

No.8810 イオン選択性樹脂の分子設計

小夫家 芳明 (京都大学工学部)

研究目的・方法

海水中のウラン採取を可能にするための吸着剤の分子設計を行い、海水溶存資源採取につながる基礎的研究を実施した。このため、ウラニルイオンに対するアミドキシム、イミドキシム類の錯体化学的検討を行うと共に、アクリロニトリルとヒドロキシルアミンとの反応によって誘導される、いわゆる”アミドキシム”樹脂の化学構造を、モデル化合物の反応及び ^{13}C NMRとの比較から明らかにした。さらに工学技術的考察から海水利用システムの開発に必要な繊維状吸着剤として、高性能複合吸着剤の調製について検討した。

研究結果及び考察

【アミドキシム類の平衡定数】 アミドキシム、イミドジオキシム、及びイミドモノオキシムについてウラニルとの平衡定数の比較を行った。先ずイミドジオキシムは水溶液中での滴定から $\log \beta_2 = 25.0$ の非常に大きな平衡定数を示した。 $\text{d}_6\text{-DMSO}$ 中ではアミドキシム、イミドジオキシムとウラニルとの競争錯平衡を検討し、イミドジオキシムはアミドキシムに比べ5倍大きい平衡定数を有することを明らかにした。イミドモノオキシムは上記実験条件下では錯体形成は認められなかった。

【ポリマーのモデル反応】 ポリアクリロニトリルのモデル化合物としてグルタロニトリルを用い、ヒドロキシルアミンとの反応を検討した。その結果反応は隣接するCN基の関与を伴った環状中間体を経て進行し、反応温度、溶媒によって、メタノール中ではアミドキシム、エタノール-水(1:1)中ではイミドジオキシムを主として与える方向に分岐することが明らかとなった。

【ポリマーの化学構造】 アミドキシムとイミドオキシム基は、多数の関連化合物の ^{13}C NMRにおいて、それぞれ152~158、144~145 ppm にピークを与えた。これに対し、ポリアクリロニトリルとヒドロキシルアミンとの反応では、155 ppm、148 ppm に2つのピークが観測され、上記モデル化合物の ^{13}C 化学シフトとの比較から、低磁場ピークがアミドキシム、高磁場ピークがイミドジオキシムに帰属された。この帰属はイミドジオキシムが生成できないアクリロニトリル-ブタジエン交互共重合体を用いた反応で支持された。またポリマーの反応をメタノール、エタノール-水(1:1)で行った場合、前者はアミドキシム、後者はイミドジオキシムを主として与え、モデル反応の場合と一致した傾向を示した。

海水ウラン吸着にあたっては、ヒドロキシルアミンと反応させたポリマーを、更にアルカリ処理(例えば 1N NaOH に1日浸漬)して用いると、吸着速度が飛躍的に増大することが知られている。このアルカリ処理に伴う官能基の変化を ^{13}C NMRで追跡すると、アミドキシム基は処理に伴って次第に減少し、1日後にはほぼ完全に消失し、イミドジオキシム基に帰属されるピークのみが残留した。従って、アルカリ処理後の吸着に用いられるポリマーは、”アミドキシム”基をほとんど持たない”イミドジオキシム”構造を持つポリマーであることが示唆された。

【複合繊維吸着剤の開発】 海水ウランの採取はウランの極微濃度の制限から、吸着速度の大きい繊維状吸着剤を利用した海水直接利用方式でなければならない。本研究では微粒吸着剤を繊維状マトリックスに複合させた吸着剤を開発した。本複合繊維吸着剤はバッチ試験で最高 $200 \mu\text{g} \cdot \text{U} / \text{g}$ 吸着剤/日の吸着速度を与え、50回の繰り返し吸脱着試験でも優れた性能を維持した。また3週間にわたって1日当り $80 \mu\text{g} \cdot \text{U} / \text{g}$ 吸着剤の速度で直線的な吸着量の増大を示した。

No.8810 イオン選択性樹脂の分子設計

小夫家 芳明 (京都大学工学部)

1. 研究目的

石油に代わるエネルギー資源を何に求めるかは我国のみならず、将来の世界にとって避けることのできない重要な課題である。しかしながら、これからのエネルギーを支える可能性の主たるものは、いずれも大きな問題点と不確実性を含んでいる。即ち

- | | |
|-------------------|------------------------------|
| 1. 化石燃料 | 資源の涸渇と地域的偏在 |
| 2. 原子力
(ウラン鉱山) | 同上(より深刻、特に我国) |
| 3. 太陽エネルギー | 技術的未熟性(得られる「低質エネルギー」に問題)、コスト |
| 4. 核融合 | 技術的実績無し(安全性) |

従ってかなり遠い将来の3、4への依存を期待して、これらの研究努力を継続することは必要であるが、さし当りは1、2の可能性を追求することが現実的な解決策である。しかしながら、1の有力な代替は考えられない。これら化石資源は炭酸ガス、窒素及び硫酸化物の蓄積などの環境問題の上から、更に化学原料資源としての重要性を考えると、むしろ燃料としての消費は一層積極的に抑制されるべきである。2も鉱山資源については涸渇が問題であり、また地球的規模での地域的偏在も特に我国にとって深刻な問題である。

非常に興味深く、かつ幸運なことに、地球上の酸化的ふん囲気下では、ウランは UO_2^{2+} として存在するが、炭酸の存在下では安定な炭酸錯体 $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$ を形成し、世界中の海洋にほぼ均一に溶存していることが確認されている。その濃度は 3.3 ppb と極めて低いが、総量は

約40億トン (海水中)

に及び、陸上の鉱山の全推定埋蔵量

約0.035億トン (陸上鉱山)

の約1000倍に相当する。

海水からのウラン採取に於て我国は非常に恵まれた立地条件にある。即ち近海を流れる黒潮は

流線速度が大きく、広い安定な流軸を有している。

年間を通じて比較的水温が高い

(18~26℃、高温は吸着速度に有利)

流軸内に島が存在(装置設備費安価)

ちなみに黒潮が一年間に運んでくるウラン量だけで

約0.053億トン

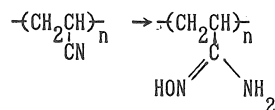
に達し、陸上鉱山の全推定埋蔵量を上回っている。従って海水ウランのほんの一部の採取成功は、事実上エネルギー問題の解消につながる。従って海水からのウラン採取の可能性を探求することは、世界的に、とりわけ我国にとって重要な課題である。

海水に溶存している金属資源のうちで、回収が既に実用化しているナトリウム、マグネシウムは海水中の99.9%を占める主要イオンに属し、これ以外の希薄成分からの採取工業化の見通しは今のところたっていない。最もエネルギー資源としての重要性が高く、また現在のところ最も採取の可能性の芽を伸ばしているウランの

採取に成功することは、他の海水溶存資源採取への道をも拓く重要な突破口となるものと期待される。

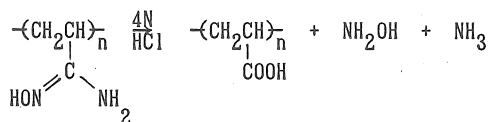
2. 研究方法

アミドキシム樹脂は、1957年 Shouteden によってポリアクリロニトリルにヒドロキシルアミンを反応させて合成された。



	C	H	O	N
計算値	41.86	6.98	18.60	32.56
実測値	44.0	6.6	17.2	29.0

酸加水分解によって遊離されるヒドロキシルアミン、アンモニアの滴定値はそれぞれ、10.8、10.4 ミリ当量/g が得られている。(計算値 11.6 ミリ当量/g)



この樹脂は重金属イオンの分離等に有効であることが知られてきた。

江川は、ジビニルベンゼンを架橋剤とした“マクロポーラス型”粒状吸着剤とすることにより海水中の極微濃度のウランの選択的吸着に有効であることを初めて報告した。ジビニルベンゼン(DVB)の架橋度が小さいほどアミドキシム基導入量の多い吸着剤が得られるが、ウランの最大吸着能は、10~16 mol% の比較的高いゲル化率で得られている(図6)。これは高いDVB含量を用いることによって、高い物理的な細孔(平均細孔半径が100~300Åのマクロポアで吸水により樹脂層内に出来る膨潤細孔(マイクロポア)と区別する)を得ることが海水からのウランの吸着に有効であるためと説明されている。一方、ジビニルベンゼン架橋樹脂は水に対するぬれが悪く、テトラエチレングリコールメタクリル酸エステル(TEGDMA)を架橋剤に用いる(架橋度は40%を使用)ことによって親水性が改善され、重量当り大きな吸着速度が得られている。¹⁷⁻²⁰⁾しかしながらTEGDMAは樹脂の湿潤容積、容積変化を大きくし、強度も低下させるので、容積当り最大の吸着速度はDVBと組み合わせて用いるのが良く、TEGDMA:DVB=13:27~22:18の樹脂で得られると結論されている。

本樹脂の捕捉機構についての知見を得るために、酸・アルカリ滴定することによってみかけの陽イオン・陰イオン交換容量を求め、後者の値がアミドキシム導入量を表わすものとしたが、ウラン吸着速度とは相関性を示さず、吸着速度を決める支配的因子はマクロポアとマイクロポアで決まると言われる。

四国工業試験所では、繊維状アミドキシムについて同様な解析を行い、アミドキシム化条件によってはアミドキシム基の他に、水の存在によってアミドキシム基が加水分解したヒドロキサム酸、酸アミド、カルボン酸の生成を考慮し、見かけの弱塩基滴定部分からアミドキシム基、弱酸基滴定部分からヒドロキサム酸を同定し

たと言われる。一方、これら吸着剤は、アルカリ処理によって、吸着速度が飛躍的に増大することが知られている。この原因はいまだ明確ではないが、滴定での知見によれば、アルカリ処理に伴ってアミドキシム基は変化しないが、シアノ基（繊維ではシアノ基を完全に反応させると寒天状になるので、部分的に残っている）が加水分解してカルボン酸を与え、その結果親水性が増大し、ウラン吸着速度の上昇をもたらすと解釈されている。

これらポリマー構造を議論するうえで最大の問題点は、樹脂、繊維のアミドキシム化、アルカリ処理がどのような化学種を与えているのか明確な情報がないことで、まずこれらについての正確な情報を与える方法論を確立し、その結果に基づいて改善の途を探ることが必須である。現在自然海水を直接用いて得られたウランの飽和吸着量は未だ 7 ~ 10 mg とされ、この値はアミドキシム基が2個配位するとして得られる最大飽和吸着量の計算値

$$238 \text{ g} \times 11.6 \text{ ミリ当量/2} = 1,380 \text{ mg/g Ads}$$

に比べ 5 ~ 7/1000 に過ぎない。アミドキシム基の立体配置の制限、海水中の他の金属イオン種の競争などを考慮しなければならないとしても余りに小さく、まだ多くの改善の余地が残されているといえる。

本研究においては、

1. ポリアクリロニトリルと NH_2OH との反応で生成が予想されるアミドキシム、イミドジオキシム、及びイミドモノオキシム基を含む化合物を合成し、夫々の配位子とウラニルとの錯形成の平衡定数を求める。
2. アクリロニトリルはシアノ基が1, 3-位で連結した構造を有し、ヒドロキシルアミンとの反応では隣接基関与が予想される。モデル化合物と NH_2OH との反応の特徴および上記モデル化合物の ^{13}C NMR との比較から、ポリマー中の官能基の同定を行い、ポリマー構造を明かにする。
3. 海水ウラン採取にあたっての工学技術的考察から最大吸着速度を得るシステムについて考察し、海流利用システムの開発が不可欠であることを示し、これを可能にするための複合繊維状吸着剤の開発について検討する。

3. 研究結果及び考察

3. 1 アミドキシム類の錯平衡

捕捉剤としてアミドキシム基を含む吸着剤が提案されているが、官能基の同定は十分とは言えず、捕捉に直接関与する配位子が”アミドキシム”基ではなく、環状のイミドジオキシム基であるとの報告すらある。しかしながらイミドジオキシムとウラニルとの錯形成平衡は未だ報告例はなく、単なる推論に終わっている。

そこで、ポリアクリロニトリルと NH_2OH との反応で生成が予想されるアミドキシム、イミドジオキシム、及びイミドモノオキシム基を含む化合物を合成し、夫々の配位子とウラニルとの錯形成の可能性を検討した。

3. 1. 1 アミドキシム類の平衡定数

アミドキシム、イミドジオキシム、イミドモノオキシムのモデル化合物として、1, 2, 3 を合成した。2 (IH) と UO_2^{2+} との pH 滴定曲線を図1に示した。図から Bjerrum plot により2と UO_2^{2+} との平衡定数

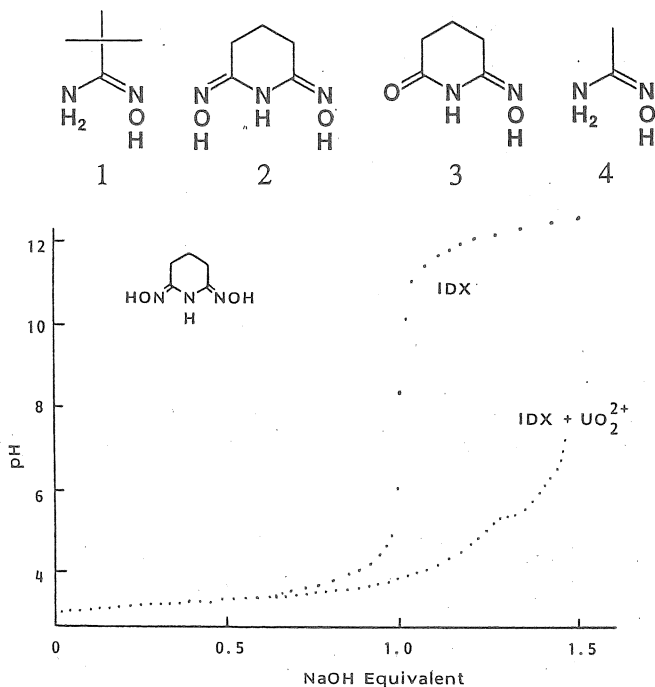
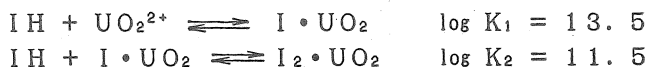
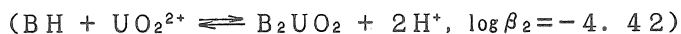


図1 イミドジオキシム-UO₂²⁺の滴定曲線

として



が得られた。一方3については滴定可能範囲で錯体形成の徴候を示すことなく、pH5.6以上では沈澱を生成した。アセトアミドキシム(4, BH)について報告されている平衡定数



を考えると、アミドキシム、イミドジオキシム基がウラニル捕捉に主として寄与すると考えられる。

3.1.2 アミドキシムとイミドジオキシムの錯平衡定数の比較

アミドキシム基は錯形成、プロトン化により¹³C NMRにおいてオキシム炭素の低磁場側に新たな錯体のピークを生ずる。このことを用いて競争錯化によりウラニル配位能の比較ができた。以下これについて述べる。

[アミドキシム基のプロトン付加]

アミドキシム基は水溶液中でプロトン化し、その共役酸の pKa はt-ブチルアミドキシム1について5.8であった。DMSO中のプロトン化挙動を¹³C NMRで観測するため、t-ブチルアミドキシムに硝酸を加えて行

くとオキシム炭素が低磁場シフトし、 $[\text{HNO}_3] / [1] \geq 1$ でケミカルシフトが変化しなくなることから(図2)、次の平衡反応の速度がNMR的に速く、フリーとプロトン付加体が平均化されて観測され、平衡

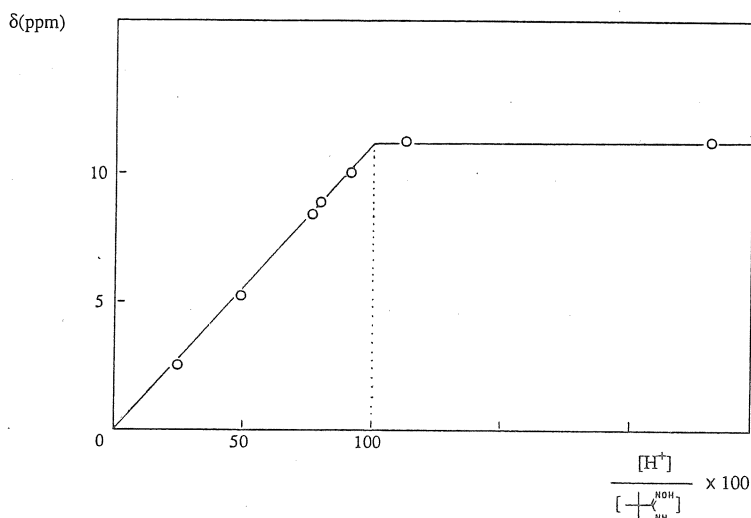
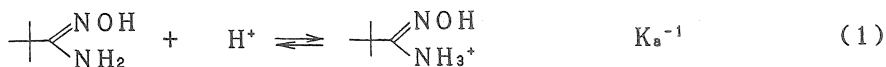


図2 アミドキシムの H^+ 滴定



定数 K_a^{-1} は大きい($K_a^{-1} > 10^5$)と考えられる。図2のプロットより1のオキシム炭素のフリー及びプロトン付加体のケミカルシフト差 $\Delta\delta_{\text{H}} = \delta_{\text{B-H}} = 11 \text{ ppm}$ が求められた。

[アミドキシム-ウラニルの錯平衡]

アミドキシム(B-H)、ウラニルのDMSO中の平衡は錯形成平衡(2)によって放出されたプロトンによるアミドキシムのプロトン化平衡(3)で表される。



アミドキシム1にウラニルを添加した際の変化を $^1\text{HNMR}$ で観測したところ、1.1 ppmの t -ブチル基のプロトンのピークの他に新たに1.3 ppmにピークを生じた。これは、 BH_2 、 $\text{B} \cdot \text{UO}_2$ の生成に伴う新しいピークと考えられる。従って、ピーク積分比から $([\text{BH}_2] + [\text{B} \cdot \text{UO}_2])$ と $[\text{BH}]$ の比が求まり、アミドキシムが強いプロトン受容体であることから、コンプレックス形成に伴い放出されたプロトンは全てプロトン化に使われると考えられ、 $[\text{BH}] = [\text{B} \cdot \text{UO}_2]$ と考えることができる。一定濃度のBHに対し、 UO_2^{2+} を加えていった時の測定点は $k = K_{A0} / K_a = 4 \times 10^{-2}$ を用いて計算した曲線と一致が見られ

た。同様にしてBHに対して UO_2^{2+} を加えたときの ^{13}C NMRの変化を観測するとオキシム炭素の低磁場シフトが観測された。これより $\Delta\delta_{B-UO_2} = 13 \text{ ppm}$ が見出された。

[イミドジオキシム-ウラニルの錯平衡]

イミドジオキシムは、アミドキシムとは異なりウラニルを加えてもオキシム炭素のケミカルシフトに変化は見られない。しかし、ウラニルに加えてルチジン(2,6-ジメチルピリジン)、トリエチルアミンなどの塩基を加えると、イミドジオキシムに基づく144 ppmのピークの他に新たに158 ppmのピークが生じ、後者のピーク強度はウラニル、ルチジンの添加量と共に増大した。従ってこの新しいピークはウラニル-イミドジオキシム錯体によるものと考えられ、またイミドジオキシムは錯形成時にプロトンアクセプターを必要とし、それ自身では錯形成し得ないことがわかる。アミドキシムの場合、錯体、フリー、プロトン付加体相互の交換が速く平均値が観測されるのみであるのに対して、イミドジオキシムは錯体とフリーが区別されることから、イミドジオキシムの錯平衡は遅いことがわかる。このことを用いれば、ピークの強度比からコンプレックス量を知ることができる。(図3)

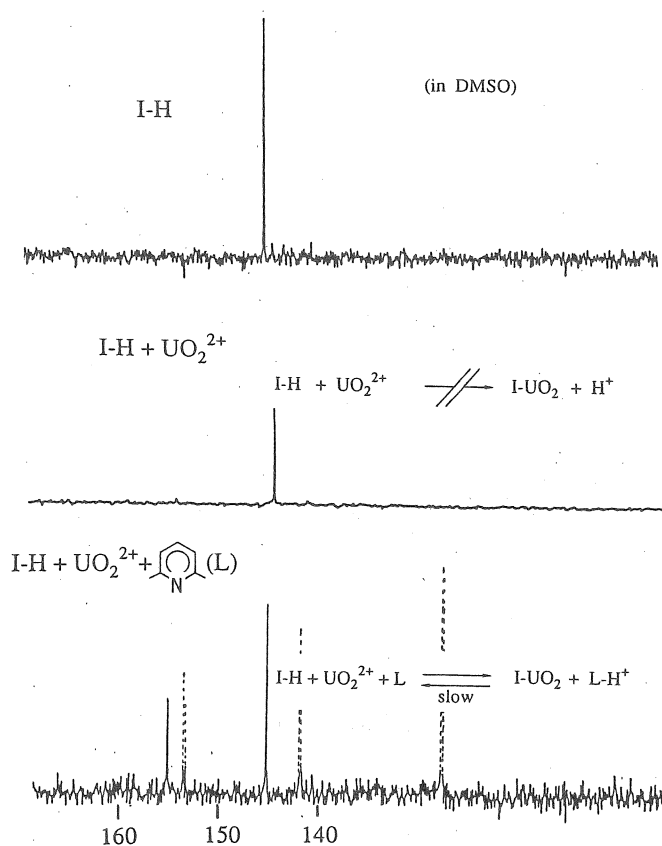


図3 イミドジオキシムと UO_2^{2+} との錯化

【ウラニル-イミドジオキシム-アミドキシムの競争錯化】

前節においてアミドキシム (BH) はプロトンアクセプターであること、イミドジオキシム (IH) はプロトンアクセプターの存在でウラニルと錯化することがわかった。このことを用いてイミドジオキシムとアミドキシムのウラニルに対する競争錯化を行い、¹³C NMRのイミドジオキシムの錯体とフリーの積分比及びアミドキシムのケミカルシフトの変化から、アミドキシムとイミドジオキシムの配位能を評価することができる。即ち、アミドキシム-イミドジオキシムの1:1混合物にウラニルを加えると図4に示すようなスペクトルが

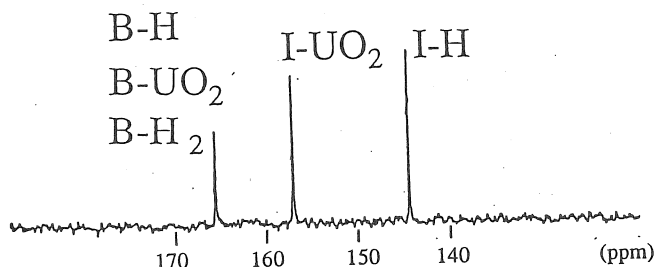
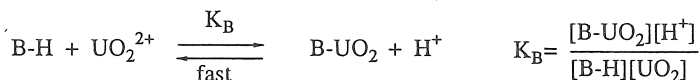
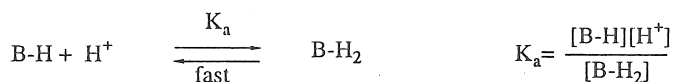
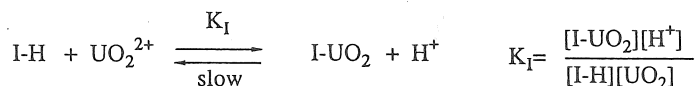


図4 アミドキシム-イミドジオキシムの競争錯化

得られた。アミドキシムの低磁場シフトと、イミドジオキシム及びその錯体由来するピークが観測できる。これはDMSO中で次のような平衡関係が存在するためと考えられる。



$$\frac{[\text{I-UO}_2]}{[\text{I-H}]} = \frac{[\text{I-UO}_2]([\text{B-H}] - [\text{I-UO}_2])}{2[\text{I-H}][\text{B-UO}_2]} (\delta_{\text{B-H}_2} + \delta_{\text{B-UO}_2}) - \frac{1}{2} \frac{K_I}{K_B}$$

従って、 $[\text{I} \cdot \text{UO}_2] / [\text{I-H}]$ を $[\text{I} \cdot \text{UO}_2] ([\text{B-H}] - [\text{I} \cdot \text{UO}_2]) / 2 [\text{I-H}] [\text{B} \cdot \text{UO}_2]$ に対してプロットしたとき K_I / K_B は $\Delta \delta_{\text{B-H}_2} + \Delta \delta_{\text{B-UO}_2} = 25$ を傾きとする直線の切片として求まる(図5)。これより $K_I / K_B = 5.1 \pm 0.6$ と求まった。即ちイミドジオキシムは、アミドキシムよりも、更に5倍有効な配位子であることが結論される。

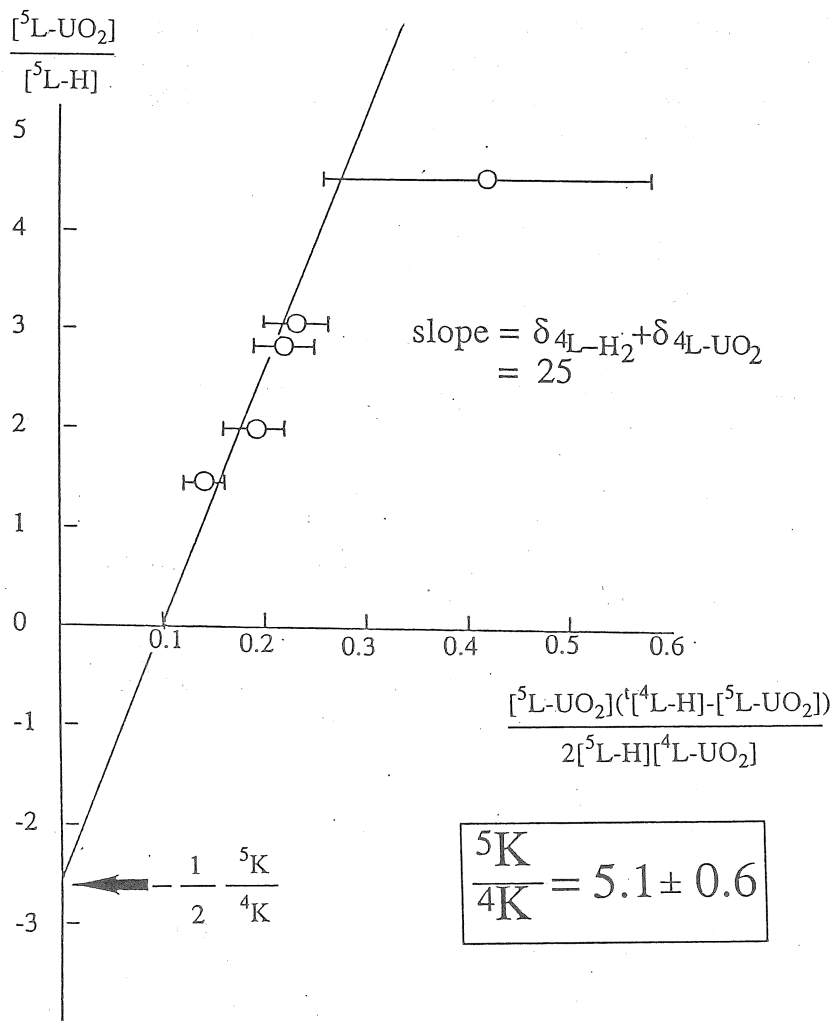


図5 アミドキシム-イミドジオキシムと UO_2^{2+} との競争錯平衡

3.2 "アミドキシム"ポリマーの構造

ポリアクリロニトリルは炭素鎖上で1, 3位にシアノ基が隣接している。このポリマーは加熱して容易に隣接するシアノ基間で閉環し、6員環を形成することからもわかるように、ヒドロキシルアミンとの反応において大きな隣接基関与を示すことが予想される。従ってポリマー中の官能基については次のような種々の可能性があげられている(図6)。しかしポリマーのような多点反応で、しかも不均一系の反応では、分子間反応の可能性もあり、隣接基効果だけを単独に取り出すのは不可能であり、解析も複雑である。このためモデル化合物として、グルタロニトリルを用いヒドロキシルアミンとの反応を検討した。

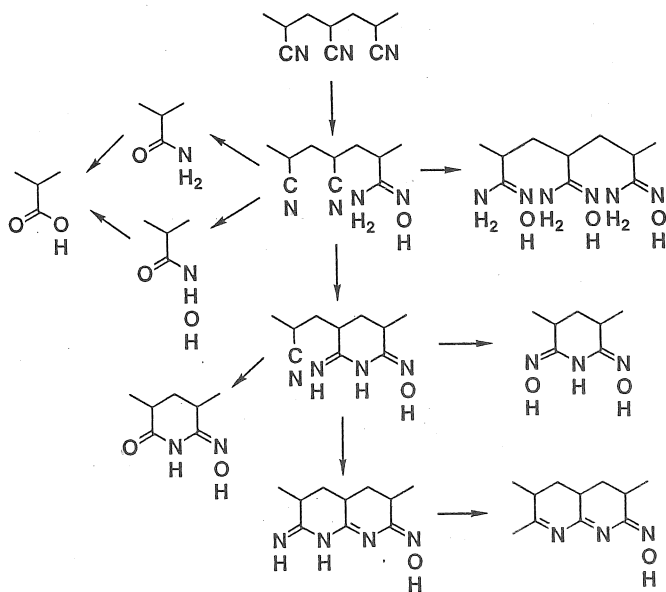
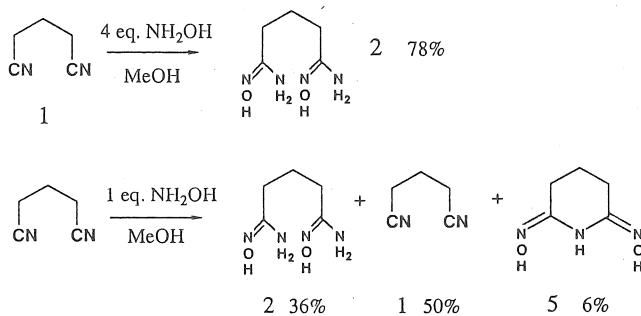


図6 "アミドキシム" ポリマー官能基の種々の可能性

3. 2. 1 グルタロニトリルを用いたモデル反応

グルタロニトリルを約1当量のヒドロキシルアミンとメタノール中で60℃で反応させるとビスアミドキシムを78%の収率で得た。この反応をグルタロニトリルに対し当量のヒドロキシルアミンを用いて行くと、主としてビスアミドキシムが得られ、モノアミドキシムは全く見られなかった。また多量の原料グルタロニトリルを回収した。グルタロニトリルの2つのシアノ基が互いに独立して反応すると思えば、統計的にはこれらを1:2:1の生成比で与えられると期待される。従ってモノアミドキシムが生成するとアミドキシム基がシアノ基を攻撃し、環状中間体を与え、これに対してもう一分子のヒドロキシルアミンが攻撃することを示している。また本隣接基関与反応が1, 3-ジシアノ置換化合物に特異的に起こることは炭素数を1つ増やしたアジポニトリルを1当量のヒドロキシルアミンと反応させた場合にはモノアミドキシムのみが得られることからわかる。以上の反応は全てメタノール中で行ったが、溶媒をEtOH-H₂O(1+1)、に変え90℃でグルタロ



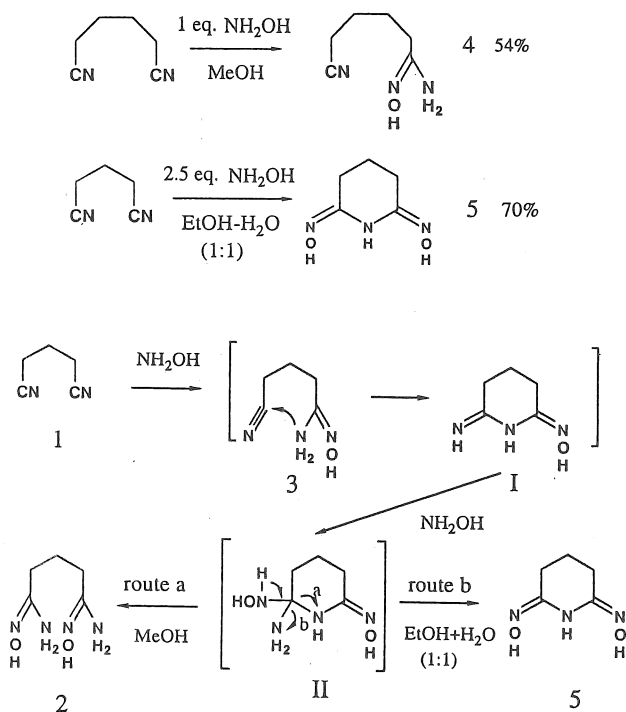


図7 グルタロニトリルとヒドロキシルアミンとの反応スキーム

ニトリルとヒドロキシルアミンとの反応を行ったところ、イミドジオキシムを70%の収率で得た。本系においては環状中間体からアンモニアの脱離が起こる経路が主になるためと考えられる。以上の観測から、本反応のスキームを図7のようにまとめることができる。

3. 2. 2 吸着剤の¹³C NMRの検討

【アミドキシム類の¹³C NMRによる分類】

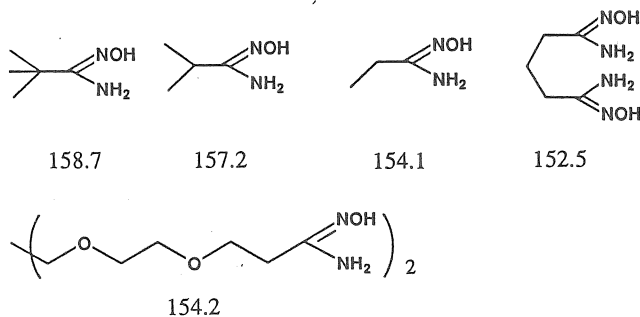
ポリアクリロニトリルとヒドロキシルアミンから誘導されるいわゆる”アミドキシム樹脂”はアミドキシムの他、イミドジオキシム、イミドモノオキシムを生成し、またアミドキシムの加水分解によりヒドロキサム酸、カルボン酸、酸アミドなどを生ずるといわれている。その構造については現在のところIR、見かけの酸塩基量からそれらの同定が行われているが、IRでは類似のスペクトルを与えるため識別は困難であり、定量にいたっては全く不可能である。これらポリマー中に存在が期待される官能基のpKaは図8の通りであり、pH1.3付近のアミドキシム及びイミドジオキシムの区別、pH5におけるカルボン酸とアミドキシムの区別はpH0~2付近でのプロトン化の程度、さらにポリマーが多酸塩基と考えられることから酸、塩基滴定による同定、定量は極めて困難である。

	pK_a		pK_a
$AOH_2^+ \rightleftharpoons AOH + H^+$	5.8	$HAH_2^+ \rightleftharpoons HAH + H^+$	2.25
$AOH \rightleftharpoons AO^- + H^+$	12.5	$HAH \rightleftharpoons HA^- + H^+$	9.4
$IOH_2^+ \rightleftharpoons IOH + H^+$?	$AMH_2^+ \rightleftharpoons AMH + H^+$	0.3
$IOH \rightleftharpoons IO^- + H^+$	13.5	$AMH \rightleftharpoons AM^- + H^+$	25
$CAH \rightleftharpoons CA^- + H^+$	4.9		

図8 アミドキシム、イミドジオキシム、ヒドロキサム酸類の pK_a

3. 1節及び関連研究で合成したアミドキシム、イミドジオキシム、イミドモノオキシムのオキシム、及びカルボニル炭素のDMSO中の ^{13}C NMRのケミカルシフト値を図9に示した。これよりDMSO中でアミドキシム基は150-159 ppm に特徴的なケミカルシフトを持ち、イミドジオキシムは145 ppm に、ヒドロキサム酸は170 ppm 付近にそれぞれ特徴的なケミカルシフトを持つことがわかった。またシアノ基は120 ppm に特徴的なケミカルシフトを有するので、これらを用いて各官能基の同定が可能であると考えられる。

Amidoxime



Imidoxime

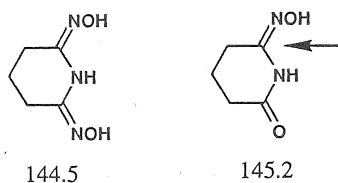


図9 アミドキシム、イミドキシム炭素の化学シフト

[^{13}C NMRによるポリマーの官能基の検討]

上記のようにアミドキシム、イミドジオキシム、イミドモノオキシムは ^{13}C NMRを用いることにより容易に区別されることがわかったので、NMRを用いてポリマー官能基の検討を行った。ポリアクリロニトリル中空繊維とヒドロキシルアミンをメタノール中で反応させたポリマーを、 d_6 -DMSO中で ^{13}C NMRを測定した場合の典型的なチャートを図10(上)に示す。

3. 2. 2の結果からアミドキシム領域(150-159 ppm)に属する155 ppmのピークはアミドキシム基に帰属してよい。また、148 ppmのピークはイミドオキシム領域に近く、アルキル置換基の効果を見るとイミドキシム基と考えて妥当である。また対応するカルボニルが認められないことからイミドジオキシム基に帰属される。さらにシアノ基が完全に消失している状態で、170 ppm付近にはピークが観測されないことからカルボニルへの加水分解は認められない。このようにアミドキシム樹脂には従来イオン交換容量の結果から推測されたような、ヒドロキサム酸等のカルボニル官能基は存在せず、イミドジオキシム基とアミドキシム基が主として生成していることが初めて明らかになった。

3. 2. 1でグルタロニトリルを用いたモデル反応の検討の結果、溶媒をメタノール及びエタノール-水(1:1)に変えることにより、アミドキシム及びイミドジオキシムの生成比が大きく変化することを明らかにしたが、ポリアクリロニトリル中空繊維を、メタノール(60℃)及びエタノール-水(1:1)(90℃)でヒドロキシルアミンと反応させ、シアノ基を完全に消失させたポリマーのNMRスペクトルを図10(中)に示した。両者共アミドキシム、イミドジオキシムに対応するピークを認めたが、図に示したように積分強度比は溶媒がメタノールの場合にはアミドキシムを主に与え、エタノール-水(1:1)の場合にはイミドジオキシムの生成比が、増加していることがわかる。グルタロニトリルではイミドジオキシムが78%の収率で得られたことを考えると、イミドジオキシム生成割合が低い、ポリマーとの反応は固体の状態で行っているために、ポリマー鎖のコンホメーションが固定されて六員環が形成できるコンホメーションにあるものの割合が少ないことによるものと思われる。このことは中空繊維をDMFに溶解させた状態で、60℃でヒドロキシルアミンと反応させた場合、148 ppmのイミドジオキシムに対応するピークのみが得られたことから支持される。一方、ポリマーとしてアクリロニトリル-ブタジエン交互共重合体を用い、ヒドロキシルアミンとメタノール中で反応させたところ、アミドキシム基に対応する154.7 ppmのピークのみを与えた(図10下)。この場合隣接シアノ基間の炭素数が6であり、環化中間体をへてイミドジオキシム化できないためと考えられる。以上の結果、ポリアクリロニトリルとヒドロキシルアミンとの反応においては、反応溶媒、温度及び隣接シアノ基の空間配置がアミドキシム、イミドジオキシム生成比に大きな影響を及ぼすことが明らかとなった。

ポリアクリロニトリルをウラニル吸着剤として使用する場合、従来からヒドロキシルアミンと反応させた後、アルカリ水溶液に浸漬することにより吸着速度が上昇することが知られている。そこでアルカリ処理に伴うポリマー中の官能基変化を d_6 -DMSO中の ^{13}C NMRで検討した(図11)。アミドキシム基はアルカリ処理にともなって次第に減少し、1日後にはほぼ完全に消失し、イミドジオキシム基に帰属されるピークのみが残留した。Shoutedenによれば、ポリアクリルアミドキシムはアルカリ処理によりヒドロキシム酸を生成すると報告されているが、本処理中にはヒドロキサム酸に対応する170 ppm付近には新たなピークの生成は認められなかった。このポリマーを4Nの塩酸で還流すると加水分解され、カルボニルの生成を示した。以上の結果

本アルカリ処理ポリマーはアミドキシムをほとんど持たない
"イミドジオキシムポリマー"とも呼ぶべき構造を有している

とすることができる。

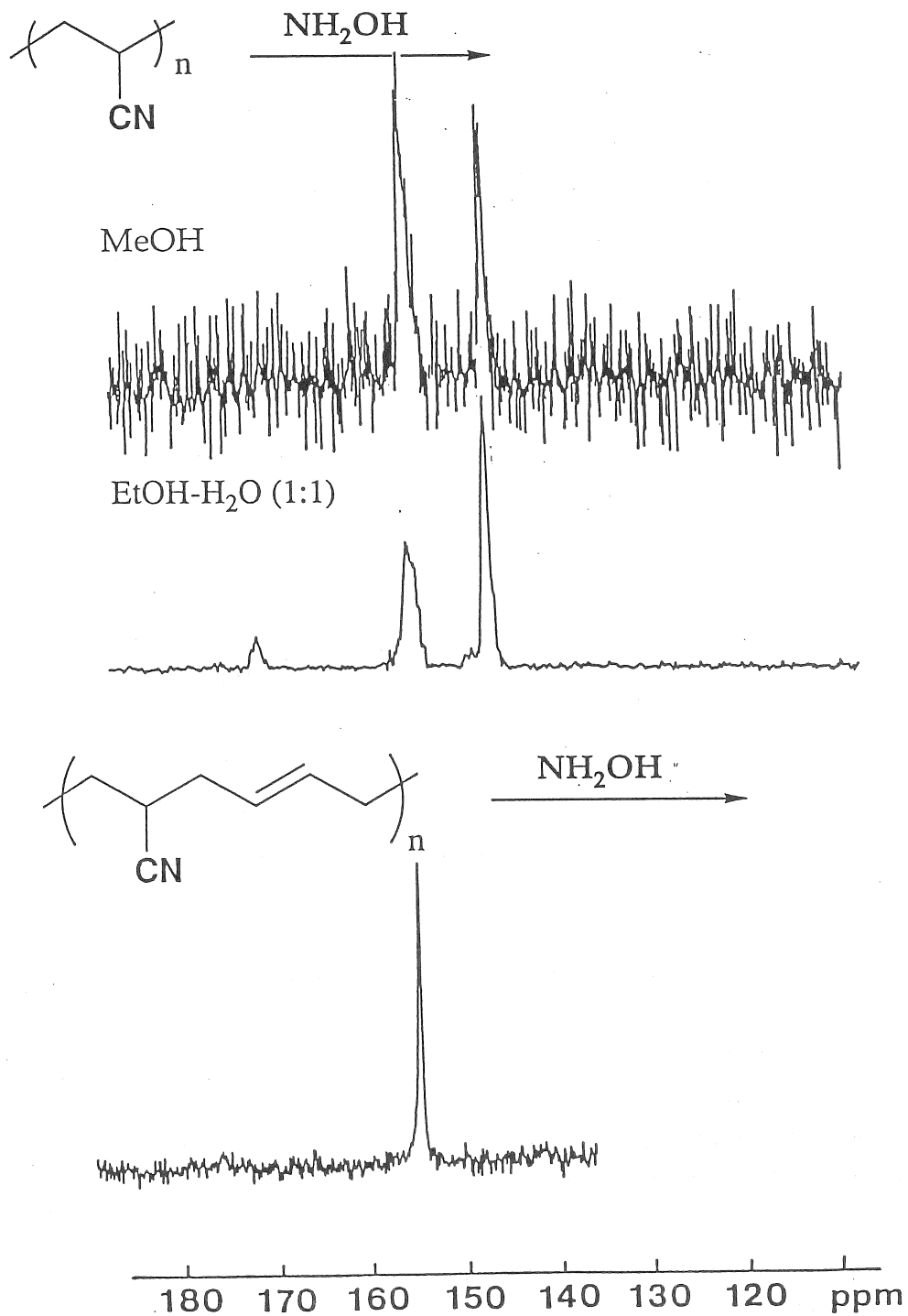


図10 ヒドロキシルアミンと反応後のポリマーの¹³C NMR

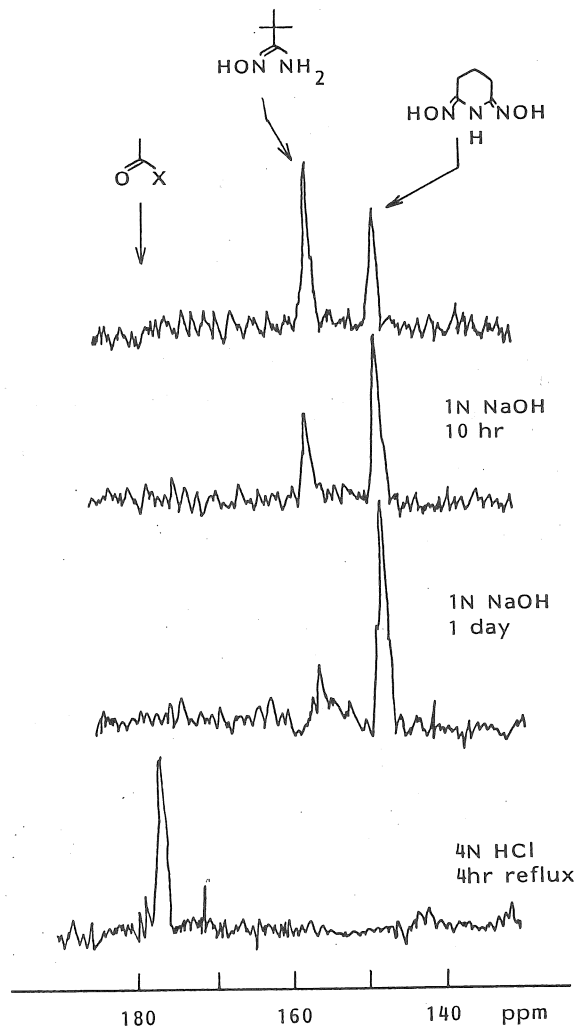


図11 アルカリ処理に伴うポリマー官能基の変化

3.3 海水ウラン採取のための工学技術の探索

3.3.1 最大吸着速度を得るシステム

海水ウラン採取の現実的な改善指標としては、吸着剤の見掛けの吸着速度の向上が重要である。しかし、この評価法に異なる2つの考え方が存在し、開発にあたっての取り組み方に違いを生み出す原因となっている。即ち、

1. 単位時間のウラン吸着量/吸着剤を通る全海水量
2. 単位時間ウラン吸着量/吸着剤重量または体積

この考え方の違いは海水をいかにして流すかの問題に起因するもので、

- a. 海水を動力を用いて吸着剤に通す
- b. 海流等自然エネルギーを利用する

方法が考えられる。

aのポンプアップ法では、海水を流すためにエネルギーを用いるので「1トン当り高々3 mgのウラン」を考えれば1を重視せざるを得ない。このためには海水通過速度を下げ接触時間を長くしなければならず、2の指標を著しく不利にする。また、無限大吸着速度を有する吸着剤を開発してもそのコストはポンプアップの電力コストで頭打ちとなりウラン採取コストの大巾な低下は望めない。元来ポンプ汲み上げ法ではコストのかなり大きい割合をポンプ動力で占められてしまい採算を取り難い。

これに対してbの海流直接利用法では、海水を流すエネルギー費用を考慮する必要がなくなるので、2の尺度のみを考え、ひたすら吸着速度の大きい吸着剤の開発に力を注げばよい。将来の実用可能なウラン採取方式は2-b以外にはあり得ないと考えられる。

3. 3. 2 最大吸着速度を得る吸着剤の分子設計

吸着過程をマイクロに観察すると、固体吸着剤表面における境膜でのウランの吸着速度(F)は表面積S、境膜拡散係数D、境膜内外面のウラン濃度差 ΔC ($\equiv C_0 - C_1$, $C_0 = 3.3$ ppb)と境膜の厚さ δ を用い次式で表される。

$$F = S \frac{\Delta C}{\delta} D$$

従ってまず ΔC を大きくとるためには C_0 は一定であるから C_1 を下げる必要がある。これは粒内拡散係数とウランと吸着剤との反応速度によって決められ、前者は吸着剤の親水化、およびウラニル錯体 $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ までの大きなイオン)を通し得る通過断面の確保など、主としてポリマー物性の分子設計によってまかなわれることが知られている。

これに対して境膜の厚さ δ は外的な変数によって決定され、 $\delta = 2r/\text{Sh}$ である。ここに r は粒径、 Sh はシャーウッド数である。 Sh はレイノルズ数(Re)、シュミット数(Sc)の関数として、次式で表わされる。

$$\begin{aligned} 20 < \text{Re} < 150000 & \quad \text{Sh} \sim 0.37 \text{Re}^{0.6} \text{Sc}^{1/3} \\ \text{Re} < 20 & \quad \text{Sh} \sim 2 + 0.37 \text{Re}^{0.6} \text{Sc}^{1/3} \end{aligned}$$

ここに $\text{Re} = v/\nu$

$\text{Sc} = \nu/D$

ν : 動的粘度

v : 流速

従って $r_0 : 1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-3} \text{ m}$

$v : 1 \times 10^{-2} \sim 5 \times 10^{-2} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$

の代表的な値を代入し、定数 ν 、 D にそれぞれ $1 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 、 $3.4 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ を用いると、境膜の厚さ $\delta = 10 \sim 60 \text{ } \mu\text{m}$ が与えられる。計算過程から明かなように、流速 F は δ を小さくすることによって得られ、

これは小粒径 ($r_0 =$ 小) と大流速 ($v =$ 大) によって得ることが出来る。即ち流束 F 上昇のための条件は、

出来得る限り微粒状の吸着剤を出来得る限り速い海流にさらす

ことである。吸着剤の海水へのロスを含むプロセスは経済評価の低下は勿論のこと、海水汚染につながるので論外であり、上の条件の達成は特別に工夫された吸着剤を用いて初めて可能となる。

3. 3. 3 繊維状吸着剤の開発

大きい表面積を有し、なおかつ速い流速の中に損失なくさらすことの出来る吸着剤の形体とは繊維であろう。このことは粒径 1 mm の粒状吸着剤を1デニール(1デニールは長さ 450 m で質量 50 mg のときの繊度)の繊維に置き換えるとその表面積は112倍となることから明かである。主として固定床、流動床として用いられることを基本設計とし、遅い流速に関しては有力な粒状吸着剤は速い流速には何の手がかりもなく、さらすことが出来ないのに対し、繊維に対しては損失を避ける種々のシステム開発の可能性はある。

現在繊維状の海水ウラン吸着剤には、アミドキシム繊維をベースに3通りの方法が提案されている。

1. 既知のアクリロニトリル繊維をアミドキシム化する。
2. ポリプロピレン等の繊維基材にアクリロニトリルをグラフト重合した後、アミドキシム化する。
3. ポリエチレン等の基材にアミドキシム等の微粒状吸着剤を複合させた複合吸着剤とする。

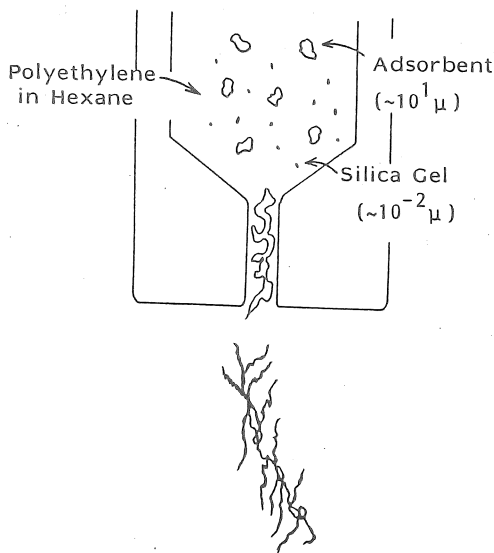


図12 複合繊維の調製法

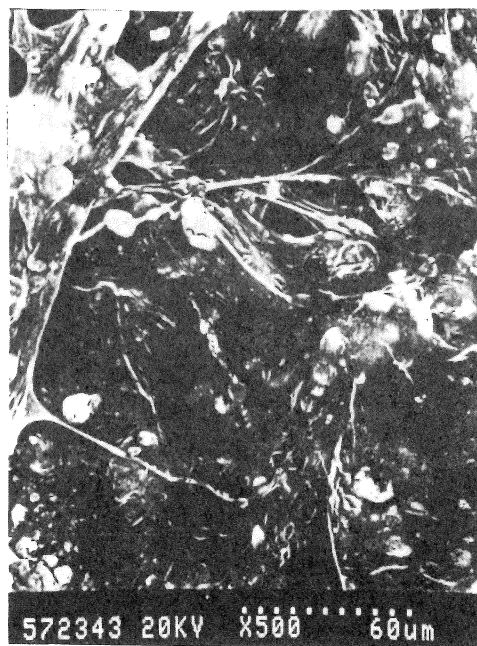


図13 複合吸着剤の電子顕微鏡写真

本研究においては、3. の複合繊維状吸着剤の開発を行った。これは微粉末状の化学吸着剤を別の繊維状担体に物理的に包含させたもので、球状・破碎型などの形状・架橋の有無・吸着化学構造の如何を問わず、アミドキシムに限らず、どのような種類の化学吸着剤をも用いることが出来る。吸着剤自体は微粉末であるが、繊維によって保持されているため、海流に直接さらすことが出来る等の特徴が挙げられる。

製造は微粉末状の吸着剤を繊維母体となる高分子(ポリエチレンを使用)、及び添加物(シリカゲル、界面活性剤)と共にオートクレーブ中に入れ、150°Cに加熱し、ポリエチレンを溶解させておき、オートクレーブ下部のノズルを通して大気中に放出させて行われる。このとき溶媒は瞬時に蒸発し、マイクロフィブリル状のポリエチレンが生成する(図12)。フィブリル内に吸着剤及びシリカゲルが閉じ込められ、繊維全体として大きい表面積が得られる。この繊維状吸着剤の電子顕微鏡写真を図13に示した。フィブリル構造が発達し、繊維マトリックスに吸着剤が捕捉されている様子が観測される。

表1 複合繊維状吸着剤の組成と天然海水からの吸着性能評価

No.	$\mu\text{g-U/g-}$			Chemical			Surfac- tant	PE g/L
	$\text{U}\mu\text{g}^b$	Ads	AN TEGMA ^a	DVB	Adsorbent:PE:Silica:			
1	(7.6)		1:0.4 (Te):	--	1	: 1 : 1	: 0.05	50
2	(3.9)		1:0.4 (Te):	--	1	: 1 : 1 ^c	: 0.1	50
3	(7.6)		1:0.15(Te):	--	1	: 1 : 1	: 0.1	50
4	(8.6)		1:0.15(Te):	--	2	: 1 : 1	: 0.15	50
5	6.54	131	1:0.1 (Te):	--	1	: 1 : 1	: 0.1	50
6	9.54	191	1:0.1 (Te):	0.003	2	: 1 : 1	: 0.15	35
	10.0	200						
7	6.82	136	1:0.1 (Tr):	0.003	1	: 1 : 0.5	: 0.05	50
8	4.77	95	1:0.1 (Tr):	0.003	1	: 1 : 0	: 0.05	50
9	7.86	157	1:0.1 (Tr):	0.003	1	: 1 : 1	: 0.05	35
10	6.17	123	1:0.1 (Tr):	0.02	1	: 1 : 1	: 0.05	50
11	8.55	171	1:0.1 (Tr):	0.02	2	: 1 : 1	: 0.05	35
12	6.17	123	1:0.1 (Te):	0.02	1	: 1 : 1	: 0.05	50
13	6.39	128	1:0.1 (Te):	0.02	1	: 1 : 1	: 0.05	50 HPE
14	5.35	107	1:0.1 (Te):	0.02	1	: 1 : 1	: 0.1	50 HPE
15	6.43	129	1:0.1 (Te):	0.02	1	: 1 : 1	: 0.05	50 HPE/EVA
	1.8	36	particle					

a. Tr:Triethyleneglycol dimethacrylate ester, Te:Tetraethyleneglycol dimethacrylate ester

b. Values in parenthese are based on 150 mg of adsorbent.

c. Hydrophobic silica

繊維を5Lの天然海水と、海流利用を想定した約1ノットの相対速度で1日、25℃で接触させた後、塩酸でウランイオンを脱着させ吸着性能の評価を行った。結果を表1に示した。

1. 複合繊維吸着剤はいずれも1日吸着で100 $\mu\text{g-U/g}$ 吸着剤の値を示し、粒状吸着剤を上回っている。最高値としては200 $\mu\text{g-U/g}$ 吸着剤の値が得られた。
2. ヘキサン中のマトリックス繊維の濃度を下げるとより大きい吸着量が得られた。これはより大きい表面積を有するフィブリルが得られたためと解釈される。
3. 化学吸着剤の重量割合の増加は高い吸着量を与えた。
4. シリカゲルの添加は吸着剤に親水性を付与し、高い吸着量の達成に必要である。

以上の結果、複合繊維状吸着剤は、速い海流中で使用できる形態を有しその吸着速度は粒状の場合よりも著しく改善された。

図14は吸着速度の流速依存性を求めたものであるが、速い海流速度を用いることによって大きい吸着速度が得られ、特に容易に得られる黒潮平均海流速度、1ノットにおいて約100 $\mu\text{g-U/g}$ 複合吸着剤/日の吸着速度が得られた。

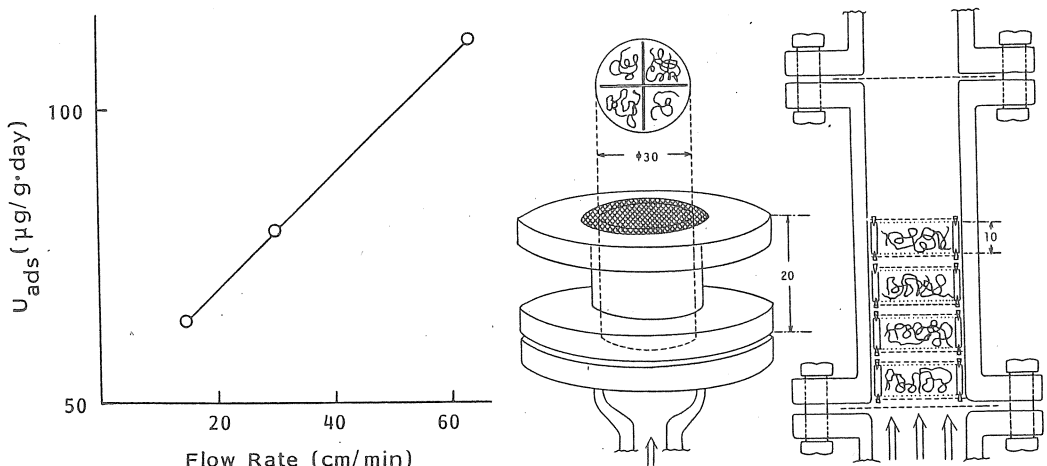


図14 吸着速度の流速依存性及び装置

#13、14、15は複合繊維状吸着剤マトリックス成分としてポリエチレン(PE)に代えて、高分子量ポリエチレン(HPE)、PE又はHPE/エチレン-酢酸ビニル共重合体(EVA)を使用したものである。バッチウラン吸着実験での吸着速度は同程度であったが、耐久性において大きな改善が見られた。すなわち、この繊維状複合吸着剤は1N NaHCO₃で定量的(97%以上)に脱着することができるが、この条件下で吸着の繰り返しを50回行っても系統的な性能劣化は認められず(図15、初期性能100%に対し103.1 ± 6.4%)、優れた化学的安定性と物理的耐久性を有している。

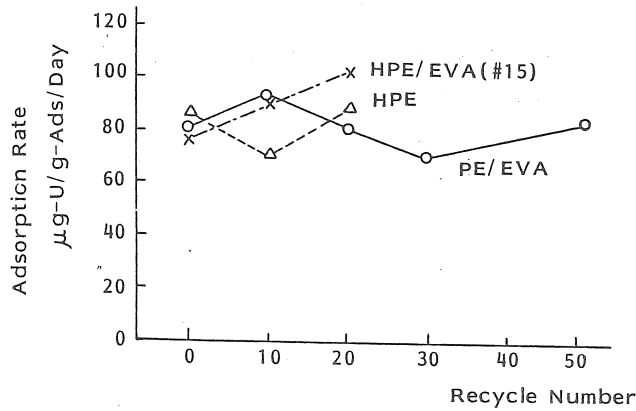


図15 吸脱着の繰り返しによる耐久性テスト

図16はカラム上昇流を用いた連続通水実験の結果を示したものである。HPE/EVAマトリックス複合吸着剤(#15)が最大の吸着速度を示し、3週間の吸着で1600μg/g・吸着剤の高い値が得られた。

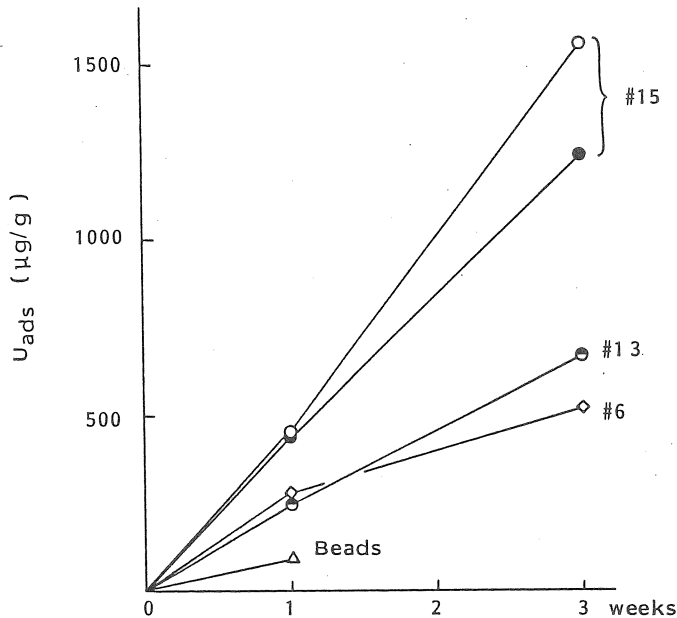


図16 3週間の連続通水テスト

本複合繊維の海水溶存金属イオンに対する吸着特性を表2に示した。アルカリ、アルカリ土類イオンに比べ重金属イオンに $10^4 \sim 10^5$ の大きな濃縮係数が観測されNi, Vなど、有用金属の同時採取が可能であることを示している。これは今後の応用上の検討課題と云えよう。

表2 複合繊維吸着剤によるイオンの吸着量と濃縮係数

	$\mu\text{g}-\text{M}/\text{g}$ 繊維	濃縮係数
Na	11000	1.0
Mg	9500	7.4
Ca	8300	20
K	1700	4.3
Sr	12	1.5
Ba	3.8	130
Mo	<0.6	-
Ni	71	1.1×10^4
Zn	105	2.1×10^4
U	426	1.4×10^5
V	110	5.5×10^4

6. 1日浸漬後・脱着金属イオンの分析

4. 今後の課題

海水からのウランの経済的採取を可能にする吸着剤を開発するために、いわゆる”アミドキシム”ポリマーの解析を行い、本ポリマーがアミドキシムではなく、イミドジオキシム構造を有していることを明らかにした。また平衡定数の測定、競争錯化を検討し、イミドジオキシム基がアミドキシム基より優れたウラニル配位能を有することを結論した。従って、従来アミドキシム基に着目し、吸着剤の分子設計を行ってきた考え方は根本的に考え直さねばならず、新しい観点にたった今後の研究によって、一段と優れた性能を有する吸着剤が開発される可能性がでてきたものと期待される。

経済的採取のためには海水中の極微ウラン濃度の制限から、海水と効率よく接触させ得る吸着剤を開発し、システム全体の概念を確立する必要がある。工学技術の探索の項目で結論したように、海水運搬にコストをかけない海流直接利用に立脚して、本システムの採取を可能にする吸着剤が開発されるべきである。このためには、複合繊維状吸着剤をはじめとする繊維状吸着剤のもつ優れた吸着性能を、海流直接利用システムのなかでどの様に生かして利用するかについて、実証的研究に取り組む必要がある。

海水からのウラン採取のみならず、代替エネルギー開発に対する研究体制は、エネルギー需給関係の一時的な好転、危機的状況の発生によって左右されるべきではない。利用可能な石油資源は着実に涸渇に向かっており、貴重な化学原料資源を燃焼という最も原始的な形で浪費することは避けなければならない。全世界のエネルギーを何に求めるのか、長期的な展望に基づいて、代替エネルギー資源確保のための基礎的研究が行われる必要があり、その一環として海水ウラン採取のための化学的原理・工学的技術の確立に向けて、継続的な研究の積み重ねが是非必要である。

ウラン採取についての研究は、資源として未利用の他の溶存金属イオン種を利用する足がかりとなる重要なもので、広い分野にわたる研究者の関心の高まりと協力体制の確立が必要である。