%輸入に依存しており、そのほとんどが化学肥料に使用されている。特に、農耕地土壌には比較的高い濃度のリンが蓄積し、園芸用ハウスや果樹園では多いと言われている²⁾。また、リン酸として排水中に年間 5.5 万トン流入していることが分かっており、リン鉱石として輸入されるリンの 4 割に相当すると推計されている³⁾。これらを回収し、再利用することで輸入量を減らすことができる。さらに、リンが水環境に流入することによって起こる富栄養化も防ぐことができると考えられる。現在、回収法として、リン酸をヒドロキシアパタイト、また、リン酸マグネシウムとして晶析物を回収し、その生成物は肥料として再利用可能とされている。

本研究では、より低濃度のリン酸を回収し、また、リサイクルできる材料を開発することを目的とした。リン酸の吸脱着を簡便に行うためには、リン酸イオンと水素結合を形成する材料が適していると考えられる。また、リン酸イオンを、pH や温度によって容易に吸脱着できる材料である必要がある。そこで、リン酸イオンと水素結合を形成すると考えられるアクリル酸(AAc)と4-ビニルピリジン(4-

VP) の共重合体を作製し、リン酸の吸着実験を行った。このような手法で、リン酸の吸脱着を検討した研究は見当たらない。

2. 実験方法

2.1. 試料作製

本研究に使用した AAc および 4-VP は、pH や温度によって水素結合を容易に変化させることができるモノマーである⁴⁾。まず、モノマーの精製を、AAc は減圧蒸留で、4-VP は塩基性の固相カラムによって行った。また、架橋剤としてエチレングリコールジメタクリレート (EGDMA)、開始剤として α, α' -アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) を用いた。まず、4 ロフラスコにエタノールを 93g 入れ、窒素雰囲気下で 70°C に加温した。その後、モノマーである AAc を 2.5g、また、4-VP を 2.5g、さらに EGDMA 2.0g を加えた。次に、開始剤である AIBN を 0.05g 加えて重合を開始した。重合開始後、所定の経過時間で重合物を取り出し、転化率を算出した。

2.2. SEM 観察

作製したポリ (アクリル酸-co-4-ビニルピリジン) (Poly (AAc-co-4-VP)) は、電界放出型走査型電子顕微鏡 (FE-SEM) で観察した。また、試料表面に金蒸着を行い、加速電圧 5.0kV で観察した。FE-SEM は JEOL 製 JSM-7001F を使用した。

2.3. リン酸の吸着量の算出

Poly (AAc-co-4-VP) のリン酸吸着の有無は、モリブデンブルー法により検討した。まず、モリブデン酸アンモニウム溶液、L-アスコルビン酸およびリン酸を所定の濃度になるように調整した。各濃度に調整したリン酸溶液にモリブデン酸アンモニウムおよび L-アスコルビン酸を混合した。所定の時間静置後、分光光度計で 880nm における吸光度を測定し、各濃度の吸光度から検量線を作成した。

次に、Poly (AAc-co-4-VP) をリン酸水溶液に加え、リン酸の吸着量を求めた。吸着量は、Poly (AAc-co-4-VP) をリン酸水溶液中で 1h 攪拌後、遠心分離して上澄み溶液の吸光度から算出した。

3. 実験結果および考察

AAc と 4-VP の共重合を行った時の転化率曲線を Fig.1 に示した。転化率は時間経過とともに徐々に増加し、約 200 分後には 98% に達した。また、重合開始後、溶液は無色透明であったが、時間経過とともに水色へ変化した。さらに時間が経過すると、溶液は無色透明となり、白色の沈殿が確認できた。このことから重合が進行していることが分かる。さらに、時間が経過すると、転化率は減少した。これは、重合物の一部が凝集したのではないかと考えられる。

そこで、FE-SEM により重合物の形状を観察した結果を Fig.2 に示した。Fig.2 (a) を見ると、粒子は球状であり、さらに、粒子同士が凝集 (Fig.2 (b) 参照) しているようすが分かる。このことから、Fig.1 の転化率曲線で 200 分以降が減少したのは、粒子同士が凝集して沈殿したため、200 分以降では正確な転化率が測定できなかったと考えられる。また、SEM 像より平均の粒子径を求めたところ約 820nm で、多分散の粒子であった。

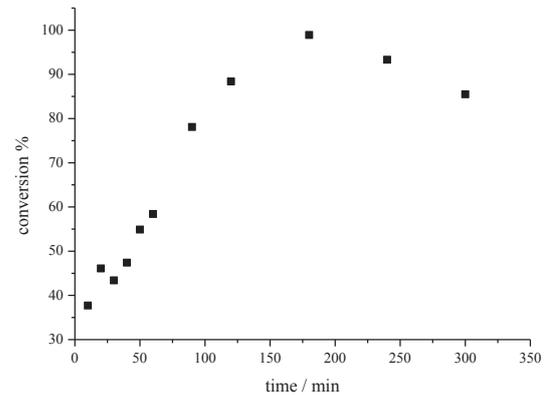


Fig.1 Conversion-time of precipitation polymerization of AAc, 4-VP and EGDMA in ethanol.

次に、FT-IR-ATR 法で Poly (AAc-co-4-VP) 粒子表面の測定を行ったところ、Fig.3 のスペクトルが得られた。Fig.3 を見ると、矢印で示した 1637cm^{-1} と 1613cm^{-1} に吸収ピーク⁵⁾ が現れた。これらのピークは、ピリジン環の N が四級化していることを意味し、粒子表面に 4-VP が存在しているといえる。この四級化は、AAc のカルボキシ基と 4-VP のピリジン環の N が水素結合を形成したためと考えられる。また、Poly (AAc-co-4-VP) 粒子は、ピリジン環の N が四級化することによって、水素結合を介してリン酸イオンを吸着すると考えられる。さらに、Poly (AAc-co-4-VP) とリン酸イオンとの水素結合は、pH や温度によって切れると考えられ、リン酸イオンの脱着も容易に起こると思われる。

次に、粒子表面の 4-VP 導入量を電導度滴定により算出した。その結果、4-VP の導入量は 2 mmol/g であり、粒子全重量の約 8.4% であった。また、AAc の導入量も算出したが、2% 程度であった。いずれも粒子表面の存在量が少ない結果となった。これは、AAc 及び 4-VP が粒子内部に多く存在しているためと考えられる。しかしながら、AAc と 4-VP が表面に存在していることが確認できたため、リン酸イオンを吸着すると考えられる。

そこで、作製した Poly (AAc-co-4-VP) 粒子のリン酸吸着量をモリブデンブルー法によって検討を行った。まず、リン酸水溶液を 2mg/L, 1.6mg/L, 1.4mg/L に調整した。各水溶液中に Poly (AAc-co-4-VP) 粒子を 5mg 加え、1h 攪拌後、遠心分離によって粒子を沈殿させ、上澄み溶液を分光光度計にて 880nm の吸光度を測定した。Poly (AAc-co-4-VP) 粒子のリン酸吸着量の結果を Table1 に示した。

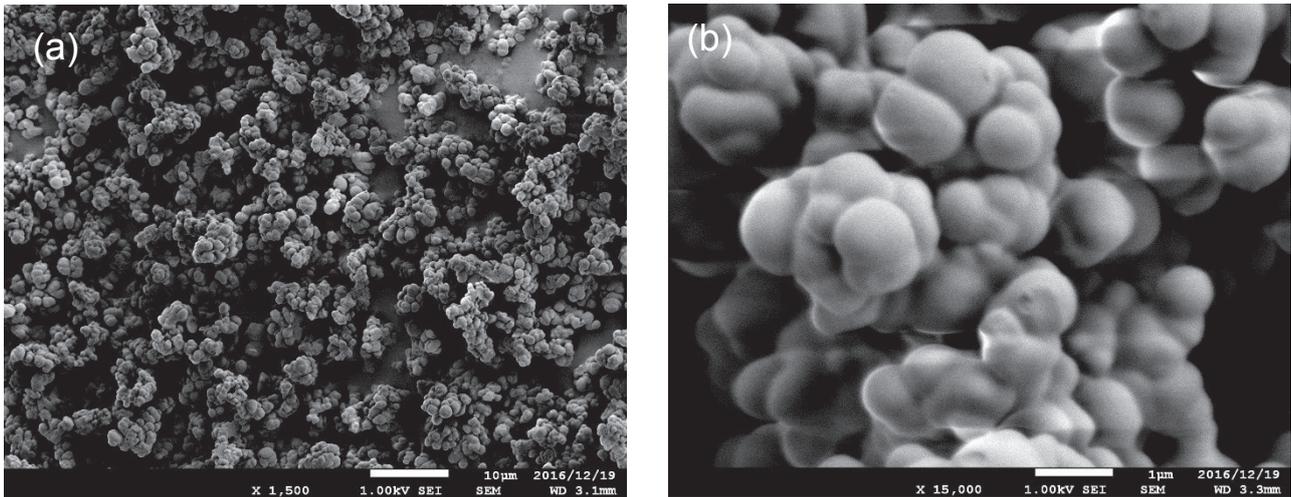


Fig.2 FE-SEM images of Poly(AAc-co-4-VP) particles.

(a) Long shot of particles; (b) Close-up shot of particles.

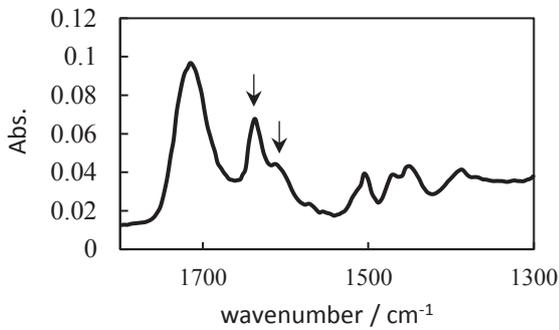


Fig.3 FT-IR spectrum of Poly(AAc-co-4-VP).

Table 1. Adsorption of phosphoric acid

リン酸濃度 (mg/L)	吸着量 (mg/L)
2.0	0.80
1.6	0.80
1.4	0.79

Table1を見ると、いずれのリン酸濃度においても0.8mg/L程度の吸着量であった。このことから、粒子表面にリン酸が吸着していると考えられるが、少ない吸着量であった。これは、電導度滴定からも分かるように、リン酸を吸着する官能基が少ないため、いずれの濃度においても、同程度しか吸着しなかったと考えられる。また、リン酸吸着速度について測定を行ったが、リン酸の濃度が変化しても同程度の値を示し、また、測定開始後30分で一定となった。このことから、Poly (AAc-co-4-VP) 粒子のリン酸吸着量を増加させるためには、粒子表面の4-VP量を増やす必要があるが、今後の検討課題である。また、Poly (AAc-co-4-VP) の吸脱着メカニズムの検討も行う予定である。

4. まとめ

本研究では、Poly (AAc-co-4-VP) を作製してリン酸の吸着挙動を検討し、以下の結論を得た。

- (1) AAc と 4-VP を共重合させることによって、リン酸を吸着する材料が作製できた。
- (2) Poly (AAc-co-4-VP) のリン酸の吸着挙動は、粒子表面の 4-VP 存在量に依存すると考えられる。

5. 謝辞

本研究の一部は、2016 年度卒業生の佐藤大介君が卒業研究として行ったものである。

6. 文献

- 1) 黒田章夫, 滝口 昇, 加藤純一, 大竹久夫, “リン資源枯渇の危機予測とそれに対応したリン有効利用技術開発”, *環境バイオテクノロジー学会誌*, **4**, 87 (2005).
- 2) 例えば, 小原 洋, 中井 信, “農耕地土壌の可給能リン酸の全国的変動 農耕地土壌の特性変動(II)”, *日本土壌肥科学会誌*, **75**, 59 (2004).
- 3) 国土交通省都市・地域整備局下水道部, “下水道におけるリン資源化の手引き”, 平成 22 年 3 月.
- 4) L. Wang, Z. Wang, X. Zhang, and J. Shen, “A new approach for the fabrication of an alternating multilayer film of poly(4-vinylpyridine) and poly(acrylic acid) based on hydrogen bonding”, *Macromol. Rapid. Commun.*, **18**, 509 (1997).
- 5) 提嶋佳生, 野呂篤史, 松下裕秀, “ブロック共重合体/金属塩ハイブリッドのナノ相分離構造における構造異性体の効果”, *PF NEWS*, **32**, No.2, 15 (2014).