神奈川工科大学

環境化学技術研究所 研究報告

第8号

2017 (平成29年度)

神奈川工科大学

工学教育研究推進機構

環境化学技術研究所 研究報告 目次

有機化合物の光触媒分解に及ぼす酸化チタンの表面方位や表面処理法、及び紫外線波長の影響・・・・・1 応用化学科 伊熊泰郎

光線力学療法 (PDT) への展開応用を目指したフラーレン誘導体の構造と活性評価 ・・・・・・・・・7 応用化学科 高村岳樹

ポリエチレンテレフタレート解重合生成物からのアクリレート樹脂の合成と光硬化、硬化物の評価 ・・10 応用化学科 三枝康男

塩化ケイ酸カルシウムマグネシウムにおけるフォトクロミズムの手鉄置換量依存性・・・・・・・・17 応用化学科 竹本稔

有機化合物の光触媒分解に及ぼす酸化チタンの表面方位や表面処理法、及び紫 外線波長の影響

研究者名: 応用化学科 伊熊泰郎

1. 研究の目的

光触媒活性がある酸化チタン単結晶上及び光触媒活性がないガラス板上で各種有機化合物の分解を複数の紫外線波長で調べ、酸化チタン表面酸素が光触媒活性に影響を与えると 予想される場合(直鎖の分子で二重結合を含むもの)と影響を与えないと予想される場合 (ベンゼン環を含む有機化合物)において、その分解速度や分解機構に与える酸化チタン 光触媒の表面状態、紫外線波長などの影響を明らかにすることを目的とする。ここで得ら れた知見は、光触媒の有効利用に役立つ情報となる。

2. 研究の必要性及び従来の研究

平成28年度までに行った研究成果は次のとおりである。主要波長が312 nm あるいは366 nm に最大ピークがある紫外光を用い、光触媒ルチル型単結晶 TiO₂ (001)面によるリノール酸などの分解速度を測定したところ、分解速度は湿度の影響を受けること、紫外光波長が短い方が質量変化が大きい(有機物の種類に依存するようであるが)こと、2重結合が多い分子ほど分解が速いこと、などを明らかにした。さらに、単結晶上でのメチレンブルー(MB)の分解反応は非常に遅いものであるが、それを分光光度計で追跡する方法を確立し、分解速度を測定した。MB の濃度はリノール酸の濃度より低いので、その分解速度をリノール酸の分解速度と直接比較できないが、この2つは匹敵するものであった。NMR により、リノール酸の光触媒分解速度を追跡する方法を確立した。その結果、紫外線照射により2重結合の数が減少したことが明らかになった。0中サリチル酸と m-サリチル酸の光触媒分解を NMR などで追跡した結果、分解速度はリノール酸の分解速度より遅く、ベンゼン環についている水素のとれやすさに位置依存性が無かった。酸化チタン上のリノール酸の接触角測定は周りの雰囲気の影響を強く受けることが明らかとなった。温度と湿度を一定にして接触角測定を行った結果、湿度の影響を受ける可能性が示唆された。

3. 期待される効果

光触媒による有機物の分解過程と単なる分解過程の違いが明らかになると、光触媒による分解に適した構造が分かり、有機化合物の無害化に向けた活動方針を立てることができる。

4. 研究の経過及び結果

酸化チタンの表面酸素が光触媒反応に影響を与えると予想される場合とし

て、不飽和脂肪酸(リノール酸、オレイン酸など)の分解反応をその質量変 化で追跡した。リノール酸分子には2重結合が2つ有る。同じ炭素数でも2 重結合が1つのオレイン酸では質量減少が小さく(図1)、分解が遅いこと、 2重結合が3つのリノレン酸では分解が速いことが分かる。つまり、光触媒 分解には2重結合が関与している。

酸化チタン上とガラス上でUV照射したリノール酸をH-NMRで調べた結果を 図2と図3に示す。2重結合に隣接する水素(図2中分子のA,B,D)で減少 が速く、他の水素(図2分子のC,E,F,G)で減少が遅い。つまり、2重結 合付近で変化が進行していることが裏付けられた。H-NMRの結果(図4)を 良く見ると、Aの水素が減少するにつれて、その近くに中間生成物によるピ ークが出現した。酸化チタン上ではUV照射とともに中間生成物のピークがブ ロード化し、中間生成物が変化しているのに対し、ガラス上では中間生成物 のピークが高くなり、同一中間生成物が増加している。これらの情報から今 後リノール酸の光触媒分解過程を推測する予定である。



図1. ルチル型酸化チタン(001)面上での不飽和脂肪酸の光触媒反応



図2. UV 照射後のリノール酸の H-NMR 結果(TiO₂(001)面)
 図3. UV 照射後のリノール酸の H-NMR 結果(ガラス上)



(a)

(b)

図4. UV 照射後のリノール酸の H-NMR の一部。(a)酸化チタン上、(b) ガラス上

2 重結合を有し、環状構造(ベンゼン環ではない)を持つリモネンの光触 媒分解を H-NMR で調べた結果を図 5 に示す。図から、リモネンは 2.5 h UV 照射するとほぼ全ての水素が気体となって消滅し、リノール酸に 20 h UV 照 射しても約半分が残っていることと対照的である。これはリモネンの方が炭 素数が少なく、気体分子になるのが速いからと思われる。光触媒上とガラス 上のリモネンを H-NMR で比較する(図 6)と、K と印した水素のように酸 化チタン上で分解が速い官能基と、H と印した水素のようにガラス上で分解 が速い官能基に分かれた。このような違いは、光触媒上の分解はラジカルの 攻撃によるので、立体障害の影響を受けやすいことが原因と考えられる。



図6.酸化チタン上とガラス上のリモネンのH-NMR 結果の比較

酸化チタンの表面酸素が光触媒反応に影響を与えないと予想される場合と して、リモネンと同じ環状構造であるが、ベンゼン環をもつバニリンの光触媒分解を H-NMR で調べた結果 を図7(a)に示す。図7(b)にはガラス上での結果も示す。光触媒活性がないガラス上では20 h UV 照射してもほ とんど分解していないが、光触媒を示す酸化チタン上では20 h UV 照射で20-30%分解していることがわかる。 このように、バニリンパ酸化チタンの光触媒反応により分解するが、その分解速度はリモネン(図7)より遅い。 分解速度にこのような違いがあるのは、バニリンのベンゼン環電子が共鳴構造により分散していて、光触媒で生 じたラジカルなどの攻撃を受け難いことが原因と考えられる。



図7. UV 照射したバニリンのH-NMR 結果。(a)酸化チタン(001)面上、(b)ガラス上

リノール酸の光触媒分解こ及ぼす紫外線皮長の影響も実験した。その結果は皮長が短いと分解が速いというものであった。



図 8. UV 照射した酸化チタン単結晶上で水の接触角がゼロになる時間と湿度の関係

紫外線を照射すると、酸化チタンは光触媒機能を示すが、その表面が疎水性から親水性 に変化する。これは表面に水分子が付着することが関係していると考えられるが、大気中 の湿度の影響はよく知られていない。そこで、本研究ではルチル型酸化チタン単結晶(001) 面、(100)面など紫外線を照射しその面における水の接触角を測定した。紫外線照射すると、 接触角がゼロに近づき、文献で報告されているとおり、親水性を示したが、図8に示すと おり、接触角の時間変化に大気中の湿度依存性があった。つまり、湿度が高い状態で(001) 面が親水化するのに時間がかかり、他の条件ではすぐに親水性を示した。高湿度下では酸 化チタン表面に付着した水と大気中の水分との間に水分子の交換が盛んになると予測され、 このことが図8の結果に影響を与えたと考えられる。

5. 今後の計画

以上の結果をまとめて光触媒反応の反応過程の詳細を解明し、さらに、光触媒による有 機化合物分解が起こりやすい構造を特定する。さらに、紫外線の波長、あるいは酸化チタ ン表面の処理条件の関係を明らかにする。研究代表者らの最近の研究成果(Y. Ikuma, et al., *Ionics*, 21, 2495-2501 (2015))によると、研磨後の(001)面より、600 K で1分加熱処理し た面の方が光触媒活性が低く、5%HF 水溶液で10分処理した面はさらに活性が低い。この表 面処理が有機化合物の分解反応になぜ影響を与えるか、さらに UV 波長がどの様に影響する か、を解明する。

6. 研究成果の発表

発表論文

(1)小尾岳久、小出貴浩、梶雄博、森川浩、後藤みき、丹羽紘一、伊熊泰郎、"光触媒によるリノール酸の酸化反応――材料分析室利用研究成果、その XXVII (1)――、" 神奈川工
 科大学研究報告 B, 41, 23-26 (2017).

(2)伊藤大輝、楠京介、森川浩、後藤みき、丹羽紘一、伊熊泰郎、"光触媒によるサリチル酸の分解反応 一材料分析室利用研究成果、その XXVIII (2) -- 、" 神奈川工科大学研究報告
 B, 42, 19-21 (2018).

口頭発表とポスター発表

(1) Yasuro Ikuma, Ryohei Ishita, Hiroshi Morikawa, Shun Sekizawa, Takehisa Obi, and Kochi Niwa, "Decomposition process of organic compounds by photocatalyst," 9th ICMAT 2017, Singapore (2017.6.22).

(2) 岡田太郎,伊藤大輝,伊熊泰郎,丹羽紘一、"紫外線照射した酸化チタンによる o-サリチル酸の分解、"第 33 回日本セラミックス協会関東支部研究発表会(湯河原)(2017.9.5).
(3) 小野寺楓華,楠 京介,丹羽紘一,伊熊泰郎、"紫外線照射した酸化チタンによるm-

5

サリチル酸の分解、" 第 33 回日本セラミックス協会関東支部研究発表会(湯河原) (2017.9.5).

(4) 鈴木皓敬,保苅大樹,丸山岳巳,伊熊泰郎,丹羽紘一、"紫外線照射前後のルチル型酸 化チタン上での液体の接触角、" 第 33 回日本セラミックス協会関東支部研究発表会(湯 河原) (2017.9.5).

(5) 杉江瑞稀,井下亮平,森川 浩,丹羽紘一,伊熊泰郎、"紫外線照射した酸化チタンに よるリノール酸の分解、" 第 33 回日本セラミックス協会関東支部研究発表会(湯河原) (2017.9.5).

(6) Y. Ikuma, Koichi Niwa, "Photocatalytic activity and surface structure of rutile TiO2," IUMRS-ICA 2017, Taipei, Taiwan (2017.11.6) (招待講演).

(7) Y. Ikuma, R. Ishita, H. Morikawa, and K. Niwa, "光触媒上での有機化合物の分解 / Decomposition process of organic compounds by photocatalyst," 27th Annual Meeting of MRS-Japan 2017, Yokohama (2017.12.6).

(8) 岡田太郎、丹羽紘一、伊熊泰郎、"紫外線照射した酸化チタンによる m-クレゾールの分解、"第12回セラミックフェスタ in 神奈川(横浜国立大学)(2017.12.16).

(9)小野寺楓華、伊藤大輝、丹羽紘一、伊熊泰郎、"紫外線照射した酸化チタンによる d-リモネンの分解、"第12回セラミックフェスタ in 神奈川(横浜国立大学)(2017.12.16).
(10)杉江瑞稀、井下亮平、丹羽紘一、伊熊泰郎、"紫外線照射した酸化チタンによる有機 化合物分解のメカニズム、"第12回セラミックフェスタ in 神奈川(横浜国立大学) (2017.12.16).

(11) 鈴木皓敬、保苅大樹、丹羽紘一、伊熊泰郎、"紫外線照射したルチル型酸化チタン上 での液体の接触角と湿度の関係、" 第12回セラミックフェスタ in 神奈川(横浜国立大学) (2017.12.16).

光線力学療法(PDT)への展開応用を目指したフラーレン誘導体の構造と 活性評価

高村 岳樹

神奈川工科大学応用化学科教授

1. 背景と目的

フラーレンやカーボンナノチューブは光によ る増感作用を利用した薬理作用や,それ自身の薬 物輸送担体として着目されている。しかしながら、 それ自身は生理的条件では溶解せず,生体内の局 所伝達は極めて困難である。そのため,水溶性を 確保しつつ,薬理作用を示す新規炭素ナノマテリ アルを提案することが本研究の目的である。本研 究では、とくに、フラーレンに「DNA に共有結合 できる化合物」を結合させ、DNA の近傍にフラー レンを配置させたのちに、光増感作用を施し DNA を高効率で切断させ、標的細胞を死滅させること を狙っている。

またフラーレン等のナノ構造物質の局所輸送を 可能とするタンパク質性ナノカプセルであるシ



ャペロニン変異体を用いた合成したフラーレン のシャペロニンカプセルへ内包化と核への局所 送達を検討する。タンパク質を用いたナノマテリ アル輸送はこれまでに報告例はなく、今後、病巣 などへの局所伝達実現に向け、新たな内包薬剤の 開発、生体(細胞、個体)におけるカプセルの動 態(局在、内包物の放出)を明らかにすることを 目的とする。

昨年度までの研究で、フラーレン誘導体1が細 胞傷害性を有することが明らかとなったが、細胞 内の局在については不明のままであった。そのた め、化合物1に類似した化合物で蛍光性官能基を 有した化合物を合成し、その評価を行った。

2. 研究方法

本研究では、まずフラーレンに DNA 結合性化 合物であるソラレンを結合した化合物1の類縁 体として末端にフルオレセインを結合させた化 合物2の合成をおこなった。また,水溶性官能基 を有さない蛍光フラーレン誘導体3についても 合成を行った。化合物3は末端が BODIPY 蛍光団 を有しているが,この部位をフルオレセインとし た化合物は既知の化合物であり,その比較もかね て BODIPY を結合させた。これらの化合物の蛍光 特性および細胞内取り込みについて検討をおこ なった。

3. 結果および考察

化合物2の合成は以下のように行った。ニトロ フェノールを原料として、まず水酸基をシリル保 護を行い、水素添加によって Pd 触媒存在下ニト ロ基の還元を行った。ブロモ酢酸ブチルを用いて, アミノ基に酢酸ブチル基を導入した。得られた化 合物は、ブチルグリオキシレートとフラーレンと 反応させ,化合物6とした。シリル基を脱保護後, フルオレセイン誘導体とカップリングさせ、更に 脱保護を行い,目的とする化合物2とした。得ら れた化合物の¹H-NMR の化学シフト値は DMSO-d₆溶媒中で δ: 8.64 (0.5H, s), 8.51 (0.5H, dd, J = 8.2, 1.8 Hz), 8.44 (0.5H, dd, J = 8.2, 1.4 Hz), 8.24 (0.5H, d, J = 8.2 Hz), 7.92 (0.5H, s), 7.54 (0.5H, d, J = 7.8 Hz), 7.48 (2H, d, J = 8.7 Hz), 7.40 (2H, d, J = 9.6 Hz), 6.71-6.67 (5H, m), 6.62 (1H, s), 6.58 (1.4H, s). で あり。TOF/MS による解析では m/z = 719.97 [C60]⁺, 1212.06 [M-2COOH]⁺, 1303.12 [M+H]⁺が観察され



たため、目的とする化合物が合成されていること が確認できた。この反応の全収率は3%であった。

また,BODIPY 蛍光団を有する化合物3は,既 知文献を参考に,まずブロモブトキシフェニルア ルデヒド9を合成した後,それをBODIPY 誘導体 化して化合物10を得た。化合物10はさらにフェ ニルアルデヒド誘導体と反応させ,最終的に BODIPY-Fullerene誘導体3を得ることが出来た。 プロトン NMR の結果からも本化合物の合成が示 唆された。

得られた化合物について蛍光特性について検 討を行った。化合物2については蛍光波長がもと もとの513nmから517nmまで長波長シフトして おり,さらに蛍光強度はフルオレセインの約20% 程度であった。化合物3については539nmから 537nmの若干の短波長シフトが観察された。化合 物3の場合,蛍光強度がもともとの2%程度と大 きく減弱していることが明らかとなった。いずれ の化合物もアルカリ処理により,蛍光の復活が観 測された。この蛍光の復活は蛍光団がフラーレン から切り出された事も考えられるが化合物3はア

トリプシンの処理による 蛍光の復活を検討を行っ たが, 蛍光の復活は観察さ れなかった。一方, 化合物 2はエステル結合を有す るため、エステラーゼに対 する耐性の検討を行った。 高濃度のエステラーゼ処 理では,エステラーゼ自身 の発色の影響で, 蛍光が十 分に観察されない現象が 確認されたが、エステラー ゼの0~40unit/mlの濃度範 囲ではフルオレセインジ アセテート(陽性対照)は 脱アセチル化して蛍光復

活が観測されたが、化合物2を用いた時では、蛍 光の復活は低濃度では観察されなかった。ただし 高濃度投与のときは若干の蛍光強度の上昇が観 察された。

また、細胞内の局在を調べるため、化合物2を 細胞に処理を行った。100 μMの濃度で各種細胞 株 CHL, A549, Hela に処理後、一定時間培養し、 蛍光顕微鏡で観察を行った。このとき核について も DAPI を用いて同様に染色した。化合物は蛍光 が減弱されていはいるが、細胞内での蛍光を観察 することが出来た。細胞株はいずれも1時間後か ら化合物2の核への集積が観察された。(図4) 細胞質も蛍光が観察されることから、細胞質、核 のいずれにもこの化合物は存在しうることが示 された。また染色体がよく染色されていることか ら、DNA へ集積している可能性も示唆された。同 様の細胞内局在試験を化合物3についても行っ たが、蛍光を観察することが出来なかった。蛍光 の減弱が大きいためと思われた。

今回合成した化合物は核への蛍光局在が観察

フラーレン-蛍光物質の複合 体では過去の研 究では、トリプ シンによる蛍光 の復活が指摘さ れている。今回





された。このため、今後は、化合物1の細胞内局 在、DNAへの結合などを中心に検討を進めていく。

4. 参考文献

- Hashimoto, A., Yamanaka, T., Takamura-Enya, T. Synthesis of novel fluorescently labeled water-soluble fullerenes and their application to its cellar uptake and distribution propertie, J Nanopart Res, 19, 402, 2017
- [2] Someya K, Nakatsukasa H, Ito M, Kondo T, Tateda KI, Akanuma T, Koya I, Sanosaka T, Kohyama J, Tsukada YI, Takamura-Enya T, Yoshimura A. Improvement of Foxp3 stability through CNS2 demethylation by TET enzyme induction and activation. Int. Immunol, 29, 65-375, 2017
- [3] 八木 孝司、藤川 芳宏、福本 航大、炬口 茜、高村 岳 樹、川西 優喜 各種損傷乗り越え DNA ポリメラーゼ とヌクレオチド除去修復を欠損した細胞を用いた付 加体誘発突然変異の解析」.日本環境変異原学会 第46回大会(東京)
- [4] 森 みずき,高村 岳樹 ナノダイヤモンド-臭化エチジウム複合体の細胞毒性評価 日本化学会第 98 春季年会.(船橋)
- [5] 橋本 亜紀子,山中 岳寛,高村 岳樹 蛍光 フラーレンの合成と評価.日本化学会第98春季 年会.(船橋)

環境化学技術研究所平成 29 年度研究報告

ポリエチレンテレフタレート解重合生成物からの アクリレート樹脂の合成と光硬化、硬化物の評価

応用化学科 三枝康男

Abstract: Photo-curable acrylate resins were prepared from PET-depolymerized products obtained by using trimethylol propane. These resins were used as cross-linking agents for negative-type photoresists consisting of phenolic and epoxy resins. The photo-induced radical polymerization was examined in the presence of photo-initiator in the film state upon UV irradiation. The adhesion strength, solder dip resistance, pencil hardness, acid and alkaline resistance, solvent resistance, and tensile and thermal properties of the cured resins were comparable to those of the resins cured with trimethylol propane triacrylate as a cross-linking agent.

1. 研究の背景と目的

ポリエチレンテレフタレート (PET) は、飲料用ボトルをはじめとして様々な用途に利用 されている。PET ボトルの生産量、販売量はこの 10 年間であまり変化はないが、回収量は 著しく増加している。2016 年度の生産量は 59.6 万トンであるが、そのうち実に 53.0 万トン (88.9%)が使用後、回収されている。この大量生産型プラスチックを資源の一つとして捉 えて、再利用する試みが盛んに検討されている。

近年、盛んに行われているリサイクルの方法として、回収したものを原則そのまま再利 用するマテリアルリサイクルと、化学反応を用いて低分子化し、これを再度原料として利 用するケミカルリサイクルがある¹⁻³。PET ボトルでは、いったん使用したものは加水分解 を受け分子量が低下することから、ボトルからボトルに再度成型し直すことはできない。 そのため、その影響の少ない繊維として主に再利用されている。

我々はこれまでに、ケミカルリサイクルの一つの方法として、多価アルコールにトリメチ ロールプロパン (TMP)を選び、これを大過剰に用いて PET を解重合することにより、構 造の明確なテレフタル酸のテトラオール (III) が合成できたことを報告した⁴⁵⁾。さらにこ れを単離しアクリレート樹脂 (VI) に誘導して、その熱硬化性について明らかにした⁶⁷⁾。

本研究では、より実用的な観点から、適正な量の TMP を用いて PET を解重合し多価アル コールの混合物(例えば、I、II、III)を得て、これをアクリレート化(例えば、IV、V、 VI)した。さらにこれをクレゾールノボラック型樹脂(PR)とビスフェノール A 型エポキ シ樹脂(ER)をメイン樹脂とするアルカリ現像型感光性ソルダーレジスト(SR)に架橋剤 として配合して、これらの光硬化性並びに硬化物の物性について、市販の TMP トリアクリ レート(TMPTA)を架橋剤に用いた場合と比較して評価した。



2. 実験操作

<u>解重合とアクリレート樹脂(AR)の合成</u>:所定量のオフグレードPET(M_v=2.1x10⁴(*o*-クロロフェノール)、TMP、オクチル酸亜鉛(触媒)と反応を円滑に進めるための少量の水 の混合物を、窒素雰囲気下、90分かけて室温から240℃まで昇温させ、この温度で5時間 かき混ぜて解重合を行った。これに所定量のアクリル酸、*p*-トルエンスルホン酸(酸触媒) と*p*-メトキシフェノール(重合禁止剤)を加え、118℃で16.5時間反応させた後、水酸化ナ トリウムによる中和、メチルイソブチルケトンによる抽出、ヘキサンへの再沈殿等の操作 を経て、ARを得た。

<u>SRの配合、実装試験と標準試験片の作製</u>: SRの組成(重量比)は、PR 100、ER 32、フ タロシアニングリーン 1、AR(または TMPTA)10、光ラジカル重合開始剤16、硫酸バリ ウム100(増量剤)、消泡剤3とした。これらを混合し、三本ロールミルで混練してソルダ ーレジストを作製した。これをスクラブ研磨した基板上にスクリーン印刷(PET 100 メッシ ュ)して塗布(膜厚25 μ m)し、80℃で30分乾燥させた。これにネガフィルムを介して7 kW メタルハライドランプで所定時間露光(100-600 mJ/cm²)した後、30℃の1 wt-%炭酸ナ トリウム水溶液に60秒間浸漬し、未露光部を洗浄除去(アルカリ現像)した。ポストキュ アは150℃、1.5 時間とした。

<u>評価項目と方法</u>:・<u>ブレイクポイント</u>: SR 塗膜が完全に現像されるまでの時間(秒)を 測定した。・乾燥管理幅:80℃で 30-60 分まで 10 分刻みで乾燥した基板を作製し、現像して、 現像可能な乾燥時間を評価した。・<u>感度</u>:露光量を 100-600 mJ/cm²まで 100 mJ/cm²ごとに変 化させて露光、現像し、光沢および残存感度を評価した。・<u>密着性</u>:試験片にカッターナイ フおよびクロスカットガイドを用いて 100 個の碁盤目を形成し、セロテープピールして評 価した。・<u>はんだ耐熱性</u>:試験片にロジン系フラックスを塗布し、260℃のはんだ槽に所定 時間浮かべた後、放冷してセロテープピールした。・鉛筆硬度:鉛筆硬度試験器(加重 1 kg)

11

を用いて試験片を鉛筆でひっかき、塗膜表面に傷がつかない鉛筆の硬度を求めた。・<u>耐薬品</u> <u>性</u>:試験片を各試薬(10 vol-%硫酸、10 wt-%水酸化ナトリウム水溶液、プロピレングリコ ールモノメチルエーテルアセテート)に室温で20分浸漬し、セロテープピールした。

<u>測定</u>: ・¹<u>H NMR</u>: JEOL JNM-LA 300 FT NMR を用いて、室温で測定した。解重合生成物 には CDCl₃または DMSO-*d*₆を、アクリレート樹脂には CDCl₃を溶媒に用いた。・<u>引っ張り</u> <u>試験</u>: 島津オートグラフ AG-X を用いて、1 mm/min の引っ張り速度で測定した。・<u>TG/DTA</u>: SII TG/DTA 6200 を用いて、窒素雰囲気下、5K/min の昇温速度で測定した。・<u>DMA</u>: SII DMA 6100 を用いて、周波数 1 Hz、昇温速度 5K/min で測定した。

3. 研究経過、結果と考察

解重合は、主に PET:TMP=1:1 (モル比) で行った。反応が化学量論に従うとすれば、どのような化合物が生成したとしてもその官能基数の平均は3で、トリオールが生成したと 考えることができる。具体的には、例えば I-III のような多価アルコールの混合物が生成し たと考えることができる。事実、この¹H NMR スペクトルは、先に報告したテトラオール ^{4,5)}のそれと大変よく似ていた。

アクリレート化には、解重合生成物に対して少し過剰である 3.77 当量以上のアクリル酸 を使って反応を行った。得られたアクリレート樹脂の¹H NMR スペクトルから多価アルコ ール1分子に導入されたアクリル酸残基の数を求めると、3.77 当量の使用で 0.8 程度、8 当 量で 1.2 前後、12 当量で 1.5 前後と見積もられた。

2つの異なるアクリレート樹脂 AR_I(PET:TMP=1:1、アクリル酸 3.77 当量)と AR_{II}

(PET:TMP=1:1、アクリル酸 8 当量)を配合した SR を実装試験に供して評価した。それぞ れのリファレンスとして同じ TMPTA を用いたが、AR_I、AR_{II}に対応してこれを TMPTA_I、 TMPTA_{II}とする。感度は、露光量を 100-600 mJ/cm² まで 100 mJ/cm² ごとに変化させて露光・ 現像し、その時の光沢感度(段)/残存感度(段)で評価した。尚、光沢感度とは乾燥塗膜 に現像による侵食が見られない感度のことであり、残存感度とは乾燥塗膜が現像後も残存 している感度のことである。感度は、露光量の少ない順に AR_I で 0/2、1/4、3/6、4/7、5/8、 6/9、TMPTA_I で 3/6、6/9、7/10、9/11、10/13、11/13、AR_{II} で 1/2、3/5、4/6、5/7、6/8、7/9、 TMPTA_{II} で 4/6、6/8、8/10、9/11、10/12、11/13 と求まり、AR_I、AR_{II} ともにリファレンスで ある TMPTA と比べて感度が低いことがわかった。この一因として、アクリレート樹脂が単 位重量当たりに有するアクリル酸残基の量が、TMPTA と比べて AR_I、AR_{II} で低いことが推 定される。以降、それぞれの SR をできるだけ近い感度に揃えるよう、標準露光量(mJ/cm²) を AR_I で 600、TMPTA_I で 200、AR_{II} で 500、TMPTA_{II} で 200 と、樹脂ごとに露光量を設定し て露光・現像した。

現像した試験片の SR 塗膜の断面の形状を光学顕微鏡(x200)で観察した。両アクリレー ト樹脂 AR_I、AR_{II}はハレーション傾向、TMPTA はアンダーカット傾向にあった。断面の形 状がリファレンスと異なることは、両者の使い分けが可能であることでもあり、本アクリ

12

レート樹脂の特徴の一つとして捉えることができよう。

JIS 規格に準拠して、アクリレート樹脂硬化塗膜の一般特性を評価した結果を Table 1 に まとめる。

Testing	AR _I	TMPTA _I	AR _{II}	TMPTA _{II}
cross cut adhesion	100/100	100/100	100/100	100/100
solder dip resistance (260°C/10 sec)	pass	pass	pass	pass
solder dip resistance (260°C/30 sec)	fail	fail	fail	fail
pencil hardness	8H	6H	8H	7H
acid resistance (10 vol-% H ₂ SO ₄ /r.t./20 min)	pass	pass	pass	pass
alkaline resistance (10 wt-% NaOH/r.t./20 min)	pass	pass	pass	pass
solvent resistance ^{a)}	pass	pass	pass	pass
tensile modulus (GPa)	3.8	3.7	4.1	4.1
tensile strength (MPa)	53.7	58.5	47.6	63.0
elongation at break (%)	1.7	2.0	1.4	2.0
Tg (°C)	96	98	103	105
tan δ	0.70	0.59	0.61	0.54

Table 1 Characteristics of cured resist coatings

^{a)} Propyleneglycol monomethylether acetate/r.t./20 min.

両 AR 硬化塗膜は、鉛筆硬度ではリファレンスである TMPTA より高い硬度(8H) を有 していた。これは、AR ではその構造中に剛直なベンゼン環を有しており、このことが硬化 塗膜の機械強度を増加させたと推定できる。その他、クロスカット密着性、はんだ耐熱性 や耐薬品性(耐酸・アルカリ・有機溶剤性)にはリファレンスとの間で大きな差は認めら れなかった。すなわち、ここで合成したアクリレート樹脂は硬化剤として広く使用されて いる TMPTA の硬化塗膜とほぼ同等の各種特性を有することが明らかとなった。引っ張り試 験からは、AR でリファレンスと比べて破断点応力と同歪みが低下すること、熱分析からは、 AR で損失正接の値が少し大きくなることがわかった。後者は、ガラス転移温度での弾性率 の低下が AR で大きいことであり、この硬化塗膜がリファレンスのそれよりもいくらか柔ら かいことを示している。

4. 結論

使用済み PET のケミカルリサイクルの一環として、PET:TMP=1:1(モル比)として得ら れた解重合成生物から、対応するアクリレート樹脂を合成した。TMPTA をリファレンスと し、この再生 PET アクリレートをアルカリ現像型感光性ソルダーレジスト処方に配合して、 各種特性・物性を比較した。TMPTA と比べて、

・ブレイクポイントが長く、感度が低かった。

・鉛筆硬度が向上した。

・その他で差異はなく、実用的特性・物性を有していた。

5. 研究成果の発表

本研究で得られた成果の一部は、平成 29 年 12 月に北陸先端科学技術大学院大学石川ハ イテク交流センターで開催された平成 29 年度北陸地区講演会と研究発表会(日本化学会近 畿支部主催)で発表した。

6. 参考文献

1) K. Fukushima, J. M. Lecuyer, D. S. Wei, H. W. Horn, G. O. Jones, H. A. Al-Megren, A. M. Alabdulrahman, F. D. Alsewailem, M. A. McNeil, J. E. Rice, and J. L. Hedrick, *Polym. Chem.*, 4, 1610 (2013).

2) A. M. Atta, M. E. Abdel-Raouf, S. M. Elsaeed, and A.-A. A. Abdel-Azim, *Prog. Org. Coat.*, **55**, 50 (2006).

3) M. Kathalewar, N. Dhopatkar, B. Pacharane, A. Sabnis, P. Raut, and V. Bhave, *Prog. Org. Coat.*, **76**, 147 (2013).

4) 井上元貴, 佐藤俊, 村松量子, 三枝康男, 福田晋一朗, 第 63 回高分子討論会, 63, 1Pc099 (2014).

5) 井上元貴, 三枝康男, 福田晋一朗, 日本化学会第 95 春季年会予稿集, 2PB-103 (2015).

6) 三枝康男, 森下峻平, 槇田昇平, 第65回高分子年次大会, 65, 2Pc105 (2015).

7) 中野貴博,森下峻平,三枝康男,槇田昇平,2016年日本化学会中国四国支部大会, 2P06 (2016).

研究者名:所属学科 大庭 武泰 : 応用化学科

1. 研究の目的 地球温暖化の原因物質である CO2を分離可能なケミカルループ燃焼器の開発を行う。

2. 研究の必要性及び従来の方法

地球温暖化の主要な原因物質である CO₂は、主に火力発電により大気へ放出されている。ケミカル ループ燃焼法(CLC)は化石燃料の新しい燃焼法であり、排気として CO₂を高濃度で取り出すことが可 能である。原理は、金属酸化物中の酸素にて燃料を酸化させ、還元された金属を空気中の酸素にで元 に戻す。発生する CO2 は水蒸気との混合ガスであるため熱回収後に冷却すれば高濃度高純度にて分離回 収できる

平成27年度より、NED0の支援の元でゼロエミッション石炭火力基盤技術「次世代高効率石炭ガス化 技術最適化調査研究」「C02分離型化学燃焼石炭利用技術に関する検討」から「ゼロエミッション石炭 火力技術開発プロジェクト/ゼロエミッション石炭火力基盤技術開発/次世代高効率石炭ガス化技術最 適化調査研究/C02分離型化学燃焼石炭利用技術に関する検討」という技術開発が進められている。

3. 期待される効果

地球温暖化の原因物質である CO2 を分離可能なケミカルループ燃焼器の開発ができれば、日本におけ る石炭火力発電への応用に繋がり、将来的には他国への輸出および技術支援を通じて地球温暖化問題に対する国際的な貢献が可能となる。

4. 研究の経過及び結果

4.1 NEDOプロジェクトへの参画

NED0の調査研究が完了し、その後技術開発として、「C02分離型化学燃焼石炭利用技術に関する検討」から「ゼロエミッション石炭火力技術開発プロジェクト/ゼロエミッション石炭火力基盤技術開発 /次世代高効率石炭ガス化技術最適化調査研究/CO2分離型化学燃焼石炭利用技術に関する検討」を実施 するにあたり、JCOALの再委託先として、引き続き石炭と酸素キャリアの反応性を実験的に調査するこ ととなった。

4.2 詳細 4.2.1 目的および計画 酸素キャリアの存在による石炭ガス化反応促進機構の解明を目的とする

- H27 1. 流動層反応器の設計・製作
 - 2. 固定層反応器での予備試験
- 1. 流動層内での石炭及びチャーの反応速度の測定 H28
 - 2. 酸素キャリアの変化の観察
 - 3. 石炭反応速度の促進効果及び促進メカニズムの解明

(4).酸素キャリアの反応に及ぼすNOx、SOxの影響調査

- H29 1. 石炭およびチャーの反応速度モデルの作成
 - 2. 二段反応器によるNOx, SOx生成の低減の検討

4.2.2 流動層反応器による石炭の反応速度測定



4.2.4 成果のまとめ

H29に以下を実施した

1. 製作した流動層反応器を運転した

2. 複数の炭種、および酸素キャリアにて反応速度を測定し、二段反応器の役割を明らかにし、設計に必要な情報を得た。

5. 今後の計画

中間審査が行われた結果、技術的には高評価であったが収益を見通すための道筋を具体化するために再度計画することとなった。

6. 研究成果の発表

本研究の成果は NEDO 報告書に記載されている。 http://www.nedo.go.jp/library/database_index.html

塩化ケイ酸カルシウムマグネシウムにおけるフォトクロミズムの 鉄置換量依存性

研究者名:応用化学科 竹本 稔

1. **研究の目的**

フォトクロミズムは光の照射により着色し、別の波長の光の照射、または加熱によって 元の色に変化する現象である。フォトクロミズムを示す物質であるフォトクロミック材料 には無機フォトクロミック材料、有機フォトクロミック材料がある。本研究では塩化ケイ 酸カルシウムマグネシウム CagMg(SiO4)4Cl₂(鉱物名:Rondorfite)に注目し、これを基盤とす る新しい無機フォトクロミック材料の研究を行った。結晶構造[1]を図1に示す。構造中で Ca²⁺は6個のO²に囲まれ八面体を形成しており、一方、Mg²⁺やSi⁴⁺はそれぞれ4個のO²⁻ に囲まれ四面体を形成している。これら八面体や四面体どうしの連結は独特で、同図(右) に示すように、MgO4四面体と4つのSiO4四面体が頂点を共有して5量体を形成している。 さらに、この5量体どうしを6個のCaO6八面体が連結しており、結果として形成される籠 構造中にCIが収容されている。次節で記すように当研究室でこの物質に鉄を導入し、さら に還元することにより、紫外線照射によってフォトクロミズムを示すことが見出された。 ただし、不純物の多い試料であり、鉄の導入がフォトクロミズム発現に本質的に必要か否 かが不明確であった。そこで本研究では合成方法を改善し、不純物の生成を抑制し、より 良質の試料の合成を目指した。その上で鉄の導入量を変え、フォトクロミズム発現に対す る効果を調べることを目的とした。



図 1 Ca₈Mg(SiO₄)₄Cl₂の結晶構造(左)とClイオン周辺の局所環境(右) 黄色:CaO₆八面体、赤紫色:MgO₄四面体、青色:SiO₄四面体、緑色:Clイオン

2. 研究の必要性及び従来の研究

フォトクロミズムを示す物質であるフォトクロミック材料には無機フォトクロミック材 料、有機フォトクロミック材料がある。いずれも調光ガラスや光記録材料への応用が期待 されている。

Akiyama らにより、強く還元した BaMgSiO₄ が紫外線照射によるピンク色のフォトクロミズムの発現が報告され[2]、さらに、鉄を導入することでその着色強度の増加が報告された [3]。これらの結果はケイ酸塩系が新たにフォトクロミズムを発現する無機物質系の1つとなりうることを示唆するものである。2015年度の当研究室における卒業研究で Ca₈Mg(SiO₄)₄Cl₂ が紫外線照射によってピンク色のフォトクロミズムを示すことが発見された [4]。ただし、そのフォトクロミズムは安定して発現しなかった。文献[3]より、鉄による 試料汚染が Ca₈Mg(SiO₄)₄Cl₂ におけるフォトクロミズムの発現に関係していると推測し、 2016年度の当研究室における卒業研究では鉄による汚染を最大限排除できるよう合成方法 を改善し、その上で鉄を意識的に導入した調合組成を設定した。その結果、得られた試料 は紫外線照射によってピンク色に着色することが確認された[5]。ただし、得られた試料に は不純物が多く、着色強度と鉄導入量との関係は明確ではないという問題が残り、良質の フォトクロミック材料の合成方針を確立する必要があった。

3. 期待される効果

前節で記したように、ケイ酸塩がフォトクロミズムを示す新しい無機物質群となる可能 性が見出されている。本研究の成果は、高性能のフォトクロミックケイ酸塩の実現へ繋が る可能性がある。

4. 研究の経過及び結果

4-1 実験方法

CaCO₃(関東化学、99.99%)、MgO(和光純薬工業、99.9%)、SiO₂(quartz)(高純度化学、99.9%)、CaCl₂・2H₂O(和光純薬工業、99.9%)、FeCl₃・6H₂O(和光純薬工業、99.9%)を出発原料に用いた。FeCl₃・6H₂Oは0.2 mol L⁻¹、0.02 mol L⁻¹、または0.004 mol L⁻¹のエタノール溶液を調整し、置換量によって使い分けた。また、不純物の生成を抑えるために、各原料を化学量論比に対して過剰や不足にして合成した。CaCl₂・2H₂Oを秤量する際、ステンレス製のスパチュラを用いると腐食によって微量の金属が混入すると考えた。そこでステンレス製ではなく、プラスチック製のスパチュラを用いた。試薬の秤量後、湿式混合を行い、乾燥後、アルミナるつぼに混合粉を入れてアルミナ蓋を被せて電気炉(ETR-11K、いすず製作所)にて大気中800℃、850℃、または900℃で4hの焼成をそれぞれ複数回行った。焼成試料をアルミナボートに載せ、シリコニット管状炉にて5% H₂-95% N₂の混合ガスを200 mL min⁻¹の流量で流し、900℃で4h 加熱して還元処理を行って試料を得た。

得られた試料について粉末X線回折測定(XRD)を行い、生成相の同定を行った。その後、

試料の着色観察を行った。紫外可視分光光度計(U-4000、日立)を用いて拡散反射率 R を測定 し、拡散反射関数 $f(R) = (1-R)^2/2R$ を求め、光吸収スペクトルを得た。紫外線照射前後での f(R)の差、 $\Delta f(R)$ を着色強度とした。

4-2 実験結果と考察

4-2-1 合成条件と生成相

図2は各原料の過剰量を変えて900℃、4h の加熱で合成した試料の粉末X線回折測定結 果である。全ての試料で Ca₈Mg(SiO₄)₄Cl₂が主 相として確認できた。CaCl₂・2H₂Oを化学量論 比に対し 100% 過剰にした調合組成((a)、以降 Cl100%)、CaCl₂·2H₂O を化学量論比に対し 100%過剰にし、かつ MgO を化学量論比に対 し 6% 過剰にした調合組成((b)、以降 Cl100+Mg6%)では Ca₃SiO₄Cl₂(図中の)が不純物 として検出され、その強度が高かった。CaClo・ 2H₂O を化学量論比に対し 100% 過剰にし、か つSiO2を化学量論比に対し12%過剰にした調 合組成 ((c)、以降 Cl100+Si12%)では不純物と して、Ca₃SiO₄Cl₂の他に Ca₂SiO₄(図中ム)及び Ca10Si6O21Cl2(図中ロ)が検出されたが、それら の生成量は(a)や(b)と比較して少なかった。 CaCl₂·2H₂O を化学量論比に対し 100%過剰に し、かつ CaCO3 を化学量論比に対し15%不足 にした調合組成((d)、以降 Cl100 - Ca15%)では、 不純物の種類は(c)と同じ3種の他に Ca₂MgSi₂O₇(図中⁽)が検出されたが、それら の生成量は(c)と比較して少なかった。以上の ことから、原料の混合比は(d)が好ましいと判 断される。

図4は温度・時間を変えて合成した Fe 未置 換の Cl100 - Ca15%試料についての粉末 X 線 回折測定結果である。900℃で4h 焼成した試 料(a)(図3の(d)と同データである)、850℃で4h 焼成を2回行った試料(b)、800℃で4h 焼成を 3 回 行 っ た 試 料 (c) 全 て に お い て



図 2 各原料の過剰量をさまざまに変更し て合成した試料の粉末 X 線回折測定結果。 (a) Cl100%、(b) Cl100+Mg6%、(c) Cl100+Si12%、(d) Cl100 - Ca15%(これらの 表記については本文を参照)。図中の●は Ca₈Mg(SiO₄)₄Cl₂ (PDF #49-1855)、 \circ は Ca₃SiO₄Cl₂(PDF #70-2447)、 Δ は Ca₂SiO₄(PDF #33-0302)、□は Ca₁₀Si₆O₂₁Cl₂(PDF #48-0827)を示す。



図 4 CaCl₂100% 過剰+CaCO₃15% 不足試料 の焼成温度・時間変更試料の粉末 X 線回折 測定結果。(A) 900°C で 4 h 焼成した試料、 (B) 850°C で 4 h 焼成を 2 回行った試料、 (C)800°C で 4 h 焼成を 3 回行った試料。図 中の●は Ca₈Mg(SiO₄)₄Cl₂ (PDF #49-1855)、 \circ は Ca₃SiO₄Cl₂(PDF #70-2447)、 Δ は Ca₂SiO₄(PDF #33-0302)、□ は Ca₁₀Si₆O₂₁Cl₂(PDF #48-0827)、 \odot は Ca₂MgSi₂O₇ (PDF #35-0592)を示す。

Ca₈Mg(SiO₄)₄Cl₂相が主生成相として確認できた。 (a)では検出された不純物が4種であったのに対 して(b)、(c)では2種に減った。また、(b)は(c)と 比べて時間が短い。よって焼成温度は850℃、時 間は4hとし、これを2回行うことで良質の試料 が得られると判断される。

図 5 は原料の混合比を Cl100 - Ca15% として合成した Ca₈(Mg_{0.99}Fe_{0.01})(SiO₄)₄Cl₂ (*x* =0.01)の粉末 X 線回折測定結果である。大気中で 850℃で 4h 焼成を 2 回行った試料(a)、これを 5% H₂-95% N₂ 中で還元処理して得られた試料(b)とも Ca₈Mg(SiO₄)₄Cl₂が主相として確認できた。他の x が異なる調合組成の試料についても同様の結果 を得た。このことから Fe 置換試料の合成ができ たと判断される。

4-2-2 着色特性

紫外線照射後試料は目視による観察を行うと ごくわずかであるがピンク色に着色している事 が確認できた。

図 6 は $Ca_8(Mg_{1-x}Fe_x)(SiO_4)_4Cl_2$ の光吸収スペク トルである。(a)は大気中 850℃で 4h 焼成を 2 回 行い、それを 5% H₂-95% N₂中で 900℃4h 還元処 理した試料である。いずれの試料も紫外線(254 nm)照射前および照射 10 min 後の測定を行った。 紫外線(254 nm)を 10 min 照射後に 450 nm ~ 550 nm の範囲で新たに光吸収が見られる。(b)は紫外 線照射前と照射後の f(R)の差 $\Delta f(R)$ であり、これ は着色強度に相当する。ここで確認される 450 nm ~ 550 nm は緑色の光であり、その光を吸収し ていることから緑の補色であるピンク色に試料 が着色していると考えられる。



図 5 Ca₈(Mg_{0.99}Fe_{0.01})(SiO₄)₄Cl₂ (x =0.01)の 粉末 X 線回折測定結果。(a)大気中焼成、 (b) 大気中焼成+5%H₂-95%N₂還元処理、 (c)横山試料(本文参照)。図中の●は Ca₈Mg(SiO₄)₄Cl₂ (PDF #49-1855)、。は Ca₃SiO₄Cl₂(PDF #70-2447)、 Δ は Ca₂SiO₄(PDF #33-0302)、 \Box は Ca₁₀Si₆O₂₁Cl₂(PDF #48-0827)、 \odot は Ca₂MgSi₂O₇ (PDF #35-0592)を示す。



図 6 Ca₈(Mg_{1-x}Fe_x)(SiO₄)₄Cl₂の光吸収ス ペクトルおよび着色強度 Δ*f*(*R*)。黒線は 紫外線(254nm)照射前、赤線は紫外線 (254nm)10 分照射後を示す。

図 7 に着色強度と Fe 置換量との関係を示す。

本研究で合成した試料(図中 \bullet)については、Feの置換量 x = 0.005 付近までは xの増加に伴い 着色強度が増加、その後は着色強度が減少している。また、横山試料(図中 \circ)の強度と比較 を行うと本研究で合成を行った試料の方が全体的に低かった。 本研究では出発原料の過剰量や焼成温度及び 時間を変更して Ca₈(Mg_{1-x}Fe_x)(SiO₄)₄Cl₂を合成し たところ、原料の過剰量を CaCl₂·2H₂O を化学 量論比に対し 100%過剰にし、かつ CaCO₃を化 学量論比に対し 15%不足にした調合組成とし、 焼成温度を 850℃、焼成時間を4hとし、それを 2度行い、5% H₂-95 %N₂中で 900℃、4hの還元 処理することで不純物の種類が少なく、その生 成量も少ない良質な試料の合成に成功した。紫 外線(254nm)照射によって試料は 450 nm ~ 550



図7 Fe置換量 x と着色強度の関係性。 ●は本研究で合成した試料、○は 2016 年度に合成した試料。

nmの緑色の光を吸収する性質を持つようになり、フォトクロミズムを示した。横山試料と 比較してみると全体的に強度の低い試料であったが、*x* = 0.005 までは置換量とともに着色 強度が増加し、それ以降は減少するという着色強度の Fe 置換量依存性を見出すことができ た。

5. 今後の計画

Ca₈Mg(SiO₄)₄Cl₂におけるフォトクロミズム発現は試料中にFeが含まれることが本質であ ると確信が持てる実験結果が得られた。今年度の計画で得られた試料の着色強度が 2016 年 度に合成した試料のそれを下回る結果が得られたことから、より着色強度の高いフォトク ロミック材料の創製をめざし、フォトクロミズム発現に対する Fe の関与について調査する 必要があると考えている。

6. 研究成果の発表

2016年度に得られた結果と合わせて、Ca₈Mg(SiO₄)₄Cl₂に鉄を導入し、還元処理を行うことによってフォトクロミズムを発現させることができるということが確実となった。論文として成果をまとめているところである。

謝辞

本研究は吉岡健太君の卒業研究として行われた。

参考文献

[1] T. Mihajlovic, et al., N. Jb. Miner. Abh. 179, 265-294 (2004).

[2] M. Akiyama, et al., J. Ceram. Soc. Jpn. 119, 105-109 (2011).

[3] M. Akiyama, et al., J. Ceram. Soc. Jpn. 119, 338-341 (2011).

[4] 藤野圭、平成 27 年度神奈川工科大学卒業論文(2016).

[5] 横山和希、平成 28 年度神奈川工科大学卒業論文(2017).