

感温性高分子ゲルの温度スイングによる液中の 塩素系および臭素系有害有機物の吸着除去[†]

山本秀樹^{1,2††}・部屋本範幸¹・八橋拓也¹・松井俊展¹
高見優子¹・芝田隼次^{1,2}

¹関西大学工学部 化学工学科, 564-8680 吹田市山手町 3-3-35

²関西大学ハイテクリサーチセンター (HRC), 564-8680 吹田市山手町 3-3-35

ポリビニアルコール(PVA)を主成分とし、ホルムアルデヒドで一部架橋された親水性高分子ゲル(以下PVA高分子ゲル)の感温特性を利用して、水中の塩素系および臭素系有害有機物の吸着除去特性について検討した。前報では、PVA高分子ゲルが周囲の温度変化に応答し体積が可逆的に膨潤・収縮する感温型高分子ゲルであることを明らかにし、310 K以上の温度範囲において水中の1,2-ジクロロエタンを吸着除去できることを報告した。

本研究では、水中に微量に含まれる有害有機物としてクロロホルム、プロモホルム、トリクロロエチレン、フェノール、o-クロロフェノール、m-クロロフェノール、p-クロロフェノール、2,4-ジクロロフェノール、2,4,6-トリクロロフェノールおよび安息香酸の有機物10種類を選んで、PVA高分子ゲルに対する吸着除去試験を初期濃度200 ppm、温度範囲283-323 Kで行った。有機物の吸着量は種類によって異なったが、すべて310 K付近を境として低温側では吸着量は小さく、高温側では大きくなることを明らかにした。温度スイングによる吸着量の変化は、PVA高分子ゲルが温度の上昇に伴い脱水して体積が収縮することにより表面が疎水化し、水中の有機物と疎水性相互作用で吸着したと考えられた。

緒 言

工場排水および地下水中に、ダイオキシンやトリクロロエチレンなどの塩素系有害有機物が漏出して深刻な社会問題となっている。近年では、電子部品廃棄物処理工程から発生する臭素系の有害有機物の漏出も確認されている。これらの有害有機物は河川や閉鎖水域を汚染して、人体や自然の生態系に多大な影響を与えており、このような社会的背景から、塩素系および臭素系などハロゲン系有害有機物の水質基準は年々厳しくなっており、排水中や地下水中から有害有機物を除去するための研究が行われている(Nakano, 1999; Yamagawa *et al.*, 1993)。

一般的に、液中の有害有機物の除去法として、活性炭やゼオライトによる吸着除去が行われている。しかし、地下水や水道水中に微量に含まれる有害有機物に対して活性炭を用いた場合、吸着後の活性炭の二次処理の問題や吸着剤の再利用が困難なために経済性に問題がある。そこで、有害有機物を吸・脱着できる新しい吸着剤の開発が望まれている。

親水性の高分子ゲルの中には、外部環境の刺激に応答してその体積や表面の性質が可逆的に変化するものがある。これらは環境応答型高分子と呼ばれ、新しい機能性材料として期待されている。外部環境からの刺激として温度、濃度、pHなどが考えられるが、温度変化に応答して物性を可逆的に変化させる高分子は感温性または感熱性高分子と呼ばれている(Kanbara *et al.*, 2000; Seida and Nakano, 1994; Hirotsu *et al.*, 1987)。この種の高分子ゲルとして、Poly-*N*-isopropylacrylamide (NIPA) や Polyvinylmethylether (PVME) がよく知られている(Seida and Nakano, 1992)。これらの高分子ゲルはそれぞれ固有の体積相転移温度を有

しており、相転移温度以下では高分子が水和して膨潤し、この温度以上では脱水和されて収縮する。また、この体積の膨潤収縮に伴って高分子表面の親水性・疎水性バランスが可逆的に変化し、液中の有機物の吸着量に顕著な変化を生じさせることが報告されている(Nakano, 1999)。このような感温性高分子ゲルは、液中の有機物—高分子ゲル間の疎水性相互作用がわずかな温度スイング操作によって制御可能であることを示唆するものであり、水中に溶存する有機物の吸着分離に応用することが可能である。

前報では、ポリビニアルコールを主原料として合成された親水性PVA高分子ゲルは、環境温度の変化に応答してゲルネットワークの水和・脱水和が起こり、体積が膨潤収縮する感温性高分子ゲルであり、同時にゲル表面の親水性—疎水性バランスを自ら可逆的に変化させることができることを明らかにした(Yamamoto *et al.*, 2001)。この性質を水中の有害有機物の吸着除去に用いれば、わずかな環境温度のスイング操作により高分子ゲル—有機物間の疎水性相互作用が制御可能であり、水中に溶存する1,2-ジクロロエタンの吸着分離が可能であることを報告した(Yamamoto *et al.*, 2001)。

本研究では、PVA高分子ゲルの感温特性を利用して、塩素系および臭素系有害有機物である、クロロホルム、プロモホルム、トリクロロエチレン、フェノール、o-クロロフェノール、m-クロロフェノール、p-クロロフェノール、2,4-ジクロロフェノールおよび2,4,6-トリクロロフェノールの吸着特性について検討した。実験結果から、親水性PVA高分子ゲルへの吸着量に及ぼす有機物の構造、分子量、塩素、臭素およびOH基の有無など影響について検討した。

さらに、安息香酸水溶液のpHを変化させ、安息香酸の溶存状態を変化させて、PVA高分子ゲルへの吸着量の測定を行い、それぞれの有機物の吸着量に対する温度依存性を調べた。

† 2002年6月5日受理

†† yhideki@kansai-u.ac.jp

Table 1 Structure of organic compounds for paraffin hydrocarbon

Substance	Structure formula	Molecular weight
1, 2-Dichloroethane	<chem>ClCH2CH2Cl</chem>	98.96
Trichloroethylene	<chem>Cl2C=CHCl</chem>	131.4
Bromoform	<chem>CHBr3</chem>	252.73
Chloroform	<chem>CHCl3</chem>	119.4

Table 2 Structure of organic compounds for aromatic hydrocarbon

Substance	Structure formula	Molecular weight
Phenol	<chem>c1ccccc1O</chem>	94.11
<i>o</i> -Chlorophenol	<chem>c1ccc(Cl)c(O)c1</chem>	128.6
<i>m</i> -Chlorophenol	<chem>Oc1ccc(Cl)cc1</chem>	128.6
<i>p</i> -Chlorophenol	<chem>Clc1ccc(O)cc1</chem>	128.6
2, 4-Dichlorophenol	<chem>Clc1ccc(Cl)c(O)c1</chem>	128.6
2, 4, 6-Trichlorophenol	<chem>Clc1ccc(Cl)c(Cl)c(O)c1</chem>	197.45
Benzoic acid	<chem>c1ccccc1C(=O)O</chem>	122.12

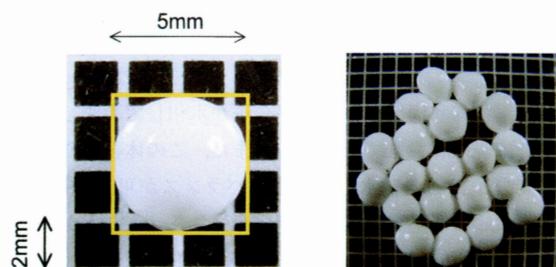


Fig. 1 Photograph of Polyvinylalcohol polymer gel in water

1. 試薬および実験方法

1.1 試薬

実験で使用したゲルは、ポリビニルアルコールを主成分としたゲル状高分子をホルムアルデヒドで一部架橋して調製された親水性高分子ゲル（PVA高分子ゲル）を使用した。PVA高分子ゲルの製造方法はポリビニルアルコール（平均重合度1700、ケン化度99.8 mol%）8 wt%，アルギン酸ナトリウム1 wt%，炭酸水素ナトリウム0.3 wt%の混合水溶液を調整し、ローラーポンプを用いて流速5 cm³/minで内径4 mmのシリコンチューブに送液し、スターラーで攪拌している塩化カルシウム水溶液（濃度0.1 mol/dm³）の上方からゆっくり滴下する。シリコンチューブの先端には内径3 mmのノズルが取り付けられており、混合溶液の流速とノズルの直径で液滴の大きさが調整できるようになっている。滴下された液滴は塩化カルシウム水溶液中でアルギン酸ナトリウムが固化および沈降し、球状の固化物が生成する。この球状固化物をホルムアルデヒド20 g/dm³、硫酸200 g/dm³、硫酸ナトリウム100 g/dm³を含む水溶液中に314 K、60分間浸漬することにより、架橋させゲル状にした。次に、このPVA高分子ゲルを水洗し、直径約5 mmの柔軟性に富んだ球状のゲルを得た。水中のPVA高分子ゲルの写真をFig. 1に示す。

有害有機物質として用いたクロロホルム、ブロモホルム、1,2-ジクロロエタン、フェノール、*p*-クロロフェノール、2,4-ジクロ

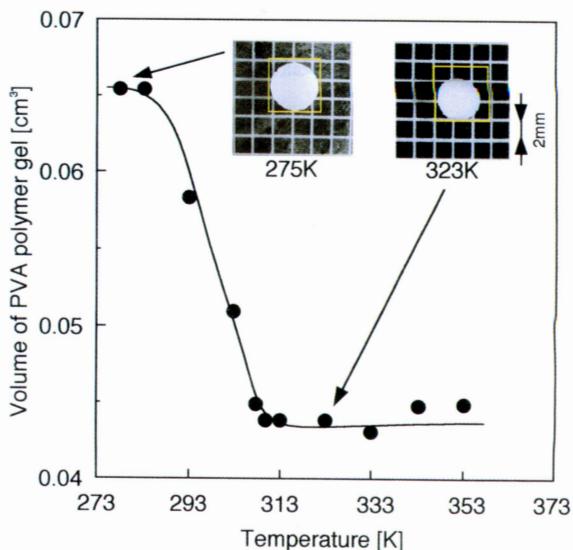


Fig. 2 Volume change of PVA polymer gel in water at various temperatures

ロフェノール、2,4,6-トリクロロフェノール、トリクロロエチレン、*o*-クロロフェノール、*m*-クロロフェノールおよび安息香酸はすべて和光純薬工業（株）製の特級試薬を使用した。物性値はTables 1, 2に示した。

1.2 実験方法

合成したPVA高分子ゲルの水中での体積測定は、所定の温度で一定に保たれた水中に球状PVA高分子ゲルを1昼夜置き、方眼紙の真上からデジタルカメラ（SONY（株）DSC-F 505 V）で写真撮影をした。ゲルの体積はコンピューター画面から平均直径を求め、高分子ゲルを球体として計算した。Fig. 1中の1目盛りは2 mmであり、5 mmの正方形枠によってPVA高分子ゲルの大きさを比較した。

有害有機物のPVA含水高分子ゲルへの吸着実験は、293–333 Kの温度範囲で行った。直径約5 mmのPVA高分子ゲル50個（乾燥重量で約0.2267 g）と所定の濃度200 ppmに調整された塩素系有害有機物質100 cm³を栓付きのエルレンマイヤーフラスコに入れた。フラスコを所定の温度に調整された振盪型恒温槽に設置して、振盪速度150 spmで所定時間振盪した。PVA高分子ゲルに吸着した有害有機物の吸着量は、振盪前後における水溶液中の有機物の濃度を測定し、それぞれ乾燥ゲル1 g当たりのモル数に換算して表した。有機物の温度変化による揮発量は、プランクテストによって補正した。水溶液中の有機物の濃度は、キャビラリーガスクロマトグラフ（GC-17 A, AUTO INJECTOR AOC-20 i（株）島津製作所）により定量分析した。

2. 実験結果および考察

2.1 親水性PVA高分子ゲルの液中の膨潤収縮挙動

Fig. 2は温度275–353 KでのPVA高分子ゲルの液中の膨潤収縮挙動について示している。図中の写真で示すように、293 K前後から温度が上昇するにつれてPVA高分子ゲルの体積が収縮を開始した。PVA高分子ゲルの収縮終了温度は310 K付近であり、この操作による体積変化は可逆的であった。写真が示すようにPVA高分子ゲルは水中温度275 Kでは直径約5 mmの球状であったが高温側（310 K以上）では直径約4 mmまで収縮した。体積に換算すると約30–40%収縮した。

Fig. 3は水分を含んだ状態のPVA高分子ゲルを水中からトル

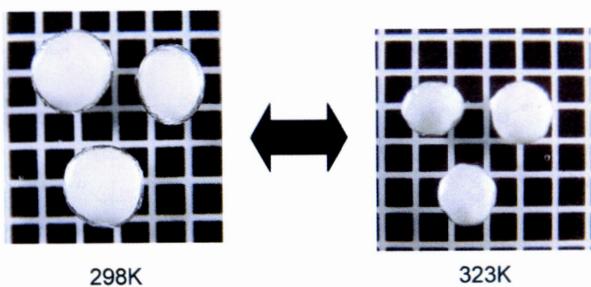


Fig. 3 Thickness of water film on PVA polymer gel surface in Toluene at 298 K and 323 K

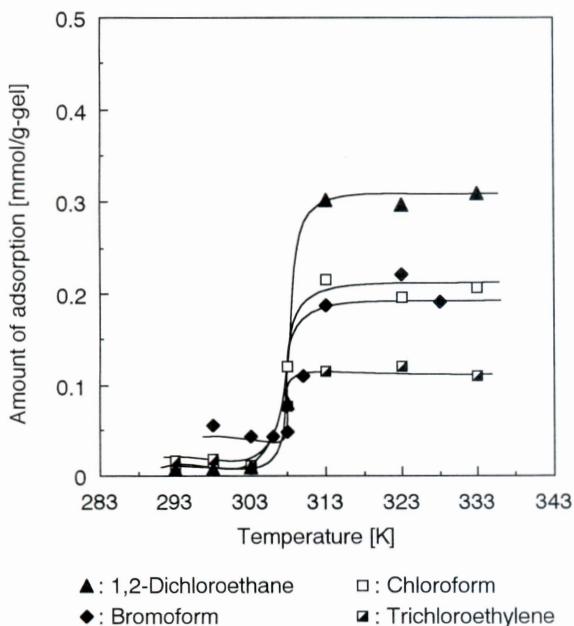


Fig. 4 Adsorbed amount of organic compounds for paraffin hydrocarbon onto PVA polymer gel

エン溶媒中に投入したときのゲル写真を示している。実験に使用した3つのPVA高分子ゲルは低温側(298 K)では、水中で直径約3.7–4.3 mmであった。このゲルを水中からトルエン溶媒中に移し298 Kに保った。体積の変化は確認されなかったが、写真で示すようにトルエン溶媒中のPVA高分子ゲル表面には約0.2 mmの薄い水の膜が確認された。一方、トルエン溶媒の温度を323 Kに上昇させると、PVA高分子ゲルの体積はFig. 1に示した中のときと同様に体積で約30%程度収縮した。同時に、高分子ゲル表面の水の膜は、温度の上昇とともに薄くなり写真では確認できなかった。これらのことから、PVA高分子ゲルはトルエン溶媒中でも温度に伴って脱水して収縮することが明らかになった。また、PVA高分子ゲルの周囲の水の膜厚の変化から判断して、脱水による表面の疎水化が考えられた。

2.2 有機物の吸着特性に及ぼす温度の影響

Fig. 4はPVA高分子ゲルに対する直鎖の炭化水素の吸着量を示している。比較のために、前報で報告した1,2-ジクロロエタンの吸着量も記載している。全ての有機物の吸着量は低温度領域で小さな値を示し、310 K以上の温度領域で増加した。最大吸着量は有機物の種類によってことなり、310 K以上では1,2-ジクロロエタン>クロロホルム>プロモホルム>トリクロロエチレンの順であった。

トリクロロエチレンはPVA高分子ゲルに対して低温度領域ではほとんど吸着されなかつたが、310 Kを境に吸着量が増加した。

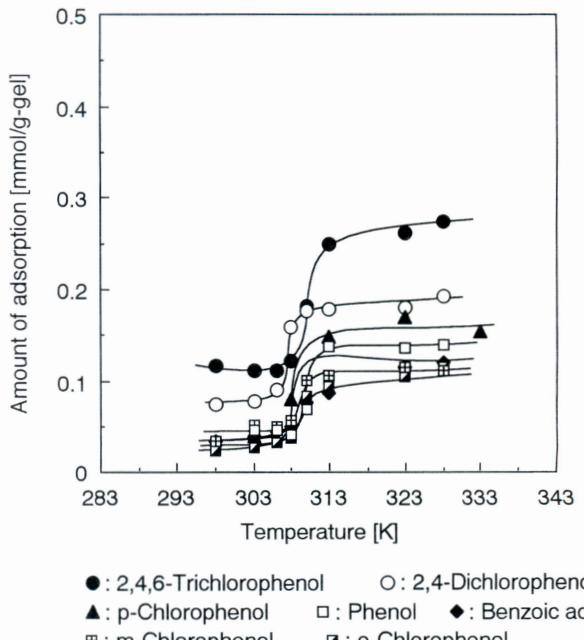


Fig. 5 Adsorbed amount of organic compounds for aromatic hydrocarbon onto PVA polymer gel

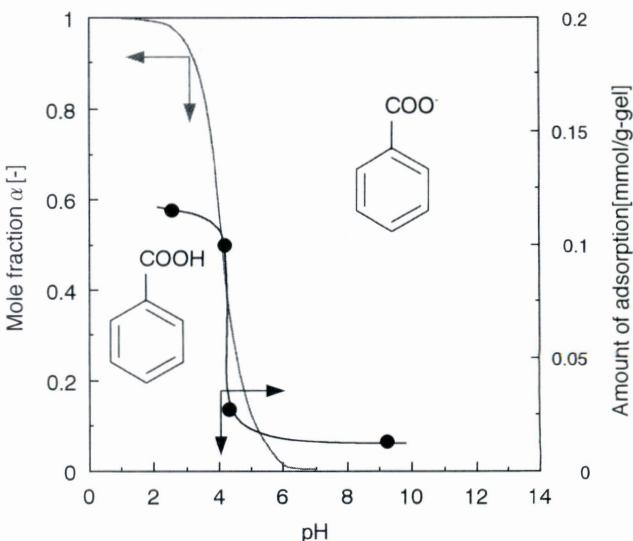


Fig. 6 Relationship between distribution diagram of benzoic acid and adsorption of benzoic acid onto PVA polymer gel at 323 K ($pK_a=4.212$)

最大吸着量は0.11 mmol/g-gelであり、今回測定した中で最も低い値であった。

塩素系のトリハロメタンの一種であるクロロホルムおよび臭素系のプロモホルムのPVA高分子ゲルに対する吸着量を検討した。温度変化に対するクロロホルムおよびプロモホルムの吸着量の変化には大きな相違はみられなかった。このことから、PVA高分子ゲルは塩素系のみならず臭素系の有機物にも適応可能であると考えられる。

Fig. 5は芳香族炭化水素系の7種類に対する吸着量を示している。塩素系のフェノール類4種類(フェノール、*p*-クロロフェノール、2,4-ジクロロフェノール、2,4,6-トリクロロフェノール)について、PVA高分子ゲルに対する吸着量を検討した。それぞれの最大吸着量は2,4,6-トリクロロフェノール>2,4-ジクロロフェノール>*p*-クロロフェノール>フェノールの順であり、1分子に対して塩素の結合数が多い有機物ほどPVA高分子ゲルに多く

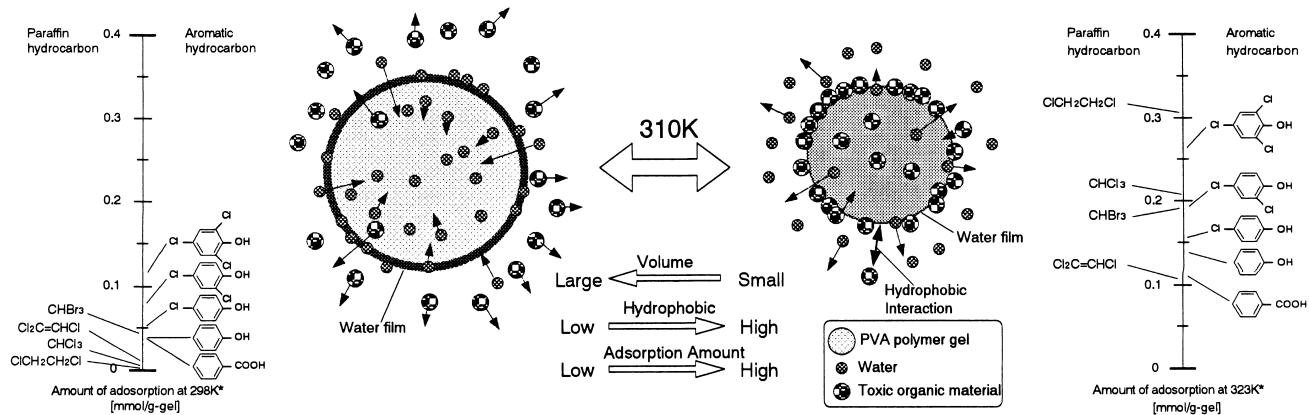


Fig. 7 Mechanism of adsorption-desorption of organic materials on PVA polymer gel (*These values are obtained from adsorption experiment under the condition of 200 mg/l)

吸着される傾向があった。フェノールは他の有機物と比較して低い吸着量を示した。

クロロフェノールの異性体である *o*-クロロフェノール, *m*-クロロフェノール, *p*-クロロフェノールの3種類の有機物のPVA高分子ゲルに対する吸着量の違いを323 Kで比較検討した。異性体による吸着量の著しい違いは確認されず, *o*, *m*, *p*位は吸着量には影響していないと考えられる。直鎖の炭化水素の吸着量を示したFig. 4と芳香族系に対するFig. 5を比較すると、芳香族系の有機物のPVA高分子ゲルに対する吸着は低温度領域でもある程度確認することができた。しかし、芳香族系の有機物の場合、310 K以上の高温度領域でも1,2-ジクロロエタンのような高い吸着量は得られなかった。フェノール類の親水基(OH基)は高分子ゲルへの吸着をおこりにくくさせていると考えられた。

2.3 安息香酸の吸着特性に及ぼすpHの影響

PVA高分子ゲルに対する安息香酸の吸着量に及ぼすpHの影響について検討した。安息香酸のpKa値は4.2であることから、Fig. 6で示すように安息香酸の水中での溶存状態は、pH>4.2の領域ではイオン化しており、pH<4.2では中性分子として溶存していると考えられる。323 Kにおける安息香酸の吸着量とpHの関係をFig. 6に示した。これまでの実験からPVA高分子ゲルは323 Kで有機物を吸着したが、安息香酸のようにイオン化された溶存状態(pH>4.2)では吸着は起こらなかった。一方、pH<4.2で中性分子として溶存している場合は、他の有機物と同様に吸着していることがわかる。しかし、安息香酸の最大吸着量は、実験を行った他の有機物よりも小さな値を示した。水中のPVA高分子ゲルは高温で収縮し、表面の疎水性—親水性バランスが、疎水性が増すように変化して有機物の吸着量が増加したものと考えられる。つまり、有機物質の疎水基の割合が親水基の割合より大きい中性分子ほど吸着除去されやすいと考えられる。

Fig. 7はこれまでに得られた結果をもとに、PVA高分子ゲルを用いた有害有機物の吸着機構を示す。PVA高分子ゲルは吸着量が急激に変化した温度(310 K)以下では、水分子が高分子ゲルに多く水和した膨潤状態であり、ゲルの親水性が強いために、有機物の吸着量は低かったものと考えられる。一方、温度上昇に伴い、水の分子運動が活発化し、水和している水分子が脱水和して収縮し、Fig. 3のトルエン中での挙動から観察されるようにゲル表面の水和層が薄くなり、ゲルの親水性が低下した状態であると考えられる。その結果、有機物—高分子ゲル間の疎水性相互作用が強くなり、有害有機物を吸着したものと考えられる。このように、PVA高分子ゲルによる有機物の吸着・脱着現象は、PVA高分子

ゲルの温度変化に対する水和と脱水和の挙動と密接に関係していると考えられる。

結 言

本研究により、感温性高分子ゲルに対する塩素および臭素系有害有機物の吸着特性が得られた。得られた結果は以下に示す通りである。

- (1) PVA高分子ゲルは310 K以上の温度で10種類の有害有機物を吸着することを確認した。
- (2) 最大吸着量は有機物の種類によって異なるが、すべての有機物の吸着量は310 K以下の温度領域で小さく、310 K以上で増加した。
- (3) PVA高分子ゲルは水中の塩素系および臭素系のトリハロメタンであるクロロホルム、ブロモホルムを吸着可能であった。
- (4) PVA高分子ゲルに対する *o*-クロロフェノール, *m*-クロロフェノール, *p*-クロロフェノールの吸着量は異性体の種類に影響されなかった。
- (5) フェノール類は水酸基を有するために、他の有機物と比較して疎水性が低くPVA高分子ゲルへの吸着量の値は低下したと考えられる。
- (6) 安息香酸の吸着量は、水中での溶存状態によって異なり、pH<4.2の条件下で中性分子として吸着が確認された。
- (7) 合成したPVA高分子ゲルと有機物の吸着機構はゲル表面と有機物の疎水性相互作用によるものであると考えられた。

[謝 辞] 本研究を行うに当たりご協力頂いた(株)クラレに謝意を表わします。本研究の一部は、関西大学工学部学部共同研究費の助成を受けて行われたことに謝意を表します。

Literature cited

- Hirotsu, S., Y. Hirokawa and T. Tanaka ; "Volume-phase Transitions of Ionized *N*-isopropylacrylamide Gels," *J. Chem. Phys.*, 87, 1392-1395 (1987)
 Kanbara, K., S. Matuzawa and K. Yamamura ; "Application of Syndiotacticity-Rich PVA Hydrogels Prepared at a Low Temperature to Thermo- and pH- Responsive Release Devices," *J. Appl. Polym. Sci.*, 78, 41-46 (2000)
 Nakano, Y. ; "Application of Thermosensitive Polymer Gels to Separation Systems," Functions of Polymer Gels, pp. 61-68, CMC, Tokyo, Japan (1999)
 Seida, Y. and Y. Nakano ; "Surface Property of Temperature Sensitive *N*-isopropylacrylamide Copolymer Gel," *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, 18, 346-352 (1992)

Seida, Y. and Y. Nakano ; "The Physical and Chemical Structure of Temperature Sensitive Polymer Gel and Its Surface Property," *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **20**, 213-218 (1994)

Yamagiwa, K., T. Sasaki, A. Ohkawa and O. Hirasa ; "Adsorption of Hydrophobic Nonionic Surfactant on Poly (vinylmethylether) Gel," *J. Chem. Eng. Japan*, **26**, 747-748 (1993)

Yamamoto, H., N. Heyamoto, Y. Takami and J. Shibata ; "Adosorption of 1,2-Dichloroethane in water Using Temperature Sensitive Polymer Hydrogel and Its Mechanism," *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **27**, 786-791 (2001)

Adsorption Removal of Organic Chlorine and Bromine Compounds from Water Using Temperature-Sensitive Polymer Hydrogel with Temperature Swing

HIDEKI YAMAMOTO^{1,2}, NORIYUKI HEYAMOTO¹, TAKUYA YATSUHASHI¹
TOSHINOBU MATSUI¹, YUKO TAKAMI¹ and JUNJI SHIBATA^{1,2}

¹Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Kansai University, Suita 564-8680

²High Technology Research Center (HRC), Kansai University, Suita 564-8680

Key words: polyvinylalcohol polymer gel, temperature-sensitive hydrogel, adsorption, toxic organic compound.

Adsorption removal of organic chlorine and bromine compounds from water was carried out using a temperature-sensitive polymer hydrogel synthesized from polyvinylalcohol (PVA). We previously reported that the volume and surface properties of temperature-sensitive polymer hydrogel changed with temperature in the range from 275 K to 323 K, and that the amount of adsorbed 1,2-dichloroethane increased remarkably at temperatures above about 310 K.

In this study, we examined the adsorption characteristics of toxic organic compounds in water using temperature sensitive hydrophilic hydrogel. Ten organic compounds, namely, chloroform, bromoform, trichloroethylene, phenol, *p*-chlorophenol, *o*-chlorophenol, *m*-chlorophenol, 2,4-dichlorophenol, 2,4,6-trichlorophenol and benzoic acid, were used for adsorption removal test. It was found that the amount of adsorbed organic compound also increased at temperatures above about 310 K, and that the driving force for adsorption of an organic compound onto PVA polymer hydrogel with temperature swing is hydrophobic interaction.

