

【グループ・テーマ2 シーケンシャル・ユース化新材料の開発】

サブテーマ名：2 有害物質捕集高分子の開発
 小テーマ名：2-1 有害物質捕集高分子の合成

サブテマリーダー(所属、役職、氏名)

大阪大学大学院理学研究科 教授 青島 貞人

研究従事者(所属、役職、氏名)

大阪大学大学院理学研究科 准教授 金岡 鍾局
 福井大学大学院工学研究科 教授 橋本 保、助教 杉原 伸治
 滋賀県立大学工学部 講師 谷本 智史、准教授 徳満 勝久
 大阪府立大学大学院工学研究科 教授 河野 健司

研究の概要、新規性及び目標

①研究の概要

本テーマは、金属イオン、環境ホルモン等の有害物質(有用物質)を捕集するシーケンシャル・ユース可能な新しい物質捕集システムを構築できる刺激応答性ブロックコポリマーや星型ポリマーの設計・選択的製造方法を開発する。

②研究の独自性・新規性

金属イオンなどの有害物質の捕集で、現在、一般的な手法は、凝集剤を用いる沈殿法、キレート樹脂を充填したカラムを用いた吸着法が知られている。しかし、これらの凝集剤または吸着剤の再利用は困難であり、これまで実現していない。本研究では、従来とは全く異なる新しい方法として、外部環境(温度、光、pH、溶媒など)のわずかな変化に応答するポリマーをリビング重合により合成し、それらのゾルゲル転移を用いたシーケンシャル・ユース可能な物質捕集材料(ポリマー)を開発する。

③研究の目標(各フェーズ毎に数値目標等をあげ、具体的に)

フェーズⅠ：種々の極性官能基を有する刺激応答性ブロックコポリマーまたは星型ポリマーをリビングカチオン重合により収率100%で精密合成する。また、実用化に向けて反応が数分から30分程度で終了するリビング重合系を開発する。

フェーズⅡ：将来の大量合成を考え、高速重合の合成法を確立するとともに、工業化する際に必須と考えられる環境への負荷の小さな重合触媒系、できれば触媒除去が容易でリユースが可能な重合触媒を探索する。また星型ポリマーに金ナノ微粒子を担持させ、酸化反応などの新規リユース型触媒としての可能性を明らかにする。

研究の進め方及び進捗状況(目標と対比して)

[フェーズⅠ]

研究計画に従い、添加塩基存在化でのリビングカチオン重合を用いて、種々の極性官能基を側鎖に持つ刺激応答性ブロックコポリマーおよび星型ポリマーの合成を検討し、収率100%で選択的に合成できる条件を確立した。また、酸無水物の開環重合によりポリエチレングリコールとオリゴアミノ酸からなるブロックコポリマーを選択的に合成した。

高速重合の検討をするために、10種類以上の金属ハロゲン化物のカチオン重合を検討した。その結果、例えば、これまで星型ポリマーの重合時間は1日程度かかっていたが、利用する触媒を選択することにより、その重合時間を1分以内にできることを見出した。フェーズⅠの目標を達成した。

[フェーズⅡ]

工業化を考えた場合重要な、環境への負荷が小さくリユースが可能な重合触媒として、金属酸化物、特に酸化鉄(赤錆型、砂鉄型)のリビングカチオン重合の可能性を明らかにした。

フェーズⅠで選択的な合成法が確立した刺激応答性星型ポリマーを用いて、金ナノ微粒子を担持し、反応中に凝集などを起こさないリユース可能な酸化反応触媒の検討を行い、新しい反応触媒系を確立した。フェーズⅡの目標を達成した。

主な成果

具体的な成果内容：

[フェーズⅠ]

側鎖にオキシエチレン、カルボキシ基、アゾベンゼンなどを有するモノマーを添加塩基存在下でリビングカチオン重合させ、温度、pH、光に応答するブロックコポリマーおよび星型ポリマーを合成した。また、

既存のルイス酸を組合せることで、従来の重合系に比べて1,000倍以上も重合速度が速く、かつ非常に分子量分布の狭いポリマーが得られる重合系の開発に成功した。

さらに、アミノ酸N-カルボキシ酸無水物を、ポリエチレングリコール末端のアミノ基から重合し、ポリエチレングリコールとポリペプチドからなるブロックコポリマーを合成した。

[フェーズII]

環境への負荷が小さい触媒として、酸化鉄(赤さび(Fe₂O₃))、砂鉄(Fe₃O₄)のいずれを用いても)を用いて添加塩基存在下でモノマーを重合すると、長さの揃った高分子が選択的に合成可能になった。また、この固体酸触媒は容易に除去・回収が可能だけでなく、リユースも可能な事が確認された。

上記で選択的に合成した刺激応答性星型ポリマーに金ナノ微粒子を担持し、水中で、空気中のO₂を酸素源とするベンジルアルコール類の酸化反応を行った。この触媒は反応中に凝集を起こさず、反応終了後に温度変化により沈殿し、回収後リユース可能(少なくとも5回)、という特長を有していた。

特許件数：10

論文数：45

口頭発表件数：280

研究成果に関する評価

1 国内外における水準との対比

様々な刺激に応答するポリマーをリビング重合により系統的に合成している例は少ない。また、分子量分布の狭い星型ポリマーの定量的合成やルイス酸による超高速リビング重合は、世界でも初めての例である。これらの研究は学会においても評価が高く、温度応答性のデンドリマーや金属酸化物によるリビング重合とともに、化学の超一流雑誌に掲載され注目を集めた。また、刺激応答性ポリマーに関しては、この3年間で国際学会において計4件のポスター賞を受賞している。さらに、従来と比べて温和な条件での星型ポリマー新規合成法に関する論文はPolymer Journal論文賞に選ばれた。

2 実用化に向けた波及効果

これまでのリビング重合系は比較的反応時間が長いものが多かったが、超高速リビング重合による大量合成が実現すれば、実用化に向けて大きなステップとなると考えられる。また、触媒にも従来に比べ、環境への負荷の小さな、リユース可能なものを検討している。

残された課題と対応方針について

従来のリビングカチオン重合系に関しては、企業との共同研究においてパイロットプラントでのブロックコポリマー合成例がある。今後は、高速リビング重合系での、スケールアップを検討し、種々の刺激応答性ポリマーを短時間で大量合成できるシステムを開発する予定である。

	J S T負担分(千円)							地域負担分(千円)							合計
	H14年	H15年	H16年	H17年	H18年	H19年	小計	H14年	H15年	H16年	H17年	H18年	H19年	小計	
人件費	116	5,216	5,453	6,814	9,321	2,705	29,625	1,460	6,947	3,691	20,060	19,993	10,833	62,984	92,609
設備費	3,444	32,628	7,917	30,167	26,656	1,247	102,059	0	0	0	0	0	0	0	102,059
その他研究費*	1,586	4,625	3,706	8,658	10,732	4,732	34,038	467	1,000	6,938	480	6,309	800	15,993	50,032
旅費	4	396	319	428	272	59	1,477	0	0	431	85	147	64	728	2,205
その他	12	296	440	1,160	1,229	1,409	4,547	200	200	193	33	281	360	1,267	5,814
小計	5,163	43,160	17,834	47,227	48,211	10,151	171,746	2,127	8,147	11,253	20,659	26,730	12,057	80,972	252,718

代表的な設備名と仕様 [既存(事業開始前)の設備含む]

J S T負担による設備：走査型プローブ顕微鏡一式、有機溶媒用GPC一式、水溶媒用GPC一式、高感度示差走査熱量計一式、有機溶媒精製装置一式、紫外可視検出器、デュアルポンプ、示差屈折計、真空定温乾燥機セット、システム顕微鏡セット、ガスクロマトグラフ一式、温度可変式紫外可視分光光度計一式、粒径分布測定装置一式、セラミック中圧ポンプ・フラクションコレクター一式、ダイヤフラム真空ポンプ等一式、パーソナル有機合成装置一式、円二色性分散計一式、フラクションコレクター等一式、電解イオン水生成装置、ICP発光分析装置、中圧送液ポンプ、スピナー一式、FT-IR装置一式、ゼータ電位粒径測定システム、走査型電子顕微鏡、LB膜作製装置一式、オートクレーブ

地域負担による設備：

※複数の研究課題に共通した経費については按分する。