

電子線グラフト重合法の高度利用による機能材料の実用化研究

研究代表者 鷲 尾 方 一
(先進理工学部・応用物理学科 教授)

1. 研究課題

電子線（放射線）グラフト重合法は、機能材料を創製するための高分子改質法の一つである。既存の高分子材料（基材）に電子線を照射してラジカルをつくり、それを開始点としてモノマーのラジカル重合によってグラフト高分子鎖を接ぎ木（グラフト）する。高分子材料の材質や形状に関係なく、ドライプロセスでラジカルを生成できることが他の改質法に比べて有利な点である。本研究では、(1)基材の構造を予め制御しておくこと、(2)長くて柔軟なグラフト高分子鎖の膨潤・収縮を利用すること、そして(3)グラフト高分子鎖が成す相の内部に無機化合物微結晶や酵素を絡めて固定することによって、付加価値の高い新規機能材料を創出する。具体的に作製する材料は、エネルギー関連では、過冷却抑制型重水濃縮繊維および燃料電池用高分子電解質膜、また、医療関連では、ウイルス攻撃型不織布フィルター、細胞培養フィルム、および DDS（ドラッグデリバリーシステム）等である。

2. 主な研究成果

2.1 水の過冷却を抑制するためのヨウ化銀固定繊維の作製

1) 研究の目的

難溶性塩の一つであるヨウ化銀(AgI)の微粒子は人工降雨剤として利用されてきた¹⁾。AgIの微粒子を曇天の空に撒いて、雲の中の過冷却水蒸気を氷に変え、雨を降らせる。AgIの水の過冷却抑制能は大気中と水中で実証されている。AgIを固定した材料の過冷却抑制への適用は報告されていない。

本研究では、放射線グラフト重合法を適用してAgI固定繊維を作製し、それによってグラフト鎖から成る相（グラフト鎖相）内でAgIの微結晶の生成を実現する。これによって、水の過冷却を抑制し、水を凍結させるための接触面積を増大させ、凍結速度を速めることができる。また、AgIの過冷却抑制能を利用してD₂O、HDO、およびH₂Oの凝固点の差（それぞれ3.8、2.0、および0℃）を活かし、順に凍結させるという「選択凍結」を実現できると考えられる。本研究ではAgI固定繊維を使って、水の過冷却を抑制し、選択凍結の可能性を検討した。

2) 実験方法

ヨウ化銀の固定 AgI固定繊維の作製経路を Fig.1 に示す。出発材料として市販のナイロン繊維を選び、放射線を照射してラジカルをつくった。そのラジカルを開始点にして、正電荷をもつ高分子鎖を接ぎ木（グラフト）した。付与した高分子鎖（グラフト鎖）に、まず、ヨウ化物イオン(I⁻)をイオン交換によって結合させ、その後、銀イオン(Ag⁺)と反応させて、グラフト鎖相内でAgIを沈殿生成させた。比較のため、AgIの沈殿を作成した。

水の凍結 純水の入った試験管を室温から、1℃の冷却槽に沈め、その後マイナス4℃まで冷却した。AgI固定繊維を投入した場合としない場合で純水の温度の変化を測定するとともに、試験管内の水の凍結の様子を観察した。またD₂OとH₂Oとの混合比を変えて作った混合水の凍結温度をAgI存在下、-3℃～+3℃の範囲で調べた。

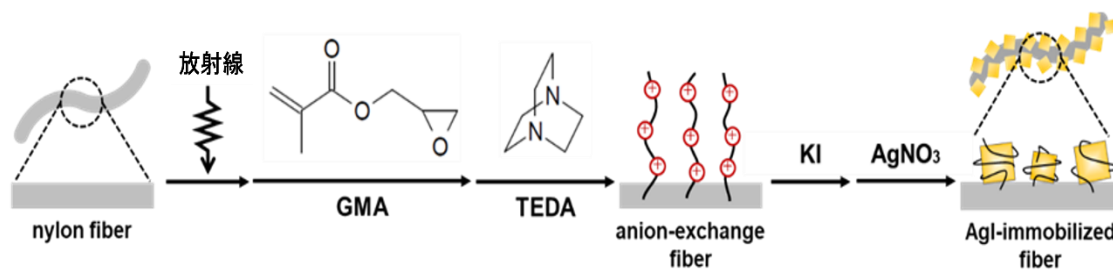


Fig.1

Immobilization of silver iodide onto anion-exchange fiber
prepared by radiation-induced graft polymerization

3) 結果と考察

AgI 存在下で

の水の凍結 AgI 固定繊維の存在と非存在下での純水の水温の変化を比較した (Fig.2)。横軸は冷却開始からの経過時間、縦軸は試験管内の水温である。三角のプロットで示す純水のみの場合、水温が下がるとともに過冷却が進み、 -4°C まで凍結しなかった。一方、丸のプロットで示すヨウ化銀固定繊維の存在下では、 -2.2°C で過冷却が解消され、凝固熱の発生に伴い、試験管内の温度は純水の凝固点である 0°C まで上昇した。5 分間程度、 0°C を保った後は冷却が進み、設定温度の -4°C に達した。なお、凍結前の曲線の傾きに対応する水の比熱は、凍結後の曲線の傾きに対応する氷の比熱に比べて、およそ 2 倍大きいこともわかった。これらの結果から、水中で AgI 固定繊維の過冷却抑制能が示された。

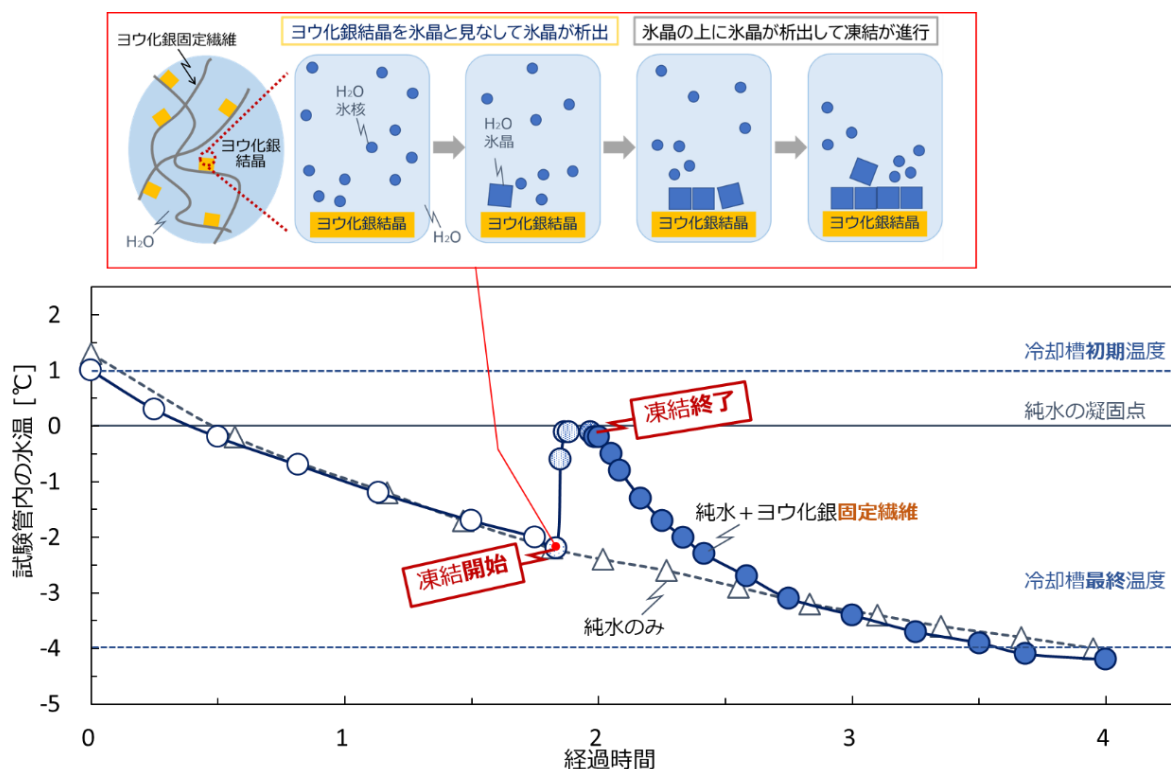


Fig.2 Time courses of freezing of water in the presence of AgI-immobilized fiber

AgI 存在下での水、半重水、および重水の凍結

純水と重水(99.9 %)を使って、AgI 存在下で水と重水の凍結を観察した (Fig.3)。図左の「AgI 非存在下」では重水、半重水、純水はこの温度範囲 (-3 °C~+3 °C) で凍結しなかったのに対して、図右の「AgI 存在下」では水温を+3 °Cから低下させていくと、重水、半重水、純水という凝固点の高い順に凍結した。AgI 固定繊維を使って同様な過冷却抑制効果が得られることを次年度以降に確認する予定である。

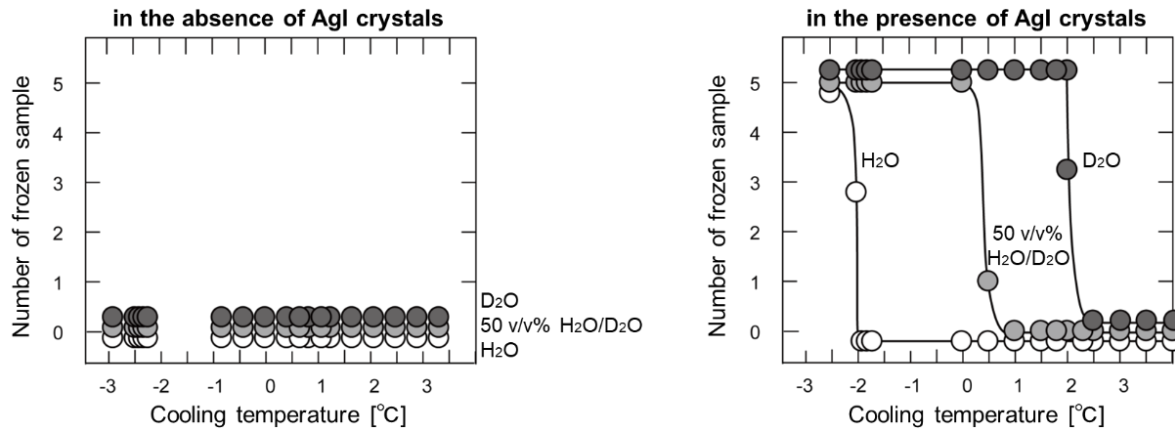


Fig. 3 Freezing behavior of pure water, semi-heavy water, and heavy water in the absence or presence of AgI and AgI-immobilized fiber

AgI 固定繊維の物性 グラフト鎖相内で沈殿生成させた AgI は液中へ欠落することはなかった。これは、正電荷をもつグラフト鎖相内で難溶性塩の微結晶を沈殿生成させると、表面に負電荷をもつ微結晶がグラフト鎖との静電相互作用によって絡まって固定されるためである²⁾。

2. 2 ウイルス捕捉のためのポリフェノール固定繊維の作製

1) 研究の目的

新型コロナウイルスは、エンベロープ（外被膜）とその上にコロナ（王冠）状の突起タンパク質をもつ、直径が 100 nm の球状の粒子である。植物ポリフェノールに属する柿タンニンが突起タンパク質に結合する、そしてヨウ素 (I_2) がエンベロープを構成する脂質二重膜を破壊する能力があることに本研究は注目する。これらの2つの物質を、イソギンチャクの触手のような高分子鎖の集合体（グラフト鎖相）に固定して、ウイルスを多層で、すなわち三次元で捕捉する材料を本研究では作製する(Fig.4)。

柿タンニンは、植物ポリフェノールに属し、Fig.5 に示す4種類のカテキンの重合体（平均分子量 11 kDa）である。Kamimoto ら³⁾や Ueda ら⁴⁾は、柿タンニンがタンパク質との凝集作用によってウイルスの活性を著しく低減させることを、ノロウイルスやインフルエンザウイルスを使って実証している。

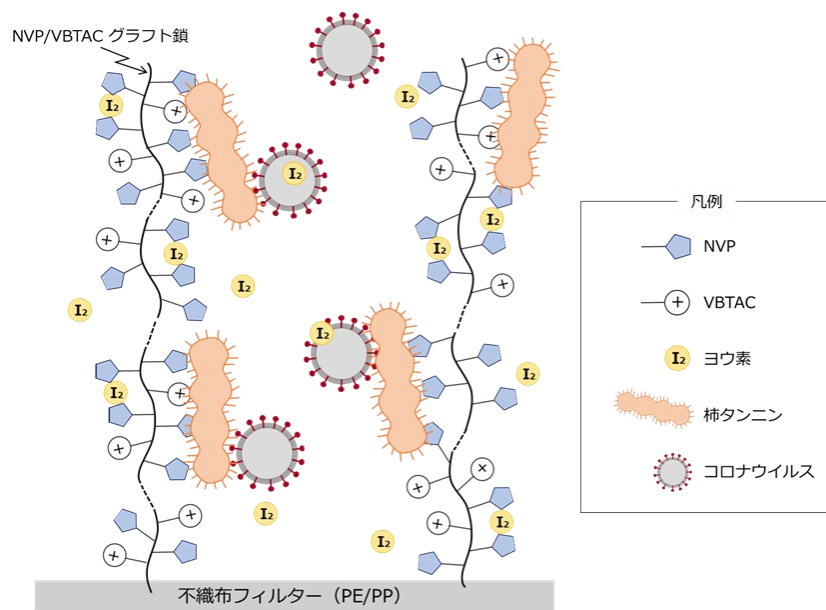
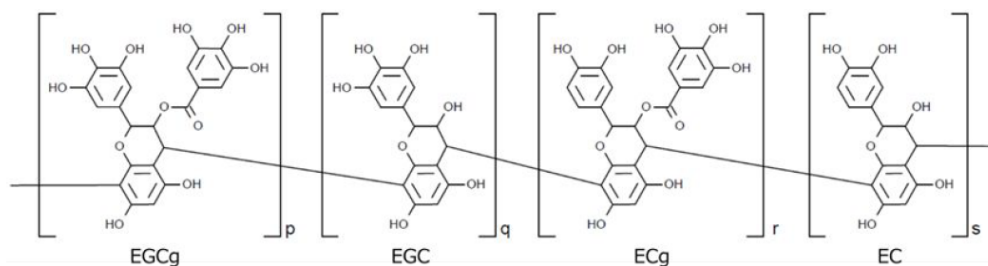


Fig.4 Proposed structure of persimmon tannin/iodide-immobilized nonwoven fabric capable of capturing virus



フラバン骨格をもつエピカテキン (EC) 、エピガロカテキン (EGC) 、エピカテキンガレート (ECg) 、そしてエピガロカテキンガレート (EGCg) の縮合したポリマーが柿タンニンである。

Fig.5 Chemical structure of persimmon tannin

2) 実験方法

茶カテキン、柿タンニン、タンニン酸の固定 本研究では次の3種類のポリフェノールを用いた。

茶カテキン：ポリフェノン CG (三井農林㈱) ,柿タンニン：柿タンニン (㈱トミヤマ) , およびタンニン酸：タンニン酸 (米山薬品工業㈱)。

不織布へのポリフェノール (ここでは、柿タンニン) の固定の経路を Fig/6 に示す。まず、放射線グラフト重合を適用して、陰イオン交換基をもつビニルモノマー (VBTAC) とピロリドン構造をもつビニルモノマー (NVP) を不織布に共グラフト重合させた。得られた VBTAC-NVP グラフト不織布を、それぞれ、茶カテキン、柿タンニンおよびタンニン酸水溶液に室温で1時間浸漬させた。浸漬後、純水で洗浄し、室温で乾燥させた。重量増加量から、含有率 (wt%) を算出した。得られた不織布をポリフェノール (茶カテキン、柿タンニンおよびタンニン酸) 不織布と名付けた。

溶出試験 茶カテキン、柿タンニンおよびタンニン酸を固定した不織布をメタノールに室温で2時間浸漬させた。ポリフェノールの溶出挙動を不織布の色の变化から観察した。

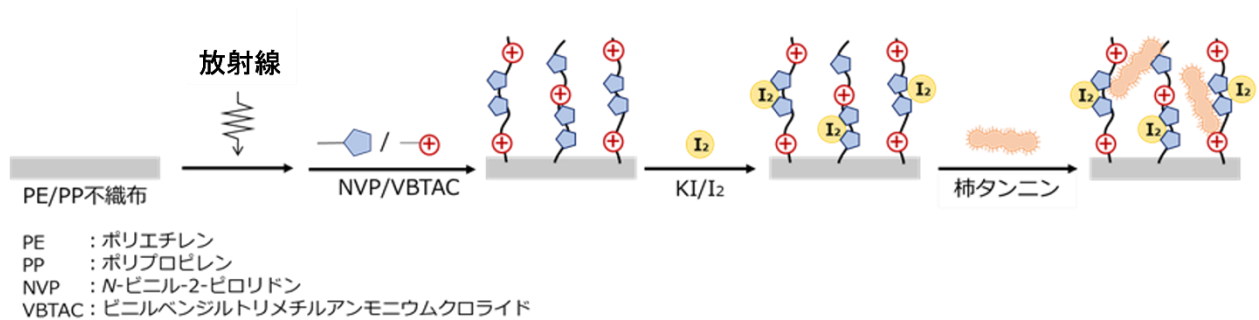


Fig. 6 Immobilization of persimmon tannin onto nonwoven fabric

3) 結果と考察

不織布のポリフェノール含有率 VBTAC-NVP 不織布への茶カテキン、柿タンニンおよびタンニン酸の含有率は、それぞれ4、2および3 wt%であった。基材不織布では、有意な重量増加はなく、不織布の色も変わらなかった。VBTAC-NVP 不織布にポリフェノールが固定される理由として、NVPのケトン基 ($-C=O$) とポリフェノールに多く含まれるヒドロキシル基 ($-OH$) が、グラフト鎖中の多点で水素結合していることが推察される。また、VBTACがプラスの荷電をもつので、マイナスの荷電を持つポリフェノールとの静電相互作用も考えられる。不織布に固定されたポリフェノールがウイルスの表面で作用して抗ウイルス効果が得られることを次年度以降に調べる予定である。

アルコール浸漬での安定性 メタノール浸漬後のポリフェノール固定不織布を Fig.7 に示す。色が抜けるという明らかな溶出は観察されなかった。



Fig. 7 Change of color after immersion of polyphenol-immobilized nonwoven fabrics in methanol

引用文献

- 1) 村上正隆, エアロゾル研究, **30**, 5-13(2015).
- 2) S. Goto et al., *J. Nucl. Sci. Technol.*, **53**, 1251-1255(2016).
- 3) Kamimoto ら, *J. Food Sci.*, **79**, M941-M946(2014).
- 4) Ueda ら, *PLoS One*, **8**, e55343(2013).

3. 共同研究者

有光 晃二（理工総研・客員上級研究員），小林 慶規（理工総研・客員上級研究員）
斎藤 恭一（理工総研・客員上級研究員），大山 智子（理工総研・招聘研究員）
長澤 尚胤（理工総研・招聘研究員）

4. 研究業績

4.1 学術論文

- ・ K. Saito, Preparation of polymeric adsorbents by radiation-induced graft polymerization, Salt & Seawater Sci. Tech., **1**, 23-28(2021).
- ・ T. Nagatani, T. Sasaki, K. Saito, Preparation of crosslinked cation-exchange membranes by sulfonation of polymer chains cografted with St and CMS, Salt & Seawater Sci. Tech., **2**, 22-28(2022).

4.2 総説・著書

なし

4.3 招待講演

なし

4.4 受賞・表彰

なし

4.5 学会および社会的活動

日本放射線化学会や日本アイソトープ協会, 日本加速器学会等の活動を通じ、本プロジェクトの成果を種々の場で発信するとともに、実用に際する共同研究も視野に入れた活動を強化する。

5. 研究活動の課題と展望

今年度は電子線グラフト重合に限らず γ 線等の放射線を用いたグラフト重合システムについて検討した結果を中心にまとめた。これは将来の電子線グラフト重合法の適用範囲を広げることを意図しており、来年度以降も電子線と γ 線の特徴を活かした開発を実施し、実用化技術への橋渡しを実施する。