

廃棄繊維・高分子材料の再利用を目指した

改質による材料の高機能化

金澤 等

要約: 廃棄されている繊維やプラスチックの有効的な再利用をめざして、これらの材料の化学的改質を行った。イオン性モノマーをグラフト化したセルロース繊維はイオン交換性を持つように改質でき、モノマーの種類や後処理によって、陰イオン界面活性剤や、陽イオンのアンモニウムイオンを水中から効果的に吸着除去できた。使用した繊維は容易に再生可能であった。一方、合成繊維の化学的改質の基礎研究として、一般に改質困難とされるポリプロピレンや超高分子量ポリエチレン材料の表面改質を行って、これらの材料に元来ない吸水性や接着性を付与できた。これらの二つの結果を参考に、強度と機能性をもった新しい材料の製造が期待される。

Key Words: 繊維, 高分子材料, グラフト化, イオン交換繊維, 吸着, 吸水性, 接着性

1. はじめに

繊維やプラスチックに代表される高分子材料は、天然または化石資源から作られ、私たちの生活の基幹となる材料である。今日、資源や環境の問題が切実になるにつれて、これらを単に廃棄焼却する事の意義が問われている。繊維製品に限定して見た場合、年間に約 200 万トンが廃棄されており、僅か 6%が再利用されているに過ぎないという調査がある。

そこで、本研究は、プラスチックや繊維製品の廃棄物を資源と考え、化学的改質を加えて、新しい機能性をもつ材料に変える事を目的とする。次の3項目を主たる課題としている。

- 1) 高吸着性材料の開発
- 2) 高吸水性・高接着性の機能をもつ材料の開発
- 3) 食品廃棄物の資源化

これまで、繊維や合成蛋白質モデルの物質吸着特性を検討してきた結果、高分子は、その分子構造に依存して、物質を選択的に吸着

できる性質をもつことを見出した。一般の繊維の多くは、水中に含まれるトリハロメタンやアルコール類をよく吸着する結果、これらの除去に有効である事がわかった。^{1, 2)} 特に、タンパク質の絹フィブロインが多くの有機物を吸着する性質の有る事がわかった。絹フィブロインを用いる事によって、複数のアミノ酸混合水溶液から、リシンやアルギン酸のみを選択的に分離する方法を見出して、特許出願をした。³⁾ 絹フィブロインとともに、セルロース繊維のレーヨンの吸着能に注目された。

一方、ポリエチレンやポリプロピレンのようなポリオレフィン類の化学的改質は、一般に困難とされるが、当該研究者は最も改質が困難と言われるポリプロピレンを吸水性として、多くの用途が展開できる事を見出した。⁴⁾ 長年の成果のノウハウをもつので、その技術の応用により、多くの種類の繊維・高分子材料の機能化を計っていく。

これらの背景を基にして、まず、レーヨンの化学的改質によるイオン吸着繊維の製造と、

その機能性を検討した。また、ポリプロピレンと超高分子量ポリエチレン材料について、より簡単に表面改質する方法を考察した。

以下に、成果を記載する。

2. 実験

2.1 イオン交換繊維の製造

グラフト化用モノマー：メタクリル酸メチル (MMA：和光)，アクリル酸 (AA：和光)，*N,N*-ジメチルアミノエチルアクリレート (DMAEA：興人)，*N,N*-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド (DMPAA：興人) は、活性アルミナカラムで重合禁止剤を除いて用いた。アクリルアミド (AAM) は試薬グレード物をトルエンから再結晶化して精製した。モノマーの構造式を図1に示す。

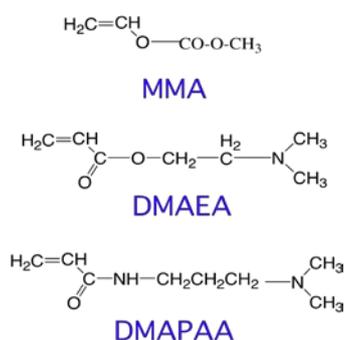


図1 MMA, DMAEA, DMAPAA の構造式

グラフト化方法：レーヨンまたは木綿繊維を洗淨・乾燥後、パイレックスガラス製三角フラスコに入れて、モノマー混合物 (MMA, DMAEA, MMA+DMAEA または MMA+DMAPAA) の溶液 (メタノール-水を溶剤) に光増感剤 (過酸化水素 (0.3%溶液)) を加えた混合物を加えて、紫外線 (東芝高圧水銀ランプ H400 P ; 360nm 波長に強度ピーク) を1-2時間照射した。反応後、反応混合物をメタノールに投

入し、固形物を濾別後、水またはクロロホルムで抽出してホモポリマーを除去した。生成物を乾燥後、重量増加から、「みかけのグラフト率」を求めた。仕込み例：綿糸 600mg, MMA 2ml, DMAPAA 8ml, 水 3ml, 0.3% 過酸化水素 6ml。

アクリルアミドグラフト化セルロースのホフマン処理；グラフト化レーヨンを次亜塩素酸ナトリウム水溶液に入れて、70℃で1時間攪拌してから、取り出して、水洗。乾燥した。

2.1 吸着

(1) カラム法

1) 繊維試料をステンレス製の円筒 (カラム) または、ガラス製カラムに充填する。0.1M 塩酸を通して塩酸塩の形にしてから、0.1% ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (LAS: 陰イオン界面活性剤) 溶液を通過させて吸着させた。溶出液を時間ごとに採取し、紫外線スペクトル (UV) で分析し、計算により、吸着量を求めた。

(2) 浸漬法

アンモニウムイオンの吸着：所定濃度の塩化アンモニウム水溶液に、グラフト化繊維を入れて、アンモニアメータで、アンモニウムイオンの濃度変化を想定した。

2.3 高分子材料の表面改質

ポリプロピレンまたは超高分子量ポリエチレン材料を洗淨後、所定時間、放電処理を行う。次に、反応混合物 (モノマー, 溶剤, 触媒) を付けて、所定時間反応させた。

3. 結果と考察

3.1 LAS の吸着

以下の事がわかった。

- 1) MMA のみのグラフト化繊維は、イオン交換能がないために吸着しない。
- 2) DMAEA と DMAEA は、それぞれ単独でもグラフト化するが、MMA と混合モノマーとすることにより、反応性がある。
- 3) アクリルアミドのグラフト化セルロースには、LAS 吸着能はないが、ホフマン処理を行う事によって、アミド基がアミノ基に変わり、更に、希塩酸で洗浄すると陰イオン交換能を示した。
- 4) イオン交換繊維の吸着性は、希塩酸で洗浄することによって再生した。

図 2 に、DMPAA-MMA グラフト化綿に対する LAS の吸着を示す。

横軸がカラムを通過させた LAS 溶液量、縦軸は、その時点での LAS の吸着量を示す、曲線の下部分の面積が、その時点での吸着量を示すことになる。

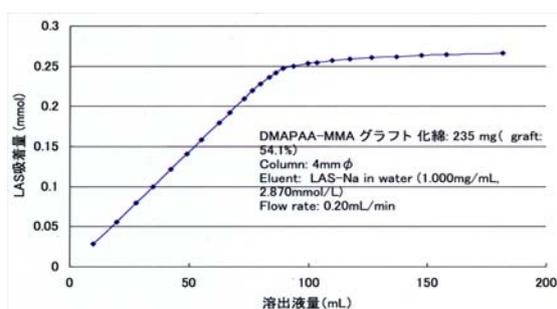


図 2 DMAPAA-MMA グラフト化綿に対する LAS 吸着

このようなデータの比較から、LAS 吸着量は、未処理綿および MMA グラフト化綿 0.01%owf に対して、DMEAE-MMA グラフト化綿 (グラフト率 16.4%) が 4.3%owf、DMEPAE-MMA (グラフト率 54.1%) が

14.5%owf と得られた。

なお、グラフト化レーヨンは、木綿よりはるかに吸着能が大きかった；DMPAA-MMA グラフト化レーヨンは自重の 2 倍以上の LAS を吸着した。

3.2 アンモニウムイオンの吸着

以下の事がわかった。

1) メタクリル酸、アクリル酸グラフト化繊維は、アンモニウムイオンを吸着する。ただし、アクリル酸グラフト化物への吸着量の方が多い。

2) イオン交換繊維の吸着性は、希塩酸で洗浄することによって再生した

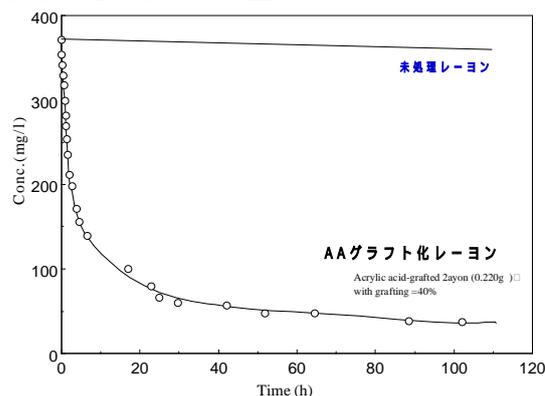


図 3 . アンモニア水溶液にアクリル酸グラフト化レーヨンを浸けた時のアンモニア濃度変化

$[\text{NH}_4^+]_t=0 = 371 \text{ mg/l}$, temp.=20 C., rayon 0.2g with grafting =40%

3.3 高分子材料の改質

ポリプロピレンと超高分子量ポリエチレン材料の親水性、接着性、塗装性は、これまでの全ての技術にまさるレベルで改良された。

例えば、未処理のポリプロピレン不織布は全く吸水しないが、処理ポリプロピレン不織布は自重の 10 倍以上の水を吸収した。改質の機構は図 4 のように示される。酸化で酸素を含む過炭酸基が導入され、それが、変化したうえ

で、処理化合物 (R-X) と反応すると推定される。

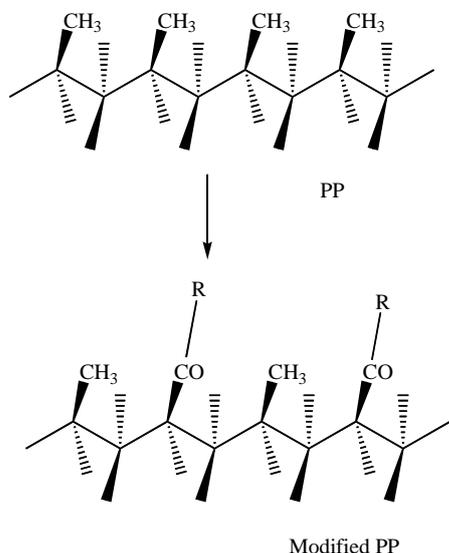
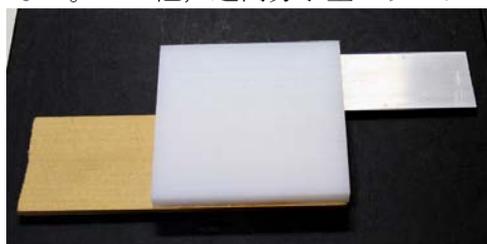


図 4 ポリプロピレンの酸化と生成物

図 5 には、処理した超高分子量ポリエチレン板と木材及びアルミニウム板をアクリル接着剤で接着した試料を示す。図 6 には、アクリル樹脂板との接着を示す。未処理の超高分子量ポリエチレン板には、何も接着しない。この他、超高分子量ポリエチレン



と紙や鉄やゴムとの接着が可能となった。これらの接着強度は、材料が破壊される程度に強い結果が得られた。

図 5 超高分子量ポリエチレンと木材 (左)、およびアルミ板 (右) との接着

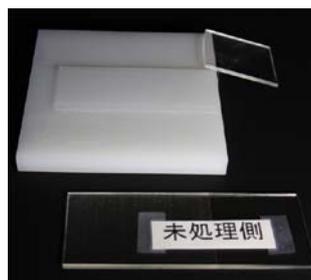


図 6 超高分子量ポリエチレンとアクリル樹脂との接着

4 .

おわりに

繊維にイオン性モノマーをグラフト化することによって、イオン交換能を付与する事が可能であることがわかった。吸着については、水中イオンのみでなく、空気中の酸性または塩基性ガスの除去の可能性を考慮する。

難可能性の高分子の成形体の表面改質が、より簡単にできるようになった。今後は、このような表面処理を合成繊維に施して、強度をもった新たな機能性材料の製造が期待できる。さらに、実験を重ねて、より簡便な方法で効果的な材料の製造を目指す。

文 献

- (1) H. Kanazawa and T. Onami, Science Report, Fukushima Univ., 49, 24-30(1992)
- (2) H. Kanazawa, Science Report, Fukushima Univ., 63, 21 (1999).
- (3) 金澤 等, 「アミノ酸吸着材およびアミノ酸の回収方法」, 特願2000-81015, 特開2003-175335
- (4) 金澤 等, 「高分子材料の改質方法およびその用途」, 日本特許 3729130, 「アメリカ特許 US6830782B2.