

## 汎用高分子材料の表面改質と水環境中からの重金属除去への応用

日大生産工(院) ○北尾嘉章

日大生産工 木村悠二 朝本紘充 山田和典 南澤宏明

## 【緒論】

汎用高分子材料は安価で製造でき、その多くが耐薬品性に優れるなどの理由で化学的改質をすることで工業的な応用が可能となる。表面改質によって材料の力学的特性を維持したまま特定の官能基を導入することで、接着性や吸着性などの付与を可能とする[1,2]。近年、Cr(VI)、Cd(II)、Hg(II)などの重金属イオンによる水質汚染が懸念されている中で、特に電気めっきや塗料などに必要不可欠なCr(VI)は、人体への高い有毒があることからその除去が求められている。除去法として凝集沈殿、電気浸透法などが挙げられるが、吸着法が低コストで高い除去効果に期待できることに着目し、先行研究でメタクリル酸-2-(ジメチルアミノ)エチル(DMAEMA) (図1)を表面グラフト重合したポリエチレン(PE)板が、高い吸着量を示すことを明らかにした[2]。そこで、本研究では基質としてPEメッシュに代え、回分式でDMAEMAグラフト化PE(PE-g-PDMAEMA)メッシュのCr(VI)イオン吸着のグラフト量、初期pHおよび温度依存性に加えて脱着による反復利用性を評価した。また、アルキル鎖長の異なるヨードアルカン(CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>I)によるPDMAEMA鎖の四級化による吸着量の向上を検討した。これらの結果は流通式でのCr(VI)除去を目指した本研究の今後に向けた基礎的な知見を得る上で重要である。

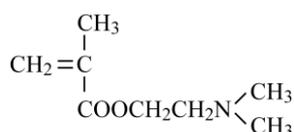


Fig. 1 The structure of DMAEMA monomer.

## 【実験方法および測定方法】

## (DMAEMAの光グラフト重合と四級化)

増感剤であるベンゾフェノン(BP)を溶解した0.5w/v%のアセトン溶液に浸漬することでPEメッシュ(長さ:7.0cm, 幅:3.0cm)表面にBPを塗布した。濃HClでpHを8.0に調整した1.0MのDMAEMA水溶液にBPを塗布したPEメッシュを浸漬させ、60°Cで紫外線を照射することでPE-g-

PDMAEMAメッシュを調製した。十分に洗浄後、PE-g-PDMAEMAメッシュの含水量を30°Cで測定した。さらにPE-g-PDMAEMAメッシュをアルキル鎖長の異なるヨードアルカンのアセトニトリル溶液に浸漬させ、30°Cで濃度と反応時間を調整することで種々の四級化率の試料を調製した。

## 〈ATR-FTIRとXPSによる表面分析〉

全反射型フーリエ変換赤外分光計 FT/IR-4100を用いてPE-g-PDMAEMAと四級化PE-g-PDMAEMA(PE-g-QPDMAEMA)メッシュのIRスペクトルを、X線光電子分光分析装置 ESCA3400を用いてC1s, O1s, N1s, Cl2p, I3dのスペクトルを測定することでグラフト重合と四級化反応の進行を確認した。

## 〈Cr(VI)イオンの吸脱着〉

PE-g-PDMAEMAメッシュを浸漬した初期濃度0.2mMのK<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>水溶液の吸光度を経時的に測定することで、Cr(VI)イオン吸着のグラフト量、初期pHおよび温度依存性を評価した。さらに、Cr(VI)イオンを吸着したPE-g-PDMAEMAメッシュを0.5MのNaCl、0.1MのNH<sub>4</sub>Clおよび0.5mMのNaOH水溶液に浸漬させてCr(VI)イオンの脱着性を評価した。また、PE-g-QPDMAEMAメッシュにおいては四級化反応に使用したヨードアルカンのアルキル鎖長と四級化率の吸着への効果を評価した。

## 【結果および考察】

DMAEMAのグラフト量は紫外線照射時間とともに増加し、照射時間を変えることで異なるグラフト量のPE-g-PDMAEMAメッシュを作製した。PE-g-PDMAEMAメッシュの含水性はグラフト量の増加とともに上昇するとともに、グラフト量約2.0mmol/g以上で上昇が顕著となったことから、PDMAEMAグラフト層の形成がPEの疎水性を低下させ、高い吸水性を付与したと考えられる。図2に(a) 未処理PE, (b) PE-g-PDMAEMA(グラフト量=2.6mmol/g)および(c) ヨードメタンで四級化したPE-g-PDMAEMA(四級化率=90.6%)メッシュのIRスペクトルを示す。(a), (b)および(c)のIRスペクトルから、PE由来のC-Hに帰属する2916と2849 cm<sup>-1</sup>ピークに加えて(b)ではDMAEMA構造中の

Surface Modification of a Generally Used Polymer Materials and Their Application to Removal of Heavy Metal from Water Environment

Yoshinori KITAO, Yuji KIMURA, Hiromichi ASAMOTO, Kazunori YAMADA,  
and Hiroaki MINAMISAWA

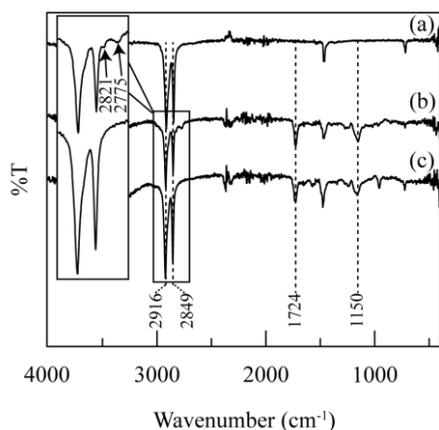


Fig. 2 FTIR spectra of (a) ungrafted PE, (b) PE-g-PDMAEMA, and (c) PE-g-PDMAEMA quaternized with iodomethane.

C=OとC-Nに帰属する1724と1150  $\text{cm}^{-1}$ のピークが現れ、XPS分析の結果から $\text{N}_{1s}$ スペクトルに(-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)に帰属するピークが399eV付近に検出されたことからDMAEMAがグラフト重合したことを確認した。また、(c)のIRスペクトルでは2821と2775  $\text{cm}^{-1}$ のピークが消失し、XPS分析の結果から $\text{N}_{1s}$ スペクトルに(-N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)に由来するピークが401eV付近に検出されたとともに、NaOH水溶液中に浸漬させてもこのピークが消失しなかったことから、ジメチルアミノ基が四級化され強電解質である第四級アンモニウム塩型になったことを確認した[3]。

pH3.0, 30°CでのPE-g-PDMAEMAメッシュのCr(VI)イオン吸着量は、図3に示すようにグラフト量2.6mmol/gで最大値を示し、最大吸着量約1.6mmol/g-PDMAEMAは結合比24%に相当した。このグラフト量で初期pHと温度依存性を検討すると、吸着量は初期pH3.0で最大値を示した。また、温度に対して吸着量はほぼ一定であったが、吸着速度は温度に対して上昇することがわかった。pH3.0, 30°Cでの吸着挙動を擬一次と擬二次動力学式を用いて解析すると、吸着過程は擬二次動力学式に対してより高い相関性を示したことに加えてLangmuir吸着等温式に対してより高い相関係数を示したことから、PE-g-PDMAEMAメッシュへのCr(VI)イオン吸着は、pH3.0の溶液中で主に存在する $\text{HCrO}_4^-$ イオンとプロトン化したジメチルアミノ基が静電的相互作用によって1:1で結合することによって進行すると考えられる[4]。pH3.0, 30°CでCr(VI)イオンを吸着したPE-g-PDMAEMAメッシュを0.5MのNaCl, 0.1MのNH<sub>4</sub>Clおよび0.5mMのNaOH水溶液に浸漬させるといずれの溶離液においても吸着したCr(VI)イオンの90%以上が短時間で脱着し、特にNaClとNH<sub>4</sub>Cl水溶液ではほぼ完全に脱着が進行した。また、いずれの溶離液においても90%以上の脱着率で繰り返し5回の吸脱着を行うことができた。

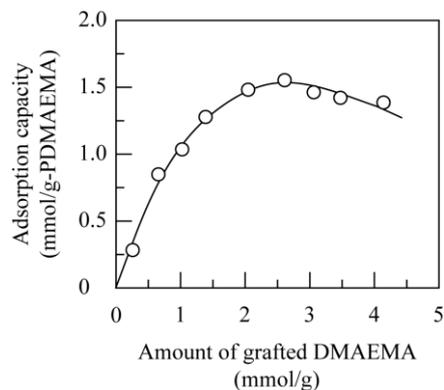


Fig. 3 The adsorption capacity of PE-g-PDMAEMA meshes with different grafted amounts at pH 3.0 and 30°C.

グラフト量2.6mmol/gのPE-g-PDMAEMAメッシュに対し四級化反応させると導入されたアルキル鎖の長さや四級化率が増加するほどCr(VI)イオン吸着量は増加し、ヨードヘブチル(CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>I)で四級化すると、四級化率78.5%において結合比が約2倍増加したことから、ジメチルアミノ基の四級化による吸着量の上昇が期待でき、強電解質化によってグラフト鎖の自由体積が大きくなることでCr(VI)イオン吸着量が増加することが示唆された。

#### 【結論】

DMAEMAをPEメッシュ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。PE-g-PDMAEMAメッシュの初期pH3.0, 30°Cでの吸着量はグラフト量2.6mmol/gで最大となり擬二次動力学式と吸着等温式による解析から、プロトン化したジメチルアミノ基と $\text{HCrO}_4^-$ イオン間でのイオン結合によって吸着が進行すると考えられる。また、Cr(VI)を吸着したPE-g-PDMAEMAメッシュを種々の溶離液を使用したことで脱着でき、反復利用できることがわかった。さらに、PDMAEMAグラフト鎖中のジメチルアミノ基の四級化により、吸着量が増加することがわかったので、四級化率と吸着量の関係を定量的に評価するとともに、流通式での実験を行う予定である。

#### 【参考文献】

- [1] J. Chen, K. Du, X. Chen, Y. Li, J. Huang, Y. Wu, C. Yang, X. Xia, *Appl. Surf. Sci.*, **489**, 392-402 (2019).
- [2] K. Yamada, Y. Ishiguro, Y. Kimura, H. Asamoto, H. Minamisawa, *Environ. Technol.*, **40**, 855-869 (2019).
- [3] Z. Fang, J. P. Kennedy, *J. Polym. Sci.*, **40**, 3679-3691 (2002).
- [4] H. J. Park, L. L. Tavlarides, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **47**, 3401-3409 (2008).