

汎用素材を機能性材料に変化する ～実用規模の放射線グラフト技術～

量子科学技術研究開発機構

量子ビーム科学部門

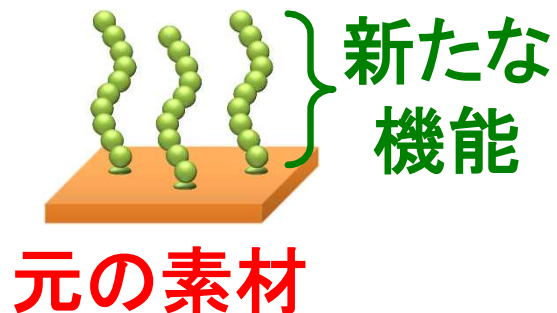
高崎量子応用研究所 先端機能材料研究部

プロジェクト「環境資源材料研究」

主幹研究員 植木 悠二

発表の概要

放射線グラフト重合技術



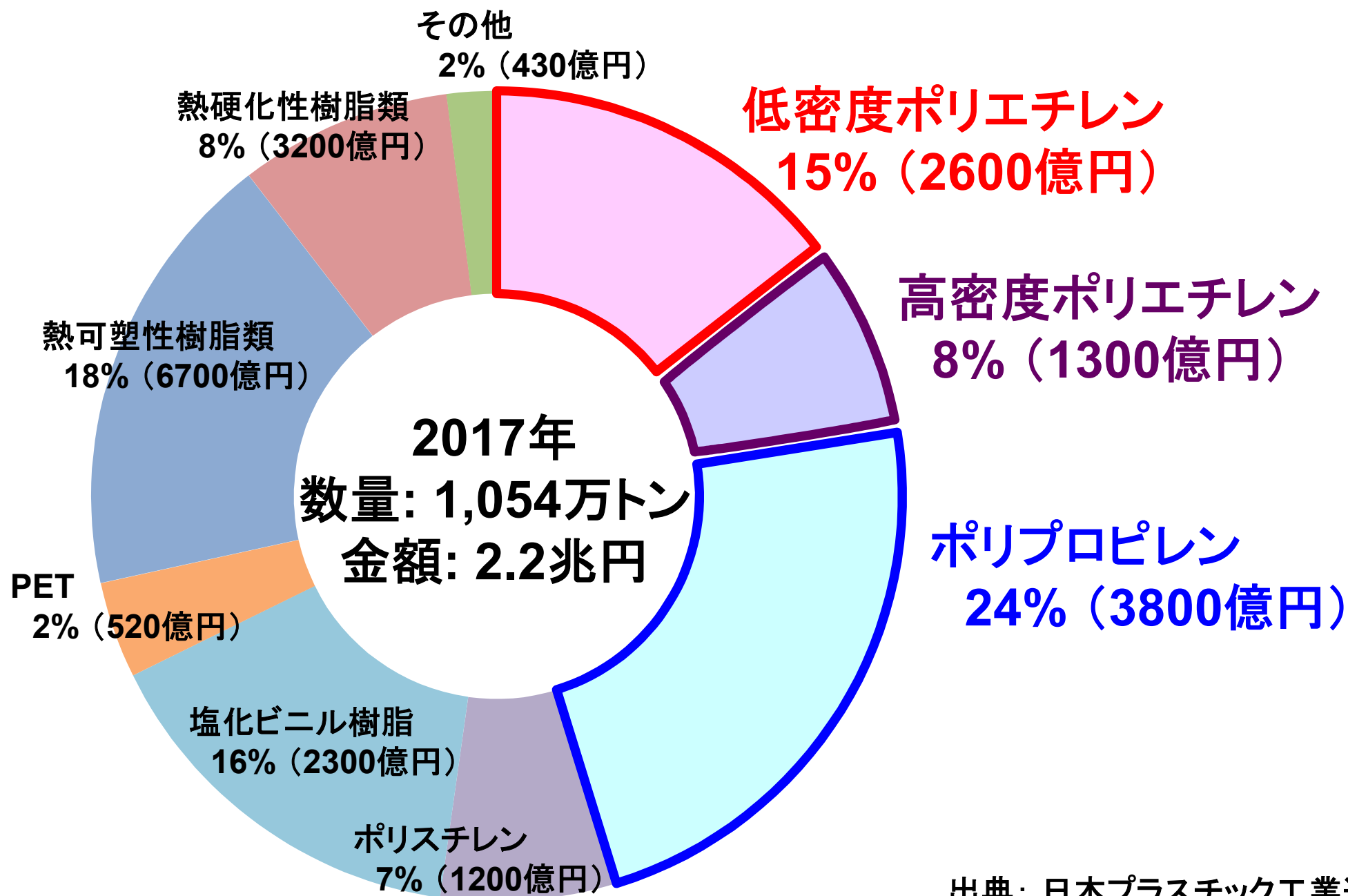
高分子素材に放射線を照射することにより生じるラジカルを利用して、素材上に新たな機能を導入することができる高分子改質技術。

実用化へのボトルネック

- ✓ 反応効率が低い ⇒ 製造コストが高い
- ✓ 有機溶媒を多量に使用 ⇒ 生産現場への導入が困難

新技術として、製造コストの削減と生産現場への導入を両立可能とする新しい重合プロセス（エマルショングラフト重合法）の開発に成功

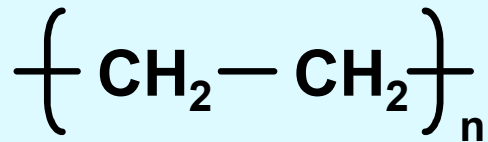
プラスチック原材料販売実績



出典: 日本プラスチック工業連盟

オレフィン系樹脂の特性

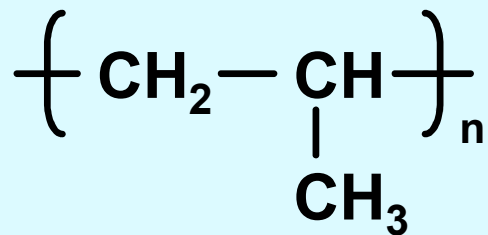
ポリエチレン



長所

- ✓ 安価
- ✓ 軽量
- ✓ 柔軟
- ✓ 加工性
- ✓ 低誘電率
- ✓ 絶縁体
- ✓ 化学的に安定（耐薬品性）

ポリプロピレン



短所

- ✓ 薬品との親和性・反応性が低い



成形品の改質が困難

もし、成形品の改質が簡単にできれば・・・

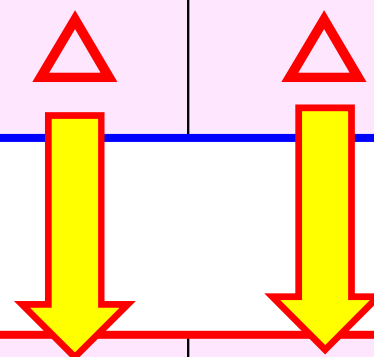
- ✓ 新規用途展開
- ✓ 高付加価値
- ✓ 既存設備の改造不要

オレフィン成形品の機能化手法

| 手法 | 導入機能 | 用途 | 効果 | 環境 | 生産性 |
|----------------------|--------------------|----|----|----|-----|
| ブラスト処理 | 凹凸 (接着性・撥水性) | △ | △ | ○ | ○ |
| 化学薬品処理 | 官能基 (導電性・親水性など) | ○ | × | × | ○ |
| UV・プラズマ処理 | 官能基 (親水性・接着性など) | ○ | △ | △ | × |
| 放射線処理 (放射線グラフト重合) | 官能基 (吸着性・導電性など) | ○ | ○ | △ | △ |

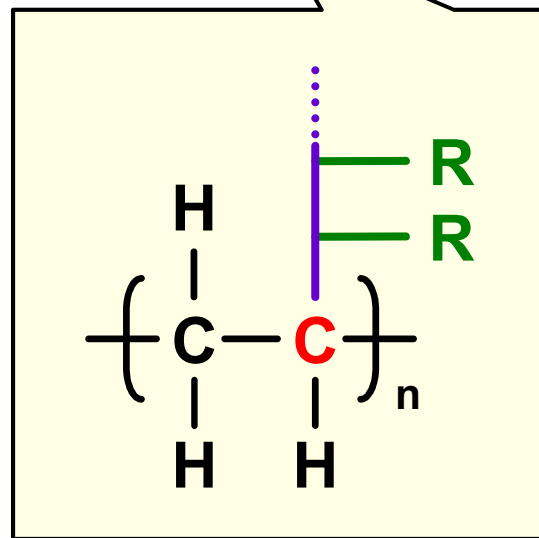
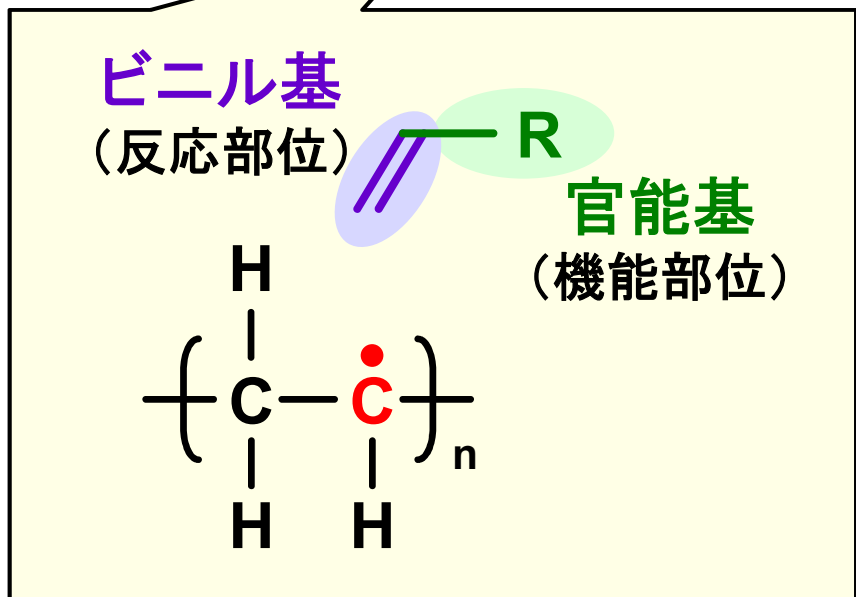
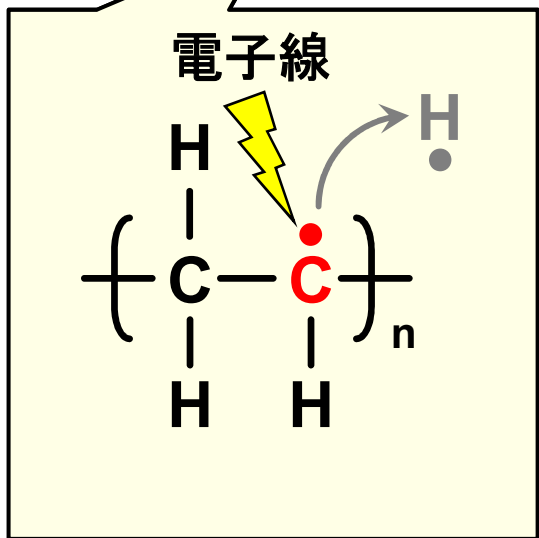
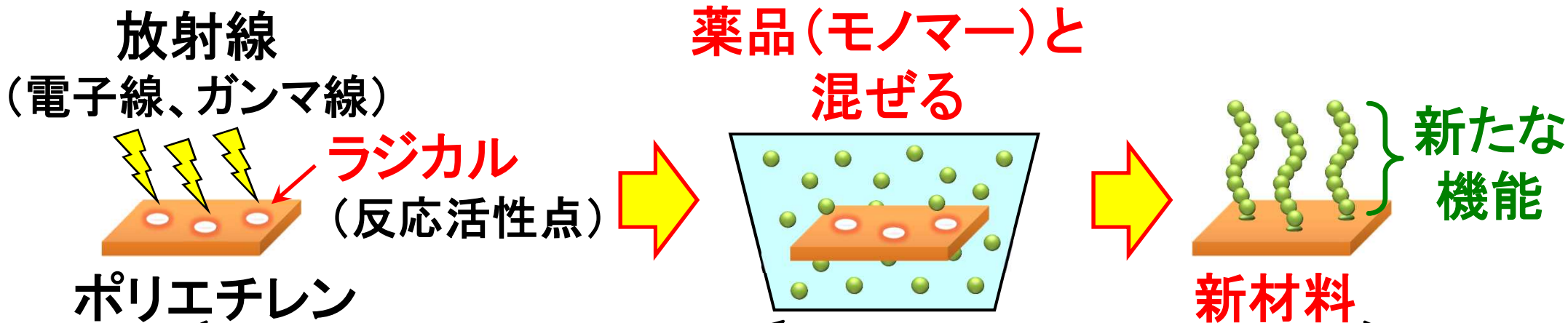
新技術

| | | | | | |
|-------------------------|--------------------|---|---|---|---|
| 放射線処理 (エマルジョングラフト重合) | 官能基 (吸着性・導電性など) | ○ | ○ | ○ | ○ |
|-------------------------|--------------------|---|---|---|---|



放射線グラフト重合技術

素材の形状・特性を保持したまま、新たな機能を付与できる



放射線グラフト重合技術の問題点

長所

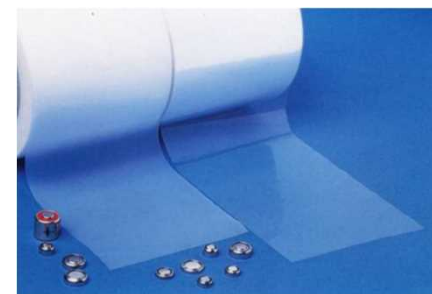
- ✓ 開始剤が不要
- ✓ 素材内部も改質
- ✓ 幅広い適用条件
- ✓ 大量処理が可能
- ✓ 共有結合で固定化

短所

- ✓ 有機溶媒の使用
- ✓ 低反応効率
- ✓ 高照射線量
- ✓ 製造コストが高い

実用化が限定的

フィルム×導電性



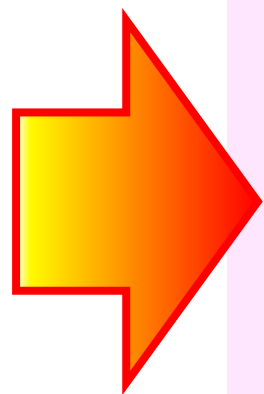
ボタン電池用隔膜

製造コストの削減と生産現場への導入を
両立可能とする新しい重合プロセス
(エマルショングラフト重合法)の開発に成功

新技術の特徴

エマルシヨングラフト重合法 (特許:1)

- ✓ 有機溶媒を不使用
- ✓ 薬品を水と界面活性剤で分散

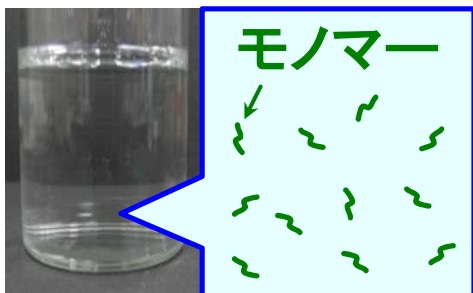


- ✓ 反応効率が劇的に向上
- ✓ 放射線量の低減
- ✓ 薬品使用量の削減
- ✓ 生産現場への導入が容易
- ✓ 製造コストの低減

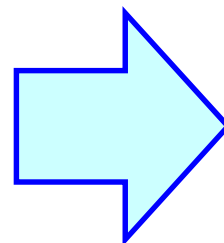
エマルショングラフト重合法

従来技術

モノマーを有機溶媒に分散



モノマー濃度 : 20%以上
有機溶媒 : 多量
反応効率 : 低い

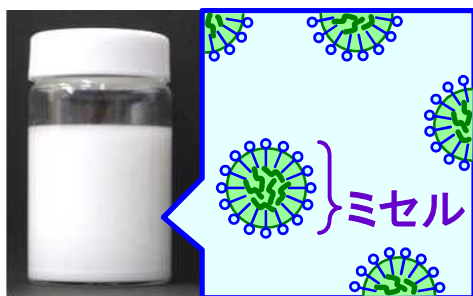


『水』に分散させても・・・



新技術

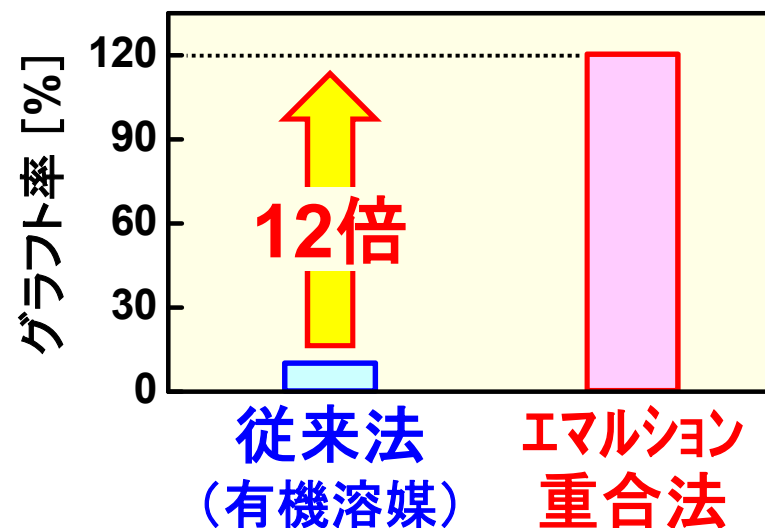
エマルショングラフト重合法



モノマー濃度 : 5%以下
有機溶媒 : 不使用
反応効率 : 高い

水と界面活性剤(Ⓐ)により
モノマー(Ⓚ)を局所的に濃縮・分散

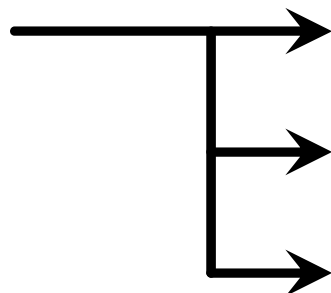
反応効率が劇的に向上



エマルション重合法の利点とその効果

利点

✓ 反応効率が**向上**



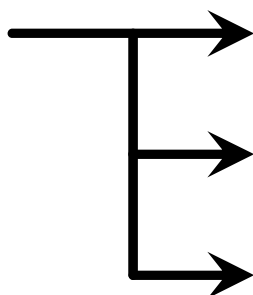
効果

✓ 反応時間 : **4分の1**

✓ 照射線量 : **5分の1**

✓ モノマー量 : **4分の1**

✓ 有機溶媒を**不使用**



✓ 有機廃液 : **20分の1**

✓ 生産現場 : **安全**

✓ 作業環境 : **快適**

エマルシヨングラフト重合法は
低コスト化・環境に優しく・生産現場への導入容易

放射線グラフト重合技術の 実施例

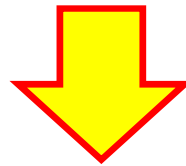
放射線グラフト重合技術でできること

素材の形状・特性を保持したまま、新たな機能を付与できる

高分子素材:



粉体 フィルム 糸・繊維



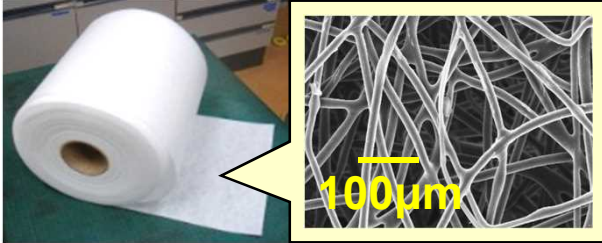
目的の機能:

- 導電性
- 親水性
- 撥水性
- 脱臭性
- 抗菌性
- 難燃性
- 金属吸着性
- タンパク質吸着性

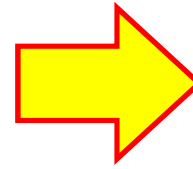
用途・目的に応じた組み合わせを選択可能

繊維素材の特性を活かした金属吸着材

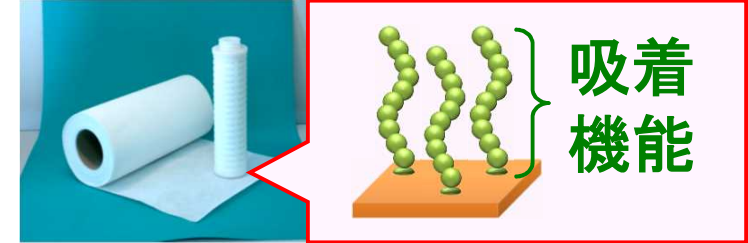
ポリエチレン製不織布



- ✓ 表面積が大きい
- ✓ 空隙率が高い
- ✓ 加工性に優れる



水処理用濾材

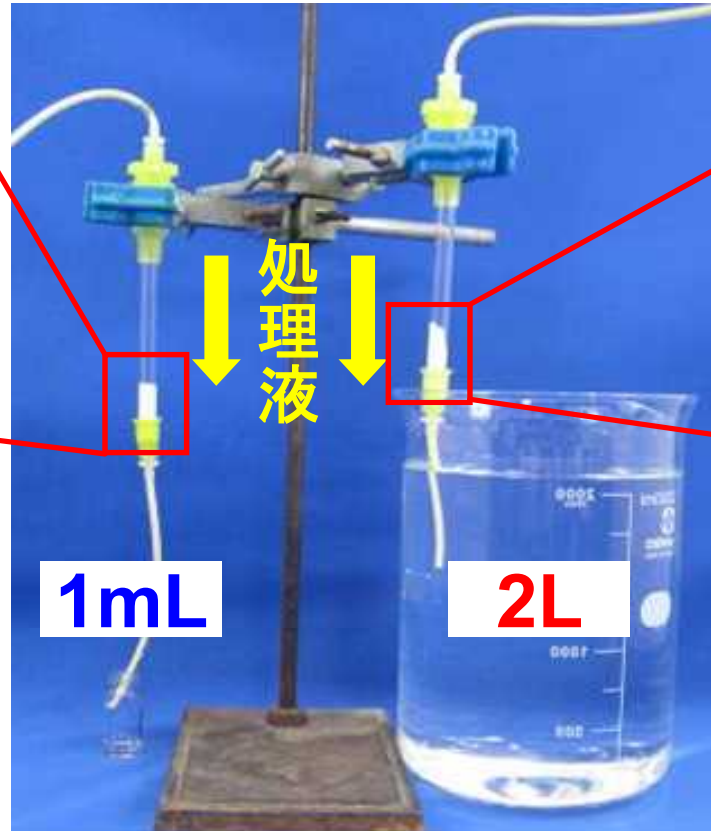
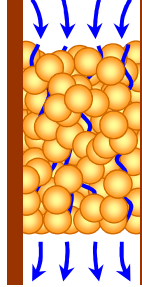


| 既存材料との比較 | 吸着機能 | 通液速度 | 低濃度溶液 |
|----------------------------|-------------------------|----------------------|------------------------|
| <p>粒子状吸着材 (市販品)</p> | <p>細孔内部 接触効率: 低</p> | <p>✕ 高流速: 不可</p> | <p>△ 取りこぼし: あり</p> |
| <p>繊維状(布状) グラフト吸着材</p> | <p>ブラシ状 接触効率: 高</p> | <p>◎ 高流速: 可</p> | <p>◎ 取りこぼし: なし</p> |

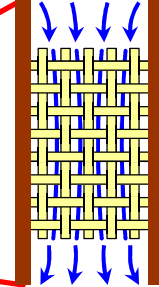
はやく・取りこぼすことなく・つかまえる

30分間の処理量を比較
10 μ g/L のナトリウム水溶液の濃度を 0.01 μ g/L 未満に

粒子状樹脂
(市販品)
充填体積: 1 mL



繊維状
グラフト吸着材
充填体積: 1 mL



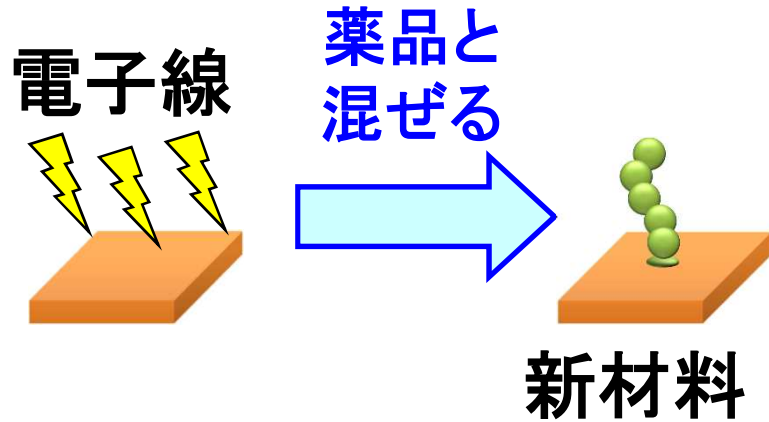
半導体向け
薬液処理用フィルター



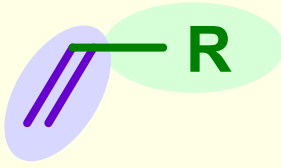
2000倍高速に水を
きれいにできる

出典: 倉敷繊維加工(株)

薬品(モノマー)の分子設計による多様化



薬品(モノマー)の分子設計

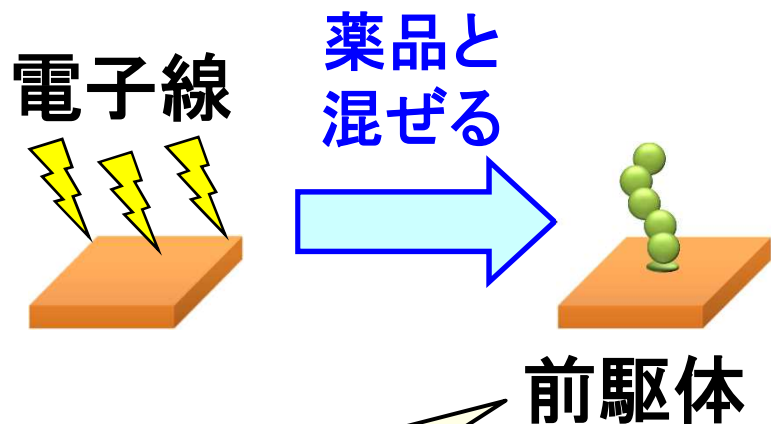
薬品(●):  R

Rの種類

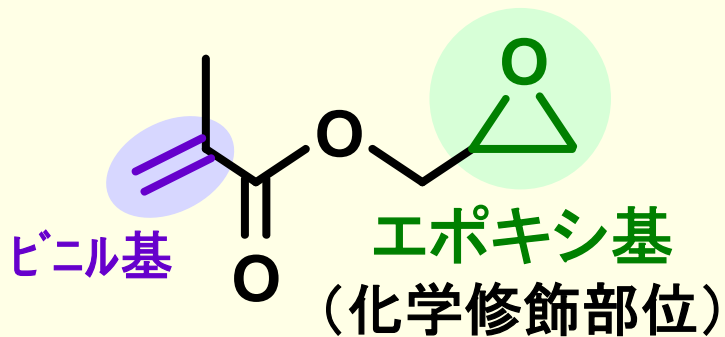
- COOH ⇨ 導電性
- SO₃H ⇨ 金属吸着性
- NH₂ ⇨ 脱臭性
- OH ⇨ 親水性
- F ⇨ 撥水性

2次加工(化学修飾)による多様化

エマルジョングラフト重合



メタクリル酸グリシジル



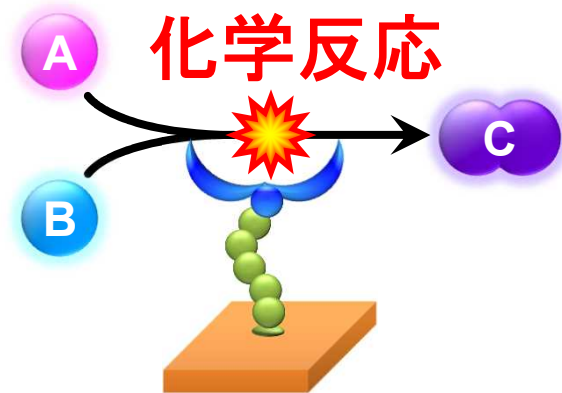
化学修飾

吸着機能の
分子設計



重金属イオンなどを
選択的に吸着
(特許: 2, 3, 4)

溶液触媒を
高分子化



高効率なバイオ燃料
製造用固体触媒 (特許: 5)

想定される用途

- 極低濃度溶液からの金属イオンの高効率な回収
 - ✓ 有用金属回収用材料（資源確保）
 - ✓ 有害金属回収用材料（環境浄化・保全）
- 高効率な反応場の提供（新規触媒の開発）
- 生体分子認識機能を有するバイオセンサー
- 撥水性、難燃性、抗菌性などを有する繊維素材
- 既存高分子材料の表面改質

実用化に向けた課題

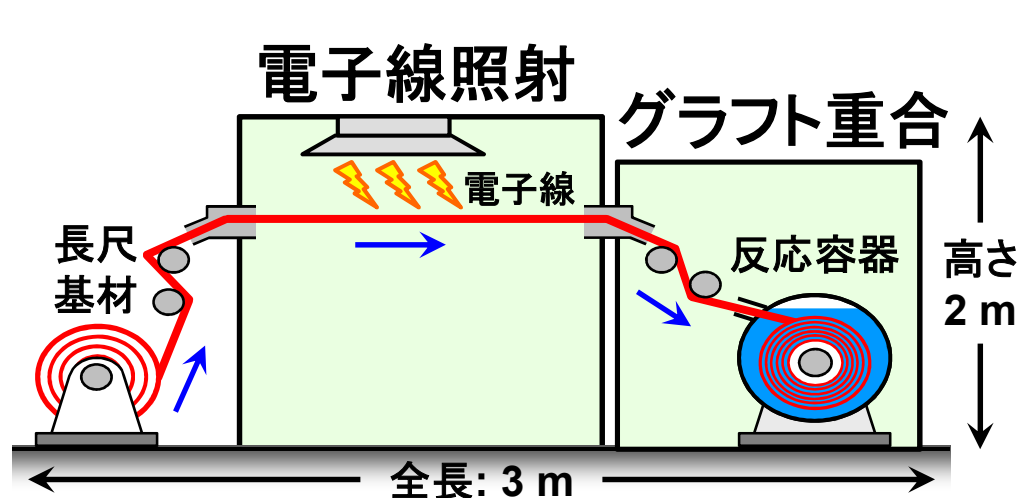
- ✓ 生産現場などのラフな環境においても、再現性良く、均質な新材料を作製可能な量産化技術の確立

| | 環境 | 製造量 |
|------|------|-----|
| 実験室 | 精密制御 | 少量 |
| 生産現場 | ラフ | 数万倍 |

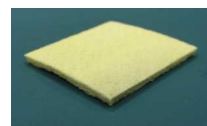
大きなギャップ → 開発スピードの低下

QSTの取り組み

ラボの数千倍規模のグラフト重合装置を開発



実験室



3 × 5 cm

4000倍



0.3 × 20m

- ✓ 課題
- ✓ ノウハウ

開発スピード向上

企業への期待

放射線エマルシヨングラフト重合技術を使って
これまでにない**新材料・新素材**を創製しましょう！

放射線エマルシヨングラフト重合技術の特徴

- ✓ 成形品に新機能の付与が可能
- ✓ 反応効率が高いため、製造コストの削減が可能
- ✓ 有機溶媒不使用のため、環境に優しく、生産現場への導入が容易

**新材料の開発や自社の素材の高機能化を
考えている企業との共同研究を希望**

本技術に関する知的財産権

- 特許1: エマルショングラフト重合法とその生成物
(特許第4670001号)

- 特許2: ジチオカルバミン酸基を有する金属吸着材と
その製造方法及び金属吸着方法
(特願2018-223025, 2018/11/29)

- 特許3: 固体組成物及び固体組成物の製造方法
(特開2016-89117, 2016/05/23)

- 特許4: 布状の放射性物質吸着材及びその製造方法
(特許第5733703号)

- 特許5: バイオディーゼル製造用触媒とその製造方法並びに
バイオディーゼルの製造方法
(特許第5167110号)

お問い合わせは、

国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構

イノベーションセンター 研究推進課

までお願いいたします。

| | |
|--------|--|
| TEL | 043-206-3146 (共同研究) 3027 (ライセンス) |
| FAX | 043-206-4061 |
| e-mail | innov-prom1@qst.go.jp (共同研究) innov-ip@qst.go.jp (ライセンス) |