

フジシール財団 研究助成事業
成果報告書

公益財団法人フジシール財団
理事長 岡 崎 裕 夫 殿

報告日 2023年5月30日

研究課題	バイオビニルモノマーの光触媒ラジカル重合と抗菌性フィルムへの応用	助成金額
		400万円
ふりがな	たなか ともなり	研究助成申請年度
研究者氏名	田中 知成	2022年度
所属機関	京都工芸繊維大学	研究期間
役 職	准教授	2022年4月～2023年3月
連絡先	〒606-8585 京都市左京区松ヶ崎橋上町1番地 TEL 075 (724) 7802 E-mail t-tanaka@kit.ac.jp	

下記の通り、研究成果を報告いたします。

記

1. 研究成果の概要

背景と目的

バイオマスを原料に生産されるポリマー（バイオベースポリマー）の利用拡大は、二酸化炭素排出量の削減に貢献し、カーボンニュートラルな循環型社会の構築に寄与できるとして、昨今、世界中で注目されている。例えば、微生物によって生産されるイタコン酸や植物から得られるアネトールなどのバイオマス由来のビニルモノマー（バイオビニルモノマー）は、石油由来のポリマー材料に代わる持続可能な循環型ポリマー材料の原料として期待されている。ビニルモノマーのラジカル重合は一般的に酸素非存在の不活性ガス雰囲気下や減圧下で行うことが必要であるが、近年では、光誘起電子移動-可逆的付加開裂連鎖移動重合（PET-RAFT 重合）に代表される空気雰囲気下での酸素に寛容な精密光ラジカル重合が急速に発展し、複雑な操作が不要な空気雰囲気下でのラジカル重合によるポリマー合成が可能になってきている。

新型コロナウイルス感染症（COVID-19）の世界的流行によって、身の回りのあらゆる素材表面の抗菌・抗ウイルスが重要な課題であることが、改めて露呈された。酸化チタンは光の照射により水や酸素から発生するラジカルによって有機物を分解できるため、抗菌や抗ウイルス、防汚などに幅広く実用化されている人体に無害な無機光触媒である。また、光照射によって酸化チタンから発生するラジカルを利用した重合などの光化学反応は既に、高分子材料を含む様々な材料の合成に利用されている。

本研究では、空気雰囲気下でのラジカル重合によるバイオベースポリマー合成と酸化チタンによる抗菌の2つの課題を一気に解決すべく、酸化チタンを用いる光ラジカル重合によってバイオベースポリマーを合成し、抗菌性フィルムやコーティング剤としての利用を目指す。すなわち、空気雰囲気下で紫外線（UV）を照射し、酸化チタンを触媒とするビニルモノマーのラジカル重合によってバイオベースポリマーを合成するとともに、重合触媒として使用した酸化チタンを重合溶液中から除去せずに そのまま抗菌剤として利用して抗菌性フィルムを創製することを目的とした（図1）。

実験と結果

図2に示す種々のビニルモノマーに対して、酸化チタンを触媒としたUV照射下でのラジカル重合によるポリマー合成を検討した。酸化チタンは、Sigma-Aldrich社製酸化チタンナノパウダー（アナターゼ、 $<25\text{ nm}$ ）（TNP）、または酸化チタンナノチューブ（TNT）を用いた。

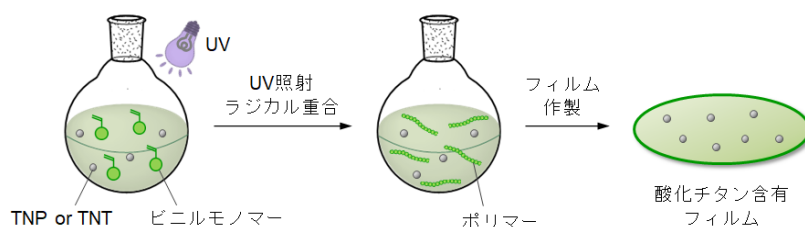


図1. 酸化チタンを用いるビニルモノマーの光ラジカル重合

光源は朝日分光社製 MAX-350 を用いて、 $250\sim 385\text{ nm}$ の波長の UV を暗所下で照射した。TNP または TNT 存在下 (8 g/L)、モノマー濃度 1 M での重合結果を表1に示す。アクリルアミド (AAm)、*N*-イソプロピルアクリルアミド (NIPAM) などのアクリルアミド系モノマー、および2-ヒドロキシエチルアクリレート (HEA) などのアクリレート系モノマーにおいて、*N,N*-ジメチルホルムアミド (DMF) 中で重合の進行を確認した (Entries 1-10)。TNT を用いた場合、TNP の場合よりも転化率が高い結果が得られた。また、凍結脱気処理して減圧下で重合した時に比べて同条件での転化率は低下したものの、脱気などの前処理を一切行うことない空気雰囲気下でも重合が進行した。近年、アクリル酸は微生物生産が拡大しており、その誘導体のアクリル酸メチル (MA) なども含めてバイオビニルモノマーに分類される。イタコン酸 (IA) は重合の進行が確認できなかったが、その誘導体のイタコン酸ジメチル (DMIA) とイタコン酸ジブチル (DBIA) は、加熱下で重合の進行を確認した (Entries 11-13)。また、植物由来のアネトール (ANT) は単独重合の進行は確認できなかったが、MA と共重合すると重合の進行が確認できた (Entries 14, 15)。

バイオビニルモノマーの内、温和な条件で比較的良好に重合の進行を確認した MA を用いて、重合溶液から直接フィルム作製することを視野に、種々の有機溶媒中で重合を検討した。表2に示した結果のとおり、DMF

表1. 酸化チタンを用いる UV 照射ラジカル重合

Entry	Monomer	SiO ₂	Solvent	UV intensity (mW/cm ²)	Temperature (°C)	Time (h)	Atmosphere	Conversion (%) ^{a)}
1	AAm	TNP	DMF	10	r.t.	6	Vacuo ^{b)}	26
2	AAm	TNT	DMF	10	r.t.	6	Vacuo	54
3	AAm	TNT	DMF	10	r.t.	6	Air ^{c)}	39
4	NIPAM	TNP	DMF	4	r.t.	1	Vacuo	22
5	NIPAM	TNT	DMF	4	r.t.	1	Vacuo	73
6	NIPAM	TNT	DMF	4	r.t.	1	Air	63
7	TBAAm	TNT	DMF	10	r.t.	1	Vacuo	44
8	HEA	TNT	DMF	4	r.t.	1	Vacuo	58
9	HEMA	TNT	DMF	3	r.t.	0.5	Vacuo	46
10	MA	TNP	DMF	10	r.t.	3	Air	66
11	IA	TNP	DMF	10	r.t.	24	Vacuo	0
12	DMIA	TNP	1,4-Dioxane	20	70	24	Vacuo	38
13	DBIA	TNP	1,4-Dioxane	10	80	24	Vacuo	52
14	ANT/MA ^{d)}	TNP	BHFHIPB ^{e)}	30	r.t.	24	Vacuo	15/20 ^{f)}
15	ANT/MA ^{d)}	TNP	BHFHIPB ^{e)}	30	r.t.	24	Air	16/33 ^{f)}

^{a)} Determined by ¹H NMR. ^{b)} Degassed via three freeze-thaw cycles before being sealed under vacuum. ^{c)} Without degassed before the reaction. ^{d)} 1/1 (mol/mol). ^{e)} 1,3-Bis(hexafluoro- α -hydroxyisopropyl)benzene. ^{f)} Conversion of ANT/MA.

以外では 1,4-ジオキサンとテトラヒドロフラン (THF) で重合の進行が確認できたが、アセトンやクロロホルム、酢酸エチル、メタノールなどの溶媒では重合は進行しなかった。溶媒の UV 吸収や発生するラジカルの各溶媒中での寿命などが関係すると考えられるが、詳細は明らかになっていない。THF 中での重合の時間を 5 時間に延長して転化率を 100%に上げ、得られたポリマーをサイズ排除クロマトグラフィで分析したところ、数平均分子量 (M_n) は 14,700、多分散度 (M_w/M_n) は 1.40 (数値は共に PMMA 換算) であった。この TNP を含むポリマー合成 THF 溶液を用いて、キャスト法により室温でフィルムを作製したところ、TNP を含むフィルムの形成を確認した。現在、フィルムの性状分析および抗菌性試験について検討中である。

表 2. MA の UV 照射ラジカル重合の溶媒検討^{a)}

Entry	Solvent	Conversion (%) ^{b)}	
1	DMF	66	
2	1,4-Dioxane	18	
3	THF	89	
4	Acetone	0	
5	Acetonitrile	0	
6	Chloroform	0	
7	Ethyl acetate	0	
8	Methanol	0	
9	Toluene	0	

^{a)} Reactions were performed using TNP for 3 h at 10 mW/cm² of UV intensity and at room temperature.

^{b)} Determined by ¹H NMR.

図 2. ビニルモノマー

[参考文献] 1) H. Park *et al.*, *ACS Appl. Nano Mater.*, **2020**, *3*, 7795.

2. 研究成果のパッケージ産業への貢献の可能性

酸化チタンの抗菌効果は既にさまざまな製品で利用されており、パッケージにおいても酸化チタンの抗菌性を活用した製品への期待は、食品や医薬品、化粧品などの分野で非常に大きい。例えば、食品パッケージでは酸化チタンをコーティングして使用し、食品の品質を保ちながら微生物の繁殖を抑制する効果が期待できる。同様に、医薬品や化粧品のパッケージにおいても、製品の品質や安全性を確保するために酸化チタンの利用が効果的と考えられている。酸化チタンの抗菌効果は持続的であり、従来の抗菌剤と異なり耐久性が高く、長期間の使用においても効果を発揮するとして期待されている。加えて、人体に対する有害な影響は少ないため、食品や医薬品の安全性を確保しながら抗菌性を提供できるパッケージとしての期待も非常に大きいことが特徴である。昨今のパンデミックによって抗菌・抗ウイルスが重要な課題であることを再認識させられたことは言うまでもないが、今後も人類にとって抗菌・抗ウイルスが継続的な課題であることは確かである。パッケージ素材の多くがポリマー材料であり、これらが石油由来からバイオマス由来の製品へと置き換わっていている現状を鑑みると、バイオマス由来のバイオベースポリマーと光触媒の酸化チタンの融合は重要な技術のひとつとして、社会への貢献の可能性は小さくない。

3. 学会発表、学会誌等への論文掲載、産業財産権出願などの実績

学会発表

- ・ 田中知成, 西山魁人, 西田尚敬, 趙成訓, 関野徹、ビニルモノマーの光ラジカル重合による酸化チタンナノ構造体表面の直接的ポリマー修飾、第 71 回高分子討論会、2022 年 9 月、北海道大学