

ポリビニルアルコールのネットワーク構造を利用した ジオポリマー粉末の調製

Preparation of Geopolymer Powder Using Network Structure of Polyvinyl Alcohol

井上元基*、天野未津紀、野口美由貴、本郷照久**、山崎章弘
Motoki Inoue, Miduki Amano, Miyuki Noguchi, Teruhisa Hongo, Akihiro Yamasaki

Abstract

We developed geopolymer powders using network-structure of polyvinyl alcohol for the use of water purification at developing region. Geopolymer powders with different diameter were obtained by different condition such as PVA concentration, the ratio of geopolymer precursor to PVA solution and drying procedure. Prepared geopolymer powders were characterized with X-ray diffraction and laser diffraction particle size analyzer. The lead removal ability of geopolymer powder was investigated using inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy. Geopolymer powder with small median diameter tend to easier to remove lead compared with geopolymer prepared using well known method.

I. はじめに

世界の人口は国際連合の統計資料によると、2012年に約70億人を突破したとの推計が報告された。このうちアジア・太平洋地域の人口は約43億人と世界全体の半分以上を占めている。特にアジア・太平洋地域の開発途上国では、都市への人口集中が進んでいる。この背景にはマンパワーのみならず熱帯林や海洋資源、鉱物資源等の豊富な天然資源にあると考えられる。しかしながら、これらの地域では経済成長と人口の増大と都市への人口集中に起因して、大気汚染や水質汚濁等の様々な公害が引き起こされている。なかでも河川・湖沼等の水質汚濁は生活廃水や無処理の工業廃水の混入により人への健康影響が懸念されるほど深刻さを増し社会問題化しつつある。また、地方都市においても生産性向上を狙う農業用化学物質の過剰な使用による余剰成分の公共用水域への流出により安全な食糧生産や飲料水の確保が困難になるなど、生活だけでなく産業の根幹である農業分野への悪影響も懸念される。アジア太平洋地域の開発途上

* 明治薬科大学 分子製剤学研究室

Department of Molecular Pharmaceutics, Meiji Pharmaceutical University

E-mail: minoue@my-pharm.ac.jp

** 独立行政法人労働安全衛生総合研究所

National Institute of Occupational Safety and Health, Japan.

国において上述の問題を解決するためには、安価な原料を簡便な処理をするだけで得られる高機能な環境浄化材料の開発が必要であると考えた。ジオポリマーは原料の組成を変えるだけで容易に親-疎水性や構造制御ができるだけでなく、イオン交換能を有することが知られている。ジオポリマーの原料となるケイ素およびアルミニウムは、火力発電での石炭灰や金属製造工程で排出されるスラグ（目的の金属以外の成分）等の廃棄物に高い割合で含まれていることが知られている。ジオポリマーはその構造に由来した高い力学強度を有するが、様々な形状の廃水処理装置に対応できないことが問題である。そこで、ジオポリマーを微細な粉末に加工が可能となれば様々な形状の装置に対応することができるため、開発途上地域での水環境の改善に役立つのではないかと考えた。

そこで本研究では、汎用高分子であるポリビニルアルコールが形成するネットワーク構造をテンプレートとして利用することでジオポリマー粉末を調製し、得られた粉末の特性を物理化学的な手法により検討した。さらに、実際の汚染排水中に多く含まれる重金属である鉛の除去能を評価した。

II. ジオポリマー粉末の調製条件の最適化

ジオポリマーは図1に示すケイ素およびアルミニウムの酸化物からなるネットワーク構造とその負電荷を補償するためのアルカリ金属イオンを含む無機高分子である (Davidovits, 1991, Duxsou, 2007, Hajimohammadi, 2010, Khale, 2007, Provis, 2005, Huang, 2011)。そのため、ジオポリマーを利用すれば廃水中の重金属の除去が可能であることが考えられる (Yursheng, 2007, Xu, 2006, Cheng, 2012)。

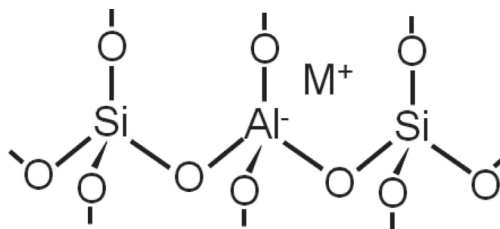
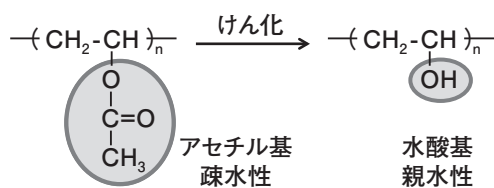


図1. ジオポリマーの3次元網目構造

Al: アルミニウム、Si: ケイ素、O: 酸素、M⁺: ナトリウムまたはカリウム等のアルカリ金属イオン

ポリビニルアルコール (polyvinyl alcohol: PVA) は図2に示す合成高分子で、一般的に、モノマーである酢酸ビニルを重合して得たポリ酢酸ビニルのアセチル基（疎水性）をアルカリで水酸基（親水性）にけん化することで得られる (Sakurada, 1985)。PVAはけん化度の違いにより、異なる親水-疎水性にすることができるため工業分野で汎用されている (Finch, 1973)。数%程度のPVA水溶液はゾル状態であるが、凍結-融解の繰り返し (Stauffer, 1992) または熱処理 (Byron, 1987) により水酸基同士が分子間または分子内で水素結合し、3次元ネットワーク構造のゲル状態になることが知られている (図3)。



$$\text{けん化度} = \frac{\text{水酸基}}{\text{水酸基} + \text{アセチル基}} \times 100$$

図2. ポリ酢酸ビニルからポリビニルアルコール（PVA）へのけん化とけん化度

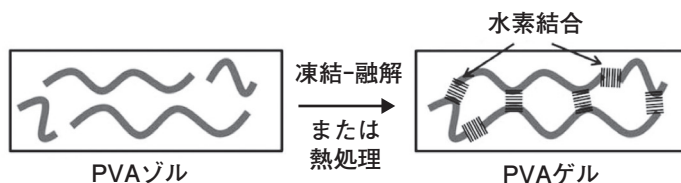


図3. 凍結-融解または熱処理による PVA のゾル状態からゲル状態への変化

ジオポリマーは硬化体で得ることは容易であるものの、粉末として得ることは困難であることから、水処理材料として用いるには困難であった。そこで、図4に示すようにPVAが形成する3次元ネットワーク中にジオポリマー前駆体を分散させ、その状態でジオポリマーを硬化させた後、PVAが可溶な温水で処理することで、PVAが除去でき、微細な粉末を得られると考えた。

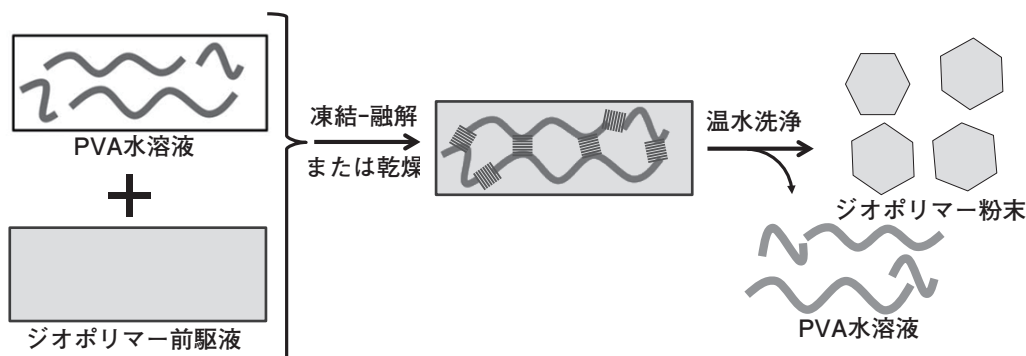


図4. PVAが形成する3次元ネットワーク中で形成されるジオポリマー粉末のイメージ

1. 調製

(1) 方法

カオリナイト（カオリンクレー・RC-1竹原化学工業）を750°Cで電気炉にて3時間焼成し、メタカオリンとした。メタカオリンとシリカを所定濃度の水酸化カリウム水溶液中に溶解させ、100 rpmで5分間攪拌した後、けん化度（98%または69.5%）の異なるPVA（クラレ製、平均重合度：1700）水溶液を所定比添加し、さらに5分間攪拌した。なお、固液比は0.4、組成比は $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{K}_2\text{O} = 60 : 20 : 20$ となるようにした。引き続き、3日間デシケーター中で乾燥させ、

PVAならびに余剰のアルカリを取り除くために過量の沸騰水で中性になるまで洗浄を繰り返した。得られたスラリーをろ取後、デシケーター内で乾燥させることで各種の粉末を得た。なお、ジオポリマー形成の確認はX線回折測定（XRD）装置（Ultima IV, リガク社製）を用いて行った。得られた粉末の粒子径はレーザー回折法（SALD2100, 島津製作所社製）により測定した。

(2) サンプル調製条件

a. ジオポリマー前駆体とPVA水溶液の混合比の影響

ジオポリマー前駆体と7%PVA水溶液（けん化度）の混合比を1:3または3:1に変化させたものをそれぞれサンプル①、②とした。

b. 乾燥条件の影響

組成比で調製したサンプルを凍結乾燥または通常の乾燥と変えたものをそれぞれサンプル③、④とした。

c. PVA水溶液の濃度の影響

PVA水溶液濃度を5, 7, 10%と変化させたものをそれぞれサンプル⑤、⑥、⑦とした。

2. ジオポリマー粉末が得られる条件

表1は異なる組成で調製した粉末の粒子径を示す。ジオポリマー前駆体とPVA水溶液の混合比を1:3にしたものは3:1にしたものと比較してメディアン径が小さく表面積の大きいものが得られることがわかった。乾燥条件の検討では、凍結乾燥したものは粉末状とはならず、塊として得られることがわかった。PVA濃度を変化させると、PVA濃度が7%の場合に最も小さなメディアン径の粉末が得られることが明らかとなった。得られた粉末がジオポリマーであるかをXRD測定により検討した。なお、標準のジオポリマーサンプルとして、PVAを添加しないで調製したジオポリマーを機械的に粉碎し、過量の水で洗浄後、100 μm メッシュのふるいで篩過したものを使用した。図5は各サンプルのXRDパターンを示す。通常、ジオポリマーは標準品のように結晶に由来するピークの見られない非晶質である。今回の検討で得られたサンプルはいずれもピークは見られず、標準品とほぼ同様の傾向を示したことから、ジオポリマーであることが推察された。なお、この実験でサンプル4は塊状のものを粉碎した試料の結果を示す。

表1. 調製した粉末の組成とメディアン径

| Sample | ケン化度 | PVA濃度(%) | GP:PVA | 乾燥条件 | メディアン径(μm) |
|--------|------|----------|--------|------|-------------------------|
| 1 | 98 | 7 | 1/3 | 乾燥 | 5.1 |
| 2 | 98 | 7 | 3 | 乾燥 | 19.4 |
| 3 | 69.5 | 7 | 1/3 | 乾燥 | 39.2 |
| 4 | 69.5 | 7 | 1/3 | 凍結乾燥 | — |
| 5 | 98 | 5 | 1/3 | 乾燥 | 18 |
| 6 | 98 | 7 | 1/3 | 乾燥 | 11.6 |
| 7 | 98 | 10 | 1/3 | 乾燥 | 14.1 |

—：粉末は形成されず

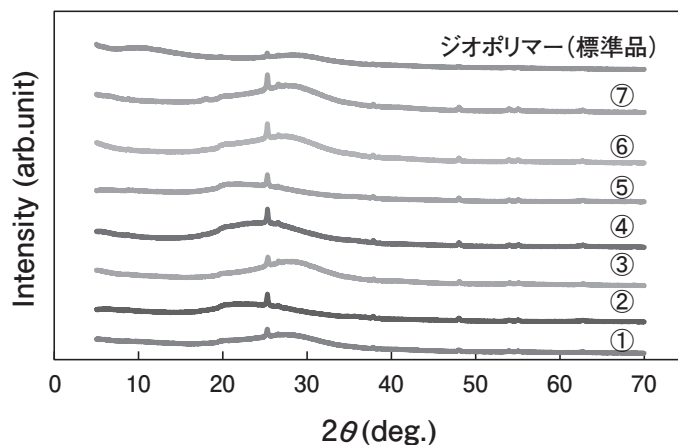


図5. 得られたジオポリマー粉末のXRDパターン

III. ジオポリマー粉末の鉛に対する除去能の評価

鉛化合物には無機化合物と有機化合物があり、無機化合物は水に溶けにくいものが多いため急性中毒を起こすのは稀であるが、排泄を上回る量の無機化合物を長期間摂取した場合、体内に蓄積されて毒性を示す。一方、有機化合物は、脂溶性を示し細胞膜を通過して直接体内に取り込まれる。鉛化合物の毒性は急性と慢性の2種類があり、それぞれの以下の症状を示す。急性中毒は灼熱性腹痛、悪心、嘔吐、下痢および虚脱が起こり、筋萎弱、疼痛、下肢に攣縮が起こりやすい。また、中枢神経症状もおこり、頭痛、不眠、知覚異常、昏睡場合によっては死に至る。一方、慢性中毒は消化管、神経・筋、脳の3つの症状がおこりうる。消化管症状としては、食欲不振、便秘に続いて不定の腹痛、さらに進むと鉛痲痛が起こる。神経・筋形としては、胃弱または筋・関節痛を示す。脳症状としては脳障害や末梢神経障害が引き起こされる。上述の通り、鉛の摂取は人に対して多大な健康被害をもたらすため、排水からの除去が不可欠である。本研究では重金属の一例として鉛の除去能について検討した。

1. 鉛除去実験方法

種々の濃度の鉛水溶液は、硝酸鉛（和光純薬工業製）を水に溶解させることで得た。鉛水溶液を100 mL中にジオポリマー粉末を0.05 g投入した。実験は、マグネティックスターラーを用いて350 rpmで攪拌し、所定時間後に鉛のサンプリングを行った。サンプリング溶液は10倍希釈（高濃度の場合はさらに10倍希釈）した鉛濃度はそれぞれ高周波誘導結合プラズマ発光分光分析法（ICP-AES, Thermo, iCAP6000）を用いて定量した。なお、比較にはPVA非添加で調製したジオポリマー硬化体を機械的に粉碎したジオポリマー粉末（粒径：100 μm以下）を用いた。

2. ジオポリマー粉末の鉛除去能

図6は得られた鉛に対するジオポリマー粉末の鉛除去割合を示す。本手法で調製したジオポリマーは調製条件によって（サンプル3、6、7）、通常の方法で得たジオポリマーと同等以上の鉛吸着率を示した。ジオポリマー前駆体とPVAの割合は3/1よりも1/3の方が高いことがわかった

(サンプル1と2の比較)。これは、PVA割合が高い方が形成されるネットワーク構造の割合が多くなり、ジオポリマーの粒子径が小さくなるものと考えられる。一方、乾燥条件を変えたところ、凍結乾燥よりも通常の乾燥の方が小さいメディアン径の粒子を得ることができた(サンプル3と4の比較)。これは凍結乾燥をさせるとPVA分子間で形成するネットワーク構造を形成しやすくなり、ネットワーク構造間にジオポリマー前駆体が入りにくくなった結果、メディアン径の大きなジオポリマーが形成されたと考えられる。PVA濃度の最適化の検討では、PVA濃度7%の時に、最も小さなメディアン径のジオポリマー粉末を得ることが明らかとなった。

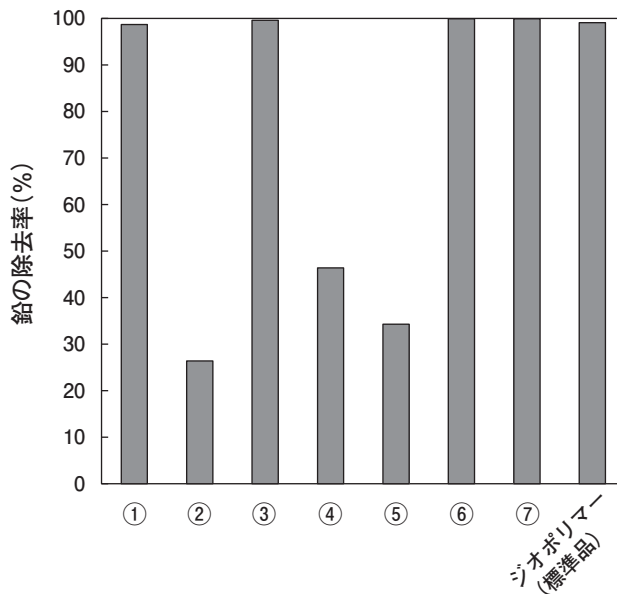


図6. ジオポリマー粉末の鉛に対する除去能

IV. 結論

ポリビニルアルコールが形成するネットワーク構造をテンプレートとして利用することでジオポリマー粉末が調製できた。PVA濃度、ジオポリマー前駆体とPVAの混合比、乾燥条件を変えることで異なる粒子径のジオポリマー粉末が得られた。本手法得たジオポリマー粉末は通常の方法で得たジオポリマーと同等の鉛除去能を発揮した。ジオポリマーを鉛等の重金属の除去剤として応用する上で、従来の機械的粉碎と比較して本手法は少量の汎用高分子をジオポリマー調製時に添加するだけで粉末化することができるため、有用な手法の一つであると考えられる。さらに、ジオポリマーの原料となるケイ素およびアルミニウム分をスラグ等の廃棄物にすることで安価なジオポリマー粉末の調製が可能となり、開発途上地域の水環境の改善に役立てられると考えられる。

参考文献

- Davidovits, J. *Journal of Thermal Analysis* 1991, 37, 1633.
- Duxson, P.; Fernández-Jiménez, A.; Provis, J. L.; Lukey, G. C.; Palomo, A.; Deventer, J. S. J. *Journal of Materials Science* 2007, 42, 2917.
- Hajimohammadi, A.; Provis, J. L.; van Deventer, J. S. J. *Chemistry of Materials* 2010, 22, 5199.
- Khale, D.; Chaudhary, R. *Journal of Materials Science* 2007, 42, 729.
- Provis, J. L.; Lukey, G. C.; van Deventer, J. S. J. *Chemistry of Materials* 2005, 17, 3075.
- Huang, Y.; Han, M. *Journal of Hazardous Materials* 2011, 193, 90.
- Yunsheng, Z.; Wei, S.; Qianli, C.; Lin, C. *Journal of Hazardous Materials* 2007, 143, 206.
- Xu, J. Z.; Zhou, Y. L.; Chang, Q.; Qu, H. Q. *Materials Letters* 2006, 60, 820.
- Cheng, T. W.; Lee, M. L.; Ko, M. S.; Ueng, T. H.; Yang, S. F. *Applied Clay Science* 2012, 56, 90.
- Sakurada, I. *Polyvinyl alcohol fibers*; CRC Press, 1985; Vol. 6.
- Finch, C. A. *Polyvinyl alcohol; properties and applications*; John Wiley & Sons, 1973.
- Stauffer, S. R.; Peppast, N. A. *Polymer* 1992, 33, 3932.
- Byron, P. R.; Dalby, R. N. *Journal of Pharmaceutical Sciences* 1987, 76, 65.