

News Letter

フォトポリマー懇話会 No.110 April 2025



希土類でつなぐフォトポリマー

北海道大学大学院工学研究院 教授
長谷川 靖哉

はじめに

新しいフォトポリマーの開発は、新時代の光機能物質を創成する上で極めて重要です。我々は光機能性物質として発光性の希土類イオンに注目しています。希土類は原子番号57番から71番のランタノイド (Lanthanoid: La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) に Sc および Y を加えた元素の総称 (Rare Earth) です (図 1a)。

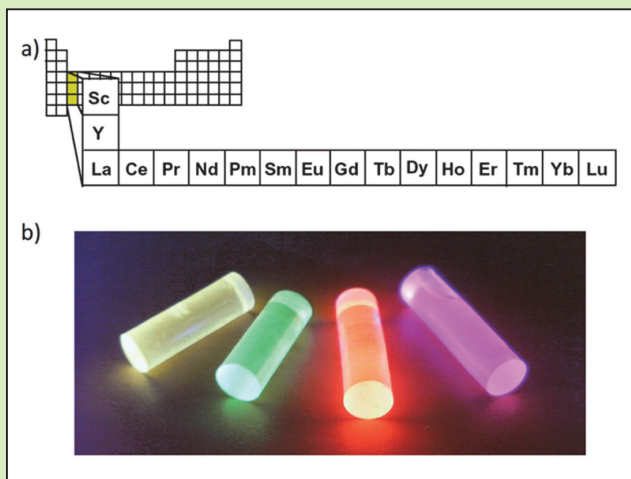


図 1 a) 周期表における希土類元素と b) プラスチックに希土類錯体を分散させた発光体

希土類イオンの多くは三価で、安定状態を形成して発光します。Eu(III) イオンは赤色発光を示し、Tb(III) イオンと Dy(III) イオンは緑色および黄色発光を示します。また、近赤外発光を示す Yb(III) イオンと Nd(III) イオンも発光性の希土類イオンとして知られています。希土類イオンは、蛍光灯や光情報通信用のシグナル増幅器およびレーザーなどに使用されています。この希土類イオンに有機分子を取り付けた希土類錯体は、紫

外光照射により美しい発光を示します (図 1b)¹⁾。

近年、希土類イオンと有機配位子を交互に連結させた配位高分子や、金属有機構造体 (MOF) の研究が活発に行われています。ここでは、近年注目されている希土類でつなぐフォトポリマー「光機能性の希土類配位高分子」を紹介します。

希土類配位高分子の歴史と化学センサー

最初の発光性 Eu(III) 配位高分子は、1991年に Yamase らによって報告されました。その後、Eu(III) 配位高分子の研究論文の報告数は、2000年以降に急激に増加します (図 2)。この増加傾向は世界的な MOF 研究報告の増加と一致しています。2000年に Yaghi は分子吸着機能を有する Zn-MOF (MOF: 金属有機フレームワーク) を発表しました。この研究が希土類 MOF 論文および希土類配位高分子の論文増大のきっかけになったと考えられます。

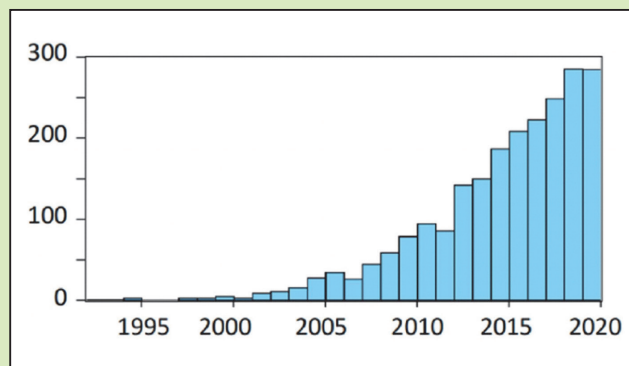


図 2 Eu(III) 配位高分子および金属有機構造体の各年における発表論文数

現時点では、さまざまな種類の発光性の希土類配位高分子や希土類 MOF が報告されています。MOF は金

属や分子を包み込む役割を果たす三次元の空洞を備えた、特徴的な構造体を提供します。このような空洞はホスト-ゲスト化学に基づいた金属イオンやガスおよび有機分子のナノスケールセンサーとして応用されます。Chandlerらは、発光性の希土類MOFを使用するCO₂ガスセンサーを報告しています。水溶性の希土類MOFを用いたAgイオンセンサーも報告されています。Rochaは発光性の希土類MOF粉末を使用して、エタノールで飽和した空気の感知特性（酒気帯びセンサー？）を発表しています。このように、希土類MOFを用いた分子および金属センサーが、現在盛んに研究されています²⁾。

物理環境センサーへの展開

我々は強発光を示す希土類配位高分子の研究を行っています。強発光させるためには、希土類イオン周りの配位設計が重要です。我々はEu(III)の熱振動を抑制する低振動型hfa配位子(hexafluoroacetylacetonate)と、発光速度増大のためのホスフィンオキシド連結配位子を組み込んだ希土類配位高分子を基本骨格としています。これらの有機分子を組み込むことにより、希土類配位高分子の発光量子効率は一躍的に高くなります³⁾。

開発された希土類配位高分子は、主鎖に複数の希土類イオンを含みます。我々は赤色発光Eu(III)と緑色発光Tb(III)を混合系したEu(III)/Tb(III)配位高分子の合成を行い、温度によって発光色が変化する現象を2013年に初めて実現しました⁴⁾。このEu(III)/Tb(III)配位高分子は、温度によって発光色が変化する物理環境センサーであり、「カメレオン発光体」と名付けられました(図3)。発光色変化はEu(III)の赤色発光バンド(λ = 615 nm)とTb(III)の緑色発光バンド(λ = 545 nm)の強度比が温度によって変化すること起因します。この研究によって、Tb(III)からEu(III)へのエネルギー移動過程に、活性化エネルギーが存在することも初めて明らかにしました。さらに、機械的刺激によって摩擦発光(トリボルミネセンス)するEu(III)/Tb(III)配位高分子⁵⁾や、酸素圧を検知する希土類配位高分子の開発にも成功しています。

希土類MOFの細孔構造を用いた化学(分子および金属イオン)センサーは、すでに多く報告されています。温度や圧力を検知する物理環境センサーは、配位高分子の新しい可能性を切り拓きます。我々の研究がきっかけとなり、現在は世界中で希土類配位高分子を用いた物理環境センサーの研究が行われています。

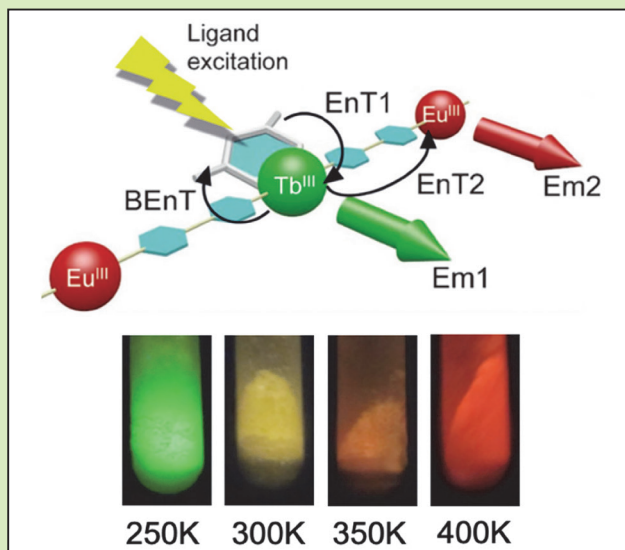


図3 カメレオン発光体のイメージ図 (Em: Emission, EnT: Energy Transfer, BEnT: Back Energy Transfer) と温度に依存した発光色変化

層変形材料への展開

希土類配位高分子の構造は、希土類イオン周りの配位立体配置によって決まります。このため、希土類配位高分子は、一般に結晶性が高くなります。つまり、得られる物質は粉末状であることが多く、有機溶媒やポリマーに分散することが困難です。希土類配位高分子をアモルファス状態とすることができれば、分子機能材料として応用の可能性が広がります。

我々は希土類配位高分子の分子骨格が構造転移する研究も進めています。図4に示す希土類配位高分子

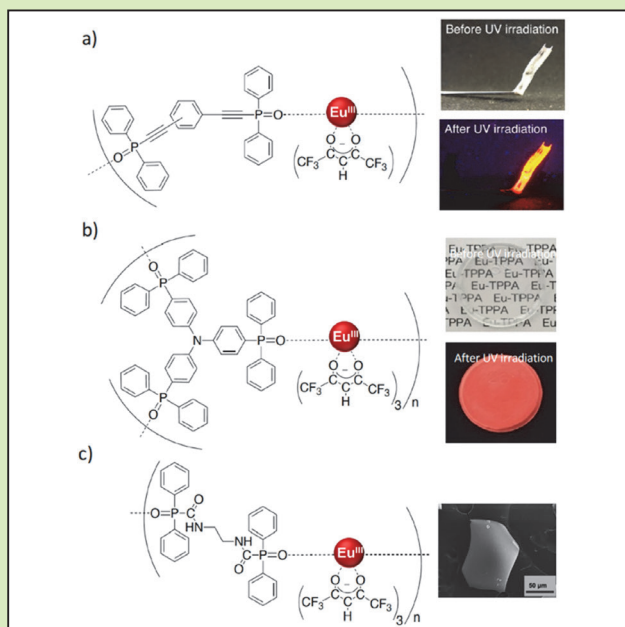


図4 アモルファスを形成する配位高分子とガラス形成画像

は、明確なガラス転移温度を有し、結晶からアモルファスガラスへの構造転移することができます⁶⁾。さらに、これらの希土類配位高分子はアクリル樹脂などのポリマーへも均一分散可能であり、フォトポリマーとして極めて興味深い材料となることが期待されます。また、我々は結晶の構造変形によって、Tb(III)とDy(III)配位高分子が連結する「フォトニック分子トレイン」の開発にも成功しています⁷⁾。構造転移する配位高分子も興味深い研究対象といえます。

最後に

配位高分子は複数の発光性希土類イオンを導入することができ、単分子では困難な光機能を発現します。このことから、希土類配位高分子は新時代のフォトポリマーといえます。

我々は次世代の三次元ディスプレイやセキュリティシステムへの展開を目指した、希土類の円偏光発光機能に関する研究も行っています⁸⁾。また、希土類錯体を含む農業フィルムも作製しています。この農業フィルムを用いた農作物育成試験では、通常の1.4倍の大きさの農作物が得られ、苗木の成長速度も加速されることが明らかになりました⁹⁾。これらの希土類錯体を含むポリマー材料も、光変換機能を有する新しいフォトポリマーです。

我々の研究だけでなく、希土類錯体や希土類配位高分子を含む発光性ポリマーの研究は、世界中で活発に行われています。これら希土類フォトポリマーの研究・開発は、今後ますます発展していくことが期待されます。

ここで紹介した希土類配位高分子の光機能研究は、当研究室スタッフの伏見公志先生、中西貴之先生、北川裕一先生、庄司 淳先生、ワンメンフィ先生、およびポスドクと学生さんの協力によって達成されました。また、多くの方に共同研究としてご協力いただきました。皆様に心より感謝申し上げます。

参考文献

- [1] Y. Hasegawa *et al.*, *NPG Asia Mater.*, **2018**, 10, 52.
- [2] Y. Hasegawa *et al.*, *RSC Adv.* **2015**, 5, 338.
- [3] Y. Hirai and Y. Hasegawa *et al.*, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2016**, 55, 12059.
- [4] K. Miyata, and Y. Hasegawa *et al.*, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2013**, 52, 6413.
- [5] Y. Hirai and Y. Hasegawa *et al.*, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2017**, 56, 7171.
- [6] J. Hayashi and Y. Hasegawa *et al.*, *Coord. Chem. Rev.*, **2022**, 467, 214607.
- [7] P. P. Ferreira da Rosa and Hasegawa *et al.*, *Nature Commun.*, **2022**, 13, 3660.
- [8] M. Tsurui, and Y. Hasegawa *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2024**, e202405584.
- [9] S. Shoji, and Y. Hasegawa *et al.*, *Sci. Rep.* **2022**, 12, 17155.

【研究室紹介】

大阪公立大学 大学院工学研究科 化学バイオ工学分野 免疫工学研究室

准教授 弓場 英司

1. はじめに

2022年4月、それぞれ140年程度の歴史を有する2つの大規模公立大学、大阪市立大学と大阪府立大学が統合し、大阪公立大学が誕生しました。学生数では国公立大学の中で第3位であり、統合により広がった学問領域に基づき、多様な教育研究が展開されています。著者は2024年3月まで、堺市にメインキャンパスを構える大阪府立大学を前身とする工学研究科・応用化学分野に所属していましたが、2024年4月に大阪市立大学を前身とする工学研究科・化学バイオ工学

分野に学内で異動し、独立研究室を主宰することになりました¹⁾。私たちの研究室では、高分子化学や脂質化学に基づき、生体内で機能発現するバイオマテリアルの開発と、免疫応答制御技術への展開を進めています。本稿では、がん免疫を活性化して治療作用を示す機能性リポソームを中心に紹介します。

2. がん免疫を活性化するための機能性材料の設計

免疫は、外部から侵入してきた細菌やウイルスなど

の異物を認識して排除・防御する機構です。この機構を、体内で発生したがん細胞の排除に活用するのが、がん免疫療法です。2010年代以降、樹状細胞ワクチン、免疫チェックポイント阻害剤、キメラ抗原受容体遺伝子改変T細胞（CAR-T）を含め、さまざまな治療技術が実用化されてきました。一方で、これまで開発されたいずれの技術も、不十分な免疫応答、一部の患者にしか治療作用が見られないなど、課題を抱えており、がんに対する免疫応答を効果的に誘導するための技術が求められています²⁾。

がん免疫療法の成功には、細胞傷害性T細胞（CTL）を中心とした細胞性免疫の誘導が重要ですが、多くのがん患者では、がん特異的なCTLが誘導されていない、もしくは誘導されていたとしても腫瘍組織内が免疫応答を抑制する環境になっており、有効ながん治療を示すにはいたっていないと考えられています^{3, 4)}。そこで、がん特異的なCTLを誘導するとともに、腫瘍組織内の免疫抑制環境を改善するための技術開発が求められています。

抗原特異的な免疫誘導を実現するには、マクロファージや樹状細胞などの抗原提示細胞に、がんの目印となる抗原を取り込ませる必要があります。抗原提示細胞に食作用（エンドサイトーシス）によって取り込まれたがん抗原は、エンドソームから消化酵素を多数含んだ酸性小胞であるリソソームへと移行し分解されます。細胞性免疫を誘導させるには、エンドソーム・リソソームから抗原を脱出させ、細胞の内部（サイトゾル）へと運搬する必要があります⁵⁾。筆者らは、エンドソーム・リソソームの内部が酸性であることに着目して、酸性pHに反応して親水性から疎水性へと変化する機能性高分子を設計しました。具体的には、ポリグリシドールや多糖を高分子主鎖とし、側鎖に疎水性スペーサーを介してカルボキシ基を導入したpH応答性高分子を開発しました⁶⁾。カルボキシ基に隣接する疎水性スペーサーの構造を調節することで、エンドソーム・リソソーム内に相当するpH 5-6.5程度にpKaを有するポリカルボン酸誘導体を得ることができます。このようなpH応答性高分子を、長鎖アルキル基を介してリポソーム膜に修飾すると、酸性環境で膜融合性を示す機能性リポソームが得られます⁷⁾。このリポソームにモデル抗原タンパク質を封入し、樹状細胞株に取り込ませると、リポソームがエンドソーム膜と融合し、封入していたモデル抗原タンパク質がサイトゾルへと運搬されることがわかりました。さらに、本リポソームをマウスに皮下投与したところ、抗原特異的な細胞性免疫が誘導され、モデル抗原を発現したがん細胞が選択的に殺傷され、担がんモデルマウスの腫瘍が縮退しました⁸⁾。

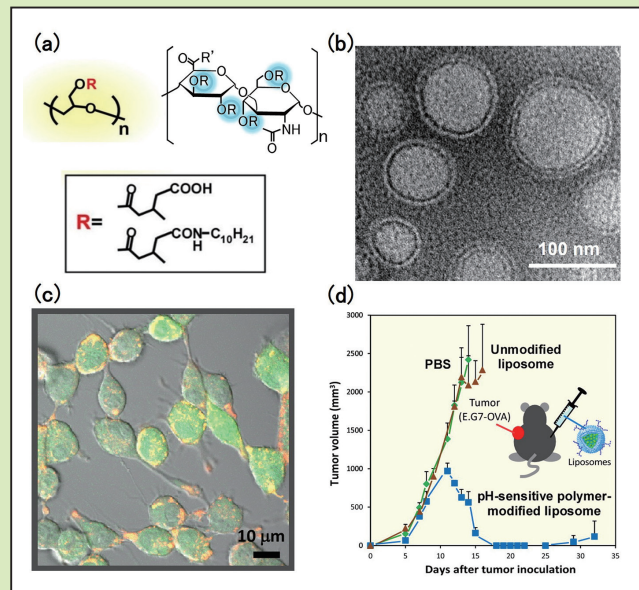


図1 (a) 代表的なpH応答性高分子の化学構造式。pH応答性高分子修飾リポソームの透過型電子顕微鏡写真 (b)、モデル抗原の細胞内送達 (c) とがん免疫の誘導 (d)

免疫誘導機能のさらなる向上には、免疫細胞を成熟化・活性化することが求められます。免疫細胞が有するパターン認識受容体に対するリガンド分子をリポソームに組み込むことで、これを実現することができます。たとえば、免疫細胞の細胞膜に存在するToll様受容体（TLR）4に認識されるモノホスホリルリポドAを脂質膜に組み込むと、より強力な抗腫瘍免疫応答を誘導できます⁹⁾。モノホスホリルリポドAはコストが高いため、より安価な材料で置き換える研究がなされています。たとえば、化学合成可能なカチオン性脂質をリポソーム膜に組み込むと、免疫細胞へのアフィニティが高まるとともに、免疫細胞を活性化できることが知られています¹⁰⁾。実際、ポリグリシドール誘導体を修飾したリポソームの構成脂質にカチオン性脂質を添加すると、その添加量が増えるとともに樹状細胞株へのリポソームの取り込みが増加し、細胞からの炎症性サイトカインの産生量を高められることがわかりました⁹⁾。担がんマウスにおけるがん治療効果の面でも、モノホスホリルリポドAを組み込んだリポソームとカチオン性脂質を組み込んだリポソームは、同等のがん成長抑制効果を示したことから、カチオン性脂質がモノホスホリルリポドAの代替材料となることが示唆されました。

リポソームはエンドサイトーシスによって細胞内に取り込まれるため、細胞膜表面に存在するパターン認識受容体以外に、細胞内に存在する受容体も標的になります。たとえばエンドソーム内腔に存在するTLR9は、CpG DNAを認識して免疫細胞の活性化を引き起こします。一方、CpG DNAの細胞内への取り込みは、

一般的に抑制されています。そこで、CpG DNAをポリグリシドール誘導体修飾リポソームに搭載し、細胞内への送達を検討しました。ポリグリシドール誘導体はカルボキシ基によってアニオン性、CpG DNAもアニオン性ですので、単純に混合しただけでは搭載効率は高くありません。そこで、カチオン性脂質をリポソーム膜に組み込んで、静電相互作用によるCpG DNA搭載効率の向上を検討しました。実際、カチオン性脂質の組み込みによってCpG DNAの搭載効率が有意に増加しました。さらに、得られたリポソームの表面電位（ ζ 電位）を測定すると、カチオン性脂質を組み込んでいない場合に比べて、強く負に帯電した表面をもつことがわかりました¹¹⁾。これは、カチオン性脂質を組み込むことによって、リポソーム表面にCpG DNAが結合するだけでなく、カルボキシ基をもったポリグリシドール誘導体が多数吸着することで、リポソーム表面の負電荷密度が向上したことを示唆しています。両者を組み込んだリポソームは、樹状細胞からのIL-12などの炎症性サイトカインの産生を促進するとともに、マウスに投与後の細胞性免疫応答を向上させました¹¹⁾。

ポリグリシドールのように水酸基をもち、より生体適合性の高い材料として、多糖が挙げられます。多糖にはさまざまな生理活性や細胞とのアフィニティを持つものが存在するため、主鎖である多糖の機能と、水酸基に導入したカルボキシ基ユニットの両方の機能を活用した多機能性材料への展開が期待されます。 β 1,3-グルカン認識するDectin-1は、その認識によって免疫細胞の成熟化を促すことが知られています。そこで、直鎖 β 1,3-グルカンであるカードランを3-メチルグルタル酸エステル化することで、多糖主鎖が有する免疫賦活作用と、pH応答特性をあわせもつ多糖誘導体(MGlu-Curd)を合成しました¹²⁾。MGlu-Curdは高分子単体、およびリポソームへの修飾体のいずれでも樹状細胞株を強く活性化させました¹²⁾。一方で、多糖誘導体のリポソームへの修飾効率は約30%程度であったことから、カチオン性脂質をリポソーム膜に組み込むことで、その修飾効率の向上を目指しました¹³⁾。カチオン性脂質を約10 mol%リポソーム構成脂質として導入すると、MGlu-Curdの修飾効率はほぼ100%となり、リポソーム表面も強く負に帯電していました。このリポソームを樹状細胞株に添加したところ、カチオン性脂質を含まないリポソームに比べて、サイトカインの産生量が約100倍増加しました¹³⁾。このように、多糖誘導体のリポソーム表面密度を高めることで、その免疫賦活作用を劇的に向上させることがわかりました。リポソームを腫瘍内に投与すると、腫瘍が縮退するだけでなく、腫瘍組織内の免疫細胞の分布が変化し、腫瘍免疫を活性化するマクロファージが増加するとともに、がん細胞を直接攻撃す

るCD8陽性T細胞が増加していたことから、腫瘍組織内の免疫環境が変化し、同時に細胞性免疫が誘導されることで、強力ながん治療効果を誘導できることがわかりました¹³⁾。

3. おわりに・今後の展望

当研究室では高分子や脂質を基盤として、がん免疫を活性化するための機能性材料の開発を精力的に進めてきました。一方、免疫が暴走すると、アレルギーが引き起こされたり、本来異物を認識するはずの免疫系が、自己を誤って非自己と認識してしまう自己免疫疾患の誘発につながります。現在は、がん免疫の誘導に加えて、免疫の暴走、具体的には炎症反応を抑制するための機能性材料の設計についても研究を進めています。免疫の活性化と、暴走した免疫の調節・抑制を制御するための材料設計指針を明らかにすることができれば、免疫に関わるあらゆる疾患の治療につながる可能性があります。このような研究を進めることによって、材料科学に立脚した免疫工学システムと、新規医療技術の開発につながると期待されます。このような研究にご関心のある方は、ぜひ当研究室にお立ち寄りいただければと思います。



図2 現在の研究室メンバー

参考文献

- 1) 研究室 HP <https://www.omu.ac.jp/eng/yubalab/>
- 2) L. A. Emens, P. J. Romero, A. C. Anderson, *et al.*, *J. Immunother. Cancer*, **12**, e009063 (2024).
- 3) D. B. Johnson, C. A. Nebhan, J. J. Moslehi *et al.*, *Nat. Rev. Clin. Oncol.*, **19**, 254 (2022).
- 4) T. Tang, X. Huang, G. Zhang *et al.*, *Sig. Transduct. Target Ther.*, **6**, 72 (2021).
- 5) I. Mellman, R. M. Steinman, *Cell*, **106**, 255 (2001).
- 6) E. Yuba, *Polym. J.*, **48**, 761 (2016).

- 7) E. Yuba, C. Kojima, A. Harada, Tana, S. Watarai, K. Kono, *Biomaterials*, **31**, 943 (2010).
- 8) E. Yuba, A. Harada, Y. Sakanishi, S. Watarai, K. Kono, *Biomaterials*, **34**, 3042 (2013).
- 9) Y. Yoshizaki, E. Yuba, N. Sakaguchi, K. Koiwai, A. Harada, K. Kono, *Biomaterials*, **35**, 8186 (2014).
- 10) K. Smith Korsholm, E. M. Agger, C. Foged, D. Christensen, J. Dietrich, C. S. Andersen, C. Geisler, P. Andersen, *Immunology*, **121**, 216 (2007).
- 11) Y. Yoshizaki, E. Yuba, N. Sakaguchi, K. Koiwai, A. Harada, K. Kono, *Biomaterials*, **141**, 272 (2017).
- 12) E. Yuba, A. Yamaguchi, Y. Yoshizaki, A. Harada, K. Kono, *Biomaterials*, **120**, 32 (2017).
- 13) E. Yuba, Y. Kado, N. Kasho, A. Harada, *J. Control. Release*, **362**, 767 (2023).

【新製品・新技術紹介】

木材・プラスチックを燃えなくする新しいホウ酸塩系難燃剤について

金沢工業大学 バイオ・化学部 環境・応用化学科 教授 露本 伊佐男

1. はじめに

近年、新しい建設材料として不燃木材が注目されている。不燃木材は強力な炎を当てても焦げるだけで着火せず、炎を離せば火が残らない。商業施設や集合住宅などでは、建築基準法の内装制限で不燃材料（条件によっては準不燃材料）を使うことが定められており、木材を内装に使うには不燃木材、準不燃木材の使用が必須となる。木材を内装に使用すると、独特の温かい雰囲気が演出できることから、ここ数年、不燃木材、準不燃木材の需要が急速に伸びている。我々の研究グループでは不燃木材の開発研究を進めてきた¹⁾。筆者は無機材料化学を専門とするが、ホウ酸塩を高濃度化かつ非晶質化し、木材に含浸させることで木材の不燃化に成功したのが2000年頃である。その後、ホウ酸塩などに改良を加えつつ、プラスチック類の難燃剤としても用途展開を図った。本稿では我々が開発した不燃木材、およびプラスチック用の新しい難燃剤について紹介する。

2. 新しい高濃度ホウ酸ナトリウム水溶液

ホウ酸、およびホウ酸塩が木材に対して難燃効果を与えることは古くから知られていた。しかし、20℃で水100gに溶解するホウ酸、ホウ砂（四ホウ酸ナトリウム十水和物）の量は約4gに過ぎず、その水溶液を木材に含浸したところで付与できる難燃性は小さかった。含浸と乾燥を繰り返して木材内部に多めのホウ酸、ホウ砂を導入することもできたが、工程上不利であった。ホウ酸ナトリウムの高濃度化の研究に着手したとき、さすがにもうやり尽くされているだろうと考え、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ の相図を見ながら高濃度となる

領域を実験で探索したのであるが、意外にも非晶質塩が析出する組成範囲で相図に載っていない高濃度水溶液が存在することがわかった²⁾。Na/B比0.22~0.27でBに関する質量モル濃度が20℃で5.2 mol/kg、80℃に加温すると24.1 mol/kgの水溶液を安定に調製することができたのである。20℃の5.2 mol/kgの水溶液をラマン分光法やAPCI-MS（大気圧化学イオン化質量分析）法などで分析した結果、ホウ酸水溶液やホウ砂水溶液、およびこれらの混合水溶液とは異なるスペクトルを示し、陰イオン中にホウ素を9~12個含むポリホウ酸イオンを中心に溶解していることがわかった（図1）。我々はこれをポリホウ酸ナトリウムと呼ぶことにした。水溶液を乾固したときの析出物は非晶質である。後述するが、非晶質となる点も難燃性能の上で有利に働く。このポリホウ酸ナトリウム水溶液はソウファ（SOUFA）、ポロンファイン、ファイアレスなどの商品名で現在市販され、木材、木質材料、紙、綿などの難燃化に利用されている。

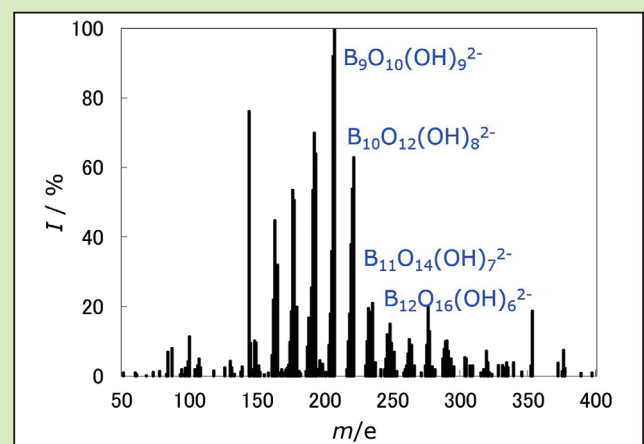


図1 ポリホウ酸ナトリウム水溶液のAPCI-MSスペクトル。

3. 不燃木材の開発に成功

高濃度ホウ酸ナトリウム水溶液を木材に約 1 MPa で加圧含浸することで、木材を国土交通省の不燃材料認定レベルまで不燃化することができる。中でも針葉樹で比重の軽いスギ材の不燃化が容易であり、比重が元の 1.5～2.0 倍程度になるようにポリホウ酸ナトリウムを導入すると不燃認定レベルになる^{3, 4)}。木材同士を接着剤で貼り合わせた集成材の不燃化にも国内で初めて成功している。不燃認定を受けたスギ集成材（認定番号 NM-1716）は、加賀木材から「もえんげん」の商品名で市販され、多くの商業施設の内装に活用されている（図 2）。



図 2 不燃集成材を使用した例（金沢駅西口シェルターの軒天）。参考 加賀木材㈱ホームページ <https://kagamoku.com/works/> より

4. 燃えなくなるメカニズム

ポリホウ酸ナトリウム水溶液を加熱して乾固すると、残渣は粉末ではなく発泡体となる。外観は発泡スチロールと同様である。これは析出物が結晶質ではなく非晶質で、粉末化せずに膜を張る性質（造膜性）を有するからである。水蒸気を発泡剤として膨らみ、無機物の発泡体の形状になる。木材に含浸したあとも、木材の繊維上に付着したポリホウ酸ナトリウムが繊維を包み込む形で発泡体を形成しているものと考えられる（図 3）。発泡体で覆われた木材は酸素のない状態で加熱されるため、炭化が進行し炭化層を形成する。発泡体層と炭化層の両方が木材内部を酸素と熱から遮断し、燃焼を防ぐというメカニズムである。実際、コーンカロリメータ試験で 50 kW/m² の放射熱を当てた厚さ 16 mm のスギ材は、上半分だけが炭化し、下半分は無垢の木目に変化せずに残っていた（図 4）。不燃木材には不燃性能とともに、高い断熱性能もあることがわかる。



図 3 ポリホウ酸ナトリウムを含浸した木材の難燃メカニズム。

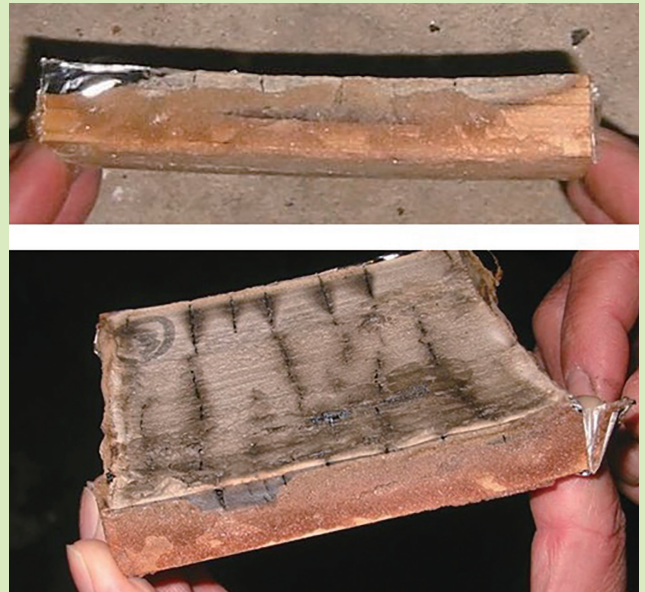


図 4 不燃集成材（16 mm 厚）のコーンカロリメータ試験後の断面。上半分のみ炭化し、下半分が無垢のまま残る。

5. 難燃塗布剤の開発

— 硬質ウレタンフォームに著効

ポリホウ酸ナトリウム水溶液は木材、紙、綿などセルロース系材料に高い難燃性能をもつ。木材の処理には加圧含浸が必要だが、紙、綿などには常圧含浸で高い難燃効果がある。次のステップとして、プラスチックなどに塗るだけで、難燃性能を付与する難燃塗布剤の開発を考えた。ポリホウ酸ナトリウムを塗膜化するためのバインダーの探索を行っていたところ、デンプンがセルロースと同じ化学式であることに気づき、デンプンと混合して塗膜化してみたところ、高い難燃性を付与できることを見出した⁵⁾。さまざまな樹脂を試したが、硬質ウレタンフォームに著効があることがわかった。20 cm×20 cm×1 cm の硬質ウレタンフォームの片面に塗布したところ、塗布面をガスバーナーで 12 分加熱しても貫通せず、反対側の温度は 80～110℃ に留まっていた（図 5）。この塗布剤は、熱硬化性で断熱性能を有するタイプの樹脂に難燃効果が高いといえる。

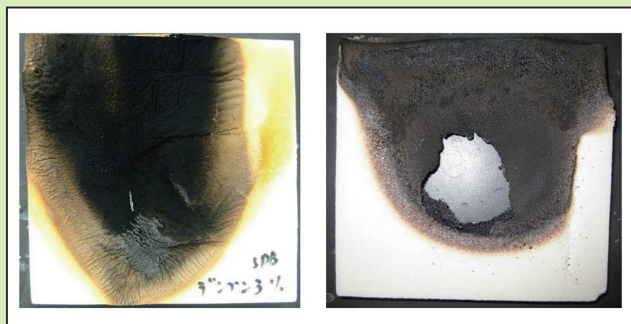


図5 難燃処理した硬質ウレタンフォームをガスバーナーで12分加熱した後の外観。ポリホウ酸ナトリウム水溶液にデンプンを加えたものを塗布した試料(左)は炭化するだけで貫通せず、ポリホウ酸ナトリウム水溶液だけを塗布した試料(右)は燃えにくいものの貫通した。

6. 溶融混練によるプラスチックの難燃化

ポリホウ酸ナトリウム水溶液を乾燥して得た非晶質ホウ酸塩を、さまざまな樹脂に溶融混練したところ、EVA(エチレン・ポリ酢酸ビニル共重合体)、PC(ポリカーボネート)に難燃効果が高く、自己消火するレベルにまで達した。一方、汎用的なPP(ポリプロピレン)やLDPE(低密度ポリエチレン)には、難燃効果は低かった。非晶質ホウ酸塩は親水性が高いため、親水基を持つ樹脂には分散性が良いが、疎水性の樹脂の場合は分散性に難があるためだと考えている。

7. 非晶質ケイ酸ナトリウムの難燃性能

非晶質ホウ酸塩をEVAに混練すると、高い難燃性を示すことにヒントを得て、非晶質ケイ酸ナトリウムを新しい難燃剤として検討することにした。ケイ酸ナトリウムには結晶質となる組成と非晶質となる組成があり、それぞれの難燃性能を比較したところ、興味深い知見を得た⁶⁾。結晶質には市販の $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 結晶を粉砕したもの、非晶質には水ガラスの乾固物を用いた。非晶質のケイ酸ナトリウムを33%以上混練することで、自己消火する試料を調製することができた(図6)。一方、結晶質の $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ を混練したものは全焼した。非晶質のもつ造膜性により、ケイ酸ナトリウムの発泡層ができて、樹脂内部を酸素と熱から保護しているものと考えられる。

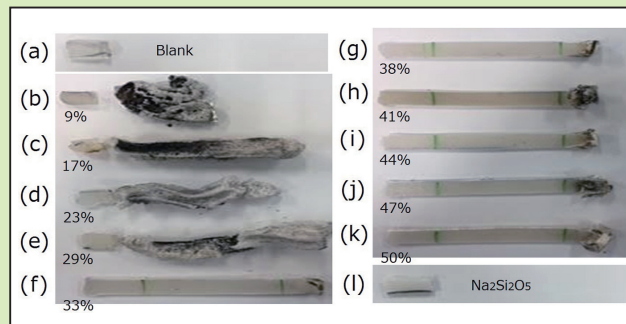


図6 非晶質ケイ酸ナトリウムを33%溶融混練したEVAのUL-94HB試験後の外観。33%以上混練した試料が発泡で自己消火した。

8. おわりに

我々が開発した、高濃度のポリホウ酸ナトリウム水溶液をベースとした、難燃技術について紹介した。不燃木材やその含浸用の難燃剤など、すでに普及しているものも多い。現在、木材含浸用、塗布用、溶融混練用のそれぞれについて、さらに新しい物質をベースとしたものを開発中である。これらについては、近いうちに報告できるものと思う。

参考文献

- 1) 露本伊佐男、難燃剤・難燃化材料の最前線、シーエムシー出版、第3編11章、第4編6章(2015)。
- 2) I. Tsuyumoto, T. Oshio, K. Katayama, *Inorg. Chem. Commun.*, **10** [1], 20 (2007)。
- 3) 露本伊佐男、尾塩友和、材料(日本材料学会学術論文誌), **56** [5], 472 (2007)。
- 4) I. Tsuyumoto, T. Oshio, *J. Wood Chem. Technol.*, **29** [4], 277-285 (2009)。
- 5) I. Tsuyumoto, Y. Miura, M. Nirei, S. Ikurumi, T. Kumagai, *J. Mater. Sci.*, **46** [16], 5371 (2011)。
- 6) I. Tsuyumoto, *Polym. Bull.*, **75** [11], 4967 (2018)。



【参加登録】

第42回国際フォトポリマーコンファレンス
リソグラフィー、ナノテクノロジー、フォトテクノロジー
—材料とプロセスの最前線—

第42回国際フォトポリマーコンファレンスを下記
の要領で開催いたします。フォトポリマーに関心をお
持ちの方々には是非、ご参加下さい。

会期 2025年6月24日(火)～27日(金)
会場 アクリエ姫路 (JR姫路駅下車徒歩15分)
兵庫県姫路市神屋町143-2
主催 フォトポリマー学会 (SPST)
協賛 フォトポリマー懇話会、日本化学会、高分子学
会、応用物理学会 (予定を含む)
※詳細は以下の学会ホームページのURLにてご案内
しています。

[https://www.spst-photopolymer.org/icpst-photopolymer-
conference/](https://www.spst-photopolymer.org/icpst-photopolymer-conference/)

講演内容 フォトポリマーに関する科学と技術の研究
報告

- A. 英語シンポジウム
 - A0. Plenary Talk
 - A1. Next Generation Lithography, EB Lithography and
Nanotechnology
 - A2. Nanobiotechnology
 - A3. Directed Self Assembly (DSA)
 - A4. Computational / Analytical Approach for Lithography Processes
 - A5. EUV Lithography
 - A6. Nanoimprint
 - A7. 193 nm Lithography Extension
 - A8. Photopolymers in 3-D Printing/ Additive Manufacturing
 - A9. Strategies and Materials for Advanced Packaging,
Next Generation MEMS, and Flexible Devices
 - A10. Chemistry for Advanced Photopolymer Science
 - A11. Organic and Hybrid Materials for Photovoltaic and
Optoelectronic Devices
 - A12. Fundamentals and Applications of Biomimetics
Materials and Processes
 - A13. Polyimides and High Thermally Stable Resins
 - A14. General Scopes of Photopolymer Science and Technology
- P. Panel Symposium
- B. 日本語シンポジウム
 - B1. ポリイミド及び高温耐熱樹脂—機能化と応用
A13と併設開催 (英語発表を希望の場合A13に申
し込みをお願いします。)

- B2. プラズマ光化学と高分子表面機能化
- B3. 一般講演 :
 - (1) 光物質化学の基礎 (光物理過程、光化学反応など)
 - (2) 光機能素子材料 (分子メモリー、情報記録材
料、液晶など)
 - (3) 光・レーザー・電子線を活用する合成・重合・
パターンニング
 - (4) フォトファブリケーション (光成型プロセス、
リソグラフィ)
 - (5) レジスト除去、エッチング、洗浄
 - (6) 装置 (光源、照射装置、計測、プロセスなど)

※初日の6月24日の午後に新たな試みとして、当フォ
トポリマー学会とフォトポリマー懇話会と合同で、
フォトポリマー分野の人材育成を目的に、Tutorialを
開催いたします。言語は英語と日本語の併用です。詳
細は学会ホームページに掲載予定です。

今回のTutorialについては、ICPST-42の参加登録者
およびフォトポリマー懇話会の会員は無料で参加いた
だけます。

なお、フォトポリマー懇話会との共催のTutorialに
ついて、フォトポリマー懇話会法人会員で対面参加の
場合は1社2名まで、また、フォトポリマー懇話会法
人会員でオンライン参加の場合は人数制限なしで無料
参加が可能です。

参加費 (2025年度の学会会費に充当)

	5月31日以前	6月1日以降
一般	65,000円	80,000円
学生	10,000円	15,000円
懇親会	5,000円	5,000円

参加登録方法 大会ホームページ
([https://www.spst-photopolymer.org/icpst-photopolymer-
conference/](https://www.spst-photopolymer.org/icpst-photopolymer-conference/)) Presentation Information Submission /
Registration for ICPSTからお申し込みください。

第42回国際フォトポリマーコンファレンス事務局
〒564-8680 大阪府吹田市山手町3-3-35
関西大学 化学生命工学部 工藤 宏人
Tel : 06-6368-1977 Fax : 06-6368-1977
E-mail : office@spst-photopolymer.org

会告



令和7年度総会ご案内

下記の通り令和7年度フォトポリマー懇話会総会を開催します。ご出席いただきたくお願いいたします。

日時：2025年4月24日(木) 13時から

会場：オンライン開催 (Zoom)

議事：

1. 令和6年度事業報告承認の件
2. 令和6年度収支決算および年度末貸借対照表承認の件
3. 令和7年度事業計画案および予算案承認の件
4. その他

第263回講演会

日時：2025年4月24日(木) 13時30分から

会場：オンライン開催 (Zoom)

タイトル：『次世代リソグラフィ技術の展開』

プログラム：

- 1) EUVリソグラフィの現状と課題
兵庫県立大学 渡邊健夫 氏
 - 2) EUVレジスト材料の反応機構、高性能化とメタルレジスト材料の性能評価
量子科学技術研究開発機構
山本洋揮 氏
 - 3) 半導体産業の歴史と半導体用
フォトレジストの開発
大阪公立大学 堀邊英夫 氏
- 参加費：会員：無料 (人数制限なし)
非会員：3,000円、学生：2,000円

申込方法：

4月17日(木)までに、当会ホームページ (<http://www.tapj.jp>) のメールフォームにて送信してください。

なお、テキストはダウンロード方式とします。

第264回講演会

日時：2025年6月12日(木) 13時から

会場：オンライン開催 (Zoom)

タイトル：『ナノインプリント技術の新展開』

プログラム：

- 1) ナノインプリントによるAR/VR用
光導波路作製への応用
大阪公立大学 平井義彦 氏
 - 2) ワーキングスタンプ作製用
UVナノインプリント樹脂
東洋合成工業(株) 大幸武司 氏
 - 3) UV-NILプロセス技術の開発：シリコン
フォトニクスからARグラスまで
東京科学大学 雨宮智宏 氏
 - 4) 半導体用UVナノインプリント
リソグラフィ用レジスト
キヤノン(株) 伊藤俊樹 氏
- 参加費：会員：無料 (人数制限なし)
非会員：3,000円、学生：2,000円

申込方法：

6月5日(木)までに、当会ホームページ (<http://www.tapj.jp>) のメールフォームにて送信してください。

なお、テキストはダウンロード方式とします。

■編集者 小関健一

■発行人 堀邊英夫

■発行所 フォトポリマー懇話会事務局 〒162-8601 東京都新宿区神楽坂1-3
東京理科大学 理学部第二部化学科内
URL：<http://www.tapj.jp/>

2025年4月1日発行