〔生物応用化学科(工業化学科)〕

〔区分A〕

Detection of Gaseous Hydrogen Peroxide Using Planar-Type Amperometric Cell at Room Temperature

Shigeki KUWATA* 1, Yoshihiko SADAOKA* 2

* ¹Department of Industrial Chemistry, Niihama National College of Technology, * ²Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Ehime University Sensors and Actuators, B65, 325-6,(2000)

An amperometric cell using two comb-type electrodes was examined for detection of gaseous hydrogen peroxide in air at room temperature. The planar-type sensor element was composed of the following cell:(cathode)Au/Nafion/Pt(anode). The cell current was found to increased lineary with an increase in concentration of hydrogen peroxide at external applied voltage of 0.5 V (below the decomposition voltage of water). It was also found that the cell could respond sensitively with a fast response to gaseous hydrogen peroxide.

Solubilization of Homologous ω-Phenylalkanols into Gel and Liquid-Crystalline Liposome Membranes of Dipalmitoylphosphatidylcholine

Hideo Kawamura^{* 1}, Masahiro Manabe^{* 1}, Kohhei Yuyama^{* 2}, Hajime Katsu-ura^{* 1}, and Masaki Shiomi^{* 1}

* ¹Department of Applied Chemistry and Biotechnology, * ²Advanced Production Engineering Course Journal of Solution Chemistry, Vol. 28, No. 11, pp1239 - 1247, (1999)

The gel-to-liquid-crystalline phase transition temperature T_m of dipalmitoylphosphatidylcholine (DPPC) liposome membrane was measured in the presence of homologous ω -phenylalkanols (phenol to 8-phenyl-1-octanol). The decrease in T_m induced by the alkanols allowed us, by the van't Hoff equation for freezing-point depression, to estimate two partition coefficients of each alkanol: gel membrane / bulk water K_x ^g and liquid-crystalline membrane / bulk water K_x ^l. Shorter alkyl chain alkanols were solubilized only in the liquid-crystalline membrane, i.e., K_x ^g = 0, whereas longer-chain alkanols were solubilized not only in the liquid-crystalline membrane but also in the gel membrane. The former result suggests that the fraction of liquid-crystalline phase in the liposome membrane is 0.83 at T_m . From the latter result, the values of the free energy changes of transfer of the alkanol molecules from bulk water to liposome membrane were estimated to be -3.46 kJ-mol⁻¹(liquid-crystalline membrane) and -3.85 kJ-mol⁻¹ (gel membrane) per CH₂ group in the alkanol molecules.

Oxide Ionic Conductivity of Apatite Type Nd_{9.33}(SiO₄)₆O₂ Single Crystal

Susumu NAKAYAMA^{* 1}, Masatomi SAKAMOTO^{* 2}, Mikio HIGHCHI^{* 3}, Kohei KODAIRA^{* 3}, Mineo SATO^{* 4}, Shinichi KAKITA^{* 5}, Toshihisa SUZUKI^{* 5} and Katsuhiko ITOH^{* 5}

* ¹Department of Applied Chemistry and Biotechnology Niihama National College of Technology, *
²Faculty of Science Yamagata University, * ³Graduate School of Engineering Hokkaido University,
* ⁴Faculty of Engineering Niigata University and * ⁵Daiichi Kigenso Kagaku Kogyo Co. Ltd.
Journal of the European Ceramic Society, Vol.19 (1999), p.507-510.

Single crystal of hexagonal apatite type $Nd_{9.33}(SiO_4)_6O_2$ which is an oxide ionic conductor was prepared by the FZ method and an anisotropy of its conductivity was investigated. The conductivity of a parallel component to a c-axis ($2.1x10^{-8}$ S cm⁻¹ at 30) was higher about one order of magnitude, compared with that of perpendicular component.

Potentiometric CO₂ Gas Sensor Prepared From Lithium Ionic Conductors

Susumu NAKAYAMA* 1, Taro ASAHI* 2, Shigeki KUWATA* 1, Shinji IMAI* 3 and Masatomi SAKAMOTO* 4

^{* 1}Department of Applied Chemistry and Biotechnology Niihama National College of Technology,
^{* 2}Department of Materials Engineering Niihama National College of Technology,
^{* 3}Sharp Takaya Electronics Industry Co. Ltd. and
^{* 4}Faculty of Science Yamagata University
Journal of the Ceramic Society of Japan, Vol.107 (1999), p.587-590.

The properties of five kinds of lithium ionic conductors, $LiLaSiO_4$, $LiNdSiO_4$, $LiSmSiO_4$, $Li_2Zr(PO_4)_2$ and $LiAISi_2O_6$, as solid electrolytes were investigated by designing the solid electrochemical cells such as (-) air, Pt | lithium ionic conductor | Au, Li_2CO_3 , CO_2 , O_2 (+), for the CO_2 gas sensor. The electromotive force, EMF, of these sensors increased linearly with an increase in the logarithmic value of carbon dioxide partial pressure, in accordance with Nernst's law. It was suggested from the slope of Nernst's equation that the two-electron reaction associated with carbon dioxide molecule takes place at the detection electrode above 400 . The 90% response times of EMF for all these sensors for an increase in CO_2 concentration were within 2 min at 450 .

Effect of La₂O₃ addition on thermal-stability of Y-TZP

Susumu NAKAYAMA* 1, Shinji IMAI* 2 and Masatomi SAKAMOTO* 3

^{* 1}Department of Applied Chemistry and Biotechnology Niihama National College of Technology,

* ²Sharp Takaya Electronics Industry Co. Ltd. and * ³Faculty of Science Yamagata University Journal of Materials Science Letters, Vol.18 (1999), p.1339-1342.

Mechanical properties of Y_2O_3 -doped tetragonal zirconia polycrystals (Y-TZP) have been examined by adding various amounts of La_2O_3 . When $0.3 - 0.5 \text{ mol}\% La_2O_3$ was added, the three-points bending strength of Y-TZP at room temperature did not change even after the autoclave test at 250C for 50h. Also the modulus of elasticity was little affected by the addition of La_2O_3 in the range of room temperature to 1000 .

Growth of apptite-type neodymium silicate single crystals by the floating-zone method Mikio HIGUCHI^{* 1}, Kohei KODAIRA^{* 1} and Susumu NAKAYAMA^{* 2}

* ¹Graduate School of Engineering Hokkaido University and * ²Department of Applied Chemistry and Biotechnology Niihama National College of Technology

Journal of Crystal Growth, Vol.207 (1999), p.298-302.

Apatite-type neodymium silicate single crystals, which show high oxide ionic conductivity, were successfully grown by the floating-zone method. At a growth rate of 5 mm / h, numerous tiny bubbles were easily incorporated into the crystal, whereas those grown at 2 mm / h contained no bubbles. The crystals were found to have sufficient quality for electrical measurements, that is, no low-angle grain boundaries nor twin structures were observed by polarizing microscopy.

lonic conductivities of apatite type $Nd_x(SiO_4)_6O_{1.5X-12}$ (X=9.20 and 9.33) single crystals Susumu NAKAYAMA^{* 1}, Masatomi SAKAMOTO^{* 2}, Mikio HIGUCHI^{* 3} and Kohei KODAIRA^{* 3} ^{* 1}Department of Applied Chemistry and Biotechnology Niihama National College of Technology,

 * ^2Faculty of Science Yamagata University and * ^3Graduate School of Engineering Hokkaido University

Journal of Materials Science Letters, Vol.19 (2000), p.91-93.

Apatite type $Nd_{X}(SiO_{4})_{6}O_{1.5X-12}$ (X = 9.20 and 9.33) single crystals which is an oxide ionic conductor were prepared by the FZ method and an anisotropy of its conductivity was investigated. The conductivity of a parallel component to a c-axis (-value) was higher about one order of magnitude, compared with that of perpendicular component for the of $Nd_{9.20}(SiO_{4})_{6}O_{1.8}$ and $Nd_{9.33}(SiO_{4})_{6}O_{2.0}$ single crystals. The -value ($9.9x10^{-6}$ S cm⁻¹ at 100) of $Nd_{9.20}(SiO_{4})_{6}O_{1.8}$ single crystal is about 1.2 - 7 times higher than that ($4.9x10^{-6}$ S cm⁻¹ at 100) of $Nd_{9.33}(SiO_{4})_{6}O_{2.0}$ single crystal. This may be because the oxygen vacancy concentrations on the 2a site of $Nd_{9.33}(SiO_{4})_{6}O_{2.0}$ and $Nd_{9.20}(SiO_{4})_{6}O_{1.8}$ single crystals are about 0 and 0.2, respectively.

Preparation, microstructure and electrical property of (Co + CoO) mixture by thermal decomposition of $[Co(NH_3)_6](C_2O_4)_2 \cdot 4H_2O$

Susumu NAKAYAMA* $^{\rm 1}$ and Masatomi SAKAMOTO* $^{\rm 2}$

* ¹Department of Applied Chemistry and Biotechnology Niihama National College of Technology and
* ²Faculty of Science Yamagata University

Ceramics International, Vol.26 (2000), p.119-122.

The thermal decomposition of hexaamminecobalt(III) oxalate tetrahydrate, $[Co(NH_3)_6](C_2O_4)_2 \cdot 4H_2O$, was investigated in a helium stream. The decomposition occurs in three steps. TG, IR and XRD analyses revealed that the anhydrate, the cobalt (II) oxalate, CoC_2O_4 , and the (Co+CoO) mixture are formed in the range of 165 to 175, 250 to 270 and above 330, respectively. SEM photographs and XRD results of the final (Co+CoO) mixture showed that the Co-component is rich near the upper part and the CoO-component is rich in the lower part. Specific surface areas and electrical resistivities of decomposition products are also reported.

Mechanical properties of yitterbia stabilized zirconia ceramics (Yb-TZP) fabricated from powders prepared by co-precipitation method

Susumu NAKAYAMA^{* 1}, Sachihiko MAEKAWA^{* 2}, Tetsuji SATO^{* 2}, Yoshio MASUDA^{* 2}, Shinji IMAI^{* 3} and Masatomi SAKAMOTO^{* 4}

* ¹Department of Applied Chemistry and Biotechnology Niihama National College of Technology, *
²Daiichi Kigenso Kagaku Kogyo Co. Ltd., * ³Sharp Takaya Electronics Industry Co. Ltd. and *
⁴Faculty of Science Yamagata University

Ceramics International, Vol.26 (2000), p.207-212.

2.0, 2.4, 2.6, 3.0 and 3.5 mol% Yb_2O_3 -doped tetragonal zirconia polycrystals (Yb-TZP) were fabricated and their mechanical properties (three-points bending strength (σ f), Vickers hardness (Hv) and fracture toughness (K_{1C})) were measured. The value of f was the highest for the 2.6 mol% Yb_2O_3 -doped sample. The Hv-value increased and the K_{1C}-value decreased, as the Yb_2O_3 content increased. The comparison of these mechanical properties with those of the corresponding Y_2O_3 -doped zirconia (Y-TZP) revealed the excellence of Yb-TZP, though slight.

〔区分日〕

「 新エネルギー時代の電池とセラミックス材料 」 第3章第 15 節 / アパタイト型構造を有する希土 類 - 珪酸塩をベースとした新しいイオン導電体

中山 享 (第3章第15節のみ執筆)

新居浜工業高等専門学校生物応用化学科

(株)ティー・アイ・シィー 2000年

固体電池や化学センサなどに使用される新しいイオン導電体(固体電解質)として開発した、同一アパ タイト型構造を有する希土類 - 珪酸塩をベースとした良好な導電特性を示すアルカリ金属(Li⁺、K⁺、 Rb⁺、Cs⁺)イオン導電体及び酸化物イオン導電体について報告した。同一結晶構造を有する一連の組成物 からなるイオン導電体の特性を検討することは、今後の更なる新しいイオン導電体の開発には意義がある と考えられる。特に、酸化物イオン導電体のNd_{9.33}(SiO₄)₆O_{2.0}単結晶は、従来の酸化物イオン導電体の中で 低温域において最も高い酸化物イオン導電性を示すものであった。

〔区分C〕

水 - 有機2相中の塩化テトラプチルアンモニウム - 亜ジチオン酸ナトリウム - 四塩化炭素系による ビニルモノマーの重合

田渕研三*1、吉本徳和*2、小笠原史子*3、堤 主計*1、中川克彦*1、島田省三*4

*¹ 新居浜工業高等専門学校生物応用化学科、^{*2} 新居浜工業高等専門学校生産工学専攻、^{*3} 新居浜工 業高等専門学校生物応用化学科、^{*4}株式会社サンフコ

新居浜工業高等専門学校紀要第 36 巻 , pp59-63 , (2000)

水 - 有機2相中で、レドックス系開始剤として亜ジチオン酸ナトリウムと四塩化炭素を、相間移動触媒 としてテトラブチルアンモニウム(TBA⁺Cl⁻)を用いて酢酸ビニル(VAc)、アクリロニトリル(AN)、メ タクリル酸メチル(MMA)、スチレン(St)などのビニルモノマーの重合を行った。VAc が最もよく重合し たが、St は重合しなかった。AN では初期はよく重合したが、次第に重合速度が低下し dead-end 重合を示 した。MMA は適度によく重合した。また、アセトニトリル、メタノール、酢酸エチル、ベンゼン、n-ヘキ サンなどの有機溶媒を用いて、水 - 有機2相中の TBA⁺Cl⁻-Na₂S₂O₄-CCl₄系による MMA の重合を行った。そ の結果、極性溶媒を用いると dead-end 重合になり、芳香族溶媒を用いると重合速度が著しく低下し、無 極性溶媒を用いると適度によく重合した。本論文ではこれらについて考察した。

pH メータ用全固体型電極の開発

桑田茂樹*1、福山美里*2、木村真弓*3、中原有紀*3、間瀬珠妃*3

*1新居浜工業高等専門学校生物応用化学科、 *2新居浜工業高等専門学校生産工学専攻、*3新居浜工業 高等専門学校工業化学科

新居浜工業高等専門学校紀要第36巻,pp65-8,(2000)

従来のガラス電極に替わる新しいタイプの全固体型 pH 電極について検討した。電極は, 塩橋部のない LaF₃検知極と Nafion 膜を用いた固体対極から構成される。150 で1時間の熱処理を施した Nafion 膜は, 耐水性もよく,良好なプロトン導電性を示すことがわかった。また,この Nafion 膜をコーティングした Ag / AgCI 電極の電位は,水中 pH や共存イオンの影響を受けず,良好な固体対極として働く。一方,LaF₃ 単結晶を用いた電極の電位は,水中 pH の増加に伴い直線的な応答をし,良好な pH 検知極として働くこ とがわかった。これら2つの電極を組み合わせることにより,セル全体の固体化を可能にした新しいタイ プの pH 電極を実現することができた。

〔区分D〕

サブ-ppm レベルの HCI ガスを検出するオプティカルガスセンサ素子の開発

中川克彦、田渕研三、堤主計

新居浜工業高等専門学校生物応用化学科

平成 11 年度科学研究費補助金実績報告書(課題番号: 10680509)

1) ポリマーマトリックスの合成について:我々のグループで見い出した水-有機2相系で開始剤に塩化 テトラブチルアンモニウム(TBACI)-Na₂S₂O₄-CCI₄を用いて、重合が直線的に進んだメタクリル酸メチル (MMA)をモノマーとしてアセトニトリル、ジメチルホルムアミド、メタノール及び1-ブタノールを用い て重合を行った結果、極性溶媒を用いると相間移動が起こりやすく、またS2042-が活性な状態におかれ CCI₄と急速に反応し CCI₄が消費されてしまい、dead-end 重合を起こすと考えられる。また、酢酸エチル を溶媒として、これらの極性溶媒を触媒量添加して重合を行った場合には、重合速度が低下し、極性溶媒 の局部的な効果が示唆された。 一方、センサ特性に及ぼすポリマーマトリックスのガラス転移温度 (Tg)の影響について検討するため、アクリル酸エステル (AA) 及びメタクリル酸エステル (AMA)のポリ マー合成を行い、DSC による Tg の測定を行った。

2) 色素の合成及びセンサ特性について:5-mono-(p-hydroxyphenyl)-10,15,20-tri-phenylporphyrin に 異なった鎖長、水酸基を有するアルコキシル基が1本導入されたポルフィリンを合成し、 これらのポル フィリンをTgの異なるポリマーマトリックスに分散した複合膜のHCIガスに対するセンサ特性について検 討すると、 応答回復性について、AA系高分子の方がAMA系高分子よりも速いことがわかった。一方、ポ ルフィリンの置換基効果については、 応答性については、直鎖の置換基をもつ色素の方が速いことがわ かった。 回復性については、枝分かれの置換基をもつものの場合、非常に速い回復を示し、TPPH₂とほ ぼ同じ回復速度を示した。

浮遊帯溶融法によるアパタイト型希土類ケイ酸塩単結晶の育成とその酸素イオン伝導機構

小平絃平*1、樋口幹雄*1、中山 享*2

*1北海道大学大学院工学研究科、 *2新居浜工業高等専門学校生物応用化学科

平成 10 年度~平成 11 年度科学研究費補助金(基盤研究(B)(2))研究報告書(課題番号: 10450327)

従来、低温域において従来最も高い導電性を示す酸化物イオン導電体として、アバタイト型構造を有す る希土類ケイ酸塩 (RE_{9.33}(Si0₄)₆O₂)が中山によって最近見出されている。この酸化物イオン導電体は、 燃料電池用電解質として非常に有望な材料である。本研究では、比較的単結晶試料作製の容易な集光式の 浮遊帯溶融法により、アバタイト型希土類ケイ酸塩の単結晶を育成し、その酸素イオン伝導機構を中心に バルクとしての真の性質を明らかにすることを目的とした。浮遊帯溶融法を用いるため、光吸収のよさを 考慮して Pr 系、Nd 系および Sm 系について結晶育成を行った。Pr 及び Nd 系の場合は、長尺結晶を得るの は比較的容易であったが、Sm 系の場合には育成中にクラックが発生しやすく、採取できる良質な部分は 10mm 程度が限界であった。Nd 系においては、育成の進行に伴い、結晶中へ気泡が取り込まれやすくなる ため、育成速度を他の系に比べて遅くする必要があった。また、育成速度が他の系の場合と同じでも、Nd - Poor な原料を用いることによって気泡の混入は抑制することができた。この現象と導電率の測定結果 から、Nd 系においては一致溶融組成が化学量論組成とは異なり、Nd - Poor 側にシフトしている可能性が 指摘された。得られた各単結晶の導電率を測定したところ、いずれの場合にも c 軸に対して平行方向の導 電率が垂直方向に比べて一桁ほど大きいという結果が得られた。このことから、伝導に関与しているのは Si0₄四面体の形成に参加していない2a サイトの酸化物イオンであり、これが c 軸に沿ったチャンネル中を 優先的に移動しているものと推察された。

〔区分E〕

水 - 有機2相中の塩化テトラブチルアンモニウム - 亜ジチオン酸ナトリウム - 四塩化炭 素系によるビニルモノマーの重合

吉本徳和*1、小笠原史子*2、堤 主計*3、中川克彦*3 田渕研三*3

*1新居浜工業高等専門学校生産工学専攻、 *2新居浜工業高等専門学校生物応用化学科、*3新居浜工業 高等専門学校生物応用化学科

日本化学会中国四国支部・同九州支部合同大会(徳島市)、平成11年10月9日

水-有機2相中で、レドックス系開始剤として亜ジチオン酸ナトリウムと四塩化炭素を、相間移動触媒 としてテトラブチルアンモニウム(TBA⁺Cl⁻)を用いて酢酸ビニル(VAc)、アクリロニトリル(AN)、メ タクリル酸メチル(MMA)、スチレン(St)などのビニルモノマーの重合を行った。VAcが最もよく重合し たが、Stは重合しなかった。ANでは初期はよく重合したが、次第に重合速度が低下しdead-end重合を示 した。MMA は適度によく重合した。また、アセトニトリル、メタノール、酢酸エチル、ベンゼン、n-ヘキ サンなどの有機溶媒を用いて、水-有機2相中のTBA⁺Cl⁻-Na₂S₂O₄-CCl₄系によるMMAの重合を行った。そ の結果、極性溶媒を用いるとdead-end 重合になり、芳香族溶媒を用いると重合速度が著しく低下し、無 極性溶媒を用いると適度によく重合した。本発表ではこれらについて議論した。

油溶性光開始剤によるメタクリル酸メチルの光乳化重合

戸田正悟^{* 1}、堤主計^{* 2}、中川克彦^{* 2} 田渕研三^{* 2}

*¹新居浜工業高等専門学校生産工学専攻、 *²新居浜工業高等専門学校生物応用化学科発表会名 日本化学会第78春季年会(船橋市)、平成12年3月29日

塩化 N-セチルピリジニウム - 四塩化炭素、SDS - 二臭化スチレンおよび SDS - AIBN 系によるメタクリル 酸メチルの光乳化重合について動力学的に検討した。その結果、油溶性光開始剤を用いた光乳化重合にお いても、水溶性開始剤を用いる典型的な乳化重合と類似の機構で進行することがわかった。すなわち、定 常状態における重合速度は乳化剤濃度の0.6 乗に比例し、典型的な乳化重合に一致した。しかし、開始剤 濃度に対しては 0.15~0.25 乗に比例した。開始剤濃度に対する次数が典型的な乳化重合の約半分の値に なっているのは、油溶性開始剤を使用した場合の重合停止が2分子停止で行われることを示唆しているも のと思われる。

Aggregation number of oligoaggregates for doublechain ionic surfactants determined by differential conductivity method

真鍋昌裕*1、秋山千奈美*2、河村秀男*1、勝浦 創*1、塩見正樹*1

*1新居浜工業高等専門学校生物応用化学科、 *2新居浜工業高等専門学校生産工学専攻

First International Symposium, "Amphiphiles at Interfaces"

平成11年5月24-27日(北京)

2本鎖活性剤同族体(sodium salt of α -sulfo dodecanoic acid alkyl esters)についてその会合性を 伝導度法により研究した。その結果、会合数が 10 よりも小さな、しかも完全に対イオンを解離した会合 体が形成されるという、全く新しい知見を得た。

Critical composition for complete ionization of mixed micelles of ionic with non-ionic surfactant.

真鍋昌裕*¹、秋山千奈美*²、河村秀男*¹、勝浦 創*¹、塩見正樹*¹

*1新居浜工業高等専門学校生物応用化学科、 *2新居浜工業高等専門学校生産工学専攻

1st Nordic-Baltic Meeting on Surface and Colloid Science

平成 11 年 8 月 21-25 日 (Vilnius, Lithuania) (リトアニア国、ビルナス市)

非イオン性活性剤のミセル溶液にイオン性活性剤を順次添加して伝導度測定を行ったところ、混合ミセル中のイオン性活性剤のモル分率が約0.1以下では対イオンを完全に解離した状態で活性剤イオンが可溶化されることが判明した。

界面活性剤の対イオン完全解離したオリゴ会合体形成

真鍋昌裕*¹、秋山千奈美*²、河村秀男*¹、勝浦 創*¹、塩見正樹*¹

*1新居浜工業高等専門学校生物応用化学科、 *2新居浜工業高等専門学校生産工学専攻

日本化学会中国四国支部・九州支部合同大会 平成 11 年 10 月 9~10 日 (徳島大学)

2本鎖活性剤同族体(sodium salt of α -sulfo dodecanoic acid alkyl esters)についてその会合性を 伝導度法により研究した。その結果、会合数が 10 よりも小さな、しかも完全に対イオンを解離した会合 体が形成されることが判明した。更に、このようなオリゴ会合体形成には側鎖の炭素数が4よりも大きい ことが必用である。

対イオン完全解離状態のイオン - 非イオン混合活性剤ミセル形成

秋山千奈美^{*}1、小野千嘉^{*1}、真鍋昌裕^{*2}、河村秀男^{*2}、勝浦 創^{*2}、塩見正樹^{*2} *1新居浜工業高等専門学校生産工学専攻、 ^{*2}新居浜工業高等専門学校生物応用化学科

日本化学会中国四国支部・九州支部合同大会 平成 11 年 10 月 9~10 日 (徳島大学)

非イオン性活性剤のミセル溶液にイオン税活性剤を順次添加して伝導度測定を行ったところ、混合ミセ ル中のイオン性活性剤のモル分率が約0.1以下では対イオンを完全に解離した状態で活性剤イオンが可溶 化されることが判明した。従って、従来知られている混合活性剤溶液の相図に於いて、ミセル領域の中に、 新しい相の存在を発見したことになる。

シクロデキストリンとポリオキシエチレンアルキルエーテルの錯体形成

佐々木あや子*1、真鍋昌裕*2、河村秀男*2、勝浦 創*2、塩見正樹*2

*1新居浜工業高等専門学校生産工学専攻、 *2新居浜工業高等専門学校生物応用化学科

日本化学会中国四国支部・九州支部合同大会 平成 11 年 10 月 9~10 日(徳島大学)

シクロデキストリンは疎水性分子を包摂することが知られているが、一方、ポリオキシエチレンと錯体 を形成することも知られている。そこで一つの分子が両者から成る非イオン性活性剤の同族体と a-シク ロデキストリンの錯体形成定数を評価して、それぞれの部位とシクロデキストリンとの親和性を比較する ことを試みた。

イオン性活性剤ミセルの対イオン解離度に対する被可溶化物極性基電荷密度希釈効果

三浦貴子*1、真鍋昌裕*2、河村秀男*2、勝浦 創*2、塩見正樹*2

*1新居浜工業高等専門学校生産工学専攻、 *2新居浜工業高等専門学校生物応用化学科

日本化学会中国四国支部・九州支部合同大会 平成 11 年 10 月 9~10 日(徳島大学)

イオン性活性剤ミセルに非イオン性両親媒性物質が可溶化されるとその極性基が表面電荷密度を低下さ せてミセルの対イオン解離を促進すると考えられる。そこで、頭基のサイズが異なるいくつかの同族体物 質について、その促進度を d /dX (ここで は解離度、X はミセル中の被可溶化物のモル分率) という 量で評価してこの量と頭基サイズの関係を調べた。

微分伝導度法によるイオン性活性剤の純度検定

塩見正樹^{*}1、小野千嘉^{*2}、真鍋昌裕^{*1}、河村秀男^{*1}、勝浦 創^{*1} *1新居浜工業高等専門学校生物応用化学科、 ^{*2}新居浜工業高等専門学校生産工学専攻 日化中国四国支部・九州支部合同大会 平成 11 年 10 月 9~10 日 (徳島大学)

微分伝導度の濃度変化は伝統的な比伝導度や当量伝導度に比べて、イオンの溶解状態に関して非常に詳細な知見を与える。イオン性界面活性剤溶液では特にCMC領域での伝導度挙動が微量の不純物に敏感な可能性がある。このことを利用して、典型的なイオン性活性剤である SDS について合成高純度品、3種の市販品について検討し、その結果、イオン的な不純物だけでなく、非イオン的な不純物そして同族体活性剤などについても検定できることが判った。

イオン - 非イオン混合活性剤における対イオン完全解離ミセル形成

真鍋昌裕^{*}1、秋山千奈美^{*2}、河村秀男^{*1}、勝浦 創^{*1}、塩見正樹^{*1}

* ¹新居浜工業高等専門学校生物応用化学科、 * ²新居浜工業高等専門学校生産工学専攻 第 52 回コロイドおよび界面化学討論会 平成 11 年 10 月 16 日 ~ 18 日(岩手大学)

コロイド電解質の対イオン解離度は表面電荷密度の関数であると考えられる。そうすると、電荷密度が 極低い場合には対イオンは完全解離するであろう。このことを検証する目的で、非イオン性活性剤に少量 のイオン性活性剤を添加して電荷密度を連続的に変化させることにより、ミセル組成と対イオン解離度の 関係を調べた。その結果、イオン性活性剤のモル分率が約0.1以下では対イオン結合が起こらないことが 判った。

イオン性界面活性剤の臨界ミセル濃度決定及び純度検定における微分伝導度法と表面張力法の比較

小野千嘉^{*}1、秋山千奈美^{*}1、秋月志乃^{*2}、河村秀男^{*3}、勝浦 創^{*3}、塩見正樹^{*3}、真鍋昌裕^{*3} *1新居浜工業高等専門学校生産工学専攻、 ^{*2}新居浜工業高等専門学校工業化学科、 ^{*3}新居浜工業高 等専門学校生物応用化学科

第5回高専シンポジウム 平成 12年1月22(福井高専)

界面活性剤の純度検定において、不純物が非イオン性界面活性物質の場合には表面張力法が、イオン性 物質では伝導度法が有効であることが知られている。特に、我々が開発して微分伝導度法はイオン性物質 に特に敏感であるだけでなく、非イオン性物質の検知に関しても可能性がある。そこで同じサンプルにつ いて表面張力と微分伝導のデータを比較することにより微分伝導度 - 濃度曲線の物理的意義について解析 した。

Nafion 膜を用いた過酸化水素ガスセンサ

福山美里*1、桑田茂樹*2、青野宏通*3、定岡芳彦*3

*¹ 新居浜工業高等専門学校生産工学専攻、 *² 新居浜工業高等専門学校生物応用化学科、 *³ 愛媛大学 工学部

日本化学会第77秋季年会 1999年9月(札幌)

滅菌器への適用を目指して Nafion 膜を用いた過酸化水素ガスセンサについて検討した。櫛型電極を用 いたこのタイプの過酸化水素ガスセンサについてはすでに報告したが, ここでは, 素子材料として用い た Nafion 膜の応答電流に及ぼす熱処理効果について詳しく検討した。Nafion 膜に熱処理を施すと水中で も安定した膜を維持でき,耐水性に優れた安定な膜が得られることがわかった。この膜を用いた素子は空 気中の過酸化水素ガスの濃度変化に対して良好に応答する。

微分伝導度法による DDAB ベシクル膜相 - 水相間における 1 - アルコ - ルの分配係数の決定

千原 淳*²、河村秀男*¹、真鍋昌裕*¹、勝浦 創*¹、塩見正樹*³

*¹ 新居浜工業高等専門学校生物応用化学科、 *² 新居浜工業高等専門学校生産工学専攻、 *³ 新居浜工 業高等専門学校技術室

第38回油化学討論会(1999)

二本鎖陽イオン性界面活性剤、ジドデシルジメチルアンモニウムブロミド (DDAB) ベシクル溶液の電気 伝導度測定に基づき、DDAB ベシクル膜相 - 水相間における1 - アルコ - ル (1 - ヘプタノ - ル、1 - オ クタノ - ル)の分配係数、ベシクル膜へのアルコ - ルの可溶化に伴う対イオン解離度の変化について研究 した。得られた分配係数の値は、1 - ヘプタノ - ルについて 70.9kg/mol、1 - オクタノ - ルについて 131.3kg/mol であった。一方、アルコ - ルの可溶化に伴う対イオンの解離度の変化は、1 - ヘプタノ -ルについて 0.13、1 - オクタノ - ルについて 0.16 であった。これらの値はミセル系において報告されて いる値 (0.17) に近い値であった。

アパタイト型ケイ酸ネオジム単結晶における非化学量論性

樋口幹雄*1、小平絃平*1、中山 享*2

*1北海道大学大学院工学研究科、 *2新居浜工業高等専門学校生物応用化学科

第 30 回結晶成長国内会議 1999 年

従来の酸素イオン導電体の中で低温域において最も高い酸素イオン導電性を示すアパタイト型構造から なる希土類ケイ酸塩の中で、Nd_{9.20}(SiO₄)₆O_{1.8} と Nd_{9.33}(SiO₄)₆O_{2.0} 組成の単結晶を FZ 法により育成を試み、 詳細な育成条件を検討して得た結晶を用いて導電特性を測定した。どちらの単結晶でも、c 軸に平行方向 の導電率は、垂直方向の導電率に比較して約20倍高い値が得られ、異方性が認められた。また、c軸に平 行方向及び垂直方向の導電率共に 2a サイトの酸素イオン欠陥濃度が高いと考えられる Nd_{9.20}(SiO₄)₆O_{1.8} 単 結晶が、Nd_{9.33}(SiO₄)₆O_{2.0} 単結晶よりも約7倍程度の高い値を示すことがわかった。

FZ 法による高酸素イオン伝導性希土類ケイ酸単結晶の育成と評価

樋口幹雄*1、片瀬宏之*1、小平絃平*1、中山 享*2

*1北海道大学大学院工学研究科、 *2新居浜工業高等専門学校生物応用化学科

第44回人工結晶討論会 1999年

高い酸素イオン導電性を示す六方晶系のアパタイト型構造からなる Pr_{9.33}(SiO₄)₆O₂、 Nd_{9.33}(SiO₄)₆O₂、 Sm_{9.33}(SiO₄)₆O₂の単結晶を FZ 法により育成を検討した。各単結晶で、それぞれ育成条件を詳しく検討する ことにより、いずれの結晶も小頃角粒子および双晶の発生することなく、物性測定に供することができる 品質であることが確認された。

結晶性リン酸ジルコニウムによるセシウムの永久固定化

伊藤克彦*1、中山 享*2、坂本政臣*3

*1第一稀元素化学工業㈱、*2新居浜工業高等専門学校生物応用化学科、*3山形大学理学部 日本セラミックス協会第12回秋季シンポジウム 1999年

 $HZr_2(PO_4)_3$ は、 $ZrOCI_2$ 、 $H_2C_2O_4$ 、 H_3PO_4 の混合溶液から水熱合成によって得られた $NH_4Zr_2(PO_4)_3$ を熱分解す ることにより調製した。その $HZr_2(PO_4)_3$ を CsNO₃と適当なモル比で十分に混合した後、700 で熱処理する ことにより Cs の固定化を行った。得られた Cs 固定化物の XRD ピークとしては、CsZr_2(PO_4)_3 結晶に帰属さ れるものだけであった。一方、Cs 固定化物を 0.1mol I⁻¹濃度の HCI 溶液中にて室温下で 24 時間 Cs 溶出 試験を行った結果は 5x10⁻⁹g cm⁻² day⁻¹であり、 $HZr_2(PO_4)_3$ は優れた Cs 永久固定化剤であることがわかっ た。

種々の NASICON 型リン酸ジルコニウムの合成

伊藤克彦^{*1}、中山 享^{*2}

*1第一稀元素化学工業㈱、 *2新居浜工業高等専門学校生物応用化学科

第38回セラミックス基礎科学討論会 2000年

結晶性プロトン型リン酸ジルコニム < $HZr_2(PO_4)_3 >$ を、以下の方法によって合成した。ジルニウム溶液、

ジカルボン酸溶液及びリン酸溶液を混合した後、水熱合成によって作製された $NH_4Zr_2(PO_4)_3$ を 680 付近 で熱分解することにより、目的とする $HZr_2(PO_4)_3$ を得た。その得られた $HZr_2(PO_4)_3$ と種々の金属元素硝酸 塩、例えばアルカリ金属元素硝酸塩 < MNO_3 > との混合物を 500 ~ 700 付近の温度域で熱処理した。それら の混合物の TG-DTA には、各々の金属硝酸塩の融点又は分解点付近で吸熱反応と重量減少が見られた。粉 末X線回折の結果、それらの温度より 100 高い温度で熱処理された各々の混合物には、 $MZr_2(PO_4)_3$ に帰属 される回折ピークのみが観測された。

Na₂O-RE₂O₃-SiO₂ (RE:希土類元素) 系ガラスの作製とその電気特性

朝日太郎^{* 1}、中山 享^{* 2}

*¹*²新居浜工業高等専門学校材料工学科、 *²新居浜工業高等専門学校生物応用化学科 第 38 回セラミックス基礎科学討論会 2000 年

 Na_2CO_3 、 RE_2O_3 及びSiO_2の混合物を溶融することによって、7種類のナトリウム - 希土類 - 珪酸塩ガラス $(Na_2O)_{35.7}(RE_2O_3)_{7.2}(SiO_2)_{57.1}$ (RE = Y、Sm、Gd、Dy、Ho、Er、Yb)を調製し、それらの電気特性について検討 を行った。得られたガラスの密度は、 Na_5 RESi_4O_12 セラミックスの理論密度とよく一致していた。また、結 晶化温度は希土類元素 (RE) のイオン半径が大きくなるに従い低くなった。最も高い導電率 (200 で 1.55x10⁻⁴ S cm⁻¹)は、(Na_2O)_{35.7}(Yb₂O₃)_{7.2}(SiO₂)_{57.1} で得られた。また、導電率は、希土類元素 (RE) のイ オン半径が大きくなるに従い僅かながら低くなった。

リン酸ジルコニウムにより永久固定化されたセシウムの高温耐浸出特性

中山 享*1、伊藤克彦*2、坂本政臣*3

*¹新居浜工業高等専門学校生物応用化学科、 *²第一稀元素化学工業㈱、 *³山形大学理学部 日本化学会第 78 春季年会 2000 年

 $HZr_2(PO_4)_3$ は、 $ZrOCI_2$ 、 $H_2C_2O_4$ 、 H_3PO_4 の混合溶液から水熱合成によって得られた $NH_4Zr_2(PO_4)_3$ を熱分解 することにより調製した。その $HZr_2(PO_4)_3$ を CsNO₃と適当なモル比で十分に混合した後、973K で熱処理す ることにより Cs の固定化を行った。 Cs 固定化体の 250 での純水に対する Cs 溶出試験を行った結果は 10^{-9} g cm⁻² day⁻¹よりも少なく、 $HZr_2(PO_4)_3$ は優れた Cs 永久固定化剤であることがわかった。

Aeromonas B-5株によるアゾ染料の脱色

早瀬伸樹*1、河野和子*2

* ¹新居浜工業高等専門学校生物応用化学科、 * ²新居浜工業高等専門学校生産工学専攻 日本生物工学会大会 平成 11 年

繊維工業、食品工業等において、様々な合成染料が使用され環境中に放出されている。本研究では、これら合成染料の微生物処理を目的とし、土壌等より分解菌を探索し、その脱色特性について検討を行った。 汚泥、土壌を試料として、アゾ染料である Bordeaux S を添加した LB 寒天培地上で、 コロニーの周囲に Bordeaux S の脱色を示すクリアゾーンを形成する Aeromonas B-5 株を分離した。B-5 株は、LB 液体培地を 用いた静置培養において 100mg / I の Bordeaux S を 24 時間でほぼ完全に脱色した。しかし、Bordeaux S を単一炭素源とした無機塩培地においては脱色、菌の増殖ともに認められなかった。脱色は、

酵母エキスの添加により促進され、逆に硝酸ナトリウム、亜硝酸ナトリウムの添加により脱色が抑制され ることが明らかとなった。B-5株は、BordeauxS以外のアゾ染料(Orange, Tartrazine, Methyl Orange) も脱色し、更にインデイゴ染料である Acid Blue74 も脱色したが、アントラキノン染料(Acid Blue45, Reactive Blue5)の脱色性能は認められなかった。

Actinobacillus B-11 株によるアゾ染料の脱色特性

河野和子*1、早瀬伸樹*2

*¹新居浜工業高等専門学校生産工学専攻、 *²新居浜工業高等専門学校生物応用化学科 日本農芸化学会西日本支部大会 平成 11 年

汚泥、土壌を試料として、アゾ染料である Bordeaux Sを添加した LB 寒天培地上で、コロニーの周囲に Bordeaux S の脱色を示すクリアゾーンを形成する Actinobacillus B-11 株を分離した。B-11 株は、 Bordeaux S の他に Orange 、Methyl Orange 等のアゾ染料を脱色し、脱色反応は酵母エキスの添加により 著しく促進された。また、B-11 株は、これまでに分離したアゾ染料分解菌 Aeromonas B-5 株と異なり、ア ゾ染料の脱色は、振盪培養と静置培養でほぼ同じ速度で進行した。

Effect of Interaction between Protein and Surfactant in Aqueous Phase on Extraction Rate of Protein into Reversed Micellar Solution

Takumi KINUGASA^{* 1}, Kimiko SANAGI^{* 2}, Kunio WATANABE^{* 1}, Hiroshi TAKEUCHI^{* 3}

* ¹Department of Applied Chemistry and Biotechnology, Niihama National College of Technology,

* ²Advanced Production Engineering Course, Niihama National College of Technology, * ³Department of Chemical Engineering, Nagoya University

International Solvent Extraction Conference 1999 (1999)

The relationship between the extraction rate of proteins and the formation of the complex in aqueous salt solution was investigated. The extraction rate of lysozyme was measured from the aqueous phase presaturated with an organic surfactant AOT solution in advance. In NaCl aqueous system, the rate from aqueous solution containing the surfactant was similar to that from the unsaturated organic solution, whereas in KCl media, the faster extraction was observed in the surfactant containing solution in the range of lower salt concentration. The solubilization rate of AOT from organic to aqueous KCl phase was lower than that to NaCl solution. We can conclude that the complex formation of protein and surfactant promoted the protein extraction.

逆ミセル乳化液膜によるタンパク質抽出の試み

衣笠 巧^{*1}, 鈴木瑞恵^{*2}, 伊藤喜美代^{*2}, 中野知穂^{*2}, 西井靖博^{*1} *1新居浜工業高等専門学校生物応用化学科、 ^{*2}新居浜工業高等専門学校工業化学科 化学工学会第 32 回秋季大会 (1999)

乳化液膜法と逆ミセル抽出法を組み合わせた逆ミセル乳化液膜法においては、液膜安定化および逆ミセル形成のために二種類の界面活性剤(本系ではSpan80とAOT)を混合して使用する。そのような系での逆ミセル形成能力およびタンパク質抽出能力を検討した。界面活性剤を含む有機溶液の水可溶化量を測定することにより、Span80 は単独でほとんど水を可溶化することができず、AOT と共存した場合も混合逆ミセルを形成して水の可溶化能力を低下させることがわかった。このことは混合逆ミセルが AOT からなる逆ミセルよりもサイズが小さいことを示唆する。タンパク質?-キモトリプシンの抽出率も Span80 濃度の増加とともに減少した。Span80 とAOT の混合逆ミセルのサイズが小さいこと、および非イオン性界面活性剤である Span80 の添加によってタンパク質と逆ミセルとの静電的相互作用が減少することのためと考えられる。

逆ミセル抽出のための AOT / イソオクタン溶液への Span80 添加効果

宮内慶樹^{*1}, 衣笠 巧^{*2}, 西井靖博^{*2}

*1新居浜工業高等専門学校生産工学専攻、 *2新居浜工業高等専門学校生物応用化学科 日本化学会中国四国支部・同九州支部合同大会 (1999)

逆ミセル乳化液膜法においては逆ミセル形成のための界面活性剤 AOT と液膜安定化のための界面活性剤 Span80 を混合した有機溶液を用いる。そこで AOT と Span80 からなる混合逆ミセルの大きさを粘度法など に基づいて検討した。AOT に Span80 を添加していったときの粘度測定結果より、そのモル比が1:1にな るまでAOTと Span80 はイソオクタン中で混合逆ミセルを形成し、球形を保っていることが推定された。ま た、比較的単純な幾何学モデルによって逆ミセルサイズを計算したところ、AOT に Span80 を添加していく につれて大きな逆ミセルが形成されることが示された。しかし、これは AOT-Span80 混合溶液の水可溶化 能力から推測される結果と一致しない。これは Span80 に含まれる不純物をモデルに適用した際に平均化 したためと考えられ、補正が必要なことを示唆した。

希土類錯体による L-ラクチド / 環状カーボネートの共重合体の合成とその生分解性

堤 主計^{* 1}、安田 源^{* 2}

* ¹新居浜工業高等専門学校生物応用化学科、 * ²広島大学工学部第3類応用化学 日本化学会第78春季年会 2000年(於、日本大学船橋キャンパス) 講演予稿集 、2000春、p129、4B1 38

1. 脂肪族ポリカーボネートはエステル結合に類似のカーボネート結合を有しており、酵素による生分 解性を示すことが知られている。本研究では、ラクチドやラクトンに対して開環重合能を有する希土類メ タロセン錯体を開始剤として用いて、合成した6員環環状カーボネート (6CC)の単独重合ならびに L-ラ クチド (LLA) との共重合体を合成した。得られた共重合体の分子量、共重合性、熱的特性を決定した後、 これら共重合体の生分解性について検討した。

2.6CC はジオールとクロロギ酸エチルから合成し、光学活性を有する(R)-1-メチルトリメチレンカーボネ ート(R1MTMC)の収率は20.1%であった。得られたモノマーとL-LAをCp^{*2}SmMe(THF)₂により共重合を行い、 組成比の異なる共重合体を合成した。その結果、共重合体の分子量は L-LA 含量の増加に伴い増加した。 分子量分布は何れも1.5前後であった。組成比の結果からL-LAの方が重合性が高かった。2,2-ジメチルト リメチレンカーボネート(22DTMC)とL-LA との共重合においても L-LA の方が重合性が高かった。

充填塔を用いた逆ミセルからのタンパク質の逆抽出

西井靖博*1、衣笠 巧*1、二井 晋*2、高橋勝六*2

*1新居浜工業高等専門学校生物応用化学科、*2名古屋大学大学院工学研究科分子化学工学専攻 化学工学会 2000 年 3 月 29 日

逆ミセル中に抽出されたタンパク質を向流液液抽出充填塔を用いて逆抽出した。タンパク質の有機相か ら逆抽出水相への移動速度は分散相流速の増加と共に増加した。分散相ホールドアップを実測し分散相流 速との相関式を得た。この相関式から総括容量係数、逆抽出率の推算値を求め実測値と比較したところ、 良好な一致を示した。

〔区分G〕

酸化物イオン導電性単結晶及びその製造方法

柿田進一*1、伊藤克彦*1、鈴木敏久*1、中山 享*2

*1第一稀元素化学工業㈱、 *2新居浜工業高等専門学校生物応用化学科

特開平 11-130595

特に低温域での酸化物イオン導電性に優れ、かつ、十分な緻密性も有する酸化物イオン導電性単結晶を 提供することを主な目的とする。組成式 $RE_X(SiO_4)_6O_{1.5X-12}$ (但し、RE は La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb 及び Dy の少なくとも 1 種、8 X 9.33)で示され、アパタイト結晶構造を有する酸化物イオン導電性単 結晶、及び、その製造方法に関するものである。