

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 5 日現在

機関番号：24506

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24760625

研究課題名(和文) 圧力応答性ポリマーを利用したナノ粒子スラリーの分散凝集制御

研究課題名(英文) Dispersion state control of nanoparticle slurry using pressure-responsive polymer

研究代表者

佐藤根 大士 (SATONE, HIROSHI)

兵庫県立大学・工学研究科・助教

研究者番号：00583709

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円、(間接経費) 1,050,000円

研究成果の概要(和文)： 水処理プロセスにおいて、粒子の凝集開始を制御可能なプロセスが理想とされる。現存するPNIPAm等の感温性ポリマーを用いる方法は、非常に高価であり、貯蔵容器全体を加熱する必要があるため廃水処理等の大規模な処理は難しいという問題があった。本研究では、市販のポリマーに圧力応答性があることに着目し、このポリマーを添加したスラリーに圧力を印加することで、感温性ポリマーと同様、粒子表面に吸着したポリマーの形態が変化し、粒子の分散状態の制御が可能であることを確認した。これにより、安価、簡便に高次元の水処理プロセスを構築することができ、現存する水処理プロセスの飛躍的な向上が期待される。

研究成果の概要(英文)： A new waste water treatment process with a pressure-responsive polymer was developed. In waste water treatment process, it is ideal process controllable initiation of flocculation of particles in a slurry. There are techniques to control initiation of flocculation using temperature-responsive polymer such as PNIPAm. However, its technique is not so easy to handle because it is very expensive and requires high-accuracy temperature control. In this research, it is discovered that this may also be accomplished by using inexpensive Pressure-Responsive Polymer such as ammonium polycarboxylate. The results of the investigation showed that the conformation of adsorbed polymers changed with pressure from fibril-like to random coil and the dispersion state of the slurry changed with the contracting of the conformation of adsorbed polymers. Furthermore, this technique is so easy to control because the propagation time of a pressure is very short.

研究分野：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：粉粒体操作 スラリー制御

1. 研究開始当初の背景

沈降濃縮・ろ過などの固液分離操作は、特に近年のレアメタルの枯渇に伴い、廃棄物及び排水中に含まれるナノサイズの有用物質の回収において重要な役割を果たすことが期待されている。従来から固液分離操作では時間短縮のために凝集剤を添加してきた。しかし、その結果得られる回収物は不規則な凝集により含水率が高く、本来の目的である固液分離効率が低くなるという問題があった。また、凝集剤を添加した回収物は強い粒子間引力の影響で流動性がなく、次のプロセスへ投入するためにはエネルギーを要する機械的な回収操作が必要である。これを低減するには回収物を再び分散状態にすればよいが、粒子間引力の除去は非常に困難である。さらに、一般的な凝集剤には Al^{3+} 等の環境汚染物質が含まれるため、有用物質の回収には有効とはいえない。不純物の残留を解決する手法としては、乾燥工程 (200~300) で分解除去することが可能な有機ポリマーの利用が挙げられる。有機ポリマーは従来より、セラミックス製造プロセスでの粒子の分散剤として用いられており、過去の様々な研究で、有機ポリマーの添加量を調製することで粒子の分散・凝集状態を制御できることが明らかになっている。しかし、無機系の凝集剤と同じく、分散・凝集状態の可逆的な制御には到っていない。このため近年では、PNIPAm 等の感温性ポリマーがある温度以下では疎水性が強く、その温度を越えると逆に親水性に転移する現象を利用し、粒子表面の疎水性に強さによりポリマーの吸着状態を制御することでスラリーの分散・凝集状態を制御する方法が提案されている。この方法はナノ粒子スラリーの分散・凝集状態を可逆的に制御できる反面、感温性ポリマーが非常に高価であり、貯蔵容器全体を加熱する必要があるため廃水処理等の大規模な処理は難しいという問題があった。

2. 研究の目的

上記問題を解決するため、本研究ではナノ粒子スラリーに対して、圧力の変化により解離度が変化することで、ポリマーの形態が変化するとされる、圧力応答性ポリマーを添加することで、ナノ粒子スラリーの粒子分散・凝集状態を簡便な手法で的確に制御する手法を確立することを目的とする。

3. 研究の方法

(1) 対象スラリー

本研究で対象としたスラリーは、等電点が pH8 付近に存在し、pH を変えることで表面電位を正にも負にも制御できる、セラミック原料粒子であるアルミナ粒子を水に分散させたものを選択した。粗大粒子の混入を防ぐため、以下の実験を行う前にあらかじめ水篩を行い、平均粒子径 400nm 程度のスラリーを調製した。

(2) 研究に用いる圧力応答性ポリマー

本研究では、既存の報告において、アンモニウム塩の水溶液では、圧力の上昇により解離度が低下するという報告に着目し、セラミックスの分散剤として広く使用される平均分子量 10000 のポリカルボン酸アンモニウムに着目した。使用したポリマーの構造を図 1 に示す。

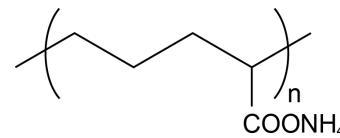


図 1 スラリーに添加したポリマーの構造

(3) ポリマーの吸着形態がスラリーの分散状態に及ぼす影響

圧力応答性ポリマーを添加したスラリーに圧力を印加すると、ポリマーの吸着形態が変化することが予測されるが、そもそも、ポリマーの吸着形態がスラリーの分散状態に及ぼす影響が明らかではない。既往の研究で、ポリマーが伸長するには数日~数週間を要するという報告があるため、この現象を利用した。前述したスラリーに希釈直後の収縮した状態のポリマーを添加、吸着させた上で、DLS を用いて吸着層厚みの経時変化を測定し、測定結果とスラリーの分散状態の経時変化がどのように対応するか検討をおこなった。

(4) 圧力によるスラリーの分散状態制御

前述したスラリーに圧力を印加することで、スラリーの分散状態がどのように変化するのかを観察した。スラリーへの圧力印加には、図 2 に示す、加圧装置、加圧ポンプ、圧力センサーから構成される圧力印加装置を自作した。この装置を用いて 400MPa の圧力を印加し、印加過程における分散状態の変化を、スラリーに照射したレーザー光の散乱光を分光光度計で測定することで観察した。また、印加前後のスラリーの観察をおこない、圧力印加がスラリーの分散状態に及ぼす影響について検討をおこなった。

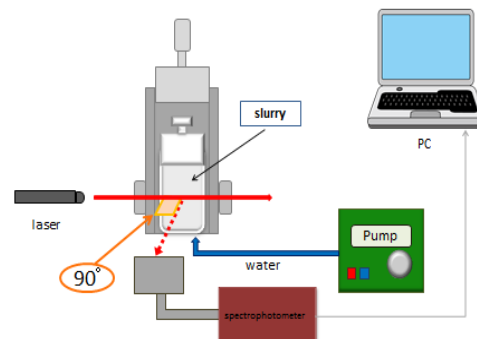


図 2 圧力印加装置の概略図

4. 研究成果

(1) ポリマーの吸着形態がスラリーの分散状態に及ぼす影響

スラリー調製時間がアルミナ粒子に吸着した高分子分散剤に及ぼす影響を観察するため、DLS を用いて粒子径の経時変化を測定した。スラリーへの高分子分散剤添加量は $1.0 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \text{Al}_2\text{O}_3$ とし、粒子濃度は安定した粒子径測定が行える上限である $0.5 \text{ vol}\%$ とした。長時間のスラリー調製を模擬するため、マグネティックスターラーでスラリーを 0~5 日間攪拌し、1 日ごとに粒子径を測定した。測定は 50 回行いその平均値を用いた。

図 3 に DLS を用いて測定した、分散剤が吸着した粒子の粒子径の測定結果を示す。グラフ中のエラーバーは 50 回測定した結果の標準偏差を示している。調製直後から 2 日までは粒子径に大きな変化はなく、1 次粒子径とほぼ変わらない粒子径が測定されていることから、調製直後の高分子はほとんど伸張しておらず、ランダムコイル状であると推測できる。一方で、3 日以降は、測定される粒子径が増大し、その後は粒子径に大きな変化は見られない。これは、調製から 3 日程度経過すると、表面に吸着している収縮した高分子が大幅に伸張する事を示している。

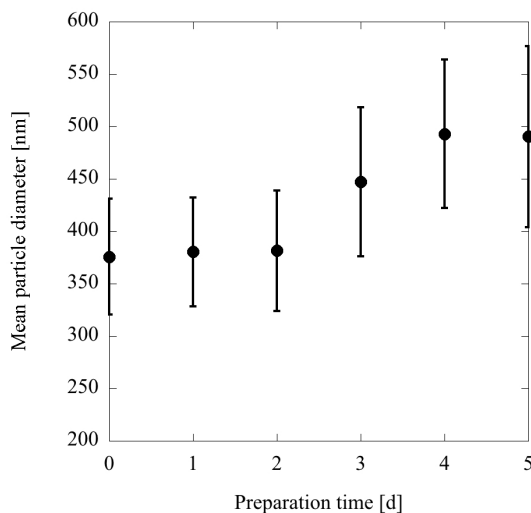


図 3 分散剤の吸着形態の経時変化

次に、ポリマーの吸着形態がスラリーの分散状態に及ぼす影響を検討するため、保存時間がスラリーの分散状態に及ぼす影響について検討した。スラリーの分散状態の評価には、沈降静水圧式スラリー評価装置を用いた。実験には、粒子濃度 $20 \text{ vol}\%$ のスラリーを用い、分散剤添加量は過去の研究において凝集状態から分散状態へと変化する境界である、 $0.8 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \text{Al}_2\text{O}_3$ とした。測定時は、一定時間攪拌保存したスラリーをそれぞれ、高さ 200 mm となるように内径 40 mm のアクリル製沈降管に投入し、静水圧の経時変化を測定した。測定中は、水分の蒸発を防ぐため、気液界面に流動パラフィンを通した。スラリーの保存に際しては、保存中の粒子の沈降・堆積

を防ぐため、マグネティックスターラーを用いて攪拌を行った。

図 4 に静水圧測定の結果を示す。調製直後からスラリー調製時間が長くなると、静水圧曲線の傾きが緩やかになっており、調製直後は凝集状態であったものが、5 日経過後には分散状態に変化したことがわかる。この結果は、先のポリマーの形態変化と対応していることから、ポリマー本実験の添加量においては、図 5 に示すように、分散剤が収縮しているとその機能を発揮できず、スラリーは凝集状態となることが明らかになった。

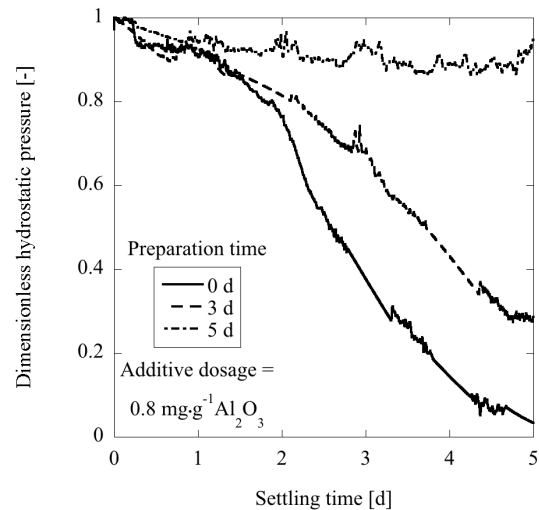


図 4 静水圧の経時変化

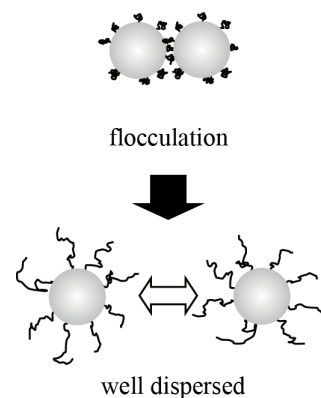


図 5 ポリマーの吸着形態と粒子分散状態との関係のイメージ

(4) 圧力によるスラリーの分散状態制御

上記の結果より、ポリマーの吸着形態を制御できれば、スラリーの分散状態を制御できることが示唆された。そこで、前述の方法で調製した、粒子濃度 $0.1 \text{ vol}\%$ 、ポリマー添加量 $1.0 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \text{Al}_2\text{O}_3$ のスラリーをガラスセル (内径 1.3 mm 、高さ 41.2 mm) に投入し、加圧装置を用いて 400 MPa の圧力を印加した。

印加前後のスラリーの様子を図 6 に、DLS による粒子径測定の結果を図 7 に示す。加圧前は分散状態を保っていたスラリーが、圧力印加により凝集し、粒子径が大きくなることで、粒子が沈降、堆積している。このことから、ポリマーを添加したスラリーに圧力を印

加することで、粒子を凝集させることが可能であることがわかった。



図6 圧力印加前後のスラリーの様子

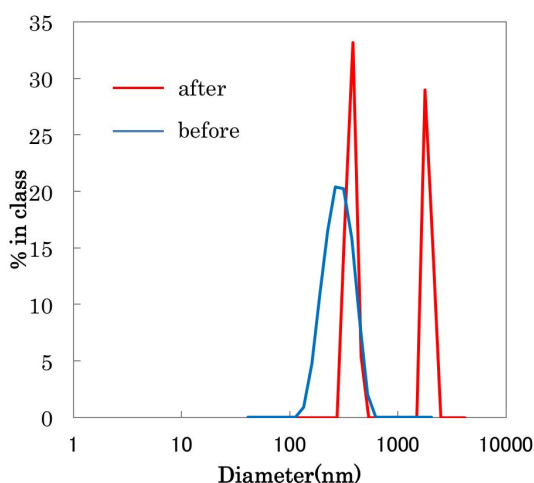


図7 圧力印加による粒子径分布の変化

次に、圧力印加中のスラリーに照射したレーザー光の散乱光強度の経時変化を図8に示す。加圧開始後 300MPa まで昇圧した時点で散乱光強度が上昇し、圧力を 400MPa に保持中に、最大値の半分程度まで低下した。その後減圧過程では、圧力印加前よりは高い値で変化しなかった。

これらのことから、ポリカルボン酸アンモニウム添加により調製したスラリーは、加圧前は高分子鎖の側鎖に存在するカルボキシ基からアンモニウムイオンが解離して帯電することで、側鎖同士が反発し、高分子鎖が伸長することでスラリーは分散状態を保っている。これに圧力を印加することにより、解離度が低下して側鎖が電荷を失い、高分子鎖が収縮し、立体障害効果を失うことにより粒子の凝集が引き起こされ、散乱光強度の増加がみられたのではないかと考えられる。

以上の結果から、対象スラリーにポリカルボン酸アンモニウム等のアンモニウム塩を側鎖に有するポリマーを添加し、このスラリ

ーに圧力を印加することで、これまでは難しいとされてきた、金属イオン等の環境汚染物質を使用せず、なおかつ安価に粒子を凝集させるようなプロセスを確立できたといえる。

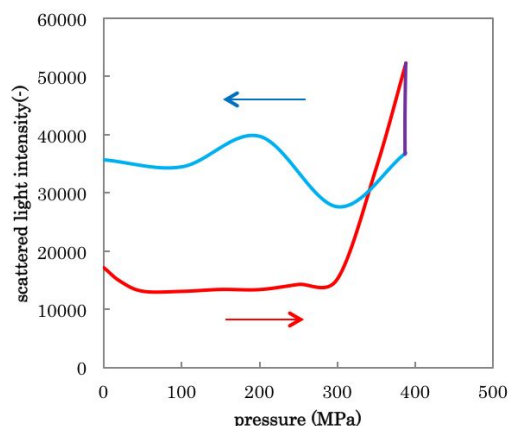


図8 印加圧力と散乱光強度

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3件)

佐藤根 大土、スラリーの分散安定性と高分子電解質分散剤の吸着現象との関係、粉体工学会誌、査読有り、Vol.51、2014、pp.269-274

DOI:

<http://dx.doi.org/10.4164/sptj.51.269>

佐藤根 大土、上野 雄平、飯村 健次、鈴木 道隆、高分子分散剤の吸着形態がスラリーの分散安定性に及ぼす影響、粉体工学会誌、査読有り、Vol.50、2013、pp.625-631

DOI:

<http://dx.doi.org/10.4164/sptj.50.625>

Hiroshi Satone, Kenji Iimura, Michitaka Suzuki, Particle Size Measurement by Hydrostatic Pressure Measurement Method, Proceedings of 5th Asian Particle Technology Symposium, 査読無し, 2012, pp.76

〔学会発表〕(計3件)

佐藤根 大土、スラリーの分散状態制御と評価技術、情報機構セミナー、2014年5月27日、江東区産業会館(東京都)

佐藤根 大土、固液分散系プロセスを用いるプロセスの最適化、粉体の機械的単位操作に関する参加型討論会、2013年12月16日、日本大学(東京都)

Hiroshi Satone, Kenji Iimura, Michitaka

Suzuki, Particle Size Measurement by
Hydrostatic Pressure Measurement Method,
5th Asian Particle Technology Symposium,
2012年7月4日, Singapore,

〔図書〕(計1件)

佐藤根 大士 他、技術情報協会、粉粒体の
構造制御・表面処理とプロセス設計、2013、
p. 626-630

6. 研究組織

(1) 研究代表者

佐藤根 大士 (Hiroshi SATONE)
兵庫県立大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号：00583709

(2) 研究分担者

無し

(3) 連携研究者

無し