

9004 繊維状海水ウラン吸着剤に関する研究

小夫家芳明(静岡大学)

1. 研究目的

海水ウランの経済的採取を可能にする最適吸着剤の分子設計を可能にすることを目指し、ポリマー中の官能基生成反応の特徴を明らかにするため、モデル化合物及び繊維状ポリアクリロニトリルとヒドロキシルアミンとの反応の特性を解析し、その結果に基づいて新しい高性能繊維状吸着剤を得る設計指針を得ることを目的とする。

2. 研究結果

ポリアクリロニトリルのモデル化合物として、1,3,5-トリシアノペンタンを合成し、ヒドロキシルアミンとの反応を行った。過剰のヒドロキシルアミン存在下では、塩基性条件下($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}/\text{KOH}<0.9$)ではトリアミドキシム体(1)、酸性条件下($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}/\text{KOH}>1.1$)ではイミドジオキシム-アミドキシム体(2)が得られた。一方CN基量に対して半当量のヒドロキシルアミンを用いた場合、エタノール-水(1:1)中、酸性条件下では1/2の生成比が徐々に変化し、1時間後に1/3、8時間後には全て2に変化した。この反応をメタノール中で行うと、イミドジオキシムへの変化は遅く、24時間後も2/3を与え、エタノール-水(1:1)溶媒がイミドジオキシムの生成に有利であった。

繊維状ポリマーをメタノール中、CN基に対して半当量のヒドロキシルアミンと反応させたポリマーの構造解析を固体の ^{13}C CPMAS NMRスペクトルを用いて行った。ポリマー反応の場合は、モデル化合物の反応特性とは異なり、系の酸、塩基性ではなく、用いた溶媒が反応経路を決定した。即ち、メタノール中ではアミドキシム基のみを生成し、エタノール-水(1:1)溶媒を用いると、時間変化を伴って、アミドキシムからイミドジオキシム基へ徐々に変化する事が見い出された。

以上の解析結果、並びにイミドジオキシム基がアミドキシム基に較べより優れたウラン配位子であるとの、従来報告者により見いだされていた知見に基づいて、イミドジオキシム基をより良く生成する条件として、ポリアクリロニトリル繊維(直径 $12\mu\text{m}$)を1/2当量のヒドロキシルアミンとエタノール-水(1/1)中で反応させた。引続いて1NNaOH中で3日間浸漬して吸着剤を得た。本吸着剤を天然海水と1日接触させることにより、 $650\mu\text{gU/g}$ 吸着剤・1日吸着の速度が得られ、大幅な性能改善が達成された。

9004 繊維状海水ウラン吸着剤に関する研究

小夫家芳明 (静岡大学)

1. 研究目的

海水ウラン採取の研究にとって重要な課題は、目標とする経済的指標に到達するために越えなければならない最大の懸案である吸着性能の飛躍的改善に取り組むことであり、特に吸着速度、平衡吸着量の改善は必須である。

ポリアクリロニトリルをヒドロキシルアミンと作用させて得られるポリマーは、いわゆるアミドキシム樹脂として海水からのウランイオンの吸着に有効であることが知られ、従来から酸塩基滴定、IR等を用いてその構造解析が試みられ、“アミドキシム”構造が提唱されてきた。“アミドキシム”吸着剤の原料となる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おり、ヒドロキシルアミンのような外部求核試剤の攻撃に対しては、シアノ基が単独に存在する場合とは異なり、隣接するシアノ基が関与した6員環生成物を極めて与え易いことが知られている。従ってヒドロキシルアミンとの反応の結果生成するポリマー中の官能基についてはFig. 1に示した種々の可能性が挙げられる。従って吸着剤の性能改善のためには、吸着剤の構造に関する正確な知見を与える方法論を確立することがまず第一に必要なことであると思われる。

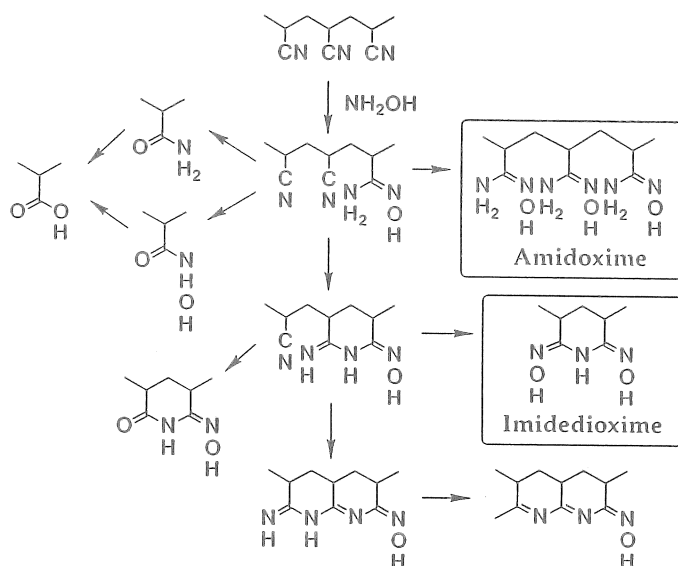


Fig. 1 Possible Functional Groups of "So-called" Amidoxime Adsorbent

報告者はこの”いわゆるアミドキシム樹脂”の構造解析について詳細な検討を加え、 ^{13}C NMRスペクトルが生成官能基について直接的、定量的な情報を与えることを示した。ここから得られた知見と、別途に行った錯体化学的な研究に基づいて、ウラニル捕捉に第一義的に関与する配位子は”アミドキシム基”ではなく、”イミドジオキシム基”であることを初めて明らかにした¹⁾。

本研究では最適吸着剤の分子設計を可能にすることを旨とし、ポリマー中の官能基生成反応の特徴を明らかにするため、ポリアクリロニトリルのモデルとして、既に検討を行ったグルタロニトリルから更にシアノ基を増やした1,3,5-トリシアノペンタンを用いて、ヒドロキシルアミンとの反応を検討し、その特性を明らかにすると共に、 ^{13}C NMRスペクトルを用いて、ポリアクリロニトリルからの官能基変換過程について詳細な検討を加えた。以上の解析結果に基づいて新しい高性能繊維状吸着剤を得る条件を明らかにすることを目的とする。

2. 研究方法

繊維状ポリアクリロニトリルをヒドロキシルアミンで処理したポリマーは、溶媒に対する溶解度が極めて低く、均一溶液中でのNMRの測定は極めて困難である。そこで今回CPMAS (Cross Polarization-Magic Angle Spinning) 法を用い、繊維状ポリマーの固体状態での ^{13}C -NMRの測定を行った。

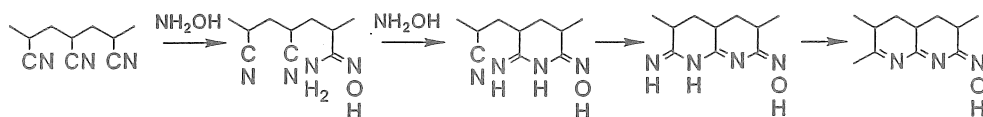
アミドキシム、イミドジオキシムは ^{13}C -NMRの化学シフトから一義的に帰属できることを既に示した。即ちDMSO-d₆溶液中では、種々の化合物の ^{13}C 化学シフトデータの比較に基づいて、それぞれ155、145ppmに現れるピークに帰属できた。同一の試料について固体試料のCPMASスペクトル、DMSO-d₆溶液中のスペクトルを測定することにより、溶液中の化学シフト値から若干低磁場にシフトした、157、149ppmに現れるピークをそれぞれアミドキシム、イミドキシム基に帰属した。またこれら2つのピーク強度比をもって両者の相対生成比とした。 ^{13}C -NMRに見られるピーク積分比は、種々の置換様式の炭素については一般的には信頼できないが、アミドキシム、イミドジオキシム基に関しては、炭素上の置換様式が似ており、また緩和時間を測定し、両官能基が十分に緩和する条件で測定を行って検量線を求めることにより、強度比を相対生成比とみなすことが出来ることを確かめた。従って、少なくとも低分子化合物に関しては信頼できる。ポリマー中で両官能基の緩和過程に差が予想されるほど著しく異なる環境下にあることは考え難く、相対比はポリマー中の官能基の存在比をも表しているものと考えられる。

3. 研究結果と考察

3.1. モデル化合物との反応

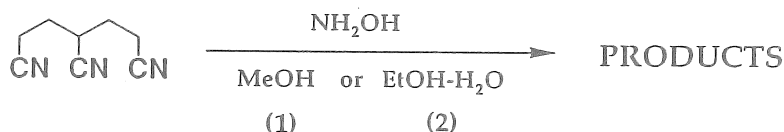
ポリアクリロニトリルのモデル化合物として、グルタロニトリルとの反応を検討し、隣

接CN基が求核反応に関与する結果が得られている。このような隣接CN基への攻撃が次々と進行すると縮合環が生成する可能性があり、IRスペクトルの解析からその存在が示唆されている²⁾。この点について検討を加えるためシアノ基を更に増やした1,3,5-トリシアノペンタンを合成し、ヒドロキシルアミンとの反応を行った。

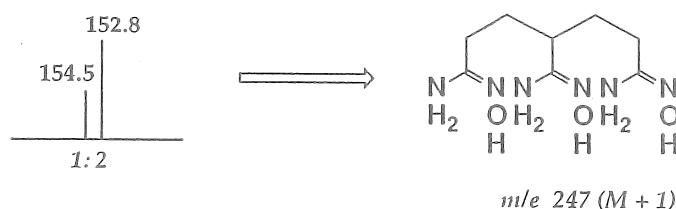


3. 1. 1. 過剰のNH₂OHとの反応

グルタロニトリルの反応の場合と同じく、アミドキシムを主として与えた塩基性条件下 (NH₂OH · HCl / KOH < 0.9) ではトリスアミドキシム体 (1)、イミドジオキシムを与えた酸性条件下 (NH₂OH · HCl / KOH > 1.1) ではイミドジオキシム-アミドキシム体 (2) が得られ、高次の環化縮合体の生成は観測されなかった。従ってジアザデカリン骨格を経て高次の縮合生成物を与えるルートは主たる反応コースとしては排除され、少なくともモデル反応から判断する限り”アミドキシム”ポリマーはアミドキシム、イミドジオキシム基を主たる官能基として構成されていると結論される。



Condition (1)



Condition (2)

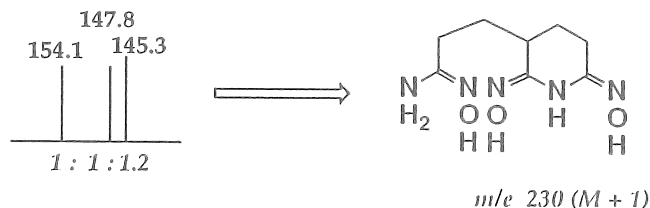


Fig. 2 Model Reactions by Using 1,3,5-Tricyanopentane

3. 1. 2. 不足量のヒドロキシルアミンとの反応

吸着剤（特に繊維状）を調製する際には、化学量論以下のヒドロキシルアミンが用いられることから、モデル化合物のCN基量に対し半当量のヒドロキシルアミンを用いて反応を検討した。エタノール-水（1：1）中、酸性条件下では $1/2$ の生成比が徐々に変化し、1時間後に $1/3$ 、8時間後には全て 2 に変化した。一方メタノール中ではイミドジオキシムへの変化は遅く、24時間後も $2/3$ であった。従ってエタノール-水（1：1）溶媒はイミドジオキシムの生成に有利であると結論される。しかしながらこの場合、長時間の加熱を行うとウラニル捕捉能を示さないイミドモノオキシム基が生成するので、反応時間の制御が必要である。一方塩基性条件下では、いずれの溶媒でもトリスアミドキシムを与え、経時的な変化過程は観測されなかった。

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、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飛躍的に上昇することが従来から知られている。そこでアルカリ処理に伴うポリマー中の官能基変化をモデル化合物を用いて検討する為に、グルタロニトリル、1,3,5-トリシアノペンタンとの反応において、部分的にシアノ基を残した化合物を得るべく、反応条件、反応時間を種々変えて行ったが、いずれの場合も分子内の全ての官能基がアミドキシム、イミドジオキシムに変化したもの以外は原料が回収されるだけで、シアノ基とアミドキシム、イミドジオキシム基が共存した化合物は得られず、この点について検討を加えることは出来なかった。このことは一方で、ポリマー吸着剤の反応においても、隣接基関与を伴って局部的に反応が進行し、ポリマー構造はブロック的であることを示唆している。

3. 2. ポリマー構造の解析

繊維状ポリマーをメタノール中、CN基に対して半当量のヒドロキシルアミンと反応させた後の固体のCPMAS NMRスペクトルをFig. 3に示した。この結果から、メタノール中では酸性、塩基性条件には依存せず、ほとんど同様のスペクトルを与え、157ppmにピークを持つアミドキシム基のみが生成し、イミドジオキシム基の生成は見られなかった。また反応時間の差による官能基の変化は認められなかった。

同様の反応をエタノール-水（1：1）中、酸性及び塩基性条件下で行って得られたポリマーのNMRスペクトルをFig. 4に示した。これによれば、オキシム領域において、酸性、塩基性条件に依存せず、同様なスペクトルパターンを示し、いずれの場合も149ppmにピークを持つ、イミドジオキシム基の生成が優先している。

さらにエタノール-水溶媒中、塩基性条件下において、官能基変化の時間変化を追跡した結果をFig. 5に示した。この図から、塩基性条件下において、生成官能基の反応時間依存性が見られ、3時間後では、アミドキシム、イミドジオキシム基がほぼ当量生成しているが、次第にアミドキシム基が減少し、24時間後にはイミドジオキシム基を主体と

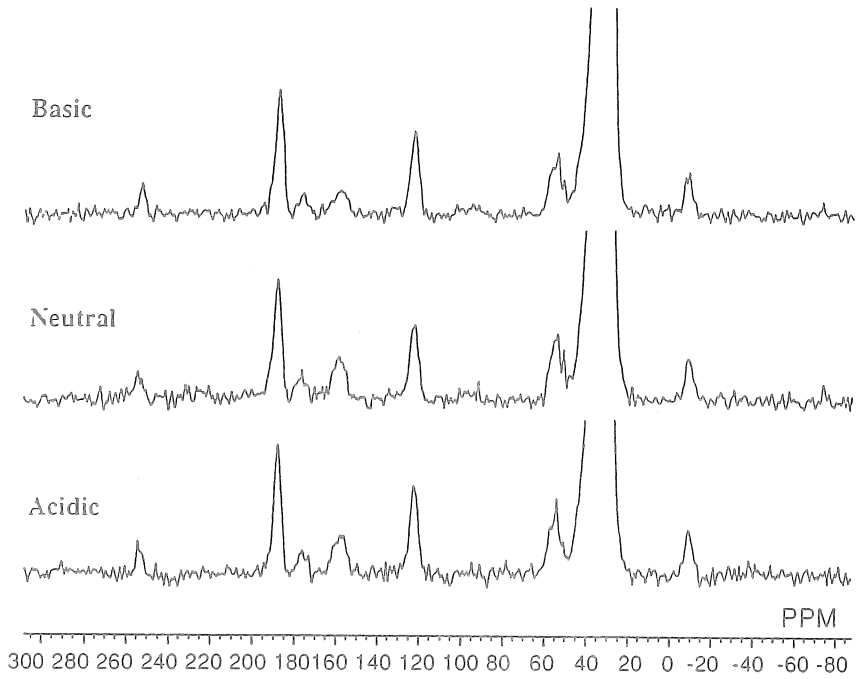


Fig. 3 NMR Spectrum of Polymer Treated with Hydroxylamine in MeOH

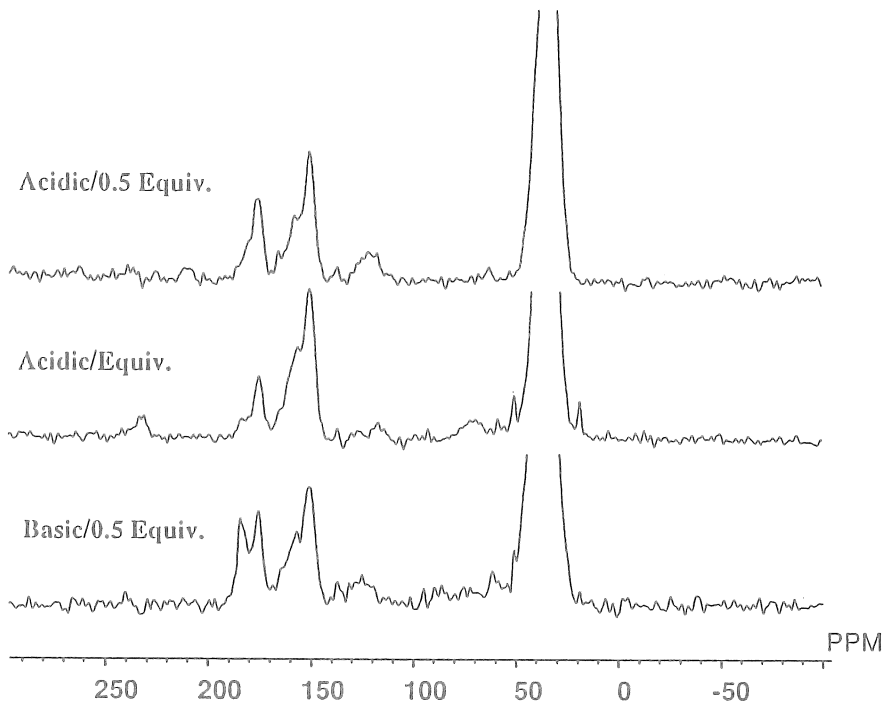


Fig. 4 NMR Spectrum of Polymer Treated with Hydroxylamine in EtOH-H₂O(1:1)

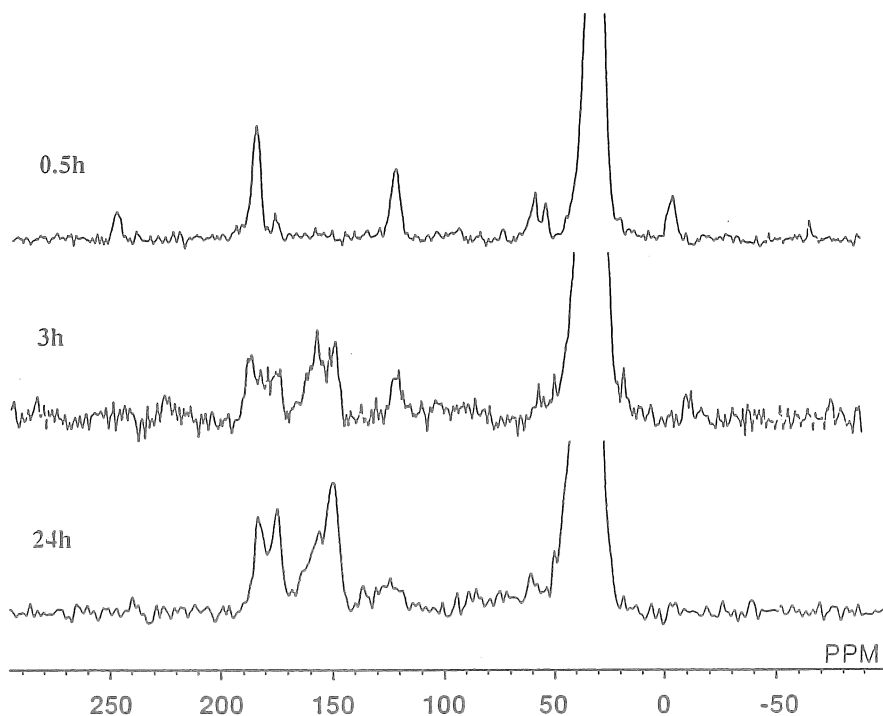


Fig. 5 Time Trace of Polymer Treatment with Hydroxylamine in EtOH-H₂O(1:1)

する構造に変化していることが分かった。酸性条件下でも同様な変化が観測された。このことは上述のメタノール中での反応で、官能基の変化が認められなかったことと大きく相違している。

このように、ポリアクリロニトリルの反応は、モデル化合物として用いたグルタロニトリル、1,3,5-トリシアノペンタンで観測された結果とは異なり、反応系の酸、塩基条件には左右されず、用いる溶媒が生成官能基を決定している。この原因に関して、1,3,5-トリシアノペンタンの反応で、不足量のヒドロキシルアミンを用いた場合、イミドジオキシムへの変化がエタノール-水中におけるほうがメタノール中よりも速やかに起こっている点を示唆的であると言えよう。ポリマーの場合、コンホメーションの自由度が制限されているので、この傾向が更に助長されているものと思われる。しかしこの説明だけではエタノール-水中で酸性-塩基性条件の如何に拘らず、何故イミドジオキシムが得られるのかは説明できず、詳細は不明である。

3.3. 高性能吸着剤の合成

以上の反応、構造解析及び以前に検討を加えた平衡に関する研究の結果、

1. イミドジオキシム基はアミドキシム基に較べ、より大きい平衡定数を有している。

2. ポリアクリロニトリルのモデル化合物グルタロニトリル、1,3,5-トリシアノペンタンとヒドロキシルアミンとの反応は隣接基関与を伴って進行し、酸性条件下ではイミドジオキシム基を、塩基性条件下では、アミドキシム基を選択的に生成する。
3. 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、溶媒の選択が反応経路を決定し、メタノール中ではアミドキシム、エタノール-水中ではイミドジオキシムを主として与える。
4. 3項のポリマーはアルカリ処理によって、アミドキシム基を失う。アルカリ処理にともなってウラン吸着性能の大幅な上昇がもたらされることはこれまで経験的に知られている。

以上の実験事実を結びつけて論理的に導かれる望ましい吸着剤はポリイミドジオキシム構造である。従ってポリアクリロニトリル繊維（直径12 μ m）を1/2当量のヒドロキシルアミンとエタノール-水（1/1）中で反応させ、引き続き1N NaOH中で3日間浸漬して吸着剤を得た。本吸着剤20mgを5Lの天然海水と1日接触させ、回収した吸着剤を1N塩酸で脱着させたところ13 μ gのウランを回収した。これは1日吸着により

$$650\mu\text{gU/g吸着剤}$$

の吸着速度に対応する。従来アミドキシム繊維について種々の改善を試みたが、対応する条件で

$$150\sim 200\mu\text{gU/g吸着剤}$$

を越えることが出来なかったのに較べ大幅な性能改善が達成された（Fig. 6）。

4. 結論と今後の課題

従来ほとんど不明であったポリマー中における官能基生成の様子を、今回始めて観測できただけでなく、グルタロニトリル、1,3,5-トリシアノペンタンを用いたモデル反応の結果より得られた知見を下に、溶媒及びヒドロキシルアミンの量をコントロールすることにより、ポリマー中の官能基の生成を定量的に議論することが可能となった。

この結果に基づいて、より高い吸着性能をもつポリマー吸着剤を得る設計指針として、イミドジオキシム基を主として有するポリマーの合成が可能となった。エタノール-水（1:1）中で反応を行うことにより、ポリマー中により多くの環化構造をもたせることが可能であることが、固体高分解能NMRの測定により明かとなった。この溶媒中では、やや遅い過程なが生成らアミドキシム、イミドジオキシム基の加水分解反応を伴う。モデル化合物を用いた結果から、モノイミドオキシム基はウラニルイオンに対して、全く錯形成能を示さないの、加水分解生成物は、最小限に抑えることが必要であるが、ポリマー中では環化構造を形成しているイミドジオキシム基とイミドモノオキシム基とのピークの区別は困難であり、加水分解生成物の割合を見積もることは今の所不可能である。

今後吸着剤性能の一層の向上を図るためには、ウラニル錯体の速度・平衡の条件を満足

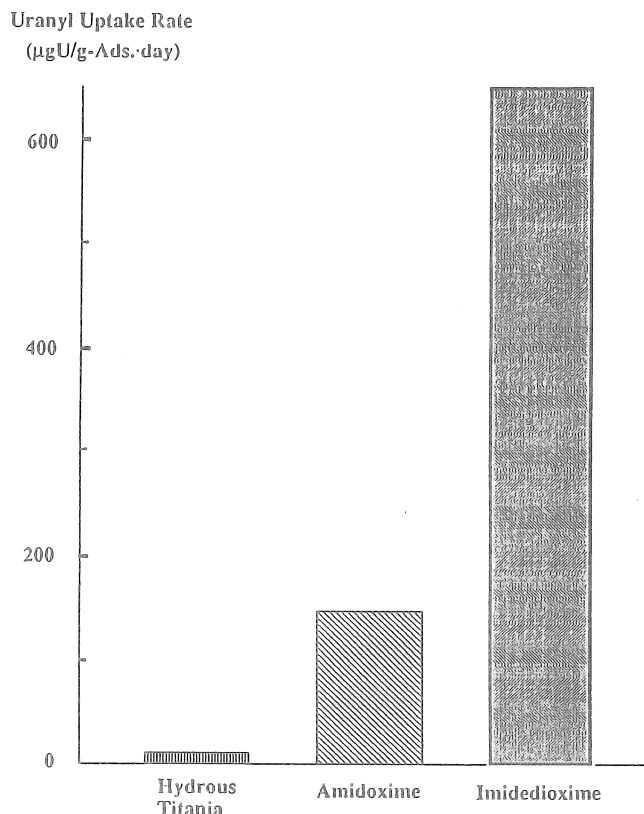


Fig. 6 Comparison of the Adsorption Rate Obtained by the Adsorbent Obtained Here with Other Conventional Adsorbents

する官能基単独の挙動だけでなく、吸着剤マトリックス中の官能基の挙動と吸着剤全体の物性を正しく評価することが重要であると思われる。特にアルカリ処理時の官能基の化学変換とそれに付随する吸着剤のマイクロ環境と物性変化を化学的に同定する事が重要であると思われる。

海水からのウラン回収プロジェクトの成否は偏に吸着剤の吸着特性に依存してきた。それは経済的採取に展望を見い出せるような最大吸着速度が得られていなかったからである。しかし信川らのコスト試算³⁾によれば270 µg・U/g 吸着剤/日の吸着速度が得られればウラン回収コストが2万円/kgに達すると報告されており、本報告による吸着速度はこの値を大きく越えている。従って海水ウランの研究は明らかに第2段階に入り、システム全体の研究を推し進める必要がある。即ちこれだけ大きな吸着速度を得るためには100%捕捉率においても2トン/10g 吸着剤に相当する海水を吸着剤に経済的に供給する海水接触システムの開発が必須である。その上でFig. 7に示したいくつかの指標を満たすための着実な歩みが解決の道につながるものと思われる。

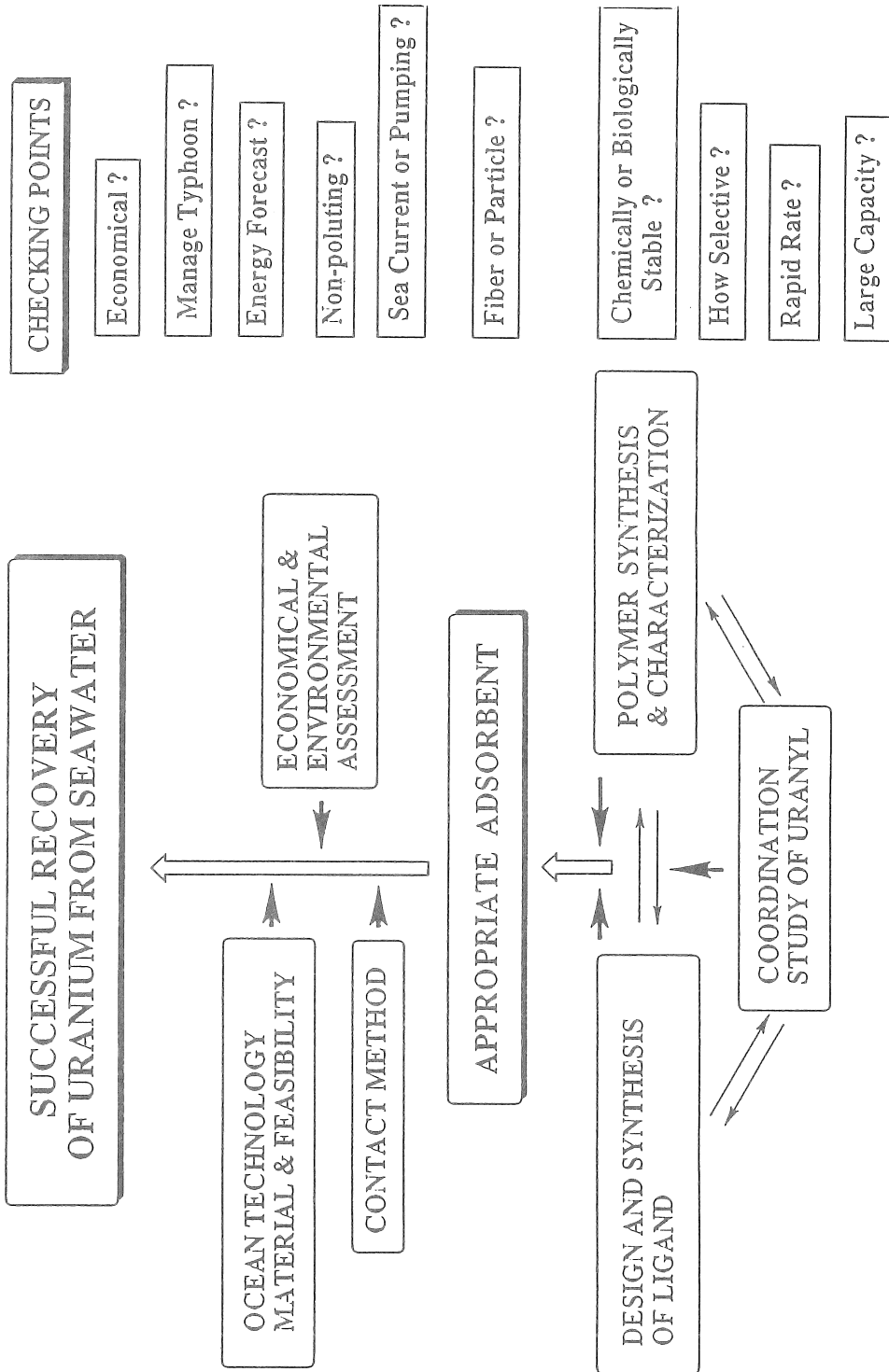


Fig. 7 Prospects of Successful Recovery of Uranium from SeaWater

5. 参考文献

- 1) Y. Kobuke, H. Tanaka, and H. Ogoshi, *Polymer J.*, **22**, 179 (1990).
- 2) a) 小夫家芳明、田中洋充、住田康隆、生越久靖、エネルギー資源研究会第9回研究発表会、(1990). b) Y. Kobuke, Y. Sumida, and H. Ogoshi, *Polymer Preprints, Japan*, 646 (1990). c) Y. Kobuke, Y. Sumida, and H. Ogoshi, 5th International Conference on Polymer Supported Reactions in Organic Chemistry, Abstract p.86 (1990). d) 小夫家芳明、田中洋充、住田康隆、第21回中化連秋季大会、要旨集 402頁(1990). e) 小夫家芳明、住田康隆、永田晴彦、生越久靖、日化第61春季年会、要旨集 1362頁(1991). f) 小夫家芳明、住田康隆、永田晴彦、生越久靖、日本海水学会第42年会(1991).
- 2) 堀隆博、古崎新太郎、須郷高信、岡本次郎、*日化誌*、1071 (1987).
- 3) 信川寿、*エネルギー重点領域研究平成元年度成果報告書*、283 (1990).

Studies on Fiber Adsorbent of Uranium from Seawater

Yoshiaki Kobuke

*Department of Materials Science, Faculty of Engineering,
Shizuoka University, Johoku, Hamamatsu 432*

Abstract

Structural analysis of "so-called" amidoxime polymer has been undertaken and elucidated the imidedioxime structure as a significant component. On the basis of structural informations, a highly efficient uranyl adsorbent was successfully developed.

1,3,5-Tricyanopentane was chosen as a model compound of polyacrylonitrile and its reaction with hydroxylamine was examined by using characteristic chemical shifts of amidoxime and imidedioxime carbons at 155 and 145 ppm, respectively. With use of excess hydroxylamine toward the total cyano content, the reaction course was dependent on the relative ratio $\text{NH}_2\text{OH-HCl/KOH}$, i.e., the acidic condition lead to the formation of imidedioxime, while the basic favored amidoxime. Under the condition of the use of less amount of hydroxylamine, the relative tendency was similar to the above, but the $\text{EtOH/H}_2\text{O}(1:1)$ solvent accelerated the conversion rate of amidoxime to imidedioxime than MeOH.

Polymer structure was analyzed through a ^{13}C NMR spectra under the Cross Polarization-Magic Angle Spin condition. Contrary to the control of reaction pathways observed for the model compounds, the choice of solvent determined the structure of fibrous polymer. Irrespective of acidic and basic conditions, MeOH solvent gave predominantly the amidoxime structure, while $\text{EtOH-H}_2\text{O}(1:1)$ favored the formation of the imideoxime.

Since imidedioxime has already been proved by the author to possess a higher coordinating ability than amidoxime, polyacrylonitrile fiber was treated first with hydroxylamine in $\text{EtOH-H}_2\text{O}(1:1)$ followed by the alkaline treatment. The resulting polymer gave an adsorption rate as high as $650 \mu\text{gU/g}$ adsorbent after one day contact with natural seawater. This value is much higher than the value $150\text{-}200 \mu\text{gU/g}$ adsorbent, obtainable by the conventional amidoxime polymer.