— 論 文 —

(日本化学会誌, 1983, (8), p. 1215~1220)

© 1983 The Chemical Society of Japan

カチオン性高分子によるメチルオレンジの除去挙動 ——カチオン性高分子の構造および吸着条件の影響——

(1983 年 4 月 4 日 受 理)

野 中 敬 正*・児 玉 義 紀・庄 寛・江 川 博 明

カチオン性高分子による染色排水の処理に関する基礎的データを得るために、カチオン性高分子によるメチルオレンジの吸着量を平衡透析法により測定し、吸着性におよぼす高分子の構造、重合度および吸着条件などの影響を検討した。

カチオン性高分子としては、ポリ(3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル=メタクリレート)とトリエチルアミンまたはトリエチレンテトラミンとの反応により合成したもの(PC-TEA および PC-TTA) およびクロロメチル化ポリスチレンとトリエチルアミンとの反応により合成したもの(PS-TEA)を用いた。

PC-TEA のメチルオレンジ吸着では、カチオン性基を 40~60 mol% 含む PC-TEA が最大の吸着能を示した。PC-TEA のメチルオレンジ吸着能は、高分子中のカチオン性基のみならず疎水性基によっても影響を受けることがわかった。PS-TEA は PC-TEA の約 30 倍の高い吸着能を示した。PC-TEA の吸着能は溶液の pH によってほとんど変化せず、PC-TTA の吸着能は pH 7 で最大になることが認められた。PS-TEA の吸着能は 20°C で最大であった。PS-TEA は溶解しているメチルオレンジを 1:1 モル添加量で効率よく捕集できることがわかった。

1 緒 言

染色排水は有機性排水の中でもその排水処理が困難なものの一つである。従来、その処理方法として微生物処理¹⁾、活性炭吸着法²⁾、オゾンによる脱色処理³⁾、および無機系および高分子凝集剤による処理法⁴⁾⁵⁾などがある。著者らはこの数年来、新しいカチオン性高分子の合成とその凝集効果について研究し、その結果を報告してきた⁶⁾。

本報は、カチオン性高分子による染色排水の処理についての基礎的データを得るために、著者らが合成したカチオン性高分子によるアニオン性低分子(おもにメチルオレンジ)の吸着量を平衡透析法により測定し、吸着性におよぼす高分子の構造、重合度および吸着条件などの影響を検討したものである。さらに、アニオン性低分子を含む着色溶液に高分子を添加して水に不溶性の高分子-低分子複合体を形成させ、それを汜別することにより低分子の捕集を行ない、捕集効果と高分子構造との関係についても一部検討した。

熊本大学工学部, 860 熊本市黒髪

- 1) A. H. Little, *Water Pollution Control.*, 69, 178(1969).
- 2) 豊田環吉, 用水と廃水, 7, 25(1965).
- 3) 池畑 昭, 水処理技術, 12, 25(1971).
- 4) 飯田弘忠, 桑原仁太郎, 工化, 65, 1589(1962).
- 5) 大森英三, “高分子凝集剤”, 高分子刊行会(1973) p. 179.
- 6) 野中敬正, 江川博明, 日化, 1974, 1771; 1975, 1995; 1976, 1304; 1977, 882, 1722; 1980, 121; T. Nonaka, H. Egawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 53, 1632 など.

2 実 験

2.1 カチオン性高分子の合成

本実験に使用した水溶性高分子はつぎのようにして合成した。

(1) ポリ(3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル=メタクリレート)(以下 PCHPM と略記する)およびスチレンとの共重合体をアセトン中, 80°C でトリエチルアミンまたはトリエチレンテトラミンと反応させた⁷⁾。

(2) クロロメチルポリスチレンをジオキサン中, 80°C でトリエチルアミンと反応させた⁸⁾。

精製は、反応混合物を純水で透析することにより行なった。PCHPM とトリエチルアミンまたはトリエチレンテトラミンとの反応により得られた水溶性高分子をそれぞれ PC-TEA および PC-TTA と略記する。クロロメチル化ポリスチレンとトリエチルアミンから合成した水溶性高分子を PS-TEA と略記する。PCHPM およびスチレンとの共重合体の分子量は Membrane Osmometer (Knauer 社製)を用いて測定した。ポリスチレンの分子量は粘度法⁹⁾により求めた。

これらのカチオン性高分子の水溶液中での解離基量はコロイド滴定法¹⁰⁾により求めた。

- 7) 野中敬正, 江川博明, 日化, 1976, 1304.
- 8) G. D. Jones, *Ind. Eng. Chem.*, 44, 2686(1952).
- 9) C. H. Bamford, M. T. S. Pewar, *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, 192, 329(1948).
- 10) 千手諒一, “コロイド滴定法”, 南江堂(1969) p. 1~104.

Table 1 Synthesis of cationic polymers

Expt No.	Polymer (g)	$P_n^{a)}$	Solvent (ml)	Amine (ml)	Temp. (°C)	Time (min)	H ₂ O (ml)	Amination (%)	Abbreviation
1	PCHPM ^{b)} 1	320	Acetone 40	TEA ^{c)} 4.6	80	330+20 ^{d)}	20	14.3	PC-TEA-1
2	PCHPM 1	320	Acetone 40	TEA 4.6	80	330+40	20	26.9	PC-TEA-2
3	PCHPM 1	220	Acetone 40	TEA 4.6	80	330+60	20	38.5	PC-TEA-3
4	PCHPM 1	320	Acetone 40	TEA 4.6	80	330+90	20	54.5	PC-TEA-4
5	PCHPM 1	320	Acetone 40	TEA 4.6	80	330+180	20	73.2	PC-TEA-5
6	PCHPM 0.5	320	Acetone 40	TTA ^{e)} 10	80	120	—	22.6	PC-TTA-1
7	PCHPM 0.5	320	Acetone 40	TTA 10	80	180	—	24.7	PC-TTA-2
8	PCHPM 0.5	320	Acetone 40	TTA 25	80	180	—	30.7	PC-TTA-3
9	CMPS ^{f)} 0.5	2670	Dioxane 35	TEA 1.28	70	210+60	15	41.6	PS-TEA-1
10	CMPS 0.5	2670	Dioxane 35	TEA 1.28	70	210+120	15	45.6	PS-TEA-2
11	CMPS 0.5	2670	Dioxane 35	TEA 1.28	70	210+270	20	63.9	PS-TEA-3
12	CMPS 0.5	470	Dioxane 25	TEA 1.18	70	165+180	15	66.8	PS-TEA-4

a) Degree of polymerization. b) Poly(3-chloro-2-hydroxypropyl methacrylate). c) Triethylamine.

d) Reaction time after water addition. e) Triethylenetetramine. f) Chloromethylated polystyrene.

2.2 低分子吸着量および捕集率の測定

カチオン性高分子によるアニオン性低分子の吸着量は平衡透析法¹¹⁾により求めた。吸着はとくにことわらないかぎり pH 7.3 のトリス緩衝液¹²⁾中で行なった。平衡透析時間は 48 時間である。

高分子による低分子の捕集率は、アニオン性低分子を含む溶液に高分子溶液を添加し、ふりまぜ機 (KM 式万能シェイカー、(株)イワキ製) で 10 分間十分に混合したのち、生成した沈殿を汙別し、汙液中の残存低分子濃度を分光光度計で測定して求めた。

3 結果および考察

3.1 カチオン性高分子

本研究で使用したカチオン性高分子の合成条件および特性を表 1 に示す。

PCHPM とトリエチルアミンとの反応においては、反応が進行すると反応生成物がアセトン中に沈殿してくるので、沈殿が生成した時点で水を添加して沈殿を完全に溶解して、その後所定時間反応を行ない水溶性高分子を得た。反応率の異なる PC-TEA は、水添加後の反応時間を変えることにより容易に得られた。クロロメチル化ポリスチレンとトリエチルアミンとの反応による水溶性高分子も PCHPM と同様な方法で合成した。PCHPM と TTA との反応では沈殿物は生成せず水を添加する必要はなかった。しかし、この場合は反応率を大きく変えることはできなかった。

3.2 各種カチオン性高分子によるアニオン性低分子の平衡吸着量

アミノ化率の異なる、すなわち親水性部と疎水性部の割合の異なる PC-TEA を用いてメチルオレンジの吸着量を測定した。

吸着量を高分子のアミノ化率に対してプロットしたのが図 1 である。メチルオレンジ初濃度の異なるいずれの溶液においても、高分子単位重量あたりの吸着量はアミノ化率が 40% または 55% のものがもっとも大きく、それ以下およびそれ以上のアミノ化率において減少する傾向が認められた。とくにメチルオレンジ初濃

Fig. 1 Binding of Methyl Orange by PC-TEA

Polymer (PC-TEA-1~5): 1000 ppm, 30°C, pH 7.3
Initial concentration of Methyl Orange ($\times 10^{-5}$ mol·dm⁻³);

Δ : 1.0, $\bullet$: 2.0, $\circ$: 3.0, $\blacksquare$: 5.0

度が高くなるにつれてその傾向がはっきり現われた。

このことは、カチオン性高分子によるアニオン性低分子の吸着はおもに静電結合により起こるが、このさい同時に疎水結合も寄与するため、このように親水性部と疎水性部のある割合にもつ高分子が最大吸着能を示すものと考えられる。

なお、PC-TTA および PS-TEA についても、アミノ化率の異なるものについてその吸着量を測定したが、表 1 に示したアミノ化率を有する各高分子においてアミノ化率の小さいものは高分子単位重量あたりの吸着量は増加し、吸着量に極大は認められなかった。これらの高分子についてはそれ以下のアミノ化率を有する水溶性高分子は合成できず、それらの不溶性高分子については吸着実験は行わなかった。

図 2 は、(3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル=メタクリレート=スチレン) 共重合体とトリエチルアミンとの反応により合成したカチオン性高分子 (以下この高分子を P(C-St)-TEA と略記す

11) T. Takagishi, N. Kuroki, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 11, 1889(1973).

12) 日本化学会編, “化学便覧 (基礎編 II)”, 丸善 (1966) p. 1319.

Fig. 2 Binding of Methyl Orange by P(C-St)-TEA

Polymer : 1000 ppm, 30°C, pH 7.3

	(Styrene/CHPM) (mole ratio)	P_n	Amination (%)
○ :	0/100	1910	52.0
● :	11.2/88.8	1920	52.9
◐ :	15.9/84.1	1440	43.8

る)を用いてメチルオレンジの吸着量を測定した結果を示す。なお、本実験における平衡濃度 (C) の単位は $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ である。重合度およびアミノ化率は必ずしも一致していないが、吸着量はスチレン含量の多いものほど大きいことが認められた。このように高分子母体に疎水性の高いスチレンを含む P(C-St)-TEA は PC-TEA よりメチルオレンジに対して高い吸着能を示すことが認められたので、つぎにクロロメチル化ポリスチレンにトリエチルアミンを反応させて合成した PS-TEA によるメチルオレンジの吸着を検討した。結果を図 3 に示す。PS-TEA のメチルオレンジ吸着量は、PC-TEA と同一条件下 (内液ポリマー濃度 1000 ppm) では PC-TEA のメチルオレンジ吸着量の約 5 倍である。しかし、平衡透析法による吸着量測定において、セロハンチューブ内の高分子濃度を小さくするにつれて高分子単位重量あたりの吸着量は急激に増加し、約 $80 \text{ mol}/10^5 \text{ g}$ ポリマーまで増加した。

PC-TEA の場合は、その吸着能があまり大きくないのでこのような現象は認められなかった。

PS-TEA によるメチルオレンジ吸着量測定においては、吸着前後のメチルオレンジの濃度差から、内液ポリマー濃度は 125 ppm 程度が適当であると考えた。

溶液中における高分子の荷電量を一定にして吸着実験を行なった結果 (図 4) 高分子中の単位荷電量あたりのメチルオレンジ吸着量はカチオン性基量が小さい高分子ほど大きくなることが認められた。このことはカチオン性高分子によるアニオン性低分子の吸着においては、その吸着力は静電結合だけではないことを示唆する。

PC-TEA を用いて数種のアニオン性低分子 (Direct Orange, Methyl Orange, Ethyl Orange) の吸着量を測定した結果、そ

Fig. 3 Effect of polymer concentration on binding of Methyl Orange

Polymer : PS-TEA-4, 30°C, pH 7.3

Polymer concentration (ppm) ;

● : 62.5, △ : 125, □ : 250, ■ : 500, ○ : 1000

Fig. 4 Binding of Methyl Orange by PC-TEA

Cationic group of polymer in solution : $1.58 \times 10^{-3} \text{ eq N}^+ \text{ dm}^{-3}$, 30°C, pH 7.3

Polymer ;

□ : PC-TEA-1, ▲ : PC-TEA-2, △ : PC-TEA-3, ● : PC-TEA-4, ○ : PC-TEA-5

の吸着量は Direct Orange < Methyl Orange < Ethyl Orange の順に大きくなり、 N -置換基の分子量が大きくなるにつれて大きくなることが認められた。この結果は、Takagishi ら¹³⁾ のポリカチオン (ジメチルジアリルアンモニウム=クロリド- SO_2 共重

13) T. Takagishi, Y. Nakata, N. Kuroki, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 12, 807 (1974).

Fig. 5 Effect of the degree of polymerization of PS-TEA on binding of Methyl Orange

Polymer: PS-TEA-3 and -4, 30°C, pH 7.3
 ●: PS-TEA-3, ○: PS-TEA-4

合体)によるこれらの低分子の吸着量の順序と一致している。

さらに、メチルオレンジの吸着において PS-TEA が PC-TEA より疎水結合が大きく寄与していることは、ポリマーに吸着されたメチルオレンジの吸収極大が、PC-TEA の場合、水溶液中のメチルオレンジの吸収極大波長 (465 nm) とほとんど同じであるのに対し、PS-TEA の場合は、430 nm となり、ベンゼン中のメチルオレンジの吸収極大波長 (420 nm) の方へシフトすることからも確かめられた。

従来、水溶性高分子と低分子の相互作用については、低分子としてメチルオレンジなどを用いて研究され、疎水結合の大きな寄与が報告されており¹³⁾¹⁴⁾、以上述べた結果は、本カチオン性高分子によるアニオン性低分子の吸着においても静電結合のみならず、疎水結合も大きく寄与することを示唆している。

3.3 吸着におよぼす重合度の影響

メチルオレンジの吸着におよぼすポリマーの重合度の影響について検討した。アミノ化率のほぼ等しい PS-TEA についての結果を図 5 に示す。重合度の大きいものがわずかに大きな吸着量を示すことが認められた。PC-TEA についても同様な結果が得られ、カチオン性高分子による懸濁質の凝集の場合⁶⁾のような重合度による大きな差は認められなかった。

3.4 吸着におよぼす pH の影響

PC-TEA および PC-TTA によるメチルオレンジの吸着を pH を変えて検討した結果を図 6 に示す。カチオン性高分子によるアニオン性低分子の吸着においては、溶液のイオン強度が大きく影響するので、この実験では緩衝液を用いずに 0.1 mol·dm⁻³ KCl 中で微量の塩酸または水酸化ナトリウム溶液で pH を調製した。図 6 には、各 pH 溶液中での相対粘度および荷電量も示した。PC-TEA の水溶液中での相対粘度および荷電量は pH によってほとんど変化せず、PC-TEA によるメチルオレンジ吸着量もほとんど変化しなかった。一方、PC-TTA の相対粘度および荷電量は pH の低下につれて増加することが認められたが、PC-TTA

Fig. 6 Plots of binding of Methyl Orange, relative viscosity and cationic groups of polymer vs. pH

Polymer;

○: PC-TEA-3, ●: PC-TTA-3

による吸着量はそれらの傾向とは一致せず、pH 7 で最大になることが認められた。このように各 pH での弱塩基性高分子のメチルオレンジ吸着量は水溶液中での高分子の広がりあるいは荷電量に必ずしも比例しないことがわかった。PC-TTA が pH 7 で最大吸着量を示すのは、この高分子の荷電量が pH によって変化するため、pH 7 において親水性部 (カチオン性部) 量と疎水性部量の割合が吸着に最適になったためと考えられる。

3.5 吸着におよぼす温度の影響

PC-TEA および PS-TEA によるメチルオレンジの吸着を 10 ~ 50°C で行ない、吸着におよぼす温度の影響を検討した。PC-TEA においては 10°C で、PS-TEA では 20°C においてその吸着量をもっとも大きく、またいずれの場合においても 50°C での吸着量が最小になることが認められた。図 7 は各温度での PS-TEA によるメチルオレンジの吸着において、 $1/C$ (メチルオレンジの平衡濃度の逆数) に対して $1/r$ (吸着量の逆数) をプロットした結果である。いずれの場合もほぼ直線関係が得られ、Klotz の式 (1)¹⁵⁾ がなり立つことが認められた。ただし、温度が高く (40, 50°C)、濃度の小さいところでは直線からの大きなずれが認められた。PC-TEA の場合も同様な傾向が認められた。

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{nkC} + \frac{1}{n} \quad (1)$$

ここで、 n および k は結合座席数および固有結合定数を示す。

15) I. M. Klotz, F. Walker, R. Pivan, *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 1486 (1946).

Fig. 7 Relation between $1/r$ and $1/C$ for binding of Methyl Orange at various temperatures

Polymer : PS-TEA-4, 125 ppm, pH 7.3

Temp. (°C) ;

○ : 10, ● : 20, △ : 30, ▲ : 40, □ : 50

Table 2 First binding constant k_1

Polymer (Amination %)	$k_1 (\times 10^{-5})$				
	10°C	20°C	30°C	40°C	50°C
PC-TEA (66.6)	1.35	1.08	1.08	0.80	0.68
PS-TEA (65.9)	143	193	165	107	94.2

Fig. 8 Removal of Methyl Orange by PS-TEA

Methyl Orange : 100 ppm, Polymer : PS-TEA-3,
Treated at room temp.

Ionic strength ;

● : 0.001, ○ : 0.01, ◐ : 0.1

各温度における第一次結合定数 $k_1(nk)$ を表 2 に示す。

PS-TEA によるメチルオレンジの吸着において、PS-TEA は高い疎水結合能をもっているため k_1 の値は PC-TEA のその 100 倍以上であり、20°C で $k_1=1.93 \times 10^7$ であった。

Takagishi ら¹³⁾は、牛血清アルブミン、ポリ(N-ビニルピロリドン)およびジアルキルジアリルアンモニウム=クロリド-SO₂共重合体によるメチルオレンジの吸着を温度を変えて(5, 15, 25, 35°C)測定し、牛血清アルブミンでは15°Cにおいて、ポリ(N-ビニルピロリドン)およびジアルキルジアリルアンモニウム=クロリド-SO₂共重合体では5°Cにおいてその吸着量は最大になり、その第一次結合定数(著者らの測定条件と同一ではない)は25°Cにおいて、ポリ(N-ビニルピロリドン)では $k_1=1.79 \times 10^4$ 、疎水性の高いメチル(ドデシルベンジル)ジアリルアンモニウム=クロリド-SO₂共重合体では $k_1=1.7 \times 10^7$ が得られたことを報告している。

3.6 カチオン性高分子によるメチルオレンジの捕集

PS-TEA によるメチルオレンジの捕集をイオン強度の異なる溶液から検討した結果を図 8 に示す。高分子のカチオン性基と低分子のアニオン性基の比が 1:1 モル比において最大の捕集効果が得られた。このことはカチオン性基とアニオン性基が 1:1 (モ

ル比)のとき、すなわち高分子-低分子複合体の荷電がほぼ 0 になったとき、水に対する溶解性が最小となり、最大量の沈殿物を形成することを示唆する。イオン強度の増大とともに捕集率が低下するのは、低分子アニオンと Cl⁻ が高分子のカチオン性部位に対して競争的に結合するためと考えられる。イオン強度 0.01, メチルオレンジ 100 ppm 溶液から PS-TEA により 90% のメチルオレンジが捕集されるのに対し、PC-TEA による捕集率は同一条件下では 50% であった。このように捕集においても疎水結合性の大きいものほど、捕集率が高いことが認められた。捕集については、まだ十分な検討を行っていないが、いままで述べた基礎的実験結果に基づいて捕集を行なうことにより、カチオン性高分子による水溶液中のアニオン性低分子のさらに効果的な捕集が実現できるものと考えられる。

Removal of Methyl Orange by Cationic Polymers
—Effect of the Structure of the Polymers and Binding Conditions—

Takamasa NONAKA*, Yoshinori KODAMA, Hiroshi SHO
and Hiroaki EGAWA

*Faculty of Engineering, Kumamoto University; Kurokami,
Kumamoto-shi 860 Japan*

In order to obtain basic data for the treatment of dye waste by cationic polymers, the removal behavior of Methyl Orange by the cationic polymers synthesized in our laboratory was investigated by the equilibrium dialysis method. The effects of the structure of the polymers and of the binding conditions were scrutinized.

Cationic polymers, PC-TEA, PC-TTA and PS-TEA, were prepared by treatment of poly-(3-chloro-2-hydroxypropyl methacrylate) with triethylamine and triethylenetetramine, and of chloromethylated polystyrene with triethylamine, respectively. In the case of PC-TEA, the polymer having 40~60 mol% of the quarternary ammonium salt had the maximum binding affinity for Methyl Orange. The binding affinity of PC-TEA for Methyl Orange was found to be affected not only by its cationic groups but also by the hydrophobic groups. The binding affinity of PS-TEA was about thirty times higher than that of PC-TEA. The binding affinity of PC-TEA was unaffected by pH of the solution. The binding of Methyl Orange by PC-TTA was, however, greatly affected by pH of the solution and the binding affinity of PC-TTA was highest at pH 7. PS-TEA showed the maximum binding affinity for Methyl Orange at 20°C. PS-TEA seem to be a potential agent for the removal of Methyl Orange in waste water.