

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 9 日現在

機関番号：32657

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25340096

研究課題名(和文) 高速高効率で水中の重金属イオンを光応答で回収できる多孔性クリオゲルの合成と評価

研究課題名(英文) Syntheses of porous crylgels for recovering heavy-metal ions from waste water, and elucidation of their response and efficiency

研究代表者

鈴木 隆之 (Suzuki, Takayuki)

東京電機大学・工学部・教授

研究者番号：20257215

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：スピロピランは重金属イオンと光可逆的に錯体を形成することが報告されている。本課題研究では、スピロピラン単量体と親水性単量体を凍結させた水溶液中で重合し、常温に戻した際に溶媒部分が孔として残る架橋型多孔性高分子スピロピランハイドロゲルを作製した。水の凍結が不均一に起こるため、得られた多孔性材料の孔径や孔の分布が均一ではなかった。次に、瞬間凍結させた後に重合を開始する手法で多孔性材料の作製をしたところ、比較的均一な孔の作成が可能となった。作製した多孔性高分子スピロピラン中を移動する金属イオンの拡散を金属イオンが結合すると色調変化するスピロピラン部位の変化面を経時追跡し拡散挙動を定量化した。

研究成果の概要(英文)：Spiropyran is known as a photo-reversible compound, which is able to form complexes with heavy-metal ions. In this research, we have prepared porous polymeric spiropyran hydrogels by polymerization under freezing solutions. The resulting porous materials had heterogeneous distribution of their pores indicating heterogeneous freezing of the solvents. Next, we tried to freeze the solution containing the monomers momentarily, and then, obtained relatively homogeneous porous polymer compounds. Diffusion of several metal ions through the hydrogels of the porous spiropyran polymers was observed by measurement of color change of metal complexation of the spiropyran portion of the polymers.

研究分野：高分子化学

キーワード：高分子ハイドロゲル 拡散 金属イオン 錯形成

1. 研究開始当初の背景

高分子ゲルの研究発展は著しく、その応用先は人工筋肉、刺激応答型 DDS、分離精製用素材、細胞培養基材、センサーなど多岐にわたる。これは、高分子ゲルを生体組織のような柔軟性を持ち合わせたソフトマテリアルとして扱う従来からの考え方に留まらず、外界とエネルギーや物質のやりとりができる開放系のマテリアルとして捉えるようになってから端を発している。我々も、外界としての金属汚染水から有害な金属イオンを光応答で吸着回収する機能性高分子ゲルを研究してきた。金属イオンの吸着状態に応じて色調変化を示すため、高価な分析機器を用いずとも定量観測できることで従来からの分析機器や吸着材料と対照的に注目されるに至っている。

図1は、我々が開発した熱および光に応答して水中の金属イオンを吸着する高分子ゲルである。水中に銅(II)イオン、鉄(II)イオンなどの重金属のイオンや有害な鉛(II)イオンなどが存在すると、これらを吸着して赤色から黄色へと色調変化を示す。可視光を照射すると、直ちに脱色し金属イオンを脱離する(脱離時の写真は未掲示)。その場で脱離回収できない場合は昇温(この場合 29℃以上)するとゲルは自ら収縮して水分を放出するが金属イオンは保持できる。回収場所で水中に移し降温すれば元の膨潤したハイドロゲルとなり、光照射によって金属イオンを脱離回収できるという仕組みである。高分子ゲルの光応答部位にはフォトクロミズムを示すスピロピランを、熱応答部位には温度感応で膨潤収縮する *N*-イソプロピルアクリルアミドを配している。光と熱に応答する機能を同一高分子中に付与した共重合体を金属イオン吸着材料に応用した例は他にはない(引用文献①)。

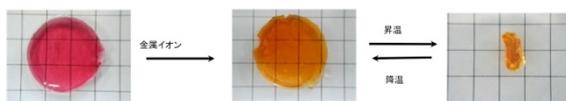


図1 熱および光に応答して金属イオンを吸着する高分子ゲル

しかし、この高分子ゲル全体としての金属イオンの吸着や脱離の速度(ゲル厚 3mm の場合)は 80%処理遂行でも数時間もかかり極めて遅い。これは、金属イオンの速い結合脱離反応にも関わらず、ゲル内部の水溶液の拡散が著しく小さいため、ハイドロゲル一般の特徴である。現行では、ゲル内部における溶媒の拡散速度を向上させるための方策に加圧が適用されている。上述の高分子ゲルにおいても加圧は有用と予想されるが、駆動のためのエネルギーコストを減少することも目的に

開発した高分子材料であるため、本研究では次に示すような別法を提案した。

高分子合成において、溶媒を凝固した状態で単量体を重合させてできた架橋型高分子はクリオゲルと呼ばれる。昇温して溶媒分子を取り除いた部分は物理的なポア(孔)となり、多孔性高分子になる。金属イオン吸着材料として汎用のイオン交換樹脂(例えば、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム)も多孔性材料であり大表面積で高効率な吸着を実現しているが、ハイドロゲルではない。

図1に示した熱および光に応答する高分子材料は材料全体が水によくなじむ状態でなくては、その機能を発現できない。つまり、汎用イオン交換樹脂のように、高分子材料全体が疎水性でも金属イオンの吸着サイト(上述の例では、 $-\text{SO}_3^-$)が水になじんでいけばよいというものではない。光に応答して吸着脱離を繰り返す部位は光可逆的に分子構造を変化させるため高分子鎖がフレキシブルに動ける環境が必要である。また、熱応答部位においては水分子との水素結合を制御する機構であるため高分子材料全体の物性を疎水性に偏らせると機能発現が難しい。以上より、高いレベルで親水性を維持した多孔性の高分子材料を作成する必要があり、クリオゲル化を考案した。

2. 研究の目的

金属イオンの光応答的吸着部となるスピロピラン部位(スピロピランメタクリレート、SPMA)と熱応答部のアクリルアミド部位(2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、HPMA)の共重合体を単一の合成条件でクリオゲルとして作成し、これを用いて金属イオン吸着-拡散挙動を図2に示すように分光測定で経時で追跡することでクリオゲルの拡散における有用性を検討することが目的である。通常の非多孔性の高分子ゲルにおいても同様に測定・解析し、比較評価する。具体的には、金属イオンが高分子材料に吸着すると吸着サイト(スピロピラン部)が赤色から黄色へと変化するため、そのスペクトル変化を膜厚方向に等間隔に配置した複数の反射スペクトル測定用のプローブで経時測定している。時間と共に変化する金属イオンの吸着をフィック則で解析しそれぞれのゲルにおける拡散係数を算出する。

次に、異なる組成のクリオゲルを幾つかの合成条件(凍結温度、凍結時間、水と混合して用いる有機溶媒の種類やその混合比)で作成し、それらの多孔状態を SEM 観測や表面積

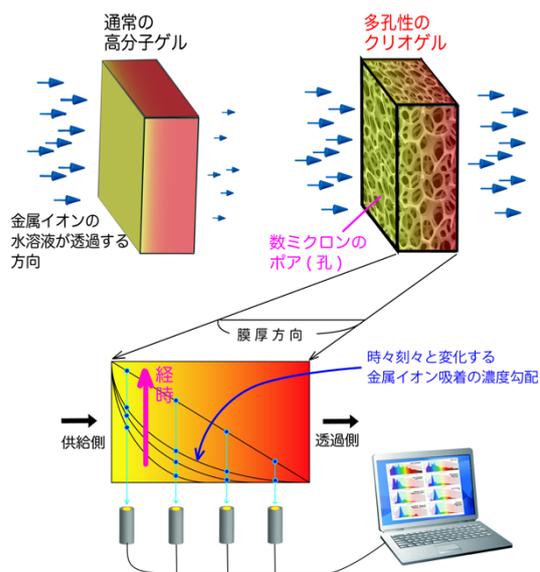


図 2 膜厚方向における金属イオン吸着の濃度勾配の反射スペクトル測定

測定などで得た物性パラメータで分類、評価のための知見とする。最後に、これらパラメータの中から図 2 の方法で測定解析された金属イオンの吸着-拡散挙動に大きな影響を与える因子を抽出し、クリオゲルの最適な調整法を提案する。水中で堅牢な骨格をもちながらも水和していることで知られているヒドロキシメタクリレート(HPMA, 引用文献②)を基本単位の一つにもつ高分子材料で多孔状態の多様性が期待されるため実施する。

3. 研究の方法

(1) 2,2,2-トリフルオロエタノール(TFE): 純水=6:4(v/v)の混合溶媒 5mL に、モル仕込み比が HPMA:SPMA=99:1 (mol%/mol%)、架橋率 2.5%となるように溶解させた。さらに、レドックス重合開始剤に過硫酸アンモニウム(APS)、重合促進剤に *N,N,N',N'*-テトラメチルエチレンジアミン(TMEDA)を加えた。そして、その反応溶液を氷で冷却しながら攪拌した後、φ11mm のシリンジに 1.2mL の反応溶液を取り、反応溶液を液体窒素でシリンジ全体を 1 分間瞬間凍結し-20℃で 24 時間反応させた。また、別の凍結方法で反応溶液の底面だけを液体窒素で瞬間凍結し-20℃で 24 時間反応させ、架橋型多孔性高分子 P(HPMA-SPMA)(A) 及び(B)を作製した。

(2) 作製した P(HPMA-SPMA)の(A)と(B)のそれぞれに 5 mA で 1 分 30 秒間金スパッタリングを施した後 SEM で観測し、表面構造の観察を行った。さらに、同じ高分子材料を表面積測定することで平均孔径を算出した。

4. 研究成果

(1) SEM 画像を観察すると、シリンジ全体を液体窒素で凍結させた材料は孔の分布が全体的に不均一であった(図 3 (a))。一方、反応溶液の底面だけを液体窒素に接触させ凍結させた材料は、孔が一様に分布しているのが確認された(図 3 (b))。また、500 倍の拡大倍率で撮影した SEM 画像を観察すると反応溶液全体を液体窒素で凍結させた材料は平均孔径 7.5 μm の孔が低密度に存在するのに対して、反応溶液の底面だけを液体窒素に接触させ凍結させた材料は平均孔径 15.5 μm の孔が高密度に存在した(図 3 (a'),(b'))。これは、水が凍結する際に水分子の結晶の形成の仕方によるものと考えられる。反応溶液全体を瞬間凍結させると点在している水分子が集合する前に凍結されるため大きな孔が形成されないと考えられる。一方、反応溶液の底面だけを液体窒素に接触させることにより、底面から上方向へ順次凍結され水分子の集合が可能となり、大きな孔が形成されたものと考えられる。

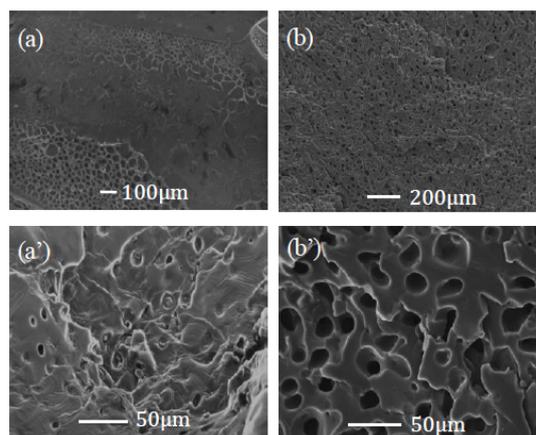


図 3 SEM画像

(a) (a'); P(HPMA-SPMA) (A)、(b), (b') P(HPMA-SPMA) (B)

(2) 作製した架橋型多孔性 P(HPMA-SPMA)(A),(B)を TFE:水=6:4 の混合溶媒に浸漬させ、それぞれに一端から過塩素酸鉛(II)三水和物($\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)が 0.2 M となるよう溶解させた TFE:水=6:4 の混合溶媒を添加し、ゲルに浸透した時の時間、拡散距離、色変化を観察した。横軸に \sqrt{t}/l (\sqrt{t} : 拡散時間の平方根、 l : 拡散した距離)、縦軸に l_t/l_e (l_e : 平衡拡散距離、 l_t : 各時間における平衡に至るまでの拡散距離)を取り、収着曲線において $l_t/l_e < 0.5$ の直線部分の勾配を最小二乗法より求めたものを I_s とした。これを用いて初期計算法より拡散係数 D を求めた。

$$D = \frac{\pi \cdot I_s^2}{16} \dots \textcircled{1}$$

TFE の極性効果により開環体となっているスピロピランは赤色を示し、TFE : 水=6 : 4 の混合溶媒に溶解させた 0.2 M の過塩素酸鉛(II)三水和物($\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)水溶液を添加するとスピロピランに金属イオンが付加し、ゲルの色が赤色から黄色に変化した。この色調変化を追跡したところ、多孔性 P(HPMA-SPMA)ハイドロゲル(A)は 72 時間で 5.72 mm 進行し、多孔性 P(HPMA-SPMA)ハイドロゲル(B)は 72 時間で 13.9 mm 進行した。

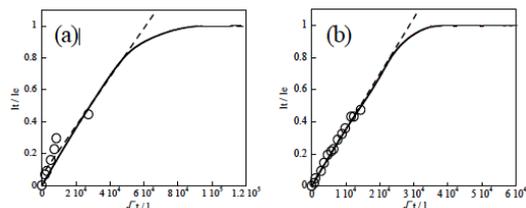


図4 Pb(II)イオンの収着曲線

(a) ; P(HPMA-SPMA) (A)、(b) P(HPMA-SPMA) (B)

72 時間で進行した距離を平衡拡散距離とした。これは、100 時間で進行した距離を平衡拡散距離として拡散係数を算出したところ 72 時間で算出した拡散係数とほぼ一致したため、72 時間を平衡拡散距離とした。そして、収着曲線を描き、傾き Is を求めた(図 4 (a),(b))。求めた傾き Is を①式に代入し、それぞれ拡散係数を求めると、多孔性 P(HPMA-SPMA)ハイドロゲル(A)の拡散係数は $D = 4.60 \times 10^{-11} (\text{m}^2/\text{s}$ at 25°C)、多孔性 P(HPMA-SPMA)ハイドロゲル(B)の拡散係数は $D = 2.28 \times 10^{-10} (\text{m}^2/\text{s}$ at 25°C) と算出された。多孔性 P(HPMA-SPMA)ハイドロゲル(B)で大きな拡散係数になったのは、ゲル全体にマクロ孔が均一に作製され、 Pb^{2+} 水溶液の浸透が速くなったことが考えられる。

<引用文献>

- ① T. Suzuki, *et al.*, *Chem. Commun.*, **2004**, 2036-2037.
- ② H. Yasuda, *et al.*, *Makromol. Ckem.*, **1968**, 118, 19.

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 1 件)

- ① T. Suzuki, T. Kitsukawa, Y. Hirata, S. Tanaka, N. Iwasaki, "Swelling and shrinking behavior of hydrated non-cross-linked copolymer films in response to photoreversible isomerization and metal complexation of spiropyran units of the copolymers", *Polym. Adv. Technol.*, 査読有、25 巻、2014、123-129
DOI: 10.1002/pat.3213

[学会発表] (計 3 件)

- ① 樺山 高志、鈴木 隆之、「水中において銅(II)イオンと選択的に錯形成する高分子スルホベタイン-スピロピランの架橋による光可逆性の長期安定化」、第 64 回錯体化学討論会、中央大学理工学部 (東京)、2014 年 9 月 18 日
- ② 樺山 高志、秋元 孝啓、岩崎 直也、鈴木 隆之、「各種溶媒における高分子スピロピランの構造の DOSY による評価」、日本化学会第 95 春季年会、日本大学理工学部 (千葉)、2015 年 3 月 26 日
- ③ 玉置 太一、鈴木 隆之、「瞬間凍結により作成した多孔性高分子スピロピランハイドロゲルの物性及び重金属イオンの拡散挙動」、第 64 回高分子学会年次大会、札幌コンベンションセンター (札幌)、2015 年 5 月 27 日

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

<http://www.s.dendai.ac.jp/labs/suzuki/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

鈴木 隆之 (SUZUKI, Takayuki)

東京電機大学・工学部環境化学科・教授

研究者番号：20257215

(2) 研究協力者

橘川 知彦 (KITSUKAWA, Tomohiko)

樺山 高志 (MOMIYMA, Takashi)

秋元 孝啓 (AKIMOTO, Takahiro)

玉置 太一 (TAMAKI, Taichi)