

投稿論文要旨

2020年10月1日～2021年9月30日

Screening and Follow-up of Chronic Liver Diseases with Understand Their Etiology in Clinics and Hospitals

M. Ogawa*, A. Tsuchiya*, T. Watanabe*, T. Setsu*, N. Kimura*, M. Matsuda*, Y. Hoshiyama*, H. Saito*, T. Kanazawa*, M. Shiotani*, T. Sato*, T. Yagi*, K. Igarashi, N. Yoshimura*, M. Takamura*, H. Aoyama*, S. Terai*

JGH Open, 4(5), 827-837 (2020)

慢性肝疾患患者の磁気共鳴エラストグラフィ (MRE)、超音波検査、血清マーカー群 (M2BPGi、オートタキシン、血小板数、FIB-4 インデックス) を測定、算出した。適切なマーカーとツールを使用して、プライマリケアとスペシャリティケアにおける段階的、実用的、非侵襲的、病因に基づくスクリーニングとフォローアップシステムの提言を行った。

Effect of Postoperative Corticosteroids on Surgical Outcome and Aqueous Autotaxin Following Combined Cataract and Microhook Ab Interno Trabeculotomy

M. Honjo*, R. Yamagishi*, N. Igarashi*, C. Y. Ku*, M. Kurano*, Y. Yatomi*, K. Igarashi, M. Aihara*

Scientific Reports, 11(1), 747 (2021)

白内障手術におけるオートタキシン、眼圧、緑内障治療薬について関連性を検証した結果、手術により眼圧と投薬を減少させること、ステロイドの使用が ATX 活性、 α SMA をアップレギュレートとすること、さらに術後ステロイドを制限すると術後の眼圧上昇が抑制され線維化を最小限に抑えることが期待出来る。

Aqueous Autotaxin and TGF- β s Are Promising Diagnostic Biomarkers for Distinguishing Open-angle Glaucoma Subtypes

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

Scientific Reports, 11(1), 1408 (2021)

オートタキシン (ATX) および TGF- β レベルが緑内障のサブタイプの区別に有用であるか、患者房水サンプルを使用して実施した。開放隅角緑内障患者は、原発性開放隅角緑内障 (POAG)、続発性開放隅角緑内障 (SOAG)、および落屑緑内障 (XFG) の3つのグ

ループに分類し、4つの指標 (ATX、TGF- β 1、TGF- β 2、TGF- β 3) を使用し正常および緑内障サブタイプへの分類の感度と特異性を検証した結果、ATX および TGF- β 3 で高い鑑別能を示し、緑内障の有望なバイオマーカーとなる可能性を示した。

Plasma Adrenomedullin Level and Year-by-year Variability of Body Mass Index in the General Population

J. Kato*, Y. Kawagoe*, D. Jiang*, T. Ida*, S. Shimamoto, K. Igarashi, K. Kitamura*

Peptides, 142, 170567 (2021)

アドレノメデュリン、ANP、BNP は心血管疾患予測マーカーの可能性が示唆されており、さらにボディマス指数 (BMI) の増加変動は心血管系の罹患率または死亡率に関連していることを背景に、心血管疾患のない一般集団におけるアドレノメデュリン、ANP、BNP、BMI の年ごとの変動性の関係を分析した。その結果、BMI 値の年ごとの変動性が高い人は、変動性が低いグループと比較して有意にアドレノメデュリン濃度が増加していた。一方、ANP、BNP は差異が認められなかった。本結果は、アドレノメデュリンの増加が心血管リスクマーカーとなりうることを示唆している。

The Usefulness of Plasma Levels of Mature and Total Adrenomedullin as Biomarkers Indicating the Magnitude of Surgical Stress Responses: a Single-center, Prospective, Observational Study

G. Otao*, T. Maruta*, T. Yonaha*, K. Igarashi, S. Nagata*, K. Kitamura*, I. Tsuneyoshi*

Journal of Clinical and Translational Research, 7(3), 302-310 (2021)

外科手術が予定されている周術期患者のプレセプシン、インターロイキン-6、プロカルシトニン、白血球、C 反応性タンパク質、アドレノメデュリンを測定し、これらの関連性を検証した結果、アドレノメデュリンと SOFA スコア間に最も強い相関関係が認められ、アドレノメデュリンが外科的ストレス反応で最も重要な炎症性メディエーターであることを示唆した。

Crosstalk between Transforming Growth Factor β -2 and Autotaxin in Trabecular Meshwork and

Different Subtypes of Glaucoma

N. Igarashi *, M. Honjo *, R. Yamagishi *, M. Kurano *, Y. Yatomi *, K. Igarashi, T. Kaburaki *, M. Aihara *
Journal of Biomedical Science, 28, 47 (2021)

緑内障における房水ならびに線維柱帯細胞でのトランスフォーミング成長因子 (TGF) - β ならびにオートタキシン (ATX) について検証した結果、TGF- β 2 のトランスシグナル伝達は ATX 転写とシグナル伝達を強力に調節し、緑内障サブタイプにおいて異なるプロファイルを反映している可能性を示唆した。

Increase in Serum Levels of Phosphatidylserine-specific Phospholipase A1 in COVID-19 Patients

T. Shimura *, M. Kurano *, K. Okamoto *, D. Jubishi *, K. Kano *, K. Igarashi, S. Shimamoto, J. Aoki *, K. Moriya *, Y. Yatomi *

Cellular and Molecular Immunology, 18, 2275 - 2277 (2021)

COVID-19 の重症度に応じて PS-PLA1 の血清レベルが上昇し、その変化は COVID-19 における身体の免疫学的過剰反応の抑制に向けられた代償性の生物学的反応を表しており、死亡の重要な危険因子であることを示唆する。

Transcription-Based Amplified Colorimetric Thrombin Sensor Using Non-Crosslinking Aggregation of DNA-Modified Gold Nanoparticles

Y. Muto, G. Hirao *, T. Zako *
Sensors., 21(13), 4318 (2021)

金ナノ粒子は分散状態 (赤) と凝集状態 (青) で色調が大きく異なり、これを利用したカロリメトリックバイオセンサーが多く開発されている。測定感度を向上させるため、金ナノ粒子上リガンドの構造変化をトリガーとしたシグナル増幅が広く利用されているが、多くのリガンドへ適応することは困難であった。本研究では、リガンドの構造変化を必要としない、シグナル増幅型サンドイッチカロリメトリックセンサーを開発した。この検出システムは、リガンドの構造変化を必要としないため、幅広いリガンドへの適用が期待できる。

Rapid quantitative screening assay for SARS-CoV-2 neutralizing antibodies using HiBiT-tagged virus-like particles

K. Miyakawa *, S. S. Jeremiah *, N. Ohtake, S. Matsunaga *, Y. Yamaoka *, M. Nishi *, T. Morita *,

R. Saji *, M. Nishii *, H. Kimura *, H. Hasegawa *, I. Takeuchi *, A. Ryo *

Journal of Molecular Cell Biology, 12(12), 987 - 990 (2020)

新型コロナウイルス感染症 (COVID-19) の臨床診断において、感染者の中和抗体価を迅速かつ高精度な定量法が必要とされている。中和抗体価は生ウイルスまたはシュードウイルスで測定されているが、より簡便かつ安全に測定可能な HiBiT-VLP-based neutralization test (hiVNT) を開発した。健康者と急性期 COVID-19 患者で開発法を評価した結果、急性期 COVID-19 患者のみで中和活性を示し、生ウイルスと同様に血清添加濃度依存的に中和抗体価を測定できることが明らかとなった。

Development of an automated chemiluminescence assay system for quantitative measurement of multiple anti-SARS-CoV-2 antibodies.

S. Kubo *, N. Ohtake, K. Miyakawa *, S. S. Jeremiah *, Y. Yamaoka *, K. Murohashi *, E. Hagiwara *, A. Goto *, E. Yamazaki *, T. Ogura *, T. Kaneko *, T. Yamanaka *, A. Ryo *

Frontiers in Microbiology, 11, 3518 (2021)

新型コロナウイルス抗体を検出する 4 種類の AIA-CL 試薬 (NP-IgG, SP-IgG, NP-Total Ig, SP-Total Ig) を開発した。海外購入検体を用いて試薬開発を実施し、横浜市立大学で収集された健康人血清 (1000 例) と SARS-CoV-2 感染者血清 (発症後 13 日以降、153 例) を用いて試薬性能を検証した。4 種類の抗体検出試薬は、いずれも感度 100% (感染 13 日以降)・特異度 100% の検出性能を有していることが示された。また、感染初期 (5-7 日後) の陽性率は NP-Total Ig が最も高いことが明らかとなった。

Sustained neutralizing antibodies 6 months following infection in 376 Japanese COVID-19 survivors.

A. Goto *, H. Go *, K. Miyakawa *, Y. Yamaoka *, N. Ohtake, S. Kubo *, S. S. Jeremiah *, T. Mihara *, K. Senuki *, T. Miyazaki *, S. Ikeda *, T. Ogura *, H. Kato *, I. Matsuba *, N. Sanno *, M. Miyakawa *, H. Ozaki *, M. Kikuoka *, Y. Ohashi *, A. Ryo *, T. Yamanaka *

Frontiers in Microbiology, 12, 1039 (2021)

新型コロナウイルス感染 6 カ月後の回復者 (軽症者を中心とする 376 例) を対象に、抗ウイルス抗体価 (NP

-IgG, SP-IgG, NP-Total Ig, SP-Total Ig) と中和抗体価 (NT50、シュードウイルス法) の陽性率を比較した。陽性率は NT50 (98%), SP-IgG (91%), SP-Total Ig (98%), NP-IgG (84%), and NP-Total Ig (97%) を示し、NP-IgG の陽性率は比較的速やかに低下することが示された。また、NT50 に対して SP-IgG が最も高い相関を示した。本研究により、軽症の回復者であっても6か月後の中和抗体価と抗ウイルス抗体価は高い水準で維持されていることが明らかとなった。

Antibody titers against the Alpha, Beta, Gamma, and Delta variants of SARS - CoV - 2 induced by BNT162b2 vaccination measured using automated chemiluminescent enzyme immunoassay

H. Kato *, K. Miyakawa *, N. Ohtake, H. Go *, Y. Yamaoka *, S. Yajima *, T. Shimada *, A. Goto *, H. Nakajima *, A. Ryo *

medRxiv 2021.09.23.21263927 (2021)

BNT162b2 ワクチン (Pfizer) を接種した横浜市立大学附属病院職員 (168 例) を対象に、SP-IgG と NT50 の経時変化 (接種前～6 週後) と相関性および VOC (アルファ、ベータ、ガンマ、デルタ) RBD に対する抗体価を比較した。SP-IgG はワクチン接種後経時的に上昇し、NT50 との相関が認められた。既感染者は1回のワクチン接種で劇的な抗体価の上昇が認められた。SP-IgG は年配層で低下する傾向が認められた。オリジナル (武漢) に対してベータ株とデルタ株では SP-IgG が低下する傾向が認められ、この結果は中和抗体価と同様の傾向であった。抗体測定はワクチン評価のサロゲートマーカーとして有用であると考えられた。

Persistence of robust humoral immune response in COVID-19 convalescent individuals over 12 months after infection

K. Miyakawa *, S. Kubo *, S. S. Jeremiah *, H. Go *, Y. Yamaoka *, N. Ohtake, H. Kato *, S. Ikeda *, T. Mihara *, I. Matsuba *, N. Sanno *, M. Miyakawa *, M. Shinkai *, T. Miyazaki *, T. Ogura *, S. Ito *, T. Kaneko *, K. Yamamoto *, A. Goto *, A. Ryo *

medRxiv 2021.09.27.21264013 (2021)

新型コロナウイルス感染症の回復者 (軽症者を中心とする 358 例) を対象に、6か月後と12か月後の抗ウイルス抗体価 (NP-IgG, SP-IgG) と中和抗体価

(NT50、シュードウイルス法) を比較した。NP-IgG と中和抗体は6か月後に比べて12か月後で顕著に低下したものの、SP-IgG はわずかに減少したのみであった。中等症以上の抗ウイルス抗体価と中和抗体価は軽症に比べて高い傾向が認められた。VOC (アルファ、ベータ、ガンマ、デルタ) RBD に対する抗体価を比較した結果、VOC 株に対する SP-IgG は中等症以上に比べて軽症例では顕著に低下する傾向が認められた。NP-IgG は6か月後に比べて12か月後で顕著に低下した。本研究により、中等症以上の回復者は感染12か月後であっても中和抗体価と抗ウイルス抗体価が高い水準で維持されていることが明らかとなった。

Tissue factor pathway inhibitor-2 is specifically expressed in ovarian clear cell carcinoma tissues in the nucleus, cytoplasm and extracellular matrix

Y. Ota *, S. Koizume *, Y. Nakamura *, M. Yoshihara *, T. Takahashi *, S. Sato *, S. Myoba, N. Ohtake, H. Kato *, T. Yokose *, E. Miyagi * and Y. Miyagi *

Oncology Reports, 45(3), 1023-1032 (2021)

卵巣がんの血液診断マーカーである TFPI2 について、卵巣がん細胞中の発現や局在について解析した。抗 TFPI2 抗体を用いた評価の結果、TFPI2 は細胞外基質の他に細胞質や核内にも存在することが確認された。卵巣がん患者 142 例の組織検体において TFPI2 が検出されたのは 52 例で、いずれも明細胞癌の症例であった。非明細胞癌の組織においては 1 例も検出されず、抗 TFPI2 抗体を用いた組織免疫染色による明細胞癌判別性能は、感度 67.5% (52/77 例)、特異度 100% (0/65 例) となった。血中 TFPI2 濃度も明細胞癌で高値傾向にあることが報告されており、この結果から明細胞癌患者における血中の TFPI2 はがん組織に由来するものであることが示唆された。以上より、TFPI2 は明細胞癌に対して高い特異性を有することが確認され、既存のマーカーと組み合わせることで卵巣腫瘍診断の一助になることが期待されると考えられた。

Preparation and gas permeance of c-axis oriented zeolite membrane using ion-exchanged mordenite zeolite crystals oriented in magnetic field

S. Tanaka *, S. Baba *, T. Watanabe, M. Uchida

Journal of the European Ceramic Society, 40(15), 5984-5990 (2020)

c 軸配向モルデナイト (MOR) 型膜を作製した。Na-MOR 結晶は磁場方向に b 軸配向性を示すが、遷移金

属や希土類でイオン交換すると c 軸配向を示す。Mn, Co, Ni, Pr, Nd, Gd イオンは 10T 磁場中で磁場方向に c 軸配向を示し、Fe, Cu, Eu, Er, Yb イオンは磁場と垂直方向に c 軸配向を示す。Co, Cu イオンは 1T でも配向する。多孔質支持体にこれらの MOR 種晶を配向させ製膜すると c 軸配向性膜が出来、N₂ 透過量が増加する。

Formation of high-photoresponsivity BaSi₂ films on glass substrate by radio-frequency sputtering for solar cell applications

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

Journal of Physics D: Applied Physics, **54**, 135106(2021)
太陽電池を広めるためには、SiO₂ 基板上に地球に豊富な元素で構成された高光応答性半導体膜を形成することが特に重要である。我々は、SiO₂ 基板上に形成されたインジウム-スズ-オキサイド (ITO)、Ti、または TiN 電極上での高周波スパッタリングによる高光応答性 BaSi₂ フィルムの形成について研究を行った。ラマン分光法と X 線回折測定により、570°C ~ 650°C で TiN / SiO₂ 基板上にのみランダムに配向した多結晶 BaSi₂ 膜を形成できることが明らかとなった。対して、ITO および Ti 層を使用した場合、Ba 酸化物や TiSi₂ などの不純物が含まれていた。

TiN 電極上の BaSi₂ 薄膜の光応答性は、上部の ITO 電極と下部の TiN 電極の間に 0.5 V のバイアス電圧を印加した場合、790nm の波長で 1.1AW⁻¹ を示した。この値は、分子ビームエピタキシー法 (MBE) によって Si (111) 基板上の BaSi₂ エピタキシャル膜で達成された最高の光応答性に相当する。

Effects of low temperature buffer layer on al-sputtered epitaxial GaN/AlN film on Si (111) substrate

T. Nagata *, Y. Suemoto, Y. Ueoka, M. Mesuda, L. Sang *, T. Chikyow *

Jpn. J. Appl. Phys., **60**, SCCG03 (2021)

Si (111) テンプレート基板上にスパッタ GaN 膜を製膜する研究のため、Si (111) 基板上での AlN の成長に対する Al バッファ層の影響を研究した。X 線回折法により、初期層の AlN 層の結晶性に明らかな改善が見られ、界面構造では、Al 緩衝層のない AlN 膜は、Si 表面の表面が窒化されることで AlN 結晶性を低下させることが明らかとなった。基板温度や層厚などのさまざまな成長条件を検討した結果、GaN/AlN/

Si 基板のオールスパッタエピタキシャル成長を実現した。基板温度は 650°C 未満で、全体の厚さは 200 nm 弱であった。これは、従来と比較し、窒化物半導体のテンプレート基板の膜厚を低減し、コスト効率に関して有益だと考えられる。

One-pot catalytic synthesis of urea derivatives from alkyl ammonium carbamates using low concentrations of CO₂

H. Koizumi *, K. Takeuchi *, K. Matsumoto *, N. Fukaya *, K. Sato *, M. Uchida, S. Matsumoto, S. Hamura, Jun-Chul Choi *

Communications Chemistry, **4**, 66 (2021)

人為的 CO₂ 排出を削減するため、排ガスや大気中の低濃度 CO₂ から高エネルギー消費の分離や精製などを伴わず有用成品に転換する技術を発展させることが求められている。ウレア誘導体をアルキルアンモニウムカーバメートから合成する方法を示す。そのカーバメートは低濃度 CO₂ から簡単に合成できる。チタン錯体触媒存在下、1,3 ジメチル 2 イミダゾリジノン溶媒中でアルキルアンモニウムカーバメートの反応によりウレア誘導体を高収率で得ることができる。この反応は工業的に有用なエチレンウレアや様々な環状、非環状ウレア誘導体を合成するのに適している。さらにこの合成法は低濃度 CO₂ をワンポットで合成できる簡便な方法でもある。

A Novel Liquid Cobalt Precursor for Area-Selective Deposition

H. Oike, Y. Yamamoto, T. Hayakawa, K. Tada *

東ソー研究・技術報告, **64**, 89-98 (2020)

エリア選択的堆積 (ASD: Area Selective Deposition) は、特定の領域への成膜を達成する手法であり、半導体製造における複雑な工程の削減や歩留まりの向上に寄与するため、近年注目を浴びている。コバルト (Co) は最先端ロジック半導体において、銅 (Cu) 配線キャップ層の用途があり、Cu 上に選択的に Co 膜を成膜することが要求される。この実現のため我々は、当該条件で金属 Co 薄膜を形成可能な、新規な液体 Co 錯体 [Ts-Co10] を開発した。200°C で Ts-Co10 とアンモニアを用いた CVD を実施したところ、Ru 基板と SiO₂ 基板とで Co 含有薄膜が堆積し始めるインキュベーションタイムに差があることを見出し、Ru 基板上で優先的に成膜が開始されることを発見した。得られた Co 含有薄膜は XPS 分析により、CoN_x であることが分かった。一方、200°C で Ts-Co10 とギ酸を用いた

CVD を実施したところ、成膜開始 90 分後でも、SiO₂ 基板上に膜が堆積せずに、金属基板 (Ru, Pt, Cu) 上に選択的に Co 含有薄膜が生成することを見出した。得られた Co 含有薄膜は XPS 測定により、金属 Co 膜であることを確認した。我々は、ASD 用新規液体 Co 材料として「Ts-Co10」を提案する。

新規 Cr-Si 系スパッタリングターゲットの開発

原 浩之、召田雅実

東ソー研究・技術報告、64、99-102 (2020)

珪化物 (シリサイド) は金属とケイ素より構成される化合物でセンサー、半導体マスク、太陽電池、配線材料、熱電材料など様々な用途で使用されている。センサー用途の抵抗膜は温度に対して一定の抵抗率が求められ、Cr-Si 系の薄膜材料がその特性を満たす材料であることが知られている。

Cr-Si 系薄膜材料の作製方法は工業的に大面積の成膜が可能であるスパッタリング法が主流であり、Cr-Si 系材料をスパッタリングターゲットとして使用するには一般的に高強度化、低酸素化が必要である。強度が低いとスパッタリング中にターゲットの割れ発生や 300mm を超える大型ターゲットの作製が困難となる。ターゲットサイズは基材よりも大きくする必要があり、例えば 200mm の Si ウェハには 300mm を超えるサイズのターゲット、300mm の Si ウェハには 400mm を超えるサイズのターゲットが必要となる。基材が大きい方が薄膜材料の生産性が向上するため、300mm を超える大型のターゲットが求められている。また、酸素量が多いと酸化物由来のパーティクルと呼ばれる異物粒子が膜中に取り込まれ、デバイス性能に悪影響をもたらす、歩留まりの低下の要因となるため、低酸素化が求められている。

本稿では開発に成功した高強度かつ低酸素の Cr-Si 系スパッタリングターゲットのバルク特性、膜特性を中心に紹介する。

Comparison of C doping technique between SiC and C targets for high-photoresponsivity BaSi₂ films by radio-frequency sputtering

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

Jpn. J. Appl. Phys., 60, 058001 (2021)

高光応答性 BaSi₂ フィルムは、太陽電池用途にとって非常に重要である。BaSi₂ と SiC または C ターゲットを利用した共スパッタリングすることにより C ドープ BaSi₂ 膜とすることで光応答特性を大幅に向上した。

C ドープ BaSi₂ 膜中の C 濃度の増加に伴うラマンピークと光吸収端のシフトは、SiC ターゲットがスパッタされたときに BaSi₂ フィルムにより多くの C 原子が組み込まれたことを示している。SiC ターゲットを利用することで、C の膜中の濃度が $6 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ である場合、上部電極と下部電極間のバイアス電圧 0.1 V で、光応答性は約 2AW^{-1} となった。これは、BaSi₂ 薄膜についてこれまでに報告された最高値である。

Solar cell operation of sputter-deposited n-BaSi₂/p-Si heterojunction diodes and characterization of defects by deep-level transient spectroscopy

T. Nemoto^{*}, S. Aonuki^{*}, R. Koitabashi^{*}, Y. Yamashita^{*}, M. Mesuda, K. Toko^{*}, T. Suemasu^{*}

Appl. Phys. Express, 14, 051010 (2021)

BaSi₂ および SiC ターゲットを使用した高周波スパッタリングにより、炭素ドープ n-BaSi₂ (0.35 μm) / p-Si (111) ヘテロ接合ダイオードを形成し、AM1.5 照明下で初めて太陽電池の動作を実証した。電子トラップレベルは、ディープレベルトランジェント分光法により、n-BaSi₂ 層の伝導バンドエッジより 0.21eV 下であると測定された。ヘテロ界面の品質を反映するシャント抵抗は 0.7M Ω を超えており、分子ビームエピタキシー法によって成長した同じ構造で得られる抵抗よりも 1 桁高くなっている。キャリア輸送特性は、外部量子効率スペクトルとバンドアラインメントに基づいて説明される。

バイオ医薬品の連続生産に関する Points to Consider

奥平真一^{*}、堀内貴之^{*}、石川芳光、大江正剛、河崎忠好^{*}、本田真也^{*}、山本修一^{*}、村上 聖^{*}、大政健史^{*}、石井明子^{*}、他 35 名

日本 PDA 学術誌 GMP とバリデーション、23(1)、13-22 (2021)

連続生産とは、製造工程の期間中、原材料を連続して投入し、その製造によって製品を連続的に生産する製造方法であり、様々な形で適用されている。連続生産の製造工程については、原材料の投入から最終製品の排出まで、すべての段階が連続している場合と、一部の段階のみが連続している場合がある。プロセスを連続的に稼働させる連続生産は、装置の規模に関わらず生産効率の維持が期待できる生産方法であり、プロセスの連続稼働時間などを調整することで、連続生産は幅広いバッチサイズに対応することができる。そのため、開発段階から商業段階まで同じ製造装置を使用す

ることができるという利点がある。連続製造は効率的な製造技術であり、医薬品製造における主要な製造技術の一つであると考えられている。しかし、連続製造に関して規制当局が発表しているガイドラインの数は限られており、特にバイオテクノロジー製品の連続製造に特化した規制機関によるガイドラインは現在のところ存在しない。本稿では、バイオテクノロジー製品の連続製造の制御戦略を設計する際に考慮すべき点についての研究成果を記した。

触媒の高性能化と寿命予測技術による塩化ビニルモノマー製造プロセスの効率化

小栗元宏、浅川哲夫、森 嘉彦、大橋知一、染谷紗衣
触媒年鑑「触媒技術の動向と展望 2021」、276-285 (2021)

塩化ビニルモノマー (VCM) 製造プロセスにおいて、エチレン、塩化水素、酸素から二塩化エチレン (EDC) を合成するオキシ塩素化用固定床触媒 (オキシ触媒) を新たに開発した。また、触媒の経時変化を最新分析技術で解析し、経時的な Cu 成分の変化が触媒劣化に関係することを解明した。その関係性から触媒寿命を正確に判定するシミュレーション技術を確立し、これら技術の実用化に成功した。

有機超強塩基およびその協奏型触媒を用いる高純度ポリプロピレングリコールの開発

井上善彰、山本敏秀、森 勝朗、常藤透朗、石橋圭太
東ソー研究・技術報告、64、27-33 (2020)

軟質ウレタンフォームの主原料であるポリプロピレングリコール (PPG) は、一般的に水酸化カリウム触媒を用いて製造されるが、副生成物であるモノオールを大量に含むため、耐久性等のウレタン性能を悪化させることが知られている。

本研究では、有機超強塩基であるイミノホスファゼン触媒 (IPZOH) を用いることで、モノオールの少ない高純度 PPG を得ることに成功。得られた高純度 PPG は、モノオール量の指標である不飽和度が約 0.03meq/g で、一般的な PPG の 3 分の 1 まで低減できることが分かった。さらに、IPZOH とアルミニウム化合物を併用する協奏型触媒を用いることで、不飽和度が僅か 0.002meq/g の超高純度 PPG を得ることに成功。この不飽和度は、従来のトップ性能の触媒と比較して半分以下であり、世の中で最も少ない。

IPZOH 触媒で製造した高純度 PPG を用いて、自動車シート用軟質ウレタンフォームの評価を行った。一般的な PPG を用いたフォームと比較して、圧縮歪みが

向上し、耐久性に優れることが分かった。

エチレンのオキシ塩素化触媒の劣化要因の解析と寿命予測への応用

森 嘉彦

化学工学誌、85(5)、275-278 (2021)

エチレン、塩化水素、酸素から二塩化エチレン (EDC) を合成するオキシ塩素化用触媒の経時変化を最新分析技術で解析し、経時的な Cu 成分の変化が触媒劣化に関係することを解明した。その知見を応用してプラントにおける触媒の劣化モデルを構築し、触媒寿命を予測するシミュレーション技術を確立した。このシミュレーション技術の有用性について例を用いて紹介した。

新規光硬化型ポリマーを用いた親水-撥水パターンニングによる微細電極形成

奥 慎也、山川 浩、片桐史章、李 廷輝、福田 貴、田藤正雄

東ソー研究・技術報告、64、21-25 (2020)

プラスチック基材へ塗布後、100℃未満の低温、かつ、短時間の光照射で硬化可能な光硬化型絶縁材の新規スチレンベースポリマー (開発コード: PC200) を開発した。PC200 硬化膜表面は撥水性であるが、真空紫外光の照射により容易に表面を親水性へ改質することが可能である。本性質を利用し、PC200 硬化膜表面を微細に親水-撥水パターンニングしておくことで Ag ナノ粒子インクを微細に塗分けることが可能であり、最小線幅 5 μm の微細電極配線パターン形成を確認した。さらに、当社の有機半導体材料 (開発コード: TS5) を半導体層とする短チャネル長 (10 μm) の有機トランジスタを試作し、最大移動度 0.46 cm²/Vs と高い電流オンオフ比 10⁸ が得られ、既存アモルファスシリコン TFT と同等の性能を有することが分かった。これら結果により、PC200 がプリンテッドエレクトロニクス用途として有望な材料であることが示された。

Anti-reflective Biomimetic Nanostructures Formed by 2D Arrays of Silica Colloidal Particles via Self-assembly Using Sublimation, Polymer Solidification, and Thermal Fusion

G. Kuno, K. Sakaguchi

Applied Surface Science, 564, 150406 (2021)

ナノサイズの突起物は、機械工学、光学、バイオサイエンスなどの分野で大きな注目を集めている。このようなナノ構造体を作製するための最も効果的な方法

は、コロイド粒子の二次元自己組織化を利用することである。本報では昇華、ポリマー固化、および熱融合を用いて、均質な二次元コロイド配列を形成するための三種類の新しい自己組織化手法を報告する。いずれの方法も溶媒揮発時の毛管力が粒子配列を乱すことに着目して開発した。最初の手法では、シリカコロイドと昇華性化合物を基板上に塗布した後、昇華性化合物を昇華させることで、粒子配列を乱すことなく粒子を露出させる。二つ目の手法では、コロイド、ポリマー、及び高沸点のフッ素系溶媒を塗布した後、フッ素系溶媒を蒸発させてポリマーを固化させて粒子を固定化する。三つ目の手法では、シリカ-ポリマーのコアシェル型ナノ粒子を Layer-byLayer 法で配列させた後、ポリマーシェルの熱融着により粒子を固定化する。これら三種類の方法はいずれも均質な粒子配列が得られることを見出した。また、コロイド粒子配列膜をモスアイ型の反射防止膜に応用することを確認した。このようなボトムアップ技術は、ナノ構造体の多面的な応用やハイスループット化に貢献することが期待される。

Vertically Aligned and Non-close-packed Arrays of Dumbbell- and Bullet-shaped Nanoparticles Fabricated via Self-assembly

G. Kuno, N. Sato, K. Sakaguchi, A. Matsumoto*
Nano Select, 1 (2021)

バイオメティックスは機械工学、光学、バイオサイエンスなどへの応用が期待されており、非常に注目されている。本報では形状異方性のナノ粒子を垂直方向に配列させる新しい自己組織化法について報告する。Layer-byLayer 法で異形粒子を配列させた後、熱融着させることで、基板上的粒子間隔を制御しながら、異形粒子を直立させることが可能なことを見出した。本方法は様々な形状の粒子に適用することができ、例えば、アスペクト比が 1.2 ~ 1.9 の範囲にあるダンベル状の粒子や、アスペクト比が 2 以上の弾丸状の粒子を基板上に配列させることができる。粒子配列のシミュレーション結果から、粒子の形状、比重、表面電荷のいずれかに異方性があれば、Layer-byLayer 法の静電吸着過程で粒子を配向させることが可能とわかった。また、粒子を直立させるためには粒子を被覆しているポリマーのガラス転移温度以上の温度で加熱が必要であることが比較実験の結果から判明した。本手法は高アスペクトのナノ構造を大面積で形成可能で、形成される異形粒子アレイは良好な反射防止特性と高い透明性を示した。

マテリアルズ・インフォマティクスを用いた高分子材料開発

坂下竜一

MATERIAL STAGE, 20(8), 37-43 (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で再現性のあるデータを提供できる点で相性がよく、シナジ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。このような例として、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。また、量子化学シミュレーションと遺伝的アルゴリズムを組み合わせることによって分子の自己進化的最適化をした例を紹介した。

第3章問5 クラウド環境でGPUを使うには? (Google Colaboratory)

第5章問5 高分子のMD・有限要素法シミュレーションを用いたMI事例とは?

坂下竜一

マテリアルズ・インフォマティクス Q & A 集 - 解析実務と応用事例 - (2020)

近年、材料開発にマテリアルズ・インフォマティクス (MI) が盛んに応用されている。本書は MI の理論と具体例を含む Q&A 形式の解説本である。第3章問5においてはクラウドサービスの計算資源を利用して GPU を用いて高速な機械学習を行う手法について解説した。第5章問5においては分子動力学や有限要素法などの高分子シミュレーションと機械学習を組み合わせた MI 事例について紹介した。

高分子材料開発におけるシミュレーションと MI の活用

坂下竜一

東ソー研究・技術報告、64、13-19 (2020)
高分子領域におけるマテリアルズ・インフォマティクスのレビューとして、ブロック共重合体の弾性率推算、分岐高分子の伸長粘度の推算、量子化学シミュレーションと遺伝的アルゴリズムを組み合わせた分子の自己進化的最適化の 3 事例を紹介するとともに、シミュレーション及び MI 活用についての現況、注意点や展望等を論じた。

車載用 PPS 樹脂 Susteel®

山野直樹

東ソー研究・技術報告、64、53-56 (2020)

当社 PPS 樹脂は、二酸化炭素などの温室効果ガス排出削減への貢献を目的に、自動車の軽量化を促進するため、金属部品からの代替提案を推進してきた。近年では自動車の CASE (Connected、Autonomous、Shared&Services、Electric) に対応したグレード提案に注力している。本稿では、金属代替、金属と樹脂との接合、高気密性、耐ヒートサイクル性、放熱性、に特長のあるグレードを紹介する。

低温溶融性に優れたペースト塩ビ樹脂の特性

渡邊和徳、本多勇太、八木俊輔、磯田茂紀

東ソー研究・技術報告、64、57-59 (2020)

低温溶融性に特化したペースト塩化ビ樹脂 (グレード名: リューロンペースト[®] G50) を開発した。本グレードは自動車用アンダーボディーコート、シーラント製品の加工温度の低温化に寄与できる樹脂として好評を得ている。

また、加工温度の低温化以外に、加工時間の短縮化、低比重化 (軽量化)、高充填化 (高機能化) 等の特徴を有することから、省エネ、高機能化等へ貢献でき、様々な用途への展開が期待できる樹脂である。

カスタマーラボを活用したメディカル用ポリエチレンの市場展開

濱 晋平、菊地元三、茂呂義幸

東ソー研究・技術報告、64、69-74 (2020)

当社ポリエチレン樹脂は、その特徴を活かし、輸液や点眼薬などの薬剤容器に使用されている。当社では新たな薬剤への対応や医療現場のニーズを反映した製品を短時間で完成させることを目的に、樹脂、容器・医療機器、および輸液・製薬の3社が一堂に会し開発を進める場としてカスタマーラボを開設した。カスタマーラボには9種9層インフレーション成形装置や多層ブロー成形装置などの最新鋭の成形装置が設置され、清浄度 Class 6 に制御した評価室には超純水製造装置や酸素透過率測定装置が設置されている。本設備で試作可能な高機能9層フィルム、高機能5層ボトルを例示した。

Modification of poly(lactic acid) rheological properties using ethylene-vinyl acetate copolymer

D. Kugimoto, S. Kouda, M. Yamaguchi *

Journal of Polymers and the Environment, 29, 121-129 (2021)

ポリ乳酸 (PLA) のレオロジー特性に与える EVA 添加効果について検討した。PLA は成形加工性の指標

となる伸長粘度のひずみ硬化性を示さないが、長鎖分岐ポリマーである EVA をブレンドすることにより伸長粘度のひずみ硬化性を付与できることを明らかにした。PLA のみでは難しかったインフレーションフィルム成形や押出ラミネート成形への展開が期待できる。

生分解樹脂、複合リサイクル樹脂用 EVA 系改質材

釘本大資、神谷晃基、幸田真吾

東ソー研究・技術報告、64、61-64 (2020)

多くの極性ポリマーとの相溶性に優れた EVA 系樹脂「メルセン S」の性能を概説した。生分解性樹脂の改質材として、「メルセン S」はポリ乳酸 (PLA) に伸長粘度の歪硬化性を付与し、インフレーションフィルム成形性や押出ラミネート成形性を大幅に向上させることができる。また、複合プラスチックのリサイクルのための相溶化材として、「メルセン S」は、従来の反応性相溶化材に比べ、粘度安定性や耐黄変性に優れ、繰り返しリサイクルを可能とすることができる。このように、「メルセン S」はプラスチック循環に貢献する材料として期待できる。

EVA 系改質材を用いた複合プラスチックリサイクル

釘本大資、川戸大輔、幸田真吾

マテリアルステージ、21 (5)、48-51 (2021)

多層フィルムなどの複合プラスチックのマテリアルリサイクルにおける相溶化材の影響を検討した。反応性相溶化材は混練により増粘や黄変を生じさせるため、リサイクル工程における成形性や製品外観の悪化をもたらすが、EVA 系相溶化材は非反応性であるためこのような問題がなく、繰り返しリサイクル性に優れることを明らかにした。また、多層フィルムの接着層樹脂として、ケン化 EVA は、非反応性であるにも関わらず EVOH との接着性に優れており、ガスバリア性多層フィルムのリサイクルを可能とする材料である。

EVOH 改質用メルセン H の性能と応用

川戸大輔、増田 淳、幸田真吾

東ソー研究・技術報告、64、65-68 (2020)

メルセン H は、分子鎖中にエチレン、酢酸ビニル及びビニルアルコール単位を有する三元共重合体である。ガスバリア性樹脂である EVOH の改質剤として、酢酸ビニル、ビニルアルコール量の調整により多様な用途に展開することができる。本稿では、当社が新たに開発した EVOH 用接着改質剤を用いた成形方法や製品の提案、易リサイクル接着剤、EVOH の押出成形助剤について紹介する。これらはバリア性包装材料の

使用を促進させることによるフードロス低減、プラスチックごみ低減に貢献することができると期待される。

自動車シート用 MDI 系軟質フォームの開発状況と展望

吉井直哉、石橋圭太、泉 直考、山本純也、工藤大樹
東ソー研究・技術報告、64、35-46 (2020)

乗り心地性、耐久性などに優れた自動車シート用 MDI 系軟質ポリウレタンフォームの低密度化を検討した。ウレタ凝集体のサイズ、分散度合を制御し、45kg/m³と低密度ながら既存の高性能シートクッション同等の乗り心地性を実現した。また、新たに開発された PPG、AC 剤、RZETA などにより国内外の VOC、臭気規格を満足した。本技術は、更に密度の低いシートバックへの応用も期待されている。

HDI 系低粘度ポリイソシアネートの硬化剤としての特徴

堀口健二、野口周人、城野孝喜

東ソー研究・技術報告、64、75-77 (2020)

ヘキサメチレンジイソシアネート (HDI) 系硬化剤を用いたポリウレタン塗料は、屋外でも長期にわたり使用できる耐候性を有し、自動車やプラスチック部品、建築外装など幅広い用途で利用されている。近年は特に、世界的な環境意識の高まりから、揮発性有機化合物 (VOC) を低減したハイソリッド塗料の需要が増大し、ハイソリッド塗料に必要な低粘度タイプの硬化剤を求めるユーザーが増えている。このような背景に基づき開発に至ったコロネート[®]HXSLV (以下 C-HXSLV) は、当社コア技術であるイソシアネート誘導体合成法を駆使、構造を最適化し、従来トレードオフであった性能 (低粘度性と塗膜の高耐候性) を高い次元で両立するものとなっている。さらに、C-HXSLV は複層塗装プロセスにも適合する可能性が示されている。例えば自動車外装では一般に複層塗装であり、各層間の高い密着性が要求性能の一つとなっている。C-HXSLV はその分子構造上の特徴から下層へ浸透しやすく、これにより 2 層間の密着性が向上するという実験データが得られており、新たな機能へも注目している。C-HXSLV は、低粘度でありながら従来の HDI 系硬化剤同等の耐候性を有する他、高浸透性のため多層コーティングでも優位性を示すため、環境対応型として VOC 削減に貢献しつつ、高機能塗料への適用も期待される。

高反発インテグラルスキンフォーム

田口享史、伊東浩幸、榎田 健、小柳哲平

東ソー研究・技術報告、64、79-82 (2020)

ランニングシューズにおいて、走行時に生じるエネルギーを走力に変換する発想から、靴底樹脂に反発性の高い素材を使うことがトレンドとなっている。

当社で開発したインテグラルスキンフォーム (ISF) システム『CEI-314/NEI-090』は、主骨格の組成検討に加えハードセグメントの量や架橋密度の最適化により粘弾性特性を制御した結果、従来にない高い反発弾性率と靴底に求められる機械強度の両立を実現しており、ランニングシューズを始めとする幅広いニーズに対応することが期待される。

CO₂ とケイ素化合物からポリカーボネートやポリウレタンの原料を合成

深谷訓久*、Wahyu S. Putro*、崔 準哲*、重安真治、松本清児、羽村 敏

クリーンエネルギー、4、26-28 (2021)

CO₂ を原料として、ポリカーボネート樹脂やポリウレタン樹脂の原料であるジエチルカーボネートをターゲット化学品とし、「CO₂ と有機ケイ素化合物との反応」を研究。この反応では、有機ケイ素化合物は、対応する 3 量体化合物 (ジシロキサン) に変換され、水の副生は伴わないため、高平衡転化率を実現可能なポテンシャルを有し、水による失活もないことから広範な選択枝から触媒探索を行い、収率向上を達成。

Structural Investigations of Polyurethane and Silk-Polyurethane Composite Fiber studied by ¹³C Solid-state NMR Spectroscopy

T. Asakura*, Y. Ibe, T. Jono, H. Matsuda*, A. Naito*

Journal of Applied Polymer Science (wiley), 138(40), 51178 (2021)

シルクフィブロイン (SF) 繊維は生体適合性と共に優れた機械特性を有しており、生体材料を含む様々な用途において非常に魅力的である。さらに PU を複合した SF 材料は機械特性の向上と SF の用途を広げることが期待できる。本研究では、IPDI/BA 系ポリエステルを含む PU を合成し、¹³C-固体 NMR を用いて特性を明らかにした。さらに、その PU を用いた再生 SF/PU 繊維を作製し、SF 繊維に比べて引張強度 11.7%、破断伸度 81%の向上が確認された。向上の要因は、¹³C-固体 NMR により観測された SF のランダムコイル構造増加と PU 中の IPDI の存在である。つまり、今回用いた PU はランダムコイル構造増加により SF 繊維構造を変化させ、機械特性の向上に有用で

ある。

Structure and dynamics of biodegradable polyurethane-silk fibroin composite materials in the dry and hydrated states studied using ^{13}C solid-state NMR spectroscopy

T. Asakura*, Y. Ibe, T. Jono, A. Naito*

Polymer Degradation and Stability (elsevier), 190(8), 109645 (2021)

生分解性 SF/PU 複合材料の開発に向け、PCL をベースとした生分解性 PU を合成した。 ^{13}C -固体 NMR の 3 つの測定モードを用いて、乾燥/湿潤下での生分解性 PU 繊維及び SF/PU 複合繊維の結晶・非晶領域の構造と運動状態の検討を行った。運動性の高い骨格のみが観測される γ -INEPT NMR では、PU 繊維は PCL 成分に由来する非晶領域の小さいピークのみが観測されたが、SF/PU 複合繊維の PU は強い非晶領域のピークが観測された。一方、SF/PU 複合繊維中の SF の構造と運動状態は、 ^{13}C ラベルしたアラニン、チロシン、セリンの固体 NMR の観察により調査した。SF のランダムコイル構造、特に湿潤状態においては、SF のみの繊維と比較して SF/PU 複合繊維は強度が増加していた。つまり、SF と PU の相互作用は、湿潤下での PU 中の PCL 非晶領域と SF アモルファス領域の増加に起因するものと言える。

Characterization of a Water-Dispersed Biodegradable Polyurethane-Silk Composite Sponge Using ^{13}C Solid-State Nuclear Magnetic Resonance as Coating Material for Silk Vascular Grafts with Small Diameters

T. Tanaka*, Y. Ibe, T. Jono, R. Tanaka*, A. Naito*, T. Asakura*

Molecules 2021, 26(15), 4649(2021)

近年、SF は細い動脈用人工血管に適した材料であることが示されている。本研究において、我々は SF 人工血管上に PCL をベースにした生分解性 PUD と SF の混合スポンジをコーティングすることで、より柔軟な人工血管を開発した。 ^{13}C -固体 NMR の 3 種類の測定モードを用いて PU-SF コーティングスポンジの特性を明らかにした。特に、生分解性 PUD の γ -INEPT NMR スペクトルは、PU の非晶ドメインと SF のアモルファスドメインの両方が湿潤条件下で高い運動性を示した。さらに、SF/PU スポンジでコーティングされた小口径 SF 人工血管のラットへの埋植実験を行った。埋植した SF/PU コート SF 血管は高い開存率を

示した。埋植後 4 週間で SF 血管内部が血管内皮細胞で覆われていることを確認した。これらの結果は、本研究にて作製した SF/PU コート SF 血管は小口径人工血管として使用できることを示している。

認定化学遺産 第 056 号

資源に乏しい日本における臭素製造の歴史

水井哲人

化学と工業、74(7)、506-508 (2021)

ハロゲン元素の 1 つである臭素の製造及びその利用は、同族元素の塩素に比べてその工業的規模は小さいが特異な性質を持つため、農業・医薬・無機薬品・触媒・難燃剤などファインケミカル分野にとって不可欠である。国内最大の臭素メーカーである東ソーが所蔵する臭素に関わる歴史的資料が資源に乏しい日本において臭素製造の歴史を現代に伝える貴重な資料として化学遺産に認定された。東ソーにおける臭素製造の振り返りを中心に臭素工業の歴史についてまとめた。

第 2 編 吸着材

序論 吸着材の性質と製造及びその利用

第 1 節 歴史と将来展望

2. ゼオライト

榎木祐介

新訂三版 最新吸着技術便覧 プロセス・材料・設計、440-442 (2020)

ゼオライトの工業的利用の歴史について概説した。ゼオライトの発見、ゼオライトの工業化における重要なステップ、初期における研究史、合成研究の展開と将来展望について解説した。

第 2 編 吸着材

第 2 章 シリカ・アルミナ系吸着材

第 3 節 ゼオライト

1. 東ソー(株)製

吉田 智

新訂三版 最新吸着技術便覧 プロセス・材料・設計、554-563 (2020)

ゼオライト、および東ソー製のゼオライト製品について解説した。まず、ゼオライトの定義・基本機能(吸着能、イオン交換能、触媒能)について解説。次に、東ソー製ゼオライトのゼオラムの種類、吸着用途(脱水材、 O_2 -PSA 材、 CO_2 -PSA 材)について解説。最後に、東ソー製 HSZ の種類、吸着用途(VOC 吸着材、自動車排ガス吸着材)について解説した。

SELFTRON®: A Novel Fully Soluble Self-Doped Highly Conductive Polymer

H. Okuzaki*, H. Yano

東ソー研究・技術報告、64、3-11 (2020)

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 という高い電気伝導度を有する水溶性の自己ドーパ型 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。

An effective combination catalyst of CeO₂ and zeolite for the direct synthesis of diethyl carbonate from CO₂ and ethanol with 2,2-diethoxypropane as a dehydrating agent

T. Chang*, M. Tamura*, Y. Nakagawa*, N. Fukaya*, J. Choi*, T. Mishima, S. Matsumoto, S. Hamura, K. Tomishige*

Green Chem., 22, 7321-7327 (2020)

本研究では、2,2-ジエトキシプロパン (DEP) を脱水剤、酸化セリウムをカルボキシル化触媒、H-FAU ゼオライトを DEP 加水分解触媒として用いることで、393K と低い反応温度下で CO₂ とエタノールから燃料添加剤などに用いられる有用化学品である炭酸ジエチル (DEC) を高効率で得られることを見出した。

ファインセラミックス用ジルコニア粉末の製造方法

松井光二

粉体および粉末冶金、68(4)、103-110 (2021)

Y₂O₃ 安定化 ZrO₂ (YSZ) セラミックスは、様々なエンジニアリングアプリケーションや酸素センサー及び燃料電池の固体電解質として用いられている。YSZ の性能は、原料粉末の特性によって決定される焼結体微細組織に強く依存する。本総説では、YSZ 粉末とその出発原料の合成方法を概観し、工業的に採用されている加水分解法に着目して YSZ 粉末の生成メカニズムを解説する。次に、YSZ の中で優れた力学特性を発現する Y₂O₃ 安定化正方晶 ZrO₂ 多結晶 (Y-TZP) に焦点を当て、加水分解法 YSZ 粉末の焼結メカニズムを説明する。最後に、加水分解プロセス技術と焼結

体微細組織の知識を基に、Y-TZP の粒界ナノ構造と化学組成分布を制御することで Y-TZP の弱点である低温劣化を克服できることを紹介する。

CeO₂-Catalyzed Synthesis of 2-Imidazolidinone from Ethylenediamine Carbamate

J. Peng*, M. Tamura*, M. Yabushita*, R. Fujii, Y. Nakagawa*, K. Tomishige*

ACS Omega, in press

CeO₂ は、CO₂ とエチレンジアミンから合成されるエチレンジアミンカルバメート (EDA-CA) から 2-イミダゾリジノン、外部から CO₂ を添加することなく直接合成する際に、効果的で再利用可能な不均一系触媒として作用した。2-プロパノールは、2-イミダゾリジノンへの選択性の観点から最適な溶媒であり、適量の 2-プロパノールを使用することで、高い変換率と選択性で反応を行うことができた。これは、反応条件下で EDA-CA が 2-プロパノールに溶解し、溶媒由来の生成物の生成が抑制されたことによると考えられる。413 K において、外部 CO₂ の不存在下、2-プロパノール溶媒の存在下で、2-イミダゾリジノンを高収率で得た (83%、EDA-CA ベース)。

Heat-Treated Electrolytic Manganese Dioxide as an Efficient Catalyst for Oxygen Reduction Reaction in Alkaline Electrolytes

K. Fujimoto, Y. Fujii, Y. Ueda*, T. Ishida*, M. Nakayama*

J. Electrochem. Soc., 168, 086510-086518 (2021)

「酸素還元型」食塩電解は、従来の「水素発生型」と比較して最大で 1V 近い電圧低減を実現する、次世代の食塩電解方式である。しかしながら、酸素還元電極触媒として現状最も広く扱われる Ag は、高価かつ反応選択性に難があり大規模電解には適さない。本研究では、酸素還元反応に対して高い活性と反応選択性を示す電解二酸化マンガン (EMD) に着目し、その活性発現因子について重回帰分析に基づく解析を行った。解析の結果、EMD 系触媒の活性は、表面の酸素欠陥量と電気化学的に有効な表面積によって高い精度で予測可能であることを見出した。また、熱処理によりこれらのパラメータを最適化した MnO_x 触媒は食塩電解の稼働電流 (8kA/m²) において、従来公知の Ag 触媒比で約 0.1V の過電圧低減を示した。

Tracking the crystallization behavior of high-silica FAU during AEI-type zeolite synthesis using acid

treated FAU-type zeolite

Y. Sada*, A. Chokkalingam*, K. Iyoki*,
M. Yoshioka, T. Ishikawa, Y. Naraki, Y. Yanaba*,
H. Yamada*, K. Ohara*, T. Sano*, T. Okubo*,
Z. Liu*, T. Wakihara*

RSC Advances, 11, 23082-23089 (2021)

脱Alして構造が崩壊したY型ゼオライトを原料にAEI型ゼオライトの合成を各種分析により追跡。原料はアモルファスでありながら4員環がリッチな構造で、一度ハイシリカナY型ゼオライトを再構成したのちにAEI型へと結晶化していくことが示唆された。

粘度測定による高分子の特性評価

高取永一

繊維学会誌, 77(5), 238-242 (2021)

高分子の特性解析では、固有粘度やせん断粘度は最も基本的な手法である。固有粘度や零せん断粘度に関する研究の多くは古典的な業績であり、特に1点法固有粘度の利用はルーチン業務化している。そのため、得られた数値の持つ意味について考える機会が乏しくなっている。本稿では1点法固有粘度の測定を中心に、固有粘度や零せん断粘度の測定法について、乏しい範囲であるが、解説した。

高磁場 NMR による高分子材料の解析

田中 孝、堀田泰久*

NMRによる有機材料分析とデータ解釈 事例集, 154-163 (2021)

主に¹³C-NMRによる分子構造解析を紹介。内容は以下の5点。

- ・高分子材料の分子構造と物性
- ・高磁場 NMR の発展と高分子材料
- ・高分子材料解析に適した検出器の選択
- ・高磁場 NMR を用いるメリットと測定上の注意点
- ・高磁場 NMR による高分子材料の構造解析 (LDPE、EPDM、PEEK、他文献紹介)

フッ素系離型剤 REPELFINE® の開発

白井智大、石川真一

東ソー研究・技術報告, 64, 103-105 (2020)

高い性能と環境負荷の低減を同時に達成するフッ素系離型剤 REPELFINE® を開発した。独自設計の有効成分である新規含フッ素化合物は、従来の含フッ素化合物よりも高い剥離性を発現し、生物濃縮性の懸念もなく安全性が高いことを確認した。本化合物を含む組成物を離型剤として金型に塗布することにより、有効成

分が金型に化学的に結合して分子レベルの離型膜が形成され、金型表面の付着性を低減できることがわかった。実際に、プラスチック、熱硬化性樹脂等のさまざまな樹脂製品の離型テストにおいて、既存の離型剤よりもすぐれた剥離性、反復離型性、2次加工性等を示すことが明らかとなった。本技術により、樹脂製品の生産性向上及び有害廃棄物の低減が期待できる。

Synthesis, structure, and surface properties of Poly(meth) acrylates bearing a vinylene-bridged fluoroalkyl side chain

T. Shirai, H. Fukumoto*, Y. Kannno*, T. Kubota*, T. Agou*

Polymer, 217, 123478 (2021)

環境負荷の低減と高機能化を同時に達成する含フッ素材料の創出を目的として、不飽和炭化水素ユニットを有する新規な含フッ素(メタ)アクリレート化合物を合成し、それらのポリマーの物性評価および構造解析を実施した。新規ポリマーは従来の含フッ素ポリ(メタ)アクリレートと同等以上の撥水撥油性を示し、実用上適切な熱安定性を有することを明らかにした。特に新規ポリメタアクリレートは、バルク状態で非晶性構造を有するにもかかわらず優れた撥水撥油性を示し、ビニレンユニットを含まない単純な含フッ素ポリ(メタ)アクリレートとは異なる傾向を示すことを見いだした。本化合物およびポリマーは生物濃縮性を示すパーフルオロオクタン酸(PFOA)の発生源となるユニットを含まず、優れた特性を示すことから、撥水撥油剤やコーティング剤等の分野で従来の含フッ素(メタ)アクリレート化合物を代替する材料としての展開が期待できる。

Synthesis of trifluoromethyl ketones by nucleophilic trifluoromethylation of esters under a fluoroform/KHMDS/triglyme system

Y. Fujihira*, Y. Liang*, M. Ono*, K. Hirano*, T. Kagawa, N. Shibata*

Beilstein J. Org. Chem., 17, 431-438 (2021)

トリグリム溶剤中、カルボン酸エステル類に、フルオロホルム及びカリウムヘキサメチルジシラジドを反応させ、トリフルオロメチルケトン(最大92%の収率)を得た。

Pentafluoroethylation of Carbonyl Compounds by HFC-125 via the Encapsulation of the K Cation with Glymes

Y. Fujihira^{*}, K. Hirano^{*}, M. Ono^{*}, H. Mimura,
T. Kagawa, D. M. Sedgwick^{*}, S. Fustero^{*},
N. Shibata^{*}

J. Org. Chem., 86(8), 5883-5893 (2021)

ペンタフルオロエチルアニオンは不安定で-50°C以上で、テトラフルオロエチレンとフッ素イオンに爆発的に分解するが、グリム系溶剤中で、HFC-125 (ペンタフルオロエタン) とカリウム塩基を反応させることにより、室温~-40°Cの温度範囲において、トリフルオロエチルアニオンの発生が可能となり、各種カルボニル化合物との反応で最大98%の収率で、ペンタフルオロエチル基付加物を得た。

Pentafluoroethylation of Carbonyl Compounds Using HFC-125 in a Flow Microreactor System

M. Ono^{*}, Y. Sumii^{*}, Y. Fujihira^{*}, T. Kagawa,
H. Mimura, N. Shibata^{*}

J. Org. Chem., 2021, in press

フローマイクロリアクターを用い、カルボニル化合物、HFC-125 (ペンタフルオロエタン) 及びカリウムテトラブトキドやカリウムヘキサメチルジシラジド等のカリウム塩基を室温または、-10°Cで混合し反応させ、最大92%の収率でカルボニル化合物へのペンタフルオロエチル基付加物を得た。

Synthesis of Morita-Baylis-Hillman-fluorides using 1,1,2,2-tetrafluoroethyl-N,N-dimethylamine

Y. Sumii^{*}, T. Nagasaka^{*}, A. Matsuno^{*}, H. Hayashi^{*},
H. Mimura, T. Kagawa, N. Shibata^{*}

Tetrahedron, 2021, in press

アリル位の不斉置換反応の基質として有用な Morita-Baylis-Hillman-Fluorides の調製は、Morita-Baylis-Hillman-Alcohol を原料とし、従来は爆発性のある DAST 等のフッ素化剤を用い、フッ素化されており、大量合成には不向きな製法であった。この度テトラフルオロエチレンとジメチルアミンの反応で調製される安価で安全な TFEDMA (1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチル-N,N-ジメチルアミン) を用い、同フルオリドを、最高収率60%で調製する方法を確立した。

Preparation of Amphoteric Statistical Copolymers with Well-controlled Structure and Their Upper Critical Solution Temperature (UCST) in Aqueous Solutions

K. K. Sharkar^{*}, Y. Shigeta, S. Ozoe, S. Yusa^{*}

Chemistry Letters, (49), 1443-1446 (2020)

RAFT 重合法により、アニオン性のスチレンスルホン酸ナトリウムとカチオン性の塩化ビニルベンジルトリメチルアンモニウムからなるランダム共重合体を合成した。これらの共重合体は水溶液中で静電相互作用に基づく上限臨界溶液温度 (UCST) を示した。低温ではポリマー内・間の静電相互作用が強く働くために水に不溶となり、加熱により静電相互作用を凌駕して、分子運動が激しくなるため、水に可溶となる。相転移温度 (Tp) は水溶液中のポリマー濃度や分子量の増加、及び食塩濃度の低下と共に上昇した。ポリマー中のアニオンとカチオンのモル数が等しく、ポリマー中の電荷が中和された状態のときに Tp が最も高くなり、ポリマー中の電荷比がずれると Tp は低下した。これは、電荷を等モル含む場合に最もポリマー内・間での静電相互作用が強く働くため、相互作用を凌駕するのに、より大きなエネルギーが必要となり、Tp が最も高くなったと考えられる。

Upper Critical Solution Temperature (UCST) Behavior of pH-Responsive Amphoteric Statistical Copolymers in Aqueous Solutions

K. K. Sharkar^{*}, Y. Shigeta, S. Ozoe,

P. Damsongsang^{*}, V. P. Hoven^{*},

S. Yusa^{*}

ACS Omega, (6), 9153-9163 (2021)

RAFT 重合法により、等モルのスチレンスルホン酸ナトリウム (NaSS) と2-ビニルピリジン (2VP) からなるアンホテリックなランダム共重合体を合成した。共重合体は酸性水溶液中でプロトン化されたカチオン性の2VPユニットとアニオン性のNaSSユニット間の静電相互作用に基づく上限臨界溶液温度 (UCST) を示した。pH 上昇と共に2VPユニットが脱プロトン化し、静電相互作用が弱まることにより、相転移温度 (Tp) は低下した。Tp は水溶液の pH、塩濃度、及びポリマー分子量と濃度によって変化するため、用途に応じて調整することが出来る。

Polystyrene-based Amphoteric Diblock Copolymers with Upper Critical Solution Temperature (UCST) in Aqueous Solutions

H. Fukumoto^{*}, T. T. Pham^{*}, Y. Shigeta, S. Ozoe,

S. Yusa^{*}

Chemistry Letters, (50), 1114-1117 (2021)

RAFT 重合法により、アニオン性のポリスチレンスルホン酸ナトリウム (S) とカチオン性のポリ塩化ビニルベンジルトリメチルアンモニウム (V) からなるア

ンホテリックなジブロック共重合体を合成した。共重合体 S10V10 は静電相互作用が強く純水に不溶だったが、ポリマー中の電荷比をずらした共重合体 S10V5 及び S10V20 は純水に溶解した。共重合体 S10V5 及び S10V10 は、水溶液中で静電相互作用に基づく上限臨界溶液温度 (UCST) を示し、相転移温度 (T_p) は食塩濃度と共に低下した。

Promoting vitreous silica devitrification by placement on a NaCl grain at 800°C-1150°C

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

Jpn. J. Appl. Phys., 60, 045503 (2021)

シリカガラス上に NaCl 粒を置き、800 ~ 1150°Cでの失透現象に関して解析を行った。失透は、直径 1cm と 1.5cm の二重円形状で起こった。失透の進行は内側の円内で顕著に観察され、10 ~ 480 分の加熱時間内では、直径の変化は観察されず、内側の円内で、時間と共に失透深さが増加した。失透現象に対するシリカガラス中の OH 基濃度の影響は認められなかった。失透の深さは、900°C以下では温度によらず一定だが、1000°C以上では温度に比例して増加した。真空中では失透が進行しないこと及び、失透領域がアルカリ性を示すことが明らかになった。これらの結果を基に、シリカガラスの失透のメカニズムを提案した。