

機関番号：15401

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2008～2010

課題番号：20560704

研究課題名（和文） 感温性高分子複合化磁性ナノ粒子の合成と排水中の有用物質分離回収への応用

研究課題名（英文） THE SYNTHESIS OF THERMOSENSITIVE POLYMER COMPOSITE MAGNETIC NANO PARTICLES AND ITS APPLICATION TO RECOVERY OF USEFUL MOTERIAL FROM WASTE WATER

研究代表者

後藤 健彦 (GOTOH TAKEHIKO)

広島大学・大学院工学研究院・助教

研究者番号：10274127

研究成果の概要（和文）：

直径 50 nm の磁性微粒子と感温性のポリ *N*-イソプロピルアクリルアミド(pNIPA)ゲルをと複合化して作製した平均直径 400 nm の感温性磁性ゲル微粒子を用い、温度変化による疎水性有用物質の吸着特性の検証および分離効率の向上について検討した。分離効率の向上には、微粒子中の pNIPA の割合を高くし、吸着操作時に微粒子の分散性を高めることが有効で、転移温度(32°C)を境とする温度スイングにより目的物質の溶液からの分離回収が可能であることが明らかになった。

研究成果の概要（英文）：

We have investigated the adsorption property of hydrophobic useful substance by using the thermosenstive gel particulate of the average diameter 400 nm, that was compounding with the magnetic particulate of diameter, 50 nm and the thermosensitive poly-*N*-isopropylacrylamide (pNIPA) gel. The improvement of separation efficiency of the particle was also investigated to find that an increase of the ratio of pNIPA in the gel particle was effective. It became clear that the hydrophobic useful substance could be separated from solution by the temperature swing across the transition temperature (32°C)

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	700,000	210,000	910,000
2009年度	600,000	180,000	780,000
2010年度	2,200,000	660,000	2,860,000
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：化学工学

科研費の分科・細目：プロセス工学、化工物性・移動操作・単位操作

キーワード：高分子ゲル、磁性微粒子、表面界面物性、複合材料・物性、疎水性相互作用、吸・脱着、親疎水転移、

1. 研究開始当初の背景

食品工場や酒造メーカーから排出される着色排水の原因は、植物や微生物由来の染料や色素であるが、これらは、微量でも排水の透過度を低下させるが、これら色素には薬品や食品添加物として近年注目されているタンニンやアントシアニンが含まれていることが多く、これら着色成分を分離回収することは、環

境浄化とリサイクルの面から非常に有益である。このような着色排水の清澄化法として、活性炭やゼオライトを用いた吸着法が知られている。しかし、これらの吸着剤を用いた場合、吸着後の吸着剤の再生に使用された酸や有機溶媒の処理および吸着能力の低下した吸着剤の廃棄が問題となる。また、吸着された色素を抽出するためには有機溶媒を用いなくてはならず、吸着剤の再生の場合と同

様に廃棄物の問題が生じる。そこで、これら着色物の多くが疎水性であることから、ある温度で親・疎水性が転移する感温性高分子を吸着剤に用いると、温度変化に応答した吸着質との疎水性相互作用の変化を利用して吸脱着を行うことが可能であると考えた。

2. 研究の目的

本研究では、高分子吸着剤の重量あたりの吸着量増大と吸着時間の短縮を図りながら、溶液との分離が困難であることを解決するために、磁性ナノ粒子と複合化した感温性微粒子吸着剤を開発することを目的とした。この感温性微粒子吸着剤は、直径数百 nm で比表面積が従来の吸着剤と比べて飛躍的に大きくなるため吸着量もそれに比例して増加すると考えられ、回収も市販の強力磁石程度の磁力で可能である。また、表面にコーティングする感温性高分子は、30℃～50℃で親・疎水性が可逆的に変化するために酸や有機溶媒を使用せずに温度を下げるだけで疎水性物質を脱着し、再利用可能な環境調和型の新しい吸着材を作製することができる。

3. 研究の方法

(1) 感温性微粒子吸着剤の吸脱着機構

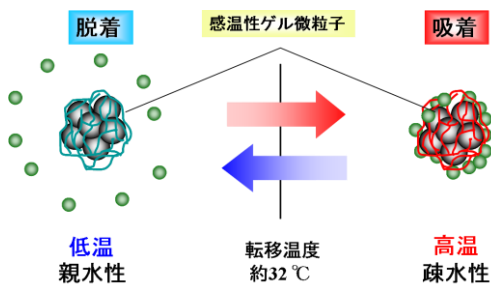


Fig. 3-1 感温性微粒子吸着剤の吸脱着機構

Fig. 3-1 に感温性微粒子吸着剤の吸脱着機構を示す。今回、本研究で使用した感温性ゲル (*N*-isopropylacrylamide (NIPA) ゲル) は転移温度約 32℃であり、この温度よりも高温側では疎水性、低温側では親水性となる。この性質を利用すると、外部溶液温度を転移温度以上にすることで疎水性有機物を疎水性相互作用によって吸着し、これを転移温度以下の溶液に移すことで NIPA ゲルが親水性となり、有機物を脱着すると考えられる。本研究では最近、医薬品・食品として知られているポリフェノールが疎水性であることに着目し、そしてその一種であるタンニン酸を感温性微粒子吸着剤で分離・回収することを目的とした。

(2) 感温性微粒子吸着剤の作製
感温性微粒子吸着剤は界面活性剤により形成するミセル中に、高温で疎水性となる NIPA と Fe_3O_4 微粒子を取り込むことで合成した。

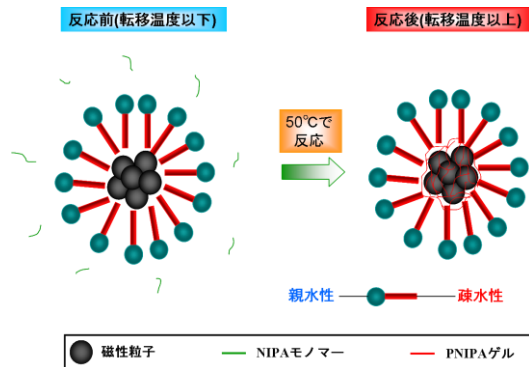


Fig.3-2 感温性微粒子吸着剤の作製方法

Fig. 3-2 に pNIPA ゲルで酸化鉄ナノ粒子をコーティングする様子を示す。 Fe_3O_4 微粒子の表面は親水性であるため、ミセル中に取り込まれやすくするために疎水性の *N*-オクタデシルトリクロロシランを用いて表面を疎水化した。界面活性剤には、ラウリル硫酸ナトリウムを用いた。それらを混合した溶液と疎水化処理した磁性微粒子 (50 nm) を反応器に入れ、窒素パージ後に開始剤を投入し 50℃の恒温槽で 3 時間攪拌しながら窒素雰囲気下で反応させ感温性微粒子吸着剤を合成した。熱重量測定 (TGA) により (シラン+NIPA) の質量分率を求め、複合化率とした。

(3) 平衡吸着試験、吸脱着試験

所定濃度のタンニン酸水溶液に微粒子吸着剤を入れ、恒温振盪槽を用いて所定温度で 24 時間吸着を行った。磁性ゲル微粒子への吸着量は、分光光度計で吸着後の溶液の吸光度を測定することで溶液中のタンニン濃度を求め、その濃度変化より求めた。脱着実験は 50℃で 24 時間タンニンを吸着させた後 20℃で行った。

4. 研究成果

(1) 酸化鉄ナノ粒子への NIPA 複合化率

Fig. 4-1 に熱重量分析 (TGA) による酸化鉄ナノ粒子の質量減少率の結果を示す。TGA によりシラン+pNIPA ゲルの質量分率を求め、複合化率とした。結果よりシラン、pNIPA ゲルが酸化鉄ナノ粒子をコーティングしていることが分かる。重量減少率の差が Silane+NIPA ゲルの複合化量であると考えられるので、この場合、約 9.68 % の Silane+NIPA ゲルが複合化していると考えられる。

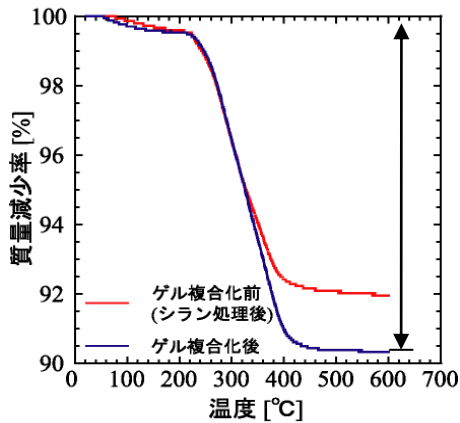


Fig. 4-1 微粒子吸着剤のTG曲線

(2) モノマー/界面活性剤濃度が複合化率に及ぼす影響

TGAによりモノマー、界面活性剤濃度が複合化率に及ぼす影響を Table. 4-1 に示す。結果は界面活性剤濃度が低く、モノマー濃度が高いほどNIPAゲルの複合化率は高くなった。

Table. 4-1 合成組成が複合化率に及ぼす影響

SDS 濃度[mol/m ³]	10	5	5	3
NIPA 濃度[mol/m ³]	160	160	320	320
重量減少率 [%]	7.49	7.35	12.6	14.6
複合化率 [%]	0.618	0.466	5.78	7.75

(3) 感温性微粒子吸着剤の粒径測定

シラン処理後の酸化鉄ナノ粒子と pNIPA ゲル複合化後の微粒子吸着剤の粒径をレーザー散乱式粒度分布計で測定した結果を Fig. 4-2、Fig. 4-3 に示す。シラン処理後の平均径は約 0.4 μm、pNIPA ゲル複合化後の平均径は約 8.2 μm だった。粒子径の大小からもシラン、pNIPA ゲルが酸化鉄ナノ粒子をコーティングしていることが分かる。

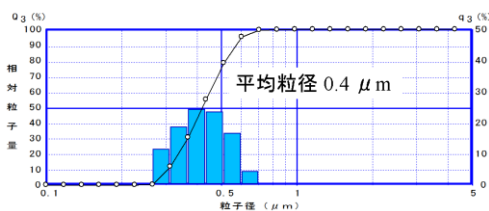


Fig. 4-2 シラン処理後 Fe₃O₄ 粒子粒径分布

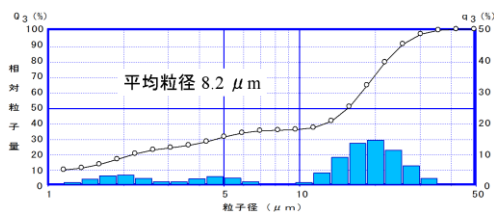


Fig. 4-3 NIPA ゲル複合化微粒子粒径分布

(4) 感温性微粒子吸着剤によるタンニンの吸脱着特性

(4)-① 吸着温度の吸着量への影響

Fig. 4-4 に吸着量の温度応答性の結果を示す。横軸は吸着後のタンニンの外部溶液濃度である。タンニンは、磁性粒子表面のシランにも吸着している可能性があるため、縦軸は(NIPA+Silane)の単位重量当たりのタンニン吸着量を表す。グラフより、温度が高くなるほどタンニンの吸着量が高くなった。また NIPA の転移温度は約 32°C ですが、吸着量は 40°C と 30°C の差よりも転移温度以下の 20°C と 30°C の差の方が大きいという結果になった。これは NIPA の複合化率 9.68 % のうちシランの重量分率が 8 % と高く粒子全体が疎水的になり、転移温度が下がったためと考えられる。以上より、吸着量は温度によって値が異なり、温度スイングによる吸脱着の可能性が示された。

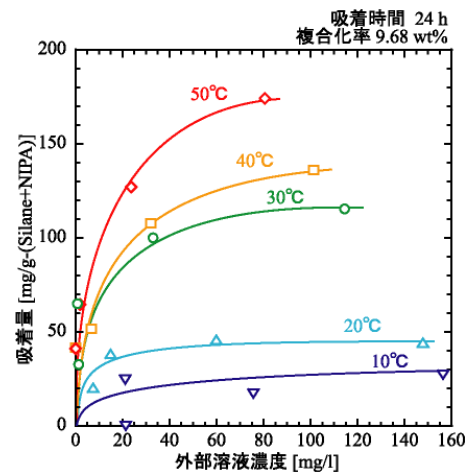


Fig. 4-4 吸着量の温度依存性

(4)-② 連続吸脱着試験

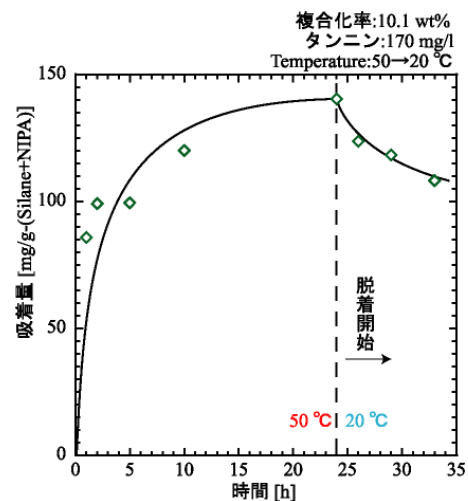


Fig. 4-5 温度変化が吸着量に及ぼす影響

Fig. 4-5 にタンニンの連続吸脱着実験の結果

を示す。吸着速度は従来の感温性ゲルと比較して著しく速く、吸着量は開始2時間後には最大吸着量の70%に達したが、脱着量は10時間で最大吸着量の29%である。これは複合化した磁性粒子の疎水性が強く、一度吸着したタンニンが脱着しにくかったためだと考えられる。

(5) 感温性微粒子吸着剤の吸着特性の改善

(5)-① 親水性モノマー共重合の吸着特性への影響

脱着率を向上させるために親水性のモノマーであるジメチルアクリルアミド(DMAA)を微粒子吸着剤に共重合した。Fig. 4-6 に吸着等温線を示す。吸着量は共重合していない NIPA ゲル微粒子と比べて全体的に低く、特に高温側は半分近く減っていた。これは親水性モノマーである DMAA を共重合したために、微粒子吸着剤全体の疎水性が弱められたためと考えられる。

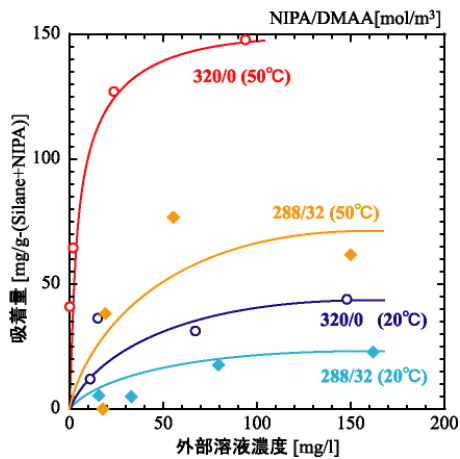


Fig. 4-6 親水性モノマー共重合の影響

(5)-② 親水性モノマー共重合の脱着特性への影響

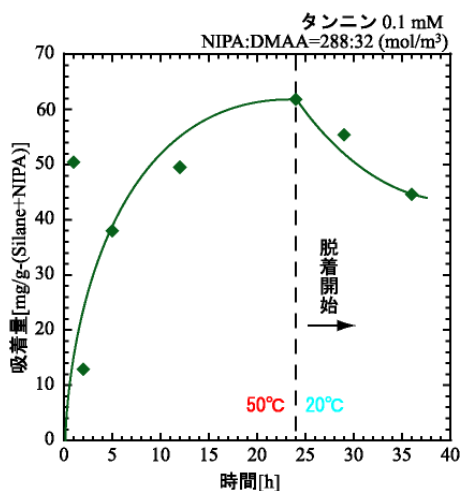


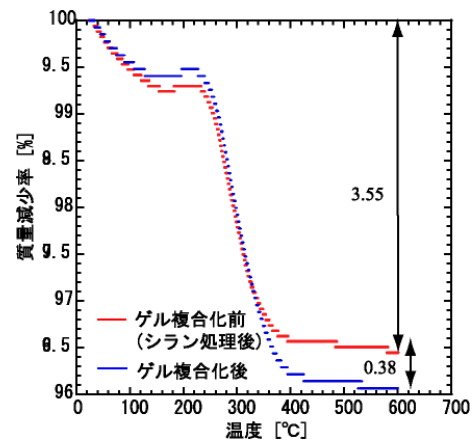
Fig. 4-7 共重合が吸・脱着に及ぼす影響

Fig. 4-7 に温度スイングによる吸脱着実験の結果を示す。共重合していない感温性微粒子吸着剤と比べて最大吸着量は半分値となり、脱着率は 28%とあまり変わらなかった。吸着量が減ったにもかかわらず、脱着率があまり変わらなかったのは、DMAA を共重合した事により親水性が高まって脱着しやすくなったためと考えられる。

(5)-③ 微粒子径の吸脱着特性への影響

Fig. 4-2, 4-3 に示すように、複合化している磁性粒子の直径に比べて、作製された微粒子吸着剤の直径は、20 倍以上大きく、これは微粒子合成時の凝集によるものと考えられる。粒径の増大は比表面積を減少させ、単位体積あたりの吸着量を低下させる原因となるため粒子径を小さくすることによる吸着量の改善を試みる。感温性高分子を複合化する前のシランコーティングした微粒子に超音波を 30 分当ててよく分散させてから、ゲル微粒子を合成した。TGA による重量分率の結果を Fig. 4-8 に示す。分散性を向上させる前の質量比 Silane:NIPA = 8.05:1.63 = 4.93:1 に比べて、Silane:NIPA = 3.55:0.38 = 9.34:1 となり、pNIPA の複合化率が減少している。分散により比表面積が増大し、微粒子表面のゲル層が薄くなったと考えられる。

Fig. 4-8 分散性向上が複合化率に与える影響



粒径測定の結果を Fig. 4-9 に示す。平均粒径は $0.9 \mu\text{m}$ となり、分散性を向上させる前と比べて、約 1/8 程度まで小さくなっていることが分かる。

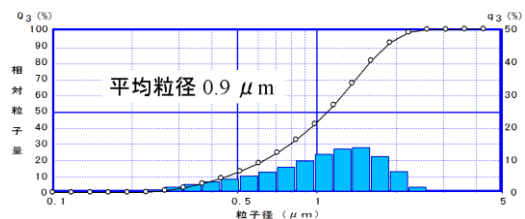


Fig. 4-9 分散性の向上が粒子径に与える影響

この微粒子吸着剤を用いて吸脱着実験を行った結果を Fig. 4-10 に示す。吸着量は Fig. 4-5 と比べて5倍以上に増えたが、脱着量は減少した。吸着量が増えた理由は粒子径が小さくなったことにより、比表面積が増大したためだと考えられる。また脱着量が減った原因は TGA の結果から分かるように、NIPA 割合が少なくなったためだと考えられる。

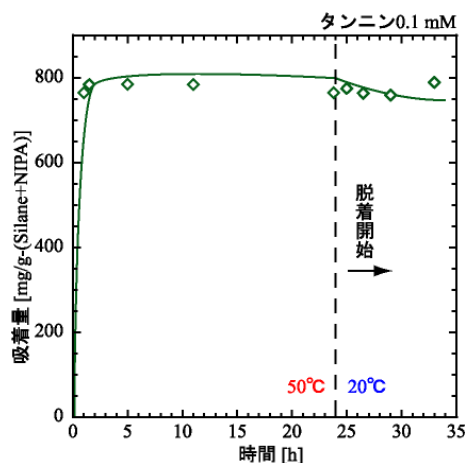


Fig. 4-9 粒径低下が吸脱着に与える影響

(6) 感温性微粒子吸着剤の特性評価

Fig. 4-2~Fig. 4-9 に示した微粒子吸着剤の組成と吸脱着特性を Table 4-2 にまとめる。

Table 4-2 微粒子吸着剤の特性評価

感温性微粒子吸着剤	1	2	3
NIPA [mol/m ³]	288	320	320
DMAA [mol/m ³]	32	0	0
オクタデシルトリクロロシラン [mol/m ³]	12.6	63	63
SDS [mol/m ³]	3	3	3
分散性	×	×	○
複合化率 (Silane+NIPA) [%]	6.49	9.68	3.93
NIPA の割合 [%]	0.47	1.63	0.38
Silane の割合 [%]	6.02	8.05	3.55
NIPA/Silane	0.078	0.20	0.107
平衡吸着量 [mg/g-(Silane+NIPA)]	61.8	140	777
脱着率 [%]	28	29	4

上の表から分散性良好時の方が平衡吸着量が高く、NIPA の割合が高いほど脱着率が高くなることが分かった。分散性良好時は比表面積が高いため吸着量が

高くなり、NIPA の割合が高くなると低温時により親水性になるため、脱着しやすくなると考えられる。

(7) まとめ

本研究では、感温性高分子をコーティングした磁性微粒子 (感温性微粒子吸着剤) を作製し、疎水性有機物 (タンニン) を用いて、吸着挙動について検討を行った。最後に本研究で得られた知見を総括してまとめる。

- ・ 磁性粒子を含む感温性微粒子吸着剤を合成し、ポリフェノールの一種タンニンを温度変化により吸脱着することができた。
- ・ 界面活性剤濃度が低く、モノマー濃度が高いほど NIPA ゲルの複合化率は高くなった。
- ・ 吸着量は温度によって値が異なり、温度スイングによる吸脱着の可能性が示された。
- ・ 吸脱着実験では、吸着量は開始 2 時間後には最大吸着量の 70% に達したが、脱着量は 10 時間で最大吸着量の 29% であった。
- ・ 親水性モノマーを共重合させた微粒子吸着剤は高温時吸着量が著しく低下した。
- ・ 感温性微粒子吸着剤の分散性を向上させた場合、吸着量は著しく増加したが、脱着率が激減した。
- ・ 分散性良好時の方が平衡吸着量が高く、NIPA の微粒子中の重量分率が低いほど脱着率が高くなった。

(8) 国内外における位置づけとインパクト

疎水性有機物質用の吸着剤としては、活性炭が主流であるが、脱着に高温水蒸気や有機溶媒などを使用するため熱や高熱や有機溶媒で変性、破壊しやすいタンパク質などの有用物質を活性炭吸着により回収することは困難である。また、水蒸気発生にはエネルギーが必要で有機溶媒は二次廃棄物にもなる。本研究により回収の容易な複合化感温性磁性微粒子吸着剤を用いれば、これら有用物質を破壊せず持続可能な方法で回収可能になることが明らかになり、国内外での工業的分離技術に与えるインパクトは大きいと考えられる。

(9) 今後の展望

本研究では、感温性微粒子吸着剤により水溶液中のポリフェノールのような疎水性の有用物質を容易に吸着分離できることが明らかになったが、吸着量、吸着速度を高めた結果、脱着量、脱着速度は期待したほど高くなかった。目的物質の吸着能力が高く脱着しにくいことは吸着剤の性質としては好ましいが、吸着能力が高いまま脱着も容易な吸着剤の方が長期使用の点では望ましい。

本研究で作製した吸着剤は、ある温度を境に低温で親水性、高温で疎水性に転移する高分子の性質を利用して高温時に吸着、低温時に脱着する系であるために、分子の熱運動を考慮するとやや脱着に不利だが、今後これを

低温時に吸着、高温時に脱着する系にすることで、吸着分子が熱運動により脱着しやすくなる上、ゲル微粒子の高温時の収縮による表面積の低下も脱着を促進すると考えられる。

例えば、イオン性高分子と感温性高分子を共重合して作製した吸着剤によるイオン性物質の吸着や、界面活性剤の共重合によるゲル表面の親水性、疎水性の逆転などである。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 2 件)

1. Gotoh Takehiko, Takuya Arase, Tanaka Kazunari, Sakohara Shuji, A Novel Thermosensitive Gel Adsorbent for Phosphate Ions, *Macromolecular Symposia*, 査読有, **295**, 2010, 81-87
2. Gotoh Takehiko, Takuya Arase, Sakohara Shuji, Novel pH-Thermosensitive Gel Adsorbents for Phosphoric Acid, *Mater. Res. Sym. Proc.*, 査読有, **1134**, 2009, 1-6

[学会発表] (計 16 件)

1. 松島純也・後藤健彦・迫原修治, 磁性粒子を含むゲル微粒子によるタンニンの吸着特性の検討, 第 13 回化学工学会学生発表会, 2011 年 3 月 5 日, 神戸市
2. 河相大介・後藤健彦・迫原修治, 感温性ポリマーをグラフトした磁性微粒子の疎水性有機物吸着特性, 化学工学会第 42 回秋季大会, 2010 年 9 月 6-8 日, 京都市
3. 岩本健吾・後藤健彦・迫原修治, イオン性感温性ゲルによる陽イオンの吸着分離, 化学工学会 第 42 回秋季大会, 2010 年 9 月 6-8 日, 京都市
4. Gotoh Takehiko, Tanaka Kazunari, Sakohara Shuji, Separation of Phosphate Ions by Thermosensitive Gel with Tertiary Amino Groups, Polymer Networks Group 20th Conference, 29 Aug- 2 Sep 2010 Goslar, Germany
5. 田中一周・後藤健彦・迫原修治, 第三級アミン共重合感温性ゲルの親疎水転移によるリン酸イオン吸脱着機構, 化学工学会 75 年会, 2010 年 3 月 18-20 日, 鹿児島市
6. 後藤健彦, 感温性高分子の吸着材への応用, 高分子学会中国四国支部平成 21 年度高分子研究会, 2010 年 3 月 11 日, 東広島市
7. 河相大介・後藤健彦・迫原修治, ATRP 法により感温性ポリマーをグラフトした磁性微粒子による疎水性有機物の吸着分離, 第 12 回化学工学会学生発表会, 2010 年 3 月 6 日, 福岡市

8. 後藤健彦・田中一周・迫原修治, 親・疎水転移により 3 級アミンのイオン化を制御可能な感温性ゲルの吸着剤への応用, 化学工学会 材料システム工学討論会 2009, 2009 年 12 月 6-7 日, 東京都

9. 田中一周・後藤健彦・迫原修治, イオン性感温性ゲルの温度変化による状態変化を利用したリン酸の吸脱着, 化学工学会第 41 回秋季大会, 2009 年 9 月 16-18 日, 東広島市

10. 福田博之・後藤健彦・迫原修治, 磁性体複合化感温性ゲルを用いた内分泌攪乱化学物質の吸着分離特性, 化学工学会第 41 回秋季大会, 2009 年 9 月 16-18 日, 東広島市

11. Gotoh Takehiko, Takuya Arase, Tanaka Kazunari, Sakohara Shuji, A Novel Gel Adsorbent for Phosphoric Acid by Temperature Swing Adsorption / Desorption, 73rd PRAGUE MEETINGS ON MACROMOLECULES, 5 -9 Jul 2009, Prague Czech Republic

12. 後藤健彦・平良真人・迫原修治, 感温性高分子を用いた疎水性有機物の吸着分離特性に及ぼす分子量およびネットワーク密度の影響, 化学工学会 74 年会, 2009 年 3 月 18-20 日, 横浜市

13. 福田博之・平良真人・後藤健彦・迫原修治, 磁性粒子を含むゲル微粒子による内分泌攪乱化学物質の吸着特性, 第 11 回化学工学会学生発表会, 2009 年 3 月 7 日, 岡山市

14. 平良真人・後藤健彦・迫原修治, 感温性高分子をグラフトした磁性粒子による内分泌攪乱化学物質の吸着分離特性, 化学工学会第 3 回高分子材料開発のための俯瞰的シンポジウム, 2009 年 1 月 13-14 日, 京都市

15. Gotoh Takehiko, Takuya Arase, Sakohara Shuji, Novel pH-thermosensitive Gel Adsorbents for Phosphoric Acid, Material Research Society Fall Meeting 2008, 1-5 Dec 2008, Boston U.S.A.

16. Taira Masato, Gotoh Takehiko, Sakohara Shuji, Adsorption/Desorption of Endocrine Disrupting Chemicals by Hybrid Nanoparticles composed of Magnetite and Thermosensitive Polymer, 8th Japan-Korea Symposium on Materials & Interfaces, 5-7 Nov 2008, Sapporo

6. 研究組織

(1) 研究代表者

後藤 健彦 (GOTOH TAKEHIKO)
広島大学・大学院工学研究院・助教
研究者番号: 1 0 2 7 4 1 2 7

(2) 研究分担者

迫原 修治 (SAKOHARA SHUJI)
広島大学・大学院工学研究院・教授
研究者番号: 8 0 1 0 8 2 3 2
飯澤 孝司 (IIZAWA TAKASHI)
広島大学・大学院工学研究院・准教授
研究者番号: 6 0 1 3 0 9 0 2

(3) 連携研究者