

ジメチルアミノ基グラフト鎖を化学結合したポリエチレンメッシュの Cr(VI)イオン吸着への応用と四級化の効果

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】

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, 高い酸化力を持ち発がん性があることから, その除去が求められている[1]. 除去法として凝集沈殿や電気浸透法などが利用されているが, 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)を光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, 本研究では基質を比表面積の大きいPEメッシュに代え, Cr(VI)イオン吸着の初期pH, 温度およびグラフト量依存性を評価した. さらに, アルキル鎖長の異なるヨードアルカン(CH₃(CH₂)_nI)によるPDMAEMA鎖の四級化による吸着量の向上を検討した.

【実験方法および測定方法】

〈DMAEMAの光グラフト重合と四級化〉

濃塩酸でpHを8.0に調整した1.0MのDMAEMA水溶液に増感剤であるベンゾフェノン塗布したPEメッシュ(長さ: 7.0cm, 幅: 3.0cm)を浸漬させ, 60°Cで紫外線を照射することでDMAEMAをPEメッシュにグラフト重合した. 得られたDMAEMAグラフト化PE(PE-g-PDMAEMA)メッシュを0.1~0.5Mのヨードアルカン/アセトニトリル溶液に浸漬させ, 30°Cで反応させることでジメチルアミノ基を四級化した. DMAEMAの光グラフト重合および四級化反応の反応機構を図1に示す. DMAEMAの光グラフト重合と四級化反応の

進行は, 全反射型フーリエ変換赤外分光計FT/IR-4100によるIRスペクトルとX線光電子分光分析装置ESCA3400によるC1s, O1s, N1s, Cl2pおよびI3dスペクトルの測定によって評価した.

〈Cr(VI)イオンの吸着〉

PE-g-PDMAEMAメッシュを0.20mMのK₂Cr₂O₇水溶液に浸漬させ, 波長338.2nmでの吸光度を測定することでCr(VI)イオン吸着性を評価した. また, 四級化PE-g-PDMAEMA(PE-g-QPDMAEMA)メッシュでは四級化反応によって導入したアルキル鎖長と四級化率のCr(VI)イオン吸着への効果を評価した.

【結果および考察】

DMAEMAグラフト量は紫外線照射時間とともに増加したので, 照射時間を変えることでグラフト量を調整した. 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し, 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高い吸水性を付与したと考えられる. また, 種々のPE-g-QPDMAEMAメッシュは, ヨードアルカン/アセトニトリル溶液の濃度と反応時間を調整することで四級化率の異なる試料を調製した. 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(CH₃I)で四級化したPE-g-PDMAEMA(四級化率=90.6%)メッシュのC1s, O1sおよびN1sスペクトルを示す. PE-g-PDMAEMAメッシュのXPS分析の結果からN1sスペクトルに(-N(CH₃)₂)に帰属するピークが399eVに検出され, IRスペクトルからはDMAEMA構造

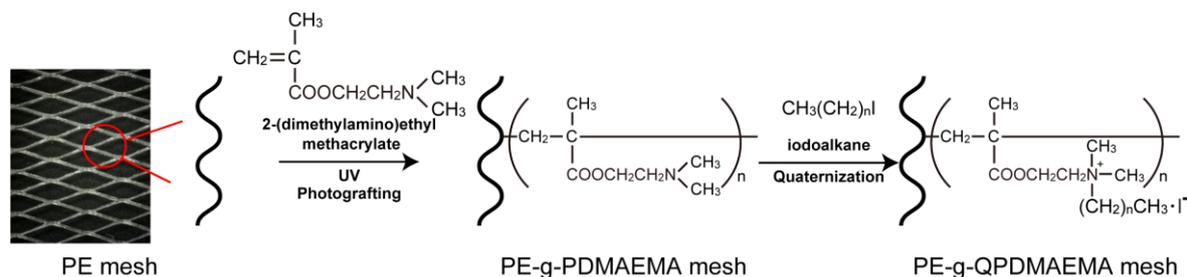


Fig. 1 Photografting of DMAEMA onto PE meshes and their subsequent quaternization with iodoalkanes.

Application of Polyethylene Meshes Bearing Grafted Chains with Dimethylamino Groups to Cr(VI) ion Adsorption and Effect of Quaternization

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

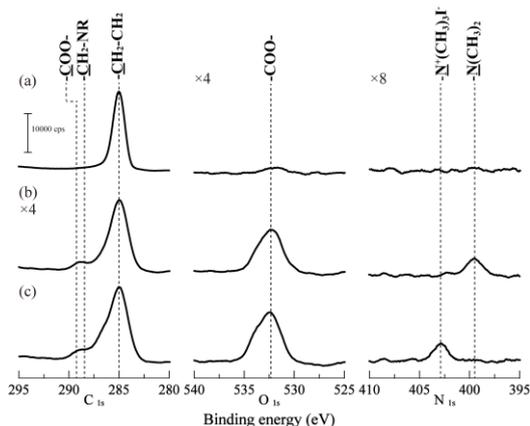


Fig. 2 The XPS spectra of carbon (C1s), oxygen (O1s), nitrogen (N1s) for (a) ungrafted PE, (b) PE-g-PDMAAEMA, and (c) iodomethane-quaternized PE-g-PDMAAEMA meshes.

中のC=Oと-C-Nに帰属する1724と1150 cm^{-1} のピークが現れたことからDMAEMAがグラフト重合したことを確認した。また、ヨードメタンで四級化したPE-g-PDMAAEMAメッシュのXPS分析の結果からN1sスペクトル中に(-N⁺(CH₃)₃)に由来するピークが約403eVにシフトした。そして、NaOH水溶液中に浸漬させてもこのピークは消失せず、さらにIRスペクトルでは2821と2775 cm^{-1} のピークが消失したことから、ジメチルアミノ基が四級化されたことが確認できた[3,4]。

pH3.0, 30°CでのPE-g-PDMAAEMAメッシュのCr(VI)イオン吸着容量は、グラフト量2.6mmol/gで0.45mmol/g-grafted PE meshが得られ、最大吸着容量1.6mmol/g-PDMAAEMAは結合比0.24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で最大となった。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した。この条件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て従った。さらに、Langmuir吸着等温式が高い相関係数で成立したことから、PE-g-PDMAAEMAメッシュへのCr(VI)イオン吸着は、pH3.0で主に存在するHCrO₄⁻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。

グラフト量2.6mmol/gのPE-g-QPDMAAEMAメッシュの導入したアルキル鎖長に対する吸着容量は、図3に示すようにジメチルアミノ基をヨードヘプタン(CH₃(CH₂)₆I)で四級化させると四級化率63.3%で最大値となり、吸着容量0.65mmol/g-grafted PE meshが得られた。また、結合比は0.45となり四級化前と比較して約1.9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容量の上昇が明らかとなり、四級化によって導入されたアルキル鎖が長いとグラフト鎖の自由体積が大

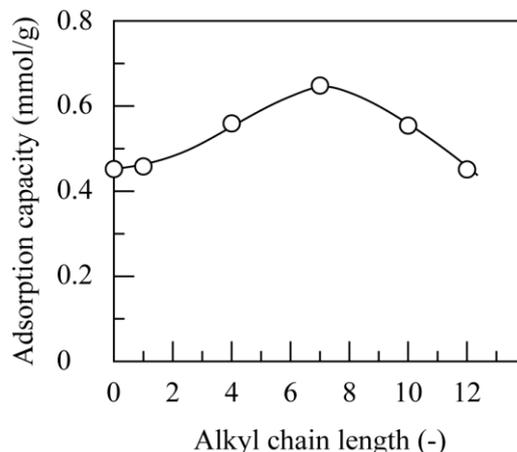


Fig. 3 Change in the adsorption capacity of PE-g-QPDMAAEMA meshes with different alkyl chain lengths in a 0.20 mM K₂Cr₂O₇ solution at pH 3.0 and 30°C. (Degree of quaternization = 65%)

きくなることでCr(VI)イオン吸着容量が増加するが、導入したアルキル鎖が長すぎると疎水性の影響により、吸着容量が低下すると考えられる。

【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。種々のPE-g-QPDMAAEMAメッシュは、ヨードアルカン/アセトニトリル溶液の濃度と反応時間を調整することで四級化率の異なる試料を調製した。XPSとIR分析によってPE表面へDMAEMAのグラフト重合と四級化反応が進行したことが明らかとなった。PE-g-PDMAAEMA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HCrO₄⁻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、PDMAAEMAグラフト鎖中のジメチルアミノ基の四級化により、吸着容量が増加することがわかったので、四級化率と吸着容量の関係を定量的に評価するとともに、流通式での利用が期待できる。

【参考文献】

- [1] J. Zhou, Y. Wang, J. Wang, W. Qiao, D. Long, L. Ling, *J. Colloid Interface Sci.*, **462**, 200-207 (2016).
- [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] Y. Kitao, R. Kuramochi, Z. Ma, Y. Kimura, H. Asamoto, H. Minamisawa, K. Yamada, *Trans. Mat. Res. Soc. Jpn.*, **45**, 23-30 (2020).