

放射線グラフト重合装置

㈱イー・シー・イー 藤原 邦夫

1. はじめに

放射線グラフト重合法は既存の高分子材料へイオン交換や抗菌などの機能を導入できるため、機能性材料の製造方法として以前より注目されてきた。最近では環境にやさしい機能性材料の製造方法として重要性を増している。日本における放射線グラフト重合は日本原子力研究開発機構が主導的役割を果たしてきており、荏原製作所は1985年日本原子力研究所高崎研究所において技術指導を受けた。

当時の高崎研究所ではボタン電池用イオン交換膜の製造技術を有し、用途開発が盛んであった。「ジグガー」という染色装置をフィルムのグラフトに転用した装置も開発されていた。この装置は2個のローラ間でフィルムを往復させながらグラフト重合させることが可能であり、基材が薄いことから1回の反応で1000 m以上のグラフト重合が可能であった¹⁾。しかし、不織布のグラフト重合では反応の際に同伴する液量が多量であるため、コストや環境に関する問題があった。われわれは、これらの問題を解決し、空隙の大きい長尺不織布をいかに均一で安く製造するか、という課題に20年以上取り組んできた。本稿ではその開発の一端を紹介したい。なお、㈱イー・シー・イー²⁾は2000年に放射線グラフト重合素材及びその素材を組み込んだ製品のみを取扱う荏原製作所の子会社として、設立された。

2. バッチ式グラフト重合

放射線グラフト重合の最大の特長はさまざまな形状の高分子成型体に機能を付加できる点である。加えて、照射により高分子基材内に生成したラジカル(反応中間体)を低温貯蔵できるため³⁾、照射工程と反応工程とを分離できるという点も製造メーカーにとっては大きな利

点である。10年前までは照射設備を保有している企業で照射を行った後、冷却して工場まで輸送し、グラフト重合を行うまで冷凍保管しておくことが行われていた。㈱イー・シー・イーにおいても、連続グラフト重合装置が完成するまでは、外部に照射を委託していた。

2-1. 放射線照射装置

工業的に利用できる放射線はガンマ線と電子線である。ガンマ線照射においては、フィルムを巻いたままの状態でも照射できる点や照射後そのまま冷凍車でグラフト重合工場に搬送できる点が有利である。一方、線量率が小さく、グラフト重合に必要な20 k Gy~200 k Gyの照射線量を得るには数時間以上照射する必要がある。



写真1 照射箱

写真1はガンマ線照射を行う際の照射箱である。写真では窒素置換済み照射用基材(600mmφ×300m)が入っている。照射箱の個数を増やすことで量産に対応可能であるが、均一な照射を達成するためには、箱の移動やドライアイスの補給などの注意が必要となる。



写真2 電子線照射容器

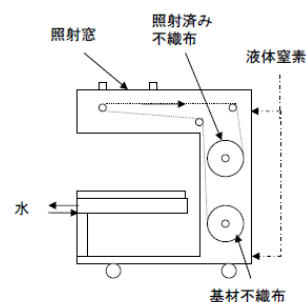


図1 電子線照射容器構造

一方、電子線も利用可能である。弊社では、写真2に示す電子線照射容器を開発した。この装置では図1に示すように、液体窒素冷却により容器内の温度上昇を抑え

Radiation graft apparatus for long fabric
Kunio Fujiwara (EBARA CLEAN ENVIRONMENT Co., LTD.)
〒251-8502 千葉県袖ヶ浦市中袖 30-1
TEL: 0466-83-9102, FAX: 0466-83-6683
E-mail: fujiwara.kunio@ebara.com

ている。しかしながら、処理可能な不織布の長さが短かく、1バッチの照射終了毎に窒素導入や装置の立上げなど操作が煩雑であった。そのため、弊社ではガンマ線照射を採用し、照射し終わった基材をそのまま宅配便で搬送できるようにした。図2にラジカル濃度の経時変化を示す。冷蔵保存した状態で2~3週間以内にグラフト重合に供するのであれば、グラフト重合に全く問題ない。

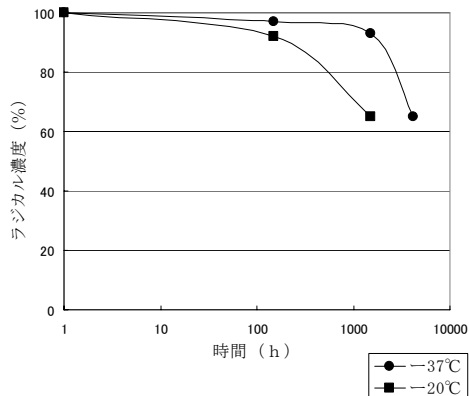


図2 ラジカル濃度の経時変化

量産性や品質面では後に述べる連続グラフト重合装置が優れているが、ネットや粉体など連続グラフト重合装置を適用できない基材に対しては、ガンマ線照射が有効であり、使い分けている。

2-2. バッチ式グラフト重合装置

微量ガスや微量イオンを除去するフィルタのような分離機能性材料の製造方法としては、単独重合物の生成が少ない前照射グラフト重合が好ましい。この方法は基材に予め放射線を照射した後、モノマーと接触させる方法である。長尺の不織布シートは基材の空隙に同伴する薬液や洗浄液が多いため、フィルムで実績のあった液相グラフトをそのまま適用するには環境負荷やコスト面で問題があった。

2-2-1 気相グラフト重合装置

気相グラフト重合はモノマー量を少なくできるため、弊社も試みた(写真3)。しかしながら、適用できるモノマーの種類が蒸気圧により制限を受け、またグラフトむらが大きいなど問題点が多かった。そこで、モノマー槽の位置を工夫し、またグラフト重合の途中で新たなモノマーを供給する分注方式などを採用することにより、特定のモノマーの場合に600mm幅の長尺シートを50m程度はグラフト重合できるようになった。



写真3 気相グラフト重合装置

2-2-2 含浸気相グラフト重合装置

気相グラフト重合の問題点を解消するために、新たに含浸気相グラフト重合法を開発した。この重合法は不織布シートが繊維間に液を保持し易い点を活かし、モノマー濃度の調整と絞り機構を用いてグラフト重合させたモノマー量を不織布シートに保持させ、モノマー全量を反応させるという方法である⁴⁾。写真4は初期の含浸気相グラフト重合装置である。

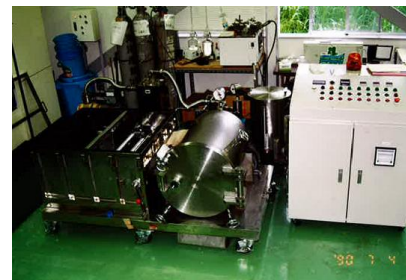


写真4 含浸気相グラフト重合装置

モノマー付与はスプレー噴霧方式を採用し、スプレー量を調節してグラフト率を制御しようとした。スプレーされた基材は反応容器内に巻き取られ、その後、真空排気処理を経て、所定時間回転させながらグラフト重合させた。付与されたモノマーは一部が蒸発し、気相グラフトに使用されるため、グラフトむらは少なくなった。しかしながら、100%以上の高グラフト率を目標とした場合、厚みや幅の寸法変化を吸収する余裕がないため、しわや巻き締めりが発生し、必ずしも満足のいく品質ではなかった。

2-2-3 液相グラフト重合装置

液相グラフト重合は、不織布製造においてルーチンに行っている方法ではない。ネットのように同伴する液量

放射線グラフト重合装置

が少ない基材や揮発性の高いモノマーを用いる特殊な重合の場合に利用している。そのフローシートを図3

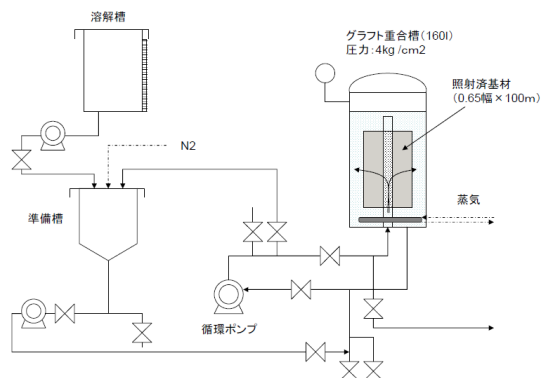


図3 液相グラフト重合装置フローシート

に示す。1996年に日本原子力研究所（現日本原子力研究開発機構）の依頼で海水ウラン吸着用捕集材を液相グラフト重合で製造した。ウラン捕集材の製造に用いるモノマーのアクリロニトリルは揮発性が高く毒性が大きいため、装置には密閉性の高さが要求される。本装置はロールの状態で行うことが可能であり、反応槽は密閉して実施できる。約1000㎡を製造した実績があり、日本原子力研究開発機構が酸化ウラン1kgを採取するのに協力した⁵⁾。

3. 連続放射線グラフト重合装置

連続放射線グラフト重合装置の全景とフローを図4に示す。この装置は[基材巻出し部—電子線照射装置—モノマー含浸槽—反応槽—基材巻取り部]が連結しており、世界初の連続グラフト重合装置として2000年から稼働している⁶⁾。反物の終端が近づくと、アキュムレータで次の反物との接続操作に要する時間が稼げるようになっている。電子線照射装置の主要諸元は次のとおりである。

形式：自己遮蔽型、単段加速

加速電圧：300keV（最大）

電流：40mA（最大）

搬送速度：1～20m/min（連続可変）

現在用いている材料は目付け25～100g/㎡のポリオレフィン系不織布である。現在、(株)イー・シー・イー設置の装置以外に、荏原製作所グループ内には300mm幅と600mm幅の連続グラフト重合装置があり、本装置運転条件を最適化するための試験や特殊な基材・機能を導入するために利用している。本装置の利用によりバッチ処理の場合と比較し製品の品質が向上した。グラフト重合工程における厚み、幅等の寸法変化及び強度変化

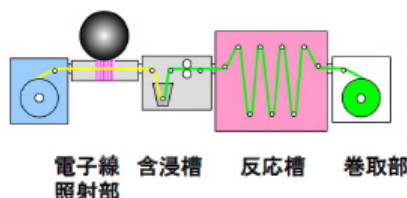


図4 連続グラフト重合装置全景とフロー

があるため、蛇行やしわの発生が起き易く、単にコーティングや印刷などと違った配慮が必要である。

4. 環境にやさしい放射線グラフト重合法

放射線グラフト重合法は不織布ばかりでなく、ネット、フィルムなど広範囲な材料に対して、電子線を照射するだけで表面ばかりか内部にまで官能基を導入できる。(株)イー・シー・イーは半導体産業で利用されるケミカルフィルタ⁷⁾や液体用フィルタ⁸⁾などイオン交換不織布を実用化することによって放射線グラフト重合法の有用性を実証してきた。

そして、2009年になってからは、新型インフルエンザ対応の抗菌・抗ウイルス不織布⁹⁾の生産によって、感染症の拡大予防に貢献している。20年以上にわたる経験やノウハウから、現有設備の若干の改良で他の形状の高分子製品に対しても対応が可能となっている。放射線グラフト重合法は反応開始に要する薬剤が不要であるばかりでなく、固相合成であるため反応薬剤との分離が容易である。このような特長から、放射線グラフト重合法は非常に環境に優しい合成法といえる。また、放射線の種類や照射方法を工夫することで、反応の場を制御することも可能である。今後、ますます機能性材料の製造方法として有用であると考えられる。

5. 謝辞

当社のグラフト重合を草創期から指導し、現在も(株)環境浄化研究所(日本原子力研究所認定ベンチャー第1号)の社長として自らグラフト製品を世に送り出し、活躍されている須郷高信社長に心から感謝いたします。

参考文献

- 1) 特開昭 55-105972.
- 2) <http://www.ece-ebara.com/>.
- 3) K. Uezu, K. Saito, S. Furusaki, T. Sugo, Radiat. Phys. Chem., **1992**, 40, 31.
- 4) 特開平 1-292174.
- 5) 須郷 高信, 日本海水学会誌, **1997**, 51, 20.
- 6) 再公表 00-9797.
- 7) 宮田 圭, 田中 亮, 大久保 和雄, 店部 庸子, エバラ時報, **1998-10**, 181, 27.
- 8) 橋本 幸雄, 小松 誠, 電子材料, **2003**, 8, 49.
- 9) 再公表 00-64264.