

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 27 年 6 月 16 日現在

機関番号：82110

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24510132

研究課題名(和文)量子ビームを利用した高分子微小ゲルとナノコンポジット材料の創製

研究課題名(英文)Preparation of polymeric microgel and nanocomposite materials with radiation treatment

研究代表者

長澤 尚胤(NAGASAWA, NAOTSUGU)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 量子ビーム応用研究センター・研究副主幹

研究者番号：00370437

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,300,000円

研究成果の概要(和文)：環境に負荷を与えない天然高分子やバイオプラスチックを原料として、 $\gamma$ 線や電子線といった量子ビームの照射により分子間で橋かけ(架橋)反応を利用した微小ゲルや表面グラフト重合技術を利用した表面改質ゲルを作製出来ることを見出した。得られた微小ゲルのバイオプラスチックへの均一なナノ分散を行うことにより、地球環境保全のために、汎用しやすい耐熱性、機械的特性の優れた新しい生分解性ナノコンポジット材料を創製した。

研究成果の概要(英文)：Natural polymers and bioplastics as starting material, for example, using a cross-linking reaction induced by the irradiation of the quantum beam such as  $\gamma$  rays or electron beams, could be prepared in the microgel. Furthermore, the surface of the obtained micro-gels, can be improved by radiation-induced graft polymerization. By performing the uniformly dispersed in the bioplastic the surface-modified microgels, it could be produced nano-composite polymeric material which does not thermally deformed.

研究分野：放射線高分子化学

キーワード：量子ビーム 多糖類 バイオプラスチック 橋かけ 微小ゲル コンポジット

### 1. 研究開始当初の背景

高分子微小ゲルは多様な内部構造と表面構造を有し、粒径を広範囲に調製できるなどの理由から、応用に適した性能や機能を有するナノスフェア、ミセル、ゲル粒子などが調製され、一般工業、医療分野での研究開発が盛んに行われている。特に環境負荷低減や生体適合性等の理由から天然物由来の材料を素材した粒子の開発が盛んに行われている。このような微小ゲルの利用をさらに発展させるために、粒子の物理化学的な機能と粒子構造の相互関係を明らかにする必要があり、微小ゲルの効率的な調製方法が望まれている。効率的に微小ゲルを調製するための方法の一つとして、放射線橋かけ法は有効な手法であると考えられている。

約 40 年来、放射線化学分野で放射線分解型高分子として分類されてきたのでほとんど研究例がない天然物由来の高分子を原料として、申請者らが、カルボキシメチルセルロース水溶液に物理ゲルが生成しない濃度の塩化カルシウム ( $\text{CaCl}_2$ ) を添加し、線を照射すると、線量の増加と共に動的粘弾性の弾性率が増加し、100 ~ 500 ナノメートルサイズのゲルが生成され、照射前のカルボキシメチルセルロース初期濃度、 $\text{CaCl}_2$  添加量と粒径サイズとの関係について知見を得ている。

一方、高分子材料の高機能化・高性能化技術において、せん断混練り機を用いた高分子高分子ブレンド技術により、マトリックス高分子にブレンド高分子がナノサイズで分散していることから単独の高分子材料を超越する物性を有した超機能性高分子コンポジット材料の研究開発が行われている。しかし、高分子の分子構造と分散性の関係、ナノコンポジット材料の構造と物性との関連性について明らかにされておらず、また、ナノ分散するブレンド高分子素材として微小ゲルを利用した例は皆無である。

### 2. 研究の目的

石油合成系高分子の利用・廃棄による環境破壊という負の側面に対処すべく環境に負荷を与えない天然高分子やバイオプラスチックの利用が期待されるが、汎用高分子と比較して諸物性が劣っている点がある。線や電子線といった量子ビームの照射による分子間で橋かけ(架橋)反応や表面グラフト重合技術を利用した微小ゲル作製並びに得られた微小ゲルのバイオプラスチックへの均一なナノ分散を行うことにより、地球環境保全のために、汎用しやすい耐熱性、機械的特性の優れた新しい生分解性ナノコンポジット材料を創製する。

### 3. 研究の方法

カルボキシメチルセルロースの微小ゲル作製技術の最適化について検討する。詳細には金属塩として塩化ナトリウムを添加した錯体・コロイド系を添加したエマルジョン系

に調製し、線を照射する。水溶液中での高分子の立体構造を制御することにより得られた微小ゲルの特性について、照射前後の動的粘弾性変化や、動的光散乱法を利用した照射前後の粒径変化を観測した。

また、ポリ乳酸の放射線橋かけ技術を応用して微小ゲル作製技術を検討する。詳細には架橋助剤としてトリアリルイソシアヌレート (TAIC) を添加して調製したポリ乳酸クロロホルム溶液系や架橋助剤と界面活性剤を添加したエマルジョン系に調製し、線を照射し、上記での粒径測定を行った。

また、微小ゲルのブレンド基材の候補としてヒマシ油由来のポリアミド 11 やポリブチレンテレフタレートアジペート共重合体に電子線照射を行い、TAIC の有無による橋かけ挙動について、照射した試料を 40 で真空乾燥した後、一定量を秤量してギ酸溶液に 48 時間浸漬した。その不溶分を乾燥して、下記の式よりゲル分率を算出した。

ゲル分率 (%) = 乾燥不溶分 (ゲル) [g] / 乾燥照射試料 [g] × 100

熱特性について熱機械測定や示差走査熱量計測定により評価した。

放射線架橋ポリ乳酸に添加した微小ゲルの保持性を検討するため、アセチル化モノグリセライド系の可塑剤に 80 で浸漬し、弾力性架橋ポリ乳酸を作製し、その可塑剤の保持性について 100 の恒温槽における試料重量の経時変化を評価した。

上記で得られた微小ゲルの表面をスチレンモノマーによりグラフト重合により改質技術検討を行った。ゲルを 1% スチレン/メタノール水溶液に浸漬して線を照射して、グラフト化処理を行った。

また、イオンビームを利用した微小構造体創製の可能性を確認するため、共同研究先の協力を得てポリ乳酸に Ga の集束イオンビームによる照射効果について検討した。

### 4. 研究成果

微小なゲルを作製する技術を最適化するため、カルボキシメチルセルロース水溶液に、物理架橋しない濃度の塩化ナトリウムを添加して錯体・コロイド系に調製し、線を照射した。微小なゲルのサイズは、試料や添加塩の濃度や線量の変化によって 200 nm から 5 μm サイズの微小なゲルに作製することができると共に、透析膜による脱塩処理を行っても、架橋構造導入を確認できたことから、塩添加による溶液中での初期立体構造の違いとゲル形成との関係性がわかってきた。

また、可塑剤等の添加したポリ乳酸の放射線架橋において、架橋効率が高くなることを見出し、分子鎖の運動性が架橋に関与していることから、ポリ乳酸と 0.1% の架橋剤を含んだクロロホルム溶液を界面活性剤入りの水と懸濁した溶液に線を照射して微小ゲル作製技術を検討した結果、10 μm サイズの微小体を作製できた。膜で分離することで、500

nmから5 μmサイズの微小体であることを確認でき、得られた微小体は凝集体と存在し、ゲル形成からの時間経過に伴い、凝集・沈殿する系であることがわかった。

ポリアミド 11 のゲル分率は、線量と橋かけ剤である TAIC 添加量の増加と共に増加した。TAIC 無添加の系では、ゲル分率が 200 kGy で 9.7%、750 kGy 以上から約 76.2%に飽和するのに対し、3phr の TAIC を添加した系では、10 kGy で 85%に達する。熱機械特性測定において未橋かけのポリアミド 11 は融点 185 で伸びきるのに対して、橋かけポリアミド 11 はゲル分率の増加とともに融点での形状変化が小さくなり、ゲル分率 80%以上では融点以上の 200 でも形状変化がほとんど無いことがわかった。TAIC を添加して電子線を

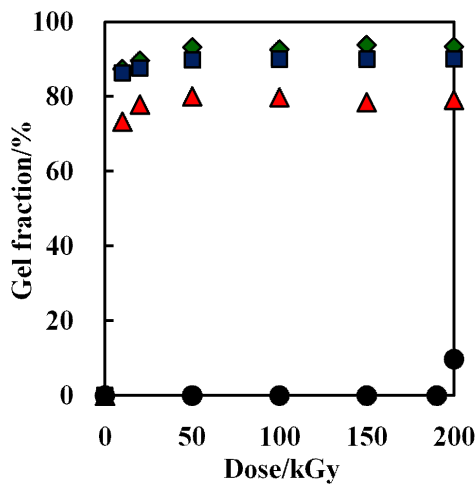


Fig. 1 Crosslinking behavior of PA11 by EB irradiation with and without TAIC ( :0%, :1%, :3%, :5%)

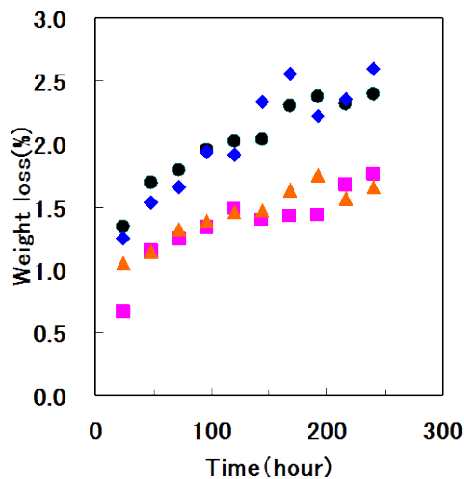


Fig. 2 Enzymatic degradation profiles of PBTA films in the aqueous solution of Lipase AK at 55 °C and pH 7.0. ■:0 kGy, ▲:200 kGy □:500 kGy ◆:700 kGy

10 から 200 kGy の範囲で照射した。3%の TAIC を添加した系のゲル分率が無添加の系と比較して高く、効果的に橋かけ構造が導入されることがわかった。橋かけしたポリブチレンテレフタレートアジペート共重合体は融点である 115 以上の高温で形状を保持すると共に、酵素分解では未橋かけのポリブチレンテレフタレートアジペート共重合体とほぼ同等の生分解性を有した。

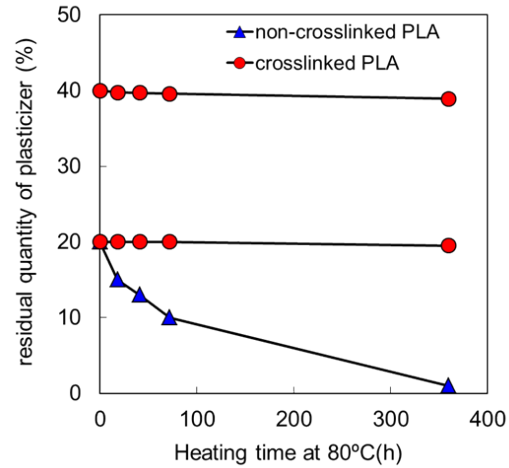


Fig. 3 Plasticized behavior of crosslinked PLLA after heated for one week at 80 °C

約 500 nm サイズを有するカルボキシメチルセルロースゲル基材をスチレン/メタノール溶液に浸漬して 10 kGy 線照射を行った結果、1 μm から数十 μm サイズのグラフト化ゲルを得た。そのゲルをポリアミド 11/ヘキサフロロイソプロピルアルコール溶液に混合してキャストフィルムを作製したが、未改質と比べ相溶性が改善できたものの、脆く白濁化したフィルムであった。

可塑剤を添加してポリ乳酸を放射線橋かけさせると、20 kGy の照射でゲル分率が 80% から 90%に向上することがわかった。伸びが数%から 70%まで向上するほど柔軟性が改善され、さらに 80 で一週間加熱しても可塑剤が染み出さないために、透明性及び柔軟性を保持していた。可塑剤の保持量を 35%以上にするとうもろ弾性を発現することも見出した。

イオンビームによりポリ乳酸シートや薄膜の表面にサブミクロンサイズの凸凹構造を集束イオンビーム処理により加工できることを見出した。

以上のことから、量子ビームを駆使して、高分子試料や添加剤の濃度、線量を変化することにより、環境にやさしい微小構造体や橋かけ材料を作製できることがわかった。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

T. Oyama, T. Hinata, N. Nagasawa, A. Oshima, M. Washio, S. Tagawa, and M.

Taguchi, " Micro/nanofabrication of poly(L-lactic acid) using focused ion beam direct etching. " Applied Physics Letters 査読有, 103, 163105 (2013) , DOI:10.1063/1.4825277

〔学会発表〕(計 4件)

長澤 尚胤、田子 敬典、工藤 久明、勝村 庸介、田口 光正、トリアリルイソシアヌレート存在下でのポリアミド 11 の放射線橋かけ、第 24 回日本 MRS 年次大会、平成 26 年 12 月 11 日、神奈川県横浜市、横浜情報文化センター

長澤 尚胤、金澤 進一、吉井 文男、玉田 正男、田口 光正、放射線架橋と高濃度可塑剤添加によるポリ乳酸弾性体の開発、第 23 回日本 MRS 年次大会、平成 25 年 12 月 10 日、神奈川県横浜市、横浜情報文化センター

長澤 尚胤、金澤 進一、吉井 文男、玉田 正男、田口 光正、Poly(Lactic Acid) Based Soft Material with High Content of Plasticizer Modified by Radiation-Induced Crosslinking、10th meeting of the Ionizing Radiation and Polymers symposium(IRaP2012)、平成 24 年 10 月 16 日、クラコー、ポーランド

長澤 尚胤、赤岡 昌朋、玉田 正男、三友 宏志、田口 光正、Radiation-induced crosslinking of poly(butylene adipate-co-terephthalate) 、International Union of Materials Research Societies; International Conference on Electronic Materials 2012 (IUMRS-ICEM 2012) / 第 22 回日本 MRS 学術シンポジウム、平成 24 年 9 月 24 日、神奈川県横浜市、パシフィコ横浜

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0件)

取得状況(計 0件)

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1)研究代表者

長澤 尚胤 (NAGASAWA NAOTSUGU)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 量子ビーム応用研究センター・研究副主幹

研究者番号：00370437