

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 30 日現在

機関番号：15401

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560911

研究課題名(和文) 感温性高分子の親疎水性転移を利用した新しい吸脱着機構を持つレアメタル吸着剤の開発

研究課題名(英文) THE DEVELOPMENT OF ADSORBENT FOR RARE METAL USING HYDROPHILIC HYDROPHOBIC TRANSITION OF THERMOSENSITIVE POLYMER

研究代表者

後藤 健彦 (GOTOH, TAKEHIKO)

広島大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：10274127

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円、(間接経費) 1,200,000円

研究成果の概要(和文)：金属イオン吸着剤として感温性のN-イソプロピルアクリルアミド(NIPAM)とイオン性のアクリル酸(AAC)を共重合したイオン性感温性ゲルを合成したが、カルボキシル基と金属イオン間の相互作用が強いため脱着割合が小さく、温度応答性も低下することが判った。そこで、金属イオンとの相互作用がAACよりも弱いポリビニルアルコール(PVA)とNIPAMを用い、セミ-IPN(準相互侵入網目)構造のゲルを合成したところNIPAMゲルとほぼ同じ転移挙動を示し、AAC共重合ゲルの脱着割合(約20%)より高い脱着割合(約40-60%)を示す、再生可能な感温性金属イオン吸着剤を合成することができた。

研究成果の概要(英文)：Thermosensitive-ionic gel was made from copolymerization of N-isopropyl acrylamide (NIPAM) and Acrylic acid (AAC) as the adsorbate for metal ion. However, desorption ratio of the metal ion from the adsorbate was low since the interaction between the carboxyl group of the AAC and the metal ion was strong. Its response to the change of the temperature was low because the copolymerization with ionic component (AAC) reduced the thermo-sensitivity of the NIPAM. Therefore, a new adsorbate with the semi-IPN (inter penetrating network) structure was synthesized from NIPAM and polyvinyl alcohol (PVA). The PVA had weak interaction with the metal ion and the semi-IPN structure improved the thermosensitivity of the gel. Consequently, the adsorbate showed the same volume change behavior with the NIPAM gel. It also shows higher desorption ratio of the metal ion (40-60%) than the NIPAM-AAC copolymer gel does (20%). The reusable the rmosensitive metal adsorbate has been successfully synthesized.

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 感温性高分子 イオン性高分子 吸着・脱着 親疎水転移 金属イオン

1. 研究開始当初の背景

近年、工場排水からの希少金属（レアメタル）の回収や工業用水の軟化処理など、水中からの陽イオン除去技術が注目されている。これまで、これらイオン種の除去にはイオン交換樹脂が使用されてきた。しかし、イオン交換樹脂に吸着したイオン種の回収には、溶離液として大量の酸またはアルカリ溶液が必要となるため、液中に有用な物質があったとしても希釈されて低濃度になっており、それらの回収・再利用は困難である。また、イオン交換樹脂は、一定期間使用するとイオン交換能が著しく低下するため交換・再生が不可欠であり、樹脂の再生にも酸、アルカリ溶液が用いられるため、それら廃液の処理が必要となるなど、いくつかの問題点がある。

2. 研究の目的

本研究では、イオン基を持つ高分子と感温性高分子を共重合することによって作製した感温性高分子ゲルが、温度変化に応じて親水性から疎水性に転移するときに、イオン化していた高分子のイオン化が抑制されることにより、イオン性相互作用によって吸着した金属イオンが脱着されるという、従来のイオン交換樹脂の溶離液を使用する pH 変化による脱着とは異なる脱着メカニズムを用いたレアメタル吸着剤の開発を目的とする。

3. 研究の方法

本研究の感温性ゲル型吸着剤は、温度にตอบสนองして親・疎水転移する感温性高分子である *N*-isopropyl acrylamide (NIPAM) と分子内にカルボキシル基を持ち水中でイオン化するイオン性高分子のアクリル酸 (AAC) からなる。低温ではカルボキシル基がイオン化して、金属などの陽イオンを吸着し、高温では感温性高分子が疎水化するために、ゲル内部の水分含有率が低下して、イオン化が抑制され、脱着する。Fig. 1 に吸脱着の概念図を示す。

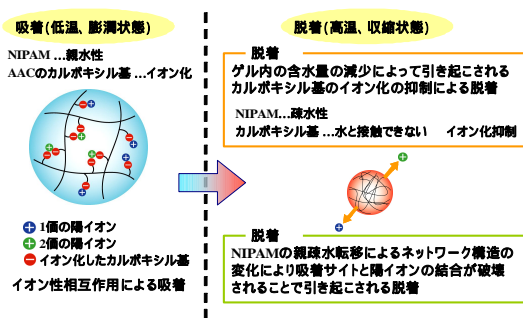


Fig. 1 吸脱着の概念図

金属イオンの吸・脱着能力を向上させるために、ゲルの NIPAM/AAC 共重合率を変えて吸着剤を合成し、吸着量、吸着・脱着速度などに及ぼす影響を検討する。また、ゲルの吸着機構については、合成組成と温度応答性（膨潤度変化）、吸・脱着特性などとの関係から、イオン化およびその抑制が行われる機構

の検討を行う。

4. 研究成果

(1) 共重合ゲルへの陽イオンの吸着特性に及ぼすゲルの AAC 共重合率の影響

主モノマーに NIPAM、コモノマーに AAC、

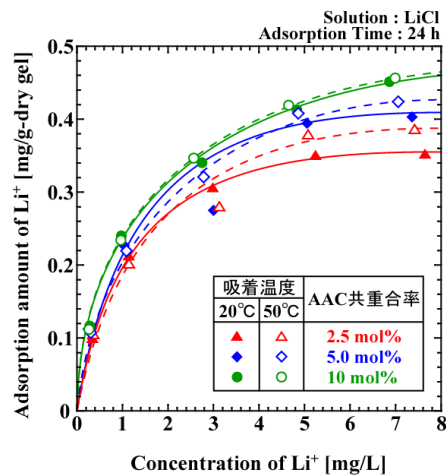


Fig. 2 Li<sup>+</sup>の吸着等温線

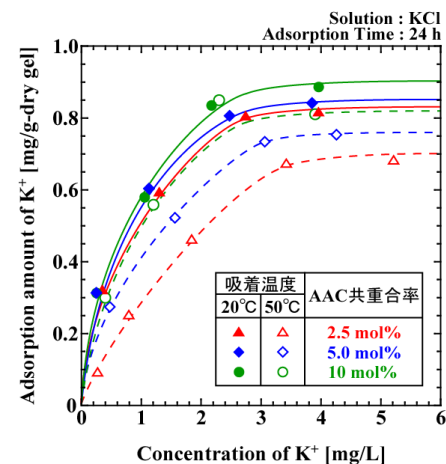


Fig. 3 K<sup>+</sup>の吸着等温線

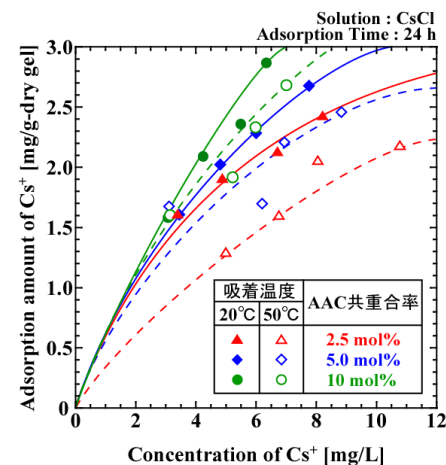


Fig. 4 Cs<sup>+</sup>の吸着等温線

架橋剤に *N,N'*-methylenebisacrylamide (MBAA)、溶媒に水を使用し、セパラブルフラスコを用いて合成温度 7 °C、窒素雰囲気下で 24 時間ラジカル重合させて共重合ゲルを合成した。合

成後のゲルをメタノールで洗浄し常温で乾燥後、細かく砕いて篩にかけ、粒径を 455~650  $\mu\text{m}$  に揃え吸着実験に用いた。吸着実験は吸着サイトと陽イオンの関係を単純にするため、イオン半径の異なる 3 種類のアルカリ金属イオン ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ) を用いた。所定量のゲル試料を所定濃度の陽イオンをそれぞれ含む水溶液中に入れて恒温振盪槽中 (170 rpm) で 24 時間、20 または 50 に保ち、各イオンを吸着させた。

Figs. 2, 3 および 4 に AAC 共重合率が異なるゲルを用いた 20 または 50 での  $\text{Li}^+$ ,  $\text{K}^+$  および  $\text{Cs}^+$  のゲルへの平衡吸着量と、実験値より Langmuir 吸着モデルを用いて算出した吸着等温線をそれぞれ示す。実験値は、吸着等温線とほぼ一致しており、これは陽イオンが特定の吸着サイトに吸着していることを示す。全てのイオンにおいて AAC 共重合率が高いほど吸着量は多くなった。共重合ゲル中の吸着サイト (カルボキシル基) の増加により多くの陽イオンの吸着が可能になったためと考えられる。しかし、共重合率がある程度高くなると、吸着量に大きな差は見られなくなった。これは吸着サイトである AAC の共重合率のみを上げて、複雑なゲルネットワークによって陽イオンがゲルの奥まで拡散できず、カルボキシル基のイオン化による吸着サイトが有効に使われていないためと考えられる。また、 $\text{K}^+$  と  $\text{Cs}^+$  については低温時の吸着量の方が高温時よりも多くなったが、 $\text{Li}^+$  ではその差があまり見られなかった。これは各イオンの大きさが影響しているためと考えられる。それぞれのイオン半径は  $\text{Li}^+$  が 0.73、 $\text{K}^+$  が 1.52、 $\text{Cs}^+$  が 1.81 である。低温での吸着の場合、ゲルが膨潤し、高分子網目の密度が高温時に比べて低いため、全てのイオンが自由に吸着サイトに吸着できる。しかし、高温での吸着の場合、ゲルが収縮し網目密度が増加するためイオン半径が大きな  $\text{K}^+$  や  $\text{Cs}^+$  は吸着サイトと接触しにくく、イオン半径が小さな  $\text{Li}^+$  は網目サイズ変化の影響が少なく高温時でも低温時と同程度吸着できたと考えられる。

## (2) 陽イオンの脱着特性に及ぼすゲルの AAC 共重合率の影響

Figs. 5, 6 に AAC 共重合率の異なるゲルを用いた  $\text{K}^+$  および  $\text{Cs}^+$  の脱着挙動を示す。縦軸の吸着割合は、(吸着割合) = (陽イオンの吸着量) / (吸着終了時の陽イオンの吸着量) で、横軸は温度を 50 に変化させた後の経過時間である。 $\text{K}^+$  および  $\text{Cs}^+$  は温度変化による吸着イオンの脱着が見られたが、 $\text{Li}^+$  は脱着しなかった。また、両方のイオンとも AAC 共重合率が低いほど、即ち吸着量の低かったゲルほど陽イオンを脱着する割合が高くなった。これは各イオンが低温で吸着した後、高温時のゲルの収縮により、疎水化した NIPAM が吸着サイト付近の陽イオンに接触することで、吸着サイトから陽イオンを引き離して陽イオン

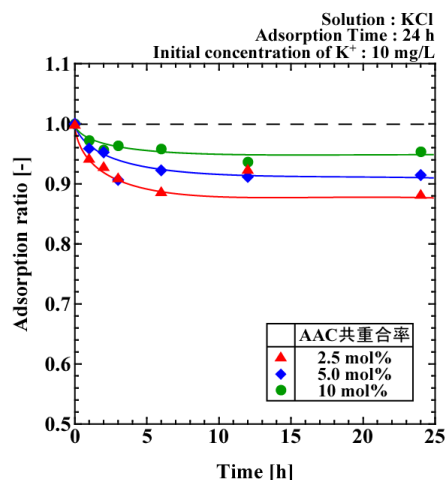


Fig. 5  $\text{K}^+$  の脱着挙動

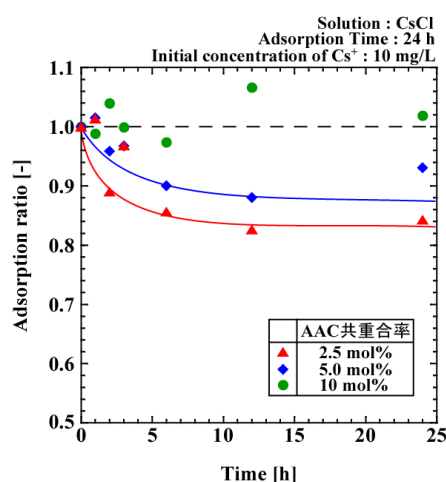


Fig. 6  $\text{Cs}^+$  の脱着挙動

を脱着したと考えられる。従って、NIPAM の割合が高いほど脱着しやすく、また、イオン半径が大きな  $\text{K}^+$  および  $\text{Cs}^+$  はネットワークの構造変化により脱着したが、比較的小さい  $\text{Li}^+$  はネットワークの構造変化の影響を受けにくく脱着しなかったと考えられる。

## (3) NIPAM/AAC 共重合ゲルのイオン選択吸着

Fig. 7 に、AAC 共重合率 2.5% のゲルを用い

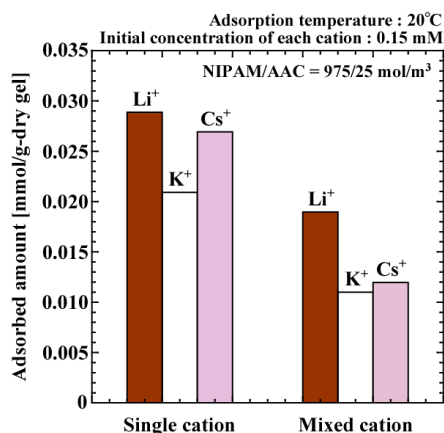


Fig. 7 NIPAM-co-AAC ゲルの陽イオン選択吸着

た3種類の陽イオン ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ) 混合溶液からの吸着特性を示す。それぞれの陽イオンが単独で存在している溶液からの吸着と比べて、3種類のイオンが存在している混合溶液からの吸着のときの吸着量は、全てのイオンにおいて少なくなった。また、両方の場合において  $\text{Li}^+$  の吸着量は  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cs}^+$  よりも多かった。これは、イオン半径が小さなイオンほど、ゲル内の吸着サイトと接触しやすいためと考えられる。 $\text{Cs}^+$  の吸着量が単独で存在しているときの吸着量より大きく低下したのは、ゲルの吸着サイトの多くが  $\text{Li}^+$  の吸着に使用されてしまったためと考えられる。従って、ゲルネットワーク密度の高いゲルを合成することで、イオン半径の違いによる選択的吸着が可能になると考えられる。

#### (4) 混合溶液からの陽イオンの吸脱着

Fig. 8 に、共重合率の異なるゲルを用いたリチウムイオン ( $\text{Li}^+$ )、カリウムイオン ( $\text{K}^+$ ) およびセシウムイオン ( $\text{Cs}^+$ ) の混合溶液からの

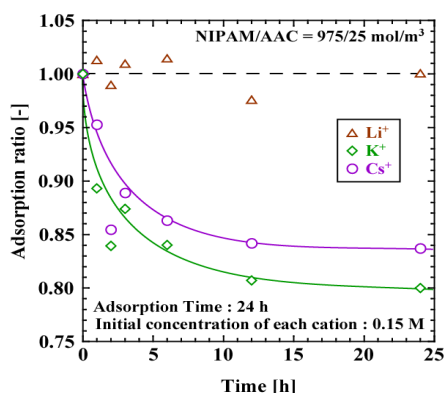


Fig. 8 混合溶液からの陽イオンの脱着 (共重合率 2.5 %)

吸脱着実験を行ったときの、陽イオンの吸着割合の経時変化を示す。縦軸に各陽イオンの吸着割合、横軸に脱着を開始してから時間を示す。3種のイオンが同じ溶液中に存在しているとき、脱着する割合の大きさは  $\text{K}^+ > \text{Cs}^+ > \text{Li}^+$  の順であった。 $\text{Li}^+$  が脱着しなかったのは先に述べたイオン半径が小さいためであると考えられるが、 $\text{K}^+$  と  $\text{Cs}^+$  に差が生じたのは、核電荷が  $\text{Cs}^+$  のほうが高いため、 $\text{K}^+$  に比べて吸着サイトとの結合が強く、外れにくいと考えられる。これより、イオン半径や各電荷の違い金属イオンの混合溶液から特定のイオン種の選択的回収が可能になると考えられる。

#### (5) NIPAM/AAC 共重合ゲルを用いた温度スイングによる陽イオンの繰り返し吸脱着実験

Fig. 9 に共重合率の異なるゲルを用いたセシウムイオン ( $\text{Cs}^+$ ) の繰り返し吸脱着実験結果を示す。縦軸に乾燥ゲル 1 g あたりの陽イオン吸着量、横軸に時間を示す。一連の温度スイング操作によって陽イオンを繰り返し吸脱着しても、吸着量が低下していないことが分かる。この結果から NIPAM/AAC 共重合ゲルは陽イオン吸着剤として再利用できるこ

とが示唆された。次に共重合率の違いに着目すると、共重合率の低いゲルは、吸着量は少ないが、高温時における陽イオンの脱着割合

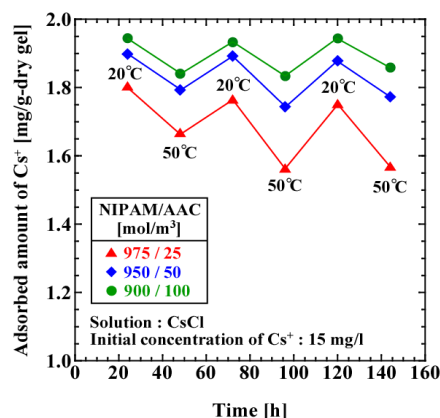


Fig. 9  $\text{Cs}^+$  イオンの繰り返し吸脱着

が高いことが分かる。逆に、共重合率の高いゲルは、吸着量は高いが、陽イオンの脱着量は少なくなった。ゲル型吸着剤を用いて、温度スイングによって陽イオンの吸脱着を行う場合、1回のサイクルで脱着できる陽イオン量が多いほうが望ましい。ただし、ゲル内の AAC 割合が少なすぎると、陽イオンを吸着できないため、共重合率を適切に調整し、回収効率の良い組成のゲルを用いることが重要である。

#### (6) NIPAM/PVA-semi-IPN ゲルの膨潤特性

イオン基と金属イオンの相互作用が強い場合脱着が困難になることが示された。そこで、金属イオンと強い相互作用を示す AA に代わって金属イオンとの相互作用のやや弱いポリビニルアルコール (PVA) を用いて、ポリマーがゲルネットワークと共重合していない semi-Interpenetrating Polymer Network (準相互侵入網目 semi-IPN) 構造を持つゲルを合成し、 $\text{Cu}^{2+}$  の吸脱着特性について検討を行った。NIPAM ゲル、NIPAM/PVA-semi-IPN ゲル、NIPAM/AAC 共重合ゲルの膨潤径の温度依存性を比較したものを Fig. 10 に示す。semi-IPN ゲルの体積相転移温度は PVA の共重合率を増

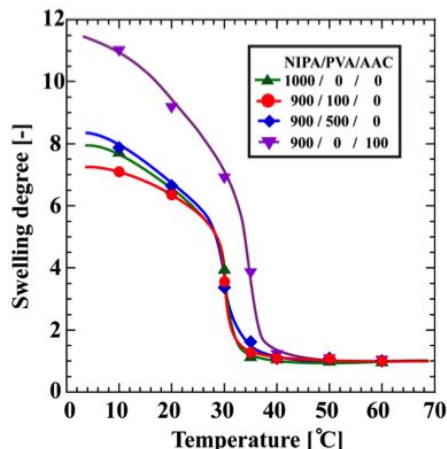


Fig. 10 semi-IPN ゲルと共重合ゲルの膨潤特性の比較

やしても NIPAM ゲルの体積相転移温度 (約 32 ) とほぼ同じであった。IPN 化により、親水性の PVA が、NIPAM の疎水転移に及ぼす影響を小さくできたためと考えられる。

#### (7) NIPAM/PVA-semi-IPN ゲルへの銅イオンの吸着量の温度依存性

Fig. 11 に、PVA 組成の異なる semi-IPN ゲルへの  $\text{Cu}^{2+}$  の吸着量に及ぼす温度の影響を示す。どちらの組成のゲルでも 50 での吸着量が 20 での吸着量より低くなり、また PVA の共重合率が高いほど吸着量が増えることが示された。

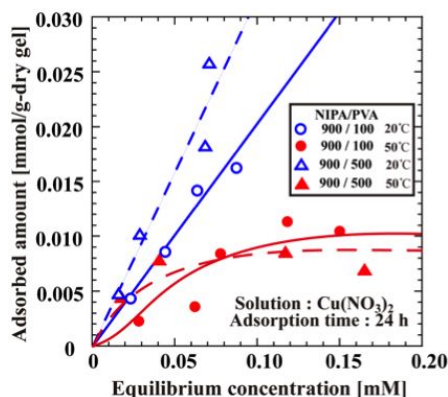


Fig. 11 semi-IPN ゲルへの  $\text{Cu}^{2+}$  吸着量の温度依存性

#### (8) NIPAM/PVA semi-IPN ゲルからの銅イオンの脱着

Fig. 12 に、semi-IPN ゲルからの  $\text{Cu}^{2+}$  の脱着の様子を示す。縦軸は吸着量、横軸は時間を示す。脱着開始後 24 時間で平衡吸着量の約 40~60 % の銅イオンが脱着した。これは、

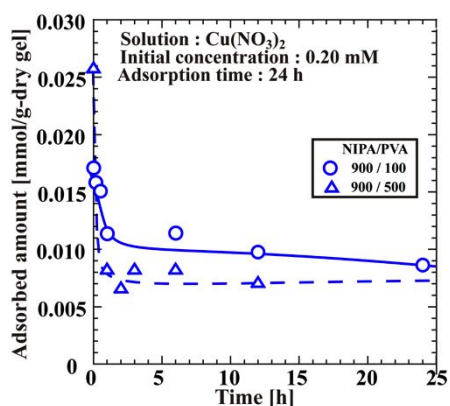


Fig. 12 semi-IPN ゲルからの  $\text{Cu}^{2+}$  の脱着特性

Fig. 11 に示した低温時と高温時の吸着量の差とほぼ等しく、Fig. 5,6 に示した AAC を用いた共重合ゲルからの脱着割合の最大値 (約 20 %) より高くなった。

#### (9) まとめ

NIPAM に AAC を共重合させたイオン性感温性ゲルを合成することで再生可能な感温性

の金属イオン吸着剤を合成することができた。陽イオンの吸着量は AAC の共重合率が高いほど多くなるが、有効に使われる吸着サイトの割合は低下した。膨潤状態の共重合ゲルへの陽イオンの吸着は、イオン半径の小さなものほど、優先的に吸着しやすく、また、脱着はイオン半径の大きなものほど、高温でのゲルの収縮によるゲルネットワークの構造変化の影響を受け易く、脱着割合は大きくなった。これより、ゲルのネットワークサイズを変えることによるイオンの選択的吸着の可能性が示唆された。しかし、一方で、AAC のカルボキシル基と金属イオン間の相互作用が強いため脱着割合が小さく、温度応答性も低下することが示された。そこで、金属イオンとの相互作用が AAC よりも弱いポリビニルアルコール(PVA)と NIPAM を用い、セミ-IPN (相互侵入網目) 構造のゲルを合成し、温度応答性と脱着率の改善を試みた。その結果、転移温度が変わることなく低濃度でも吸着が可能であった。また AAC と NIPAM を共重合したゲルの脱着割合 (約 20 %) より高い約 40-60 % の陽イオンを脱着可能で、温度変化による脱着割合が高くなることが示された。

以上、共重合ゲルを用いて陽イオンの吸脱着機構を検証し、外部溶液の温度変化のみによって陽イオンを吸脱着する吸着剤を合成可能であることが明らかになった。また、分離対象の陽イオンに対して、ゲルのネットワークのサイズおよび密度を調整することで、ゲル型吸着剤の再生に温度変化を利用した、陽イオン分離プロセス実現の可能性が示唆された。さらにネットワークのサイズおよび共重合率の異なるゲル型吸着剤を使用することで、多種の陽イオン混合溶液からの選択的分離プロセス実現の可能性が示唆された。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

(雑誌論文)(計 12 件)

- Functional adsorbent as endocrine disruptor using pH-responsive polymer grafted on porous ethylene vinyl acetate disk, Koji Teramoto, Sho Kimata, Toshiyuki Harada, Shuji Sakohara, *Chem. Eng. J.*, **246**, 114-121, (2014) 査読有, 10.1016/j.cej.2014.02.048
- Adsorption and desorption of calcium ions by temperature swing with copolymer of thermosensitive and chelating components grafted on porous ethylene vinyl acetate disk, S. Sakohara, Y. Kuriyama, K. Kobayashi, T. Gotoh, T. Iizawa, *React. Func. Polym.*, **73**, 1632-1638 (2014) 査読有, 10.1016/j.reactfunctpolym.2013.09.006
- Separation of bisphenol-A by unimolecular micelles formed by pH-responsive polymer grafted onto polypropylene nonwoven fabrics, K. Teramoto, S. Kimata, T. Harada, M. Chuman, S. Sakohara, *Chem. Eng. J.*,

236, 490-497 (2014) 査読有  
10.1016/j.cej.2013.10.056  
Consolidation of suspended particles by using dual ionic thermosensitive polymers with incorporated a hydrophobic component, S. Sakohara, T. Kawachi, T. Gotoh, T. Iizawa, *Separation and Purification Technology*, **106**, 90-96 (2013) 査読有, 10.1016/j.seppur.2012.12.030  
Synthesis of porous poly[oligo(ethylene glycol)methyl ether methacrylate] gels that exhibit thermosensitivity in highly concentrated NaCl solution. T. Iizawa, D. Yamamoto, T. Gotoh, S. Sakohara, *Polymer*, **53**, 3417-3420 (2012) 査読有  
10.1016/j.polymer.2012.06.016  
Thermosensitive properties of amphiphilic *N,N*-dimethylacrylamide gel grafted with thermosensitive oligo (*N*-isopropylacrylamide), A. Takahashi, S. Sakohara, *J. Appl. Polym. Sci.*, **124**, 1208-1216 (2012) 査読有, 10.1002/app.35086

[学会発表](計 10 件)

Investigation of The Adsorption Properties of Sulfobetaine Gel With Different Number of Groups Spacer Based on its Transition and Swelling Behavior, E. O. Ningrum, Y. Murakami, Y. Ohfuka, S. Sakohara, 化学工学会第 79 年会、2014 年 3 月 20 日、岐阜市  
NIPA-PVA セミ IPN ゲルへの金属イオンの感温吸着特性、平原龍馬、後藤健彦、迫原修治、第 15 回化学工学会学生発表会、2013 年 3 月 2 日、北九州市  
semi-IPN 感温性ゲルへの金属イオンの吸脱着特性、平原龍馬、後藤健彦、迫原修治、化学工学会中国四国支部大会大学院生発表会、2013 年 12 月 13 日、宇部市  
Development of a novel adsorbent using zwitterionic betaine gels, E. O. Ningrum T. Gotoh, T. Iizawa, S. Sakohara, *10<sup>th</sup> Japan-Korea Symposium on Materials & Interfaces*, 2012 年 11 月 8 日, Kyoto  
イオン基を導入した感温性ゲルの温度変化による金属イオン吸脱着特性、後藤健彦、岩本賢悟、迫原修治、化学工学会第 44 回秋季大会、2012 年 9 月 21 日、仙台市  
Repeated Adsorption of Metal Ions onto Thermosensitive Ionic Hydrogel by Temperature Swings, T. Gotoh, K. Iwamoto, S. Sakohara, *Polymer Networks Group 21<sup>st</sup> Conference*, 2012 年 8 月 14 日 Jackson Hall, USA  
イオン基を導入した感温性ゲルへのアルカリ金属の吸脱着特性、岩本賢悟、後藤健彦、迫原修治、第 4 回化学工学 3 支部合同福井大会、2011 年 12 月 8 日、福井

市

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：10274127

(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：80108232

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：60130902