

[生物応用化学科 (工業化学科)]

[区 分 A]

HCl GAS SENSING PROPERTIES OF TPPH2 DISPERSE IN VARIOUS COPOLYMERS.

Katsuhiko NAKAGAWA^{*1}, Koji KUMON^{*1}, Chikara TSUTSUMI^{*1}, Kenzo TABUCHI^{*1}, Takahiro KITAGAWA^{*2}, and Yoshihiko SADAOKA^{*2}.

^{*1}Applied Chemistry and Biotechnology, Niihama National College of Technology, ^{*2}Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Ehime University
Sensors and Actuators B, Vol. 65, pp138-140, (2000).

Composite films of tetraphenylporphyrin embedded in various of polymer matrix were prepared and their optical response to HCl gas was examined. The absorbance of the Soret and Q-bands for free-base tetraphenylporphyrin is reversibly sensitive to ppm levels of HCl. The lower Tg of polymer matrix than the sensing temperature is effective to enhance the sensitivity of the Soret- and Q-band region.

OPTOCHEMICAL HCl GAS DETECTION USING ALKOXY SUBSTITUTED TETRAPHENYLPORPHYRIN-POLYMER COMPOSITE FILMS. EFFECTS OF ALKOXY-CHAIN LENGTH ON SENSING CHARACTERISTICS.

Katsuhiko NAKAGAWA^{*1}, Yoshihiko SADAOKA^{*2}, Heru SUPRIYATNO^{*2}, Akiko KUBO^{*1}, Chikara TSUTSUMI^{*1}, and Kenzo TABUCHI^{*1}.

^{*1}Applied Chemistry and Biotechnology, Niihama National College of Technology ^{*2}Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Ehime University
Sensors and Actuators B, Vol. 76, pp, 42-46(2001).

Composite films of 5,10,15,20-tetra (4'-alkoxyphenyl) porphyrin (TP(OR)PH₂) embedded in various of polymer matrices were prepared and their optical responses to HCl gas were examined. The absorbance of the Soret and Q-bands for free-base TP(OR)PH₂ is reversibly sensitive to sub-ppm levels of HCl. The lower Tg of polymer matrix than the sensing temperature is effective to the response and recovery behaviors. A high sensitivity to sub-ppm levels of HCl was achieved using the TP(OC₄H₉)PH₂-BuMA composite films.

透光性 YAG セラミックスの作製と赤外分光計用窓材への応用

中山 享^{*1}、池末明生^{*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}(財)ファインセラミックスセンター試験研究所、^{*3}山形大学理学部物質生命化学科

日本化学会誌、2000、p.437-440.

単結晶体に匹敵する光学特性を有する透光性多結晶セラミックス YAG(Y₃Al₅O₁₂)を 99.99%up 原料により焼結法で作製し、その赤外分光計用窓材への応用について検討を行った。YAG セラミックスの結晶粒径は 50 μm であり、ポア密度は約 1 ppm であった。また、高い強度 (3 点曲げ強度で 350MPa)、高い硬度 (ビッカース硬度で 1280 [HV10])、低い屈折率 (590nm で 1.8) 及び低い熱膨張率 (8 × 10⁻⁶K⁻¹) を示し、10% HF 溶液、1 M HCl 溶液、1 M H₂SO₄ 溶液、1 M NaOH 溶液、10% NH₃ 溶液、メチルアルコール、アセトン、トルエン、ジメチルスルホキシドに対する優れた耐薬品特性を有していた。厚み 1 mm の YAG セラミックスの光透過率は、6 μm 以下の波長領域で約 85% であり、波長が大きくなるに従い低下し、9 μm で 0% となった。2.5 μm から 9 μm の波長領域では、本透光性 YAG セラミックスは赤外分光計用窓材として使用可能であることがわかった。

Na₂O-RE₂O₃-SiO₂ (RE = Sm, Gd, Dy, Y, Ho, Er, Yb) 系ガラスの作製とその電気特性

朝日太郎^{*1}、鎌田雅也^{*2}、今井眞二^{*3}、中山 享^{*2}

^{*1}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、^{*3}シャープタカヤ電子工業(株)

Journal of the Ceramic Society of Japan, Vol.108 (2000), p.774-776.

Na₂CO₃、RE₂O₃ 及び SiO₂ の混合物を熔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 (Na₂O)_{35.7}(RE₂O₃)_{7.2}(SiO₂)_{57.1} (RE = Sm, Gd, Dy, Y, 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、Na₅RESi₄O₁₂ セラミックスの理論密度とよく一致していた。また、結晶化温度及び結晶融解温度は希土類元素 (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 $1.55 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$) は、(Na₂O)_{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。

Float zone growth and characterization of Pr_{9.33}(SiO₄)₆O₂ and Sm_{9.33}(SiO₄)₆O₂ single crystals with an apatite structure

Mikio HIGUCHI^{*1}, Hiroyuki KATASE^{*1}, Kohei KODAIRA^{*1} and Susumu NAKAYAMA^{*2}

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

Journal of Crystal Growth, Vol.218 (2000), p.282-286.

Single crystal of apatite-type praseodymium and samarium silicates with high oxide ionic conductivity were grown by the floating zone method. The as-grown crystals of praseodymium and samarium silicates were green and orange, respectively, and both crystals were transparent. The crystals did not contain inclusions, low-angle grain boundaries and twin structures but the samarium silicate crystals contained a few cracks perpendicular to the c-axis whereas the praseodymium silicate crystals were crack-free. Microcracks were also introduced in the samarium silicate crystals during cutting and polishing processes. The oxide ionic conductivity of these crystals was comparable to that of neodymium silicate with the same structure.

Nonstoichiometry in apatite-type neodymium silicate single crystals

Mikio HIGUCHI^{*1}, Kohei KODAIRA^{*1} and Susumu NAKAYAMA^{*2}

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

Journal of Crystal Growth, Vol.216 (2000), p.317-321.

Apatite-type neodymium silicate single crystals were grown by the floating zone method and their electrical conductivity was measured. At a growth rate of 5 mm/h, the initial part of a crystal grown from a stoichiometric (Nd:Si = 9.33:6) feed rod was inclusion free, but bubble inclusions were observed as crystal growth proceeded. An entirely inclusion-free crystal was grown, even at 5 mm/h, from a feed rod having a composition of Nd:Si = 9.20:6. Inclusions were again formed in the end part of a crystal grown from a feed rod Nd:Si = 9.05:6. Electrical conductivity of the Nd_{9.20} crystal was almost constant over the whole length, whereas a decrease in the conductivity was observed along the growth direction for the Nd_{9.33} crystal. From these results, the stoichiometric composition of neodymium silicate is expected to be different from the congruent one, which may exist around Nd:Si = 9.20:6.

Potentiometric NO₂ gas sensor prepared from lithium ionic conductors

Susumu NAKAYAMA

Department of Applied Chemistry and Biotechnology Niihama National College of Technology
Ceramics International, Vol.27 (2001), p.191-194.

The properties of two kinds of lithium ionic conductors, LiNdSiO_4 and LiSmSiO_4 as solid electrolytes were investigated by designing the solid electrochemical cells such as (-) air, Pt | lithium ionic conductor | Au, LiNO_3 , NO_2 , O_2 (+), for the NO_2 gas sensor. The electromotive force, EMF, of these sensors increased linearly with an increase in the logarithmic value of nitrogen dioxide partial pressure, in accordance with Nernst's law. It was suggested from the slope of Nernst's equation that the one-electron reaction associated with nitrogen dioxide molecule takes place at the detection electrode around 150 . The 90% response time of EMF for an increase in NO_2 concentration were within 12 minutes at 150 .

Leaching property of cesium immobilized by zirconium phosphate under high temperature

Susumu NAKAYAMA*¹, Noriko TAKAHASHI*¹ and Katsuhiko ITOH*²

*¹Department of Applied Chemistry and Biotechnology Niihama National College of Technology and *
²Daiichi Kigenso Kagaku Kogyo Co., Ltd.

Journal of Materials Science Letters, Vol.20 (2001), p.513-515.

$\text{HZr}_2(\text{PO}_4)_3$ was prepared by the thermal decomposition of $\text{NH}_4\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$, which was synthesized in advance by a hydrothermal reaction from a stirred solution of ZrOCl_2 , H_3PO_4 and $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. A mixture of CsNO_3 / $\text{HZr}_2(\text{PO}_4)_3$ in a molar ratio of 0.36 was treated at 700 , in order to investigate the immobilization of Cs ion. The leaching rate of Cs ion from that product was less than $10^{-8}\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$ in 0.1N-HCl solution at 250 , indicating that $\text{HZr}_2(\text{PO}_4)_3$ reacts with CsNO_3 to give a stable Cs-immobilized product.

Isolation and Characterization of Aeromonas sp. B-5 Capable of Decolorizing Various Dyes

Nobuki HAYASE*¹, Kazuko KOUNO*², AND Kazutoshi USHIO*¹

*¹Department of Applied Chemistry and Biotechnology, *²Advanced Production Engineering Course, Niihama National College of Technology

Journal of Bioscience and Bioengineering, Vol. 90, No.5, pp570-573, (2000)

Aeromonas sp. B-5, which has the ability to decolorize azo dyes, was isolated from soil. Aeromonas sp. B-5 completely decolorized 100 mg / l of Bordeaux S by reductive cleavage of azo bonds under static conditions in 24 h.

Though the decolorization of Bordeaux S by Aeromonas sp. B-5 was suppressed under shaking, rapid decolorization was observed when the culture was changed to static conditions after cultivation with shaking. The indigoid dye, Acid blue 74, was decolorized by Aeromonas sp. B-5 under shaking conditions, in contrast to the decolorization of azo dyes.

[区 分 B]

Critical surface charge density for counter-ion binding in mixed micelles of ionic with non-ionic surfactant

真鍋昌裕、河村秀男、勝浦 創、塩見正樹

新居浜工業高等専門学校生物応用化学科

studies in surface science and catalysis 132 卷. THE INTERNATIONAL CONFERENCE ON COLLOID AND SURFACE SCIENCE Elsevier 2001年 p.97-100

非イオン性界面活性剤ミセル溶液にイオン性活性剤を順次添加して、伝導度測定を行い、微分伝導度の濃度曲線を得た。曲線は最大値を示し、最大値に達するまでは対イオン完全解離状態でイオン性活性剤が完全解離されると解釈して、混合ミセルにおいて対イオン結合が起こるための臨界モル分率を見積もった。

〔 区 分 C 〕

共沈法により調製された $(ZrO_2)_{1-x}(Y_2O_3)_x$ ($X=0.02-0.10$) セラミックスの各種特性

中山 享^{*1}、中路静香^{*2}、前川幸彦^{*3}、増田康夫^{*3}、鈴木敏久^{*3}

^{*1}新居浜工業高等専門学校生物応用化学科、^{*2}(株)住化分析センター、^{*3}第一稀元素化学工業(株)
新居浜工業高等専門学校紀要、第 37 巻 (2001)、p.49-53.

共沈法により調製された原料を 1500 ~ 1600 で焼結した Y_2O_3 安定化多結晶セラミックス $(ZrO_2)_{1-x}(Y_2O_3)_x$ ($X=0.02 \sim 0.10$) の各種特性について検討を行った。2 ~ 2.6mol% Y_2O_3 領域では正方晶単相、7 ~ 10mol% Y_2O_3 領域では立方晶単相であった。密度は、 Y_2O_3 量が増えるに従って大きくなった。すべてのサンプルで焼結がよく進んでおり、結晶粒径は $(ZrO_2)_{0.974}(Y_2O_3)_{0.026}$ が $0.8 \mu m$ で、 $(ZrO_2)_{0.92}(Y_2O_3)_{0.08}$ が $15 \mu m$ であった。最も高い導電率は $(ZrO_2)_{0.92}(Y_2O_3)_{0.08}$ (300 で $3.3 \times 10^{-5} S \cdot cm^{-1}$ 、500 で $5.1 \times 10^{-3} S \cdot cm^{-1}$ 、700 で $7.6 \times 10^{-2} S \cdot cm^{-1}$) 得られ、 $(ZrO_2)_{0.974}(Y_2O_3)_{0.026}$ の 500 での導電率は $3.6 \times 10^{-3} S \cdot cm^{-1}$ であった。 $(ZrO_2)_{0.92}(Y_2O_3)_{0.08}$ の三点曲げ強さは 280MPa であり、最も高い三点曲げ強さは $(ZrO_2)_{0.974}(Y_2O_3)_{0.026}$ (1200MPa) で実現した。

共沈法により調製された $(ZrO_2)_{0.92}(RE_2O_3)_{0.08}$ ($RE = Gd, Dy, Ho, Y, Er, Yb$) セラミックスの電気特性

中山 享^{*1}、山下友希^{*2}、柿田進一^{*3}、増田康夫^{*3}、鈴木敏久^{*3}

^{*1}新居浜工業高等専門学校生物応用化学科、^{*2}(株)住化分析センター、^{*3}第一稀元素化学工業(株)
新居浜工業高等専門学校紀要、第 37 巻 (2001)、p.55-59.

共沈法により調製された原料を 1600 で焼結した RE_2O_3 完全安定化多結晶セラミックス $(ZrO_2)_{0.92}(RE_2O_3)_{0.08}$ ($RE = Gd, Dy, Ho, Y, Er, Yb$) の電気特性について検討を行った。すべてのサンプルが立方晶単相であり、 RE^{3+} イオン半径が大きくなり従い格子定数は単調に増加した。密度は、 RE 原子量が大きくなる従い増加した。すべてのサンプルで焼結がよく進んでおり、結晶粒径は $10 \sim 20 \mu m$ であった。 $(ZrO_2)_{0.92}(RE_2O_3)_{0.08}$ の導電率は、 RE^{3+} イオン半径が大きくなり従い低下し、 $(ZrO_2)_{0.92}(Yb_2O_3)_{0.08}$ (300 で $8.2 \times 10^{-5} S \cdot cm^{-1}$ 、500 で $9.1 \times 10^{-3} S \cdot cm^{-1}$ 、700 で $9.7 \times 10^{-2} S \cdot cm^{-1}$) で最も高い導電率が得られた。 RE^{3+} イオン半径が大きくなり従いイオン移動に関するエネルギーは増加し、会合エネルギーは減少した。すべてのサンプルの三点曲げ強さは 280MPa で、一定であった。

〔 区 分 D 〕

サブ-ppm レベルの HCl 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、田淵研三、堤 主計

新居浜工業高等専門学校生物応用化学科

平成 12 年度科学研究費補助金 (基盤研究(C)(2)) 研究成果報告書 (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(TBACl)- $Na_2S_2O_4$ - CCl_4 を用いて、酢酸ビニル(VAc)、アクリロニトリル、スチレン(St)及びメタクリル酸メチル(MMA)の重合を行うと、酢酸ビニルを用いた場合がもっとも良く重合し、次いでアクリロニトリル、MMA の順に重合率が減少し、St を用いた場合には全く重合しなかった。両末端に $-CCl_3$ を有するポリ酢酸ビニルを用いてアクリル酸エステル(AA)とのブロック共重合体の合成を検討するが、AA の重合率が低いため GPC 分析によりブロック効率が低くなることが分かった。

2) 色素の合成及びセンサ特性について:テトラフェニルポルフィリン(TPPH₂)に種々の電子供与性置換基を導入した TPPH₂ 誘導体を合成した。そして、1) で合成したホモポリマー等とこれらのポルフィリンを用いた複合膜(センサ素子)の HCl ガス濃度に対するセンサ感度、応答速度や復帰速度等のセンサ特性を検討すると、VAc は AA 系高分子と同様に、ガスに対する応答・回復性が速くなる子とが分かった。一方、ポルフィリンの置換基効果については、ガスに対する応答・回復性については、電子供与性置換基であるアルコキシル基の方が水酸基より速いことがわかった。さらに、枝分かれ構造を有する電子供与性置換基は非常に速い回復を示し、TPPH₂ とほぼ同じ回復速度を示した。

[区 分 E]

Critical Composition of Counter-ion Binding on the Surface of Nonionic and Ionic Mixed Micelles

真鍋昌裕

新居浜工業高等専門学校生物応用化学科

The 2nd San Luis Symposium on Surfaces, Interfaces and Catalysis 2000 年 4 月 3~6 日 (Mar Del Plata 市, アルゼンチン国)

非イオン性界面活性剤ミセル溶液にイオン性活性剤を順次添加して、伝導度測定を行い、微分伝導度の濃度曲線を得た。曲線は最大値を示し、最大値に達するまでは対イオン完全解離状態でイオン性活性剤が完全解離されると解釈して混合ミセルにおいて対イオン結合が起こるための臨界モル分率を見積もった。

Critical surface charge density for counter-ion binding in mixed micelles of ionic with non-ionic surfactant

真鍋昌裕、河村秀男、勝浦 創、塩見正樹

新居浜工業高等専門学校生物応用化学科

INTERNATIONAL CONFERENCE ON COLLOID AND SURFACE SCIENCE

25th Anniversary of Division of Colloid and Surface Chemistry 2000 年 11 月 5 ~ 8 日 (東京)

非イオン性界面活性剤ミセル溶液にイオン性活性剤を順次添加して、伝導度測定を行い、微分伝導度の濃度曲線を得た。曲線は最大値を示し、最大値に達するまでは対イオン完全解離状態でイオン性活性剤が完全解離されると解釈して、混合ミセルにおいて対イオン結合が起こるための臨界モル分率を見積もった。

Formation of completely ionized Oligo-micelle for double -chain surfactants

M.Manabe, K.Fujita, M.Shiomi, H.Kawamura, and H.Katsuura

新居浜工業高等専門学校生物応用化学科

International Symposium on Amphiphiles in Solution & Interfaces 2000 年 11 月 9~10 日 (熊本)

イオン性 2 本鎖界面活性剤の微分伝導度-濃度曲線において、低濃度領域では単分散溶解のため直線的に減少するが、その後最大値が現れた。これは対イオン完全解離状態での会合体形成によると解釈して、最大値のよりも高濃度領域での濃度変化曲線を濃度ゼロに外挿して化合物の会合数を求めた。

OPTOCHEMICAL HCl GAS DETECTION USING ALKOXY SUBSTITUTED TETRAPHENYLPORPHYRIN-POLYMER COMPOSITE FILMS. EFFECTS OF ALKOXY-CHAIN LENGTH ON SENSING CHARACTERISTICS.

Katsuhiko NAKAGAWA^{*1}, Yoshihiko SADAOKA^{*2}, Heru SUPRIYATNO^{*2}, Akiko KUBO^{*1}, Chikara TSUTSUMI^{*1}, and Kenzo TABUCHI^{*1}

^{*1}Applied Chemistry and Biotechnology, Niihama National College of Technology ^{*2}Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Ehime University

第 8 回化学センサ国際会議 (スイス・バーゼル)、平成 12 年 7 月 3 日

Composite films of 5,10,15,20-tetra(4'-alkoxyphenyl)porphyrin(TP(OR)PH₂) embedded in various of polymer matrices were prepared and their optical responses to HCl gas were examined. The absorbance of the Soret and Q-bands for free-base TP(OR)PH₂ is reversibly sensitive to sub-ppm levels of HCl. The lower Tg of polymer matrix than the sensing temperature is effective to the response and recovery behaviors. A high sensitivity to sub-ppm levels of HCl was achieved using the TP(OC₄H₉)PH₂-BuMA composite films.

Keywords: gas sensor; optochemical sensor; UV-Vis spectrum; porphyrin; hydrogen chloride; environmental monitoring

OPTOCHEMICAL HCl GAS DETECTION USING mono-SUBSTITUTED TETRAPHENYLPORPHIN-POLYMER COMPOSITE FILMS

Heru SUPRIYATNO*², Katsuhiko NAKAGAWA*¹, and Yoshihiko SADAOKA*²

*¹Applied Chemistry and Biotechnology, Niihama National College of Technology, *²Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Ehime University

第8回化学センサ国際会議 (スイス・バーゼル)、平成12年7月3日

Hydroxy / alkoxy substituted tetraphenylporphyrin were synthesized and their Soret- and Q- bands changes with HCl gas in ppm levels were examined. The both band was influenced by HCl gas concentration and their changes in a sub-ppm levels HCl were decreased with an increase in the alkoxy chain length. The changes of the absorbance of the Soret- and Q(0-0)-bands were enhanced by replacing ethylcellulose with poly-hexylmethacrylate as a matrix while the recovery times prolonged. The introductions of electron donating substituents to para-phenyl positions of the porphyrin ring result in the basicity of pyrrole nitrogens.

種々のアルコキシル基を含むテトラフェニルポルフィリン誘導体の合成およびそのオプティカルセンサ特性について()

久保暁子*¹、帆谷依美*¹、中川克彦*¹、堤 主計*¹、田淵研三*¹、ヘルスプリヤトノ*²、定岡芳彦*²
新居浜高専*¹、愛媛大工*²

第31回複素環化学討論会 (北九州市小倉区)、平成12年10月3日

5,10,15,20-テトラフェニルポルフィリン(TPPH₂)のフェニル基のパラ位に鎖長の異なるアルコキシル基を導入した5,10,15,20-テトラ(4'-アルコキシフェニル)ポルフィリン(TP(OR)PH₂)を合成し、各種スペクトルにより同定した。特に、それらのポルフィリンのNMRスペクトルにおいて、イソプロポキシル基のメチン水素が他のポルフィリンのアルコキシル基の酸素原子の 位の水素に比べて、0.8ppm 低磁場にシフトしていることが分かり、空間的にある位置に固定化されている興味深い知見が得られた。さらに、これらのポルフィリンの酸-塩基応答性はUVスペクトルの測定により確認し、これらのポルフィリンとポリマーの複合膜を作成し、HClガスに対するセンサ特性について検討した。

電子供与基を含むテトラフェニルポルフィリン誘導体の合成およびそのオプティカルセンサ特性について()

帆谷依美*¹、久保暁子*¹、中川克彦*¹、堤 主計*¹、田淵研三*¹、ヘルスプリヤトノ*²、定岡芳彦*²

*¹新居浜高専、*²愛媛大工

第31回複素環化学討論会 (北九州市小倉区)、平成12年10月3日

近年、NO_x、SO_x等の有害物質による環境汚染が問題となり、これらの規制対象物質のモニタリングシステムのための化学センサの開発が盛んに行われている。これまでに我々は、5,10,15,20-テトラフェニルポルフィリン(TPPH₂)をエチルセルロース等のポリマーに分散した複合膜を用いてHClガスオプティカルセンサ

の開発を行っている。その展開として、本研究では、TPPH₂ のフェニル基のパラ位に電子供与性置換基として、水酸基や鎖長の異なるアルコキシ基を導入した種々の TPPH₂ 誘導体を合成し、ポリマー・マトリックスとして -72 から 125 までのガラス転移温度(Tg)であるビニルポリマーをラジカル重合により合成するとともに、HCl ガスに対するセンサの感度、応答および回復速度に及ぼす TPPH₂ 誘導体の置換基とポリマー・マトリックスの Tg による影響について検討した。

種々のアルコキシ基を含むテトラフェニルポルフィリン誘導体を用いたオプティカル HCl ガスセンサ素子の特性(2)

朝比奈俊秀^{*1}、久保暁子^{*1}、中川克彦^{*1}、堤 主計^{*1}、田淵研三^{*1}、ヘルスプリヤノト^{*2}、青野宏通^{*2}、定岡芳彦^{*2}

^{*1}新居浜高専、^{*2}愛媛大工

日本化学会第 79 回春季年会 (神戸市)、平成 13 年 3 月 28 日

環境汚染物質である HCl ガスをサブ-ppm レベルで検出するため本研究では、種々のアルコキシ基を 5,10,15,20-テトラフェニルポルフィリン(TPPH₂)のフェニル基の 2、3、あるいは 4 位に導入した TPPH₂ 誘導体を合成し、それらをポリマーマトリックスに分散させた複合膜と TPPH₂ を分散させた複合膜の HCl ガスに対する感度・応答速度等について比較検討したので報告する。

種々のヒドロキシアシル基を含むテトラフェニルポルフィリン誘導体を用いたオプティカル HCl ガスセンサ素子の特性

朝比奈俊秀^{*1}、久保暁子^{*1}、中川克彦^{*1}、堤 主計^{*1}、田淵研三^{*1}、ヘルスプリヤノト^{*2}、青野宏通^{*2}、定岡芳彦^{*2}

^{*1}新居浜高専、^{*2}愛媛大工

日本化学会第 79 回春季年会 (神戸市)、平成 13 年 3 月 28 日

環境汚染物質である HCl ガスをサブ-ppm レベルで検出するため本研究では、種々の鎖長のヒドロキシアシル基を導入した 5,10,15,20-テトラフェニルポルフィリン誘導体を合成し、それらをポリマーマトリックスに分散させた複合膜と TPPH₂ を分散させた複合膜の HCl ガスに対する感度・応答速度等について比較検討すると、水酸基をフェニル基に直接導入したポルフィリンは応答速度及び感度の何れも優れているが、ベースラインへの復帰速度が他のポルフィリンに比べて遅くなる。

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性

片瀬宏之^{*1}、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

日本セラミックス協会東北北海道支部研究発表会 2000 年

高い酸素イオン伝導性を示す六方晶系のアパタイト型構造をとる希土類 - ケイ酸塩単結晶を 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、いずれの結晶も小傾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。

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}、斎藤麻衣子^{*1}、中山 享^{*2}

^{*1}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 7 回ヤングセラミスト・ミーティング in 中四国 2000 年

出発組成が 5Na₂O·RE₂O₃·8SiO₂ (RE=La, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Y, Ho, Er, Yb) からなるガラスを作製し、そのナトリウムイオン伝導性と希土類元素のイオン半径の関係についての検討を行った。作製したガラス試料の密度はセラミックスの理論密度と良く一致した。また、300 でのガラス試料の導電率は 10⁻⁴~10⁻³S

cm⁻¹で、Shannonらが報告したNa₅YbSi₄O₁₂セラミックスの導電率より一桁低い値であった。

結晶性リン酸ジルコニウムによるストロンチウムの永久固定化

中山 享^{*1}、伊藤克彦^{*2}

^{*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(株)

日本セラミックス協会 2001 年年会 2001 年

放射性 Sr の永久固定化を検討するために、Sr(NO₃)₂量を変化させた HZr₂(PO₄)₃との混合物を 600~1200 で熱処理した。700 で処理した Sr(NO₃)₂/HZr₂(PO₄)₃=0.2 永久固定化体は、最大の Sr 固定量で含み、160 のオートクレーブ中でのいくつかの溶媒に対して最小の Cs 浸出率を示した。その固定化体の Sr イオン浸出率は、純水、海水、1N-HCl 及び 1N-NH₃ に対して、<10⁻¹⁰、1.0×10⁻⁷、4.7×10⁻⁹ 及び 2.1×10⁻⁷g·cm⁻²·day⁻¹であり、Sr(NO₃)₂を HZr₂(PO₄)₃に反応させることによって安定な Sr 永久固定化体が得られることを示している。

リン酸ジルコニウムによって固定化されたセシウムの各種溶媒中での浸出特性

中山 享^{*1}、伊藤克彦^{*2}

^{*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(株)

日本化学会第 79 春季年会 2001 年

放射性 Cs の永久固定化を検討するために、CsNO₃量を変化させた HZr₂(PO₄)₃との混合物を 600~1200 で熱処理した。700 で処理した CsNO₃/HZr₂(PO₄)₃=0.4 永久固定化体は、最大の Cs 固定量で、160 のオートクレーブ中での純水、海水、0.1N-HCl、0.5N-HCl、1N-HCl、1.5N-HCl 及び 1N-NH₃ に対して最小の Cs 浸出率を示した。

Polymers Secreted from Marine Microorganisms

Nobuki HAYASE^{*1}, Naoki YAMAMORI^{*2} and Junzo SUNAMOTO^{*3}

^{*1}Department of Applied Chemistry and Biotechnology, ^{*3}Advanced Research and Technology Center, Niihama National College of Technology, ^{*2}Marine Technology Institute, Nippon Paint Co., Ltd. Poly Millennium 2000, Hawaii, USA. 2000. 12

We recently found the fouling-free natural film, Biojelly that was produced by marine microorganism. In order to investigate the formation of Biojelly, we isolated several marine microorganisms on nutrient agar from Biojelly. Strain SHY1-1 produced polymeric film in the medium at 30 for 1 week in both shaking and static cultivation. The production of the film was improved by increasing the concentration of yeast extract and glucose. The culture broth of strain SHY1-1 was very viscous, and white compounds were precipitated by adding 3 volumes of ethanol to the supernatant. These results indicate that strain SHY1-1 secreted a sort of polysaccharide to the culture supernatant. Strain SHY1-1 was allocated to the genus Alteromonas due to the morphological and physiological properties.

逆ミセルによるタンパク質の抽出速度に及ぼす温度の影響

大西さおり^{*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

第 6 回高専シンポジウム (八王子) 平成 13 年 1 月 13 日

逆ミセルによるタンパク質抽出のメカニズムを明らかにするために、その抽出速度が温度や添加塩の種類および濃度によってどのような影響を受けるかを検討した。温度が高くなるほど抽出の物質移動係数は大きくなり、その結果から物質移動の活性化エネルギーを求めた。活性化エネルギーは低い塩濃度では拡散の活性化エネルギーと一致し、拡散律速であることを示唆したが、塩濃度が高くなると大きくなり、界

面律速に変化すると推測された。

電気伝導度からみた逆ミセルのパーコレーション現象

伊藤美佳^{*}、衣笠 巧^{*}、西井靖博^{*}

^{*}新居浜工業高等専門学校生物応用化学科

第6回高専シンポジウム (八王子) 平成13年1月13日

逆ミセルによるタンパク質抽出のメカニズムを明らかにするため、逆ミセル間相互作用に関連するパーコレーション現象を電気伝導度によって調べた。逆ミセル溶液の温度を高くすると急に伝導度が増加する点が現れ、これをパーコレーション温度と定義した。界面活性剤AOTからなる逆ミセルに界面活性剤SDEHPを加えるとパーコレーション温度は急激に低下した。また、短鎖アルコールの添加はパーコレーション温度を低下させたが、長鎖アルコールは逆に増大させた。

逆ミセル乳化液膜に用いるW/Oエマルションの安定性

今村 誠^{*}、衣笠 巧^{*}、西井靖博^{*}

^{*}新居浜工業高等専門学校生物応用化学科

第6回高専シンポジウム (八王子) 平成13年1月13日

乳化液膜法のキャリアとして逆ミセルを用いる逆ミセル乳化液膜法の開発のため、液膜となるW/Oエマルションの安定性を調べた。乳化剤Span80濃度が高いとエマルションは安定で、逆ミセル形成の界面活性剤AOTを加えない場合、0.6%以上を必要とした。AOT濃度の増加はエマルションの安定性を低下させた。添加塩はその濃度が高いほど安定なエマルションを形成させ、その効果は塩化ナトリウムより塩化カリウムの方が強かった。

低解離度ポリアクリル酸への界面活性剤の吸着挙動

勝浦 創^{*1}、河村秀男^{*1}、真鍋昌裕^{*1}、前田 悠^{*2}

^{*1}新居浜工業高等専門学校生物応用化学科、^{*2}九州大学大学院理学研究院化学部門

日本化学会九州支部・同中国四国支部合同大会 平成12年10月28日~29日 (鹿児島大学)

弱電解質高分子への逆符号を持つ界面活性剤イオンの結合は溶液のpHの低下をもたらす。このことは結合サイト総数が界面活性剤イオンの結合に伴って変化することを意味する。このことは、従来の取り扱いでは定量的な解析を行うことを意味する。そこで、緩衝溶液中で測定を行うことにより、溶液のpHを固定し、更に水素イオンの解離平衡を考慮した理論を構築することにより、定量的な解析を可能にした。その結果、低解離度状態ポリアクリル酸への界面活性剤イオンの結合の協同性が高解離度状態のものと比較して著しく大きなことを見出した。また、界面活性剤イオンの結合がある割合を越えると、それ以後界面活性剤イオンの結合に伴いカルボキシル基の解離度が低下することを示唆する結果を得た。

イオン性ゲルへの界面活性剤イオンの吸着挙動に及ぼす不均一性の効果

勝浦 創^{*1}、河村秀男^{*1}、真鍋昌裕^{*1}、前田 悠^{*2}

^{*1}新居浜工業高等専門学校生物応用化学科、^{*2}九州大学大学院理学研究院化学部門

日本化学会九州支部・同中国四国支部合同大会 平成12年10月28日~29日 (鹿児島大学)

4つの組成の異なる不均一な構造を持つN-イソプロピルアクリルアミド-p-スチレンスルホン酸共重合ゲルを重合し、膨潤体積の温度依存性と界面活性剤イオンの結合を測定し、同じ組成の均一な構造を持つゲルと比較した。その結果、膨潤体積の温度依存性では不均一なゲルと均一なゲルに大きな違いが見出された。一方界面活性剤イオンの結合に関してはゲルの構造の不均一性はほとんど影響を与えないことを見出した。

L-ラクチド/環状カーボネート共重合体の合成とその生分解性

堤 主計^{*1}、白浜博幸^{*2}、安田 源^{*3}

^{*1}新居浜工業高等専門学校生物応用化学科、^{*2}広島大学地域共同研究センター、^{*3}広島大学工学部第3類応用化学

第15回中国四国地区高分子若手研究会(於、KKR 山口あさくら)講演予稿集、p27、話題提供6

ポリ乳酸は加水分解性や生体適合性が良いため医用分野において人工骨や縫合糸として研究や実用化がされているが、このポリマーは硬くて脆い性質も有している。この性質を改善するためにラクトンなどとの共重合体の合成が報告されており、本研究においては脂肪族環状カーボネートとの共重合を試みた。開環重合により得られる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、ラクチドや環状カーボネートの開始剤として希土類メタロセン錯体を用いて、6員環環状カーボネート(6CC)の単独重合およびL-ラクチド(L-LA)との共重合体を合成した。さらに、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。

L-ラクチド/1-メチルトリメチレンカーボネート共重合体の合成とその生分解性

堤 主計^{*1}、中川克彦^{*1}、白浜博幸^{*2}、安田 源^{*3}

^{*1}新居浜工業高等専門学校生物応用化学科、^{*2}広島大学地域共同研究センター、^{*3}広島大学工学部第3類応用化学

日本化学会第79春季年会 2001年(於、甲南大学 岡本キャンパス) 2001春、p334、2E5 48

1. ポリ(L-ラクチド)は生体適合性ポリマーとして多く利用されている。しかし、ポリ(L-ラクチド)は結晶性が高く、硬くて脆い性質を有しているため、ラクトンなどとの共重合体やブレンド体の合成が多く研究されている。本研究では、L-ラクチドと1-メチルトリメチレンカーボネート(1MTMC)または光学活性1MTMCとの共重合体を合成し、これら共重合体の物性を測定した。また、得られた共重合体の生分解性についても検討した。

2. 1,3-ブタンジオールとクロロギ酸エチルを反応させ、1MTMCを合成した。1MTMCの収率は36.0%であった。得られたモノマーとL-LAを $\text{SmMe}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2$ THF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。L-LA/1MTMC共重合体の合成結果を表1に示す。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。プロティナーゼKによる生分解性試験においてはL-LA含量が約80mol%の共重合体が最も速く分解された。

[区 分 F]

Interactions of surfactant counterions with poly (carboxylic acids) and ionic gels at their low charge densities

勝浦 創

^{*1}新居浜工業高等専門学校生物応用化学科

博士(理学)乙

九州大学大学院(主査:前田 悠教授)平成13年(2001)2月

本論文は低電荷密度状態にある高分子イオンと界面活性剤イオンの相互作用を定量的に解析したものである。本論文は大きく二つの部分からなり、第二章から第四章までは弱電解質線状高分子-界面活性剤イオン系、第五章では低電荷密度イオン性ゲル-界面活性剤系を取り扱っている。

第一章では本論文の序論として高分子電解質と界面活性剤の相互作用に関する研究の現状についてまとめ、本研究の目的について述べている。

第二章では低解離度状態にあるポリアクリル酸(PAA)へのドデシルピリジニウム(C_{12}Py)イオンの結合を緩

衝溶液中で測定し、新しく導いた理論式を用い、協同性結合定数と協同性パラメータの二つの熱力学的パラメータを決定した。得られた協同性結合定数には pH 依存性がみられず、真の結合定数を決定できたことを明らかにした。また、カルボキシル基の解離定数が疎水領域中では変化する可能性を示唆した。

第三章では従来の取り扱いである緩衝溶液を用いない NaCl 溶液中で PAA への C12Py イオンの結合とそれに伴う溶液の pH 変化を測定した。溶液の pH は C12Py の結合度に対して直線的に減少することを明らかにした。またこの直線関係を理論的に解析することにより、C12Py イオンと水素イオンの交換率を評価した。

第四章ではポリメタクリル酸 (PMA) への C12Py の結合に関して緩衝溶液、NaCl 溶液で測定を行った。NaCl 中での測定では第三章での PAA の結果と異なり、溶液の pH の減少に続く増加を見出した。また、この pH の増加領域で PMA-C12Py 複合体の可溶化が観察された。pH の減少領域では PAA の場合同様、直線関係を見出し交換率を評価した。緩衝溶液中での測定から、結合等温線の形に pH 依存性があることと同時に pH に依存しない領域が存在することを明らかにした。この領域は PMA のコンパクト構造への C12Py の可溶化領域であることを示唆した。以上の結果を総合して PMA への C12Py の結合モデルを提案した。

第五章では p-スチレンスルホン酸-N-イソプロピルアクリルアミド共重合ゲルへの C12Py イオンの結合に及ぼすゲル構造の不均一性の効果について検討した。共重合ゲルの不均一性は光の波長を散乱する程度のミクロドメインの存在を意味し、ゲルの膨潤体積の温度依存性に劇的な影響を与えたが、C12Py の結合にはほとんど影響を与えないことを見出した。また、ゲル中の荷電基量は結合定数には大きな影響を与えなかったが協同性パラメータは荷電基量の増加に伴い減少するという予想外の結果を得た。

〔 区 分 G 〕

ジルコニア質焼結体及びその製造方法ならびに粉砕部材用材料

柿田進一*1、川口政則*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 2000-95564 2000 年

優れた機械的特性と熱安定性を兼ね備えたジルコニア質焼結体を提供する。ZrO₂ を主成分とし、主安定化剤が Y₂O₃ である焼結体であって、(1) Y₂O₃ を 1.5 ~ 4 モル% 含む ZrO₂ に対して、La、Pr 及び Nd からなる希土類金属元素の少なくとも 1 種を 0.1 ~ 3 モル% 含有し、(2) 単斜晶及び立方晶の少なくとも 1 種と正方晶との混合相又は正方晶単相からなることを特徴とするジルコニア質焼結体及びその製造方法に関する。

高温弾性率に優れたジルコニア質焼結体、その原料粉末及びその製造方法

柿田進一*1、佐藤徹治*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 2000-169222 2000 年

本発明は、本来有する室温での高強度、高破壊靱性を損なわず、高温域での弾性率の低下が抑制されたジルコニア質焼結体、その原料粉末及びその製造方法を提供する。ZrO₂ を主成分とし、アルカリ土類酸化物からなる群より選ばれる少なくとも 1 種を安定化剤として 5 ~ 12 モル% 含み、焼結体の平均結晶粒子径が 3 μm 以上、且つ 1100 での弾性率が 30 における弾性率の 70% 以上であることを特徴とするジルコニア質焼結体、その原料粉末及びその製造方法に関する。