

<概要>

生分解性ポリマー（biodegradable polymer）には、脂肪族ポリエステルと天然ポリマーとがある。脂肪族ポリエステルのポリε-カプロラクトン（PCL）の耐熱性と加工性が放射線橋かけ技術により改善できた。PCLを過冷却相で200kGy照射すると、100℃に耐えられるフィルムが得られた。30kGyの低線量では熔融粘度が上がり、フィルム加工が可能になった。ポリブチレンサクシネートとポリ乳酸は、トリアリルイソシアヌレート（TAIC）を3%程度練り混ぜ照射を行うと橋かけ反応が効果的に起きることを見出した。いずれも用途としては農業用フィルム、包装材、熱収縮材、発泡体製造への応用が期待できる。

放射線橋かけハイドロゲルは、傷に貼り治療する創傷被覆材（Wound Dressing）に応用できる。ガーゼ創傷被覆材に比べ、（1）治癒が早い、（2）交換時に新生皮膚に損傷を与えずに剥すことができ痛みがない、（3）被覆材が創面に残留しない、という特徴があることを見出した。放射線分解型の天然ポリマーのセルロースおよびデンプン誘導体を水と良く練りペースト状で照射を行うと橋かけ反応が起き、水を多量に吸収できるハイドロゲルになることを見出した。高分子吸収体として衛生用品やポリオレフィンに代わる新しい生分解性プラスチックへの応用が期待できる。

<更新年月>

2006年08月

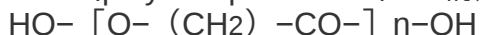
<本文>

1. 生分解性ポリマーの放射線改質

最近、廃プラスチックの処理が社会的問題になってきている。廃プラスチックの焼却処分ではダイオキシンの発生のおそれがある。埋立では処分場所の確保が難しくなっている。生分解性ポリマーは使用後は土壤中の微生物による分解・消化によって炭酸ガスと水に分解される。このため環境に調和した材料として注目されている。しかし、汎用のポリエチレンなどに比べ、耐熱性や加工性が劣るため実用化が遅れている。これらを改良する方法としては複数の生分解ポリマーを混合するブレンド法などがあるが、放射線による加工技術も改質法の一つになると考えられる。生分解性ポリマーには、化学合成により製造される脂肪族ポリエステルと天然ポリマーに分けられる。

1.1 PCL過冷却橋かけによる耐熱性改善

PCL（poly ε-caprolactone）の構造はつぎのとおりである。



橋かけとは、放射線照射により生成したラジカルが再結合反応を起こし、ポリマー鎖間に化学結合をつくることである。橋かけ処理は、室温の固体状態、融解状態の80℃および融解後45℃に冷却した過冷却状態でのγ線照射によって行った（図1）。橋かけした試料は溶剤に不溶になり、この不溶成分をゲルと言い、橋かけの程度をゲル分率で表す。熔融状態では照射中に分解ガスと思われる気泡が生成するため、固化した後に孔があいて物性の評価ができない。これを解決するため、PCLを融点以上で融解した後温度を下げて45℃の過冷却相の固体で照射すると、気泡のない橋かけ密度の高い試料が得られる。このような過冷却相で200kGy照射により得た橋かけPCLについて、高温クリープ試験により耐熱性を評価した結果を図2に示す。未照射PCLは融点の60℃で直ちに切断する。照射PCLの100℃保持では、図に表せない24時間を経過しても安定で、20-30

分程度の短時間であれば150℃にも耐え、明らかに過冷却照射の橋かけにより耐熱性が改善できたことがわかる。この橋かけ構造を導入したPCLの生分解性は、活性汚泥中では図3に示すように20日でPCLの80%が分解し、残りの20%のバイオマスへの変換を合わせ100%分解した。使用後のポリマーの堆肥化（コンポスト化）の目安は、活性汚泥中で1か月から2か月で分解できることであり、過冷却照射フィルムはこの条件を満たしており、橋かけ構造を導入してもコンポスト化処理ができることがわかった。

1.2 TAICによる放射線橋かけ

トウモロコシなどデンプンから合成される透明で硬い樹脂であるポリ乳酸は、植物由来の材料として今後の需要が期待されている。しかし、ガラス転移温度（60℃）以上での変形が起るため耐熱性の改善が求められている。ポリ乳酸は、照射による橋かけ反応は全く起こらず分解反応が支配的であった。このため橋かけ構造導入に良く使われる一分子内に二重結合を二つ以上もつ多官能性モノマー（PFM）添加による照射橋かけについて研究開発を行った。用いたPFMは、トリアリルイソシアヌレート（TAIC）、トリメタアリルイソシアヌレート（TMAIC）、トリメチルプロパントリアクリレート（TMPTA）、ヒキサンジオールジアクリレート（HDDA）、トリメチルプロパントリメタクリレート（TMPTMA）、ジエチレングリコールジメタクリレート（EG）の6種類である。図4では、PFMをポリ乳酸重量に対して3重量%均一に練り込み照射を行ったときのゲル分率である。6種類のPFMのうちTAICが最も効果的で、20kGy照射で約75%のゲル分率が得られる。橋かけ構造の導入によりポリ乳酸の最大の難点であったガラス転移温度以上の変形が防止でき、透明性も維持したまま200℃でも融解しないことから、TAICによる橋かけが耐熱性の改善に極めて有効であることが明らかとなった。ポリブチレンサクシネート（PBS）はポリエチレンとほぼ同じ100℃付近に融点を持つ生分解性の材料である。生分解性速度の速いものとして、ポリブチレンサクシネート・アジペート共重合体（PBSA）がある。PBSは100kGy～150kGyの大線量照射で橋かけ反応は起こるが、30%程度のゲル分率しか得られない。PFMを用いると、1%のTAICおよびTMAICモノマー添加後の照射で、80%のゲル分率が得られ、橋かけが有効に起こることを明らかにした。

1.3 PC/PBSブレンド材料の橋かけによる加工性の改善

PCLの耐熱性を放射線照射とは異なる方法で改善したもの、すなわち同じ生分解性ポリマーのポリブチレンサクシネート（PBS：poly butylene succinate）を混合したものが市販されている。これをBPCLと呼ぶ（混合比はPCL 3/PBS 7）。しかし、このポリマーは熔融粘度が低いため、高速でのフィルム成形や発泡体成形が難しく、粘性の改善が望まれている。PCLのようにBPCLでも図1のゲル化線量（ゲル曲線のX軸との交点）以下の低線量域の照射では、分岐が生成し熔融粘度（熔融張力）が増加することがわかっている。このような線量では、まだ橋かけによる網目構造（ゲル）が生成しないため、クロロホルム溶剤に溶かし分子量を測定することができる。図5はペレット状のBPCLの照射が容易な室温で行ったときの分子量の変化である。分子量が、30kGy照射により1.7倍にも増加した。この分子量増加は橋かけによる網目構造を生成する前駆体として生ずる分岐構造によるものである。分岐構造は分子鎖の絡み合いを導き、熔融粘度が向上するため、熔融成形時のメルトダウンが防止できる。このため、未照射BPCLの10倍の速度（30m/min）でインフレーション成形（空気を吹き込んで膨らませてフィルム状に加工する方法）ができ、量産化が可能になった。これはポリエチレンと同じ成形速度である。熔融粘度の向上は発泡体成形にも有効である。

1.4 放射線改質脂肪族ポリエステルの応用

PBSを混合することによって耐熱性を改善したBPCLは、放射線照射による分岐構造の形成によって高速でフィルム加工できるようになり農業資材などへの応用が期待できる（図6）。一方、発泡体に加工したBPCLは、果物用トレイ、果物用ネットキャップ、電子機器用緩衝材に有効である。発泡体BPCLの顕微鏡断面写真を図7に示す。気泡の大きさは照射線量により制御でき、独立気泡型である。ポリ乳酸はPFMであるTAICモノマーを均一に練り込み照射を行うと融点

（160℃）以上でも融解しない耐熱性に優れた材料に改質できる。これを熱収縮チューブに応用し、電線を結束したのが図8である。まずポリ乳酸にTAICを180℃で練り込み、これを同じ温度でチューブ状に押し出し成形を行い室温で50kGyの照射（a）を行う。その後200℃で2倍に膨張させ、室温で冷却固定したものが（b）である。照射していないチューブは、橋かけ構造がないため、融点の160℃で融解してしまい熱収縮チューブに応用することはできない。電線の結束や金属表面の錆を防止する場合は、膨張させたチューブ（c）に電線を通しポリ乳酸の融点付近の160℃に加熱すると、膨張前の径（d）のように収縮して被覆できる。

2. 放射線橋かけハイドロゲル

ハイドロゲルは多量に水を含んだ親水性ポリマーのことをいう。ハイドロゲルは、少しくらいの圧力をかけても水が抜けない性質を持っている。身近なハイドロゲルとしてはコンニャクや寒

天がある。多量に水を吸水・貯蔵できるのは、ポリマーの主鎖および側鎖に水酸基（-OH）、カルボキシル基（-COOH）、アミノ基（-NH₂）などの親水基があるためである。コンニャクや寒天は天然に存在することから天然ポリマーの多糖類に属する。

親水性ポリマーの原料としては、ポリビニルアルコール（PVA）、ポリエチレンオキシド（PEO）、ポリビニルピロリドン（PVP）などがあり、水に容易に溶解する材料である。これらの水溶液に放射線を照射すると、線量とともに粘調液になり、さらに線量を増やすと水を吸収したプリン状のものが得られる。これら親水性ポリマーは、照射により分子鎖間に橋かけ反応によって化学結合が生じ、網目構造を形成し、この中に水を閉じ込める。放射線法によるハイドロゲル合成は、添加物を使用せず水と親水性ポリマーのみの照射により合成でき純度が高いことから、医用材料としての応用が期待できる。

2.1 ハイドロゲルの造り方

原料としてはポリビニルアルコール（PVA）を使用した。PVAはビニロン繊維の原料であり、洗濯糊にも使われている。PVAを主成分としたポリマーを水に溶解して高濃度粘調液を作る。粘調液は濃度が高いとはいえ液体であるため、容器を横にすれば、流れ出す状態である。この粘調液に電子線を照射すると、[図9](#)のようにPVA鎖上にラジカルが生じ、これが再結合反応を起こし、分子鎖間に橋がかかり、水分を多量に含んだまま一定の形を保つようになる。寒天が固まったようなハイドロゲルシートを創傷被覆材として用いることができる。

2.2 ハイドロゲル創傷被覆材

創傷被覆材は、ケガや手術などによってできた皮膚の欠損部分（傷口）を覆い、新生皮膚の生長を促進し、修復するものである。傷口の治療法には、乾燥環境と湿潤環境の二つの方法がある。乾燥環境法とは、一般に乾燥ガーゼなどを当てる治療法である。これに対し、湿潤環境は寒天状のものを当てる治療法である。湿潤および乾燥環境における治癒の進行状況を[図10](#)に示す。乾燥環境を与えるガーゼタイプ創傷被覆材では、水分の蒸発により浸出液が固化し痂皮（かさぶた）が形成され治癒が遅くなる。湿潤環境では常に治癒成分が創面に存在するため、治癒が速く治癒面が平滑である。したがって、傷の治療には痂皮をつくらぬ湿潤環境が効果的である。創傷被覆材は、（1）傷口からの浸出液を吸収する、（2）外部からの雑菌の混入を防ぐ、

（3）傷口に良く密着し、柔軟性がある、（4）強度がある、（5）水分透過性がある、（6）滅菌できる、という機能を備えている必要がある。本開発ハイドロゲルは強度もありこれらの条件を満たし、剥がさないで傷口が観察でき透明性の良いのも本ハイドロゲルの特徴である。治癒速度は、モルモットの背部に火傷を作りハイドロゲル創傷被覆材を貼付け、従来型ガーゼタイプ創傷被覆材を貼り付けた場合との傷口面積を比較した（[図11](#)）。14日後の傷口ではハイドロゲルタイプは殆ど治っているのに対し、ガーゼタイプは半分しか治っておらず、ハイドロゲル創傷被覆材の治癒速度が早いことが実証できた。この他の特長として、創傷被覆材は傷口に固着しないため、新生皮膚に損傷を与えずに剥がすことができ、患者に交換時に痛みを与えない。[図12](#)にハイドロゲル創傷被覆材の用途、特徴を示した。

2.3 セルロースおよびデンプンのハイドロゲル

セルロースは強い水素結合をもっているため水に不溶である。しかし、カルボキシメチルセルロース（CMC : carboxy methyl cellulose）のようにOH基の一部をカルボキシメチル化し水素結合を弱めると、水に溶解するようになる（[図13](#)）。セルロースの持っている3つのすべてのOH基をカルボキシメチル化したものは置換度（DS : Degree of Substitution）3である。CMCの市販品で最も高いDSは2.2である。CMCは水への溶解性を上げるため、カルボキシル基の水素をNaで置換したものが一般的であり、CMC-Naと表す。これまでの研究では、水溶液と固体状のもので放射線照射が行われたが、分解が優先し、橋かけによる改質は困難であった。しかし、発想を変え、分子運動性が固体状態より動きやすく、水溶液よりは動きにくいペースト状（糊状）で照射を行ったところ、橋かけが起こることを見出した。[図14](#)はビーカーの中でヘラを使いCMC-Na粉末を水と良く練り高濃度のペースト状で電子線照射した結果である。CMC-Naの置換度は2.2である。橋かけは10%以上の濃度から開始され、50%～60%の高濃度が最も有効である。照射の線量が高いところでは、100%に近いゲル分率が得られる。この橋かけには水が重要な役割を果たしているため、70%の濃度では均一なペーストがつかなくなりゲル分率が低下する。放射線橋かけは、放射線の直接作用と水の放射線分解による間接作用による二つの橋かけ反応がある。直接作用では、照射により高分子鎖中に生成したラジカルの再結合反応によるものである。固体照射では、この作用でのみ橋かけが起こる。水存在下の照射では、直接作用の他に放射線分解により生成した水酸基（-OH）ラジカルが高分子鎖から水素を引抜き高分子ラジカルをつくるため、ラジカル数が増すため橋かけが起きやすくなる。ペースト橋かけはこの二つ寄与により効率的に橋かけが起こる。さらに、ペースト状では、水がCMC-Naの分子運動性を高め、ラジカル同志を接近しやすくし再結合反応による橋かけを容易にすると考えられる。このようなペースト状照射で

は、デンプン誘導体のカルボキシメチルデンプン（CMS-Na：carboxy methyl starch-Na）も 5 kGyの低線量で橋かけが起こることを見出した。

CMC-NaとCMS-Naはいずれも天然由来であるため、土壌中の微生物により分解する生分解性材料である。CMS-Naは1週間で24%、2週間で40%生分解した。このように放射線改質した天然由来の材料は使用後は土壌中に残留せず処理が容易な環境に優しい材料である。

2.4 セルロースおよびデンプンハイドロゲルの特長とその応用の可能性

ペースト状で放射線により橋かけしたCMC-NaとCMS-Naはいずれも水を吸収してハイドロゲルとなる。照射後、試料の一部を水の入ったシャーレの中に入れると著しく膨潤する。表1に乾燥ゲル1g当たりの吸水量を示す。吸水性は置換度や橋かけ密度に依存するが、表1の値は吸水量の最も高い値である。ハイドロゲルはすでに使い捨てオムツ、衛生用品、化粧品、保水剤として、農業分野の土壌改良剤として使われている。塩濃度の高い耕作地帯と使い捨てオムツへの応用として、0.9%の食塩水中の吸水量を調べた。吸水性は純水中に比べ大幅に減少する。しかし、この吸水性は一般に良く使われているポリアクリル酸ソーダの値を上回るものである。

セルロースおよびデンプン誘導体の放射線橋かけには水の存在が不可欠であるが、照射後水を蒸発により除けば強靱なシートが得られる。このように柔軟性や耐湿度性を改善することにより、汎用のポリオレフィンに変わる新しい生分解性プラスチックになることが期待できる。

<関連タイトル>

[放射線照射による有機材料の性能向上 \(08-04-02-01\)](#)

[耐放射線材料（有機材料） \(08-04-02-04\)](#)

<参考文献>

- (1) D.Darwis, H.Mitomo, T.Enjoji, F.Yoshii and K.Makuuchi : Heat resistance of Radiation Crosslinked Poly (ϵ -caprolactone) , J. Appl. Polym. Sci., 68, 581-588 (1998)
 - (2) D.Darwis, H.Mitomo and F.Yoshii : Degradability of Radiation Crosslinked PCL in the Supercooled State Under Various Environment, Polymer Degradation and Stability, 65, 279-285 (1999)
 - (3) P.Nugroho, H.Mitomo, F.Yoshii, T.Kume and K.Nishimura : Improvement of Processability of PCL and PBS Blend by Irradiation and its Biodegradability, Macromol. Mater. Eng., 286, 316-323 (2001)
 - (4) 日本原子力研究所：原研ニュース、No.46（1999年10月）、p.2-3
 - (5) 吉井文男：放射線法ハイドロゲル創傷被覆材の開発、放射線と産業、75号、p.63-65 (1997)
 - (6) F.Yoshii, Y.Zhanshan, K.Isobe, K.Shinozaki and K.Makuuchi : Electron Beam Crosslinked PEO and PEO/PVA Hydrogels for Wound Dressing, Radiat. Phys. Chem., 55, 133-138 (1999)
 - (7) 吉井文男：生分解性ハイドロゲル-セルロース/デンプン誘導体のペースト状放射線照射による新規橋かけ技術、水、(有)月刊「水」発行所、43、p.16-22 (2001)
 - (8) R.A.Wach, H.Mitomo, F.Yoshii and T.Kume : Hydrogel of Biodegradable Cellulose Derivatives. II. Effect of Some Factors on Radiation-Induced Crosslinking of CMC, J. Appl. Polym. Sci., 81, 3030-3037 (2001)
 - (9) 長澤尚胤、吉井文男：デンプンから開発した透明な耐熱型生分解性熱収縮材、プラスチック、57 (No.2) 、56-59 (2006)
-

表1 CMC-NaとCMS-Naの吸水性

(水重量／1gドライゲル)

ハイドロゲル	純水 (g)	0.9%食塩水 (g)
CMC-Na	422	70
CMS-Na	873	80
ポリアクリル酸ソーダ	336	57

[出典] 吉井文男: 生分解性ハイドロゲルセルロース/デンプン誘導体のペースト状放射線照射による新規橋かけ技術、水、(有)月刊「水」発行所、43、p.21 (2001)

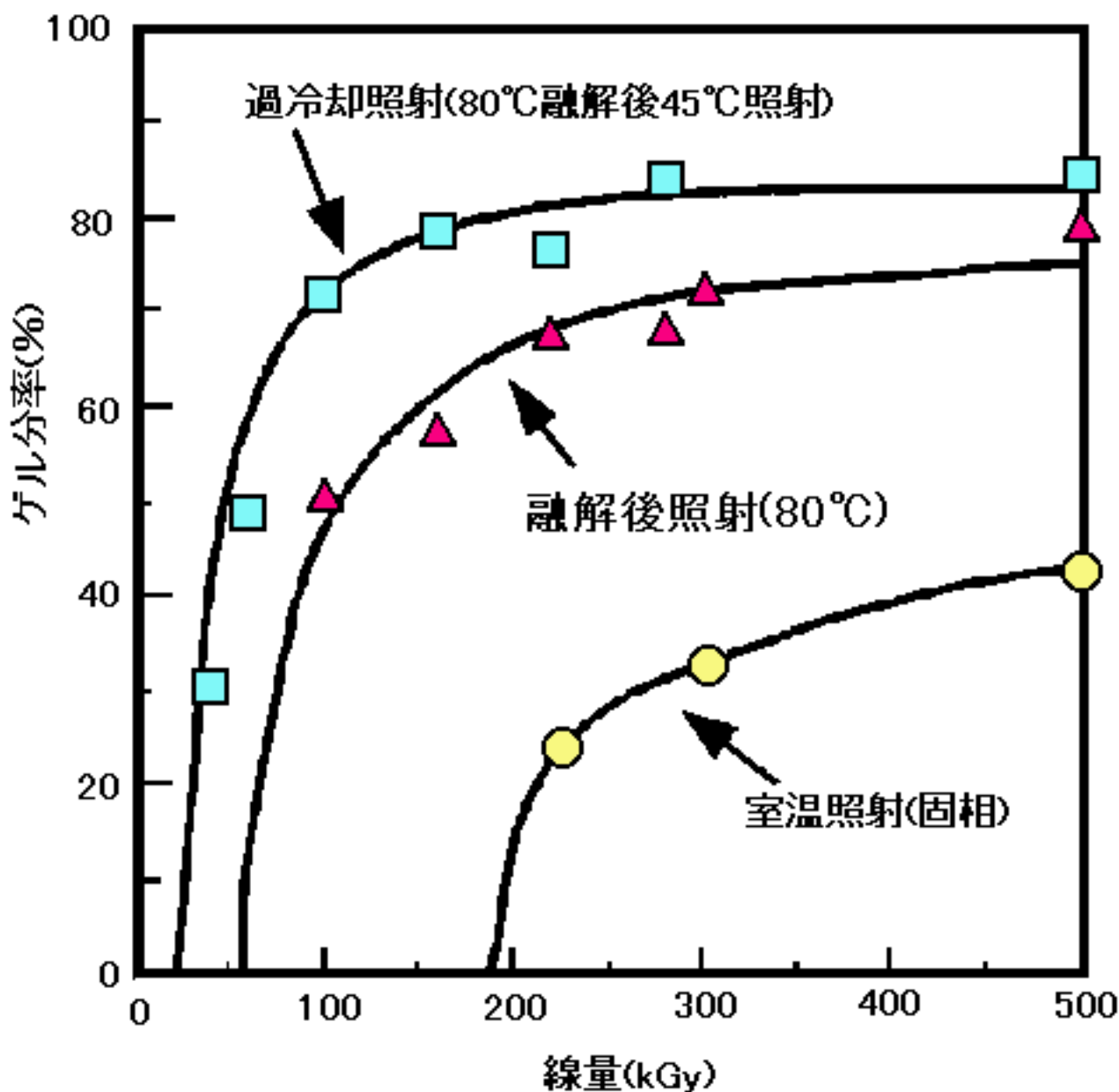


図1 PCLの固相(室温)、溶融相および過冷却相の γ 線照射による橋かけ

[出典] D. Darwis, H. Mitomo, T. Enjoji, F. Yoshii and K. Makuuchi: Heat resistance of Radiation Crosslinked Poly(ϵ -caprolactone), J. Appl. Polym. Sci., 68, 581-588 (1998)

種々の温度で7kg/cm²の荷重下での切断までの時間

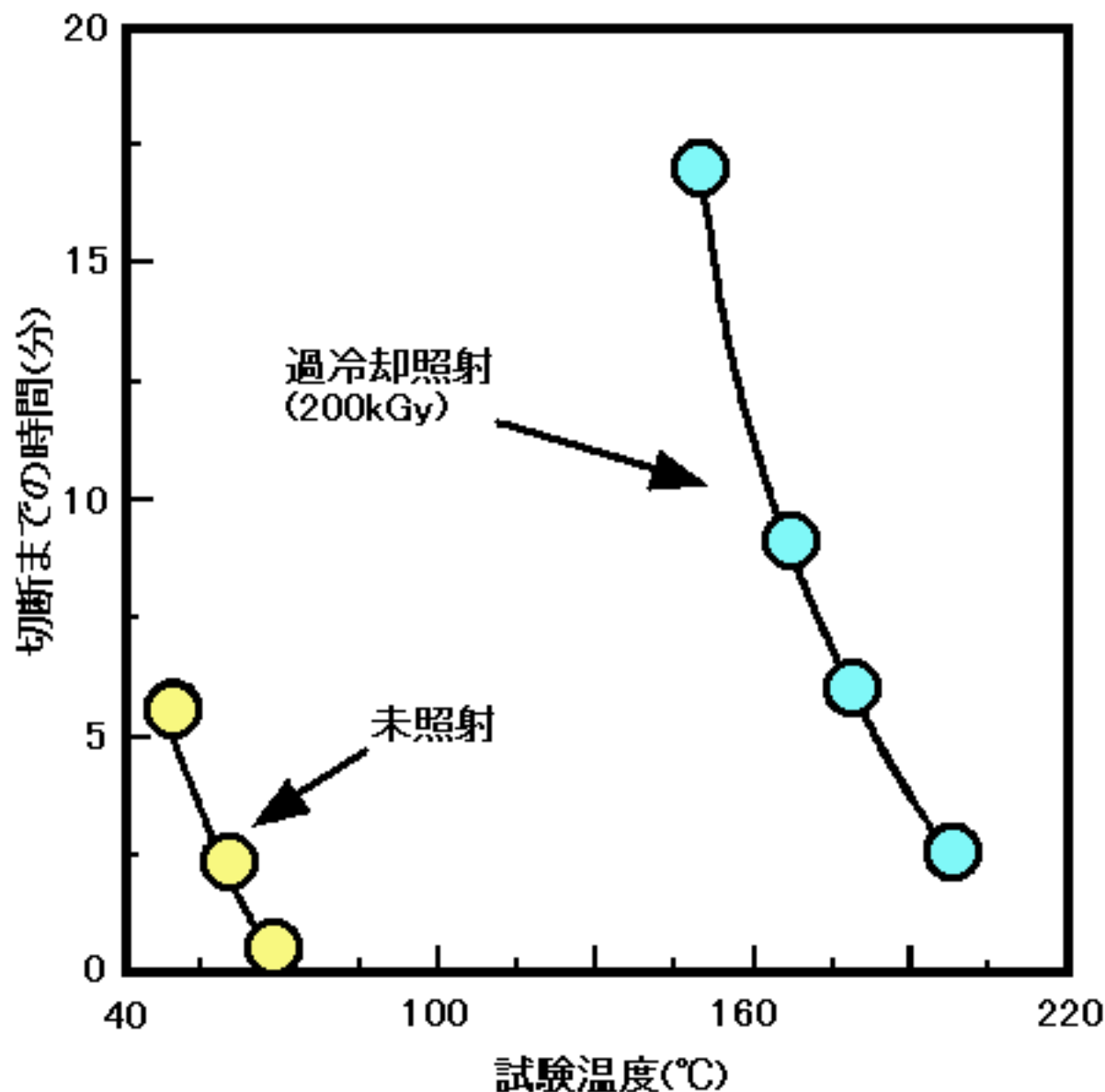


図2 過冷却相照射で得た橋かけPCLの
クリープ試験による耐熱性の評価

[出典] D.Darwis, H.Mitomo, T.Enjoji, F.Yoshii and K.Makuuchi: Heat resistance of Radiation Crosslinked Poly(ϵ -caprolactone), J. Appl. Polym. Sci., 68, 581-588(1998)

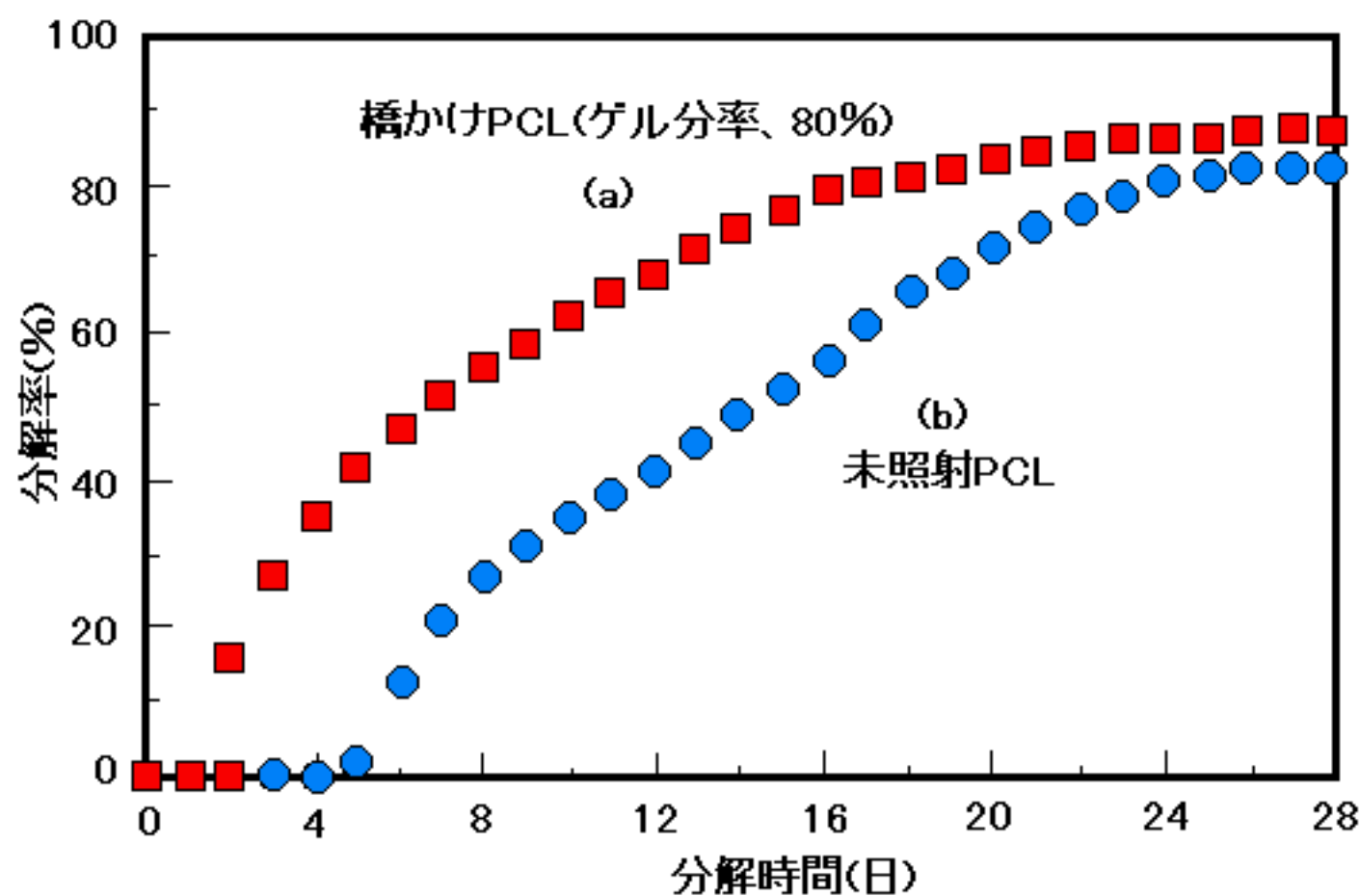


図3 過冷却相照射で得た橋かけPCLの
活性汚泥中での分解

[出典]D.Darwis, H.Mitomo and F.Yoshii: Degradability of Radiation
Crosslinked PCL in the Supercooled State Under Various Environment,
Polymer Degradation and Stability, 65, 279-285(1999)

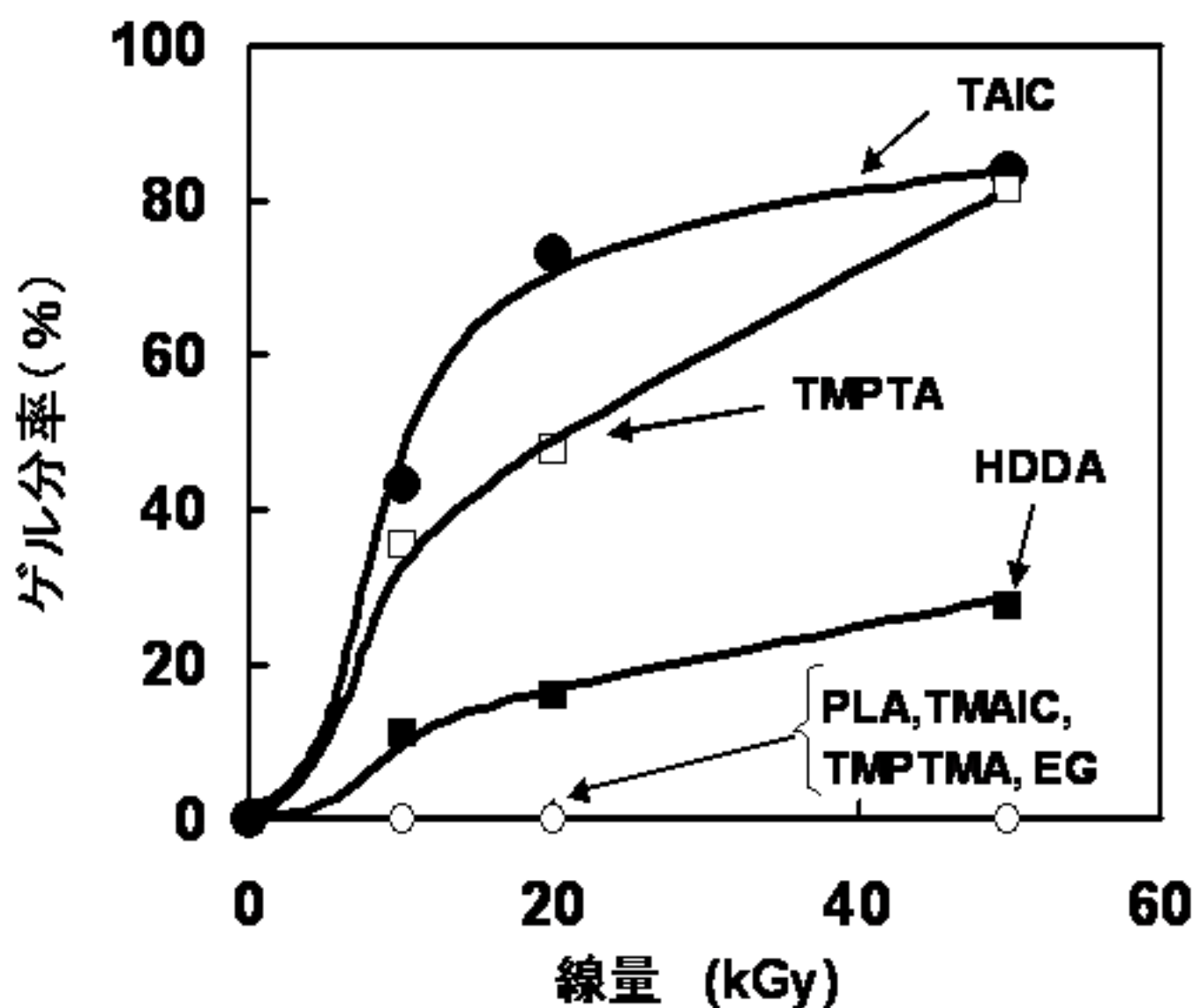


図4 ポリ乳酸の多官能性モノマーによる放射線橋かけ

[出典]長澤尚胤、吉井文男:デンプンから開発した透明な耐熱型生分解性熱収縮材、プラスチック、57(No.2)、56-59(2006)

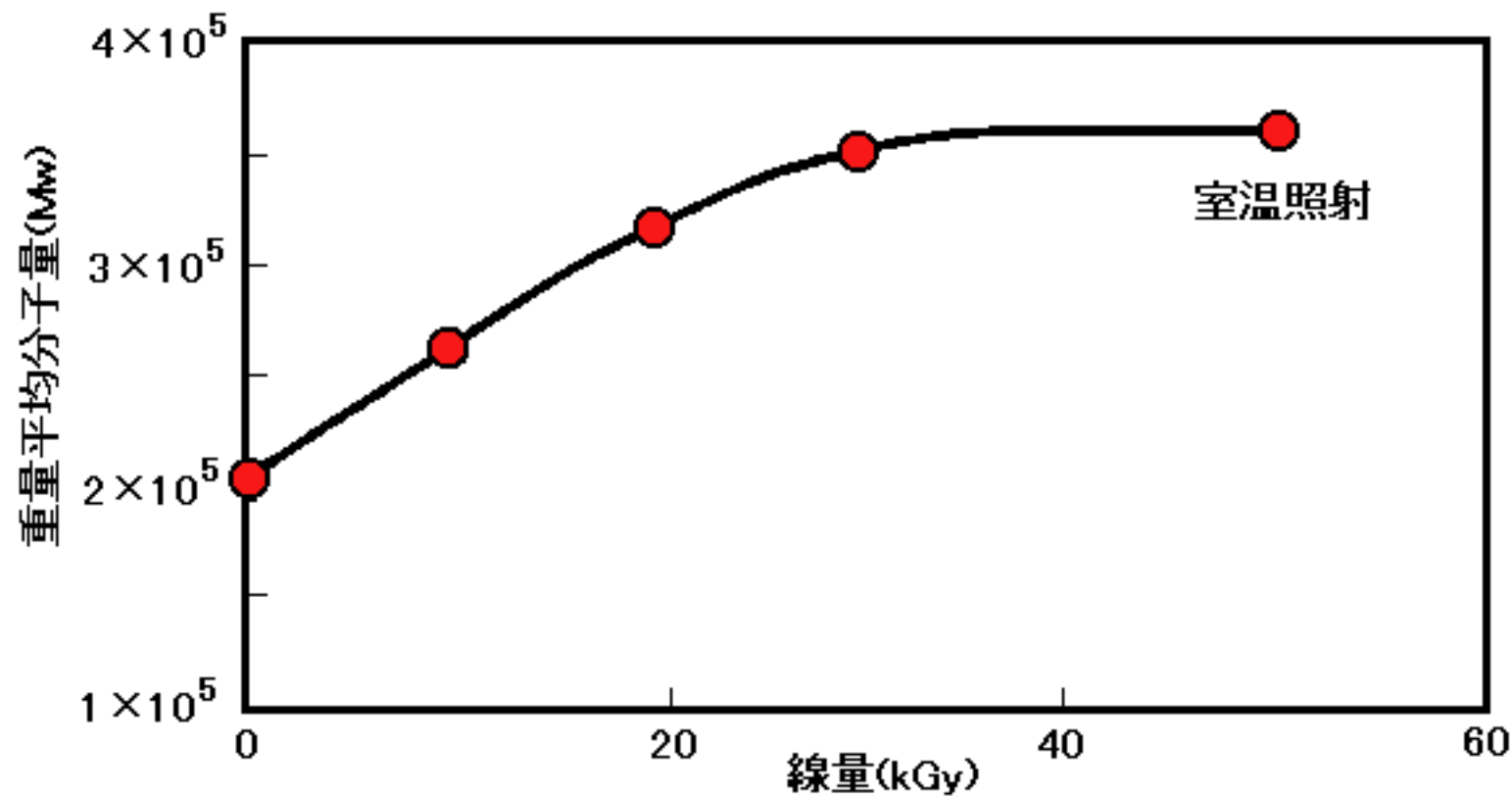


図5 BPCLの照射による分子量変化

[出典]P.Nugroho, H.Mitomo, F.Yoshii, T.Kume and K.Nishimura:Improvement of Processability of PCL and PBS Blend by Irradiation and its Biodegradability, Macromol. Mater. Eng., 286, 316—323(2001)

ポリカプロラクトン

加工性の改善
発泡材料
果実や電子機器の緩衝材



耐熱性向上
農業分野への応用
ビニルハウス、被覆肥料

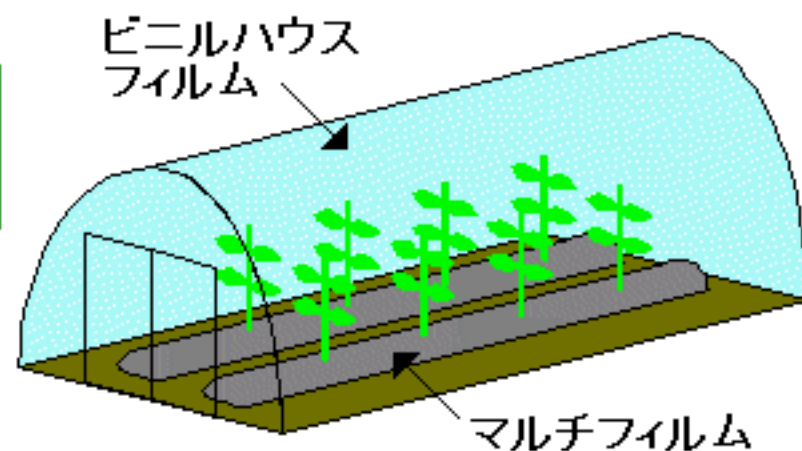
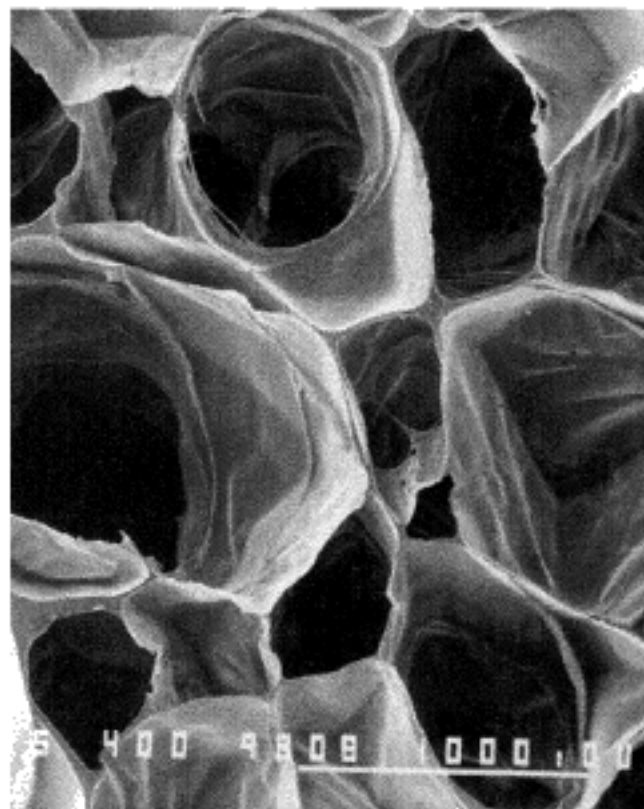


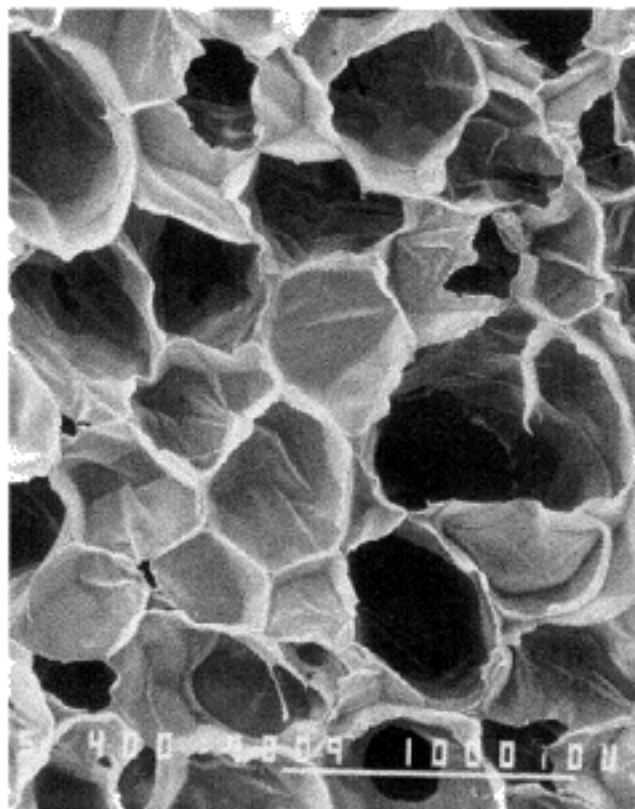
図6 放射線改質PCLの応用

[出典]日本原子力研究所：原研ニュース、No.46(1999年10月)、p.3、



15kGy

1mm



30kGy

図7 発泡BPCLの断面写真

[出典]P.Nugroho, H.Mitomo, F.Yoshii, T.Kume and K.Nishimura:
Improvement of Processability of PCL and PBS Blend by Irradiation
and its Biodegradability, Macromol. Mater. Eng., 286, 316—323(2001)

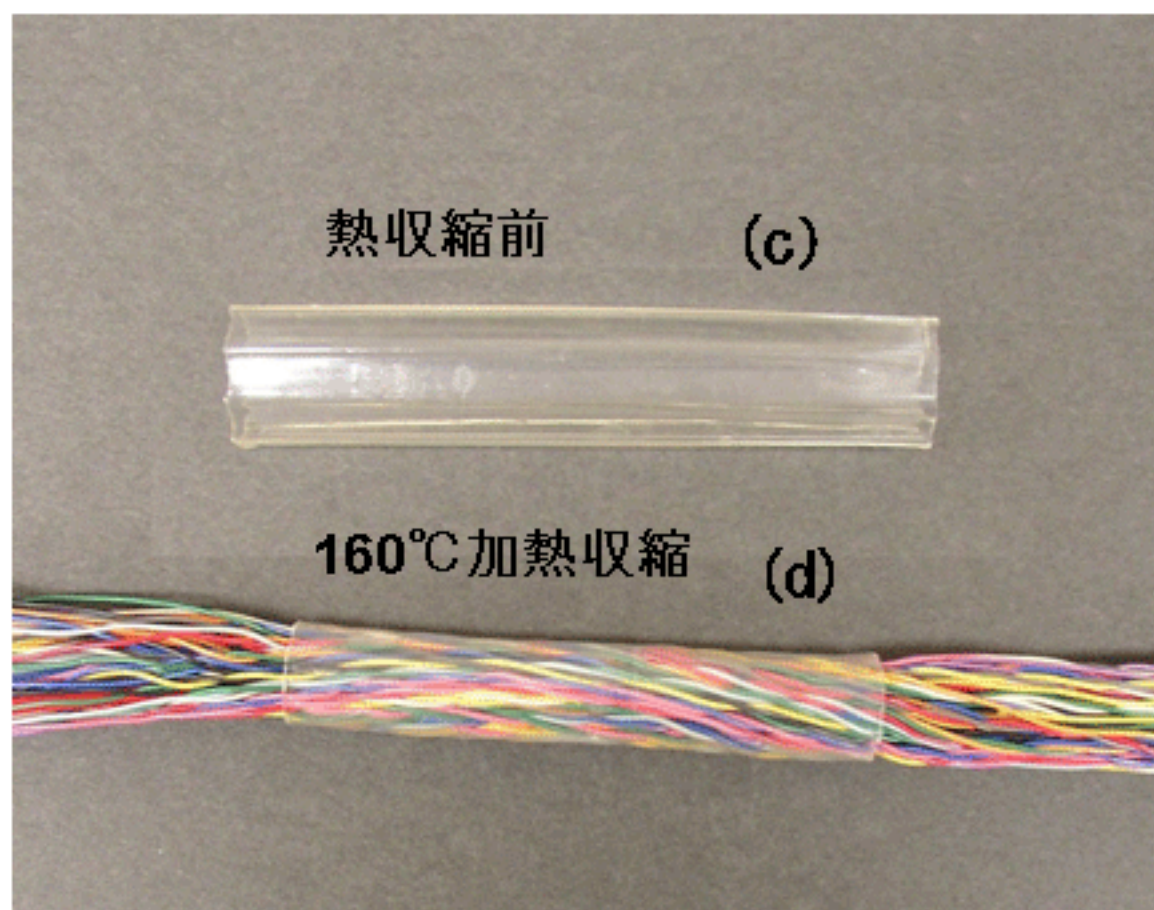
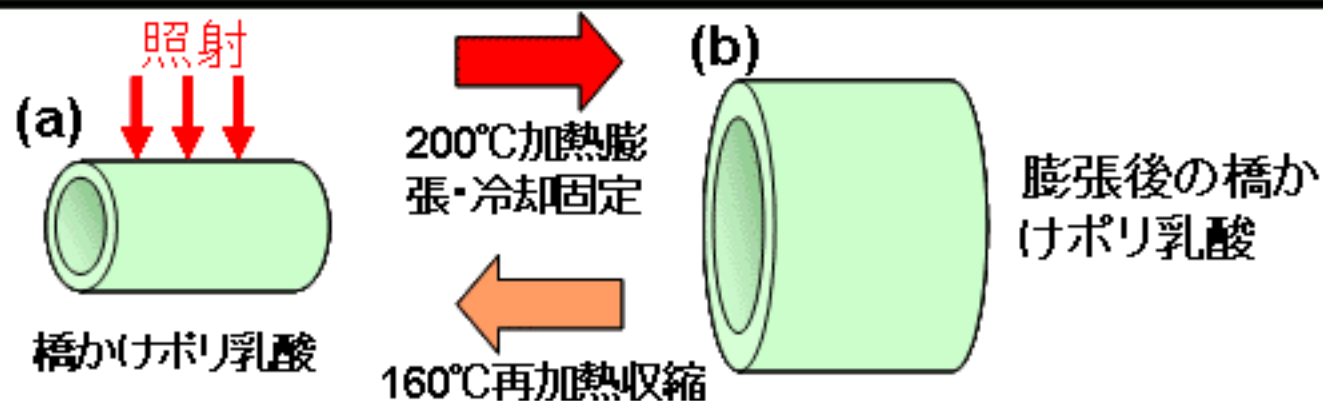


図8 橋かけポリ乳酸による熱収縮チューブ

[出典]長澤尚胤、吉井文男:デンプンから開発した透明な耐熱型生分解性熱収縮材、プラスチック、57(No.2)、56-59(2006)

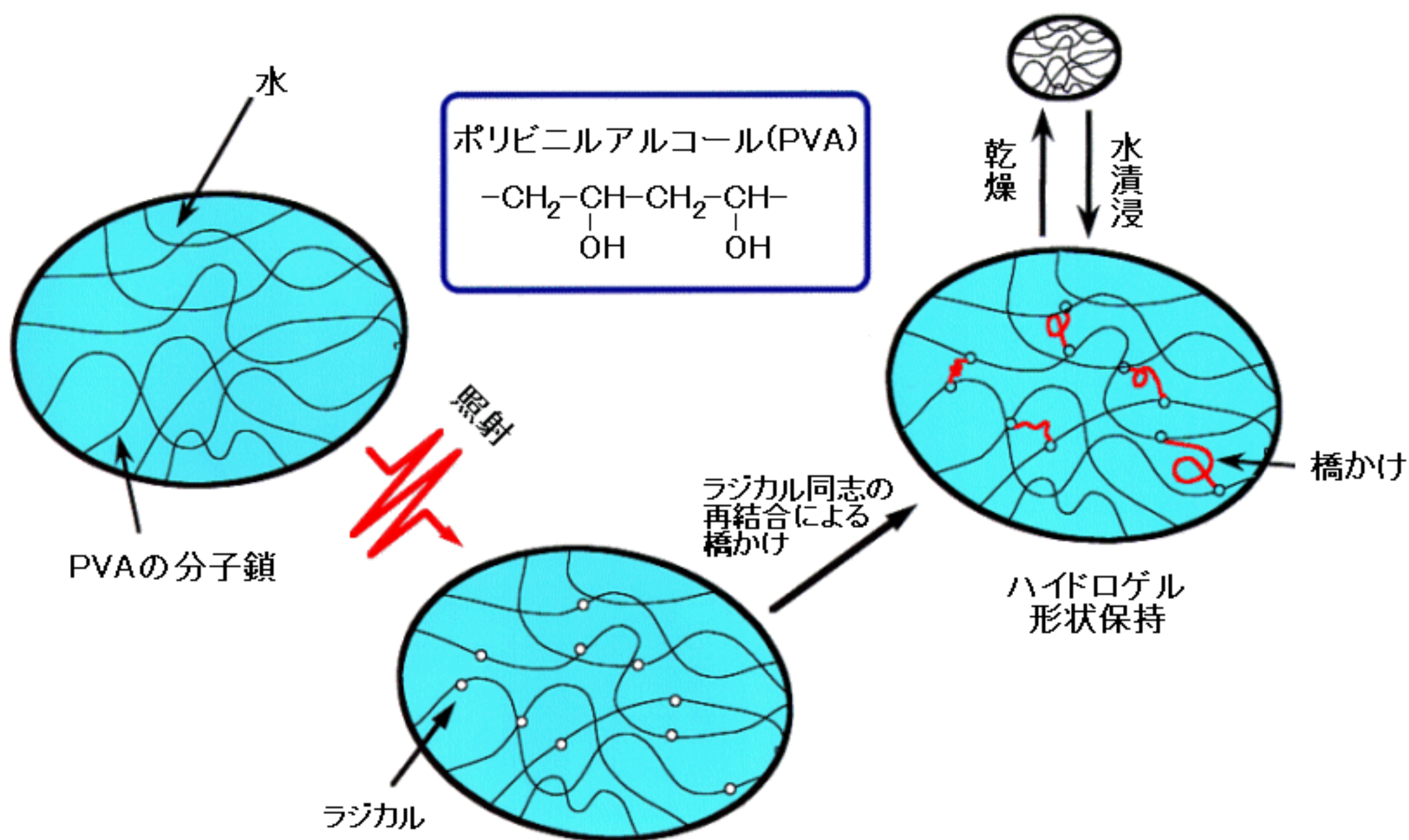
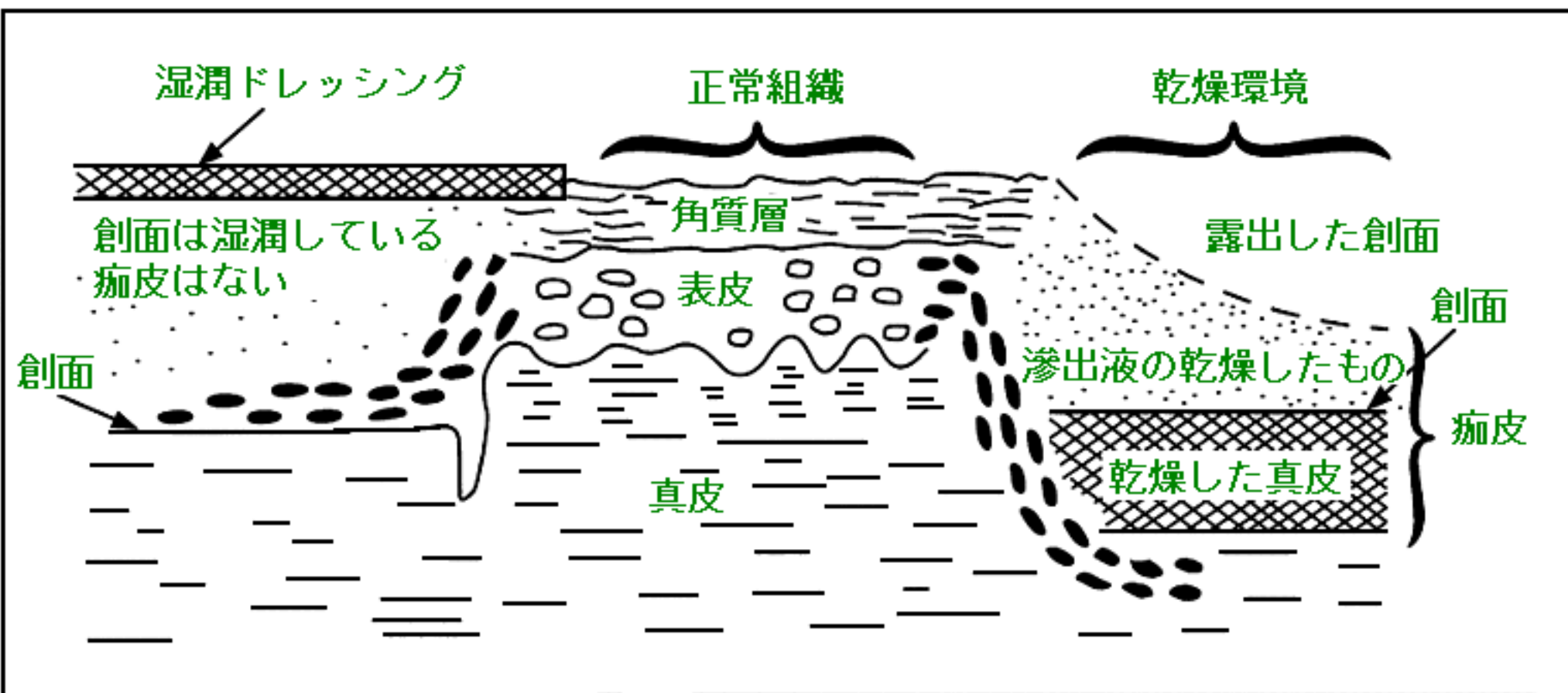


図9 ハイドロゲルの造り方と性質

[出典]日本原子力研究所:原研ニュース、No.46(1999年10月)、p.3



●；表皮の成長

図10 湿潤および乾燥環境における治癒の進行状況

[出典]吉井文男:放射線法ハイドロゲル創傷被覆材の開発、放射線と産業、75号、p.63(1997)

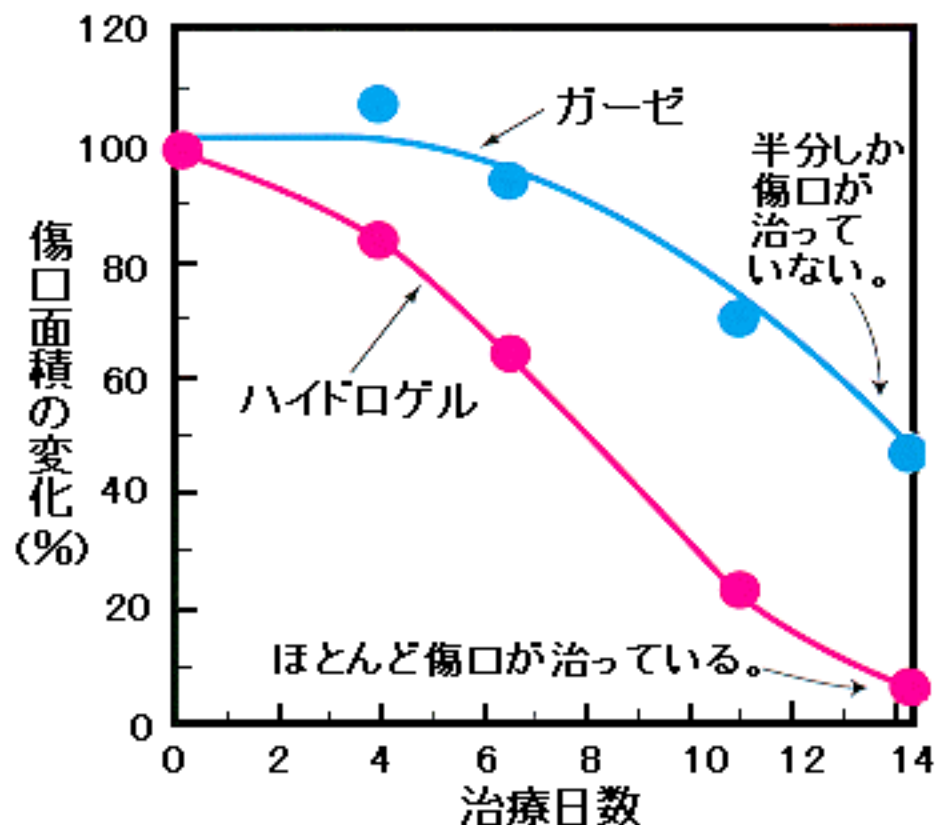
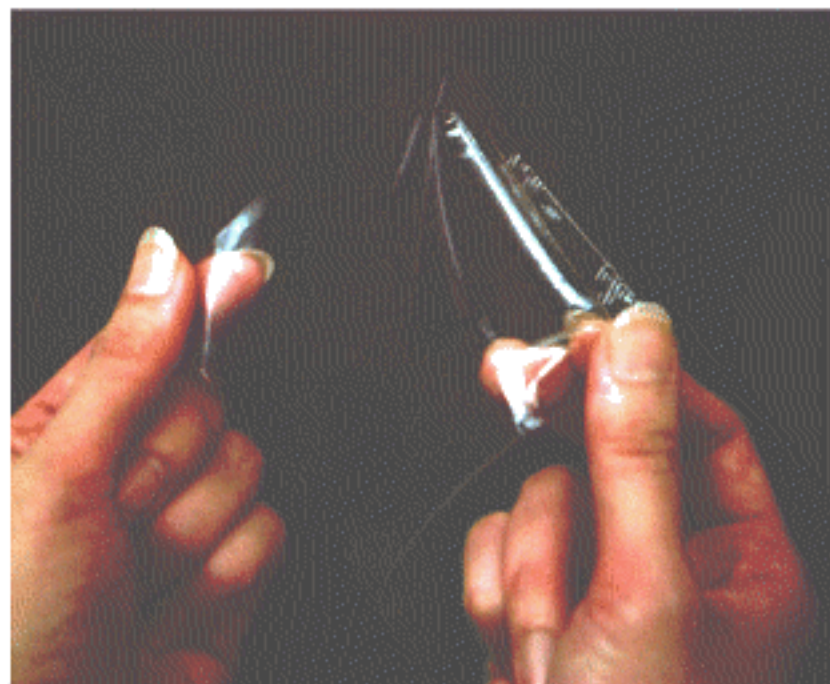


図11 ハイドロゲルの創傷被覆材の治療効果

[出典]F.Yoshii, Y.Zhanshan, K.Isobe, K.Shinozaki and K.Makuuchi:
Electron Beam Crosslinked PEO and PEO/PVA Hydrogels
for Wound Dressing, Radiat. Phys. Chem., 55, 133—138(1999)



製品



治療例

特長

1. 治癒が早い
2. 剥すとき痛みを与えない
3. 傷口に残留しない
4. 透明なため治癒が観察できる

用途

- ① 火傷治療 ② 床ずれ治療 ③ 湿布剤 ④ 顔用パック

図12 ハイドロゲルの創傷被覆材への応用

[出典]日本原子力研究所:原研ニュース、No.46(1999年10月)、p.2

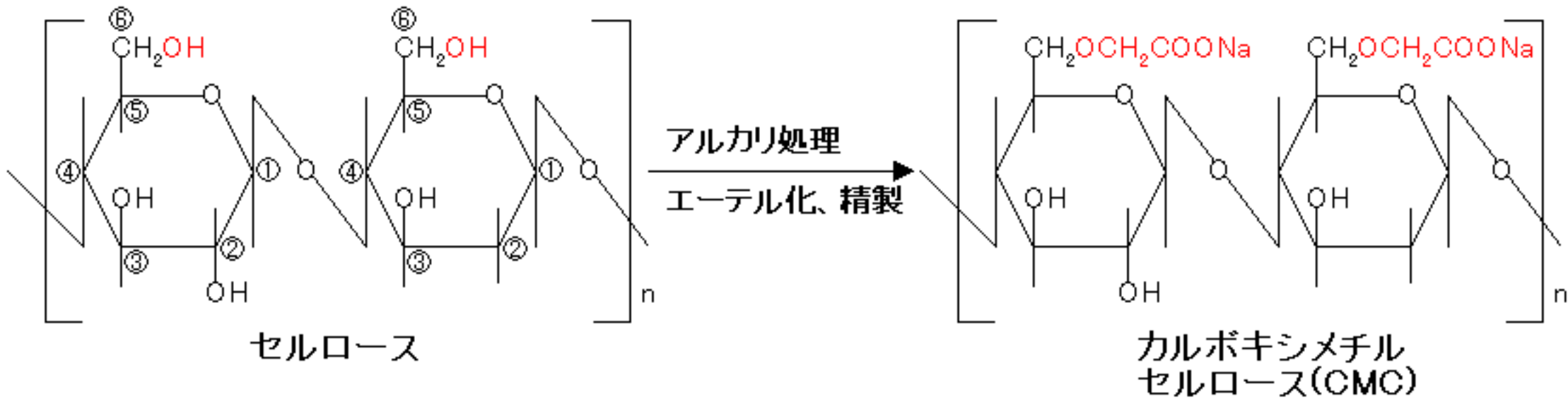


図13 CMC-Naの構造

[出典] 吉井文男: 生分解性ハイドロゲル—セルロース/デンプン誘導体のペースト状放射線照射による新規橋かけ技術、水、(有)月刊「水」発行所、43、p.16-22(2001)

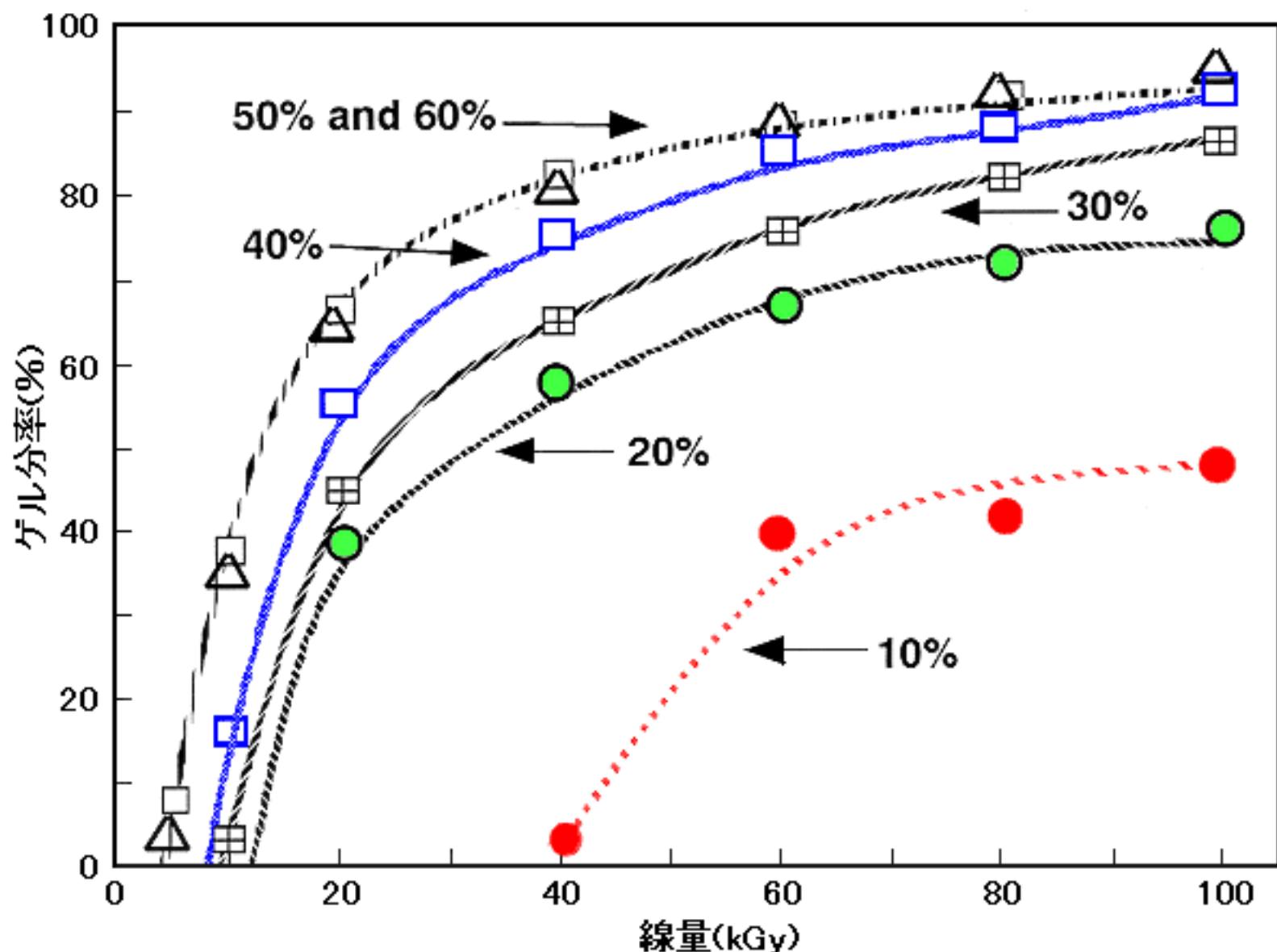


図14 CMC-Na(置換度、2. 2)のペースト状放射線橋かけ

[出典] R.A.Wach, H.Mitomo, F.Yoshii and T.Kume: Hydrogel of Biodegradable Cellulose Derivatives. II. Effect of Some Factors on Radiation-Induced Crosslinking of CMC, J. Appl. Polym. Sci., 81, 3030-3037(2001)