

ポリエチレンイミンを導入した高分子膜による金属イオンの吸脱着

日大生産工(院) ○齋藤 悠二
日大生産工 平田 光男・山田 和典

【緒言】

金属イオンを含む廃水は環境に有害であり、環境問題が取り上げられている今、リサイクルのもつ意義はきわめて大きい。重金属による水質汚染は世界的な問題になっており、環境汚染性の高い重金属を回収して再利用することによって環境汚染と資源枯渇の両面を防止することができる。そこで、汎用性高分子材料である多孔質ポリエチレン(pPE)フィルムをグラフト重合によって前処理した後、アミノ基含有高分子であるポリエチレンイミン(PEI)を結合させ、金属イオン吸着能を持たせた。PEIには直鎖状と分岐状のものがあリ、直鎖PEI(LPEI)と分岐PEI(BPEI)に区別される¹⁾。膜や樹脂にPEIを結合させる場合、その多くでBPEIが使われており²⁾、LPEIを導入した膜や樹脂による金属イオン吸着に関する研究は非常に少ない。本研究では、モデル金属イオンとしてCu²⁺イオンを選び、LPEIとBPEIを結合したpPEフィルムのCu²⁺イオンの吸脱着性を比較しながら諸条件を変化させて検討した。

【実験】

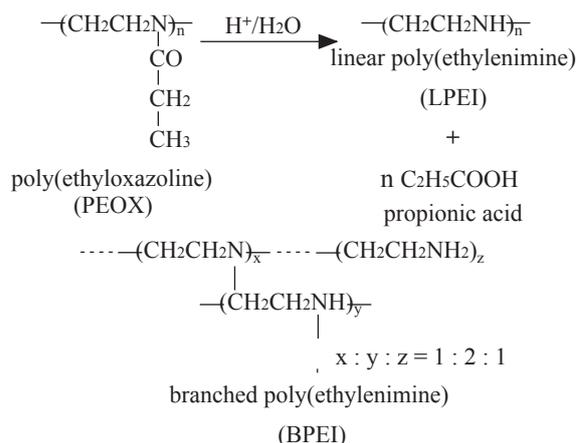
<グラフト重合とPEIの結合>

多孔質PE(pPE, 厚さ: 100 μ m, 空隙率: 30%, 孔径: 30 μ m)に80%エタノール水溶液を溶媒としてエポキシ基含有モノマーであるメタクリル酸グリシジル(GMA)を光グラフト重合した³⁾。

<LPEIの合成とpPE-g-PGMAフィルムへの結合>

LPEIは分子量2.0 \times 10⁵のポリエチレンオキサゾリン(PEOX)(株)日本触媒製)をHClで酸加水分解することによって調製した(図1)。また、1, 2, 3級のアミノ基を1:2:1の割合で持つBPEI(和光純薬(株)製, 分子量7.0 \times 10⁴, 濃度31.0%)は市販品をそのまま使用した。LPEIをGMAグラフト化pPE(pPE-g-PGMA)フィルムに結合させる際にはDMSOを(濃度2 w/v%), BPEIを結合さ

せる際にはDMFを溶媒とし(5 w/v%), 90 $^{\circ}$ CでLPEIとBPEIを結合したpPE-g-PGMA (LPEI-(pPE-g-PGMA)とBPEI-(pPE-g-PGMA))を調製した。



<Cu²⁺イオンの吸脱着>

グラフト量と結合量の等しいLPEI-(pPE-g-PGMA)(グラフト量: 9.9mmol/g, 結合量: 3.3 μ mol/cm²)とBPEI-(pPE-g-PGMA)(グラフト量: 9.6mmol/g, 結合量: 3.6 μ mol/cm²)フィルム(20 \times 20mm)を30 $^{\circ}$ C, pH5.0で濃度20mMのCuCl₂酢酸緩衝溶液50cm³中に浸漬させることによってCu²⁺イオンを吸着させた後、1.0MのHCl溶液中に浸漬させることでCu²⁺イオンを脱着させ、最大吸収波長である248.0nmで吸光度から脱着量を算出した。同様の手順でCu²⁺イオンの吸脱着を繰り返し行い、LPEIとBPEIの脱着量の比較するとともに再利用性を評価した。

LPEI-(pPE-g-PGMA)とBPEI-(pPE-g-PGMA)フィルムからのCu²⁺イオンの脱着を0.1~1.5MのHCl溶液中で行い、脱着時のHCl濃度依存性を検討した。また、LPEI結合量が等しく(0.011mmol/cm²)グラフト量の異なるLPEI-(pPE-g-PGMA)フィルムのCu²⁺イオン吸脱着性を上述と同様の方法で行い、1.0MのHCl溶液中での脱着量を算出した。

Adsorption and Desorption of Metal Ions on Polymeric Membranes with Poly(ethylenimine)

Yuji SAITO, Mitsuo HIRATA and Kazunori YAMADA

【結果および考察】

< LPEI-(pPE-g-PGMA)とBPEI-(pPE-g-PGMA)での吸着性の比較>

グラフト量と結合量の等しいLPEI-(pPE-g-PGMA)とBPEI-(pPE-g-PGMA)フィルムのCu²⁺イオン吸着量を繰り返し測定した際の結果を図2に示す。LPEI-(pPE-g-PGMA)とBPEI-(pPE-g-PGMA)フィルムのCu²⁺イオン脱着量は繰り返し行なってもほぼ同じ値となった。pH5.0のCuCl₂溶液にLPEI-(pPE-g-PGMA)とBPEI-(pPE-g-PGMA)フィルムを浸漬した際の外部溶液の濃度変化が非常に小さかったので、HCl溶液中での脱着量からCu²⁺イオン吸着量を評価した。また、脱着量がほぼ等しかったことからLPEI-(pPE-g-PGMA)とBPEI-(pPE-g-PGMA)フィルムは繰り返しCu²⁺イオンを吸脱着でき、吸脱着時のフィルムの劣化やPEI鎖の離脱などは起きていないと考えられる。さらに、BPEI-(pPE-g-PGMA)フィルムよりもLPEI-(pPE-g-PGMA)フィルムの方がCu²⁺イオンを約2.5倍多く吸着できることがわかった。これまでの研究においてPEIを結合した膜や樹脂の多くでBPEIが使われているので、本研究においてLPEI結合量を増加させることで高吸着量の膜を調製できれば、金属イオン吸着に優れた膜が調製できると考えられる。

<脱着時のHCl濃度依存性>

濃度0.1～1.5MのHCl溶液にLPEI-(pPE-g-PGMA)とBPEI-(pPE-g-PGMA)フィルムを浸漬させた際のCu²⁺イオン脱着量の変化を図3に示す。図3より、HCl溶液に対してほぼ一定の脱着量が得られ、0.1MのHCl中においてもCu²⁺イオンが脱着することがわかる。これはエチレンジアミンなどの低分子量アミン化合物やイミノ酢酸基を結合させたグラフト化PEフィルムから金属イオンを脱着させる際に用いたHCl濃度1.0Mよりかなり低く、脱着時のフィルムが損傷を抑える上で望ましい結果である。

次に、1.0MのHCl溶液中で結合量が等しくグラフト量の異なるLPEI-(pPE-g-PGMA)フィルムからのCu²⁺イオン脱着量を表1に示す。LPEI結合量が等しければ、グラフト量が異なってもCu²⁺イオンの吸着量はほぼ一定であり、グラフト量の増加によるCu²⁺イオン吸着への影響はほとんど見られなかった。

本研究ではBPEIよりもLPEIがCu²⁺イオンに対して高い吸着性を有することがわかったので、今後はLPEI結合量を増加させ、pHや温度依存性と併せて種々の金属イオンに対する吸着性を評価する。

【参考文献】

- 1) L. E. Davis, in: R. L. Davidson, M. Sittig(Eds), Water-soluble Resins, Chapter 11, Van Nostrand Reinhold, New York, 1968.
- 2) M. Ghoul, M. Bacquet, M. Morcellet, Water Research, 37, 729 (2003).
- 3) K. Yamada, S. Takekawa, and M. Hirata, J. Colloid Interface Sci., 164, 144 (1994).
- 4) 平成12及び14年度修士論文, 永野亮一, 狩野 肇.

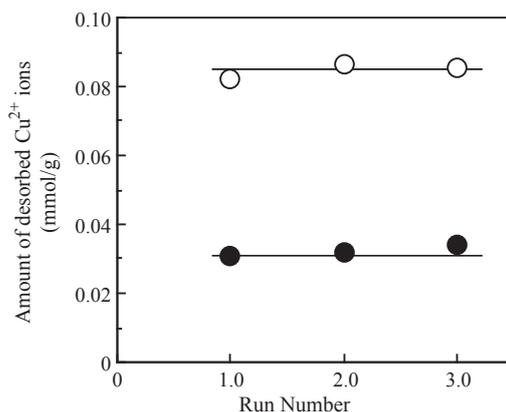


Figure 2 Reusability of LPEI-(pPE-g-PGMA) (○) and BPEI-(pPE-g-PGMA) (●) films for adsorption of Cu²⁺ ions at pH5.0 and 30°C.

Desorption in HCl of 0.5M

LPEI-(pPE-g-PGMA) : G=9.9mmol/g, A(amine groups)=3.3μmol/cm², BPEI-(pPE-g-PGMA) : G=9.6mmol/g, A(amine groups)=3.6μmol/cm²

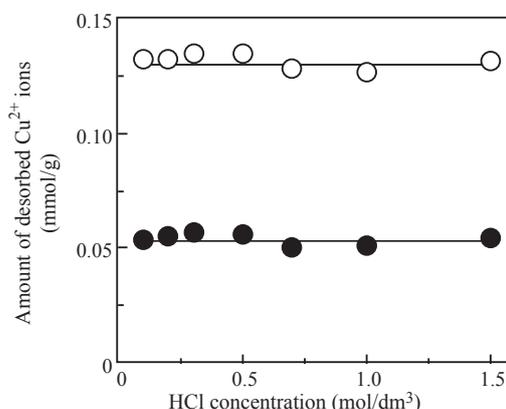


Figure 3 Changes in the amount of desorbed Cu²⁺ ions with the HCl concentration at 30 °C for LPEI-(pPE-g-PGMA) (○) and BPEI-(pPE-g-PGMA) (●) films.

Adsorption of Cu²⁺ ions in a 20 mM CuCl₂ buffer at pH 5.0 and 30 °C.

LPEI-(pPE-g-PGMA) : 9.9 mmol/g, A(amine groups)=3.3μmol/cm², BPEI-(pPE-g-PGMA) : 9.6mmol/g, A(amine groups)=3.6μmol/cm²

Table 1 The amounts of desorbed Cu²⁺ ions for the LPEI-(pPE-g-PGMA) films with different grafted amounts of GMA and the same amounts of bonded LPEI.

Grafted amount(mmol/g)	Amount of desorbed Cu ²⁺ ions(mmol/g)
4.6	0.0174
9.0	0.0169
16.1	0.0168