

機関番号：14501

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2010～2011

課題番号：22760582

研究課題名(和文) コアシェル型イオン交換性微粒子内包かご型マイクロカプセルの創製とその金属吸着特性

研究課題名(英文) Fabrication of cage-like microcapsules containing core-shell type ion-exchange microspheres and investigation on their metal adsorption property

研究代表者

神尾 英治 (KAMIO EIJI)

神戸大学・大学院工学研究科・特命准教授

研究者番号：30382237

研究成果の概要(和文)：イオン交換により金属を吸着捕集可能な微粒子を内包するマイクロカプセルの創製を試みた。マイクロカプセルへの微粒子の内包については、カプセル壁に多数の穴が開いたかご状マイクロカプセルをあらかじめ調製し、その内部で微粒子を生成させた。また、カプセル内で形成可能なことを確認した微粒子に対し、金属イオンと反応可能な官能基を有する高分子鎖を微粒子表面上に修飾することにより、微粒子に金属吸着能を付与した。調製した微粒子はメラミンを骨格とする既報のイオン交換樹脂と同等のイオン交換能を有することを確認した。

研究成果の概要(英文)：Fabrication of a microcapsule containing microspheres which can adsorb metal ions via ion-exchange was investigated. Microencapsulation of the ion-exchange microspheres were performed by using a cage-like microcapsule which has many holes in the shell. The microspheres were formed in the microcapsule: a microcapsule containing many microspheres was successfully prepared. On the other hand, the functionalization of the microspheres which can be formed in the microcapsules was performed by grafting polymer chains having a reactive group with a metal ion. The metal adsorption amount of the prepared microsphere was almost same to the other melamine-based ion-exchange resins.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,400,000	720,000	3,120,000
2011年度	900,000	270,000	1,170,000
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：拡散分離工学

科研費の分科・細目：プロセス工学 ・ 化工物性・移動操作・単位操作

キーワード：イオン交換，マイクロカプセル，金属吸着

## 1. 研究開始当初の背景

近年の資源枯渇問題の中でも、とりわけ金属資源の枯渇は我が国における最も重大な問題の一つである。金属資源を確保するために、廃棄物から有価金属を効率的に回収する技術が望まれている。イオン交換樹脂を用いた金属回収法は有効な金属回収法であるが、

既存のイオン交換樹脂は粒子内拡散抵抗が大きい上にその粒径も大きいため、金属イオンを回収するために多大な時間を要するという問題点がある。そのような問題を解決するためにはイオン交換樹脂を小粒径化することや多孔構造にする必要がある。しかしながら、サブミクロン以下の微粒子は表面自由

エネルギーが大きい凝集しやすく、仮に分散性に優れたサブミクロンサイズのイオン交換樹脂を調製できたとしても、それをカラムに充填して使用すると圧損が大きくなることや回分反応器で用いると粒子の回収が難しくなること等、微粒子特有の問題が出てくる。

そこで、本研究ではサブミクロンサイズのコアーシェル型イオン交換性微粒子を内包するかご状構造マイクロカプセルを調製する。本研究で開発するマイクロカプセルは、イオン交換性微粒子をかご状構造のマイクロカプセルに内包することにより、イオン交換性微粒子同士の凝集を抑制するとともに、微粒子の広い比表面積を有効に活用でき、加えて、見かけ上の粒径を大きくすることで、カラムに充填して使用する際の圧損を小さくできること、および回分反応器で用いる際に回収を容易にできることが期待される。

## 2. 研究の目的

本研究では、金属イオンを高速・高効率に回収可能な新規イオン交換体の調製を行う。具体的には、サブミクロンサイズのコアーシェル型イオン交換性微粒子を内包するかご状構造マイクロカプセルを調製する。研究実施項目は大きく分けて2つある。1つはかご状マイクロカプセル中に微粒子を内包させる手法の確立であり、2つ目はイオン交換性コアーシェル粒子の調製である。各々の項目の目的は、以下のとおりである。

### (1) かご状マイクロカプセルへの微粒子内包手法の確立

微粒子をマイクロカプセル化する目的は、①微粒子の凝集を抑制し、微粒子の広い比表面積を有効に活用すること、②見かけ上の粒径を大きくすることで、カラムに充填して使用する際の圧損を小さくすること、および③回分反応器で用いる際に回収を容易にすることである。また、かご状構造のマイクロカプセルを利用する目的は、カプセル壁を通じた金属イオンの拡散抵抗を小さくすることである。

### (2) イオン交換性コアーシェル粒子の調製

イオン交換性コアーシェル粒子の調製では、コアとなる高分子微粒子表面にイオン交換能を有するポリマー鎖を「ヘア」として付加させたヘア粒子を調製することが目的である。イオン交換性官能基を有するヘア部分はフレキシブルであるため金属イオンの拡散抵抗が小さいことに加え、ヘアとなるポリマー鎖を選択することでアニオン性やカチオン性、温度応答性など様々な特性を付与できることが期待でき、本研究で開発を目指す新規イオン交換体に適した微粒子である。

## 3. 研究の方法

上記のとおり、本研究の研究実施項目は大きく分けて2つあり、1つはかご状マイクロカプセル中に微粒子を内包させる手法の確立、2つ目はイオン交換性コアーシェル粒子の調製である。各々の方法は以下のとおりである。

### (1) かご状マイクロカプセルへの微粒子内包手法の確立

まず、微粒子を内包するために使用するかご状マイクロカプセルを以下の手法に基づき調製した。所定の濃度の油溶性界面活性剤 (Sorbitan Trioleate, Span85) を含む oil-in-water エマルジョンを、シラス多孔質ガラス膜乳化法により調製した。調製したエマルジョンを、エマルジョン安定剤である poly(ethylene-alt-maleic anhydride) 水溶液 (poly(E-MA) 水溶液) に分散し、別に調製したメラミン-ホルマリン水溶液を添加するとともに、60 °C にて所定時間攪拌することにより、エマルジョン表面上の Span85 が吸着していない部分のみにカプセル壁を形成させることで、かご状マイクロカプセルを得た。このようにして調製したかご状マイクロカプセルを、水溶性界面活性剤を溶解した poly(E-MA) 水溶液または polyvinyl alcohol (PVA) 水溶液に分散し、再度、メラミン-ホルマリン水溶液を添加するとともに、60 °C にて所定時間攪拌することにより、カプセル内部にてメラミン樹脂の *in situ* 重合を行った。ここで、水溶性界面活性剤は、形成されるメラミン微粒子 (MF 微粒子) の凝集を抑制するために添加した。本研究では、カチオン性、アニオン性、およびノニオン性の界面活性剤を使用し、それらが MF 微粒子同士の分散性およびカプセル内での凝集性に及ぼす影響について検討した。なお、水溶性界面活性剤には、アニオン性界面活性剤として Sodium dodecyl sulfate (SDS)、ノニオン性界面活性剤として Polyvinylpyrrolidone (PVP)、Polyoxyethylene (10) cetyl ether (Brij56)、カチオン性界面活性剤として Hexadecyltrimethylammonium chloride (CTAC) を用いた。メラミン樹脂の重合反応はメラミンとホルマリンからなるプレポリマーの均相縮重合反応であり、水相中にて進行する。そのため、カプセル内で MF 微粒子を重合させることが可能である。

調製した微粒子内包かご状マイクロカプセルは光学顕微鏡と走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて観察した。

### (2) イオン交換性コアーシェル粒子の調製

メラミンのアミノ基に塩化アクリロイルを反応させることによりメラミンの一部のアミノ基にビニル基を導入することで、アクリル酸修飾メラミンを合成した。合成したア

クリル酸修飾メラミンは、<sup>1</sup>H NMR および FT-IR を用いた分析により、合成に成功していることを確認した。

続いて、合成したアクリル酸修飾メラミンをメラミンとともにホルムアルデヒドと反応させることで、ビニル基を持つ MF 微粒子を調製した。さらに、MF 微粒子表面のビニル基に紫外線を照射することで、微粒子表面にラジカルを発生させると共に、金属イオンとのイオン交換が可能なカルボン酸基を有するアクリル酸を反応させることでラジカル重合を開始させ、MF 微粒子表面にポリアクリル酸をグラフトした。

以上のように調製したポリアクリル酸グラフト MF 微粒子への金属吸着性については、塩化銅水溶液を用いた回分式吸着平衡実験により評価した。

#### 4. 研究成果

##### (1) かご状マイクロカプセルへの微粒子内包手法の確立

カプセル調製時の連続相に各々異なる電荷を有する界面活性剤を添加することで、界面活性剤のカプセル表面および MF 微粒子表面への吸着により各々の表面電荷を制御し、DLVO 理論に基づく微粒子付着特性制御による粒子内包マイクロカプセルの調製を試みた。まず、各々の条件にて調製したかご状マイクロカプセルおよび MF 微粒子の表面電位を測定したところ、アニオン性である poly(E-MA) 水溶液に SDS, PVP, PVA を溶解した連続相中では、かご状マイクロカプセルのゼータ電位は各々、負の値を示した。それに対してノニオン性である PVA 水溶液に各々の界面活性剤を溶解した連続相を用いた場合、SDS では負、PVA, PVP では 0, CTAC では正の値を示した。これらの結果から、界面活性剤を用いることによりかご状マイクロカプセル、MF 微粒子双方の表面電位を負、0, 正に調整できることが確かめられた。一方、使用する界面活性剤によって調製される MF 微粒子の粒径が変化することも分かった。

続いて、高分子吸着層反発とホモ・ヘテロ凝集を考慮に入れた DLVO 理論に基づきかご状マイクロカプセル分散系に対してカプセル壁-MF 微粒子間および MF 微粒子同士の凝集について計算を行った。また、計算から見積もられた粒子の付着、凝集、分散状態を、実際に調製した微粒子内包かご状マイクロカプセルと比較した。その結果、かご状マイクロカプセル内の微粒子の分散状態と粒子径は計算から予測された結果と概ね一致した。調製した粒子内包かご状マイクロカプセルの光学顕微鏡写真 Fig. 1 に示す。

poly(E-MA) 系では M-F 微粒子の粒径は数 100 nm でカプセル壁へ付着する共に、カプセル内部にも分散して存在していた。これは、

poly(E-MA) の吸着に伴うカプセル壁および微粒子表面の大きい負電荷による静電反発が微粒子間の凝集および微粒子のカプセル壁への付着を抑制した結果であると推定された。一方、PVA 系で SDS, Brij56 を用いた場合、粒子径は数  $\mu\text{m}$  で、粒子の著しい凝集が確認された。Brij56 を使用した場合、PVA および Brij56 は双方電荷を持っていないため、各々の粒子とも表面は帯電せず、その結果として著しい凝集が起こったと考えられる。SDS を用いた場合には、SDS がメラミンのアミノ基と静電的に結合することで負電荷を失うとともに、PVA との競合的な吸着が起こった結果、微粒子表面に十分な静電反発力を発生させるだけの SDS の吸着が起こらなかったために、微粒子間の凝集が起こったことが示唆された。一方、PVA 系で CTAC を用いた場合には、粒子径は数  $\mu\text{m}$  で、粒子のマイクロカプセル壁への付着はなく内部に分散して存在した。これは、CTAC の正電荷がメラミンのアミノ基に打ち消されず、且つ PVA との競合的な吸着が起こった結果、微粒子の凝集成長が進行するとともに、カプセル壁には微粒子が付着しない程度の静電反発力が付与されたためであると推察される。以上のように、電荷を有する界面活性剤の吸着による粒子表面電荷の制御により、粒子を内包するマイクロカプセルの創製に成功したと言える。

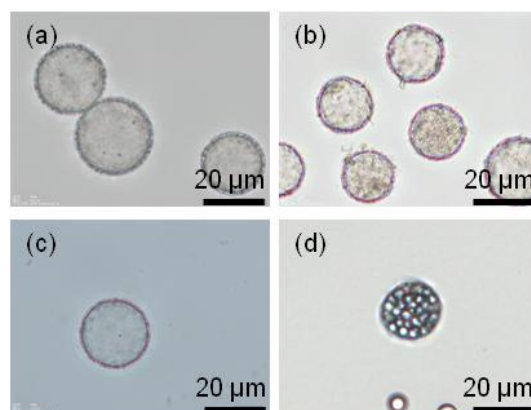


Fig. 1 Optical microscopic images of microcages enclosing microspheres prepared in the continuous phase containing (a) Poly(E-MA) + SDS, (b) Poly(E-MA) + PVP, (c) Poly(E-MA) + PVA and (d) PVA + CTAC

微粒子-カプセル壁間の付着・凝集は、カプセル調製時に連続相に形成される MF 微粒子についても同様に起こっていると考えられる。そのため、本検討より得られた微粒子-カプセル壁間の付着・凝集特性に関する知見は、カプセル壁の物性制御にも応用可能である。すなわち、本研究で得られた知見は微粒子内包マイクロカプセルの調製だけでなく、カプセル物性の制御にも有用であり、非

常に意義深いものである。

## (2) イオン交換性コアシェル粒子の調製

研究項目(1)にて、かご状マイクロカプセル内での微粒子重合に成功したメラミン微粒子を骨格とするイオン交換性 MF 微粒子の調製を試みた。

まず、メラミンのアミノ基に塩化アクリロイルを反応させることにより合成した化合物の  $^1\text{H}$  NMR スペクトルを Fig. 2 に、FT-IR スペクトルを Fig. 3 に示す。

Fig. 2 に示されているように、合成した化合物の  $^1\text{H}$  NMR スペクトルは  $\delta = 5.7$  ppm および  $6.9$  ppm に各々ビニル基由来のピークを示しており、これらの結果から、メラミンへのビニル基の導入に成功したことを確認した。一方、Fig. 3 に示した FT-IR スペクトルでは、 $3300\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$  に  $\text{--NH--}$  の伸縮振動に基づくなだらかなピークが確認されるとともに、 $1635\text{ cm}^{-1}$  付近に  $\text{--CO--}$  の伸縮振動に基づくピーク、 $1441\text{ cm}^{-1}$  にメラミンの  $\text{--CN--}$  伸縮振動に関する吸収ピークが観測された。以上より、合成した化合物はメラミン骨格を有していること、ならびに塩化アクリロイルがメラミンのアミノ基とアミド結合を形成していることが示された。

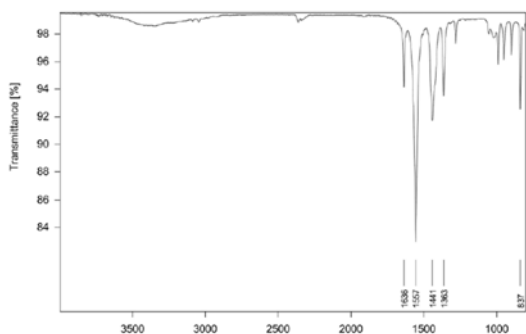
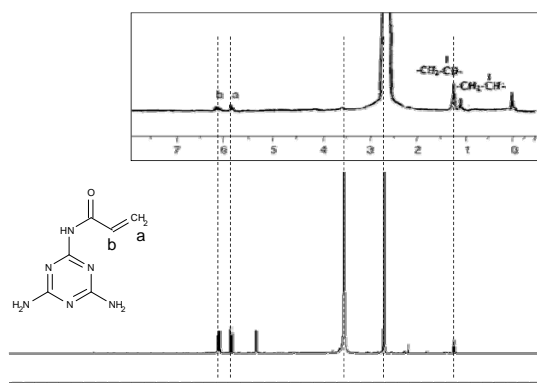


Fig. 3 FT-IR spectra of acrylic melamine

以上に示した  $^1\text{H}$  NMR および FT-IR 分析結果から、アクリル酸修飾メラミンの合成に成功

したことを確認した。

合成したアクリル酸修飾メラミンを、メラミンを架橋剤として混合することで、ホルムアルデヒドとの縮合重合反応を行ったところ、白色の粉末状重合体を得た。得られた粒子に UV ラジカル重合によりアクリル酸モノマーをグラフト重合し、ポリアクリル酸をヘアとするイオン交換性コアシェル粒子 (PAA-g-AMFs) を調製した。調製した PAA-g-AMFs の金属吸着性を評価するために、銅イオンを溶解した水溶液に PAA-g-AMFs を添加し、PAA-g-AMFs の Cu(II) 吸着性を評価した。なお、ヘアポリマーとして修飾したポリアクリル酸の効果を評価するために、MF 微粒子に対しても同様に Cu(II) の吸着性を評価した。また、アクリル酸修飾メラミンの効果を評価するための比較対象として、メラミンを用いて調製した MF 微粒子に対して UV ラジカル重合によるポリアクリル酸のグラフト重合を行なうことで調製したアクリル酸修飾メラミン微粒子 (PAA-g-MFs) への Cu(II) の吸着量についても評価を行った。

各々、Cu(II) 吸着試験後の PAA-g-AMFs、PAA-g-MFs および MF 微粒子の写真を Fig. 4 に示す。

Fig. 4 に示されているように、Cu(II) 吸着試験後の PAA-g-AMFs は明らかに深い青色を呈しており、PAA-g-MFs および MF 微粒子よりも Cu(II) 吸着量が大きいことが見て取れる。

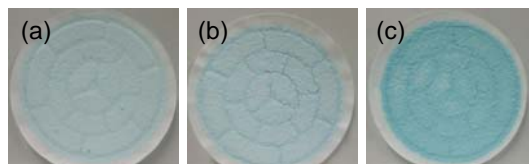


Fig. 4 Photographs of (a) MF microspheres, (b) PAA-g-MFs and (c) PAA-g-AMFs after adsorption of Cu(II)

一方、吸着試験前後の水溶液中 Cu(II) 濃度から算出した、単位質量の粒子当たりの Cu(II) 吸着量を Fig. 5 に示す。

Fig. 5 に示されているように、PAA-g-AMFs への Cu(II) 吸着量は  $0.05\text{ mg/mg-resin}$  であり、MF 微粒子への Cu(II) 吸着量の約 5 倍の吸着量を有することが示された。これはポリアクリル酸のグラフト鎖による Cu(II) 吸着が起こった結果である。一方、PAA-g-MFs への Cu(II) 吸着量はおよそ  $0.03\text{ mg/mg-resin}$  であり、PAA-g-AMFs よりも小さい。これは、微粒子の骨格として使用したアクリル酸修飾メラミンのビニル基が、ポリアクリル酸のグラフトに有意に働いたことを示している。

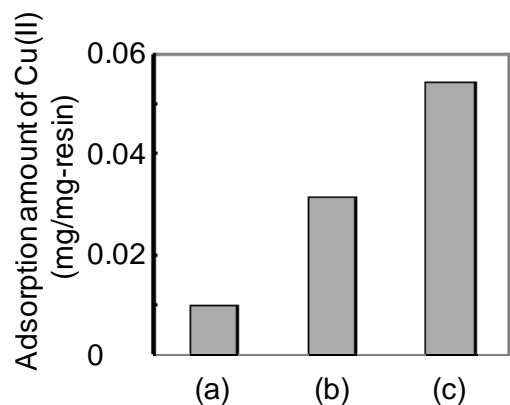


Fig. 5 Adsorption amount of Cu(II) on (a) MF microspheres, (b) PAA-g-MFs and (c) PAA-g-AMFs

以上の結果から、MF 微粒子にアクリル酸をグラフト重合したイオン交換性ヘア粒子の調製に成功したと言える。なお、本研究で調製した PAA-g-AMFs への Cu(II) 吸着量は、既報の MF 微粒子を骨格とするイオン交換樹脂の金属吸着量 (0.06 mg/mg-resin: salicylic acid-MF 微粒子<sup>1</sup>, 0.03 mg/mg-resin: NTA chelating gel-MF 微粒子<sup>2</sup>, 0.015 mg/mg-resin: DTPA chelating-MF 微粒子<sup>3</sup>) と同等以上の性能を有しており、非常に優れた金属吸着剤であると言える。

#### 【引用文献】

- 1) W. B. Gurnule, H. D. Juneja, L. J. Paliwal, *React. Funct. Polym.*, 50, 95-100 (2002).
- 2) A. Baraka, P. J. Hall, M. J. Heslop, *J. Hazardous Mater.*, 140, 86-94 (2007).
- 3) A. Baraka, P. J. Hall, M. J. Heslop, *React. Funct. Polym.*, 67, 585-600 (2007).

#### 5. 主な発表論文等

[学会発表] (計2件)

① 神尾英治, 渡辺亮太, 大向吉景, 石神 徹, 丸山達生, 松山秀人, ” DLVO 理論に基づく粒子内包架橋メラミンマイクロカプセル調製に関する検討” 化学工学会第 43 回秋季大会, 2011 年 9 月, 名古屋工業大学

② 渡辺亮太, 神尾英治, 大向吉景, 石神 徹, 丸山達生, 松山秀人, ” 微粒子を内包したかご状マイクロカプセルの創製に及ぼす界面活性剤の影響” 化学工学会第 76 年会, 2011 年 3 月, 東京農工大学

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

神尾 英治 (KAMIO EIJI)

神戸大学・大学院工学研究科・特命准教授

研究者番号：30382237