

【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：2-2 有害物質捕集高分子の機能設計

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

滋賀県立大学工学部 講師 谷本 智史、准教授 徳満 勝久

滋賀県東北部工業技術センター 主任技師 中島 啓嗣、主任技師 土田 裕也

積水化学工業(株) 環境・ライフカンパニー 京都研究所 部長 郡 悌之

(株)東洋紡総合研究所 高分子研究所 所長 大田 康雄

(財)滋賀県産業支援プラザ 主任研究員 上坂 貴宏

研究の概要、新規性及び目標

①研究の概要

本テーマは、刺激応答性ブロックコポリマー、ブレンドポリマー、または星型ポリマーを用いて、金属イオン、環境ホルモン等の有害または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することを目的とする。

②研究の独自性・新規性

金属イオンなどの有害・有用物質の捕集で、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、外部環境(温度、光、pH、溶媒など)のわずかな変化にตอบสนองするポリマーをリビング重合などにより合成し、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システムを開発する。

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：リビングカチオン重合により合成した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用い、重金属イオン、環境ホルモン等の有害物質を捕集する。また、親水性ポリマーとアミン系ポリマーのブレンドポリマーの金属イオンの捕集の可能性を検討する。

フェーズⅡ：上記各ポリマーをゲル中または固体表面に担持し、刺激応答挙動を利用して捕集物質を定量的に放出させ、吸着材ポリマーのシーケンシャル・ユースの検討を行う。新規吸着材を用いた捕集装置を製作しその性能を評価するとともに、吸着材の形状や吸脱着の方法も最適化する。できれば実排水からの捕集を試みる。

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、リビングカチオン重合を用いて合成した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を用い、環境ホルモンや金属イオンの捕集に成功した。

また、酸無水物の開環重合により得たペプチドブロックコポリマーもビスフェノールAや金属イオンの捕集に有効であることがわかった。

官能基の一つであるアミノ基に注目し、親水性ポリマー中での働きを検討した。その結果、環境ホルモン物質や金属イオン、色素などを吸着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]

親水性ポリマーとアミン系ポリマーを混合することにより、pH応答性ポリマーブレンド材料を試作した。本材料は、酸性領域では排水中の金属イオンを吸着し、アルカリ性領域でポリマーブレンド内に吸着していた金属イオンを脱着液中に放出できることがわかった。つまり、金属イオン吸着材として利用できることを確認した。

ポリマーブレンド吸着材を用いた排水処理実験装置を製作し、金メッキ液を処理して、その性能を評価した結果、6.5mg/gの金イオンを吸着した。また、5mg/gを脱着することがわかった。回収率78%であった。また、工場金メッキ廃水にも適用し、同様の吸着・脱着特性を確認した。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]

リビングカチオン重合により合成した、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

有するブロックコポリマーが、温度、pH、光に応答して高感度に物理ゲル化することを明らかにした。また、星型ポリマー、星型ポリマーとPVAとのブレンドゲル、ブロックコポリマー(ビニルエーテルポリマー、含ペプチドポリマー)が環境ホルモン等の疎水性化合物、金属イオンを効率よく捕集することを見出した。例えば、星型ポリマーは、一分子あたり水中で数十から400個のアゾベンゼン分子を捕集し、条件を変化させることで、可逆的に放出した。刺激応答性ポリマーを用いることで、捕集したのちにポリマーを相分離させ、効率よく捕集物質を分離できることも明らかにした。また、表面官能性ミセル(末端官能性ブロックコポリマー)は、水溶液中で金属イオンに対して感度よく応答し、それらを捕集することがわかった。さらに、温度応答性ペプチドブロックコポリマーは、温度に応答してゲル化し、ビスフェノールAの捕集、Cr⁶⁺の高効率かつ選択的捕集、金微粒子の濃縮捕集に有効であることを見出した。

[フェーズII]

親水性ポリマーとアミン系ポリマーを混合してpH応答性ポリマーブレンド材料を作製し、親水性ポリマー中にアミノ基を分散し、金属イオン吸着性を付与できることがわかった。本材料は、液中のpHコントロールにより、様々なイオン性物質の吸着・脱着を制御可能であった。イオン交換樹脂と比較すると吸着量は同程度であるが、pHによる制御が容易であり極めて効果的な脱着、リユースが可能になった。親水性ポリマーはいろいろな形状に加工可能であることも利点である。実用化を目的として、ブレンドポリマー単繊維やブレンドポリマーのコーティング糸の試作を行った。試験プラントを製作し、上記ブレンドポリマー繊維を充填して模擬排水中の金イオンを捕集、放出する試験を繰り返し行い、ラボ実験と同じ性能を示すことを確認した。

特許件数：5

論文数：6

口頭発表件数：32

研究成果に関する評価

1 国内外における水準との対比

種々の刺激に応答するブロックコポリマー、星型ポリマーの物理ゲル化、物質の捕集・放出システムを系統的に検討した例は、これまでほとんどない。

2 実用化に向けた波及効果

半導体工場の金メッキ工程から出る実排水を使用して上記と同様の試験を行い、実用化できる技術であることを確認した。

残された課題と対応方針について

ブレンドポリマー繊維による排水中の金属イオンの除去と再資源化のテーマについては、滋賀県東北部工業技術センターがA社と共同研究体制を組み、金メッキ排水からの金イオンの回収を目的とした実用化実験を推進する。

	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	58	2,608	2,726	3,407	4,661	1,353	14,813	730	3,473	1,845	10,030	9,997	5,417	31,492	46,305
設備費	1,722	16,314	3,958	15,084	13,328	623	51,030	0	0	0	0	0	0	0	51,030
その他研究費*	793	2,312	1,853	4,329	5,366	2,366	17,019	233	500	3,469	240	3,154	400	7,997	25,016
旅費	2	198	160	214	136	29	738	0	0	216	43	74	32	364	1,102
その他	6	148	220	580	615	704	2,273	100	100	96	17	141	180	634	2,907
小計	2,581	21,580	8,917	23,614	24,105	5,075	85,873	1,063	4,073	5,626	10,329	13,365	6,029	40,486	126,359

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。