

## 古紙パルプを利用した排水処理 (4)

——古紙パルプ-2-(ジメチルアミノ)  
エチル=メタクリラートグラフト  
共重合体の構造と脱色の関係——

Waste Water Treatment by Use of Waste Paper Pulp (4)  
—Relation between the Structure of 2-(Dimethyl amino)  
ethyl methacrylate Graft Copolymers and Color Removal—

宮田 奈美子      坂本 敦子  
Namiko Miyata    Atsuko Sakamoto

(1980年11月29日 受理)

### 1. 緒 言

古紙パルプは、その構成成分中にセルロースとリグニンがあるため、水酸基を持っており、しかも天然の多孔性物質であるので、重金属や染料を含む排水の処理剤として期待される。また、省資源、環境保全の立場からも、安価な材料である古紙パルプを利用した排水処理剤の合成を試みている。これへのアプローチの一つとして、古紙パルプへ2-(ジメチルアミノ)エチル=メタクリラート(DM)をグラフト共重合し、その共重合反応<sup>1)</sup>を検討した。また、この共重合体による重金属や染料を含む排水の処理能<sup>2)3)</sup>について検討してきた。

古紙パルプ-DMグラフト共重合体による染料水溶液からの染料の脱色は良好であるが、グラフト率すなわちDM含量が増加すると、DM 1gあたりの染料吸着量すなわち脱色率が低下する。また、カチオン基をもつ古紙パルプ-DMは、アニオン性染料だけでなく、硫化染料をもよく脱色する。これらの現象はグラフト共重合体の構造の影響をうけることが、非常に多いと思われる。したがって、グラフト共重合体の電子顕微鏡観察による形態学的構造、表面積、吸湿率およびアクセシビリティなどとの関係を検討した。

### 2. 実 験

#### 2.1 試料

古紙パルプ-DMグラフト共重合体および古紙パルプ-ビニルピリジン(Vp)グラフト共重合体：前

報<sup>1)</sup>の方法およびこれに準じて合成した。

染料：直接染料はC. I. Direct Orange 39 およびC. I. Direct Yellow 12を、硫化染料はC. I. Sulphur Black 1を使用した。

活性炭：粉末の市販品をそのまま使用した。

2.2 染料水溶液からの染料の脱色  
前報<sup>1)3)</sup>のとおりである。

2.3 走査電子顕微鏡による観察

古紙および古紙パルプ-DMグラフト共重合体について、金蒸着を行い、日本電子製JSM-SI走査電子顕微鏡によって形態を観察した。

2.4 平衡吸湿量の測定

古紙パルプ-DMグラフト共重合体を、真空乾燥器に1週間入れて、絶乾とした後、20℃、65%RHの恒温恒湿実験室中で、67.4%RH(NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>飽和溶液)のデシケーター中に約1ヶ月放置後、秤量し、以後7日目ごとに秤量して、重量変化が試料重量の0.2%以下になった時を、平衡吸湿量とした。吸湿率は絶乾重量に対する平衡吸湿量を%で表した。

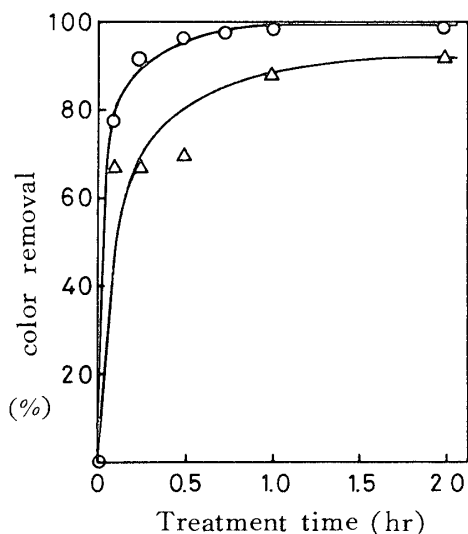
### 3. 結果および考察

3.1 古紙-DMグラフト共重合体による染料水溶液の脱色

染料を含む排水は、一般的に外観上はなはだしく美観をそこなうものであるが、汎用的な処理法はまだ開発されていないのが現状である。二次、三次処理およびそれ以上の高次処理が必要で、活性炭あるいは高分子吸着剤による吸着が有用<sup>4)</sup>とされている。しかし、活性炭による脱色は、酸性および塩基性染

料は容易<sup>5)</sup>であるが、直接および硫化染料は困難<sup>5)</sup>とされており、高分子吸着剤やその他のいずれの方法も効果あるいはコストの点で十分であるとは言えないようである。

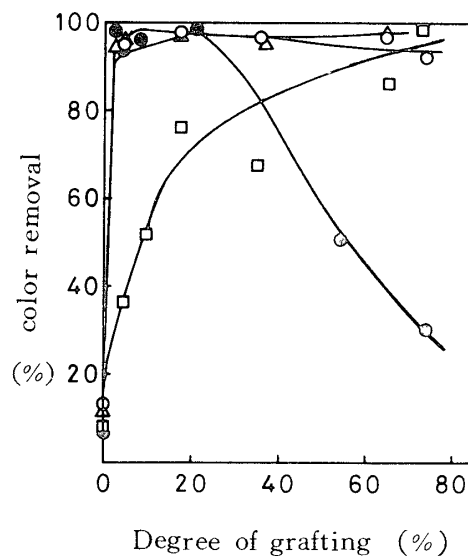
活性炭による脱色が困難<sup>4)</sup>とされている直接染料について、古紙パルプ-DMグラフト共重合体と活性炭の場合と比較する意味でも、両者の脱色の時間的経過を図1に示す。古紙パルプ-DMによる脱色



○ Graft copolymer (Grafting : 4.7%) 2000mg/l  
 △ : Active carbon  
 dye : C I Direct Orange 39

Fig. 1 Color removal of the direct dye from an aqueous solution by DM graft copolymers and active carbon.

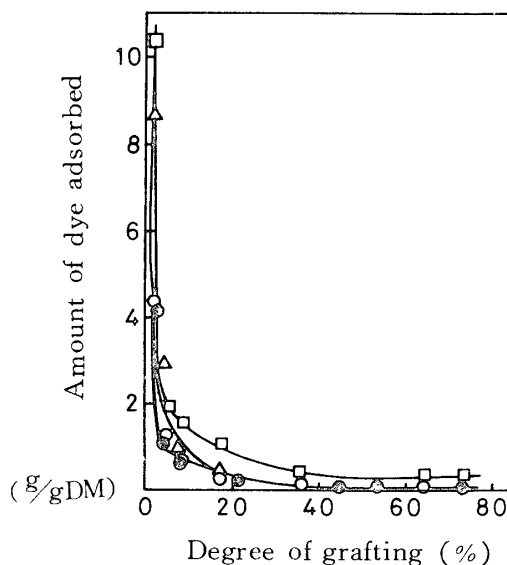
が、活性炭のそれよりすぐれており、30分で96%、1時間で99%と短時間で高い脱色率を示すことがわかる。また、図2は直接染料と硫化染料の脱色におよぼすグラフト率の影響が示されている。図2から直接染料も硫化染料も、古紙パルプにDMをグラフト共重合することにより、古紙パルプ単独の場合より、脱色率が著しく増加していることがわかる。アニオン性である直接染料は、古紙パルプ-DMの低添加量の場合、カチオンであるDMの増加と共に、脱色率は増加しているが、高添加量の場合、グラフト率の影響はほとんどない。しかし、硫化染料の場合は、直接染料の場合と異なり、グラフト率が高くなると、染料の脱色率が低下している。直接染料の場合は、アニオン性であるため、DMのカチオンと染料のアニオンが化学結合して脱色がおこることが予想される。しかし、硫化染料がアニオン性でないのに、脱色される原因は、古紙パルプにDMがグラフト共重合された為に、古紙パルプの構造が何ら



Dye	Graft copolymer	pH	Time
○ : C I Direct Orange 39	2000 mg/l	5.7	0.5hr
△ : " "	1000 " "	" "	" "
□ : " "	400 " "	" "	" "
⊙ : C I Sulphur Black 1	2000 " "	6.2	10hr

Fig. 2 Effect of the degree of grafting on the color removal of dyes from an aqueous solution by the DM graft copolymers.

かの変化を起こし、弛緩され、その部分に吸着され、脱色されたと考えられるが、高グラフト率の場合は、染料の吸着される場所にも、DMがさきにグラフト共重合されて、染料の吸着が困難となり、脱色率が低下するのかもしれない。このようにDMを少量グ



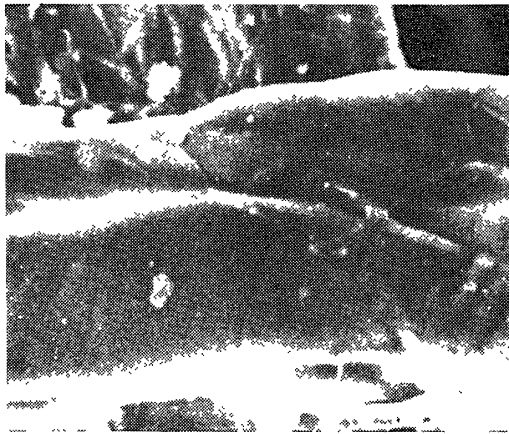
Symbols are the same as those in Fig 2

Fig. 3 Relation between the amount of dye adsorbed and the degree of grafting.

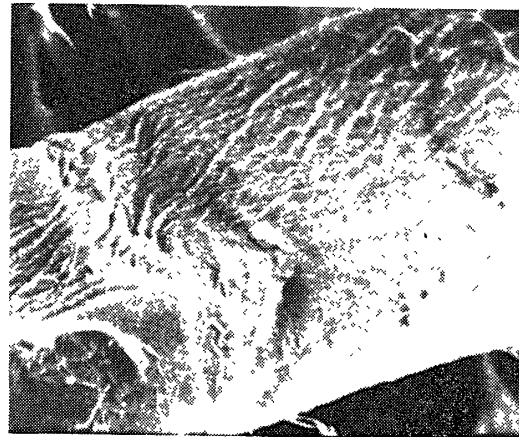
ラフト共重合して脱色率がよいのは、実用上からは有用である。

以上のことを明らかにするためにも、カチオンであるDM 1 g当りの染料吸着量が、グラフト率によって相違があるかどうかを調べて図3に示した。アニオン性である直接染料の場合は特に、DM 1 g当

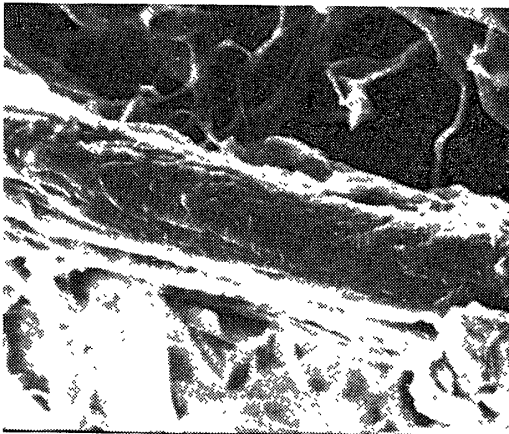
りの染料吸着量は、グラフト率の影響を受けず一定となるはずであるが、実際は異なっている。このことは、古紙パルプ-DMによる直接染料の吸着による脱色が、化学的要因だけではなく、物理的因子も含まれていると思われる。アニオンでない硫化染料の脱色は、物理的吸着が主であろうと考えられる。



(a) Waste paper pulp



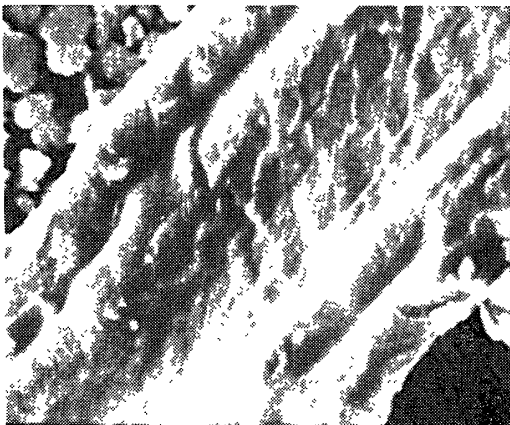
(b) DM Graft copolymer (grafting : 1.1%)



(c) DM graft copolymer (grafting : 7%)



(d) DM graft copolymer (grafting : 20.2%)



(e) DM graft copolymer (grafting:73.8%)

Fig. 4 Scanning electron micrographs of surfaces of waste paper pulp and DM graft copolymers.

### 3.2 古紙パルプ-DMグラフト共重合体の形態学的構造

綿の繊維状グラフト共重合体の形態学的構造が、その性質に影響を与えていることは、Arthurら<sup>6)</sup>によって検討されている。古紙パルプ-DMの場合も、高グラフト率における染料の吸着による脱色率の低下と、その形態学的構造との間に何らかの関係があることも考えられる。したがって、古紙パルプ-DMの走査電子顕微鏡による観察を行い、その結果を図4に示す。(a)は古紙パルプのみの表面で、比較的滑らかであることがわかる。(b)はグラフト率1.1%の表面で幾分凹凸が生じており、これはDMのグラフト共重合が原因と思われる。(c)はグラフト率70%で(b)よりさらに凹凸が明確になっており、DMが不均一に存在している。(d)はグラフト率20.2%で(c)よりさらに凹凸が強く、表面全体にDMの存在が明らかである。(e)はグラフト率73.8%であるが、表面の形態は(d)と大差がない。

これらの事実は、グラフト率20-30%以上において、古紙パルプ-DMによる染料の吸着すなわち脱色率が低下することと、関係があると推定される。すなわち、古紙パルプの表面にDMが不均一に存在するグラフト率20-30%までが、染料の吸着による脱色率が高い。さらにこのことを明確にするためには、古紙パルプ-DMの断面の電子顕微鏡写真によって検討すべきであろう。

### 3.3 古紙パルプ-DMグラフト共重合体の吸湿性とアクセシビリティ

古紙パルプ単独の場合より、染料が吸着され易くなったのは、古紙パルプに官能基であるカチオンが結合されたことのほかに、グラフト共重合によって、古紙パルプの微細構造に何らかの変化が生じ、弛緩した為と考えられる。そのため、一次構造および高次構造(凝集状態)をもつ古紙パルプの構造の微少の変化を知る一つの手がかりとして、吸湿性を検討した。図5は吸湿量のグラフト共重合体に対する百分率と、古紙パルプのみに対する場合の両方が示されている。吸湿率は古紙パルプ単独の場合より、グラフト共重合体の場合の方が増加している。しかし、グラフト率の増加にしたがって、グラフト共重合体に対して百分率をとった場合は、漸増しているのに対して、古紙パルプのみに対して百分率をとった場合は、急激に増加していることがわかる。

次に吸湿性とも非常に深い関係があり、結晶領域の表面および非晶領域に存在する官能基の反応性の

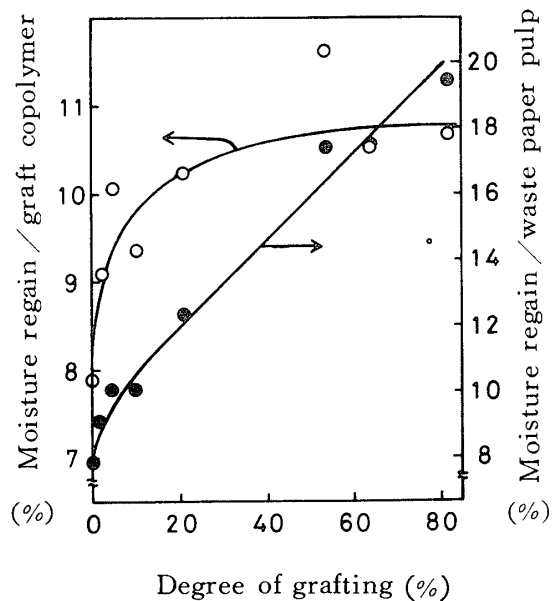


Fig. 5 Effect of the degree of grafting on the moisture regain of DM graft copolymers.

一つの尺度となるアクセシビリティについて検討した。これは次のような式<sup>7)</sup>で表わされる。

$$\text{Accessibility (\%)} = \frac{100\text{MR}}{17.0} \quad (\text{但しMRは吸湿率})$$

古紙パルプ-DMのアクセシビリティは、図6に示されるとおり、古紙パルプ単独の場合より増加して

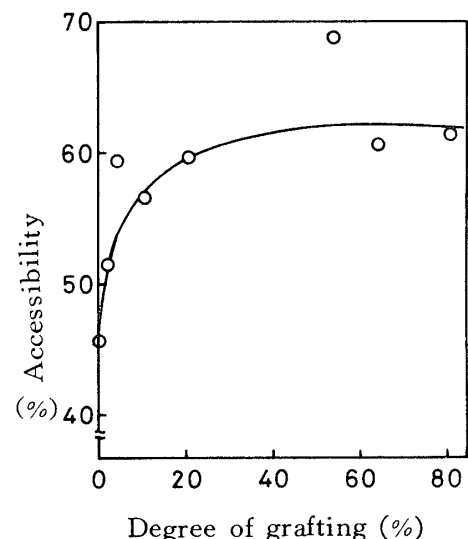


Fig. 6 Effect of the degree of grafting on the accessibility of graft copolymers.

おり、グラフト率の増加とともに、漸増している。この傾向は直接染料の脱色率のそれと類似しており、古紙パルプ-DMグラフト共重合体による直接染料の吸着による脱色が、グラフト共重合体の非晶領域

と結晶領域の表面に存在するカチオンであるDMおよびその他の官能基との化学結合が主な原因であることを示唆している。しかし、硫化染料の脱色性とアクセシビリティの曲線とは、相関関係がないことから化学吸着が主因子でなく、物理吸着が主因子であろう。

物理吸着と深い関係がある表面積を、溶液からの染料吸着の飽和吸着量より、染料分子に適当な面積を与え算出する方法がある。これは分子を立方体と仮定すれば、面積 $S = (M / \rho_s NA)^{2/3}$ となる。<sup>8)</sup> (但しMは分子量、 $\rho_s$ は固体の時の密度、NAはモル分子数である。) グラフト率3.8%の古紙パルプ-DMの表面積は、染料の飽和吸着量<sup>3)</sup>より計算すると、活性炭のその1.1倍であった。これは古紙パルプ-DMグラフト共重合体が活性炭と同等以上に、多孔性であることおよび同等以上に、物理吸着も行われているであろうことを示している。

### 3.4 古紙パルプ-Vpグラフト共重合体による染料の脱色性とそのアクセシビリティ

古紙パルプ-DMによる直接染料の脱色性と吸湿性およびアクセシビリティが密接な関係があることが明らかとなったので、他のグラフト共重合体についても、同様なことが言えるか検討した。

カチオン性がDMより弱いVpを、古紙パルプにグ

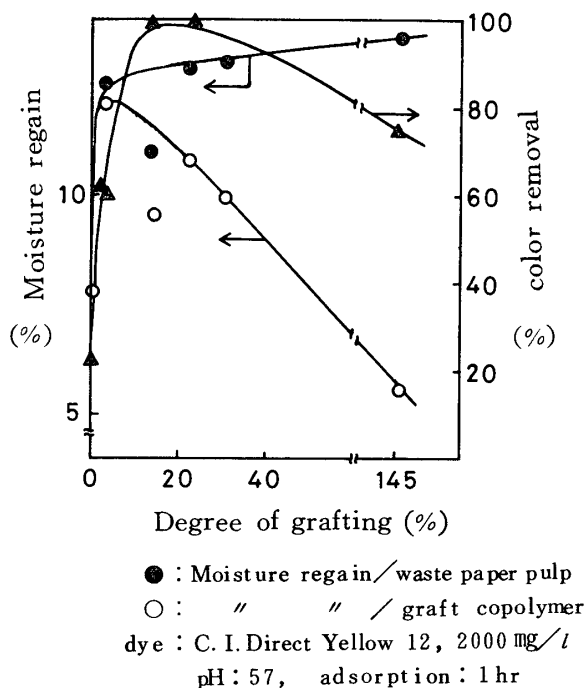


Fig. 7 Relation between the moisture regain, the color removal of the waste paper pulp-Vp graft copolymer and the degree of grafting.

ラフト共重合させた古紙パルプ-Vpによる直接染料の脱色性、吸湿性とグラフト率の関係を示したのが図7である。古紙パルプ-Vpによる直接染料の脱色率は、古紙パルプ単独より増加しており、グラフト率20-30%で99%となり、それ以上のグラフト率では急激に低下している。吸湿性はグラフト共重合体に対して、百分率をとった場合、グラフト率数%で最高となり、これ以上のグラフト率では低下している。しかし、古紙パルプのみに対して百分率をとった場合は、吸湿性がグラフト率の増加にしたがって漸増している。これらの事実は古紙パルプ-DMの場合と異なるが、DMに比較してVpが疎水性であるためであろう。図8は古紙パルプ-Vpのアクセシビ

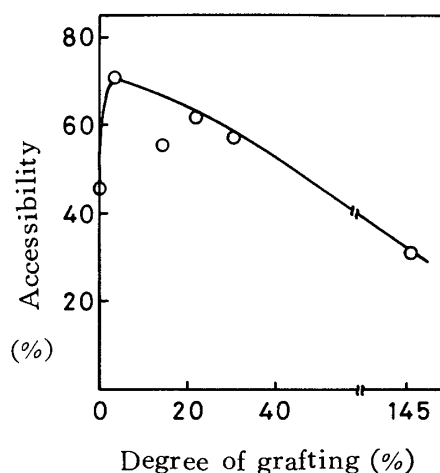


Fig. 8 Relation between the degree of grafting and the accessibility of the waste paper pulp-Vp graft copolymers.

リティとグラフト率の関係を示す。グラフト率数%でアクセシビリティは最高となり、それ以上のグラフト率では次第に低下して、グラフト率146%では、元の古紙パルプのそれよりも低くなっている。

古紙パルプ-DMの場合と同様に、古紙パルプ-Vpの場合も、直接染料の脱色性と、アクセシビリティの曲線とが同じ傾向にある。このことは古紙パルプ-DMより、カチオン性が弱い古紙パルプ-Vpによる直接染料の脱色も、結晶領域の表面および非晶領域にあるVpやその他の官能基との化学結合が主な原因であることを示している。

## 4. 結 言

カチオン基を持った古紙パルプ-DMグラフト共重合体は、アニオン性の直接染料だけでなく、硫化

染料をも良好に脱色する。この現象をグラフト共重合体の形態学的構造，表面積，吸湿率およびアクセシビリティとの関係から検討した。要約すれば次のとおりである。

1) 古紙パルプの表面にDMが不均一に存在するグラフト率20-30%までが，染料の吸着による脱色率が高く，DMが表面全体に存在する高グラフト率の場合は，脱色率が低い。

2) 古紙パルプ—DMおよび古紙パルプ—Vpによる直接染料の脱色傾向は，これらのアクセシビリティの曲線と同じ傾向にある。これは結晶領域の表面および非晶領域に存在するDMやVpなどのカチオンおよび他の官能基との化学結合が，吸着による脱色の主な原因と思われる。

3) 古紙パルプ—DM(グラフト率3.8%)の表面積は，活性炭のその1.1倍で，活性炭と同等以上に多孔性で，物理吸着による脱色がなされているであろう。その為硫化染料も良好に脱色されられると思われる。

付記：走査電子顕微鏡による観察にあたって，御便宜を賜わった九州大学農学部松本勗教授ならびに林弘也助手に感謝いたします。

## 文 献

- 1) 宮田奈美子；繊維学会誌投稿中
- 2) 宮田奈美子，坂本敦子；繊維学会，繊維学会昭和54年年次大会研究発表会講演要旨集，P. 49 (1979)
- 3) 宮田奈美子，坂本敦子；繊維学会，繊維学会昭和55年年次大会研究発表会講演要旨集，P. 35 (1980)
- 4) 木村光雄；繊維学会誌，**36**，P-69 (1980)
- 5) 用水廃水編集委員会編；“用水廃水ハンドブック(1)”，産業用水調査会，P. 564 (1976)
- 6) F. A. Blouin, A. M. Cannizzaro, Jett, C. Arthur, Jr., Mary L. Rollins；*Text. Res. J.*, **38** 811 (1968), *J. Applied Polymer Sci.*, **12**, 71 (1968)
- 7) L. C. Wadsworth, J. A. Cuculo, S. M. Hudson；*Text. Res. J.*, **49**, 424 (1979)
- 8) 日本化学会編；“実験化学講座，7，界面化学”，丸善，P. 499 (1964)