

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2013-27863  
(P2013-27863A)

(43) 公開日 平成25年2月7日(2013.2.7)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>BO1J 20/26 (2006.01)</b>	BO1J 20/26	4D017
<b>DO6M 14/28 (2006.01)</b>	DO6M 14/28	4F073
<b>DO6M 15/273 (2006.01)</b>	DO6M 15/273	4G066
<b>DO6M 13/332 (2006.01)</b>	DO6M 13/332	4K001
<b>BO1J 20/30 (2006.01)</b>	BO1J 20/30	4L033
審査請求 未請求 請求項の数 16 O L (全 15 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2012-108003 (P2012-108003)  
 (22) 出願日 平成24年5月9日 (2012.5.9)  
 (31) 優先権主張番号 特願2011-136812 (P2011-136812)  
 (32) 優先日 平成23年6月20日 (2011.6.20)  
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 505374783  
 独立行政法人日本原子力研究開発機構  
 茨城県那珂郡東海村村松4番地49  
 (74) 代理人 100093230  
 弁理士 西澤 利夫  
 (72) 発明者 馬 紅娟  
 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 保科 宏行  
 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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属吸着材とその製造方法及び金属吸着材を用いた金属捕集方法

(57) 【要約】

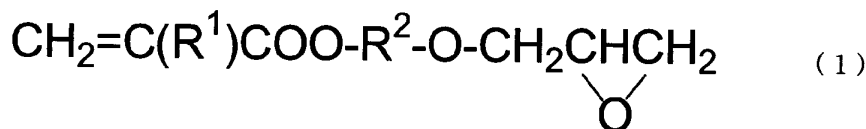
【課題】

溶液中に溶存する金属を捕集可能な金属吸着材を提供する。

【解決手段】

高分子基材に、下記一般式(1)で表わされるグリシジルアルキル(メタ)アクリレート  
 のグラフト鎖が形成され、前記グラフト鎖はアミノ基又はスルホン酸基を有する金属吸着材。

【化1】



(一般式(1)中、R<sup>1</sup>は水素原子又はメチル基を表わし、R<sup>2</sup>は炭素数4~10の直鎖状又は分枝鎖状のアルキレン基を表わす。)

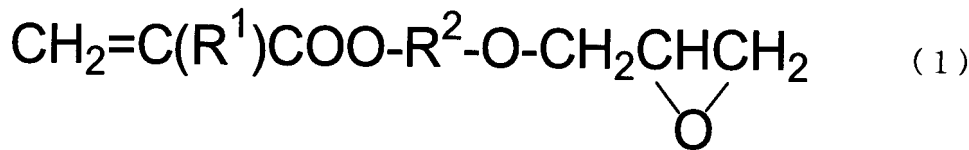
【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

溶液中に溶存する金属を捕集可能な金属吸着材であって、高分子基材に、下記一般式(1)で表わされるグリシジルアルキル(メタ)アクリレートのグラフト鎖が形成され、前記グラフト鎖はアミノ基又はスルホン酸基を有することを特徴とする金属吸着材。

## 【化 1】



10

(一般式(1)中、 $\text{R}^1$ は水素原子又はメチル基を表わし、 $\text{R}^2$ は炭素数4~10の直鎖状又は分枝鎖状のアルキレン基を表わす。)

## 【請求項 2】

前記グラフト鎖には、架橋構造が付与されていることを特徴とする請求項1に記載の金属吸着材。

## 【請求項 3】

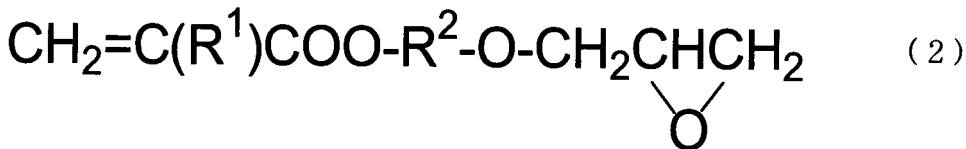
前記一般式(1)で表わされるグリシジルアルキル(メタ)アクリレートは、4-ヒドロキシブチルアクリレートグリシジルエーテルであることを特徴とする請求項1又は2に記載の金属吸着材。

20

## 【請求項 4】

溶液中に溶存する金属を捕集する金属吸着材の製造方法であって、高分子基材に、下記一般式(2)で表わされるグリシジルアルキル(メタ)アクリレートをグラフト重合し、そのグラフト重合により形成されたグラフト鎖にアミノ基又はスルホン酸基を導入することを特徴とする金属吸着材の製造方法。

## 【化 2】



30

(一般式(2)中、 $\text{R}^1$ は水素原子又はメチル基を表わし、 $\text{R}^2$ は炭素数4~10の直鎖状又は分枝鎖状のアルキレン基を表わす。)

## 【請求項 5】

前記アミノ基又は前記スルホン酸基を前記グラフト鎖に導入する前に、前記高分子基材に放射線を照射して前記グラフト鎖に架橋構造を付与することを特徴とする請求項4に記載の金属吸着材の製造方法。

## 【請求項 6】

前記アミノ基又は前記スルホン酸基を前記グラフト鎖に導入した後に、前記高分子基材に放射線を照射して前記グラフト鎖に架橋構造を付与することを特徴とする請求項4に記載の金属吸着材の製造方法。

40

## 【請求項 7】

前記アミノ基又は前記スルホン酸基を前記グラフト鎖に導入した後に、前記高分子基材に金属溶存液を通液して金属を吸着させ、次いで放射線を照射して前記グラフト鎖に架橋構造を付与した後、溶離液を通液することにより吸着した前記金属を溶離することを特徴とする請求項4に記載の金属吸着材の製造方法。

## 【請求項 8】

前記一般式(2)で表わされるグリシジルアルキル(メタ)アクリレートは、4-ヒドロキシブチルアクリレートグリシジルエーテルであることを特徴とする請求項4から7のいずれか一項に記載の金属吸着材の製造方法。

50

## 【請求項 9】

架橋構造の付与は、溶媒共存下で前記高分子基材に放射線を照射することにより行うことを特徴とする請求項 4 から 8 のいずれか一項に記載の金属吸着材の製造方法。

## 【請求項 10】

前記溶媒は、水溶媒であることを特徴とする請求項 9 に記載の金属吸着材の製造方法。

## 【請求項 11】

架橋構造の付与は、架橋助剤の存在下で前記高分子基材に放射線を照射することにより行うことを特徴とする請求項 4 から 10 のいずれか一項に記載の金属吸着材の製造方法。

## 【請求項 12】

前記架橋助剤は、多官能性ビニルモノマーであることを特徴とする請求項 11 に記載の金属吸着材の製造方法。

10

## 【請求項 13】

請求項 1 から 3 のいずれかの金属吸着材に、金属が溶存した溶液を通液して前記溶液中の金属を捕集することを特徴とする金属捕集方法。

## 【請求項 14】

スルホン酸基を有するグラフト鎖が形成されている前記金属吸着材に、鉛、銅、亜鉛、ニッケル及びリチウムからなる群から選ばれる少なくとも 1 種の金属が溶存した溶液を通液して前記溶液中の前記金属を捕集することを特徴とする請求項 13 に記載の金属捕集方法。

## 【請求項 15】

アミノ基を有するグラフト鎖が形成されている前記金属吸着材に、鉛、銅、亜鉛及びニッケルからなる群から選ばれる少なくとも 1 種の金属が溶存した溶液を通液して前記溶液中の前記金属を捕集することを特徴とする請求項 13 に記載の金属捕集方法。

20

## 【請求項 16】

グラフト鎖に架橋構造が付与されている前記金属吸着材に、少なくとも銅が溶存した前記溶液を通液して前記溶液中から銅を選択的に捕集することを特徴とする請求項 15 に記載の金属捕集方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は金属吸着材とその製造方法及び金属吸着材を用いた金属捕集方法に関するものである。

30

## 【背景技術】

## 【0002】

溶液中に溶存する金属を捕集する金属吸着材としてこれまでに数多くのものが提案されている。例えば本出願人は、高分子基材にグリシジルメタクリレートのグラフト鎖を導入し、このグラフト鎖にアミノ基を導入した金属吸着材を提案している（特許文献 1 参照）。

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

40

## 【0003】

【特許文献 1】特開2005-154973号公報

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0004】

上記金属吸着材は、溶液中に溶存する金、白金、パラジウム、銀等の金属に対して、その溶液中の 95% 以上の金属を回収することができるなど優れた吸着能を有している。

## 【0005】

このように溶液中の特定の金属をほぼ完全に回収することができる金属吸着材の開発も重要であるが、一方で、より短時間で金属を回収するなど高効率で金属を回収することが

50

できる金属吸着材の開発も重要である。また、上記の金属以外の金属を回収可能な金属吸着材の開発も重要である。回収可能な吸着対象金属の種類が増えるほか、目的とする吸着対象金属の回収に適した金属吸着材を選択することができるからである。

【0006】

本発明は、以上のとおりの背景から、溶液中に溶存する金属を捕集可能な金属吸着材とその製造方法及び金属吸着材を用いた金属捕集方法を提供することを課題としている。

【課題を解決するための手段】

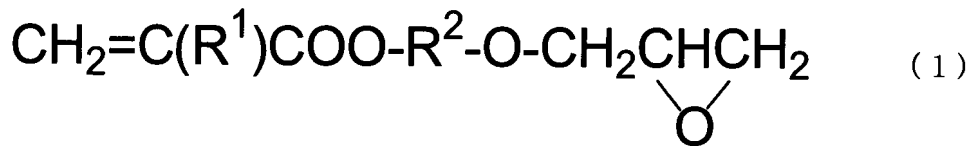
【0007】

上記課題を解決するため、本発明の金属吸着材は、溶液中に溶存する金属を捕集可能な金属吸着材であって、高分子基材に、下記一般式(1)で表わされるグリシジルアルキル(メタ)アクリレートのグラフト鎖が形成され、前記グラフト鎖はアミノ基又はスルホン酸基を有することを特徴とする。

10

【0008】

【化1】



(一般式(1)中、 $\text{R}^1$ は水素原子又はメチル基を表わし、 $\text{R}^2$ は炭素数4~10の直鎖状又は分枝鎖状のアルキレン基を表わす。)

20

この金属吸着材においては、前記グラフト鎖に架橋構造が付与されていることが好ましい。

【0009】

またこの金属吸着材においては、前記一般式(1)で表わされるグリシジルアルキル(メタ)アクリレートが4-ヒドロキシブチルアクリレートグリシジルエーテルであることが好ましい。

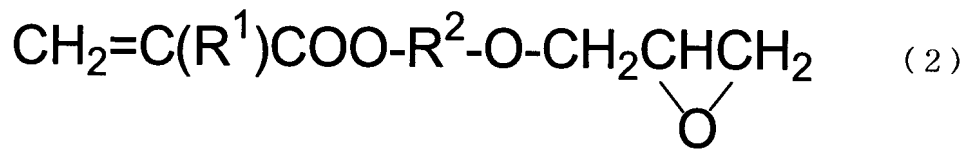
【0010】

本発明の金属吸着材の製造方法は、溶液中に溶存する金属を捕集する金属吸着材の製造方法であって、高分子基材に、下記一般式(2)で表わされるグリシジルアルキル(メタ)アクリレートをグラフト重合し、そのグラフト重合により形成されたグラフト鎖にアミノ基又はスルホン酸基を導入することを特徴とする。

30

【0011】

【化2】



(一般式(2)中、 $\text{R}^1$ は水素原子又はメチル基を表わし、 $\text{R}^2$ は炭素数4~10の直鎖状又は分枝鎖状のアルキレン基を表わす。)

40

【0012】

この金属吸着材の製造方法においては、前記アミノ基又は前記スルホン酸基を前記グラフト鎖に導入する前に、前記高分子基材に放射線を照射して前記グラフト鎖に架橋構造を付与することが好ましい。

【0013】

また、この金属吸着材の製造方法においては、前記アミノ基又は前記スルホン酸基を前記グラフト鎖に導入した後に、前記高分子基材に放射線を照射して前記グラフト鎖に架橋構造を付与することが好ましい。

【0014】

50

さらにこの金属吸着材の製造方法においては、前記アミノ基又は前記スルホン酸基を前記グラフト鎖に導入した後に、前記高分子基材に金属溶存液を通液して金属を吸着させ、次いで放射線を照射して前記グラフト鎖に架橋構造を付与した後、溶離液を通液することにより吸着した前記金属を溶離することが好ましい。

【0015】

この金属吸着材の製造方法においては、前記一般式(2)で表わされるグリシジルアルキル(メタ)アクリレートが4-ヒドロキシブチルアクリレートグリシジルエーテルであることが好ましい。

【0016】

この金属吸着材の製造方法においては、架橋構造の付与は、溶媒共存下で前記高分子基材に放射線を照射することにより行うことが好ましい。

10

【0017】

この金属吸着材の製造方法においては、溶媒は、水溶媒であることが好ましい。

【0018】

この金属吸着材の製造方法においては、架橋構造の付与は、架橋助剤の存在下で前記高分子基材に放射線を照射することにより行うことが好ましい。

【0019】

この金属吸着材の製造方法においては、前記架橋助剤は、多官能性ビニルモノマーであることが好ましい。

【0020】

本発明の金属捕集方法は、前記金属吸着材に、金属が溶存した溶液を通液して前記溶液中の金属を捕集することを特徴とする。

20

【0021】

この金属捕集方法においては、スルホン酸基を有するグラフト鎖が形成されている前記金属吸着材に、鉛、銅、亜鉛、ニッケル及びリチウムからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属が溶存した溶液を通液して前記溶液中の前記金属を捕集することが好ましい。

【0022】

また、この金属捕集方法においては、アミノ基を有するグラフト鎖が形成されている前記金属吸着材に、鉛、銅、亜鉛及びニッケルからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属が溶存した溶液を通液して前記溶液中の前記金属を捕集することが好ましい。

30

【0023】

さらにまた、この金属捕集方法においては、グラフト鎖に架橋構造が付与されている前記金属吸着材に、少なくとも銅が溶存した前記溶液を通液して前記溶液中から銅を選択的に捕集することが好ましい。

【発明の効果】

【0024】

本発明によれば、溶液中に溶存する金属を捕集可能な金属吸着材が得られる。

【図面の簡単な説明】

【0025】

【図1】4HB-EDA吸着材及びGMA-EDA吸着材の銅に対する吸着性能を示す図である。

40

【図2】架橋構造を付与した4HB-EDA吸着材の銅及び鉛に対する吸着性能を示す図である。

【図3】高分子基材に対する電子線照射の照射条件が及ぼす影響を調べた結果である。

【図4】4HB-EDA吸着材に対する電子線照射の照射条件が及ぼす影響を調べた結果である。

【図5】(a)は4HB-EDA吸着材の各種金属に対する吸着性能を示す図であり、(b)はS<sub>03</sub>H型吸着材の各種金属に対する吸着性能を示す図である。

【図6】メタノール(架橋助剤無し)共存化で電子線照射して架橋構造を付与した4HB-EDA吸着材の銅及び鉛に対する吸着性能を示す図である。

【図7】DVBを添加したメタノール共存化で電子線照射して架橋構造を付与した4HB-EDA吸

50

着材の銅及び鉛に対する吸着性能を示す図である。

【図 8】TAICを添加したメタノール共存化で電子線照射して架橋構造を付与した4HB-EDA吸着材の銅及び鉛に対する吸着性能を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0026】

本発明の実施形態である金属吸着材は、高分子基材に、上記一般式(1)で表わされるグリシジルアルキル(メタ)アクリレートのグラフト鎖が形成され、グラフト鎖は後述するアミノ基又はスルホン酸基を有する。ここで、グラフト鎖には架橋構造が付与されていてもよい。以下に、金属吸着材の製造方法の実施形態について説明する。

【0027】

本発明の実施形態である金属吸着材は、上記一般式(1)で表わされるグリシジルアルキル(メタ)アクリレートを反応性モノマーとして高分子基材にグラフト重合し、そのグラフト重合により形成されたグラフト鎖にアミノ基又はスルホン酸基を導入することによって製造することができる。

【0028】

本実施形態に使用される高分子基材は、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン系繊維で構成することができる。高分子基材の形態は、繊維の集合体である織布、不織布、中空糸膜等とすることができる。不織布は、空隙率を高くすることが可能であり高速に水処理できるので好ましい。

【0029】

高分子基材に反応性モノマーをグラフト重合するにあたり、高分子基材を予め活性化させておく。「活性化」とは、反応性モノマーを高分子基材にグラフト重合するための反応活性点を生成させることをいう。高分子基材の活性化は、例えば、予め窒素置換した高分子基材に、窒素雰囲気下、室温又は冷却下で放射線照射することにより行うことができる。用いる放射線は、電子線又は $\gamma$ 線であり、照射線量は反応活性点を生成させるのに十分な線量であればよい。例えば、1~200kGy程度、好ましくは20~100kGyである。

【0030】

高分子基材を活性化した後、この高分子基材に反応性モノマーを含む液を接触させてグラフト重合反応を行う。

【0031】

反応性モノマーは、エポキシ末端(メタ)アクリレートが用いられる。具体的には、上記のとおり一般式(1)で表わされるグリシジルアルキル(メタ)アクリレートが用いられる。このグリシジルアルキル(メタ)アクリレートは、一般式(1)の $R^2$ が炭素数4~10の直鎖状又は分枝鎖状のアルキレン基であるため、特許文献1の金属吸着材の製造に用いられる反応性モノマーとしてのグリシジルメタクリレートと比較して側鎖が長いという特徴を有している。一般式(1)で表わされるグリシジルアルキル(メタ)アクリレートを反応性モノマーとして製造した本発明の実施形態である金属吸着材は、グリシジルメタクリレートを反応性モノマーとして製造した特許文献1の金属吸着材と比較して、溶液中に溶存する銅等の金属を高速に吸着することができる。これはグラフト鎖に導入されるアミノ基又はスルホン酸基と溶液中の金属との接触効率が反応性モノマーの側鎖の長さの効果によって向上するためと推測される。

【0032】

一般式(1)で表されるグリシジルアルキル(メタ)アクリレートの具体例としては、4-ヒドロキシブチルアクリレートグリシジルエーテル、5-ヒドロキシペンチルアクリレートグリシジルエーテル、6-ヒドロキシヘキシルアクリレートグリシジルエーテル、7-ヒドロキシヘプチルアクリレートグリシジルエーテル、8-ヒドロキシオクチルアクリレートグリシジルエーテル、9-ヒドロキシノニルアクリレートグリシジルエーテル、10-ヒドロキシデシルアクリレートグリシジルエーテル等、および、これらの対応メタクリレートが挙げられる。本発明の所期の効果をより効果的に実現するためには、一般式(

10

20

30

40

50

1) の  $R^2$  は炭素数 4 ~ 6 のアルキレン基であることが好ましい。一般式 (1) で表されるグリシジルアルキル (メタ) アクリレートは公知の方法で製造することができる。また、市販品から入手できる。

【0033】

反応性モノマーを含む液は、水系のエマルジョン反応液と有機溶媒系の非エマルジョン反応液の 2 種類が挙げられる。このうち反応効率が良好なエマルジョン反応液を用いることが好ましい。

【0034】

エマルジョン反応液は、反応性モノマーと界面活性剤と水系溶媒とからなり、水に対して不溶性の反応性モノマー液の小滴が界面活性剤の存在下で水系溶媒中に分散した系である。反応性モノマー液の小滴の大きさに限定はなく、 $1\ \mu\text{m} \sim 900\ \mu\text{m}$  程度のマイクロエマルジョンや  $1\ \text{nm} \sim 900\ \text{nm}$  のナノエマルジョンも含むものとする。

10

【0035】

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を使用することができる。1 種または 2 種以上の界面活性剤を組み合わせることもできる。陰イオン系界面活性剤は、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、具体例として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、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、エトキシ化脂肪アルコール、脂肪酸エステル等であり、具体例としてポリオキシエチレン (20) ソルビタンモノラウリレート (Tween 20)、ソルビタンモノラウリレート (Span-20) 等が挙げられる。両性イオン系界面活性剤は、例えばアンヒトール (商標) (花王株式会社) が挙げられる。

20

【0036】

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、 $0.1 \sim 10\ \text{wt}\%$  が好ましい。

【0037】

水系溶媒は、例えば、蒸留水、イオン交換水、純水、超純水等が挙げられる。水系溶媒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。

30

【0038】

非エマルジョン反応液は、反応性モノマーと有機溶媒からなる。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等が挙げられる。

【0039】

グラフト重合反応によりグラフト鎖を形成した後、このグラフト鎖にアミノ基又はスルホン酸基を導入する。グラフト鎖に導入されたアミノ基又はスルホン酸基は、溶液中に溶存する金属とキレート形成するため、このような官能基がグラフト鎖に導入された高分子基材は金属吸着材として作用する。

40

【0040】

本実施形態において、アミノ基は、第一級アミノ基 ( $-\text{NH}_2$ )、第二級アミノ基 ( $-\text{NHR}$ )、第三級アミノ基 ( $-\text{NRR}'$ ) ( $R$  及び  $R'$  は各々同一又は別異の炭化水素基である) である。トリメチルアミン、ジメチルアミン、メチルアミン、アンモニア、エチレンジアミン、ジエタノールアミン等のアミン類をグラフト鎖のグリシジル基と反応させることによりアミノ基をグラフト鎖に導入することができる。

【0041】

本実施形態において、スルホン酸基 ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ) (以下、H 型ともいう) のグラフト鎖への導入にあたっては、例えば、試薬の安い硫酸ナトリウム塩等の硫酸アルカリ金属塩を用いてスルホン化してスルホン酸塩基 ( $-\text{SO}_3\text{X}$ ) ( $X$  はナトリウムやカリウム等の

50

アルカリ金属である)をグラフト鎖に導入した後に硝酸や硫酸等で酸処理してH型にすることができる。

【0042】

このようにグラフト鎖にアミノ基又はスルホン酸基が導入された高分子基材に対して、金属が溶存した溶液を通液させることにより、溶液中の金属を捕集することができる。本実施形態の高分子基材は、上記一般式(1)で表わされるグリシジルアルキル(メタ)アクリレートのグラフト鎖が形成されているので、より短時間で金属を捕集することができる。短時間で捕集できる理由としては、通常の化学重合と比較してグラフト重合により導入する官能基(吸着基)を特に接触効果に有効な表面に高密度に導入できる点が挙げられる。

10

【0043】

捕集可能な対象金属としては、鉛、銅、亜鉛、ニッケル、リチウム等の金属が挙げられる。例えば、鉛、銅、亜鉛、ニッケル及びリチウムからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属が溶存した溶液を前記高分子基材に通液させることで、その溶液中の金属を捕集することができる。

【0044】

グラフト鎖にスルホン酸基が導入された高分子基材は、金属を高い吸着率で捕集することができる。グラフト鎖にスルホン酸基が導入された高分子基材とグラフト鎖にアミノ基が導入された高分子基材とについて、金属に対する吸着率を比較すると、グラフト鎖にスルホン酸基が導入された高分子基材では、上記した金属のうち亜鉛、ニッケル、リチウム、なかでもニッケルとリチウムに対する吸着率が格段に向上する。

20

【0045】

本実施形態では、高分子基材に放射線を照射してグラフト鎖に架橋構造(以下、「架橋構造」を「網目構造」ともいう)を付与することができる。ここで、架橋構造は、高分子基材に放射線を照射することによって、高分子基材又はグラフト鎖上にラジカルなどの反応活性点が生成し、生成した反応活性点間の反応による高分子鎖ないしグラフト鎖同士の結合により形成される。したがって、グラフト鎖とグラフト鎖との結合によってグラフト鎖間に架橋構造が付与されるだけでなく、高分子基材の高分子鎖と高分子鎖との結合、高分子基材の高分子鎖とグラフト鎖との結合によって、高分子基材の高分子鎖間、高分子基材の高分子鎖とグラフト鎖の間においても架橋構造が付与される場合もある。

30

【0046】

用いる放射線は、上述した高分子基材の活性化に用いた放射線と同様、電子線又は線等である。照射線量は、例えば1~600kGy程度、好ましくは100~500kGy、より好ましくは200~500kGyである。より高い線量で照射することで架橋構造を効果的に付与することができる。かかる範囲内の照射線量の放射線を、例えば室温~350、真空下、不活性ガス下又は酸素存在下で、高分子基材に対して照射することでグラフト鎖に架橋構造を付与することができる。好ましくは、高分子基材を溶媒に浸すなどして、溶媒共存下で高分子基材に放射線を照射する。溶媒共存下で高分子基材に放射線を照射する方法は、架橋構造を効果的に付与することができるので望ましい。溶媒としては、水、メタノールなどのアルコール類などを挙げることができるが、特にこれに限定されるものではない。水は安価で入手が容易であることから好ましく用いられる。

40

【0047】

グラフト鎖への架橋構造の付与は、(1)アミノ基又はスルホン酸基をグラフト鎖に導入する前に行ってもよいし、(2)アミノ基又はスルホン酸基をグラフト鎖に導入した後に行ってもよい。

【0048】

(1)の場合、高分子基材にグラフト鎖を形成し、次いでこの高分子基材に放射線を照射してグラフト鎖に架橋構造を付与した後、アミノ基又はスルホン酸基をグラフト鎖に導入する。

【0049】

50



(2)の場合、高分子基材にグラフト鎖を形成し、次いでこのグラフト鎖にアミノ基又はスルホン酸基を導入した後、高分子基材に放射線を照射してグラフト鎖に架橋構造を付与する。

【0050】

このようにグラフト鎖に架橋構造を付与することで、理由は定かではないが、溶液中に溶存する金属の吸着選択性を向上させることができる。例えば、グラフト鎖に架橋構造が付与された高分子基材に対して、銅と鉛が溶存している共存液を通液させると、鉛の吸着率10%以下、銅の吸着率100%が可能になるなど、銅の吸着選択性を向上させることができる。また、架橋構造付与のための放射線照射において、照射線量を高くしたり、溶媒共存下で放射線を照射したりするなどして網目構造を増加させることで、吸着材の金属選択性をコントロールすることができる。

10

【0051】

(2)の場合において、グラフト鎖に金属を吸着させた状態で架橋構造を付与することもできる。例えば、高分子基材にグラフト鎖を形成し、このグラフト鎖にアミノ基又はスルホン酸基を導入した後、高分子基材に金属溶存液を通液して金属を吸着させ、次いで放射線を照射してグラフト鎖に架橋構造を付与する。ここで、吸着させる金属は、グラフト鎖に導入されたアミノ基やスルホン酸基とキレートを形成するものであって、最終的に得られる高分子基材(金属吸着材)が目的とする吸着対象の金属が選択される。例えば、上記した鉛、銅、亜鉛、ニッケル、リチウム等の金属である。したがって、金属溶存液としては、このような金属から適宜選択された金属を溶存させたものが採用される。

20

【0052】

そしてグラフト鎖に金属を吸着させた状態でグラフト鎖に架橋構造を付与した後、塩酸等の酸性溶液からなる溶離液を通液することにより吸着した金属を溶離する。これによって、分子認識構造が付与された高分子基材を得る。このような分子認識構造が付与された高分子基材においても、金属の捕集(選択性)を向上することができる。

【0053】

本実施形態においては、架橋助剤の存在下で高分子基材に放射線を照射して架橋構造を付与することができる。架橋助剤は比較的低い線量でも架橋反応を効果的に促進させることが可能な添加剤である。本実施形態では、架橋助剤を用いて架橋構造を付与することで、吸着材の金属選択性をさらに向上させることができる。このような架橋助剤は、高分子基材への放射線照射に際して、例えば、上記した溶媒に添加するなど、溶媒と共存させた形態で用いられる。架橋助剤としては、多官能性ビニルモノマーを好ましいものとして例示することができる。具体例として、ジビニルベンゼン(DVB)、トリアリルイソシアヌレート(TAIC)、トリアリルトリメリテート、ジビニルスルフィド、ジビニルスルホンなどを挙げることができるが、これに限定されるものではない。DVBやTAICは比較的入手が容易であり、また吸着材の金属選択性向上の点で好ましく用いられる。

30

【0054】

以下に実施例を示し、さらに詳しく説明する。もちろん以下の例によって本発明が限定されることはない。

【実施例】

40

【0055】

<実施例1>

高分子基材としてポリエチレン製の不織布を用いた。この高分子基材に、窒素雰囲気下、ドライアイス冷却下で電子線を30kGy照射したのち、4-ヒドロキシブチルアクリレートグリシジルエーテル(4HB)濃度5%、Span-20(界面活性剤)濃度0.5%の4HB水溶液中で2時間反応させて、4HBをグラフト鎖とするグラフト重合材を得た。次いで、このグラフト重合材を、エチレンジアミン(EDA)70%、イソプロピルアルコール(IPA)30%、からなるEDA溶液中で4時間転化反応を行い、グラフト鎖にアミノ基を導入して4HB-EDA吸着材を作成した。

【0056】



50

また、高分子基材としてポリエチレン製の不織布を用い、上記した条件と同条件で電子線照射したのち、グリシジルメタクリレート(GMA)濃度5%、Span-20(界面活性剤)濃度0.5%のGMA水溶液中で20分反応させて、GMAをグラフト鎖とするグラフト重合材を得た。次いで、このグラフト重合材を、EDA70%、IPA(2-プロパノール)30%、からなるEDA溶液中で4時間転化反応を行い、GMA-EDA吸着材を作成した。

【0057】

45mlの銅溶液中(銅濃度10ppm(mg/L)、pH5)に、上記で得られた2種類の吸着材(0.02g)を浸漬させた後、銅溶液中の残存銅濃度を測定し、銅吸着率を算出することにより銅吸着性能を評価した。図1にその結果を示す。

【0058】

図1の横軸は吸着時間を表わしており、縦軸は吸着率を表わしている。図中、「」は4HB-EDA吸着材、「」はGMA-EDA吸着材についての結果である。図1より、吸着時間5分における、GMA-EDA吸着材の銅吸着率が約60%であったのに対し、4HB-EDA吸着材は、銅溶液中のすべての銅を吸着することができた。よって、GMA-EDA吸着材と比較して、4HB-EDA吸着材の方が銅の吸着速度が速いことがわかった。

【0059】

<実施例2>

実施例1で作成した4HB-EDA吸着材を10ppm銅溶液(pH5)に5時間浸漬させ、吸着材に銅を吸着させた後、水共存下で電子線を500kGy照射して架橋構造を付与した。

次いで、10mM EDTA-2Na溶液中に30分浸漬させて吸着材中の銅を溶離した後、水で洗浄を行い、金属吸着材を得た。



この金属吸着材を銅鉛混合溶液(銅10ppm、鉛10ppm、pH5)に5時間浸漬させて吸着試験を行ったところ、銅を吸着可能であることが確認できた。

【0060】

<実施例3>

実施例1で作成した4HB-EDA吸着材に、水共存下で線量を変えて電子線を照射し、架橋構造を付与した金属吸着材を得た。各照射線量で電子線照射した金属吸着材を銅鉛混合溶液(銅10ppm、鉛10ppm、pH5)に5時間浸漬させて吸着試験を行った。その結果を図2に示す。

【0061】

図2の横軸は、電子線照射の照射線量を表しており、縦軸は吸着率を表わしている。図中、「」は銅、「」は鉛についての結果である。図2より、架橋構造付与前の吸着材(Dose:0kGy)は銅と鉛に対して同等の吸着性能を示しており、銅と鉛に対する選択性は持っていない。一方、架橋構造を付与した吸着材は、銅と鉛との間に吸着性能に差がみられた。電子線を500kGy照射して架橋構造を付与した後では、鉛の吸着率が10%以下であるのに対し、銅の吸着率は約100%であったことから、銅鉛混合溶液中のすべての銅を吸着材中に吸着させ、鉛のほとんどを溶液中に残存させた結果となった。この結果から、吸着材に架橋構造を持たせることで、吸着材の金属選択性が向上することを確認できた。また、照射線量の増加に伴い、吸着材の金属選択性が向上することも確認できた。

【0062】

<実施例4>

実施例3において、水を共存させることに代えてメタノールを共存させた以外は実施例3と同様にして吸着試験を行った。この結果、実施例3と同様、吸着材の金属選択性が向上することを確認できた。

【0063】

<実施例5>

PE(ポリエチレン)/PP(ポリプロピレン)の不織布繊維で構成される高分子基材を、空気雰囲気下、又は水に浸した状態(水共存下)で、線量を変えて電子線を照射した。各照射線量で電子線照射した高分子基材のゲル分率(Gel fraction)を測定することで、電子線照射の照射条件が及ぼすゲル分率への影響を調べた。その結果を図3に示す。なお、ゲ

10

20

30

40

50

ル分率は、電子線照射した高分子基材をキシレン中で24時間還流した後の残渣重量を測定し、その残渣重量のもとの重量（還流前の電子線照射した吸着材の重量）に対する割合を計算することで求めることができる。

【0064】

図3の横軸は、電子線照射の照射線量を表しており、縦軸はゲル分率を表わしている。図中、「 $\square$ 」は空気雰囲気下、「 $\circ$ 」は水共存下、で電子線を照射した高分子基材についての結果である。ゲル分率が高くなるにつれて架橋反応によって生成される網目構造も増加する。図3より、水共存下で電子線照射した高分子基材の方が空気雰囲気下で電子線照射した高分子基材よりも高いゲル分率であった。このことから、水共存下で電子線を照射することによって架橋構造を効果的に付与できることが確認できた。

10

【0065】

また、実施例1で作成した4HB-EDA吸着材を水に浸した状態で線量を変えて電子線を照射し、各照射線量で電子線照射した吸着材のゲル分率と含水率についても測定した。その結果を図4に示す。なお、ゲル分率は、電子線照射した吸着材をキシレン中で24時間還流した後の残渣重量を測定し、その残渣重量のもとの重量（還流前の電子線照射した吸着材の重量）に対する割合を計算することで求めることができる。含水率は、絶乾した吸着材の重量（乾燥重量）を測定しておき、次いで吸着材を水（純水）に浸し、浸した後は水分を拭き取り、含水状態での重量を測定し、その重量に対する乾燥重量の割合を計算することで求めることができる。

【0066】

図4の横軸は、電子線照射の照射線量を表しており、縦軸はゲル分率及び含水率を表わしている。図中、「 $\square$ 」はゲル分率、「 $\circ$ 」は含水率についての結果である。図4より、照射線量の増加に伴いゲル分率が増加し、含水率が低下していることがわかる。これは、照射線量の増加に伴い、4HB-EDA吸着材中に生成される網目構造も増加したことを意味する。このことから、照射線量を大きくすることで架橋構造を効果的に付与できることが確認できた。

20

また、実施例3の結果を考慮すると、照射線量を大きくすることで、網目構造が増加し、吸着材の金属選択性を向上させることができることを確認した。水共存下で電子線照射した場合には、その効果をより一層高めることができることも確認できた。

【0067】

<実施例6>

高分子基材としてポリエチレン製の不織布を用いた。この高分子基材に、窒素雰囲気下、ドライアイス冷却下で電子線を30kGy照射したのち、4-ヒドロキシブチルアクリレートグリシジルエーテル(4HB)濃度5%、Span-20(界面活性剤)濃度0.5%の4HB水溶液中で2時間反応させて、4HBをグラフト鎖とするグラフト重合材を得た。次いで、このグラフト重合材を、硫酸ナトリウム溶液(硫酸ナトリウム:IPA:水=10:15:75)中で5時間(80℃)反応を行い、グラフト鎖にスルホン酸塩基を導入してSO<sub>3</sub>Na型吸着材を作成した。次いで、硫酸で処理してSO<sub>3</sub>H型吸着材(グラフト鎖にスルホン酸基が導入された吸着材)を得た。

30

【0068】

実施例1で作成した4HB-EDA吸着材とSO<sub>3</sub>H型吸着材の2種類の吸着材を用いて、吸着試験を行い、鉛、銅、亜鉛、ニッケル、リチウムに対する吸着性能を評価した。吸着試験は、金属濃度が10ppmの各金属溶液を2つずつ準備し、それぞれに各吸着材を浸漬させて行った。4HB-EDA吸着材の吸着性能の評価は、5時間浸漬させた後、金属溶液中の残存金属濃度を測定し、金属吸着率を算出することにより行った。SO<sub>3</sub>H型吸着材の吸着性能の評価は、30分浸漬させた後、金属溶液中の残存金属濃度を測定し、金属吸着率を算出することにより行った。図5にその結果を示す。

40

【0069】

図5(a)は4HB-EDA吸着材の各種金属に対する吸着性能を示し、図5(b)はSO<sub>3</sub>H型吸着材の各種金属に対する吸着性能を示す。図の縦軸は吸着率を表わしている。図5(a)

50

)より、4HB-EDA吸着材の、鉛、銅、亜鉛に対する吸着率は80%以上であり、ニッケルに対する吸着率は約20%であった。図5(b)より、SO<sub>3</sub>H型吸着材の各種金属に対する吸着率は、すべての金属において80%以上であり、図5(a)と比較して、亜鉛、ニッケル、リチウム、特にニッケルとリチウムに対する吸着率の向上の程度が大きかった。このことから、グラフト鎖にスルホン酸基が導入された高分子基材は、鉛、銅、亜鉛、ニッケル、リチウムに対して優れた吸着性能を有することが確認できた。また、図5(b)は吸着時間が30分の結果であるが、吸着時間が5時間である図5(a)の結果と比べて、各金属に対する吸着率が高い。このことから、SO<sub>3</sub>H型吸着材は4HB-EDA吸着材と比較して吸着速度が速いことが確認できた。

【0070】

<実施例7>

実施例1で作成した4HB-EDA吸着材に、メタノール(架橋助剤無し)共存下で線量を変えて電子線を照射し、架橋構造を付与した金属吸着材を得た。また、実施例1で作成した4HB-EDA吸着材に、架橋助剤としてDVB又はTAICを添加したメタノール共存下で線量を変えて電子線を照射し、架橋構造を付与した金属吸着材を得た。これら金属吸着材各々について、銅鉛混合溶液(銅10ppm、鉛10ppm、pH5)に5時間浸漬させて吸着試験を行った。その結果を図6-8に示す。

【0071】

図6は、メタノール(架橋助剤無し)共存下で電子線を照射して架橋構造を付与した金属吸着材についての結果である。図7は、DVB濃度 $2.5 \times 10^{-6}$  vol%のメタノール共存下で電子線を照射して架橋構造を付与した金属吸着材についての結果である。図8は、TAIC濃度 $3.5 \times 10^{-5}$  vol%のメタノール共存下で電子線を照射して架橋構造を付与した金属吸着材についての結果である。各図の横軸は、電子線照射の照射線量を表しており、縦軸は吸着率を表わしている。

【0072】

図6-8の結果から、架橋構造付与前の吸着材(Dose:0kGy)は銅と鉛に対して同程度の吸着性能を示しており、銅と鉛の吸着に対して選択性は持っていないことが確認された。一方、電子線照射によって架橋構造を付与した吸着材は、銅と鉛とに対する吸着性能に差がみられ、金属選択性を有することが確認された。

【0073】

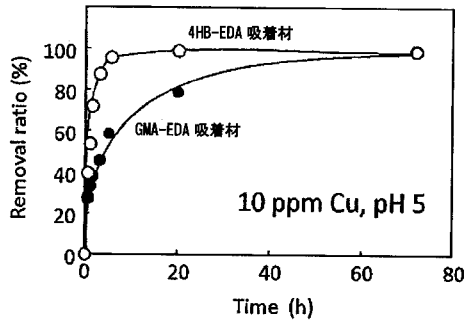
電子線を10kGy及び100kGy照射して架橋構造を付与した吸着材それぞれについての銅の吸着率と鉛の吸着率との差を、図6と図7についてみると、いずれの吸着材についても図7の方が図6よりも大きい。また、電子線を100kGy照射して架橋構造を付与した吸着材についての銅の吸着率と鉛の吸着率との差を、図6-8についてみると、図7、図8の方が図6よりも大きい。さらにまた、図8の結果から、電子線を200kGy及び300kGy照射して架橋構造を付与した吸着材は、銅に対して吸着能を有するのに対し、鉛の吸着率は5%以下であり鉛に対する吸着能は低い。以上の結果から、吸着材に架橋構造を持たせることで、吸着材の金属選択性が向上することを確認できた。また、架橋助剤を用いて架橋構造を付与することで、吸着材の金属選択性が向上することを確認できた。

10

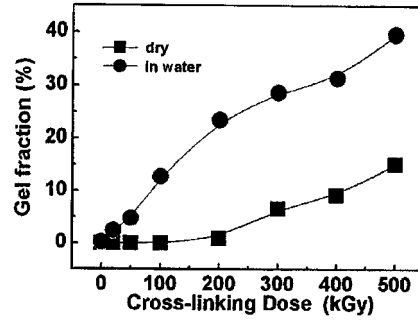
20

30

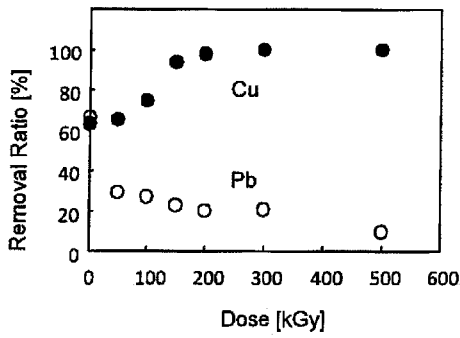
【 図 1 】



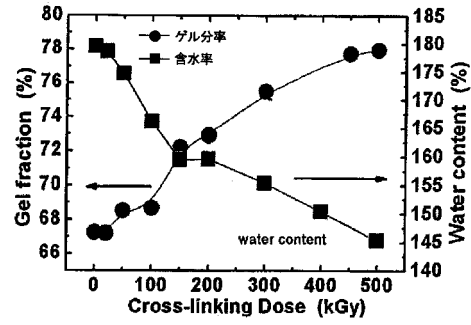
【 図 3 】



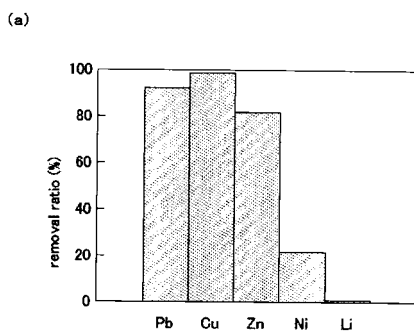
【 図 2 】



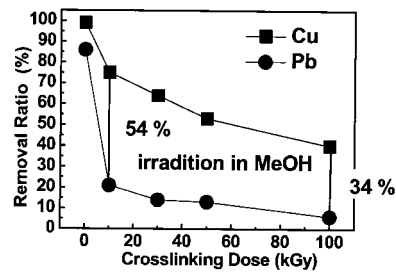
【 図 4 】



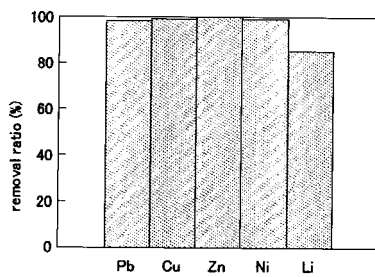
【 図 5 】



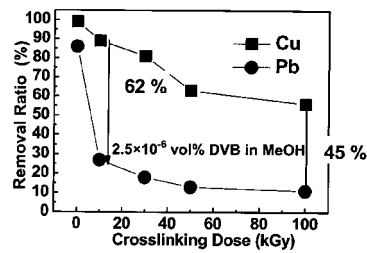
【 図 6 】



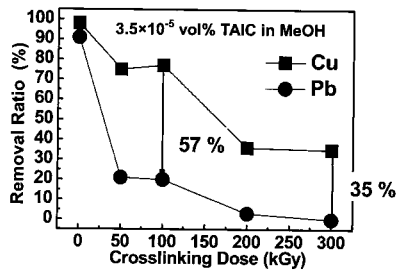
(b)



【 図 7 】



【 図 8 】



## フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード(参考)
<b>B 0 1 D</b>	<b>15/00</b>	<b>(2006.01)</b>	B 0 1 D 15/00	N
<b>C 0 8 J</b>	<b>7/18</b>	<b>(2006.01)</b>	B 0 1 D 15/00	P
<b>C 2 2 B</b>	<b>13/00</b>	<b>(2006.01)</b>	C 0 8 J 7/18	C E S
<b>C 2 2 B</b>	<b>15/00</b>	<b>(2006.01)</b>	C 2 2 B 13/00	1 0 1
<b>C 2 2 B</b>	<b>19/20</b>	<b>(2006.01)</b>	C 2 2 B 15/00	
<b>C 2 2 B</b>	<b>23/00</b>	<b>(2006.01)</b>	C 2 2 B 19/20	
<b>C 2 2 B</b>	<b>26/12</b>	<b>(2006.01)</b>	C 2 2 B 23/00	1 0 2
<b>C 2 2 B</b>	<b>3/24</b>	<b>(2006.01)</b>	C 2 2 B 26/12	
			C 2 2 B 3/00	L

## (72)発明者 瀬古 典明

群馬県高崎市綿貫町1 2 3 3 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

Fターム(参考) 4D017 AA13 BA12 BA13 CA13 CB05 DA01 DB10  
 4F073 AA28 AA32 BA07 BB01 BB02 BB04 CA42 FA03 FA07  
 4G066 AA47D AB05D AB07D AB10D AB13D AC13B AC35B AC37B BA03 BA36  
 CA45 CA46 DA07 FA07 FA11 FA40  
 4K001 AA09 AA19 AA20 AA30 AA34 DB36  
 4L033 AA05 AB07 AC15 BA48 CA21