

## カチオン性モノマーを光グラフト重合した延伸 PTFE フィルムによる

## Cr(VI)イオン吸着の動力学的評価

日大生産工(院) ○清川英将

日大生産工 木村悠二 山田和典

## 【緒論】

Cr(VI)イオンは染料、防腐剤など多種多様な工業に使用されているが、環境中に排出されることで自然環境に悪影響を及ぼすことが知られている[1]. そこでCr(VI)イオンを除去する方法として高分子材料に導入した電荷を持ったグラフト鎖を利用した研究が行われている[2]. 高分子材料にグラフト鎖を導入する方法として光グラフト重合は基質表面に限定した処理ができるため、基質の影響を受けにくいと考え、化学的に安定なPTFE板を基質としたCr(VI)イオン吸着を行おうとしたが、グラフト量が得られなかった. そこで本研究では同じ実験条件でプラズマ処理、光グラフト重合を行い、吸着に利用できるほどのグラフト量が得られ、さらに比表面積が大きいいため吸着速度の向上が期待できる延伸PTFE(ePTFE)フィルムを用いた. ePTFEフィルムに前処理としてプラズマ処理[3]を行った後、カチオン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DMAEMAグラフト化ePTFE(ePTFE-g-PDMAEMA)フィルムにおけるXPSの表面分析やCr(VI)イオン吸着の動力学的評価をした.

## 【実験および測定方法】

## &lt;プラズマ処理・光グラフト重合&gt;

直径4.7cm, 厚さ35 $\mu$ mのePTFEフィルム(孔径0.5 $\mu$ m, 空隙率78%)を出力200W, 内圧0.050Torr(6.67Pa)で120秒間プラズマ処理した後, 30分間酸素雰囲気下で保存した. その後, 0.5wt%ベンゾフェノン(BP)をアセトン溶液に浸漬し, BPを塗布した. HClでpHを8.0に調整した濃度1.5MのDMAEMA水溶液に浸漬させ, 60°Cで紫外線を照射することでePTFEにDMAEMAを光グラフト重合した.

## &lt;XPS表面分析&gt;

X線電子分光分析装置ESCA-3400を使用し,

8kV, 20mAの条件下でMgK $\alpha$ 線を光源としてグラフト化ePTFEフィルムのC<sub>1s</sub>, O<sub>1s</sub>, N<sub>1s</sub>,およびF<sub>1s</sub>スペクトルを測定し, 強度比を算出した.

## &lt;Cr(VI)イオンの吸着&gt;

初期pH3.0, 30°C, 濃度0.20mMのニクロム酸カリウム(K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)水溶液に浸漬し, 所定時間ごとにCr(VI)イオンの等吸収点338.2nmでの吸光度を測定し, Cr(VI)イオン吸着量を算出した. 上記の条件で得られたCr(VI)イオン吸着挙動を擬一と擬二次動力式式によって解析し, グラフト量依存性を評価した.

## 【結果および考察】

プラズマ処理したePTFEフィルムをpH8.0, 濃度1.5MのDMAEMA水溶液に浸漬させ, 光グラフト重合を行うとグラフト量は紫外線照射時間とともに増加した. XPS表面分析からグラフト量に対する強度比O<sub>1s</sub>/C<sub>1s</sub>とN<sub>1s</sub>/C<sub>1s</sub>の値が増加する一方で, F<sub>1s</sub>/C<sub>1s</sub>は減少した. さらに, すべての強度比はグラフト量0.7mmol/g付近でほぼ一定になったことから, グラフト量0.7mmol/g付近でePTFEフィルム表面がPDMAEMAグラフト鎖で覆われたことがわかった. 一方, 一定となった時の強度比O<sub>1s</sub>/C<sub>1s</sub>とN<sub>1s</sub>/C<sub>1s</sub>はそれぞれ約0.22, 0.08であり, DMAEMAの組成比O/C=0.25, N/C=0.125より低かったことから, 基質とPDMAEMA鎖が混在した層が形成したと考えられる.

次にCr(VI)イオン吸着のグラフト量依存性を検討した. グラフト量に対するCr(VI)イオンの吸着容量と吸着速度を図1に示す. 吸着容量はグラフト量とともに増加した. また, 吸着速度はグラフト量とともに上昇し, グラフト量0.7mmol/g付近で最大値を示した. また, DMAEMAグラフト鎖1g当たりのCr(VI)イオン吸着量を算出するとグラフト量に対して一定の値を示した後, 低下した.

Kinetic analysis of adsorption of Cr(VI) ions on expanded PTFE film  
photografted with a cationic monomer

Hidehobu KIYOKAWA, Yuji KIMURA and Kazunori YAMADA

Table 1 Kinetic parameters calculated by pseudo-first order and pseudo-second order models for adsorption of Cr(VI) ions on ePTFE-g-PDMAEMA films with different grafted amounts prepared at 1.5 M in a 0.20 mM K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> solution at pH 3.0

| G        | Q <sub>exp</sub> | t <sub>1/2</sub> | Pseudo first order |                |                |            | Pseudo second order |                |                |            |
|----------|------------------|------------------|--------------------|----------------|----------------|------------|---------------------|----------------|----------------|------------|
|          |                  |                  | Q <sub>cal</sub>   | k <sub>1</sub> | r <sup>2</sup> | Time range | Q <sub>cal</sub>    | k <sub>2</sub> | r <sup>2</sup> | Time range |
| (mmol/g) | (mmol/g)         | (min)            | (mmol/g)           | (1/min)        | (-)            | (min)      | (mmol/g)            | (g/mmol · min) | (-)            | (min)      |
| 0.20     | 0.044            | 1.2              | 0.031              | 0.3666         | 0.9703         | 5          | 0.044               | 16.6           | 0.9993         | 15         |
| 0.36     | 0.087            | 1.6              | 0.081              | 0.4043         | 0.9868         | 8          | 0.093               | 11.0           | 0.9997         | 15         |
| 0.48     | 0.088            | 1.9              | 0.086              | 0.3956         | 0.9903         | 10         | 0.097               | 8.09           | 0.9995         | 12         |
| 0.77     | 0.133            | 3.3              | 0.149              | 0.2811         | 0.9942         | 10         | 0.142               | 4.18           | 0.9959         | 30         |
| 0.88     | 0.187            | 4.0              | 0.213              | 0.2111         | 0.9962         | 10         | 0.203               | 2.82           | 0.9989         | 22         |
| 1.2      | 0.236            | 5.3              | 0.267              | 0.1687         | 0.9996         | 30         | 0.246               | 2.11           | 0.9969         | 50         |
| 1.6      | 0.262            | 7.7              | 0.307              | 0.1528         | 0.9969         | 28         | 0.277               | 1.69           | 0.9989         | 40         |

Q<sub>exp</sub>: experimental adsorption capacity, Q<sub>cal</sub>: calculated adsorption capacity, t<sub>1/2</sub>: the time required to reach the half of equilibrium adsorption capacity

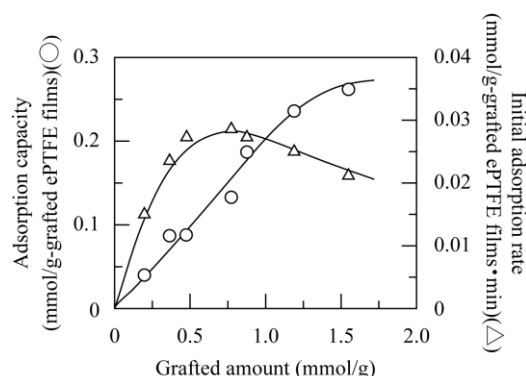


Figure 1 The effect of grafted amount on adsorption of Cr(VI) ions on ePTFE-g-PDMAEMA films prepared at 1.5 M and pH 8.0 in a 0.20 mM K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> solution at pH 3.0 and 30°C.

吸着速度の低下は、高グラフト量ではグラフト層が厚くなり、グラフト層内部のCr(VI)イオンの拡散性が低下したためと考えられる。さらに、Cr(VI)イオンの吸着において擬一と擬二次動力学式による解析を行った。擬一、二次における吸着容量や速度定数、相関係数、測定時間範囲を表1にまとめた。擬二次動力学式において吸着容量は実験値と計算値がほぼ一致した。また、擬二次動力学式では擬一次よりも長い測定時間範囲内(0~60分)で関係式が成り立ち、高い相関性を示した。吸着過程は擬一次よりも擬二次動力学式の方が高い相関性を示したことから、擬二次動力学式に従うことがわかった。このことから、ePTFE-g-PDMAEMAフィルムに

おけるCr(VI)イオンの吸着は化学反応に伴った吸着であることがわかった。また、平衡吸着量の50%に達するのに要する時間であるt<sub>1/2</sub>や速度定数k<sub>2</sub>はポリエチレンフィルムで作製された吸着剤[2]と比較をすると、グラフト量1.0mmol/g以上でt<sub>1/2</sub>はより低い値を、k<sub>2</sub>はより高い値を示したため、より吸着速度が速いということがわかった。

#### 【結論】

本研究ではプラズマ処理をしたePTFEフィルムにDMAEMAを光グラフト重合することで、グラフト鎖を導入し、Cr(VI)イオンの吸着を行った。ePTFE-g-PDMAEMAフィルムのXPS表面分析の結果、グラフト鎖が導入されていることがわかった。また、吸着過程は擬二次動力学式に対して高い相関性を示したことから、擬二次動力学式に従うことがわかった。

今後は濃度や温度などの条件を変えてCr(VI)イオンに対する吸着挙動の評価やePTFE-g-PDMAEMAフィルムの作製条件を変え、吸着における最適な条件を検討する。

#### 【参考文献】

- [1] Z. Kong, X. Wu, J. Wei, H. Zhang, L. Cui, *J. Polym. Res.*, **23**, 199-207 (2016).
- [2] H. Asamoto, Y. Kimura, Y. Ishiguro, H. Minamisawa, K. Yamada, *J. Polym. Sci.*, **133**, app. #43360 (2016).
- [3] M. Tachi, Y. Kimura, K. Yamada, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **28**, 449-454 (2015).