

# 学 位 論 文 の 要 旨

論文題目 : Tailored-design of radiation modified imprinted polymer adsorbent for  
selective removal of targeted ion  
(放射線加工技術を駆使したインプリント型高選択性吸着材の開発)

氏 名 Nor Azillah Fatimah Binti Othman

印

金属イオンを分離する手法は様々あるが、吸着法は、低濃度の金属イオンを分離するための効果的なプロセスとして知られている。吸着法の中で高分子材料にキレートの機能を付与した方法は代表的な手法のひとつである。しかしながら、従来のキレート化高分子吸着剤の吸着性能は問題ないが、選択性の面で限界がある。近年、高分子材料に空洞を付与し、それを用いて溶液中の標的イオンを選択的に認識するため金属イオンインプリント高分子材料が大きな注目を集めている。金属イオンの吸着を効率的に行うためにはバッチ式ではなく連続法で溶液を処理する必要がある。連続法では金属イオンは高分子材料の内部まで浸透することは想定しておらず、表面に吸着点を配置することが効率的である。本研究では、放射線誘起グラフト重合および架橋技術を使用することにより、表面イオンインプリント高分子 (IIP) の合成におけるインプリンティングの新しい概念を提案した。この目的のためにポリエチレン被覆ポリプロピレン不織繊維 (PE / PP-NWF) をポリマー基材として用い、2つの異なるアプローチ (「ex-situ」および「in-situ」テンプレート含浸法) により基材の表面にグラフトされたインプリント層を作製した。

「ex-situ」アプローチでは、アミンベースのモノマーである 2- (ジメチルアミノ) エチルメタクリレート (DMAEMA) を PE / PP-NWF にグラフト重合 (P-DMAEMA) し、その後、吸着によりトリウム錯体を形成することで表面イオンインプリント高分子を作製した。

その後、基材上でジビニルベンゼン（DVB）を用いて架橋を行うことでキャビティを形成し、最後にテンプレートを除去した。バッチ吸着実験において pH、初期吸着質濃度、接触時間、温度などのパラメーターの影響を検討した。実験データは、吸着性能を決定するためのいくつかの等温線および速度論モデルと関連していた。P-DMAEMA は、トリウムと比較して、ウランに対して好ましい吸着性能を示した。ただし、トリウム吸着の選択性は表面イオンインプリント高分子を使用して改善された。表面イオンインプリント高分子のウランに対するトリウムの最大選択性係数比は 3.09 であったが、従来のキレート化高分子吸着剤に対する表面イオンインプリント高分子の相対選択性比は 11.41 であった。しかし、選択率はまだ十分ではない。原因として考えられるのはテンプレートとしての複合体形成がグラフト重合後では、基材によるグラフト鎖の運動性の束縛により十分でなかったと考えられる。

性能の更なる向上を計るために表面イオンインプリント高分子の合成においてアミンをリン酸官能基で置き換えて「in-situ」アプローチを行った。このアプローチでは、まずトリウムと重合性モノマーである 2-ヒドロキシルメタクリル酸との錯体形成を行った。グラフト重合前に錯体形成を行うことでテンプレートの導入を確実にを行った。次に、DVB を用いて錯体を囲む 3 次元架橋ネットワークを作製することでトリウムをトラップし、同時に PE / PP-NWF にグラフト重合を行った。最後に、テンプレートイオンを浸出して、テンプレートの空洞を残した。このために、最初に最適なグラフト率を達成するために必要なトリウムのテンプレートを含む 2-ヒドロキシルメタクリル酸エマルジョンの安定性、照射放射線量などの重合条件を検討した。得られた結果から錯体形成のメカニズムを仮定し、錯体形成メカニズムの理論的予測を行い、実測を再現しました。理論、実測の両方の結果は、カルボニルおよびリン酸基が金属イオン-モノマー複合体を構築するのに支配的であること示しており、錯体形成のメカニズムを明らかにした。最適条件下で調製した表面イオンインプリント高分子は 3.293 g / L の最大分配係数を達成し、ウランに対するトリウムの選択

係数比は pH 3.5、90 分の接触時間で 9.5 であった。表面イオンインプリント高分子の吸着挙動は、トリウムとウランの両方の吸着に対する擬似 2 次動力学モデルに従い、表面イオンインプリント高分子は 4 サイクルまで約 80% の再生効率を維持できることを明らかにした。

以上のように本研究では表面イオンインプリント高分子を新たに提案し、金属イオンの選択的吸着能が向上することを明らかにした。

# 学 位 論 文 の 要 旨

論文題目 : Tailored-design of radiation modified imprinted polymer adsorbent for  
selective removal of targeted ion

(放射線加工技術を駆使したインプリント型高選択性吸着材の開発)

NOR AZILLAH FATIMAH BINTI OTHMAN

Adsorption has been proven as an effective process for the separation of metal ions, especially at relatively low concentration. However, conventional chelating polymer adsorbents suffer limitation of selectivity. Metal ion-imprinted polymer has been receiving great attention due to its selective recognition of targeted ion in solution via cavity imparted into the polymers. This research proposed a new concept of imprinting in the synthesis of surface ion-imprinted polymer (IIP) by using radiation induced graft polymerization and crosslinking techniques. The concept of surface imprinting in this study is based on the usage of polyethylene coated polypropylene non-woven fiber (PE/PP-NWF) as the polymer substrate and the creation of an imprinted layer grafted onto the surface of the substrate via two different approach, namely 'ex-situ' and 'in-situ' template impregnation. In the 'ex-situ' approach, an amine-based monomer, 2-(Dimethylamino)ethyl methacrylate (DMAEMA) was covalently bonded onto the PE/PP-NWF through graft polymerization (denoted as P-DMAEMA) and followed by template, thorium complexation through adsorption. Afterwards, polymerization with crosslinker, divinylbenzene (DVB) was carried out onto the substrate to form the cavity and finally the template was removed. The effect of operational parameters such as pH, initial adsorbate concentration, contact time and temperature were investigated in batch adsorption experiment. The experimental data was correlated with several isotherm and kinetic models for the determination of the adsorption potential. It was found that

P-DMAEMA showed favorable adsorption towards uranium (U(VI)) compared to thorium (Th(IV)). However, the selectivity of Th(IV) adsorption improved using IIP. The highest selectivity coefficient ratio of Th(IV) over U(VI) for IIP was 3.09, while the relative selectivity ratio of IIP over NIP was 11.41. However, based on the overall results, the selectivity ratio is still not satisfactory. Thus, another attempt has been made to investigate the 'in-situ' approach in the synthesis of IIP and by replacing amine with a phosphoric functional group to improve the selectivity of the adsorbent. In this approach, firstly the complexation of Th(IV) with the polymerizable monomer, 2-hydroxyl methacrylic phosphoric acid (2-HMPA) was prepared. Next, Th(IV) was trapped by creating a three-dimensional crosslinked network surrounding the complex and simultaneously it was grafted onto PE/PP-NWF with the aid of DVB. Lastly, the template ion was leach out, leaving a cavity of the template. The stability of 2-HMPA emulsion containing Th(IV) template required to achieve optimum grafting yield was investigated. Consequently, the effect of radiation dose towards crosslinking process and Th(IV) was investigated to understand the reaction. The mechanism of imprint molecules interaction was demonstrated by theoretical prediction and experimental. Both results agreed that the carbonyl and phosphate group are predominant to construct the metal ion-monomer complex. The IIP achieved maximum distribution coefficient of 3.293 g/L and selectivity coefficient ratio of Th(IV) over U(VI) was 9.5 at 90 minutes of contact time at pH 3.5. The adsorption kinetics of IIP followed the pseudo-second-order kinetic model for both Th(IV) and U(VI) adsorption and the IIP can maintained about 80% regeneration efficiency up to four cycles.