様式 C-19

# 科学研究費補助金研究成果報告書

平成 22 年　3 月 29 日現在

研究種目：基盤研究(B)
研究期間：2006～2008
課題番号：18300239
研究課題名（和文）不要繊維及びその化学的改質材料による空気及び水の浄化システムの設計と実用化
研究課題名（英文）Design of purification system of air/ water by the application of waste fiber and chemically modified fiber

研究代表者
金 澤　 等（KANAZAWA HITOSHI）
福島大学・共生システム理工学類・教授
研究者番号：50143128

研究成果の概要：セルロース繊維（木綿、レーヨン）に *NN*−ジメチルアミノプロピルアクリルアミド(DMAPAA)のようにアミノ基をもつ幾つかのモノマーをグラフト化させた材料によって、水中の陰イオン界面活性剤 LAS を効果的に吸着・除去できた。さらに、アクリル酸をグラフト化したレーヨン繊維またはポリエステル材料（カットした PET ボトル）を用いると、水中に存在するアンモニウムイオン、気相中のアンモニアをよく吸着できた。このように、繊維やプラスチックの化学的改質によって、目的の分子を効果的に吸着できる材料を設計できる可能性がみられた。

交付決定額

（金額単位：円）

| | 直接経費 | 間接経費 | 合　計 |
|---|---|---|---|
| 2006 年度 | 3,300,000 | 990,000 | 4,290,000 |
| 2007 年度 | 1,700,000 | 510,000 | 2,210,000 |
| 2008 年度 | 800,000 | 240,000 | 1,040,000 |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 総　計 | 5,800,000 | 1,740,000 | 7,540,000 |

研究分野：高分子化学、繊維科学、染色化学
科研費の分科・細目：生活科学・生活科学一般
キーワード：不要繊維、化学的改質、吸着、浄化 グラフト化 陰イオン界面活性剤 アンモニア

## １．研究開始当初の背景

幾つかの調査によれば、使用済み繊維製品は廃棄・燃焼されている事が指摘されており、具体的な再利用の方法の例は見られなかった。研究代表者は、「科学技術庁 COE 研究；課題「昆虫機能を利用した新材料の創出に関する研究」、代表：農水省農業生物研究所所長（平成８年４月～１３年３月)」の分担研究者として、課題「タンパク質の有機化合物吸着特性の解明と選択的吸着剤の開発」を研究した。先ず、多くの吸着を行い、これまで未知であった吸着現象の規則性を検討した。天然・合成タンパク質に対する有機化合物の吸着を分子認識の観点から検討し、タンパク質は構成アミノ酸の種類によって、物質を選択的に吸着する性質のあることを示した。特に、絹フィブロインを用いて、アミノ酸混合

物の水溶液から選択的にリジンを分離できる特性を見出し、その技術を特許出願（特願2000-81015）した　このような研究体験から、「不要な繊維素材やプラスチックをそのまま、または、必要に応じてそれらを化学処理した材料を用いて、小規模レベルで使用可能な空気や水の浄化を行うこと」を着想して、その可能性を検討してきた。

## ２．研究の目的

衣料用繊維素材の再利用による環境浄化材料（主に空気と水を対象）の設計を目的とする。

(1)生活において、不要となっている繊維の再利用の手段として、その吸着能を活かして、空気や水に含まれる汚濁成分を除去するためのシステムを設計する。

(2)水中に存在する界面活性剤、有機化合物（各種アルコール、炭化水素、トリハロメタン等）、色素、微生物、その他の汚染物質等を、無駄な資源やエネルギーを用いずに除去できる方法を追及する。

(3)繊維そのものを用いて基礎実験を行い、さらに繊維に化学的改質を加えて、より吸着効率を高めた材料の設計を目指す。

## ３．研究の方法:

### 実験方法

#### 1）繊維・高分子材料

レーヨン、木綿、ポリエステルの各繊維を糊抜後、洗浄、乾燥させた。市販のペットボトルをチップ（サイズ 0.1mm x 5mm x 5mm）に裁断後、アルコール洗浄して乾燥した。

#### 2）試薬

モノマー：メタクリル酸メチル（MMA：和光純薬 ）アクリル酸(AA) *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（DMAPAA：興人）、これら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)は再結晶化した。

#### 3)グラフト法

モノマー混合物の溶液（メタノール-水を溶剤）に光増感剤（過酸化水素（0.3%溶液）またはベンゾキノン）を加えて紫外線（東芝高圧水銀ランプＨ400Ｐ）を 0.5-２時間照射した。反応後、反応混合物をメタノールに投下し、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。　なお、レーヨンの処理では、過酸化水素を用いないで、綿と同様に行った。

#### 4)水中の吸着実験

高分子試料をステンレスまたはガラス製のカラムに充填し、吸着対象物質を含む水溶液をカラムに流し込み、溶離した液を時間ごとに採取し、GC または UV で分析して吸着量を求めた。

吸着対象物質:各種アルコール(メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール及び各異性体)、トルエン、セチルトリメチルアンモニウムブロマイド(陽イオン界面活性剤:CTAB),直鎖アルキルベンゼンスリフォン酸ナトリウム（陰イオン界面活性剤:LAS）、塩化アンモニウム、アンモニア気体等。

アンモニウムイオンの吸着では、アンモニア測定器に付属する $NH_4^+$標準液（塩化アンモニウム水溶液）を希釈した水溶液に改質繊維を加えて、アンモニウムイオン濃度を測定した（バッチ式）。

**5)空気中の吸着実験**：吸着材料（改質繊維）を入れたテドラーバッグ（5Ｌ容量）に入れてから、所定量のアンモニアガスを含む窒素を入れて封入した。バッグ内のアンモニアガス濃度の時間変化を、バッグのコック部分にガス検知管（北川式、アンモニア用、濃度範

囲 5-260ppm）を挿入して測定した。

## ４．研究成果

### 1）各種アルコー蒸気の吸着

密栓付のフラスコを脱気してから、７種類のアルコールの蒸気を注入して、絹フィブロイン、羊毛、レーヨン、ポリプロピレン、ポリエステル(PET)の各繊維に対するアルコールの吸着特性を調べた。その結果、絹フィブロイン、羊毛、レーヨンの各繊維の吸着パターンは互いに異なる事、ポリプロピレンとPETでは、互いに吸着パターンは類似するが、吸着量はポリプロピレンの方が多いことがわかった。すわわち、繊維の分子構造の相違が繊細に吸着現象に関わると見られた。

### 2）空気中からの有機化合物の吸着

合成したポリグリシン、ポリ（L-アラニン)、ポリ（L-バリン）に対する p-キシレン蒸気の吸着実験を行った。吸着量は、ポリ（L-バリン)、ポリ（L-アラニン)、ポリグリシンの順となり、側鎖の疎水性の大きさが因子となるとみられた。

### 3）水中における LAS、CTAB の各種繊維に対する吸着

各種繊維に対する陰イオン活性剤LASの吸着実験を行った。吸着量の多い順に並べると、絹フィブロイン、レーヨン、ポリエステル、木綿、ポリプロピレン、羊毛となった。

一方、陽イオン活性剤 CTAB の吸着量の多い順に並べると、絹フィブロイン、レーヨン、ポリエステル、木綿=PET(同程度)、ポリプロピレン、羊毛となった（図１）。陰イオン、陽イオン活性剤の吸着傾向が全く類似している事は、これまでに考えられない結果であった。一般に、水中にある繊維の表面のゼータポテンシャルは負であり、陰イオンの吸着には不利と言われる。しかし、これらの結果は、単純に、繊維の物理的形状と構造が重要である事を示唆する。特に絹フィブロインは形状から、両イオンともよく吸着すると言える。レーヨンが第二に多いのは、表面積の大きさに依存すると見られた。

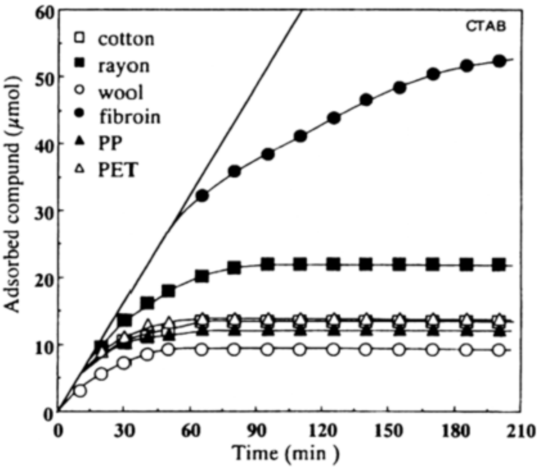


図１各種繊維の LAS 吸着量

### 4）グラフト化レーヨンによる LAS の吸着

繊維の化学改質によって、元の繊維よりも、吸着能力を高める事を目指した。上述で吸着量の比較的多いレーヨンにモノマーをグラフト化して、その LAS 吸着実験を行った。グラフト化繊維は希塩酸に浸けて、塩酸塩としてから、水中の LAS の吸着を比較した。各種繊維をカラムに詰めて、LAS 水溶液を透過させた。その溶液流量(ml)と、その時までの吸着量の関係を図2に示す。DMAPAA-MMA とは両モノマーの混合物のグラフト化物を示す。DMAPAA 単独では、高いグラフト率が得られないが、MMA をモルの割合で 10%加えて得られた材料が効果的であるという新知見が得られた。ジメチルアミノ基が塩酸塩になり、塩素イオンとのイオン交換によって、LAS アニオンが結合すると考えられる。側鎖の長い事と、フレキシビリティーが LAS の接近に効果的であると考えられる。DMAPAA がグラフト化して、塩酸塩になる場合の模式図を図３に示す。

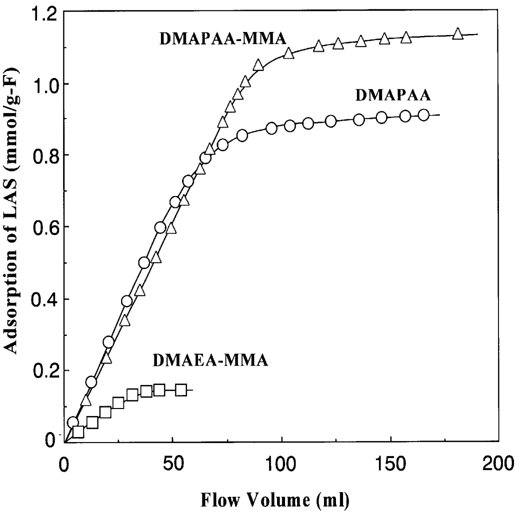


図 2 グラフト化レーヨンによる LAS の吸着

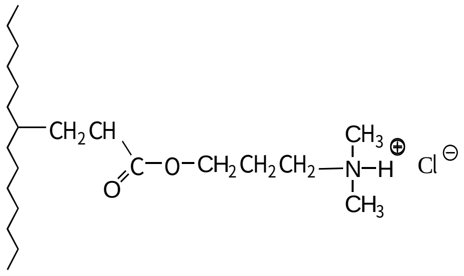


図 3　グラフト化 DMAPAA の塩酸塩

なお、より安価な材料とするために、レーヨンにアクリルアミドをグラフト化したのち、ホフマン転位により、アミド基をアミノ基に変えてから、希塩酸で処理した材料を製造した。LAS はよく吸着するが、吸着量は DMAPAA よりは、少なかった。

5）水中のアンモニウムイオンの吸着

水中に溶存するアンモニウムイオンをグラフト化レーヨンに吸着させた。図 4 にアクリル酸グラフト化レーヨン（グラフト率 40%）と未処理レーヨンをアンモニウムイオン水溶液に浸漬した時のアンモニウムイオン濃度の経時変化を示す。このようにアクリル酸のカルボニル基はアンモニウムイオンの吸着に効果的である事がわかった。

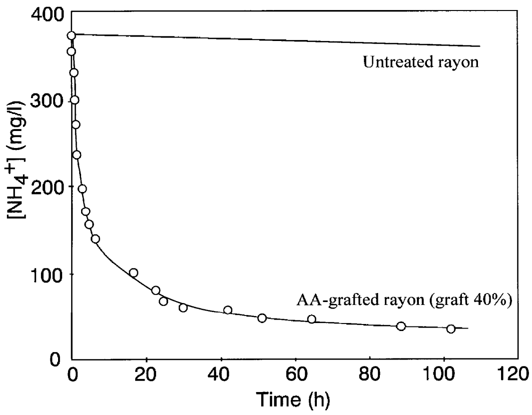


図 4　AA グラフト化レーヨンによるアンモニウムイオンの吸着

ポリエステル(PET)材料の改質を行った。市販の PET ボトルをチップとして、アクリル酸のグラフト化を行った。無色透明なチップは、グラフト化によって白濁となり、SEM で表面にグラフトポリマーが観察された。材料面が平滑で表面積が小さいために、グラフト率 8%程度が最大であった。しかし、アンモニウムイオンの吸着量は、9mg/g-PET 程度と効果的であった。

6）空気中のアンモニアの吸着

アクリル酸グラフト化繊維によって、アンモニアを効果的に吸着できる見通しがたった。詳細な検討は次年度に継続した。

５．主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕（計 10 件）

1) H. Kanazawa Improvement in dyeing and water absorption properties of polypropylene and polyethylene The 9th Asian Textile Conference ATC9O62 (2007)；査読有.

2) 金澤　等、大波哲夫：「廃棄繊維素材を応

用した水中含有の有機化合物の除去技術」自然共生・再生研究 Vol.5 pp.80- 83(2007)；査読無.
3) 金澤　等、大波哲夫：「廃棄繊維素材の利用による環境浄化機能材料の設計：水中溶存界面活性剤とアンモニアの除去」自然共生・再生研究 Vol.6, pp73-75(2008)；査読無.
4) 金澤　等、大波哲夫：Adsorption of Surfactant and Ammonium Ion to Chemically Modified Cellulose Fiber 福島大学年報；査読有 pp1-8(2008)
5) 金澤　等：依頼論文「超高分子量材料とその表面改質」、Vol.57 No.1pp.54-55 工業材料(2009).日刊工業新聞社；査読有
6) 金澤　等：依頼論文「ポリオレフィンと木材・金属・アクリル樹脂の接着を実現する新しい接着技術」、Vol.55 No.3pp.76-79 プラスチックエイジ (2009) ；査読有
7) 金澤　等：依頼論文「ポリエチレンとポリプロピレンの表面処理による塗装性の改良」、Vol.44 No.3pp.94-97塗装工学 (2009) ；査読有
8) 金澤　等、大波哲夫: 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」、「大都市圏廃棄物の持続循環型産業システム体系の構築−産業物管理システムの戦略的研究−」、Vol.1 pp. 34-37 (2009)；査読無
9) D.Sugimori Purification characterization and gene cloning of sphingomyelinase C from *Streptomyces griseocarneus* NBRC13471 J. Biosci. Biotechnol. 108, 293–298 (2009); 査読有.
10) D. Sugimori Edible oil degradation in wastewater by using a coculture of *Rhodotorula pacifica* ST3411 and *Cryptococcus laurentii* ST3412 Appl. Microbiol. Biotechnol. ,82, 351-357 (2009); 査読有.

〔学会発表〕（計 37 件）
1)H. Kanazawa“Reconsideration of Reactivity of N-Carboxy Amino Acid Anhydrides (15): Preparation of Polypeptides with High-Molecular Weight and Narrow Molecular Weight Distribution” POLYCHAR-14 Nara Japan 2006 April.
2) H. Kanazawa Preparation of Polyolefin Materials with High Water Absorptivity” POLYCHAR-14 Nara Japan 2006 April.
3) 金澤　等、稲田 文、川奈誠和、N-カルボキシアミノ酸無水物の反応性の再考（16）、2006 年 5 月、第 58 回年度日本家政学会（全国大会）（秋田）
4) 金澤　等、「高吸水性ポリプロピレン材料の開発」、第 58 回年度日本家政学会（全国大会）（秋田）
5) 金澤　等、稲田 文、川奈誠和、N-カルボキシアミノ酸無水物の反応性の再考（17）、2006 年 5 月、第 54 回高分子学会年次大会（名古屋）
6) 金澤　等、稲田 文、川奈誠和、N-カルボキシアミノ酸無水物の反応性の再考（18）、2006 年 6 月、2006 年繊維学会年次大会（東京）
7) 金澤　等、N-カルボキシアミノ酸無水物の反応性の再考（19）-分子量制御、2006 年 11 月、平成 18 年度高分子学会東北支部研究発表会（仙台）
8) 金澤　等、N-カルボキシアミノ酸無水物の反応性の再考（20）第 14 回有機結晶部会シンポジウム、2006 年 10 月（愛媛）
9) 金澤　等、「疎水性材料の表面改質による吸水性、染色性、接着性の改良」、200７年 5 月、家政学会（岐阜）、要旨集ｐ.207（2007）
10) 金澤　等、稲田　文「N-カルボキシアミノ酸無水物の反応性の再考（21）」、2007 年 5 月、高分子学会（京都）
11) 金澤　等、大波哲雄、「繊維素材の化学的改質による水質浄化材料の設計」、繊維学会（東京）、繊維学会予稿集、p.187Vol.62No.1（2007）
12) H. Kanazawa Improvement in dyeing and water absorption properties of polypropylene and polyethyleneThe 9th Asian Textile Conference ATC9 査読有O62 pp1-4 (2007) 2007年6月（台湾）
13) 金澤　等、「N-カルボキシアミノ酸無水物の反応性の再考（23）」第16回有機結晶部会シンポジウム、2007年9月（千葉）
14) 金澤　等、稲田　文「N-カルボキシアミノ酸無水物の反応性の再考（24）」平成19年度化学系9学会協会連合東北地方大会(山形)、2007年9月
15) 金澤　等、稲田　文「N-カルボキシアミノ酸無水物の反応性の再考（25）」2007（平成19年度）高分子学会東北支部研究発表会2007年11月（秋田）
16) 金澤　等、稲田 文、荒井 隆之:「*N*—カルボキシアミノ酸無水物の反応性の再考（26）

単分散ポリペプチドの製造及び固相重合の有用性」第57回高分子学会予稿集 査読有57巻No.1p280(2008)、横浜

17) 金澤　等、「繊維素材の化学的改質による水質浄化材料の設計」日本家政学会、要旨集、p.10,　2008、5月 東京

18) 金澤　等、稲田文、荒井隆之、「N-カルボキシアミノ酸無水物の反応性の再考（27）これまで不可能と考えられた単分散ポリペプチドの製造及び固相重合の可能性」、繊維学会（東京）、繊維学会予稿集、p.283, Vol.63, No.1（2008）

19) 金澤　等、大波哲雄、吾妻翔太、武田沙也加、「繊維素材の化学的改質による吸着材料の設計（3）」、繊維学会（東京）、繊維学会予稿集、p.284, Vol.63, No.1（2008）

20) 金澤　等、佐藤淳、森淳子、「難加工性高分子の表面改質による吸水性、接着性、染色性の改良」、繊維学会予稿集、p.303, Vol.63, No.1（2008）

21) 金澤　等、大波哲雄、吾妻翔太、武田沙也加、「繊維素材の化学的改質による吸着材料の設計（2）」、繊維学会予稿集、p.360,Vol.63, No.1（2008）

22) 金澤　等、招待講演「新規性のある研究をめざして；不可能と言われた分子量一定ポリペプチド、及び、吸水性プラスチックの製造」、被服材料部会夏期セミナー、奈良、8月（2008）

23) H. Kanazawa, A. Inada and T. Arai “ Availability of the Solid State Polymerization of amino acid NCAs as compared with the solution reaction” XXI Congress of the International Union of Crystallography (IUCR) August 2008, Osaka.

24) 杉森大助、富田優、荻野千秋、劉　暁麗「*Streptomyces griseocarneus* NBRC13471 由来スフィンゴミエリナーゼＣ遺伝子のクローニングと発現」第 38 回石油・石油化学討論会 11/5/2008（国立オリンピック記念青少年総合センター、東京）

25) 富田優、杉森大助、荻野千秋、劉　暁麗「*Streptomyces griseocarneus* NBRC13471由来スフィンゴミエリナーゼCの遺伝子クローニングと発現」酵素工学研究会30周年記念シンポジウム 2008.11.13（かずさアカデミアパーク、木更津市）

26) D.Sugimori “Purification characterization and gene cloning of sphingomyelinase C from Streptomyces griseocarneus NBRC13471” Enzyme　Engineering XIX 9/23/2007カナダ

27) D.Sugimori “Purification characterization and gene cloning of sphingomyelinase-C from Streptomyces griseocarneus NBRC13471” The 13th Symbosium of Young Asian Biochemical Engineer Community (YABEC2007) 10/20/2007、ソウル（韓国）

28) 杉森大助、椎原美沙、劉　暁麗、Streptomyces griseocarneus NBRC13471 由来スフィンゴミエリナーゼの精製と特徴 第６回脂質工学研究部会 2/29/2008 京都

29) 杉森大助、石川晋三、石川大輔 「下水汚泥の減量化および燃料化技術の開発」 自然共生再生プロジェクト第 3 回ワークショップ」 3/26/2008 福島

30) 杉森大助、椎原美沙、劉　暁麗、「Streptomyces griseocarneus NBRC13471 由来スフィンゴミエリナーゼの精製と諸性質」　日本農芸化学会 2008 年度大会 3/27/2008、名古屋

31) 小玉賢、志古川真、杉森大助、佐藤理夫 高貝慶隆、「銅フタロシアニン結合型セルロースの分解反応に基づくセルラーゼ酵素の ICP 発光分光分析日本分析化学会東北支部「みちのく分析科学シンポジウム」2008.7.19、仙台

32）富田優、杉森大助、荻野千秋、劉　暁麗、「*Streptomyces griseocarneus* NBRC13471 由来スフィンゴミエリナーゼ C の遺伝子クローニングと発現 11/13/2008（かずさアカデミアパーク木更津市）

33) D. Sugimori Yu Tomita Chiaki Ogino and Xiaoli Liu "Cloning and expression of the gene encoding a sphingomyelinase C from *Streptomyces griseocarneus* NBRC13471", 10th Korea-Japan-China Joint Symposium on Enzyme Engineering 11/3 2008 (Haeundae Centum Hotel Busan Korea).

34）天尾豊、牧裕子、杉森大助「糖廃液を原料とした光水素生産システムに関する研究」第 4 回バイオマス科学会議 1/13/2009（北見工業大学北見市）

35）永山浩史、野尻健太、杉森大助、高橋祐一・小座野貴弘「高濃度アンモニアを除去する微生物の探索」日本農芸化学会 2009 年度大会 2009.3.27（マリンメッセ福岡）

36）杉森大助、高瀬つぎ子、高桑直也、桃グルコシルセラミドの構造解析とその含量測定第 7 回脂質工学研究部会 2009.3.13（大阪市立工業研究所）

37)杉森大助、高瀬つぎ子、高桑直也、「桃に含まれるセラミドの含量測定と構造解析」日本農芸化学会 2009 年度大会 2009.3.27（マリンメッセ福岡）

〔図書〕（計0件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計１件）

名称：「グルコシルセラミド画分およびこれを含む加工品」
発明者：杉森大助、鈴木英孝
権利者：
種類：
番号：2008-297664
出願年月日：
国内外の別：国内

○取得状況（計１件）

名称：グルコシルセラミド画分およびこれを含む加工品
発明者：杉森大助・鈴木英孝
権利者：
種類：
番号：2008-297664
取得年月日：
国内外の別：国内

〔その他〕

ホームページ等

６．研究組織

(1)研究代表者

金澤　等（HITOSHI KANAZAWA）
福島大学・共生システム理工学類・教授
研究者番号：50143128

(2)研究分担者

(3)連携研究者

大波　哲雄（TETSUO ONAMI）
福島大学・共生システム理工学類・客員教授
研究者番号：70137008

杉森　大助(DAISUKE SUGIMORI)
福島大学・共生システム理工学類・准教授
研究者番号：40272695