

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5578557号
(P5578557)

(45) 発行日 平成26年8月27日 (2014. 8. 27)

(24) 登録日 平成26年7月18日 (2014. 7. 18)

(51) Int. Cl.	F I		
C08J 7/16 (2006.01)	C08J	7/16	CER
C09K 3/00 (2006.01)	C08J	7/16	CEZ
	C09K	3/00	IO8A

請求項の数 4 (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2010-172433 (P2010-172433)	(73) 特許権者	505374783
(22) 出願日	平成22年7月30日 (2010. 7. 30)		独立行政法人日本原子力研究開発機構
(65) 公開番号	特開2012-31294 (P2012-31294A)		茨城県那珂郡東海村村松4番地49
(43) 公開日	平成24年2月16日 (2012. 2. 16)	(74) 代理人	100140109
審査請求日	平成25年1月29日 (2013. 1. 29)		弁理士 小野 新次郎
		(74) 代理人	100089705
			弁理士 社本 一夫
		(74) 代理人	100075270
			弁理士 小林 泰
		(74) 代理人	100080137
			弁理士 千葉 昭男
		(74) 代理人	100096013
			弁理士 富田 博行
		(74) 代理人	100114904
			弁理士 小磯 貴子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属イオン捕集材の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

金属イオン捕集材の製造方法であって、
 高分子基材を放射線照射容器内に入れ、
 該高分子基材に放射線を照射して高分子基材を活性化させ、
 該活性化させた高分子基材をグラフト重合反応容器に入れ、
 該活性化させた高分子基材に反応性モノマーを含む反応溶液を接触させ、
 該反応性モノマーを高分子基材にグラフト重合させてグラフト鎖を形成し、次いで
 該グラフト鎖に、金属イオン捕集能を有する機能性官能基を導入する、各工程からなり、
 ここで、反応性モノマーを含む反応溶液中溶存酸素濃度は3 mg / L以下であり、グラフト重合反応容器内の反応溶液体積に対する空気層体積は1 / 50以下であり、照射する放射線の線量が50 k Gy以上100 k Gy以下であり、グラフト重合時間が1時間以上であり、グラフト重合後の反応溶液に溶存する酸素濃度が0.4 mg / L ~ 3.0 mg / Lであり、そしてグラフト率が90%以上であることを特徴とする、大気圧下及び空気雰囲気下で行う前記製造方法。

【請求項2】

グラフト重合後の反応溶液に溶存する酸素濃度が0.4 mg / L ~ 2.0 mg / Lである、請求項1に記載の製造方法。

【請求項3】

該放射線照射容器の体積が高分子基材の体積の100倍以下である、請求項1に記載の製

造方法。

【請求項4】

該高分子基材に放射線を2時間以上照射して高分子基材を活性化させる、請求項1～3のいずれか1項に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、放射線グラフト重合法を利用して、金属イオン捕集材を製造する改良方法に関する。さらに詳しくは、従来技術で不可欠とされていた脱酸素処理や真空処理等の煩雑なラジカル失活防止対策を必要としない、大気圧条件下及び空気雰囲気下でも実施可能なより簡便な放射線グラフト重合法を利用して、金属イオン捕集材を製造する方法に関するものである。

10

【背景技術】

【0002】

放射線を利用した高分子加工技術の一つである放射線グラフト重合法は、既存の高分子基材に新たな機能性官能基を導入することができる手法として、近年ますます注目を集めている。放射線グラフト重合法とは、高分子基材に放射線を照射して反応開始点となるラジカルを生成させた後、これにグラフト重合可能な反応性モノマーを接触させることによって、前記反応性モノマーを前記高分子基材に導入する技法である。放射線グラフト重合法は、高分子基材の照射条件により2種類に分類される。反応性モノマーの共存下で高分子基材に放射線照射を実施し、高分子基材活性化反応（ラジカル生成）とグラフト重合反応（高分子基材へのグラフト鎖導入）とを同時に行う同時照射グラフト重合法（非特許文献1）と、予め高分子基材に放射線照射を行ってラジカルを生成させた後、この照射済高分子基材を反応性モノマーと反応させる、前照射グラフト重合法とがあり、前照射グラフト重合法は、高分子基材活性化反応とグラフト重合反応とが非連続の独立した工程を有する（特許文献1、特許文献2）。いずれのグラフト重合法も実用化されており、特に前照射グラフト重合法は、副生成物である単独重合体（ホモポリマー）の生成量が少ないという利点を有している。また、放射線グラフト重合法では放射線の高いエネルギーを利用しているため、利用できる高分子基材の形状に対する制約はほとんどなく、繊維、織布、不織布、平膜、フィルムなど種々の形状のグラフト重合体を利用することが可能である。中でも、表面積（比表面積）が大きく、反応性モノマーとの接触効率の高い繊維状高分子を基材として用いたグラフト重合体は特に有用である。このようなグラフト重合体は、河川水や海水などの環境水中に含まれる微量金属元素の回収・除去（特許文献3）、純水製造用処理フィルタ（特許文献4）、空気浄化およびクリーンエア製造用ガス処理フィルタ（特許文献5）、タンパク質の分離精製用中空糸膜（非特許文献2）等に利用され、各々の目的物質の吸着速度が従来の粒子状樹脂と比較して10～100倍程度速く、また、取り扱いも簡便になっている。また、グラフト重合体は、ボタン電池（特許文献6）やリチウム2次電池の分離膜（非特許文献3）等にも有用に使用されている。

20

30

【0003】

従来技術では、大気中の酸素並びにモノマー反応溶液中に存在する酸素（溶存酸素）によるラジカル失活を防止するために、高分子基材の活性化を窒素あるいは不活性ガス雰囲気中で実施し、また、グラフト重合反応を真空条件下あるいは窒素・不活性ガス雰囲気中で行っていた（特許文献1、特許文献2）。そのため、放射線グラフト重合を実施するためには煩雑な操作手順並びに高度に熟練した技術を要し、また、真空ラインや専用の反応容器あるいは特殊な反応装置等が必要であるといった問題が生じていた（特許文献7）。さらに、酸素が放射線グラフト重合反応に多大な影響を与えることは知られていたものの、具体的にどのような影響を及ぼすかについて詳細な検討がなされていなかったため、ラジカル失活防止のための過剰な対策とそれに伴う対応装置への投資負担などの経済的課題があった。

40

【特許文献1】特許第2504885号公報

50

【特許文献 2】特開2005-344047号公報

【特許文献 3】特許第4186190号公報

【特許文献 4】特開2009-091707号公報

【特許文献 5】特許第3429544号公報

【特許文献 6】United States Patent 4287275

【特許文献 7】特開2005-248362号公報

【非特許文献 1】B. Deng, J. Li, Z. Hou, S. Yao, L. Shi, G. Liang, K. Sheng, "Microfiltration membranes prepared from polyethersulfone powder grafted with acrylic acid by simultaneous irradiation and their pH dependence", Radiat. Phys. Chem., 77 (2008) 898-906.

10

【非特許文献 2】A. Iwanade, D. Umeno, K. Saito, T. Sugo, "Protein Binding to Amphoteric Polymer Brushes Grafted onto a Porous Hollow-Fiber Membrane", Biotechnol. Prog., 23 (2007) 1425-1430.

【非特許文献 3】J. Y. Lee, B. Bhattacharya, Y.-C. Nho, J.-K. Park, "New separator prepared by electron beam irradiation for high voltage lithium secondary batteries", Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B, 267(2009) 2390-2394.

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明の目的は、煩雑な操作手順や特殊な装置類を用いることなく達成可能な放射線グラフト重合法を利用して、金属イオン捕集材を製造することを目的とする。さらにグラフト重合法の各工程における酸素の影響を詳細に検討し、大気圧条件下及び空気雰囲気下でも実施可能な、より簡便な放射線グラフト重合法を提供し、当該方法により作製したグラフト重合体及び金属イオン捕集材を提供することを目的とする。

20

【0005】

特に本発明では、(I)高分子基材の活性化工程における照射雰囲気の影響及び照射温度の影響、及び、(II)グラフト重合反応工程における溶存酸素濃度の影響及び反応容器内の真空処理の必要性を検討することと共に、上記結果を踏まえ、(III)特殊な専用装置・容器等を用いることなく実行可能な放射線グラフト重合法を開発することを目的とする。本発明により、より簡便かつ有用な、大気圧条件下及び空気雰囲気下でも実施可能な放射線グラフト重合法が提供される。

30

本発明の態様は、以下の通りである：

1. 金属イオン捕集材の製造方法であって、

高分子基材を放射線照射容器内に入れ、

該高分子基材に放射線を照射して高分子基材を活性化させ、

該活性化させた高分子基材をグラフト重合反応容器に入れ、

該活性化させた高分子基材に反応性モノマーを含む反応溶液を接触させ、

該反応性モノマーを高分子基材にグラフト重合させてグラフト鎖を形成し、次いで

該グラフト鎖に機能性官能基を導入する、各工程からなり、

ここで、照射する放射線の線量が50 kGy以下であり、グラフト重合時間が3時間以上であり、グラフト重合後の反応溶液に溶存する酸素濃度が0.4 mg/L ~ 3.0 mg/L

40

であり、そしてグラフト率が90%以上であることを特徴とする、前記製造方法。グラフト重合後のエマルジョンに溶存する酸素濃度が0.4 mg/L ~ 2.0 mg/Lである、請求項1に記載の製造方法。

2. グラフト重合後の反応溶液に溶存する酸素濃度が0.4 mg/L ~ 2.0 mg/Lである、上記1に記載の製造方法。

3. 該放射線照射容器の体積が高分子基材の体積の100倍以下である、上記1に記載の製造方法。

4. 該グラフト重合反応容器内の気体部分の容積が、反応溶液の容積の50倍以下である、上記1~3のいずれか1項に記載の製造方法。

50

5. 該高分子基材に放射線を2時間以上照射して高分子基材を活性化させる、上記1～4のいずれか1項に記載の製造方法。

【0006】

以下、本発明を詳細に説明する。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明に使用する高分子基材を構成する材質は、特に限定はなく、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン系、もしくは、キチン、キトサン、セルロース、デンプンなどの天然高分子を挙げることができる。高分子基材の形態は、特に限定はなく、繊維の集合体である織布、不織布、中空糸膜、糸、フィルム、または、多孔質体の形態のいずれであってもよい。本発明においては特にポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン系の織布または不織布を用いることが好ましい。高分子基材として繊維の集合体を用いる場合、平均繊維径が1 μm以上50 μm以下、好ましくは2 μm以上30 μm以下のものが好適に用いられる。

10

【0008】

本発明に使用する放射線照射容器の材質は、放射線が透過する素材であれば特に限定はなく、高分子樹脂製、ガラス製あるいは金属製照射容器を例示することができる。照射容器は密封可能なものであっても、密封できないものであっても良い。密封可能な照射容器(以下、「密封型放射線照射容器」と称することがある。)を用いれば、放射線照射及び照射済み試料保存時に大気の流れ防止が可能となる。また、密封可能な照射容器の形状は、特に限定はなく、蓋付きのボトル状のものや、チャック付きのポリ袋なども好適に用いることができる。照射容器内の空気容量を簡単に制御することができるという点で、チャック付きポリ袋は好適である。

20

【0009】

一方、密封できない照射容器(以下、「非密封型放射線照射容器」と称することがある。)の材質は、密封可能な照射容器と同様に、放射線が透過する素材であれば特に限定はなく、高分子製、ガラス製あるいは金属製照射容器を例示することができる。密封できない照射容器とは、蓋のないボトル上のもや袋状の容器の形状のもの他、コンベヤー等の連続運搬システムも広い意味で「密封できない照射容器」「非密封型放射線照射容器」に該当する。

30

【0010】

本明細書中において、高分子基材を「活性化」させる、とは、後述する反応性モノマーを高分子基材にグラフト重合させるための反応開始点であるラジカルを生成させることをいう。この工程により活性化した高分子基材を次のグラフト重合反応工程において、反応性モノマーを含む反応溶液と接触させることにより、反応性モノマーを高分子基材の主鎖上にグラフト重合させることができる。ラジカルを生成する際には、同時に基材分子の切断により基材が損傷してしまうが、次のグラフト重合反応工程においてエマルション状態の水系溶媒中または有機溶媒中でグラフト重合を行うことにより、活性化に必要な照射線量が低減され、高分子基材の損傷を抑制することができる。

【0011】

高分子基材の活性化には、上述した密封型放射線照射容器あるいは非密封型放射線照射容器に高分子基材を入れ、また、ドライアイスなどによる冷却処理を行うことなく室温条件下で放射線照射することにより行う。この際、密封型放射線照射容器内の空気は特に不活性ガスによる置換等は行わずに空気雰囲気下で放射線照射を実施することができる。ただし、照射容器内に存在する酸素が生成ラジカルの失活を引き起こしうるため、照射容器の体積が高分子基材の体積の100倍以下、好ましくは50倍以下、さらに好ましくは10倍以下の範囲になるような形態で実施することが好ましい。また、非密封型放射線照射容器を使用する際には、同工程において放射線照射済み試料は常に空気(酸素)に晒されることになるため、ラジカルの発生と同時にラジカルの失活も進行する。その結果、放射線照射後の時間経過が長ければ長いほど、後述するグラフト重合反応後に得られるグラフ

40

50

ト重合体のグラフト率は低下する。良好なグラフト率を有するグラフト重合体を得るためには、高分子基材活性化工程に要する時間を2時間以内、好ましくは1時間以内、さらに好ましくは30分以内とすることが好ましい。なお、本明細書にて高分子基材活性化工程に要する時間とは、高分子基材に放射線を照射して、照射済みの高分子基材をグラフト重合反応容器に入れるまでの時間のことをいう。

【0012】

高分子基材の活性化に用いる放射線は、電子線、または、線が好ましく、照射線量はラジカルを生成させるのに十分な線量であることを条件に適宜決定することができる。例えば、100 kGy以下、さらに好ましくは50 kGy以下の範囲の線量の放射線を照射することができる。

10

【0013】

高分子基材の活性化工程において活性化させた高分子基材を、グラフト重合反応容器に入れ、反応性モノマーを含むエマルジョンと接触させて、反応性モノマーを高分子基材にグラフト重合させる。この工程により、高分子基材の主鎖上に反応性モノマーからなるグラフト鎖が導入されたグラフト重合体を得ることができる。

【0014】

従来技術では、高いグラフト率を達成すべく、グラフト重合反応容器内を真空状態、あるいは、窒素または不活性ガス雰囲気下にしていた。しかしながら本発明では、従来のように過剰な脱気処理や不活性ガス置換操作を行わず、また専用の器具・装置類も使用せず、一般的な器具を使用してグラフト重合反応を行うことができることを見いだした。

20

【0015】

本発明に使用するグラフト重合反応容器の材質は、特に限定はなく、高分子樹脂製、ガラス製あるいは金属製照射容器を挙げることができる。グラフト重合反応容器は、グラフト重合反応時に大気の流れ防止が可能であることが好ましい。グラフト重合反応容器の形状は、特に限定はないものの、グラフト重合反応容器内部にあまり余分な空気層が存在しないような蓋付きの高分子樹脂製ボトル状容器等が好ましく用いられる。その他グラフト重合反応容器の形状として好ましいのは、樹脂製バッグ、ガラス器具類、金属製容器など、グラフト重合容器内への空気の流入を防ぐことができるものであればどのようなものでも良い。

【0016】

先の工程で活性化させた高分子基材をグラフト重合反応容器に入れて、ここに反応性モノマーを含む反応溶液を移送する。反応性モノマーを含む反応溶液は、好ましくは窒素などの不活性ガスを吹き込むなどの、従来から行われている常法に従って脱酸素処理を行い、直ちにグラフト重合反応容器に直接注ぎ、蓋を閉め、大気中の酸素が反応系内に流入するのを防止することが好ましい。高分子基材の活性化により発生したラジカルが失活することを防止するために、反応性モノマーを含む反応溶液を反応容器に完全に満たし、反応容器内に存在する余分な空気（酸素）が反応溶液に溶け込まないようにして、グラフト重合反応を実施することが好ましい。すなわちグラフト重合反応容器内の反応溶液の体積と空気層体積との比率は反応溶液中の溶存酸素濃度に大きく影響を及ぼすので、典型的にはグラフト重合反応容器内の気体部分の容積は反応溶液の容積の $\frac{1}{50}$ 以下、好ましくは $\frac{1}{100}$ 以下である。

30

40

【0017】

本発明で使用する反応性モノマーは、ビニル基を有する反応性モノマーであり、1種または2種以上のモノマーを混合して使用してもよい。ビニル基を有するモノマーとしては、特に限定はないが、例えば、メタクリル酸グリシジル (Glycidyl methacrylate: 以下、「GMA」と称することがある。)、クロロメチルスチレン等が挙げられる。また、ビニル基を有する反応性モノマーとして、予め機能性官能基としてスルホ基、カルボキシル基、シアノ基、あるいは、アミノ基等から選択される1種または2種以上の官能基を有するビニルモノマー類を用いることができる。一例として、スチレンスルホン酸ナトリウム、メタクリル酸、アクリル酸、アクリロニトリル、4-アミノメチルスチレン、2-(アミノメチ

50

ル) エチルメタクリル酸等を挙げることができる。このような反応性モノマーを使用すると、下記に説明するグラフト鎖への機能性官能基導入工程を省略することができる。

【0018】

本発明に使用する反応性モノマーを含む反応溶液として、エマルションまたは非エマルションを用いることができる。高分子基材のグラフト率を高くするためには、エマルションを用いることが好ましい。

【0019】

ここで、「エマルション」とは、一般に、水に対して不溶性である反応性モノマー液の小滴が水溶媒中に分散した系をいう。エマルション中に分散した反応性モノマー液の小滴の大きさには特に限定はなく、数 μm 程度のマイクロエマルションから数 nm 程度のナノエマルションまで、広範囲の大きさのものが含まれる。水に対して不溶性である反応性モノマーと水溶媒が存在し、界面活性剤の添加により水/油間の界面張力を低下させて、見かけ上様に混ざり合った状態の系も、エマルションタイプの反応溶液に含まれる。

【0020】

反応性モノマーを含むエマルションならびに非エマルション中のモノマー濃度は、溶媒の全重量を基準として、通常0.1~30 wt%、好ましくは1~10 wt%の範囲であるが、モノマーの反応性により反応率が変化するので、適宜決定することができる。また、混合モノマーを使用する場合、モノマーの濃度比は特に限定はなく、適宜決定することができる。

【0021】

本発明の方法にエマルションタイプの反応溶液を用いる場合、好ましくは界面活性剤を使用する。界面活性剤は、陰イオン系界面活性剤、陽イオン系界面活性剤、両性イオン系界面活性剤、非イオン系界面活性剤等、当技術分野において通常使用される界面活性剤を適宜選択して使用することができる。また、1種または2種以上の界面活性剤を組み合わせ使用してもよい。陰イオン系界面活性剤は、特に限定はないが、アルキルベンゼン系、アルコール系、オレフィン系、リン酸系、アミド系の界面活性剤等であり、例えば、ドデシル硫酸ナトリウムが挙げられる。陽イオン系界面活性剤は、特に限定はないが、オクタデシルアミン酢酸塩、トリメチルアンモニウムクロライド等が挙げられる。非イオン系界面活性剤は、特に限定はないが、エトキシ化脂肪アルコール、脂肪酸エステル等であり、例えば、ポリオキシエチレン(20)ソルビタンモノラウレート(Tween20、商標)が挙げられる。両性イオン系界面活性剤は、特に限定はないが、ベタイン系両性界面活性剤を主成分とするアンヒトール(商標)(花王株式会社)が挙げられる。

【0022】

使用する界面活性剤の濃度は、特に限定はなく、反応性モノマーの種類、濃度に依存して適宜決定することができる。界面活性剤の濃度は、溶媒の全重量を基準として、通常0.01~10 wt%、好ましくは0.1~2 wt%の範囲である。

【0023】

界面活性剤を使用することにより、水に対して不溶性の反応性モノマーを水系溶媒への分散を促進することができる。エマルションの外観は、分散相の液滴の大きさに依存して種々変化するが、一般的には、乳濁状態であり、マイクロエマルションからナノエマルションへと液滴の大きさが小さくなるにつれ、透明を呈するようになる。

【0024】

本発明の方法に使用する、反応性モノマーを含む反応溶液の溶媒としての水は、特に限定はなく、蒸留水、イオン交換水、純水、超純水が挙げられる。水を使用することにより、廃液処理の問題を排除することができ、環境保護に資することとなる。

【0025】

本発明の方法に使用することができる非エマルションタイプの反応溶液は、反応性モノマーと有機溶媒からなるものである。有機溶媒としては、特に限定されないが、例えば、メタノールなどのアルコールや、アルコールと水との混合溶媒を用いることができる。

【0026】

グラフト重合反応温度は、反応性モノマーの反応性に依存し、典型的には10~60、好

10

20

30

40

50

ましくは30～60 の範囲である。またグラフト重合反応時間は5分～24時間、好ましくは10分～4時間の範囲であり、反応温度と所望のグラフト率とに依存して決定することができる。

【0027】

グラフト重合反応工程に次いで、場合により、グラフト重合により形成される反応性モノマーのグラフト鎖に機能性官能基を導入することができる。この工程により、高分子基材に所望な機能を付与することができる。グラフト鎖に導入される機能性官能基は、スルホ基、カルボキシル基、シアノ基、アミノ基、リン酸基、イミノ二酢酸基、グルカミン酸基等から選択される1種または2種以上の官能基である。機能性官能基は、例えば、亜硫酸ナトリウム、ジエチルアミン、リン酸、イミノ二酢酸ナトリウム、N-メチル-D-グルカミン等を用い、グラフト鎖への転化反応により導入される。典型的には、高分子基材の主鎖上に反応性モノマー（メタクリル酸グリシジル）からなるグラフト鎖が導入されたグラフト重合体を、リン酸に浸漬することによって、リン酸基をグラフト鎖に導入することができる。この場合、リン酸基は金属イオン捕集性能を有する機能性官能基である。したがってリン酸基がグラフト鎖に導入されたグラフト重合体は、金属イオン捕集材として機能することとなる。

10

【0028】

グラフト鎖に機能性官能基を導入する際の反応温度は機能性官能基導入のために使用する化合物の反応性に依存するが、典型的には10～80、好ましくは40～60 である。反応時間は5分～24時間、好ましくは10分～2時間の範囲である。機能性官能基導入反応溶液の濃度は、通常0.1～5 mol/L、好ましくは0.25～1 mol/Lの範囲であるが、濃度及び反応時間とともに反応率を決定する因子となるので、適宜決定することができる。

20

【0029】

上に説明した方法により、機能性官能基として金属イオン捕集能を有する官能基をグラフト鎖に導入することにより、金属イオン捕集材を製造することができる。本発明の方法により製造される金属イオン捕集材に金属イオンを含有する流体を通過させることにより、金属イオンを吸着・回収することができる。ここで金属イオンを含有する流体は、気体であっても液体であってもよい。

【0030】

本発明の方法で製造した金属イオン捕集材が有効に機能するためには、高分子基材にグラフトした反応性モノマーの重量増加分(%)で表される「グラフト率」が90%以上であることが好ましい。グラフト率が100%以上、あるいは150%以上であるとさらに好ましい。

30

【0031】

本発明の方法で製造した金属イオン捕集材は、吸着した金属を適当な溶離剤により洗浄することにより再利用可能である。溶離剤は、特に限定はないが、無機酸、有機酸若しくは有機溶剤が挙げられる。溶離操作を施した後の金属イオン捕集材は、純水で洗浄し、再度金属イオン捕集材として利用することができる。

【発明を実施するための形態】

【0032】

本発明は、上記の通り、金属イオン捕集材の製造方法であって、高分子基材を放射線照射容器内に入れ、該高分子基材に放射線を照射して高分子基材を活性化させ、該活性化させた高分子基材をグラフト重合反応容器に入れ、該活性化させた高分子基材に反応性モノマーを含む反応溶液を接触させ、該反応性モノマーを高分子基材にグラフト重合させてグラフト鎖を形成し、次いで該グラフト鎖に機能性官能基を導入する、各工程からなり、ここで、反応性モノマーを含む反応溶液中溶存酸素濃度は3 mg/L以下であり、グラフト重合反応容器内の反応溶液体積に対する空気層体積は1/50以下であり、照射する放射線の線量が50 kGy以上100 kGy以下であり、グラフト重合時間が1時間以上であり、グラフト重合後の反応溶液に溶存する酸素濃度が0.4 mg/L～3.0 mg/Lであり、そしてグラフト率が90%以上であることを特徴とする、大気圧下及び空気雰囲気下

40

50

で行う前記製造方法にかかる。本発明は、放射線グラフト重合法を用いて機能材料を製造するにあたり、従来必要であるとされていたグラフト重合反応容器内の脱気処理や、反応性モノマー含有反応溶液の不活性ガス置換操作を過剰に行わなくても、特定の条件下において各工程を遂行することにより、十分に機能的な材料を製造することができるを見いだした。

【0033】

まず本発明の放射線照射工程において照射する放射線の線量は、50 kGy 以上 100 kGy 以下であることが好ましい。放射線の照射線量を増加すれば、高分子基材の活性化は効率的に進行し、生成するラジカル活性点の数も増加するが、同時に高分子主鎖自体の断裂なども起こり、高分子基材の強度が低下するおそれがある。そこで照射中に生成するラジカル活性点の数と高分子基材の強度とのバランスを考慮して、50 kGy 以上 100 kGy 以下の線量の放射線を照射し、そして放射線照射工程は、2時間以内、好ましくは1時間以内、さらに好ましくは30分以内とすることが好ましい。放射線照射容器内に存在する酸素が生成ラジカルの失活を引き起こす場合があるため、放射線照射容器内体積が高分子基材の体積の100倍以下、好ましくは50倍以下、さらに好ましくは10倍以下の範囲になるような形態で実施することが好ましい。なお、用いる高分子基材は一枚の板に見立て、縦横高さの長さを測定して体積を計算することができる。織布や不織布などのように空隙部分の存在する高分子基材を用いた場合であっても、空隙部分の体積は無視し、あくまで高分子基材の見かけの体積と照射容積内の体積とのバランスを考慮するものとする。

【0034】

本発明のグラフト重合反応工程において用いる、反応性モノマーを含む反応溶液の溶存酸素濃度を制御することは非常に重要である。グラフト重合反応系に多くの酸素が存在すると、グラフト重合反応に先立ち行う放射線照射により発生したラジカル活性点が活性を失い、グラフト重合反応が進行しない可能性があるからである。しかしながら系に存在する酸素を全て除去するべく、不必要に過剰な不活性ガス置換操作を行うのは時間と手間がかかり好ましくない。そこで反応性モノマーを含む反応溶液をグラフト重合反応容器に移送する前に、溶存酸素濃度を調整しておくことが好ましい。反応性モノマーを含む反応溶液中の溶存酸素濃度を調節するには、窒素などの不活性ガスをバブリングするなどの既知の処理を行えばよい。反応溶液中の溶存酸素濃度を3 mg/L以下、好ましくは2 mg/L以下、さらに好ましくは0.5 mg/L以下、最も好ましくは0.1 mg/L以下とすれば、特に問題なくグラフト重合反応が進行する。このような反応溶液をグラフト重合反応容器内に充填する際には、グラフト重合反応容器内の気体部分の容積が、反応性モノマーを含む反応溶液の容積の50倍以下、好ましくは30倍以下、さらに好ましくは10倍以下、もっとも好ましくは1倍以下にすることが特に好適である。グラフト重合反応容器内の気体部分は、真空にするか、あるいは不活性ガスで置換したり、特に操作を行うことなく空気であってもよいが、真空にする場合は気体部分の容積は大きくてよく、空気下で反応させる場合は気体部分の容積は小さくすべきである。このように反応溶液中の溶存酸素濃度や反応容器内の気体部分と反応溶液との容積のバランスを調整することにより、グラフト重合反応後の反応溶液中の溶存酸素濃度が0.4 mg/L ~ 3.0 mg/L、好ましくは0.4 mg/L ~ 2.0 mg/Lとなるように反応が進行することが好適である。グラフト重合反応は好適には2時間以上、さらに好適には3時間以上行い、90%以上のグラフト率が得られるまで反応を続けることができる。

【0035】

以上、本発明の好適な形態により、煩雑な脱酸素処理並びに特殊な装置を利用せずとも、大気圧条件下及び空気雰囲気下によるグラフト重合反応により放射線グラフト重合を行うことが可能である。また、反応溶液として特にエマルジョンを利用することにより、活性化に必要な照射線量を低減させることができ、それ故、高分子基材の損傷を抑制することができる。さらに、真空ラインや特殊な反応容器等を使用せずとも、汎用性が高く、安価な蓋付きのポリエチレン製容器などを用いてグラフト重合反応を行うことが可能であるため、運転コストや設備コスト、安全対策への負荷が減じる効果が得られる。

【 0 0 3 6 】

以上、本発明を説明したが、本発明は上記の特定の実態形態に何ら限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲内において各種の変更が可能である。以下、本発明の実施例を具体的に説明する。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 3 7 】

【 図 1 】 図 1 は、放射線の照射線量と高分子基材の破断応力ならびに伸び率との関係を表すグラフである。

【 図 2 】 図 2 は、高分子基材の体積と放射線照射容器の体積との比率と、得られるグラフト重合体のグラフト率との関係を表すグラフである。

【 図 3 】 図 3 は、放射線を照射したポリエチレン製不織布の空気への暴露時間と、得られるグラフト重合体のグラフト率との関係を表すグラフである。

【 図 4 】 図 4 は、エマルジョン中の溶存酸素濃度と、得られるグラフト重合体のグラフト率との関係を表すグラフである。

【 図 5 】 図 5 は、大気圧条件下ならびに空気雰囲気下でグラフト重合反応を行った場合の、得られるグラフと重合体のグラフト率を表すグラフである。

【 図 6 】 グラフト重合反応容器中のエマルジョン体積と空気層体積との比率と、得られるグラフと重合体のグラフト率との関係を表すグラフである。

【 図 7 】 図 7 は、本発明の金属イオン捕集材の、鉛 (I I) イオンの破過曲線および溶離曲線である。

【 実施例 】

【 0 0 3 8 】

以下の実施例により、本発明の特定の実施条件を決定した。

[予備実験]

ポリエチレン不織布の物理的特性に及ぼす放射線の照射線量の影響

高分子基材に放射線を照射した際に発生するラジカル量は、照射する放射線の線量に比例するものの、照射と同時に高分子基材の破壊 (機械的強度の低下) も併せて進行するため、適切な照射線量を求めることが好ましい。そこで、本予備実験では高分子基材への照射可能な線量の検討を行った。高分子基材として、ポリエチレン製不織布 (平均繊維径: 13 μm 、大きさ: 60 mm \times 5 mm、厚さ: 0.2 mm) を使用し、電子線照射前後の高分子基材の物理的特性変化を引張試験により評価した (図 1)。図 1 が示すように、照射線量の増加に伴い不織布の機械的強度 (破断応力) 並びに伸び率 (ひずみ) が徐々に低下するといった、一般的な高分子化合物への放射線照射効果と同様の現象が観測された。各線量 (0, 10, 20, 50, 100, 200 kGy) の放射線を照射した後のポリエチレン製不織布の破断応力並びに伸び率は、0 kGyでは14.1 MPa並びに21.7%; 10 kGyでは12.8 MPa並びに18.1%; 20 kGyでは11.4 MPa並びに16.6%; 50 kGyでは9.6 MPa並びに14.4%; 100 kGyでは6.9 MPa並びに11.3%; 200 kGyでは4.6 MPa並びに7.8%であった。本実験では、放射線を照射した高分子基材の破断応力並びに伸び率が未照射基材 (0 kGy) の50%程度であれば、実用可能な機械的強度を有するものと定義した。その結果、最適な照射線量は100 kGy以下 (破断応力の減少率: 51%, 伸び率の減少率: 48%)、好ましくは50 kGy以下 (破断応力の減少率: 32%, 伸び率の減少率: 34%) とし、以降の実験を実施することとした。

[実施例 1]

高分子基材活性化工程における放射線照射条件の検討

高分子基材として、ポリエチレン/ポリプロピレン (PE/PP) 製繊維 (平均繊維径: 13 μm 、大きさ: 50 mm \times 50 mm、厚さ: 0.2 mm) からなる不織布を用意した。この不織布を、大気と遮断可能な、密封型放射線照射容器 (ポリエチレン製バッグ) に入れ、ここに電子線を照射することにより反応活性点 (ラジカル) を生成させた。高分子基材を電子線照射する際の可変条件は、(I) 照射線量、(II) 照射雰囲気、(III) 照射温度の3つがある。本実施例では、電子線照射線量は、20、50、100 kGyの範囲とした。照射雰囲気は、高分子基材を放射線照射容器に封入した後、その照射容器内部を窒素により置換

して窒素雰囲気とするか、もしくは特に処理をせずに空気雰囲気とした。そして照射温度は、ドライアイスにより冷却する場合と冷却しない(室温: 25) 場合の2種類を行った。

【0039】

電子線照射後の不織布を放射線照射容器からガラス製のグラフト重合反応容器に移し、ここに反応性モノマーとしてメタクリル酸グリシジル(GMA) 5 wt%、界面活性剤としてTween20(商標) 0.5 wt%を含み、窒素バブリングにより溶存酸素濃度0.5 mg/L以下にしたエマルジョンを入れた。グラフト重合反応容器内の気体部分の容積が高分子基材の容積の200倍になるようにエマルジョンを入れ、重合雰囲気は真空にした。反応温度40にてグラフト重合反応を4時間行った。反応容器へのエマルジョンの移送には真空ラインを用いた。グラフト重合反応終了後、高分子基材を水、メタノールの順で十分に洗浄し、高分子基材にGMAがグラフト重合したグラフト重合体を得た。

10

【0040】

グラフト重合体のグラフト率は、グラフト重合反応前後の不織布の重量増加から以下に示す式により算出した。

【0041】

【数1】

$$\text{グラフト率} [\%] = (W_1 - W_0) / W_0 \times 100$$

(ここで示す W_0 と W_1 は、それぞれグラフト重合前とグラフト重合後の基材重量である。)

20

【0042】

表1に各種照射条件における反応時間4時間でのグラフト率を示す。照射線量についてのみ検討してみると、従来方法と同様に、照射線量を増加すれば、グラフト重合体のグラフト率も上昇した。照射雰囲気について検討すると、空気雰囲気下での電子線照射であっても多少グラフト率の変動はあるものの、どの条件においても窒素ガス雰囲気下と同等のグラフト率の重合体を得られた。この理由としては、密封型放射線照射容器内に存在する酸素量が微量であり、ラジカルの失活に大きな影響を与えなかったためであると共に、大気と遮断可能な密封型放射線照射容器を用いることにより、放射線照射容器外から酸素が無尽蔵に供給されることがないためであると考えられた。そこで、本実施例では、密封型放射線照射容器内に存在する酸素量が及ぼすグラフト率への影響を検討するために、高分子基材体積と放射線照射容器内体積との比率を1:1~1:100の範囲で変化させ、その影響を調査した。その結果を図2に示す。照射線量100 kGyにおける各条件のグラフト率は、501%(基材体積:容器体積=1:1)、505%(1:2)、496%(1:5)、493%(1:10)、487%(1:20)、494%(1:100)となり、容器体積の比率が上昇してもグラフト率にはほとんど影響がなかった。これは、本実施例のような短時間での電子線照射の場合では、照射容器内の酸素によるラジカル失活も少ないためであると考えられる。

30

【0043】

また、照射温度について検討してみると、どの場合も冷却の有無にかかわらずグラフト率はほぼ一定であった。このことから、本実施例のような短時間での電子線照射の場合では、熱によるラジカル失活の割合も少ないため、照射時には冷却の必要がないことが分かった。

40

【0044】

以上の結果をまとめると、大気と遮断可能な密封型放射線照射容器に高分子基材を封入さえすれば、特別な脱酸素処理や冷却の必要がないことが分かり、その結果、照射線量20 kGyでは275%、50 kGyでは440%、100 kGyでは484%とグラフト重合体として十分なグラフト率を達成することが確認された。また、高分子基材体積と照射容器内体積との比率に関しては、比率が1:100でも、グラフト率にはあまり影響を及ぼさないことが分かった。

【0045】

50

【表1】

表1 放射線照射条件とグラフト重合体のグラフト率

試料 番号	照射条件			グラフト重合条件		反応時間 4時間後 の グラフト 率
	照射線量	照射容器中の 雰囲気	照射温度	エマルジョンの 脱酸素処理	グラフト重合 中の雰囲気	
No. 1 No. 2 No. 3 No. 4	100 kGy	窒素ガス	ドライアイス	窒素ガス	真空条件	501%
空気		ドライアイス	495%			
窒素ガス		室温	503%			
空気		室温	484%			
No. 5 No. 6 No. 7 No. 8	50 kGy	窒素ガス	ドライアイス	窒素ガス	真空条件	460%
空気		ドライアイス	455%			
窒素ガス		室温	466%			
空気		室温	440%			
No. 9 No. 10 No. 11 No. 12	20 kGy	窒素ガス	ドライアイス	窒素ガス	真空条件	289%
空気		ドライアイス	278%			
窒素ガス		室温	288%			
空気		室温	275%			

10

【0046】

[実施例2]

高分子基材活性化工程における非密封型放射線照射容器の利用の可能性

20

実施例1では、放射線照射容器として密封型放射線照射容器を用いさえすれば、特別な脱酸素処理や冷却の必要がないことが分かった。しかしながら、容器形状である密封型放射線照射容器を用いた場合は、一度に作製可能な量にも限界があり、大量生産性や取り扱いの観点からも非効率的であると考えられる。そこで本実施例では、高分子基材活性化工程における非密封型放射線照射容器の利用可能条件の検討を行った。本実験における非密封型放射線照射容器としては、連続運搬システムであるコンベヤーの利用を想定していたが、適切なコンベヤーを有していない。そのため、密封型放射線照射容器を用いて放射線照射を行った後、その試料を所定の時間大気中に晒すことにより、模擬的にコンベヤー利用時と同様の状況を作り出し、その影響を調べた。

【0047】

30

具体的な実験操作手順は次の通りである。高分子基材としてPE/PP製繊維からなる不織布（平均繊維径：13 μm、大きさ：50 mm × 50 mm、厚さ：0.2 mm）を使用し、前記不織布を密封型放射線照射容器（ポリエチレン製バッグ）に入れ、容器内の気体部分を窒素置換し、窒素雰囲気下、並びに、ドライアイス冷却下にて電子線を照射した。照射後、密封型放射線照射容器から高分子基材を取り出し、室温（25℃）にて所定の時間大気中に晒した。その後、高分子基材をガラス製のグラフト重合反応容器に入れ、ここに、予め脱酸素処理したGMA 5 wt%を含むエマルジョンを、真空ラインを用いて移送した。グラフト重合反応容器内の気体部分の容積が高分子基材の容積の200倍になるようにエマルジョンを入れた。反応温度40℃にてグラフト重合反応を4時間行った。グラフト重合反応終了後には、グラフト重合体を水、メタノールの順で十分に洗浄し、高分子基材にGMAがグラフト重合したグラフト重合体を得た。

40

【0048】

図3に本実施例の結果を示す。どのような照射線量で放射線を照射した高分子基材であっても、空気への暴露時間が長くなるほど、グラフト率は低下する。しかしながら、放射線を照射した高分子基材を3時間大気中に晒してもラジカルが完全に消失することはないことが確認された。大気への暴露時間3時間後にグラフト重合反応させて得たグラフト重合体のグラフト率は、各々79%（照射線量：20 kGy）、23.4%（照射線量：50 kGy）、40.4%（照射線量：100 kGy）であった。また、金属イオン捕集材として必要なグラフト率である90%程度を達成するためには、線量20 kGyの場合では、大気への暴露時間は2時間以内（グラフト率：96%）、好ましくは1時間以内（グラフト率：137%）、さら

50

に好ましくは30分以内（グラフト率：172%）であることが分かった。

【0049】

以上の結果をまとめると、非密封型放射線照射容器を用いた場合でも、特に照射雰囲気
を窒素雰囲気下にする必要性は無く、また、大気への暴露時間が2時間以内であるならば
、金属イオン捕集材として必要なグラフト率（グラフト率：90%以上）を有したグラフト
重合体を得ることができることが分かった。

[実施例3]

グラフト重合工程における反応条件の検討

高分子基材として、PE/PP製繊維からなる不織布（平均繊維径：13 μm、大きさ：50
mm × 50 mm）を使用し、前記不織布を放射線照射容器（ポリエチレン製バッグ）に入れ、
窒素置換して雰囲気下、並びに、ドライアイス冷却下にて電子線照射した。電子線照射
後の不織布をガラス製のグラフト重合反応容器に入れ、ここにGMAを5wt%含むエマル
ションを、真空ラインを用いて移送した。グラフト重合反応容器内の気体部分の容積が
高分子基材の容積の200倍になるようにエマルションを入れた。反応温度40℃にてグラ
フト重合反応を4時間行った。グラフト重合反応終了後には、グラフト重合体を水、メタ
ノールの順で十分に洗浄し、高分子基材にGMAがグラフト重合したグラフト重合体を得
た。本実施例における反応条件の比較要素は、(I)エマルションの脱酸素処理の有無、
及び、(II)グラフト重合反応における反応雰囲気の2種類であり、各反応条件について
検討を行った。なお本実施例では、反応性モノマーを含む反応溶液であるエマルションに
関しては、予め窒素置換を行ったエマルション（溶存酸素濃度：0.5 mg/L以下）と、窒素
置換を行わなかったエマルション（溶存酸素濃度：8.3 mg/L程度）の2種類を用いること
とし、またグラフト重合反応雰囲気に関しては、真空条件下、真空ラインにてエマルシ
ョンを移送した後反応容器内に大気圧条件下で窒素ガスを充填（窒素雰囲気下）、あるい
は、真空ラインにてエマルションを移送した後反応容器内に大気圧条件下で空気を充填（空
気雰囲気下）の3種類のいずれかで実施した。

【0050】

表2に各種反応条件における反応時間4時間にて得られたグラフト重合体のグラフト率を
示す。また併せて、グラフト重合反応前後のエマルション中の溶存酸素濃度を示す。エマ
ルションの脱酸素処理の必要性の有無に関して検討してみると、どのグラフト重合反応雰
囲気においても、反応性モノマーを含む反応溶液（エマルション）の脱酸素処理を施した
場合の方が得られるグラフト重合体のグラフト率は高い値を示した。これは、エマルシ
ョンの脱酸素処理をしていない場合、エマルション中の溶存酸素がラジカルを失活させる
ためであり、この結果は、各反応条件におけるグラフト重合反応終了後のエマルション中
の溶存酸素濃度からも見て取れる。さらに詳しく、反応雰囲気が真空条件下である場合
におけるエマルションの脱酸素処理の必要性について検討してみると、脱酸素処理を施さ
ない場合の方が脱酸素処理を施した場合よりも、グラフト率が低下するものの、どの照
射線量においてもグラフト重合反応は進行した。これは、エマルション移送時に真空ラ
インを用いたことにより、短時間の真空状態であったとしてもエマルション中の溶存酸
素が空気層中に自動的に放出され、反応に参与する溶存酸素量が減少したためである。
この現象は、グラフト重合反応前後の溶存酸素濃度を比較することでも実証され、反
応前に約8.3 mg/Lであった溶存酸素濃度が、反応後には約1.5 mg/L程度まで減少して
いた。

【0051】

次に、グラフト重合反応における反応雰囲気に関して検討してみると、エマルションの
脱酸素処理の有無にかかわらず、真空条件下が最も高いグラフト率を示し、次いで窒素
雰囲気下、空気雰囲気下の順となった。この順序は反応後の溶存酸素濃度と同様の順序
であり、このことから溶存酸素がグラフト率に最も大きな影響を及ぼすことが分かった。
なお、この窒素雰囲気下での溶存酸素濃度の増加の原因としては、窒素充填の際に反応容
器内に酸素が流入したためであり、酸素の流入を防ぐことができれば、真空状態と同
等のグラフト率を得られることができるものと思われる。

【0052】

10

20

30

40

50

さらに各グラフト重合反応条件における照射線量の影響について検討してみると、実施例1で記述したように放射線の照射線量が低下すると、得られるグラフト重合体のグラフト率は低下し、特に照射線量20 kGyの場合では、グラフト重合後の溶存酸素濃度が2 mg/L以上になるとグラフト重合反応がほとんど進行しないことが分かった。この原因としては、ラジカル失活速度とグラフト重合反応速度とが互いに競争関係にあるためである。つまり、低照射線量の場合には発生しているラジカル数が少ないために、酸素によるラジカル失活速度がグラフト重合速度を上回り、その結果、グラフト重合反応がほとんど、あるいは、全く進行しない。一方、照射線量100 kGyのような高照射線量の場合では、ラジカル失活速度がグラフト重合速度を下回り、その結果、グラフト重合反応中に多少のラジカル失活は起こるものの、ある程度グラフト重合反応は進行する。しかしながら先述したとおり、照射線量100 kGy以上となると、高分子基材自体の損傷も大きくなる。

10

【0053】

以上の結果をまとめると、照射線量50 kGy程度であるならば、大気圧条件下及び空気雰囲気下でもグラフト重合反応が問題なく進行することが分かった。また、反応系の酸素濃度をより厳密に制御することにより、より高いグラフト率を得られることも示唆された。

【0054】

【表2】

表2 グラフト重合反応条件とグラフト重合体のグラフト率

試料番号	照射条件			グラフト重合条件		溶存酸素濃度		反応時間4時間後のグラフト率
	照射線量	照射容器中の雰囲気	照射温度	エマルジョンの脱酸素処理	グラフト重合中の雰囲気	グラフト重合前	グラフト重合後	
No. 1 No. 13 No. 14 No. 15 No. 16 No. 17	100 kGy	窒素ガス	ドライアイス	窒素ガス 窒素ガス 窒素ガス 空気 空気 空気	真空条件 窒素ガス 空気 真空条件 窒素ガス 空気	0.4 mg/L 0.5 mg/L 0.4 mg/L 8.3 mg/L 8.2 mg/L 8.3 mg/L	0.4 mg/L 1.6 mg/L 2.6 mg/L 1.5 mg/L 3.5 mg/L 3.5 mg/L	501% 344% 156% 362% 111% 97%
No. 5 No. 18 No. 19 No. 20 No. 21 No. 22	50 kGy	窒素ガス	ドライアイス	窒素ガス 窒素ガス 窒素ガス 空気 空気 空気	真空条件 窒素ガス 空気 真空条件 窒素ガス 空気	0.4 mg/L 0.4 mg/L 0.4 mg/L 8.2 mg/L 8.3 mg/L 8.3 mg/L	0.4 mg/L 1.4 mg/L 2.6 mg/L 1.4 mg/L 3.3 mg/L 3.4 mg/L	460% 310% 93% 314% 50% 32%
No. 9 No. 23 No. 24 No. 25 No. 26 No. 27	20 kGy	窒素ガス	ドライアイス	窒素ガス 窒素ガス 窒素ガス 空気 空気 空気	真空条件 窒素ガス 空気 真空条件 窒素ガス 空気	0.4 mg/L 0.4 mg/L 0.5 mg/L 8.3 mg/L 8.2 mg/L 8.3 mg/L	0.4 mg/L 1.7 mg/L 2.8 mg/L 1.7 mg/L 3.5 mg/L 3.5 mg/L	289% 105% 3% 83% 6% 3%

20

30

40

【0055】

[実施例4]

グラフト重合反応工程におけるエマルジョン中の溶存酸素濃度の影響

本実施例では、グラフト重合反応工程における、反応溶液としてのエマルジョン中の溶存酸素濃度の影響に関してより詳細に検討を行った。高分子基材活性化工程は実施例3と同様に、窒素雰囲気下、並びに、ドライアイス冷却下にて電子線照射を行い、グラフト重合反応工程の反応溶液として、溶存酸素濃度の異なるエマルジョンを用い、真空条件下または空気雰囲気下にてグラフト重合反応を実施した。その他の操作に関しては、実施例3と同様の操作とした。結果を図4に示す。

【0056】

50

実施例3と同様に、どの溶存酸素濃度のエマルションを用いた場合も、空気雰囲気下でグラフト重合反応を行った方が真空条件下で行った場合よりも得られるグラフト重合体のグラフト率は低下した。しかしながら、空気雰囲気下でグラフト重合反応を行ったとしても、放射線照射工程における照射線量50 kGyで行っていれば、グラフト重合反応は問題なく進行することが確認された(図4中 および)。エマルションの溶存酸素濃度について検討してみると、グラフト重合反応前の溶存酸素濃度が5 mg/L以上の場合は、得られるグラフト重合体のグラフト率は極端に減少した。また、照射線量20 kGyで放射線照射工程を行い、空気雰囲気下でグラフト重合反応工程を行った場合(図4中)では、溶存酸素によるラジカル失活速度がグラフト重合反応速度よりも速く、生成ラジカルはほとんど反応に寄与することができないために、溶存酸素濃度に関わらずグラフト重合反応は進行しないことが分かった。

10

【0057】

以上をまとめると、大気圧条件下及び空気雰囲気下でのグラフト重合反応を達成するためには、照射線量50 kGy、また、エマルション中の溶存酸素濃度は5 mg/L以下であることが好ましく、金属イオン捕集材として適切なグラフト重合率を得るためには3 mg/L以下、さらに好ましくは、1 mg/L以下とすべきであることが分かった。

[実施例5]

蓋付きポリエチレン製容器をグラフト重合反応容器として用いた場合の、大気圧条件下及び空気雰囲気下でのグラフト重合反応

実施例1から4の結果をまとめると、大気圧条件下および空気雰囲気下でグラフト重合反応を行っても、放射線照射工程において放射線の照射線量が50 kGyであり、かつ、反応溶液であるエマルション中の溶存酸素濃度は3 mg/L以下であるならば、金属イオン捕集材として必要なグラフト率を達成することができることが分かった。ただし、これまでの実施例ではエマルションの移送及び反応に真空ライン及び専用の反応容器を用いていた。本実施例では、さらなるグラフト重合反応手順の簡略化並びに設備投資費用の削減を目指し、汎用性の高く、安価な蓋付きポリエチレン製容器を重合反応容器としたグラフト重合を実施した。

20

【0058】

本実施例における反応溶液としてのエマルションの移送方法は、エマルションを脱酸素処理した後、直ちにポリエチレン製容器に直接注ぐだけのものであり、その際の雰囲気は空気雰囲気である。そのため、移送中にエマルション中に酸素が溶け込む現象が起きたが、特別な措置は講じなかった。エマルション移送後、電子線により活性化した不織布(PE/PP製繊維からなる不織布[平均繊維径: 13 μm、大きさ: 50 mm × 50 mm、厚さ: 0.2 mm])を容積305 mLのポリエチレン製反応容器に入れた後、蓋を閉め、大気中の酸素が反応系内に流入するのを防止した。また、グラフト重合反応中に反応系内の空気層に存在する酸素がエマルション中に溶け込むことを防ぐために、反応容器内はエマルションで完全に満たした。

30

【0059】

図5に本実施例の結果を示す。また、従来方法における真空条件下での結果も併せて示す。図5に示すように、放射線照射工程において照射線量50 kGy以上の放射線を照射した場合は、真空ライン及び専用のグラフト重合反応容器を使用せずとも、十分なグラフト率を有するグラフト重合体を得ることができた。放射線照射工程において照射線量20 kGyの放射線を照射した場合は、ほとんどグラフト重合が進行しなかった。これは実施例4の場合と同様に、溶存酸素によるラジカル失活速度がグラフト重合反応速度よりも速く、生成ラジカルはほとんど反応に寄与することができないためであると考えられる。本実施例におけるグラフト重合反応前後のエマルションの溶存酸素濃度は、反応前が0.5 mg/L、反応後が0.8~1.0 mg/Lとなり、多少は溶存酸素濃度の上昇が観測された。この溶存酸素濃度変化は、エマルション移送時の大気中の酸素の溶け込みが原因である。また、グラフト重合反応終了時間について検討してみると、放射線照射工程における照射線量が高くした方が、グラフト重合反応がより長時間継続する傾向にあり、照射線量100 kGyとした場合は3

40

50

時間程度、照射線量50 kGyとした場合は2時間程度、照射線量20 kGyとした場合は1時間以内の重合継続時間が得られた。

【0060】

以上の結果をまとめると、真空ラインや専用の反応容器を用いなくとも、大気圧条件下及び空気雰囲気下での放射線グラフト重合反応は可能であることが分かった。ただしこの場合は、放射線照射工程において生成したラジカルが、反応溶液に溶存する酸素により完全に失活されてしまわないことが必要であるということである。例えば放射線照射工程における照射線量は50 kGyとすれば、問題なくグラフト重合反応が進行することが分かった。

[実施例6]

グラフト重合反応容器中のエマルジョン体積と空気層体積との比率の影響

上記実施例5では、真空ラインや専用の反応容器を用いなくとも、大気圧条件下及び空気雰囲気下での放射線グラフト重合反応は可能であることが分かった。ただし実施例5の場合は、グラフト重合反応中に反応系内の空気層に存在する酸素がエマルジョン中に溶け込むことを防ぐために、グラフト重合反応容器はエマルジョンで完全に満たした。しかしながら、多くの場合、完全にエマルジョンでグラフト重合反応容器内を満たすことは難しいものと考えられる。そこで本実施例では、グラフト重合反応容器中のエマルジョン体積と空気層体積との比率が及ぼすグラフト率への影響について検討した。操作手順は実施例5とほぼ同様のものとし、放射線照射工程における照射線量は100 kGy、反応容器にはポリエチレン製グラフト重合反応容器を用いた。グラフト重合反応の結果を図6に示す。

【0061】

図6に示すように、グラフと重合反応容器内の空気層比率が上昇するにつれて得られるグラフト重合体のグラフト率は低下し、4時間後グラフト重合反応を行った場合の各種条件におけるグラフト率は、362% (エマルジョン : 空気 = 100 : 0)、274% (100 : 1)、231% (50 : 1)、117% (20 : 1)、33% (50 : 1)、9% (5 : 1) となった。このグラフト率の低下も、これまでの実施例と同様にエマルジョン中の溶存酸素の影響を最も受けている。各種条件におけるグラフト重合反応後の溶存酸素濃度は、0.8 mg/L (エマルジョン : 空気 = 100 : 0)、1.0 mg/L (100 : 1)、1.5 mg/L (50 : 1)、2.3 mg/L (20 : 1)、2.8 mg/L (10 : 1)、3.6 mg/L (5 : 1) であった。

【0062】

以上の結果をまとめると、大気圧条件下及び空気雰囲気下での放射線グラフト重合反応を効率的に実施するためには、放射線照射工程における照射線量が50 kGy程度、グラフト重合反応容器内のエマルジョン体積と空気層体積との比率が50 : 1以下、溶存酸素濃度が3.0 mg/L以下とするとよいことが分かった。

[実施例7]

金属イオン捕集材による金属吸脱着試験

実施例6に示した方法により得られたグラフト重合体に化学処理を行い、金属イオン捕集材を得た。具体的には、グラフト率300%のGMA-グラフト重合体を、98 wt%リン酸に浸漬し、120 で2時間反応させた。反応により得られる官能基密度は時間と共に上昇し、反応時間2時間においては官能基密度2.69 mmol-リン酸基/g-捕集材となった。リン酸基は、金属イオンと親和性を有しており、金属イオンを捕集することができる。

【0063】

得られた金属イオン捕集材を用いて、金属イオンの吸脱着試験を行った結果を図7、及び表3に示す。本実施例では、吸脱着試験法としてカラム通液試験を実施し、対象とする金属イオンには鉛(II)イオンを用いた。図7に示すように、作製した金属イオン捕集材は、通液速度による吸着性能の低下はなく、流速(空間速度)1000 h⁻¹でも効果的に鉛(II)イオンを吸着することができた。各流速における破過点(C/C₀ = 0.05, C: カラム出口の鉛(II)イオン濃度, C₀: 初期の鉛(II)イオン濃度)は、200 h⁻¹では483 BV (通液倍率; Bed volume (BV), BV = (通液量 [mL]) / (捕集材体積 [mL]) [-]), 500 h⁻¹では477 BV、1000 h⁻¹では462 BVとなり、また破過点における鉛(II)イオンの吸着量は20

10

20

30

40

50

0 h⁻¹では1.16、500 h⁻¹では1.15、1000 h⁻¹では1.16 mmol-Pb(II)/g-捕集材となった。

【0064】

また、吸着した鉛(II)イオンは、酸溶液等の溶離剤を通液するだけで容易に取り除くことができた。溶離に必要な溶離液供給量はどの流速においても46 BV以下であり、また、このときの濃縮率は91倍程度となった。本発明の方法で得られる金属イオン捕集材は、吸脱着前後において著しい吸着性能の低下もなく繰り返し使用することが可能であり、各流速における鉛(II)イオンの回収率は200 h⁻¹では97.5%、500 h⁻¹では102.5%、1000 h⁻¹では98.0%となった。

【0065】

以上の結果をまとめると、本発明の方法で作製した金属イオン捕集材は、従来技術により作製した金属イオン捕集材と同等の性能(破過吸着量: 1.2 mmol-Pb(II)/g-捕集材, 飽和吸着量: 2.1 mmol-Pb(II)/g-捕集材, グラフト率: 300%)を有していながらも、煩雑な作製操作手順を必要とせず、また、安価な装置で作製可能であった。

【0066】

【表3】

表3 金属イオン吸脱着試験における金属イオン捕集材の性能

SV ^{a)} [h ⁻¹]	吸着試験					溶離試験		
	BP ^{b)} [BV ^{c)}]	C _{BP} ^{d)} [mmol/g]	SP ^{e)} [BV ^{c)}]	C _{SP} ^{f)} [mmol/g]	C _{BP} /C _{SP} ^{g)} [%]	V _E ^{h)} [BV ^{c)}]	C _E ⁱ⁾ [mmol/g]	Recovery ^{j)} [%]
200	483	1.16	1683	2.04	57.2	45.3	1.98	97.5
500	477	1.15	1658	2.01	57.0	44.9	2.07	102.5
1000	462	1.16	1665	1.98	58.4	45.1	1.94	98.0

a) 空間速度, b) 破過点, c) 通液倍率, d) 破過吸着量, e) 飽和点, f) 飽和吸着量, g) 破過点における官能基の利用率, h) 溶離液の通液倍率, i) 溶離した Pb(II)の量, j) 回収率.

10

20

【 図 1 】

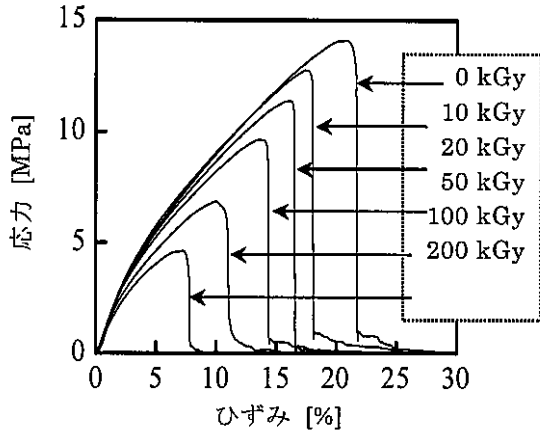
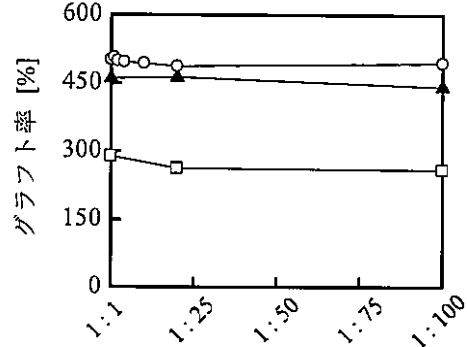


図 1 照射線量が及ぼす破断応力および伸び率への影響

【 図 2 】



高分子基材体積に対する照射容器体積内の比率 (基材体積 : 容器体積 = 1 : X)

図 2 照射容器体積が及ぼすグラフト率への影響

【グラフト重合条件】

○ 100 kGy; ▲ 50 kGy; □ 20 kGy

【 図 3 】

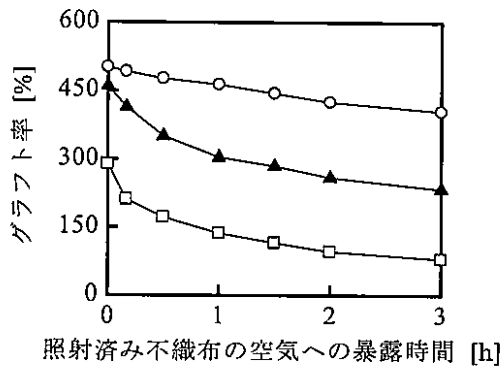


図 3 照射済み不織布の空気への暴露時間が及ぼすグラフト率への影響

【グラフト重合条件】

○ 100 kGy; ▲ 50 kGy; □ 20 kGy

【 図 4 】

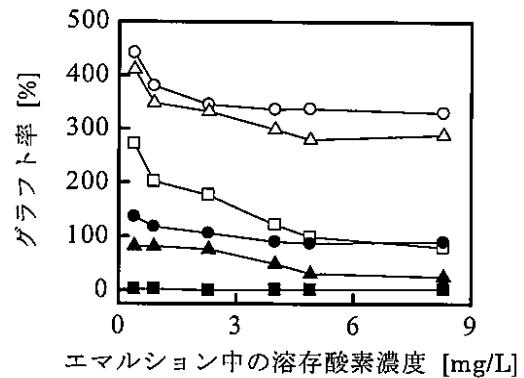


図 4 エマルション中の溶存酸素濃度が及ぼすグラフト率への影響

【グラフト重合条件】

○ 照射線量:100 kGy, 重合: 真空条件下
 ● 照射線量:100 kGy, 重合: 空気雰囲気下
 △ 照射線量:50 kGy, 重合: 真空条件下
 ▲ 照射線量:50 kGy, 重合: 空気雰囲気下
 □ 照射線量:20 kGy, 重合: 真空条件下
 ■ 照射線量:20 kGy, 重合: 空気雰囲気下

【 図 5 】

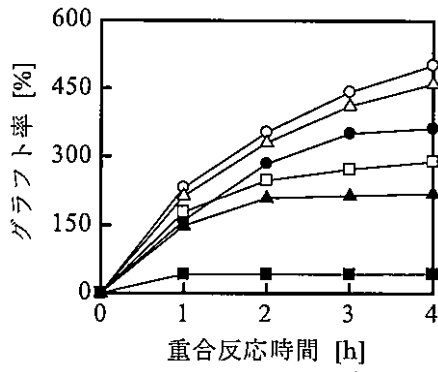


図 5 蓋付き PE 製反応容器を用いた大気圧条件下及び空気雰囲気下でのグラフト重合

【グラフト重合条件】

真空: ○ 100 kGy; △ 50 kGy; □ 20 kGy
大気圧: ● 100 kGy; ▲ 50 kGy; ■ 20 kGy

【 図 6 】

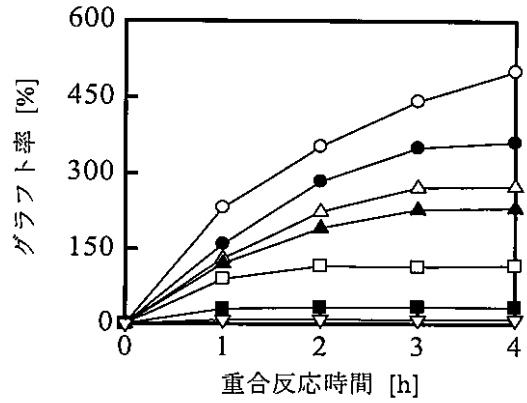


図 6 反応容器中のエマルジョン体積と空気層体積との比率が及ぼすグラフト率への影響

【グラフト重合条件】

○ エマルジョン : 空気 =100 : 0, 真空条件下
● エマルジョン : 空気 =100 : 0, 空気雰囲気下
△ エマルジョン : 空気 =100 : 1, 空気雰囲気下
▲ エマルジョン : 空気 =50 : 1, 空気雰囲気下
□ エマルジョン : 空気 =20 : 1, 空気雰囲気下
■ エマルジョン : 空気 =10 : 1, 空気雰囲気下
▽ エマルジョン : 空気 = 5 : 1, 空気雰囲気下

【 図 7 】

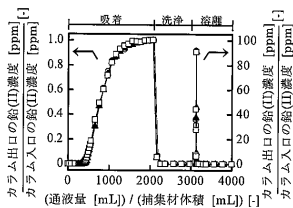


図 7 各流速における鉛 (II) イオンの破過曲線及び溶離曲線

【流速 (空間速度)】

○ 200 h⁻¹; ▲ 500 h⁻¹; □ 1000 h⁻¹

フロントページの続き

- (72)発明者 植木 悠二
群馬県高崎市綿貫町1233番地 独立行政法人日本原子力研究開発機構 高崎量子応用研究所内
- (72)発明者 瀬古 典明
群馬県高崎市綿貫町1233番地 独立行政法人日本原子力研究開発機構 高崎量子応用研究所内
- (72)発明者 玉田 正男
群馬県高崎市綿貫町1233番地 独立行政法人日本原子力研究開発機構 高崎量子応用研究所内

審査官 内田 靖恵

- (56)参考文献 特開2005-344047(JP,A)
特開2010-065106(JP,A)
特開2006-241618(JP,A)
特開2004-217831(JP,A)
特開2011-249093(JP,A)
特開2009-104967(JP,A)
特開2007-157428(JP,A)
特表2008-525566(JP,A)
特開2007-217861(JP,A)
特開平6-239943(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08J 7/16 - 7/18
C08F 251/00 - 283/00
C08F 283/02 - 289/00
C08F 291/00 - 291/18
C08F 2/00