

分子インプリント感温性ゲル微粒子を用いた重金属の  
吸着分離プロセスの開発

(研究課題番号 14550750)

平成 14 年度～平成 15 年度科学研究費補助金

(基盤研究 (C) (2))

研究成果報告書

平成 16 年 5 月



研究代表者 迫原修治

(広島大学大学院工学研究科物質化学システム専攻)

## は し が き

この報告書は、平成14年度～平成15年度科学研究費補助金：基盤研究(C)(2)(課題番号14550750)により、「分子インプリント感温性ゲル微粒子を用いた重金属の吸着分離プロセスの開発」を行った成果をまとめたものである。

なお、本研究課題の研究組織および研究経費は以下の通りである。

### 研究組織

研究代表者：迫原 修治 (広島大学・大学院工学研究科・教授)  
研究分担者：飯澤 孝司 (広島大学・大学院工学研究科・助教授)  
研究分担者：後藤 健彦 (広島大学・大学院工学研究科・助手)

### 交付決定額 (配分額)

(金額単位：千円)

	直接経費	間接経費	合 計
平成14年度	2,400	0	2,400
平成15年度	1,000	0	1,000
総 計	3,400	0	3,400

### 研究発表

#### (I) 学会誌等

- (1) 金澤亮一・迫原修治・伊藤昭二, 反応性界面活性剤を利用した感温性ゲル微粒子の合成, 化学工学論文集, **29**(3), 400-405 (2003)
- (2) Ryoichi Kanazawa, Takahiro Yoshida, Tekehiko Gotoh and Shuji Sakohara, Preparation of Molecular Imprinted Thermosensitive Gel Adsorbents and Adsorption/Desorption Properties of Heavy Metal Ions by Temperature Swing, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, **37**(1), 58-66 (2004)

- (3) Ryoichi Kanazawa, Kazuya Mori, Hideaki Tokuyama and Shuji Sakohara, Preparation of Thermosensitive Microgel Adsorbent for Quick Adsorption of Heavy Metal Ions by Temperature Change, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, in press

## (II) 口頭発表等

- (1) 金澤亮一・吉田考宏・迫原修治, 感温性ゲルによる重金属の吸着, 化学工学会鳥取大会 (2002年7月26日) 鳥取
- (2) 金澤亮一・吉田考宏・迫原修治, 感温性ゲルを利用した重金属吸着ゲルの合成および吸・脱着特性, 化学工学会第35回秋季大会 (2002年9月20日) 神戸
- (3) 金澤亮一・吉田孝宏・迫原修治, 感温性ゲルを利用した重金属吸着ゲルの合成および吸・脱着特性, 第17回中国四国地区高分子若手研究会 (2002年11月8日) 松山
- (4) 金澤亮一・吉田孝宏・迫原修治, 分子インプリント感温性ゲルによる重金属の吸着分離, 化学工学会第68年会 (2003年3月23日) 東京
- (5) Ryoichi Kanazawa and Shuji Sakohara, Separation of Heavy Metal Ions by Using Molecular Imprinted Thermosensitive Gels, Korea-Japan Symposium on Materials, Jeju Island, Korea, May 23 (2003)
- (6) 金澤亮一・迫原修治, 分子インプリント感温性ゲルによる重金属の吸着分離, 分離技術会年会 (2003年6月7日) 日本大学理工学部船橋校舎
- (7) 金澤亮一・徳山英昭・迫原修治, 分子認識型感温性ゲルを用いた重金属の吸着分離—温度スウィングによる吸・脱着速度の検討—, 化学工学会第36回秋季大会 (2003年9月12日) 東北大学
- (8) Ryoichi Kanazawa, Hideaki Tokuyama and Shuji Sakohara, Separation of Heavy Metals by Selective Adsorption on Imprinted Thermosensitive Gels and Adsorption/Desorption properties by Temperature Swing, ISSP International Workshop GEL Sympo 2003, Kashiwa, Japan, November 19 (2003)
- (9) 徳山英昭・迫原修治, 重金属類の新規な吸着分離剤“分子インプリント感温性ゲル”の開発と分離特性, 化学工学会京都大会 (2003年12月5日) 京都

- (10) 藤岡 克・金澤亮一・徳山英昭・迫原修治, 感温性ゲルを利用した重金属の吸着分離剤の機能性向上に関する研究, 第 6 回化学工学会学生発表会 (西日本地区) (2004 年 3 月 6 日) 九州大学工学部
- (11) 徳山英昭・藤岡 克・金澤亮一・迫原修治, 感温性ゲルを利用した重金属吸着材の吸・脱着特性に及ぼす配位化合物の影響, 化学工学会第 69 年会 (2004 年 4 月 4 日) 大阪府立大学

# 研究成果

## 1. はじめに

排水に含まれる微量有害物、なかでも重金属は環境や人体に深刻な悪影響を与えるために厳しい排出基準が設けられている。排水中の重金属の処理方法としては、現在のところ凝集沈殿法が広く利用されている。他にも、活性炭、イオン交換樹脂、キレート樹脂などの吸着剤に重金属含有廃液を接触させてこれを分離する方法も実用化され、さらに吸着性能の向上や新規な機能を加えるための研究も現在盛んに行われている。しかし、従来の処理方法には重金属の回収・再利用やシステム効率といった観点から見ると多くの問題点がある。例えば、凝集沈殿法では金属塩の汚泥が生成し、これから重金属を回収することが困難なことから新たな重金属含有廃棄物となるという問題がある。また、イオン交換樹脂、キレート樹脂などの吸着剤による重金属の吸着分離では、吸着後の樹脂再生のために酸を必要としていることから、酸の処理などのコストもかかることが問題となっている。このような背景から、新規な重金属の分離回収方法の開発および実用化が期待されている。

本研究では、温度変化によって可逆的にその体積が膨潤・収縮する感温性ゲルに重金属との相互作用機能（キレート）を付加させた吸着剤を提案し、その開発の可能性を検討した。また、重金属廃液中には複数の重金属が混在している場合が多く、重金属の再利用のためには分離目的の重金属を選択的に吸着する機能を持つことも必要である。そこで、分子インプリント法によって選択吸着性を付加した吸着剤の開発を検討した。さらに、分離プロセスで最も重要となる高速分離を実現するために、反応性界面活性剤を用いた微粒子吸着材の開発とその吸着分離特性について検討を行った。

## 2. 感温性ゲルを利用した新規な吸着剤の概念

### 2.1 感温性ゲル吸着剤の概念

感温性ポリマーは、固有の転移温度以下では親水性を示し、転移温度を越えると疎水性に転移する高分子で、代表的なものに *N*-イソプロピルアクリルアミド(NIPAM)がある。このポリマーの転移温度は約 32°Cである。図 2.1 に、このポリマーの転移挙動を示す。転移温度以下では側鎖の N 基が水分子と水素結合しているためにポリマーは水に溶解（親水性）して透明になるが、転移温度以上になると側鎖の熱運動が活発になり、水素結合が切れて相分離が起こり、液が白濁して見えるようになる。

感温性ゲルは感温性ポリマーが架橋剤によって三次元的に架橋されたものであるが、この

種のゲルは転移温度以下では親水性となるために水中で膨潤し、転移温度以上では疎水性に転移するために収縮する。この感温性ゲルにターゲットとなる重金属イオンと結合できる機能、すなわちキレートを導入すると、温度によって分離目的物質の吸・脱着を制御できる可能性がある。つまり、ある温度においては、感温性のゲルネットワークは吸着サイトを形成しやすい構造となっているため重金属イオンはキレートと結合(吸着)することができるが、温度変化に伴ってゲルネットワーク構造を変化させる、すなわち膨潤・あるいは収縮させることで吸着サイトを破壊し、重金属イオンとキレートとの結合を切断し、重金属イオンを脱着させる方法が考えられる。すなわち、温度変化を利用して重金属の可逆的な吸・脱着が行える可能性がある。また、NIPAM を用いた場合、転移温度は 32℃ 付近なので、制御際の温度変化にはプロセス排熱が利用できることから、システムの効率化を図れる可能性もある。

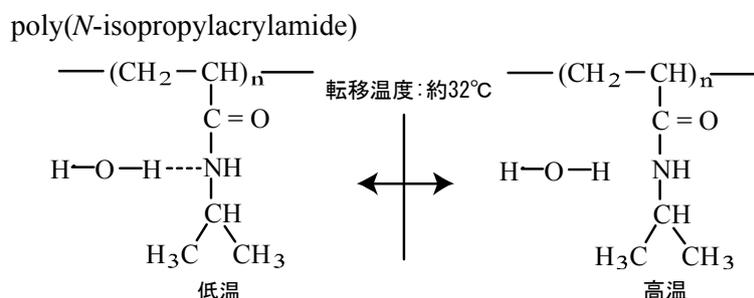


図 2.1 poly(*N*-isopropylacrylamide)の転移挙動

## 2.2 分子インプリント法

分子インプリント法は、近年、分子認識化学や生体模倣化学、超分子化学などの領域で急速に注目を集めている。この方法は鋳型重合の一種で、認識を目的とした標的分子を鋳型として重合反応時に共存させることにより、鋳型分子に対して相補的に相互作用する認識部位(吸着サイト)を重合反応時に構築する方法である<sup>1)</sup>。

図 2.2 に分子インプリント法の概念図を示す。Step 1 では、鋳型分子と結合可能な官能基ならびに重合可能な官能基とを併せ持つモノマー(以後、機能性モノマーと呼ぶ)と鋳型分子とを混合することにより予め鋳型分子/機能性モノマー複合体を形成させる。Step 2 では、鋳型分子/機能性モノマー複合体を架橋剤と共重合することにより、架橋ポリマー(ゲル)に鋳型分子と相補的な結合部位(分子認識サイト)が形成される。Step 3 において、合成された高分子ゲルから鋳型分子を抽出除去し、鋳型分子の形状ならびに相互作用点(吸着サイト)の配置を記憶している分子インプリントゲルが得られる。分子インプリントゲルは分離目的鋳型分子に対して高い選択吸着性を示し、分子の形状、大きさなどによって他の分子をふるい分けることができる。しかし、吸着を行ったインプリントゲルは、ゲルネットワーク中の鋳型分子と相互作用するために吸着力が強固である場合が多い。本研究では、温度変化によって吸着分子を脱着することを目的とするために、キレートの選択が重要となる。

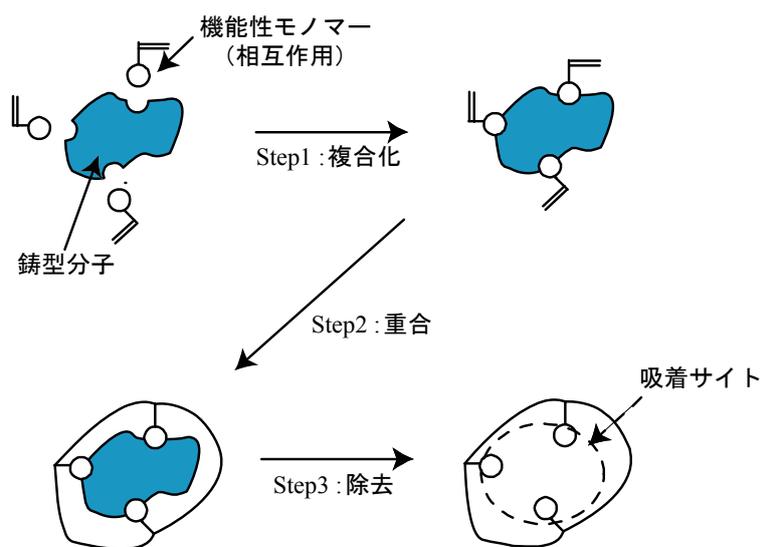


図 2.2 分子インプリント法の概念図

### 2.3 キレートを選択

分離目的物質である重金属イオンとキレートとの結合様式として、イオン結合型と、共有結合の一種である配位結合型が考えられる。イオン結合を重金属の吸着に使った例としては、メタクリル酸のカルボキシル基で鉛イオンを吸着した研究がある<sup>2)</sup>。これは、*N*-イソプロピルアクリルアミドとメタクリル酸を架橋剤のメチレンビスアクリルアミドと共重合し、鉛を鑄型分子とした分子インプリントゲルを用いている。また、配位結合を使った例としては、ビニルピリジンのN基を鑄型分子の重金属に配位させた状態で架橋剤と共重合し、鑄型分子に用いた重金属に対して選択性を持たせたインプリント樹脂がある<sup>3)</sup>。ここで、選択性という観点からは、配位結合が有利であると考えられる。イオン結合の場合、種々の重金属が混在していても価数が同じであれば同程度に吸着できると考えられる。ところが、配位結合を用いる場合、価数が同じであっても重金属の配位形態、すなわち配位数や配位形状は重金属種によって異なるので、重金属とキレートとの相互作用に違いが生じ、結果として特定の重金属に対して選択的吸着が起こる可能性がある。表 2.1 に、各種重金属の配位形態を示す。

表 2.1 各種重金属の配位形態<sup>4)</sup>

配位数	金属イオン			
4 (四面体型結合)	Be (II)	Cd (II)	Zn (II)	B (III)
4 (平面型結合)	Cu (II)	Ni (II)	Co (II)	Au (III)
	Pt (II)	Pd (II)		
6 (八面体結合)	Ca (II)	Mn (II)	Fe (II)	Fe (III)
	Ti (II)	V (II)	Ba (II)	

そこで、本研究では配位結合に着目し、重合可能なキレート剤を検討した。図 2.3 に、ビニルベンゼン(Vb)を重合可能な官能基として持ち、キレート部分にトリエチレンテトラアミン(TETA)を持つ *N*-4-ビニルベンジルトリエチレンテトラアミン(Vb-TETA)<sup>5)</sup>、*N,N*-ジ-4-ビニルベンジルトリエチレンテトラアミン(DVb-TETA)<sup>5)</sup>およびキレート部分にエチレンジアミンを持つビニルベンジリエチレンジアミン(Vb-EDA)<sup>6)</sup>と銅との錯体形成を示す。これら 3 つのキレート剤はそれぞれ配位子として N 基を持つ。Vb-TETA および DVb-TETA は共に配位数は 4 であるために、これらのキレートは 1 分子で配位数が 4 である銅 1 分子と錯体を形成する。しかし、Vb-EDA は配位数が 2 であるために 2 分子で銅 1 分子と錯体を形成する。

これらのキレートと重金属との複合体を形成させておいて重合を行うと構造が固定化されるが、Vb-TETA と DVb-TETA を比較すると、1 分子内にビニル基を 2 つ持つ DVb-TETA を用いる方が構造の固定化といった点では有利と考えられる。しかし、DVb-TETA は合成が困難であり、実際的な応用には適さない。また、DVb-TETA の場合も一つの DVb-TETA 分子に対して一つの重金属イオンが吸着するために、DVb-TETA モノマーと共重合している感温性ゲルネットワークが膨潤・収縮しても吸着サイトの構造破壊は起こらず、重金属イオンの脱着が起こらないと考えられる。そこで、本研究ではエチレンジアミンを配位子に持つビニルベンジリエチレンジアミン (Vb-EDA) をキレートとして採用した。ここで、表 2.1 に示すように、大部分の重金属が 4 配位および 6 配位で、このような重金属と Vb-EDA との錯体形成では、1 つの重金属イオンに対して複数の Vb-EDA 分子が関与することになる。

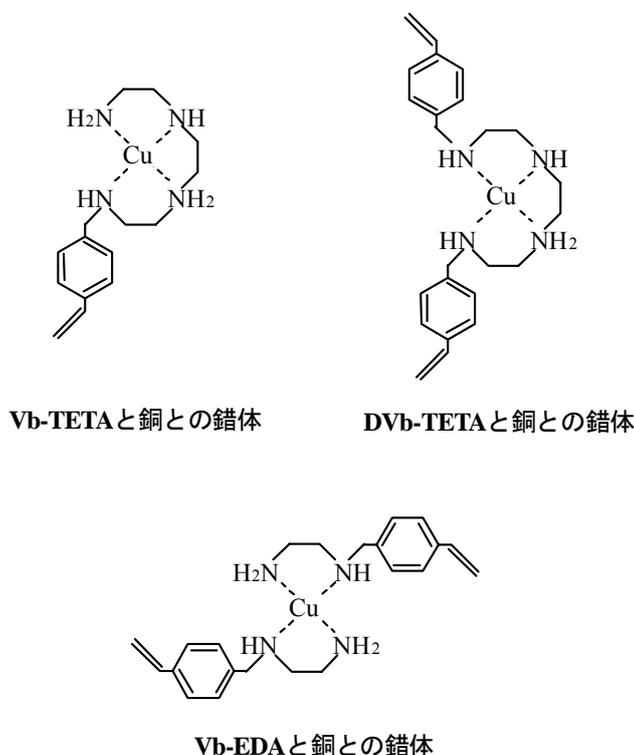


図 2.3 種々のキレートと銅イオンとの錯体構造

図 2.4 に、分子インプリント法により Vb-EDA を共重合した感温性ゲルを吸着剤とした場合の温度による銅イオンの吸・脱着の概念図を示す。温度変化により Vb-EDA と共重合した感温性ゲルネットワークが膨潤すると、それに伴って Vb-EDA 間の距離が広がるために配位構造が維持できなくなり、銅イオンはゲルから脱着されると考えられる。また、分子インプリント法により合成したことで、Vb-EDA と錯体構造を作りやすいネットワーク構造、すなわち吸着サイトが記憶されているため、鑄型分子に用いた銅イオンを選択的に吸着すると考えられる。

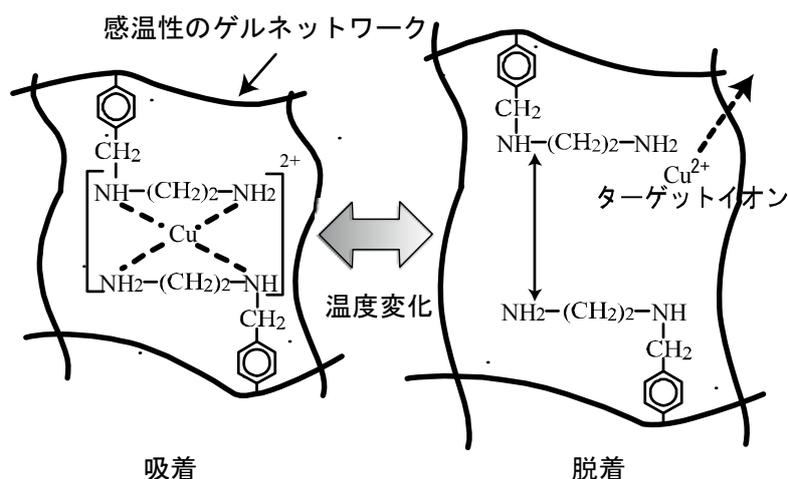


図 2.4 新規な吸着剤による銅イオンの吸・脱着メカニズム (Vb-EDA-銅イオン系)

### 3. 分子インプリント感温性ゲルの合成および膨潤・収縮特性

本研究では、先に述べたキレートモノマーVb-EDA および Vb-TETA を合成し、これらを用いた分子インプリント感温性ゲルを合成した。また、この種のゲルの吸着特性を明確にするために、分子インプリントしていないゲル、すなわち重金属イオンとの錯体を形成させていないキレートモノマーのみを NIPAM とランダム共重合したゲル (ランダムゲル) とキレートを含まない NIPAM ゲルも合成し、その吸着挙動の比較も行った。また、合成したゲルの特性を評価するために円柱状ゲルを作製し、ゲルの膨潤・収縮特性を検討した。以下では、キレートの合成法、ゲルの合成法および得られたゲルの膨潤・収縮特性について説明する。

#### 3.1 キレートモノマー (Vb-EDA および Vb-TETA) の合成法および錯体の合成法

##### 3.1.1 Vb-EDA および錯体の合成法<sup>6)</sup>

まず、vinylbenzyl chloride 1.52 g (10 mmol)を dichloromethane 100 ml に溶解させた。また、ethylenediamine 2.4 g (40 mmol)を dichloromethane 200 ml に溶解させた。この溶液をスターラー

で攪拌しておき、これに前述の vinylbenzyl chloride 溶液を滴下して vinylbenzyl ethylenediamine (Vb-EDA)を合成した。図 3.1 に反応式を示す。なお、攪拌は 4 時間行った。反応終了後、ロータリーエバポレーターによって dichloromethane を除去した。精製は次のように行った。生成した Vb-EDA を MeOH 200 ml に溶解させ、これを約 5 倍量の diethylether に滴下することによって Vb-EDA の白い沈殿物を生成させた。これをろ過により分離し、1 時間ほど減圧乾燥すると Vb-EDA の白い粉末が得られた。

錯体の合成は次のように行った。まず、3 mmol の  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  を acetonitrile 200 ml に溶解させ、この溶液と Vb-EDA のメタノール溶液とを混合し、濃い青紫色を呈した錯体を生成させた。次に、この錯体溶液を約 5 倍量の diethylether に滴下することで、青紫色の錯体 ( $\text{Cu}(\text{Vb-EDA})_2$ )の沈殿物を生成させた。これをろ過し、1 時間程度、減圧乾燥した。

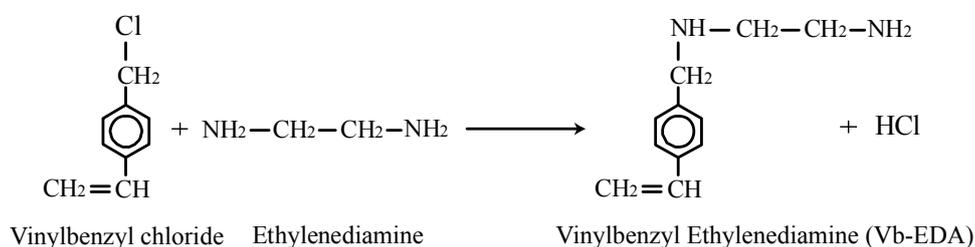


図 3.1 Vb-EDA の生成反応

### 3.1.2 Vb-TETA および錯体の合成法<sup>5)</sup>

まず、diethylether 50 ml に 3.0 g (20 mmol)の TETA を溶かし、それに 5.4 g (35 mmol)の vinylbenzyl chloride を加えて 12 時間攪拌し、Vb-TETA を合成した。図 3.2 に反応式を示す。ロータリーエバポレーターでエーテルを除去するとオレンジ色のオイル状の Vb-TETA が得られた。精製は次のように行った。まず、Vb-TETA に 40 ml の水を加えて分液漏斗に移した。さらに、クロロホルム 20 ml を加えて分液漏斗をよく振ると、上層の未反応の TETA が溶けた水層、下層のオレンジ色の Vb-TETA を含んだクロロホルム層とに分離した。Vb-TETA を含んだ層に再度クロロホルムと水を加えて Vb-TETA を抽出分離した。

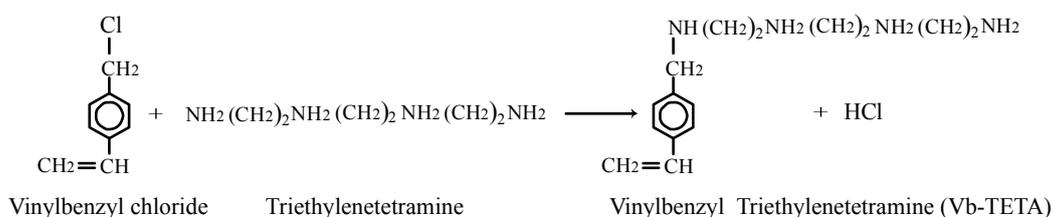


図 3.2 Vb-TETA の生成反応

錯体の合成は次のように行った。前述の Vb-TETA を含むクロロホルム溶液を蒸留し、クロ

ロホルムと Vb-TETA を分離した。得られた Vb-TETA の 1.37 g (5.23 mmol) をメタノール 20 ml に溶かした。また、これとは別に 1.70 g (5 mmol) の  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  をエタノール 12.5 ml に溶かした溶液を作り、これと Vb-TETA のメタノール溶液を混合すると緑色をした錯体の沈殿物 ( $\text{Cu}(\text{Vb-TETA})$ ) が生成した。このとき、未反応の vinylbenzyl chloride は溶媒によく溶けるので沈殿物への混入は少ないと考えられる。これをろ過し、得られた錯体の粉を 1 時間、減圧乾燥した。

### 3.2 分子インプリント感温性ゲルの合成

図 3.3 に、分子インプリント感温性ゲルの合成のフローを示す。ここでは、キレートとして Vb-EDA を使い、ターゲット重金属が銅の場合が示してある。まず、Vb-EDA と銅との錯体を NIAPM、架橋剤と共に共重合しゲル化させる。この時、Vb-EDA はゲルネットワーク中で銅イオンと錯体を作りやすい配置に固定化され、ゲルネットワークも錯体形成に適した構造をとっている状態で合成されていると考えられる。その後、生成したゲル中に含まれている銅を取り除くためにゲルを酸に浸して銅をゲル外に溶出させる。この操作によって、銅イオンの吸着サイトを持つインプリントゲルが得られる。

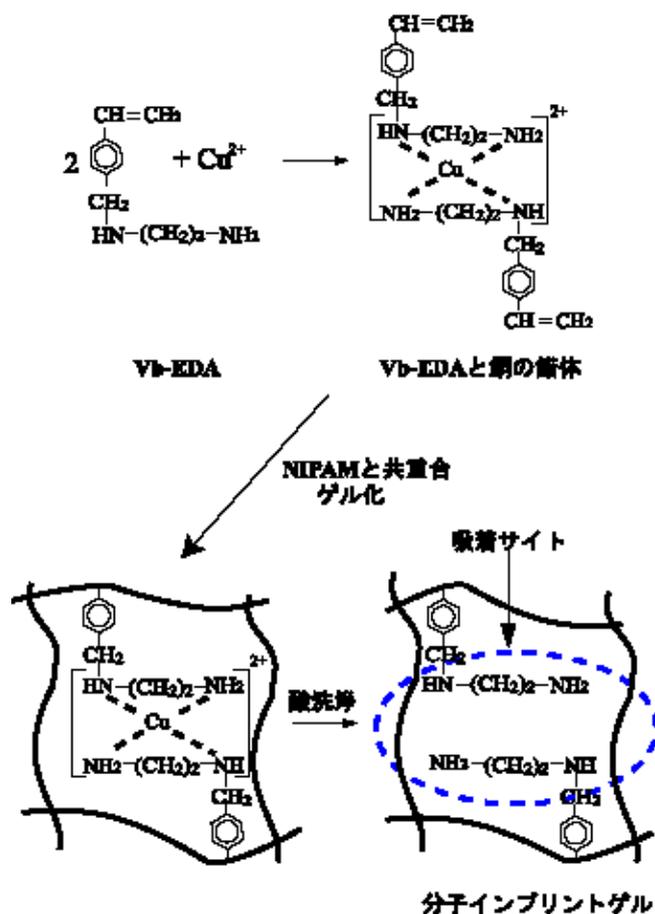


図 3.3 分子インプリント感温性ゲルの合成フロー (Vb-EDA-銅イオン系)

合成はラジカル重合で行った。**表 3.1** にゲルの組成を示す。重合に際しては、架橋剤に *N,N'*-メチレンビスアクリルアミド (MBAA)、重合開始剤および重合促進剤として 2,2'-アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) および *N,N,N',N'*-テトラメチルエチレンジアミン (TEMED) をそれぞれ用いた。また、合成溶媒にはエタノールを用い、温度 50°C で合成を行った。

**表 3.1** ゲルの合成組成

		[mol/m <sup>3</sup> ]
Monomer :	<i>N</i> -isopropylacrylamide (NIPAM)	500, 750, 1000
Linker :	<i>N,N'</i> -methylenebisacrylamide (MBAA)	30, 50, 100
Complex 1 <sup>*1</sup> :	Vinylbenzylethylenediamine Cu complex (Cu(Vb-EDA) <sub>2</sub> )	0.24, 0.6, 1.2, 1.8, 2.4
Complex 2 <sup>*1</sup> :	Vinylbenzyltriethylenetetramine Cu complex (Cu(Vb-TETA))	0.24, 0.6, 1.2, 1.8, 2.4
Chelate <sup>*2</sup> :	Vinylbenzylethylenediamine (Vb-EDA)	4.8
Accelerator :	<i>N,N,N',N'</i> -tetramethylethylenediamine (TEMED)	10
Initiator :	2,2'-azobisisobutyronitrile (AIBN)	10

<sup>\*1</sup>Complex 1 & Complex 2 : Imprint gels

<sup>\*2</sup>Chelate : Random gels

合成はセパラブルフラスコを用いて行い、溶媒であるエタノールの蒸発を防ぐために冷却器をつけて行った。モノマーのエタノール溶液を予め 50°C に加温すると共に高純度窒素ガスを用いて十分窒素パージを行った。次に、これらをセパラブルフラスコに入れてマグネティックスターラーで十分攪拌した。セパラブルフラスコ内も高純度窒素ガスを用いてあらかじめ約 2 時間窒素パージしておいた。窒素パージは反応開始後も継続した。約 7 時間後にゲル化が観察されたが、反応を完全に終了させるために、反応器内に窒素を満たしたまま所定温度で 12 時間放置した。得られたゲルは、全体が錯体の色である青紫色を呈しており、透明であった。

分子インプリントゲルを得るためには、ゲル中から銅を除去する必要がある。そこでまず、反応終了後、ゲルを取り出して未反応モノマーを除去するためイオン交換水で 5 日間洗浄した。洗浄後、50°C に設定した恒温乾燥機で一旦乾燥させたのち、乾燥ゲルの塊を荒く粉砕して粒子状にした。これを 1 N の塩酸水溶液に 1 日浸漬させることで銅を溶出させた。次に、銅を含む塩酸を除去するため、再度イオン交換水で 5 日間洗浄を行い、恒温乾燥機で乾燥させた。その後、家庭用粉砕機 (岩谷産業株式会社製、ミルサー 600G) で粉砕して粉末状にし、この乾燥ゲル粉末を吸・脱着試験に用いた。

なお、ランダムゲルおよび NIPAM ゲルの合成法も基本的には上述の方法と同じであり、NIPAM ゲルの合成ではキレートを含まないこと、ランダムゲルでは錯体を形成していないキレートを用いることが異なる点である。

また、ゲルの膨潤・収縮特性を調べるために、セパラブルフラスコに内径 5.6 mm のテフロン管を数本入れて円柱状のゲルも同時に合成した。反応終了後、テフロン管からゲルを取り出した。このとき、テフロン管のまましばらく乾燥させてゲルを収縮させてから取り出した。吸着試験用ゲルと同様に洗浄を行ったのち、ゲルの長さが直径と等しくなるようにカットして乾燥させた。乾燥に際しては、急激な乾燥によってゲルが割れることを防ぐために、テフロン板を敷いたシャーレにゲルを並べ、小さな穴をあけたパラフィルムでこれを覆い、徐々に乾燥するように工夫した。

### 3.3 ゲルの特性評価方法

#### 3.3.1 走査型電子顕微鏡 (SEM) による吸着試験用ゲル粉末の観察

吸着試験に用いる乾燥ゲル粉末の大きさは、ゲル内部への重金属イオンの浸透に関わり、これは吸着速度に大きな影響を与えると考えられることから非常に重要である。そこで、ゲル粉末の大きさを調べるため、走査型電子顕微鏡 (SEM、製 JSM-5600、日本電子製) による観察を行った。試料は通常の方法に従って作製した。

#### 3.3.2 ゲルの平衡膨潤径の測定

種々の組成で合成した円柱状ゲルをイオン交換水または過塩素酸銅水溶液に浸して所定温度での平衡膨潤径を測定した。この種のゲルはエタノール中で合成したために均質構造となっている。したがって、急激に転移温度以上に加温すると、ゲル表面に緻密な収縮層、いわゆるスキン層が形成され、ゲル外部への水の排出が妨げられるために収縮しにくくなることが知られている。そこで、測定に際しては、低温から高温へと徐々に変化させ、転移温度付近になると温度上昇幅を細かく設定し、十分時間をかけて温度を上昇させた。それぞれの温度で、所定時間毎にゲルの直径を読取り顕微鏡で測定し、変化が見られなくなったことを確認して、その直径をその温度での平衡膨潤径とした。

### 3.4 吸着試験用分子インプリントゲル粉末の粒子径およびゲルの膨潤・収縮特性

#### 3.4.1 ゲル粉末の粒子径

図 3.4 に吸着試験用ゲル粉末の SEM 写真を示す。粒子の形状はいびつであるが、大きさは 10~100  $\mu\text{m}$  程度であった。

#### 3.4.2 分子インプリントゲルの膨潤度の温度依存性

膨潤度に及ぼす Vb-EDA の共重合および重金属イオンの影響 図 3.5 に、膨潤度に及ぼす Vb-EDA の共重合および重金属イオンの影響の一例を示す。溶媒には銅イオン濃度が 30 ppm (0.47 mmol/l) の過塩素酸銅水溶液および水を用いた。ゲルには分子インプリントゲルと、比較のためにキレートを含まない NIAPM ゲルを用いた。分子インプリントゲル、NIPAM ゲル共に低温では透明で、大きく膨潤しているが、温度を徐々に上げていくと転移温度約 32°C 付近で急激にゲル体積が小さくなり、白濁した。この傾向は銅水溶液中でも水中でも観察さ

れた。なお、いずれのゲルについても、温度に対する膨潤度の変化は可逆的であった。

まず、Vb-EDA の共重合の影響、すなわち分子インプリントゲルと NIPAM ゲルの膨潤度を比較すると、NIPAM ゲルより分子インプリントゲルの方が低温での膨潤径が大きかった。これは、Vb-EDA が親水性であるために親水性モノマーを共重合したのと同じ効果があると考えられる。

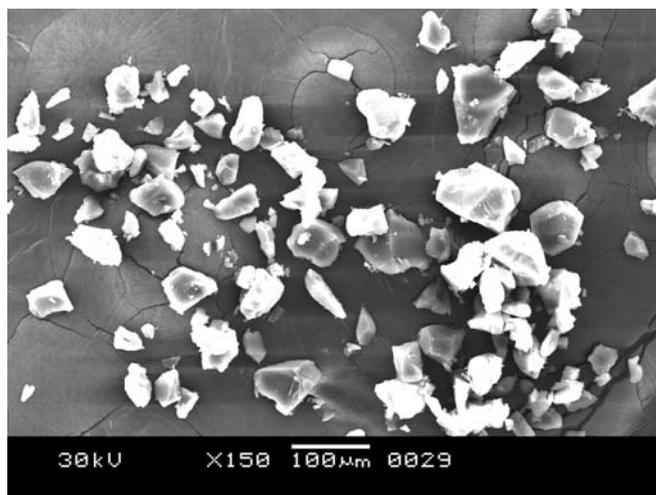


図 3.4 分子インプリントゲル粉末の SEM 写真

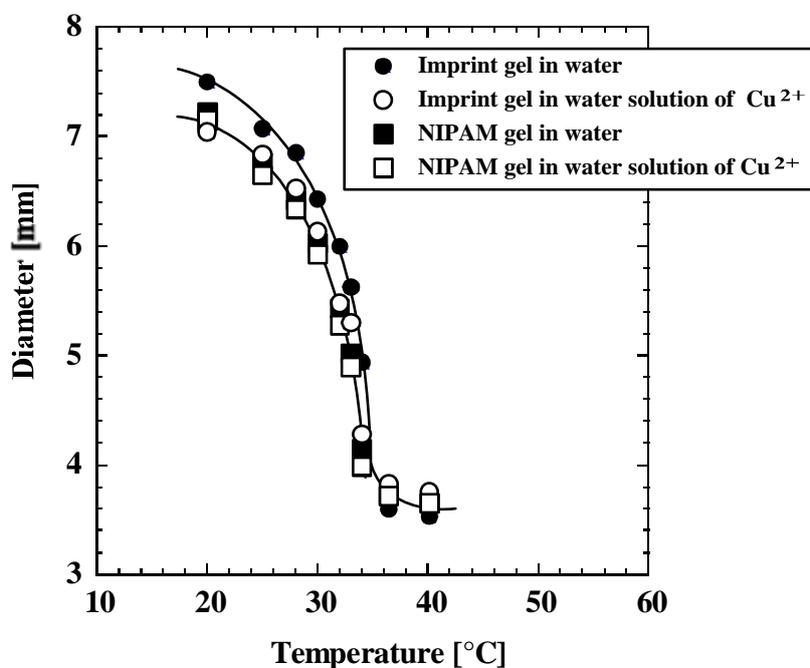


図 3.5 分子インプリントゲルの膨潤度に及ぼす Vb-EDA の共重合および銅イオンの影響

次に、銅イオンの影響についてみると、Vb-EDA を含まない NIAPM ゲルの場合は、水中でも銅水溶液中でも膨潤度はほぼ変わらなかったが、Vb-EDA を共重合したゲルでは、低温での膨潤径が水中より銅水溶液中の方が小さくなった。これは、分子インプリントゲルでは Vb-EDA 2 分子で銅イオンと錯体を形成するため、銅イオンを介したキレートによる橋架け構造が生じ、その結果ゲルネットワークの広がりや抑制されるためと考えられる。

膨潤度に及ぼすゲル組成の影響 図 3.6 に、膨潤度に及ぼすゲル合成時の架橋剤濃度の影響を示す。モノマー濃度を固定し、種々の架橋剤濃度で合成した分子インプリントゲルを用いた。溶媒には前述と同様に濃度 30 ppm の銅水溶液を用いた。架橋剤濃度が高くなるほど低温での膨潤径が小さくなった。これは、架橋剤濃度が増すほどゲルネットワークの架橋密度が高くなり、ネットワークの溶媒中での広がりが抑制されるためである。

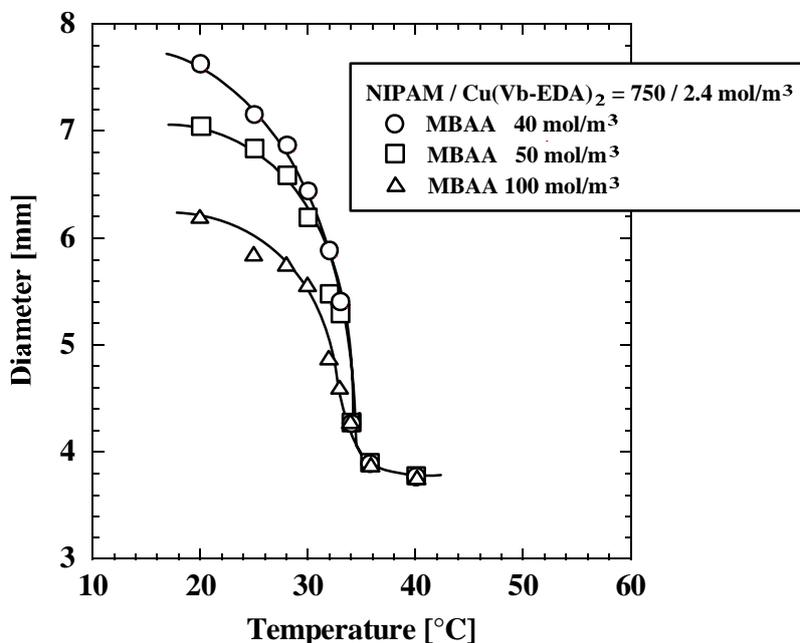


図 3.6 分子インプリントゲルの膨潤度に及ぼす架橋剤濃度の影響

図 3.7 に、膨潤度に及ぼすモノマー濃度の影響を示す。架橋剤濃度を固定し、種々のモノマー濃度で合成したインプリントゲルを用いた。溶媒には前述と同様に濃度 30 ppm の銅水溶液を用いた。モノマー濃度が低くなるほど低温での膨潤径が小さくなった。これはモノマー濃度が減少すると架橋剤の割合が相対的に大きくなり、ゲルネットワークの架橋密度が高くなってネットワークの溶媒中での広がりが抑えられるためと考えられる。

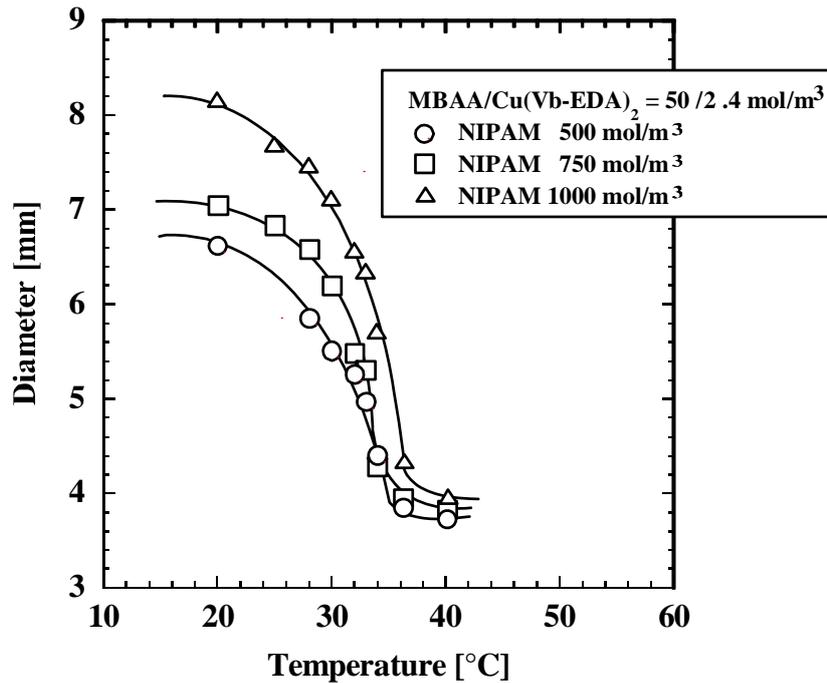


図 3.7 分子インプリントゲルの膨潤度に及ぼすモノマー濃度の影響

#### 4. 分子インプリント感温性ゲルの吸・脱着特性

前述の手法で合成した分子インプリント感温性ゲルを用いて、温度スイングによる重金属吸脱着の可能性、ターゲットの重金属に対する選択的吸着性などについて検討した。

##### 4.1 吸・脱着試験方法

蓋付き試験管に 0.075 g の乾燥ゲル粉末を入れ、これに所定濃度 (10~100 ppm) の重金属を含む過塩素酸水溶液 20 ml を加えた。過塩素酸水溶液には、吸着ターゲットである銅イオンの他に、ニッケル、亜鉛、マンガンの過塩素酸水溶液も用いた。乾燥ゲルを充分膨潤させるために、サンプルゲル粉末を 10 °C に設定した恒温振とう槽に予め 3 日間浸けた。その後、試験管を所定温度の恒温振とう槽に移し、重金属を吸着させた。所定時間ごとに溶液を注射器で 4 ml 採取し、シリンジフィルターでろ過した。ろ液中の重金属イオン濃度を誘導結合プラズマ発光分光分析装置 (ICP、SPS3000、Seiko Instruments Inc. 製) で測定した。吸着量は次式で求めた。

$$A = (C_i - C)V/1000/m \quad (4.1)$$

ここで、

A : 吸着量 [mg-metal/g-drygel]

$C_i$  : 初期重金属濃度 [mg/l]

$C$  : 吸着後の重金属濃度 [mg/l]

$V$  : 溶液の体積 [ml]

$m$  : 乾燥ゲルの重量 [g]

一方、脱着試験では、所定濃度で吸着させたゲルを入れた蓋付き試験管を 10°C の恒温振とう槽に再び浸して、脱着によって増加する液中の重金属イオン濃度を測定して求めた。

## 4.2 吸着量に及ぼす温度の影響および分子インプリント法の効果

図 4.1 に、分子インプリントゲル、ランダムゲルおよび NIPAM ゲルに対する銅イオンの平衡吸着量の温度依存性を示す。初期銅イオン濃度は 30 ppm である。なお、平衡吸着量に達するのに約 4 日要した。サンプルゲルには、モノマー濃度  $1000 \text{ mol/m}^3$ 、架橋剤濃度  $50 \text{ mol/m}^3$  およびキレート濃度  $2.4 \text{ mol/m}^3$  で合成したものをを用いた。また、この溶液の pH は約 5.3 であった。キレートを含む分子インプリントゲル、ランダムゲルはどちらの場合も NIPAM ゲルの場合と比べて吸着量が多い。このことから、キレートの共重合により吸着量が増大したといえる。さらに、分子インプリントゲルはランダムゲルよりも全体的に吸着量が多い。これは、分子インプリント法により、合成時に形成された吸着サイトの構造が記憶されているため錯体が形成されやすく、吸着量が増大したと考えられる。また、キレートを含むゲルの場合は、吸着量が温度によって変化している。具体的には、低温では吸着量は少ないが、温度が高くなるにつれて吸着量は増大し、ある温度で吸着量が最大となり、これよりさらに温度を高く

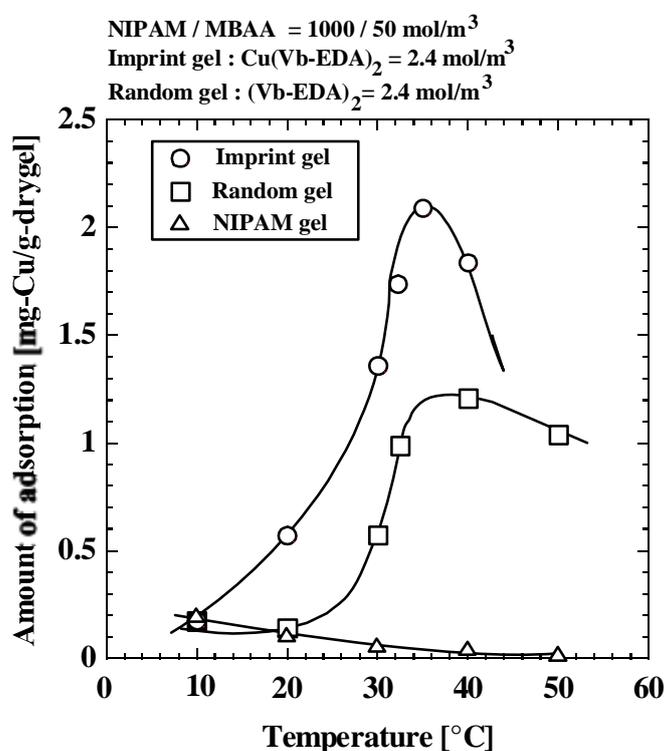


図 4.1 分子インプリントゲルへの銅イオン吸着量の温度依存性および分子インプリントの効果

すると吸着量は減少する傾向が見られる。このような現象は次のように考えられる。低温の膨潤時にはゲルネットワークが水中で大きく広がり、これに伴ってキレート 2 分子間の距離が錯体形成に必要なキレート間の距離よりも広がりすぎて錯体が形成されにくい、温度上昇に伴ってゲルが収縮すると、キレート 2 分子間の距離が錯体形成に適した距離になり吸着量が増加する。しかし、さらに温度を上昇させることによってゲルネットワークを収縮させると、キレート間の距離が錯体形成に必要な距離よりも短くなり、吸着量が減少する。なお、35°C付近で吸着量が最大となっており、この温度付近でのゲルネットワーク構造で錯体が最も形成されやすくなっていると予想される。なお、NIPAM ゲルでも微量の吸着が起こるのは、NIAPM 分子に含まれる N 基に銅イオンが若干配位するためと考えられる。

ところで、この分子インプリントゲルの最大吸着量は 35°C で 2.1 mg-Cu/g-drygel 程度であったが、キレート剤 Alkali Blue 6B を HEMA 粒子に付着させたゲル粒子では 2.3 mg-Cu/g-drygel<sup>7)</sup>、Vb-TETA 樹脂では 13.1 mg-Cu/g-resin<sup>5)</sup>、陽イオン交換樹脂 IR120B(スチレン系スルホン酸官能基、米国 Rohm & Haas 社製)では 4.4 mg-Cu/g-resin<sup>8)</sup>である。これらの吸着剤は、吸着剤中のキレートおよびイオン交換基の含有量や吸着条件が本研究で合成した吸着剤とは異なるが、本研究で合成したゲルは他の吸着剤と比べて遜色ない吸着能力を持つといえる。

#### 4.3 吸着量に及ぼすキレート(Vb-EDA)含有量の影響

図 4.2 に、分子インプリントゲルへの銅イオンの吸着量に及ぼすゲル中の Vb-EDA 含有量の影響を示す。比較のために、1 分子で重金属 1 分子を取り込む Vb-TETA を含むゲルの場合も示してある。ゲル中のキレート含有量は、合成時の仕込み量から計算した。Vb-EDA のキ

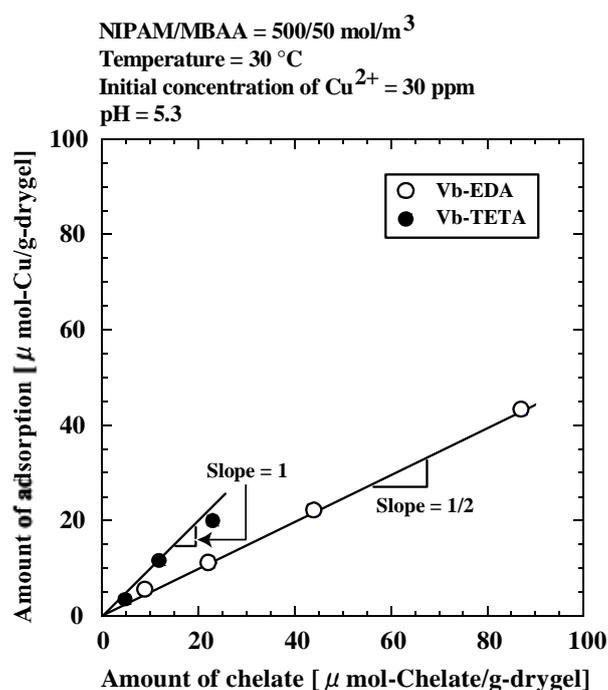


図 4.2 分子インプリントゲルへの銅イオンの吸着量に及ぼすキレート含有量の影響

レート含有量を増加させると、銅イオン吸着量は直線的に増加し、この直線の傾きはほぼ 1/2 となった。これは、予想通りキレート 2 分子で銅 1 分子を吸着していることを意味している。また、Vb-TETA の場合も含有量に対して吸着量は直線的に増加したが、傾きはほぼ 1 であった。これは、このキレートの場合、Vb-TETA の 1 分子が銅 1 分子と錯体を形成しているためと考えられる。

#### 4.4 吸・脱着量に及ぼすゲル組成の影響

##### 4.4.1 吸着量に及ぼすゲル組成の影響

吸着量に及ぼす架橋剤濃度の影響 図 4.3 (a)に銅イオンの吸着量に及ぼす架橋剤濃度の影響を示す。合成時の Vb-EDA 濃度を  $2.4 \text{ mol/m}^3$ 、モノマー濃度を  $750 \text{ mol/m}^3$  にそれぞれ固定し、種々の架橋剤濃度で合成した分子インプリントゲルを吸着試験に用いた。合成時の Vb-EDA 濃度を一定としているので、架橋剤濃度が高いほど乾燥ゲルの単位重量あたりに含まれる Vb-EDA 含有量は若干減少している。しかし、架橋剤濃度が高いゲルの方が全体的に吸着量が多い。これは、架橋密度が高いと Vb-EDA の自由な分子運動が妨げられ、分子インプリント法によって合成時に形成された吸着サイトの構造が維持されやすいためと考えられる。ただし、架橋剤濃度  $100 \text{ mol/m}^3$  のゲルの最大吸着量は架橋剤濃度  $50 \text{ mol/m}^3$  のゲルの最大吸着量より若干少なかった。これは Vb-EDA 含有量が若干少なかったためと考えられる。また、吸着量が最大となる温度（以後、吸着ピーク温度と呼ぶ）は、架橋剤濃度が  $40 \text{ mol/m}^3$  と  $50 \text{ mol/m}^3$  の場合はほぼ同じで共に  $32.5^\circ\text{C}$  付近であったが、架橋剤濃度が  $100 \text{ mol/m}^3$  のゲルの場合は  $30^\circ\text{C}$  付近になった。この吸着ピーク温度で、ゲルネットワークの広がり程度が Vb-EDA による錯体形成に最も適したものとなっていると考えられる。また、この時のゲルネットワーク構造は Vb-EDA と銅イオンを結合させたままゲル中に固定した時の構造、すなわち銅イオンをインプリントした合成時のゲルネットワーク構造とほぼ同じであると考えられる。したがって、ゲル合成時のネットワークの広がりと同じの広がりを与える温度で吸着量が最大になると予想される。このことを検討するため、溶媒中でのネットワークの広がり指標として円柱状ゲル（作製径  $5.6 \text{ mm}$ 、直径/長さ=1）の膨潤度の温度依存性を調べた。

図 4.3 (b)に種々の架橋剤濃度で作製したインプリントゲルの膨潤度を示す。膨潤度は次式で定義してある。

$$\text{Swelling degree} = d_t^3/d_o^3 \quad (4.2)$$

ここで、

$d_t$ : 温度  $t$  [ $^\circ\text{C}$ ]での平衡膨潤径 [m]

$d_o$ : 乾燥径 [m]

これらのゲルの作製時の膨潤度は 6.5 であり、それぞれのゲルについてこの膨潤度を与える温度と吸着ピーク温度とはほぼ一致している。したがって、予想通りゲル合成時の膨潤度と同一の膨潤度となる温度で吸着量が最大になるといえる。また、架橋剤濃度が異なると膨潤

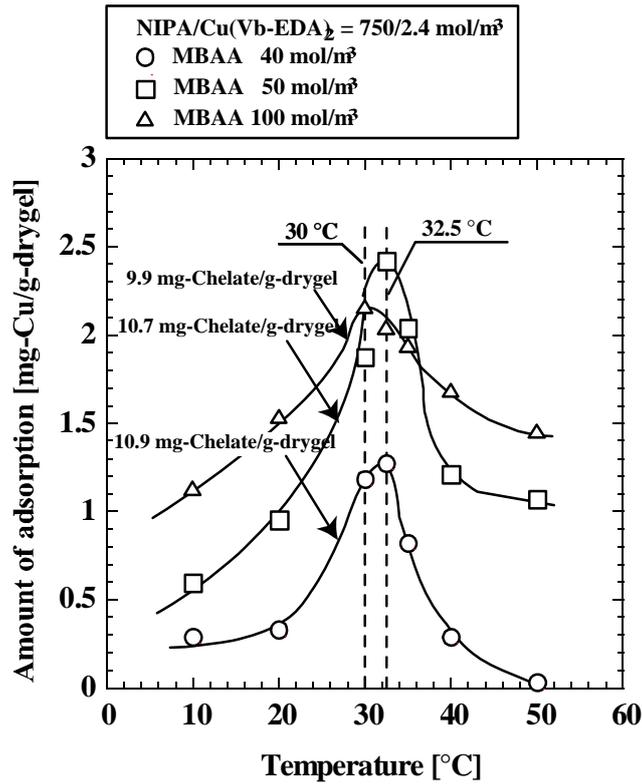


図 4.3 (a) 吸着量に及ぼす架橋剤濃度の影響

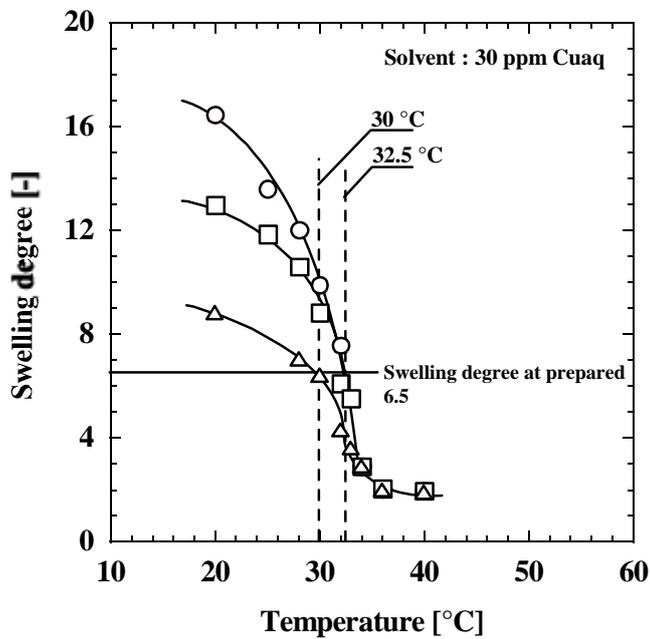


図 4.3 (b) 膨潤度に及ぼす架橋剤濃度の影響

図 4.3 吸着量および吸着ピーク温度に及ぼす架橋剤濃度の影響

度が異なり、合成時の膨潤度を与える温度も異なることから吸着ピーク温度も架橋剤濃度によって異なるといえる。

**吸着量に及ぼすモノマー (NIPAM) 濃度の影響** 図 4.4 (a)に、銅イオン吸着量に及ぼすモノマー濃度の影響を示す。合成時の Vb-EDA 濃度を  $2.4 \text{ mol/m}^3$ 、架橋剤濃度を  $50 \text{ mol/m}^3$  に固定し、モノマー濃度を種々に変えて合成したゲルを吸着試験に用いた。モノマー濃度が低いほど銅イオンの吸着量は多かった。これは、合成時の Vb-EDA の濃度を一定としているので、モノマー濃度を低くするほど乾燥ゲル単位重量あたりに含まれる Vb-EDA 含有量が増大しているためと考えられる。また、モノマー濃度が低くなるほど吸着ピーク温度が低温側に移動し、モノマー濃度  $500 \text{ mol/m}^3$  のゲルでは  $30^\circ\text{C}$  付近、 $750 \text{ mol/m}^3$  では  $32.5^\circ\text{C}$  付近、 $1000 \text{ mol/m}^3$  では  $35^\circ\text{C}$  付近にそれぞれ吸着ピークが見られる。

このことを検討するために、上述のようにゲル作製時の膨潤度に着目した。図 4.4 (b)に膨潤度に及ぼすモノマー濃度の影響を示す。ゲル作製時の膨潤度 6.5 を与える温度は、各組成のゲルの吸着ピーク温度とそれぞれほぼ一致した。したがって、この場合も合成時と同じ膨潤度になる温度で吸着量が最大になるといえる。また、モノマー濃度が異なると膨潤が異なるために、合成時の膨潤度と等しくなる温度も異なることから吸着ピーク温度がモノマー濃度に依存したと考えられる。

#### 4.4.2 脱着量に及ぼすゲル組成の影響

**脱着量に及ぼす架橋剤 (MBAA) 濃度の影響** 図 4.5 に脱着量に及ぼす架橋剤濃度の影響を示す。モノマー (NIPAM) 濃度を固定して、種々の架橋剤濃度で合成したゲルを用いて脱着試験を行った。脱着試験は、まず  $10^\circ\text{C}$  から  $40^\circ\text{C}$  に加温して銅イオンを吸着させておき、その後再び  $10^\circ\text{C}$  まで冷却したときの吸着量の変化から求めた。脱着試験開始後の水溶液中の銅イオン濃度は脱着した銅イオンによって増加するが、この場合も吸着試験と同様に 4 日ほどで銅イオン濃度は一定となったので、この濃度から脱着量を算出した。予想通り、冷却することによって銅イオンの脱着が見られたが、その量は吸着量より少なく、吸着した銅イオンが温度変化によってすべて脱着することはなかった。これは、ゲルネットワークの膨潤によっても壊れなかった錯体が存在するためと考えられるが、これについては更に検討を要する。

また、温度変化による銅イオンの脱着能力を調べるため、脱着量と吸着量の比である脱着率を求めて検討した。脱着率を次式で定義する。

$$\text{Ratio of desorption} = \frac{A_t - A_{10^\circ\text{C}-1}}{A_t - A_{10^\circ\text{C}-2}} \times 100 \quad (4.3)$$

ここで、

$A_t$  :  $t [^\circ\text{C}]$ での吸着量 [mg/g-drygel]

$A_{10^\circ\text{C}-1}$  :  $10^\circ\text{C}$ での吸着量 [mg/g-drygel]

$A_{10^\circ\text{C}-2}$  :  $t [^\circ\text{C}]$ で吸着させた後に再度  $10^\circ\text{C}$ に置いた時の吸着量 [mg/g-drygel]

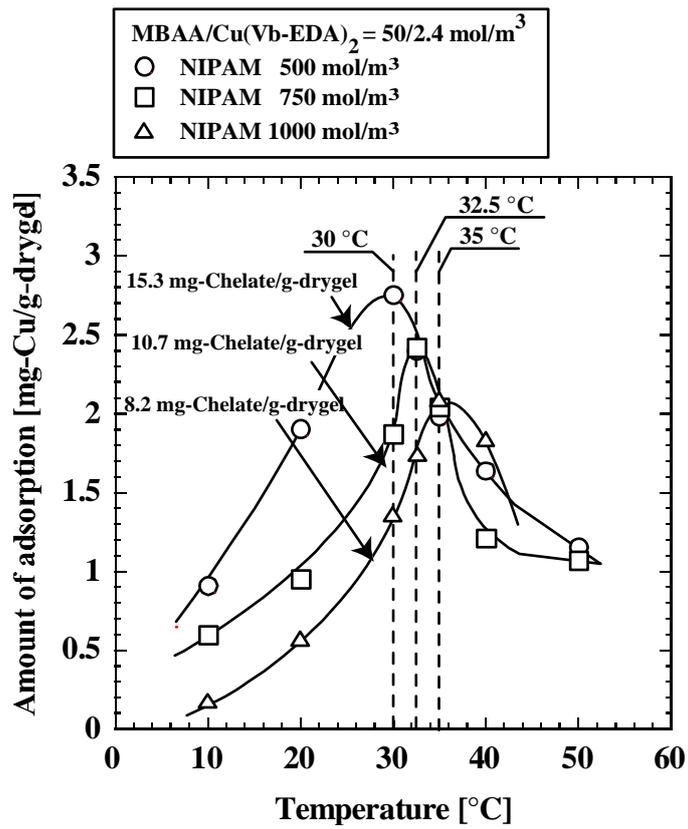


図 4.4 (a) 吸着量に及ぼすモノマー濃度の影響

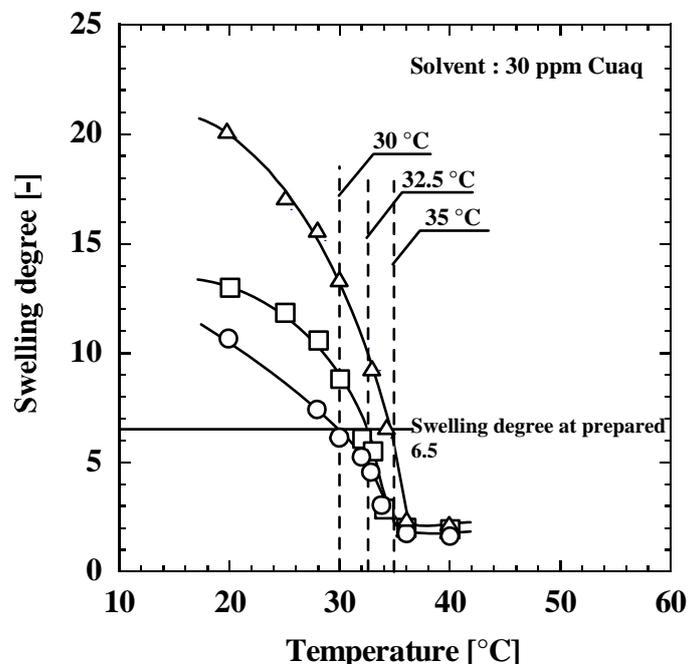


図 4.4 (b) 膨潤度に及ぼすモノマー濃度の影響

図 4.4 吸着量および吸着ピーク温度に及ぼすモノマー濃度の影響

架橋剤濃度が高いほど脱着率は小さくなった。これは、架橋剤濃度が高いほどゲルネットワークの架橋密度が高くなることによると考えられる。架橋密度が大きくなるとゲルネットワークの広がりや抑制されるために温度による膨潤・収縮の変化幅が小さくなり、錯体構造が壊れにくくなるためと考えられる。

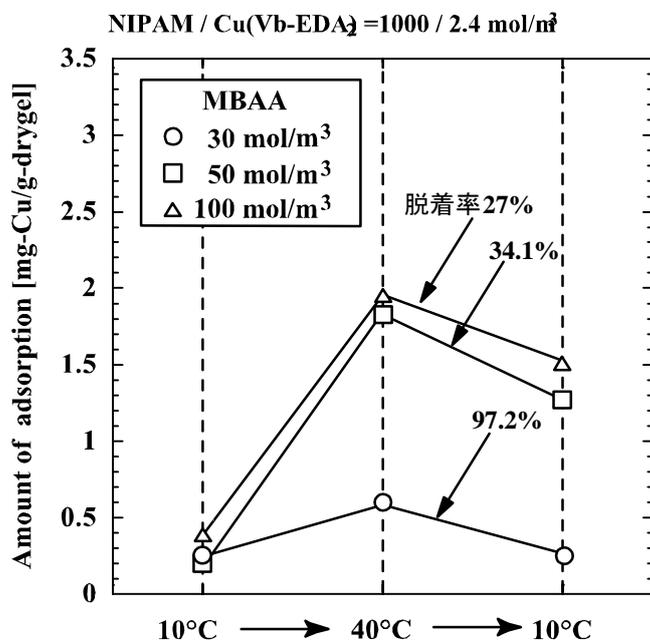


図 4.5 脱着量に及ぼす架橋剤濃度の影響

脱着量に及ぼすモノマー (NIPAM) 濃度の影響 図 4.6 に銅イオンの脱着量に及ぼすモノマー濃度の影響を示す。架橋剤濃度を固定して、種々のモノマー濃度で合成した分子インプリントゲルを用いて同様に脱着試験を行った。モノマー濃度が低い方が脱着率は小さくなった。これは、モノマー濃度が低いほど架橋剤の割合が相対的に大きくなり、ゲルネットワークの架橋密度が大きくなるために、架橋剤濃度を変えた場合と同様の効果が現れたと考えられる。

#### 4.5 吸着量に及ぼす重金属イオン濃度および pH の影響

##### 4.5.1 吸着量に及ぼす重金属イオン濃度の影響

図 4.7 に、吸着後の銅イオン濃度、すなわち銅イオンの平衡濃度と吸着量の関係を示す。用いたゲルは、モノマー濃度 500 mol/m<sup>3</sup>、架橋剤濃度 50 mol/m<sup>3</sup>、キレート濃度 2.4 mol/m<sup>3</sup> で合成した分子インプリントゲルである。温度 30°C で吸着実験を行った。初期銅イオン濃度を 10 ppm ~ 100 ppm に変化させて吸着実験を行った。この濃度範囲の pH は 5.2 ~ 5.4 と大きな違いは見られなかった。液中の銅イオン濃度、すなわち平衡濃度が高くなるほど吸着量は多くなり、50 ppm 以上になると吸着量はほぼ変わらなくなった。

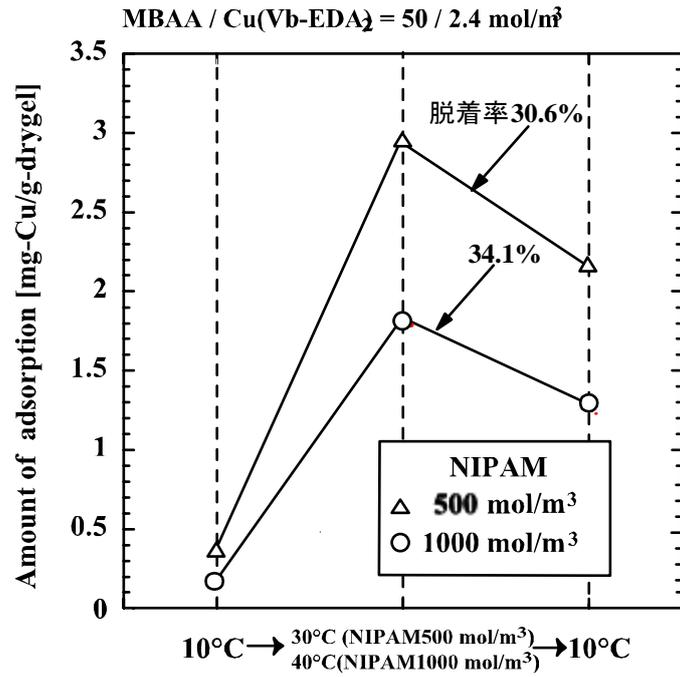


図 4.6 脱着量に及ぼすモノマー濃度の影響

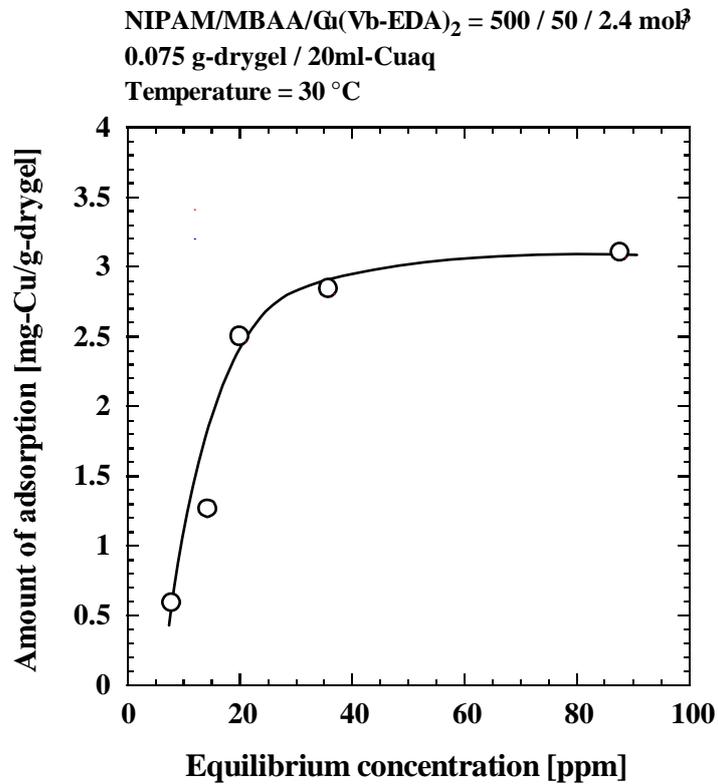


図 4.7 吸着量に及ぼす銅イオン濃度の影響

#### 4.5.2 吸着量に及ぼす pH の影響

水溶液中での重金属塩のイオン化の割合によってキレートによる吸着量は大きく異なることが知られている。イオン化は水素イオン濃度、すなわち pH に大きく依存する。図 4.8 に銅イオンの吸着量に及ぼす pH の影響を示す。pH は塩酸および水酸化ナトリウムで調整したが、pH が 7 以上では水酸化銅の沈殿物が生じたため、pH は 0~5.3 の間で測定した。pH が小さくなるに伴って吸着量は増大している。これは、pH が低下すると銅の過塩素酸塩が解離しやすくなり、Vb-EDA と錯体を形成しやすくなるためと考えられる。しかし、pH が 2 以下になると吸着量は急激に減少した。これは、水素イオン濃度が非常に高くなると Vb-EDA の配位子 N が  $H^+$  に電子を供与する反応 ( $NH^+$  の生成) が Vb-EDA と銅イオンとの錯体形成反応よりも優勢となり、Vb-EDA が銅イオンを取り込みにくくなるためと考えられる。

キレートによる錯体形成と pH のこのような関係はよく知られており、キレートとしてチアゾリジンを含む poly(hydroxyethylmethacrylate) (PHEMA) 微粒子による鉛あるいはカドミウムの吸着<sup>9)</sup>、キレートとしてジチオカーバメート基を導入したポリスチレン微粒子を吸着媒体に用いた水銀の吸着<sup>10)</sup>などで同様の傾向がみられる。

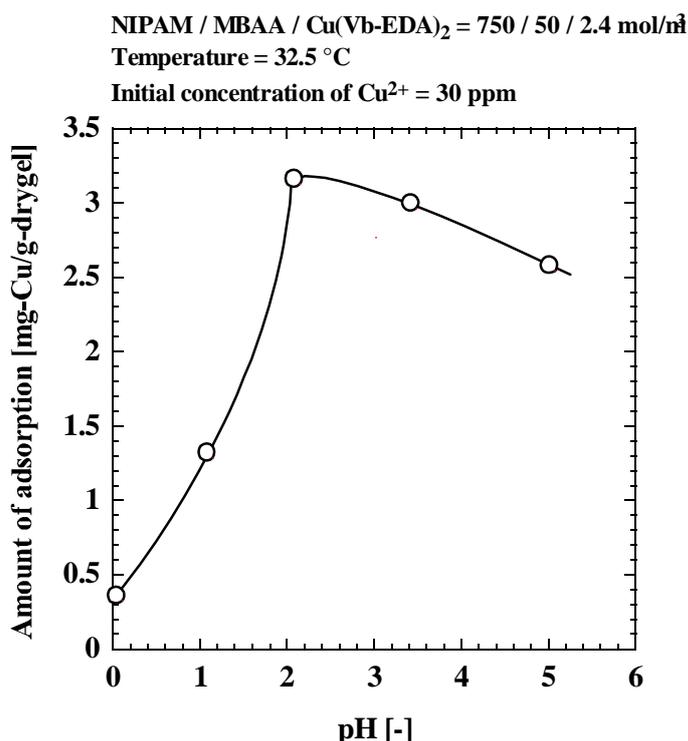


図 4.8 吸着量に及ぼす pH の影響

#### 4.6 選択的吸着特性

本研究では鋳型分子として銅を用いて分子インプリントゲルの合成を行ったことから、銅に対して選択的に吸着することが予想され、銅とは配位形態やイオン半径の異なる重金属の

吸着は起こりにくいと考えられる。このことを検討するため、銅と配位形態やイオン半径の異なる種々の重金属種を吸着対象として吸着試験を行った。表 4.1 に、用いた重金属の配位数、配位形状、イオン半径を示す。

表 4.1 吸着試験用いた重金属の配位数、配位形状およびイオン半径<sup>4)</sup>

	配位数	配位形状	イオン半径 [pm]
Cu (II)	4	平面型	72
Ni (II)	4	平面型	69
Zn (II)	4	四面体型	74
Mn (II)	6	八面体型	80

図 4.9 に、それぞれの重金属イオン単体水溶液中での吸着量を示す。比較のために、ランダムゲルでの結果も示す。重金属イオンの初期濃度はいずれも 0.47 mmol/l であり、pH はいずれも 5.2~5.4 程度で、大きな違いは見られなかった。銅インプリントゲルでは銅の吸着量が最も多く、期待通り銅に対して選択性を示した。また、吸着量の大きさは Cu > Ni > Zn > Mn の順となった。これは、銅と配位形態やイオン半径が近いほど吸着されやすくなっていることを示している。つまり、銅の次にニッケルの吸着量が多いのは、銅と同様の配位数、配位形状であるためと考えられるが、イオン半径が若干異なるために吸着量が減少したと考えられる。また、ニッケルよりも亜鉛の吸着量が少ないのは、亜鉛は銅と同じ配位数であるが

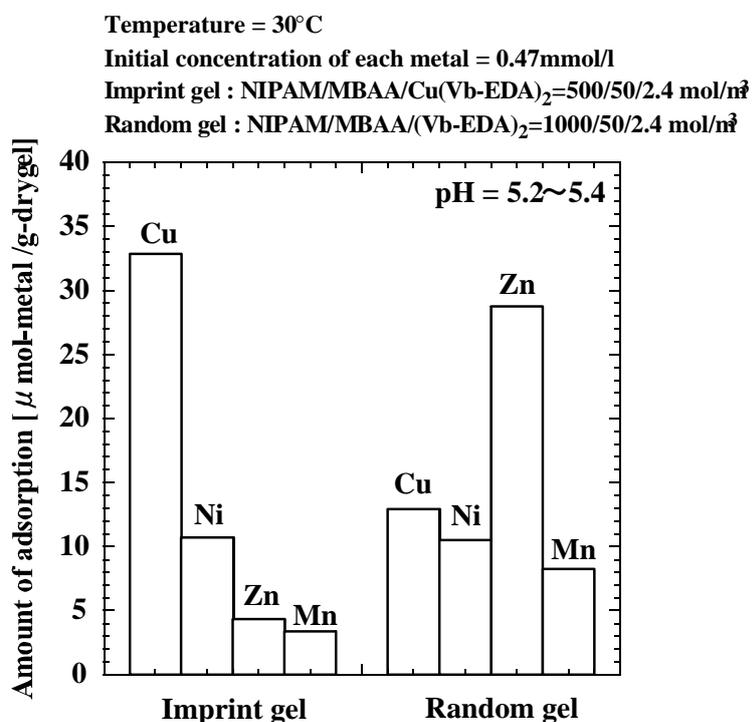


図 4.9 分子インプリントゲルおよびランダムゲルの選択吸着性 (重金属単体の場合)

配位形状が銅と異なる四面体型であるために、平面型の配位形状にキレートが固定されたこの種のゲルでは錯体が形成しにくいと考えられる。マンガンの吸着量が最も少ないのは、銅と配位形態が全く異なるためである。特に、マンガンは配位数が 6 であるために Vb-EDA が 3 分子で錯体を形成するが、銅でインプリントしたゲルでは Vb-EDA は 2 分子で錯体を形成するようにゲル内に固定されているので、Vb-EDA が 3 分子での錯体形成は困難なためと考えられる。一方、ランダムゲルでは、亜鉛の吸着量が著しく多く、他の重金属に対しては若干の差は見られるものの、大きな違いは見られなかった。ランダムゲルでは、特定の金属イオンに対する吸着サイトの構造は形成されないため、ゲルネットワーク構造が選択吸着性を示す要因はほとんどないといえる。重金属のイオン化傾向は  $Zn > Mn > Ni > Cu$  の順となっているので、亜鉛の吸着量が多くなったと考えられる。

図 4.10 は重金属混合水溶液中での吸着量である。混合液中の重金属の濃度はいずれも 0.47 mmol/l であり、pH は 5.2 程度であった。インプリントゲルでは、金属イオン単体水溶液の場合と同様に銅に対する選択的な吸着が見られたが、銅の吸着量は減少した。これはゲル内の吸着サイトを他の金属と分け合ったためと考えられる。また、ランダムゲルでも同様に吸着量は減少し、さらに特定の重金属に対する選択的な吸着は見られなかった。特に、亜鉛の吸着量が減ったのは、混合系では競争的な吸着が起こっているために、他の重金属による錯体形成反応の阻害の程度が大きかったためと考えられる。

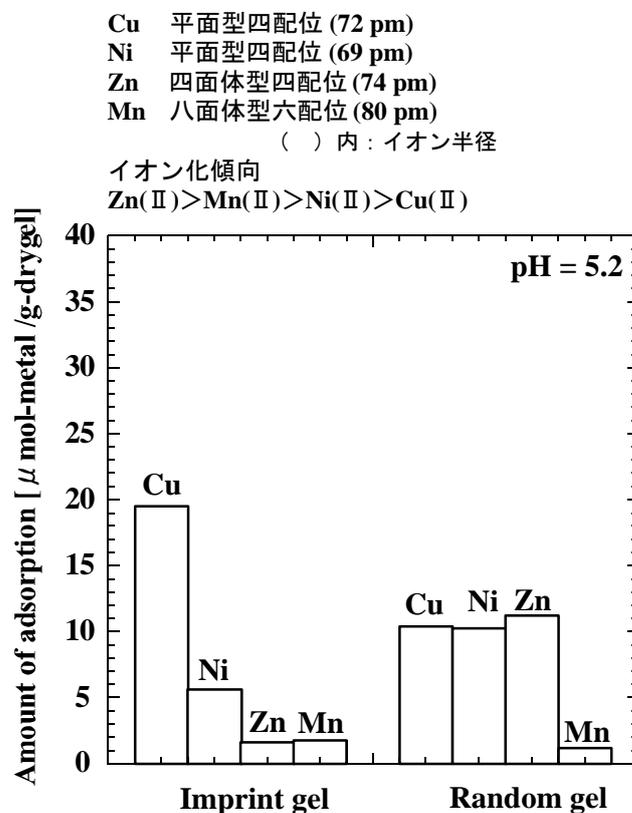


図 4.10 分子インプリントゲルおよびランダムゲルの選択吸着性 (重金属混合溶液の場合)

#### 4.7 温度スイングによる吸・脱着の繰返しの可能性

図 4.11 に、温度スイングによる吸着量の変化を示す。モノマー濃度  $750 \text{ mol/m}^3$ 、架橋剤濃度  $50 \text{ mol/m}^3$  およびキレート濃度  $2.4 \text{ mol/m}^3$  で合成したゲルを用いた。この組成のゲルでは  $30^\circ\text{C}$  で吸着量が最大となることを見出しているため、 $30^\circ\text{C}$  と  $10^\circ\text{C}$  の間で繰返し温度を変化させ、吸着量を測定した。最初の吸・脱着の繰返し操作では吸着量に対して脱着量は少ないが、その後はほぼ同様の吸着量と脱着量を示した。このことから、温度スイングによって吸・脱着を繰返し行える可能性があるといえる。

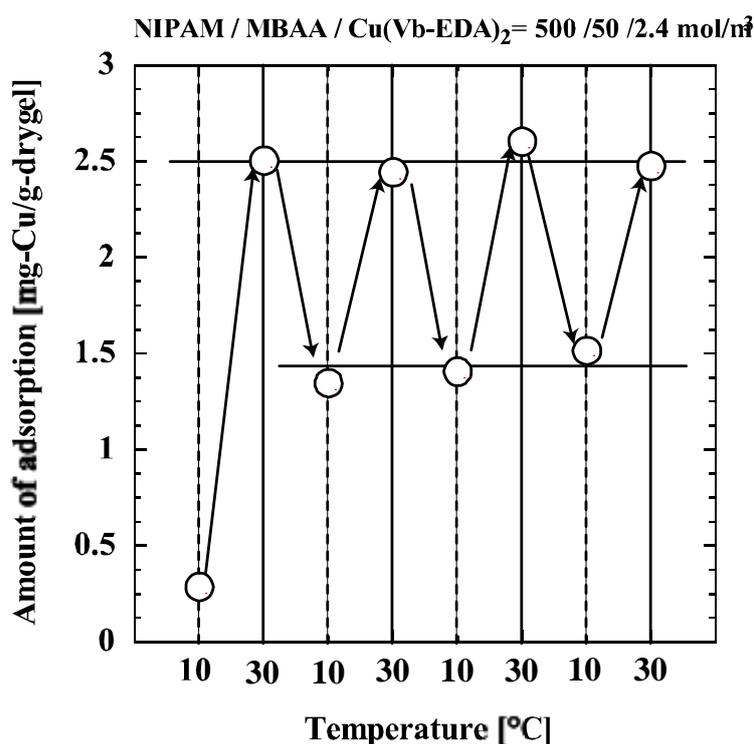


図 4.11 温度スイングによる吸着量の変化

#### 4.8 吸着速度

図 4.12 に吸着速度の測定結果の一例を示す。モノマー濃度  $750 \text{ mol/m}^3$ 、架橋剤濃度  $50 \text{ mol/m}^3$  およびキレート濃度  $2.4 \text{ mol/m}^3$  で合成したゲルを用いた。 $10^\circ\text{C}$  で充分膨潤させた後、蓋付き試験管ごと  $32.5^\circ\text{C}$  (この組成のゲルにおける吸着ピーク温度) に移した時点から吸着開始とし、所定時間ごとに採取した溶液の濃度からその時の吸着量を算出した。時間が経過するに伴って吸着量は上昇し、最終的には 100 時間程度で吸着量はほぼ一定となった。吸着に非常に時間がかかることといえる。乾燥ゲル粉末の粒子径は前述のように  $10\sim 100 \mu\text{m}$  であるが、この程度の粒子径でもゲル内部への金属イオンの浸透に時間がかかることを示している。これは、吸着が起こる温度が転移温度付近であるため、ゲルネットワークが比較的密になっており、ゲル内への金属イオンの拡散が妨げられるためと考えられる。

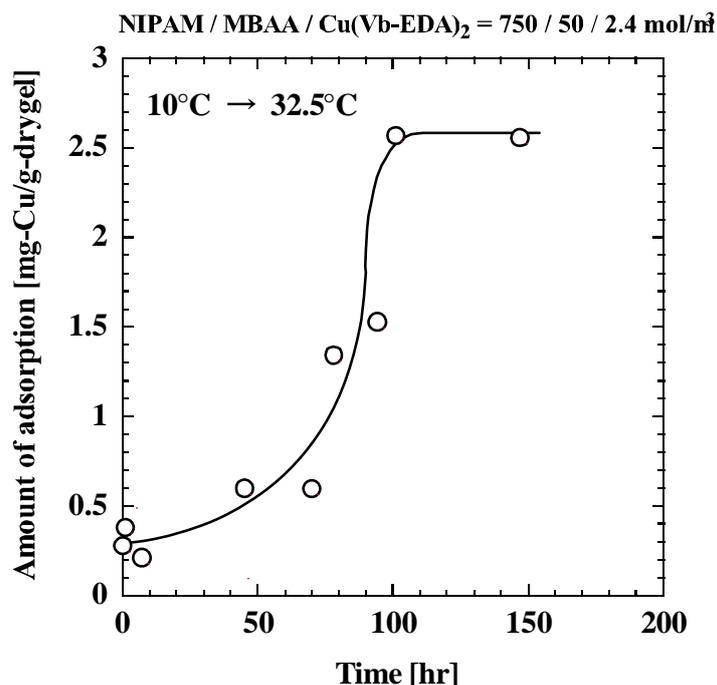


図 4.12 吸着量の経時変化 (吸着速度)

## 5. 分子インプリント感温性ゲル微粒子吸着材の合成と吸・脱着特性

前述のように、感温性ゲルを転移温度以上で用いる場合の大きな問題は、疎水性相互作用によって粒子が凝集することである。この問題を解決するために、我々がこれまでに検討してきた反応性界面活性剤を用いた感温性ゲル微粒子の合成<sup>11)</sup>に着目し、これを吸着剤として用いた場合の特性について検討した。

### 5.1 分子インプリント感温性ゲル微粒子の合成および特性の評価法

#### 5.1.1 分子インプリント感温性ゲル微粒子の合成法

基本的には、これまでと同様に主モノマーに NIPAM、架橋剤に MBAA を用いて、これらをキレートモノマーと銅との錯体 Cu(Vb-EDA)<sub>2</sub> と共重合したが、反応性界面活性剤としてアニオン性のアデカリアソープ SE-10 (グリセロール-1-アリル-3-アルキルフェニル-2-ポリオキシエチレン 10 モル付加物硫酸アンモニウム、旭電化工業製) を用いた。促進剤および開始剤にはこれまでと同様に TEMED および APS をそれぞれ用いた。ゲルの合成に用いたこれらの組成を表 5.1 に示す。合成温度は、NIPAM の転移温度約 32°C よりも十分に高い 50°C とし、水を溶媒としてラジカル重合を行った。合成は密閉されたセパラブルフラスコ内で行った。開始剤以外の原料を混合した合成原料水溶液を 30 分間窒素パージし、同じく窒素パージされた開始剤水溶液をこれに添加することによって重合反応を開始した。合成時間は 2 時間とした。

表 5.1 分子インプリント感温性ゲル微粒子の合成組成

		[mol/m <sup>3</sup> ]
Monomer:	NIPAM	250, 500
Comonomer:	Complex of Vb-EDA and Cu ion	0.9 – 1.8
Cross-linker:	MBAA	12.5, 25
Accelerator:	TEMED	10
Initiator:	APS	10

得られたゲル微粒子懸濁液中の未反応物を除去するためにセルロース透析膜 (Cellu Sep T3, Membrane Filtration Products Inc. 製) を用いてイオン交換水中で 3 日間透析を行った。また、ゲル微粒子中に分子インプリントした銅を取り除くため、1 kmol/m<sup>3</sup> の HCl 水溶液中でさらに 3 日間透析を行った。その後、再びイオン交換水中で 3 日間の透析を 3 度行った。得られたゲル微粒子懸濁液を 50°C の恒温乾燥機内で乾燥させた。

### 5.1.2 感温性ゲル微粒子の膨潤・収縮特性の評価

ゲル微粒子の粒度分布および平均粒子径の測定は、レーザー回折式粒度分布測定装置 (SALD-200V、島津製) を用いて行った。イオン交換水で希釈した微粒子懸濁液を測定セルを通して循環させ、これにバイオレットレーザーを照射し、その回折から粒度分布を測定した。なお、試料循環用の流路を温度制御した恒温水槽中を通すことで試料懸濁液の温度制御を行った。また、粒子の形状および大きさをブルーレーザー顕微鏡 (VL2000D、レーザーテック製) で測定した。

## 5.2 感温性ゲル微粒子の吸・脱着速度の測定法

吸着速度の測定は、前述の塊状ゲルを粉砕した粗粒子ゲルを用いて行った手法とほぼ同様な方法で行った。ここでは、10°C から 50°C の温度スイングによる吸着量変化を調べたが、この温度は、後でも述べるがこの組成のゲルの吸着ピーク温度である。

## 5.3 分子インプリント感温性ゲル微粒子の粒子径に及ぼす合成条件および温度の影響

### 5.3.1 分子インプリント感温性ゲル微粒子生成時の様子

反応性界面活性剤 SE-10 を用い、Vb-EDA と NIPA を共重合した感温性ゲル微粒子を乳化重合により合成すると青色の懸濁液が得られた。合成前の溶液は薄い青色であったが重合反応により溶液の色が変化し、合成前の青色を白く濁らせたような色に変化した。このような変化はゲル微粒子が生成したことによると考えられる。この懸濁液を透析しても、透過液側に青い色が流出することはなかった。懸濁液の青色はキレートモノマーと銅との錯体によるものと考えられるので、もしキレートモノマーが共重合していないと、透析の時点でキレートモノマーと銅との錯体が流出し、透過液は青色になるはずである。それが見られなかったこ

とより、この種の微粒子にはキレートモノマーと銅との錯体が共重合されていると予想できる。また、その後1 kmol/m<sup>3</sup> HCl 水溶液で酸透析すると、懸濁液の色は青色から白色に迅速に変化した。これは、ゲル微粒子にインプリントした銅が酸によって取り除かれたことによると考えられる。

### 5.3.2 ゲル微粒子の平均粒子径に及ぼす合成時のキレートモノマー濃度の影響

NIPAM および MBAA の濃度を 500 および 25 mol/m<sup>3</sup> にそれぞれ固定し、キレートモノマー濃度を種々に変えて合成したゲル微粒子の平均粒子径を測定した。測定温度は 35°C である。図 5.1 に結果を示す。キレートモノマー濃度 0.5 mol/m<sup>3</sup> での平均粒子径は約 150 nm であり、キレートモノマー濃度の増加に伴って粒子は大きくなっている。しかしながら、キレートモノマー濃度 2.0 mol/m<sup>3</sup> 付近から粒子径はほとんど変化しなくなり、約 0.5 μm でほぼ一定になっている。粒子径の増加は、粒子の電荷の中和による粒子同士の会合が原因と考えられる。この種の微粒子は反応性界面活性剤がもたらす負電荷によって分散安定しているが、キレートモノマーと銅との錯体は正電荷を持っているため、キレートモノマーと銅との錯体が粒子に共重合されることによって電荷を打ち消し合うことになる。電荷が弱まることによって粒子同士の会合が起こったと考えられる。また、キレートモノマー濃度 2.0 mol/m<sup>3</sup> 付近以上で粒子径が変化しなくなったことについても同じように粒子の電荷の中和が原因と考えられる。ここでは、目視できるほどの沈殿物が生成しており、キレートモノマー濃度が増加するほどその沈殿物の量は増加していた。分散しない沈殿物が試料中に混入していると、レーザー回折式粒度分布測定装置による粒度分布の測定が困難になるため、これらの試料からは茶こしによってあらかじめ沈殿物が除去されている。このため、観察された粒子径がほぼ一定にな

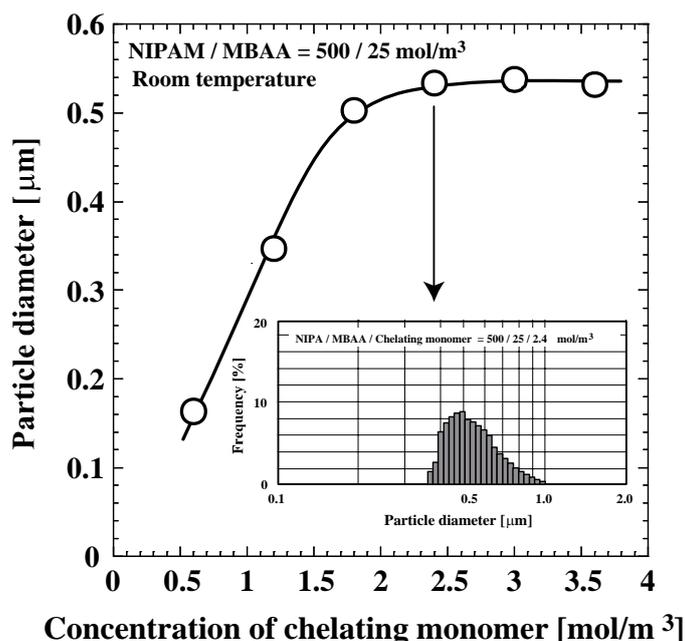


図 5.1 合成時のキレートモノマー濃度とゲル微粒子の平均粒子径の関係

ったと考えられる。つまり、キレートモノマー濃度  $2.0 \text{ mol/m}^3$  以上でも同様に粒子径の増大は起こっているが、大きくなりすぎた粒子は沈殿するため、結果として分散している粒子の平均粒子径が変化しなかったと考えられる。

また、粒子径分布の一例として図 5.1 の中にキレートモノマー濃度  $2.5 \text{ mol/m}^3$  の場合の粒度分布を示す。この種の粒子はキレートモノマーを共重合していない感温性ゲル微粒子の分布と比べて粒径分布が比較的広く、特に高粒子径側に緩やかな広がりを持っている。これは前述した粒子形成過程での電荷の中和による粒子同士の凝集によるものと考えられる。

図 5.2 にブルーレーザー顕微鏡で観察した粒子の形状を示す。ゲルの合成組成は NIPAM / MBAA /  $\text{Cu(Vb-EDA)}_2$  / SE-10 = 250 / 12.5 / 3.0 / 0.9  $\text{mol/m}^3$  であり、乾燥ゲルを観察した。得られた微粒子は球状であった。ゲル微粒子はその重合過程では NIPAM ポリマーが疎水性を示すので、水中で相分離し表面積を最小にするように成長していると考えられる。

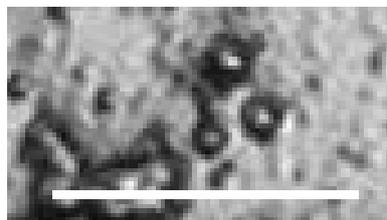


図 5.2 微粒子吸着材のブルーレーザー顕微鏡写真（スケールは  $5 \mu\text{m}$ ）

### 5.3.3 分子インプリント感温性ゲル微粒子の平均粒子径の温度依存性

図 5.3 に平均粒子径の温度依存性を示す。用いたゲルの組成は NIPAM / MBAA /  $\text{Cu(Vb-EDA)}_2$  / SE-10 = 250 / 12.5 / 3.0 / 0.9  $\text{mol/m}^3$  である。既報<sup>11)</sup>の粒子径に及ぼす合成濃度の影響に関する検討から、モノマー（NIPAM）濃度が低下するほど膨潤度が小さく、十分に膨潤・収縮しない不完全な構造のゲルが得られるという知見を得ている。そこで、なるべくモノマー濃度の高い条件で微粒子の合成を行う必要があるが、ここではあえて  $250 \text{ mol/m}^3$  と低いモノマー濃度での合成を行った。これは、モノマー濃度を下げることによってゲル微粒子中のキレートモノマー含量を相対的に上げて吸着量を増加させる狙いと、粒度分布測定装置 SALD-200V で測定できる粒子径の上限が  $3.5 \mu\text{m}$  であることから、低温でゲルが膨潤しても測定限界を超えない小さな粒子を合成することを目的としたものである。粒子径は  $15^\circ\text{C}$  で約  $0.75 \mu\text{m}$  であり、温度上昇に伴い徐々に収縮した。バルク合成でのゲルの膨潤度の温度依存性に比べて、転移温度付近での急激な収縮は顕著には見られなかったが、 $35^\circ\text{C}$  付近まで収縮が続いた。 $35^\circ\text{C}$  以上の高温では粒子径はほとんどかわらずほぼ一定で、約  $0.54 \mu\text{m}$  程度であった。

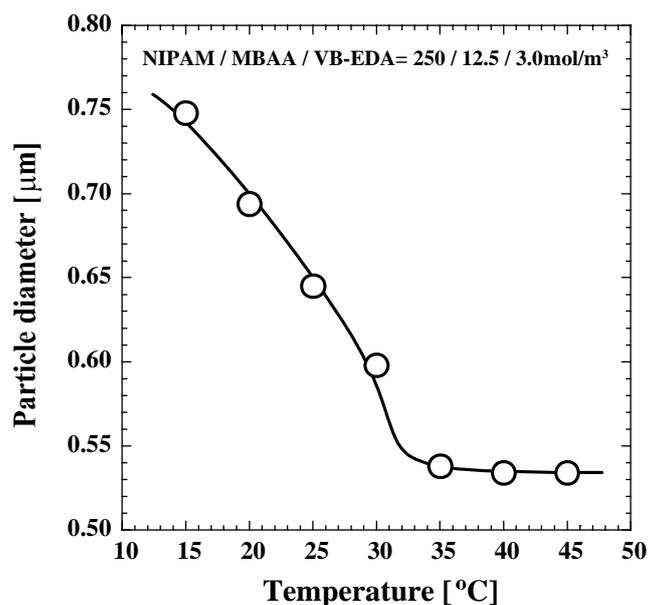


図 5.3 微粒子吸着材の平均粒子径の温度依存性

## 5.4 分子インプリント感温性ゲル微粒子の吸・脱着特性

### 5.4.1 銅吸着量の温度依存性

図 5.4 に分子インプリント感温性ゲル微粒子への銅吸着量の温度依存性を示す。用いたゲルの合成組成は NIPAM / MBAA / Cu(Vb-EDA)<sub>2</sub> / SE-10 = 500 / 25 / 3.0 / 1.8 mol/m<sup>3</sup> である。また、比較のために同組成で合成した NIPAM ゲル微粒子への吸着量も示す。インプリントしたゲル微粒子への吸着量は温度上昇に伴って増加している。バルクゲルの場合は 35°C 付近に急激な吸着ピークが見られていたが、ゲル微粒子においては吸着ピークは見られず、30°C 以上の高温ではほぼ一定の吸着量を示した。この現象は、次のように説明できる。ゲルが合成時と同じ大きさに膨潤する温度で吸着量が最大になるが、これはインプリントした錯体構造が再現され、最も吸着しやすい状態になるためと考えられる。エタノール溶媒中で合成したバルク状ゲルの合成時の膨潤状態は同温度の水中のそれとは異なり、水中では約 35°C 付近で合成時と同じ大きさになることから、その温度付近で吸着ピークが表れたと考えられる。一方、水を溶媒にして合成した感温性ゲル微粒子は、合成温度が 50°C であるので、ゲルは収縮状態で合成されていると考えられる。つまり、収縮状態で合成時の状態が再現されており、その温度で吸着量が最大になるといえる。ただし、図 5.3 の平均粒子径の温度依存性を見ると、30°C 以上ではほとんど粒子径は変わらず、ゲルは収縮状態にあるといえる。つまり、30°C 以上の高温であれば合成時の状態が再現されているために吸着量がほとんど変化しなかったと考えられる。また、NIPAM ゲル微粒子の場合には吸着はほとんど起こらなかった。

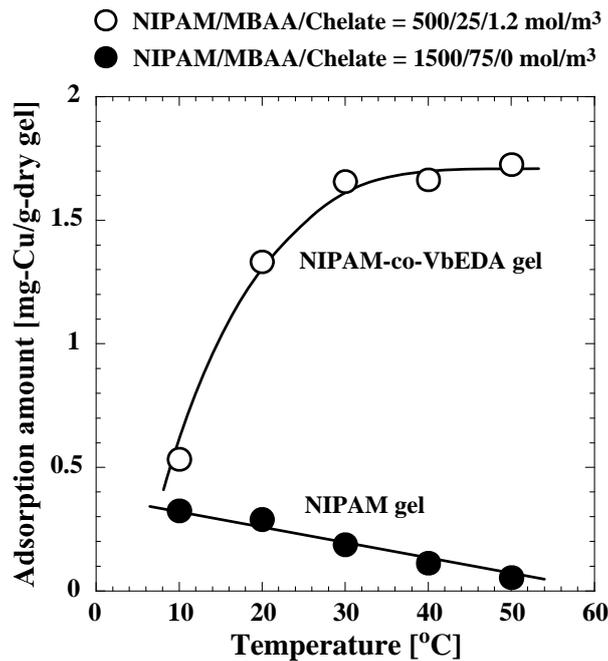


図 5.4 ゲル微粒子による銅イオンの吸着量の温度依存性

#### 5.4.2 微粒子吸着材の吸着速度

図 5.5 に分子インプリント感温性ゲル微粒子の銅吸着量の経時変化を示す。10°Cから 50°C に温度スイングした時が時刻 0 である。吸着は非常に速く、約 600 分で平衡に達した。また、約 100 分で平衡吸着量の 90%以上の吸着が起こっていた。塊状ゲルを粉砕したゲル粗粒子では、同様の実験操作で平衡までに 100 時間かかっていたことを考えると、吸着速度が飛躍的に向上したといえる。バルクゲルの場合と比べて吸着材の平均粒子径が小さくなっていることも吸着速度向上の要因として考えられるが、それ以上に分散性が向上したことが最も大きな要因と考えられる。バルクゲルの場合、吸着の際には試験管の下部に疎水性相互作用で凝集したゲル粉末の大きな塊が沈殿しているのが確認されたが、本研究で合成したゲル微粒子の場合、溶液全体が白濁しており、懸濁状態が維持されていることが推測された。銅が吸着すると電荷の中和によると考えられる若干の沈殿が見られたが、それでも微粒子吸着材は十分分散状態を保っていた。このような分散性の改善によって、溶液と微粒子の接触が良くなり、吸着速度が大幅に改善されたと考えられる。

#### 5.4.3 温度スイングによる銅の吸・脱着特性

図 5.6 に温度スイング操作した時の所定温度における銅の吸着量を示す。比較のためバルクゲルの結果を図中に実線で示した。ここでは、バルク状態で合成したゲルと感温性ゲル微粒子の結果を比較するため、どちらも 0°Cと 30°Cの温度変化を繰り返し与えてある。用いたゲル組成は図 5.5 で用いたものと同じである。結果を見ると、ゲル微粒子の場合もバルク合成の場合とほぼ同様の吸・脱着変化を示している。しかしながら、その吸・脱着の変化幅は

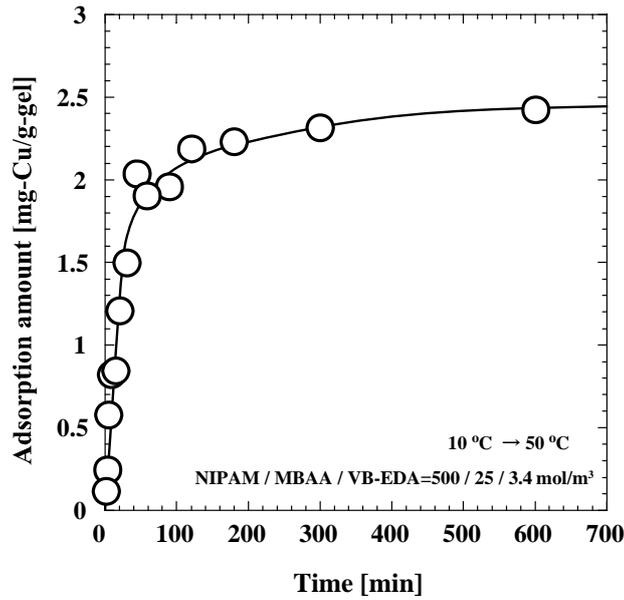


図 5.5 微粒子吸着材の銅吸着量の経時変化

若干狭まっている。また、30°Cでの吸着量も、ゲル合成時のキレートモノマー濃度がバルクゲルの場合に比べて多いにもかかわらず少なくなっている。つまり、吸着量においても、また吸・脱着の変化幅についてもバルクゲルに比べて若干の機能低下が見られる。これは、感温性ゲル微粒子の合成法に原因があるわけではなく、前述したように合成濃度が低いことによるゲルネットワーク構造の不完全さが原因と考えられる。この組成で合成したゲルはあまり膨潤しないため<sup>11)</sup>、特に脱着が起りにくかったと考えられる。

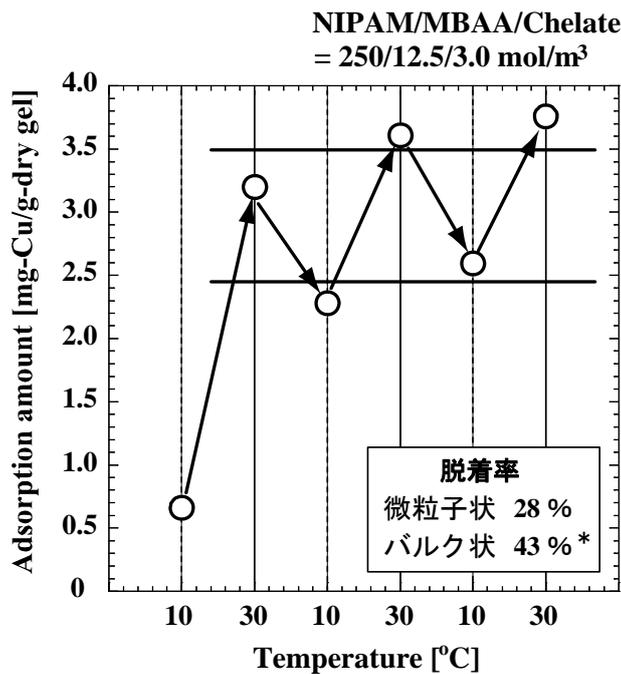


図 5.6 温度スイングによる銅の吸・脱着

#### 5.4.4 選択吸着性

図 5.7 に微粒子吸着材に対する種々の金属の吸着量を示す。左図のゲル微粒子吸着材のものは、NIPAM / MBAA / Cu(Vb-EDA)<sub>2</sub> / SE-10 = 250 / 12.5 / 3.0 / 0.9 mol/m<sup>3</sup> で合成したゲルを用いた結果であり、比較のためバルクゲルの結果を右図に示した。ゲル微粒子への吸着は、バルクゲルの場合と比べて、インプリントした銅以外の金属の吸着量も高いが、この場合も銅が選択的に吸着されているといえる。選択吸着性の若干の低下も合成濃度が薄いことによるゲルネットワーク構造の不完全さ、すなわち希薄な合成濃度ではゲルネットワークの形成に欠陥が生じインプリントによる構造の記憶が弱まったと考えられる。また、ゲル微粒子の場合は、いずれの金属の吸着量も増大しているが、これは微粒子合成の際のモノマー (NIPAM) 濃度が低いため、相対的にキレートモノマー濃度が増大したことによると考えられる。

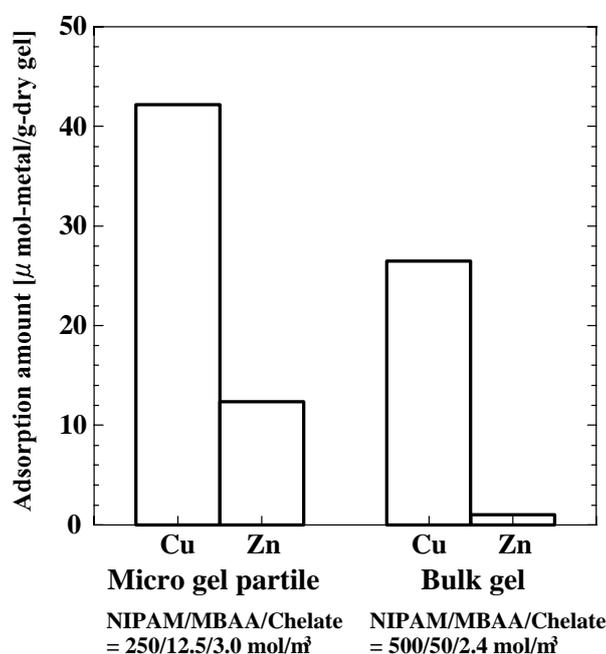


図 5.7 バルク合成したものとゲル微粒子の選択吸着性の比較

#### 6. 温度スイングによる吸・脱着平衡および速度の解析

温度スイングした場合に、低温 (10℃) から高温 (30℃) に上げることによって吸着量は増加するが、再び低温 (10℃) に戻すと吸着量が低下する、すなわち脱着が起こるが、完全には脱着しない。このことを明らかにするために吸・脱着平衡について解析を行った。また、吸・脱着速度の定量的解析を行った。

## 6.1 温度スイングによる吸・脱着の平衡および速度の測定

### 6.1.1 試験用ゲル

吸・脱着平衡および速度の測定用試料には、これまでに吸・脱着特性を十分把握しているエタノール中で合成した塊状ゲル吸着材を乾燥し、粉碎・分級した塊状ゲル粗粒子を用いた。ゲル組成は NIPAM / MBAA /  $\text{Cu}(\text{Vb-EDA})_2=1000 / 50 / 2.4 \text{ mol/m}^3$  である。後述するが、この塊状ゲル粗粒子は前述の界面活性剤を用いて合成したゲル微粒子と比べると 100 倍程度大きく、吸着にはかなり時間がかかるが、解析には支障はない。合成後、洗浄および乾燥し、乾燥ゲルをボールミルで粉碎し、ふるいを用いて分級した。ボールミルによる粉碎は、内容量 110 ml のステンレス製ポットミルを用い、粉碎用ステンレスボールを 10 個投入し、一時間粉碎を行った。得られた粒子はふるい分けによって 38~180  $\mu\text{m}$  の間で 11 段階の大きさに分級した。図 6.1 にミキサーによって粉碎したゲル粉末とボールミルによって粉碎したゲル粉末の SEM 写真 (JSM-5600、日本電子製) を示す。ボールミル粉碎をした粒子は、篩い分けによって分級された 150~180  $\mu\text{m}$  の粒子である。ミキサー粉碎をした粒子の形状は多角形であり、角のある歪な形状をしていた。また、この写真からは分からないが、粒子径分布は広がった。一方、ボールミル粉碎をした粒子は比較的球状に近く角がない形状をしていた。また、粒子径分布はほぼふるいわけした 150~180  $\mu\text{m}$  の範囲内であった。

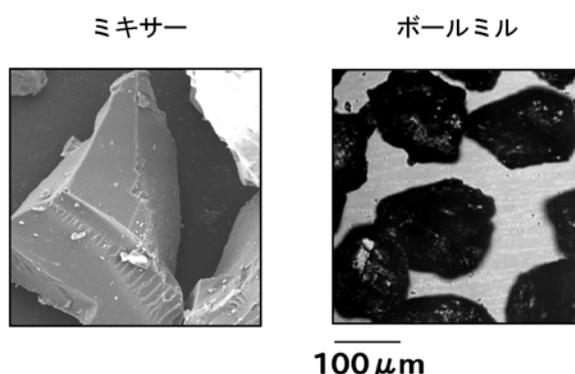


図 6.1 ミキサーおよびボールミルで粉碎した乾燥ゲル粉末の SEM 像

### 6.1.2 温度スイング操作における平衡吸着量の測定

前述のボールミルで粉碎した乾燥ゲル粗粒子のうち粒子径が 150~180  $\mu\text{m}$  のものと、過塩素酸銅水溶液を用いて、回分操作で平衡吸着量を測定した。銅濃度 0.24~1.75  $\text{mol/m}^3$ 、ゲル質量 0.05~0.15 g の範囲の種々の条件で実験を行った。過塩素酸銅溶液 15 ml と所定量の乾燥ゲルを蓋付き試験管に仕込み、マグネチックスターラーで攪拌しながら 10°C の冷水中に 2 日間置いた。その後、2 日間ずつ、34°C および 10°C の恒温槽に移し、温度スイング操作を行った。それぞれの温度における吸着量を前述の方法で測定した。また、吸着前後の溶液の pH を pH メーター (F-53、HORIBA 製) で測定し、条件により若干異なるが、いずれも 5.13~5.40 の範囲であることを確認した。

### 6.1.3 ゲルの膨潤・収縮速度および平衡膨潤度の測定

本研究で用いる分子インプリント感温性ゲルは、一般のイオン交換樹脂やキレート樹脂などと異なり、温度変化に伴うゲルの膨潤および収縮によって吸着および脱着が起こる。したがって、吸・脱着のキネティクスを検討する場合、ゲルの膨潤・収縮速度を考慮する必要がある。そこで、吸着実験に用いたのと同じゲル組成の円柱状ゲルをガラス管を用いて作製し、これを用いて膨潤・収縮速度の測定を行った。円柱状ゲルを、純水で満たしたアクリル製の直方体セルに入れ、これを 10°C および 34°C の恒温槽にそれぞれ 3 日間浸し、ゲルを平衡状態になるまで膨潤させた。その後、10°C から 34°C に移した際のゲルの収縮、および 34°C から 10°C に移した際のゲルの膨潤を測定した。いずれの場合も温度を変化させた時を時刻 0 とし、膨潤あるいは収縮の様子を平衡状態に達するまでビデオカメラで撮影した。その後、映像を再生し、ゲルの大きさの変化を画像処理ソフトを用いて測定した。また、所定の温度での平衡膨潤状態におけるゲル質量も測定した。

### 6.1.4 吸・脱着速度の測定

吸着および脱着速度の測定は回分操作で行ったが、四枚の邪魔板を備えた攪拌槽を用いてゲルを含む溶液をマグネチックスターラーによって急速攪拌した。これは、後述するが、塊状ゲル粗粒子の疎水性相互作用による凝集を防ぐためである。ここで用いた塊状ゲル粗粒子の合成組成は NIPAM / MBAA / Cu(Vb-EDA)<sub>2</sub> = 1000 / 50 / 2.4 mol/m<sup>3</sup> で、粒子径は 53~63 μm、90~106 μm および 150~180 μm の範囲の三種類である。吸着速度の測定は、まず、攪拌槽に 0.787 mol/m<sup>3</sup> の過塩素酸銅水溶液 100 ml と、0.80 g の乾燥ゲル粉末を投入した。ゲルを投入した溶液は、攪拌槽ごと 10°C に設定された恒温槽に置き、ゲルを十分に膨潤させた。その後、攪拌槽を 34°C (このゲルでの吸着ピーク温度) の恒温槽に移し、移した時を時刻 0 として所定時間ごとにマイクロピペッターを用いて 2 ml サンプルングし、その時の吸着量を前述の方法で測定した。なお、攪拌槽を温度の異なる恒温槽に移した際の攪拌槽内の溶液の温度変化速度を測定するため、同容量のイオン交換水を攪拌槽に入れ、同様の操作で 10°C の恒温槽から 34°C の恒温槽に移して攪拌槽内のイオン交換水の温度の経時変化も測定した。

脱着速度の測定も、攪拌槽を用いた回分操作で行った。まず、攪拌槽に 1.10 mol/m<sup>3</sup> の過塩素酸銅水溶液 52 ml と、0.50 g の乾燥ゲル粉末を投入した。ゲルを投入した溶液は、攪拌槽ごと 10°C に設定された恒温槽に置き、ゲルを十分に膨潤させた。その後、34°C (このゲルでの吸着ピーク温度) の恒温槽に移し、1 日間置いて銅を十分にゲルに吸着させた。その後、50 ml のイオン交換水を溶液に加えると同時に攪拌槽ごと 10°C の恒温槽に移した。イオン交換水を加えたのは、溶液の濃度を希釈することで脱着の促進を図るためである。10°C の恒温槽に移した時を時刻 0 として所定時間ごとに吸着量を求めた。なお、この場合も 34°C の恒温槽から 10°C の恒温槽に移した際の攪拌槽の温度変化速度を測定するため、脱着実験と同様にイオン交換水を用いて攪拌槽内の温度の経時変化を測定した。

## 6.2 吸着等温線

図 6.2 に 150~180  $\mu\text{m}$  の塊状ゲル粗粒子を用いた温度スイング操作におけるそれぞれの温度での吸着等温線を示す。横軸および縦軸は、溶液中の銅の平衡濃度  $C_e$  [ $\text{mol}/\text{m}^3$ ] とゲルへの銅の平衡吸着量  $q_e$  [ $\text{mmol}/\text{g-dry gel}$ ] を示している。温度スイング操作は  $10^\circ\text{C-a} \rightarrow 34^\circ\text{C} \rightarrow 10^\circ\text{C-b}$  の順に行ったが、いずれの濃度においても平衡吸着量は最初に  $10^\circ\text{C-a}$  に置いた場合は小さく、 $34^\circ\text{C}$  に昇温することにより吸着量が増大している。これはゲルネットワークの広がりや合成時の状態となり、吸着サイトが形成されたことによると考えられる。これを再び  $10^\circ\text{C-b}$  の低温におくと、ゲルは膨潤し、吸着量の低下、すなわち銅の脱着が起きるが、最初の  $10^\circ\text{C-a}$  の値までは低下しなかった。これらの挙動は図 5.6 で示した結果と一致している。

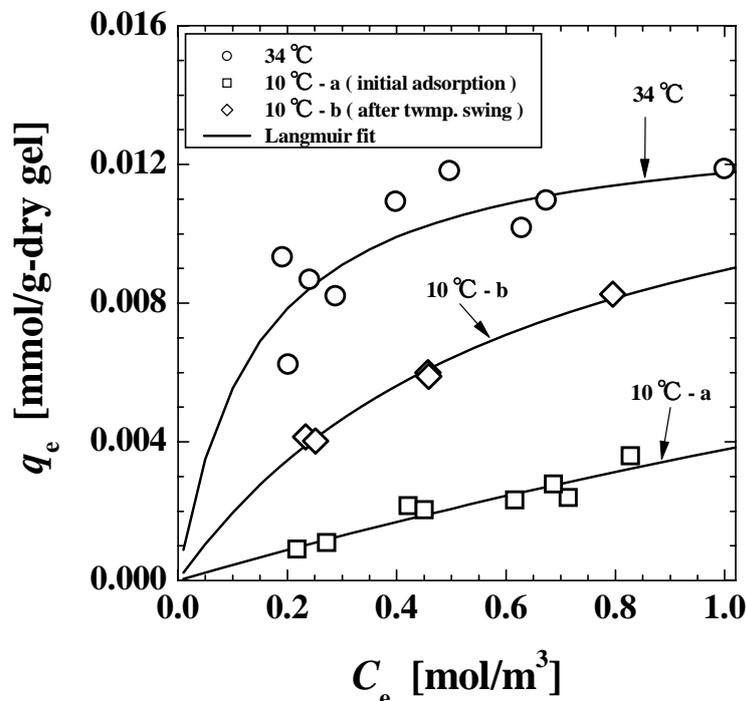


図 6.2 温度スイング操作の所定温度での吸着等温線

これらの挙動を明らかにするために、各所定温度の吸着平衡を式 (6.1) の単分子層吸着反応式で表し、式 (6.2) の Langmuir 型吸着等温式による整理を試みた。



$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{KS} + \frac{C_e}{S} \quad (6.2)$$

ここで、A と S は吸着質 (銅) と吸着サイトを表し、算出した飽和吸着サイト数  $S$  [ $\text{mmol}/\text{g-dry gel}$ ] と平衡定数  $K$  [ $\text{dm}^3/\text{mol}$ ] および相関係数  $R$  を表 6.1 に、回帰曲線を図 6.2 に実線で示す。このパラメーターを基に、キレートと銅の配位結合に注目した吸・脱着のメカニズムを検討した。

表 6.1 Langmuir 吸着等温式の  $S$  と  $K$

System	$S$ [mmol/g-dry gel]	$K$ [dm <sup>3</sup> /mol]	$R$
34°C	0.0134	$7.05 \times 10^3$	0.9549
10°C -a	0.0210	$0.219 \times 10^3$	0.3426
10°C -b	0.0148	$1.53 \times 10^3$	0.9863

結論から言うと、キレートと銅の配位結合はゲルが収縮する 34°Cでは 2 : 1 で、ゲルが膨潤する 10°C-a では 1 : 1 であり、期待通り吸着サイトの形成・破壊が起きているといえる。まず、10°C-a の飽和吸着サイト数  $S$  を比較すると、34°Cのものとおよそ倍大きい。分子インプリント感温性ゲルでは、銅の吸着の仕方は二通りあり、キレート 2 分子で形成した吸着サイトか、あるいはキレート 1 分子による配位結合のどちらかである。これらの配位形態は式 (6.1) の  $S$  によって評価される。したがって、 $S$  の比較から相対的に 34°Cでは 2 : 1 で、10°C-a では 1 : 1 であるといえる。これら求めた  $S$  のオーダーの妥当性について考えると、ゲル合成時の仕込み量から算出したキレート濃度は 0.0394 mmol/g-dry gel であり、2 : 1 配位の場合の吸着サイト数は 0.0197 mmol/g-dry gel となる。この値と比べて 34°Cの  $S$  は若干小さいが、これは吸着実験の pH が 5.13~5.40 の弱酸性でありキレート配位子へのプロトン付与や、合成時に共重合されなかった未反応のキレートモノマーがあることによる吸着量の低下が考えられる。

一方、 $K$  の値からも所定温度のキレートと銅の配位結合の mol 比を相対的に特定できる。10°C-a の  $S$  は 34°Cのものとおよそ倍大きい、実際の実験結果では 10°C-a の方が吸着量は小さい。これは、10°C-a の平衡定数  $K$  の方が 34°Cのそれより極端に小さいからであり、つまり 10°C-a の方がキレートと銅の相互作用が小さいことを示している。したがって、1 分子の銅がキレートに配位する場合、キレート 2 分子で配位する方が安定度が高いことを勘案すると、34°Cでは 2 : 1 で、10°C-a では 1 : 1 であるといえる。

次に、脱着操作に相当する 10°C-b では、 $S$  と  $K$  がそれぞれ 10°C-a と 34°Cの値の間にあることから、2 : 1 および 1 : 1 配位の二つの結合状態があるといえる。つまり、34°Cではキレート 2 分子による吸着サイトに銅が吸着していると考えられるが、温度を下げることによるゲルネットワークの膨潤により脱着できる部分とできない部分が生じると考えられる。ここで、脱着できない要因の一つとしてネットワーク構造の不均一性、あるいはキレートの分布の偏りが考えられる。すなわち、ネットワーク構造やキレートの分布が局所的に異なると、ネットワークが広がったとしても、一部の吸着サイトではキレート 2 分子間の距離はそれほど広がらないこと、また、わずかに広がったとしてもキレートの末端は自由度を持っていることにより脱着できなかったものと考えられる。

### 6.3 感温性ゲルの膨潤・収縮速度

本研究で提案した吸着材は感温性ゲルであり、一般的な吸着材とは異なり、温度変化に伴う膨潤あるいは収縮の体積変化が吸着性能に強く影響を及ぼす。したがって、吸着および脱着速度を評価するには、ゲル自体の膨潤・収縮速度も同時に考慮する必要がある。そこで、まず吸着および脱着の際と同じ温度変化を与えた際のゲルの膨潤・収縮速度を測定した。吸着に用いるゲル粉末の膨潤・収縮速度を測定するのは困難であるため、同条件で作成した円柱状ゲルで測定を行った。

図 6.3 に 10°C と 34°C の間の温度スイングによる円柱状ゲルの膨潤・収縮速度として膨潤径  $d_{c,t}$  の経時変化を、また、表 6.2 に円柱状ゲルの乾燥および膨潤平衡状態における直径  $d_c$ 、質量および含水率  $H$  を示す。膨潤は約 500 分で平衡に達していることがわかる。収縮については、ゲルの表面層近傍が温度変化を受けて先に収縮するために内部の収縮を妨げる、いわゆるスキン層の形成により若干速度が低下した。そして、約 500 分経過したところでスキン層の生成によるゲルの変形に耐え切れなくなり、ゲルの亀裂による破壊が確認された。膨潤速度の解析は、次式の Tanaka ら<sup>12)</sup>によるゲルネットワークの協同拡散理論を用いて行った。

$$\frac{d_{c,e} - d_{c,t}}{d_{c,e} - d_{c,0}} = \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{4D_c n^2 \pi^2 t}{d_{c,e}^2}\right) \quad (6.3)$$

ここで、直径  $d_c$  の添え字  $t$ 、 $e$ 、 $0$  は、それぞれ時間  $t$ 、平衡膨潤状態、初期状態の膨潤径を表している。また、 $D_c$  は協同拡散係数 [ $\text{m}^2/\text{s}$ ] である。 $D_c$  の算出は、表 6.2 の平衡膨潤径の値を用い、ある  $D_c$  の値に対して得られる  $d_{c,t}$  の計算値と実験値の偏差が最小になるように行った。そして、30 分以後の実験データを対象とすると、 $D_c = 9.35 \times 10^{-11}$  となった。このように時間を区切り解析を行った理由は、膨潤の初期過程では円柱状ゲルの両端の方が速く膨潤し、ゲルがいわゆるダンベルのような形状となったため、測定部の円柱状中央部分は小さく見積られるからである。求めた  $D_c$  の回帰曲線を図 6.3 に示すが、30 分以内の実験データは計算線を下回っており、膨潤初期にはダンベル形状であることが窺われる。

この円柱状ゲルの膨潤挙動に基づいて、吸・脱着試験で用いたゲル粒子の膨潤・収縮速度について検討した。式 (6.3) は、膨潤速度が平衡径の二乗に反比例し、平衡膨潤時間は平衡径の二乗に比例することを表している。図 6.3 に示すように、乾燥径 2.33 mm の円柱状ゲルが膨潤平衡に達するまで約 500 分かかっていたので、これを基に吸・脱着速度の測定に用いるゲル粒子の中で最も大きな粒子（乾燥径：150~180  $\mu\text{m}$ ）の平衡膨潤時間を換算すると、約 2.5 分で膨潤平衡に達するといえる。また、収縮についても、ゲルの破壊により途中までしか測定できていないが、ゲルが十分に小さい場合にはスキン層の影響は小さく、膨潤と同程度に十分早いと予想できる。このことから、本研究で用いたゲル吸着材の場合には、大きさが十分に小さいので膨潤も収縮も比較的短時間で起こり、吸・脱着速度の検討においてはゲル自体の膨潤・収縮速度はさほど重要なファクターではないといえる。

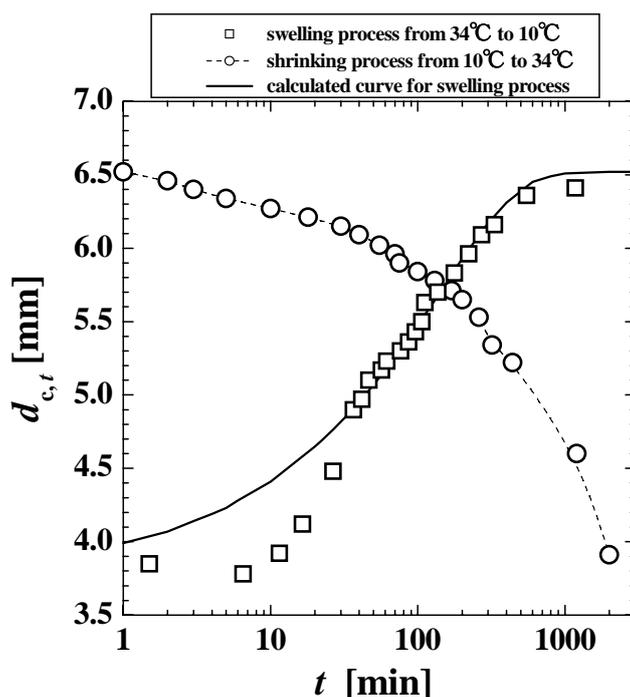


図 6.3 温度スイング操作の円柱状ゲルの膨潤径  $d_{c,t}$  の経時変化

表 6.2 円柱状ゲルの乾燥および膨潤状態における直径  $d_c$ 、質量および含水率  $H$

Condition	$d_c$ [mm]	Weight [mg]	$H$ [-]
Dry state	2.33	22.9	0
10°C	6.52	318.0	0.933
34°C	3.78	57.1	0.714

#### 6.4 塊状ゲル粗粒子を用いた吸・脱着速度の解析

図 6.4 に 10°C から 34°C へ温度スイングした時の吸着量の経時変化を示す。これは、乾燥径が 150~180  $\mu\text{m}$  の塊状ゲル粗粒子を用いた結果である。吸着平衡に達するまでの時間は約 1000 分であり、これは塊状ゲル粗粒子のゆるやかな攪拌条件での結果と比べると吸着が格段に速く、反応性界面活性剤を用いて合成したゲル微粒子と比べると遅い。ここで、吸着速度または脱着速度に影響を及ぼす因子として、次の 5 項目が考えられる。

- 温度スイングした時の溶液中の伝熱速度
- 温度変化によるゲルの収縮（または膨潤）速度
- 外部溶液境膜中の銅の拡散速度
- ゲル内部での銅の拡散速度
- 吸着サイトでの吸着反応速度

一般的なイオン交換樹脂やキレート樹脂の吸着速度に関する研究はこれまでに数多く検討されており、それらの研究の多くでは上記因子のうち(c)~(e)があてはまるが、感温性ゲル吸着材では体積変化に関わる因子の(a)および(b)も考慮する必要がある。ここで、律速段階を特定できれば吸着速度の解析が容易になるが、結論から言うと、この種のマイクロオーダーの粒子からなる感温性吸着材の速度論は(d)のゲル内部での銅の拡散速度によって決定できるといえる。(a)については、温度測定から5分以内で30°C以上となり、10分以内には34°Cで定常となり、吸着速度の実測値と比べると伝熱は格段に速い。(b)については、前述のように150~180 μmの塊状ゲル粗粒子の収縮は約2.5分で平衡になるので、ゲルの収縮速度も吸着速度に比べて十分大きいといえる。(c)については、ここでの吸着速度実験は攪拌槽を用いた激しい攪拌条件で行ったので境膜抵抗は無視できる。また、(e)すなわち吸着反応も一般的には拡散とは比較にならないほど速い。したがって、吸着速度にはゲル内部での銅の拡散速度が支配的であるといえる。そのような場合の球体への吸着速度は次式で表せる<sup>13)</sup>。

$$\frac{q_t - q_0}{q_e - q_0} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{4D_e n^2 \pi^2 t}{d_{p,e}^2}\right) \quad (6.4)$$

ここで、 $q_t$ と $q_e$ は、時間 $t$ および時間 $\infty$ での吸着量[mmol/g-dry gel]であるが、これらはゲル相の平均濃度および界面濃度に相当ものとする。 $q_0$ は $t=0$ での吸着量であるが、ここでは温度スイングする前の10°Cの平衡吸着量である。 $D_e$ および $d_{p,e}$ はゲル内の銅の有効拡散係数[m<sup>2</sup>/s]と平衡膨潤時(34°C)の粒子径である。式(6.4)を適用して、本実験系の吸着速度の解析を行うには二つの点に注意が必要である。まず、式(6.4)は拡散方程式の解であるが、剛体球について、界面濃度( $q_e$ )一定の境界条件で解かれた式であるということである。このことについては、本実験で用いたゲル粗粒子吸着材の形状は、図6.1に示すようにおよそ剛体球であるといえる。次に、本実験のような回分操作では、溶液濃度の減少により吸着量が増加するので、界面濃度を定常的に一定値とするのは不可能である。この点については、吸着しても液およびゲルの両相の濃度変化が少ない条件を選択し、擬定常状態で実験を行った。具体的には、溶液の銅濃度の減少量は初期の0.787 mol/m<sup>3</sup>の10%以内であった。 $q_e$ および $q_0$ には表6.1に示した吸着等温式から算出した値を、 $d_{p,e}$ には表6.2の円柱状の乾燥および膨潤ゲルの比から算出した268 μmをそれぞれ適用し、 $D_e$ の計算と同様に計算値と実験値の偏差が最小になる $D_e$ を算出した結果、 $6.84 \times 10^{-14}$  m<sup>2</sup>/sの値が得られた。この回帰曲線を図6.4に示すが、実験値と良好に一致した。以上のように、感温性ゲル吸着材の吸着速度は、温度変化に伴うゲルの体積変化が比較的速く平衡に達する場合には、一般的なイオン交換樹脂と同様に、ゲル内の拡散抵抗(実験条件によっては液境膜の拡散抵抗の影響もある)が支配的であるといえる。

吸着材の分離プロセスへの応用を考えると、吸着速度に及ぼす粒子径の影響を調べることは重要である。そこで、異なる3種類の粒子径の攪拌槽を用いた吸着速度実験を行った。その結果として、図6.5に式(6.4)の変数である $(q_t - q_0)/(q_e - q_0)$ と $t/d_{p,e}^2$ の関係を示す。図の実

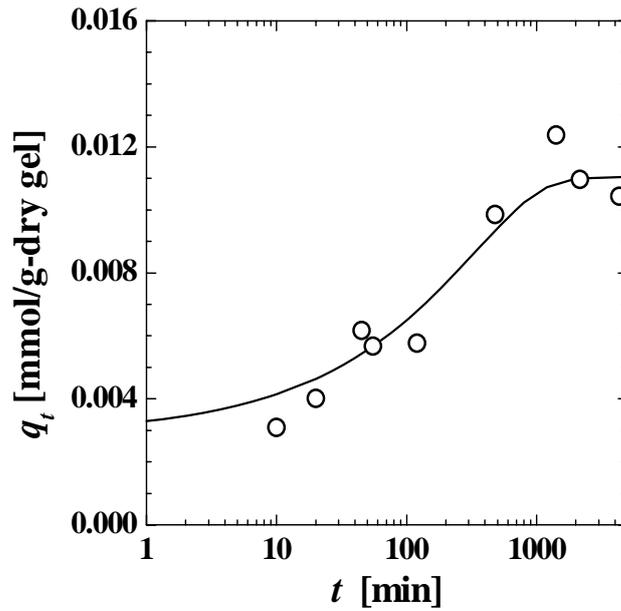


図 6.4 攪拌槽を用いた吸着速度実験の銅吸着量の経時変化

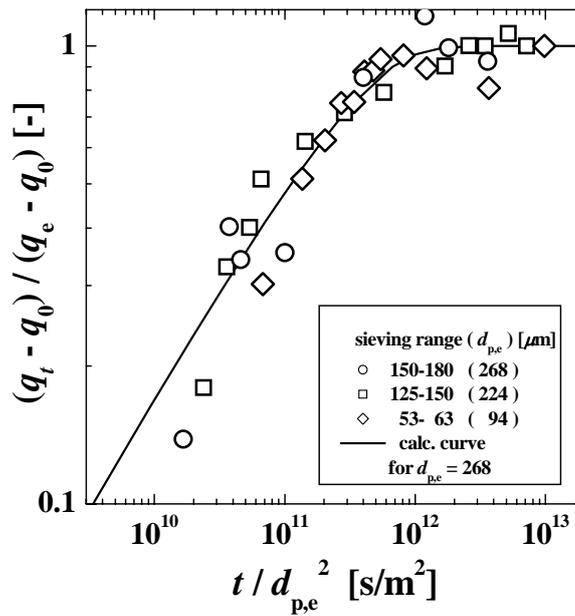


図 6.5 吸着速度に及ぼす粒子径の影響

線は、前述した 150~180  $\mu\text{m}$  の塊状ゲル粗粒子の計算線であるが、図から明らかなように、両変数の相関関係は粒子径に依らず同じであるといえる。これは、式 (6.4) における  $D_e$  が、どの粒子径においても同じであることを示唆している。言い換えると、ゲル内の銅の拡散速度は粒子径に依存しないので、粒子径を小さくして比表面積を大きくすれば系の物質移動速度、すなわち吸着速度は大きくなるといえる。したがって、本研究で提案している、分子インプリント感温性ゲルの微粒子化は有効な手法といえる。

図 6.6 に 34°C から 10°C へ温度スイングした時の吸着量の経時変化を示す。図 6.4 の吸着速度の検討と同様に乾燥粒子径が 150~180  $\mu\text{m}$  の塊状ゲル粗粒子を用いて測定を行った。脱着は吸着に比べて非常に速く、約 100 分で平衡吸着量となっている。脱着速度も吸着速度と同様に前述した 5 つの因子が影響を及ぼすと考えられる。脱着速度の解析には、吸着速度と比べて平衡到達時間が短いことから、伝熱速度やゲルの膨潤速度が必ずしも無視できないが、ここでもゲル内の銅の拡散律速として取り扱い、前述の手法で  $D_e$  を算出した。その結果、脱着過程の  $D_e$  は  $4.57 \times 10^{-12}$  の値となり、吸着過程のそれと比較すると約 67 倍大きかった。この原因として、まず、それぞれの操作では平衡膨潤径が異なることが考えられる。Yasuda ら<sup>14)</sup> はゲル内の拡散に関する自由体積理論を提案しており、溶質のゲル内の拡散係数  $D_g$  と水中の拡散係数  $D_w$  の比は含水率  $H$  の関数として表せるとしている ( $D_g/D_w \propto \exp(1-1/H)$ )。この理論を本研究に適用し、表 6.2 の  $H$  から算出した脱着過程と吸着過程のそれぞれの  $D_e$  の比は 1.39 となった。この値は、実験で得られた  $D_e$  の比よりかなり小さい。Yasuda らの相関式は、ゲルネットワークとの相互作用のない溶質の拡散を対象としているので、本研究の脱着および吸着過程におけるゲル内の銅の拡散は相互作用によって決定されるといえる。一般的なイオン交換樹脂では、樹脂内の吸着質の拡散は、細孔内拡散および表面拡散の二つのモデルがあるが<sup>15)</sup>、相互作用が影響する表面拡散が支配的な場合が多い。表面拡散では吸着質が吸着サイトを経由しながら、濃度差により拡散する。本研究の分子インプリント感温性ゲルでは、脱着の方が吸着に比べて拡散速度が速くなっているが、これは相互作用が弱くなっているといえる。これは表 6.1 に示した平衡定数の値と一致しており、分子インプリント感温性ゲルでは、狙い通り温度スイングによりキレート 2 分子からなる吸着サイトが形成・破壊しているといえる。

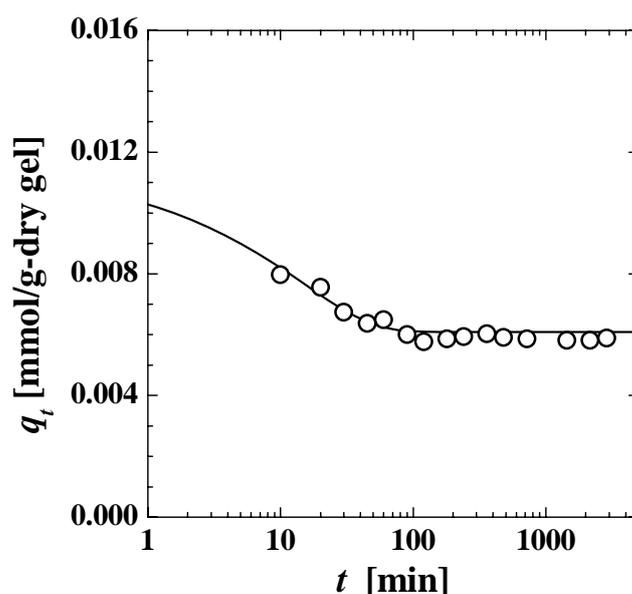


図 6.6 温度スイング脱着操作の銅吸着量の経時変化

## 7. 結 論

本研究は、環境負荷の小さい新規な分離プロセスの構築を目指し、溶液中の重金属を温度スイング操作によって選択的に吸・脱着する新規な吸着材である分子インプリント感温性ゲルと、これを用いた分離プロセスの開発について検討を行った。具体的には、銅を鋳型イオンとした分子インプリント感温性ゲルの合成と吸・脱着メカニズムの検証、分子インプリント感温性ゲル微粒子吸着材の合成と吸・脱着特性の評価、および温度スイングによる吸・脱着平衡および速度の測定・解析を行った。その結果、以下の結論を得た。

ビニル基を付与したキレートモノマー**Vb-EDA** を合成し、これと銅との錯体を形成させたものを主モノマーの **NIPAM** および架橋剤の **MBAA** と共重合することで分子インプリント感温性ゲルを合成した。このゲルを用いた吸・脱着メカニズムの検証では、ゲルの膨潤径および銅吸着量の温度依存性から期待通り温度変化によって吸着サイトが形成・破壊していることを見出し、狙い通りの機能、すなわち温度スイングによる可逆的な吸・脱着および選択吸着性が発現することを確認した。また、疎水性相互作用によるゲル粒子の凝集のために吸着速度が低下すること、温度スイング操作で吸着分子を完全に脱着できないことなど、この種の吸着材のさらなる機能性向上への課題を抽出した。

吸着速度の改善方法として、感温性ゲルの分散微粒子化の知見を基に、分子インプリント感温性ゲル微粒子吸着材について検討を行った。具体的には、アニオン性反応性界面活性剤を用いた乳化重合により、分子インプリント感温性ゲル微粒子の合成を行った。このような微粒子化を行うことで、吸・脱着の可逆変化および選択吸着性などの吸着特性を失うことなく、バルク状態で合成したゲルと比べて吸着速度が飛躍的に向上した。これはバルクゲルで問題であった疎水性相互作用による吸着材の凝集が大幅に改善されたことによるものである。しかしながら、常に分散状態であるということは、金属を吸着した粒子の捕集が困難であり、ハンドリングの問題が生じることは十分予想され、今後はこの点の改善が必要といえる。

塊状ゲル粗粒子を用いた温度スイングによる吸・脱着平衡および速度の測定・解析では、吸着等温線はラングミュア型で記述できること、吸・脱着速度はゲル内の重金属の拡散抵抗が支配的であり拡散方程式で記述できることを見出した。分離プロセス設計に対する基礎的知見を得ると共に、吸・脱着メカニズムの考察からネットワークの不均一性が温度スイングによる吸・脱着制御（不完全な脱着など）に大きく影響することを見出した。

以上のように、本研究で提案した分子インプリント感温性ゲルは、期待通り選択吸着性を持ち、温度によって容易に吸・脱着を制御できる吸着材であることを明らかにした。今後、解決すべき、あるいはさらに検討を行うべき課題もあるが、本研究の成果は、この新規な吸着材を用いることにより環境負荷の小さい重金属分離プロセスを実現できる可能性を十分に示したといえる。

## 【参考文献】

- 1) G. Wulff : *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **34** 1821 (1995)
- 2) T. Tanaka *et al.* : *Macromolecules*, **33**, 8693 (2000)
- 3) H. Nishide *et al.* : *Chemical Letters*, 169 (1976)
- 4) 上野景平 : 入門キレート化学、南江堂 (1969)
- 5) A. Singh *et al.* : *Reactive & Functional Polymer*, **44**, 79 (2000)
- 6) Q. Lu *et al.* : *Inorganica Chimica Acta*, **309**, 82 (2000)
- 7) A. Denizli *et al.* : *Reactive & Functional Polymer*, **29**, 11 (1996)
- 8) 本田雅健、吉野諭吉、垣花秀武 : イオン交換樹脂、広川書店 (1966)
- 9) A. Saglam *et al.* : *Reactive & Functional Polymer*, **47**, 185 (2001)
- 10) A. Denizli *et al.* : *Reactive & Functional Polymer*, **44**, 235 (2000)
- 11) 金澤亮一、迫原修治 : 化学工学論文集, **29**(3), 400 (2003)
- 12) Tanaka T. and D. J. Fillmore : *J. Chem. Phys.*, **70** 1214 (1979)
- 13) Crank, J. *The Mathematics of Diffusion*; Oxford, U. K., 1975, pp. 89-103.
- 14) Yasuda, H., Peterlin, A., Colton, C.K., Smith, K.A., Merrill, E.W. : *Makromol. Chem.*, **126**, 682 (1969)
- 15) Yoshida, H., Yoshikawa, M., Kataoka, T. : *AIChE J.*, **49**, 2034 (1994)