

放射線グラフト重合技術を利用した 金属イオン捕集フィルター

植木 悠二

Ueki Yuji

(日本原子力研究開発機構
量子ビーム応用研究センター)



1 はじめに

高分子は、金属やセラミックスと並ぶ現代社会において必要不可欠な材料の1つであり、現在では、より多様化・高度化する社会的要請に答えるべく、より付加価値の高い機能性高分子材料の開発が不断に進められている。

機能性高分子材料の創製技術の1つに放射線グラフト重合技術がある。この技術は、既存の高分子材料（基材）の形状や特性を保持したまま、目的とする機能を付与することができる技術であり、その実用化事例としては、ボタン電池用隔膜¹⁾、クリーンルーム用フィルター²⁾、抗菌性材料³⁾、防炎性コットン⁴⁾、Cs除去用給水器⁵⁾などがある。筆者らは、これまでに放射線グラフト重合技術を駆使し、環境水中に溶存する希少金属や有害金属を回収・除去可能な吸着材の開発に従事してきた。本稿では、放射線グラフト重合技術の特長について述べた後、近年の実用化事例であるグラフト吸着材を濾材とする半導体向け薬液処理用フィルターについて紹介する。

2 放射線グラフト重合と繊維状高分子材料

図1に放射線グラフト重合によるグラフト吸着材の合成工程を示す。この技術では、初めにポリエチレンなどの基材に電子線やγ線などの放射線を照射し、炭素と水素の化学結合が切断

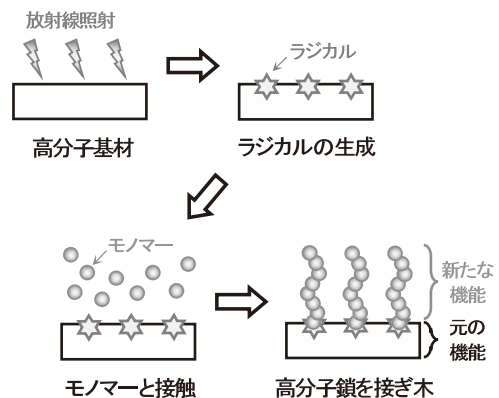


図1 放射線グラフト重合によるグラフト吸着材の作製方法

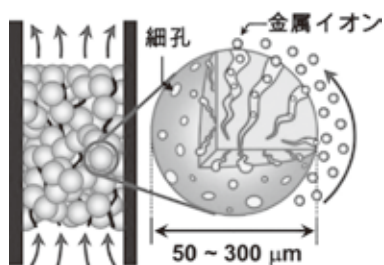
されて反応活性種（ラジカル）を生成させる。次に、ビニル基を持つモノマーと接触させ、ラジカルを反応開始点として、基材上に別の機能を持つ高分子鎖（グラフト鎖）を化学的に“接ぎ木（グラフト）”する。ラジカルの生成手段として、放射線の他に、化学開始剤、プラズマ、紫外線などを用いる手法があるが、放射線法は次のような特長を有している。

- ①物質透過性の高い放射線を利用するため、基材表面だけでなく、基材内部にまでグラフト鎖を導入することができる。
- ②反応開始剤などの第3物質の混入がない。
- ③任意の形状の基材を利用できる。

- ④基材へ任意の性質を付与できる。
- ⑤グラフト鎖は共有結合を介して基材と直接固定化されているため、物理的・化学的に安定である。
- ⑥重合反応の適応温度範囲が広い。
- ⑦照射工程とグラフト重合工程とを分業化することができ、工業化に有利である。

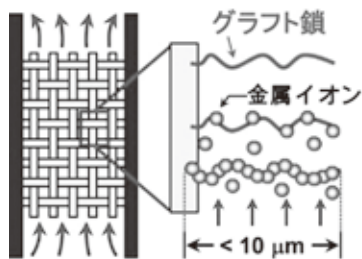
高分子基材の形状としては、フィルム状、布状、繊維状、粒子状など様々な形状を選択することが可能であるが、水処理用濾材として適応する場合、比表面積が大きく、溶液との接触効率に優れ、さらに、取扱いも容易な繊維状基材の利用がより有効である。特に、不織布のよう

(a) 粒子状イオン交換樹脂



粒子細孔内部には対流がなく、官能基との接触には濃度勾配を駆動力として拡散移動する

(b) グラフト吸着材



金属イオンは、グラフト鎖に付与された官能基近傍まで対流により輸送される

図2 粒子状イオン交換樹脂による吸着 (a) とグラフト吸着材による吸着 (b)

な高い空隙率を持つ繊維材料では、通液時の圧力損失が低いことに加え、繊維基材表面に高密度に官能基を導入することができるため、極微量の金属イオンでも高流速かつ高効率で吸着することができる⁶⁾。図2に一般的な粒子状イオン交換樹脂とグラフト吸着材における金属イオン吸着の原理を、また、図3に吸着材の形状が及ぼす吸着性能への影響を示す。樹脂では、比表面積を大きくするために多数の細孔を作り、その細孔内部にも官能基が存在する。そのため樹脂を充填したカラムを用いて金属溶液を通液させると、金属イオンは濃度勾配に従って樹脂内部へゆっくりと拡散し、吸着に時間を要す(図2(a))。それゆえ、金属溶液を速く通液すると、金属イオンが樹脂内部の官能基に捕捉されずに流出してしまい、効率的な吸着を実現することができない。一方、(繊維状の)グラフト吸着材では、グラフト鎖は基材上に“ブラシ”のように固定化され、グラフト鎖間の隙間も広い。そのため、金属イオンは官能基近傍まで対流によって輸送され、拡散距離が短くなり、拡散移動抵抗が無視できるほど小さくなる(図2(b))。それゆえ、金属溶液を速く通液しても極微量の金属イオンでさえも取りこぼすことなく捕捉することができ、効率的な吸着を実現することができる。また、このようなグラフト吸着材の特長は、吸着材からの金属イオンの回収(溶離)においても効果的であり、溶離液

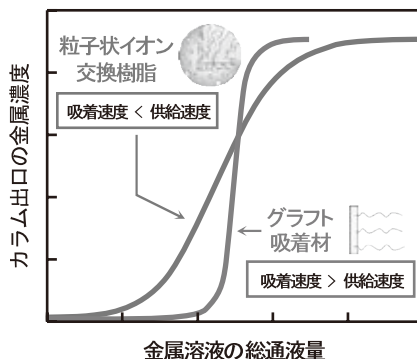


図3 吸着材の形状が及ぼす吸着性能への影響

が少量で済む、高濃度の金属溶液を得ることができる、さらに処理時間の短縮化を図ることが可能となる。

3 グラフト吸着材の低コスト化とエマルジョングラフト重合法の利用

放射線グラフト重合により作製したグラフト吸着材は、市販のイオン交換樹脂よりも金属イオンを高速に吸着させることができる材料である。しかし、グラフト吸着材を実用化するためには、吸着材の製造コストの低減が重要な課題である。一般的に高性能（高グラフト率）な吸着材を放射線重合で得るためには、コスト高な重合反応条件（高い照射線量、高いモノマー濃度、高い反応温度、長い反応時間）を必要とする。また、多くのモノマーが水に不溶なため、希釈溶媒としてメタノールなどの有機溶媒が用いられているが、有機溶媒による希釈効果により、モノマーの重合効率は低下してしまう。

筆者らの研究グループでは、グラフト吸着材の低コスト化技術として、有機溶媒の代わりに、石鹸の作用を持つ界面活性剤を用いて、モノマーを水に均一に分散させることにより、重合効率が著しく向上する“エマルジョン重合法”を開発した⁷⁾。図4にモノマーとしてメタクリル酸グリシジル（GMA）を、界面活性剤としてポリオキシエチレン（20）ソルビタンモノラウレート（Tween20）を用いてエマルジョン重合を実施した結果を示す。図4に示すように、エマルジョン重合では、界面活性剤によりモノマーを局所的に濃縮して利用するため、重合反応速度は有機溶媒系と比較して10倍以上の速さで進行した。そのため、より温和な重合反応条件（低い照射線量、低いモノマー濃度、低い反応温度、短い反応時間）でも高性能なグラフト吸着材を得ることが可能となる。また、モノマーと界面活性剤により形成されるミセルサイズと重合効率との間には相関性があり、ミセルサイズが減少するにつれ、重合効率は向上する傾向を示した（図5）。エマルシヨ

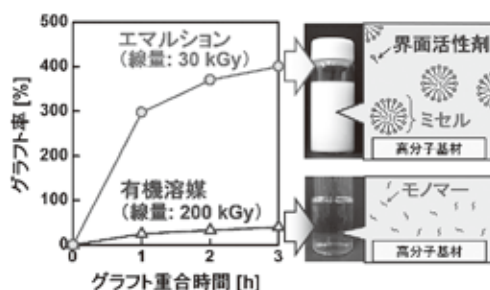


図4 エマルジョン重合によるグラフト反応性の向上

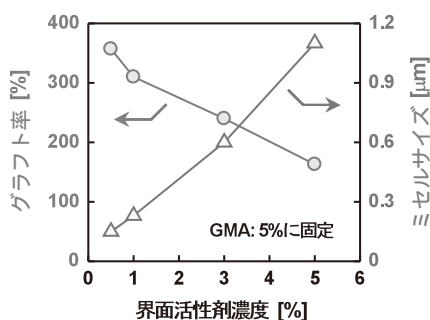


図5 界面活性剤濃度が及ぼすグラフト率とミセルサイズへの影響

ン重合法は、従来の有機溶媒に代わり、水を希釈溶媒として使用するため廃液処理コストの低減にも寄与し、より環境に優しい吸着材製造プロセスを構築することができる。さらに、吸着材合成に関わる照射線量の低減は、耐放射線性に弱く、利用が困難であったセルロースなどの天然高分子を基材とする新しいエコマテリアルの創製をも可能にした⁸⁾。

4 半導体向け薬液処理用フィルターへの応用

半導体製造プロセスは、ウェハ洗浄やエッチング、レジスト剥離などの様々な工程から成り、各工程において超純水や多種多様な高純度薬液が使用されている。半導体デバイスの微細化、高集積化が進む現在では、極微量の不純物の混入であっても、半導体製品の歩留り・品質・信頼性に深刻な影響を与える。そのため、

用いる薬液の品質に対する要求が一層厳しくなっており、薬液中に含まれるppb (10^{-9} g/g) レベルの金属イオンでさえも除去したいといった要望が出てきている。しかし、一般的な金属イオン除去フィルターやイオン交換樹脂を用いて、半導体用高純度薬液中に含まれる金属イオンの除去を試みても、十分な金属イオン除去性能が得られないだけでなく、フィルターや樹脂に含まれる触媒成分（金属イオン）や低分子量有機成分が溶出し、かえって高純度薬液を汚染するといった問題が発生する。

放射線グラフト重合技術により作製したグラフト吸着材は、高流速条件下においても極微量の金属イオンを取りこぼすことなく吸着可能であり、なおかつ、吸着材の作製時に反応開始剤などの第3物質を必要としないため、吸着材自身からの不純物質の溶出を極限まで低減可能である。このような特長を有するグラフト吸着材は、半導体製造用高純度薬液を処理するためのケミカルフィルターとして最適な濾材であると考えられる。そこで、筆者らの研究グループでは、半導体向け薬液処理用フィルターの開発を目的とし、倉敷繊維加工(株)との共同研究を実施した。その結果、同社が開発した滲出成分が極めて少ない高密度ポリエチレン繊維から成る不織布に、エマルショングラフト重合により金属吸着機能を固定化することにより、有機溶出成分が極めて少なく、なおかつ、極微量の金属イオンを高精度かつ高速に吸着可能なグラフト吸着材の開発に成功した。開発した吸着材に薬液を通液させるだけで、薬液中に含まれる金属イオン濃度をppbレベルからppt (10^{-12} g/g) レベルまで低減することが可能となり、また、吸着材自身からの有機溶出成分は0.03 ppb以下となった。

現在、開発したグラフト吸着材は、微量金属イオン除去フィルター「KURAN-GRAFT (クラングラフト)®」として同社より販売されている⁹⁾。金属吸着基の種類としては、スルホン酸基 (SA)、イミノ二

酢酸基 (IDA)、イミノジエタノール基 (IDE)、N-メチル-D-グルカミン基 (NMDG) の4種類、フィルターの形態としては、カートリッジタイプが2種類 (長さ: 10 インチ, 20 インチ)、小型カートリッジを封入したカプセルタイプが1種類ラインアップされている。

SA型グラフト吸着材を用いて、超純水を処理した結果を図6に示す。本実験では、あらかじめ金属イオン濃度を調整した超純水を、SA型グラフト吸着材を充填したカラムに通液し、通液前後の金属イオン濃度を測定した。図6に示すように、グラフト吸着材で通液処理することにより、超純水中の金属イオン濃度を極めて高精度に除去することができる。図7に、銅イオン水溶液のpHと各グラフト吸着材における銅吸着容量の関係を示す。本実験では、あらかじめpHを調整した100 ppm銅イオン水溶液を用いたバッチ式吸着試験により、銅吸着容量を算出した。SA型、及び、IDA型グラフト吸着材は、pH 1~6の範囲で機能し、IDE型グラフト吸着材はpH 3~15の範囲で機能することが

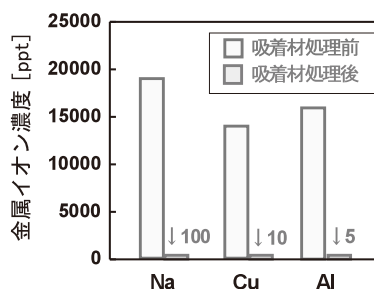


図6 超純水中に溶存する金属イオンの除去効果

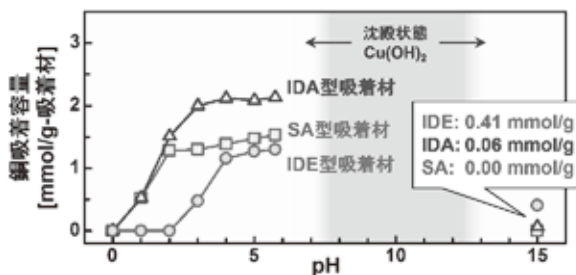


図7 pHが及ぼす銅吸着容量への影響

分かった。特に、IDE型グラフト吸着材は、pH 15のような強アルカリ領域においても実用的に十分な金属吸着容量 (0.41 mmol/g-吸着材) を示した。現在、IDE型グラフト吸着材は、薬品精製モジュール“メトレート®”として野村マイクロ・サイエンス(株)より販売されている¹⁰⁾。本吸着剤を用いて、アルカリエッチング用薬液である48 wt%水酸化ナトリウム水溶液や48 wt%水酸化カリウム水溶液中に含まれるニッケルイオン及び銅イオンの除去を試みたところ、本吸着剤モジュール内に各種高濃度アルカリ水溶液を通液するだけで、数十ppb含まれているニッケルイオン及び銅イオンを1ppb以下の濃度にまで低減することに成功した。

5 おわりに

放射線グラフト重合技術は、放射線照射と重合反応といった至ってシンプルな工程で高分子材料の高機能化を図ることができる優れた手法である。本稿では、放射線グラフト重合技術の一例として、半導体向け薬液処理用フィルターを紹介してきたが、グラフト重合するモノマーの種類を適宜選択することにより、多種多様な機能性の創出が可能となる。近年では、ゴム材料の表面改質¹¹⁾、バイオディーゼル燃料製造用触媒¹²⁾や燃料電池用電解質膜の開発¹³⁾、繊維の染色性・界面接着性の向上¹⁴⁾などにも放射線グラフト重合技術は利用されている。今後は、放射線グラフト重合技術が機能性高分子材

料の創製技術の1つとして広く利用され、放射線利用研究の普及や新規産業の創出につながることを期待する。

参考文献

- 1) 円宗紫朗, 他, 湯浅時報, **54**, 57 (1983)
- 2) 河津秀男, 他, クリーンテクノロジー, **10**, 45 (1994)
- 3) 須郷高信, 他, 有機高分子殺菌材料, 特許第3885099号
- 4) 倉敷紡績(株), イブリック®, <http://www.kurabo.co.jp/cotton/pickup/ebriq.html> (2016年1月7日確認)
- 5) 日本原子力研究開発機構プレス発表, <http://www.jaea.go.jp/02/press2014/p14070102/> (2016年1月7日確認)
- 6) Aoki, S., *et al.*, Phosphoric Acid Fiber for Extremely Rapid Elimination of Heavy Metal Ions from Water, *Anal. Sci.*, **17 Suppl.**, i205 (2001)
- 7) 瀬古典明, 他, エマルショングラフト重合法とその生成物, 特許第4670001号
- 8) Sekine, A., *et al.*, Biodegradable metal adsorbent synthesized by graft polymerization onto nonwoven cotton fabric, *Radiat. Phys. Chem.*, **79**, 16 (2010)
- 9) 倉敷繊維加工(株), KURANGRAFT®, <http://www.kurasen.co.jp/html/cloth2.html#krangraft> (2016年1月6日確認)
- 10) 野村マイクロ・サイエンス(株), メトレート®, http://www.nomura-nms.co.jp/product/02_03_03.html (2016年1月7日確認)
- 11) 溝手範人, 放射線と産業, **135**, 19 (2013)
- 12) 植木悠二, 放射線と産業, **135**, 10 (2013)
- 13) 吉村公男, 放射線と産業, **135**, 23 (2013)
- 14) 廣垣和正, *Isotope News*, No.730, 16 (2015)