

環境保全と高分子

熊本大学工学部教授 野 中 敬 正

1. はじめに

科学技術の進歩とともに、人類は快適な生活をおくれるようになった。しかし、人類が文化的生活を享受できるようになるとともに、水および空気の汚染をはじめとする自然破壊および地球汚染が進行し、気がついた時には、各種の公害が発生し、人間、自然および地球に大きなダメージを与えていた。今こそ、我々は、未来の人類に住みよいすばらしい地球を残すために地球の環境保全を真剣に考えねばならない時期ではないだろうか。

いくつかの技術の進歩および素材開発の中で、戦後急速に発達したものの1つに、プラスチックと呼ばれる高分子の開発がある。プラスチックは、従来の金属、ガラス、木材などに代わる新素材として開発され、その特徴である軽い、強い、成形しやすいために、日常の生活用品のみならず、交通およびエレクトロニクス関係の材料としても広く利用されてきた。また高分子は、そのような汎用性高分子としてのみならず、古くはイオン交換樹脂として、また近年はフォトレジストなどあらゆる分野で機能性高分子として利用され、我々の生活の向上に貢献してきた。しかし、近年、それらのプラスチックの特徴が逆に欠点になり、すなわち使用済みのプラスチックが容易に分解せず、地球上にプラスチック公害として、環境汚染を起こして社会問題とな

っている。このように高分子は、我々、人間生活の向上に大きな貢献をしてきたと同時に、環境汚染を起こすなどの負の貢献をしてきたことも事実である。また最近大都市における人口集中に基づく生活排水および工場排水による河川、湖および海の汚染などの水環境汚染が進行している。水は人間のみならず地球上のあらゆる生物にとって必用欠くべからざるものであり、きれいな水を確保するための技術開発は、今後重要な社会的課題である。

本報では、環境保全、とくに水にかかる環境保全に高分子がどのように利用されているか、また今後さらにどのようにして環境保全に役立つ高分子が開発されるべきか、高分子構造および機能発現機構などを含めて考えてみることにする。

2. 水処理のための高分子

2. 1 高分子凝集剤

高分子凝集剤は高分子の有する凝結作用 (coagulation) と凝集作用 (flocculation) を利用して、液中に分散した微細粒子を集めるができるので、水中の懸濁粒子の除去に利用される。上水道で用いられる凝集剤としては無機凝集剤の硫酸アルミニウムが一般的である。しかし下水処理や工場排水の処理には、無機凝集剤と併用して高分子凝集剤が広

表1 おもな合成高分子凝集剤¹⁾

凝集剤	構造式	電荷	分子量
ノニオン系 ポリアクリルアミド	$\text{--CH}_2\text{--CH} \xrightarrow{\text{n}}$ CONH_2		数百万 ~ 千万
ポリエチレンオキシド 尿素-ホルマリン樹脂	$\text{--CH}_2\text{CH}_2\text{--O} \xrightarrow{\text{n}}$ O $\text{--CH}_2\text{NHCONH} \xrightarrow{\text{n}}$		数百万 数百万 数千
アニオン系 ポリアクリル酸ナトリウム (またはアクリルアミド-アクリル酸ナトリウム共重合物)	$\text{--CH}_2\text{--CH} \xrightarrow{\text{n}}$ COO^-Na^+	小 ↓ 大	数万 ~ 数百万
ポリアクリルアミド部分加水分解物	$\text{--CH}_2\text{--CH--CH}_2\text{--CH} \xrightarrow{\text{n}}$ COO^-Na^+ $\text{--CH}_2\text{--CH} \xrightarrow{\text{n}}$ $\text{CONHCH}_2\text{SO}_3\text{Na}^+$	小 ↓ 大	数万 ~ 修百万
スルホメチル化ポリアクリルアミド	$\text{--CH}_2\text{--C} \xrightarrow{\text{n}}$ / \/ $\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{N} \begin{matrix} \text{R}^2 \\ \diagdown \\ \diagup \end{matrix} \text{R}^3$	小 ↓ 中	数万 ~ 数百万
ポリアミノアルキル(メタ)アクリレート	$\text{--CH}_2\text{--CH} \xrightarrow{\text{n}}$ R^1 $\text{--CH}_2\text{--C} \xrightarrow{\text{n}}$ / \/ $\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{N} \begin{matrix} \text{R}^2 \\ \diagdown \\ \diagup \end{matrix} \text{R}^3$	小 ↓ 中	数万 ~ 数百万
ハロゲン化ポリビニルピリジニウム	$\text{--CH}_2\text{--CH} \xrightarrow{\text{n}}$ R $\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--N}^+ \text{X}^-$		
ハロゲン化ポリジアリルアンモニウム	$\text{--CH}_2\text{--CH} \xrightarrow{\text{n}}$ R $\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--N}^+ \text{X}^-$		
カチオン系 ポリアミノメチルアクリルアミド	$\text{--CH}_2\text{--CH} \xrightarrow{\text{n}}$ $\text{CONHCH}_2\text{N} \begin{matrix} \text{R} \\ \diagdown \\ \diagup \end{matrix} \text{R}$		
ポリビニルイミダゾリン	$\text{--CH}_2\text{--CH} \xrightarrow{\text{n}}$ $\text{N} \begin{matrix} \text{NH} \\ \diagdown \\ \diagup \end{matrix} \text{NH}$	小 ↓ 中	数万 ~ 数百万
キトサン	$\sim \text{O} \begin{matrix} \text{H} \\ \\ \text{O} \end{matrix} \text{--O} \begin{matrix} \text{H} \\ \\ \text{O} \end{matrix} \text{--O} \begin{matrix} \text{H} \\ \\ \text{O} \end{matrix} \text{--NH}_2$ $\text{H} \quad \text{NH}_2 \quad \text{H} \quad \text{NH}_2$ $\text{H} \quad \text{NH}_2 \quad \text{H} \quad \text{NH}_2$ $\text{CH}_2\text{OH} \quad \text{H} \quad \text{CH}_2\text{OH} \quad \text{H}$ $\text{RX}^- \quad \text{RX}^- \quad \text{RX}^- \quad \text{RX}^-$		
アイオネン系	$\text{--CH}_2 \xrightarrow{\text{n}} \text{N}^+ \text{---} \text{CH}_2 \xrightarrow{\text{m}} \text{N}^+ \text{---}$ $\text{RX}^- \quad \text{R}'\text{X}^-$		
エポキシアミン系	$\text{R}'\text{X}^-$ $\text{---N}^+ \text{---} \text{CH}_2\text{CHCH}_2 \xrightarrow{\text{n}}$ $\text{R} \quad \text{OH}$	大	

く用いられている。高分子凝集剤の特徴はこれを少量添加することによって懸濁質の凝集が起り、それによってできたフロックは強じんで沈降速度が大きいことがある。この特性を利用して、水処理において主として懸濁液の凝集沈降およびスラッジの脱水に用いられている。従来使用されているおもな合成高分子凝集剤を表1¹⁾に示す。高分子凝集剤には、カチオン性、アニオン性およびノニオン性凝集剤がある。

(a) 凝集作用

通常、高分子凝集剤としてポリアクリルアミドおよびその変性物がよく用いられている。しかし水中に存在している懸濁質の多くが負の電荷を有しており、カチオン性高分子凝集剤が有効であることが多い。すなわち、カチオン性高分子の添加により、懸濁粒子上の負の電荷が中和され、懸濁粒子は凝結しやすくなり、かつ高分子により懸濁粒子間が橋かけされ大きな凝集体となり、すばやく沈殿するため固液分離が可能になる。凝集作用は分子量の大きいものほど大きい。高分子凝集剤による懸濁質の凝集の模式図を図1に示す。過剰の場合には再分散する。懸濁粒子および高分子上の荷電の大きさはpHや共存イオン濃度などにより変化するため、最適添加量もそれによって変化する。したがって最適添加量は、高分子凝集剤の構造および懸濁質の種類

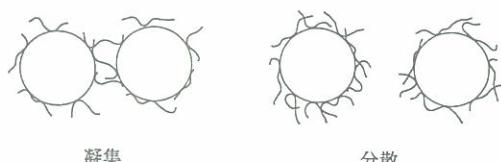


図1 高分子凝集剤による懸濁質の凝集および分散

および懸濁質の存在する環境によっても異なる。

(b) 用途

高分子凝集剤は、紙、パルプ、繊維、食品、金属表面処理など各種工業における水処理、凝集-沈降分離、凝集-浮上分離、凝集-濾過、凝集-脱水などの固液分離、各種の廃水処理などに利用されている。これらの用途に加えて、土壤改良剤、繊維、紙の加工剤、分散剤としても使われる。

また、著者らは水溶性高分子凝集剤でありながら、金属とともに水銀イオンと選択的に錯体を形成して不溶性高分子キレートを形成するポリメタクリル酸ヒドラジドの合成と、その高分子による水銀イオン捕集能について報告した。²⁾

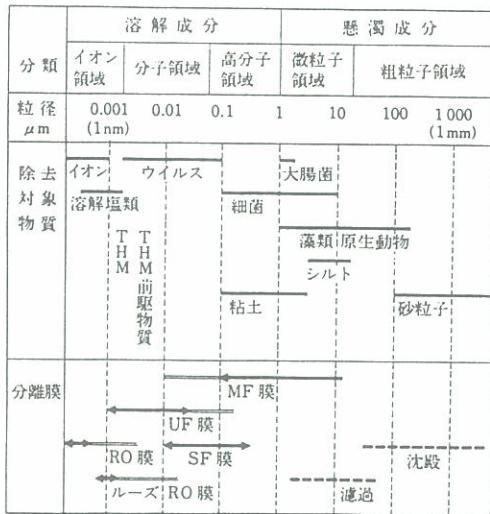
ポリメタクリル酸ヒドラジド（分子量225×10⁴）は、10mg/1のHg²⁺溶液から、98.5%以上のHg²⁺が捕集された。他の金属との混合溶液からもpHを調整することにより、Hg²⁺を選択的に捕集することができた。

今後とも高分子凝集剤は環境保全、公害防止に必要であり、その需要は増大しつづけるであろう。

2. 2 膜

現在、水処理に使用されている膜としては、逆浸透膜、限外ろ過膜およびイオン交換膜などがある。逆浸透膜は海水の淡水化、限外ろ過膜は、水中の高分子、コロイド、懸濁質などの除去、イオン交換膜は、水中のイオンの選択的除去等に使われている。

それらの膜の構造、透過機構および用途などについて述べる。



MF：精密濾過 UF：限外濾過 RO：逆浸透 SF：超濾過
ルーズ RO：低圧逆浸透 THM：トリハロメタン

図2 物質の大きさと分離膜³⁾

(a) 物質の大きさと分離膜

膜によって物質を分離、除去する方法には、膜により物質の透過を制御して物質を分離、除去する方法と膜により溶存物質を積極的に透過させる方法がある。前者は膜のふるい機構によるものであり、水に溶解および分

散している物質の大きさの違いにより分離される。後者は膜と水中の物質の相互作用に依存するものであり、特にイオン交換膜によるイオンの分離などの場合である。

各種の分離、除去対象物質と水処理に使用される膜の関係を図2³⁾に示す。

この中で逆浸透膜はNaClなどを含む溶液から水を選択的に通す膜であるが、物質を通す孔というものは存在しない。限外ろ過膜は0.001~0.1μmの大きさをもつ物質の透過を阻止する膜であり、それ以下の大きさの物質は透過できる孔をもっている。一方、イオン交換膜は膜のイオン交換基を経由してイオンが透過していくもので、孔は存在しない。

現在実用化されている膜の例を表2⁴⁾に示す。

多種類の膜材質からいろいろな方法で孔のあるものから孔のないものまで製造されていることが分かる。ここで非対称膜というのは膜の表と裏が均一ではなく、片方は緻密であり、片方が多孔質構造になっている膜である。

表2 実用化されている分離膜の種類・材質・構造・製法・用途⁴⁾

膜の種類	主な膜材質	膜構造	製法	主な用途
焼結膜	テフロン・ポリエチレン・ポリプロピレン・セラミック・金属	0.2~20μm (平均細孔径)	成形・焼結	懸濁液の濾過・空気濾過
延伸膜	テフロン・ポリエチレン・ポリプロピレン	0.02~5μm (平均細孔径)	一方向延伸・熱固定	空気濾過・有機溶剤の濾過・懸濁液の濾過・透過気化
飛跡一浸食膜	ポリカーボネイト・ポリエルチル	0.02~20μm (平均細孔径)	照射と酸浸食	懸濁液の濾過・微生物含有液の滅菌
非対称形・多孔質相転換膜	セルロースエステル・ポリアミドなど	0.01~10μm (平均細孔径)	高分子溶液キャストと非溶媒による高分子のゲル化	滅菌濾過・水の浄化・透析
非対称相転換膜	セルロースエステル・ポリアミド・ポリスルホン・ポリイミドなど	多孔質支持層の上に均質または微多孔質スキン層	高分子溶液キャストと非溶媒による高分子のゲル化	分子溶液の限界濾過・逆浸透・ガス分離
複合膜	セルロースエルチル・ポリアミド・ポリスルホンなど	多孔質支持層の上に均質高分子膜	多孔質支持層の上に高分子薄膜を析出	分子溶液の限界濾過・逆浸透・ガス分離・透過気化
均質膜	シリコンゴム	均質高分子膜	均質ポリマ押出し	ガス分離・透過程化
イオノン膜	塩化ビニル・ポリスチレン・ポリエチレン・XRレジン・パーカルオロスルホン(カルボン)酸	陰イオンまたは陽イオンの固定解離基をもつ均質・不均質膜	高分子にイオン交換樹脂を混ぜる。または均質高分子膜のスルホン化・アミノ化	電気透析・食塩電解

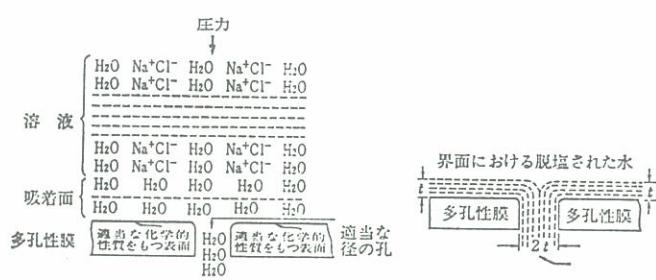


図3 逆浸透膜による水の透過⁵⁾

この構造は逆浸透膜やガス分離膜の特徴である。

(b) 膜透過の機構

ふるい機構による膜分離においては、膜の細孔より大きいものは透過できないので、透過できる物質と分離できる。限外ろ過膜はこの機構で物質を除去する。逆浸透膜は、海水の淡水化に使われる膜であり、海水からイオンでなく、水を選択的に通す膜である。逆浸透膜による水の浸透機構を図3⁵⁾に示す。膜

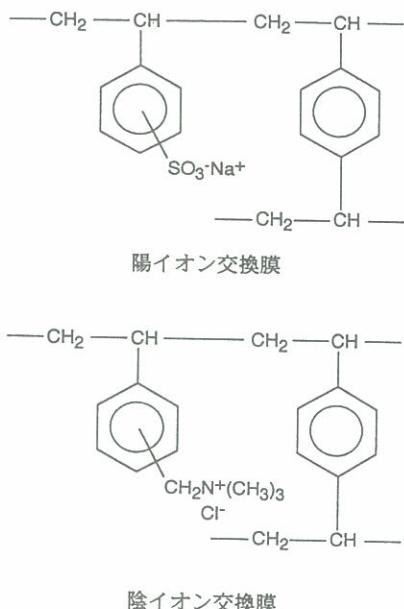


図4 代表的なイオン交換膜の化学構造

の表面に親水性基があり、そこに水が吸着された状態になり、圧力をかけると水は膜を通過するが、イオン性物質は通過せず真水が得られる。膜の素材としては、セルロース系が多い。

イオン交換膜は、正や負の荷電基をもつ高分子膜であり、水溶液中のイオンがその交換基と相互作用して分離される。代表的なイオン交換膜の構造を図4に、またイオン交換電気透析法による海水の濃縮による食塩の製造の原理を図5⁶⁾に示す。この場合の駆動力は電気である。このとき負のイオンは正極に引っ張られ、かつアニオン交換膜を通過できるが、カチオン交換膜は同荷電のため通過できない。このようにしてカチオンとアニオンを分離することができる。カチオン交換膜とアニオン交換膜が交互に並べられているのでNaClの濃縮室と脱塩室が交互にできる。

(c) 水処理における膜の利用

逆浸透膜は、現在海水の淡水化に多く使われているが、水道水中の塩素殺菌によって生

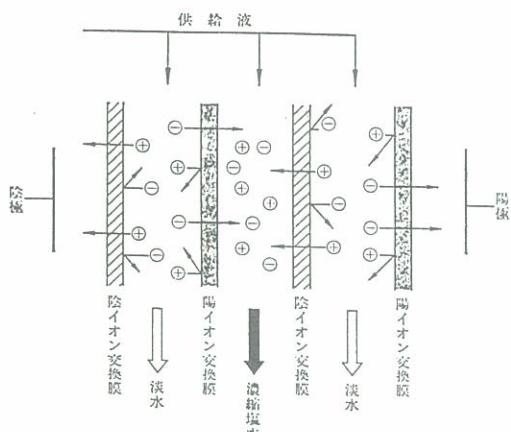


図5 イオン交換膜を用いる電気透析の原理⁶⁾

じるトリハロメタンの生成の防止にも使用されている。すなわち、水道水の殺菌に用いられる残留塩素が水中の有機物と反応して発ガン性物質であるトリハロメタンが生成するので、原水中のトリハロメタン前駆物質となる有機物を除去するためにこの逆浸透膜が使用されている。アメリカ・フロリダ州フォートマイヤー市では、トリハロメタン前駆物質を $50\mu\text{g}/\text{l}$ 以下にするために、低圧逆浸透膜モジュール（直径 8.5 インチ × 長さ 40 インチ）を 2,256 本組み込んで、日産 $45,420\text{m}^3$ の水道水を得ていると報じられている。⁷⁾

限外ろ過膜は、水中に存在する高分子物質の除去ができるため、(1) 食品の製造工程の廃液中からのタンパク質の除去、(2) チーズホーキーの回収、みそ製造時の蒸煮液からのタンパク質の回収と同時に水汚染の回避に使用されている。また自動車や電気製品の塗装には水溶性塗料が広く使われているが、これらを含む廃液に含まれるコロイドの除去に使用され、塗料の回収と同時に公害防止に役立っている。

イオン交換膜は、電気透析法による海水からの製塩、かん水の脱塩などに利用されることを前に述べた。同じ原理を用いて、ニッケルメッキ工程からでる廃液からニッケルが回収されている。これはニッケル回収と同時に廃液より発生する公害を防止することができる。食品分野においては、しょうゆの減塩、牛乳の脱塩による育児用ミルクの製造時などの有機物と無機物との分離に使われている。⁸⁾ また拡散透析にイオン交換膜が使用されている。その原理を図 6⁹⁾ に示す。すなわち、アニオン交換膜を隔てて金属塩を含む酸溶液と水を向流に接触させると、 SO_4^{2-} とともに H^+ はアニオン交換膜を透過できるが、金属イオンは透過しないので酸を回収することができる。例えば、メッキ後の表面処理溶液の廃水、アルマイト加工時の磷酸処理液などから硫酸や塩酸が回収されている。

2. 3 樹脂

(1) イオン交換樹脂

イオン交換樹脂は、古くから研究開発された機能性高分子の一つであり、1935年、B.A. Adams, E.L.Holms によるフェノール樹脂系合成イオン交換樹脂の発明以来、数多くのイオン交換樹脂が製造され、基本的な分離プロセスの一つとして、純水製造、クロマトグラフ分離などに広く使われている。

代表的なイオン交換樹脂は、架橋高分子の樹脂基体に電離基を導入したものであり、高分子電解質ゲルの一種である。高分子鎖に固定化された電離基の対イオンは容易に同符号の他種類イオンと交換され、またイオン交換は外部溶液相に対して独立した一つの相を形成するので、イオン交換によって樹脂層と外

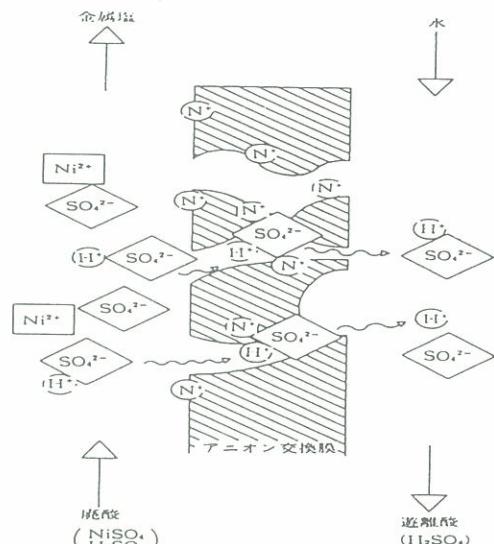


図 6 拡散透析の原理⁹⁾

部溶液との間にイオンの分配が起こり、これが実用的な価値を生み出す基本的な要因となっている。負の固定電荷をもつものが陽イオン交換樹脂、正の固定電荷をもつものが陰イオン交換樹脂である。

(a) イオン交換樹脂の構造

現在使われている代表的なイオン交換樹脂は、ジビニルベンゼンで架橋したポリスチレンを基体とするものである。懸濁重合で得られた球状共重合体にイオン交換基を導入して製造される。懸濁重合方法の違いにより、均質なゲル(gel)型樹脂と任意の孔径をもつ多孔性(macroporous, macroreticular)樹脂がある。イオン交換基としてスルホン酸基をもつ強酸性イオン交換樹脂、カルボキシル基をもつ弱酸性イオン交換樹脂、第四級アンモニウム基を持つ強塩基性イオン交換樹脂および第三級アミンなどをもつ弱塩基性イオン交換樹脂などがある。

(b) イオン交換樹脂の用途

イオン交換樹脂の主な用途は、精製、濃縮、分離である。精製では水処理の場合のように、非イオン性物質中の少量のイオンの捕集除去を行う。また濃縮ではたとえば金属イオンの希薄溶液からの捕集に利用される。イオン交換樹脂に捕集されたイオンは溶離液で処理して濃縮する。イオン交換樹脂の主な用途は脱イオン水の製造であるが、工業用水処理および食品工業においても使用されている。特に、砂糖製造において、熱湯でビート細片から抽出したシンジュース中には、糖分の他に、ビート生産地によっていろいろ変わった非糖分、とりわけアルカリ、アルカリ土類、塩化物イオン、硫酸イオン、ピロリドンカル

ボン酸、アミノ酸等を含んでいる。これらの糖液からの脱塩に使用されている。

またビートとサトウキビからの搾出汁は、元来、無色であるが、空気に触れて次第に変色する。とりわけ生産プロセスの濃縮段階で、一層色素成分が形成する。これらの色素成分の吸着に強塩基性イオン交換樹脂が使用されている。¹⁰⁾

(2) キレート樹脂¹¹⁾

キレート樹脂は、高濃度のアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオンが共存する溶液中の低濃度の重金属イオンを選択的に吸着する能力をもつもので、重金属資源の回収および各種廃水からの重金属イオンの除去などに利用されている。

(a) キレート樹脂の構造と機能

多座配位子が金属イオンと錯形成するとき、図7に示すトリエチレンテトラミンの場合のように環状錯化合物が形成される。この環をキレートと称する。キレート樹脂とは水に不溶な高分子基体に配位子を化学的に固定化したものである。低分子系においては、キレートの形成は、多座配位子に限定されるが、高分子系では単座配位子が固定化された

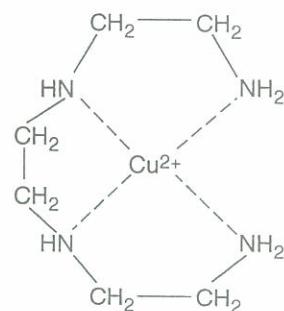


図7 トリエチレンテトラミン- Cu^{2+} 錯体の構造

場合でも複数の配位子が錯形成に関与し、キレート形成が起こる可能性が高い。このため单座、多座を問わず錯形成能を有する官能基を不溶性高分子に固定化して得られる樹脂をキレート樹脂と称している。

高分子基体と配位基は多種多様であり、その組合せは無数であるが、主な高分子基体としてはスチレン-DVB共重合体、アクリロニトリル-DVB共重合体、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、エチレンイミン縮合体などが用いられている。また、イオン交換樹脂の項で述べたゲル型樹脂および多孔性樹脂が、キレート樹脂の基体としても利用されている。配位基の原子のなかで直接金属イオンに結合する原子を供与原子と称するが、ほとんどの市販のキレート樹脂における供与原子は、酸素、窒素、イオウである。市販キレート樹脂の高分子母体と配位基を表3¹²⁾に示す。

(b) キレート樹脂の金属イオン選択吸着性

供与原子の金属イオンへの配位傾向を表4¹³⁾に要約する。これらの配位傾向を参考にすれば、キレート樹脂の金属イオン選択性を概略的に把握できるのみならず、目的とする金属イオン群に選択性を有するキレート樹脂ができることになる。市販キレート樹脂の金属イオンに対する選択吸着性の例を表5¹²⁾に示す。

供与原子はプロトン化反応（水素イオンとの錯形成）も受けるので、キレート樹脂による水相からの金属イオン吸着は、常に水素イオンの吸着と競合関係にある。このためpHの低下とともに金属イオンの吸着量は減少し、あるpH以下では全く吸着されなくなる。金属イオン吸着量のpH依存性は、キレート樹脂の最も重要な性質の一つである。金属吸着量とpHの関係の一例を図8¹⁵⁾に示す。pH依存性

を評価することにより、吸着、溶離、分離の条件を設定できるほか、金属イオン吸着における選択性序列をも決定できる。

(c) キレート樹脂の応用

キレート樹脂の応用分野は多岐にわたる。キレート樹脂の主な応用例としては、微量金属イオンの分析における前処理、分離、濃縮、公害防止対策、製造工程中の不純物の除去ならびに有用金属の回収などがあげられる。ここでは環境保全の立場から公害防止に関連した応用例を述べる。

①各種廃水からの水銀および一般金属の除去

近年、わが国における工場廃水からの重金属イオンの除去については大幅な改善がみられ、表6¹⁷⁾に示す環境基準はほとんど達成されたといってよい状況にある。特に工場廃水では、含まれる重金属の種類が限定されており、その組成も大きく変動しない場合が多いので処理は比較的容易である。

廃水は中和凝集処理、高速ろ過による前処理を行った後に、キレート樹脂カラムに通液される。最近では、中和凝集処理による水銀の除去が困難なため、高分子重金属捕集剤を用いる前処理が行われている。高分子重金属捕集剤は、水溶性の高分子キレート化剤であり、重金属と選択性的に錯形成して不溶性高分子キレートを形成する。この方法によれば、キレート樹脂カラム通液前の重金属濃度が中和凝集処理に比べて格段に減少し、キレート樹脂カラムへの負荷が軽減される。高分子重金属捕集剤とキレート樹脂を併用する手法により、ゴミ焼却場からの廃水処理効率を格段に改善した例が報告されている。¹⁷⁾ 前処理さ

表3 キレート樹脂の種類¹²⁾

ドナー原子	配位基	商品名	メーカー	高分子基体(架橋剤)
	 イミノ二酢酸型	ダイヤイオン CR-10 エボラス MX-10 スミキレート MC-30 Dowex A-1 Chelex 100 Duolite ES466 Lewatit TP207, 208 Amberlite IRC-718 Wofatit MC-50 Ligandex I Permutit S-1005 スミキレート MC-75 ユニセレック UR-10~50 エボラス RA-1	三菱化成 ミヨシ油脂 住友化学 Dow Chemical *1 Bio-Rad *2 Diamond Shamrock *3 Bayer *4 Rohm & Haas *5 CKB *6 Reanal Permutit 住友化学 ユニチカ ミヨシ油脂	ポリスチレン(DVB) 〃 〃 〃 〃 〃 〃 〃 〃 〃 〃 〃 ポリアクリル(DVB) フェノール樹脂 〃
N お よ び	 イミノプロビオニ酸型	エボラス MX-8, 8C	〃	エボキシ樹脂
O	 アミノリン酸型	Ligandex E	Reanal	ポリスチレン
	 アミドキシム型	エボラス MX-2, K-1 Duolite ES467 ユニセレック UR-3300 スミキレート MC-95	ミヨシ油脂 Diamond Shamrock ユニチカ 住友化学	ポリスチレン 〃 フェノール樹脂 ポリアクリル
	 8-ヒドロキシキノリン型	ダイヤイオン CR-50 Duolite CS-346	三菱化成 Diamond Shamrock	ポリアクリロニトリル(DVB) 〃
	 クリプタンド型	Spheron Oxine	Lachema	ポリメタクリル酸ヒドロキシエチル(ジメタクリル酸エチレン)
	 グルカミン型	Kryptofix221B, 222B	Parish *7	ポリスチレン(DVB)
O	 リン酸型	ダイヤイオン CRB-02 Amberlite IRA-743 ユニセレック UR-3500	三菱化成 Rohm & Haas ユニチカ	ポリスチレン(DVB) 〃 フェノール樹脂
	 多価フェノール型	Duolite C-63 Bio-Rex63	Diamond Shamrock Bio-Rad	ポリスチレン(DVB) 〃
N	 ポリアミン型	SB PF	北越炭素 〃	フェノール樹脂 〃
	 ポリアミン型	ダイヤイオン CR-20 〃 CR-40 スミキレート MC-10	三菱化成 〃 住友化学	ポリスチレン(DVB) ポリエチレンイミン ポリアクリル(DVB)

表3 (つづき)

ドナー原子	配位基	商品名	メーカー	高分子基体(架橋剤)
N	—NH(CH ₂ CH ₂ NH) _n H ポリアミン型	ユニセレック UR-3900 エボラスK-6	ユニチカ ミヨシ油脂	フェノール樹脂 エポキシ樹脂
	大環状アミン型	エボラスK3, 60, 70	〃	ポリスチレン(DVB)
	—CH ₂ —CH  ピリジン型	スマキレート CR-2	住友化学	ポリビニルビリジン(DVB)
S	—SH チオール型	Dowex XFS4195, 4196, 43084	Dow Chemical	ポリスチレン(DVB)
N お よ よ び S	—NHC(S)SH ジオチカルバミン酸型	スマキレート Q-10R エボラス Z-7 ALM125, 525	住友化学 ミヨシ油脂 日本曹達	ポリアクリル(DVB) フェノール樹脂 〃
	—CH ₂ SC(=NH) ₂ イソチウロニウム型	Ionac SR-3 Srafion NMRR	Ionac Sybron Ayalon	ポリスチレン(DVB) 〃
	—HN—HN —N=N ジチゾン型	MA	北越炭素	フェノール樹脂
	—NH—C(=S)—NH ₂ チオ尿素型	ユニセレック 120H Lewatit TP214	ユニチカ Bayer	フェノール樹脂 ポリスチレン(DVB)

販売会社：*1室町化学、*2バイオラドジャパン、*3住友化学、*4三井東圧ファイン、*5オルガノ、*6大日興産、*7関東化学
注）ジビニルベンゼン

表4 ドナー原子の金属への配位傾向¹³⁾

ドナー原子	金 属
O ⁻ >N	Mg, Ca, Sr, Ba, Ga, In, Tl, Ti, Zr, Th, B, Si, Ge, Sn, V(V), V(IV), Nb, Ta(V), Mo(V), U(VI), U(IV), Fe(III), Co(II)
O ⁻ ≡N	Be, Cr(III), Fe(II), 白金属元素
O ⁻ < N	Cu(I), Ag(I), Au(I), Cu(II), Cd, Hg, V(III), Co(III), Ni(II)
S>O	Cu(I), Ag(I), Au(I), Hg(I)
O>S	Be, Cu(II), Au(III) およびその他のほとんどすべての金属

表5 市販キレート樹脂の金属イオンに対する選択吸着性の例¹²⁾

キレート形成基	商品名	選択吸着性 ^{a)}
(一般重金属吸着用樹脂)		
イミノ二酢酸型	ダイヤイオン CR-10	$Hg^{2+} > Cu^{2+} > Pb^{2+} > Ni^{2+} > Zn^{2+} > Co^{2+} > Mn^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+} > Ba^{2+} > Sr^{2+} \gg Na^+$
	ユニセレック UR-10	$Hg^{2+} > Cu^{2+} > Al^{3+} > Fe^{3+} > Ni^{2+} > Pb^{2+} > Cr^{3+} > Zn^{2+} > Cd^{2+} > Mn^{2+} > Ca^{2+} > Na^+$
	エポラス MX-10	$Hg^{2+} > Cu^{2+} > Fe^{3+} > Ni^{2+} > Pb^{2+} > Zn^{2+} > Cd^{2+} > Mn^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+} \gg Na^+$
	スマキレート MC-30	$Cu^{2+} > Ni^{2+} > Zn^{2+} > Co^{2+} > Cd^{2+} > Fe^{2+} > Mn^{2+} > Ca^{2+}$
イミノプロピオニ酸型	エポラス MX-8	$Hg^{2+} > Cu^{2+} > Pb^{2+} > Cr^{3+} > Al^{3+} > Co^{2+} > Zn^{2+} > Cd^{2+} > Ni^{2+} > Ca^{2+} \gg Na^+$
アミノメチルホスホン酸型 (アミノリン酸型)	Duolite ES-467 エポラス MX-2	$Pb^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Ca^{2+} > Cd^{2+} > Ni^{2+} > Co^{2+} > Pb^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+} > Cd^{2+} > Ni^{2+} > Co^{2+} \gg Na^+$
ポリエチレンポリアミン型	ダイヤイオン CR-20	$Hg^{2+} > Fe^{3+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Cd^{2+} > Ni^{2+} > Co^{2+} > Ag^+ > Mn^{2+}$
(水銀吸着用樹脂)		
ジオカルバミン酸型	スマキレート Q-10R エポラス Z-7 ^{b,c)}	$Hg^{2+}, Au^{3+}, Ag^+ \gg Pt^{4+} \gg Cd^{2+}, Pb^{2+}$ Hg^{2+}, Au^{3+}, Ag^+
チオ尿素型	水銀吸着樹脂 MA ^{c)}	$Hg^{2+} > Ag^+ > Au^{3+} > Pt^{4+} > Cu^{2+} > Pb^{2+} > Bi^{3+} > Sn^{2+} > Zn^{2+} > Cd^{2+} > Co^{2+} > Ni^{2+}$

a) この序列は溶液相の条件（共存無機陰イオンの種類とその濃度、pHなど）によって変化する場合がある。

b) ディオカルバミン酸基のほかにチオール基（-SH）も有する¹⁴⁾。

c) 吸着選択性は文献14より引用。

れた廃液は、まず水銀吸着用カラムに通液される。これは、一般重金属カラム再生時の溶離液中に水銀が混入するのを防ぐためである。水銀を吸着した廃樹脂はばい焼処理され、水銀は回収される。大学・研究機関・病院などでも重金属を含む廃液は同様の方法で処理されている。

②特定金属成分の除去・回収

重金属の種類、組成が限定されている生産工程においては、環境汚染防止および資源の有効活用の双方の観点から、特定成分を選択的に吸着するキレート樹脂が望まれる。特定の重金属成分の除去・回収に応用された若干例を紹介する。

亜鉛およびニッケルめっきにおいては、鉄分の溶出蓄積による光沢不良、密着性不良などが問題となる。鉄に高選択性的なキレート樹

脂は、メッキ廃液からの除鐵に有効である。従来、鉄分が蓄積しためっき浴は中和凝集沈殿法などにより処理され廃棄されていたが、

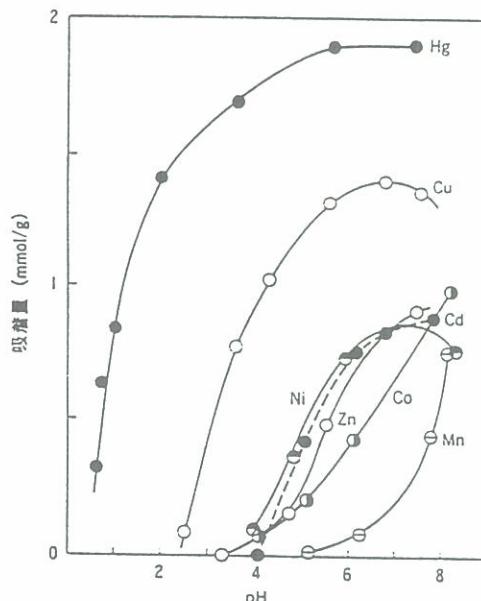
図8 TTAを有するキレート樹脂における金属イオン吸着量と水相のpHの関係¹⁵⁾

表6 総理府令による重金属についての排水基準¹⁶⁾

有害物質の種類	許容限度
カドミウムおよびその化合物	1リットルにつきカドミウム 0.1mg
鉛およびその化合物	1リットルにつき鉛 1mg
6価クロム化合物	1リットルにつき 6価クロム 0.5mg
ヒ素およびその化合物	1リットルにつきヒ素 0.5mg
水銀およびアルキル水銀そのほかの水銀化合物	1リットルにつき水銀 0.005mg
アルキル水銀	検出されないこと

キレート樹脂による除鉄法の開発により、亜鉛、ニッケルの有効利用が可能になった。

また廃触媒、電子部品の王水浸出液からの金、白金パラジウムの回収、さらには銀および銅電解液からの各種重金属の除去などにも利用されている。特定成分の除去・回収への応用例を表7¹²⁾¹⁴⁾¹⁸⁾に要約する。

キレート樹脂は重金属成分の除去に留まらず、陰イオン成分の除去・回収にも利用できる。例えばアルミニウム(III)、鉄(II)などを担持したイミノ二酢酸型ならびにアミノリン酸型樹脂は、配位子交換吸着法によるフッ化物イオン、クロム酸イオンなどを選択的に吸着する。¹⁹⁾これらの陰イオンの選択的吸着は、従来の陰イオン交換樹脂では実現困難なところであり、有害性陰イオンによる環境汚染防止の観点から興味深い応用技術である。

3. 分解性プラスチック²⁰⁾

各種産業や衣食住を支える重要な材料として、今まで多種多様の高分子が合成され、使用され、しかもその高

分子は長期間使用に耐える性能をもつ材料の開発がなされてきた。一方、プラスチックの大量使用に伴う廃棄物の増加が地球環境にさまざまな影響を与えており、深刻な社会問題になっている。環境保全という観

点からは、各用途に使用されたプラスチックが、廃棄物となった場合、自然環境下で容易に分解されて木材のように自然に還ることができれば、自然を破壊しない地球にやさしいプラスチックであるといえる。このようなプラスチックが現在いろいろ研究開発されている。

自然環境下での分解という観点からプラスチックの分解性を見ると図9²⁰⁾のように大別できる。非常に多く使われているポリエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリスチレンやポリエチレンテレフタレートなどは自然環境下では

表7 キレート樹脂による特定重金属成分の回収・除去¹²⁾¹⁴⁾¹⁸⁾

目的ならびに具体例	使用樹脂 ^{a)}
銅、ニッケルおよび亜鉛めっきにおける各めっき水洗液からの各々の金属の回収	A
溶融亜鉛めっき工程からの亜鉛回収	A
カドミウムめっきはく離液からのカドミウムの回収	A
ニッケルめっき浴中の鉄と銅の除去	A
亜鉛めっき浴中の鉄の除去	A
銀電解液中のパラジウム、銅の除去	A
使用済み脱硫触媒からのモリブデン、バナジウムの回収	A
硝酸カリウム中のタリウムの除去	B
放射性廃液からのウランとふっ素の除去、回収	B
銅電解液中のアンチモン、ビスマスの除去	B
人形峠ダム排水からのウランの除去、回収	C
バイヤー法アルミニウム廃液からのガリウムの回収	C
廃触媒、電子部品の王水浸出液からの金、白金、パラジウムの回収	D
ビニロン、レーヨン排水からの亜鉛の回収	A, D

a) 使用樹脂の略号 A:イミノ二酢酸型またはイミノプロピオニ酸型; B:アミノリン酸型, C:アミドキシム型, D:ポリエチレンポリアミン型

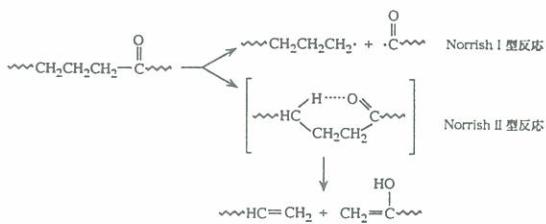


図9 分解性から見たプラスチックの種類

ほとんど分解しない非分解性プラスチックである。分解性プラスチックには紫外線により分解する光分解性プラスチックと土壤中の微生物などによって分解されるプラスチックがある。

3. 1 光分解性プラスチック

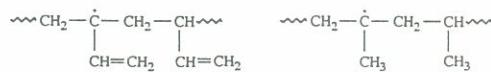
元来プラスチックは、空気中の光によって徐々にではあるが分解劣化していく。これは、プラスチックの製造工程で含まれる微量の不純物中の官能基が光を吸収してエネルギーを取り込んだ結果起こるものである。しかし、この分解は非常に遅く、積極的に光分解を起こすためには、光を吸収する官能基をプラスチック中に導入することが必要となる。例えば次式に示すようにカルボニル基を含むプラスチックは、紫外線の吸収によりNorrish反応により分解が起こる。



反応には主として励起カルボニルと γ -水素で6員環遷移状態を形成するNorrish II型で分解が起こる。ポリエチレン1分子当たり1箇所の切断でもろくなり崩壊してその形状を失う。この共重合体はすでに光分解性フィル

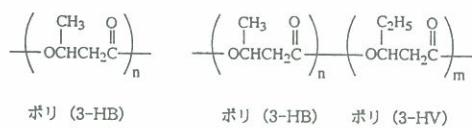
ムとして用いられている。またエチレン-メチルビニルケトン共重合体、スチレン-フェニルビニルケトン共重合体でも同様な分解反応が起こる。

一方、1, 2-ポリブタジエンやポリプロピレンなどに二重結合に隣接した-CH₂-や三級炭素など引き抜かれやすい水素原子をもつプラスチックでは次のようにラジカルが生成し、酸素酸化を受け分解する。このような反応はベンゾフェノンやジメチルチオカルバメート鉄錯体のような光増感剤を加えることによって促進される。光分解によって細粉化されたプラスチックはさらに微生物による分解を受ける場合と土壤中に長期間残留しつづける場合がある。



3. 2 生分解性プラスチック

生分解性プラスチックには微生物が生産するポリエステルであるポリ-3-ヒドロキシプロピレート（ポリ(3-HB)）およびポリ(3-HB)とポリ-3-ヒドロキシバレリエート（ポリ(3-HV)）の共重合体がある。とくに、この共重合体は、バクテリアの培養条件を変えることにより組成比も変えることができ、それによりプラスチックの成形性も変えることができる。すでにこの共重合体を用いたボトルが実用化されている。空気中では安定であるが、土壤中では遅くとも2年以内に分解する。



自然界に存在する天然高分子を用いた生分解プラスチックも研究されている。植物の成分であるセルロースやエビ、カニの甲殻に含まれるキチン、それを脱アセチル化したキトサンなどが代表的である。セルロースあるいはキトサンそのものでは湿潤強度が弱く加工性が悪い。しかし、この両者を複合化したフィルムはナイロン6程度の引張り強度をもっており、土壤中ですみやかに分解する。

このような完全分解型とは異なり天然高分子と汎用高分子をブレンドした崩壊型プラスチックがすでに飼料用袋として使用されている。デンプンとポリエチレンをブレンドしたプラスチックフィルムなどがこれにあたる。土壤中でデンプンが分解するため細粉化されるが、ポリエチレンはそのまま残留するという問題がある。

合成高分子のうち生分解性が高いものはポリアミノ酸、ポリエチレングリコール、ポリビニアルコール、脂肪酸ポリエステル、ポリウレタンなどでその種類は限られる。ポリ(3-HB)が微生物分解を受けるように脂肪酸ポリエステルは分解されやすい。

ポリマーの構造や性質と微生物による生分解性の関連性については生分解性の評価が確立していないこともあってまだ不明な点が多い。一般的な傾向をまとめると表8²⁰⁾のようになる。低融点、低結晶性脂肪族ポリエステルほど生分解性は高い。一方、芳香族ポリエスチルは生分解を受けない。また、分子量も分解性に影響し、分子量が高くなると生分解性高分子でも分解を受けにくくなることが指摘されている。

4. 抗菌性高分子

4. 1 固定化抗菌剤

従来、上水は塩素などにより殺菌されて供給されている。しかし残留塩素が水中の有機物と反応してトリハロメタンが生成し、これが発ガン性物質であることが確認され、塩素にかわる殺菌剤の検討が行われている。いずれにしろ、水に溶ける殺菌剤においては、量の多少はあるにしても残留薬剤として水中に存在することになり、海、河川および地下水などに入り、少なからず自然生態系を乱すばかりでなく、人間に対して何らかの影響を及ぼすことは間違いない。

一方、大腸菌O-157による病気の発生など、細菌による食物および水の汚染も発生し、大きな社会問題になっている。このような微生物による病気の発生や残留薬剤による環境汚染を防ぐには、薬剤が水中に溶出しない固定化殺菌剤の開発が望まれる。この固定化殺菌剤に種々の高分子が使用されている。

(a) 固定化抗菌剤の種類と構造

固定化殺菌剤とは、殺菌活性分子が固体に化学結合を介して強固に固定され、殺菌活性分子が水中に全く溶出しないで、固体表面に接触した微生物に対して殺菌活性を示す薬剤を指す。

化学結合により固定化した後も強い殺菌活性を示す薬剤は、第四級アンモニウム塩、ベタイン、アルキルアミン、ヒドロキシフェニ

表8 合成ポリマーの分解のしやすさ²⁰⁾

項目	分解性	
分子量	低分子量	> 高分子量
融点	低い	> 高い
親水性	親水性	> 涼水性
構造	脂肪族	> 芳香族
結晶性	直鎖状	> 枝分れ状
結合	非結晶性	> 結晶性
	エステル結合	> アミド結合

ル、ビグアナイドおよびホスホニウム塩などがある。ポリマー型固定化殺菌剤の化学構造の例を図10²¹⁾に示す。

(b) 固定化抗菌剤の化学構造と抗菌特性

高分子に固定されたアンモニウム塩中のアルキル鎖の長さは殺菌力に影響を与える。たとえば、架橋型ポリビニルベンジルアルキルジメチルアンモニウムではヘキシル、オクチル、デシルとアルキル鎖が長くなるにしたがって殺菌力は高くなるが、デシル基を境にドデシル、テトラデシル、ヘキサデシルと殺菌力は低下する。²²⁾

さらに、ポリマー主鎖から第四級アンモニウム窒素までの距離が長いものほど殺菌力が強いことも報告されている。²³⁾

第四級アンモニウム塩やホスホニウム塩を固定化した球状樹脂は水中の微生物に対して高い抗菌能を示すが、中性塩の存在する水系ではその能力は著しく低下する。没食子酸(3, 4, 5-トリヒドロキシ安息香酸)をアミド結合で導入した樹脂は、本来荷電基をもたないので、中性塩の存在する水系の微生物に対しても高い抗菌能を示す。²⁴⁾

第四級アンモニウム塩やホスホニウム塩を固定化した高分子は、グラム陰性菌である大腸菌(E.coli)などよりグラム陽性菌である黄色ブドウ球菌(S.aureus)に対し高い抗菌能を示す。一方、フェノール性水酸基をもつ固定化殺菌剤は、S.aureusに対して高い抗菌能を示す。これは、それぞれの殺菌活性基の抗菌機構が異なるためと考えられる。

すなわち、正電荷の第四級アンモニウム塩やホスホニウム塩を固定化したポリマーでは、表面に負電荷をもつ細菌が正電荷をもつ固定化殺菌剤表面に静電的に吸着したのち、長鎖アルキル基に基づく疎水性相互作用により細菌の細胞表層構造が破壊され、細胞内物質の漏洩を引き起こし、死滅すると考えられる。フェノール性水酸基をもつ固定化殺菌剤では、固定化殺菌剤の表面と微生物表面の糖鎖部分との水素結合による吸着が最初に作用して、それに引き続いて細胞破壊が起り、死滅すると考えられるが、現在詳細な検討をつづけている。

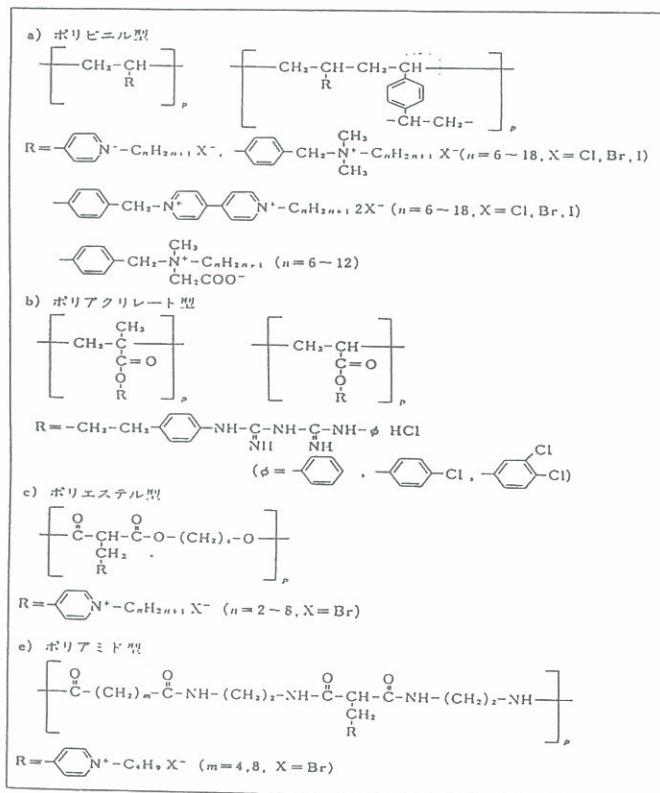


図10 ポリマー型固定化殺菌剤²¹⁾

4. 2 高分子を母体とするその他の抗菌剤および除菌剤

(a) 徐放性抗菌剤

第四級アンモニウム塩は高分子に化学結合で固定化された場合も抗菌性を示すが、第四級アンモニウム塩を陽イオン交換樹脂上へイオン結合により結合させたものは、固定化された第四級アンモニウム塩が樹脂から遊離し、それが抗菌能を発現する。^{25,26)} この型の固定化抗菌剤では、一部薬剤が遊離するので、薬剤の液中への残留の点では問題があるが、抗菌活性も長期間安定しており、廃液の殺菌など、少量の薬剤が残留しても問題とならないような場合には、有効な殺菌方法となるであろう。

(b) Ag^+ を固定化した樹脂

Ag^+ はそれ自身で抗菌能を有することは知られている。近年、担体としてゼオライト、²⁷⁾ 炭素繊維²⁸⁾ およびモンモリロナイト²⁹⁾ を用いた Ag^+ を含む抗菌剤が作られ、その抗菌能が長時間保持されることが報告されている。著者らは、 Ag^+ を選択的かつ強く吸着する樹脂を開発し、その Ag 吸着樹脂が *E.coli* および *S.aureus* に対して高い抗菌能を示すことおよび抗菌能測定後、溶液中には Ag^+ はほとんど残留しないことを報告した。³⁰⁾ その樹脂の構造の例を図 11³⁰⁾ に示す。

(c) 微生物を捕捉する樹脂

川端らは、ピリジニウム基をもつ樹脂は、微生物を殺さず、生きた状態で捕捉することを見出した。³¹⁾ これらの樹脂は、微生物を含む溶液からの微生物の除去を可能にする。彼らは、この樹脂を病原性ウイルスの捕捉除去に利用するとともに、固定化微生物の担体と

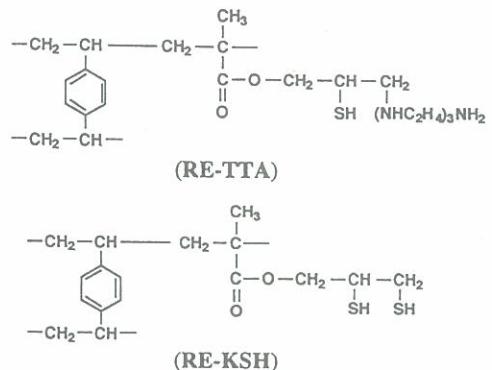


図 11 銀を吸着する樹脂の構造
しての利用について積極的に研究している。

5. プラスチックのリサイクル²⁰⁾

年間、国内で 1,200 万トンを越えるプラスチックが生産され、約 $1/2$ 量に当たる 560 万トンが使用済みプラスチックとして処分され、このうち 25% がリサイクルされている。このリサイクルには回収、再資源化するマテリアルリサイクルと熱、電気エネルギーとして回収されるサーマルリサイクルがある。マテリアルリサイクルは触媒で廃棄プラスチックを解重合または熱分解し、モノマー、オイル、ガスとして取り出し、再利用する方法とそのまま再生あるいは他の樹脂とブレンドし再利用する方法がある。このようなリサイクルは単一樹脂に有効である。従来困難とされていた縮合系ポリマーからのモノマーの回収も一部ではあるがすでに技術的には可能となっている。たとえばナイロン 6 からは e-カプロラクタムが、ポリエチレンテレフタレートからはエチレングリコール、テレフタル酸、あるいはテレフタル酸ジメチル、ビスヒドロキシエチレンテレフタレートまで解重合させ再利用

することができる。また、発泡スチロールや農業用塩化ビニルフィルムについても回収、再生が行われている。また、再生ポリマーからの新しい機能性材料の創製も検討されている。

一方、サーマルリサイクルはプラスチック自体が優れた燃料であることを利用し、熱、電気エネルギーに変換する方法である。この方法はマテリアルリサイクルの難しい家庭内で生ずるゴミに含まれるフィルム、プラスチックや産業廃棄物であるアロイ、ブレンド体、あるいはラミネート化された複合材料に用いられる。

6. おわりに

水環境保全に関係する高分子について述べた。各種の高分子が環境保全に利用されていることがおわかりいただけたと思う。しかし、現在も汎用高分子は多方面に利用され、生活に利便性を与えており、同時にプラスチック公害を引き起こしていることも事実である。今後、生活に利便性を与えながら、公害を引き起こさないプラスチックの開発、また水のみならず空気を含めた地球全体の保全に役立つ各種の高分子が将来も開発されることを期待したい。

参考文献

- 1) 日本粉体工業技術協会編：凝集工学基礎と応用、p310、日刊工業新聞社（1982）
- 2) 野中敬正、江川博明：日本化学会誌、1977、p1722、（1977）
- 3) 佐藤敦久：水処理 その新しい展開、p134、技報堂（1995）
- 4) 佐藤敦久：水処理 その新しい展開、p133、技報堂（1995）
- 5) 妹尾学、木村尚史：新機能材料”膜”，p62、（株）工業調査会（1983）
- 6) 中川勤：分離膜－基礎から応用まで、p65、産業図書（1987）
- 7) D.R.Argo : J. WPCF, 56, (12), p1238, (1984)
- 8) 中垣正吉（監修）、清水博（編集）：膜処理技術大系、下巻【応用、資料編】、p130、フジ・テクノシステム
- 9) 中垣正吉（監修）、清水博（編集）、膜処理技術大系、下巻【応用、資料編】、p437、フジ・テクノシステム
- 10) 清水博（監修）：吸着技術ハンドブック、p285～296、（株）NTS
- 11) 城昭典、江川博明：工業材料、39、p51～57、（1991）
- 12) 江川博明、高分子学会編：高分子新素材便覧、p212～219、（1989）
- 13) 小林道夫、藤本昌利、水町邦彦（共訳）：金属キレート化合物、共立出版（1960）
- 14) 守屋雅文：PPM、1988、(8)、p33
- 15) 江川博明、佐伯宏：工化、74、(4)，p772、（1971）
- 16) 通商産業省立地公害局監修：四訂・公害防止の技術と法規「水質編」、p540、産業公害防止協会（1990）
- 17) 守屋雅文、西村朗：PPM、1987、(9)、p37
- 18) 友繁昌三：資源処理技術、34、(3)、p165、（1987）
- 19) 橋田勲：化学と工業、61、(6)、p235、（1987）
- 20) 井上賢三、岡本健一、小国信樹、落合洋、佐藤恒之、安田源、山下祐彦：高分

- 子化学, p116~122, 朝倉書店 (1994)
- 21) 高麗寛紀:化学と生物, 26, (12), p836, (1988)
- 22) 高麗寛紀, 堀江徳愛, 武市一孝, 芝崎
勲:防菌防黴誌, 8, p191, (1980)
- 23) 高麗寛紀:防菌防黴誌, 21, p331,
(1993)
- 24) 大瀬勝人:熊本大学大学院修士論文,
(1996)
- 25) 中川義博, 俵谷孝彦, 芝崎勲:防菌防
黴誌, 7, p511, (1979)
- 26) 中川義博, 井上喜雅, 俵谷孝彦, 芝崎
勲:防菌防黴誌, 7, p551, (1979)
- 27) 山本達雄, 内田真志, 栗原靖夫:防菌
防黴誌, 19, p425, (1991)
- 28) 吉田寛, 大谷朝男, 阿部幸夫, 飯塚登
志, 横山信助:第19回日本防菌防黴学会
年次大会講演要旨集, p16, (1990)
- 29) 大谷朝男:第19回日本防菌防黴学会年
次大会講演要旨集, p121, (1992)
- 30) T.Nonaka, Y.Uemura, K.Enishi
and S.Kurihara :J.Appl.Polym.Sci,
62, p1651, (1996)
- 31) N.Kawabata :Pro.Polym.Sci, 17,
p1, (1992)