

# 分子インプリント感温性ゲルを利用した温度スウィング型重金属吸着剤の開発

金澤亮一

## Preparation of Molecular Imprinted Thermosensitive Gel for the Temperature Swing Adsorption of a Target Metal

Ryoichi KANAZAWA

(Accepted August 30, 2013)

**Abstract** A novel thermosensitive gel adsorbent, which adsorb and/or desorbs a specific heavy metal, as a function of gel shrinking/swelling by temperature swing was prepared. The adsorbent was prepared by free radical copolymerization. *N*-isopropylacrylamide (NIPA) and *N*-(4-Vinylbenzyl) ethylenediamine (Vb-EDA) were used as the primary monomer and the chelating monomer, respectively. 4-vinyl-pyridin (VP) and 2-vinyl-4,6-diamino-1,3,5-triazin (VDT) were used as chelating monomer, too. In the preparation, the molecular imprinting technique using Cu(II) ions and Cr(III) ions as a target heavy metal ion was adopted.

**Keyword** [Molecular imprint, Thermosensitive gel, *N*-isopropylacrylamide]

### 1 序論

工業化の発達により、工場等から排出される重金属含有排水の排水量が増している。重金属は人体に対して有害であり、環境汚染源になりうる物質である。代表的な例を挙げると、鉛、水銀、カドミウム、クロムなどがあり、これらは人体に著しい悪影響をもたらすことが知られており、厳しい排出基準が設けられている。

排水中からの重金属の分離・回収は一般的には凝集沈殿法<sup>1)</sup>やイオン交換樹脂法<sup>2)</sup>が用いられている。いずれの場合も、処理能力は高いが、凝集沈殿の場合は得られる沈殿物が、イオン交換樹脂の場合は樹脂の再生時に高濃度の酸溶液が必要になるなど、処理によって新たな廃棄物が生成するという問題を含んでいる。

これらの問題を解決するため、温度によって可逆的に膨潤・収縮することが知られている感温性ゲルが注目されている。この種の感温性ゲルを重金属吸着剤とすることで、温度によって重金属吸着サイトの形成・非形成を制御でき、吸着分離した重金属を容易に脱着できることで回収を容易にし、新たな廃棄物を生み出

さないことが期待される。代表的な感温性ゲルとして知られる *N*-isopropylacrylamide(NIPA)の構造を図 1 に示す。

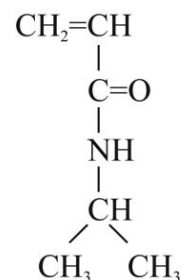


図 1 NIPA の構造図

NIPA を主成分として合成したゲルは、水中で温度変化に応答して転移温度である 32℃を境に、低温では吸水して膨潤、高温では脱水して収縮を可逆的に繰り返す<sup>3,4)</sup>。多くの分野での応用が期待されている<sup>5-7)</sup>。

この NIPA は Au に対して高い選択吸着性を持つこと

が知られている<sup>9)</sup>。しかしながら、その他の金属に対してはほとんど吸着性を持たないため、吸着機能を有するキレートモノマーを共重合する必要がある。NIPAに図2に構造を示す

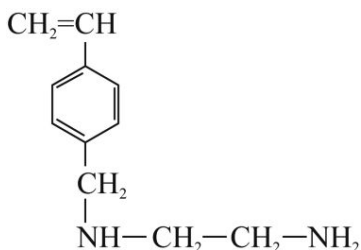


図2 VB-EDAの構造図

*N*-(4-Vinylbenzyl)ethylenediamine (Vb-EDA)を共重合させた吸着剤においては、エチレンジアミン部分のNH基がCuとキレート化合物を形成することにより高い吸着機能を発現し、温度によって吸・脱着が制御できることが報告されている<sup>8,9)</sup>。

しかしながら、Vb-EDAによる吸着剤は高い吸着性を示すが、構造が複雑であるため、合成に手間が掛かり、高価であることから実際の応用には適さない。そこで本研究では、Vb-EDAを用いて吸着剤を合成すると同時に、構造が単純であり、安価で入手しやすい物質をキレートモノマーとして感温性ゲルと共重合した。キレートモノマーは共重合可能な二重結合を持つものとして、4-vinyl-pyridin (VP)および2-vinyl-4,6-diamino-1,3,5-triazin (VDT)を選択した。構造図をそれぞれ図3および図4に示す。

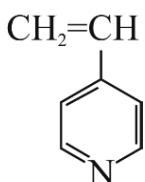


図3 VPの構造図

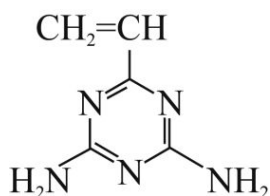


図4 VDTの構造図

さらには、分子インプリント手法を利用した合成法の効果についても検討を行った。分子インプリントの

概念図を図5に示す。

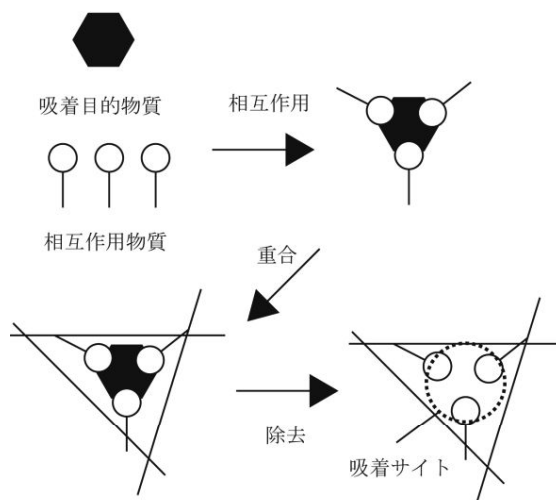


図5 分子インプリント法の概念図

重合時に吸着目的物質（ここでは重金属）と相互作用物質（ここではキレート配位子）を結合させた状態で存在させ、重合によって鑄型を形成させる。合成後に吸着目的物質を取り去ることで吸着サイトが形成され、高い吸着性と選択性を示すことが知られる手法である<sup>10,11)</sup>。

これらの手法で吸着剤を合成するとともに、吸着特性の検討を行った。

## 2 実験方法

### 2.1 NIPA-(Vb-EDA)ゲルの合成

モノマーにNIPAを架橋剤に*N,N*-methylene-bisacrylamide (MBAA)、重合促進剤に*N,N,N',N'*-tetramethylethylenediamine (TEMED)、重合開始剤に ammonium peroxydisulfate (APS)、共重合モノマーにVb-EDAを用いて合成を行なった。Vb-EDAは既報の手順に従って合成を行なった<sup>8)</sup>。合成温度は10℃とし、窒素パージを行ったあとに重合を行った。得られたゲルを洗浄・乾燥し、粉末状にしたものを吸着剤とした。

### 2.2 NIPA-VPゲルの合成

モノマー、架橋剤、重合促進剤、重合開始剤はNIPA-(Vb-EDA)の合成と同様のものを用い、共重合モノマーにVPを用いて合成を行った。合成温度は10℃とし、窒素パージを行ったあとに重合を行った。得られたゲルを洗浄・乾燥し、粉末状にしたものを吸着剤とした。

2.3 NIPA-VDT ゲルの合成

モノマー、架橋剤、重合促進剤、重合開始材は NIPA-(Vb-EDA)の合成と同様のものを用い、共重合モノマーに VDT を用いて合成を行った。合成温度は 10°C とし、窒素パージを行ったあとに重合を行った。得られたゲルを洗浄・乾燥し、粉末状にしたものを吸着剤とした。

2.4 吸・脱着実験

合成した粉末状の吸着剤を所定量取り、それぞれ対象となる金属の所定濃度の溶液中に混合し、24 時間混合を行った。吸着後の溶液の濃度を原子吸光分析装置を用いて測定し、物質収支より以下の式により吸着量  $q_e$  [mmol/g-drygel] を算出した。

$$q_e = \frac{V_L}{W_G} (C_0 - C_e) \tag{1}$$

ここで  $V_L$  [cm<sup>3</sup>] は溶液体積、 $W_G$  [g] は用いた吸着剤の重量、 $C_0$  [mol/m<sup>3</sup>] および  $C_e$  [mol/m<sup>3</sup>] はそれぞれ初期と所定時間後の金属濃度である。吸着後に温度変化をさせて同様の測定を行い、脱着量も測定した。

3 結果および考察

3.1 NIPA-(Vb-EDA) ゲルによる吸着

図 6 に NIPA-(Vb-EDA)ゲルを用いて Cu を吸着した際の、吸着等温線を示す。

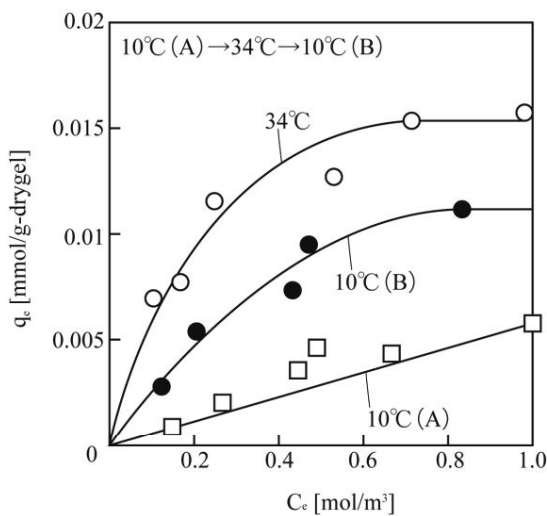


図 6 NIPA-(Vb-EDA)ゲルと Cu の吸着等温線

期待通り銅に対して吸着機能を有した吸着材が得られたといえ、さらに温度によって吸着量が異なってい

ることから、吸・脱着の温度制御可能な吸着剤が得られたといえる。図 7 に最も吸着の起こる温度 34°C と、起こらない温度 10°C で繰り返し温度変化させた時の吸着量の変化を示す。

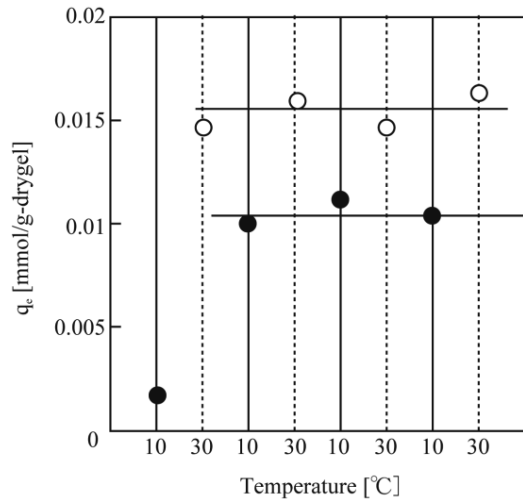


図 7 繰り返しの温度変化による吸着量の変化

吸着量の全量が脱着されていない。これは、一度形成されたキレート化合物が、ゲルの膨潤によっても全て壊れるわけではないことを示している。しかしながら、繰り返しの温度変化によって同程度の吸着および脱着が繰り返されている。

図 8 に NIPA-(Vb-EDA)ゲルを分子インプリント法で合成し、種々の金属を対象に吸着を行った結果を示す。

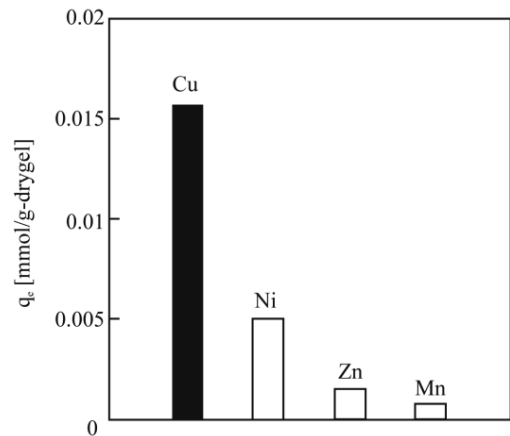


図 8 分子インプリント NIPA-(Vb-EDA)ゲルによる種々の金属の吸着

インプリントした銅にだけ高い選択吸着性を持っていることがわかる。これは、銅とキレート配位子が平面四配位でキレート化合物を形成するため、分子イン

プリントによってそれらのキレート構造が記憶され、その他の形状のキレート化合物を作る金属とはキレート化合物を形成できなくなったことが原因と考えられる。同様に平面四配位となるNiも若干吸着が起こっている。

以上の結果より、NIPA-(Vb-EDA)ゲルは期待通り吸着機能を有し、温度変化によって吸脱着機能の制御が可能で、選択吸着性を持つ吸着剤と言える。これらの結果は既報のものともほぼ一致している。

### 3.2 NIPA-VP ゲルによる吸着

図9にCrを対象にNIPA-VPゲルで吸着を行った。吸着量の温度依存性の結果を示す。まず吸着量を見てみるとNIPA-(Vb-EDA)と銅の場合に比べてかなり小さいことがわかる。VPはNの部分のキレート配位子として働くと考えられるが、NIPA-(Vb-EDA)の配位子は側鎖部分に存在するが、VPは異なる。このことより、VPの吸着能力が低いことが原因と考えられる。温度依存性も示しているが、その幅は小さい。温度依存性は温度変化によるゲルの構造変化で吸着サイトの形成・非形成が変化するために起こるが、VPは構造が単純であるため、あらゆる温度で吸着サイトの形成されやすさが変化しにくく、吸着量の温度変化が小さかったと考えられる。

図10に繰り返し温度変化をさせた場合の吸着量の変化を示す。最も吸着の起こった50℃と起こらなかった10℃で繰り返し温度変化をさせた。

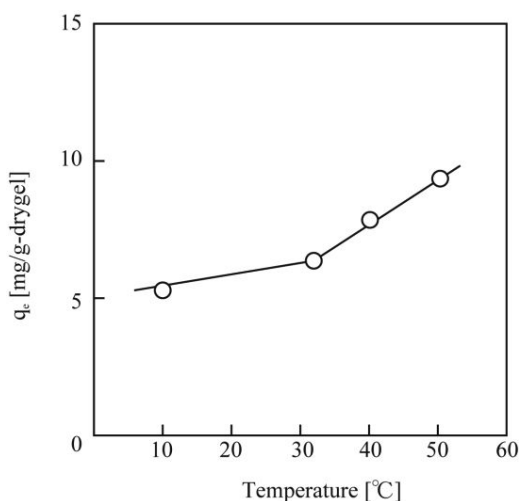


図9 NIPA-VPゲルとCrの吸着量の温度依存性

吸着量と変化量は小さいものの、期待通り温度変化に反応して同じ範囲で吸着と脱着を繰り返している。NIPA-VPゲルについても分子インプリント法による合成を行ったが、効果は見られず、吸着傾向はほとんど変化しなかった。

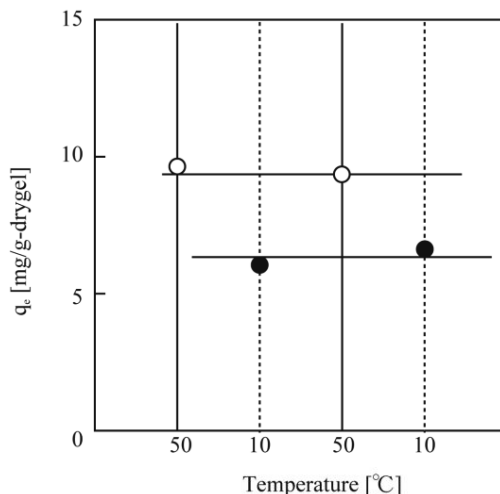


図10 NIPA-VPゲルにおける繰り返し温度変化による吸着量の変化

### 3.3 NIPA-VDTゲルによる吸着

図11にNIPA-VDTゲルによるCr吸着の温度依存性を示す。NIPA-VPゲルの場合と若干の増加はみられるものの同様に吸着量は小さく、温度依存性も小さい。若干の増加は、単純に一分子あたりの配位子が増えたためと考えられる。同様に、キレートモノマーの構造が単純であることと、キレート形成力が弱いことが原因と考えられる。

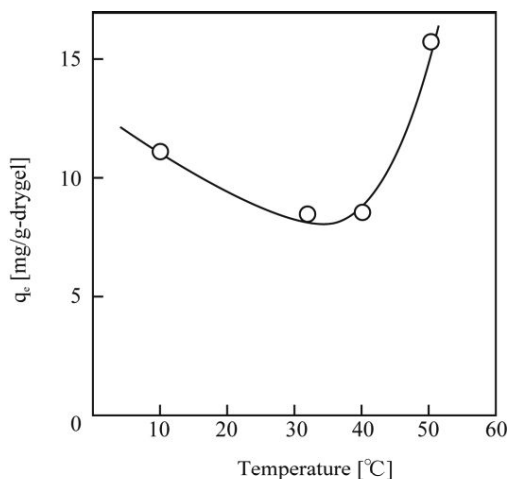


図11 NIPA-VDTゲルによるCr吸着の温度依存性

図12に繰り返し温度変化をさせた場合の吸着量の温度変化を示す。吸着温度は最もCrの吸着量が多かった50℃と吸着量が少なかった34℃とした。NIPA-(Vb-EDA)およびNIPA-VPの場合と同様に、同じ範囲内で繰り返しの吸・脱着が起こっている。

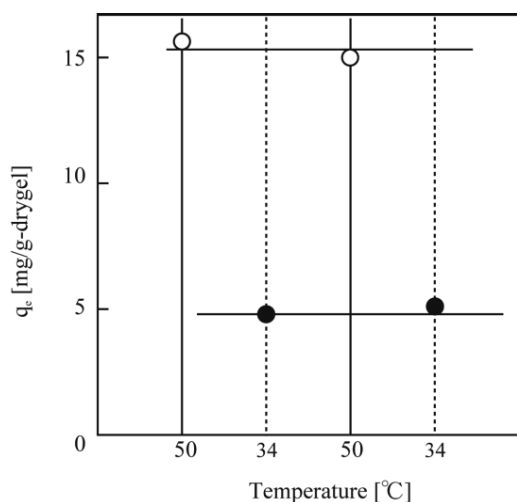


図 12 NIPA-VDT ゲルにおける繰り返し温度変化による吸着量の変化

図 13 に分子インプリントで合成した NIPA-VDT ゲルの吸着量の温度依存性を示す。

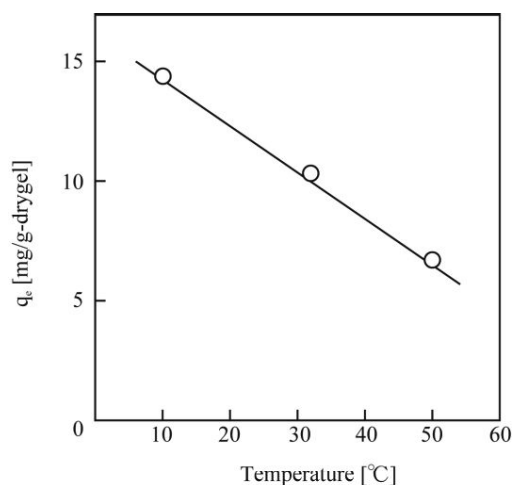


図 13 分子インプリント NIPA-VDT ゲルの吸着量の温度依存性

ほとんど変化の見られなかった NIPA-VP の場合に比べて、NIPA-VDT は吸着傾向が逆になっている。インプリント法を使わずに合成したゲルで最大の吸着量を示していた 50°C での吸着量が最も低い。これは、VDT が VP に比べて複雑な構造をしているためにインプリント効果が現れ、低温でゲルが合成した時と近い状態になり、最も吸着しやすい構造となったためと考えられる。しかしながら、これは Vb-EDA の場合のようにキレート配位子の立体配置の記憶によるものではなく、単純

にキレート間の距離によるものと考えられる。そのため、この種のゲルで種々の金属を吸着させても顕著な選択性は見られなかった。

#### 4 結言

Vb-EDA、VP および VDT をそれぞれ NIPA と共重合することにより、温度制御可能な金属吸着剤を合成することができた。NIPA-(Vb-EDA) の場合は吸着量が大きく、その構造が複雑であるため分子インプリント効果や選択性が高かったが、VP および VDT の場合はそこまで顕著な分子インプリント効果も選択性も見られなかった。一分子のキレートモノマー中に複雑な構造で、複数のキレート配位子を持つキレートモノマーの選択が重要であると言える。しかしながら、VP および VDT の場合でも繰り返しの吸・脱着は可能であり、安価で手軽に入手できることから、簡便に合成できるキレートモノマーとして有用であると言える。

#### 参考文献

- 1) W.F. van den Broeke, H.W. Venderbosch, J. de Niet, A. Kettelarij: Heavy metal removal from waste water from wet lime(stone)—gypsum flue gas desulfurization plants, *Water Research* 21(11), pp.1345–1354, 1987
- 2) J. Fettig: Removal of humic substances by adsorption/ion exchange, *Water Science and Technology*, 40(9), pp.173–182, 1999
- 3) Y. Hirokawa, T. Tanaka: Volume phase transition in a nonionic gel, *J. Chem. Phys.* 81, pp. 6379 . 1984
- 4) G. Pan, K. Kurumada: Hybrid gel reinforced with coating layer for removal of phenol from aqueous solution, *Chemical Engineering Journal*, 138(1-3), pp.194–199, 2008
- 5) H. Chen, Z. Hua, L. Xu, Y. Huang, M. Zhao, Y. Li: Protein-responsive imprinted polymers with specific shrinking and rebinding, *Journal of Molecular Recognition*, 21(1), pp.71–77, 2008
- 6) R. Kanazawa, A. Sasaki, H. Tokuyama: Preparation of dual temperature/pH-sensitive polyampholyte gels and their protein adsorption behaviors, *Separation and Purification Technology*, 96, pp.26-32, 2012
- 7) H. Tokuyama, A. Kanehara: Temperature swing adsorption of gold(III) ions on poly(N-isopropylacrylamide) gel, *Reactive & Functional Polymers*, 67, pp.136-143, 2007
- 8) R. Kanazawa, K. Mori, H. Tokuyama, S. Sakohara,

Preparation of thermosensitive microgel adsorbent for quick adsorption of heavy metal ions by temperature change, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 37(6), pp.804-807, 2004

- 9) H. Tokuyama, R. Kanazawa, S. Sakohara: Equilibrium and kinetics for temperature swing adsorption of target metal on molecular imprinted thermosensitive gel adsorbents, *Separation and Purification Technology*, 44(2), pp.152-159, 2005
- 10) G. Wulff, : Fitting molecular into polymeric receptors, *Chemtech* 28, pp.19-26, 1998
- 11) G. Wulff: Molecular imprinting in cross-linked materials with the aid of molecular template, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, 34, pp.1812-1832, 1995