



◆◆◆ Topics

... p.2

ラドテック研究会での活動と出会いについて

株式会社 アイ・エレクトロニクス
代表取締役社長 木下 忍

◆◆◆ New Technology

... p.3

難溶性天然多糖類の新しい改質技術

量子科学技術研究開発機構 高崎量子応用研究所 木村 敦

天然多糖類は低毒性かつカーボンニュートラル材料でありながら難加工性であるため、古くより放射線改質技術による特性改善が研究されてきたが、その架橋体を作製することは困難であった。本研究では、イオン液体を用いて難溶性天然多糖類であるセルロースおよびキトサンを高濃度溶液化し、放射線を照射することで、ソフトゲルアクチュエーターへ応用可能な新規天然多糖類複合ゲルを開発した。

◆◆◆ Planned Activities

... p.7

第170回ラドテック研究会講演会

開催日時：2021年4月16日(金) 13:00～17:00
開催形式：オンライン (ZOOM システム) による講演プログラム

- ① 山形大学 酒井 真理
「最新インクジェット技術 ～多様な応用の追求～」
- ② 大阪府立大学 松本 章一
「共連続ネットワークポリマー CNP の開発と応用」
- ③ 東亜合成株式会社 佐内 康之
「タイプII 光開始剤とモノアクリレートを用いたネットワークポリマーの合成と評価」
- ④ 富山高専専門学校 森 康貴
「高分子/銀ナノ粒子複合材料の抗菌・抗ウイルス活性」

第171回ラドテック研究会講演会

2021年6月開催を予定しております。

第7期ラドテック研究会定時社員総会

2021年6月18日(金) 15時より、ZOOM によるリモート会議方式にて開催を予定しております。

◆◆◆ News from RadTech

... p.8

第169回ラドテック研究会講演会報告

2020年度勉強会報告
編集後記

入会案内

ラドテック研究会は、UV/EB 表面処理・加工に関連した技術の開発と確立を促進することを目的とし、国際的連携と会員間の情報交換相互理解を深め、関連した分野における調査・研究活動を行っています。UV/EB 表面処理加工に関する情報収集や、国内外への発信、相互理解を望んでいる多くの分野の方々への積極的な入会をお勧めしております。

研究会活動内容

- ① 講演会、入門講座、勉強会および見学会の開催
- ② 国際会議の開催
- ③ ニュースレターの発行 (年4回)
- ④ 年報の作成

会費

法人会員 入会金3万円 年会費9万円
個人会員 入会金無し 年会費1万円
※但し個人会員は学・官界関係者とする

問い合わせ先

一般社団法人ラドテック研究会
Tel: 03-6261-2750 Fax: 03-6261-2751
E-mail: office@radtechjapan.org

編集・発行

一般社団法人ラドテック研究会

〒102-0082 東京都千代田区一番町 23-2
番町ロイヤルコート 207

Tel: 03-6261-2750 Fax: 03-6261-2751

E-mail: office@radtechjapan.org

URL: http://www.radtechjapan.org/

Edited and published by RadTech Japan

#207 Bancho Royal Court, 23-2 Ichiban-cho,
Chiyoda-ku Tokyo, 102-0082 Japan

Tel: 03-6261-2750 Fax: 03-6261-2751

N L 編集委員会

猿渡欣幸 (委員長)、小川照彦、清原欣子、
酒井勝壽、菅原輝明、山本洋揮、鷲尾方一、↓HPはこちらから↓
事務局

編集協力業者

(株) テクノポー



※許可なく転載を禁止します。

New Technology



難溶性天然多糖類の新しい改質技術

量子科学技術研究開発機構 高崎量子応用研究所 木村 敦

1. 天然多糖類と放射線改質技術

化石資源由来の材料による環境・資源問題が深刻化し、高分子材料分野においても経済性のみを追求する合成高分子から、環境負荷の低減等の側面を持つ天然高分子へシフトする傾向にある。天然高分子の一種である天然多糖類は、植物の成長段階で光合成より二酸化炭素を吸収するため、最終的に燃焼処理して二酸化炭素を排出したとしても、二酸化炭素の増加に含まれないカーボンニュートラル材料(図1)である。また、天然多糖類は低毒性、生体適合性、生分解性を有することから、古くから石油由来の合成高分子の代替として化粧品、食品、医療、薬学分野で利用されてきた。代表的なものとしては、木材の主成分であるセルロース、甲殻類由来のキチン・キトサン、藻類の主成分であるアルギン酸、種子等に含まれるスターチなどがある。一方で、天然高分子は耐薬品性、耐熱性、弾性率、摩耗性などの材料としての特性においては合成高分子に劣るため、各種改質技術による特性改善がなされてきた。植物・動物由来のバイオマスである天然多糖類は、水や有機溶媒に難溶かつ熱で溶融しにくく成型加工が困難であるため、化学処理による溶液化もしくは誘導化した多糖類の高濃度溶液を加工処理する手法が一般的である。また、N-メチルホルホルリン/水系溶液等の特殊な溶媒系を用いることで、多糖類を化学処理せずに溶液化し、橋かけ助剤を添加して化学加工処理することで、多糖類ゲルを作製する手法も確立されている。



図1 カーボンニュートラル材料

量子科学技術研究開発機構・高崎量子応用研究所では、天然高分子改質技術の一種である放射線架橋法の開発に注力してきた。放射線架橋法は、高分子主鎖切断による放射線分解反応および生成するラジカルを起点とした放射線架橋反応により、毒性の高い化学薬品を必要とすることなく生体適合性を保持したまま天然高分子の改質することができる(図2)。セルロースなどの天然多糖類は化学構造に不飽和結合を有していないため、放射線の直接効果により分解反応が促進する。そこで、天然多糖類への放射線照射により低分子量体のオリゴ糖を作製し、それらをオオムギやダイズ等の植物成長促進剤として利用する研究が行われた(図3)¹⁾。もちろん多糖類由来のオリゴ糖は、酸やアルカリを用いた加水分解法や酵素分解法によって作製することもできるが、これらの方法は中和処理や酵素除去といった煩雑な化学工学プロセスや、毒性の高い化学薬品の使用が避けられない。ベトナムやフィリピンにおいても、放射線分解技術により作製した植物成長促進剤が実用化されている。次に、天然多糖類を化学処理により誘導化して溶解性を改善することにより、放射線照射により3次元網目構造を有するゲルを開発する研究が行われた^{2,4)}。開発されたカルボキシメチルセルロースやヒドロキシプロピルセルロース等の放射線架橋体は、膨潤度、吸湿性、可視光透過性に優れているため、和紙の強度を向上させるための添加剤やコンタクトレンズとして

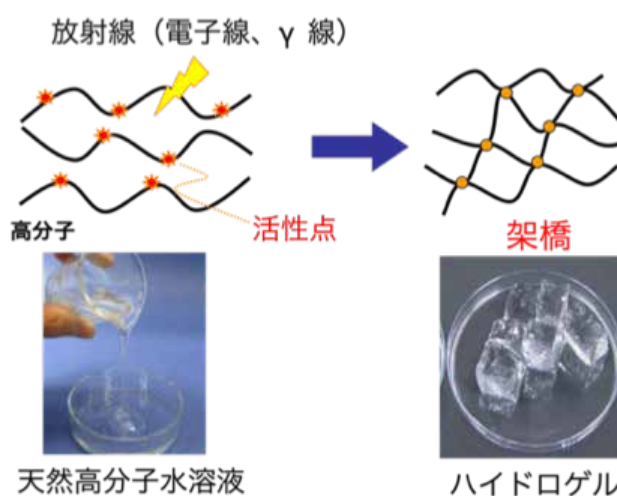


図2 天然高分子の放射線架橋

利用されている。一方で、放射線照射により直接天然多糖類の架橋体を作製することは、①高濃度溶液化できない、②天然多糖類のラジカルの収率が低い、③天然多糖類のラジカルの安定性が低いといったことから、達成が困難であった。

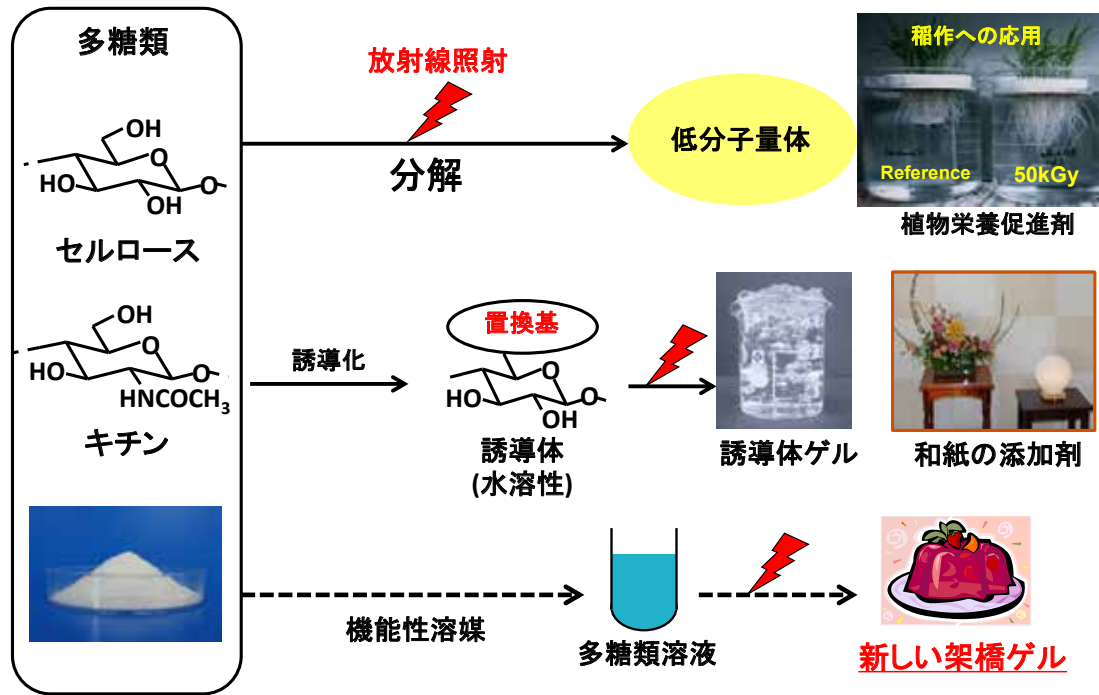


図3 放射線分解・架橋技術を利用した天然多糖類の改質

2. イオン液体による難溶性天然多糖類の溶液化

水や有機溶媒に対する天然多糖類の難溶性たる所以は、高分子鎖間の強固な水素結合に起因する。この水素結合を高い塩基性を有するアニオンで切断し、天然多糖類を高濃度溶解する有機溶媒として、クロロホルム/ジメチルスルホキシド、N-メチルモルホリン-N-オキシド、塩化リチウム/ジメチルアセトアミド、塩化カルシウム/メタノール等が有名である(表1)⁵⁾。しかし、これらの高濃度塩を含む有機溶媒を用いたとしても、セルロースやキトサン等の難溶性天然多糖類の溶解度は5~10%程度であった。これらの難溶性天然高分子を高濃度溶解する溶媒として、「イオン液体」が注目を集めた(図4)。

表1 セルロースの溶解度⁵⁾

溶媒	溶解度(%)
Chloroform + DMSO	0.1
N-methylmorpholine N-oxide	10
LiCl + Dimethylacetamide	10
CaCl ₂ + MeOH	10
Ionic liquids	30

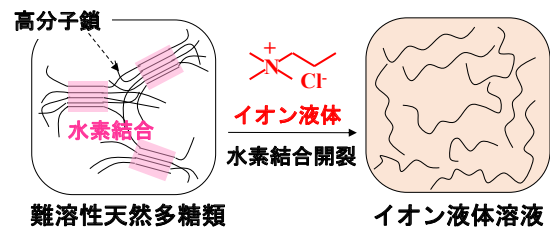


図4 イオン液体によるセルロースの溶解

イオン液体は常温熔融塩の一種であり、①常温で液体、②蒸気圧が極めて低い、③高極性、④化学的・熱的に安定、⑤電気分解を起こさない電位領域(電位窓)が広い、⑥抽出能といった多彩な特性を有する。常温で液体の塩(常温熔融塩)に関する研究の歴史は古く、1900年代中期にクロロアルミナートアニオンを含む常温熔融塩が合成され、主に電気化学分野で研究された⁶⁾。1990年代になって、クロロアルミナートアニオンを含まない常温熔融塩が合成され、その後、多種多様な化学構造および物性を持った「イオン液体」が数多く合成された。イオン液体と放射線を組み合わせた研究として、イオン液体中では電子線照射により生成する溶媒和電子の還元反応が効率的に進行することが報告されている⁷⁻⁹⁾。

我々は、化学処理による天然多糖類の誘導化を必要としない新たな放射線改質法の開発のため、イオン液体を用いて難溶性である天然多糖類を高濃度溶液化し、放射線を照射することで新規天然多糖類ゲルの作製を試みた。高いプロトン受容性を有するイオン液体である酢酸 1-エチル-3-メチルイミダゾリウムを活用により、天然多糖類の高濃度溶液を調製し、放射線を照射することで天然多糖類の一種であるセルロースゲルの開発に初めて成功した(図5)¹⁰⁻¹¹⁾。さらに、甲殻類由来のキチンおよびキトサンゲルの作製にも成功した。これらの天然多糖類ゲルは、誘導化および架橋剤処理されていないことから生体適合性が高く、わずかに電気伝導性を有するため、生体電極材料やバイオデバイス等への利用が期待される。一方で、セルロースゲルやキトサンゲルは力学特性に優れるが生成収率が低く、キチンゲルは生成収率が高いものの力学特性が低いため、応用展開を図ることが困難であった。そこで、複数の天然多糖類を溶解したイオン液体溶液に放射線を照射して複合ゲルを作製することで、収率や物性の向上を目指した。

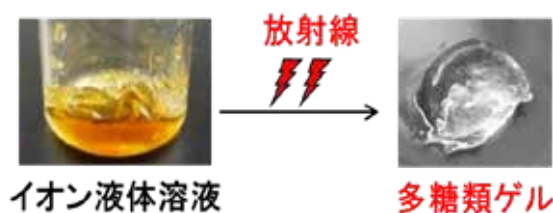


図5 放射線による多糖類ゲルの作製

3. イオン液体と放射線を組み合わせた天然多糖類複合ゲルの作製

イオン液体に溶解した2種の難溶性天然多糖類(セルロース、キチン、キトサン、アルギン酸、スターチなど)に放射線を照射し、複合ゲル生成の有無を確認した。その結果、セルロースおよびキトサンを1:1でそれぞれ5 wt% イオン液体である酢酸 1-エチル-3-メチルイミダゾリウムへ溶解し、含水率 18 wt%、照射温度 298 K、線量率 10 kGy/h の条件で放射線照射することにより、最大で 81% の高収率の多糖類複合ゲルの作製に成功した(図6a)。セルロース単体のイオン液体溶液では生成するゲルの収率は 17% であったことから、キトサンを複合したことによる含水率の増加(水による架橋反応の促進)によるものと考えられる。

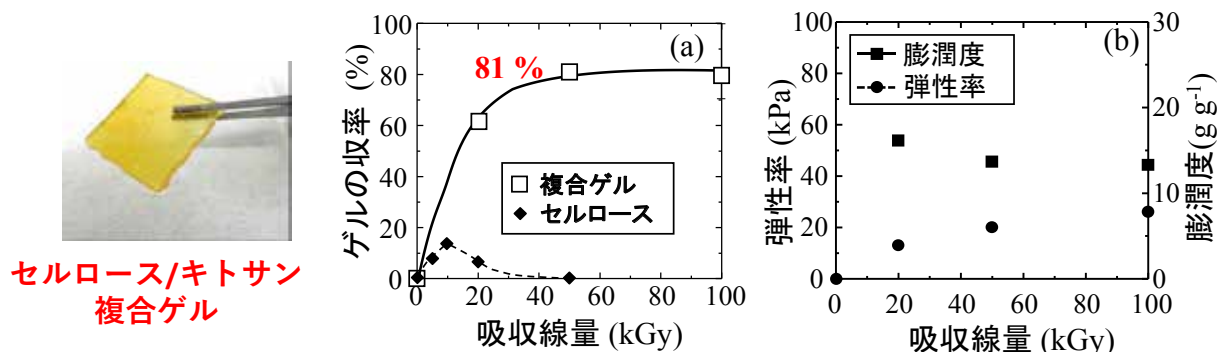


図6 放射線照射によるセルロースキトサン複合ゲルの収率(a)、弾性率及び膨潤率(b)

次に、作製したセルロース/キトサン複合ゲルの物性の分析を行った。まず複合ゲルの動的粘弾性を測定し、貯蔵弾性率(G')が振動数の変化に対してほぼ一定であることから、ゲル中に架橋構造が導入されていることを確認した。セルロース/キトサン複合ゲルの圧縮弾性率は線量の増加とともに増加し、膨潤度は線量の増加とともに減少した。20 kGy 照射条件において複合ゲルの弾性率及び膨潤度は、それぞれ 25 kPa、17 g g^{-1} と生体電極に必要な 10-100 kPa、1.32 g g^{-1} 以上であることを明らかにした(図6b)。

熱重量分析により複合ゲルの熱安定性を評価し、生体電極に必要な 310-393 K の温度範囲で 200 min、熱分解が起こらないことを明らかにした。また、複合ゲルの生分解性試験を 1200 h 行い、約 20% の重量減少を確認したことから、放射線架橋後も複合ゲルが生分解性を有することを明らかにした。キトサンは生分解性が高く 1200 時間経過時において 30% の重量減少となったが、複合ゲルは約 20% 減少、セルロースは約 14% の減少にとどまった。これらの天然多糖類の生分解はコンポストに含まれる微生物による主鎖切断で進行する。一方で、天然多糖類の放射線架橋は側鎖で生じることから、

架橋体の生分解性が保持されと考えられる。

作製した天然多糖類複合ゲルの生体電極への応用可能か確かめるため、電圧応答試験を行った。まず、イオン液体を含浸した複合ゲルの電気伝導度をインピーダンス法により測定し、 3.3 mS cm^{-2} であることを明らかにした。その後、天然多糖類複合ゲルの電圧に対する屈曲運動性を分析した結果、図 7(a) より印加電圧 1 V 当たりの変位量が $15 \mu\text{m}$ 、図 7(b) より 1 V における曲率（アクチュエーターの曲がり具合）が 0.09 m^{-1} であることがわかった。この値は一般的なイオンゲルアクチュエーターの値 ($0.1 \text{ m}^{-1} \text{ V}^{-1}$) に近いことから、放射線とイオン液体を組み合わせることで、十分な物理特性や生分解性を有する天然多糖類を母材とした複合ゲルアクチュエーターを開発することに成功した¹²⁾。

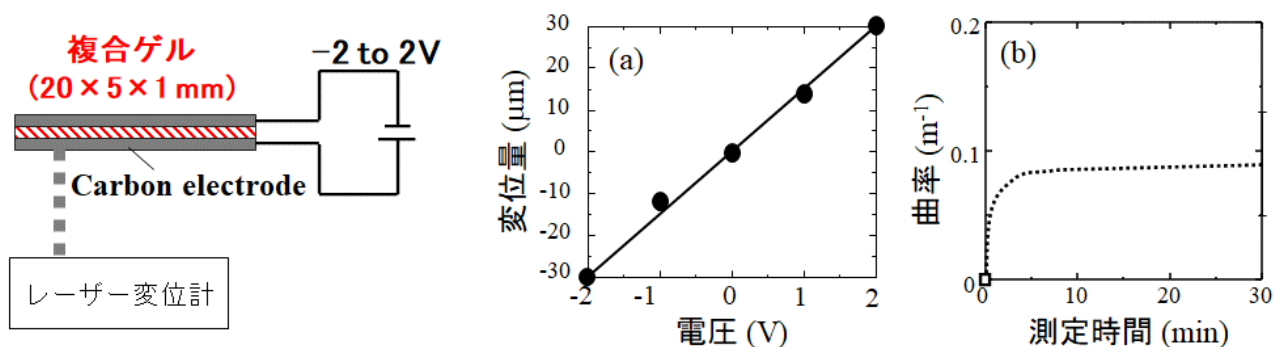


図7 セルロース/キトサン複合ゲルの圧電試験 (a) 印加電圧に対する変位量 (b) 1V における曲率の時間変化

4. おわりに

カーボンニュートラルかつ環境負荷の極めて低い天然多糖類を用いて、石油由来の合成高分子を使用した従来品と同程度の性能を有する複合ゲルアクチュエーターの開発に成功した。現在は、天然多糖類ナノファイバーを添加した放射線架橋コンポジット複合ゲルを研究開発することにより、従来品を超えた生体電極・アクチュエーター用ゲル材料の開発を目指している。

参考文献

1. 長澤 尚胤、他 4 名、各種多糖類の放射線分解と生物活性、食品照射、34、37-42 (1999).
2. B. Fei et al., J. Appl. Polym. Sci, 78, 278-283 (2000).
3. N. Nagasawa, et al., Carbohydr. Polym., 58, 109-113 (2004).
4. J. M. Wasikiewicz et al., J. Appl. Polym. Sci, 102, 758-767 (2006).
5. “セルロースの辞典”, セルロース学会, 112 (2000).
6. S. Sugden, et al., J. Chem. Soc., 1291-1298 (1929).
7. A. Kimura, et al., Radiat. Phys. Chem., 77, 1253-1257 (2008).
8. A. Kimura, et al., Radiat. Phys. Chem., 79, 1159-1164 (2010).
9. T. Kondoh et al., Radiat. Phys. Chem., 78, 1157-1160 (2009).
10. A. Kimura, et al., Radiat. Phys. Chem., 103, 216-221 (2014).
11. A. Kimura, et al., Radiat. Phys. Chem., 124, 130-134 (2016).
12. A. Kimura, et al., Polym. Degrad. Stab., 159, 133-138 (2019).

◆◆◆ *Planned Activities*

第 170 回ラドテック研究会講演会

開催日時：2021 年 4 月 16 日（金）

開催形式：オンライン（ZOOM システム）による講演

<講師・プログラム>

① 13:00～13:50

山形大学 酒井 真理

「最新インクジェット技術 ～多様な応用の追求～」

一つのインクジェットデバイスに 1000 を超えるノズルを備え、高い生産性で自在にパターンを形成できるインクジェット技術の現状と今後の展開を説明する。産業用印刷やフレキシブルエレクトロニクスへの適用の期待と課題について述べ、出口戦略としてのオープンイノベーションの必要性を説く。

② 14:00～14:50

大阪府立大学 松本 章一

「共連続ネットワークポリマー CNP の開発と応用」

エポキシモノリスの細孔に熱硬化性樹脂を充填して、高強度・高靱性の共連続架橋体 CNP を合成した。モノリスと CNP の作製法や物性、X 線 CT イメージングによる内部構造解析、異種材料接合への応用などを紹介する。

— 休憩・ミニ展示動画 14:50～15:10 —

③ 15:10～16:00

東亜合成株式会社 佐内 康之

「タイプ II 光開始剤とモノアクリレートを用いたネットワークポリマーの合成と評価」

タイプ II 光開始剤を用いたモノアクリレートの重合では、架橋剤を用いなくてもネットワークポリマーを得ることができる。得られたコーティングはタイプ I 光開始剤を用いて得られたモノアクリレートポリマーよりも優れた塗膜物性を示した。

④ 16:10～17:00

富山高等専門学校 森 康貴

「高分子/銀ナノ粒子複合材料の抗菌・抗ウイルス活性」

銀ナノ粒子は多くの細菌・ウイルスの機能を抑制する活性を持つことが知られているが、単独での適用は困難である。本講演では、銀ナノ粒子を高分子材料に固定化した際に生じる抗菌・抗ウイルス活性への影響について紹介する。

第 171 回ラドテック研究会講演会

2021 年 6 月開催を予定しております。詳細は決まり次第 HP 等でご案内いたします。

第 7 期ラドテック研究会定時社員総会

2021 年 6 月 18 日（金）15 時 00 より、ZOOM によるリモート会議方式にて開催を予定しております。

詳細はメールにてご案内申し上げます。

News from RadTech

第 169 回ラドテック研究会講演会報告

2021 年 1 月 26 日にオンラインで開催されました。講演は「有機・無機ハイブリッドペロブスカイト材料の LED・レーザー素子への展開」(九州大学・安達千波矢先生)、「培養基板の微細加工と毛髪の再生医療」(横浜国立大・福田淳二先生)、「ビニルエーテルモノマー概要と特徴及び新規ビニルモノマーの応用の可能性について」(BASF ジャパン株式会社・菅野弘康氏、前田心氏)の3つでした。聴講者は 67 名とまずまずの人数だったようです。何れも興味深い内容の講演でした。特に 2 番目の講演はこれまでラドテック研究会で取り上げていない分野であり、かつ「毛髪の再生医療」という身近なテーマであったことで印象に残ったという意見が多かったようです。

2020 年度勉強会報告

本勉強会は、UV・EB 硬化の基礎について学ぶ大変良い機会となりました。先生方の講義と受講生による輪読を通して、普段おろそかにしていた光化学の基礎的な部分の理解が深まり業務に生かすことができている。また、私個人としては、講師の一人が大学時代の恩師であり、もう一度先生の講義を受けられたことが印象的でした。毎回の輪読におきましても、先端の学術論文に対して、参加者でディスカッションできたのは本当に良い経験となりました。何よりも、新型コロナウイルスの影響でなかなか外に出る機会がない中、同世代の仲間と知り合うことができたのは、この勉強会ならではのことと思います。輪読の際には、会社の垣根を超えてディスカッションを行うことができ、普段とは異なる他者からの指摘は様々なことに気付くきっかけとなったと思います。新型コロナ対策のため、今回は全回オンラインでの開催となり、受講生とお会いすることはできませんでしたが、今の状況が落ち着いたら一堂に会する機会を設けられたらと思います。最後に、コロナ禍の中、このような勉強会を開催していただき本当にありがとうございました。ラドテック研究会の皆様、講師の先生方に改めて感謝を申し上げます。



(太陽ホールディングス(株) M.K)

RadTech Asia 2022のご案内

Date : August 23[Tue.] - 26[Fri.], 2022
 Venue : Tsukuba International Congress Center
 Organized by RadTech Asia Organization / RadTech Japan

“Changing the world with Radiation Technologies”

Special Sessions

- S-1 Mobile network technology
- S-2 Biomedical application
- S-3 Flexible electronics
- S-4 Sustainable Technology

General Sessions

- G-1 Radiation and Photochemistry
- G-2 Advanced materials and Applications
- G-3 Radcure equipment, Testing, and Measurement
- G-4 Functional coatings
- G-5 Others (Formulations, etc)

E-mail: radtechasia_2022@nta.co.jp (Nippon Japan Corporate Branch)

編集後記



2021 年新年度がスタートしました。昨年度は活動が制約される中、会員の皆様に十分なサービスが提供できなかったと振り返る一方で、各委員会と事務局の尽力によってオンラインでの活動も定着してきたように思います。とはいえとも会員同士の交流が研究会の大きな目的の一つであることに変わりはありません。オンラインでの交流を続けつつ、対面での交流が再開できることを祈念して止みません。ニュースレターにおきましては、昨年度も会員の皆様の応援の声に支えられ予定通り 4 回の発行をすることができました。今後も有用な情報を発信していきますのでご支援よろしく申し上げます。(酒井勝壽)