

グラフト化ポリエチレンフィルムによる クロム(VI)イオン吸着における動力的評価

日大生産工(院) ○石黒洋平

日大生産工 木村悠二 朝本紘充 山田和典 南澤宏明

【緒論】

近年の産業発展に伴い、重金属イオンによる水質汚染が懸念されている。重金属イオンの中でも六価クロム(Cr(VI))は一般に工業プロセスで生成され、電気めっき、塗料、皮革なめし剤、染料、触媒などで利用されているが、高い酸化力のため人体に対して有害であり、環境水中に溶出すると生態系にも悪影響を及ぼす。Cr(VI)の除去法として、凝集沈殿、吸着、電気浸透、限界ろ過、溶媒抽出法などがあり[1,2]、これらの処理法の中でも吸着は低コストで高い除去率が期待できる。ポリマー系のCr(VI)イオン吸着剤はアミノ基含有高分子鎖からなる架橋ビーズやアミノ基含有化合物によって化学修飾した架橋ビーズが主流であり、グラフト鎖を利用した研究の報告例は少ない。グラフト鎖の利用は高分子の易動性の他に、高い吸水性が期待できる。そこで、本研究では基質として低密度ポリエチレン(LDPE)フィルムに弱塩基性モノマーであるメタクリル酸-2-(ジメチルアミノ)エチル(DMAEMA)を光グラフト重合し、得られたグラフト化PEフィルムのグラフト量、pHおよび温度依存性などからCr(VI)イオンの吸着性を評価するとともに、吸脱着を繰り返し行うことでグラフト化PEフィルムの反復利用性を検討した。

【実験方法および測定方法】

光増感剤であるベンゾフェノン塗布したLDPEフィルム(厚さ: 30 μ m, 密度: 0.924g/cm³)を濃HClでpHを8.0とした1.0MのDMAEMA水溶液に浸漬し、60°Cで紫外線を照射することで光グラフト重合を行った。HClまたはNaOH水溶液でpHを1.0~6.0に調整したニクロム酸カリウム(K₂Cr₂O₇)溶液のUV-visibleスペクトルを測定することで、等吸収点338.2nmと決定した。吸着時

のK₂Cr₂O₇溶液と等しいpHに調整したHClまたはNaOH溶液にグラフト化PEフィルム(2.0×1.0cm²)を浸漬した後、同じpHのK₂Cr₂O₇溶液(0.20mM)に浸漬し、所定時間ごとに波長338.2nmにおける吸光度を測定することで、Cr(VI)イオン吸着のグラフト量、初期pHおよび温度依存性などを評価した。

【結果および考察】

DMAEMAのグラフト量は紫外線照射時間を変えることでグラフト量の異なる試料を調製した。得られたグラフト化PEフィルムの吸水性はグラフト量約2mmol/g以上で急激に上昇し、またグラフト重合によってPEフィルムが拡大したことから、グラフト量約2mmol/g以上でグラフト重合がPEフィルム内部へ進行し、形成したグラフト層が高い吸水性を示したと考えられる。

初期pH3.0, 30°CのK₂Cr₂O₇溶液にグラフト化PEフィルムを浸漬すると、Cr(VI)イオンの吸着量は浸漬時間の経過とともに上昇した。さらに平衡吸着量との関係から、擬一次と擬二次速度定数 k_1 と k_2 を算出した[2,3]。グラフト化PEフィルムへのCr(VI)イオン吸着におけるpH依存性を検討した結果、吸着量と吸着速度は初期pH3.0で最大値を示した。このpHで温度依存性を評価すると、吸着速度は温度の上昇とともに増加したが、吸着量は30~50°Cでほぼ一定となったことから、この温度範囲で最も低い30°Cを至適温度と決定した。さらに、動力的な解析を行った結果、吸着過程は擬一次よりも擬二次動力式に対してより高い相関で従った。擬二次動力式は、多くのカチオン性高分子吸着剤によるCr(VI)イオン吸着において成立し、これらの吸着機構はイオン結合である[2,3]。さらに、動力的な解析から得られた速度定数 k_2 を温度1/Tに対して

Kinetic analysis for adsorption of Cr (VI) ions on grafted polyethylene films

Yohei ISIGURO, Yuji KIMURA, Hiromichi ASAMOTO, Kazunori YAMADA,
Hiroaki MINAMISAWA

Table 1 The Langmuir and Freundlich parameters for Cr(VI) ion adsorption on PE-g-PDMAEMA films with different grafted amounts at pH 3.0 and 30°C in an aqueous $K_2Cr_2O_7$ solutions at 0.20mM

G (mmol/g)	Q_{eq}^{exp} (mmol/g)	Langmuir model			Freundlich model			
		Ave. Q_{eq}^{cal} (mmol/g)	K_L ($dm^3/mmol$)	r^2 (-)	1/n	n	K_F ($mmol/g)(dm^3/mmol)^{1/n}$	r^2 (-)
1.1	0.313~0.322	0.326	95.5	0.999	—	—	—	—
1.8	0.460~0.509	0.484	100	0.999	0.0691	14.472	0.556	0.796
3.0	0.617~0.682	0.630	91.1	0.995	0.0503	19.881	0.703	0.815
4.1	0.599~0.721	0.735	89.1	0.999	0.1125	8.889	0.835	0.980
5.0	0.659~0.749	0.766	81.4	0.998	0.0849	11.779	0.816	0.726

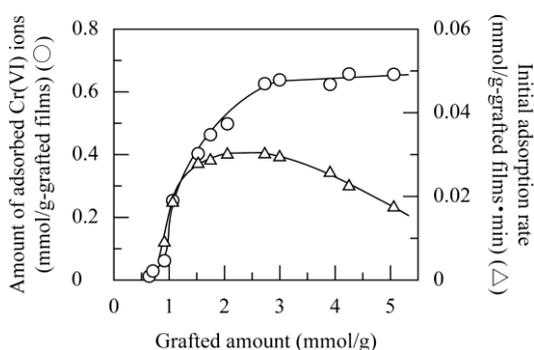


Fig. 1 Variations in the Cr(VI) ion adsorption capacity (○) and initial adsorption (△) with the grafted amount in a 0.20mM $K_2Cr_2O_7$ solution at 30°C and pH 3.0 for a LDPE-g- PDMAEMA film with 1.8 mmol/g

$\ln k_2$ をプロットし、直線の傾きから活性化エネルギー28.0kJ/molが得られた。グラフト量に対する吸着量と吸着速度の変化を図1に示す。吸着量はグラフト量の増加とともに増加し、吸着速度はグラフト量2.0~3.0mmol/gの範囲で最大値を示した。また、吸着効率も、グラフト量1.8mmol/gで最大値が得られた。さらに、初期pH3.0、30°Cで $K_2Cr_2O_7$ 初期濃度を変化させて吸着実験を行い、LangmuirとFreundlich吸着等温式による解析を行った結果を表1にまとめた。Langmuir吸着等温式で、 $K_2Cr_2O_7$ 平衡濃度に対してより高い相関性で直線関係が得られ、算出された飽和吸着量は実験値とほぼ一致した。上記の結果をまとめると、Cr(VI)イオンはpH3.0で $HCrO_4^-$ イオンとして存在するため、主にグラフト層の表面近傍に位置するプロトン化したジメチルアミノ基と $HCrO_4^-$ イオンが1:1で吸着し、その吸着過程は化学吸着であると考えられる。上記の至適条件下でCr(VI)イオンを吸着したグラフト化PEフィルムを NH_4Cl 、 $NaOH$ 、 $NaCl$ 水溶液および

$NH_4Cl+NaOH$ 混合溶液に浸漬させると、いずれの溶離液においてもCr(VI)イオンが脱着し、溶離液の濃度が高いほど脱着率は高くなった。さらに、 $NaCl$ 、 $NaOH$ および $NH_4Cl+NaOH$ 混合溶液を用いて吸脱着を繰り返し行った結果、いずれの溶離液においても吸脱着が可能であり、グラフト化PEフィルムは反復利用することができることがわかった。

【結論】

DMAEMAをPEフィルムに光グラフト重合することでPE表面が親水性に改質され、吸水性を示した。グラフト化PEフィルムへのCr(VI)イオン吸着における至適条件は初期pH3.0、30°Cで、グラフト量は吸着効率と吸着速度が最も高い1.8 mmol/gとなった。さらに、吸着挙動は擬二次動力学式とLangmuir吸着等温式に高い相関性を示したことから、プロトン化したジメチルアミノ基と $HCrO_4^-$ イオンが1:1で吸着し、その吸着過程は化学吸着であると考えられる。また、吸脱着を繰り返し行くと、高い脱着率を維持したことからグラフト化PEフィルムの反復利用が可能である。今後はグラフト重合条件や基質の物理的形状などを変えることで吸着効率の向上を検討する。

【参考文献】

- 1) X. Sun et al., *Colloids Surf. A. Physicochem. Eng. Aspects*, **457**, 160-168 (2014)
- 2) Y. Jiang et al., *J. Colloid Interface Sci.*, **455**, 125-133 (2015)
- 3) D. Duranoglu et al., *Chem. Eng. J.*, **181-182**, 103-112 (2012)