

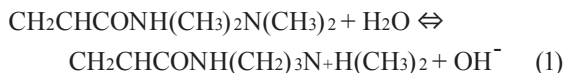
L203

第三級アミン共重合感温性ゲルの親疎水転移によるリン酸イオン吸脱着機構

(広大院工) ○ (正) 後藤健彦* (学) 田中一周 (正) 迫原修治

1. 緒言

近年、工場排水や地下水への各種イオンの溶出が問題となっている。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、イオン交換樹脂は、交換・再生が必要で、再生には大量の酸またはアルカリ溶液を使用し、これらが大量の廃液となる問題がある。本研究では、第三級アミンを感温性ゲルに共重合し¹⁾、温度変化のみによって陰イオンの吸・脱着が可能な感温性吸着剤を作製した。感温性成分である *N*-isopropylacrylamide (NIPA) と第三級アミンを持つモノマーの *N,N*-dimethylamino propylacrylamide (DMAPAA) の共重合により合成したゲルは、外部溶液温度が転移温度以下では膨潤して (1) 式に示すように、DMAPAA のアミノ基がイオン化してイオン性相互作用によって陰イオンを吸着する。転移温度以上では、ゲルの収縮によりゲル内部の水が放出され、アミノ基のイオン化が抑制されるために陰イオンを脱着すると考えたが、この吸脱着機構には、さらに詳細な検討が必要である。



そこで、合成条件がゲルの感温特性並びに内部 pH 変化に及ぼす影響を調べるとともに、その pH 変化と陰イオンの吸脱着機構との関係について検討する。

2. 実験方法

2.1 NIPA-co-DMAPAA ゲルの合成

モノマーに NIPA、コモノマーに DMAPAA、架橋剤として *N,N*-methylenebisacrylamide (MBAA)、溶媒には蒸留水を用い、50℃で、開始剤に過硫酸アンモニウムを用いたラジカル重合により 5 時間合成を行った。

2.2 共重合ゲルの内部 pH の測定

ゲル内部のアミノ基のイオン化の変化を確認するために所定温度の蒸留水中に保持したゲルにニードル型電極を刺して内部 pH (OH⁻ 濃度) を測定した。

2.3 共重合ゲルの平衡膨潤径の測定

蒸留水中に合成時長さ 6 mm、直径 6 mm の円柱状ゲルを入れ、恒温槽中で一定時間、所定の温度に保ち、平衡に達したゲルの直径を顕微鏡で測定した。

3. 実験結果および考察

3.1 共重合ゲルの膨潤径および内部 pH 変化に及ぼす共重合率の影響

Fig. 1 に共重合率の異なる NIPA-co-DMAPAA 共重合ゲルの膨潤径の温度依存性を示す。転移温度は NIPA ポリマーの転移温度 (約 32℃) より高い約 50℃であるが、これは、イオン化成分である DMAPAA の共重合によりゲルが親水化したためである。また、膨潤径は DMAPAA の共重合率が高いほど大きい、膨潤径の変化幅は、共重合率によらずほぼ等しい。

Fig. 2 には、同じく共重合率の異なる共重合ゲルの内部 pH の温度依存性を示す。共重合率が高いほどゲル内部 pH は高い。これは、イオン化成分である DMAPAA が多いほど膨潤時のアミノ基のイオン化によって生じる水酸イオンが多くなるためである。また、外部溶液温度が高くなるにつれて内部 pH は低下した。このことは、温度変化によるゲルの親・疎水転移が、ゲル内の OH⁻ 濃度の変化に影響を与え

ていることを示唆している。

3.2 共重合ゲルの膨潤径および内部 pH 変化に及ぼす架橋剤濃度の影響

Fig. 3, 4 に架橋剤濃度の異なる NIPA-co-DMAPAA ゲルの膨潤径および内部 pH の温度依存性をそれぞれ示す。架橋剤濃度が低いほど温度変化に対する膨潤径の変化幅は大きい、内部 pH の変化幅は架橋剤濃度が変わってもほぼ同じであることが示された。また、温度変化によるゲル内部 pH の変化 (pH 8-10) は、ゲルの膨潤体積の変化が 1.7 ~ 2.4 倍程度であることを考えると極めて大きい。これは、今回合成したゲルの DMAPAA 割合が 10% 以下と低いことから、ゲル内のアミノ基のイオン化の変化には、高温で疎水性となった NIPA が DMAPAA の周囲を覆うことにより、水分子が DMAPAA のアミノ基に接触しにくくなるのが影響していたと考えられる。

4. 結言

感温性ゲルに第三級アミンを共重合したイオン性感温性ゲルを用いて、温度変化だけで陰イオンの吸脱着が可能な感温性吸着剤を合成した。陰イオンの吸脱着の原因となるゲル内部のアミノ基のイオン化、非イオン化は、感温性成分の親・疎水転移によりアミノ基の周囲から水分子が排除されアミノ基のイオン化が抑制されたために起こったと考えられる。

参考文献

- 1) 田中、後藤、迫原、化学工学会第 39 回秋季大会要旨集 I308 (2008)

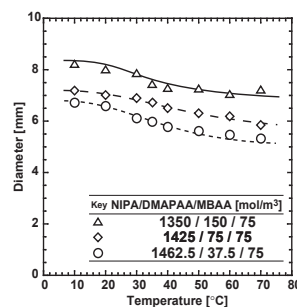


Fig. 1 共重合率が平衡膨潤径に及ぼす影響

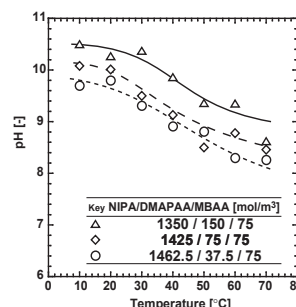


Fig. 2 共重合率が内部 pH に及ぼす影響

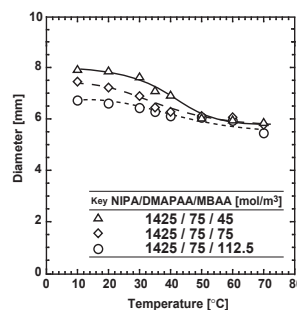


Fig. 3 架橋剤濃度が平衡膨潤径に及ぼす影響

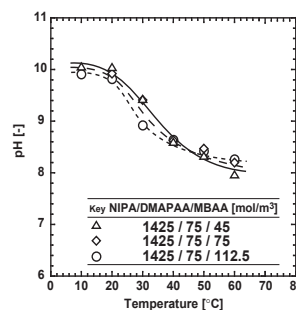


Fig. 4 架橋剤濃度が内部 pH に及ぼす影響

謝辞

本研究は日本学術振興会平成 20 年度科学研究費補助金 (20560704) の成果の一部である。

* e-mail: tgoto@hiroshima-u.ac.jp