

メタクリル酸とメタクリル酸ジメチルアミノエチルを2段階グラフト重合したポリエチレン板による六価クロムイオンの吸着除去

日大生産工(院) ○矢部 昭彦

日大生産工 山田 和典 木村 悠二 朝本 紘充 南澤 宏明

緒論

六価クロム(Cr(VI))イオンは顔料や塗料など多くの産業で用いられる一方、強い酸化力を有し発がん性物質であるので[1]、その除去が求められている。Cr(VI)の除去法として操作が比較的容易で、高い除去効果が期待できる点から吸着法を選んだ。Cr(VI)は酸性溶液中でアニオン種として存在するので、既往の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-g-PDMAEMA)板がCr(VI)イオンの吸着に有効に利用できることを明らかにしている[2]。さらに、PE板とPDMAEMAグラフト層の間にポリメタクリル酸-2-ヒドロキシエチル[3]やポリメタクリルアミドの中間グラフト層を導入することで、Cr(VI)イオンの吸着量を上昇することを明らかにした。本研究では、メタクリル酸(MAA)がPE板にグラフト重合しやすいこととMAAグラフト化PE板が他の親水性モノマーをグラフトしたPE板に比べて高い含水性を示すことに着目し、MAAとDMAEMAを二段階グラフト重合したPE((PE-g-PMAA)-g-PDMAEMA)板のCr(VI)イオンの平衡吸着量および吸着初速度からグラフト量依存性を評価する。

実験方法

<二段階光グラフト重合>

濃度0.5w/v%のベンゾフェノン(BP)アセトン溶液を用いてBPを塗布したPEを1.0 MのMAA水溶液中に浸漬し、60℃で紫外線を照射することPE板にMAAを光グラフト重合した。

PE-g-PMAA板にBP溶液を塗布した後、濃塩酸でpHを8.0に調整した1.0MのDMAEMA溶液に浸漬し、上記と同様の操作でDMAEMAを光グラフト重合した。

<XPSによる表面測定>

X線光電子分光分析装置(XPS)を用い、C1s, O1s および N1s スペクトルから PMAA と PDMAEMA グラフト層の形成を確認した。

<含水量測定>

30℃で(PE-g-PMAA)-g-PDMAEMA板を純水

に浸漬し、膨潤前後の重量変化から含水量を算出した。

<Cr(VI)吸着>

(PE-g-PMAA)-g-PDMAEMA板を30℃, pH3.0で濃度0.20mMのK₂Cr₂O₇水溶液に浸漬し、波長338.2nmでの吸光度から吸着量を算出した。

実験結果および考察

グラフト量20, 40, 60及び80μmol/cm²のPE-g-PMAA板を調製し、これにDMAEMAをグラフト重合した。PE, PE-g-PMAA(G_{MAA}=80μmol/cm²)および(PE-g-PMAA)-g-PDMAEMA(G_{MAA}=80μmol/cm², G_{DMAEMA}=12μmol/cm²)板のC1s, O1sおよびN1sスペクトルを図1に示す。PE-g-PMAA板ではカルボキシル基に由来する289eVのピークが観察され、さらにDMAEMAをグラフト重合すると、さらにN1sピークが観察されたことから、PE-g-PMAA板にDMAEMAがグラフト重合したことを確認した。

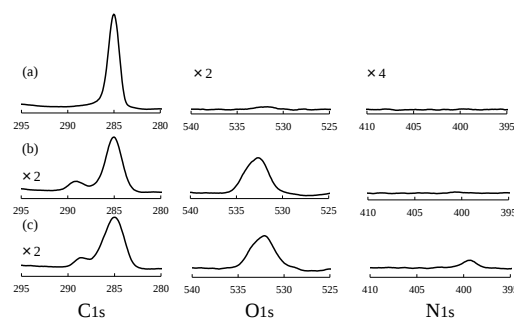


Figure 1 The XPS high-resolution spectra of C_{1s}, O_{1s}, and N_{1s} for (a) PE, (b) PE-g-PMAA and (c) (PE-g-PMAA)-g-PDMAEMA plates.

(PE-g-PMAA)-g-PDMAEMA 板の DMAEMA グラフト量に対する含水量の変化を図2に示す。DMAEMAグラフト量が約4~5μmol/cm²以上になると、含水量が急激に上昇し、MAAグラフト量が多いほど、高い含水量が得られたことから、膨潤状態においてグラフト層内でPDMAEMAグラフト鎖は高い運動性をもつと考えられる。

DMAEMAグラフト量に対する吸着容量の変化をグラフト化板1g当たりとして図3(a)に、

Adsorptive removal of hexavalent chromium ions by polyethylene plates grafted with methacrylic acid and dimethylamionethyl methacrylate in two-step procedure

Akihiko YABE, Kazunori YAMADA, Yuji KIMURA, Hiromichi ASAMOTO and Hiroaki MINAMISAWA

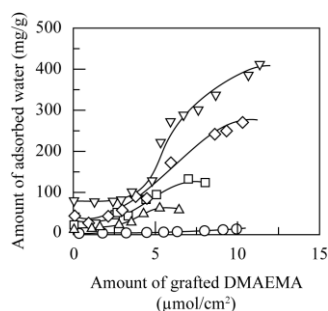


Figure 2 Changes in the amount of absorbed water with the amount of grafted DMAEMA for the PE-g-PDMAEMA (○) and (PE-g-PMMA)-g-PDMAEMA plates with G_{MAA} of 20 (△), 40 (□), 60 (◇), and 80 (▽) $\mu\text{mol}/\text{cm}^2$.

PDMAEMAグラフト量1g当たりとして図3(b)に示す。図3(a)より吸着容量はDMAEMAグラフト量の増加とともに増加し、DMAEMAグラフト量が一定であってもMAAグラフト量が多いほど高い吸着容量を示した。これは、PMMAグラフト層はCr(VI)イオンの吸着には関与しないが、中間グラフト層として導入することで図2に示したようにグラフト層全体の含水性が向上し、PDMAEMAグラフト鎖によるCr(VI)イオン吸着が起りやすくなったことを示す。また、図3(b)に示すように、PDMAEMAグラフト量1g当たりとして吸着容量を表すと、DMAEMAグラフト量に対して最大値を示し、MAAグラフト量が高いほど最大値は高い値を示した。最大値を示した $G_{MAA}=80\mu\text{mol}/\text{cm}^2$ 、 $G_{PDMAEMA}=4.6\mu\text{mol}/\text{cm}^2$ の(PE-g-PMMA)-g-PDMAEMA板での吸着容量は結合比=0.483に相当し、グラフト鎖中のジメチルアミノ基の48.3%がCr(VI)イオンの吸着に関与していることを示す。この値はPE-g-PDMAEMA板で得られた最大値の2.48倍であり、PMMAグラフト層の導入がCr(VI)イオンの吸着の向上に有効に作用したことを示す。

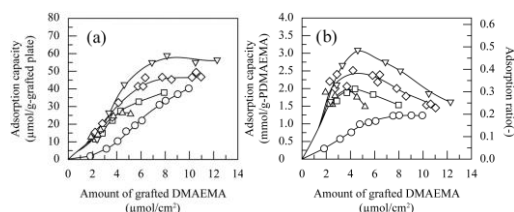


Figure 3 Changes in the adsorption capacity in (a) $\mu\text{mol}/\text{g}$ -grafted plate and (b) mmol/g -PDMAEMA with the amount of grafted DMAEMA for adsorption of Cr(VI) ions on PE-g-PDMAEMA (○) and (PE-g-PMMA)-g-PDMAEMA plates with G_{MAA} of 20 (△), 40 (□), 60 (◇), and 80 (▽) $\mu\text{mol}/\text{cm}^2$ in a 0.20 mM $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ solution at pH 3.0 and 30°C.

次に、初期段階での浸漬時間に対する吸着量の増加に対する関係から吸着初速度を計算し、DMAEMAグラフト量に対する関係を図4に示す。吸着初速度はDMAEMAグラフト量の増加

とともに上昇し、またMAAグラフト量が多いほど高い値を示した。しかし、高DMAEMAグラフト量では、グラフト層内部に位置するプロトン化したジメチルアミノ基も吸着に関与するため、吸着初速度が低下したと考えられる。しかし、図3と4を比較すると、 $G_{MAA}=80\mu\text{mol}/\text{cm}^2$ の(PE-g-PMMA)-g-PDMAEMA板では $G_{PDMAEMA}=4\sim 5\mu\text{mol}/\text{cm}^2$ で、高い初速度で高い吸着容量を得ることがわかり、PMMA中間グラフト層の形成がCr(VI)イオン吸着を増加させる上で有効な手段であると考察できる。

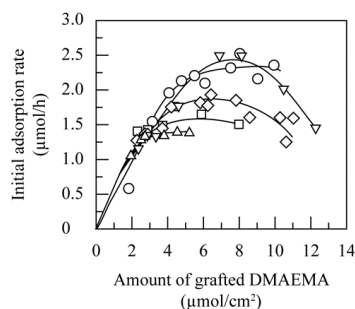


Figure 4 Changes in the initial adsorption rate with the amount of grafted DMAEMA for adsorption of Cr(VI) ions on PE-g-PDMAEMA (○) and (PE-g-PMMA)-g-PDMAEMA plates with G_{MAA} of 20 (△), 40 (□), 60 (◇), and 80 (▽) $\mu\text{mol}/\text{cm}^2$ in a 0.20 mM $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ solution at pH 3.0 and 30°C.

結論

PMMAグラフト層を中間グラフト層として導入することでグラフト層全体の含水性が向上し、PDMAEMAグラフト鎖によるCr(VI)イオン吸着が起りやすくなりDMAEMAグラフト量が一定であってもMAAグラフト量が多いほど高い吸着容量を示した。また、吸着容量の最大値を示した $G_{MAA}=80\mu\text{mol}/\text{cm}^2$ 、 $G_{PDMAEMA}=4.6\mu\text{mol}/\text{cm}^2$ の(PE-g-PMMA)-g-PDMAEMA板での吸着容量は結合比=0.483に相当し、PE-g-PDMAEMA板で得られた最大値の2.48倍であり、PMMAグラフト層の導入がCr(VI)イオンの吸着の向上に有効に作用した。また初速度はMAAグラフト量が多いほど高い値を示した。

参考文献

- [1] D. Mohan, C. U. Pittman Jr., *J. Hazard. Mater.*, **B137**, 762-811 (2006).
- [2] H. Asamoto, Y. Kimura, Y. Ishiguro, H. Minamisawa, K. Yamada, *J. Appl. Polym. Sci.*, **133**, DOI:10.1002/app.43360 (2016).
- [3] K. Yamada, Y. Ishiguro, Y. Kimura, H. Asamoto, H. Minamisawa, *Environ. Technol.*, **40**, 855-869 (2019).