Poly(NIPAAm)を骨格とするクラウンエーテル含有ポリマーの合成と評価

The synthesis and evaluation of Poly(NIPAAm) based crown ether copolymer

*佐賀　要[1], 塚原　剛彦[1]
[1]東京工業大学　原子炉工学研究所

感応性ポリマーである Poly(N-isopropylacrylamide) [PNIPAAm]を骨格とするクラウンエーテル含有コポリマーを合成し、その酸濃度依存性、温度依存性及び金属イオン添加効果について明らかにした。

キーワード：分離, 機能性ポリマー, クラウンエーテル

1. 緒言

高レベル放射性廃棄物の処理処分において発熱性核種である Cs 及び Sr の分離は不可欠である。既存の化学分離法は、分離操作に時間がかかる・化学操作が複雑・大量の二次廃棄物が生じる等のデメリットが挙げられる。つまり、迅速・簡便で二次廃棄物発生の少ない分離法が不可欠であると言える。一方我々はこれまで、感応性ポリマーである Poly(N-isopropylacrylamide)[Poly(NIPAAm)]を用いた新しい分離材を開発すると共に、そのランタノイドイオンの分離特性を明らかにしてきた[1]。しかし、Sr/Cs 等の低い価数の金属イオン分離はまだ実現できていない。そこで本研究では、Sr 分離に資する Poly(NIPAAm)を骨格としたクラウンエーテル含有ポリマーの合成を目的とした。

2. 実験

モノマーとして NIPAAm と 4-vinyl-benzo-18-crown 6-ether(VBC) を、重合開始剤として Azobisisobutyronitrile(AIBN)を用い、これらを凍結脱気した 2-プロパノール溶液に溶解させ、51℃、15 時間、Ar ガス雰囲気下で重合反応を行った。反応終了後、2-プロパノール溶媒を除去して化合物を得た。この化合物を少量のアセトンに溶解させた後、ジエチルエーテルに滴下することで残存モノマーを除去し、目的の共重合ポリマーPoly(NIPAAm-co-VBC)を得た。

3. 結果・考察

合成化合物の ^{1}H-NMR スペクトルを測定し、Poly(NIPAAm-co-VBC)に対応する各官能基のピークを同定できた。また、全反射式フーリエ変換赤外分光光度測定(ATR-FT-IR)により、Poly(NIPAAm-co-VBC)に対応する C-O 非対称伸縮振動（1130 cm^{-1}）と C=O 伸縮振動(1170 cm^{-1})のピークを確認した。この Poly(NIPAAm-co-VBC)の下限臨界温度(LCST)を、紫外可視(UV-Vis)分光光度計による透過光強度の変化から調べた。その結果、1 M 塩酸中における Poly(NIPAAm-co-VBC)の LCST は 32 ℃であり、Poly(NIPAAm)そのものの 30 ℃よりも高温側へシフトした。このシフト量に対する金属イオン（K^+, Cs^+, Sr^{2+}, Mg^{2+}）添加効果を調べたところ、金属イオンの種類に応じて異なることが分かった。Cs^+及び Mg^{2+}においては、添加濃度に関わらず LCST に殆ど変化が起こらないのに対し、K^+及び Sr^{2+}では、添加量の増加に伴って低温側へシフトした。50 mM の添加で、K^+では 8 ℃、Sr^{2+}では 12 ℃程度の変化であった。これらの結果から、K^+, Sr^{2+} は Poly(NIPAAm-co-VBC)へ吸着されて LCST が変化するが、Cs^+, Mg^{2+}はこのポリマーへの吸着能は無いことを示唆している。Poly(NIPAAm-co-VBC)が Sr^{2+}分離に適用可能であると考えられる。

参考文献

[1] Ki Chul Park. *et al.* Reactive & Functional Polymers, 79, 36-46 (2014).

*Kaname Saga[1], Tsukahara Takehiko[1]
[1]Research Laboratory for Nuclear Reactors in Tokyo Institute of Technology