

キレート形成基をもつ高分子膜による金属イオンの吸脱着と反復利用性

日大生産工(院) ○富岡 祐亮
日大生産工 山田 和典

【緒論】

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除去する方法としてキレート膜や樹脂を用いた方法がある。中でも金属イオンキレート形成基の1つであるヒドロキサム酸(HAM)基は金属吸着性に優れ、様々な重金属イオンと安定なキレートを形成することが報告されている^{1,2)}。

本研究では、基質として化学的に安定で強度があり、比表面積の大きい多孔質ポリエチレン(pPE)フィルムを用いた。しかし、pPEフィルムは疎水性で金属イオン吸着能がないため、化学的な改質が必要である。そこで、pPEフィルムへHAM基を導入するために必要なアミド基を有しており、かつ水溶性モノマーであるメタクリルアミド(MAAM)を用いて光グラフト重合を行った。HAM基の導入はMAAMグラフト化(pPE-g-PMAAM)フィルムをヒドロキシルアミン(NH₂OH)溶液中に浸漬させて反応させた。

HAM基を導入したpPE-g-PMAAM(HAM-(pPE-g-PMAAM))フィルムの吸着実験において諸条件を変化させ、Cu²⁺イオンの吸着特性を評価するとともに、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した。

【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1.0~2.0MのMAAM水溶液中に浸漬させて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。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時間浸漬させて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、それぞれグラフト量、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、HAM基の導入の確認はX線光電子分光装置(XPS) Shimadzu ESCA-3400と赤外分光光度計(IR) FT-IR 4200を用いて行った。

<HAM基の転化率の決定>

HAM(pPE-g-PMAAM)フィルムをアルゴン雰囲気下で0.02MのHCl溶液20cm³中に24時間浸漬させた。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、滴定量からHAM(pPE-g-PMAAM)フィルムのHAM基の転化率を求めた¹⁾。

<金属イオンの吸着実験>

pH1.0~6.0の酢酸緩衝溶液で調製した1.0mMの塩化銅溶液中に1.0~2.0MのMAAMを用いて調製したグラフト量の異なるHAM(pPE-g-PMAAM)フィルムを浸漬させてCu²⁺イオンを吸着させた。その後、HAM(pPE-g-PMAAM)フィルムを希塩酸溶液中に浸漬させてCu²⁺イオンを脱着させた。

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を検討した。

【結果および考察】

グラフト量は照射時間が長くなるほど増加し、グラフト重合時のモノマー濃度が高いほど短い照射時間で増加した。含水量はグラフト量とともに上昇し、モノマー濃度が低いほど低グラフト量で上昇した。これはモノマー濃度が低いほど成長速度が遅く、短いグラフト鎖が形成することから、短いグラフト鎖の形成が含水性の向上において有利であると考えられる。

HAM基の導入における至適条件は滴定実験で求めた転化率の結果から、反応温度70 $^{\circ}$ C、反応時間24時間となり、さらにNH₂OH濃度が0.5MとNaOH濃度が1.0Mの[NH₂OH]/[NaOH]比が2.0の時にpH13となり転化率は最大となった。また、至適条件におけるヒドロキシルアミン化反応ではグラフト量およびモノマー濃度にかかわらず、約40%であった。HAM基の導入はXPSにおけるC1s

Adsorption and Desorption of Metal Ions by Polymeric Films
with a Chelate-Forming Groups and Their Reusability

Yusuke TOMIOKA and Kazunori YAMADA

での288.5eVのピークとN1sでの398.5eVのピークおよびIRにおける-C=Oの1660 cm^{-1} と-NH基の1557 cm^{-1} のピークが検出されたことから確認できた。また、強塩基条件下でのPMAAm鎖の加水分解によるカルボニル基の形成を示すピークはXPSとIRにおいて検出されなかった。

HAM(pPE-g-PMAAm)フィルムの Cu^{2+} イオン吸着量は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。また、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⁾。モノマー濃度におけるグラフト量に対する Cu^{2+} イオン吸着量を図1に示す。HAM(pPE-g-PMAAm)フィルムの Cu^{2+} イオン吸着量はグラフト量の増加とともに増加し、グラフト重合時のモノマー濃度が高いほど増加した。これはグラフト量の増加に伴い、HAM基の量が増加したためと考えられる。また、モノマー濃度の高いほど吸着量が高くなることからグラフト鎖が長いほど金属イオン捕集において有利であると考えられる。また、吸着速度はグラフト量とともに上昇し、モノマー濃度が高いほど低グラフト量で上昇した。

Cu^{2+} イオンの吸脱着実験を5回繰り返して行った平衡吸着量を図2に示す。5回目の平衡吸着量に大きな変化はなかった。さらに、 Cu^{2+} イオン吸着後の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 Cu^{2+} イオンがHAM(pPE-g-PMAAm)フィルムから脱着し、5回目の脱着量に大きな変化はなかった。以上の結果から、吸脱着挙動に大きな影響はなく、試料の劣化

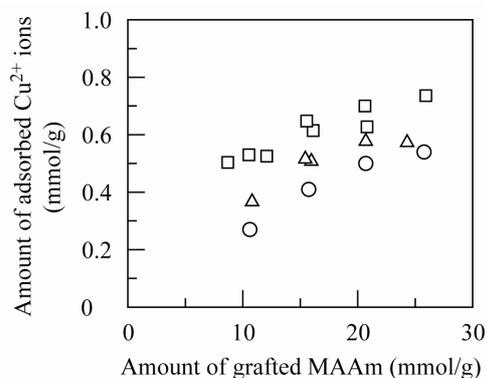


Fig. 1 Changes in the amount of adsorbed Cu^{2+} ions with the amount of grafted MAAM at pH 5.0 and 30°C.
Concentration of CuCl_2 : 1.0 mM.
Concentration of MAAM: (M): ○: 1.0 △: 1.5 □: 2.0

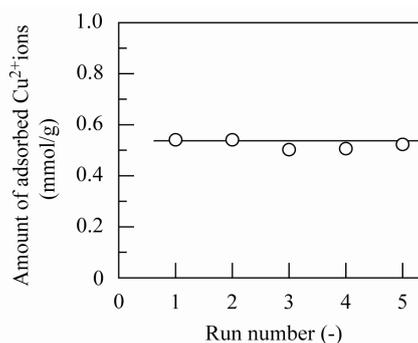


Fig. 2 Change in the amount of adsorbed Cu^{2+} ions with the run number at pH 5.0 and 30°C.

Concentration of CuCl_2 : 1.0 mM, Volume : 20 cm^3 .
film size : 1.5×1.5 cm^2 . Amount of grafted MAAM : 17.0 mmol/g. Conversion : 40.2 %

やグラフト鎖の離脱などがな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において反復利用できるキレート膜としてHAM(pPE-g-PMAAm)フィルムを調製できた。他の金属イオンの吸着は蛍光X線分析(XRF)によって、それぞれHAM(pPE-g-PMAAm)フィルムに吸着させた Mn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Zn^{2+} イオンのピークが検出されたことから確認できた。

【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、含水量はモノマー濃度が低いほど短いグラフト鎖を形成して低グラフト量で含水量が増加した。

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反応温度70°C、反応時間24時間、 $[\text{NH}_2\text{OH}]/[\text{NaOH}]$ 比が2.0の時で、HAM基の導入はXPSとIRで分析することで確認できた。

HAM(pPE-g-PMAAm)フィルムはpH5で Cu^{2+} イオンを最も高く吸着し、また、 Cu^{2+} イオンにおいて吸着量と吸着速度はHAM(pPE-g-PMAAm)フィルムのグラフト量とモノマー濃度が高いほど増加した。吸脱着では吸着能の劣化はなく、反復利用が可能である。他の金属イオンの吸着性は Mn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Zn^{2+} イオンの吸着が確認できた。

【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. Matsuda, M. Hirata, *J. Appl. Polym. Sci.*, **102**, 5965 (2006).