

放射線グラフト重合法による機能性高分子材料の 開発とその応用例

藤原 邦夫*

Development of Functional Polymers by Radiation-Induced Graft Polymerization and Typical Application of these Polymers

by Kunio FUJIWARA

Radiation-induced graft polymerization (RIGP) enables the production of separation functional polymers while retaining the physical characteristic of an existing polymer shape. Ebara's RIGP process, in use for more than 2 decades, has been proven effective for manufacturing ion-exchange, non-woven fabric for filtration in air and water purification. We are also involved in the sales of grafted filtration material. The following introduces the RIGP process, including some examples of application.

Keywords: Radiation induced graft polymerization, Ion exchange, Functional polymer, Non-woven fabric, Chemical filter, Electro-dialysis, Anti-bacterial activities, Electron beam, Polyethylene, Radical

1. はじめに

グラフトという言葉は「接ぎ木」と訳されている。放射線グラフト重合法は布やフィルムなど既存の高分子材料（基材）に放射線照射を利用して、新たな機能を有する「接ぎ木」を化学的に導入する技術である。「接ぎ木」（グラフト鎖）は基材に共有結合でしっかりと結合している。薬剤の染込ませやコーティングと異なり、温度や圧力など物理的な環境の変化に対し安定である。既存の材料を利用して、様々な性質を付与できるので、機能性高分子材料の創製方法として優れている。放射線グラフト重合法の特長を表1にまとめた。特に、基材の表面ばかりでなく、内部にまで機能を導入できるため、光グラフト重合法など他の表面改質方法と大きく異なる。

（株）荏原製作所における放射線グラフト重合の歴史は、1985年に日本原子力研究所 高崎研究所（現日本原子力研究開発機構）において、放射線グラフト重合法の指導を受けたときに始まる。高崎研究所では、放射線グラフト重合を利用してフィルムや多孔膜の高機能化を行って^{1, 2)}、その成果として、ボタン電池用隔膜の実用

表1 放射線グラフト重合法の特長

Table 1 Features of radiation induced graft polymerization

既存の高分子材料をその形状を生かし利用できる Applicability to arbitrary shapes of existing polymers
共有結合でしっかり固定できる Strong immobilization by covalent-bonding
架橋構造でない Non-crosslinked structure
表面だけでなく内部にまでラジカル（グラフト開始点）生成可能 Radical (starting point for graft polymerization) formation inside trunk polymers as well as surface of the polymers
ラジカル生成工程（照射工程）で反応開始剤などの添加が不要 No additives for radical formation (irradiation) like initiators for chemical reaction

化や³⁾ 海水ウラン吸着材料開発⁴⁾ の実績を有していた。日本原子力研究所と（株）荏原製作所はこの技術を応用し、イオン性不純物を除去する機能性繊維素材の開発を行った。EPIX フィルタ[®]は空气中に微量含まれるイオン性不純物を除去するケミカルフィルタであり、当社が業界に先駆けて提案するまでは活性炭フィルタしか利用できなかった。水中のイオンの除去や濃縮にも応用が試みられた。電気透析装置にグラフトイオン交換体を搭載し、純水製造用に電気式脱塩装置、有価物回収用にフッ酸回収装置が実用化されている。また、うがい薬の主成分であるポビドンヨードがグラフト鎖として高分子基材に固

*（株）イー・シー・イー

定化され、抗菌性材料として応用が広がっている。これはマスクなど衛生材料に製品化されている。本稿では、これら用途開発例を紹介すると同時に、(株イー・シー・イー袖ヶ浦工場に設置された世界初の連続放射線グラフト装置についても触れる。

2. 電子線を利用した連続グラフト重合方法

放射線グラフト重合に利用する放射線としては、電子線とガンマ線が実用的である。電子線は反物のような長尺材料を連続処理する場合に有効である。ガンマ線は透過性がよいので、反物を巻いたままで照射できるため、バッチ処理に向いている。放射線照射によって、ポリエチレンに生成させたラジカルは冷凍保存が可能であるため、照射工程とグラフト重合工程を地理的、時間的に分

離できる。当社はガンマ線照射方式でスタートしたが、生産量の増加への対応と品質安定化のため、日本原子力研究所と共同で連続放射線グラフト重合方法を開発した。この方法では電子線照射方式を採用し、電子線照射、重合性単量体（モノマー）付与、グラフト重合を連続で行うことができる⁵⁾。

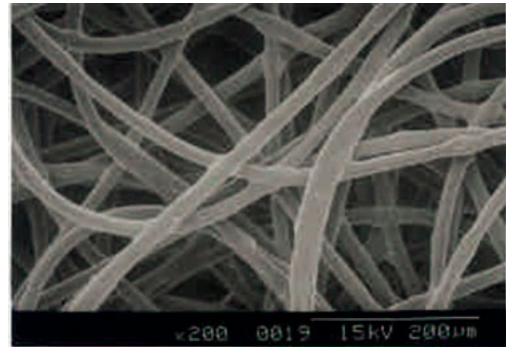
(株荏原製作所は2000年に照射幅1 mを超える量産機(写真1)を袖ヶ浦工場(千葉県)に設置した。また、放射線グラフト重合材料を製造・販売するために、(株荏原製作所と(株荏原総合研究所⁶⁾が主たる出資者となり、ベンチャー〔株イー・シー・イー⁷⁾を設立した。

グラフト基材としては長尺のポリオレフィン系熱融着不織布を利用している。写真2は繊維の外周部がポリエチレンからなる芯鞘複合繊維の顕微鏡写真である。融点



07-60 01/216

写真1 電子線を利用した連続グラフト重合設備
Photo 1 Continuous electron beam grafting system



07-60 02/216

写真2 イオン交換不織布（グラフト重合前）のSEM像
Photo 2 SEM image of ion exchange non-woven fabric before grafting

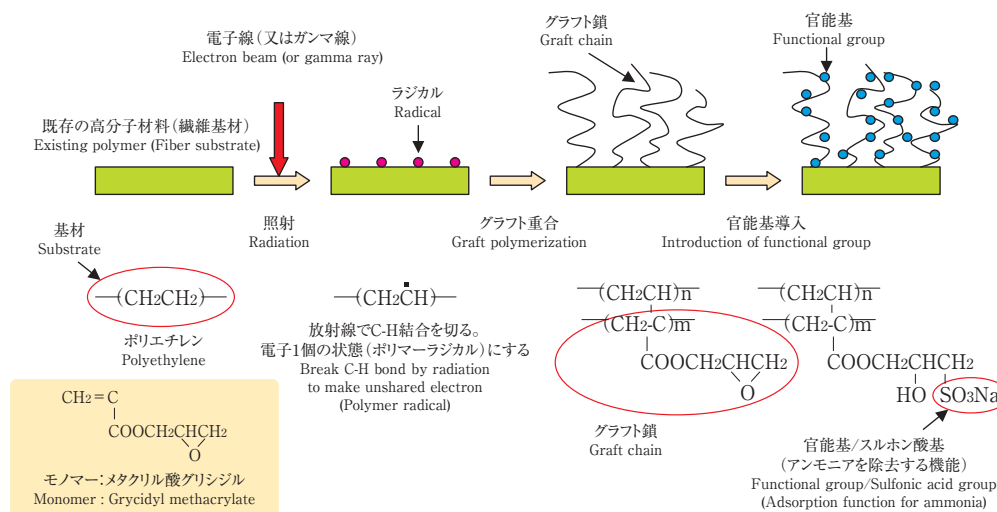


図1 放射線グラフト重合法によるイオン交換体の合成方法
Fig. 1 Reaction scheme of ion exchange material by radiation induced graft polymerization

の低いポリエチレンが隣接する繊維との接点で融着し、不織布シートとしての強度を保持している。ガンマ線及び電子線のいずれを利用する場合も、照射時の温度制御とグラフト重合時の酸素濃度制御が重要な管理項目となっている。また、グラフト重合時の基材寸法変化や環境対策を十分に考慮しておかなければならない。グラフト重合後の材料は適当な長さに切断され、別に設置した二次反応装置でイオン交換基が導入される。再生、洗浄及び乾燥工程を経てイオン交換不織布ができる。図1は代表的な強酸性カチオン交換不織布の製造例である。モノマーとしてはメタクリル酸グリシジル (GMA) をしている。このモノマーは反応性に富むエポキシ基を有しており、温和な条件でスルホン酸基やアミノ基が導入できる。

3. 応用例

3-1 空気浄化への応用 (EPIX[®]フィルタ)

1990年頃までの半導体製造環境は微粒子の除去についてのみ関心が集中していた。しかしながら、半導体の微細化に伴いクリーンルーム中の化学汚染物質の除去が必要となってきた。半導体製造工程では、シリコンウェーハの上に露光技術を利用して微細な回路を形成させる。空気中にアンモニア等の化学汚染物質が存在すると露光装置のレンズ上に異物が沈着するなど、不具合が生じていた。従来、化学汚染物質対策として活性炭が用いられてきたが、物理吸着であるため、温度・圧力などの変化に伴い、被吸着物質を放出する問題点があった。当社はクリーンルームにおけるイオン性不純物除去用フィルタとして、イオン交換不織布よりなるケミカルフィルタを業界に先駆けて提案し^{8, 9, 10)} 事業化した。EPIXフィルタ製品の外観を写真3に示す。

アンモニアの除去性能試験結果を図2に示す。入口ア



07-60 03/216

写真3 EPIXフィルタ
Photo 3 EPIX filter

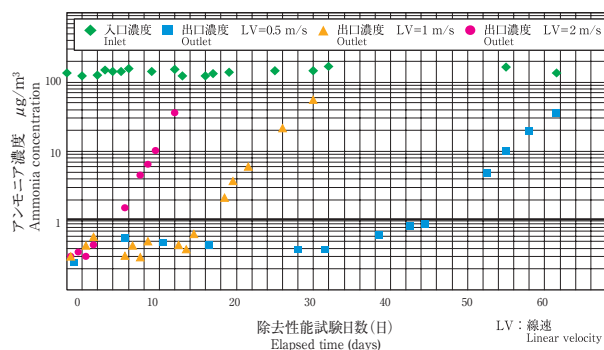


図2 アンモニア除去性能

Fig. 2 Performance data for ammonia removal

ンモニア濃度が約100 µg/m³と極低濃度にもかかわらず、機能不織布1枚で出口側アンモニア濃度1 µg/m³以下と極めて高い除去率が得られている。この機能不織布は写真2に示した外周部ポリエチレンの熱融着不織布であり、基材基本仕様は、目付け (単位面積あたりの質量) 50 g/m²、厚み0.3 mm、繊維径約15 µmである。極めて高い除去性能に加え、被吸着ガスの再放出が無いなどの特長がユーザーで評価されている。また、放射線グラフト重合法では重合開始のための薬品が不要である。このため、発生ガスや溶出成分が少なく、クリーンな半導体製造環境に使用する素材の製造方法としても適している。

3-2 水処理への応用

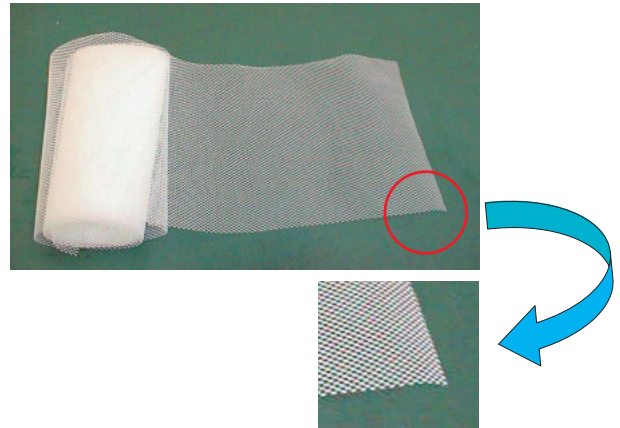
これまでの純水製造方法はイオン交換樹脂を充填したイオン交換樹脂法が主流であった。この方法では、所定のイオンを吸着し寿命に到達したイオン交換樹脂を酸やアルカリで再生する。そのため、酸やアルカリの再生設備の他、再生廃液処理設備も必要であり、設置面積が大きいなど問題点があった。しかしながら、近年逆浸透膜技術の進歩や省資源・省エネルギーに対する意識の高まりを背景として、逆浸透装置 (RO) と再生不要の電気式脱塩装置との組合せによる純水製造法が主流となってきた。電気式脱塩装置は電気透析装置にイオン交換樹脂等のイオン交換体を充填し、被吸着イオンを電氣的に移動させるので再生剤が不要という特長がある。

脱塩室にイオン交換樹脂を充填した電気式脱塩装置が各社から提案されているが、株荏原製作所では放射線グラフト重合法によるイオン交換不織布を充填した電気式脱塩装置 (GDI[®])¹¹⁾ を開発した。GDIの名前の由来はGraft De-Ionization (グラフト材料を利用した脱塩装置) の頭文字である。写真4は処理量7 m³/hのGDIユニットの外観である。グラフトイオン交換不織布はイオン交換樹脂と比べて約10倍表面積が大きいので、イオンの



07-60 04/216

写真4 GDIユニット
Photo 4 GDI unit



07-60 05/216

写真5 イオン伝導スペーサ
Photo 5 Ion conductive spacer

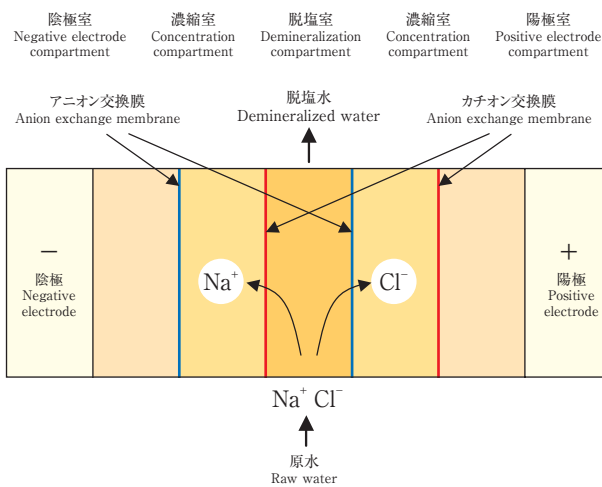
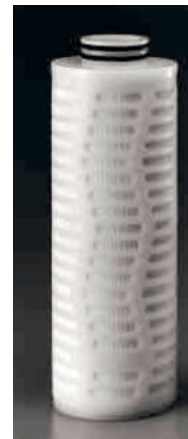


図3 電気透析の基本構造
Fig. 3 Basic structure of electro-dialysis



07-60 06/216

写真6 金属除去フィルタ
Photo 6 Cartridge filter for metal removal

吸着速度が大きい。吸着したイオンは写真2に示したように、繊維間が融着しているため、融着部を経て速やかに隣接する繊維へと移動し、イオン交換膜を通過して濃縮室に移動する(図3)。このため、同一流量においてもサイズを小さくできる。また、物理的な捕捉効果も高いので微粒子や微生物の除去性能も優れている。

濃縮室にもグラフト重合を利用したイオン交換体を充填しており、ここではイオンが効率的に濃縮される。この機能に着目して、排水中のフッ素を分離濃縮するための電気透析装置FTR [Fluoride treatment equipment for Triple (Reduce, Reuse, Recycle)]を開発した¹²⁾。環境負荷低減や再資源化への寄与が期待される。

電気透析装置へ搭載するグラフトイオン交換体に関しては、イオン交換不織布に加えて、イオン伝導スペーサも新規開発した(写真5)。後者は従来多用されていたポリオレフィン系有機高分子のネットを基材として利用したもので、放射線グラフト重合の特長を生かすこと

ができた。GDI及びFTRのいずれの装置にも搭載されている。

また、写真6は半導体製造工程に必要な超純水に含まれる極微量の金属イオンを除去するためのフィルタである。EPIXフィルタの場合と同様に、半導体製品の性能向上と共に、洗浄水や薬剤のクリーン化が必要であるため、本製品をフィルタメーカーと共同開発し、市場投入中である¹³⁾。

3-3 衛生材料としての応用

ポビドンヨードは風邪用のうがい薬として使用されている。この主成分をグラフトしたヨウ素抗菌性材料を開発した。バクテリアやウイルスに対して有効である。表2は5種類の菌に対し抗菌性試験を行った結果である。菌転写法及び菌液吸収法(JIS L 1902)で評価したところ、

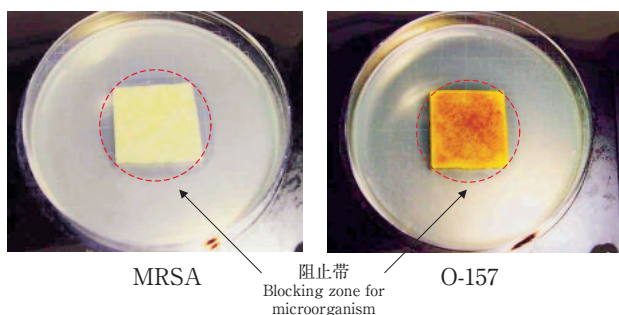
表2 抗菌性試験結果
Table 2 Performance data for antibacterial activity

試験菌 Microorganism	菌転写法 Transcription method (Antibacterial activities under dry condition)		菌液吸収法 Absorption method (Antibacterial activities under wet condition)	
	転写直後 Immediately after transcription	4時間後 4 hours after transcription	接種直後 Immediately after inoculation	18時間後 18 hours after inoculation
黄色ブドウ球菌 Staphylococcus aureus	8.3×10^6	1.6×10^3	1.8×10^4	600以下
肺炎かん菌 Klebsiella pneumoniae	8.6×10^6	600以下	2.1×10^4	600以下
MRSA Methicillin resistant Staphylococcus aureus	6.9×10^6	4.0×10^3	2.0×10^4	600以下
大腸菌 Escherichia coli	8.1×10^6	600以下	2.3×10^4	600以下
緑膿菌 Pseudomonas aeruginosa	5.7×10^6	600以下	2.1×10^4	600以下

試験不織布のヨウ素吸着量：約 $35 \mu\text{g}/\text{cm}^2$
Iodine concentration of tested non-woven fabric : $35 \mu\text{g}/\text{cm}^2$

極めて高い抗菌効果が認められた。

菌液吸収法とは所定濃度に調製した菌液を不織布に滴下して18時間培養した後、不織布を洗い出し、菌数を測定したものである。抗菌性を付与していない布では18時間後の菌数が 10^6 個/mlを超えるのに対し、ヨウ素抗菌不織布は600個/ml以下と高い抗菌性を示した。菌転写法とは、所定の菌数をろ過捕集したフィルタを不織布に擦りつけ、4時間培養後の菌数を測定したものである。菌液吸収法と比較し、低湿度での抗菌性を評価する方法である。いずれの評価方法においても、高い抗菌性を示した。ヨウ素抗菌不織布は基材不織布に放射線グラフト重合法でN-ビニルピロリドンを経ラフト重合した後、



07-60 07/216

写真7 ハロー法による抗菌性試験結果
Photo 7 Antibacterial activities by halo method

ヨウ素を吸着させたものである¹⁴⁾。写真7のハロー試験(JIS L 1902)によると、ヨウ素が不織布から放出され、寒天培地上に阻止帯(菌の増殖が阻止された透明な領域)を形成している。ヨウ素放出量はヨウ素吸着条件等により制御可能であり、通常は吸着量を小さく抑えている。院内感染や食中毒問題など生物的安全性に対する関心は非常に高く、風邪用マスクなど衛生雑貨分野や医療機関等での用途拡大が期待される。

アニオン交換基を導入した不織布は正に帯電するため、負に帯電した粒子を静電吸着する。この特性を利用して、花粉症用のマスクも製品化されている。

4. おわりに

放射線グラフト重合法は反応が基材の表面のみならず内部にまで進行するので、素材の形状を生かしながら官能基を多量に導入できる。これまで、当社は繊維状基材やネット状基材に放射線グラフト重合を適用し、不純物除去や有価物回収が可能な材料を提供してきた。そして、数々の実用化例により、放射線グラフト重合法の有用性を実証してきた。現在、(株)荏原製作所においては、各カンパニーやグループ会社など数多くの部署が放射線グラフト重合法を利用した素材の開発や製品開発を行っている。製品化を迅速に行うには、各部署の技術や情報の共有化が今後とも必要である。放射線グラフト重合法は材料の製造技術である。製造方法の高度化や安定化は、ほとんどすべてのグラフト製品の性能向上に寄与する。その開発を担う(株)荏原総合研究所や(株)イー・シー・イーの役割は重要である。

今後も荏原グループの基盤技術として、製品や技術を差別化できる材料を提供していくつもりである。

放射線グラフト重合の可能性は限りなく広い。繊維ばかりでなく、多孔膜やフィルムなど様々な形状の高分子基材に適用できる。また、放射線の照射方法やグラフト重合条件など工夫することにより、反応の場やグラフト鎖の長さを容易に制御できる。この特長を生かし、エネルギー、ライフサイエンスやナノテク材料などの分野にも用途を拡大したい。

文献や特許によると、素材メーカーやエンジニアリング会社が本技術に着目していることが良く分かる。荏原グループが本技術をリードしていくには、グループ内での連携はもちろん、社外の組織との連携を緊密にし、新技術や新製品の開発を進めることが重要である。特に、グラフト材料の新製品開発において協力関係にある(株)環境浄化研究所(須郷高信社長)¹⁵⁾及びグラフト材料の継

続的研究を通じて、多数の研究者を輩出している千葉大（斎藤恭一教授）とはより緊密な協力関係を維持していく必要がある。

ネットワークを更に拡大し、グラフト応用製品を世に広めたい。

参考文献及びURL

- 1) 須郷高信, 化学工業 49, p.53 (1998).
- 2) 斎藤恭一, 須郷高信, 猫とグラフト重合, 丸善 (1996).
- 3) 丹宗紫朗ら, YUASA-JIHO 59 (1985).
- 4) 堀隆博, 斎藤恭一ら, 日本化学会誌 1986, 1792 (1986).
- 5) 再公表00-9797
- 6) <http://www.er.ebara.com/>
- 7) <http://www.ece.ebara.com/>
- 8) 特公平6-20554
- 9) 藤原邦夫, エバラ時報No.146, p.1 (1990).
- 10) 関口英明, 藤原邦夫ら, エバラ時報No.150, p.90 (1991).
- 11) 特開平5-64726
- 12) 中川創太, 佐々木悠二ら, エバラ時報No.212, p.23 (2006).
- 13) <http://www.entegris.com/Resources/assets/ec0302.pdf>
- 14) 特願2000-613267
- 15) <http://www.kjk-jp.com/>

