

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 10 日現在

機関番号：84421

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2015

課題番号：25870402

研究課題名(和文) シクロデキストリンポリマー交互積層膜の創製によるポリ塩化ビフェニルの高度分子認識

研究課題名(英文) Layer-by-Layer Assembly of Cyclodextrin Polymers as Highly Effective Adsorbents for Removal of Polychlorobiphenyls

研究代表者

川野 真太郎 (Kawano, Shintaro)

地方独立行政法人大阪市立工業研究所・生物・生活材料研究部・研究員

研究者番号：50646198

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：数十ppm程度の低濃度ポリ塩化ビフェニル(PCB)は焼却処理や機器の洗浄等で微量に混入した炭化水素系溶剤や絶縁油に含まれており、これらの低濃度PCB汚染油を迅速かつ安全に処理可能な新規吸着剤の開発が求められている。我々は、シリカゲル基材表面に環状オリゴ糖の包接化合物であるシクロデキストリン(CD)と架橋剤である芳香族ジイソシアネートの交互反応を行うことで、吸着サイトを効率よく表面に修飾した。このウレタン架橋型CD修飾シリカを用いて、油中の低濃度PCBに対する吸着実験を行うことで、4, 5, 6塩素化PCBに対して95%以上の高い吸着除去率を示すことを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Polychlorobiphenyls (PCBs) have prohibited both their manufacturing and commercial use due to their string toxicity. However the large amounts of oils contaminated with PCBs (several ten mass ppm) are still stored without the appropriate treatment. Under these backgrounds, we focused on novel and highly effective cyclodextrin-based adsorbents. Urethane-crosslinked cyclodextrin polymers were modified to the surface of silica gels via layer-by-layer assembly of cyclodextrin and diisocyanate linkers. The cyclodextrin polymer modified silica gel particles have high adsorption capabilities(with >95% removal efficiency) toward PCBs, such as tetra, penta and hexachlorobiphenyl in oil through the column method.

研究分野：機能性高分子

キーワード：シクロデキストリン 吸着剤 ポリ塩化ビフェニル 分子認識

1. 研究開始当初の背景

(1) ポリ塩化ビフェニル(PCB)処理問題

ポリ塩化ビフェニル(PCB)(**図 1**)は、電気絶縁性、化学的安定性に優れ、不燃性などの特性から電気機器のトランス、コンデンサなどに広く利用されてきたが、1968年の「カネミ油症事件」の発生によりその強い毒性が社会的な問題となり、1974年以降製造および新たな使用が禁止された。国際的にも規制の取り組みが始まり、残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約(POPs条約)が2004年に発効され、この条約ではPCBに関して2025年までの使用の全廃と2028年までの適正な処分が求められており、日本でもこの条約に締結している¹⁾。処理の問題点として、PCBは化学的安定性に優れ、高温での焼却処理により毒性のより強いダイオキシンになる可能性があるため、使用済みPCBは各事業所に現在も未処理のまま保管されている。現在では、様々な化学的な処理法が廃棄物処理法として認定され、処理が開始されているものの、迅速な処理が難しいというのが現状である。PCBは大きく高濃度PCBと低濃度PCB(数ppm~数十ppm)に分類されるが、特に焼却処理や機器の洗浄等で微量に混入したPCBを含む大量の絶縁油や炭化水素系溶剤を処理するには処理コストや効率面、再利用などの面で多くの課題がある。このようなことから、より安全にかつ迅速な低濃度PCB汚染油を処理でき、さらにPCB除去後の油の再利用も可能となる、新しい処理技術の開発が強く望まれている。

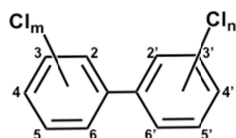


図 1. PCB の化学構造(数値は塩素の結合位置を示している)

(2) 環状オリゴ糖(シクロデキストリン)を用いた有害物質除去

シクロデキストリン(CD)は、デンプンに酵素を作用させて得られる環状オリゴ糖の一種で、グルコースが環状につながってできている(**図 2**)。また、一般的にはグルコース分子が6, 7, 8量体の α , β , γ -CDが知られている。CDは、サブナノメートルサイズの疎水性空孔を有し(ドーナツ状の穴)、水中では適合する大きさの疎水性有機分子(もしくは官能基)を包接する機能(包接能)とそれらを徐放(放出)する機能を有していることから、食品・化粧品・トイレットリー製品など工業的に応用されている。また、これらCDの包接能を利用して、水中に含まれる有機汚染物質を効率よく、選択的に吸着可能な吸着剤としての利用も多く報告されている。しかし、これまでCDによる包接は水中でのみ行われており、炭化水素系溶剤や油中からの有機物質の包接については行われてこなかった。その後、大阪

大学の明石、木田らの研究グループは、分子設計によりCD分子に適切な化学修飾を行うことで、油中でもCDが塩素化芳香族化合物などを包接できることを見出した²⁾。従来、油中の有害物質除去を行う方法としては、活性炭やゼオライトに吸着させる方法が知られているが、再利用が難しいことが挙げられている。特に、有害物質が吸着した吸着剤の処理に困り、二次汚染物質としての問題が残ってしまう。こうした研究背景から、油中の有害物質処理の迅速かつ高効率な除去・回収につながるCD吸着剤の開発に注目した。

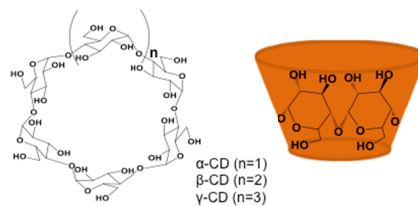


図 2. シクロデキストリンの構造

(3) シクロデキストリンポリマーを用いたPCBの吸着除去

申請者はこれまでに、大阪大学の明石、木田らとの連携研究において、CD分子の油中での包接能の知見を応用し、あらゆる有機溶剤に不溶で、再利用可能な材料としての機能を向上させるため、CD同士を適切な架橋剤で架橋させた、高分子化CD(CDポリマー)の作製を行ってきた。一方、PCBは、結合する塩素の数と位置の組み合わせによって209種の化合物が存在し(**図 1**)、その中でも、現在も保管されているPCB汚染油中のPCB異性体分布を分析すると、4, 5, 6塩素化PCBの割合が高い(例えば、Kanechlor 500)³⁾。そこで我々は、これらの塩素化体を中心とするPCBに対して、CDポリマーを用いた吸着能の評価を行ってきた。これまでの研究では、テレフタル酸架橋型 γ -CDポリマーを用いた絶縁油中からのPCB吸着除去について行ってきた。この吸着剤をカラムに充填し、PCB汚染油がこのカラムを通過するシステムを組むことで、PCBは吸着剤中に吸着され、クリーンな絶縁油のみをカラムから回収できることが分かっている。特に、絶縁油中においては、カラムの吸着温度を110℃まで加温することで、絶縁油の流動性向上とともにクリーンな油の回収率を向上させることが可能となった。また、適切な低沸点溶剤でカラム内を通液させ、洗浄することで、吸着されたPCBを回収することができ、さらに、同じ吸着剤を再利用しても、同様にPCBを吸着できることも明らかになっている⁴⁾。

2. 研究の目的

これまでに、テレフタル酸架橋型 γ -CDポリマーは、PCBの全塩素化体に対して十分に高い吸着性能を有することが明らかになっている。一方で、テレフタル酸架橋反応の過程で、反応経路が多段階であることや環境中の

水分の影響を受けることなど、問題点も挙げられている。申請者らは、新しい CD ポリマーの架橋反応を検討する中で、CD とジイソシアネート架橋剤との反応によるウレタン系 CD ポリマーの作製に着目した。イソシアネートによる反応は反応性が高く、プロセスも簡便であるため、架橋反応による CD ポリマー形成に限らず、シリカゲルなどの基材表面への CD 修飾のための架橋分子として利用可能であることから、クロマトカラム用充填吸着剤への応用も期待できる。そこで、本研究ではウレタン系 CD ポリマーの作製を中心に、ポリマーの構造制御による PCB の吸着性能に対する影響・効果について、また、シリカゲルなどの基材表面への修飾法の開発を目的とし、新規 PCB 吸着剤の構築、周辺技術の体系化を行った。以下に、大きく二つの研究内容に分類し、それぞれ研究目的を示した。

(1) ウレタン架橋型 CD ポリマーの作製と PCB 吸着能評価

CD の種類、架橋剤の種類を変え、作製した吸着剤を用いて、炭化水素系油および絶縁油中からの PCB に対する吸着能評価を行う。テレフタル酸架橋型吸着剤で得られた、吸着温度の増加による吸着能向上に関して、ウレタン架橋型 CD ポリマーにおいても同様の効果が得られるかどうか評価することを目的とした。

(2) CD/イソシアネート交互反応を利用したシリカゲル表面へのウレタン架橋型 CD の修飾と PCB 吸着能評価

これまでに、架橋 CD ポリマーをカラムに充填し、絶縁油など油中の PCB 吸着実験を行ってきたが、油の粘性の高さから、カラム通液時に油が詰まり、カラムからの油の回収が困難になる問題点が挙げられていた。これは、構造が有機ポリマー成分のみからなり、油中で膨潤・収縮することで不安定な流路が形成されていると想定される。そこで、油の流路を確保するためにシリカゲルなどの固い無機基材を充填し、油中からの PCB 吸着実験を行う事で、吸着性能を低下させることなく PCB に対する高い吸着能を有する新規 CD 修飾シリカゲルの開発を目的とした。

3. 研究の方法

(1) ウレタン架橋型 CD ポリマーの作製と評価

脱水 DMF 中で 2, 6-ジメチルβ-CD(DM-β-CD)および β-CD とジイソシアネート型架橋剤(1,4-フェニレンジイソシアネート(PDI)、4, 4'-メチレンビスフェニルイソシアネート(MDI)、ヘキサメチレンジイソシアネート(HMDI))をそれぞれ 70 °C で反応させ([CD]:[架橋剤]=1:3~10)、ウレタン架橋 CD ポリマーを作製した(図 3)。反応溶液を水中に滴下し、生成した白色固形物を遠心分離により沈降させた。その後水中に分散させ、遠心分

離および再分散を繰り返して行う事でポリマーの洗浄を行った。

CD ポリマー生成物の評価は、赤外分光(IR)を用いて行い、CD に対する架橋密度は、元素分析により評価した。微視的構造観察には走査型電子顕微鏡(SEM)を用いた。

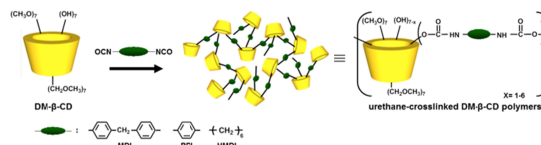


図 3. ウレタン架橋型 DM-β-CD ポリマーの作製 (発表論文 より引用)

(2) シリカゲル表面へのウレタン架橋型 CD の修飾

禁水系においてアミノ基修飾シリカゲル粒子(40~60 μm)と芳香族ジイソシアネート(MDI)の表面重付加反応(graft-from 法)を行い、続けて β-CD を反応させた。洗浄後、同様に架橋剤、β-CD の順に交互反応を行い、最終的に 5 サイクル繰り返しの反応を行った(図 4)。有機物成分の増加量を熱重量分析(TGA)により評価した。

対照実験として、あらかじめ作製した CD ポリマーのシリカゲル表面への graft-to 法による修飾を行った。シリカと CD ポリマーを結合させる架橋剤には PDI を用いた。Graft-from 法同様に 5 サイクルの繰り返し反応を行った。

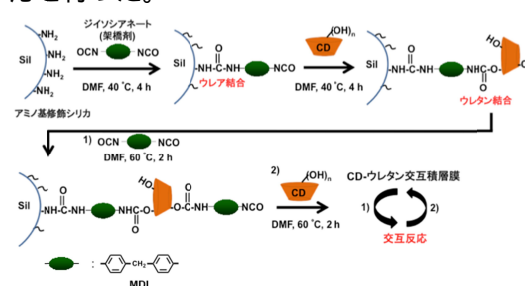


図 4. Graft-from 法によるシリカゲルへの β-CD/MDI 交互反応

(3) PCB 吸着能評価

ウレタン架橋型 CD ポリマーを用いた吸着能評価

吸着実験は、炭化水素系溶剤であるイソオクタンおよび絶縁油中からカラム法により PCB 除去を行った。イソオクタンの系では、簡易型のプラスチックカラムに吸着剤を充填し(油重量/吸着剤重量=2.0)、イソオクタンに溶解させた PCBs(1~10 塩素化体 66 種類: 0.75 ppm)を通液し、カラム下部から出てくるイソオクタン溶液をガスクロマトグラフィー/タンデム型マススペクトル(GC/MS/MS)で分析することで、残存 PCB の分析を行った。

絶縁油の系に関しては、恒温槽内のステンレスカラムに吸着剤を充填し(油重量/吸着剤重量=2.0)、上部の液溜内にある PCB 汚染絶

縁油を窒素ガス圧(0.5 MPa)により送液し、カラム下部から出てくる絶縁油を GC/MS/MS により分析した。その他の条件として、吸着温度を 25, 80, 100 °C に設定し、それぞれ吸着能の評価を行った。また、吸着後の CD ポリマーを溶剤で洗浄することで、吸着した PCB の回収を行い、回収量を評価した。

シリカゲル表面へ修飾したウレタン架橋型 CD を用いた吸着能評価

上記 に示したイソオクタン系 PCB 吸着実験方法と同様の方法で行った。

4. 研究成果

(1) ウレタン架橋型 CD ポリマーの作製と評価

イソシアネート架橋剤として、MDI を用いた DM-β-CD との架橋反応において、得られたポリマー(DM-β-CD/MDI ポリマー)を FT-IR により評価したところ、1703cm⁻¹ にウレタン結合由来の伸縮振動ピークを確認した。架橋密度は、添加比に対応してそれぞれ、[架橋剤]/[CD]= 3.4~10 のウレタン架橋ポリマーを得た。それぞれの結果を表 1 に示した。DM-β-CD/MDI ポリマー粉末は比重の軽い粉末であり、SEM 観察より、サブミクロンサイズの粒状集合体が形成されていることがわかった。一方で、β-CD/MDI ポリマーでは、反応開始直後からゲル化し、バルクの架橋体として得られた。これは、β-CD の無数の水酸基とイソシアネート基間で急激に反応したためと考えられる。

表 1. DM-β-CD(または β-CD)/ウレタンポリマーの架橋密度および CD 容量(発表論文 より引用)

CD polymer ^a	Feed ratio ((crosslinker)/[CD])	Crosslinker/CD ratio ^b ([crosslinker]/[CD])	CD content ^c (mmol/g)
β-CD/MDI _{3.4}	3.0	3.4	0.50
DM-β-CD/MDI _{4.3}	3.0	4.3	0.42
DM-β-CD/MDI _{7.0}	5.0	7.0	0.32
DM-β-CD/MDI ₁₀	1.0	10	0.28
DM-β-CD/PDI _{3.0}	3.0	3.0	0.55
DM-β-CD/PDI _{5.5}	5.0	5.5	0.45
DM-β-CD/HMDI ₁₀	10	10	0.21

^aSubscript numbers denote the crosslinker/CD ratio. ^{b,c}Crosslinker/CD ratio and CD content are estimated on the basis of the N assay in the elemental analysis of the resulting polymer.

(2) シリカゲル表面へのウレタン架橋型 CD の修飾

graft-from 法により反応を行った CD/MDI 修飾シリカの TGA 測定より、1 サイクルの反応で 16%、5 サイクルの反応で約 25%の重量分率を示し、交互反応により逐次的に β-CD およびイソシアネート基の表面修飾を行うことができた。一方、graft-to 法により反応を行った DM-β-CD/PDI ポリマー担持シリカについては、1 サイクルの反応で約 15%の修飾量を示したが、その後、5 サイクルの反応までにほとんど修飾量が増加しないことがわかった。これは、あらかじめ作製している CD ポリマーの立体障害により距離の短いイソシアネート架橋剤との交互反応では、積層化

が阻害されたと考えられる。

(3) PCB 吸着能評価

ウレタン架橋型 CD ポリマーを用いた吸着能評価

DM-β-CD/MDI_{4.3} ポリマー(数値は[架橋剤]/[CD]の架橋度を示す)を用いたイソオクタン中からの PCB 吸着実験より、4, 5, 6 塩素化 PCB(それぞれ TeCBs, PeCBs, HeCBs とする)に対して、80%以上の高い吸着能を有することがわかった。一方、対照実験として β-CD/MDI_{3.4} ポリマーおよび低分子体(モノマー)である DM-β-CD を吸着剤に用いた場合、10~20%の吸着率に留まった。これは、サブミクロンサイズの粒状構造からなる DM-β-CD/MDI_{4.3} ポリマーでは、表面積が高く、効率よく物質移動を高められることや、高分子化することで無数の CD による PCB に対する囲い込みにより吸着性能が向上したと考えられる。

次に、DM-β-CD に対して様々な架橋剤(PDI, HMDI)で架橋させた DM-β-CD ポリマーの吸着性能を評価したところ、芳香族イソシアネートからなる PDI 系 DM-β-CD ポリマー(DM-β-CD/PDI_{5.5})において、MDI 系同様高い吸着性能を示すことが分かった。一方、架橋密度を[架橋剤]/[CD]= 3.0 から 10 まで変えた場合、おおむね同様の吸着性能を示したが、架橋密度が低いものよりも高いポリマーにおいて比較的吸着性能が高いことがわかった。

絶縁油中に溶解させた単一の 6 塩素化 PCB(2', 2'', 3', 3'', 5', 5''-HeCB; 10 ppm)の吸着実験を行ったところ、室温では、絶縁油が詰まり、まったく回収することができなかったのに対して、恒温槽内の温度を 80, 100 °C と上げていくに連れて、カラムから溶出される絶縁油の回収率は 69%, 86%と向上した。吸着除去率については、80 °C の条件で 100%を達成したが、100 °C の条件では、94%に減少し、微量に PCB が漏れ出す結果となった。この結果より、絶縁油中からの PCB 吸着除去については、最適温度が有り、絶縁油回収量との適度なバランスが重要であることがわかった(図 5)。さらに、PCB が吸着した DM-β-CD/MDI_{4.3} ポリマーからの PCB 回収においては、低沸点溶媒であるアセトンを通液し、洗浄することで、

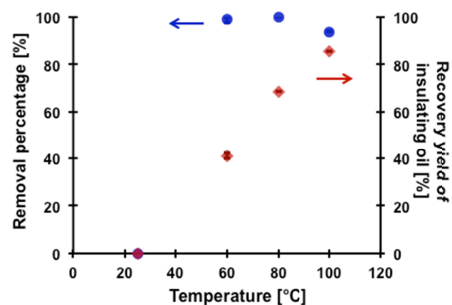


図 5. 絶縁油中からの 6 塩素化 PCB の吸着除去および絶縁油の回収率(発表論文 より一部改変)

80%以上の回収率を示した。このことから、低濃度 PCB の低沸点溶媒による洗浄により高濃縮 PCB として回収が可能であることを明らかにした。

シリカゲル表面へ修飾したウレタン架橋型 CD を用いた吸着能評価
イソオクタン中からの PCB 吸着実験結果について、表 2 に示した。前駆体であるアミノプロピルシリカゲル粒子でも一定の吸着能を示したが、graft-from 法により作製した β -CD/MDI 修飾シリカを用いることで、それぞれ TeCBs, PeCBs, HeCBs に対して 95~100% の最も高い吸着除去率を示した。これは、(3)- に示した DM- β -CD/MDI_{4,3} ポリマーや DM- β -CD/PDI_{5,5} ポリマーなどの単独ポリマー吸着剤に比べて高い吸着能であったことから、シリカゲルなどの無機基材表面へ修飾したウレタン架橋 CD 吸着剤を用いても、油中から簡便に PCB を吸着可能であることを明らかにした。

表 2. シリカゲル表面へ修飾したウレタン架橋型 CD を用いた PCB 吸着能

	TeCBs [%]	PeCBs [%]	HeCBs [%]
Silica gel ^{a)}	74	70	63
β -CD/MDI-modified silica (graft-from method)	99	95	95
DM- β -CD/MDI _{4,3} polymer ^{b)}	90	84	85
DM- β -CD/PDI _{5,5} polymer ^{b)}	91	92	92

^{a)}Aminopropyl-silica, ^{b)} 発表論文③より引用

<引用文献>

- 1) Stockholm Convension Website; <http://chm.pops.int/Implementation/PCBs/Overview/tabid/273/Default.aspx>.
- 2) Kida, T.; Fujino, Y.; Miyawaki, K.; Kato, E.; Akashi, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 5282-5285.
- 3) Takasuga, T.; Kumar, K. S.; Noma, Y.; Sakai, S. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **2005**, *49*, 385-395.
- 4) Kawano, S.; Kida, T.; Miyawaki, K.; Noguchi, Y.; Kato, E.; Nakano, T.; Akashi, M. *Environ. Sci. Technol.* **2014**, *48*, 8094-8100.

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 5 件)

Kawano, S.; Kida, T.; Akashi, M.; Sato, H.; Shizuma, M.; Ono, D. "Preparation of Pickering Emulsions through Interfacial Adsorption by Soft Cyclodextrin Nanogels" *Beilstein J. Org. Chem.* **2015**, *11*, 2355-2364. (査読有)
DOI: 10.3762/bjoc.11.257

川野 真太郎 “熱可逆性を有する両親媒性シクロデキストリン架橋ポリマーの増粘特性” *C&I Commun.*, **2015**, *40*, 19-21. (査読有)
http://colloid.csj.jp/news_letter/sub_guide.ht

ml

Kawano, S.; Kida, T.; Miyawaki, K.; Fukuda, Y.; Kato, E.; Nakano, T.; Akashi, M. "Adsorption Capability of Urethane-crosslinked Heptakis(2,6-di-O-methyl)- β -cyclodextrin Polymers towards Polychlorobiphenyls in Nonpolar Organic Media", *Polym. J.* **2015**, *47*, 443-448. (査読有)
DOI: 10.1038/pj.2015.13

Kawano, S.; Kida, T.; Miyawaki, K.; Noguchi, Y.; Kato, E.; Nakano, T.; Akashi, M. "Cyclodextrin Polymers as Highly Effective Adsorbents for Removal and Recovery of Polychlorobiphenyl (PCB) Contaminants in Insulating Oil", *Environ. Sci. Technol.* **2014**, *48*, 8094-8100. (査読有)
DOI: 10.1021/es501243v

[学会発表](計 14 件/うち招待講演 計 1 件)
川野真太郎、“環状オリゴ糖を用いたオイル中からの低濃度 PCB の吸着除去技術”大阪市都市環境技術者会第 25 回研究発表会、2016 年 1 月 29 日、大阪市立環境科学研究所(大阪府・大阪市)

川野真太郎、佐藤博文、静間基博、小野大助、“エマルションをテンプレートとしたシクロデキストリンナノゲル集積化マイクロカプセルの作製”第 66 回コロイドおよび界面化学討論会、2015 年 9 月 12 日、鹿児島大学(鹿児島県・鹿児島市)

川野真太郎、小野大助、佐藤博文、静間基博、“熱可逆性を有するシクロデキストリンポリマーの溶液物性と機能応用”日本油化学会第 54 回年会、2015 年 9 月 7 日、名城大学(愛知県・名古屋市)

Kawano, S.; Sato, H.; Shizuma, M.; Ono, D. "Formation and Characterization of Emulsions via Adsorption of Crosslinked Cyclodextrin Nanoparticles at Oil-Water Interface" 20th. International Symposium on Surfactants in Solution, 2014 年 6 月 26 日, Univ. of Coimbra(Coimbra, Portugal)

川野真太郎、小野大助、佐藤博文、静間基博、木田敏之、明石満“感熱応答性を有するシクロデキストリンナノゲル溶液の増粘特性”日本化学会第 95 春季年会、2015 年 3 月 29 日、日本大学(千葉県・船橋市)

Kawano, S.; Kida, T.; Miyawaki, K.; Noguchi, Y.; Kato, E.; Nakano, T.; Sato, H.; Shizuma, M.; Ono, D.; Akashi, M. "Removal of Polychlorobiphenyls from Oils by Crosslinked Cyclodextrin Polymers" 8th. International

Symposium on Macrocyclic and Supramolecular Chemistry 2013, 2013年7月9日, Crystal Gateway Marriott(Arlington, Virginia, USA)

川野真太郎、木田敏之、明石満、佐藤博文、静間基博、小野大助、“シクロデキストリンポリマーからなる自己組織化粒子の構造制御と水および油中における芳香族ゲスト分子の包接能評価”第64回コロイドおよび界面化学討論会、2013年9月20日、名古屋工業大学(愛知県・名古屋市)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.omtri.or.jp>

6. 研究組織

(1)研究代表者

川野 真太郎 (KAWANO, Shintaro)

地方独立行政法人大阪市立工業研究所・生物・生活材料研究部・研究員

研究者番号: 50646198

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

明石 満 (AKASHI, Mitsuru)

大阪大学・大学院生命機能研究科・特任教授

研究者番号: 20145460

木田 敏之 (KIDA, Toshiyuki)

大阪大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号: 20234297

中野 武 (NAKANO, Takeshi)

大阪大学・環境安全研究管理センター・招へい教授

研究者番号: 00446791