

じた。一方では高校生らしい興味・観点からチャレンジした発表もあり大変興味深く聞くことが出来た。

審査の結果、最優秀賞は京都府立桃山高等学校、審査員特別賞は福井県立若狭高等学校が受賞した。桃山高等学校には賞状の他にトロフィならびに放射線測定器、若狭高等学校には賞状と霧箱が贈呈された。

会場には昨年が続いて大阪府立大学研究推進機構長の山手副学長も出席し、最初から最後まで高校生の発表を熱心に聴講された。



図5 大阪府立大学山手副学長挨拶

今年度は、昼食、放射線展展示会場見学を挟んで午後1時半過ぎから当日の参加高校生23名を抽選で、4班に分け、各班毎に放射線に関するテーマディスカッションを行い、その結果をまとめて参加者の前で発表するという新たな試みが行われた。各班には予めチューターとして一名ずつ大学院生がついて議論が円滑に進むようにしたが、チューター役の大学院生の専門分野に引きずられる面も見受けられた。会場にオブザーバーとして出席していた筆者らも高校生らの質問に答える形で対応した。

(大嶋隆一郎 記)



図6 テーマディスカッション風景

第71回UV/EB研究会聴講記

標記研究会は2019年6月21日（金）午後1時半から午後5時15分まで住友クラブにて開催した。

今回は栗山重平氏（阪本薬品工業（株））、松浦昌平氏（広島県立総合技術研究所）、ファンタン・フォング氏（エクソロン・インターナショナル（株））、高橋憲司氏（金沢大学）の4名の講師の方をお招きして開催した。前半2件の座長を奥村康之氏（NHVコーポレーション）、後半2件の座長を田川精一氏（大阪大学）が務めた。講演会終了後、講師の先生方を囲んで技術交流会を行った。

1. 柔軟性に優れる多官能アクリレート ～ポリグリセリンアクリレートモノマー～

阪本薬品工業株式会社 研究所 栗山重平

講演者の所属する阪本薬品工業株式会社は、グリセリンの専門メーカーで、これまでに様々なグリセリン誘導体を開発している。その1つのポリグリセリンは、グリセリンを重縮合して得られる多価アルコールである。講演では、最近開発されたポリグリセリン骨格を持つ新規アクリレートモノマーについて、その基礎物性と応用例が紹介された。

光硬化性樹脂のアクリレートは、熱を加えず短時間で硬化でき、無溶剤化が可能なことから、省エネルギーで環境負荷が少ない材料である。この特長から、印刷インキや各種コーティング、電子・光学材料等に汎用されている。最近では、3Dプリンターでの需要も高まり、市場の更なる拡大が見込まれる。

硬化速度の向上や、硬度、耐擦傷性等の特性を付与する場合、多価アルコールを骨格に持つ多官能アクリレートモノマーが使用される。しかし、多くは粘度や硬化収縮が大きいことが問題である。これらの問題を解決し、様々な特性を付与したアクリレートモノマーが開発・検討されている。

ポリグリセリンは、多数のエーテル結合を持つので柔軟性が高く、ソフトセグメントとしての機能が期待される。阪本薬品工業のポリグリセリン系アクリレートは、ポリグリセリン骨格とアクリロイル基の間にエチレンオキシド (EO) を導入した構造をしている (図2)。

ポリグリセリンの重合度とEO付加数を制御することにより、硬度や低硬化収縮、親水性等の様々な物性のバランスを調節することができる。講演では、分子構造の異なる2つのグレード (SA-TE6、SA-TE60) についての結果が紹介された。

SA-TE6、SA-TE60、および汎用の多官能アクリレートであるジペンタエリスリトールヘキサアクリレート (DPHA) のモノマー物性を表1に示す。SA-TE6、SA-TE60 はどちらも官能基数が6の多官能アクリレートで、前者は、ポリグリセリンの各水酸基あたりの平均EO付加数が少ないグレード、後者は多いグレードである。ポリグリセリン系アクリレートは安全性が高いことが示されている。

これらは、多官能アクリレートの中でも比較的low粘度であり、無溶剤でも十分に取り扱うことができる。各種溶剤に対する溶解性が良好であり、様々な極性の樹脂とも相溶化する。中でも、SA-TE60 は水溶性に優れ、任意の濃度で均一に混合でき、極性の高い樹脂との相溶性も良好である。

リアルタイムFT-IRを用いて、UV照射下におけるポリグリセリン系アクリレートの硬化挙動を評価した結果を図3に示す。SA-TE6、SA-TE60共に、DPHAよりも高い硬化率を示した。



図1 講演中の栗山講師

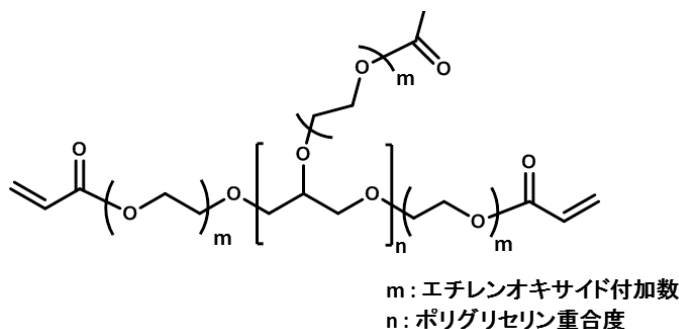


図2 ポリグリセリン系アクリレートの構造式

表1 アクリレートモノマーの物性

	SA-TE6	SA-TE60	DPHA
外観	淡黄色透明液体	淡黄色透明液体	淡黄色透明液体
色相 (APHA)	<100	<100	<100
官能基数	6	6	5~6
皮膚一次刺激性 (P.I.I)	0.0 (Non-Irritant)	N.D.	0.5
粘度 (mPa・s / 25°C)	500~600	400~500	> 5,000
溶解性* (SP 値)	水 (23.4)	×	×
	メタノール (14.5)	○	○
	アセトン (10.0)	◎	◎
	MEK (9.3)	◎	◎
	トルエン (8.9)	◎	◎

* 濃度 : 10 wt%、評価 : ◎ 透明均一, ○ くすみあり, △ 白濁, × 分離

そのほか、塗膜物性、密着性、柔軟性、鉛筆硬度の測定、動的粘弾性測定が行われ、良好な結果が得られた。SA-TE60 の塗膜表面は親水性を示し、ほこりの付着を防止できる程度の帯電防止性を有する。

近年、フレキシブルディスプレイ等の用途で高硬度と柔軟性といった、相反する物性の両立が求められる。DPHA に SA-TE6 を配合することで、硬度をほとんど低下させることなく、硬化率、硬化収縮が大幅に改善できることを確認した。

ポリグリセリン骨格を有する多官能アクリレート化合物は硬化性、低硬化収縮、耐屈曲性に特長がある。このような機能を活かし、フレキシブルディスプレイ用コーティングや 3D プリンター用樹脂、粘接着剤など、柔らかさが求められる用途への展開が期待される。

地道な開発研究のステップが実感されたが、ある分野に特化した企業の活動は、他では容易に真似できないという自信も感じられる講演であった。

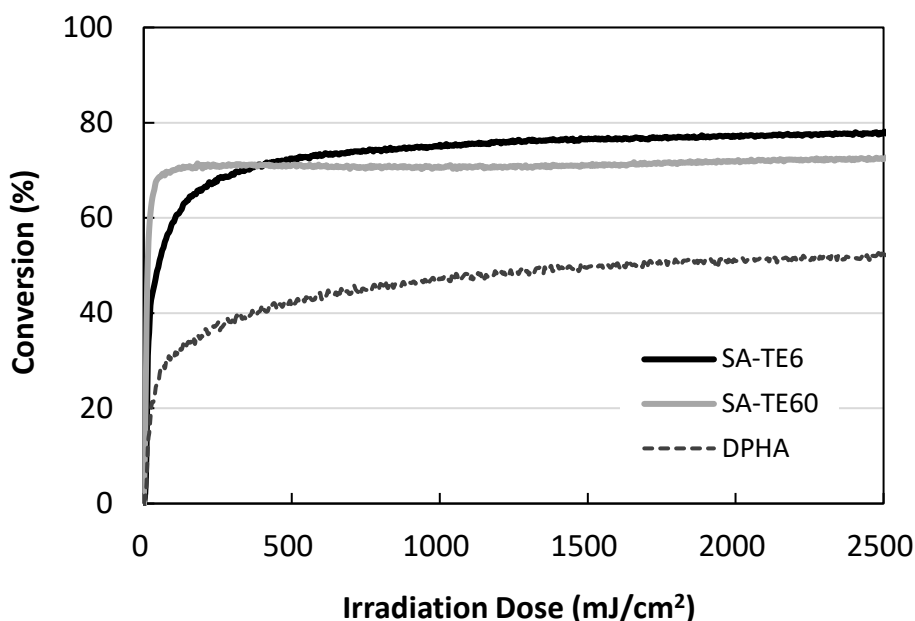


図3 各アクリレートモノマーの UV 照射量と硬化率の関係

(奥田修一 記)

2. 深紫外線 LED 光を用いた作物ウイルス病害の抑制技術の開発

広島県立総合技術研究所 農業技術センター 生産環境研究部 松浦昌平

高出力化が進む深紫外 (DUV) 領域 (波長 300 nm 以下) の LED を植物ウイルス病害の防除に使用する、新しい開発研究についての講演である。

作物のウイルス病害は、主に微小害虫による虫媒や、管理作業やハサミを介しての接触伝染で感染が拡大する。ウイルスに直接作用する農薬はなく、防除は感染株の抜き取りや、媒介虫の駆除が中心となる。また、一度施設内がウイルスに汚染されると、根絶が難しい場合が多い。そこで、新たな技術開発のために、DUV LED を用いて植物ウイルス病害の防除を目指した。トマトモザイクウイルス (ToMV) や黄化えそウイルス (TSWV) に対する発病抑制効果や作物への紫外線 (UV) 障害の発生について調査が行われた。



図 1 講演中の松浦講師

UV は、波長域により UV-A (315~380 nm)、UV-B (280~315 nm)、UV-C (100~280 nm) に分けられる。このうち、有害な UV-C と大部分の UV-B は、オゾン層で吸収され地表にはほとんど届かない。UV の農業利用には、UV-B を含む防除用ランプによるイチゴやバラのうどんこ病、ハダニ類防除の実用化事例がある。

LED は放射波長幅が狭く、任意の単一波長を高い電力効率で照射できる利点がある。1990 年代に LED の短波長化が進み、2000 年代に、窒化アルミニウムガリウム (AlGaIn) 系半導体の結晶化の成功で DUV LED が実現し、最近はその高出力化も著しい。

実験には、広島県内の施設栽培トマトから分離した抵抗性打破系トマトモザイクウイルス (ToMV) とトマト品種「桃太郎 8」を用いた。

DUV LED で実験用照射モジュールを作成し、人工気象器内で実験を行った。UV-C および UV-B の 3 波長の LED で、トマト苗に明期に $5 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ の照射強度によって 1 日 8 時間、約 $1.4 \text{ kJ}/\text{m}^2$ の照射量で照射した。照射開始 3 日後に ToMV を接種し、その後 7 日間照射を継続した。その結果、波長 290 nm 以下の DUV LED 光を照射した区で、病徴の軽減とトマト体内のウイルス蓄積量の低下が認められた (図 2、3)。

この図から、DUV によるウイルス病の発病抑制には、波長 290 nm 付近が効果発現の閾値になっていることが示唆された。ウイルス接種後だけ DUV 照射したトマト苗よりも接種前だけ照射した苗の方が発病抑制効果が高いことから、発病抑制のメカニズムとして、DUV 照射によってウイルスが殺菌されているのではなく、トマトのウイルスに対する免疫力の向上といった、宿主の抵抗性誘導が関わっていることが示唆された。また検討の結果、この技術が他の種々の作物ウイルス病の被害抑制に利用できる可能性があることが明らかとなった。

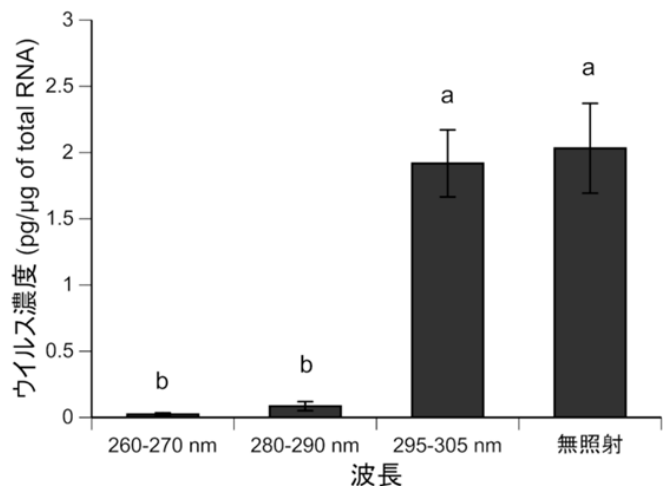


図 2 各種波長の UV LED 光照射がトマトにおける ToMV 蓄積量に及ぼす影響

ToMV 接種 3 日前より 1 日照射量 $1440 \text{ J}/\text{m}^2$ (波長 260~270 nm は 1 日照射量 $720 \text{ J}/\text{m}^2$) の照射エネルギーで 10 日間照射

DUV LED 光を照射するとウイルス病の感染や発病が抑制される理由は明らかではない。一般にウイルス病に対する植物の抵抗性反応の一つに葉組織に小さな壊疽斑点を形成し、そこにウイルスを封じ込めて殺してしまう過敏細胞死という現象が知られている。DUV LED 光の照射により、ウイルスを封じ込めようとする植物の抵抗反応が促進されている可能性が強く示唆された。

現在、波長 DUV LED チップは高価であり、栽培面積の狭い育苗圃での利用が現実的である。育苗段階で DUV LED 光を照射することでウイルス病の感染予防を図り、本圃（栽培し収穫する施設）へのウイルスの持ち込み量を軽減することで、その後の二次感染を遅らせる。育苗床や本圃で利用可能な防除用 DUV LED 照射機プロトタイプ（波長 280～290 nm）を（有）ケイ・ワイ技研と共同で作成した（図 4）。放熱とヒートシンクのため長めのアルミボディーとし、モジュールの温度上昇を抑え、発光出力の低下を防いだ。実験の結果良好な結果が得られた。今後は、キク等の他作物のウイルス病や糸状菌病などの他病害の抑制効果を評価しながらプロトタイプの改良を行い、育苗床や本圃で安全に使用できる防除用照射器や閉鎖型植物工場の照明システムへの LED チップの実装などで製品化を目指す計画である。

DUV LED 光源特性の向上に合わせて進められている画期的な研究であるが、免疫抑制機構そのものは明らかにされていない。研究の進展により、この点が明らかになり、応用範囲が拡大することが期待される。

（奥田修一 記）

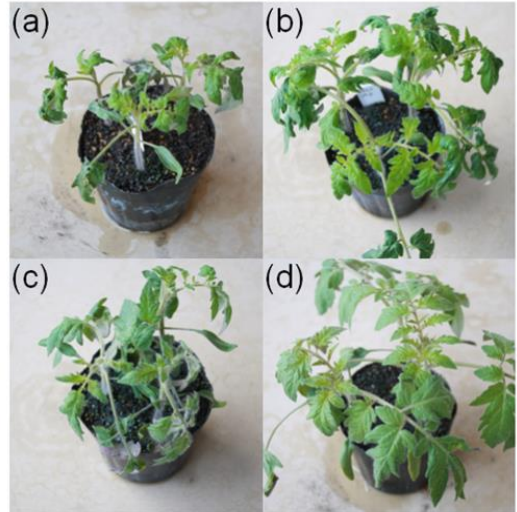


図 3 各種波長の UV LED 光照射がトマトにおける ToMV の発病と UV 障害の発生に及ぼす影響

- (a) : 波長 260～270 nm、1 日照射量 720 J/m²、ToMV 接種、
- (b) : 波長 280～290 nm、1 日照射量 1440 J/m²d、ToMV 接種、
- (c) : 無照射、ToMV 接種
- (d) : 無照射、無接種

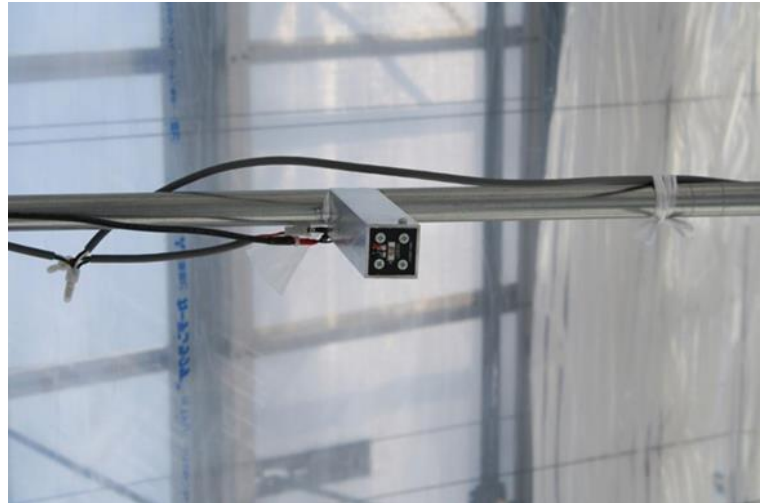


図 4 ウィルス病防除用 UV LED 照射モジュール・プロトタイプ（モジュール 1 機に日機装技研社製、波長 280～290 nm、発光出力 45 mW の LED チップ 1 個を実装）

3. ブルーテクノロジーとしての電子加速器の産業利用

エクスロン・インターナショナル株式会社 (COMET AG)

ebeam Technologies 部 ファン タン・フォング

イービーム（電子ビーム）技術は、架橋や滅菌などに応用されている。エネルギー効率が非常に高く、環境への負荷が少ないため、グリーンテクノロジーであると同時に、経済的なメリットを併せたブルーテクノロジーである。

講師が所属するエクスロン・インターナショナル株式会社はスイスの上場企業で、高真空と高電圧を中核技術とし、プラズマ技術に使用される真空コンデンサー、RFジェネレーター、X線非破壊検査用装置関係のメーカーである。講演で紹介されたのは、最近開発された完全密封式真空管の電子加速器で、真空装置の付いた加速器とは概念が異なる。システム設計で飛躍的な小型化が実現した。装置の概念図を図2に示す。高真空中で、熱陰極から電子を発生させ、数万～数百万ボルトの高電圧の電場で加速する。厚さ数 μm のチタンフォイルの照射窓から電子線を外気に放出する。完全密封式真空管で真空を維持する。現時点で、照射窓の幅は最大 40 cm である。コンパクトサイズ、取り扱いやすさ、手ごろな価格、そしてシステム化が容易という特徴がある。

講演ではまず、イービーム利用の特徴が説明された。

イービームによる反応は切断、架橋、重合の三つに分けられる。細菌では、DNAの切断で滅菌できる。簡単に 4-log 以上減少の滅菌が可能である。またイービーム照射で基材の分子にエネルギーを与え、ラジカルが発生する。ラジカルはあらゆる有機物で発生し、通常、反応性が高いために、すぐに他の原子や分子との間で酸化還元反応を起こして安定な分子やイオンとなる。架橋結合を行った場合、材質の機械的特性、耐熱性、接着性などの特性を変化させる。ケーブル、フィルム、タイヤの生産においてゴムの耐久性強化あるいはフィルムの耐熱性向上などが可能である。接着剤、インクあるいはその他の素材にイービームを照射すると、異種の分子に結合する接着力が高くなる。そのほか将来性のある技術として、可変グラフトによる燃料電池の内部構造の改良（ガス拡散層 Gas Diffusion Layer）、ナノ粒子の製造などへの応用が期待される。

イービームは、化学変化を利用するUV光と異なり、パラメータの設定により処理・効果を細かく制御することができる。直接分子にエネルギーを与えるので、光重合開始剤やその他の薬剤が不要である（表1参照）。加速電圧で浸透深度が調整でき、電流又は処理速度で線量が調整できる。さらに加速器のON/OFFにより、瞬時にイービームとともにX線を停止できる。作動している間はX線が放出されるため、照射室は適切に遮蔽されなければならないが、放射性物質とは異なり残留放射線がなく、X線と散乱電子はエネルギーを失い、遮蔽構造さえ適切に設計すれば



図1 講演中のファン タン・フォング 講師

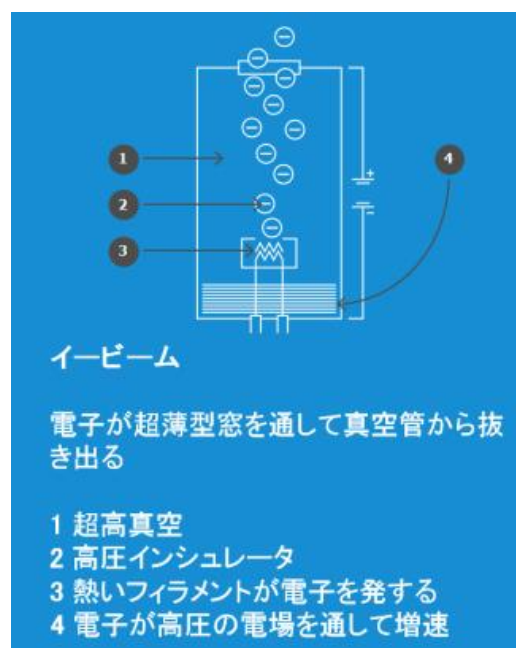


図2 電子加速器の真空管

安全に取り扱うことができる。

表1 イービーム技術の利点

化学液・化学剤不要	処理速度アップ	安定性が高い	環境に貢献
化学液・剤の汚染なし コスト削減 過程を簡素化 廃棄物削減	瞬時に完了 完璧・完全な効果 小ロットでも、大ロット でも対応 ダウンタイム無	効果の深度制御 効果の密度制御 非熱な過程 密度は比較的高い	エネルギー効率が高い VOC 無 有害物質不使用 事業利益に優れる

電子加速器は 60 年以上前から実用化されており、応用範囲は非常に多くの分野に広がっている。新たに開発された完全密封式真空管は、真空ポンプ式装置より様々なメリットがある。それらを列挙すると、低消費電力、ウォームアップ不要で瞬時起動、長寿命 (8,000 時間以上が目安)、メンテナンスフリー、圧倒的に短縮された機械のダウンタイム (真空管の交換作業時間：1 時間以下)、などである。

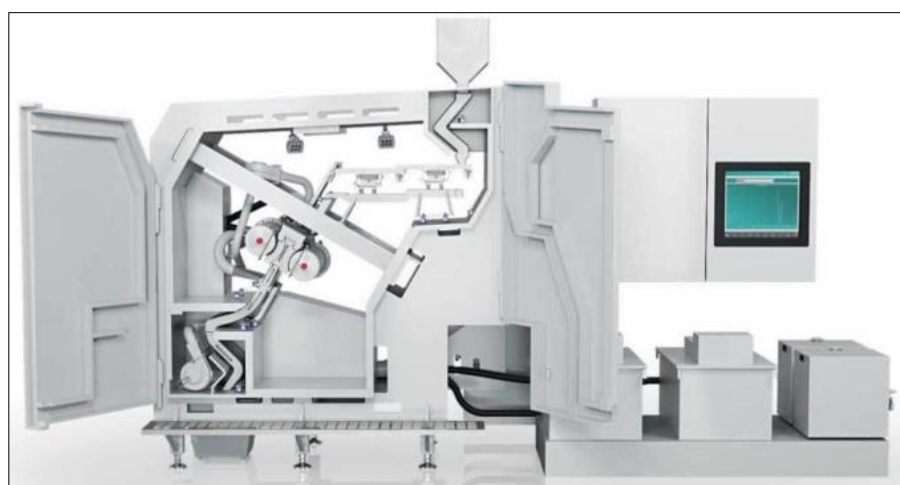


図3 Buhler 社製の Laatu スパイス用 EB 処理装置

完全密封式真空管の製品化により、サイズ・スペック・金額等で大きな改善があり、小型装置の新しい設計が可能になった。例えば、種の処理・殺菌システムでは、特設の遮蔽施設が不要になった (図4)。そのほか、インクジェット印刷、飲料包装の滅菌、医療包装の滅菌、孵化卵の表面滅菌などのシステムに応用されている。

新たに開発された完全密封式真空管は、従来の加速器のイメージを変え、今後のさらなる展開の可能性を感じさせる装置といえる。量産によるコストの低下で、顕著な利用の広がりを予感させる講演であった。

(奥田修一 記)

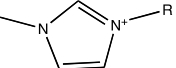
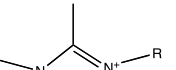
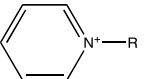
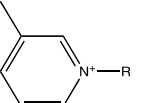
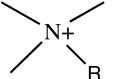


4. イオン液体中での電子の反応及びセルロース複合材料への電子線照射効果

国立大学法人 金沢大学 理工研究域 高橋憲司

2013年にボーイング 787 のリチウムイオン電池の発火の問題が起きたが、イオン液体を用いた電池ならばそれが防げたそうである。イオン液体とはあまり一般的に知られていない言葉であるが、食塩を 801°C 以上の高温にすると Na⁺イオン（カチオン）と Cl⁻イオン（アニオン）からなるイオン液体（溶融塩）となる。これは無機塩の液体であるが、今回の講演は、有機塩のイオン液体であり、その融点は 100°C 以下であることが特徴である。簡単にいうと、室温付近でも液体である「塩」である。イオン液体の構造の例を表 1 に示す。

講演は、前半に「イオン液体とは?」、「イオン液体の分子デザイン」、「イオン液体の応用と放射線誘起化学反応」とイ

表 1 イオン液体の構造の例

カチオン	アニオン
1-alkyl-3-methylimidazolium 	Br ⁻ , Cl ⁻ , I ⁻
1-alkyl-2,3-methylimidazolium 	BF ₄ ⁻ , PF ₆ ⁻
N-Alkyl-pyridinium 	(CF ₃ SO ₂) ₂ N ⁻
Methyl-N-alkylpyridinium 	(FSO ₂) ₂ N ⁻
Trimethyl-N-alkylammonium 	SCN ⁻ , HSO ₄ ⁻
Methyl-N-Alkylpiperidinium 	(C ₂ F ₅) ₃ PF ₃ ⁻
Methyl-N-Alkylpyrrolidinium 	CF ₃ SO ₃ ⁻ CF ₃ CO ₂ ⁻

オン液体に関する話が、後半は「セルロース誘導体樹脂を用いた炭素繊維複合

材料の作成及び電子線照射効果」（文科省 COI プロジェクト、9年間）について行われた。
イオン液体の長所として、1) 塩であるが室温で液体なので、反応溶媒として利用できる、2) 燃え難いので安全である、3) 蒸気圧が極めて低いため宇宙空間を含む真空下でも使える、4) イオン導電性があるので電池などのデバイスへの利用が可能、5) 広い電位窓なのでメッキや電池の高電圧化に有利である、が挙げられた。またイオン液体の応用としては、1) 色素増感太陽電池（ほぼ実用化段階）、2) キャパシター（ほぼ実用化）、3) Li イオン電池（研究）、4) 量子ドット（研究）、5) メッキ（ほぼ研究）、6) 導電性ポリマー（研究）がある。

イオン液体の分子デザインは融点をいかに低下させるかであり、融点を決める因子としては 1) イオンの分子構造と 2) 格子エネルギーがある。イオン間のエネルギーはクーロン力であり、 $U = \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon_r R}$ である。ここで Z はイオンの電荷、e は単位電荷、ε は誘電率、R はイオン間距離である。従って融点低下のためには 1) イオン半径を小さくする、2) 電子の空間分布を大きくする、3) イオン同士が近づかないように立体障害を付与する、が考えられる。表 2 はイオンの構造と融点の関係である。

少し変わったイオン液体として、アニオンに Fe を含む



図 1 講演中の高橋講師

イオン液体で、磁石に引き寄せられるもの(磁石性イオン液体)、集束イオンビームによる加工のできるイオン液体、スパッタリングにより金ナノ粒子を含むイオン液体等がある。

後半の話はセルロース誘導体の開発と炭素繊維強化プラスチックへの応用についてである。Carbon Fiber Reinforced Plastic, CFRP) は、強化材に炭素繊維を用いた複合材料である。自動車の車体や航空機の機体に用いられてきている。最近では熱硬化性ではなく、熱可塑性のCFRPが開発されている。これは加工性やリサイクル性に優れている。環境問題や資源の問題を考えると、石油からのプラスチックを用いるよりも植物からのセルロース系素材を用いることが望ましい。講師等はセルロース系材料である酢酸セルロース(CA)を誘導体化することにより溶融成形性に優れたセルロース系樹脂を作製し、CFRPの母材への応用を目指した。

CAを主原料としたセルロースアセテート(図2)で作られた織物、成型物、コーティング膜、塗料等は、日光(特に紫外線)に対する抵抗力が大きく、容易に分解しないので長期間使用することができること、難燃性であり、その融点も高く230~300℃で溶融して炭化すること、耐薬品性が良好で、有機、無機の弱酸、動植物油、ガソリン等には侵されないこと、電気伝導度は低く良好な絶縁材料であることが知られている。しかし複合材料とするためには融点が高すぎるため、CAに種々のアルキル基を導入することで熱溶融温度を低下させ、溶融成形性に優れたセルロース誘導体を合成した。そしてアルキル鎖長と熱物性の相関を明らかにした上で、CFRPの母材樹脂への応用を検討した。

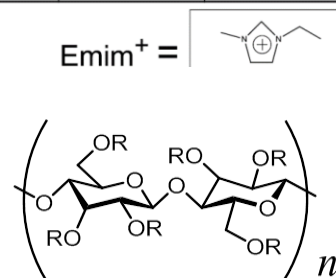
CA中の残存水酸基を、種々のカルボン酸塩化物を用いてブチリル化、ヘキサノイル化、オクタノイル化、デカノイル化、ラウロイル化、パルミトイル化、ステアロイル化することによりCA誘導体の合成を行った。得られた生成物は¹H NMRにより同定を行い、目的のCA誘導体が合成できたことを確認している。その結果、5%熱分解温度とガラス転移温度の差が一番大きな値を示した導入炭素数10のデカノイル化CA(CAD)が最もCFRPに適した母材であると判断された。

短い炭素繊維とセルロース誘導体とを混練して作成したペレットへ電子線照射した効果が紹介された。図3は電子線照射したペレットから作成した炭素繊維複合材料ダンベル試験片の引張強度の吸収線量による変化である。吸収線量が30kGymでは、電子線照射により力学強度が最大30%まで向上することを示している。

最後にまとめとして、日本の未来のエネルギー資源は大丈夫かという疑問を發し、現在の社会構造を維持するためには化石燃料だけでは限界であり、新しい革新的技術が必要である。そのためにはUV/EBを用いたナノテクノロジーとバイオマスを用いたマテリアルが望まれ、新しい溶媒イオン液体が期待されると締めくくられた。

表2 イオンの構造と融点の関係。

陽イオン	陰イオン	融点
Na ⁺	Cl ⁻	801
Cs ⁺	Cl ⁻	645
(Pr) ₄ N ⁺	Cl ⁻	241
Emim ⁺	Cl ⁻	87
Emim ⁺	NO ₃ ⁻	38
Emim ⁺	BF ₄ ⁻	15



R = COCH₃ or H

図2 セルロースアセテートの構造

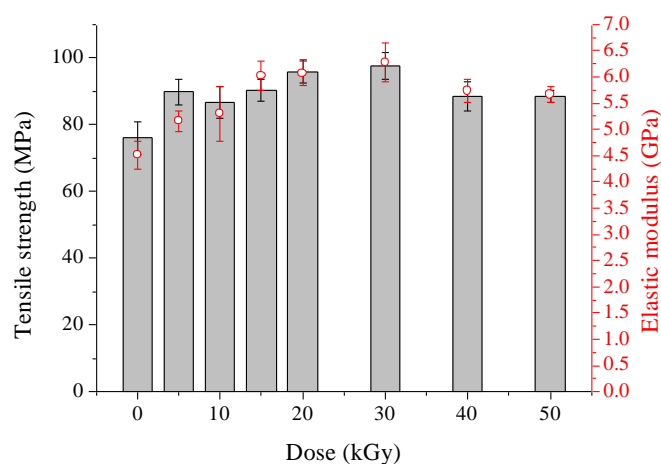


図3 電子照射した炭素繊維複合材料の引張試験強度

(義家敏正 記)