公害防止と繊維の利用*

大 西 俊 次**

1. ま え が き

最近公害対策の一つとしてポリプロピレン繊維をオイルフェンス、ビルジ吸収用に用いられていることが新聞などに報じられている。また各種繊維により作られたフィルターが排気ガス中の微粒子除去に用いられていることはいままでのない。ここでは既存の材料利用による公害対策については重点をおかず、むしろ将来の可能性として“いかなるタイプの繊維がどのように用いることができるか”という点を中心に若干の推論を試みる。

繊維を公害対策に利用する新しい方向は、高分子材料としての可能性の上に繊維という形態のもつ特性が生かされてこれによって生じる実用的効果の探究から得られるであろう。繊維という形態上の特長は、繊維軸方向にかなりの強力をもつこと、可撓性があり、見掛け上の繊維重量当たりの表面積がかなり大きいことなどがあげられる。繊維という形態およびその効能は粉、粒子、フィルムなどと明らかに区別されるはずのものである。最近の高分子加工技術の進歩により、フィルムからも直接繊維化が可能となり、繊維という形態は高分子材料としての性能をより発揮するための手段の一つであることは明瞭であり、ここにまず高分子の特性から生じる可能性から考察を進めよう。

2. 高分子材料としての可能性

2.1 吸着型高分子

活性炭が吸着剤として飲料水の清浄化、工場排水の処理などに用いられているが、この分野に高分子を用いることが試みられている。最も原始的な方法として天然高分子としての“おがくず”を染料工場の排水に加え、残

存する染料を吸着させる。また、海上に浮遊する油類を“わら”に付着させて最後に燃やすなど、脚光をあびた科学以前の対策も原理的にはこの部類に入る。

高分子材料の特性からさらに2つのタイプに分ける必要がある。物理化学において、吸着と吸収は定義を異にし、吸着は吸着と吸収を含んだ表現ということになっており、吸着は固体の表面(界面)現象であって、吸着される分子は1～多分子層を形成し、決して固体内部に入らない。実際には吸着剤といわれるものは多孔質でありミクロ的な孔を有し重量当たりの表面積が著しく大きい。これに反し、吸収は、固体の表面から吸収される分子は固体内部に拡散し、固体構造の変化を生じる。固体が吸収するか否かは、分子間相互作用係数または溶解パラメーターなどで表現される分子間力が問題となり、さらに吸収能の大小は固体中の分子集合状態も重要な影響をもつ。

高分子材料を用いて有機化合物を吸い取らせるとき、吸着を完全に分けて考えることができないが、できるだけ重量当たりの表面積が大きくなるよう試みられた材料は吸着剤であり、分子間の親和力によって期待されるものは吸収剤として取り扱うことができる。さらに高分子材料として固体の表面のぬれ特性(なじむこと)が良好なことから起こる毛細管凝集、または相手物体が粘度が高いために起こる付着現象は別の分類とすることができよう。

a. 吸着型高分子

最近 スチレンとジビニル ベンゼンを共重合させ、共重合反応を例えばオクチルアルコールのようなモノマーは可溶であるが、重合体(ポリスチレンとして)は不溶の溶剤中に行なうことによって重量当たり表面積の大き

* The Prevention of Public Nuisance by Fibers.

** T. Onishi, 工業技術院繊維工業試験所

い材料が市販されつつある (Amberlite XAD-2 etc.)¹⁾ これは ジビニル ベンゼン によって分子間架橋させ、多孔質状態を溶剤によって壊されないよう不溶化させたポリスチレンとして考えることができる構造のものであり、巨大網構造 (Macro Reticular) と称されている。同様の目的で行なわれた実験として、シリカゲル上でジアリルイタコネート、エチレン グリコールジメタアクリレートなどを重合し、重合後、酸でシリカゲルを溶かし、多孔質のレプリカ型吸着剤を得る試みなどあり、第1表に巨大網構造型高分子と他の吸着剤などとの表面積などの比較を示す。また、これらの材料の吸着実験によれば、吸着物質の誘電率が小さいほど多く吸着される傾向がみられる。³⁾

(第1表) 各種吸着剤の性能

吸 着 剤	表面積 (m ² /g)	孔径 (Å)
活 性 炭	約 1000	10~20
シ リ カ アル ミ ナ	約 350	33~150
シリカゲル	約 650	15~100
Amberlite XAD-2	300	平均 90
XAD-1	100	平均 200

第1図はレプリカ型の吸着剤の吸着特性が示されてある。²⁾ これらは吸着すなわち表面積を大きくすることによって達成されるはずのものであるにもかかわらず、相手

(第1図) エチレングリコール ジメタアクリレートレプリカゲルによる吸収液量

の分子の差異によってかなりの吸着量の差があり、分子間力が影響しているものと思われる。活性炭は吸着・脱着 (再生) のプロセスを繰り返すことによって吸着能の低下を生じるが、高分子材料の吸着剤にもこのような目づまり的の現象がないという保証はない。

b. 吸収型高分子

シビニル ベンゼンで架橋したポリスチレンは、架橋度が低いときベンゼン液中で著しく膨潤することはよく知られている、これはベンゼン可溶のポリスチレンが、架橋されることによって、形態を保っているために起こる現象である。溶媒可溶の高分子の分子を互いになんらかの方法で結びつけ網状構造また同様の効果のある構造とすることによって可溶性溶媒中で膨潤度の著しい材料となり、不溶化現象が起こる。

結晶性高分子についても結晶が架橋と同様の分子間の結合を形成することになり、結晶を溶かさな程度の溶解力を持った溶媒中で膨潤する。このほか、幹ポリマーが溶媒に親和性がなくとも、枝構造が溶媒に対し親和性の著しいグラフト化合物なども、枝構造に親和性のある溶媒に対し膨潤性を示す。膨潤度は架橋度、結晶化度、幹ポリマーおよび枝ポリマー構造の分子長、枝分れ、分子集合状態などによっても異なるが、原理的には、架橋度、結晶化度の低いことが膨潤度を大きくする因子である。さらに溶剤が高分子を溶解する能力の指標として用いられる溶解性パラメーター (分子凝集エネルギー/単位体積) の近似する高分子と溶剤の組み合わせであることが必要である。

新規高分子材料についても原子団グループについて各原子団グループの凝集エネルギーの加算によって一応推定することも可能である。⁴⁾ 原理的には特定の溶剤などを吸収するために架橋物を用いることはできるが、実験的に可能性を証明したり、また実用を目的としたような研究報告はあまり多くない。

(第2図) NN'-メチレンビスアクリルアミドで架橋したポリアクリルアミドの脱水能力

ポリアクリルアミドは水溶性の高分子であるが、 N,N' -メチレンビスアクリルアミドで架橋した材料を用い、吸湿、吸水剤として用いる試みがあり、第2図の示すごとく結晶水を含む硫酸銅とともにデシケーター中に放置し、硫酸銅の結晶水が奪われることによる重量減少から比較すると、この材料は硫酸、塩化カルシウムなどに匹敵する脱水力をもっていることを示している。⁵⁾

スチレングラフト繊維はベンゼンなど芳香族炭化水素、塩素化炭化水素の収着剤として用いることができる。このタイプの繊維の収着能はグラフト率によって異なり、また幹ポリマーの種類によっても異なる。

ポリプロピレン繊維、ナイロン繊維などにグラフトした繊維の膨潤度を第3図に示す。これらの繊維の平衡膨

(第3図) スチレングラフト繊維のベンゼン中 (30°C) の膨潤

潤に達する速度はかなり早く室温で 40 min くらいであり、この傾向はスチレングラフト繊維についてはベンゼン、トルエンなど、比較的低沸点化合物について共通した現象である。(一般に溶剤の分子量が大きくなると膨潤速度は遅くなる傾向がある) これらの繊維を用いエマ

(第4図) エマルジョン中における吸収
(試料スチレングラフト繊維)
(グラフト率 54.2%, 重量 2.0143 g)

—•— ベンゼン濃度 2%, 100cc
---×--- ベンゼン濃度 2%, 50cc

ルジョン中のベンゼンの吸収速度を測定した結果が第4図であり、かなり有効であると思われる。炭化水素など石油系溶剤に対してはブタジエンなどをグラフトした材料が有効であり n -ヘキサン中の膨潤度の傾向を第5図に示す。このタイプの繊維も平衡膨潤に達する速度は前者と同様に早い。

(第5図) ブタジエングラフト繊維の n -ヘキサン中の膨潤 (30°C)

繊維状グラフト物は、膨潤度に限界があるが、強さ、見掛け上の表面積の広いことなどの点で実際の取り扱いに耐えるであろう。

c. 付着力の著しい材料

固体表面に液体が付着する現象は、ぬれ現象と呼ばれ、

a: 拡張ぬれ θ_a : 前進接触角
b: 浸漬ぬれ θ_r : 後退接触角
 θ : 接触角

(第6図) ぬれと接触角

水中に分散する油滴が高分子材料の表面に付着する機構も、ぬれ現象に属する。付着によって特定物質を分離したり、回収する方法は原理的には“拡散ぬれ”と“浸漬ぬれ”現象に基づくものであろう。拡散ぬれとは、ガラス板上にアルコールなどを滴下するとたちまち薄い層となる現象で、浸漬ぬれとは和紙や布の上に水を落とすと浸みこむ現象である。この両者の間に表面張力、界面張力のありかたが異なり、固体表面に液滴を落としたとき液滴と固体表面の接する角度(接触角)について、前者は0°であるが後者は90°以下であれば浸みこむことがで

(第2表) 高分子物質などの液体に対する
接触角(度)

液体物質名	ヘキサデカン	ベンゼン	ベンゼン中における水
パラフィン	27		189
ポリエチレン	拡張	<5	
ポリスチレン	24	11	

きる。第6図は拡散ぬれと浸漬ぬれの状態の差異を示した。

第2表に若干の高分子と液体の接触角を示した。この結果からポリエチレンは脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素類によって拡散ぬれが起きやすいことを示している。また、ポリエチレン材料の細孔または材料間のすき間へ水が拡散ぬれを起こさないであろうことも示している。

ポリエチレンと類似のポリプロピレン繊維についても同様のことがいえる。またポリスチレンもこれに近い。

海面などの水面に浮んだ重油やビルジを処理するため、ポリプロピレン繊維、ポリエチレン材料などをオイルフェンス、オイルアブソーバーに用いる試みなどは、このようなぬれ現象の応用である。市販のこれらの繊維材料の石油系溶剤に対する吸収能はせいぜい10%台であるが、新聞などには材料の重量当たり5〜6倍、時には30倍を吸収するなどと綿状、フォーム状物について報じられている⁸⁾、これはほとんどが付着によるものとみられる。油類

(第3表) 市販高分子皮膜に対する
滴形法による水との接触角(35°C)

皮膜の種類	θ_a	θ_r	θ
塩化ゴム	94	35	68
マイラー	90	44	69
硬質塩化ビニル	98	29	68
軟質塩化ビニル	94	49	73
ネオプレン	112	20	73
高圧ポリエチレン	105	58	81
シリコンゴム	111	69	90
ポリプロピレン	101	82	91
テフロン	118	91	104

注) 文献9)より $\theta_a > 90^\circ$ のものを選んだ

に対する接触角が 90° 以下で、かつ水に対し 90° 以上の材料ならば拡散ぬれを含まぬ、浸漬ぬれだけで吸いすることは可能であろう。しかし接触角の測定も表面のあらさが問題であり、混ぜものなどによっても異なるであろう。参考のために別の接触角の測定結果を第3表に示す⁹⁾。ポリプロピレンの比重が水よりも軽いということを無視すれば、他の材料によって(水に浮かす方法を別に

考えれば)可能であろう。また紙などについて表面処理を行なえば可能性があり、紙に吸い取らしてあとで燃やす方法についても検討されている。

d. 官能基導入による収着性向上の試み

収着現象も、分子間凝集エネルギーに関係した現象であるから、分子と分子の間の凝集エネルギーを向上できると思われる原子団の導入、増加によって収着力が向上するであろうことは一応推測できる。しかしこのような方法によって、収着剤をつくらうという試みは多いとはいえない。

オキサゾリン環を側鎖にもつ高分子は吸着用高分子と

呼ばれている¹⁰⁾、この種の高分子はフェノール類と水素結合を生じ、選択的にフェノールを吸収する。また臭化メチルに対しても吸収能を示し、2-オキサゾリン環を有するエポキシ化合物とスチレンの共重合体について臭化メチルの吸収を測定した結果オキサゾリン環1個に対し1/10〜1/25個の臭化メチルが吸収されている¹¹⁾。またポリビニルアルコールは界面活性剤を吸収するがさらにアセチル基の導入および増加によって吸収能が増大する¹²⁾。

2.2 膜透過による方法

この方法は逆浸透法と呼ばれている方法で、アセテートの特殊な膜を用い膜の分子的網目をコントロールして製造されている。この膜をセットし、塩酸を含む液を30〜170 kg/cm²の圧力で透過させることによって、塩類や有機化合物の除去が行なわれる。除去できることに対する理論的説明の一つとして、膜内に液のニュートン

(第7図) 各種膜の塩素イオン除去率

(第 8 図)

流が発生しない程度の孔があり、その内面で水分子が吸着される。水分子は吸着の座を移動して膜内を拡散できるが、塩類は吸着の座がないために膜内を透過することが困難になるという考え方である。この方法の最大の欠点は網目がつまりやすく、膜が破れやすいことであり、この対策として液の透過方向に対し前側は網目を密に、かつ薄い層とし、裏側は目の荒い丈夫な層をつくるなどの試みがありすでに製品化されているらしい。¹³⁾

2.3 逆浸透法用繊維

含水アセテート中空繊維を製造し（孔は通っている）第 8 図のごとく一端を固定し、繊維外部に液を流し、繊維内部より塩類などの除去された液を取り出す装置を Du pont 社が開発中といわれる。この方法で海水の真水化が可能である。^{19,20)}

2.4 化学反応を利用する方法

最近、高分子に官能基を導入し、従来低分子間で行なわれている化学変化を、高分子—低分子間で反応を行なわせる試みが多い。さらにあらかじめ反応しやすい官能基を側鎖に与え、特定の低分子化合物と反応させさらに離脱させることによって、低分子化合物の分離、除去、回収などを行なおうとする試みがある。このような高分子は従来の繊維、プラスチック用の高分子が、熱、溶剤、酸、アルカリなどに対し、より安定なものがよいとされていたのに対して、逆に不安定なものである。実際上の使用からは、特定の条件で特定の反応が可逆的に進め得るものが本テーマにふさわしいものであろう。

低分子間の反応を高分子と低分子間で行なわせることの利益は、高分子を固相またはそれと類似の状態におくので反応する位置を装置内で固定化することができ、さらに場合によって隣接原子団のため反応の速度が早くなる。また従来分離できにくい反応のうち的一方のみ生成するなどの反応が起こる。新反応が期待されるなどである。特に大量の液体中に微量溶けたものとの反応などは生成物が可溶のときは分離ができないが、高分子材料を

用いると生成物が高分子に固定されて分離が容易となる。

この型の材料としてはイオン交換樹脂がすでに各種工業用水の処理に用いられている。イオン交換樹脂は、水溶液中の無機塩類を除去するだけでなく、低分子の反応の触媒、たとえば加水分解における、酸、アルカリ触媒と同様の反応効果をもっている。¹⁴⁾ イオン交換繊維についてもすでに検討されている。さらにこの分野の高分子として公害対策に利用可能のものは酸化還元型高分子で、この種の高分子が史上に登場したのはかなり古い(1907)が、注目されはじめたのは最近のことである。典型的な例について説明すれば下に示したごとくである。

このような高分子の製法の一例として、ポリスチレン (I) を出発物質としてクロロメチル化し (II) さらにベンゾキノン、ハイドロキノンと反応させれば酸化還元型高分子 (III, IV) が得られる。¹⁵⁾

これらの反応をスチレン—ジビニルベンゼン共重合体巨大網型高分子に対し行なった材料を用いて、水中に含まれる酸素の除去速度を第 9 図に示す。

これらの材料は産業用水の酸素量の除去などにも使えるかも知れない。リガンド高分子とは高分子と錯塩の組み合わせで無機化学、分析化学ではなばなく発展した錯塩化学から得られた知識を基にしてキレート結合（錯結合）の可能な有機原子団を高分子の側鎖に入れ、各種金属イオンや有機化合物と錯結合を（できれば）可逆的

(第9図) ハイドロキノン型高分子による
水中の酸素除去速度

につくることが可能な高分子のことである。その一例としてエチレンジアミン四酢酸(EDTA)をモデルとした高分子としてポリスチレンをクロロメチル化した高分子(I)より(II)の高分子を合成し、この材料により Cu^{2+} イ

(第10図) Cu^{++} の吸着, PH および濃度の影響

オンの吸着反応を第10図に示す。高分子によるキレート^{16,17)}の形成は決して目新しいことではなく、染色においても古く知られている方法である。また数年前ポリプロピレン繊維の染色法として非常に注目された方法もポリプロピレンにステアリン酸ニッケルなどを混ぜ紡糸し、そのニッケルと染料分子を錯結合させる方法であった。水溶液中の特定金属イオンの回収、除去にこの種の高分子、繊維などの使用が研究の対象となるであろう。酸化還元型、リガンド型高分子についてすでに総説として詳しく紹介されているので、ここではこれ以上ふれない。

3. 繊維としての応用

これまでの紹介は主として高分子としての利用法で引用した文献も繊維とは限らないが、これらの利用法を繊維形態として行なう可能性が大きい。表面積を例にとれば天然の高分子(木綿)は重量当たり約 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ の表面積を有し、巨大網高分子とけたは同じであるが、大きい表面積をもつことによって繊維形態は損なわれない。また反応性高分子は染色において、反応性染料、キレート形成反応など、反応する分子量は低いが、古くから実用化されている問題でもある。そして合成繊維の改質技術として染色性のある原子団を導入するために、共重合、グラフト、ブロック共重合などの高分子反応の応用がすでに実用化されている。要は染色性ある原子団の代わりに、収着性や反応性を有する原子団を繊維という形の高分子材料に導入すればよく、さらに実用繊維、特に衣料用繊維とは異なり実用性が、特定の機能において優秀であればよいのであるから、洗濯、退色、風合いなど多数の項目について検討する必要がないので実用化については衣料用繊維より困難な点は少なくなるであろう。

3.1 フィルターとしての利用

反応型、収着型繊維を適当な編目として織ったり、またはあらかじめ適当な編目として織られた織布に反応基、収着基を与えた材料を、フィルタークロスと同様に用いることができる。たとえばスチレングラフト織布(メリヤス)を水平にセットしたガラス製容器を用いて、ベンゼンエマルジョン液を濾過すると、一定量までベンゼンは除かれる。

(第11図) 船舶による公海上の油処理

また収着用繊維の利用方法として、海面上にひろがった原油、重油を対象として(第11図)これらの繊維製品を船舶などで曳航し、繊維を引き揚げ収着油を分離し繊維を再生し、分離した油は回収、または燃料として用いることにより(第12図)油類を海面より特別な処理剤¹⁸⁾を用いずに除去する方法の提案があり、特にこの方法は従来除去困難といわれている薄い油の層に対し有効であると思われる。第13図は薄い油層をデカリン約0.4