

第 61 回 UV/EB 研究会 聴講記

標記研究会は平成27年11月6日（金）午後1時半から5時半まで住友クラブにおいて、保科 宏行氏（日本原子力研究開発機構）中野 英之氏（室蘭工業大学）、木下 忍（アイ・エレクトロンビーム）の3名の講師をお招きして開催された。26名の参加者が熱心に聴講し、活発な質疑応答が行われた。

座長は前半2件を工藤 宏人氏（関西大学）が、後半1件を大島 明博氏（大阪大学）が務めた。なお、講演会終了後、講師の先生方を囲んで技術交流会が行われた。

1. 天然高分子を基材に用いた放射線グラフト吸着材の開発

日本原子力研究開発機構 環境資源材料研究グループ 保科 宏行

講演の最初に、日本原子力研究開発機構の概略が話された。北は北海道の幌延から西は人形峠まで13箇所あるが、70%の職員は東海、那珂、大洗地区に集中している。講演者の属する高崎地区ではイオン照射研究施設（TIARA）、電子線照射施設及びガンマ線照射施設があり放射線応用研究が行なわれている。研究内容は、機能性材料研究、バイオ・医療応用技術研究と環境・資源技術研究の3つに分けられる。講師は環境・資源技術研究グループに属し、グラフト吸着材に関する研究を行ってきた。これは吸着材を開発し、水中の有用金属の回収、例えば草津温泉の温泉水中のスカンジウム（Sc）の捕集や、有害物質の除去、例えばビルの冷却水中の鉄の除去等に応用できる。



図 1 講演中の保科講師

放射線グラフト重合とは図2に示すように、放射線を用いて高分子基材に機能性モノマーを重合させ、新たな機能を付与することである。吸着基としてリン酸を選べばスカンジウムが吸着できる。

一般的には直径200 μmから1000 μmの粒子状吸着材が用いられるが、講師らは直径10 μm程度の繊維状吸着材を選択した。これはシステム構築が容易で圧力損失が小さいという利点をもつ。また沈殿法に比べて、沈殿試薬を使わないこと、吸着材は再利用可能であることが挙げられる。更に環境に考慮して、石油を用いず天然高分子（セルロース）を基材として利用している。吸着材として必要なグラフト率100%を達成するためには、線量

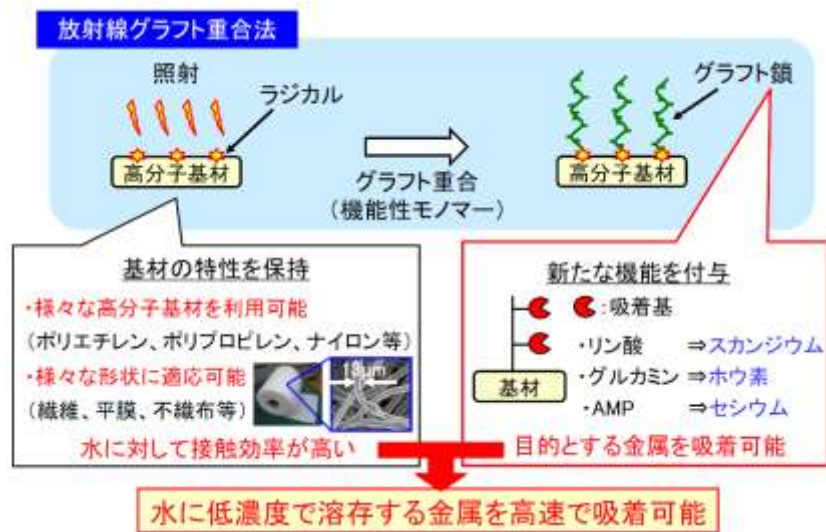


図 2 放射線グラフト重合法による吸着材の合成

200kGyが必要である。しかし、破断荷重は50kGyで半分になるので、モノマーと界面活性剤からなるミセルを水に分散させるエマルジョングラフト重合を適用し、局所的にモノマーが高い状態を作り反応を早めた。その結果、20kGyでグラフト重合率を100%とすることに成功した。この吸着材を用いたヒ素の吸着特性をpH1から9まで調べた結果、酸性領域で良く、特にpH2で最高の吸着性能を示した。図3はpH2の場合のジルコニウムの担持安定性を示したものである。溶出したジルコニウム量は担持量の僅か0.05%であった。γ線を用いて、実用化を目指したセルロース製不織布のベンチスケール合成にも成功している。

河川水からのヒ素除去試験では、河川水中ヒ素濃度：0.36 mg/L、河川水量：1 トン、水温：10 °C、pH：2.2、平行流方式による通液（通液速度：50L/分）接触時間67時間でヒ素濃度0.14mg/Lまでもっていき、直交流による通液で空間速度：SV 200 /時で通液後ヒ素濃度0.01 mg/Lを達成した。SVは通液速度 [mL/h]を吸着材の体積 [mL]で割ったものである。

図4は平行流方式および直交流方式によるヒ素除去法を示す。ポジトロンイメージングによるセシウムの吸着される様子を動画で示したが、非常に印象に残った。

最後に福島におけるリンモリブデン酸アンモニウム (AMP) を用いたセシウム除去について述べた。福島県内でのプールにおける除染試験、飯館村での湖沼水からのセシウム除去試験を行い、次のステップに必要な課題を得ている。

質疑応答ではまず使用済みの基材の廃棄方法についてあり、8000Bq/kg以下ならば一般の廃棄物として廃棄できるとのこと。除去したものの再利用は基本的には可能であるが、それを集めて精製する技術が必要になること。ヒ素吸着材として2-ヒドロキシメタクリル酸リン酸を用いた理由については、酸性でリンを含むことや架橋構造を強固にできること等を挙げた。セルロースファイバーの径の選択については、ナノワイヤーなどのように細いほど良いが、商品として入手できるのは10 μm程度なのでそれを用いているとのこと。

元素を吸着させるためには、吸着させるのに最適な化合物を作る必要がある。今回のヒ素は $H_2AsO_4^-$ 状態を用いたためpH2が最適であった。グラフト率100%は基材と同等量のモノマーが付着している状態である。

講師は、上水道が無く、沢水や井戸水を用いている川内村において行った、セシウム除去用給水器のモニター試験についても言及した。日本原子力研究開発機構でなければできない仕事であり、強い感銘

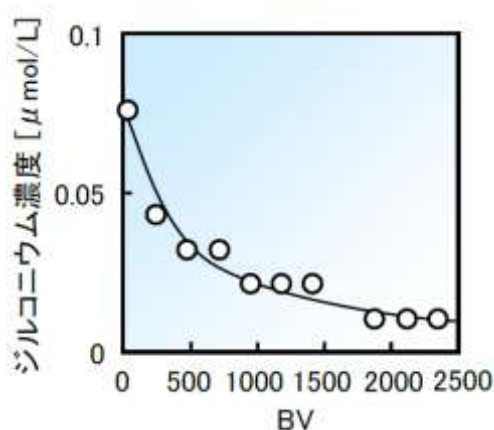


図3 ジルコニウムの担持安定性、ヒ素濃度：1 mg/L、pH 2、空間速度：SV 200

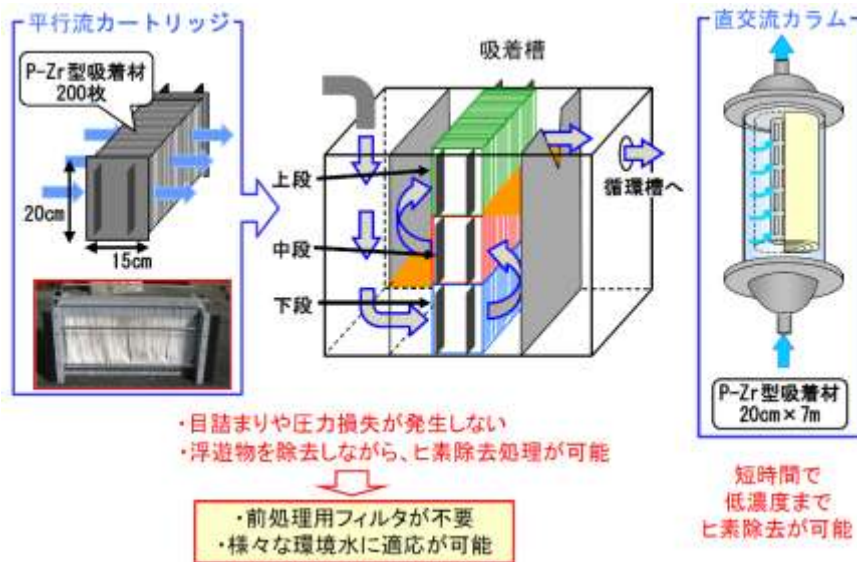


図4 平行流方式および直交流方式によるヒ素除去法

を受けた。一般的に講演時間を目一杯使う講演者が多い中で、講師は余裕をもった時間配分で講演し好感が持てた。

(義家敏正 記)

2. アゾベンゼン系分子材料が示すフォトメカニカル挙動

室蘭工業大学 暮らし環境系領域 物質化学ユニット 教授 中野 英之

何の研究会かを認識せずに引き受けたが、今日来てみるとUV/EBの研究会であることが分かった。今日の話にはあまりUVもEBの出できませんとの断りから話が始まった。講師は2010年までは大阪大学大学院工学研究科、その後室蘭工業大学に移った。阪大時代から継続して有機の機能材料、特に光、熱、電圧、圧力等の外部刺激に対して色彩変化、発光、電流、形状変化などの応答をする材料の研究を行っている(図2参照)。最近、光(紫外線)照射に伴ってメカニカルな動作が引き起こされる、フォトメカニカル効果を示す材料が注目を集めている。講師らは、アゾベンゼン系分子材料を対象として、光誘起物質移動が関連する様々なフォトメカニカル効果を見出し、そのメカニズムの解明を進めると共に、様々な応用展開を模索している。講演ではこれらの最新の成果を含めて詳しく紹介された。



図1 講演中の中野講師

フォトクロミズムとは、Aという物質に光を当てるとBになり、Bに光或いは熱を加えるとAに戻る現象である。色々な応用が考えられていたが殆ど実用には使えなかった。

東工大の池田らは2003年にアゾベンゼンが紫外線照射で曲がり、可視光で戻ることを見出した。彼らは2008年にその機構を用いたモータの開発に成功している。また彼らとは別に、ジアリルエテン系(Diarylethene Derivatives)の材料が光を当てると長さが変わることで、それも偏光方向に依存することが見出された。更にアゾベンゼン系の高分子において、光の干渉縞と同じ凸凹ができること(Photoinduced Surface Relief Grating (SRG))が発表されていた。

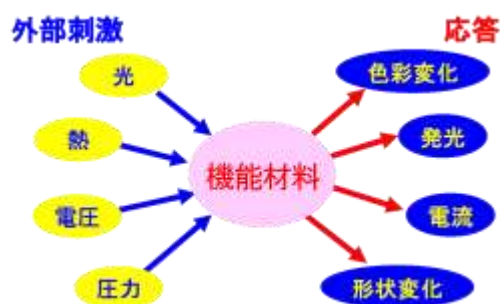


図2 中野研の研究概要

講師は阪大在職中に、アゾベンゼンを付けた低分子材料で、高分子のような膜を作るためにアモルファス分子材料を作り、フォトクロミック反応、凸凹ができていることを見出した。これは従来、高分子が連なっているから物質移動が起きている、と考えられていたことを覆す成果であった。その後ガラス遷移温度Tgの異なる2種類を混ぜたアモルファスを作り、どちらが動くかを判別する実験で、両者が移動していることを見出した。また同じ材料の結晶でも物質移動が起きること発見している。

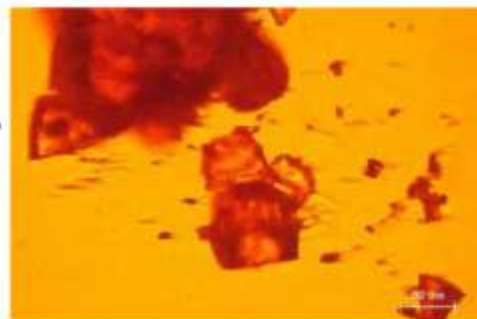
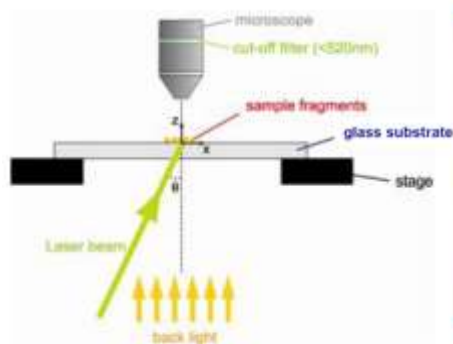
途中で休憩として、室蘭工大の紹介がなされた。北海道のどこにあるか、室蘭は登別温泉と洞爺湖温泉に挟まれているが、室蘭には温泉がないこと、地球が丸いことが実感できる地球岬、室蘭工大は阪大の工学部に匹敵する敷地をもつこと等が紹介された。

後半は、光誘起物質移動の話に移った。アゾベンゼン系フォトクロミック低分子系アモルファス材料のBF1ABやDBAB膜にレーザー光を斜めに照射すると、膜表面で物質流動が起こることを、少量のCdSe量子ドット(QDs)を混合した系で量子ドットが移動していく様子から明らかにした。更に、このアモルフ

アス材料の破片を透明基板上におき、基板側からレーザー光を斜めに当てると、このガラス破片が自発的に動いていくことを明らかにした。ビデオでその様子を映したが、まるでアメーバが這って行くようであった。移動速度は $1\mu\text{m}$ /分程度である。動画は中野研のホームページで見ることができる。

http://www3.muroran-it.ac.jp/nakano_lab/Research/arch.htm

質問は、最後に話された光による物質移動に集中した。温度の影響があり、高温では T_g が低いものが速く動くが、粉の移動には押す力が必要なため冷やしたほうが良く、そのために T_g が高いものが良いそうである。単膜



Intensity: 30 mW, Irradiation angle: $\theta=20^\circ$
The movements for 30 min was shortened to ca. 8 s.

図3 BF1AB ガラス粉末の光誘起移動

の作成は難しいこと。ファイバーの場合、光で曲がったものは熱のみでは戻らないことが答えられた。光による物質移動の使い道としては、光だけで動く効率の良い機構を作りたいとのことであった。一見不思議な現象である。講師の指導する学生さんたちが実験する毎に新しい発見があり、そのため益々熱中して研究に邁進しているとのこと、今後の更なる発展に期待したい。

(義家敏正 記)

3. 低エネルギーEB装置の動向 (UVとの比較、EB基礎と応用含む)

(株)アイ・エレクトロンビーム 代表取締役社長 木下 忍

講師は長年、EB技術の向上に貢献してきたこの業界の第一人者である。講演内容は○EBの基礎、法規制 EB加速器(発生原理)、加速電圧、吸収線量、○EB装置の変遷、○EBの物質への作用、○応用技術の紹介、○重合におけるUVとEBとの比較、○滅菌への応用、○PETボトルのEB滅菌について(渋谷工業からの資料)、と原理から応用までの多岐に渡った。

放射線の分類や定義、電子線のエネルギーが 1MeV 以上ならば、放射線として原子力規制委員会への申請や第一種放射線取扱主任者の選出が必要なこと。それ以下ならば電離則で規制されること。加速原理、物質との相互作用、吸収線量の定義など良く理解できた。特に、電子線加速器の原理の蛍光灯やテレビのブラウン管とのアナロジーでの説明、散乱のビリヤードによる説明等は卓越したものであった。

最近の低エネルギーのEB装置は電子線を表層のみに照射したい時、例えば殺菌やコーティング時に威力を発揮する。装置本体や運転のコストが低いことも魅力で



図1 講演中の木下講師

ある。図2に高加速電圧EBと低加速電圧EBとの比較を示す。

次に架橋の応用（電線、タイヤ等）、重合への応用（硬化、接着、塗装、オフセット印刷等）、グラフ重合の応用（消臭剤等）が紹介された。

EBもUVも同様なことができるがその長短が比較された。表1に示すように、低温での照射が可能なことやエネルギー効率の点では、EBが優れている。

次に渋谷工業株式会社のボトリングシステムの紹介がなれた。渋谷工業は、石川県金沢市に本社を置く企業である。飲料、調味料、

医薬品、化粧品などの液体充填システムの製造で国内トップシェアであり、世界でも大きなシェアを占める。本来ならば渋谷工業から講師が派遣される予定であったが、都合がつかず、電子線装置を納品している木下講師が渋谷工業の資料を解説した。

液体充填システムは薬剤や水を使わず、600-1200本/分の処理が可能である。動画でペットボトルの洗浄、充填、キャッピングが紹介され、1本1本の瓶が認識できないような速さであった。瓶の口部は厚いので電子線が透過して中に入らないことが心配されたが、実際は電子の回り込みもあり、また磁場で回り込ますことも取り入れて解決されたとのこと。菌のレベルを3桁下げれば良い予定が実際はほぼ0まで殺菌された。図3はEB滅菌方式 無菌充填システムの模式図（左）と外見写真（右）である。

質疑応答では、照射した後にオゾンなどはガスで置換

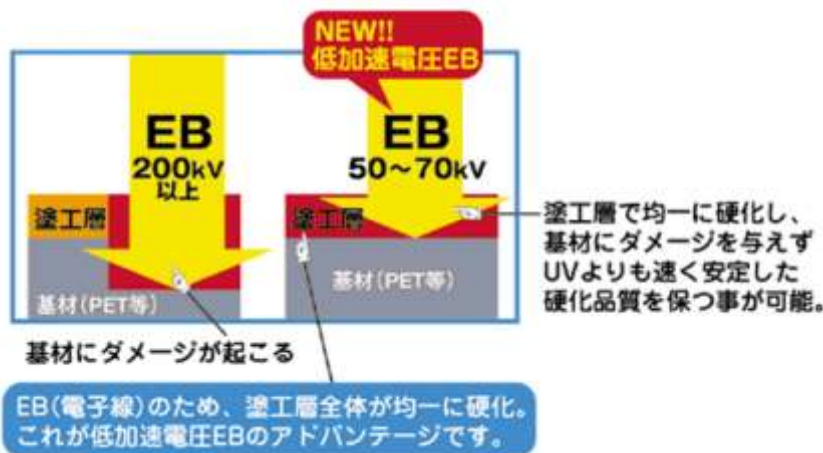


図2 高加速電圧 EB と低加速電圧 EB の比較

表1 UV と低加速電圧 EB との比較

比較項目	UV	判定	EB	備考(判定理由とコメント)
装置価格		<		高速処理スピードでは大差なし。(ただし、表面加工)
ランニング価格		?		○電気代はEB有利。 ○イナーテイングの不活性ガス(空室)でUV有利。 ○生産性が高いEBは生産量が問題となる。 <市場が小さいと装置が休止となり、生産性低下→照射加工センター利用も解決法の一つ>
硬化樹脂設計		<		光重合開始剤の検討が不要
樹脂の硬化特性		≒		架橋なども考えられ重合度は高い。ただし、必要特性が出せれば問題なし。
省電力性		>		EBは加速電圧はkVであるが、電流がmAと小さい。ダイレクトの反応。
対象物形状(特に、立体物)		≒		○EBは制動エックス線の遮蔽が必要。 ○立体物の対応はEBは難しい。(回り込みはあるが)
基材への影響		≒		○EBが基材まで照射され影響(超低エネルギータイプにより改善)
基材との密着性		≒		○EBは基材界面との反応(グラフ重合)の場合も。

[* 図中の判定は項目の大小、色は有利な方を表す]

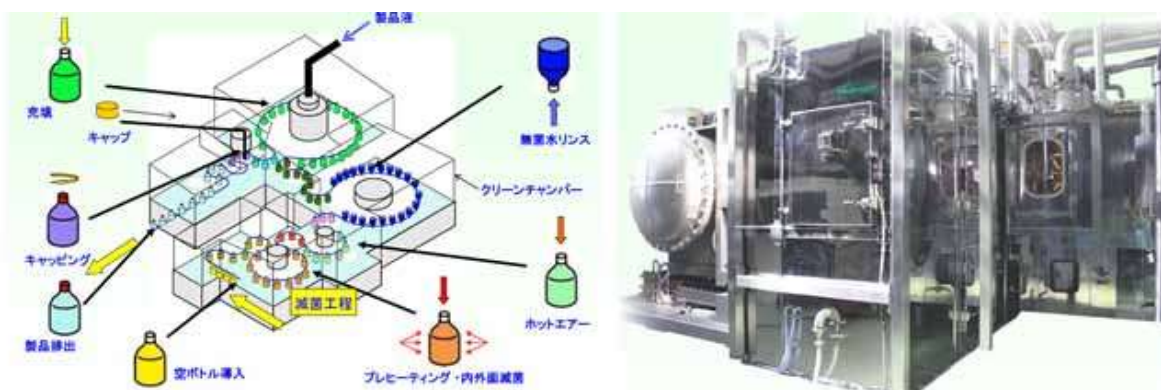


図3 EB滅菌方式 無菌充填システム

していること。渋谷工業が装置を納入しているソフトドリンク製造会社名は言えないとのこと。300keVの電子線なので厚さが重要であり、ペットボトルのチャップは形状が複雑なためと照射中に架橋するので滅菌は難しいとのこと。

バイオバーデン（試料に混入している微生物の数）の照射量依存は測定しており、各種微生物にたいするD値(Decimal Reduction Value)も分かっており、25 kGy程度で十分とのこと。瓶の放射線処理を行っていることを、ソフトドリンクの会社が公表しない現状を解決しなければならないとのコメントがあった。

世の中に低加速電圧EB装置が登場してから40年以上が経過している。低加速電圧EB装置は、小型化、低価格化等の進化を遂げ、用途に合わせた性能のシステムが製品として製作可能である。また、EB照射を依頼できる施設も建設されている。しかし、EB技術を有効に活用している事例は多くない。本講演では、EBシステムが如何に経済性、安全性、環境性に優れているかが示されたが、最後の質疑応答にもあったように、一般社会が放射線の利用を容認することが、更なる利用の増加のために必要であると強く感じた。

（義家敏正 記）