

JAERI - M
82-059

放射線グラフト重合による金属吸着性樹脂

1982年6月

中瀬 吉昭・赤坂 信弘*

JAERI-Mレポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。
入手の間合わせは、日本原子力研究所技術情報部情報資料課（〒319-11茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしてください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-11茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費頒布をおこなっております。

JAERI-M reports are issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Information Section, Division of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-11, Japan.

©Japan Atomic Energy Research Institute, 1982

編集兼発行 日本原子力研究所
印刷 いばらき印刷(株)

放射線グラフト重合による金属吸着性樹脂

日本原子力研究所高崎研究所大阪支所

中瀬 吉昭・赤坂 信弘*

(1982年5月17日受理)

塩化ビニル樹脂(PVC)及び塩化ビニリデン系樹脂(PVD)に2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸(AMPS)を、水/アセトン不均一系での放射線グラフト重合を行い、得られたポリマーの金属イオン吸着性について研究した。

PVCでは、アセトンの比率が多くなるほどグラフト率は大きくなるが、グラフト物の金属イオン(主としてリチウム)の吸着速度は、水/アセトン比が $\frac{2}{3}$ のとき最大となる。また、重合(照射)温度が35℃前後で、AMPS濃度が高いときに得られたポリマーの吸着速度は大きい。PVDについても、PVCの場合とほぼ同様であるが、重合温度の影響はほとんどなく、膨潤剤の添加は有効である。グラフト物のガラス転移点は幹ポリマーと同一であり、P-AMPSの分解温度になるまで安定である。

* 大阪電気通信大学工学部

Preparation of Metal Ion Exchange Resin
by Radiation-Induced Graft Copolymerization

Yoshiaki NAKASE and Nobuhiro AKASAKA*

Osaka Laboratory for Radiation Chemistry, JAERI

(Received May 17, 1982)

Radiation-induced graft copolymerization of 2-acrylamide-2-methyl propane sulfonic acid (AMPS) onto polyvinylchloride (PVC) and polyvinylidene chloride resin (PVD) was investigated in the water/acetone system and their adsorptive activities to metal ion were also examined.

In the case of PVC, the degree of grafting increased with the increase of acetone content, but the adsorptive activity to metal ions (mainly lithic ion) became maximum in the system with water/acetone of 2/3. Grafted PVC prepared at about 35°C and at a higher concentration of AMPS showed higher adsorption activity than the other cases.

In the case of PVD, a similar result was obtained with the case of PVC except the temperature dependence and effect of swelling agent. Polymerizations at temperatures of 35 and 50°C showed no effect on the degree of grafting, and the usage of a swelling agent was quite effective to the adsorptive activity.

Glass transition temperature of the grafted copolymer was the same as that of original polymer, and their thermal stability was confirmed up to the temperature at which homo-polymer of AMPS decomposed, about 180°C.

Keywords; Radiation-Induced Graft Copolymerization,
Ion Exchange Resin, Polyvinylchloride, Polyvinylidene
Chloride, Water/Acetone System, Thermal Analysis,
Adsorptive Activities, Metal Ions

* Osaka Electro-Communication University, Faculty of Engineering

目 次

1. はじめに	1
2. 実験方法	2
2.1 試料	2
2.2 重合方法及びグラフト率の測定	2
2.3 金属イオンの吸着方法	3
2.4 その他の測定	3
3. 実験結果及び考察	4
3.1 塩化ビニル・酢酸ビニル共重合体へのグラフト重合	4
3.2 ポリ塩化ビニル樹脂へのグラフト重合	4
3.3 塩化ビニル・塩化ビニリデン共重合体へのグラフト重合	12
3.4 走査型電子顕微鏡によるグラフトポリマーの表面観察	16
3.5 グラフト重合体の熱的性質	20
3.6 市販イオン交換樹脂との比較	20
3.7 グラフト率と吸着容量について	24
4. まとめ	26
謝辞	27
参考文献	27

Contents

1. Introduction	1
2. Experimental	2
2.1 Materials	2
2.2 Polymerization condition	2
2.3 Adsorption of metal ions	3
2.4 Other measurements	3
3. Experimental results and discussion	4
3.1 Grafting onto vinyl chloride - vinyl acetate Copolymer	4
3.2 Grafting onto polyvinyl chloride	4
3.3 Grafting onto vinyl chloride - vinylidene chloride copolymer	12
3.4 Surface observation of grafted polymers by scanning electron microscope	16
3.5 Thermal measurement of grafted polymers	20
3.6 Comparison of adsorptive activities to metal ion	20
3.7 Relationship between degree of grafting and adsorption capacity	24
4. Conclusion	26
Acknowledgement	27
Reference	27

1. はじめに

放射線グラフト重合によるポリマーの改質については今まで数多くの試みがなされて一般的な技術として広く知られている。放射線法の有利な点は、照射により物質内に反応活性点が容易に生成すること、また試料の状態によらず、液相、固相、あるいは不均一系で反応を進行させ得ること、さらに、試料の反応の特異性を無視しても一応の評価が可能であることなどである。放射線照射の特徴は、不均一系、すなわち、固相の粉末樹脂にモノマーを液相で反応させる系、で典型的に示される。

一般的な強酸性イオン交換樹脂は、スチレン・ジビニルベンゼン共重合体を合成した後架橋し、粒子状になった樹脂を硫酸によりスルホン化して作成されている。粒子状樹脂にスルホン基を導入する手段として、スルホン基を有するビニル化合物をグラフト重合する方法が考えられる。ここで問題となるのは、これらのビニル化合物が粒子状樹脂(幹ポリマー)にグラフトするかどうか、次に、グラフトした場合でも、イオン交換樹脂としての性能を発揮するかどうかである。これらについて、既に一連の研究が行われている。¹⁻³⁾ この場合、グラフト重合が容易に進行するような塩素含有樹脂が用いられたが、その中でも塩化ビニル・酢酸ビニル共重合体が手軽に利用されている。この塩ビ・酢ビ共重合体にスルホン基を有するアクリルアミド誘導体(2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸-AMPS)をグラフト重合させた結果については、前報³⁾ですでに報告し、市販品より金属イオンの吸着速度が大きいことを明らかにした。本報では、先ず、前報の追試を行い、グラフト重合の重合速度、グラフトポリマーの銅イオンに対する吸着速度を検討し、ほぼ再現性のある結果が得られた。

実用されているイオン交換樹脂は、機械的強度を充分持っている上に、ある程度の耐熱性もある。一般に最高使用温度は120°C程度である。上述の塩ビ・酢ビ共重合体のAMPSグラフト物では、吸着速度が大きくても耐熱性が劣るので50°C以上では使用に適さない。そこで、本研究では、塩化ビニル樹脂、塩化ビニリデン系樹脂を用いて、金属吸着性の良好なスルホン基を有するイオン交換樹脂の合成に関する研究を行った。スルホン基を有するビニル化合物としてアクリルアミド誘導体(2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸-AMPS)を用い、 γ 線照射によるグラフト重合を試みた。得られたグラフトポリマーの金属吸着性能については、銅イオンが主として用いられ、他にわずかの実験結果がリチウムイオンについて示されている³⁾。そこでは、銅イオンの吸着挙動と、リチウムイオンの吸着挙動がほぼ同一であることが示されている。したがって、どちらか一方の吸着挙動を知ることができれば他方の吸着挙動を推定することが可能と考えられるので、本研究では、リチウムイオンの吸着を主として行った。

市販品との吸着性能の比較には、一般的な強酸性イオン交換樹脂であるアンバーライト、とダイイオンを採用し、その中でも最もリチウムイオン吸着に勝れている種類を使用することにした。アンバーライトでは、分析用試料であるCG-120がよく、ダイイオンの中では、 Li^6 と Li^7 の同位体の分離⁴⁾のために用いられているAHPK-16Sが良いことがわかった。これらの樹脂及び本研究に用いた樹脂の粒径はほぼ同一である(100~200メッシュ)。

2. 実験方法

2.1 試料

幹ポリマーとして、塩ビ・酢ビ共重合体(RB-410)、塩ビ樹脂(PVC) (以上鐘淵化学(株)製)、と塩ビ・塩化ビニリデン共重合体(PVD-Fs-12028) (呉羽化学工業(株)製) の3種を用いた。これらは、100~200メッシュ(外径75~100 μ)の粒子であり重合度は500~600程度のものである。

モノマーとして用いたビニル化合物、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸 (AMPS-日東化学(株)製)、は融点約185 $^{\circ}$ Cの固体結晶である。

これらの化学構造をFig. 1に示す。

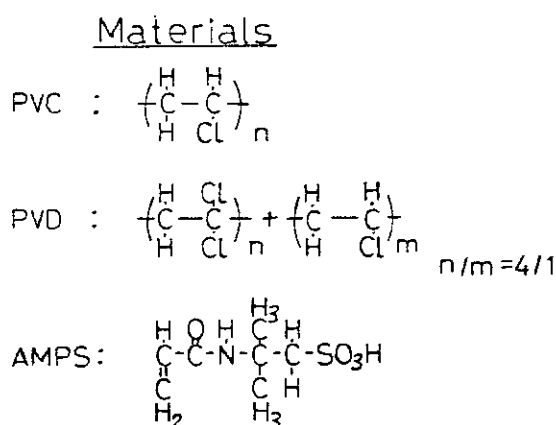


Figure 1. Materials used and their chemical composition.

PVC: Polyvinylchloride,

PVD: Vinylchloride and vinylidene chloride copolymer,

AMPS: 2-acrylamide 2-methyl propane sulfonic acid.

2.2 重合方法及びグラフト率の測定

粉末ポリマー2gを重合管に秤量し、モノマーの水/アセトン混合液を10ml添加し、窒素ガスを約2分間通し混合液中の酸素を置換した後、大気圧下で溶封した。水-アセトンの所定比の混合液体にモノマー (AMPS) を所定量、また AMPS の単独重合を抑えるために硫酸銅を0.1mg (10ml 混合液) 添加した。PVDの重合の場合、シクロヘキサノン少量添加したが、これは上述の系にさらに添加した。重合用ガラスアンプルを溶封後室温で1晩放置し、ポリマーとモノマーとを十分なじませた。

重合は溶封したガラスアンプルを円板上に取りつけ所定温度に設定した恒温槽中で回転しながら、線量率 5×10^2 Gy/hで所定時間照射することにより行った(インソース重合)。照射後アンプルを開封し、試料を取り出し、約50 $^{\circ}$ Cのイオン交換水で充分洗浄して、未反応AMPS等を取り除いた。また、最後に超音波洗浄器に約20分間かけた後、約50 $^{\circ}$ Cの水でホモポリマー (Poly-

AMPS)の抽出操作を約16時間行った。50°Cで減圧乾燥を一晩以上行った後、秤量し、グラフト率を次式にもとづき算出した。

$$G(\%) = 100 \times (W_2 - W_1) / W_1$$

ここで W_1 は使用したポリマー粉末の重量(g), W_2 は、実験後に得られたグラフト重合物の重量(g)である。

2.3 金属イオンの吸着方法

金属として、リチウム(Li)と銅(Cu)を対象とした。銅イオンの吸着は、100 ppmの Cu^{2+} を含む硫酸銅水溶液を用いた。一方、リチウムイオンの吸着の場合は、10 ppmの Li^+ を含む硫酸リチウム水溶液を用いた。これらの水溶液 20 ml を試験管に採り所定量のグラフト重合体を加え、25°C又は50°Cで撹拌しながら所定時間後に上澄液を取り出し(1 ml), 20倍にうすめてその中に残留する金属イオンを原子吸光分光器(日本ジャーレルアッシュ(株)製 AA-855)により定量した。残存イオン量が0になったときを100%の吸着とし、吸着量を求めた。

金属イオン水溶液 20 ml 中には、 Cu^{2+} の場合、0.0315 m mol が存在する。これに対しグラフトポリマー中のスルホン基の数が2倍(0.063 m mol)になるようにポリマー量を加えた。一方、 Li^+ の場合は、等モルとなるようにポリマーを加えた(0.0286 m mol)。

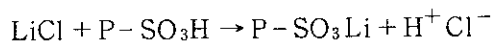
これらの測定に先立ち、 Cu^{2+} , Li^+ それぞれについてイオン濃度と吸光度の検量を作成した。

2.4 その他の測定

走査型電子顕微鏡(島津製作所(株)製 ASM-ST)によりポリマー粒子の表面を観察した。

示差熱分析、熱重量測定(真空理工(株)TGD-3000)により、ポリマーの熱的性質を検討した。

Li^+ の吸着速度については、次式の反応により系の pH が低下することに注目して、pH測定器(堀場製作所(株)F-7)により検討した。



ここで、 $\text{P-SO}_3\text{H}$ はグラフト重合体を示す。

3. 実験結果及び考察

3.1 塩化ビニル・酢酸ビニル共重合体(RB-410)

前報³⁾の実験の追試を行った。重合温度35°C, 線量率 5.2×10^8 Gy/h で重合した結果, 及び Cu^{2+} , Li^+ の吸着実験の結果をTable 1に示す。

重合時間とグラフト率の関係をFig. 2-1に示す。グラフト反応は急速に進行し, 2時間後のグラフト率はほぼ一定値になる。グラフトポリマーの2種について Cu^{2+} , 及び Li^+ の吸着挙動を検討したが, それぞれをFig. 2-2, Fig. 2-3に示す。いずれの場合も, グラフト率の高いものほど吸着量が大きくなる傾向にあるが, 明確なものではない。グラフト率, 及び金属吸着量は, 前報³⁾に比べて若干小さいが, ほぼ再現性のある結果が得られた。ここでは, さらに, 吸着温度を50°Cにした場合の実験も行った(Table 1)が, 低グラフト率の場合, 50°Cにおける吸着量は25°Cの場合より大きい, グラフト率が大きくなり, かつ吸着時間の長い場合には, 吸着温度の差はほとんどなくなる。

3.2 ポリ塩化ビニル樹脂へのグラフト重合

まず, 室温(25°C)で重合した結果, 及び Li^+ の吸着実験の結果をTable 2-1に示す。ここでは, 水-アセトンの混合比を一定(4/6)にし, AMPS濃度を変化させた。AMPSの水に対する溶解度は1.42 g/ml(25°C)であるため, 0.55 g/mlが最高濃度となる。グラフト率は, AMPS濃度の増加とともに増加する。また, Li^+ の吸着速度もグラフト率が多いほど, 大きくなる。

次に, 35°C, AMPS濃度0.3 g/mlで重合した結果, 及び Li^+ の吸着実験の結果をTable 2-2に示す。重合時間, AMPS濃度, さらに, 水-アセトン比を変えた場合の結果とともに, 各重合条件で得られたグラフトポリマーの Li^+ の吸着挙動を示す。重合温度25°Cの場合(Table 2-1)と異なり AMPS濃度を少し低く(0.3 g/ml)した。アセトン量が多いほどグラフト率が向上するとともに Li^+ の吸着量も向上する。そこで, Table 2-2の結果を参考にして, AMPS濃度を高くするとともに, アセトン比をより多くして重合した結果をTable 2-3に示す。アセトン比が多くなると, グラフト率は急激に大きくなる。しかし, Li^+ の吸着速度はグラフト率の増加にかかわらず小さい。水-アセトン比が4:6の場合, グラフト率は11~17%程度であるが, 水/アセトン比3/7の場合に比べて Li^+ の吸着速度は非常に大きい。特に, AMPS濃度が大きくなったときその傾向は顕著である。これは, アセトンが, PVC粒子を膨潤あるいは溶解させるため, ポリマー粒子内にアセトンと共にAMPSが浸入し, そこでグラフトが起る, この場合, 吸着に有効に働くスルホン基が, 粒子表面に多く存在し得ないためと考えられる。

また, 重合温度を高く(50°C)して, アセトン量の影響, AMPS濃度([AMPS])の影響等について検討した結果をTable 2-4([AMPS]=0.3 g/ml)及びTable 2-5([AMPS]=0.4 g/ml)に示す。いずれの[AMPS]の場合も, 系中のアセトン量が多くなると, グラフト率, Li^+ 吸着速

Table 1 The degree of grafting and the adsorptive activity of the grafted RB-410 powder prepared at different irradiation times.

Polymn.Condition;Water/Acetone=3ml/7ml, [AMPS]:0.3g/ml, dose rate:5.2X10²Gy/h,irradn.temp:35°C

Irradn.time (h)		2.0	4.0	6.0	16.0	
Graft (%)		30.2	32.7	32.7	46.4	
Adsorption (%)						
Metal ion,	time (min)	Temp (°C)	25	50	25	25
Cu ²⁺	3	14.4	25.5	-	-	-
	6	22.3	33.2	-	-	-
	9	22.0	39.7	-	-	-
Li ⁺	1	-	7.7	22.0	-	0
	2	-	11.6	26.0	-	14.0
	3	-	13.5	28.0	-	18.0
	6	-	17.4	34.0	-	34.0
	9	-	27.0	34.0	-	34.0

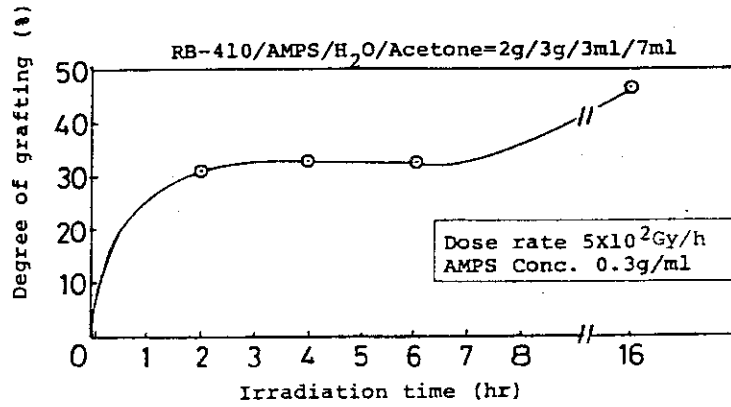


Figure 2-1. Grafting of AMPS onto RB-410 powder.

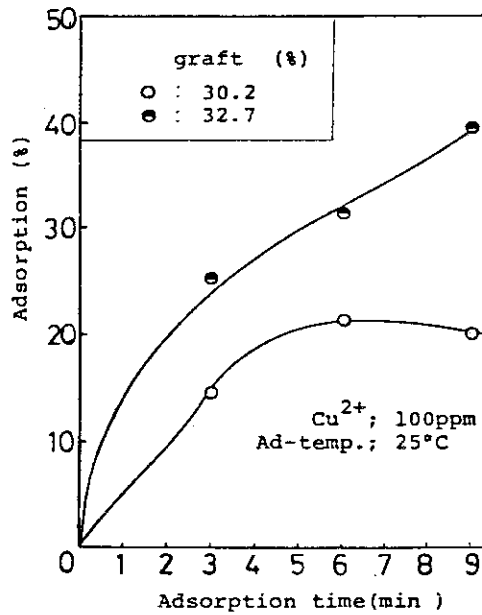


Figure 2-2. Adsorptive activity of grafted RB-410 powder to cupric ion.

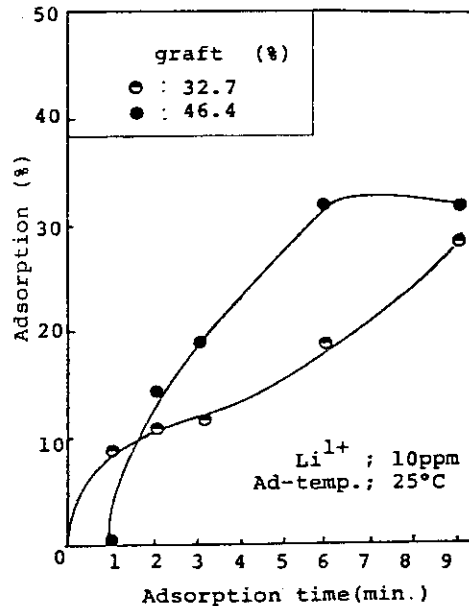


Figure 2-3. Adsorption activity of grafted RB-410 powder to lithic ion.

Table 2-1 The degree of grafting of AMPS onto PVC, and the adsorptive activity of the grafted samples prepared at 25°C and the dose rate of 5.2×10^2 Gy/h.

Sample No.		110	111	112
Irradn. time (h)		4		
AMPS conc. (g/ml)		0.4	0.5	0.55
Water/Acetone (ml/ml)		4 / 6		
Graft (%)		2.5	7.0	9.0
Adsorption (%)				
metal ion,	time (min) / Temp. (°C)	25		
Li ⁺	1	4.0	18.0	28.0
	2	6.0	18.0	26.0
	3	8.0	20.0	26.0
	6	14.0	18.0	28.0
	9	10.0	21.0	30.0

Table 2-2 The degree of grafting of AMPS onto PVC powder, and the adsorptive activities of the grafted samples prepared at 35°C, AMPS concentration of 0.3g/ml, and the dose rate of 5.2×10^2 Gy/h.

Sample No.		15	19	26	21	23	30	28	31
Irradn. time (h)		4	5.5	4	5.5	16	4	5.5	18
Water/Acetone (ml/ml)		9/1		7 / 3			5 / 5		
Graft (%)		1.0	0.5	8.8	1.5	2.0	14.4	12.8	10.4
Adsorption (%)									
Temp. (°C)		25							
Metal ion	time (min)								
Li ⁺	1	-	-	3.7	-	-	-	-	-
	2	-	-	5.6	-	-	-	-	-
	3	-	-	-	5.7	-	5.8	24.0	15.8
	4	-	-	4.5	-	-	-	-	-
	6	-	-	6.4	9.3	1.2	12.4	30.0	18.8
	9	-	-	-	8.5	8.9	6.4	29.8	16.9

Table 2-3 The degree of grafting of AMPS onto PVC powder, and the adsorptive activities of the grafted samples prepared at 35°C and the dose rate of $5.2 \times 10^2 \text{ Gy/h}$.

Sample No.	14	13	11	12	93	94	95	107	108	115	116	
Irradn. time (h)	1.2	2.0	4.0	5.2	1.0	2.0	3.0	5.0	7.0	4.0	4.0	
AMPS concn. (g/ml)	0.4											
Water/Acetone (ml/ml)	3 / 7						4 / 6					
Graft (%)	43.3	45.2	59.1	64.4	11.2	13.0	13.5 ^{*1}	14.0	17.0	~4 ^{*2}	1.5 ^{*2}	
Adsorption (%)	25											
metal ion,	50											
Temp (°C)	25											
time (min)	50											
3	10.5	16.2	19.9	15.8	-	-	-	-	-	-	-	
6	9.7	15.1	9.4	16.3	-	-	-	-	-	-	-	
9	12.2	19.9	14.2	19.9	-	-	-	-	-	-	-	
1	-	-	-	-	14.6	16.7	23.0	16.0	10.0	16.0	36.0	
2	-	-	-	-	16.7	16.7	29.2	16.0	16.0	22.0	38.0	
3	2.0	-	4.4	-	23.0	29.2	29.2	16.0	20.0	20.0	44.0	
6	2.0	-	13.1	-	29.2	31.3	33.4	16.0	22.0	16.0	40.0	
9	9.9	-	8.7	-	29.2	31.3	31.3	40.0	14.0	18.0	62.0	

*1) 12.0% was obtained with good reproducibility.

*2) 15.0% was obtained at each concentration after 3h irradiation.

Table 2-4 The degree of grafting of AMPS onto PVC powder, and the adsorptive activities of the grafted samples prepared at 50°C, the concentration of AMPS of 0.3g/ml, and the dose rate of 5.2×10^2 Gy/h.

Sample No.	56	57	38	39	40	50	51	52
Irradn. time (h)	2.0	4.0	2.0	4.0	7.0	2.0	4.0	7.0
Water/Acetone(ml/ml)	5 / 5		4 / 6					
Graft (%)	2.5	3.0	5.0	7.5	12.8	12.8	17.6	17.7
Adsorption (%)	25							
metal ion,	Temp (°C)		time (min)					
Cu ²⁺	3	-	-	-	1.5	-	0	-
	6	-	-	-	1.5	-	6.4	-
	9	-	-	-	2.7	-	11.4	-
Li ⁺	1	-	-	-	-	-	-	-
	2	-	-	-	-	-	-	-
	3	11.6	11.6	9.9	5.9	9.9	0	4.2
	6	7.7	7.7	5.9	5.9	9.9	4.9	8.4
	9	9.7	0	7.9	5.9	9.9	2.0	12.5

Table 2-5 The degree of grafting of AMPS onto PVC powder and the adsorptive activities of the grafted samples prepared at 50°C, the concentration of AMPS of 0.4g/ml and the dose rate of 5.2×10^2 Gy/h.

Sample No.	52	33	34	44	45	46	58	59	76~79	
Irradn.time (h)	2.0	4.0	7.0	2.0	4.0	7.0	2.0	4.0	6.0	
Water/Acetone (ml/ml)	5 / 5			4 / 6			3 / 7			
Graft (%)	1.5	3.0	6.3	8.0	13.3	16.3	15.6	23.0	19.0	
Adsorption (%)	metal ion,		Temp (°C)		time (min)		25		50	
	3	6	9	1	2	3	4	5	6	7
Cu ²⁺	-	-	-	10.0	12.0	37.2	-	4.4	-	-
	-	-	-	14.3	14.7	27.1	-	18.7	-	-
	-	-	-	14.3	25.6	45.7	-	10.1	-	-
Li ⁺	-	-	-	-	-	10.0	-	17.4	26.0	10.5
	-	-	-	-	-	20.0	-	21.2	28.0	16.7
	-	19.6	13.1	21.3	26.1	24.0	15.4	23.1	32.0	25.0
	-	17.4	15.3	21.3	24.0	20.0	19.3	28.9	32.0	25.0
	-	21.8	17.4	21.7	24.0	28.0	15.4	27.1	34.0	29.2

Table 2-6 The degree of grafting of AMPS onto PVC powder, and the adsorptive activities of the grafted samples prepared at 65°C, the concentration of AMPS of 0.4g/ml, and the dose rate of 5.2×10^2 Gy/h.

Sample No.	60	61	62	63	64	65
Irradn. time (h)	1.0	2.0	3.0	1.0	2.0	3.0
Water/Acetone (ml/ml)	3 / 7			4 / 6		
Graft (%)	9.5	10.0	13.4	4.0	8.9	10.5
Adsorption (%)	25					
metal ion	Temp (°C)		time (min)			
Li ⁺	3	5.9	9.9	9.9	5.9	2.0
	6	5.9	7.9	13.8	4.0	2.0
	9	5.9	5.9	9.9	2.0	9.9

度ともに増加する傾向にある。しかし、[AMPS]が大きいほどそれらの絶対値は大きくなることがわかった。

最後に、65°Cで重合した場合のグラフト率、グラフトポリマーの吸着速度を Table 2-6 に示す。重合温度が高くなっても、グラフト率、あるいは Li^+ 吸着速度は期待したほど大きくならなかった。

AMPS のホモ重合の禁止剤(硫酸銅)を添加しているため、AMPS 濃度、あるいは重合温度が高くなっても特にグラフト率の向上は認められない。しかし、アセトンで膨潤したポリマー粒子中では、重合禁止剤の作用する効率が小さくなりグラフト重合が進行すると考えられる。ただ、金属イオンの吸着に有効に働くスルホン基も粒子内部にあると思われる。そこで、アセトン量とグラフト率、あるいはグラフト率と金属イオン吸着量との関連について、Table 2-1~6 に示した結果を検討した。

Fig. 3-1 は、アセトン量とグラフト率の関係について示す。全体の傾向として、アセトン量が多くなるとグラフト率は増加する、35°C 重合の場合アセトン量 70% では非常にグラフト率は高いが、アセトン量が少なくなると急激に低下する。また、50°C 重合の場合、AMPS 濃度が高いと若干グラフト率が高くなるが、アセトン量の変化しても極端な変化は現われない。次に、アセトン量と Li^+ 吸着量の最高値(ほぼ平衡値)との相関を Fig. 3-2 に示す。35°C 重合の場合、アセトン量 60% のとき吸着量は極大となる。一方、50°C の場合、アセトン量により大きな差はないが、アセトン量が多いほど吸着量が多いようである。このように、35°C の場合と 50°C の場合とでアセトン量の吸着挙動に対する影響が異なるのは、AMPS の PVC 粒子中への拡大と、重合速度とのからみで、スルホン基の粒子上に存在する状態が異なるためと思われる。ここでグラフト率と吸着量(最大値)との関連を Fig. 3-3 に示す。大体の傾向として重合温度にかかわらず、グラフト率が 15% 前後のとき吸着量に極大が存在するように思われる。35°C 重合の例では、それ以上のグラフト率では、吸着量が低下するようである。同じグラフト率であっても、重合温度が 35°C の場合、また、AMPS 濃度が高い場合、吸着量は大きくなる。

Fig. 3-4 は、各種 AMPS 濃度で得られたグラフトポリマーの Li^+ 吸着挙動を示す。 Li^+ 濃度と、グラフトポリマー中のスルホン基の濃度が同一である場合、AMPS の高濃度で得られたものほど吸着速度は大きい。一方、同一重量の試料を用いた場合(50 mg/20 ml 水溶液)、AMPS の低濃度で得られたグラフトポリマーの方がグラフト率が大きいので吸着量は多い。これは、グラフト率に比例して、スルホン基の数も多いことによる。この場合の Li^+ とスルホン基の数(濃度)の比は Fig. 3-4 に示したように大きな差があるが、吸着量はそれに比例してその差は小さい。このように、 $\text{Li}^+/\text{SO}_3^- = 1$ のとき、 Li^+ の吸着速度が大きいことから、高濃度 AMPS の存在下でグラフト重合を行った場合、たとえグラフト率が小さくても効率よく Li^+ の吸着が起る位置にスルホン基が存在するものと思われる。

3.3 塩化ビニル・塩化ビニリデン共重合体へのグラフト重合

塩化ビニル・塩化ビニリデン共重合体(PVD)へ AMPS をグラフトした結果、及び得られたグラフトポリマーの 25°C、50°C における Li^+ の吸着速度を Table 3 に示す。また、グラフト率が

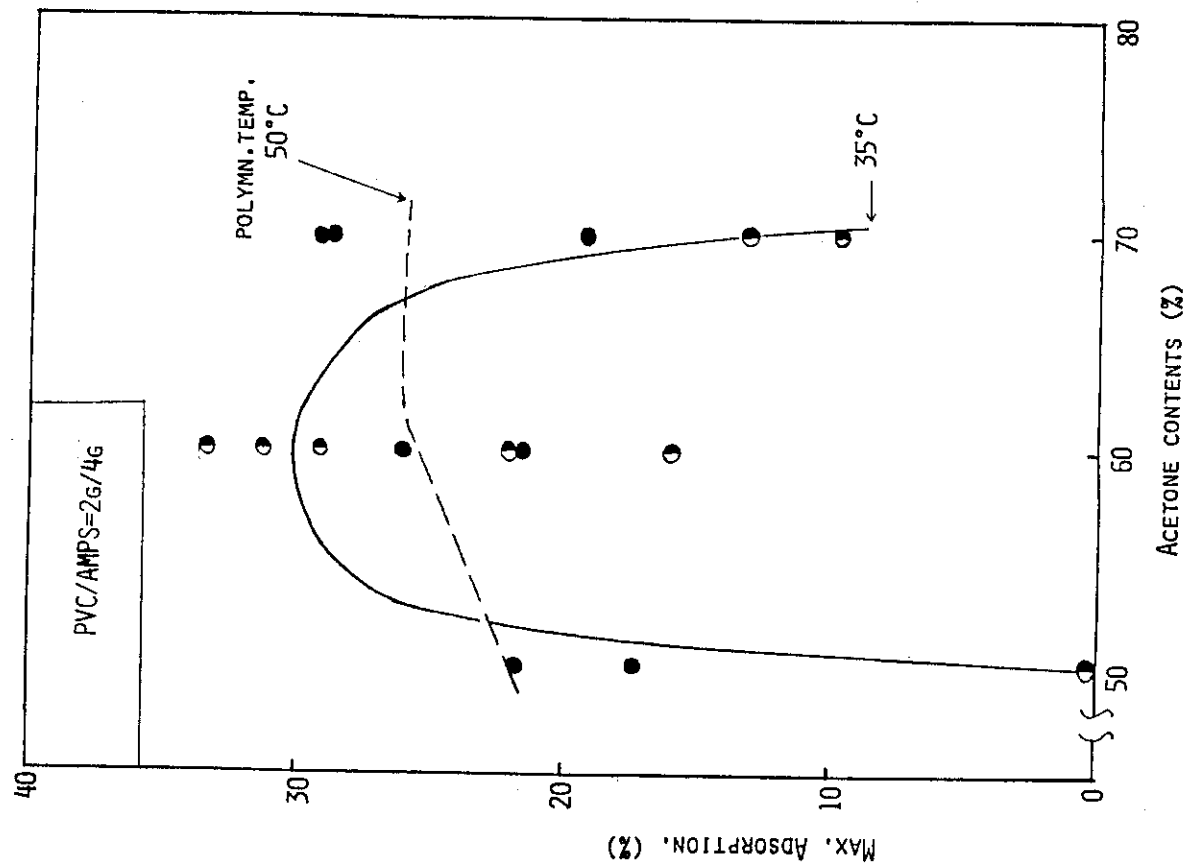


Figure 3-2. Relationship between maximum adsorption and acetone contents of the polymerization system.

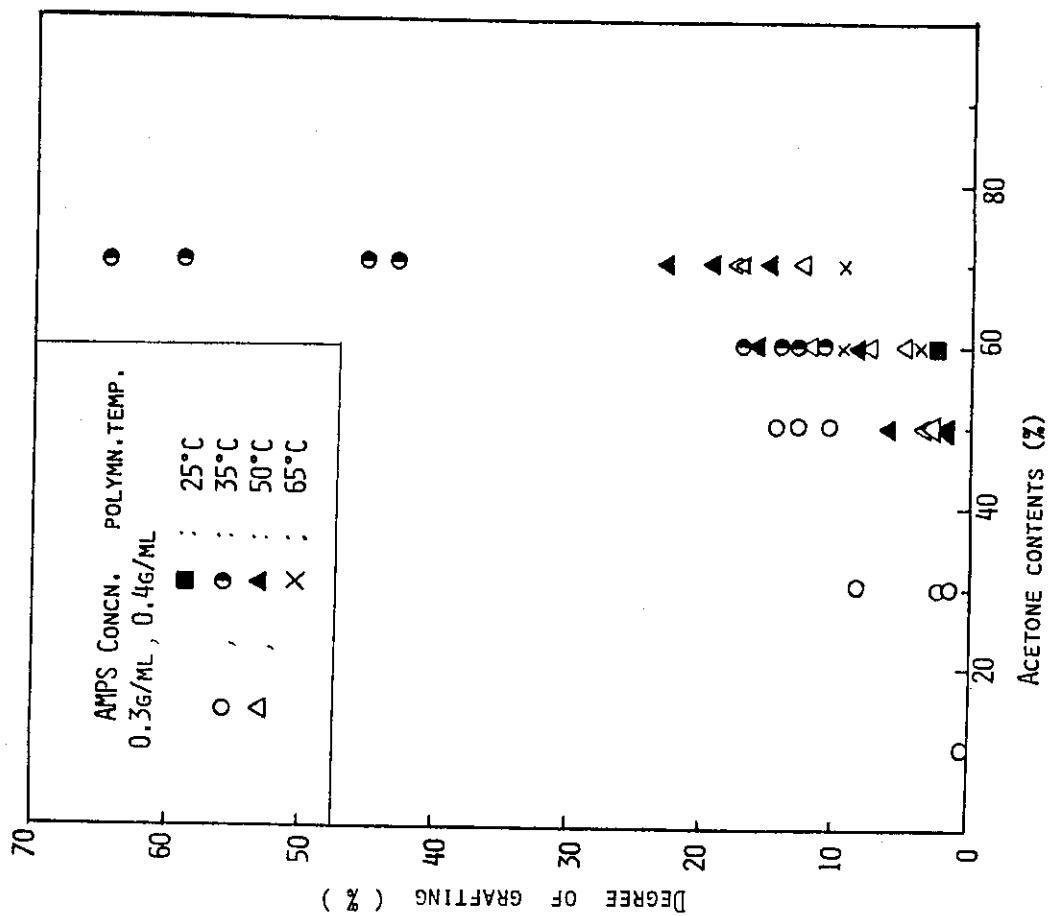


Figure 3-1 Effect of acetone contents on the grafting of AMPS onto PVC powder.

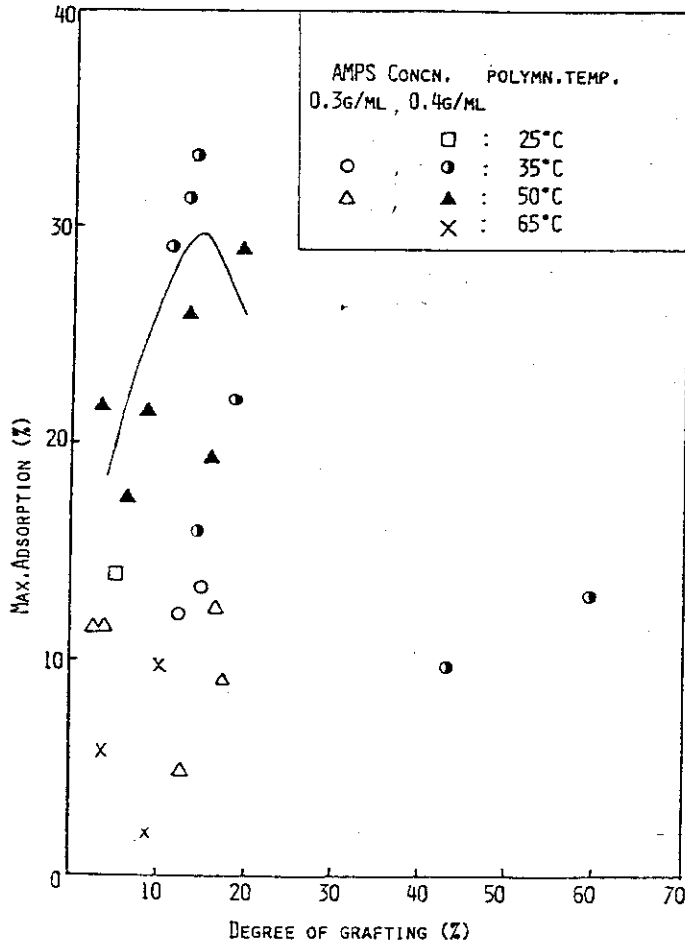


Figure 3-3. Relationship between maximum adsorption and degree of grafting of AMPS onto PVC powder.

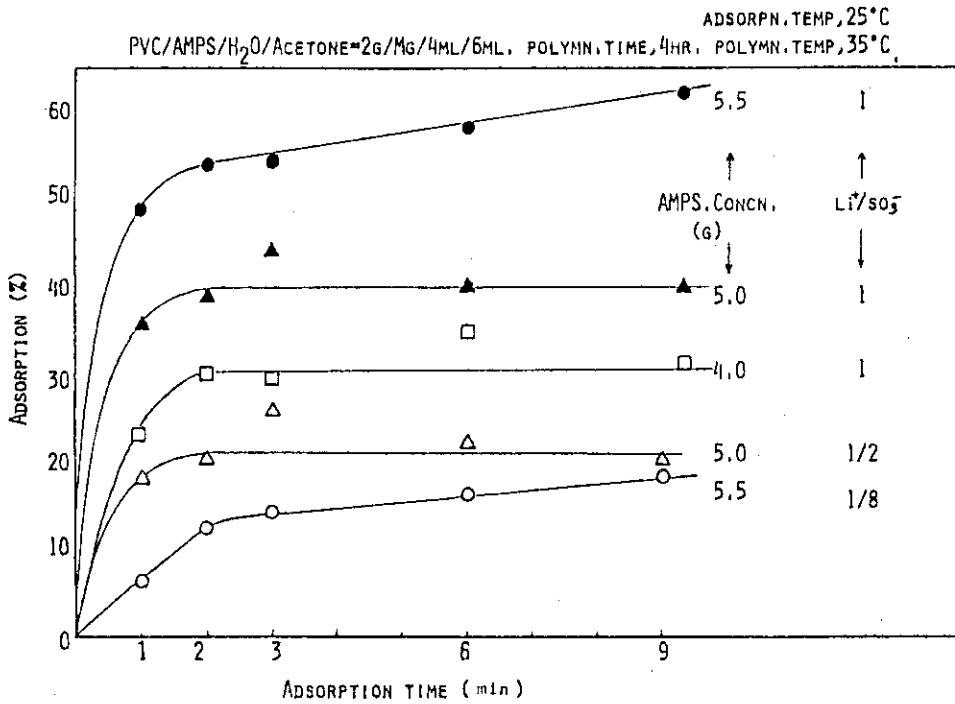


Figure 3-4. Adsorptive activities of grafted PVC powder prepared with various AMPS concentrations.

Table 3 The degree of grafting of AMPS onto PVD powder, and the adsorptive activities of the grafted samples prepared at various conditions .

Polymn. Condition; [AMPS]:0.4g/ml, dose rate:5.2X10²Gy/h

Sample No.	102	80	103	92	98	109	91					
Polymn. temp. (°C)	50											
Irradn. time (h)	4.0	6.0	7.0	4.0	6.0	7.0	4.0					
Water/Acetone (ml/ml)	3 / 7											
Graft (%)	16.0	14.8	15.0	12.0	10.0	11.5	5.0					
Adsorption (%)	metal ion,	Temp (°C)	time (min)	3 / 7								
				25	50	25	50	25	50			
Li ⁺	1	10.0	14.6	16.7	16.0	21.2	16.0	29.2	26.0	28.0	28.0	13.5
	2	16.0	23.0	25.0	20.0	25.0	28.0	20.0	35.5	34.0	32.0	23.1
	3	20.0	29.2	29.2	28.0	27.0	32.0	28.0	37.5	32.0	32.0	23.1
	6	28.0	31.3	35.5	36.0	27.0	28.0	36.0	39.6	34.0	36.0	23.1
	9	28.0	29.2	35.5	32.0	27.0	28.0	32.0	39.6	36.0	38.0	23.1

重合時間にほとんど影響されないことを Fig. 4-1 に、さらに、代表的なグラフトポリマーについて Li^+ の吸着挙動をそれぞれ Fig. 4-2 に示す。PVD の場合も、PVC の場合と同様に 35°C 重合の場合に得られたポリマーの方が、良好な吸着性能を示す。すなわち、吸着速度が非常に大きく、かつ平衡値も大きい。また、図には示さなかったが、Table 3 の Li^+ の吸着量の比較から、吸着温度が 25°C でも 50°C であっても、吸着速度、吸着平衡値は変わらず、低温でも十分吸着効率が良いことがわかる。また水-アセトン比のグラフト率及び Li^+ 吸着量に対する影響については、アセトン量の少ない場合の 1 点のみであるが、グラフト率も小さく、吸着量も少ないことがわかる。PVC の場合は、アセトンはポリマーを膨潤させる効果があったが、PVD に対しては、ほとんど膨潤効果はなく、単に水に比べて、ポリマー表面をぬらし易いためであると考えられる。この考え方を確認するために、PVD の溶媒であるシクロヘキサノンを添加して重合を行った。グラフト率及び Li^+ の吸着挙動を Table 4、及び Fig. 5 にそれぞれ示す。

シクロヘキサノンは、水に難溶であり、かつ AMPS も溶解しないので、多量に使用することはできなかった。少量の添加でグラフト率は著しく低下したが、その後添加量が増加しても (1 ml in 10 ml soln) それ以上の低下はない。Table 4 の粒子と表面構造が異なる Fiber (1.000 デニール) の場合と同様に多量に使用すると、PVD 粒子では大きく膨潤し、溶解したようになってグラフトは進行しなかった。一方、PVD-Fiber の場合、表面構造が粒子の場合より稠密であるため多量の添加で初めて膨潤が起りグラフトが進行したと思われる。逆に、Fiber の場合にシクロヘキサノン量が少ないとグラフトは起らない。

PVD 粒子の場合、 $0.1\sim 0.5$ mol のシクロヘキサノン量 のとき、 Li^+ 吸着量(最大値)が大きくなる。このように膨潤剤が少量存在すると、粒子表面へのグラフトが進行し表面に存在するスルホン基が効果よく Li^+ を吸着することがわかる。

このように、PVC、あるいは PVD の表面を若干膨潤させて AMPS をグラフトすると、グラフト率は大きくなくても、金属イオンを効率よく吸着する樹脂が得られることがわかった。

3.4 走査型電子顕微鏡によるグラフトポリマーの表面観察

上述のようにポリマー粒子の表面に AMPS がグラフトしていることを確認するために走査型電子顕微鏡による粒子表面の観察を行った。得られた結果を Fig. 6 に示す。

PVC 粒子の形状は積層体のようであり、グラフトにより形状は変わらないが、拡大写真より粒子表面に泡状(玉状)にグラフト物が付着していることがわかる。PVD についても同様に、低倍率の写真より、ポリマー粒子の形状はほとんど変わらないが、グラフトにより粒子表面が覆われていると同時に玉状の付着物があることがわかる。この様子を拡大写真で見るとグラフト率の増加につれて玉状の付着物が増加することがわかる。グラフトは、必ずしも粒子表面に一様に起るのではなく、局部的に集合状態を形成して生長する可能性がある。ここで注意しておきたいことは、電顕観察をした試料が乾燥したものであり、粒子表面の状態が必ずしも湿潤時(使用時)の状態を示しているとはかぎらないことである。湿潤状態で金属イオンの吸着が起るのであるから、そのときの形態を知ることは重要であるが、これは今後の検討で明らかにされると思われる。

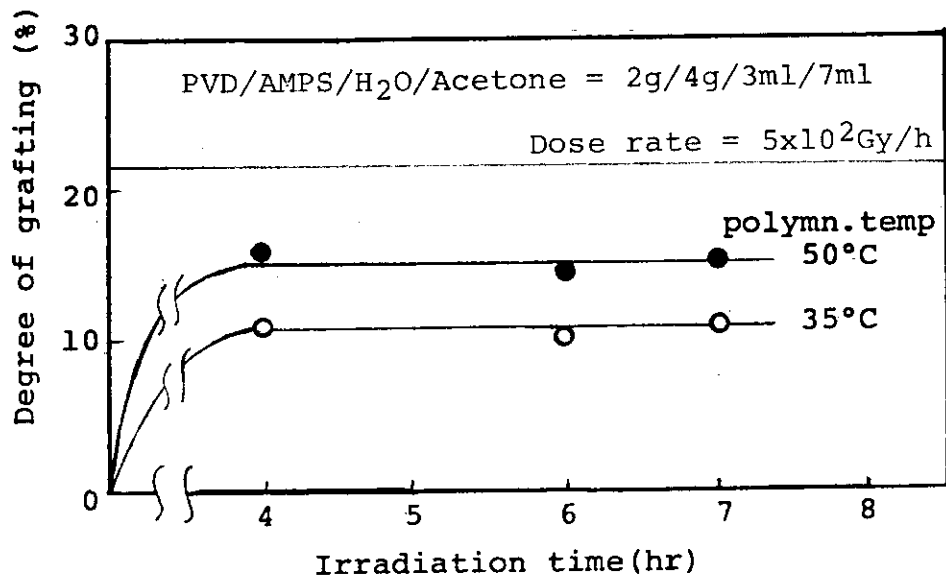


Figure 4-1. Grafting of AMPS onto PVD powder.

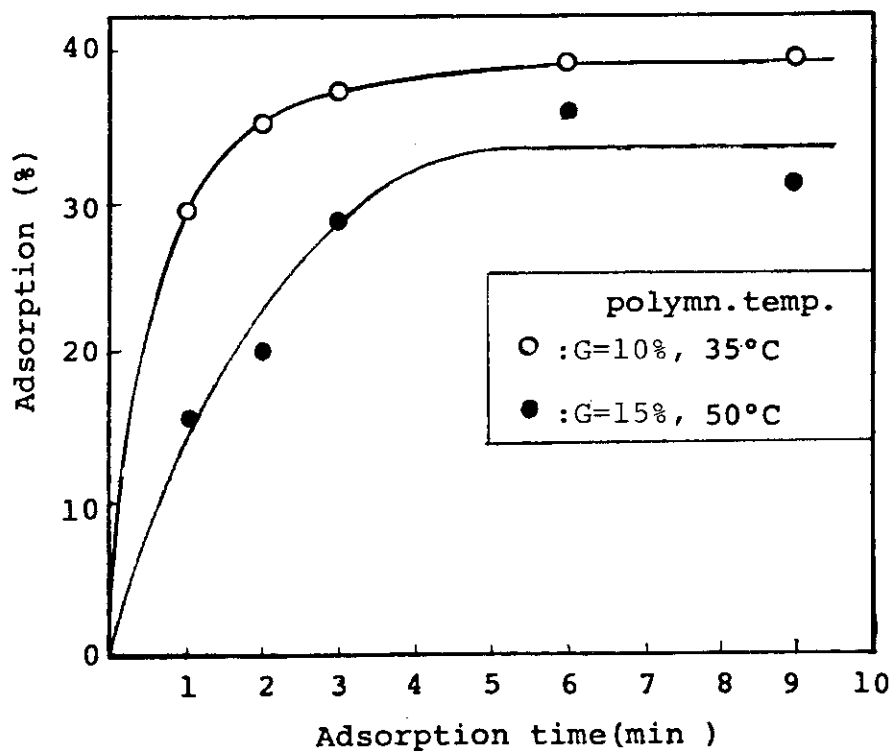


Figure 4-2. Adsorptive activity of grafted PVD powder to lithic ions.

Table 4 Effect of cyclohexanone on the degree of grafting of AMPS onto PVD powder, and the adsorptive activities of grafted samples prepared at the conditions; AMPS concentration: 0.4g/ml, water/acetone (ml/ml) = 3/7, irradiation: 5.2×10^2 Gy/h X 6h, at 50°C.

Sample No.		80	120	121	122	123	Fiber
Cyclohexanone (mol/ml)		0	0.1	0.3	0.5	1.0	3.0*
Graft (%)		14.8	9.5	9.0	7.0	6.5	5.0
Adsorption (%)							50
metal ion,	Temp (°C) time (min)	25					
Li ⁺	1	14.6	22.0	9.0	19.0	14.6	—
	2	23.0	32.0	34.0	28.0	23.0	—
	3	29.2	38.0	37.0	40.0	29.2	—
	6	31.3	38.0	38.0	42.0	31.3	9.0
	9	29.2	37.0	42.0	42.0	29.2	—

*Acetone 4 ml.

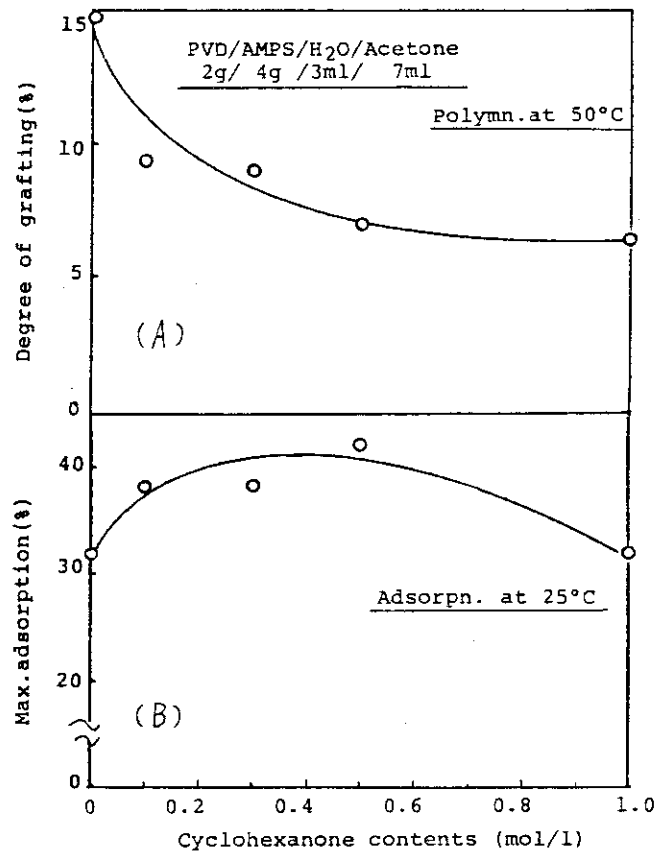


Figure 5. Effect of cyclohexanone as a swelling reagent on the degree of grafting of AMPS onto PVC powder, and on the adsorptive activity of grafted PVD.

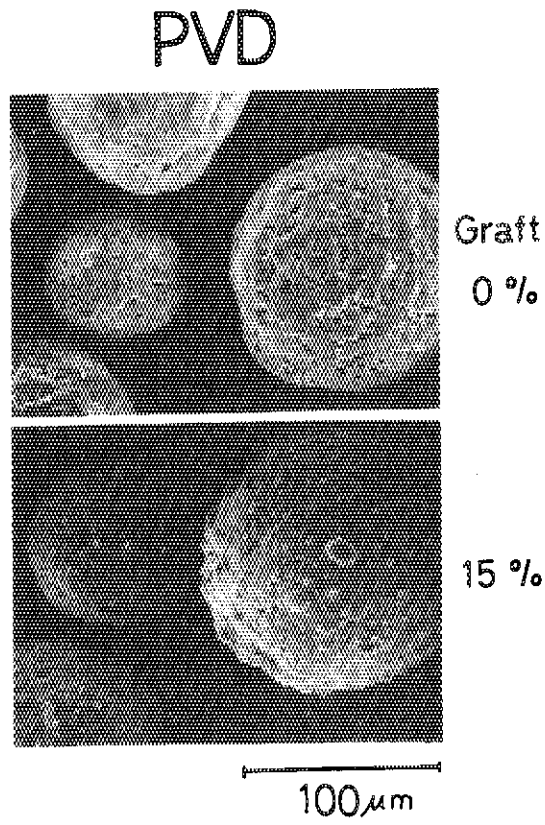
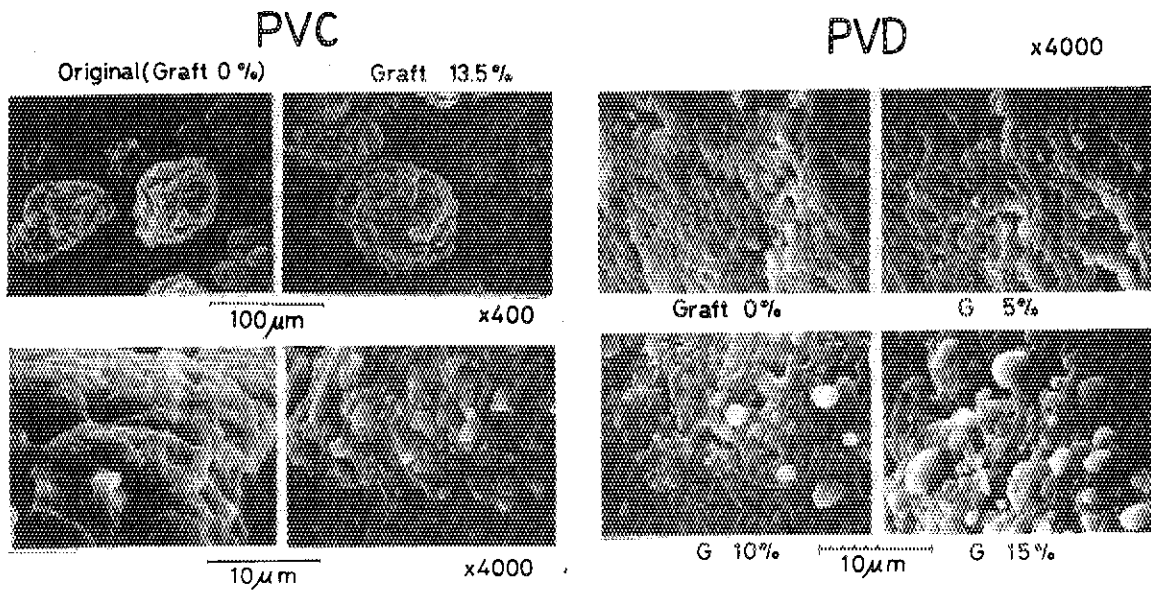


Figure 6. Surface observation of grafted polymers by scanning electron microscopy.

3.5 グラフト重合体の熱的性質

幹ポリマー(P・base)およびグラフトポリマーの熱重量測定(TG)及び示差熱分析(DTA)の結果をFig. 7に示す。TG曲線において、180°C近辺の重量減少開始は、グラフト鎖(P・AMPS)の分解であり、文献値⁵⁾と一致する。その後幹ポリマー(PVC又はPVD)の熱分解が起り、重量は大きく低下する。一方、DTA曲線においては、重量減少を伴わない吸熱があるが、これはガラス転移点(T_g)であり、PVCでは約60°C、PVDでは約130°Cに現われている。また、PVC、PVD共に約180°Cに小さな吸熱があるが、これは、上述のグラフト鎖(P・AMPS)の分解によるものであり、幹ポリマーの分解は、それに引きつづいて起っている。PVCの場合は、一度吸熱が起ってから発熱に転ずる。これは始めは解重合であるが、次には、酸化反応が起っていることを示す。一方、PVDの場合は、P・AMPSの分解に重なって幹ポリマーの分解が起り、酸化反応が主と思われる。グラフトポリマーの熱安定性は、幹ポリマーの物性に左右されるが、PVC使用の場合、約60°Cまで、PVD使用の場合、約130°Cまで使用可能なグラフト物が得られることがわかった。

3.6 市販イオン交換樹脂との比較

アンバーライト(オルガノ(株)製IR系及びCG系)とダイヤイオン(三菱化成(株)製AHPK系及びSK系)を用いてCu²⁺あるいはLi⁺の吸着挙動を検討した。結果をTable 5及びFig. 8(a, b, c)に示す。Li⁺の吸着については、アンバーライトではCG-120、ダイヤイオンではAHPK-16Sの吸着速度が大きい。また吸着温度の影響については、ダイヤイオンの場合、高温ほど吸着速度が大きい、アンバーライトではその差が認められない。平衡吸着量は約50%とみることが出来る。一方、Cu²⁺についてもCG-120の吸着速度が非常に大きくかつ、平衡吸着量も100%近い。

ここで、Li⁺の吸着量が比較的少ないので、樹脂の硫酸による再スルホン化をγ線照射下で試みた。図表には示さないが使用した樹脂はアンバーライト(IR-120B、CG-120)及びPVC粒子である。CG-120の場合どのような処理をしてもLi⁺の吸着量は低下した。処理方法としては、1) 室温でγ線照射(1 KGy)、2) 室温で照射後、6 N硫酸中に放置又は加熱(いずれも7時間)、3) 6 N硫酸中でγ線を照射(1 KGy)(室温あるいは70°C)、4) 6 N硫酸中で加熱(70°C)等である。IR-120Bの場合、いずれの方法であっても処理後には、Li⁺の吸着量は、未処理物に対し2~3倍になった。また、PVC粒子についても、未処理物の吸着量が0%であるのに対し、処理物は9~13%の値を示した。これらについては、スルホン化が起り、Li⁺の吸着量の増加があったが、絶対値としては顕著な値ではないのでこれ以上の実験は行わなかった。

次に、市販樹脂とグラフト物とのLi⁺の吸着挙動の比較を行った。結果はFig. 9に示すように、PVC、PVDともに吸着の初期速度は、非常に大きいことがわかる。しかし、ここで用いた試料のグラフト率が著しく異なるため、Li⁺/SO₃⁻=1とするために用いた試料量も大きく異なる。そこで、グラフト率にかかわらず、一定量(50mg/20mlaq, 10ppmLi⁺)添加して吸着実験を行った。この場合には、Fig. 10に示すように、グラフト率の増加とともに、吸着量も増加する。吸着速度を吸着時間1分後の値を用いて評価したが、Fig. 11に示すように、直線的には増加しない。また、グラフト率からスルホン基の数を計算して、イオン交換樹脂としての総交換容量を計

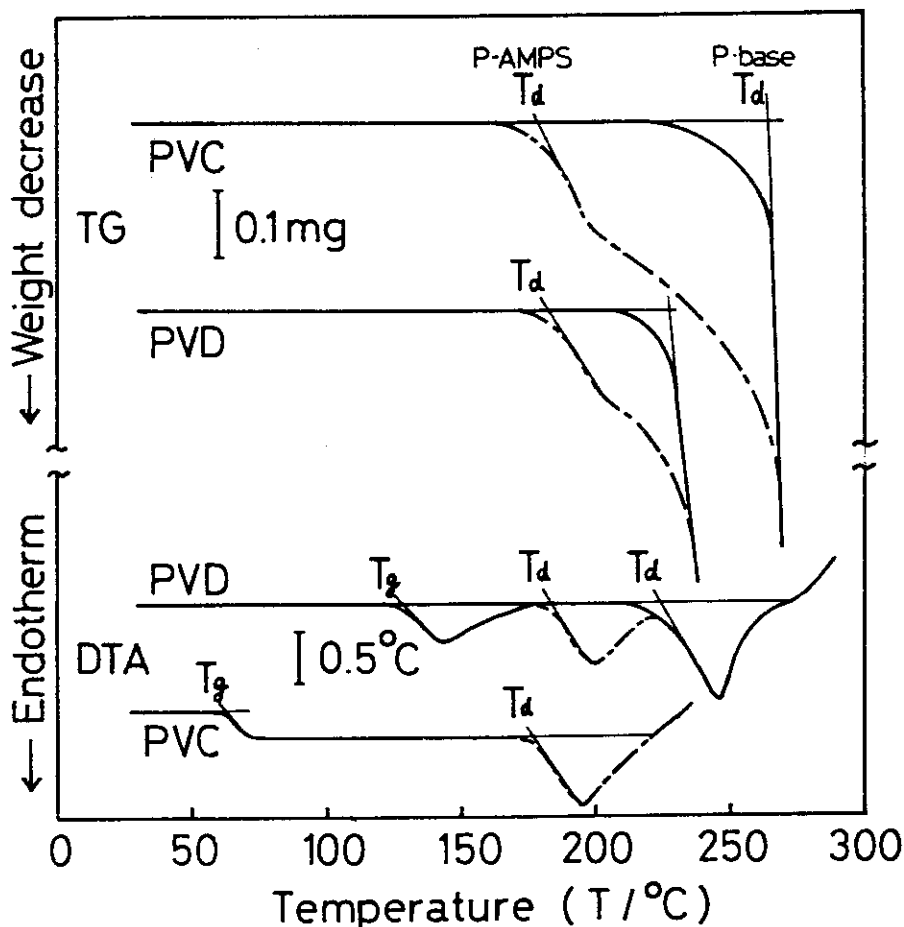


Figure 7. Thermogravimetric and differential thermal analytical curves of PVC and PVD, and their grafted samples. Base polymer: ———, Grafted polymer: - - - - (PVC: 13.5%, and PVD: 15.0%)

Table 5 Adsorptive activities of the various commercial resins, Amberlite and Diaion.

Commercial resin		IR-118	CG-120		IR-120B	IR-120H	AHPK-16S		SK-125	SK-116
metal ion	Temp(°C) time(min)	25		50	25		50	25		
		Cu ²⁺	3	23.2	49.3	-	15.0	-	-	-
	6	36.1	78.2	-	9.0	-	-	-	-	
	9	43.2	92.9	-	30.8	-	-	-	-	
Li ⁺	1	-	10.0	14.0	-	-	16.0	24.0	-	-
	2	-	16.0	24.0	-	-	24.0	32.0	-	-
	3	-	32.6	22.0	4.4	9.9	31.4	40.0	19.7	25.0
	6	-	42.4	42.8	6.6	9.9	39.3	50.0	33.4	36.6
	9	-	41.3	48.0	8.7	9.9	43.2	50.0	35.3	42.4

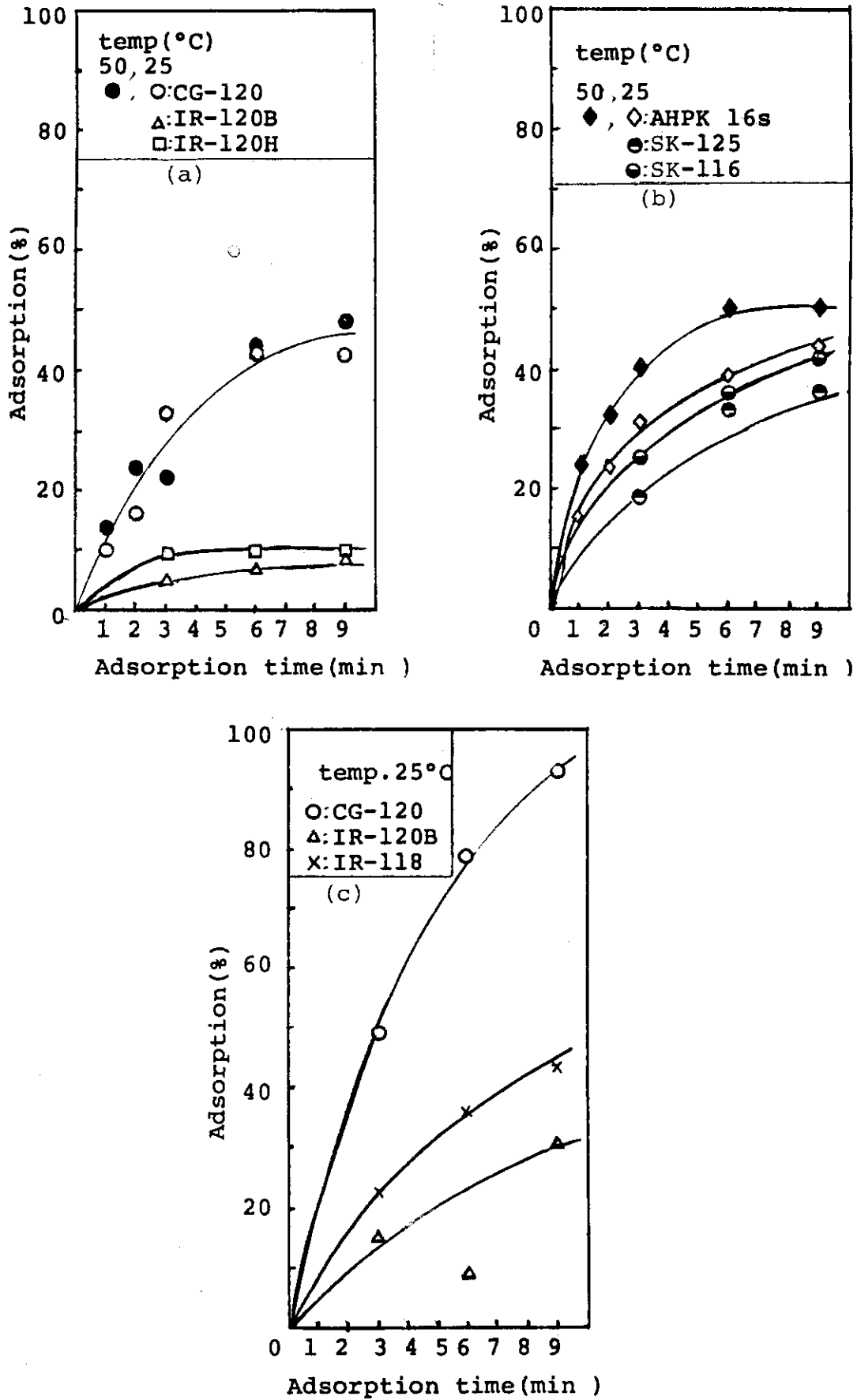


Figure 8. Adsorptive activities of commercial ion exchange resins. (a): Amberlite to lithic ion, (b): Diaion to lithic ion, and (c): Amberlite to cupric ion.

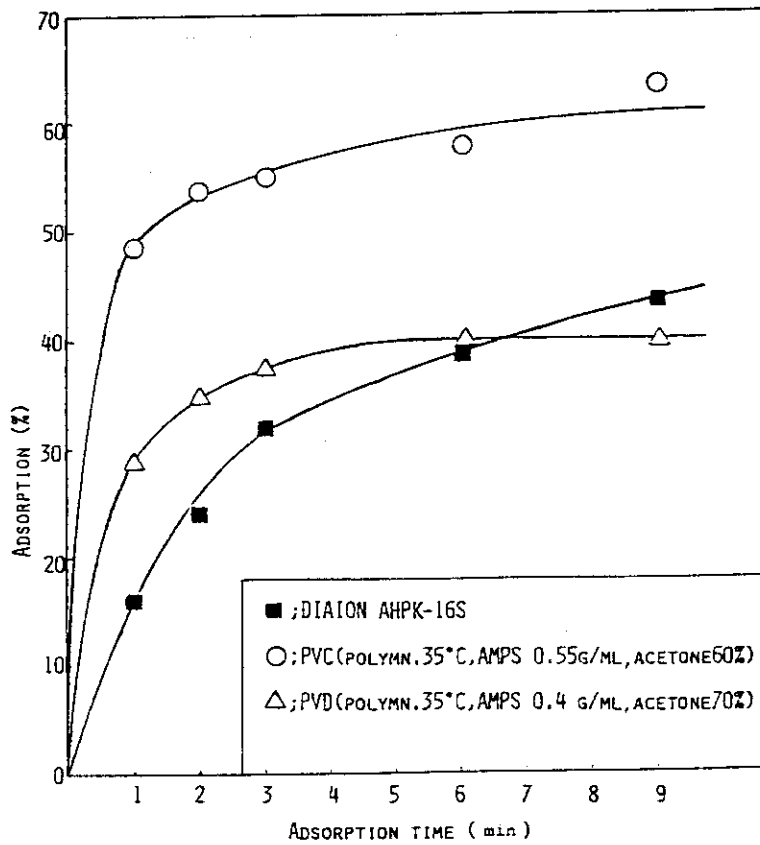


Figure 9. Comparisson of adsorptive activities between grafted polymers and commercial resin.

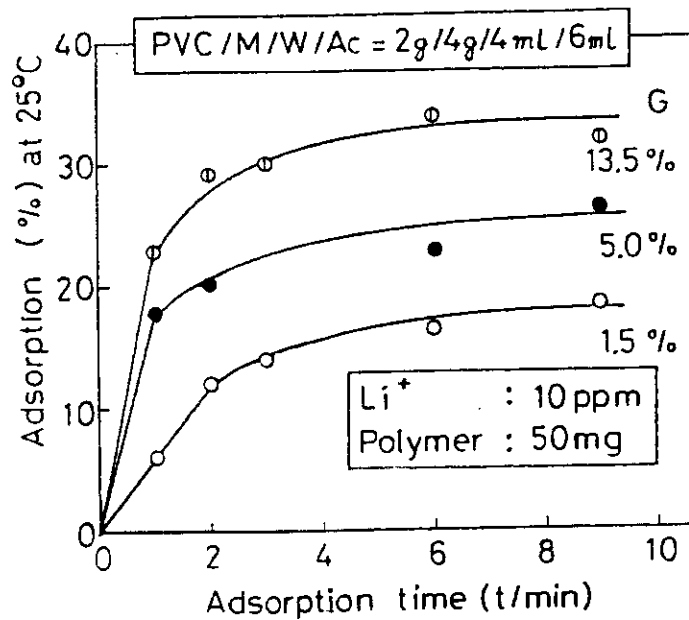


Figure 10. Adsorptive activities of grafted PVC with various degree of grafting. Sample used are the constant weight of 50 mg in 20 ml aqueous lithic sulfate.

算(Theo)した。この値(曲線)と実験値(9分後の吸着量)より求めた総交換容量を比較すると、グラフト率が大になるほど、計算値より小さくなることがわかる。詳細については、3.7に述べる。これらの事実は、グラフトによりPVCに導入されたスルホン基が必ずしも全部が有効に金属イオンの吸着に関与せず、かなりの部分が内部に取り込まれていると推定できる。このような意味からは、グラフト率の小さい場合ほど吸着効率が良くなると思われるが、総交換容量が小さいため、試料を多量に使用する必要がある。

ここで、塩化リチウム水溶液中の Li^+ が樹脂に吸着されて H^+ が出ると、水溶液のpHは低下すること⁴⁾を利用して、 Li^+ の吸着速度をpH変化から追跡した。その結果をFig. 12に示す。樹脂1gを含む水90mlを攪拌しながら、その中へ LiCl (100 mol/l)水溶液を10ml添加したときのpH変化である。添加と同時に、pHは一度高くなり次に急速に低下するが、ここでは、pHが極大を示した点を規準にしてpH変化を記録した。極く初期でのみ、グラフト物の方が市販品を上まわっている。この試料は、Table 2-5, No 76~79であり通常の吸着実験結果からは、市販品より劣っているものである。しかし、このような場合でも、吸着初速度が非常に大きいことがわかった。

3.7 グラフト率と吸着容量について

グラフト率とスルホン基の数との関係について検討した。ポリマー粒子は外径約100 μm (100~200メッシュ)とし、比重は1.5とする。まず、ポリマー粒子1ヶの表面積を求め、次に試料1gの総表面にAMPSが1分子ずつ密に並ぶとして、何g必要か計算した。ここで、AMPSの分子量は207であり、分子1ヶは外径10 \AA の球とし、分子1モルは 6.02×10^{23} ヶとする。

$$s = 4\pi r^2 = \pi \cdot (100 \times 10^{-6})^2 \quad (\text{m}^2/\text{個})$$

$$w = 1.5 \times \pi r^2 \times 4/3 = 2\pi (50 \times 10^{-4})^3 \quad (\text{g}/\text{個})$$

1gの総表面積

$$S = s/w = (\pi \cdot 10^{-8}) / (250\pi \cdot 10^{-9}) = 0.04 \quad (\text{m}^2)$$

AMPS分子1ヶの占める面積

$$s = \pi r^2 = \pi \cdot (5 \times 10^{-10})^2$$

ポリマー粒子1gの表面に並ぶ数 (m²/個)

$$n = S/s = 4 \times 10^{-2} / (25\pi \cdot 10^{-20}) = 5 \times 10^{16} \quad \text{個}$$

n個の重量

$$W = 207 \times 5 \times 10^{16} / 6.02 \times 10^{23} = 1.7 \times 10^{-5} \text{g} \approx 0.02 \text{mg}$$

ポリマー粒子表面に、密にAMPS分子がグラフトすると仮定すると、グラフト率は $2 \times 10^{-3}\%$ となる。

一方、 N_2 ガスの吸着量からポリマー分子の比表面積を求めると 2m^2 が得られた。上述の計算値の50倍であることから、AMPS分子の1分子層グラフトを仮定すると0.1%のグラフト率となる。

Fig. 11で検討したようにグラフト率1.5%のとき、スルホン基の全部が Li^+ の吸着に有効であること、PVCでは、アセトンが60%のとき、またPVDではシクロヘキサノンが微量(0.5 mol/l以下)存在するとき、吸着量が多くなることから、平均10~20分子層のAMPSがポリマー粒子の表層に生成し、その部分のスルホン基はほぼ100%イオンを吸着するが、Fig. 6に示した玉状の

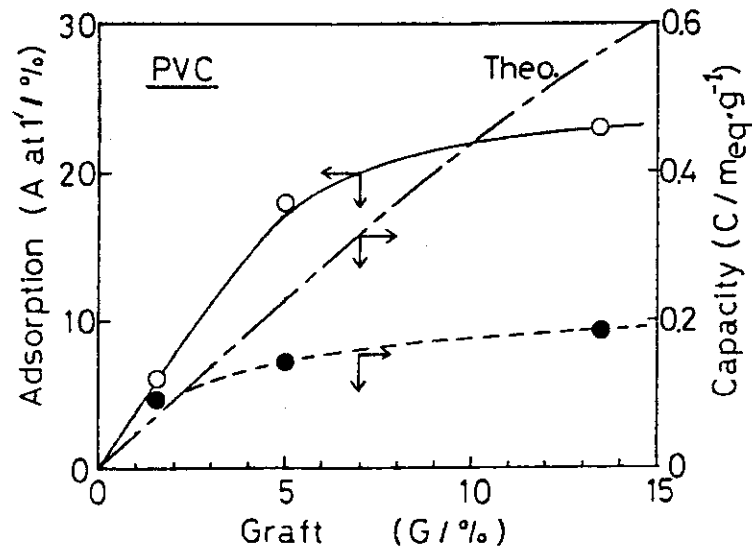


Figure 11. Relationship between degree of grafting and adsorption rate, ion exchange capacity. Theo. means the theoretical value calculated from the number of sulfonic group in the sample.

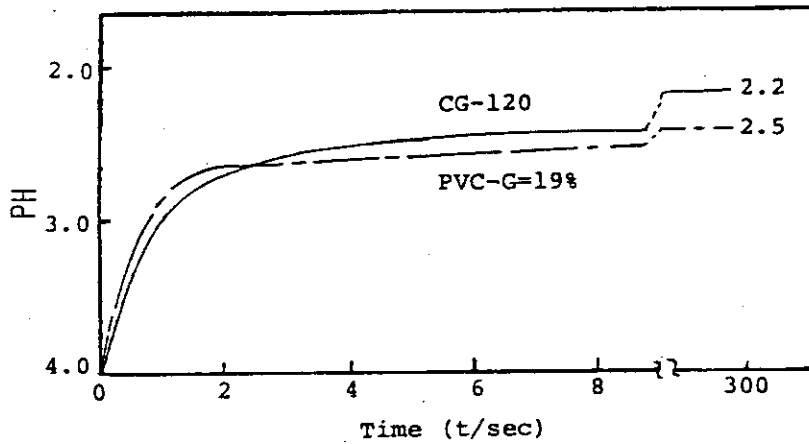


Figure 12. PH changes by the adsorption of lithic ion.

内部では吸着効率は低下するものと思われる。

4. ま と め

PVC, 及びPVD粒子へのAMPSのグラフト重合により吸着速度の非常に大きいイオン交換樹脂を得る条件を明らかにすることができた。

粒子表面にスルホン基が数多くグラフトすることにより, 効率よく金属イオンの吸着が起る。粒子表面にグラフトさせ, 効率のよい吸着が起る樹脂を得るためには, 重合時に少量の膨潤剤が存在していることが望ましいことも明らかとなった。

グラフト重合条件として, 次のような条件が推奨できる。

1. 重合温度 35°CでAMPS濃度は高いほど良い。すなわち, 重合系水溶液の飽和濃度が望ましい。
2. 重合系は, 水/アセトン系がよく, その比は, 4/6~3/7が望ましい。
3. PVDの場合, 膨潤剤(例えば, シンクロヘキサノン)を少量使用の方がよい。
4. インソース重合が望ましく, 1 KGy程度の線量で充分である。

得られたグラフトポリマーの総交換容量は, グラフト率から求めた計算値より小さい(低グラフト率の部分を除く)。これは, グラフトしたスルホン基の全てが Li^+ の吸着に参与していないことによるが, 今後の重合条件の改良等の余地がある。

Li^+ と Cu^{2+} の吸着挙動の差については, 陽イオン交換係数の大小によるものと考えられる。Fig. 8に示したように, Cu^{2+} の吸着が100%近くなる場合でも, Li^+ については, 50%程度であることから, 本研究で得られたグラフトポリマーは, 市販イオン交換樹脂とほぼ同等であるとみなせる。(これは, スルホン基の性質とすれば当然の結果である。)また, 熱的性質, 機械的性質の面からは, PVDを幹ポリマーとした場合, 市販品とほぼ同等とみなせるが, 総交換容量が小さい。この欠点は, 吸着速度がより大きいことでカバーできるならば利用価値は大きい, これらの評価については, 今後検討する必要がある。

繊維状ポリマーに対しても, グラフト重合条件を選ぶことにより, 性能の良い陽イオン交換樹脂が合成できるものと思われる。

本研究について総括すると次のようになる。

高表面積を有する粉体, あるいは繊維状の高分子材料に対して, 主として2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸(AMPS)のグラフト重合によりスルホン酸基を導入し, 高温(60~80°C)使用が可能で, かつ金属イオンに対する吸・脱着速度の大きい陽イオン交換樹脂を得るために研究を進めて, 本報告の成果が得られた。すなわち, ほぼ所期の目的を満足する結果が得られた。これらの用途については, Li^+ の吸着・分離を想定した。現在, 実際にリチウム同位体の分離試験に使用されているイオン交換樹脂よりも, 吸着速度の大きなグラフトポリマーが得られており, 想定した用途に対しても充分満足できる結果が得られた。今後, 実際に使用するに当っては多方面からの検討評価が必要であることは勿論であり, そのためのデータも本報告では充分でないことも明らかである。しかし, 必要最少限のデータは得られたものと確信する。

謝 辞

ダイヤイオン(3種)を提供していただいた東海研同位体分離研究室藤根幸雄氏に感謝いたします。さらに、本研究成果で重要と思われるグラフトポリマー粒子表面の電顕写真(Fig. 6)を撮っていただいた当研究所西井正信博士に、さらに成果について討論していただいた林香苗、梶加名子両博士、および作崎淳一氏に感謝いたします。また、たゆまぬ御激励をいただいた栗山将所長、ならびに大阪電気通信大学工学部、小佐井興一教授に感謝いたします。

参 考 文 献

1. Ann. Rept. Osaka Lab. Rad. Chem. No 12 (April, 1978~March, 1979)
JAERI-M 8569 (P 117~124) 1979.11
2. ibid, No 13 (April, 1979~March, 1980)
JAERI-M 9214 (P 125~133) 1980.11
3. ibid, No 14 (April, 1980~March, 1981)
JAERI-M 9856 (P 107~109) 1981.12
4. 藤根, 斎藤, 成瀬, 柴, 小菅, 糸井, 吉川
JAERI-M 9735 1981.10
5. 日東化学(株) AMPS カタログ 1979.

謝 辞

ダイヤイオン(3種)を提供していただいた東海研同位体分離研究室藤根幸雄氏に感謝いたします。さらに、本研究成果で重要と思われるグラフトポリマー粒子表面の電顕写真(Fig. 6)を撮っていただいた当研究所西井正信博士に、さらに成果について討論していただいた林香苗、梶加名子両博士、および作崎淳一氏に感謝いたします。また、たゆまぬ御激励をいただいた栗山将所長、ならびに大阪電気通信大学工学部、小佐井興一教授に感謝いたします。

参 考 文 献

1. Ann. Rept. Osaka Lab. Rad. Chem. No 12 (April, 1978~ March, 1979)
JAERI-M 8569 (P 117~124) 1979.11
2. ibid. No 13 (April, 1979~ March, 1980)
JAERI-M 9214 (P 125~133) 1980.11
3. ibid. No 14 (April, 1980~ March, 1981)
JAERI-M 9856 (P 107~109) 1981.12
4. 藤根, 斎藤, 成瀬, 柴, 小菅, 糸井, 吉川
JAERI-M 9735 1981.10
5. 日東化学(株) AMPS カタログ 1979.