

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（出発材料）に電子線を照射してラジカルをつくり、そのラジカルを開始点としてモノマーのラジカル重合によって高分子鎖を接ぎ木（グラフト）する。付与された高分子鎖はグラフト鎖と呼ばれる。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、出発材料として市販のナイロン繊維を採用し、有害物質やウイルスの捕捉に適した官能基（化学構造）をグラフト鎖に固定した。また、実用規模でのグラフト重合を実施した。本研究で作製する材料は、(1)水中の有害な物質（例えば、放射性ストロンチウム、ホウ素、有機フッ素化合物）を除去するための繊維状吸着材および(2)ウイルスを捕捉するための繊維である。

2. 主な研究成果

2.1 水中の有害な物質を除去するための繊維状吸着材の作製

1) 研究の目的

水中に溶存する有害物質を除去したいという要請が多い。例を3つ挙げると、まず、東京電力福島第一原子力発電所（福島第一原発）でのメルトダウン事故に伴って発生した汚染水中には、セシウム-137やストロンチウム-90で代表される63種類の放射性核種が溶存している^{1,2)}。海洋へ放出する前に、これらの濃度を規制値未満まで低減させる必要がある。つぎに、産業廃棄物の最終処分場から排出される浸出液中には、ホウ素や有機フッ素化合物が含まれる。河川へ放流する前に、これらの濃度を規制値未満まで低減させることが要請される。

液中に低濃度で溶存する物質を除去する方法として、選択性の高い吸着材を使った吸着法が有効である。放射性ストロンチウムイオン (Sr^{2+}) がヒトの体内に入ると、骨を構成するカルシウムと置換して骨に結合するため、放射線が周辺組織をガン化させる可能性が高くなる。ストロンチウムイオンの捕捉にはイミノジ酢酸 (IDA) 基というキレート形成基が有効である。つぎに、耐熱ガラスの成分として使用されているホウ素 (B) は、河川水から水道水に移行すると、ヒトの健康を害するという懸念がある。ホウ素の捕捉にはN-メチルグルカミン (NMG) という化学構造が有効であると報告されてきた³⁾。

耐熱性や耐薬品性に優れた界面活性剤として利用されてきた有機フッ素化合物 (PFAS) は、化学変化しにくく、環境や生物に残留・蓄積する物質として警告が发せられている。特に、PFOS (ペルフルオロオクタンスルホン酸, $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3\text{H}$) や PFOA (ペルフルオロオクタンスルホン酸, $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COOH}$) が着目されている。3M社が2025年末までに全PFASの製造から撤退することを2022年に発表している。PFASの捕捉には疎水性吸着材が有効であり、現在、活性炭が利用されている。

有害物質の除去をめざして、それぞれの対象物質に対して選択性の高い高分子吸着材を作製する。電子線グラフト重合法によって、エポキシ基をもつグラフト鎖を繊維に付与し、エポキシ基に適切な試薬

を付加させて、さまざまな化学構造を固定した繊維状吸着材（吸着繊維）を作製できる。直径の小さい吸着繊維の使用によって有害物質の高速除去を実現できる。本研究では、ストロンチウム、ホウ素、および PFOA の捕捉をめざした吸着繊維を作製する。また、ストロンチウム除去用吸着繊維はカートリッジフィルターに成型し、福島第一原発の除染現場に提供する。

2) 実験方法

キレート形成基の導入 繊維へのキレート形成基の導入経路を **Fig. 1-1** に示す。出発材料として市販のナイロン繊維（繊維径 50 μm ）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、エポキシ基を有するビニルモノマー（グリシジルメタクリレート、GMA）をグラフト重合し、GMA グラフト鎖を付与した。まず、アルカリ土類金属に属する Sr の陽イオンである Sr^{2+} を捕捉するために、IDA 基をグラフト鎖に導入した (**Fig. 1-1 (a)**)。つぎに、半金属に属する B を捕捉するために、NMG をグラフト鎖に固定した (**Fig. 1-1 (b)**)。作製経路での工程間の重量増加から官能基密度を算出した。さらに、90 kg 規模の反応装置を使って、グラフト重合に続く官能基導入の反応を実施してポビン（内径約 3 cm、外径約 15 cm、高さ 12 cm）を得た。ポビンから IDA キレート繊維を引き出してプラスチック製芯材に巻き、カートリッジフィルターを製作した。

疎水性基の固定 有機フッ素化合物の代表例である PFOA は炭素数が 8 で、アルキル基のすべての水素がフッ素に入れ替わり、末端にカルボキシル基が存在する。この化合物に親和性を示す構造として、疎水性基と正荷電基の併せもつドデシルアミノ基 ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_2$) が候補である。そこで、GMA グラフト鎖内のエポキシ基にドデシルアミンを付加させた (**Fig. 1-1 (c)**)。ここでも、重量増加から官能基密度を算出した。

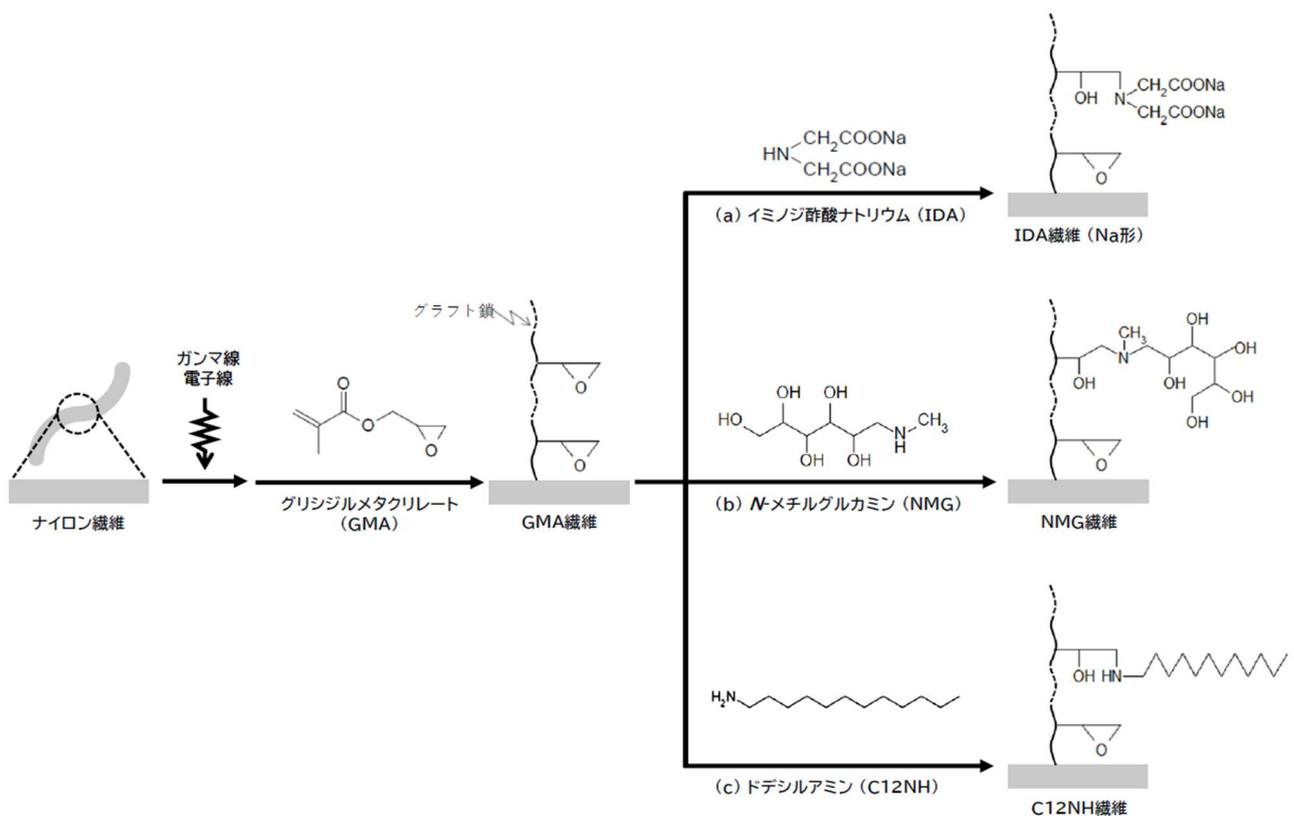


Fig. 1-1 Immobilization of chelate-forming groups and hydrophobic ligand onto nylon fiber by radiation-induced graft polymerization

3) 結果と考察

繊維状吸着材の官能基密度 NMG キレート繊維の作製経路 (**Fig. 1-1(b)**) でのグラフト鎖中のエポキシ基から NMG への転化反応での NMG 固定密度と反応時間との関係を **Fig. 1-2** に示す。反応温度 80°C, 反応時間 3 ~ 5 時間で, NMG 固定密度は吸着繊維 1 グラム当たり 1.0 mmol で一定となった。この数値は市販のビーズ状樹脂の官能基密度と同程度である。繊維状吸着材であるためにビーズ状キレート樹脂に比べてホウ素の高速除去を期待できる。同様に, IDA 固定密度およびドデシルアミン固定密度は, それぞれ 1.2 および 1.1 mmol/g となった。それぞれ Sr²⁺ および PFOA の高速除去を期待できる。

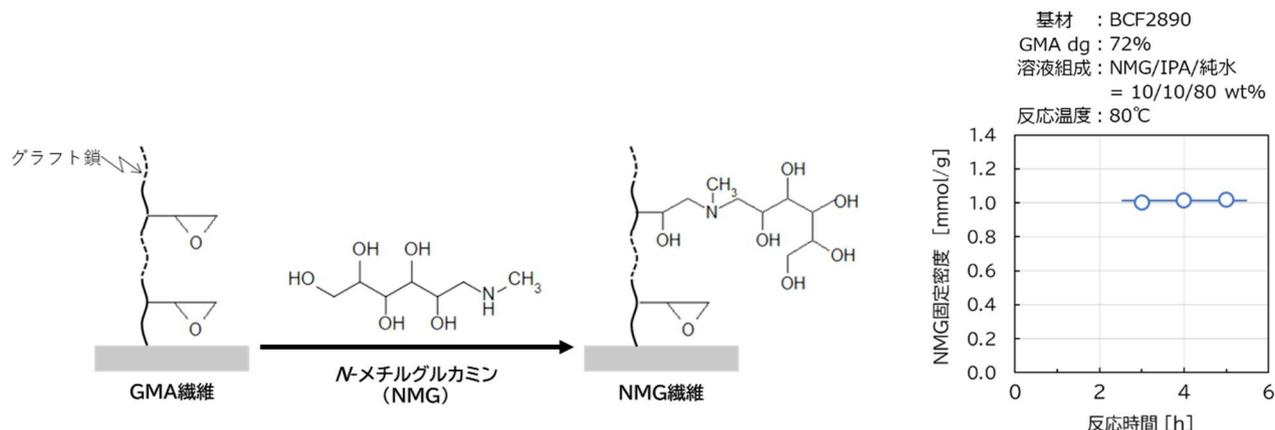


Fig.1-2 Time course of molar conversion of epoxy group into chelate-forming group

キレート繊維の大量製造とカートリッジフィルターへの成型 1 個 1 kg のナイロン繊維製ポビンを 90 個充填できる大型反応器 (**Fig. 1-3(a)**) を利用して, GMA グラフト重合とそれに続く IDA 基導入を実施した。得られた IDA キレート繊維のポビンから製作したカートリッジフィルター (直径 35 mm, 外径 70 mm, 長さ 25 cm) を **Fig. 1-3(b)** に示す。これを直列に 3 本つなげたカートリッジフィルター複数本を充填した装置が福島第一原発のサブドレン水の放射性 Sr の除去に利用されている。ここで, サブドレン水は山側から海側に向かって流れている地下水を原子力建屋に流入する前に汲み上げた水を指す。

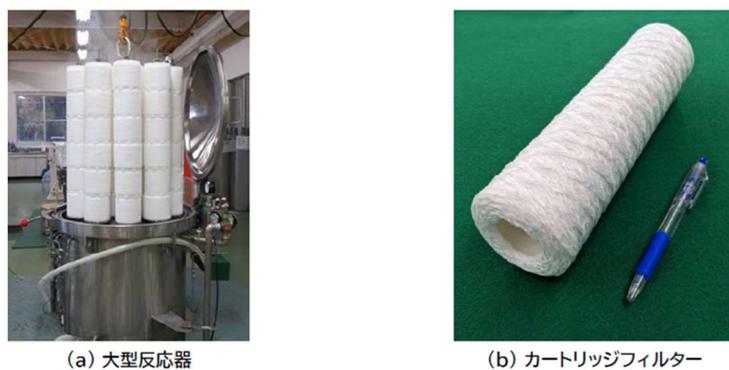


Fig. 1-3 Large-scale reactor and wound cartridge filter

引用文献

- 1) 後藤聖太, 斎藤恭一, *RADIOISOTOPES*, **65**, 7-14(2016).
- 2) 後藤駿一, 斎藤恭一, *RADIOISOTOPES*, **65**, 15-22(2016).
- 3) 池田浩輔ら, *日本イオン交換学会誌*, **22**, 81-86(2011).

2. 2 ウイルス捕捉のための繊維の作製

1) 研究の目的

繊維に付与したグラフト鎖がインゲンチャクの触手のような高分子鎖の集合体を形成することに着目し、本研究ではウイルスを三次元で捕捉する繊維を作製する。ウイルスと相互作用して捕捉する化学構造として柿タンニンとタンニン酸を選び、グラフト鎖に固定した。柿タンニンは植物ポリフェノールに属し、4種類のカテキンの重合体（平均分子量 11 kDa）である。Kamimoto¹⁾やUeda²⁾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。一方、タンニン酸（Fig. 2-1(a)）は1分子の中に25個のフェノール性水酸基をもっている。比較のため、抗菌性を示す物質として報告されているベンジル構造に結合した4級アンモニウム塩基を有するビニルモノマー（ビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロライド, VBTAC）（Fig. 2-(b)）をグラフト重合した繊維を作製し、引き続き、タンニン酸を固定した。

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。試験費用の点から、新型コロナウイルスを使った実験は困難であるので、同様の構造をもつインフルエンザウイルスを使って実施した。本研究で作製した繊維の抗ウイルス活性は、JIS L 1922「繊維製品の抗ウイルス性試験方法」に準じて評価した。

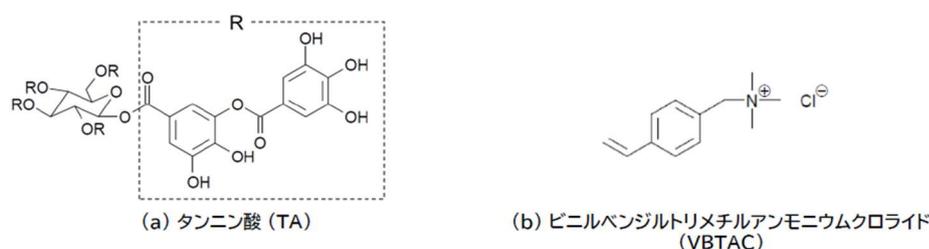


Fig. 2-1 Chemical structures of tannic acid and VBTAC

2) 実験方法

柿タンニンおよびタンニン酸の固定 出発繊維として市販のナイロン繊維（東レ製）（繊維 a と略記）を採用した。この繊維から次の6種類の繊維（繊維 b～繊維 g）を作製した（Fig. 2-2）。まず、出発繊維に柿タンニン（PT と略記）またはタンニン酸（TA と略記）水溶液に浸して得た繊維（それぞれ繊維 b または繊維 c）。つぎに、放射線グラフト重合法によってグリシジルメタクリレート（GMA）をグラフト重合した繊維（繊維 d）に PT または TA を固定した繊維（それぞれ繊維 e と繊維 f）。さらに、同様に、VBTAC と *N*-ビニルピロリドン（NVP）を共グラフト重合した繊維に TA を固定した繊維（繊維 g）。上記のさまざまな反応に伴う繊維の重量増加量から繊維中の PT や TA の含有率を算出した。

抗ウイルス活性の評価 上記7種類の繊維のそれぞれの抗ウイルス活性を次の4つの手順で調べた。(1)宿主細胞（イヌ腎臓由来細胞）にウイルス（A型インフルエンザウイルス）を感染させ、培養後、遠心分離によって細胞残渣を除去して、ウイルス懸濁液を得た。(2)滅菌蒸留水を用いて10倍希釈した試験ウイルス懸濁液を0.2 mLを繊維0.4 gに接種し、25°Cで2時間作用させた。(3)洗い出し液20 mLを加えて、繊維からウイルスを洗い出した。(4)洗い出し液中のウイルスを宿主細胞に感染させることによって、変形して白くなった細胞（ブランクと呼ぶ）を数えた。

抗ウイルス活性値 (Mv) を次式から算出した。

$$Mv = \log (Va/Vc)$$

ここで、Va および Vc は、それぞれ標準布 (S) および繊維のウイルス感染価 [PFU/vial]である。

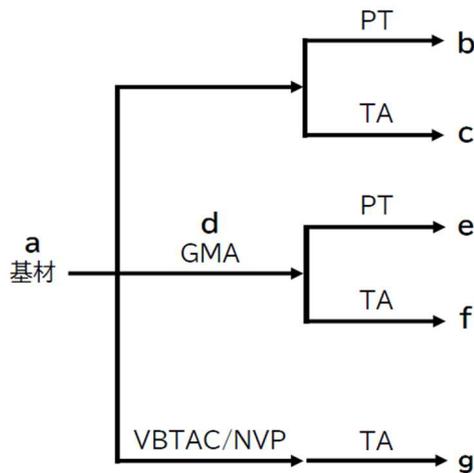


Fig. 2-2 Immobilization of various ligands onto nylon fiber

3) 結果と考察

繊維の物性 得られた繊維の PT または TA の含有率を **Table 2-1** に示す。

Table 2-1 Properties of PT- and TA-immobilized fiber

Fiber	Scheme	PT or TA content [%]
S	standard cloth	—
a	starting fiber	—
b	a + PT	0.6
c	a + TA	16.3
d	GMA-grafted fiber	—
e	d + PT	1.8
f	d + TA	19.2
g	VBTAC/NVP-grafted fiber + TA	17.9

抗ウイルス活性 出発繊維 (繊維 a) および作製した繊維 (繊維 b~繊維 g) のウイルス感染価と抗ウイルス活性値 (Mv) を **Table 2-2** に示す。表中で繊維 S とは標準布を表す。抗ウイルス活性値が大きいほど、その繊維の抗ウイルス作用が強いことを意味する。例えば、抗ウイルス活性値が 4 の場合、ウイルスによって感染する細胞の数が 1 万分の 1 に減少したことに相当する。この表から、

(1) タンニン酸 (TA) を固定した繊維のうち、繊維 c と繊維 f は抗ウイルス活性を示さない。

(2) 柿タンニン (PT) を固定した繊維 (繊維 b と繊維 e) も抗ウイルス活性を示さない。

(3) VBTAC/NVP グラフト繊維に TA を固定した繊維は抗ウイルス活性値が 4 を超えた。4 級アンモニウム塩基をもつグラフト鎖が正電荷をもつので、互いの静電的反発力でグラフト鎖が伸長し、それによってウイルスのグラフト鎖への接近やグラフト鎖相への侵入が促されると推察される。今後、VBTAC だけでなく、グラフト鎖が伸長する構造を繊維上に作製し、調査する予定である。

Table 2-2 Virus-inactivation values (Mv) for various kinds of fibers

Fiber	log PFU/vial	Mv
S	6.62	—
a	5.98	0.6
b	6.43	0.2
c	6.53	0.1
d	6.36	0.3
e	6.48	0.1
f	6.53	0.1
g	<2.30	>4.3

引用文献

- 1) Kamimoto ら, *J. Food Sci.*, **79**, M941-M946(2014).
- 2) 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

- H. Kambara, T. Sugo, M. Washio, K. Saito, submitted to RADIOISOTOPES.
- “Development of ionic polymer metal composite actuator by EB graft-polymerization”, Ayana Terui, Rei Takenaka, Daiki Kawaguchi, Ayano Mino, Yuka Nakazawa, Haruna Endo, Kota Iga, Masakazu Washio, Akihiro Oshima, *Radiation Physics and Chemistry* 213 (2023) 111258, <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2023.111258>
- “Free volume study of sulfonated FEP proton exchange membrane”, Toshitaka Oka, Akihiro Oshima, Masakazu Washio, *Radiation Physics and Chemistry* 215 (2024) 111364, <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2023.111364>

4.2 総説・著書

- 斎藤恭一, トコトンやさしい吸着の本, 日刊工業新聞社 (2022).
- 斎藤恭一, . 身のまわりの水のはなし, 朝倉書店 (2022)

4.3 受賞・表彰

なし

4.4 学会および社会的活動

日本アイソトープ協会, 日本放射線化学会の活動を通じ, 本プロジェクトの成果をさまざまな場

で発信するとともに、実用をめざした活動を強化する。

5. 研究活動の課題と展望

イオンビームや種々のエネルギーの電子線、さらには制御された（空間的,時間的に）X線などを用いることで、微細構造をもつさまざまな機能材料の創製について大きな期待がもたれている。