

イオン液体を放射線化学反応に利用した新規機能性天然高分子材料の開発

国立研究開発法人 量子科学技術研究開発機構 量子ビーム科学部門 先端機能材料研究部
木村 敦*

A composite gel material of natural polysaccharides was produced by combining an ionic liquid and an irradiation method to improve their yield and physical properties. Mixture of cellulose and chitosan at 5 wt.% each in an ionic liquid containing of a water content of 26 wt.% was irradiated with gamma rays to obtain a radiation-crosslinked composite gel in a high yield of 80 % more. Swelling ratio, elastic modulus, heat resistance, and biodegradability of the composite gel were comparable to the values for practical use of bioelectrodes. Furthermore, it was found that the curvature of the composite gel toward the applied voltage was $0.09 \text{ m}^{-1} \text{ V}^{-1}$, which was close to the value of an ion gel actuator ($0.1 \text{ m}^{-1} \text{ V}^{-1}$).

Keywords: ionic liquid, natural polysaccharide, radiation crosslinking, hybrid gel, actuator

1 はじめに

2020年12月13日に、「イオン液体を放射線化学反応に利用した新規機能性天然高分子材料の開発」と題した過去10年間の研究成果を対象に、日本放射線化学会より放射線化学賞を受賞いたしました。賞選考委員の先生方、本学会会長であられる平出哲也先生、会員の皆様、本会の関係各位、推薦いただきました前川康成様に厚く御礼申し上げます。また、学生の私を放射線化学分野に導いてくださった恩師の平塚浩士先生、南波秀樹様、小嶋拓治様、田口光正様、また共同研究者の吉田陽一先生、楊金峰先生、永石隆二様、長澤尚胤様、島田明彦様、さらには量子科学技術研究

開発機構高崎量子応用研究所の各位には心より感謝の意を表します。

2 日本放射線化学会との関わり

日本放射線化学会に入会し、初めて放射線化学討論会に参加させていただいたのは、2003年群馬大学大学院修士1年の頃まで遡る。当時、日本原子力研究所高崎研究所（現、量子科学技術研究開発機構高崎量子応用研究所）の学生実習生として籍を置き、右も左もわからず研究に明け暮れていた最中に、放射線化学分野の総本山たる本会討論会に口頭で発表するということが相成った。当時所属していた研究グループでは、放射線を利用した環境汚染物質の除去技術に関する研究を行っており、2003年度の討論会では有害な汚染物質の一種である内分泌かく乱化学物質の放射線分解挙動について報告している。本稿を執筆するにあたり当時の発表原稿を読み返してみたが、稚拙な文章でありながら膨大な質問対策メモが書かれており、未熟ながら発表を全うするため必死であった様子が伺えた。その後、平塚浩士先生（現群馬大学学長）、南波秀樹様（本会顧問）、小嶋拓治様（本会顧問）、兄弟子であり現上司である田口光正様指導の下、博士課程に進む次第となった。本会討論会および本会が共催する国際学会に例年参加させていただくことで成長を重ね、無事博士号を取得するにいたった。当時の群馬大学の博士取得条件として、主著論文3報、国際学会発表のほか、専門外の新規提案研究の報告を行う必要があった。その研究提案の対象に選んだのが当時化学分野で注目を集めていた「イオン液体」である。

3 放射線還元反応場としてのイオン液体

環境において、最も有害な汚染物質群の一つに有機ハロゲン化合物があり、ダイオキシン、ポリ塩化ビフェニル (PCB)、農薬に含まれるジクロロジフェニルトリクロロエタン (DDT)、難燃剤であるヘキサブロ

Development of functional materials from natural polymer in ionic liquids by ionizing radiation
Atsushi KIMURA* (National Institutes for Quantum and Radiological Science and Technology (QST)),
〒370-1292 群馬県高崎市綿貫町 1233
E-mail: kimura.atsushi@qst.go.jp

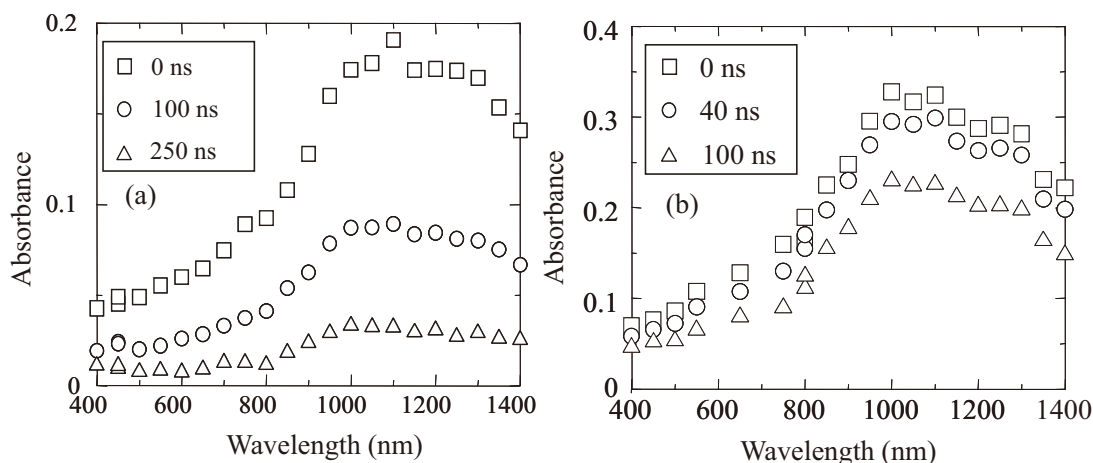


Figure 1. Transient absorption spectra of (a) diethylmethyl(2-methoxyethyl)ammonium-bis (trifluoromethylsulfonyl)imide and (b) diethylmethyl(2-methoxyethyl)ammonium-tetrafluoro-borate after the electron pulse.

モシクロドデカン (HBCD) などがあげられる。これらの物質は一般的な酸化処理法では分解が困難であったことから、我々は有機溶媒中に抽出・濃縮して放射線還元により効率的に分解処理する技術を開発していた。極めて疎水性の高い有機ハロゲン化合物を高濃度抽出するためには、溶媒も疎水性の必要がある。一方で、放射線照射によって高効率に有機物の脱ハロゲン反応を誘発するためには、有機溶媒中の溶媒和電子の収率を増大させる必要がある。極性溶媒中ではジェミニート再結合が抑制されて自由電子数が増大するため、溶媒和電子の放射線化学収率 (G 値) が大きくなる。つまり、有機ハロゲン化合物を放射線還元で効率よく処理するためには、「疎水性」でありながら「誘電率の高い」という一見相反する特性を有する有機溶媒が必要となる。この条件を満たす溶媒こそが「イオン液体」であった。

放射線化学分野では、イオン液体の化学的安定性および不揮発性を利用して、乾式再処理技術等の核燃料サイクルの溶媒への応用などが検討されている。イオン液体の放射線化学反応場としての特性を明らかにするため、イオン液体中の溶媒和電子の還元反応挙動を生成物分析 (γ ラジオリシス) と反応速度論的解析 (パルスラジオリシス) の両方の観点から研究を行う必要があった。当時、イオン液体中の溶媒和電子の挙動について最先端の研究されていた大阪大学産業科学研究所に伺い、大阪大学の吉田陽一先生、楊金峰先生、日本原子力研究開発機構の永石隆二様とともに研究を開始した^{1,2)}。イオン液体中では、イオン液体のカチオン

の化学構造により生成する溶媒和電子の生成 G 値が変化することが報告されている³⁾。また、アニオンの化学構造の異なるイオン液体中の溶媒和電子の吸収スペクトルを観測することにより (Fig. 1), 溶媒和電子の寿命が変化することを明らかにした。特に、フェニル基やカルボニル基のような溶媒和電子と反応性の高い官能基を有するカチオンおよびアニオンをイオン液体に導入すると、溶媒和電子の収率の減少および寿命の短縮に帰結した。また、イオン液体中の溶媒和電子による脱塩素反応では、有機ハロゲン化合物のハロゲンの置換位置や種類に依存することなく、その還元効率がほぼ一定となることがわかった。イオン液体中では塩素化合物の塩素基がイオン液体のカチオンとクーロン相互作用するため、塩素置換位置に依存することなく脱塩素反応が生じたと推測される。また、各イオン液体中の塩素化合物の分解 G 値は、吉田先生のグループが過去に報告していたイオン液体中の溶媒和電子の収率 G (e_{solv}^-) と一致したことから³⁾、イオン液体中では溶媒和電子による有機塩素化合物の還元が効率よく進行することが示唆された。以上より、イオン液体は優れた放射線還元反応場として、環境浄化技術等への応用が期待される。

4 放射線架橋による天然高分子の改質にイオン液体を利用

日本原子力研究開発機構の研究員としてイオン液体中の放射線還元反応場として利用する研究を続けていた最中、異動により放射線架橋反応を利用した天然高分子材料改質研究の開発に着手することとなった。当時、高分子への放射線照射効果に関する知見に乏しかった筆者であったが、これまでのイオン液体に関する知見を導入することで新規研究開発に繋げることができた。イオン液体は優れた放射線化学反応場のみならず、特異的な溶解性により難溶性天然高分子の改質にも応用可能である。

地球上で大量に生産される有用な資源循環型材料である天然多糖類は、水や有機溶媒に難溶性であるとともに反応性に乏しいため、成型加工を行うには誘導化等の前処理および架橋剤添加といった化学薬品を必要とする。天然多糖類は放射線分解型の高分子材料であるため、放射線照射法による直接的な改質は困難であった。したがって、放射線照射により天然多糖類ゲルを改質するためには、やはり化学処理により誘導体化して水や有機溶媒への溶解度を改良した天然多糖類誘導体を利用する必要があった³⁻⁷⁾。そこで筆者は、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 1-Ethyl-3-methylimidazolium acetate の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 (Fig. 2)^{8,9)}。元来、放射線分解型として認識されていたセルロースの放射線架橋体



Figure 2. Photographs of radiation crosslinking (a) cellulose, (b) chitin, and (c) chitosan gel in ionic liquids.

を形成できた理由として、イオン液体による高濃度化の実現、イオン液体中に含まれる水から生成する放射線誘起活性種の存在 (Fig. 3), イオン液体のカチオン 1-Ethyl-3-methyl-imidazolium の架橋への関与があげられる。さらに、イオン液体中のセルロースの架橋反応メカニズムに基づき、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いため、応用展開を図ることが困難であった。

5 新規天然多糖類複合ゲルの開発

本受賞対象論文による成果では、イオン液体と放射線照射法を組み合わせることで天然多糖類の複合材料を作製し、収率や物性の向上を目指した¹⁰⁾。セルロースおよびキトサンのイオン液体混合溶液を調製し、含水条件で γ 線照射することで、放射線架橋複合ゲルを高収率で得ることに成功した。この複合ゲルは生体電極に求められる耐熱性、膨潤度、弾性率を有し、放射線加工した後も生分解性が維持されていることを確かめた。さらに、複合ゲルの電圧に対する屈曲運動性

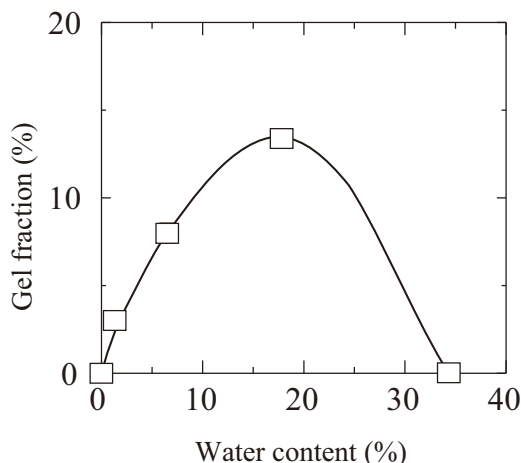


Figure 3. Water content dependence of the gel fraction obtained by γ -ray irradiation of 20 wt.% cellulose in EMI-acetate at 298 K under aerated conditions at 10 kGy.

Table 1. Solubility of each natural polysaccharide in EMI-acetate and gel fractions of gel from their saturated solution at 10 kGy.

	Solubility (%)	Gel fraction (%)
Cellulose	30	14
Chitin	1	-
Chitosan	20	2
Alginic acid	10	-
Amylose	10	-
Starch	10	-

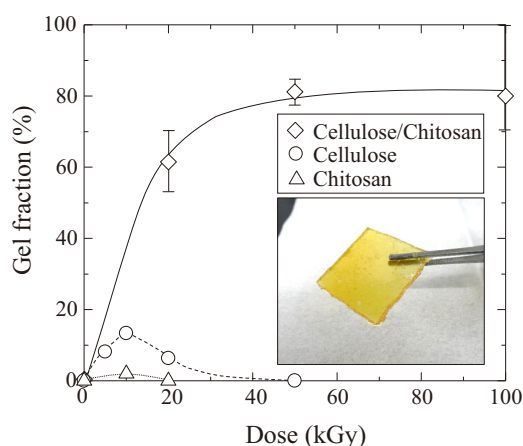


Figure 4. Gel fraction of EMI-acetate solution of 5 wt.% cellulose with 5 wt.% chitosan (diamond) mixture, 20 wt.% cellulose (circle), and 20 wt.% chitosan (triangle) as a function of absorbed dose. Inset: Photograph of cellulose/chitosan hybrid gel swollen with EMI-acetate at 100 kGy. Reprinted from Ref. 10, Copyright (2019) with permission from Elsevier.

(曲率)は一般的なイオンゲルアクチュエーターの値に近いことがわかった。

各種天然多糖類をイオン液体に溶解して高濃度溶液を作製し、 γ 線を照射することで、天然多糖類複合ゲルの作製を試みた。セルロース及びキトサンはEMI-acetateへの溶解度が高く、放射線照射を行うことで、収率は低いもののゲルを得ることに成功した (Table 1)。この結果を踏まえ、セルロースおよびキトサンを 1:1

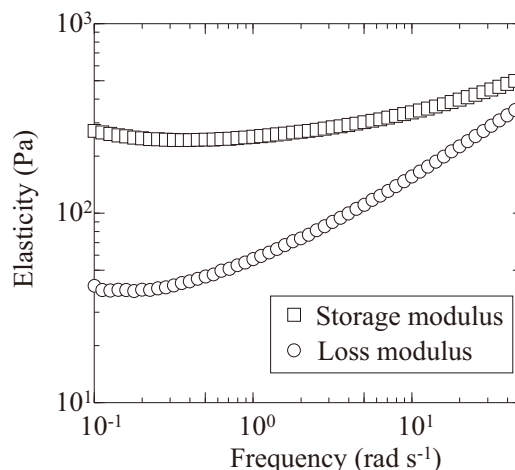


Figure 5. Storage modulus (square) and loss modulus (circle) of as-prepared hybrid gel mixture of 5 wt.% cellulose with 5 wt.% chitosan in EMI-acetate at 353 K after γ -ray irradiation at 100 kGy for viscoelasticity measurement. Reprinted from Ref. 10, Copyright (2019) with permission from Elsevier.

でそれぞれ 5 wt.% 混合し、イオン液体 EMI-acetate に溶解した。さらに、この天然多糖類・EMI-acetate 溶液を含水率 18 wt.%、照射温度 298 K、線量率 10 kGy/h の条件で γ 線照射することにより、最大で 85% の高収率の多糖類複合ゲルの作製に成功した (Fig. 4)。この収率の著しい増加は、セルロースを複合したことによる有機溶媒への耐溶解性の増加と、キトサンを複合したことによる含水率の増加 (含水による放射線架橋反応の促進) によるものと考えられる。

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 (Fig. 5)。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。複合ゲルの弾性率及び膨潤度は、それぞれ最大 25 kPa、17 g/g と生体電極に必要な 10 kPa–100 kPa、1.32 g/g 以上であることを明らかにした (Fig. 6)。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 K–393 K の温度範囲で 200 min、熱分解が起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

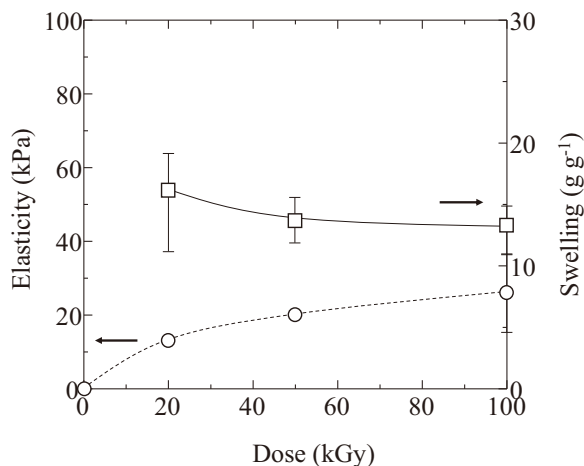


Figure 6. Swelling ratio (circle) and elasticity (square) of as-prepared hybrid gel mixture of 5 wt.% cellulose with 5 wt.% chitosan in EMI-acetate as a function of dose. Reprinted from Ref. 10, Copyright (2019) with permission from Elsevier.

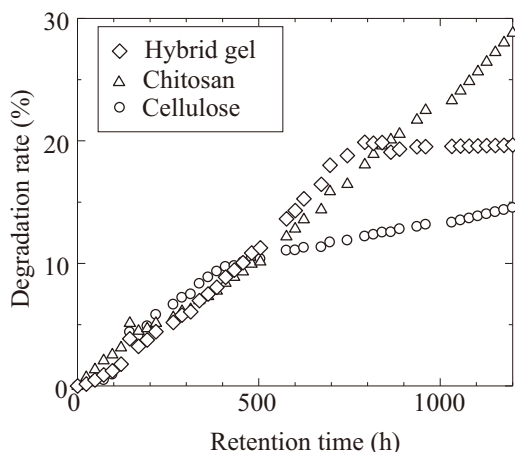


Figure 7. Biodegradation of hybrid gel mixture of 5 wt.% cellulose with 5 wt.% chitosan produced by γ -ray irradiation of 20 kGy (diamond), chitosan powder (triangle), and cellulose powder (circle) as a function of retention time at 310 K. Reprinted from Ref. 10, Copyright (2019) with permission from Elsevier.

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 (Fig. 7). キトサンは生分解性が高く 1200 h 経過

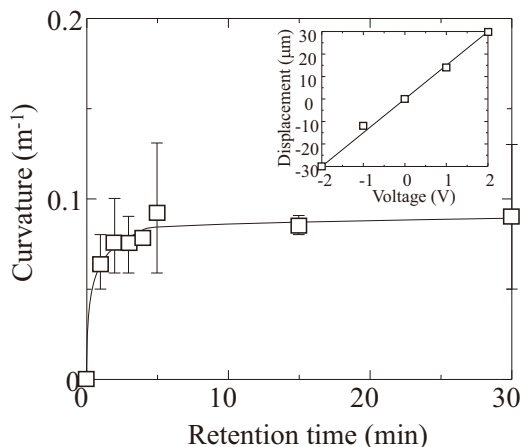


Figure 8. Curvature of hybrid gel mixture of 5 wt.% cellulose and 5 wt.% chitosan in EMI-acetate as a function of retention time at an electronic voltage of 1 V. Inset: Displacement of cellulose/chitosan hybrid gel in EMI-acetate by response of electronic voltage of up to 2 V. Reprinted from Ref. 10, Copyright (2019) with permission from Elsevier.

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ると考えられる。

作製した天然多糖類複合ゲルの生体電極への応用可能性を検討するため、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、Eq. 1 より 1 V における曲率を 0.09 m^{-1} と求めた (Fig. 8)。

$$\frac{1}{r} = \frac{2\Delta}{l^2 + \Delta^2} \quad (1)$$

$1/r$ は曲率 (アクチュエーターの曲がり具合)、 Δ は変位、 l は観測点からの距離を示す。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。

本稿では過去 10 年間に筆者が行ってきたイオン液体中における放射線照射効果に関する研究成果を紹介した。今後は、イオン液体と放射線架橋法を組み合わせることで開発した天然多糖類複合ゲルに、ナノファイバー材料を添加してコンポジット化することにより、実用に結び付く材料研究開発を行っていく予定である。また、放射線化学の知見に基づき、材料科学および環境化学に関する応用研究を続けていくことで、本会に貢献できればと考えている。

〈参 考 文 献〉

- 1) A. Kimura, M. Taguchi, T. Kondoh, J. Yang, Y. Yoshida, K. Hirota, *Radiat. Phys. Chem.*, 77 (2008) 1253.
- 2) A. Kimura, M. Taguchi, T. Kondoh, J. Yang, R. Nagaishi, Y. Yoshida, K. Hirota, *Radiat. Phys. Chem.*, 79 (2010) 1159.
- 3) T. Kondoh, A. Asano, J. Yang, K. Norizawa, K. Takahashi, M. Taguchi, R. Nagaishi, R. Katoh, Y. Yoshida, *Radiat. Phys. Chem.*, 78 (2009) 1157.
- 4) B. Fei, R. A. Wach, H. Mitomo, F. Yoshii, T. Kume, J. *Appl. Polym. Sci.*, 78 (2000) 278.
- 5) N. Nagasawa, T. Yagi, T. Kume, F. Yoshii, *Carbohydr. Polym.*, 58 (2004) 109.
- 6) J. M. Wasikiewicz, H. Mitomo, N. Nagasawa, Y. Yagi, M. Tamada, F. Yoshii, *J. Appl. Polym. Sci.*, 102 (2006) 758.
- 7) L. S. Relleve, A. K. R. Gallardo, M. G. Tecson, J. A. A. Luna, *Radiat. Phys. Chem.*, 179 (2021) 109194.
- 8) A. Kimura, N. Nagasawa, M. Taguchi, *Radiat. Phys. Chem.*, 103 (2014) 216.
- 9) A. Kimura, N. Nagasawa, A. Shimada, M. Taguchi, *Radiat. Phys. Chem.*, 124 (2016) 130.
- 10) A. Kimura, N. Nagasawa, M. Taguchi, *Polym. Degrad. Stab.*, 159 (2019) 133.

〈著 者 略 歴〉

木村 敦：2007 年 群馬大学大学院工学研究科部室工学専攻後期課程修了。博士（工学）。2007 年–2016 年，日本原子力研究開発機構研究員。2016 年–現在，量子科学技術研究開発機構主幹研究員。量子ビーム架橋技術を利用した生体適合性材料の研究開発を行っている。