

投稿論文要旨

2019年10月1日～2020年9月30日

Serum Phosphatidylserine - Specific Phospholipase A1 as a Novel Biomarker for Monitoring Systemic Lupus Erythematosus Disease Activity

T. Sawada*, M. Kurano*, H. Shirai*, Y. Iwasaki*,
K. Tahara*, H. Hayashi*, K. Igarashi, K. Fujio*,
J. Aoki*, Y. Yatomi*

Inter J Rheum Dis, 22(11), 2059-2066 (2019)

全身性エリテマトーデス (SLE) 患者 161 人 (未治療患者 54 人を含む) における、ホスファチジルセリン特異的ホスホリパーゼ A1 (PS-PLA1) の有用性を評価した。SLE 患者において健常対照 (80 人)、活動性関節リウマチ (RA; 35 人) およびシェーグレン症候群 (SS; 23 人) よりも有意に高値を示し、また健常対照に対して、全身性硬化症 (SSc; 22 人)、シェーグレン症候群では有意に高値を示した。PS-PLA1 は、未治療の SLE 患者において治療介入 SLE 患者および疾患対照患者 (RA, SS, SSc) よりも有意に高値を示した。18.2 ng / mL をカットオフ値とすると未治療 SLE を他の群と弁別でき、感度と特異度はそれぞれ 71.4% と 57.5% であった。PS-PLA1 は、SLE 疾患活動性指数 (SLEDAI) および免疫グロブリン G (IgG) と有意に相関し、SLE 患者全体における白血球数、リンパ球数、総補体溶血活性 (CH50)、補体 C3、および C4 と逆相関し、多変量回帰分析により、SLEDAI、CH50、および IgG が重要なパラメーターとして特定された。SLEDAI による疾患活動性が低い SLE 患者群に対し、疾患活動性が高い患者で PS-PLA1 は有意に高値を示し、治療後 SLEDAI と並行して有意に減少した。結論として、血清 PS-PLA1 は SLE の疾患活動性と関連しており、SLE 疾患活動性をモニタリングするためのバイオマーカーとしての可能性を示している。

血清肝線維化マーカーとしてのオートタキシンの有用性

池田 均*, 小林万利子*, 熊田博光*, 榎奥健一郎*,
小池和彦*, 蔵野 信*, 佐藤雅哉*, 野尻卓宏*,
小林玉宜*, 大川龍之介*, 島本怜史, 五十嵐浩二,
青木淳賢*, 矢富 裕*

臨床化学, 48(4), 358-359 (2019)

B 型肝炎、非アルコール性脂肪性肝炎についてオートタキシンの肝線維化診断能、ならびに肝障害以外での変動、食事の影響についての報告。これまで報告され

てきた C 型肝炎に限らず広く肝障害に伴う線維化診断に有用であるとの結論。

Elevated Phosphatidylserine - Specific Phospholipase A1 Level in Hyperthyroidism

K. Nakawatari*, M. Kurano*, O. Araki*,
M. Nishikawa*, S. Shimamoto, K. Igarashi, J. Aoki*,
M. Murakami*, Y. Yatomi*

Clin Chim Acta, 503, 99-106 (2020)

リゾホスファチジルセリン (lysoPS) 受容体において一塩基多型がグレーブス病 (バセドウ病) と関連していると報告されており、lysoPS 産生酵素であるホスファチジルセリン特異的ホスホリパーゼ A1 (PS-PLA1) と甲状腺障害との関連を検討した。甲状腺疾患患者 (n = 120) と健常者 (n = 58) の血清 PS-PLA1 濃度を検証した結果、甲状腺機能低下症の患者では、PS-PLA1 濃度の変動は認められなかったものの、グレーブス病、亜急性甲状腺炎、またはサイレント甲状腺炎において高値を示すことが明らかとなった。特にグレーブス病において血清 PS-PLA1 濃度は甲状腺ホルモンの濃度と強く相関し、抗甲状腺薬による治療によって濃度低下を認め、PS-PLA1 の変化が甲状腺ホルモンの変化と強く相関していること明らかとなった。本結果は、PS-PLA1 が甲状腺機能亢進症、特にグレーブス病の治療における新しい標的の可能性があり、その測定が甲状腺機能の補足診断テストとして役立つ可能性があることを示唆している。

Involvement of Autotaxin in the Pathophysiology of Elevated Intraocular Pressure in Posner - Schlossman Syndrome.

N. Igarashi*, M. Honjo*, R. Yamagishi*, M. Kurano*,
Y. Yatomi*, K. Igarashi, T. Kaburaki*, M. Aihara*

Sci Rep, 10:6265 (2020)

房水におけるオートタキシン (ATX) がポスナーシュロスマン症候群 (PSS) の患者で眼内圧 (IOP) の上昇を惹起するか房水における ATX およびトランスフォーミング成長因子ベータ (TGF- β) 濃度ならびにサイトメガロウイルス (CMV) 感染ヒト小柱網 (hTM) 細胞における ATX と TGF- β の発現を検討した。ATX および TGF- β 1 の発現は、CMV 陽性の PSS 患者の房水で高値を示し、房水における ATX 濃度は IOP と正の相関が認められた。CMV 感染は

hTM 細胞で ATX と TGF- β 1 を上方制御し、CMV 感染 hTM 細胞の馴化培地 hTM 細胞の線維性変化を誘発し、サルシレム管内皮 (SCE) 透過性を低下し、ATX 阻害剤、リゾホスファチジン酸受容体拮抗薬、および Rho キナーゼ阻害剤によって低減した。CMV 感染によって誘発された房水中の ATX は、IOP の上昇を引き起こし、ATX 活動の制御は新たな PSS の治療法の可能性を示唆している。

Urinary Autotaxin Concentrations are Associated with Kidney Injury

Y. Morita *, M. Kurano *, E. Morita *, S. Shimamoto, K. Igarashi, M. Sawabe *, J. Aoki *, Y. Yatomi *
Clin Chim Acta, 509, 156-165 (2020)

オートタキシン-リゾホスファチジン酸 (ATX-LPA) 軸が腎疾患へ関与が示唆されており、尿中 ATX 濃度と腎疾患の関連を検証した。腎疾患 (326 人) を対象に臨床パラメーターと尿バイオマーカーに関連して尿中 ATX 濃度と比較調査した。尿中 ATX 濃度、性別、eGFR、血尿の有無、血清 ATX、尿中総タンパク質 (TP) 濃度、マイクロアルブミン、N-アセチル- β -D-グルコサミニダーゼ (NAG)、 α 1-マイクログロブリン (α 1-MG)、およびトランスフォーミング増殖因子- β を重回帰分析の結果、尿中 α 1-MG、年齢、尿中 TP、NAG、血尿が尿中 ATX 濃度と有意に関連していることが確認されました。また、尿中 ATX 濃度は、膜性腎症と全身性エリテマトーデスの被験者の方が対照被験者よりも高かった。尿中 ATX は、腎障害に関連する腎臓の病的状態に関連している可能性が示唆された。

オートタキシン測定による慢性肝疾患の検査方法および検査薬

五十嵐浩二

臨床化学, 49(3), 211-216 (2020)

慢性肝疾患は C 型肝炎に対する抗ウイルス治療法の確立によりウイルス除去が可能となったが、生活習慣病を背景に効果的な治療法のない非アルコール性脂肪性肝疾患が増加しており、これら慢性肝疾患は病状把握のための定期的な肝線維化評価が重要である。体外診断用医薬品 E テスト「TOSOH」II (オートタキシン) は、低侵襲的かつ迅速に診断できる血清肝線維化マーカーとして保険適用となっており、良好な再現性、妨害物質の影響回避などの臨床検査薬としての基本性能を有し、ウイルス性ならびに非ウイルス性肝炎における臨床的有用性もすでに多く報告されている。本試薬キッ

トは特に早期の線維化診断能が高く、他の疾患や生理的要因の影響が少ないことを特徴としている。オートタキシンは肝疾患の結果としての濃度上昇が検査として利用可能であると同時に、肝線維化や肝発がん等の病態を悪化させる原因因子としての一面もあり、診断マーカーとしてばかりでなく、治療ターゲットとしても注目されている。

高速 GPC 装置 HLC[®]-8420GPC (EcoSEC Elite[®]) の開発

藤井崇史、作馬 彰、松野隆則、福川一成
東ソー研究・技術報告、63、73-76 (2019)

GPC (Gel Permeation Chromatography ゲル浸透クロマトグラフィー) 装置は、有機溶媒などの液体に溶解した試料をポンプで加圧し、カラムに通過させ、高分子試料を分子サイズの違いに基づいて分離して、その分子量分布を測定する装置である。

弊社は、高速 GPC 装置として、現行機「高速 GPC 装置 HLC-8320GPC[®] (EcoSEC[®])」をラインナップしていた。HLC-8320GPC は 2007 年より販売しており、国内外で多くのユーザーに使用されているが、近年以下の要望が寄せられており、これらの要望に応えるべく、後継機として「高速 GPC 装置 HLC-8420GPC (EcoSEC Elite)」を開発した。

- [1] 環境温度変動時の溶出時間安定性向上
- [2] RI 検出器信号の安定性向上
- [3] 装置立ち上げ時間
(RI 検出器信号の安定化時間) の短縮
- [4] 理論段数向上 (装置内の試料の拡がりの抑制)
- [5] PC ソフトウェアの改良
- [6] 拡張性 (オプション) 向上

本報告では、HLC-8420GPC の装置概要、開発ポイントとその結果について述べる。

なお、本装置は新規高分子材料の開発や製造した高分子材料の品質管理に用いられるため、産業と技術革新の基盤をつくるために貢献することを目指す。

今回開発した「高速 GPC 装置 HLC-8420GPC (EcoSEC Elite)」は、上記の開発ポイントをクリアすることにより、競争力のある GPC 装置となった。

本装置は 2018 年 9 月の発売より順調に販売しているが、今後も国内外での拡販を進め、GPC 分野での当社のプレゼンスを更に高めていく。

抗体医薬品用アフィニティ分析カラム「TSKgel[®] FcR-III A-NPR」の開発

田中 亨、村中和昭、寺尾陽介、井出輝彦

東ソー研究・技術報告、63、77-82 (2019)

近年、ガンや自己免疫疾患などの治療薬として抗体医薬品が広く利用されているが、Fc領域に付加した糖鎖の構造によって薬効や安定性が変化することが知られており、簡便な分析法が求められていた。そこで、抗体医薬品の糖鎖構造を認識し、活性に基づいて分離できる HPLC 用分析カラム「TSKgel® FcR-III A-NPR」を開発した。様々な抗体を用いて本カラムの機能評価を行ったところ、分析 200 回以上の耐久性や 1 年間以上の保存安定性が確認できた。また、抗体医薬品のロット間差解析を迅速に行えるなど、品質管理に有用であることが実証された。

混相流技術のポンプキャビテーションへの適用

松村彰洋

混相流、34(2)、362-364 (2020)

他社でも実績のない規模のポンプを導入するにあたり、キャビテーションエロージョンによる損傷が懸念されたため、流動解析を実施し、損傷発生の可能性と対策について検討した。当初案は、羽根先端が鈍頭となっており、液流れの剥離が懸念される形状であった。流動解析の結果、この剥離部で多量の気泡が発生すること、また、気泡発生箇所から隣の羽根先端に衝突する流れが形成されていることが判明し、気泡の衝突による損傷の可能性が示された。対策として、羽根先端の鋭角化による流れ剥離部の解消、羽根取付角度変更による気泡衝突の回避を実施した。これらの対策により、運転開始以降、羽根先端部の損傷は見られず、安定運転できている。

Deactivation Factor of $\text{CuCl}_2 - \text{KCl} / \text{Al}_2\text{O}_3$ Catalyst for Ethylene Oxychlorination in a Commercial-Scale Plant

T. Ohashi, S. Someya, Y. Mori, T. Asakawa, M. Hanaya, M. Oguri, R. Watanabe*, C. Fukuhara*
Applied Catalysis A: General, 589, 117205 - 117215 (2020)

エチレンのオキシ塩素化に用いる $\text{CuCl}_2 - \text{KCl} / \text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒を商業プラントで使用する場合、触媒の経年劣化が安定運転に深刻な影響を与える。商業プラントにて 2 年間の継続運転を実証した際、 $\text{CuCl}_2 - \text{KCl} / \text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒のオキシ塩素化性能が徐々に低下する原因を明らかにするため、その触媒性能と物理化学的な物性変化との関係を、蛍光 X 線、電子線マイクロアナライザー、窒素吸着測定を用いて調査した。その結果、 $\text{CuCl}_2 - \text{KCl} / \text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒の失活原因は、触媒層入口で観察された

CuCl 成分の昇華とそれに伴う K/Cu 比の増加によって引き起こされると結論した。

タッチパネル用新規 In_2O_3 系透明導電膜材料の開発

秋池 良、土田裕也、原 浩之、倉持豪人
東ソー研究・技術報告、63、27-30 (2019)

酸化インジウム系透明導電酸化物(TCO)を紹介する。新規の TCO 膜は、プロセス温度が低いほど抵抗率が低く、それぞれ 150°C で $197 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 、 100°C で $217 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ を達成した。

本材料はフレキシブルタッチスクリーン (TS) に適用でき、プロセス温度を下げるという点で省エネルギーに貢献する。

Development of a Novel Ru Precursor for Non-Oxidative MOCVD

H. Oike, K. Tada*

東ソー研究・技術報告、63、67-72 (2019)

次世代半導体における金属配線およびライナー層としてルテニウムが候補に挙がっている。これらの実現のため、非酸化条件で CVD (化学気相成長法) / ALD (原子層堆積法) 成膜可能なルテニウム材料が求められている。我々は、当該条件で金属ルテニウム薄膜を形成可能な、新規な液体ルテニウム材料「Rudense®」を開発した。 400°C で Rudense® とアンモニアを用いた CVD を実施したところ、低抵抗率 ($16 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 、膜厚 50nm) と高い表面平滑性 (RMS1.2nm、膜厚 25nm) を併せ持つ金属ルテニウム薄膜が堆積することを見出した。さらに 350°C の成膜条件において、絶縁基板 (SiO_2) 上に膜堆積せず、金属基板 (Pt, Ru) 上に選択的に金属ルテニウム薄膜が堆積する基板選択性が観測された。近年ホットなトピックである「Area Selective Deposition」に対しても有望なルテニウム材料である。

Fabrication and characterization of $(\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x})\text{Si}_2$ films prepared by co-sputtering method

K. Aoyama*, T. Shimizu*, H. Kuramochi, M. Mesuda, R. Akiike, K. Ide*, T. Katase*, T. Kamiya*, Y. Kimura*, H. Funakubo*

Energy and Environment, 5(10), 451-458 (2020)

{100} 配向の $(\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x})\text{Si}_2$ 薄膜は、さまざまな堆積温度で共スパッタリング法にて作製した。膜の構成相は、主に堆積温度と組成 x に依存する。 CaSi_2 膜は堆積温度に関係なく層状構造で構成されていたが、相は堆積温度によって変化した。 600°C 、 650°C 、 700°C

で堆積した膜の大部分の相は、それぞれ 1T 層構造、1T 層構造、+ 2H 層構造、1T 層構造、+ 6R 層構造であった。(Ca_xSr_{1-x}) Si₂ 膜を 700°C で堆積させた場合、 α -SrSi₂ 型の相は主に $x = 0.17$ 以下で確認された。600°C で堆積された膜で $x = 0.50$ 未満の Ca を置換すると、純粋な SrSi₂ と比較し電気抵抗率が低下した。

Thermoelectric (Ba_xSr_{1-x})Si₂ films prepared by sputtering method over the barium solubility limit

K. Aoyama*, T. Shimizu*, H. Kuramochi, M. Mesuda, R. Akiike, K. Ide*, T. Katase*, T. Kamiya*, Y. Kimura*, H. Funakubo*

Japanese Journal of Applied Physics, 59, SFFB02 (2020)

この研究では、(Ba_xSr_{1-x}) Si₂ 薄膜が、さまざまな堆積温度で共スパッタリング法によって作製された。膜の構成相は、主に堆積温度と組成 x に依存し、固溶体を形成するための組成は、バルク焼結体のそれと比較して、堆積温度を下げることによって範囲を広げることが可能となった。堆積温度をさらに下げることによって、power factor が低い層状構造（三角、EuGe₂ タイプの構造）の準安定相が生成された。Ba で置換すると、温度が上昇し、power factor が最も高くなります。Ba 濃度が 17% を超えるサンプルは、室温付近で最大の power factor を示した。

Drastic enhancement of photoresponsivity in C-doped BaSi₂ films formed by radio-frequency sputtering

T. Nemoto*, S. Matsuno*, T. Sato*, K. Gotoh*, M. Mesuda, H. Kuramochi, K. Toko*, N. Usami*, T. Suemasu*

Japanese Journal of Applied Physics, 59, SFFA06 (2020)

BaSi₂ と SiC ターゲットを同時に RF スパッタリングして炭素 (C) をドーブした BaSi₂ 膜を形成し、それらの光学特性を測定した。BaSi₂ 膜のラマンスペクトルでは、BaSi₂ の格子中に Si 四面体の振動モードに対応するピークが現れる。一方、C ドープ BaSi₂ 膜では、BaSi₂ 膜以外に 260、310、630 cm⁻¹ 付近に新たなピークが観測された。SiC ターゲット (PSiC) の RF 電力が増加すると、これらの強度が増加した。C ドープ BaSi₂ 膜の吸収端は、PSiC の増加に伴い、1.19 から 1.30 eV の高エネルギーにシフトした。上部電極と下部電極の間に 0.1 V のバイアス電圧を印加した場合、BaSi₂ フィルムでこれまで達成された最高の光応答性 1 AW⁻¹ を達成、光応答性の著しい向上は、C ドープ BaSi₂ 膜のキャリア寿命の増加に起因すると解釈される。

Fabrication of high-photoresponsivity BaSi₂ films formed on conductive layers by radio-frequency sputtering

R. Koitabashi*, T. Nemoto*, M. Mesuda, K. Toko*, T. Suemasu*

Applied Physics Express, 13, 075506 (2020)

フレキシブル基板の上に BaSi₂ 太陽電池を配置するために、TiN 金属層上にランダム配向の多結晶 BaSi₂ 膜をスパッタリングにより作製した。BaSi₂ 膜の形成は、X 線回折とラマン分光法によって実証された。光応答性は、BaSi₂ のバンドギャップに対応する 1000 nm 未満の波長で増加し、TiN 層に対して前面 ITO 電極に 0.5V のバイアス電圧を印加した場合に 650nm の波長で 1.6AW⁻¹ に達し、この値は、MBE によって成長させたドーブされていない BaSi₂ エピタキシャル膜でこれまでに達成された最高値と同等である。

高純度 GaN スパッタリングターゲットを用いた各種基板上的 GaN 薄膜の形成

上岡義弘、召田雅実

金属、90(10)、837 (2020)

GaN は LED に使用され、近年はパワーデバイスへの適用が期待されている。GaN 膜の成長に広く用いられている MOCVD 法は、成膜温度が高く、大面積への適用が困難、高コストという課題がある。スパッタ法は低温で大面積に均一な膜を形成可能だが、高結晶性の GaN 膜を得ることは困難であった。そこで、高純度 GaN スパッタリングターゲットを開発し、膜の結晶性を大幅に改善することに成功した。その内容、並びに膜評価の結果について紹介する。

Impact of radio-frequency power on the photoresponsivity enhancement of BaSi₂ films formed by sputtering

T. Nemoto*, R. Koitabashi*, M. Mesuda, K. Toko*, T. Suemasu*

Applied Physics Express, 13, 085511 (2020)

さまざまな高周波電力 (P_{BaSi_2}) でスパッタリングすることにより、Si 基板上に 600°C で BaSi₂ 膜を作製した。ラザフォード後方散乱分光法により、基板に到達する Ba と Si の原子比が P_{BaSi_2} に関係なく変化しないことが明らかとなった。ただし、光応答性は P_{BaSi_2} に伴い減少した。これは、最も強いラマン線である Ag モードのピークシフトから P_{BaSi_2} でのより低い波数への空孔型欠陥の増加によるものと考えられる。光応答性は、0.1 V のバイアス電圧で $P_{\text{BaSi}_2} = 20$ W で最大 0.67

AW^{-1} に達した。

VERTICAL SLIT - FRACTIONATION: HIGH - THROUGHPUT PARTICLE/CELL SEPARATION

N. Jin^{*}, J. Yamamoto^{*}, M. Yamada^{*}, K. Iijima, K. Katayama, M. Seki^{*}

Proc. MicroTAS, 606-607 (2019)

Pinched Flow Fractionationの原理に基づいたハイ スループット粒子分離デバイスの創出を目指し、スリット構造を用いた新規コンセプト (Vertical Slit Fractionation) の提案及び原理検証を実施。提案した構造を用いて $3.2 \mu\text{m}$ と $15 \mu\text{m}$ のポリスチレン粒子の分離検証を行い、サンプルを 1 mL/min の処理量で粒子混入率を20%以下に抑えながら分離が可能であることを確認。従来の手法と比較し数十倍の処理量を達成できることを示した。

Highly sensitive HPLC analysis and biophysical characterization of N-glycans of IgG-Fc domain in comparison between CHO and 293 cells using Fc γ RIIla ligand

H. Kosuge^{*}, S. Nagatoishi^{*}, M. Kiyoshi^{*}, A. Ishii-Watabe^{*}, T. Tanaka, Y. Terao, S. Oe, T. Ide, K. Tsumoto^{*}

Biotechnology Progress, 2020;e3016 (2020)

Fc γ レセプター IIIaを固定化したカラム (FcR分析カラム) を用いて、異なる抗体生産細胞由来の抗体が、FcR分析カラムのクロマトグラムが異なることを示した。また、クロマトグラムが異なる要因を糖鎖構造の違い、および熱力学的解析から明らかとした。

シミュレーションと機械学習を用いた分岐高分子の伸長粘度

坂下竜一

東ソー研究・技術報告、63、31-35 (2019)

レオロジーシミュレーション (プリミティブチェーンネットワークモデル) により算出した伸長粘度を教師データとして、機械学習モデルを作成した。得られたモデルは $R^2 = 0.94$ の高精度で分岐高分子の伸長粘度を短時間で予測可能であった。このモデルを用いて、伸長粘度を効率的に向上させる分岐設計をスクリーニングし、最適な分岐形態の添加量依存性を明らかにした。

シミュレーションと機械学習による高分子の物性推算

坂下竜一

化学工学、84(7)、322-325 (2020)

機械学習と高分子シミュレーション技術は、高分子シミュレーションが均質な学習データを機械学習モデルに提供できる点で相性がよく、シナジー的な応用が期待できる。従来、シミュレーションによる物性推算は多くの計算機資源と時間を消費したが、機械学習を組み合わせることで類似の系の推算時間を大幅に削減できた。本論では、ブロック共重合体の弾性率推算と、分岐高分子の伸長粘度の推算について2例を紹介した。

Improvement of mechanical toughness of poly(lactic acid) by addition of ethylene - vinyl acetate copolymer

D. Kugimoto, S. Kouda, M. Yamaguchi^{*}

Polymer Testing, 80, 106021/1-106021/8 (2019)

ポリ乳酸 (PLA) にEVAをブレンドすることによる機械物性への影響を検討した。EVAの酢酸ビニル含量が高い程、PLAとの相溶性に優れ、機械物性が向上した。PLAのせん断降伏の誘発およびEVAドメインのキャビテーションが物性向上の要因であることが示唆された。また、酢酸ビニル含量がEVAはPLAとの屈折率差が小さく、透明性を比較的維持できることを明らかにした。

超高靱性 PPS コンパウンド

尾崎 想、後藤博之、春成 武、茂呂義幸

東ソー研究・技術報告、63、83-85 (2019)

耐ヒートサイクル性は、製品設計において重要視される特性の1つである。さらに実使用においては、耐ヒートサイクル性に加え、モールドデポジット、長期耐久性といった特性も必要になる。当社では、優れた耐ヒートサイクル性、低発生ガス量、ヤニ量を併せ持つグレードを開発した。現在、車載用インサート成型品、水廻り、住設機器部品へ用途開発を進めている。

CR スポンジ/ジャージ接着用 CR 水系接着剤

齋藤俊裕

東ソー研究・技術報告、63、91-94 (2019)

ウエットスーツの生地であるCRスポンジとナイロンジャージの接着剤の水系化技術について記載。当社CRのラテックスグレードであるGFLシリーズを、当社HDI系ポリイソシアネートにより硬化させることで優れた接着強度を示し、特に、疎水型コロネートであるC-2785およびC-2793はこれまで以上に優れた

耐水強度を発現する。これにより接着剤の脱溶剤化を推進し、地球環境保護に貢献する。

CNFを複合化したクロロブレンゴム

齋藤俊裕、石田直之

東ソー研究・技術報告、63、87-90 (2019)

セルロースナノファイバー (CNF) をナノ分散し複合化したCRの物性を紹介。優れた補強効果により、配合に必要なカーボンブラックの使用量削減が可能。また、従来のゴムと同等の優れた加工性を有し、加硫物はCNFの配向方向の引張応力、動特性に優れ、垂直方向では耐屈曲性に優れる結果であった。バイオマスとして注目されているCNFの工業利用を進め、CO₂削減、地球環境保護に貢献する。

ウレタン断熱材の長期断熱性能シミュレーション

中嶋佑平

東ソー研究・技術報告、63、37-46 (2019)

ポリウレタン (PU) 及びポリイソシアヌレート (PIR) フォームは、高断熱ガスが封入された微細クローズドセル構造を有し、断熱性に優れることから建物の断熱材として広く使用されている。しかし、住宅寿命レベル (25-50年) の経年では断熱性能の低下が生じるため、近年これの正確な予測とその結果に基づく改良が求められている。本研究では、「経年変化メカニズムの詳細説明」と「長期性能の迅速な予測手法構築」を目標とした。本研究で構築された予測手法は、既存手法と比較して極短期のデータ収集で高い精度の経年変化を予測することができ、実用性が高い。

ポリウレタン系注入材の浸透性評価と固結体の特性評価について

齋藤拓未*、赤木寛一*、中島 智

地盤工学会誌、68(8)、9-12 (2020)

現在、ポリウレタン系注入材は、注入施工性や浸透性に未解明な部分が多く、山岳トンネル掘削時のみ使用が許可されている。本検討では、ポリウレタン系注入材の適用範囲拡大のため、液粘度及び注入速度を変更し、粒度分布の異なる模擬地盤への浸透挙動を明らかにした。また、得られた固結物の特性とウレタン由来の溶出特性について評価した結果、工法適用範囲が広大な無機系注入材に比べ、非常に高い強度と韌性を有し、溶出物環境基準も十分に満たした安全性の高い材料であることが明らかとなった。

Polyurethane Adhesive for Untreated Polypropylene

Y. Shiraki, T. Kawaguchi, T. Jono

Adhesives & Sealants Magazine, April, 28-31 (2020)

表面未処理ポリプロピレンへ接着可能なポリウレタン系接着剤の開発をおこなった。接着強度の評価として180度剥離試験をおこなった。ポリウレタン樹脂のソフトセグメントを設計することでポリプロピレン表面での濡れ性を改善した。得られたポリウレタン樹脂を接着剤とすることで、良好な接着強度を示し、試験後の接着界面の解析から凝集破壊が起きていることを確認した。

Novel Hydrophobic and Oleophobic Surfaces using Polyurethane with Hydrogenated Polyisoprene Soft Segment

Y. Shiraki, H. Yokoyama *

Mater. Today Commun., 24, 101243 (2020)

ソフトセグメントとして水添ポリイソプレン構造を持つポリウレタン樹脂を合成し、その塗膜表面での濡れ性を評価した。水およびn-ヘキサデカンの接触角は、類似の構造をもつポリエチレンよりも顕著に高く、特に水の場合ではポリテトラフルオロエチレンに匹敵する値を示した。また、表面自由エネルギーはポリトリフルオロエチレンと同等であった。フッ素を用いることなく、高い疎水性および良好な疎油性が期待できる。

グリニャール試薬とクロスカップリング反応—反応開発の歴史と産業利用について—

江口久雄、萩原秀樹

化学と教育、67(3)、126-129 (2019)

私たちの社会は、様々な有機化合物 (炭素を含む化合物) を利用することにより発展してきた。もともと有機化合物は、生物が生産する化学物質の総称であったが、現在では有機合成反応により、人工的に合成できるようになっている。この有機合成反応の技術進展に大きく貢献したのが、グリニャール試薬の発見である。1900年、フランスのヴィクトル・グリニャールは、エーテル溶媒中で、金属マグネシウム (Mg) にハロゲン化アルキル (R1-X) を反応させることにより、一般式 R1-MgX で表される有機マグネシウム化合物が生成することを見いだした。さらに、この有機マグネシウム化合物をカルボニル化合物と反応させると、対応するアルコール体が高収率で得られることを発見した。この有機マグネシウム化合物は、発見者の名を冠して「グリニャール試薬」と呼ばれるようになった。グリニャール試薬とカルボニル化合物との反応は、炭素-炭素結合形成反応の先駆け反応であり、その後の

有機合成反応の発展に大きく貢献した。この業績により、1912年、ノーベル化学賞がヴィクトル・グリニャールに授与された。本稿では、グリニャール試薬とクロスカップリング反応開発の歴史と産業利用について紹介する。

排水用重金属処理剤の技術と特長

服部正寛

産業洗浄、23、35-38 (2019)

従来の排水用重金属処理剤は、排水規制に対応できないケースや排水処理速度（沈殿槽での汚泥沈降性）が遅いといった「処理性能」に改善が求められていた。また、従来剤は、排水処理中に有毒な硫化水素ガスを発生するため、「安全性」に欠点があった。

本報では、「処理性能」と「安全性」を両立した排水用重金属処理剤TX-55の性能と実際の使用例について紹介した。

Fully soluble self-doped poly(3,4-ethylenedioxythiophene) with an electrical conductivity greater than 1000 S cm⁻¹

H. Yano, K. Kudo*, K. Marumo*, H. Okuzaki*

Science Advances, 5, eaav9492 (2019)

近年、有機エレクトロニクス材料として、ウェットプロセスが適用可能な溶媒可溶性と高い電気伝導性を両立した導電性高分子が求められている。本研究では、1089 S cm⁻¹という高い電気伝導度を有する水溶性の自己ドーブ型PEDOT (S-PEDOT) の開発に初めて成功した。さらに、S-PEDOTの分子量が高導電化の重要な因子であることを明らかにした。S-PEDOTの分子量を高めることにより、高い電気伝導度を有するS-PEDOTの結晶子に相当するナノ結晶の数が増加し、隣接するナノ結晶間の距離とキャリアホッピングに必要な活性化エネルギーが減少することで、高い電気伝導度が得られることがわかった。

ポリウレタン製造触媒のエミッション問題と対策

藤原裕志

自動車内装材とインテリアの快適性向上、327-335 (2019)

自動車内装材に用いられるポリウレタンフォームの製造では、一般的に第三級アミン化合物が触媒として使用される。しかし、製品中に残存するアミン触媒は、徐々に揮発し、アミンエミッションとして、臭気や内装材汚染の問題を引き起こすことが明らかとなり、現在、これらの早期解決が求められている。本稿では、

アミンエミッションの対策として反応型アミン触媒「RZETA」の適用例を述べ、自動車分野におけるエミッション測定法とともに、その効果を紹介した。

ジルコニア多結晶体の焼結メカニズム：粒界偏析誘起相変態及び粒成長に及ぼす等温焼結の効果

松井光二

東ソー研究・技術報告、63、9-17 (2019)

3 mol% Y₂O₃ 安定化正方晶 ZrO₂ 多結晶体 (Y-TZP) の正方晶→立方晶相変態と粒成長メカニズムを明らかにするため、等温焼結過程での微構造発達を調べた。1300°C-2hで焼結させたY-TZPでは、結晶粒内のY³⁺分布はほぼ均一、しかし粒界にはY³⁺が粒界に偏析していた。1300°C-50hでは、平均粒径はほとんど変化せず、高Y³⁺濃度の立方晶相領域が粒界に隣接した粒内に形成されていた。この結果は、立方晶領域の形成に粒成長が関与していないことを示しており、このメカニズムは粒界偏析誘起相変態 (GBSIPT) モデルで合理的に理解される。1500°C-2hで焼結させたY-TZPでは、結晶粒内に立方晶領域はすでに形成されており、焼結保持時間の増加に伴って立方晶相領域と結晶粒径は増大した。この粒成長挙動は、溶質ドラッグ理論をベースに導出された3乗成長則で説明することができる。

歯科用ジルコニア粉末「Zpex®4」

天野晶子、藤崎浩之、永山仁士、畦地 翔

東ソー研究・技術報告、63、61-65 (2019)

人工歯冠用途のイットリア安定化ジルコニアにおいて、透光感グレード「Zpex®」、高透光感グレード「Zpex Smile®」を開発し、市場に展開してきた。しかし、それらの強度と透過率から用途が限定されており、前歯ブリッジ用途で使用するためには高強度かつ「Zpex®」以上の透光感を併せ持つ材料が求められていた。今回、ユーザーからの要望に応え、高強度と高透光感を併せ持つ「Zpex®4」の開発に成功した。奥歯だけでなく前歯に対しても、強度が必要となる3連以上ブリッジへの適用が可能となり、また更には奥歯から前歯全ての歯を含むFull mouth義歯の作製も可能となった。なお、「Zpex®4」は約30分の高速焼結でも高透光性を維持しており、Chairside 治療の普及拡大が期待できる。

環境浄化用ハイシリカゼオライトの吸着機能 ～工場排ガス (VOC) 浄化、自動車排ガス浄化を例に～

山田秀徳

アロマティックス、72 (春季)、61-67 (2020)

芳香族などの炭化水素に対する環境浄化用ハイシリカゼオライトの吸着機能を、工場排ガス (VOC)、自動車排ガスを例に紹介した。VOC 浄化については、HSZ[®] の VOC および水の吸着特性評価結果から得られたゼオライト構造・物性と VOC 吸着特性の関係を紹介した。自動車排ガス浄化については、ガソリン車用 HC 吸着材を中心に弊社におけるこれまでの検討結果及び近年の技術情報を紹介した。

Enhanced Operational Durability of Thermally Activated Delayed Fluorescence - Based Organic Light - Emitting Diodes with a Triazine Electron Transporter

K. Yamaguchi *, T. Matsushima *,

A. S. D. Sandanayaka *, Y. Homma, N. Uchida,

C. Adachi *

Chemistry A European Journal, 26, 5598-5602 (2020)

熱活性遅延蛍光 (TADF) 有機 EL はレアメタルを含む燐光発光性の有機金属錯体を用いることなく、内部量子効率 100% を得られるため、低コストで高性能の有機 EL を構築出来得る。しかしながら、従来の蛍光及び燐光有機 EL と比較して、その劣化機構は明確になっていない。一方、電子輸送材料の改良は有機 EL の特性、特に駆動電圧と動作安定性を改善するために重要であることが知られている。本検討ではトリアジン系材料である pT2T を正孔阻止層 (HBL) に使用した際、TADF 有機 EL の動作安定性が大きく改善することを見出した。そして複数の実験により、動作安定性の改善が pT2T の高い電子移動度による再結合領域のシフトと、高いラジカルアニオン状態への耐久性による HBL 内でのクエンチャー発生の抑制によるものと結論づけた。

自動車内装材から発生するアミン類及びアルデヒド類の低減、及び臭気対策

須藤幸徳、藤原裕志

マテリアルステージ、19(7)、11-16 (2019)

自動車内装材から発生するアミンエミッション低減に有効なウレタン発泡触媒 (RZETA) 及びアルデヒド類の低減に有効な捕捉剤 (AC454) を開発した。反応型触媒の RZETA により、先行剤の課題であったアミンエミッションの発生を大幅に低減でき、ウレタンフォームの臭気を抑えることが可能となった。また、AC454 により、先行剤では捕捉が困難であったアセトアルデヒドを効果的に低減でき、シックカー症候群の予防が可能となった。

Cobalt - doped Electrolytic Manganese Dioxide as an Efficient Bifunctional Catalyst for Oxygen Evolution/Reduction Reactions

K. Fujimoto, Y. Fujii, Y. Ueda *, D. Inohara *, M. Nakayama *

Electrochimica Acta, 354, 136592-136600 (2020)

酸素発生/還元の一両反応に活性を示す二官能性触媒の創成を目的に、電解二酸化マンガン (EMD) 母材に湿式処理によって Co をドーブした。Co をドーブすることで、EMD は酸化反応活性を発現し、規定の電流密度における両反応に対する過電圧は Pt-C 触媒に匹敵する水準であった。この触媒は金属空気電池の空気極触媒への適用が有望視される。

Toward Efficient Synthesis of Chiral Zeolites: A Rational Strategy for Fluoride - Free Synthesis of STW - Type Zeolite

Y. Shinno *, K. Iyoki *, T. Okubo *, T. Wakihara *, K. Ohara *, Y. Naraki

Angewandte Chemie International Edition, in press

STW 型ゼオライトはエナンチオリッチな合成が達成された唯一のキラルなゼオライト系多孔体であることから、キラル化合物のエナンチオ選択的な合成又は分離用途で注目されている。更には医薬品や食品分野での利用が期待されている。しかしながら、STW 型ゼオライトの合成には毒性及び腐食性を持つフッ化物を用いるため、その量産化の妨げとなっている。我々は、フッ化物の持つ二つの役割、すなわち 4 価元素リッチな骨格形成及び二重四員環構造形成、をそれぞれドライゲルコンバージョン法及び Ge 添加によって置換することで、フッ化物フリーでの STW 型ゼオライト合成に成功した。得られた STW 型ゼオライトは高結晶性で、フッ化物法による STW 型ゼオライトと同等の細孔容積及び耐熱性を示した。このアプローチは STW 型だけでなく、一般的なフッ化物フリー合成においても有望である。

長鎖分岐ポリスチレンの異常な SEC 溶出挙動に関する研究

松本良憲、香川信之、菊地守也*, 川口正剛*

東ソー研究・技術報告、63、55-60 (2019)

長鎖分岐を含むポリマーの SEC-MALS 測定では、一部の成分で理想的なサイズ排除機構によらない溶出挙動がしばしば確認される。このような異常な溶出挙動のメカニズムに関する知見を得るため、スチレンとジビニルベンゼンのラジカル共重合によって調製したラ

ンダム分岐ポリスチレンについて、分取 SEC によって分画し、SEC-MALS によって詳細解析した。重合したポリスチレン (平均分岐点間分子量 59 万) においては、分子量約 500 万以上の高分子量成分が異常溶出の原因成分であると判明した。この異常溶出成分は、約 2wt% のわずかな量であっても全体の溶出挙動に影響を及ぼすことが明らかになった。

NMR による糖鎖構造解析

田中 孝、真木勇太^{*}、梶原康宏^{*}、谷本典之
東ソー研究・技術報告、63、99-103 (2019)

抗体糖鎖の構造を解明する手段として、NMR による糖鎖構造の解析技術を導入した。また、不均一サンプリングによる高速測定及び圧縮センシングを用いることで 0.1 mg 糖鎖の構造解析を可能にし、様々な糖鎖に有用かつ堅牢な構造解析技術であることを証明した。

本手法は、LC-MS 法等と異なり標品が無くても一意的な構造解析が可能のため、抗体医薬品より分取した N-結合型糖鎖の解析手法として有用であると考えられる。

液体クロマトグラフィー ～ポリマーの共重合体の組成分布解析～

香川信之

色材協会誌、93(6)、189-193 (2020)

ポリマーの共重合体の構造解析にとって、分子量と共に組成解析が重要であるが、特に最近では、従来から行われてきた平均組成解析だけでなく、組成分布、すなわち組成の分子量依存性解析の重要性が増加している。共重合体の組成分布解析のためには、溶媒グラジエント HPLC である GPEC が有効である。さらに GPEC と SEC を組み合わせた 2次元 HPLC を用いることによって、共重合体の詳細な組成分布解析が可能となる。本講座では、GPEC や 2次元 HPLC を用いた共重合体の組成分布解析について解説する。

Facile preparation of α, ω -diynes bearing a perfluoroalkylene linker $-(CF_2)_n-$ ($n = 4, 6$) and their application for Co- or Rh-catalyzed [2+2] cycloaddition reactions affording aromatic compounds with perfluoroalkylene units

T. Agou^{*}, S. Saruwatari^{*}, T. Shirai, T. Kumon^{*}, S. Yamada^{*}, T. Konno^{*}, Y. Mizuhata^{*}, N. Tokitoh^{*}, Y. Seie^{*}, H. Fukumoto^{*}, T. Kubota^{*}
J. Fluorine Chem., 234, 109512 (2020)

新規な含フッ素ビルディングブロックの開発及び応用を目的として、パーフルオロアルキレン基で架橋されたジエンの臭素化-脱臭化水素化により、ポリフルオロ- α, ω -ジインを合成した。得られたジイン $HC \equiv C(CF_2)_4C \equiv CH$ は $CoCl_2-Zn-ZnI_2$ 触媒の存在下、末端アルキンとの [2+2] 環化反応により、芳香環にオクタフルオロシクロヘキサン環が縮環した含フッ素環状骨格を構築することを明らかにした。また、Rh 触媒を用いたジイン $HC \equiv C(CF_2)_6C \equiv CH$ の重合により、高度に架橋された網目状の芳香族ポリマーを得た。得られた不溶性のポリマーは 400 °C 以上の高い耐熱性を示した。

Visible - Transparent Aromatic Polymers Obtained by the Polycondensation of a Bis(trifluorovinyl) benzene with Bisphenols

T. Agou^{*}, K. Yoshinari^{*}, T. Shirai, S. Yamada^{*}, T. Konno^{*}, Y. Mizuhata^{*}, N. Tokitoh^{*}, S. Yasuda^{*}, T. Yamazaki^{*}, H. Fukumoto^{*}, T. Kubota^{*}
Macromolecules, 53(8), 2942-2949 (2020)

ビス (トリフルオロビニル) ベンゼン類とビスフェノール類との重縮合により、新規な含フッ素芳香族ポリマーを合成した。1,4-ジメトキシ-2,5-ビス (トリフルオロメチル) ベンゼンとビスフェノール AF との重縮合により得られたポリマーは可視光領域において透明であり、300 °C 以上の良好な耐熱性を示した。蛍光スペクトル測定及び X 線回折による構造解析から、本ポリマーが非晶性であることを明らかにした。また、本ポリマーはドロップキャスト法により折り曲げ可能な透明自立膜を形成し、 $n_D = 1.537$ と高い屈折率を示した。今後、光学ポリマー等への応用展開が期待できる。

Effect of suppression of devitrification chlorine - containing silica glass

N. Horii^{*}, A. Inoue^{*}, N. Kuzuu^{*}, H. Horikoshi
J. Ceram. Soc. Jpn., 127(10), 773-776 (2019)

表面を研磨した、OH 基濃度及び Cl 濃度の異なるシリカガラス上に、NaCl 粒を置いて熱処理し、失透 (結晶化) に関する検討を行った。失透は、NaCl 粒を中心とする円形状で起こった。失透の中心部の深さを測定し、失透の進行度合いを評価した。約 1,000 °C (Tc) 以下では、失透深さは、シリカガラス種によらずアレニウスプロットで直線状に増加した。Tc 以上では、失透深さが急激に増加したが、Cl を含有するシリカガラスのみ、Tc 以上でも失透が起こり難く、Cl には

失透を抑制する効果があることが明らかとなった。

Silica glass devitrification enhancement by a drop of sodium hydroxide saturated solution

N. Horii *, N. Kuzuu *, H. Horikoshi

Jpn. J. Appl. Phys., 59, SCCB03 (2020)

これまで、シリカガラス上に NaCl 粒を置いて熱処理することで、シリカガラスの失透（非晶質シリカの結晶化）現象を解析し、NaCl が石英ガラスの表面 OH 基と反応して生成する NaOH が失透を促進するとの仮説を提案した。仮説検証のため、直接 NaOH と石英ガラスとを接触させ、200℃～1000℃の温度で処理し、失透現象の解析を行った。

200～300℃では、気泡を含有する液相が生成し、表面は Na₂CO₃ 結晶が覆っていた。500℃以上で、Na₂SiO₃ の結晶が観察され温度上昇と共に結晶が増加した。700℃以上でクォーツとクリストバライトの結晶が観察された。このことから、NaCl 添加時は、800℃以上の温度で失透が起こったが、NaOH では、100℃も低い700℃で失透が起こることが分かった。これは、NaCl の融点が 801℃で、800℃以上にならないと Na との反応が起こらないためと考えられる。900℃以上では、クリストバライトとトリジマイト結晶が観察され、NaCl 添加時と同様の挙動を示した。

これらの実験結果から、シリカガラスの失透現象における Na の役割に関する考察を行った。