



ホスフィン酸基を有する感温性及び水溶性高分子の合成とその機能

Synthesis and Functions of Thermosensitive and Water-soluble Polymer Containing Phosphinic Acid Groups

渡邊 努*, 野中敬正

Tsutomu WATANABE* and Takamasa NONAKA

Thermosensitive and water-soluble polymer were prepared by copolymerization of acryloyloxy propyl phosphinic acid (APPA) and *N*-isopropylamide (NIPAAm) in dimethylsulfoxide at 50°C.

The thermosensitivity of copolymers in aqueous solutions, adsorption of metal ions, and the thermosensitivity of copolymer-metal complexes in solutions were studied. The thermosensitivity of copolymers in solutions decreased but the adsorption of copolymers for metal ion increased with increasing content of phosphinic acid groups in the copolymers.

1 緒 言

近年、外部の刺激(温度、光、電気、磁性、pHなど)の変化にตอบสนองして様々な機能を発現する高分子の研究が活発に行われている。外部刺激の中で温度は比較的制御の容易な刺激の一つである。*N*-置換型(メタ)アクリルアミドポリマーの一部が温度変化により水中で鋭敏な相転移を示すことが見いだされ、その中でもポリ*N*-イソプロピルアクリルアミド(NIPAAm)は、相転移温度(下限臨界溶液温度:Lower critical solution temperature (LCST))が室温または体温に近い32°Cである¹⁾。さらにその相転移挙動は濃度や重合度には依存せず鋭敏であり、構造が比較的単純でその重合が比較的容易であることから感温性高分子として多く用いられている。

また、リン酸基、ホスホン酸基及びホスフィン酸基はリンと結合した酸素が強いルイス塩基として働くことを利用して、金属イオンの抽出剤やイオン交換樹脂に用いられ、金属の捕捉、回収に利用されている。特に、ホスフィン酸基を有するキレート樹脂や溶媒抽出剤を用いて、ランタノイド系金属イオンの回収やコバルトイオンとニッケルイオンの分離等数多くの研究が行われている²⁾⁻⁴⁾。

本研究では、金属との配位能を有するホスフィン酸基を有するビニルモノマーであるアクリロイロキシプロピルホスフィン酸(APPA)と感温性を有する*N*-イソプロピル

ルアクリルアミド(NIPAAm)との共重合を行い、得られた水溶性高分子について、その感温性及び金属イオン吸着能などについて検討した。

2 実 験

2.1 試薬

アクリロイロキシプロピルホスフィン酸(APPA)は日本化学工業(株)製、*N*-イソプロピルアクリルアミド(NIPAAm)は興人(株)製、ジメチルスルホキシド(DMSO)(試薬特級)、 α,α' -アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)(試薬特級を精製)、過塩素酸(60%)(試薬特級)、メタバナジン酸アンモニウム(試薬特級)、酢酸、エタノール(試薬一級)はナカライテスク(株)製を用いた。硝酸(試薬特級)、アンモニア水(試薬特級)、モリブデン酸アンモニウム(試薬特級)、硫酸銅・五水和物(試薬特級)、銅標準液、塩化ランタン・七水和物(試薬特級)、ランタン標準液、酢酸ナトリウム(試薬特級)は和光純薬工業(株)製のものを用いた。

2.2 試薬の精製法

2.2.1 α,α' -アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)の精製
ビーカーにエタノール350 cm³を入れ、50°Cの恒温槽につけ、未精製AIBN 25 gを加えて溶解した。この溶液をろ過し、不純物を取り除いた。この操作を3回繰り返した後、

放冷した。析出した結晶をブフナーロートで吸引ろ過し、冷エタノールで結晶を洗浄した。ろ紙上で結晶を風乾した後、常温真空乾燥機(TABAI製, LHV-110)で一晩乾燥し、精製AIBNを得た。

2.2.2 N-イソプロピルアクリルアミド(NIPAAm)の精製

未精製のNIPAAmモノマーをベンゼンに100 wt/vol%の割合で溶解し、ロートでろ過し、このろ過後の溶液を8~10倍量の冷却しておいた(約10℃)n-ヘキサンにかき混ぜながら加え、NIPAAmモノマーを再結晶させた。この溶解-再結晶操作を3~5回行い、常温で真空乾燥させ、精製NIPAAmモノマーを得た。

2.3 アクリロイロキシプロピルホスフィン酸-N-イソプロピルアクリルアミド(APPA-NIPAAm)共重合体の合成

仕込時のアクリロイロキシプロピルホスフィン酸(APPA)とN-イソプロピルアクリルアミド(NIPAAm)をモル比でAPPA:NIPAAm=1:9, 2:8, 3:7, 4:6(全重量2g)となるようにそれぞれを精秤し、これをDMSO10cm³に溶解させた。重合開始剤としてAIBN 15mgを加え溶解させた。これらの溶液を重合試験管に移し、水浴上で1時間窒素置換した。その後水浴中で固化し、密封後低温振とう機を用いて反応温度50℃で30分間振とうしながら重合を行った。得られた重合体はいったん水に溶かし、セロハンチューブを用いて水溶液からの透析により未反応モノマーやDMSOを除去し、APPA-NIPAAm共重合体を得た。その後、凍結乾燥を行った。

2.4 リンの定量

乾燥共重合体0.1gをケルダールフラスコに入れ、濃硝酸10cm³を加えてフラスコの口にロートを付け、弱火で突沸に注意しながら褐色の蒸気が白色になるまで加熱した。放冷後、60%過塩素酸10cm³を加え、弱火~中火で共重合体が分解するまで加熱した。分解後さらに2~3時間加熱を続け、放冷後ケルダールフラスコ内の溶液をすべて100cm³メスフラスコに入れて、イオン交換水で標線まで合わせた。この溶液を50cm³メスフラスコに10cm³取り、これにフェノールフタレイン2滴を加え、微紅色を示すまで希アンモニア水(体積比でアンモニア水:イオン交換水=1:4)を加えた。次に5mol/dm³硝酸5cm³、0.25%メタパナジン酸アンモニウム水溶液5cm³、5%モリブデン酸アンモニウム水溶液5cm³を順次加え、イオン交換水で標線まで合わせた。

この溶液の440nmにおける吸光度を紫外可視分光光度計(SIMADZU製UV160A)を用いて測定し、100ppmリン

標準液から同様にして調整した検量線を用いて、リン含量を次式により求めた。

$$\text{P content(wt\%)} = \frac{A \times V/v \times 0.001}{W} \times 100$$

A: 検量線から求めた測定液中のリン含量(mg/cm³)

V: 試料溶液全量(cm³)

v: 比色法に用いた試料溶液量(cm³)

W: 測定に用いた乾燥共重合体の重量(g)

2.5 光学密度測定

乾燥共重合体0.03gをイオン交換水6cm³に溶解させた。この共重合体水溶液(5g/dm³)の溶液温度を25℃~55℃まで変化させながら660nmにおける光透過率を紫外可視分光光度計(SIMADZU製UV160A)を用いて測定した。

2.6 共重合体への金属イオン(La³⁺, Nd³⁺, Sm³⁺, Cu²⁺, Co²⁺, Ni²⁺)の吸着実験

APPA-NIPAAm共重合体水溶液(2.5g/dm³)4mlをセロハンチューブに入れ密閉し、金属イオン濃度が1.5×10⁻³mol/dm³である酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液30ml中に入れ、30℃で24時間振とうした。吸着後の共重合体の金属イオン吸着量は、吸着後の金属イオン水溶液をICP分析装置(島津シーケンシャル型高周波プラズマ発光分析装置ICPS-5000)で測定することにより求めた。また、共重合体を含まない純水4mlをセロハンチューブにいれ、同様に金属イオン溶液中で振とうさせたものをブランクとした。

共重合体1グラム当たりの金属イオン吸着量は次式により求めた。

$$\text{吸着量(meq/g-polymer)} = \frac{(B-A)/M \times 30/10 \times 100/1000}{W}$$

B: ブランクの金属イオン濃度(ppm)

A: サンプルの金属イオン濃度(ppm)

M: 各金属の分子量

W: 共重合体の重量(g)

2.7 金属イオン吸着後の共重合体水溶液の

光学密度の測定

実験2.6に従い、pH6から7の範囲で共重合体に金属イオンを吸着させた。セロハンチューブから取り出した共重合体水溶液(2.5g/dm³)を25℃~55℃まで温度を変化させ、660nmにおける光透過率を紫外可視分光光度計(SIMADZU製UV160A)を用いて測定した。

2.8 温度変化による金属イオン吸着実験

温度を25, 30, 35, 40℃で行った以外は, 実験2.6と同様に行った。

3 結果と考察

3.1 共重合体の合成

本研究で合成した共重合体の合成図をFig.1に示す。共重合体の感温性と金属イオン吸着能は共重合体中のNIPAAmとAPPAのモル比が大きく影響すると考えられるので, NIPAAmとAPPAの仕込時のモル比の割合を変化させて重合を行った。得られた共重合体は, 例えばAPPA-NIPAAm(1:9)と記し, ()内の数字はそれぞれAPPAとNIPAAmの仕込時のモル比を示す。

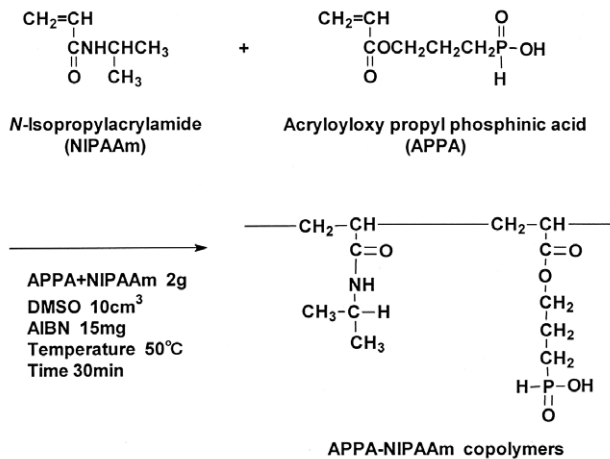


Fig.1 Synthesis of APPA-NIPAAm copolymers.

Table 1に得られたAPPA-NIPAAm共重合体のリン含量を示す。APPAの仕込量を増やすと, 得られた共重合体のリン含量は増加した。つまり, APPAとNIPAAmの仕込比を変えることにより, 任意の組成を有する共重合体 that 得られることがわかる。

Table 1 Content of phosphorus in APPA-NIPAAm copolymers.

Copolymer	Mole ratio in feed	P content (wt%)	P content (mmol/g)
APPA-NIPAAm	1:9	2.5	0.8
	2:8	3.9	1.2
	3:6	5.0	1.6
	4:6	6.2	2.0

3.2 共重合体の感温性

ポリNIPAAmの水溶液はその感温性により32℃付近で境に, 透明から白濁へと急激に変化する。これは, ポリNIPAAmのイソプロピル基が高分子内あるいは高分子間

で疎水結合を形成し, 共重合体が親水性から疎水性へと変化し, 会合・凝集するためである。ここでは, 得られたAPPA-NIPAAm共重合体の水中での感温性について検討を行った。

5g/dm³の共重合体水溶液を25℃~55℃まで変化させながら660nmにおける光透過率を測定した結果をFig.2に示した。NIPAAmの導入量の多いAPPA-NIPAAm(1:9)において40℃付近から温度の上昇と共に溶液が白濁し光透過率の急激な低下が見られた。従って, APPAとNIPAAmの共重合体においても感温性が発現することがわかった。ここで, 相変化の温度が40℃とポリNIPAAmのLCST (32℃)より8℃程高くなっている。これは, APPAが有するホスフィン酸基が共重合体を親水性化し, ポリNIPAAmの疎水性相互作用に基づく会合による凝集を抑制したためと考えられる。

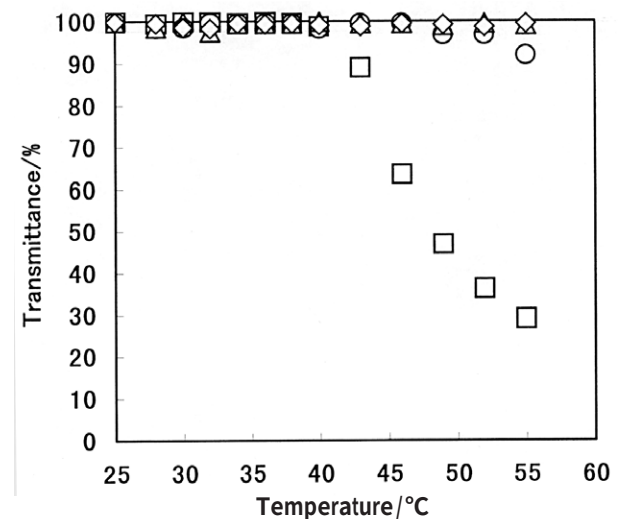


Fig.2 Temperature dependence of optical densities at 660nm of copolymer solutions.

Concentration of copolymer solutions : 5g/dm³

Copolymers : (□) APPA-NIPAAm(1:9)
(○) APPA-NIPAAm(2:8)
(△) APPA-NIPAAm(3:7)
(◇) APPA-NIPAAm(4:6)

APPA-NIPAAm(2:8)では, 50℃付近から光透過率のわずかな低下傾向が見られる。しかし, APPA-NIPAAm(3:7)とAPPA-NIPAAm(4:6)では, すべての温度において光透過率はほぼ100%となり, 感温性を示さなかった。これは, APPA導入量が増加するに従い, 共重合体に占めるホスフィン酸基が増加し, 共重合体自身の親水性化が強まったためと考えられる。

3.3 共重合体の金属イオン吸着能

Fig.3からFig.6に酢酸-酢酸ナトリウム緩衝溶液で調整したpH3~7の溶液における金属イオン吸着量(La³⁺,

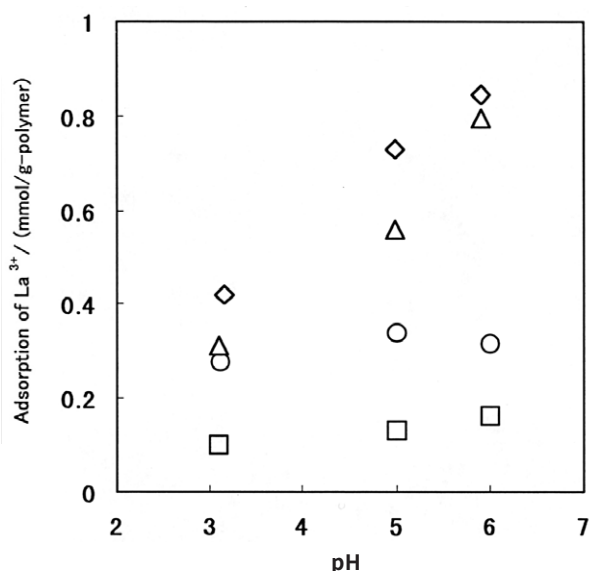


Fig.3 Effect of pH on the adsorption of La^{3+} with APPA-NIPAAm copolymers.

Conditions;

Polymer solution (2.5 g/dm^3) : 4 cm^3

Metal ion solution ($1.5 \times 10^{-3}\text{ mol/dm}^3$) : 30 cm^3

Buffer solution : $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{CH}_3\text{COONa}$

Shaking at 30°C for 24hr

Copolymers : (□) APPA-NIPAAm (1 : 9)

(○) APPA-NIPAAm (2 : 8)

(△) APPA-NIPAAm (3 : 7)

(◇) APPA-NIPAAm (4 : 6)

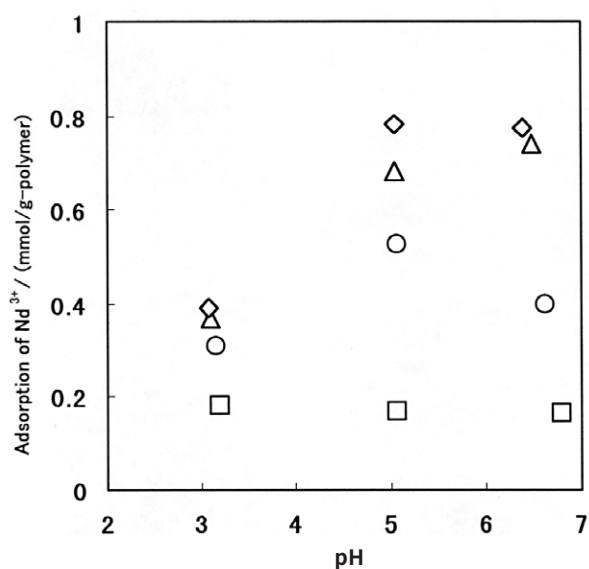


Fig.4 Effect of pH on the adsorption of Nd^{3+} with APPA-NIPAAm copolymers.

Conditions;

Polymer solution (2.5 g/dm^3) : 4 cm^3

Metal ion solution ($1.5 \times 10^{-3}\text{ mol/dm}^3$) : 30 cm^3

Buffer solution : $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{CH}_3\text{COONa}$

Shaking at 30°C for 24hr

Copolymers : (□) APPA-NIPAAm (1 : 9)

(○) APPA-NIPAAm (2 : 8)

(△) APPA-NIPAAm (3 : 7)

(◇) APPA-NIPAAm (4 : 6)

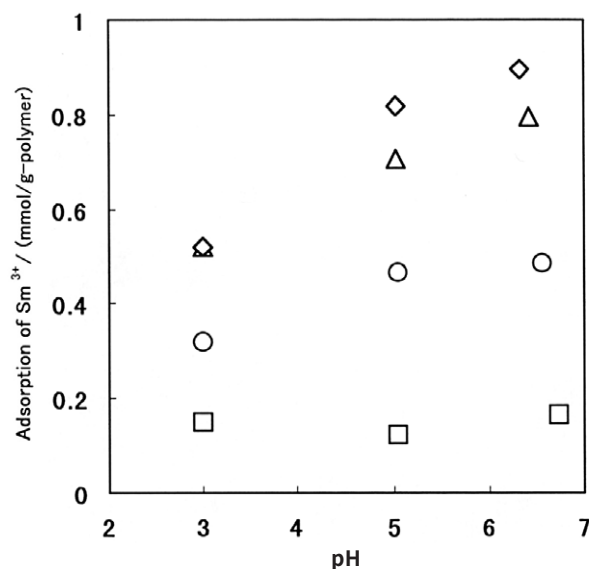


Fig.5 Effect of pH on the adsorption of Sm^{3+} with APPA-NIPAAm copolymers.

Conditions;

Polymer solution (2.5 g/dm^3) : 4 cm^3

Metal ion solution ($1.5 \times 10^{-3}\text{ mol/dm}^3$) : 30 cm^3

Buffer solution : $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{CH}_3\text{COONa}$

Shaking at 30°C for 24hr

Copolymers : (□) APPA-NIPAAm (1 : 9)

(○) APPA-NIPAAm (2 : 8)

(△) APPA-NIPAAm (3 : 7)

(◇) APPA-NIPAAm (4 : 6)

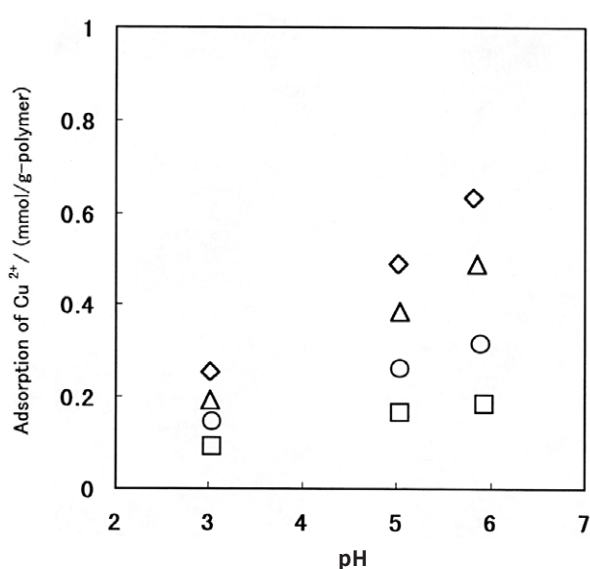


Fig.6 Effect of pH on the adsorption of Cu^{2+} with APPA-NIPAAm copolymers.

Conditions;

Polymer solution (2.5 g/dm^3) : 4 cm^3

Metal ion solution ($1.5 \times 10^{-3}\text{ mol/dm}^3$) : 30 cm^3

Buffer solution : $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{CH}_3\text{COONa}$

Shaking at 30°C for 24hr

Copolymers : (□) APPA-NIPAAm (1 : 9)

(○) APPA-NIPAAm (2 : 8)

(△) APPA-NIPAAm (3 : 7)

(◇) APPA-NIPAAm (4 : 6)

Nd³⁺, Sm³⁺, Cu²⁺)を示した。吸着量はpHの上昇とともに増加した。これは吸着が低pH領域では配位によって起こり、高pH領域ではイオン交換と配位によって起こったと考えられる。このpH領域では、いずれの金属イオンにおいてもAPPA含量の大きいものほど吸着量が多いことが明白に現れている。

Fig. 7に金属イオン吸着量の最も高かったAPPA-NIPAAm(4:6)共重合体について、溶液pHとそれぞれの金属イオン吸着量を示した。ランタノイド系の金属イオンに対し高い吸着能を示しており、その吸着量はSm³⁺が最も高く、La³⁺とNd³⁺はほぼ同等の吸着量を示した。一方、2価のCu²⁺の吸着量はそれらの金属イオンの吸着量よりも小さいことがわかった。ここで、結果を示さなかったが、Co²⁺とNi²⁺においてもCu²⁺と同等の吸着量であった。

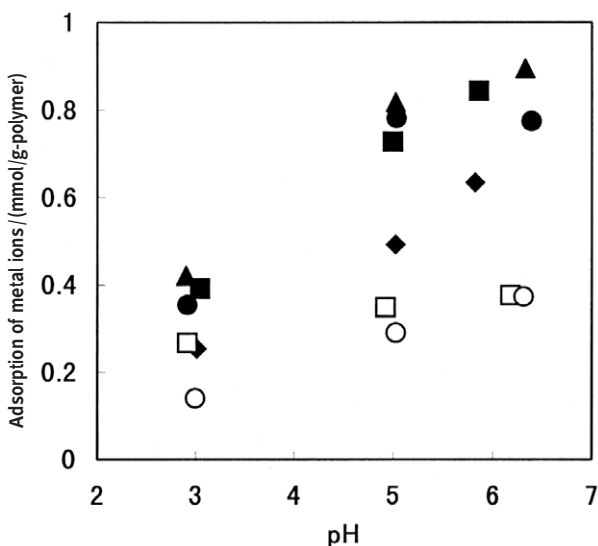


Fig.7 Adsorption of various metal ions with APPA-NIPAAm(4:6)copolymer at various pHs.

Conditions;

Polymer solution (2.5g/dm³): 4cm³

Metal ion solution (1.5×10⁻³mol/dm³): 30cm³

Buffer solution: CH₃COOH-CH₃COONa

Shaking at 30°C for 24hr

Metal ion: (■) La³⁺, (●) Nd³⁺, (▲) Sm³⁺,
(◆) Cu²⁺, (□) Co²⁺, (○) Ni²⁺

3.4 金属イオン吸着後の光学密度測定

金属イオン吸着後の共重合体-金属イオン錯体の感温性を検討するために光学密度測定を行った。実験にはAPPA-NIPAAm(1:9)およびAPPA-NIPAAm(4:6)共重合体を用いた。

Fig.8に示すように、La³⁺, Nd³⁺およびSm³⁺を吸着したAPPA-NIPAAm(1:9)共重合体水溶液では43°C以上で光透過率が急激に低下した。低下の度合の大きさはSm³⁺>Nd³⁺>La³⁺の順であり、金属イオンの種類によ

り共重合体金属イオン錯体の不溶化の温度、すなわち感温性が異なることが見いだされた。

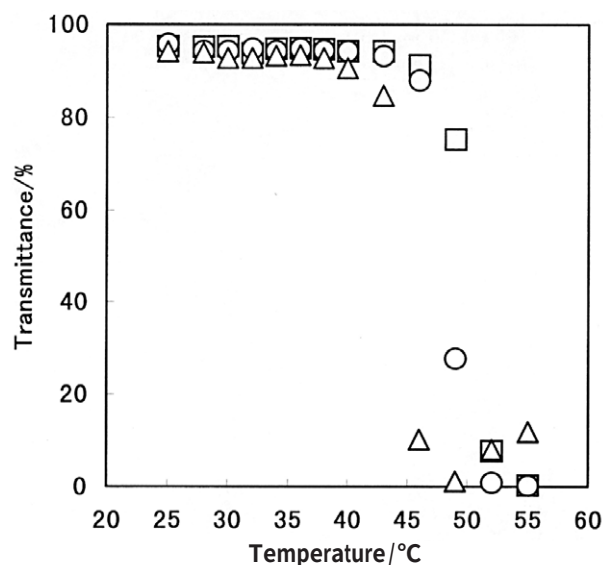


Fig.8 Temperature dependence of optical densities at 660nm of APPA-NIPAAm(1:9) copolymer-trivalent metal solution at pH 6-7.

Concentration of copolymer solutions: 2.5g/dm³

Metal ion: (□) La³⁺, (○) Nd³⁺, (△) Sm³⁺

La³⁺, Nd³⁺およびSm³⁺を吸着したAPPA-NIPAAm(4:6)共重合体の光透過率(Fig. 9)はLa³⁺では25°Cから43°Cまでほぼ直線的に透過率の減少が見られ、それ以上の温度では透過率に変化は見られなかった。また、Nd³⁺やSm³⁺では今回実験を行った温度範囲において、透過率は40%とほぼ一定の値を示した。

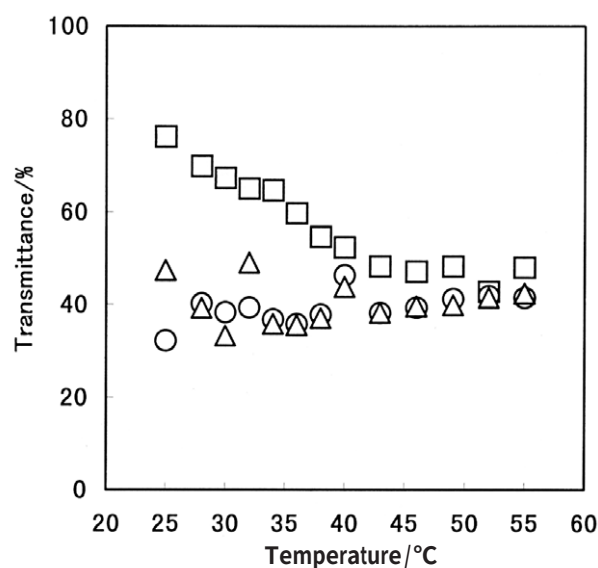


Fig.9 Temperature dependence of optical densities at 660nm of APPA-NIPAAm(4:6) copolymer-trivalent metal solution at pH 6-7.

Concentration of copolymer solutions: 2.5g/dm³

Metal ion: (□) La³⁺, (○) Nd³⁺, (△) Sm³⁺

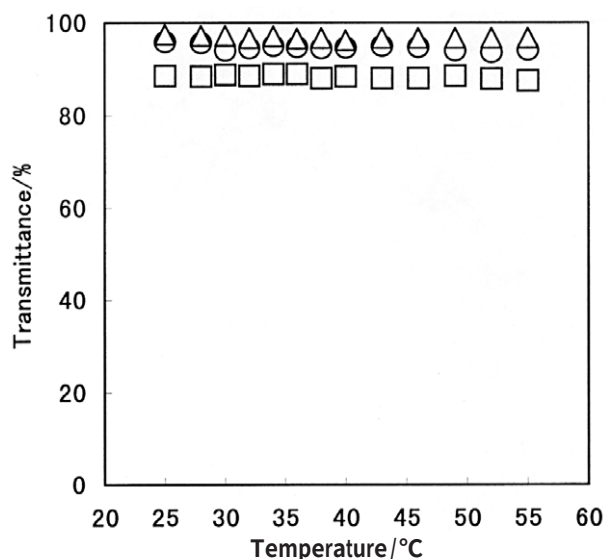


Fig.10 Temperature dependence of optical densities at 660nm of APPA-NIPAAm(1:9) copolymer-divalent metal solutions at pH 6-7.

Concentration of copolymer solutions : 2.5g/dm³

Metal ion : (□) Cu²⁺, (○) Ni²⁺, (△) Co²⁺

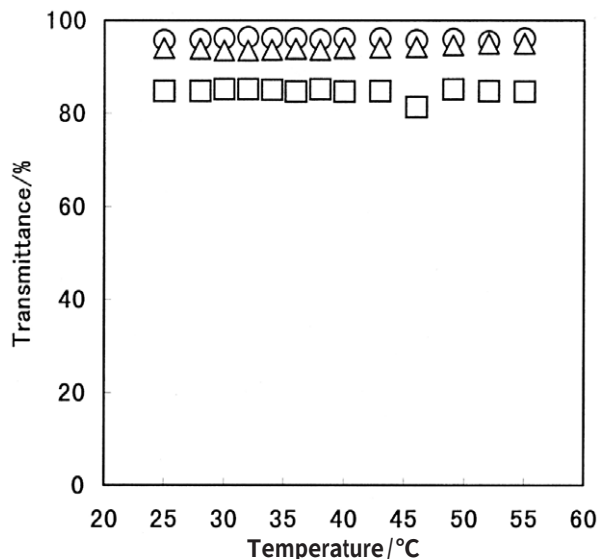


Fig.11 Temperature dependence of optical densities at 660nm of APPA-NIPAAm(4:6) copolymer-divalent metal solutions at pH 6-7.

Concentration of copolymer solutions : 2.5g/dm³

Metal ion : (□) Cu²⁺, (○) Ni²⁺, (△) Co²⁺

金属イオンを吸着する前の共重合体ではAPPA-NIPAAm(1:9)で感温性が発現しているが、55°Cで30%までしか光透過率は低下しなかった。(Fig.2) それに対し、3価の金属イオン吸着後では同じ55°Cで0%まで低下しており、感温性の発現の程度が大きくなっている。これは、吸着が金属イオン1分子に対し複数のホスフィン酸基が結合するため、共重合体が3次元化し、会合・凝集しやすい立体構造になったためと考えている。

APPA-NIPAAm(4:6)―金属錯体の光透過率が35°C以下でも低下したのは、APPA-NIPAAm(4:6)では、APPA導入量が多いために金属イオン吸着量が多くなり、共重合体の3次元構造が密になり、低い温度でも大きな共重合体になり、分子コロイド化したためと考えている。

2価の金属イオン(Cu²⁺, Co²⁺, Ni²⁺)を吸着したAPPA-NIPAAm(1:9)および(4:6)共重合体水溶液の光透過率の温度による変化はほとんど見られなかった。(Fig.10, 11) この原因については現在検討中であるが、これらの金属イオンの吸着により何らかの要因が共重合体を親水性化していると考えている。

3.5 金属イオン吸着能の温度依存性

APPA-NIPAAm共重合体の金属イオン吸着量に及ぼす温度の影響を調べるために、25から40°Cの温度範囲で吸着実験を行った。(Fig.12~15) すべての金属イオンにおいて、APPA導入量の多い共重合体ほど高い金属イオン吸着量を示した。また、それぞれの共重合体において、25

から30°Cまでは温度の増加と共に金属イオンの吸着量が増加し、30°Cを越えると温度の上昇と共に吸着量は低下した。これはポリNIPAAmの感温性が関与しており、30°C付近までは共重合体が親水性で水に溶解しており温度の上昇とともに金属イオンと共重合体の分子運動が増大し、お互いの衝突頻度が高まるため吸着量が増加するが、それ以上の温度ではNIPAAmの感温性により共重合体が疎水性化し、凝集を始めるため、金属イオンと共重合体の衝突頻度が低くなり吸着量が低下すると考えられる。このように、この共重合体を用いた金属イオン吸着の至適温度が、ポリNIPAAmのLCSTである32°C付近にあることがわかった。

4 結 論

本研究では金属イオンとの配位能を有するホスフィン酸基をもつビニルモノマーであるアクリロイロキシプロピルホスフィン酸(APPA)と感温性を持つN-イソプロピルアクリルアミド(NIPAAm)との共重合を行い、得られた水溶性高分子について、その感温性および金属イオン吸着能などについて検討した。

共重合体は仕込時の組成をAPPA:NIPAAm=1:9, 2:8, 3:7, 4:6(モル比)と変化させて合成した。また、得られたAPPA-NIPAAm共重合体のリン含量は、仕込時のAPPAの量が多くなるほど増加することが認められた。

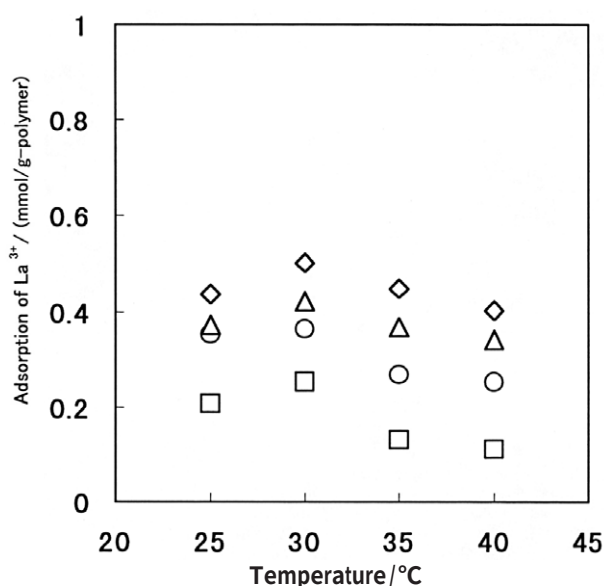


Fig.12 Temperature dependence of the adsorption of La^{3+} with APPA-NIPAAm copolymers.

Conditions;

Polymer solution ($4\text{g}/\text{dm}^3$) : 5cm^3

Metal ion solution ($1.5 \times 10^{-3}\text{mol}/\text{dm}^3$) : 30cm^3

Shaking at 30°C for 24hr

Copolymers : (□) APPA-NIPAAm (1:9)

(○) APPA-NIPAAm (2:8)

(△) APPA-NIPAAm (3:7)

(◇) APPA-NIPAAm (4:6)

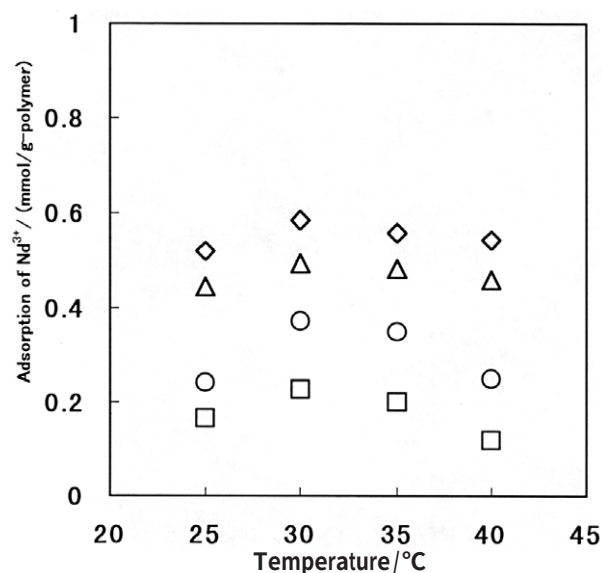


Fig.13 Temperature dependence of the adsorption of Nd^{3+} with APPA-NIPAAm copolymers.

Conditions;

Polymer solution ($4\text{g}/\text{dm}^3$) : 5cm^3

Metal ion solution ($1.5 \times 10^{-3}\text{mol}/\text{dm}^3$) : 30cm^3

Shaking at 30°C for 24hr

Copolymers : (□) APPA-NIPAAm (1:9)

(○) APPA-NIPAAm (2:8)

(△) APPA-NIPAAm (3:7)

(◇) APPA-NIPAAm (4:6)

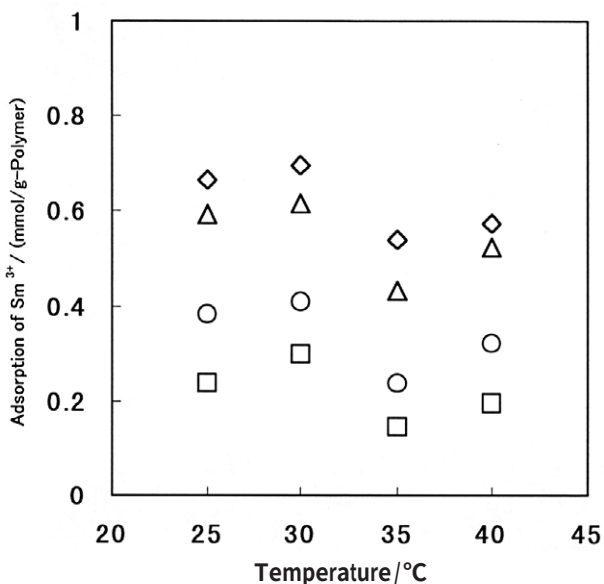


Fig.14 Temperature dependence of the adsorption of Sm^{3+} with APPA-NIPAAm copolymers.

Conditions;

Polymer solution ($4\text{g}/\text{dm}^3$) : 5cm^3

Metal ion solution ($1.5 \times 10^{-3}\text{mol}/\text{dm}^3$) : 30cm^3

Shaking at 30°C for 24hr

Copolymers : (□) APPA-NIPAAm (1:9)

(○) APPA-NIPAAm (2:8)

(△) APPA-NIPAAm (3:7)

(◇) APPA-NIPAAm (4:6)

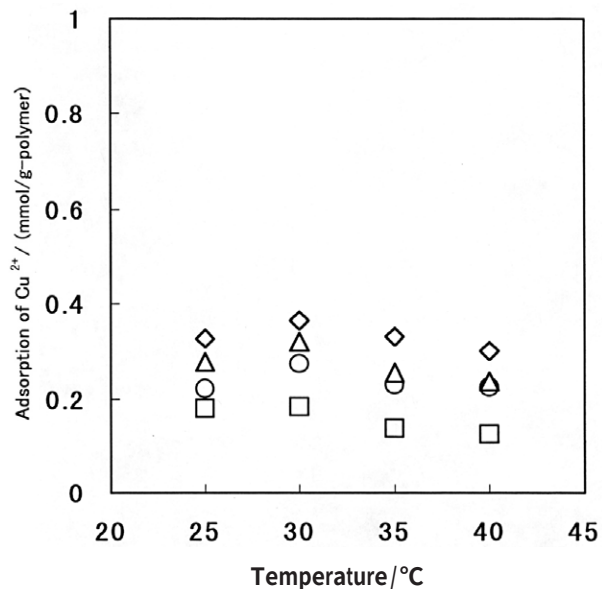


Fig.15 Temperature dependence of the adsorption of Cu^{2+} with APPA-NIPAAm copolymers.

Conditions;

Polymer solution ($4\text{g}/\text{dm}^3$) : 5cm^3

Metal ion solution ($1.5 \times 10^{-3}\text{mol}/\text{dm}^3$) : 30cm^3

Shaking at 30°C for 24hr

Copolymers : (□) APPA-NIPAAm (1:9)

(○) APPA-NIPAAm (2:8)

(△) APPA-NIPAAm (3:7)

(◇) APPA-NIPAAm (4:6)

さらに、得られた共重合体の光透過率測定の結果、この共重合体水溶液の光透過率は感温性を持つNIPAAmの導入量の多いものほど低く、かつ温度上昇による低下の度合いは大きかった。しかし、全体的に見るとその低下の度合いは必ずしも大きいものではなかった。これは、親水性のホスフィン基を持つAPPAの導入によりポリNIPAAm部位の感温性が低下したと考えられる。

次に、これらの共重合体のpH3から7における金属イオン吸着量を測定した結果、 $\text{Ni}^{2+} < \text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+} < \text{La}^{3+}$ 、 $\text{Nd}^{3+} < \text{Sm}^{3+}$ の順に増加した。このように3価の金属イオンに対し吸着量が高く、2価の金属イオンに対してはそれ以下の吸着量を示した。従って、この共重合体は3価の金属イオンを選択的に吸着する吸着剤として働くことがわかった。

La^{3+} 、 Nd^{3+} および Sm^{3+} を吸着したAPPA-NIPAAm (1:9)共重合体水溶液の光透過率は40℃以上において温度の上昇とともに大きく低下したが、 Cu^{2+} 、 Co^{2+} および Ni^{2+} を吸着したものは温度変化による光透過率の低下はほとんど見られなかった。

特定の金属イオンを分離するには、油溶性の抽出剤を有機溶剤中に含む溶媒抽出や金属イオンと結合能をもつ化合物を樹脂に固定化したイオン交換樹脂やキレート樹脂が広く使用されているが、水溶性のキレート化合物を

用いて金属イオンを分離・回収する研究は未だ少ない。本研究で得られた感温性かつ金属イオン吸着能を有する水溶性高分子を利用することにより新規な金属イオン回収システムを構築できる。つまり、金属イオンを吸着する過程では共重合体は水溶性化しているが、金属イオン吸着後に溶液温度を上げることにより共重合体を疎水性化し、凝集・沈殿させ共重合体-金属錯体と溶液を分離することが可能となる。

謝 辞

本研究は熊本大学の野中研究室と共同で行ったものであり、実験遂行に協力いただいた学生諸君に感謝の意を表します。

文 献

- 1) Z. Fang, T. Zhen, *Sci. in China*, 42, [3], 290 (1999).
- 2) H. Egawa, K. Yamabe and A. Jyo, "Selective Adsorption Resin. XXXIII", (1994) p.1153.
- 3) 井上勝利, 分離技術, 27, [3], 45 (1997).
- 4) 関根達也, 長谷川佑子, 化学と工業, 37, [4], 230 (1984).



著 者

氏名 渡邊 努*

Tsutomu WATANABE*

所属 研究開発本部

有機開発部

有機材料第2グループ



著 者

氏名 野中 敬正

Takamasa NONAKA

熊本大学 工学部

物質生命化学科 教授