

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 5 月 31 日現在

機関番号：11401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K06536

研究課題名(和文) 感温性磁性吸着剤の開発 - 温度による細孔入口径及び分散凝集状態の制御 -

研究課題名(英文) Development of temperature-responsive magnetic adsorbent -Control of pore entrance size and dispersion/aggregation state by temperature-

研究代表者

村上 賢治 (Murakami, Kenji)

秋田大学・理工学研究科・教授

研究者番号：10272030

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：感温性と磁性を有するメソポーラスシリカ(MS)吸着剤の合成を行った。MS上にヘマタイトを析出させ、それを還元して、マグネタイト被覆MSを合成した(MMS)。このMMSにPNIPAMを被覆した(Amino-PMMS)。熱重量測定の結果、PNIPAMは約2.4 wt%存在していることが分かった。また、Amino-PMMSは磁石に良く引き付けられた。Amino-PMMSはメチルオレンジを室温では、約0.19 mmol/g吸着したのに対し、PNIPAMの相転移温度以上では、約0.08 mmol/gしか吸着しなかった。これは、このAmino-PMMSが温度応答性を有する吸着剤であることを示している。

研究成果の概要(英文)：A mesoporous silica (MS) adsorbent with temperature sensitivity and magnetism was synthesized. At first, hematite was precipitated on the MS surface, and then a MS coated with magnetite (MMS) was produced by reduction. Furthermore, this MMS was coated with PNIPAM (Amino-PMMS). Results of thermogravimetry showed the amount of PNIPAM in the Amino-PMMS was around 2.4 wt%. Also, the Amino-PMMS was well attracted by a magnet. The Amino-PMMS adsorbed around 0.19 mmol/g of methyl orange (MO) at room temperature, whereas it adsorbed only around 0.08 mmol / g of MO at 42 °C (above the lower critical solution temperature of PNIPAM). This indicates that the synthesized Amino-PMMS is a temperature-responsive adsorbent.

研究分野：界面化学

キーワード：温度応答性吸着剤 磁性吸着剤 感温性高分子 分子ふるい 有機無機複合体 マグネタイト

1. 研究開始当初の背景

多種多様な物質が混合した系から目的物質のみを効率良く単離・精製し、製品化する工程の重要性は益々強く認識されるようになってきている。迅速かつ精密な分離のためには、分子サイズの違い、すなわち分子篩作用を利用することが効果的であると考えられる。申請者は以前から、蛋白質や糖などの分子量の大きな生化学関連物質や天然由来の化学物質を分離・精製する吸着剤の開発に取り組んできた。このようなサイズの大きな分子を分離するには、メソポーラスシリカは最適である。なぜならば、メソポーラスシリカの細孔径は鑄型となる界面活性剤の大きさに応じて 20~100 Å の範囲で制御することができ、かつ比表面積が大きいためである。細孔径の制御は細孔内壁を官能基で修飾することによっても可能である。しかしながら、これらの方法では細孔径は数 Å オーダーでしか変化させられず、分子を精密に篩い分けするためにはこの刻み幅では不十分である。そこで、以前の研究 (H21-23 挑戦的萌芽研究) で、温度応答性吸着剤を開発した。(Fig. 1, 感温性高分子をメソポーラスシリカに被覆した吸着剤)。感温性高分子の一種であるポリ N-イソプロピルアクリルアミド (PNIPAM) は、相転移温度 (約 32°C) を境に、可逆的に水和・脱水和するために体積膨張・収縮を起こすことは良く知られている。この研究では、PNIPAM を極少量 (シリカに対して 1 wt%) 被覆することで、相転移温度より低温では分子を可逆的に吸脱着でき、高温では分子の吸脱着ができない、すなわち細孔の開閉ができることを明らかにした。更に、この技術を分離膜に応用した温度応答性シリカ分離膜の開発の研究 (H24-26 基盤研究 (C)) では、相転移温度を境に分子の膜透過係数が大きく変わることを明らかにした。

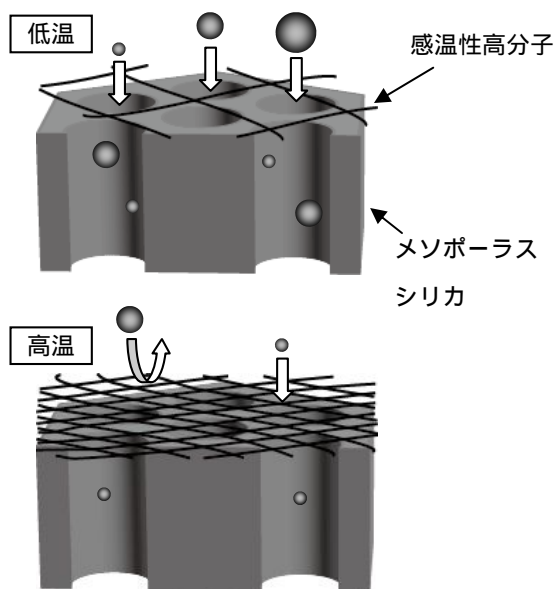


Fig. 1 感温性高分子被覆メソポーラスシリカの分子篩作用

本研究ではこれまでの研究で得られた知見に基づき、吸着剤上の感温性高分子の体積膨張率の温度依存性を Fig. 2(c) のように制御することを目指す。PNIPAM 単独の場合、Fig. 2(a) に示されているように体積膨張率が相転移温度を境に急激に変化するため、前述のように細孔の開閉しかできなかった。また、これまでの研究で、NIPAM とアクリルアミド (Am) を共重合させると、Fig. 2(b) のように、相転移温度が高温側にシフトするだけではなく、温度変化に伴う体積変化が若干緩やかになることを確認している。従って、高分子構造を上手く設計できれば、Fig. 2(c) のような体積膨張率の温度変化を達成することは可能であると考えている。

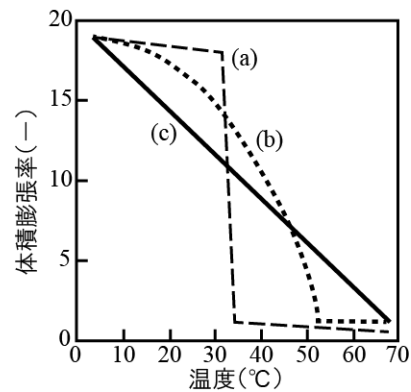


Fig. 2 感温性高分子の体積膨張率の温度依存性
(a) PNIPAM 単独の場合、(b) PNIPAM + 20 wt% Am の場合、(c) 本研究での目標

また、水溶液中で吸着剤を使用する場合、比表面積を増大させるために吸着剤を粉砕して微粒子にしたり、水との濡れ性向上のために親水化処理したりされる。このような吸着剤を効率良く回収するためには工夫が必要である。例えば、ろ過や沈降法は一般的な回収法であるが、時間を要すること、微粒子を除去できないことなどの問題点がある。この吸着剤回収における欠点を克服するために、本研究ではこの温度応答性吸着剤に磁性を持たせ、高勾配磁気分離システムへ適用することを目指す。高勾配磁気分離法は磁性物質の回収法として近年脚光を浴びており、様々な分野で応用されている。この方法では、磁場内に置かれた強磁性ステンレスウールによって粒子を捕集するため、粒子サイズの大きな磁性物質の方が有利である。本研究で合成する感温性磁性吸着剤は相転移温度より高温では表面は疎水性となるため、疎水性相互作用により凝集しやすいという特徴を持っている。逆に低温では表面は親水性であるため水溶液中で分散しやすく、微粒子化することで表面積も大きくなり、吸脱着しやすい形態となる。このように、吸着剤が感温性と磁性を併せ持つことで、低温では分子篩効果や分散効果、高温では分子保持、凝集効果、

回収率向上が期待され、これまでに国内外において報告されたことがない新しい吸着剤となる。

2. 研究の目的

本研究では、吸着剤表面上に感温性高分子および磁性物質を固定化することにより、外部温度変化に応答して、吸着可能分子サイズが連続的・可逆的に変化し、かつ分散・凝集挙動も制御可能な感温性磁性吸着剤を開発すること、吸着剤表面上の高分子の体積変化の温度応答性に及ぼす合成条件の影響を明らかにすること、感温性磁性吸着剤のタンパク質、糖類吸着能・吸着速度に及ぼす合成条件や操作条件の影響を明らかにすることを目的とする。

3. 研究の方法

(1) 有機無機複合磁性吸着剤の合成と構造評価

ゾル-ゲル法によって合成されたメソポーラスシリカ (MS) を 150-250 μm に分級し使用した。蒸留水 100 mL に塩化鉄(II)・四水和物 0.3560 g/g-MS を添加し、超音波処理 (5 min) した。その後、MS を 1.0 g 添加し、再度超音波処理 (5 min) を行い、真空乾燥 (40°C, 2 h) し、60°C で一晩乾燥させた。乾燥後、焼成 (空気雰囲気下, 600°C, 5 h) し、ヘマタイト担持 MS (HMS) を得た。HMS にエチレングリコール 0.3 mL/g-HMS を滴下し、焼成 (He 流量: 50 mL/min, 500°C, 15 min) して還元することによって、マグネタイト担持 MS (MMS) を得た。次に、トルエン 120 mL 中に MMS 1.0 g と 3-アミノプロピルトリエトキシシラン 0.25 mL, アリルトリエトキシシラン 0.24 mL を加えた。その後、120°C に加熱し 4 h 還流を行った。還流後、濾過、洗浄を行い、60°C で一晩乾燥し、アリル基・アミノプロピル基修飾 MMS (Allyl, amino-MMS) を得た。最後に、セパラブルフラスコに蒸留水 100 mL と Allyl, amino-MMS 1.0 g, *N*-イソプロピルアクリルアミド 2 g を加え、窒素置換を 10 min 行った。その後、開始剤である 7.5 mg/mL の過硫酸アンモニウム水溶液 5 mL を注射器で添加し、2 h 攪拌を行った。攪拌後、促進剤である 20 $\mu\text{L}/\text{mL}$ の *N,N,N',N'*-テトラメチルエチレンジアミン水溶液 8 mL を注射器で添加し、2 h 攪拌を行った。濾過、洗浄を行い、60°C で一晩乾燥させ、アミノプロピル基・ポリ(*N*-イソプロピルアクリルアミド) (PNIPAM) 修飾 MMS (Amino-PMMS) を得た。

磁性体であるマグネタイトが MS に担持されているか確認するために、X 線回折 (XRD) 測定 (Rigaku, Ultima IV) を行った。測定条件は、40 kV, 40 mA の CuK α 線、スキャンスピード 10°/min, サンプリグ幅 0.02°, 測定範囲 10° から 80° であった。また、MMS 上にアミノ基及び PNIPAM が固定化されていることを確認するために、FT-IR 測定 (島津製作

所, IRAffinity-1) を行った。測定条件は、KBr 法で、分解能 2 cm^{-1} , 波数範囲 4000~600 cm^{-1} , 積算回数 32 回であった。最後に、MMS 上に被覆されている PNIPAM の量を算出するために、熱重量 (TG) 測定 (島津製作所 TGA-50) を行った。熱重量曲線は、35 mL/min の空気流通下、10°C/min の昇温速度で 700°C まで測定された。

(2) Amino-PMMS の吸着実験

500 μM メチルオレンジ (MO) 水溶液 100 mL に Amino-PMMS 0.1 g を添加し、溶液の pH が 2-3 または 8-9 になるように 35 wt% HCl と 28 wt% アンモニア水を添加した。その後、室温または 42°C で 30 min 攪拌し、溶液を 2 mL 採取した。採取した溶液を遠心分離にかけ、上澄みの 0.3 mL を採取し、1 M HCl 溶液 2.7 mL 中に加えた。その後、UV-Vis (日本分光, V-630 BIO) (波長: 508 nm) で吸光度を測定し、吸着量を算出した。

4. 研究成果

(1) 生成物の構造評価

Fig. 3 に HMS および MMS の XRD パターンを示す。MS に塩化鉄(II)を含浸後、空気中で焼成した HMS には、ヘマタイトの回折線が見られた。一方、HMS を還元した後の MMS には、マグネタイトの回折線が見られ、還元されていることが分かった。Scherrer の式を用いてマグネタイトの結晶子径を算出した結果、約 25 nm であった。このことから、かなり小さなマグネタイト結晶がメソポーラスシリカ上に存在することが分かった。

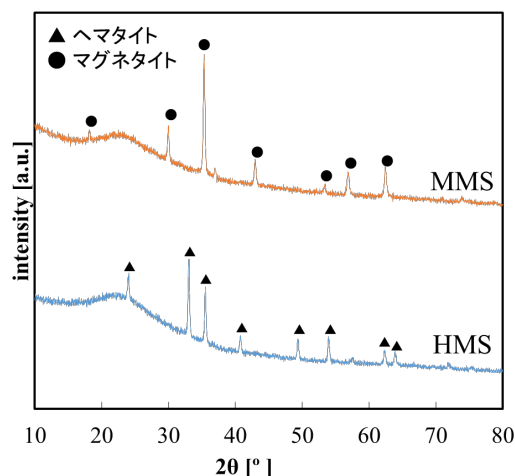


Fig. 3 HMS および MMS の XRD パターン

Fig. 4 に生成物の FT-IR スペクトルを示す。Allyl, amino-MMS では、アミノプロピル基由来の NH 変角振動 (1540 cm^{-1}), アリル基とアミノプロピル基由来の CH 伸縮振動 (2937 cm^{-1}) のピークが見られた。このことは、MMS 上にアリル基とアミノプロピル基が存在していることを示唆している。一方、Amino-PMMS にも NH 変角振動 (1540 cm^{-1})

のピークが見られたが、強度が Allyl, amino-MMS よりも増加していることから PNIPAM 由来の NH 変角振動も現れたと考えられる。また、Amino-PMMS では、PNIPAM 由来の CH 伸縮振動 (2978 cm^{-1}) も観察された。

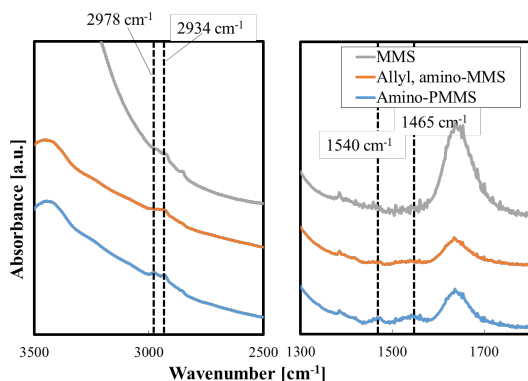


Fig. 4 生成物の FT-IR スペクトル

Fig. 5 に生成物の TG プロファイルを示す。Allyl, amino-MMS は MMS より約 6.2 wt% 重量減少量が多かった。また、被覆された PNIPAM 量は、Amino-PMMS と Allyl, amino-MMS の重量の差から計算できる。Allyl, amino-MMS と Amino-PMMS の 700°C での重量は、それぞれ 92.4 wt% と 90.0 wt% であったことから、約 2.4 wt% の PNIPAM が被覆されたことが分かった。

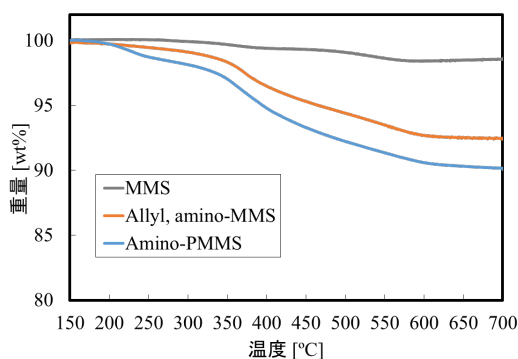


Fig. 5 生成物の TG プロファイル

合成した Amino-PMMS の比表面積は $810\text{ m}^2/\text{g}$ で元の MS の $1090\text{ m}^2/\text{g}$ とあまり変わらなかったことから、PNIPAM の大部分は MS 外表面上に存在していることが明らかとなった。また、Amino-PMMS は MMS と同様に磁石に良く引き付けられた。このことは、PNIPAM の被覆は MMS の磁性に影響を及ぼさないことを示している。

(2) Amino-PMMS の MO 吸着実験

Fig. 6 に、Amino-PMMS の MO 吸着実験の結果を示す。室温では、pH 2-3 で約 0.19 mmol/g の MO が吸着したのに対し、pH 8-9

では殆どの MO が脱着した。このことから、溶液 pH によって MO を可逆的に吸脱着できることが分かった。一方、LCST 以上の温度である 42°C では、低 pH であっても MO 吸着量は 0.08 mmol/g (90 min) であった。温度を上げることによるこの吸着量の低下は、高分子鎖が凝集して細孔が閉塞されたため起こったと考えられた。以上のように、温度にตอบสนองして水溶液中の分子の吸脱着挙動を変化させられる吸着剤の開発に成功した。

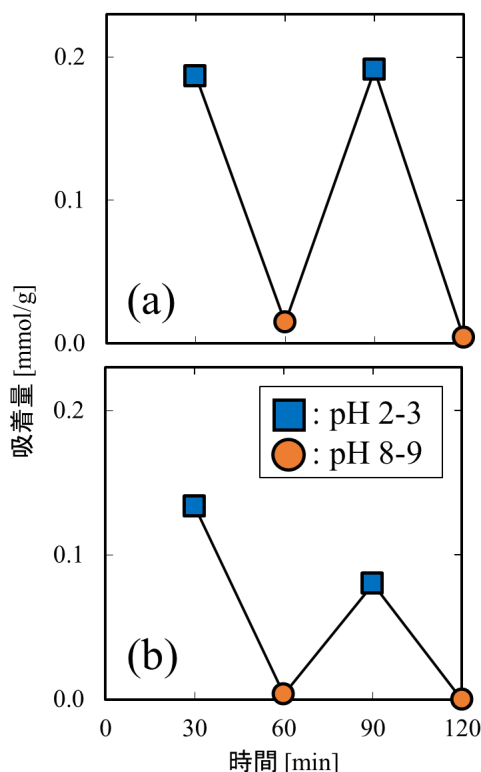


Fig. 6 Amino-PMMS の MO 吸着量

(a) 室温, (b) 42°C

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

安野恵理, 菅原諒祐, 中村彩乃, 村上賢治, メソポーラマグネタイトの合成と染料吸着性能の評価, 化学工学論文集, 査読有, 印刷中.

〔学会発表〕(計 4 件)

安野恵理, 今井あゆみ, 菅原諒祐, 中村彩乃, 村上賢治, 磁性メソポーラス酸化鉄の合成と吸着剤への応用, 化学工学会東北支部第 19 回先端研究発表会, 2017.5.29, 東北大学(宮城県仙台市).

安野恵理, 今井あゆみ, 菅原諒祐, 中村彩乃, 村上賢治, Synthesis of Magnetic Mesoporous Iron Oxide (MMIO) and Evaluation of Its Adsorption Property, 平成 29 年度化学系

学協会東北大会，2017.9.16，岩手大学（岩手県盛岡市）.

安野恵理，菅原諒祐，中村彩乃，村上賢治，磁性メソポーラス酸化鉄の合成条件の検討及び染料吸着性能の評価，化学工学会第49回秋季大会，2017.9.20，名古屋大学（愛知県名古屋市）.

安野恵理，阿仁屋拓道，中村彩乃，村上賢治，Synthesis and Characterization of Magnetic Mesoporous Iron Oxide by Soft-templating Method，平成28年度化学系学協会東北大会，2016.9.11，いわき明星大学（福島県いわき市）.

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.gipc.akita-u.ac.jp/~physchem/>

6．研究組織

(1)研究代表者

村上 賢治（MURAKAMI，Kenji）

秋田大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：10272030