

## 電子線グラフト重合による吸着材の開発

Development of absorbent for water purification using EB graft polymerization

趙 龍\* 奥村康之\*  
L. Zhao Y. Okumura  
高橋邦彦\* 中井康二\*\*  
K. Takahashi K. Nakai  
坂本 修\*\*  
O. Sakamoto

### 概 要

電子線照射技術は、日常用品や医療用品の製造において様々な場面で利用されている。これらは主に高分子の架橋や、殺菌・滅菌といった電子線の特性を活かしている。今回我々は電子線のもうひとつの特性である、材料への新機能作用を応用して水処理用吸着材の開発を行った。この吸着材は、近年社会問題になっている水質改善に貢献し得る特性をもっている。その基礎特性について報告する。

### Synopsis

Electron beam (EB) radiation has been applied to manufacturing various products for daily life and medical application. In the application, EB is employed for sterilization, crosslinking and grafting. We recently developed some novel adsorbents for water treatment through the modification of some polymers using EB graft polymerization. The adsorbents have a property that can contribute to water treatment, which has emerged as a social problem. In this paper, basic properties of the adsorbent are described.

### 1. まえがき

NHVコーポレーションでは高電圧技術を活かした電子線照射装置を製造、販売するとともに、照射加工サービスによる電子線照射応用技術の発展に寄与している。電子線照射を用いた技術は、たとえば、絶縁被覆電線やゴムタイヤの架橋、医療用具・包装材の滅菌、印刷インキや各種基材へのトップコート、磁気メディア製品のバインダなど薄層面のキュアリング、包装材のフィルムやシートの架橋など、我々の生活の中でも広い分野で利用されている。

我々は、これまでに培ってきたこの電子線照射技術の新たな応用材料・応用製品への展開を図ってきた。本稿では、汎用材料を基材として用い、新機能を有する化合物を接ぎ木していくという、いわゆるグラフト重合技術を活用することによって、環境保全分野への適用を狙って研究開発を進めている高性能水処理用吸着材について、その特徴や性能を報告する。

### 2. 電子線利用

#### 2.1 電子線照射装置

電子線を発生し、処理を行いたい物に照射する装置が電子線照射装置（以下EB装置と記す）である。これは、高真空中で電子を発生し、それを加速してエネルギーを高めてから空気中に取り出し、物質に照射することで、その物質中に化学変化を生じさせるための装置である。電子を発生して加速するという点では、真空管やTVのブラウン管、X線発生装置のX線管と同じである。EB装置は、加速方式や照射方式、エネルギーによっていろいろ分類されるが、工業的に利用されている装置としては、大きく走査型と非走査型がある。

走査型は、加速管内で加速されたスポット状の電子ビームを、被照射物の幅に走査するものであり、比較的高いエネルギーで処理する分野において使用されている（絶縁被覆電線の架橋や医療用具・包装材の滅菌など）。

一方、非走査型は、照射幅に見合った長さのフィラ

\* 材料研究所  
\*\*(株)NHVコーポレーション

メントと照射窓箔との間で電子を1段加速するもので、構造的にシンプルであり、300kV以下の低エネルギー装置に用いられている（印刷インキ、各種基材へのトップコート用途など）。

## 2.2 電子線利用のしくみ

### (1) 電子線利用の特徴

一般に電子線照射利用は、技術分野別に分類すると架橋、グラフト重合、ラジカル重合、滅菌、食品照射、環境保全などに分けられる。これらには次のような特長がある。

- (a) 反応に使われるエネルギーを直接注入するため、エネルギー効率が極めて高い
- (b) 触媒等の第3物質を混入する必要がない
- (c) 処理能力が高く、量産しやすい。
- (d) 反応の制御が容易
- (e) Co-60などと異なり、取扱いが容易

### (2) グラフト重合反応の利用

電子線照射利用技術のうちの一つであるグラフト重合（高分子と低分子の重合反応）は、幹となるポリマ鎖にモノマを接ぎ木状に重合させることによって、幹ポリマに枝ポリマの性質を付加させるポリマの改質技術である。

電子線に代表される放射線を用いたグラフト重合法は、放射線のエネルギーを利用して、基材に活性種（主としてラジカル）を生じさせ、その活性種を基点として、モノマを重合させることによって特定の機能を持った化合物を得る方法であり、通常行われている触媒反応と比較して、次のような特徴を有している。

- 反応温度の範囲が広い
- 基材中の反応場の分布をコントロールしやすい
- 生成物に触媒を含まない

現在、これらの特徴を生かして、新しい機能性高分子材料が種々開発され、一部実用化も始まっている。

我々は、この電子線グラフト重合技術の適用により、水処理用途の陽イオンやホウ素などの半金属吸着材の開発を実施しており、以下にその概要について紹介する。

## 3. 陽イオン吸着材の検討

### 3.1 背景

水道料金を抑えるため、地下水を上水に利用する施設は年々増えている。地下水に含まれる陽イオンには、鉄、マンガン、カルシウム、マグネシウムといった水質基準に定められた有害物質が多数存在する。地下水を利用する施設では、これらの有害物質を除去する目的で、一般的には、砂ろ過や鉱物等への吸着が用いられているが、年々厳しくなってくる水質基準に対

応することや、濃度・成分が変動する地下水を安定的に処理することが困難になってきており、処理設備の見直しや追加の必要性が生じることもある。さらに、アンモニウムイオンに代表されるように、通常のろ材や吸着材では除去が難しい陽イオンも存在する。これらについては、次亜塩素酸や生物処理による除去<sup>(1)</sup>が有効ではあるものの、制御が難しいといった問題がある。また、2008年4月より塩素酸の基準項目が追加されたことにより、次亜塩素酸の高グレード化や、薬品の保管にも注意が必要となり、ランニングコストのアップに繋がっているのが現状である。

さて、除去が難しい陽イオンは、交換係数が低いという特徴をもっており、他の陽イオンが優先的に除去されて残留し易い<sup>(2)</sup>。陽イオン全般を安定して除去するには、吸着速度を速くして交換係数の低い陽イオンも含め、素早く吸着する吸着材が必要である。そこで我々は、吸着速度が速い吸着材を開発するために、電子線照射によるグラフト反応法を用いることとした。

### 3.2 吸着材の特徴

電子線グラフト法を用いると、高分子基材を核として、イオン交換基をもつ化合物を表面に大量に結合することが可能であるため、吸着材内部に処理水を浸透させる必要がなく、吸着速度が速くなるという特徴を有する（図1）。

今回、強酸性交換基であるスルホン酸基をもつ化合物として、p-スチレンスルホン酸ナトリウム（以下SSSと記す）を用いた。スルホン酸基を導入する方法は、他にもいくつかあるが、反応が2ステップとなり、有害性の強い薬剤を使用しなければならないなどの問題があるため、我々は、1ステップの反応で、水を溶媒とし、薬剤としてSSSのみを用いる方法で吸着材の製造を行った。また、高分子基材としては直径0.1～1mm程度の粒子状樹脂を用いた。

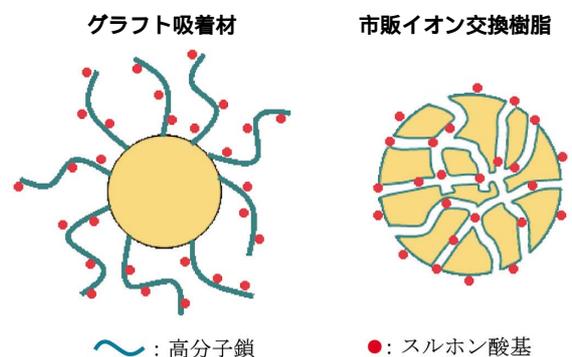


図1 グラフト吸着材と市販イオン交換樹脂の違い

## (1) グラフト率

結合したSSSの量を表す尺度としては、以下のよう  
に定義されるグラフト率G (%)を用いる。

$$G(\%) = 100 \times (W_g - W_o) / W_o$$

$W_g$ : グラフト反応後の微小樹脂の重量

$W_o$ : グラフト反応前の微小樹脂の重量

グラフト率は基材となる粒子状樹脂の材質に大きく影響を受ける。今回検討した代表的な樹脂のグラフト率を表1に示す。樹脂基材がポリプロピレンやポリエチレンの場合は、ほとんどグラフト反応が進行しないが、12-ナイロンでは20%程度、エチレン ビニルアルコール共重合体(以下EVOHと記す)では最大100%程度のグラフト率となった。この結果から、SSSをグラフトする粒子状樹脂の材質としてはEVOHが適していると考えられる。また、グラフト率は電子線の線量、反応液の濃度、反応温度、反応時間といった種々の条件の影響を受ける。一例として、電子線の線量とグラフト率の関係を図2に示す。

表1 基材とグラフト率

基材	グラフト率(%)
ポリプロピレン	<5
12-ナイロン	5~20
EVOH	30~100

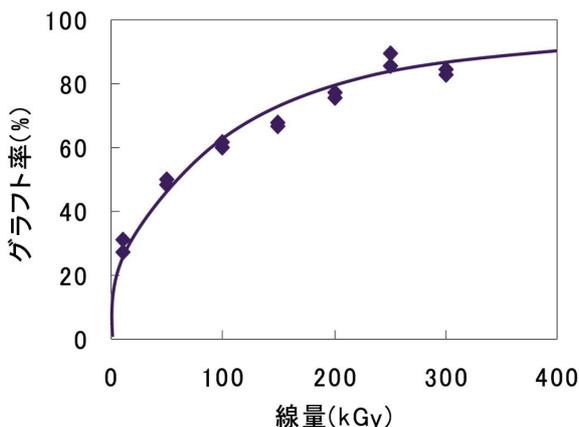


図2 電子線の線量とグラフト率の関係

## (2) グラフト吸着材の性能

グラフト吸着材は白色を呈し、基材の粒子状樹脂よりも粒径が若干大きくなっている。また、水との親和性が大きく向上し、水を取り込みやすくなっている。吸着性能に関わるイオン交換基密度は、市販イオン交換樹脂と同等程度の2~3mmol/gであるが、大きな特長は吸着の速さである。

吸着速度の評価は、以下のように行った。なお、比較用として、市販イオン交換樹脂についても同様の実験を行った。

0.5gのグラフト吸着材を、サンプル水( $\text{NH}_4^+$  10ppm;  $\text{Na}^+$  40ppm;  $\text{Ca}^{2+}$  5ppm;  $\text{Mg}^{2+}$  5ppm;  $\text{Mn}^{2+}$  5ppmの混合液) 100ml中において、室温で所定時間攪拌した後、サンプル水と吸着材を分離し、それぞれの陽イオンの残留濃度を測定した。アンモニアについてはバックテスト(インドフェノール青法)、その他の陽イオンについては誘導結合プラズマ発光分析(以下ICP発光分析)法により測定を行った。代表例としてマグネシウム濃度の変化を市販イオン交換樹脂での結果とともに図3に示す。

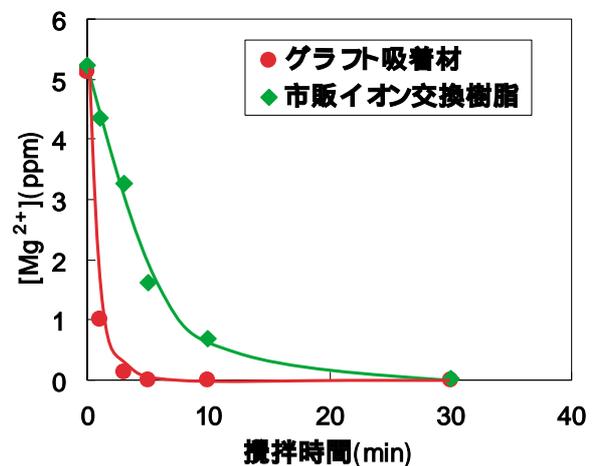


図3 攪拌時間とマグネシウム濃度の変化

市販イオン交換樹脂が吸着完了までに10分以上を要しているのに対し、グラフト吸着材はわずか3分ほどで完了している。他の陽イオンについても同様の結果が得られた。この理由は、前述したように、グラフト吸着材の表面構造が大きく影響しているものと考えられる。

また、吸着性能を通水条件で評価するため、容器に吸着材を充填したカラムを用いた実験も実施した。

16×38mmのカラムに吸着材を充填し、200ppmに調製したアンモニア水を所定流量で通水し、カラムを通過してきた水中のアンモニア濃度を測定することで漏出量を評価した。装置の略図と試験結果を図4に示す。

市販イオン交換樹脂では、流量が増えるに従って、出口のアンモニア濃度が増大したが、当社が開発したグラフト吸着材の場合は、アンモニアが漏出することではなく、測定の検出限界値以下であった。この結果から、当社のグラフト吸着材は、交換係数の低い陽イオ

ンについても安定した吸着能力を示すことがわかった。また、流量が増大しても、陽イオンの漏出がないことから、グラフト吸着材は市販吸着材よりも大量の処理が可能であると考えられる。

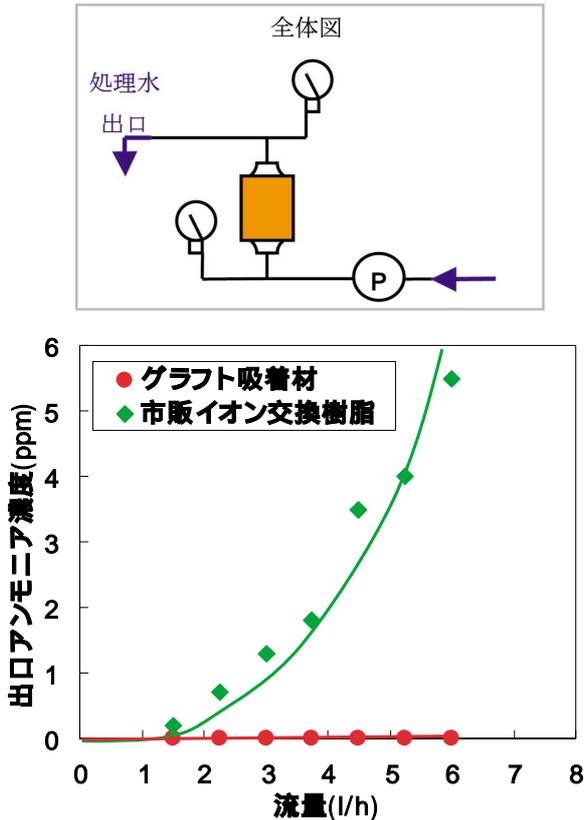


図4 カラム通水時の流量とアンモニア濃度の関係

#### 4. ホウ素等半金属吸着材

##### 4.1 背景

周期律表において、金属と非金属の中間に位置するホウ素やゲルマニウムなどの半金属類は人体にとっては有害であるものの、それ自身は特異な性質を有するため、ハイテク産業の材料として必要不可欠な元素群である。この半金属の一つであるホウ素については、世界保健機関（WHO）が毒性評価を見直し、1998年に上水の水質基準を引き下げたという経緯がある。この決定を受けて、2001年7月には水質汚濁防止法が改正され、ホウ素の排出基準も引き下げられたが、ホウ素除去技術が確立されていないことから、温泉宿泊施設等には猶予期間が設けられ、2度の延長を経て2010年3月までの暫定規準が適用されているのが現状である。従来の吸着材は、金属陽イオンを対象としているため、オキソ酸またそのイオンとして水溶液中に存在するホウ素等の半金属の吸着は困難である。さらに現在市販されているポリスチレン系基材を用いたキレート系吸着材は、製法が複雑であることから価格が高く、

吸着能力も実用的には不十分なことが課題となっている。このような背景から、電子線グラフト法により、高性能で安価なホウ素吸着材が開発できれば、市場参入が十分可能であると考えられる。また、昨今価格が高騰しているゲルマニウムに関しては、排水中に含まれるゲルマニウムを回収、再利用することも可能になる。よって、これら半金属吸着材の市場は、今後成長が見込まれる分野であり、水処理、環境関連事業への展開を狙って、これらの吸着材の開発を進めている。

##### 4.2 吸着材の特徴

###### (1) 製造プロセス

我々は、安価で高性能な吸着材の製品化を目指して、セルロースの球状微粒子を基材として、窒素雰囲気中で低線量の照射を行った後、疎水性モノマと界面活性剤を含む水エマルションと接触させることで、エポキシ基を有するグラフト重合物を効率良く得ることに成功した。その後、N-メチル-D-グルカミンと反応させ、残存するエポキシ基をジオール化することによって、ホウ素やゲルマニウム等半金属に対して優れた吸着性能を有する材料を得ることができた<sup>(3)</sup>。開発した吸着材製造プロセスは、電子線グラフト法とエマルション重合技術を結合することで、大量生産への移行が容易である。また、この製法は低線量で反応時間も短いことに加えて、グラフト重合工程で有機溶媒も使用しないため、製造コストが安く、環境負荷が小さいなど多くのメリットを有している。図5に今回の吸着材の開発プロセスを示す。

このようにして得られたセルロース球状吸着材（Chelate Cellulose Microsphere：以下CCMと記す）は、従来のポリスチレン系吸着樹脂球と同様に真球度が高く、白または茶色を呈している（図6）。

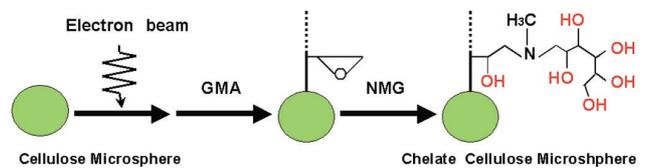


図5 当社開発プロセス

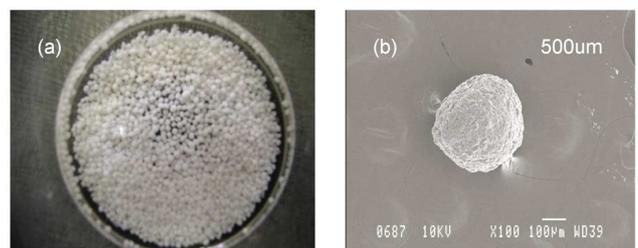


図6 CCM外観写真(a) SEM写真(b)

## (2) 吸着材の性能

## (a) バッチ実験による吸着性能

CCMの吸着性能を明らかにするため、ホウ素、ゲルマニウムについて、バッチ式吸着試験を行った。比較用としては、同じホウ素吸着官能基を有する市販品を用いた。

市販のホウ素標準液(1000ppm)を用いて、pHがそれぞれ異なるホウ素濃度100ppmの溶液を調製した。pHの調製は、塩酸と水酸化ナトリウムで行った。吸着材0.1gを100mlのホウ素調整液に投入して、室温で24時間攪拌を行った。その後上澄み液を採取し、残留ホウ素濃度をICP発光分析法により測定し、ホウ素吸着量を算出した。この結果を表2に示す。

表2 ホウ素吸着量比較

pH	4.0	6.86	8.0	10.01
日新 CCM	7.27mg/g	9.74mg/g	12.5mg/g	9.67mg/g
市販吸着材	4.60mg/g	6.78mg/g	7.59mg/g	7.93mg/g

同様に市販のゲルマニウム標準液(1000ppm)を用いてと同様に100ppmのゲルマニウム溶液を調製し、試験を行った。この結果を表3に示す。

表3 ゲルマニウム吸着量比較

pH	4.0	6.86	8.0	10.0
日新 CCM	24.28mg/g	52.41mg/g	41.64mg/g	60.46mg/g
市販吸着材	8.96mg/g	37.60mg/g	30.24mg/g	33.47mg/g

これらの結果から、開発吸着材は、ホウ素の場合で市販品の約1.6倍、ゲルマニウムについては市販品の1.3倍の吸着能力をもっていることが分かった。これは開発吸着材が高密度にキレート吸着構造をもつことや、親水性基材を用いていることから水に馴染みやすいことが起因していると考えられる。

## (b) 通水による性能試験

吸着材の実用性を評価するためには、通水時の吸着性能が重要となる。そこで我々は、JIS規格の0.5Lモジュールに吸着材を充填し、ホウ素調製水での通水試験を行った。比較用として市販キレート系ホウ素吸着材に対しても同様の通水試験を行った。通水条件は、ホウ素調製水20ppm、空間速度(SV)=10/h(流量:5L/h)である。その時の通水時間とモジュール出口のホウ素濃度の関係を図7に示す。この結果から、市販品と比べて開発品の吸着性能が優れていることがわかった。なお、開発吸着材は、通常使用される流速範囲において圧損は殆どなく、装置設計も容易であることもわかった。また、吸着後、塩酸等で繰り返し再生

使用が可能であることも確認した。今後はフィールド試験を行いながら、詳細な吸着性能の把握を進めると共に、安全性や寿命の評価を行っていく予定である。

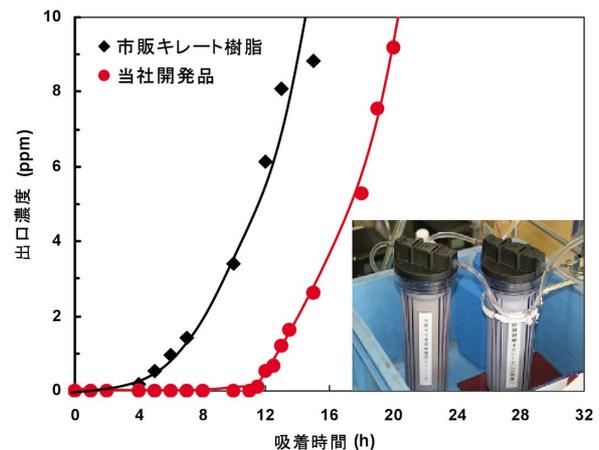


図7 JIS規格カラムのホウ素通水試験結果

## 5. あとがき

電子線照射グラフト法を用いることによって、高性能な陽イオン吸着材及び半金属吸着材を製造できることがわかった。

陽イオン吸着材については、アンモニウムイオンなどの陽イオンを、長時間にわたって漏出することなく安定して吸着することが可能である。また、次亜塩素酸のような塩素酸を発生する薬剤を使用する必要がなく、地下水の上水利用において有効な吸着材であると考えられる。

半金属用のセルロース球状吸着材は、ホウ素、ゲルマニウム等に対して優れた吸着能を有しているとともに、今回開発した製造プロセスを用いることによって、安価な材料供給が可能になると考えている。

今後は、これらの吸着材の実用性について、実水(地下水・温泉排水)を用いたフィールド検証を進め、早期の製品化につなげていきたい。

## 参考文献

- (1) 眞柄 泰基(監修): 浄水技術ガイドライン p.61(2002)
- (2) 竹内 雍(監修): 最新吸着技術便覧pp.687-688 (1999)
- (3) 趙 龍、高橋 邦彦: セルロース樹脂球からなる高性能半金属吸着剤とその製造方法. 特願2007-173314 (2007)

執筆者紹介



趙 龍 Long Zhao  
材料研究所  
機能材料研究センター  
機能材料開発第2グループ



奥村康之 Yasuyuki Okumura  
材料研究所  
機能材料研究センター  
機能材料開発第2グループ



高橋邦彦 Kunihiko Takahashi  
材料研究所  
機能材料研究センター  
機能材料開発第2グループ長



中井康二 Koji Nakai  
(株)NHVコーポレーション  
EB加工事業部  
機能材料事業化推進グループ長



坂本 修 Osamu Sakamoto  
(株)NHVコーポレーション  
企画本部 副本部長