

環境ソフトマテリアル研究ユニット

Eco-Soft Material Research Unit

ユニットリーダー 丑田 公規

USHIDA, Kiminori

当研究ユニットは、環境省からの外部補助金（廃棄物等科学研究費）をベースに、各種ソフトマテリアルを研究対象にした化学物理もしくは物理化学的手法を用い、様々な新しい知見を得ることで、環境保全技術の開発、廃棄物処理技術の開発、生体親和性材料の開発を目指した基礎科学研究を推進している。第1のテーマでは、マイクロ波による誘電加熱を用いた、廃プラスチック処理技術を高効率なものにするために、プラスチック材料の誘電加熱現象を物性測定および理論から解析している。具体的にはプラスチック材料を対象にした、マイクロ波周波数領域の誘電率測定、熱物性測定から、それらの基礎物性値に基づいたシミュレーションシステムを構築し、高効率廃棄物処理アプリケーションの開発を目指している。また第2のテーマとして、生体の細胞外マトリックスを補充する生体親和性材料の物性測定を行い、産業廃棄物などから、医薬品、化粧品などに用いることのできるソフトマテリアル材料を抽出する手法を開発している。当研究ユニットは平成16年9月1日から発足した。

1. マイクロ波誘電加熱による廃プラスチック脱塩素処理についての研究（丑田、伊藤^{*1}、上村^{*2}、野崎^{*2}；姫野（情報基盤センター）；安斎（アドバンスト・エンジニアリングチーム）；上垣外（加速器技術開発室））

本研究は、現在、主として環境省廃棄物科学研究費補助金の補助を受けて進められている。昨年度までは文部科学省産学官連携イノベーション研究（2カ年）および住友財団の補助を受けて進めてきている。

（1）ポリ塩化ビニル脱塩素処理の実験的研究

廃プラスチックは炭化水素が主たる成分であることから、石炭の代用物として製鉄所の高炉やコークス炉でフィードストックリサイクルに供することができる。しかし、現在市場に流通している主要プラスチック材料のうち、約20%を含むポリ塩化ビニル（PVC）だけが成分として塩素を含み、発生する塩化水素が設備を腐食損傷するため、あらかじめ廃プラスチックに脱塩素処理を施さなければならない。分別された廃プラスチックばかりでなく、様々な種類のプラスチックが混合した廃プラスチックでも脱塩素処理を効果的に達成できるように、マイクロ波照射による誘電加熱法で、混合状態でPVCのみを選択的に加熱する方法を開発している。

基本実験として、専用のアプリケーションまたは市販の業務用電子レンジにおいて、PVCに対してマイクロ波照射を行いながら、誘電加熱による反応プロセスを解明する研究を行っている。発生する塩化水素を始め、発生した有機化合物を分析し、分解メカニズムを解析する。また、マイクロ波照射中の温度、発生塩化水素量、重量減少のリアルタイム測定を進めている。一方、現在市場に流通している様々なプラスチック材料を集積し、個々の分解実験を試みている。同様に混合プラスチックの処理プロセスも実験を行っている。

（2）誘電加熱シミュレーションに用いる物性パラメータの取得

一般に市場に流通しているプラスチック材料は混合物

で、そのそれぞれについての成分や物性値は明らかになっていない。しかし、マイクロ波による誘電加熱処理については、誘電率とともに、比熱、熱伝導度などの熱パラメータが処理速度に大きく影響を与える。そのために混合物である個々の材料製品についてその誘電率と熱物性値を個別に測定し、データベースとして集積しなければならない。

プラスチック材料のマイクロ波領域の誘電率測定は困難で、世界的にも測定例が少ない。本研究ユニットではネットワークアナライザを用いた誘電率測定のための、オリジナルなプローブを開発している。これを用いてフィルムあるいは粉末のプラスチック材料について1~10 GHzの領域の誘電率ならびに誘電損失を評価し、プラスチック製品別のデータを集積している。測定には高温領域での測定も必要なので、温度変化測定に対応した新しい耐熱プローブを開発して、誘電率測定のノウハウを集積している。現在はこの新プローブの製品化も視野に入れている。また、それぞれのプラスチック材料について、ホットディスク法と示差熱測定を用いて熱物性データを集積している。具体的には比熱、熱伝導度、熱拡散率で、それらの温度変化も測定している。これらの誘電率と熱物性データを温度の関数としてデータベース化し、補完しながら次に述べる（3）のコンピューターシミュレーションの基礎データとする。

（3）ポリ塩化ビニル脱塩素処理のシミュレーション

（2）で得られた物性データを基に、有限要素法を用いた非定常な電磁界シミュレーションプログラムを作成し、誘電加熱の完全なシミュレーションシステムを構築している。具体的には様々なマイクロ波処理アプリケーション設計に対応するために、新しい電磁界シミュレーションプログラムでは、CADデータを用いて電磁界計算のジオメトリ入力を行い、すでに情報基盤センターが開発している熱流シミュレーションプログラムに効果的に接続するよう設計してある。また、（2）で得られた物性値は著しい温度依存性を示すので、温度の変化に伴ってその都度電磁界計算を反復することにより連続的な温度変化を追跡する。これらの

結果は、動的に可視化できるよう情報基盤センターのプログラム環境ならびにプログラム資産を有効に活用できるように配慮している。

このプログラムは、将来的に RI ビームファクトリーにおける加速器の RF 系の設計やメンテナンスに用いることができるような汎用性を持たせ、電化製品などを含めた、より広範囲のシミュレーション対象に適用できるように設計している。

本研究テーマでは、最終的に効果的なマイクロ波アプリケーションの設計ツールとして用いることを目標にしている。

(4) マイクロ波アプリケーションの設計と試作

高効率の脱塩素処理を実現し、最小の電力でエネルギーコストを最小にするためには、マイクロ波処理槽（アプリケーション）の思慮深い設計が不可欠である。高い電界強度を得るためには、単一モードまたは多モードの共振器を構築する必要があるが、誘電吸収が高く温度係数が大きいプラスチック材料を用いる場合は、処理プロセスの最中の電磁界変化を把握する必要がある。この他、モード攪拌機やターンテーブルを含め、(3) のシミュレーションプログラムを用いて高効率の処理装置の完成を目指している。

(5) 塩化水素の可塑性内反応の解析

マイクロ波あるいは輻射加熱を用いて PVC 脱塩素処理をしたときに、タール状に析出した可塑性剤に塩化水素ガスが再溶解して、複雑な置換反応を起こすことが予想される。求核置換反応によりダイオキシン類などの生成リスクが高まると考えられ、適正な処理温度や処理時間を見いだす必要がある。可塑性剤を溶媒にして塩化水素雰囲気での有機化学反応を生成物分析で解析し、有害物生成メカニズムのモデル反応を追跡する。

2. 細胞外マトリックス中の輸送現象に関する実験的ならびに理論的研究 (丑田, 益田 *3, 古川 *2, 佐藤 *2, 日臺 *2, 山下 *2; 岡本 (河田ナノフォトニクス研究室); 堂前 (バイオ解析チーム))

本研究は生体内でのナノスケールの不均一構造に基づいた、細胞外マトリックスの様々な特異な物性を解明し、生体内情報伝達における新しい指導原理を見いだすことを目的にしている。主として共同利用機器の長期整備計画で導入された走査型レーザー顕微鏡の蛍光相関分光装置を用いた研究を展開している。

(1) 細胞外マトリックス中の拡散係数の時空間測定

細胞外マトリックスは細胞表面と接触し、そこから様々な物質をやりとりすることによって情報伝達を行っている。情報伝達は通常の拡散現象であるが、ヒアルロン酸やコラーゲンのように高分子ネットワーク構造をマトリックス内に持つ場合、異常拡散 (Anomalous Diffusion) 現象により、拡散係数の値は拡散時間または拡散距離に大きく依存して変化する。我々は光化学 2 分子反応、蛍光相関分光、パルス磁場勾配 NMR 法を組み合わせることによって、数 10 nm から 10 μ m までの広い範囲の拡散距離に対応した拡散係数を測定することに成功した。

これは、細胞外マトリックスの引き起こす Anomalous Diffusion が情報伝達物質の濃度勾配あるいは反応効率を大幅に変える可能性があることを示している。細胞外マトリックスは、生物の発生や再生などで大きな役割を果たすこと

が知られているので、この知見は、細胞接着現象を通じて再生医療や発生の解明、がん転移、がん浸潤のメカニズムの解明、ドラッグデリバリーの開発に寄与するものと考えられる。

(2) 新しい蛍光相関分光を用いた拡散係数の時空間依存性の測定

蛍光相関分光装置の共焦点体積を可変にすることにより、拡散係数の距離依存性を直接測定できる装置を開発した。この装置は、拡散距離にして 240 nm から 700 nm 程度までをカバーできる。これを用いてヒアルロン酸水溶液内の拡散係数の挙動を初めて測定できるようになった。この中でヒアルロン酸高分子鎖の運動の影響も捕らえることができる。

この実験結果を、2 つの拡散係数を用いたモデルで解析し、大きく時間相関関数が歪むことがないケースでも理論的に異常拡散が存在することを明らかにした。網目構造の中で拡散係数が減少していく様子は、パーコレーション理論によって説明することができる。

(3) 蛍光相関分光を用いた細胞間コミュニケーションの情報伝達機構の解明

血管細胞をマトリゲルなどの培地においたときに、細胞間のコミュニケーションに距離依存性があることが見いだされている。これは、マトリゲルが網目構造を持つ媒体で、拡散係数が Anomalous Diffusion になることと、細胞周期の関係で、時間と空間の両方に依存した情報伝達を行っているためと考えている。

この細胞増殖時の挙動と、細胞が作る二次元パターンはパーコレーション転移を示すが、マトリゲル上の拡散係数の距離依存性を把握することが重要であると考えている。

(4) 蛍光相関分光を用いた変形性関節炎診断ツールの開発

世界保健機関 (WHO) では 2000 年から「骨と関節の 10 年」と定め、高齢社会を迎えて高齢者の ADL (Activity of daily life) を高く維持するために骨軟骨の機能維持を推奨している。特に 60 歳以上の 25% 以上が発病すると言われてるのが変形性関節症 (OA) である。OA は初期の段階で発見できれば、骨移植などの早期治療が可能である。しかし、現在のところ、実際に関節軟骨が損傷し始めるようになって初めて自覚症状を訴え、その時点で発見されるケースがほとんどで、早期発見の方法がない。

我々は、関節軟骨の細胞を取り出して三次元培養することによって細胞外マトリックスを生産させ、そのモルフォロジーを測定することによって治療に結びつける手法に取り組んでいる。そのために蛍光相関分光装置を用いて拡散係数の把握によって、細胞外マトリックスの変化や変性を把握し、その観察から病理検査を行う方法を開発している。

(5) 蛍光相関分光を用いた液体クロマトグラムの評価方法の開発

液体クロマトグラフィーは被分析物質が移動層と固定相に分配され、ミクロな分配を積算することによって弱い相互作用の効果を増大させ、分離あるいは分析する手法である。蛍光相関分光を用いると、移動層内における被分析物質の拡散係数と、固定相内における拡散係数が独立に測定され、分配比や交換速度が把握できる。そのため、蛍光相関分光と液体クロマトグラムの結果を 1 対 1 対応させることができる。これはクロマトグラフィーカラムの評価方法として利用することができる。

この手法は、液体クロマトグラムで従来行われている様々なアッセイ法を蛍光相関分光に転用できることも示している。蛍光相関分光は、自動測定ならびにチップ化した試料の大量測定に向けた測定方法であるので、液体クロマトグラフィーと双方向の転用を実現するノウハウが確立される。

(6) 産業廃棄物からの細胞外マトリックス材料の抽出

原子力発電所の温排水排水口や工業用水の取り入れ口で大量に発生したり、定置網に大量に捕集され漁獲量に打撃を与えるクラゲ類は、処理後に産業廃棄物となる。この物質から高価な有用物（例えばコラーゲン、ヒアルロン酸）を抽出して、回収費用をまかない、環境保全、環境改善をビジネスとして成立させる必要がある。このための抽出技術を開発している。

3. レーザー分光を用いた固体表面領域ダイナミクスの研究（丑田）

(1) コヒーレントフォノン測定の高速化による走査型顕微分光への展開

本研究は超高速レーザーを用いて固体表面領域に発生させたコヒーレントフォノンを、フェムト秒時間領域で測定することにより、固体格子に起こる緩和現象を把握する研究である。コヒーレントフォノン分光は格子振動の緩和過程を実時間で測定できる優れた測定方法である。この実時間トレースを固体表面領域でマッピングし、フォノンの伝搬に現れる非線形性を調べている。

(2) 時間分解 ESR 法を用いた光触媒表面ラジカルの検出

新しいマイクロ波立体回路を用いて、誘電率の変化を相殺した時間分解 ESR 測定装置を用いて、酸化チタンや硫化カドミウムなどのナノ粒子表面に生じる表面ラジカルを検出している。

*¹ 研究パートタイマー、*² 共同研究員、*³ 協力研究員

Most of the substances found in our environment belong to soft materials; e.g., polymers, micelles, membrane, and various biological systems. Recently, soft material science, one of the new fields in physical science, is attracting much attention of the material scientists and engineers because new methods and theories have been developed which are convenient for the treatment of complex systems and inhomogeneous systems. In the Eco-Soft materials research unit, we use the knowledge of soft material science as a tool to solve the environmental problems and to improve our environment. Environmental protection and improvement, adequate treatment of wastes, and development of eco-materials are the goals of our basic study. Since several inventions are actually proposed from soft materials science, we are aiming for strong cooperation between soft materials science and eco materials engineering under their hybrid term used in this research unit.

The measurement of dielectric constants in a microwave frequency (1–20 GHz) is a new technique only realized in these two decades. A highly sensitized instrument called a network analyzer enabled this measurement that had been difficult previously. We assigned the relaxation process observed in 10^8 – 10^{10} Hz to be a libration of the polymer main chain. Temperature dependence of the dielectric constant of plastics implies that the efficiency of the dielectric heat-

ing by microwave will be enhanced. In the microwave region, the dielectric absorbance of poly vinyl chloride (PVC) is hundred times larger than those of other main plastics, poly ethylene (PE), poly propylene (PP), and poly styrene (PS). The behavior of dielectric constants suggests that the selective heating of PVC is possible even in mixtures of plastic wastes and that effective dehydrochlorination from PVC should be realized without any extraction or selection. Dehydrochlorination from plastic wastes is indispensable as the pre-treatment before their feed stock recycles as a coal substituent for a blast furnace. A series of bench scale experiments was performed observing temperature on plastic surface and weight loss in situ and the dechlorination process was investigated. A practical size instrument was also used in the co-operation project with Kobelco Co. Ltd. A significant enhancement in the efficiency of dielectric heating was observed on raising temperature and we concluded that fine measurements of thermal parameters and dielectric constants of plastic materials is necessary for the design of effective microwave treatment and high performance microwave applicator.

All of the plastics used in the world as commercial products are a mixture of main polymers, plasticizers, property extenders and other additives. Therefore the physical parameters should be measured for each resin product and accumulation as the database is indispensable. Now we started to accumulate our original data by use of a network analyzer (dielectric constants) and a hot-disc instrument (thermal conductivity).

We also develop a new program of electro magnetic simulation reproducing the dielectric heating in an applicator. This program is designed for the super computer system of Riken named RSCC (Riken Super Combined Cluster) system. The program also has compatibility in the data format with the thermal flow simulation program available in the computer center. A full simulation of dielectric heating brings new benefit in the technology of RIBF to analyze RF property of accelerator equipments.

As one project of soft material science, we also investigate the property of material transports occurred in extracellular matrices (ECM) by use of fluorescence correlation spectroscopy (FCS). Hyaluronan is a component of ECM which forms an effective network structure in its aqueous solution. The material transports in hyaluronan matrix shows a characteristic property of anomalous diffusion in which the value of diffusion coefficients depends on the diffusion time or the diffusion distance. The information exchange between cells through ECM should be affected by this property. We proposed a new FCS technique called sampling volume controlled (SVC) FCS to directly observe the space dependence of diffusion coefficients.

Research Subjects

1. Selective dechlorination from poly vinyl chloride by microwave heating
2. Dielectric property of polymers in the microwave frequency region
3. Computer simulation of dielectric heating by microwave
4. Anomalous material transports in extracellular matrices
5. Fluorescence correlation spectroscopy and its extension

6. Development of medical examination tools using fluorescence correlation spectroscopy
7. Extraction of valuable soft matter from wastes and marine resources
8. The investigation of surface dynamics by use of laser spectroscopy

Staff

Head

Dr. Kiminori USHIDA

Members

Dr. Akiko MASUDA^{*1}

Dr. Masayuki ITO^{*2}

^{*1} Contract Researcher

^{*2} Part-Time Staff

in collaboration with

Dr. Masahiro ANZAI (Adv. Eng. Team)

Dr. Naoshi DOHMAE (Biomol. Char. Team)

Dr. Ryutaro HIMENO (Adv. Cen. Comp. Commun.)

Dr. Osamu KAMIGAITO (Beam Dyn. Div.)

Dr. Hiroyuki KOSHINO (Mol. Char. Team)

Dr. Takayuki OKAMOTO (Nanophotonics Lab.)

Visiting Members

Prof. Hidemitsu FURUKAWA (Fac. Sci., Hokkaido Univ.)

Dr. Muneaki HASE (NIMS)

Dr. Chiaki HIDAI (Sch. Med., Nihon Univ.)

Dr. Kunie ISHIOKA (NIMS)

Prof. Akio KAMIMURA (Fac. Eng., Yamaguchi Univ.)

Dr. Masahiro KITAJIMA (NIMS)

Prof. Ryusuke NOZAKI (Fac. Sci., Hokkaido Univ.)

Dr. Masato SATO (Hosp., Tokai Univ.)

Prof. Masakazu WASHIO (RISE, Waseda Univ.)

Dr. Masakazu YAMASHITA (Sch. Med., Nihon Univ.)

誌 上 発 表 Publications

[雑誌]

(原著論文) *印は査読制度がある論文

Masuda A., Ushida K., Nishimura G., Kinjo M., Tamura M., Koshino H., Yamashita K., and Kluge T.: “Experimental evidence of distance-dependent diffusion coefficients of a globular protein observed in polymer aqueous solution forming a network structure on nanometer scale”, *J. Chem. Phys.* **121**, 10787–10793 (2004). *

口 頭 発 表 Oral Presentations

(国際会議等)

Ushida K., Nakao N., Kikuchi N., Ito M., and Washio M.: “Degradation of polyvinylchloride by microwave dielectric heating aiming its feedstock recycle as a coal substitute in a blast furnace”, *Int. Symp. on Microwave Science and Its Application to Related Fields (Microwave 2004)*, Takamatsu, July (2004).

Ushida K., Masuda A., Okamoto T., Nishimura G., Kinjo M., Tamura M., Koshino H., Kluge T., and Yamashita K.: “Anomalous diffusion observed in aqueous hyaluronan solution as a main component of extracellular matrices”, *Int. Workshop on Physics of Soft Matter Complexes*, (Japan Society for the Promotion of Science), Hachioji, Nov.–Dec. (2004).

Masuda A., Ushida K., and Okamoto T.: “Direct observation of spatiotemporal dependence of diffusion coefficient by a new technique of fluorescence correlation spectroscopy (FCS)”, *Int. Workshop on Physics of Soft Matter Complexes*, (Japan Society for the Promotion of Science), Hachioji, Nov.–Dec. (2004).

(国内会議)

丑田公規: “蛍光相関分光を用いた細胞外マトリックスの研究”, 理研シンポジウム「蛍光相関分光で見る生体系の情報伝達」, 和光, 3月(2004).

益田晶子: “新しい蛍光相関分光による拡散係数の空間相関の把握”, 理研シンポジウム「蛍光相関分光で見る生体系の情報伝達」, 和光, 3月(2004).

丑田公規, 益田晶子: “高分子鎖上に直線状に並んだ電荷の作るイオン雰囲気”, 京都大学基礎物理学研究所研究会「ソフトマターの物理学 2004: 変形と流動」, 京都, 7月(2004).

益田晶子, 丑田公規, 岡本隆之: “拡散係数の空間相関の直接測定”, 京都大学基礎物理学研究所研究会「ソフトマターの物理学 2004: 変形と流動」, 京都, 7月(2004).

丑田公規, 益田晶子, Kluge T., 山下宏一: “直線状に並んだ電荷を持つ高分子の作るイオン雰囲気と古典的デバイ-ヒュッケル理論による考察”, 日本物理学会 2004 年秋季大会, 青森, 高知, 9月(2004).

益田晶子, 丑田公規, 岡本隆之: “生体高分子ゲル中の拡散現象に現れる時間・空間相関: ゲルの運動の時間領域の影響”, 日本物理学会 2004 年秋季大会, 青森, 高知, 9月(2004).

丑田公規, 益田晶子, 岡本隆之: “拡散係数の時空間依存性を直接測定する新しい蛍光相関分光”, 分子構造総合討論会 2004, 広島, 9月(2004).

佐伯昭紀, 小泉美子, 関修平, 砂川武義, 丑田公規, 田川精一: “In-situ TRMC-TAS によるポリチオフェン中での電荷キャリアダイナミクス”, 第 47 回放射線化学討論会, (日本放射線化学会), 札幌, 10月(2004).

栗林剛彦, 丑田公規, 柏木茂, 川口昌朗, 黒田隆之助, 平間弘隆, 濱義昌, 鷺尾方一: “早大ピコ秒 RF 電子銃を用いたパルスラジオリシスのシステム開発 (2): ストロボスコピックパルスラジオリシスシステム”, 第 47 回放射線化学討論会, (日本放射線化学会), 札幌, 10月(2004).

Anjali A., 佐伯昭紀, 関修平, 小泉美子, 田川精一, 砂川武義,

- 丑田公規: “Photoconductivity of polysilane thin films studied by time-resolved microwave conductivity”, 第 47 回放射線化学討論会, (日本放射線化学会), 札幌, 10 月 (2004).
- 樋爪健太郎, 上山大輔, 黒田隆之助, 南口修一, 大島明博, 濱義昌, 鷺尾方一, 浦川順治, 早野仁司, 柏木茂, 丑田公規: “逆コンプトン散乱を用いた軟 X 線発生”, 第 47 回放射線化学討論会, (日本放射線化学会), 札幌, 10 月 (2004).
- 丑田公規, 中尾昇, 菊池直樹, 伊藤政幸, 鷺尾方一: “マイクロ波による PVC 脱塩素プロセスにおける電界強度依存性”, 第 47 回放射線化学討論会, (日本放射線化学会), 札幌, 10 月 (2004).
- 益田晶子, 丑田公規, 岡本隆之: “高分子ゲルの網目運動と拡散係数の時空間相関”, 第 47 回放射線化学討論会, (日本放射線化学会), 札幌, 10 月 (2004).
- 丑田公規, 益田晶子, Kluge T., 山下宏一: “直線状ポリアニオンの作るイオン雰囲気中の光化学反応に対する影響”, 2004 年光化学討論会, (光化学協会), つくば, 11 月 (2004).
- 益田晶子, 丑田公規, 岡本隆之: “新しい蛍光相関分光法による生体高分子ゲル中の時間空間に依存した分子拡散係数の測定”, 2004 年光化学討論会, (光化学協会), つくば, 11 月 (2004).
- 関和彦, 益田晶子, 丑田公規, 立矢正典: “蛍光相関分光法により不均質溶液中での分子の拡散を解析する理論的な方法”, 平成 16 年度弥生研究会「放射線化学とその周辺から」, (東京大学工学部原子力工学科), 東京, 2 月 (2005).
- 丑田公規, 益田晶子, 岡本隆之: “生体高分子中の異常拡散について”, 平成 16 年度弥生研究会「放射線化学とその周辺から」, (東京大学工学部原子力工学科), 東京, 2 月 (2005).
- 丑田公規, 益田晶子: “異常拡散現象と蛍光相関分光”, 理研シンポジウム「蛍光相関分光で見る生体系の情報伝達 (2)」, 和光, 3 月 (2005).
- 益田晶子, 丑田公規, 岡本隆之: “Sampling Volume Controlled (SVC)-FCS 法による距離・時間に依存した拡散係数の直接測定: ヒアルロン酸の網目構造と構造揺らぎが分子拡散に与える効果について”, 理研シンポジウム「蛍光相関分光で見る生体系の情報伝達 (2)」, 和光, 3 月 (2005).
- 関和彦, 益田晶子, 丑田公規, 立矢正典: “蛍光相関分光法により不均質溶液中での分子の拡散を解析する理論的な方法”, 理研シンポジウム「蛍光相関分光で見る生体系の情報伝達 (2)」, 和光, 3 月 (2005).