



月刊名工研

No.819

2020年8月1日発刊

※NMIRI : Nagoya Municipal Industrial Research Institute

とびっくす

- 【研究室紹介】 環境・有機材料研究室について
- 【技術紹介】 高速マジック角回転(MAS)による固体核磁気共鳴測定
連続向流泡沫分離法によるインジウムの分離回収
- 【お知らせ】 講演会「ファインバブル技術で新たな世界を切り拓く！」
名古屋市工業技術グランプリを募集します



【研究室紹介】

環境・有機材料研究室について

この春から環境技術研究室と有機材料研究室が合併して再出発いたしました。研究所一の大所帯ですが、よろしくお願いたします。

SDGsの示すような持続可能な社会を目指す中で、自動車や航空機の軽量化の流れが加速しています。その中でプラスチック材料の果たす役割はますます大きくなっています。軽量化に貢献する一方、プラスチック材料の強度等の信頼性、寿命、劣化の見積もりも欠かせません。

当研究室では、顕微赤外スペクトル、熱重量分析や示差熱測定、熱膨張測定といった熱分析、GPCによる分子量測定、質量分析、固体NMR、粘弾性試験、X線CT等の各種の手法でプラスチック材料の評価を行っています。新しい取り組みとして、プラスチック材料に含まれる添加剤の分析の検討を始めました。プラスチック材料には光や熱、水分等の環境下における劣化の進行を防ぐため、様々な添加剤(酸化防止剤、光安定剤等)が含まれています。添加剤が分解することで高分子主鎖本体の劣化を抑えるのですが、材料製造初期からの

添加剤の経時的な変化をとらえることは、より正確な材料寿命予測につながります。そこで新たに高分解能質量分析計(ミリマス)を導入し、プラスチック材料の耐候試験等の劣化時における各種添加剤の消費、変性に関する詳細な情報を収集しています。このような情報はこれまでほとんど公表されることはなく、当所のような公設試が取り組むことで、業界に貢献できると期待しています。

環境分野関連の取り組みとしては、ICP、蛍光X線、炭素・硫黄分析計等を利用した各種元素分析の他に、リサイクル取引の際に廃電子基板中の有価物(金銀銅)を簡便に定量するための方法の検討、事業所から排出される低濃度排水からのガリウム、インジウム、パラジウムといったレアメタルの選択的回収法の検討を行っています。

ぜひ環境・有機材料研究室をご活用ください。

(環境・有機材料研究室 大岡 千洋)

TEL(052)654-9885

【技術紹介】

高速マジック角回転(MAS)による固体核磁気共鳴測定

核磁気共鳴(NMR)は、測定対象原子核の分子内での環境の違いに起因する化学シフト等の情報から、有機化合物の一次構造を解析する手段として、溶液試料の測定に広く用いられています。近年、測定装置と手法の進歩により、それに加え、固体試料の測定が普及してきました。溶液での測定に比べて、固体測定ではシグナルのピーク幅が広がり、概して一次構造の解析には不向きですが、材料を溶媒に溶解することなくそのままの状態でも測定できるので、相構造(結晶・非晶など)や相溶性などの情報が得られます。以前、標準的なプローブを用いた固体NMR測定により、ポリ乳酸(PLA)の結晶化を改善する結晶核剤の評価を行った事例をご紹介しました(月刊名工研 No.792.)。今回は、試料の高速回転が可能なプローブを用いて測定した事例をご紹介します。

固体測定では主に双極子相互作用によってピークがブロードになること、また、主ピークから試料の回転周波数の整数倍離れた位置にスピニングサイドバンド(ssb)と呼ばれるゴーストピークが出現することが解析の妨げになります。しかし、これらの問題は試料を静磁場に対して 54.7° (マジック角)傾けて高速回転(MAS)させることにより抑制できます。試料を安全かつ安定に高速回転させるには軽量で精度の良い試料管が必要となるので、標準的な測定に用いる試料容器が直径4 mmなのに対し、高速回転用の試料容器は1.3 mmと小さく、測定できる試料も少量になります(表1)。そのため、 ^{13}C や ^{29}Si など天然存在比が小さく、感度が低い核の測定には不向きですが、 ^{19}F などの天然存在比が大きく、感度が高い核であれば、十分なS/Nが得られ、現実的な測定時間で良好なスペクトルが得られます。

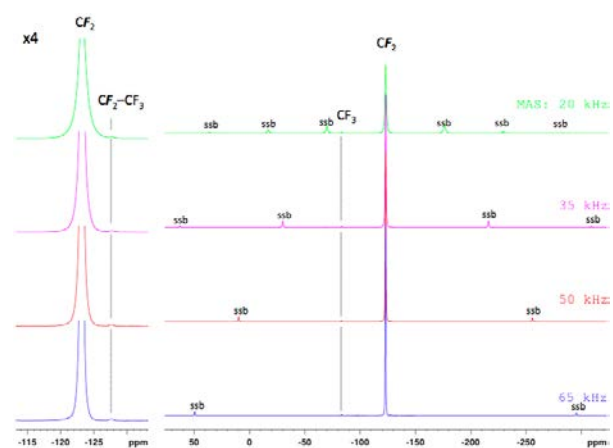
図1(右)はポリテトラフルオロエチレン(PTFE)を高速回転用の試料管とプローブを用いて ^{19}F 測定

表1 試料管の径の違いと特徴

管径 [mm]	容積 [μL]	有効試料量 [μL]	最高MAS速度 [kHz]
4	92	50	15
1.3	3.3	1.5	67

(回転速度: 20~60kHz)を行ったスペクトルです。20 kHzのスペクトルでは CF_2 に由来する-123 ppmの大きなピークのssbが3次まで観測されていますが、回転速度が速くなるに伴い、ssbは主ピークから遠方へ移動し、その強度も弱くなります。パーフルオロアルキル化合物の CF_3 、 CF_2 、 CF 基はそれぞれ-60~-83 ppm、-97~-131 ppm、-179~-189 ppm付近に観測されますが、試料の回転速度を速くすることにより、この領域外にssbを追いやることができ、微小ピークを見落とすにくくなります。また、ピークが鋭くなったことにより末端 CF_3 基に隣接した CF_2 基とそれ以外の CF_2 基のピーク分離も良くなっています(図1(左))。

当所では核磁気共鳴を用いた依頼試験や受託研究を行っておりますので、ご興味ございましたら、ご相談下さい。

図1 PTFEの ^{19}F 固体NMRスペクトル(右)とその拡大(左)

(環境・有機材料研究室 石垣 友三)

TEL(052)654-9907

連続向流泡沫分離法によるインジウムの分離回収

生産・リサイクル工程における排液等からの希少金属回収を目的として、連続向流泡沫分離法(図1参照)を当所と名古屋大学が共同開発しました。この手法は、泡沫相に金属溶液(図1中の3)ならびに界面活性剤溶液(ベース液、図1中の2)を導入し、泡沫を用いて対象金属の回収と相互分離を同時に促進させます。これまでに非イオン界面活性剤PONPEを捕収剤として金やガリウムの分離回収を実施しました。しかしPONPEは特定金属以外との相互作用は示さず、この系での拡張・汎用化は困難でした。

そこで本法の回収対象の拡張を目指して、希少金属の選択分離回収について検討しました。新たな捕収剤には、溶媒抽出での代表的なリン酸抽出試薬と類似構造を有するアニオン界面活性剤の一種であるリン酸エステル(図2参照、モノエステルとジエステルの混合物)を採用し、また泡沫安定剤としてノニオン界面活性剤を併用しました。本法の選択分離回収を検討しました。本系における回収対象はガリウムと共に国内需要の多いインジウムとし、その分離挙動の把握と操作因子の最適化を実施しました。

最初に、市販リン酸エステル数種およびノニオン界面活性剤数種との組合せから、回分式泡沫分離と本法による分離を比較しました。捕収剤は平均オキシエチレン鎖長が20以上の構造、泡沫安定剤についてはベンゼン環を有して平均オキシエチレン鎖長が20程度の構造との組み合わせが最適と判明しました。

本系の主夾雑物はPONPE系と同様に三価の鉄イオンですが、金属溶液にアスコルビン酸を添加したところ、鉄の回収率を大幅に抑えてインジウムの回収率を向上させる事も分かりました。

上記の添加を行って最適条件下での分離結果は、インジウム回収率97%、鉄回収率1.1%、銅と亜鉛の回収率はそれぞれ0.1%以下であり、良好なインジウムの選択分離を達成しました。

リン酸抽出試薬を用いたインジウムの回分式溶

媒抽出の文献では、インジウム回収率 92~100% である一方、鉄の回収率は 3~30%と本法の結果よりも高く、本法の選択分離の優位が示されました。この事は、分離塔内で積層している泡を分離媒体として、塔内での下方液流との連続向流多段抽出を実現しているため、と考えられます。

当所では、連続向流泡沫分離法を用いた希少金属の分離回収方法の検討を続けています。お気軽にご相談ください。

連続向流泡沫分離法 (CCFS)

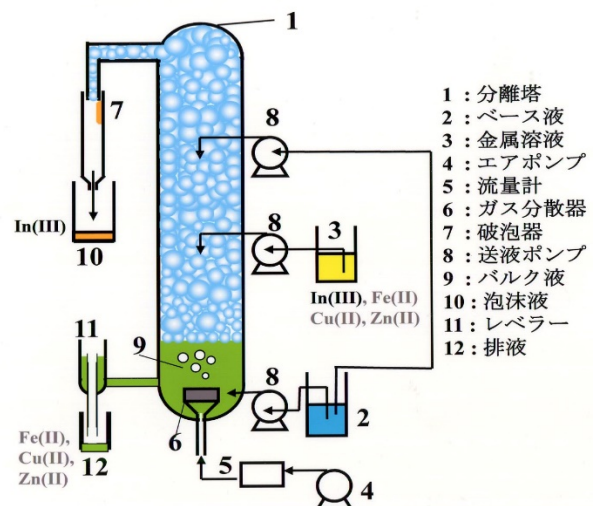


図1 本法の装置図

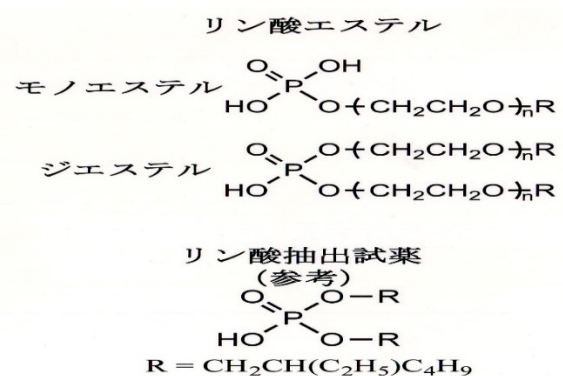


図2 リン酸エステルの分子構造

【参考】分離技術、第50巻第1号、pp.42-48

環境・有機材料研究室 木下 武彦

TEL(052)654-9922

【お知らせ】

講演会「ファインバブル技術で新たな世界を切り拓く！」

- 1 日時 令和2年9月1日(火)13:30～16:50
- 2 会場 名古屋市工業研究所 管理棟1階 ホール
- 3 内容 【基調講演】「反応と分離へのファインバブルの活用」
名古屋大学 大学院 工学研究科 化学システム工学専攻 准教授 安田 啓司 氏
【講演1】 「ファインバブル洗浄分野での開発と応用」
株式会社 竹野入工業 営業本部 機械事業部 営業部長 竹野入 弘志 氏
【講演2】 「多孔質セラミックス式ファインバブル発生器の開発と応用」
株式会社 ノリタケカンパニーリミテド エンジニアリング事業部
流体マシンテクノ部 濾過グループ 安齋 将貴 氏
【講演3】 「ファインバブル特性の評価方法と国際標準」
独立行政法人 製品評価技術基盤機構 国際評価技術本部 国際規格課
ファインバブル室 室長 大内 静香 氏
- 4 参加費 無料
- 5 申込先 (公財)名古屋産業振興公社 研究推進部 研究開発支援課
TEL:052-736-5680 FAX:052-736-5685

※新型コロナウイルスの感染状況によっては、Web 開催または併用となる可能性があります。

(公財)名古屋産業振興公社ホームページ <http://www.nipc.or.jp/sansien/finebubble/info.html>

■名古屋市工業技術グランプリを募集します

名古屋発の優れた新技術・新製品の開発事例を表彰することで、当地域の中小企業の技術振興及び経営の活性化を図るため、今年度も名古屋市工業技術グランプリを開催します。

- 1 募集期間 令和2年7月3日(金)～ 令和2年10月31日(土)
- 2 応募資格 市内に事業所を有する中小企業またはそれらのグループ
及び市内に事務所を有する組合や団体の会員中小企業
- 3 審査・表彰 審査委員会による審査を行い、最優秀事例には名古屋市長賞を授与
- 4 応募費用 無料
- 5 申込先 (公財)名古屋産業振興公社 工業技術振興部 工業技術企画課
TEL:052-654-1683 FAX:052-661-0158

(公財)名古屋産業振興公社ホームページ <http://www.nipc.or.jp/kougyou/teikyo/event.html>

(編集・発行)

名古屋市工業研究所

〒456-0058 名古屋市熱田区六番三丁目4番41号

電話: 052-661-3161 FAX: 052-654-6788

URL: <https://www.nmiri.city.nagoya.jp> E-mail: kikaku@nmiri.city.nagoya.jp