

二段階グラフト重合によってアミノ基含有高分子鎖を導入した ポリエチレン板による六価クロムイオンの除去

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。既往の研究でポリエチレン(PE)板とポリメタクリル酸-2-ジメチルアミノエチル(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)吸着量を上昇した[2,3]。本研究では、メタクリル酸(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て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からPMAAによる二段階グラフト重合の効果を検討する。

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)アセトン溶液に浸漬することでBPを塗布したPE板を1.0MのMAA水溶液中に浸漬し、60°Cで紫外線を照射しPE板にMAAを光グラフト重合した。PMAAグラフト化PE(PE-g-PMAA)板にBP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、上記と同様の手順で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)を用いて、PE-g-PMAAと(PE-g-PMAA)-g-PDMAEMA板のC1s、O1sおよびN1sスペクトルを測定した。

< n_{water}の測定>

30°CでPE-g-PMAA板を純水に浸漬し、膨潤前後の重量変化からMAAセグメント1個当たり割りあてられた水分子の数であるn_{water}を算出した。

<Cr(VI)吸着>

(PE-g-PMAA)-g-PDMAEMA板を30°C、pH3.0で

濃度0.20mMのK₂Cr₂O₇水溶液に浸漬し、波長338.2nmでの吸光度からグラフト化PE板1gとPDMAEMA1g当たりの吸着量を算出した。

結果および考察

グラフト量20, 40, 60及び80μmol/cm²のPE-g-PMAA板に、異なるDMAEMAをグラフト重合した。PEとPE-g-PMAA(G_{MAA}=80μmol/cm²), (PE-g-PMAA)-g-PDMAEMA(G_{MAA}=80μmol/cm², G_{DMAEMA}=12.19μmol/cm²)板のC1sとO1s, N1sのスペクトルを図1に示す。PE-g-PMAA板ではカルボキシル基に由来する289 eV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PDMAEMAがグラフト重合したことを確認した。

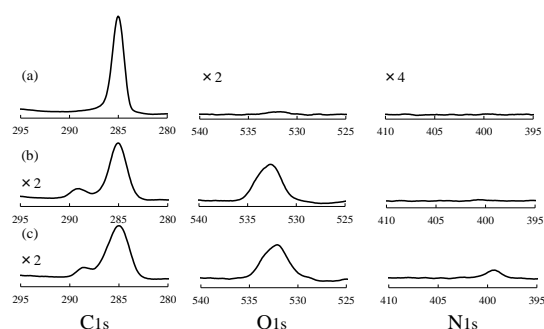


Figure 1 The XPS high-resolution spectra of C_{1s}, O_{1s}, and N_{1s} for (a) PE, (b) PE-g-PMAA and (c) (PE-g-PMAA)-g-PDMAEMA plates.

PE-g-PMAA板のPMAAグラフト量に対するn_{water}の変化を図2に示す。n_{water}はPMAAグラフト量の増加とともに増加したがPMAAグラフト量60μmol/cm²以上では一定になった。このことから、PMAAグラフト量60μmol/cm²以上でPE板がPMAAグラフト層に覆われていると考えられる。

(PE-g-PMAA)-g-PDMAEMA板のPDMAEMAグラフト量に対するグラフト化PE板当たりの吸着量を図3(a)に、PDMAEMA当たりの吸着量を図3(b)に示す。図3(a)より吸着容量はPDMAEMAグラフト量の増加とともに増加し、PDMAEMAグラフト量が一定であっても

Removal of hexavalent Chromium ions by polyethylene plates with amino group-containing polymer chains prepared by Two-step grafting

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

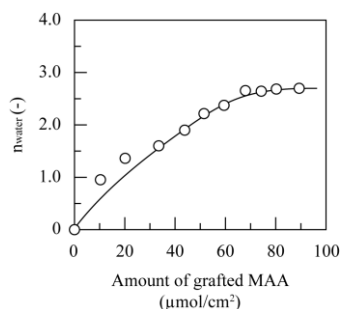


Figure 2 Change in the amount of the amount of n_{water} value with the amount of grafted MAA for the PE-g-PMAA plates.

PMAAグラフト量が多いほど高い吸着容量を示した。これは、PMAA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し図2に示したようにPMAAグラフト層により n_{water} が向上すると、PDMAEMA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がCr(VI)イオン吸着するようになったことを示す。また、PMAAグラフト量60と80 $\mu\text{mol}/\text{cm}^2$ のPMAAの n_{water} の変化が少ないため、吸着量に変化がなかったと考えられる。また、図3(b)に示すように、PDMAEMAグラフト量1g当たりの吸着容量はPDMAEMA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 $G_{MAA}=80\mu\text{mol}/\text{cm}^2$ 、 $G_{DMAEMA}=3.5\mu\text{mol}/\text{cm}^2$ の(PE-g-PMAA)-g-PDMAEMA板の吸着容量は結合比=0.330に相当し、グラフト鎖中のジメチルアミノ基の33.0%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1.69倍であり、PMAA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。

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、PDMAEMAグラフト量に対する関係を図4に示す。吸着初速度はPDMAEMAグラフト量の増加とともに上昇し、またPMAAグラフト量が多いほど高い値となった。しかし高PDMAEMA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、PMAAをグラフト重合したことで吸着初速度が低下したと考えられる。

結論

PMAA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グラフト層内部に位置するプロトン化したジメチルアミノ基が吸着に関与することでPDMAEMAグラフト量が一定であってもPMAAグラフト量が多いほど高い吸

着量を示した。また、吸着容量の最大値を示した(PE-g-PMAA)-g-PDMAEMA板での吸着容量は結合比=0.330に相当し、PE-g-PDMAEMA板で得られた最大値の1.69倍であり、PMAAグラフト層の導入がCr(VI)イオンの吸着量の向上に有効な手段であると考察する。

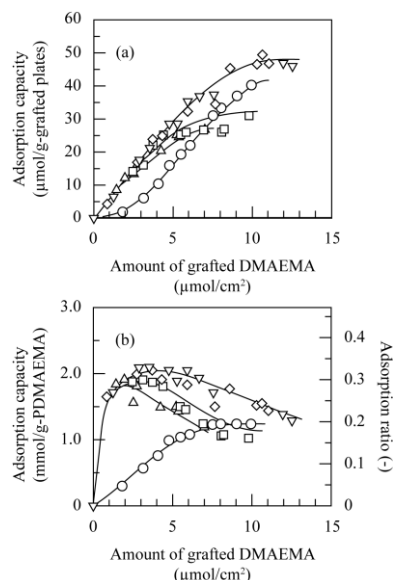


Figure 3 Changes in the adsorption capacity in (a) $\mu\text{mol}/\text{g}$ -grafted plate and (b) mmol/g -PDMAEMA with the amount of grafted DMAEMA for adsorption of Cr(VI) ions on PE-g-PDMAEMA (\circ) and (PE-g-PMAA)-g-PDMAEMA plates with G_{MAA} of 20 (\triangle), 40 (\square), 60 (\diamond), and 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.

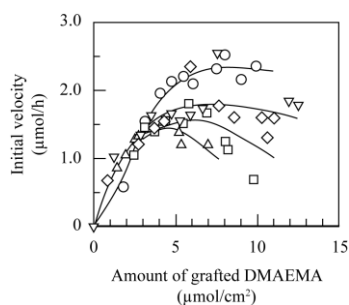


Figure 4 Changes in the initial adsorption rate with the amount of grafted DMAEMA for adsorption of Cr(VI) ions on PE-g-PDMAEMA (\circ) and (PE-g-PMAA)-g-PDMAEMA plates with G_{MAA} of 20 (\triangle), 40 (\square), 60 (\diamond), and 80 (∇) $\mu\text{mol}/\text{cm}^2$ in a 0.20 mM $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$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

参考文献

- [1] D. Mohan, C. U. Pittman Jr., *J. Hazard. Mater.*, **B137**, 762-811 (2006).
- [2] K. Yamada, Y. Ishiguro, Y. Kimura, H. Asamoto, H. Minamisawa, *Environ. Technol.*, **40**, 855-869 (2019).
- [3] Y. Kitao, Y. Kimura, H. Asamoto, H. Minamisawa, K. Yamada, *Environ. Technol.*, DOI:10.1080/09593330.2020.1864481 (2020)