

光グラフト重合による表面改質したポリエチレン板の水環境からの クロム(VI)イオン除去への応用

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】

重金属イオンの生態系への流出は人の健康や環境に様々な悪影響を及ぼす。重金属中でも特に六価クロム(Cr(VI))は高い酸化力のため人体に対して刺激性が強く、Cr(VI)の除去は環境上重要である[1]。吸着は低コスト、設計や運用の簡便さ、利便性、高い除去率など多くの利点があることからCr(VI)の除去として広く利用されている。高分子系のCr(VI)イオン吸着剤としてアミノ基含有高分子鎖からなる架橋ビーズが広く研究されているが[2]、水媒体中での高分子鎖の運動性はかなり制限される。そこで、本研究ではグラフト鎖の易動性とグラフト層の高い吸水性が期待できると考え、性質の異なる2種類のモノマーを2段階のグラフト重合をすることで、より効果的なCr(VI)の除去を目指した。ポリエチレン(PE)板にメタクリル酸-2-ヒドロキシエチル(HEMA)を光グラフト重合した後、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た。得られた2段階グラフト化PE((PE-g-PHEMA)-g-PDMAEMA)板へのCr(VI)イオン吸着量を諸条件を変化させて評価し、更に吸着等温式を用いた解析や速度定数の算出から吸着挙動を考察した[3]。

【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PE板(厚さ: 1.0mm, 密度: 0.921g/cm³)を20vol%のメタノール水溶液を溶媒としてHEMAを光グラフト重合した後、pH8.0でDMAEMAを光グラフト重合することで(PE-g-PHEMA)-g-PDMAEMA板を調製した。光グラフト重合後の重量増加からグラフト量を算出し、更にX線光電子分光分

析装置(XPS)による表面分析からC1s, O1s, N1s およびF1s スペクトルを測定した。(PE-g-PHEMA)-g-PDMAEMA板を24時間純水に浸漬することで吸水性を評価した。(PE-g-PHEMA)-g-PDMAEMA板をpHや温度の異なるニクロム酸カリウム(K₂Cr₂O₇)水溶液に浸漬することで吸光度測定からCr(VI)イオン吸着量を求め、擬一次と擬二次動力学式を用いて吸着挙動を解析した。

【結果および考察】

紫外線照射時間を変えることで異なるグラフト量のPE-g-PHEMA板とPE-g-PDMAEMA板を調製した。更に、PE-g-PHEMA板にDMAEMAを光グラフト重合すると、DMAEMAグラフト量は照射時間の経過とともに上昇し、PE-g-PHEMA板へのDMAEMAのグラフト量はPE板に直接グラフト重合したときと比べて高い値を示した。また、(PE-g-PHEMA)-g-PDMAEMA板はPE-g-PDMAEMA板よりも高い吸水性を示した。これは、2段階グラフト重合によってPDMAEMAグラフト鎖の運動性とグラフト層全体の吸水性が向上したためと考えられる。また、XPSによる表面分析の結果から、(PE-g-PHEMA)-g-PDMAEMA板ではPDMAEMA鎖に帰属する複数のピークが小さいことから、PHEMAグラフト層の上にPDMAEMAグラフト層が積層されていることがわかった。初期pH3.0, 30°CでK₂Cr₂O₇溶液にPE-g-PDMAEMA板と(PE-g-PHEMA)-g-PDMAEMA板を浸漬させると、Cr(VI)イオン吸着量は浸漬時間とともに上昇した。PE-g-PDMAEMA板のCr(VI)イオン吸着量はDMAEMAグラフト量の増加とともに増加し、DMAEMAグラフト量8.0μmol/cm²でほぼ一定と

Application of Polyethylene Plates Surface Modified by Photografting to Cr(VI) ion removal from Water Environment

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

Table 1 The Langmuir and Freundlich parameters for Cr(VI) ions adsorption on a PE-g-PDMAEMA plate with G_{PDMAEMA} of $8 \mu\text{mol}/\text{cm}^2$ and (PE-g-PHEMA)-g-PDMAEMA plate with different amount of grafted HEMA and G_{PDMAEMA} of $8 \mu\text{mol}/\text{cm}^2$ at pH3.0 and 30°C .

G_{HEMA} (mmol/cm ²)	Ave. $Q_{\text{eq}}^{\text{exp}}$ (mmol/g)	Langmuir model			Freundlich model		
		$Q_{\text{max}}^{\text{cal}}$ (mmol/g)	K_L (dm ³ /mmol)	r^2 (-)	n	K_F	r^2 (-)
0	1.24	1.17	127	0.9996	25.6	1.23	0.799
4.6	1.93	1.93	133	0.9986	21.0	2.32	0.911
10.4	2.20	2.36	137	0.9995	20.2	2.44	0.930
19.7	2.34	2.48	132	0.9996	14.6	2.66	0.819

$K_F: (\text{mmol/g})(\text{dm}^3/\text{mmol})^{1/n}$

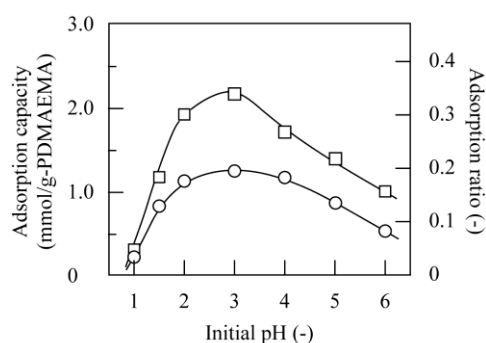


Figure 1 Changes in the adsorption capacity with the initial pH value for a PE-g-PDMAEMA plate with $G_{\text{DMAEMA}}=8.0 \mu\text{mol}/\text{cm}^2$ (○), and (PE-g-PHEMA)-g-PDMAEMA plate ($G_{\text{HEMA}}=10.9$, $G_{\text{PDMAEMA}}=8.0 \mu\text{mol}/\text{cm}^2$) (△) in a $0.20 \text{ mM K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ solution at 30°C .

なった。また、HEMAグラフト量が異なるが、DMAEMAグラフト量 $8.0 \mu\text{mol}/\text{cm}^2$ で一定である(PE-g-PHEMA)-g-PDMAEMA板の吸着量は、HEMAグラフト量の増加とともに増加し、HEMAグラフト量 $20 \mu\text{mol}/\text{cm}^2$ での吸着量は 2.60 mmol/g に達し、この値はPE-g-PDMAEMA板の2.1倍となった。これは2段階のグラフト重合によってPDMAEMAグラフト鎖の運動性とグラフト層の吸水性が向上したためと考えられる。更に、Cr(VI)イオンの吸着挙動を擬一次と擬二次動力学式を用いて解析した結果、擬二次動力学式に対して高い相関性($r^2>0.9997$)を示したことから、Cr(VI)イオン吸着は化学反応(主にイオン結合)によると考えられる。図1に初期pHに対する吸着量の変化を示す。いずれの試料においても吸着量は初期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、吸着量は温度に対してほぼ一定となったが、擬二次速度定数 k_2 は温度の上昇とともに増加した。更に、初期pH3.0、

30°C で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吸着等温式に対して高い相関性($r^2>0.9986$)を示した。以上の結果、Cr(VI)イオンはpH3.0で HCrO_4^- イオンとして存在するため、主にグラフト層のプロトン化したジメチルアミノ基と HCrO_4^- イオンが1対1で吸着し、その吸着過程は主にイオン結合であると考えられる。

【結論】

Cr(VI)イオン吸着性の向上を目指してPE板に2段階の光グラフト重合を行った結果、親水性なグラフト層上にPDMAEMAグラフト層を積層させることによってCr(VI)イオンの吸着性を向上させることができることがわかった。また、吸着挙動の解析を行った結果、擬二次動力学式とLangmuir吸着等温式に対して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対1で吸着し、その吸着過程は化学吸着(イオン結合)であると考えられる。今後は脱着における溶離液や(PE-g-PHEMA)-g-PDMAEMA板の反復利用性を検討し、吸着材としての実用化を目指す。

【参考文献】

- 1) N. T. Tawanda, E. Cukrowska, L. Chimuka, *Talanta*, **116**, 670 (2013).
- 2) X. Sun, L. Yang, H. Xing, J. Zhao, X. Li, Y. Huang, H. Liu, *Colloids Surf. A. Physicochem. Eng. Aspects*, **457**, 160 (2014).
- 3) H. Asamoto, Y. Kimura, Y. Ishiguro, H. Minamisawa, K. Yamada, *J. Appl. Polym. Sci.*, **133**, DOI : 10. 1002 / APP. 43360 (2016).