

ヒドロキサム酸基を導入したグラフト化多孔質ポリエチレンフィルムの
金属イオン吸着における反復利用性

日大生産工(院) ○富岡 祐亮
日大生産工 山田 和典

【緒論】

近年、産業活動の工業化に伴い、水質汚染などの環境問題が起きている。その1つである重金属イオンによる水質汚染は人体や自然環境に悪影響を及ぼす。これらの重金属イオンを選択的に吸着除去できる方法としてキレート膜や樹脂を用いた方法がある。中でもヒドロキサム酸基を導入したキレート樹脂は金属吸着性に優れ、いくつかの研究報告例がある^{1,2)}。

本研究では、基質として化学的に安定で強度があるポリエチレン、さらに、吸着量と吸着速度の向上に有利と考えられる比表面積の大きい多孔質ポリエチレン(pPE)フィルムを用い、キレート膜を調製する。しかし、pPEフィルムは疎水性であるため、親水性に改質する必要がある。そこで、pPEフィルムを水溶性モノマーで、また反応性の高いメタクリルアミド(MAAM)で光グラフト重合を行う。このpPE-g-PMAAMフィルムをヒドロキシルアミン(NH₂OH)溶液中で反応させ、金属イオンキレート形成基の1つのヒドロキサム酸基を導入したpPE-g-PMAAM (HAM(pPE-g-PMAAM))フィルムを調製する。その後、Cu²⁺イオンの吸脱着を繰り返すことで反復利用できるキレート膜への応用を検討する。

【実験】

<光グラフト重合>

光増感剤であるベンゾフェノン塗布したpPEフィルム(厚さ: 0.1mm, 平均孔質: 30 μ m, 空隙率: 30%, 平均分子量: 6.0 \times 10⁵)を1.0 MのMAAM水溶液中に浸漬させ、60 $^{\circ}$ Cで光グラフト重合を行うことで、pPE-g-PMAAMフィルムを調製した。MAAMグラフト量は重量増加から算出し、含水量は30 $^{\circ}$ Cの純水中に24時間浸漬させ、重量増加から算出した。

<ヒドロキシルアミン化反応>

pPE-g-PMAAMフィルムをNaOH存在下のNH₂OH溶液中に浸漬させて反応させることで、

HAM(pPE-g-PMAAM)フィルムを調製した。このとき、それぞれNaOH濃度、反応温度、反応時間を変化させて至適条件を決定した。また、ヒドロキサム酸基はX線光電子分光装置(XPS) Shimadzu ESCA-3400とフーリエ変換赤外分光光度計(FT-IR) FT-IR 4200を用いて分析を行った。

<ヒドロキサム酸基の転化率の決定>

HAM(pPE-g-PMAAM)フィルムを、アルゴン置換を行った0.02MのHCl溶液20cm³中に24時間浸漬させた。HAM(pPE-g-PMAAM)フィルムを取り出し、指示薬としてブロムチモールブルーを用いて、0.05MのNaOH溶液で滴定した。滴定量からHAM(pPE-g-PMAAM)フィルムのヒドロキサム酸基の転化率を求めた¹⁾。

<Cu²⁺イオンの吸着実験>

pH1.0~6.0の酢酸緩衝溶液で調製した1.0 mMの塩化銅溶液中にHAM(pPE-g-PMAAM)フィルムを浸漬させて、Cu²⁺イオンに対する吸着実験を行った。その後、Cu²⁺イオンを吸着させたHAM(pPE-g-PMAAM)フィルムを希塩酸溶液中に浸漬させて、Cu²⁺イオンに対する脱着実験を行った。これらの吸脱着を繰り返すことでHAM(pPE-g-PMAAM)フィルムの反復利用性を検討した。

【結果および考察】

MAAMグラフト量は照射時間とともに上昇し、照射時間6時間で32mmol/gに達した。また、MAAMグラフト量の増加とともに含水量は増加し、親水性に改質されたことがわかった。

pPE-g-PMAAMフィルムによるヒドロキシルアミン化反応の至適条件はそれぞれ滴定実験で求めた転化率の結果から、反応温度80 $^{\circ}$ C、反応時間24時間となり、NH₂OHとNaOHの濃度を変化させると、NaOH濃度の上昇とともに転化率が上昇し、さらにNH₂OH濃度が1.0MとNaOH濃度が2.0Mの[NH₂OH]/[NaOH]比が2.0の時にpH13となり転化率は最大となった。

Reusability of grafted porous polyethylene films with hydroxamic acid groups for adsorption for metal ions

Yusuke Tomioka and Kazunori Yamada

ヒドロキサム酸基の導入は図1のXPSにおけるC1sでの288.5eVのピークからわかり、強塩基条件下でのPMAAm鎖の加水分解によるPMAAの形成を示すC1sでの289.0eVのピークは検出されなかった。

HAM(pPE-g-PMAAm)フィルムのCu²⁺イオンの吸着量はpHが高いほど多く、pH4.0以下ではほとんど吸着しなかった。しかし、pH6.0以上では塩化銅が溶解しないため至適pH5.0とした。これはキレート形成反応においてpHの上昇に伴い、金属イオンに対する結合が優勢となり、金属キレート形成が安定するためと考えられる³⁾。Cu²⁺イオンの吸脱着実験を5回まで繰り返し行い、1~5回までの吸着量を図2に、それぞれの最大吸着量を図3に示す。図2からCu²⁺イオンの吸着量は浸漬時間の上昇に伴い、上昇し30時間で平衡に達した。図3では1~5回目の平衡吸着量に大きな変化はなかった。Cu²⁺イオン吸着後HAM(pPE-g-PMAAm)フィルムを0.1Mの塩酸水溶液に浸漬させることでCu²⁺イオンがHAM(pPE-g-PMAAm)フィルムから脱着し、0.1Mの時、2時間で平衡に達し、1~5回目までの脱着量に大きな変化はなかった。以上のことから、5回までの吸脱着挙動に大きな影響はなく試料の劣化やグラフト鎖の離脱などが無いことが明らかとなった。このことから金属イオンの吸脱着を反復利用できるキレート膜としてHAM(pPE-g-PMAAm)フィルムを作製できた。

【結論】

疎水性であるpPEフィルムはMAAmを光グラフト重合することで親水性に改質され、その含水量はグラフト量が増加するとともに増加した。

pPE-g-PMAAmフィルムのヒドロキシルアミン化反応の至適条件はそれぞれの反応温度が80℃、反応時間が24時間、NH₂OH濃度が1.0M とNaOH

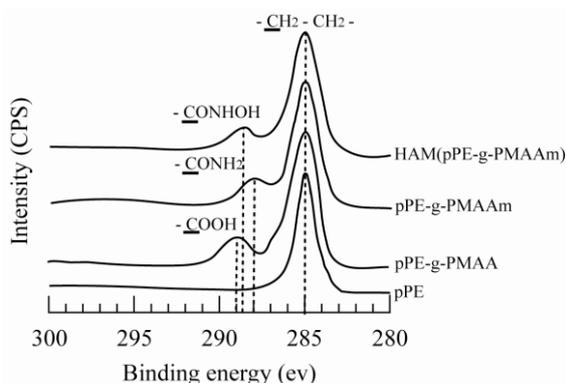


Fig. 1 The C1s core spectra of HAM(pPE-g-PMAAm) and pPE-g-PMAAm films

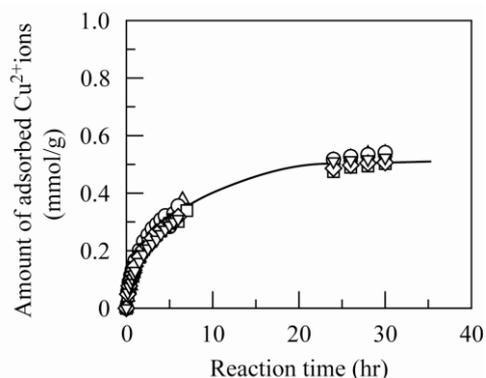


Fig. 2 Changes in the amount of adsorbed Cu²⁺ ions with the reaction time at pH 5.0 and 30°C. Run number (-): ○: first, △: second, □: third, ◇: fourth, ▽: fifth. Concentration of CuCl₂: 1.0 mM. Amount of grafted MAAm: 17.8 mmol/g. Conversion: 71.2%. Film size: 1.5×1.5 cm².

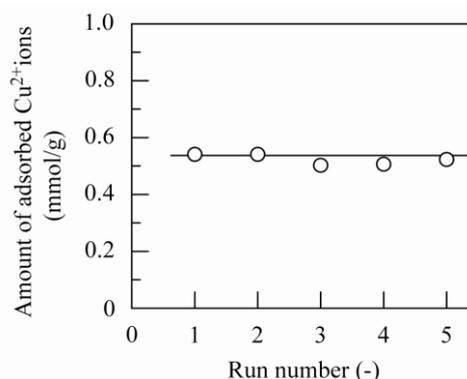


Fig. 3 Changes in the amount of adsorbed Cu²⁺ ions with the reaction time at pH 5.0 and 30°C. Concentration of CuCl₂: 1.0 mM. Amount of grafted MAAm: 17.8 mmol/g. Conversion: 71.2%. Film size: 1.5×1.5 cm².

濃度が2.0Mの[NH₂OH]/[NaOH]比が2.0の時、ヒドロキサム酸基の導入はIRとXPSで分析することで明らかになった。ヒドロキサム酸基を導入したキレート膜はpH5.0のとき銅イオンを最も吸着した。吸脱着では吸着能の劣化はなく、反復利用が可能である。

【参考文献】

- 1) M. R. Lutfor, S. Sidik, W. M. Wan Yunus, M. Z. A. Rahman, A. Mansor, M. J. Haron, *J. Appl. Polym. Sci.*, **79**, 1256 (2001).
- 2) Domb, A. J. Cravalho, E. G. Langer, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 2623 (1988)
- 3) K. Yamada, Y. Saitoh, Y. Haga, K. Mazuda, M. Hirata, *J. Appl. Polym. Sci.*, **102**, 5965 (2006).