# 〔区分A〕

DEVELOPMENT OF AN ECO-FRIENDLY SENSOR ELEMENT-(OPTICAL HCI DETECTION USING COMPOSITE FILMS OF TETRAPHENYLPORPHYRIN-BIODEGRADABLE POLYMER) Katsuhiko NAKAGAWA<sup>\*1</sup>, Emi HOTANI<sup>\*1</sup>, Chikara TSUTSUMI<sup>\*1</sup>, Nobuki HAYASE<sup>\*1</sup>, Michiaki MABUCHI<sup>\*1</sup>, Heru Supriyatno<sup>\*2</sup>, and Yoshihiko SADAOKA<sup>\*2</sup>.

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

Chemical Sensors, Vol. 17, Supplement B, pp 484-486 (2001).

Composite films of 5,10,15,20-tetraphenylporphyrin(TPPH<sub>2</sub>) embedded in various biodegradable polymer matrices(BPM) were prepared and their optical response to HCl gas were examined in comparison with nonbiodegradable polymer matrices(NBPM). The absorbance of the Soret and Q-bands for BPM composite films are reversibly, more sensitive to low ppm levels of HCl gas than for NBPM composite films. High sensitivity to low ppm levels of HCl gas was achieved by using a TPPH<sub>2</sub>-poly(butylene succinate adipate)composite film.

# Optochemical Sensor for HCI Gas Based on tetraalkoxyphenylporphyrin Dispersed in an Acrylate Polymer Matrix

Heru SUPRIYATNO<sup>2\*</sup>, Katsuhiko NAKAGAWA<sup>1\*</sup>, Yoshihiko SADAOKA<sup>2\*</sup>

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

Sensors and Materials, Vol. 13, pp 359-371 (2001).

Tetraalkoxyphenylporphyrin-polymer composite films were prepared and examined for the detection of HCI gas. The sensing process is characterized by the following steps; the sorption of HCI to the polymer metrix (HCI<sub>gas</sub> · HCI<sub>film</sub>), and the disprotonation of the porphyrin (TPPH<sub>2</sub> + 2HCI<sub>film</sub>  $\rightarrow$ TPPH<sub>4</sub><sup>2+</sup> · 2CI<sup>-</sup>). Based on the Imax of the Q band of the dicationic form of the porphyrin in acrylate polymers, the equilibrium constants of the diprotonation for all tetraalkoxyphenylporphyrins uses are expected to be almost the same, i.e., the effect of the alkyl chani of the substituent is not observed, and those values are matrix and is of the order of butyl methacrylate > hexyl methacrylate > hexyl acrylate. A faster response to an increase in HCl was observed for the composite made from a polymer with a lower glass transition temperature, but the sensitivity decreased.

# Optochemical HCI gas detection using mono-substituted tetraphenylporphin-polymer composite films

Heru SUPRIYATNO<sup>2\*</sup>, Katsuhiko NAKAGAWA<sup>1\*</sup>, Yoshihiko SADAOKA<sup>2\*</sup>

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

Sensors and Actuators B, Vol. 76, pp 36-41 (2001).

Hydroxy-/alkoxy-substituted tetraphenylporphin were synthesized and their Soret- and Q-bands' changes with HCI gas in ppm levels were examined. Both the bands were influenced by HCI gas concentration and their changes in sub-ppm levels of HCI 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 polyhexyl methacrylate as a matrix while the recovery times prolonged. The introductions of electron donating substituents to p-phenyl positions of the porphin ring result in the basicity of pyrrole nitrogens.

# FT-IR and ESR Spin-Label Studies of Mesomorphic Phases Formed in Aqueous Mixture of Heptaethylene Glycol Dodecyl Ether

Tohru Inoue<sup>\*1</sup>, Hideo Kawamura<sup>\*2</sup>, Miyako Matsuda<sup>\*1</sup>, Yasuhito Misono<sup>\*1</sup>, and Masao Suzuki<sup>\*3</sup>

\* <sup>1</sup>Department of Chemistry, Faculty of Science, Fukuoka University, \* <sup>2</sup>Department of Applied Chemistry and Biotechnology, Niihama National College of Technology, \*<sup>3</sup>Advanced Science and Technology Research Center, Kyushu University

Langmuir, Vol. 17, No. 22, pp 6915-6922, (2001, 10)

The phase behavior of aqueous mixtures of heptaethylene glycol dodecyl ether (C12E7) was studied by the use of Fourier transform infrared spectroscopy and electron spin-label techniques, stressing the conformational structure of the surfactant molecules and the dynamic aspects of the molecular assemblies in varies phases assumed by this mixture system. When the mixture transforms from solid to mesophases, the hygrogen bonds between terminal OH groups of polyoxyethylene (POE) chains in the surfactant molecules and also between the POE chain and water molecules are mostly broken, whereas the conformational structure of the alkyl and POE chains remains still highly ordered. The order-disorder transformation of the chains is induced by the temperature rise in the mesomorphic phases. The microviscosity of the V1 phase reported by a spin probe was the lowest among the three mesophases assumed by this mixture system, although the bulk viscosity of the V1 phase is higher than those of the other two phases, H1 and  $L\alpha$ . This suggests that the surfactant molecules are packed rather loosely in the surfactant bilayer constituting the bicontinuous network structure in the V1 phase. No definite correlation was found between the conformational structure of the surfactant molecule and the order parameter derived from the spin-label study. This implies that the dynamic properties of the surfactant molecular assemblies are determined mostly by the molecular packing in the assemblies and are rather insensitive to the conformational structure of the constituent surfactant molecules.

## 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

Journal of the Ceramic Society of Japan, Vol.109 (2001), p. 355-358.

結晶性プロトン型リン酸ジルコニム、HZr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>、は、ZrOCl<sub>2</sub>、H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>及び H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の混合溶液を用いて、 予め水熱合成によって得られた NH<sub>4</sub>Zr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>を 680 付近で熱分解することにより調製した。このリン 酸ジルコニウムと、その他の金属硝酸塩、M(NO<sub>3</sub>)<sub>n</sub> (M=Li、Na、K、Rb、Sr、Bi、Y、Mg、Ca、Sc、Mn、Fe、 Co、Ni、Cu、Zn、Ag、Cd、Cs、Ba、La、Ce、TI、Pb; n=1、2 又は 3) とを、室温で混合した。これらの 混合物の TG-DTA には、構成成分の各金属硝酸塩の融解又は分解温度付近で吸熱を伴う重量減少が見られ た。これらの結果より、未反応構成成分をなくすために、その吸熱ピーク温度よりも 100~200 高い 500~800 の熱処理温度を各混合物に対して決めた。このように、熱処理されたすべての生成物は、 NASICON 構造を有する M{Zr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>}<sub>n</sub> (M(1)に対しては n=1、M(11)に対しては n=2 及び M(111)に対し ては n=3) に起因する XRD パターンを与えた。

# Electrical properites of apatite type oxide ionic conductors $RE_{9.33}(SiO_4)_6O_2$ (RE = Pr, Nd and Sm) single crystals

Susumu NAKAYAMA  $^{\!\!\!\!\!^{\,1}}$  and Mikio HIGUCHI  $^{\!\!\!\!^{\,2}}$ 

\*<sup>1</sup>Department of Applied Chemistry and Biotechnology Niihama National College of Technology and \*<sup>2</sup>Graduate School of Engineering Hokkaido University

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

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.

### 結晶性リン酸ジルコニウムによるセシウムの固定化技術

中山 享\*1、 佐々木啓子\*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㈱

日本原子力学会誌, Vol.108 (2001), p.774-776.

ZrOCl<sub>2</sub>、H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 及び H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の混合溶液から水熱反応で合成した NH<sub>4</sub>Zr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> を熱分解することにより、 HZr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> を調製した。放射性 Cs の固定化を検討するために、CsNO<sub>3</sub> 量を変化させた HZr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> との混 合物を 873~1473K で熱処理した。973K で処理した CsNO<sub>3</sub> / HZr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>=0.4 固定化体は、Cs 固定量 (CsNO<sub>3</sub> / HZr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> モル比が 0.4 で、およそ 10wt %の Cs になる) が最大で、433K のオートクレイ 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 Cs イオン浸出率は、純水、 海水、0.1 mol・dm<sup>-3</sup> - HCl、0.5 mol・dm<sup>-3</sup> - HCl、1 mol・dm<sup>-3</sup> - HCl、1.5 mol・dm<sup>-3</sup> - HCl 及び 1 mol・dm<sup>-3</sup> - NH<sub>3</sub> に対して、 <10<sup>-6</sup>、1.0×10<sup>-3</sup>、 <10<sup>-6</sup>、 <10<sup>-6</sup>、4.7×10<sup>-5</sup>、2.2×10<sup>-4</sup> 及び 2.1×10<sup>-3</sup> g·m<sup>-2</sup>·day<sup>-1</sup> であり、 CsNO<sub>3</sub>をHZr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> に反応させることによって安定な Cs 固定化体が得られることを示している。

# lonic conductivities of apatite-type $La_x(GeO_4)_6O_{1.5x-12}$ ( x = 8 - 9.33 ) polycrystals Susumu NAKAYAMA<sup>\*1</sup> and Masatomi SAKAMOTO<sup>\*2</sup>

<sup>\*1</sup>Department of Applied Chemistry and Biotechnology Niihama National College of Technology and <sup>\*2</sup>Faculty of Science Yamagata University

Journal of Materials Science Letters, Vol.20 (2001), p.1627-1629.

The electrical properties of polycrystalline  $La_x (GeO_4)_6O_{1.5 \times -12}$  (x = 8-9.33) and  $La_x Ge_6O_{12+1.5 \times}$  (x = 10) were reported. Results were also compared with those obtained previously for  $La_x$  (SiO\_4)\_6  $O_{1.5 \times -12}$  (x = 8-9.33) and  $La_x Si_6O_{12+1.5 \times}$  (x = 10-11). In conclusion, it was found that the sintering temperatures of  $La_x (GeO_4)_6O_{1.5 \times -12}$  (x = 8, 9 and 9.33) and  $La_{10}Ge_6O_{27}$  are about 200 lower than those of the corresponding La-Si system, though conductivities of the former system seem to become lower than those of the latter system as far as the conductivity of  $La_{9.33}(GeO_4)_6O_2$  is compared with that of  $La_{10}Si_6O_{27}$ , where these two mixed oxides exhibit the highest conductivities among the respective systems. As described above, it is very meaningful for the practical use to lower the sintering temperature.

# ${\sf LaFeO_3}$ perovskite-type oxides prepared by oxide-mixing, coprecipitation and complex synthesis methods

## Susumu NAKAYAMA

Department of Applied Chemistry and Biotechnology Niihama National College of Technology Journal of Materials Science, Vol.36 (2001), p.5643-5648.

The perovskite oxide, LaFeO<sub>3</sub>, was synthesized by three different preparation methods i.e., the calcination of a mixture of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (La-Fe-O), a co-precipitated precursor (La-Fe-OH), La(OH)<sub>3</sub> and Fe(OH)<sub>3</sub>, and a heteronuclear complex (La-Fe-CN), La[Fe(CN)<sub>6</sub>]·5H<sub>2</sub>O. The obtained powders were characterized by thermogravimetric analysis, powder X-ray diffraction, electron microprobe analysis, specific surface area measurment and scanning electron microscopy. The formation of LaFeO<sub>3</sub> is clearly recognized for La-Fe-O, La-Fe-OH and La-Fe-CN at calcining temperatures above 1000, 800 and 600 , respectively. The mean particle diameter of La-Fe-CN calcined at 600 for 2 hours was 30 nm. The LaFeO<sub>3</sub> perovskite oxide powder obtained by the thermal decomposition of La-Fe-CN was most uniform on an atomic level and the nanosized LaFeO<sub>3</sub> powder was obtained at low temperatures. Furthermore, the sinterability was good.

# Electrical properties in a humid atmosphere of sintered $Zr(RPO_4)_2 \cdot nH_2O$ ( R = Li, Na, K, Rb and Cs )

#### Susumu NAKAYAMA

Department of Applied Chemistry and Biotechnology Niihama National College of Technology Ceramics International, Vol.28 (2002), p.99-103.

Five humidity sensor elements using porous ceramics prepared by sintered  $Zr(RPO_4)_2 \cdot nH_2O$  (R = Li, Na, K, Rb and Cs) at 1000 were produced and the effect of microstructure on the humidity sensitivity was investigated. A layered structure was retained for the sintered samples (R = Na, K, Rb and Cs). For sintered  $Zr(RPO_4)_2 \cdot nH_2O$  (R = Na, K, Rb and Cs), the impedance in the low-humidity region was about  $1 \times 10^8$   $\cdot$  cm and changed about four orders in humidity region of 0 to 90%RH. The response time of sintered  $Zr(RPO_4)_2 \cdot nH_2O$  (R = Li, K, Rb and Cs) for humidity change was about three minutes with a quick change of humidity from 60 to 90%RH and vice versa. Change in humidity sensitivity for all the sintered  $Zr(RPO_4)_2 \cdot nH_2O$  samples was less than 5 %RH for 200 days in room conditions.

# **アパタイト型 Nd<sub>x</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>1.5x-12</sub> 単結晶の EPMA によって決定された組成と伝導率の関係** 中山 享<sup>\*1</sup>、 樋口幹雄<sup>\*2</sup>、上松和義<sup>\*3</sup>

<sup>\*1</sup>新居浜工業高等専門学校生物応用化学科、<sup>\*2</sup>北海道大学大学院工学研究科、<sup>\*3</sup>新潟大学工学部 日本化学会誌、2002、p.243-245.

酸化物イオン導電体である六方晶系のアパタイト型結晶構造を有する  $Nd_x(SiO_4)_6O_{1.5x-12}$  (x = 8-9.33) 単結晶を、FZ 法によって4種類育成した。育成された単結晶から電気特性測定用サンプルとして、c 軸に 平行及び垂直な導電特性が測定できるように加工を行った。c 軸に平行な導電率は、c 軸に垂直な導電率 に較べて1桁高い値を示した。電子線マイクロアナライザー分析から決定した4種類の電気特性測定用サ ンプルの (Nd / Si) × 6 値は、8.63, 8.67, 8.91 と 9.33 であった。その導電率は、(Nd / Si) × 6 値が小 さくなるにともなって明らかに向上した。

# Preparation of $(Li_2O)_{35.7}(RE_2O_3)_{7.2}(SiO_2)_{57.1}$ (RE = Sm, Gd, Dy, Ho, Y, Er and Yb) glasses and their electrical properties

Taro ASAHI<sup>\*1</sup>, Yan Lin AUNG<sup>\*2</sup>, Maiko SAITO<sup>\*1</sup>, Shinji IMAI<sup>\*3</sup>, Masatomi SAKAMOTO<sup>\*4</sup> and Susumu NAKAYAMA<sup>\*2</sup>

<sup>\*1</sup>Department of Materials Engineering Niihama National College of Technology, <sup>\*2</sup>Department of Applied Chemistry and Biotechnology Niihama National College of Technology, <sup>\*3</sup>Sharp Takaya Electronics Industry Co. Ltd. and <sup>\*4</sup>Faculty of Science Yamagata University

Journal of the Ceramic Society of Japan, Vol.110 (2002), p.200-203.

Lithium rare-earth silicate glasses,  $(Li_2O)_{35.7}(RE_2O_3)_{7.2}(SiO_2)_{57.1}$  (RE = Sm, Gd, Dy, Ho, Y, Er and Yb), were prepared by melting a mixture of  $Li_2CO_3$ ,  $RE_2O_3$  and  $SiO_2$  under the composition ratio of each component. The density was increased with increasing the atomic weight of RE. Three differential thermal analysis (DTA) exothermic peaks (Tc( ), Tc( ) and Tc( )), attributed to crystallization, were observed in the temperature range of 650 to 880 . The powder X-ray diffraction analysis indicated that  $Li_2SiO_3$ ,  $(Li_2SO_3 + RE_2Si_2O_7 + RE_2SiO_5)$  and  $(Li_2SO_3 + RE_2Si_2O_7)$  formed around Tc( ), Tc( ) and Tc( ), respectively. The conductivity of  $(Li_2O)_{35.7}(RE_2O_3)_{7.2}(SiO_2)_{57.1}$  glass was found to increase about two orders of magnitude over that of the corresponding  $Li_5YSi_4O_{12}$  ceramic.

# 固相反応法、共沈法による前駆物質の熱分解法または複核錯体の熱分解法により調製されたペロプ スカイト型酸化物 LaCoO<sub>3</sub>

中山 享\*1、寺田忠史\*2、柿田進一\*3、今井眞二\*4、坂本政臣\*5

\*1新居浜工業高等専門学校生物応用化学科、\*2ニューテック㈱、\*3第一稀元素化学工業㈱、\*4シャープタカヤ電子工業㈱、 \*5山形大学理学部

日本化学会誌、2002、p.485-488.

ペロブスカイト型酸化物 LaCoO<sub>3</sub> を 3 つの異なる調製法から作製した。La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と CoO との混合物を仮焼 したもの (La-Co-O)、La<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O + CoC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·yH<sub>2</sub>O 共沈前駆体の熱分解物 (La-Co-ox) 及び異核錯体 La[Co(CN)<sub>6</sub>]·5H<sub>2</sub>O の熱分解物 (La-Co-CN) である。調製した各前駆体の特性を、熱重量測定、赤外吸収 スペクトル測定、粉末 X 線回折測定、走査型電子顕微鏡観察及び比表面積測定などによって検討した。 LaCoO<sub>3</sub> 単相の生成は、La-Co-O が 1000 以上、La-Co-ox が 1200 以上、La-Co-CN が 600 以上で認 められた。La-Co-CN の熱分解によって、低温でナノサイズの LaCoO<sub>3</sub> 粉末が得られた。600 で 2 時間熱 処理された La-Co-CN の結晶粒子径は 72nm であった。

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

Takumi KINUGASA\*1, Kimiko SANAGI\*2, Kunio WATANABE\*1, Hiroshi TAKEUCHI\*3

<sup>\*1</sup>Department of Applied Chemistry and Biotechnology, Niihama National College of Technology, <sup>\*2</sup>Advanced Production Engineering Course, Niihama National College of Technology, <sup>\*3</sup>Department of Chemical Engineering, Nagoya University Solvent Extraction for the 21st Century, Vol.1, p.89-93 (2001)

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 KCI phase was lower than that to NaCI solution. We can conclude that the complex formation of protein and surfactant promoted the protein extraction.

# Interaction of partially ionized poly(acrylic acid) with a surfactant counterion at constant pH values.

H. Katsuura<sup>\*1</sup>, H. Kawamura<sup>\*1</sup>, M. Manabe<sup>\*1</sup>, and H. Maeda<sup>\*2</sup>

\*1新居浜工業高等專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

Colloid Polymer Science, 279, 858-864, 2001

Binding of a cationic surfactant ion, dodecylpyridinium ion, to poly(acrylic acids) of low charge densities was examined by potentiometry using surfactant-selective electrodes in the solutions, where the pH was kept constant by employing a pH buffering system. The binding of the surfactant counterions was thus able to be studied at a constant pH during the binding process. The binding took place in two steps, the first cooperative binding step and the second gradual binding step. The critical association concentration decreased as the pH increased, indicating the predominant role of the electric interaction in the binding. The binding isotherms obtained at different but constant pH values were analyzed by the matrix method, taking into account the nearest-neighbor interactions among three different kinds of sites on the polymer: ionized, protonated, and surfactant-bound. The theoretical analysis could describe only the first step but could not explain the second step. A relatively large cooperativity parameter, u, was found for the first step and it can be between  $3 \times 10^3$  and  $1 \times 10^4$ . When the ionic strength was decreased tenfold, the cooperativity of the binding decreased ( $u \sim 1 \times 10^3$ ). The binding constants of the isolated site were  $5.5-6.0 \times 10^4$  kg mol<sup>-1</sup> and slightly increased to  $6.5 \times 10^4$  kg mol<sup>-1</sup> as the ionic strength decreased. The deviation of the second step from the theoretical analysis was supposed to arise from a change of proton dissociation constant in the nonpolar space formed by the bound surfactants.

# Binding of a surfactant counterion to low-charge-density poly(acrylic acid) and poly(methacrylic acid).

H. Katsuura<sup>\*1</sup>, H. Kawamura<sup>\*1</sup>, M. Manabe<sup>\*1</sup>, H. Kawasaki<sup>\*2</sup>, and H. Maeda<sup>\*2</sup>

\*1新居浜工業高等專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

Colloid Polymer Science, 280, 30-37, 2002

The binding of a cationic surfactant, dodecylpyridinium (C12Py) chloride, with a low charge density poly(methacrylic acid) (PMA) was investigated in buffer solutions under the condition of constant pH. The binding isotherms with PMA consisted of two and three steps at a pH lower and higher than 3.2, respectively. Bindings in the first step were independent of pH and this step was considered to correspond to the solubilization of the hydrocarbon chains of C12Py into the nonpolar region of the compact form of PMA. This is the indication of the compact form from the binding isotherm. At pH higher than 3.2, the second step was discriminated and it depended on the pH. In the third step, a sharp rise in the degree of binding ( $\beta$ ) was observed accompanying the solubilization of the precipitates of the PMA-C12Py complex. The binding with poly(acrylic acid) (PAA) and PMA in conventional unbuffered NaCl solutions was also examined and the pH profile of the solution during the binding process was determined. In the case of unbuffered NaCl solutions, the binding with PAA took place cooperatively at the critical association concentration (cac). The binding isotherm consisted of two steps and the pH decreased with the increase in  $\beta$ . The binding isotherm of PMA, on the other hand, consisted of three steps: the pH decreased slightly in the first

step and considerably in the second step with the increase in  $\beta$  but it increased with  $\beta$  in the third step, exhibiting a pH minimum around 3.2. The binding in the first step coincided with that obtained in the buffered solutions. Linear relationships between  $\beta$  and the pH were found for both polymers. In the case of PMA, no cac was observed in both buffered and unbuffered NaCl solutions.

## 光学活性 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酵素分解性

堤 主計\*1、中川克彦\*1、白浜博幸\*2、安田 源\*3

<sup>\*1</sup>新居浜工業高等専門学校生物応用化学科、<sup>\*2</sup>広島大学地域共同研究センター、<sup>\*3</sup>広島大学工学部第3類応用化学 高分子論文集, Vol. 58, No. 5, pp. 245-253 (May, 2001)

本研究では、環状カーボネートである 1-メチルトリメチレンカーボネート (1MTMC) の光学異性体を、 (R)-,(S)-, または(R,S)-1,3-ブタンジオールとクロロギ酸エチルから合成した。これら異性体をそ れぞれ R1MTMC, S1MTMC, 1MTMC とし、L-ラクチド (L-LA) との共重合を有機ランタナイド錯体である SmMe(C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)<sub>2</sub>THF を触媒に用い 80 ,24 時間、トルエン中で重合を行った。得られた共重合体の熱的特性 は、L-LA 含量が約 80mol%以上で融点( $T_m$ )の存在する結晶性のポリマーであった。また、熱的特性の 結果からこれらコポリマーはランダムコポリマーであることが確認された。これらコポリマーの酵素分解 試験をコレステロールエステラーゼ,リポプロテインリパーゼ,およびプロティナーゼ K を用いて行 った。その結果、コレステロールエステラーゼやリポプロテインリパーゼによる分解試験では、 poly(R1MTMC)や poly(1MTMC)だけが分解されており、poly(S1MTMC)や共重合体はほとんど分解されな かった。プロティナーゼ K は、L-LA 含量が約 60mol%以上のコポリマーを比較的速やかに分解すること が可能であった。

# Biodegradation of Copolymers Composed of Optically Active L-Lactide and (R) - or (S)-1-Methyltrimethylene Carbonate

CHIKARA TSUTSUMI\*1, HAJIME YASUDA\*2

<sup>\*1</sup>Department of Applied Chemistry and Biotechnology, Niihama National College of Technology, <sup>\*2</sup>Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Hiroshima University

Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, Vol. 39, pp. 3916-3927 (Oct, 2001)

Random copolymerizations of L-lactide with (R)-, (S)-, or rac-1-methyltrimethylene carbonate with bis(pentamethylcyclopentadienyl) samarium-methyl tetrahydrofuranate  $[(C_5Me_5)_2SmMe (THF)]$  as a novel initiator provided high molecular weight polymers with low polydispersities. Biodegradation of the resulting polymers with tricine and  $\{N-[tris(hydroxymethyl)methyl]-2-aminoethane sulfonic$  $acid\}$  (TES) buffers as well as activated sludge showed only a amall weight loss, whereas the polymer with proteinase K revealed high biodegradability independent of the optical activity of 1-methyltrimethylene carbonate.

#### Transport behavior of protein in bulk liquid membrane using reversed micelles

Y. Nishii<sup>\*1</sup>, S. Nii<sup>\*2</sup>, T. Kinugasa<sup>\*1</sup>, K. Takahashi<sup>\*2</sup>

\*1新居浜工業高等專門学校生物応用化学科 , \*2名古屋大学工学研究科分子化学工学専攻

Journal of Membrane Science, 195, pp11-21 (2002)

Transport of lysozyme through a liquid membrane of reversed micelles of aerosol-OT (AOT) was studied. The feed phase was aqueous KCI or NaCl solution of lysozyme, and the recovery phase was aqueous KCI or  $BaCl_2$  solution, while the membrane is the solutions of AOT with or without contacting the feed solution. The cations in feed phase are transferred through the liquid membrane and this cation transfer affects that of lysozyme and the size of reversed micelles of the membrane phase.

Following transfer mechanisms have been proposed for the three systems investigated: the system NaCI-KCI, for which formation of large aggregates in the membrane phase was observed, has a so flexible interface that the micelles could become unstabilized in the membrane phase. For KCI-BaCl<sub>2</sub> system, the divalent ion  $Ba^{2+}$  is selectively and excessively adsorbed on the interface and the negatively charged lysozyme molecules may be re-extracted at the interface of the recovery side by the electrostatic interaction with the adsorbed  $Ba^{2+}$  ions. Both sides of the interfaces of the system KCI-KCI have an adequate flexibility that extraction and back-extraction of lysozyme through the membrane are attainable, although the transfer rate is rather low.

# Interfacial Properties between Aqueous and Organic Phases in AOT Reversed Micellar System for Lysozyme Extraction

K. Okada<sup>\*2</sup>, Y. Nishii<sup>\*1</sup>, S. Nii<sup>\*2</sup>, T. Kinugasa<sup>\*1</sup> and K. Takahashi<sup>\*2</sup>
 <sup>\*1</sup>新居浜工業高等専門学校生物応用化学科, <sup>\*2</sup>名古屋大学工学研究科分子化学工学専攻
 Journal of Chemical Engineering of Japan, 34(4), pp501-505 (2001)

The interfacial tensions of several solutions of reversed micellar systems used in protein extraction were measured by drop weight and pendant drop methods. The organic phase was isooctane containing aerosol-OT(AOT), and the aqueous phase was a solution of lysozyme and KCl, NaCl or CaCl<sub>2</sub>. The effects of salt concentration, salt type, and protein on the interfacial tension were studied. The hydration of cation associated with AOT approximately changes interfacial properties. At the same ionic strength, the interfacial flexibility decreased with type of salt NaCl > CaCl<sub>2</sub> > KCl. This order corresponds to that of the cation's hydration number. Overall protein transfer coefficients were also measured under various salt concentrations for three salt systems and were expressed by a single curve when plotted against interfacial tension.

### EXTRACTION OF LYSOZYME BY REVERSED MICELLAR SOLUTION IN A SIEVE-TRAY COLUMN

Y. Nishii<sup>\*1</sup>, C. Hara<sup>\*1</sup>, T. Kinugasa<sup>\*1</sup>, S. Nii<sup>\*2</sup> and K. Takahashi<sup>\*2</sup>

\*1新居浜工業高等專門学校生物応用化学科 , \*2名古屋大学工学研究科分子化学工学専攻

Proceeding of International Solvent Extraction Conference 2002 in Capetown, pp656-661 (2002.3) A sieve-tray column was designed and applied for reversed micellar extraction of lysozyme.

Two-phase flow and mass-transfer characteristics were studied under various operating conditions. No effect of flow velocities was found on both overall mass-transfer coefficient and droplet diameter. Dispersed phase holdup increased with increasing velocity of continuous and dispersed phase. The column performance was compared with that of a spray and a packed column of similar size in terms of height equivalent per a theoretical stage. The sieve-tray column worked better at high throughput conditions. No significant activity change was observed for lysozyme in feed solution and that in raffinate or extract.

# 〔区分B〕

## 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、宮内慶樹\*2、鈴木瑞恵\*3、伊藤喜美代\*3、中野知穂\*3、西井靖博\*1

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

化学工学シンポジウムシリーズ 76「高機能界面・分子集合体の基礎構築と応用分野の新展開」、p.109-116

#### (2001)、化学工学会編

逆ミセル抽出法と乳化液膜法を組み合わせた逆ミセル乳化液膜法を提案し、 -キモトリプシンの抽出 を試みた。逆ミセル形成のための界面活性剤 AOT とエマルション安定化のための界面活性剤 Span80 の 混合溶液の特性を調べた。粘度法によって AOT-Span80 混合逆ミセルが球形を保ち、組成によるサイズ変 化が小さいことを見出した。塩水溶液との接触により有機溶液に可溶化される水分量を測定し、Span80 の割合が大きいほど可溶化水分量が小さくなることがわかった。タンパク質の抽出率は AOT 濃度と伴に 大きくなり、Span80 濃度と伴に小さくなった。逆抽出率はその逆の傾向を示した。乳化液膜操作におい て、各相体積分率やアルコール添加量を調節することにより、外水相からのタンパク質除去率として最大 75%を達成できた。

## AOT-SDEHP 混合逆ミセルによるタンパク質抽出特性

衣笠 巧\*1、西村さつき\*2、白川裕梨\*2、西井靖博\*1

\*1新居浜工業高等專門学校生物応用化学科、\*2新居浜工業高等專門学校工業化学科

化学工学シンポジウムシリーズ 76「高機能界面・分子集合体の基礎構築と応用分野の新展開」、p.117-124 (2001)、化学工学会編

界面活性剤 AOT と SDEHP の混合イソオクタン溶液を用いて水の可溶化およびタンパク質の抽出特性を 調べた。粘度法によって逆ミセル径と形状を推定し、AOT-SDEHP 混合逆ミセルは回転楕円体となり、 SDEHP の割合が増えるにつれて細長くなることがわかった。塩水溶液との接触により有機溶液に可溶化さ れる水分量を測定し、界面活性剤組成に関わらずいずれの系も 5×10<sup>-4</sup>kmol/m<sup>3</sup> 程度の臨界ミセル濃度を 持つことを示した。また、SDEHP の添加により可溶化水分量は増加した。タンパク質の抽出率はその種類 によって抽出挙動に違いが見られた。すなわち、リゾチームとリボヌクレアーゼ -A は SDEHP の割合が 増えるにつれて抽出率が低下したが、ヘムタンパク質であるシトクロム c、ミオグロビン、ヘモグロビン は抽出されやすくなった。

#### 多孔板塔を用いたリゾチームの逆ミセル抽出

西井靖博\*1, 原智恵美\*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名古屋大学工学研究科分子化学工学専攻

化学工学シンポジウムシリーズ 76, 高機能界面・分子集合体の基礎構築と応用分野の新展開, 2001.6, pp101-108

多孔板塔を試作しリゾチームの連続分離操作を行った。リゾチームの移動速度に対して分散相流速が大 きいほど連続相流速の影響が現れるという結果が得られた。塔内の流動状態を詳細に観察することによっ て段上で循環流れが存在していることが分かった。連続相流れがこの循環流れを抑制し塔内の流動状態に 影響を与えることを基にホールドアップ変化を定性的に説明することが出来た。スプレー塔、充填塔と比 較して大量処理に於いて多孔板塔が有利であることが分かった。操作前後でリゾチームを失活させること なく連続抽出することが出来た。

# 〔区分C〕

Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> セラミックス上に形成された CVD-SiC 膜の特性

中山 享\*1、今井眞二\*2

\*1新居浜工業高等専門学校生物応用化学科、\*2シャープタカヤ電子工業 新居浜工業高等専門学校紀要、第38巻(2003)、p.65-70.

5種類の窒化ケイ素 (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) セラミックス上へ化学蒸着 (CVD) 法により、炭化ケイ素 (SiC) を形成 した。原料ガスには SiCl<sub>4</sub> と CH<sub>4</sub> を用い、総ガス圧を 2torr、温度で 500~600 行った。形成したす べての CVD-SiC 膜において、膜厚は約 100 µm で、XRD 結晶相は -SiC のみであった。SiC 膜表面は、 半球状のものが連なった形態をし、クラックも観察された。緻密質 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> セラミックス上に SiC 膜を形 成した場合、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> セラミックスの圧環強度が低下した。Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> セラミックスの 1400 での耐酸化特性の 改善は得られなかった。

#### アゾ染料を脱色する Actinobacillus sp. B-11 株の分離およびその脱色特性

早瀬伸樹\*1,河野和子\*2,中川克彦\*1,牛尾一利\*1

\*1新居浜工業高等専門学校生物応用化学科,\*株式会社大愛

新居浜工業高等専門学校紀要, Vol. 38, pp71-75, (2002)

Bordeaux S(100mg / I) を含む栄養塩寒天培地上でコロニーのまわりに Bordeaux S の脱色を示すクリア ゾーンを形成する Actinobacillus sp. B-11 株を分離した。B-11 株は,静置培養において Bordeaux S を速やかに脱色することにより,嫌気条件における還元的脱色の可能性が示唆された。B-11 株による Bordeaux S の代謝物の解析により, B-11 株は Bordeaux S のアゾ結合を還元的に開裂することにより脱 色を進行することが明らかになった。また, B-11 株はアントラキノン染料である Acid blue 45, Reactive blue 5 についても良好な脱色性能を示した。

### 逆ミセルによるタンパク質抽出速度に及ぼす温度およびアルコール添加の影響

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

新居浜工業高等専門学校紀要, Vol.38, 77-83 (2002)

逆ミセルによるタンパク質の抽出速度に及ぼす温度とアルコール添加の影響について検討した。総括物 質移動係数は温度が高くなるほど増加した。Arrhenius の式から得られたタンパク質抽出の活性化エネル ギの値は、低い塩濃度では拡散の活性化エネルギにほぼ一致し、拡散律速だと考えられる。一方、高塩濃 度ではこれより大きな活性化エネルギの値を示し、可溶化過程が律速であると考えられる。さらにその値 が、逆抽出の活性化エネルギより大きかったことから、抽出は界面変形機構で起こっていることが推測さ れた。油相に 1-ブタノールを加えたとき抽出速度は増加した。親水性の大きい 1-ブタノールは水相に分 配し、界面活性剤 AOT の水相への溶解度を増すために界面活性剤-タンパク質複合体の形成を促進し、抽 出速度を高めたと考えられる。一方、1-ペンタノールから 1-オクタノールまでの直鎖アルコールの添加 は、逆に抽出速度を減少させた。この原因は明らかでなく、アルコールが油相バルクに分配するか、界面 活性剤層に侵入するかを含めて解明する必要がある。

# 〔区分D〕

### 天然由来多糖へ葉酸残基を修飾した癌細胞特異的材料の設計

砂本順三<sup>\*1</sup>、真鍋昌裕<sup>\*2</sup>、牛尾一利<sup>\*2</sup>、早瀬伸樹<sup>\*2</sup>、Douglas T. Lai<sup>\*2</sup>
<sup>\*1</sup>新居浜工業高等専門学校、<sup>\*2</sup>新居浜工業高等専門学校生物応用化学科

科学研究費補助金 (基盤研究(B)(2)) 研究成果報告書 2002.3? (課題番号 12555262)

疎水化多糖コレステロールプルラン (CHP) に葉酸誘導体による修飾を行い、葉酸修飾 CHP (FCHP) を 合成後、抗ガン剤ドキソルビシン (DOX) との複合体を調製した。この複合体がヒト胎児肺繊維芽細胞 TIG-1-20 にはほとんど害のない条件でヒトロ腔癌細胞 KB を死滅させることが可能であることを示した。 今後大きな発展が予想される。

## 三次元網目構造型リン酸ジルコニウムによる放射性セシウムの永久固定化処理技術の確立

中山 享\*1、伊藤克彦\*2

\*1新居浜工業高等專門学校生物応用化学科、\*2第一稀元素化学工業㈱

平成 12 年度~平成 13 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: 12558057)

原子力発電などにより発生する使用済み核燃料を再処理した排出物中には、多くの核分裂生成物が含ま れている。このような高レベル放射性廃棄物は、半永久的に生活圏から隔離することが必要であり、各種 の固定化処理方法が検討されている。特に、高レベル放射性廃棄物としてのセシウム 137 は長い半減期 を有するアルカリ金属であることより、長い年月の貯蔵、保管、隔離などの期間中に固定化体からの Cs 浸出には危険性があり、薬品や熱などに対して安定な固定化体とすることが強く要望されている。現在、 欧米を中心に実用化されているものには、ホウケイ酸ガラス固化法(高レベル放射性廃棄物をガラス質に 溶融し、ステンレス製のキャニスターに封入して固化する)があるが、この方法では固定化する際に 1000 以上の高温で熱処理することが必要であり、熱処理中に Cs の一部が揮発しルツボなどの容器類が |浸触されるという問題があり、さらに固定化体は崩壊熱の蓄積により構造変化し (例えばガラスの結晶 化)、耐熱性や耐久性などが劣化する問題を抱えている。本研究で取り扱う結晶質リン酸ジルコニウムは、 三次元網目状構造を有し、化学式が HZr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> からなり、優れたイオン交換特性を示すことがよく知ら れている。この HZr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>),の合成については、すでにいくつかのグループによって報告されており、化 学的にも熱的にも安定な化合物であることがよく知られている。さらに、HZr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)。の結晶構造が三次元 網目状であるため、一度イオン交換された元素は安定に固定化されるものと期待される。そこで、本研究 では調製した HZr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)3 を用いて Cs の固定化を検討したところ、以下のことが判明した。CsNO<sub>3</sub>/ HZr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>=0.2~1.0 範囲での混合物を 600~1200 で熱処理することによって、Cs の固定化を図った。 700 で熱処理した CsNO<sub>4</sub> / HZr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>=0.4 固定化体は、最も多い Cs 固定量 (CsNO<sub>4</sub> / HZr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> モル比 が 0.4 で、約 10wt%の Cs になる) で、160 のオートクレイ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 160 オートクレイブ中 24 時間の浸出試験結果は、原子吸光分光 光度計により測定した Cs 浸出率でみると、純水、海水、0.1N - HCI、0.5N - HCI、1N - HCI、1.5N - HCI 及び 1N - NH<sub>3</sub> に対して、 < 10<sup>-10</sup>、 1.0×10<sup>-7</sup>、 < 10<sup>-10</sup>、 < 10<sup>-10</sup>、 4.7×10<sup>-9</sup>、 2.2×10<sup>-8</sup> 及び 2.1×10<sup>-7</sup> g・cm<sup>-2</sup>・day<sup>-1</sup> であり、従来のホウケイ酸ガラスなどの Cs 固定化体に対する最も高い耐 Cs 浸出特性値 である 10<sup>-6</sup> g·cm<sup>-2</sup>·day<sup>-1</sup> 桁の浸出率 (室温の純水における) に対して非常に優れていることがわかった。 一方、Cs と同じく長期間安定な固定化が望まれているストロンチウムについても同様に固定化を検討し たところ、700 で熱処理した Sr (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> / HZr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>=0.2 固定化体(約 4wt%の Sr の固定化量になる) でも、従来の Sr 固定化体に較べて3桁以上の優れた耐 Sr 浸出特性が得られることがわかった。以上の 結果から、本研究の結晶質リン酸ジルコニウム HZr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> による放射性セシウムを永久固定技術は、簡 単な方法で、より多くの Cs を固定化でき、さらに得られた固定化体は 250 以下の温度領域で各種溶媒 に対する高い耐 Cs 浸出特性を有することが明らかにできた。

# 〔区分E〕

Ag<sup>\*</sup> - β"-alumina を固体電解質として用いた電池による塩素ガスセンサーの開発 村上智恵<sup>\*1</sup>、杉本榮佑<sup>\*2</sup> \*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)平成 13 年 10 月 27 日 (島根大学)

本センサーは Ag<sup>+</sup> - β<sup>"</sup>-alumina を固体電解質として用いた銀濃淡電池で構成されている。本センサー の起電力値は、雰囲気中の塩素ガス濃度変化に対して顕著な応答を示し、測定温度における起電力と塩素 ガス濃度との間には、理論値とよく一致する直線関係が見られた。また、本センサーの低濃度領域の測定 では、4ppm 程度の測定も可能であることを示した。

Na<sup>\*</sup> - β"-alumina を固体電解質として用いた電池による炭酸ガスセンサーの開発について 池内研二<sup>\*1</sup>、杉本榮佑<sup>\*2</sup>

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

資源・素材学会(秋季大会)平成13年9月24日(かでる2.7(札幌))

本センサーは Na + - "-alumina を固体電解質とし,参照極に ( + ") - alumina 二相混合試料を 使用したナトリウム濃淡電池で構成されている。空気でバランスさせた 39.2ppm~996ppm の各濃度領域、 673K~973K の温度領域において本センサーの起電力は、炭酸ガス濃度との間に良い直線関係を得た。ま た、共存ガスとして、NO<sub>2</sub> ガスの共存ではその影響は受けないが、SO<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub> 雰囲気中での測定は困難であ ることを確認した。

# Critical suface charge density for counter-ion binding in mixed micelles of ionic with non-ionic surfactants

真鍋昌裕\*1、河村秀男\*1、勝浦 創\*1、塩見正樹\*2

\*1新居浜工業高等專門学校生物応用化学科、\*2新居浜工業高等專門学校庶務課技術室

Studies in Surface Science and Catalysis 132, PROCEEDINGS OF THE INTERNATIONAL CONFERENCE ON COLLOID AND SURFACE SCIENCE, TOKYO, JAPAN, Ed.Y. Iwasawa, N.Oyama, and H.Kunieda (Elsevier)(2001) 非イオン性-イオン性混合活性剤ミセルに関して、電荷密度が極低い組成では対イオン結合が起こらず、

ある臨界組成以上で結合が起こるという事実を発見した。得られた臨界モル分率はイオン性活性剤について約 0.1 であった。

# イオン性活性剤ミセル系における各種非イオン性同族体の分配とミセル対イオン解離促進効果

真鍋昌裕\*1、正岡美穂\*1、河村秀男\*1、勝浦 創\*1、塩見正樹\*2

\*1新居浜工業高等專門学校生物応用化学科、\*2新居浜工業高等專門学校庶務課技術室

第 54 回コロイドおよび界面化学討論会(2001 / 9)

イオン性活性剤ミセル溶液に非イオン性両親媒性物質を添加すると、添加物は分配され、ミセルに可溶 化された添加物の極性基はミセルの表面に位置して電荷密度を低下させ、、その結果、対イオン解離を促 進する.その効果をいくつかの極性基について見積もった。極性基のサイズが大きいほど促進効果が大き い事が判明した。

#### イオン定数決定のための微分伝導度法の開発:界面活性剤溶液を中心として

真鍋昌裕\*1、河村秀男\*1、勝浦 創\*1、塩見正樹\*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庶務課技術室

第7回高専シンポジウム (2002/1)

新しいイオン定数受決定法として開発した微分伝導度法の応用を次の例について紹介した:自己会合数の決定、混合ミセルにおける対イオン結合開始組成、ミセル-バルク間の分配係数と対イオン解離促進効果

#### 界面活性剤の純度検定における微分伝導度法と表面張力法の比較

真鍋昌裕<sup>\*1</sup>、井関竜也<sup>\*1</sup>、一色 淳<sup>\*1</sup>、河村秀男<sup>\*1</sup>、勝浦 創<sup>\*1</sup>、塩見正樹<sup>\*2</sup> <sup>\*1</sup>新居浜工業高等専門学校生物応用化学科、<sup>\*2</sup>新居浜工業高等専門学校庶務課技術室 第7回高専シンポジウム (2002 / 1)

微分伝導度-濃度曲線は臨界ミセル濃度領域で特徴的な変化を示す。この変化を利用してイオン性活性 剤の純度検定を試みた。試料には精製過程が異なる SDS を用いた。非イオン性不純物の検定法として伝 統的に知られている表面張力-濃度曲線と比較して、微分伝導度曲線が純度検定に有効である事が判明し た。

# イオン性界面活性剤ミセルの対イオン解離促進に対する両親媒性被可溶化物質の頭基サイズ効果 (共同)

正岡美穂\*1、河村秀男\*1、勝浦 創\*1、塩見正樹\*2、真鍋昌裕\*1

\*1新居浜工業高等專門学校生物応用化学科、\*2新居浜工業高等專門学校庶務課技術室

第7回高専シンポジウム (2002/1)

イオン性活性剤ミセル溶液に非イオン性両親媒性物質を添加すると、添加物は分配され、ミセルに可溶 化された添加物の極性基はミセルの表面に位置して電荷密度を低下させ、その結果、対イオン解離を促進 する。本研究では頭基は同じだが、分子構造が異なるアルファとベータ - のオクチルグルコシドについて その効果を見積もった。その結果、両者にほとんど違いがないことから、液体状態では、分子構造に違い がないことが判明した。

Improvement of expression efficiency of lipase from several pseudomonas strains by fatty alcohols.

石塚盛雄<sup>\*1</sup>、牛尾一利<sup>\*2</sup>

\*1 中央大学理工学部、\*2 新居浜工業高等専門学校生物応用化学科

FEBS2001 (Lisbon, Portugal) 2001.6

高級アルコールでリパーゼが大量誘導される菌株のリパーゼ生産性、関連遺伝子(リパーゼ遺伝子、シャペロン遺伝子)のクローニング、同時に大量生産されるp-14タンパク質等について報告した。

## 新規リパーゼ生産菌によるリパーゼ生産と性質

西村宗一郎\*1、早瀬伸樹\*2、牛尾一利\*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高専シンポジウム(和歌山)2002.1

環状ジエステルを微生物増強系に加えて選抜した場合にとれやすい菌種、そのうちの代表的リパーゼ生 産菌によるリパーゼの生産特性と、立体化学的性質につき報告した。

#### 3 - ヒドロキシブタン酸エステル誘導体生育菌の分離と光学分割への利用

堀岡克弘\*1、早瀬伸樹\*2、牛尾一利\*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

高専シンポジウム (和歌山) 2002.1

3 - ヒドロキシブタン酸エステル誘導体生育菌を土壌より単離し、3 - ブチロキシブタン酸エチル及び 3 - ヒドロキシブタン酸エチルの加水分解反応を調べた。その結果菌株を選べばその光学分割に適用可能 なことを示した。

#### 高級アルコール応答性リパーゼ高生産菌について

伊藤麻理\*1、早瀬伸樹\*2、牛尾一利\*2、石塚盛雄\*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中央大学理工学部 日本農芸化学会 2002 年度大会(仙台) 2002.3

多くの微生物が高級アルコールでリパーゼを大量生産する生物学的理由に付き、ワックス - 高級アルコ ール混合系培地を使ったモデル実験にもとづき考察した。つまり、この現象は多くの微生物が自然界でワ ックスやクチン質を分解消化することを主目的として適応・発展させて来たものであるとの仮説を提出し た。

#### pHメータ用全固体型電極の開発

谷崎亜希絵<sup>\*1</sup>、村上 茜<sup>\*1</sup>、朝日太郎<sup>\*2</sup>、中山 享<sup>\*1</sup>、桑田茂樹<sup>\*1</sup> <sup>\*1</sup>新居浜工業高等専門学校生物応用化学科、<sup>\*2</sup>新居浜工業高等専門学校材料工学科 日本化学会第 81 春季年会・2002.3 (早稲田大学)

塩橋部のない固体検知極と固体対極からなる新しいタイプの pH 電極を作製し, その応答特性について 検討した。Ag / AgCI 電極を Nafion 膜でコーティングした固体対極と Na<sub>5</sub>MSi<sub>4</sub>O<sub>12</sub>(M = La,Y,Yb,Sm) ディ スクや LaF<sub>3</sub> 単結晶を用いた pH 感応電極を組合わせることにより, pH メータ用全固体型電極を作るこ とができた。本セルは高温(80)における測定も可能であり,応答速度も pH メータのそれとほぼ近い。 また, 本セルの起電力は溶液中の共存イオン(F<sup>-</sup>イオンを除く)に影響されないことも確認できた。

#### NAFION 膜を用いた過酸化水素 , ホルマリンガスセンサ

三木江一都\*1、桑田茂樹\*1

\*1新居浜工業高等専門学校生物応用化学科

第7回高専シンポジウム・2002.1 (御坊市)

環境問題ガスである過酸化水素ガスやホルマリンを検知するためのセンサを試作し,その応答特性について検討した。本素子に 0.5V の外部電圧を印加した場合,空気中の過酸化水素ガスやホルマリンの濃度に応じた電流が得られ,センサとしての応答を確認できた。また,雰囲気湿度の影響を抑えるためにはNafion 膜の熱処理が有効であることもわかった。

## アルカリ金属イオン導電体を用いた CO2 ガスセンサの応答速度の検討

高橋彩乃\*1,桑田茂樹\*2,中山 享\*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・2002.10 (島根大学)

各種アルカリ金属イオン導電体(Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>)をキャリア種とする固体電解質を用いた固体電池を構成し,電位検出型 CO<sub>2</sub> ガスセンサとしての作動特性(特に,応答速度)について検討した。いずれの素子においても CO<sub>2</sub> 濃度(対数)の増加に伴い,起電力の直線的な増加が見られ,起電力は, CO<sub>2</sub>の濃度変化に対して Nernst 式に一致した応答をすることを明らかにした。また,パルス法で測定した結果, 起電力の応答は数秒と非常に速いことも示した。

# 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を用いたオプティカル HCI ガス センサ素子の特性(6)

伊藤 光\*1・帆谷依美\*2・中川克彦\*1・堤 主計\*1・ヘルスプリヤノト\*3・定岡芳彦\*3

\*1新居浜工業高等專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愛媛大工

日本化学会中国四国九州合同大会 (島根大学、松江市)、平成 13 年 10 月 27 日

環境汚染物質である HCI ガスをサブ-ppm レベルで検出するため本研究では、5, 10, 15, 20-テトラフ

ェニルポルフィリン (TPPH<sub>2</sub>) のフェニル基のパラ位に電子供与性及び電子吸引性置換基を導入したポル フィリンをセンサ素子材とし、ppm レベルの HCI ガスに対する吸光度の変化量と置換基 (R) のハメット 値を用いてプロットすると、アルコキシル基と水酸基の 値において最大を示す結果が得られた。

#### N - 混乱ポルフィリンのオプティカルセンサ素子への応用(1)

堀川晃玄\*1・帆谷依美\*2・中川克彦\*1・堤 主計\*1・古田弘幸\*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、\*3京大院理

日本化学会中国四国九州合同大会 (島根大学、松江市)、平成 13 年 10 月 27 日

本研究では、通常のポルフィリンの4つのピロール環の内、1つのピロール環が反転したN-混乱ポルフィリン(N-Confused Porphyrin:NC-P)のセンサ材料としての工学的応用を目的とし、NC-P のクロロホルム溶液をシリカゲルプレート上に塗布した素子の反射 UV スペクトルの変化を測定した後、N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)の室温中における蒸気を暴露すると、NC-P の反射 UV スペクトルは、シリカゲルプレート上ではモノカチオン構造(NC-PH<sup>+</sup>)から中性構造である(NC-P 3H)へ変化した。一方、TPPH<sub>2</sub>, TP(Bu0)PH<sub>2</sub> は、シリカゲルプレート上において中性構造であり、DMF 蒸気を暴露後のスペクトルにおいても変化は見られない。以上の結果より、NC-P の外周部窒素が、通常のポルフィリンと比べてプロトン化され易いことが分かった。

### 環境にやさしいオプティカルガスセンサ素子の開発(1)

|大杉隆史\*1、帆谷依美\*2、中川克彦\*1、堤 主計\*1、ヘルスプリヤトノ\*3、定岡芳彦\*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愛媛大工

日本化学会中国四国九州合同大会 (島根大学、松江市)、平成 13 年 10 月 27 日

本研究では、ポリマー・マトリックスとして環境共生型である生分解性ポリマーに TPPH<sub>2</sub> を分散した複 合膜をセンサ素子材に用い、ppm レベルの HCI ガスに対する感度・応答速度等のセンサ特性に及ぼすポリ マー・マトリックス効果について検討した。

# DEVELOPMENT OF AN ECO-FRIENDLY SENSOR ELEMENT-(OPTICAL HCI DETECTION USING COMPOSITE FILMS OF TETRAPHENYLPORPHYRIN-BIODEGRADABLE POLYMER)

Katsuhiko NAKAGAWA<sup>\*1</sup>, Emi HOTANI<sup>\*1</sup>, Chikara TSUTSUMI<sup>\*1</sup>, Nobuki HAYASE<sup>\*1</sup>, Michiaki MABUCHI<sup>\*1</sup>, Heru Supriyatno<sup>\*2</sup>, and Yoshihiko SADAOKA<sup>\*2</sup>.

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

#### 第5回東アジア化学センサ国際会議 (日本・佐世保)、平成 13 年 12 月 6 日

Spectral changes of TPPH<sub>2</sub> dispersed in polymer matrices such as synthetic polymers and biodegradable polymers were examined. Absorbance of the Soret- and Q- bands was sensitive to HCl gas at ppm levels except for TPPH<sub>2</sub>-PLA composite film. For the TPPH<sub>2</sub>-PBSA film, the HCl concentration dependence of  $log(l_0/l)$  at the Soret band was significantly enhanced in comparison with other TPPH<sub>2</sub>-polymer films. Interestingly the maximum sensitivity was at Tg = -45 of PBSA. And the most response upon switching from N<sub>2</sub> to 11ppm HCl gas was TPPH<sub>2</sub>-PBST which included phenyl group in the main chain of polymer. On the other hand, the rate of enzymatic degradation of TPPH<sub>2</sub>-biodegradable polymer composite films is in the order of PBAT, PBS << PBSA < PCL. This result suggests that a phenyl group acts as a retardant.

### N - 混乱ポルフィリンのオプティカルセンサ素子への応用(2)

堀川晃玄\*1、帆谷依美\*2、中川克彦\*1、堤 主計\*1、間淵道昭\*1、古田弘幸\*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、\*3京大院理 日本化学会 第 81 回春季年会 (早稲田大学、東京都西新宿)、平成 14 年 3 月 26 日

本研究では、通常のポルフィリンの4つのピロール環の内、1つのピロール環が反転したN-混乱ポルフィリン(N-Confused Porphyrin:NC-P)のセンサ材料としての工学的応用を目的とし、NC-P をシリカゲル、アルミナおよびポリマーの各種マトリックスに分散した素子の有機溶媒の極性変化による NH 互変異性化に対するセンサ特性についてテトラフェニルポルフィリン(TPPH<sub>2</sub>)誘導体と比較検討すると、非水素供与性極性溶媒である N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)を検出するオプティカルセンサ素子の開発に世界で初めて成功した。

## 環境にやさしいオプティカルガスセンサ素子の開発(3)

大杉隆史<sup>\*1</sup>、帆谷依美<sup>\*2</sup>、中川克彦<sup>\*1</sup>、堤 主計<sup>\*1</sup>、間淵道昭<sup>\*1</sup>、ヘルスプリヤトノ<sup>\*3</sup>、青野宏通<sup>\*3</sup>、 定岡芳彦<sup>\*3</sup>

\*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愛媛大工

日本化学会 第81回春季年会 (早稲田大学、東京都西新宿)、平成14年3月26日

本研究では、ポリマー・マトリックスとして環境共生型である生分解性ポリマーに TPPH<sub>2</sub> を分散した複 合膜をセンサ素子材に用い、ppm レベルの HCI ガスに対する感度・応答速度等のセンサ特性に及ぼすポリ マー・マトリックス効果について、これまで最も高感度であったビニルポリマーでるポリアクリル酸エス テルと比較検討すると、Tg 値が -60 から高くなると共にセンサ感度も高くなり、PBS (Tg = -35.0 ) の時センサ感度が極大値を示した。この理由として、1) ビニル系エステルポリマーと縮合系ポリエステ ルの Tg 以上における主鎖運動と側鎖運動の差異 2) 縮合系ポリエステルの結晶度の差異によるものと 考えている。さらに、センサ素子材の酵素による生分解性についても検討した。

## ゲル状態および液晶状態にある DPPC リポソ - ム膜への異性体アルコ - ルの可溶化

楠見直史\*1、河村秀男\*2、真鍋昌裕\*2、勝浦 創\*2、塩見正樹\*3

<sup>\*1</sup> 新居浜工業高等専門学校生産工学専攻、<sup>\*2</sup> 新居浜工業高等専門学校生物応用化学科、<sup>\*3</sup> 新居浜工業高等専門学校庶務課 技術室

第7回高専シンポジウム (2002.1)

リポソ - ム膜のゲル - 液晶相転移温度に及ぼす添加物効果に基づき、DPPC リポソ - ム膜のゲル相 - 水 相間と液晶相 - 水相間における異性体アルコ - ルの分配係数をそれぞれ決定した。異性体アルコ - ルとし て、オクタノ - ル異性体とノナノ - ル異性体を使用した。いずれの異性体アルコ - ルにおいても、液晶相 - 水相間の分配係数は、水酸基の位置が末端から中央に移動するにつれて単調に減少し、液晶相への可溶 化はアルコ - ルの親水性に依存することが分かった。一方、1 - ノナノ - ルのゲル相 - 水相間における分 配係数は、他のアルコ - ルから予想される値よりも小さく、ゲル相への可溶化においてはアルコ - ル分子 の親水性だけでなく、分子の形状も関係することが明らかとなった。

#### DDAB ベシクル膜相 - 水相間におけるオメガフェニルアルコ - ルの分配係数

カンマニウォンソンマノ\*1、河村秀男\*2、真鍋昌裕\*2、勝浦 創\*2、塩見正樹\*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庶務課 技術室

第7回高専シンポジウム (2002.1)

DDAB ベシクル膜相 - 水相間におけるオメガフェニルアルコ - ルの分配係数を示差吸光度法により決定 し、すでに報告した DTAB ミセル相 - 水相間におけるこれらのアルコ - ルの分配係数と比較した。オメガ フェニルアルコ - ルとして、フェノ - ル、ベンジルアルコ - ル、2 - フェニルエタノ - ル、3 - フェニル プロパノ - ル、4 - フェニルブタノ - ル、5 - フェニルペンタノ - ルを使用した。ベンジルアルコ - ルか ら5 - フェニルペンタノ - ルにおいては、分配係数の比は約2となり、DDAB ベシクルは DTAB ミセルよ りもこれらのアルコ - ルを約2倍可溶化しやすいことが分かった。一方、フェノ - ルにおいてはこの比は 約6となった。この大きな値には DDAB ベシクルと DTAB ミセルの表面電荷密度の違いが関係していると 考えた。

# DDAB ベシクル膜相 - 水相間における1 - アルコ - ルの分配係数

二神規通\*1、河村秀男\*1、真鍋昌裕\*1、勝浦 創\*1、塩見正樹\*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庶務課技術室

第7回高専シンポジウム (2002.1)

DDAB ベシクル膜相 - 水相間における1 - アルコ - ルの分配係数をアルコ - ル存在下におけるベシクル 溶液の電気伝導度測定により決定した。1 - アルコ - ルとして、1 - ヘプタノ - ルと1 - オクタノ - ルを 使用した。本法による分配係数の値は、示差吸光度法により得た値と良く一致した。また DDAB ベシクル は対イオンをほとんど 100%結合しているにもかかわらず、これらのアルコ - ルの可溶化によって対イオ ンの解離は起こらないことが明らかとなった。

## Float Zone Growth and Oxide Ion Conductivity of Sr<sub>2</sub>Nd<sub>8</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub> Single Crystals

M.Higuchi<sup>\*1</sup>, H.Katase<sup>\*1</sup>, Y.Masubuchi<sup>\*1</sup>, K.Kodaira<sup>\*1</sup> and S.Nakayama<sup>\*2</sup>

\*<sup>1</sup>Graduate School of Engineering Hokkaido University and \*<sup>2</sup>Department of Applied Chemistry and Biotechnology Niihama National College of Technology

The 13 International Conference on Crystal Growth 2001年

Single crystal of Sr-substituted neodymium silicate  $(Sr_2Nd_8(SiO_4)_6O_2: SNSO)$  which contain no cation vacancies have been grown by the FZ method and their electrical conductivity has been compared with that of  $Nd_{9.33}(SiO_4)_6O_2$  (NSO) to clarify the effect of cation vacancies on the oxide ion conductivity in oxyapatite-type rare-earth silicates. The electrical conductivity of the SNSO single crystal has found to be lower by about three orders of magnitude than that of the NSO single crystal at 600 . In NSO, net positive charge at 6h sites may be reduced because of the presence of cation vacancies at 4f sites and the interaction between an oxide ion at the 2a site and rare-earth ions at the 6h sites may be weakened. No reduction of net charge at 6h sites is expected in SNSO, in which local unbalance of charge does not present.

## 結晶性リン酸ジルコニウムによって固定化されたセシウムとストロンチウムの浸出特性

中山 享<sup>\*1</sup>、伊藤克彦<sup>\*2</sup>

\*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㈱ 日本原子力学会 2001 年秋大会 2001 年

高レベル放射性廃棄物のうち長い半減期を有するセシウム 137 やストロンチウム 90 を固定化する方 法として従来のホウケイ酸ガラスやシンロックなどを用いたものに代わる方法として、三次元網目状構造 を有するリン酸ジルコニウム HZr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> を固定化剤として Cs や Sr を安定に固定化について検討し、 Cs 又は Sr 浸出率はホウケイ酸ガラスやシンロックなどに比べて優れている (純水に対する浸出率で 1000 倍以上) ことを報告してきた。本発表では、同一手法 (HZr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> を CsNO<sub>3</sub> 及び Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> を乾式混 合した後に 973K 付近で熱処理する方法) によって Cs と Sr を同時に固定化した場合の浸出特性につい て検討を行った。HZr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> を用いた (Cs+Sr) 固定化体の 1mol・dm<sup>-3</sup>-HCl に対する 433K-24 時間オー トクレイブ中での (Cs+Sr) 浸出試験を行った結果は、Cs 又は Sr 単独固定化体に比べ Cs 浸出率は1 桁増加し、Sr 浸出率は1桁低下することが認められた。 Sr<sub>2±x</sub>Nd<sub>8±y</sub>(Si0<sub>4</sub>)<sub>6</sub>0<sub>2-z</sub>および Sr<sub>x</sub>Nd<sub>9.33-x</sub>(Si0<sub>4</sub>)<sub>6</sub>0<sub>2-x/2</sub> 単結晶の育成とその酸素イオン伝導性 鱒渕友治<sup>\*1</sup>、樋口幹雄<sup>\*1</sup>、小平絃平<sup>\*1</sup>、中山 享<sup>\*2</sup>

\*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 46 回人工結晶討論会 2001 年

同じアパタイト型構造をとる Sr<sub>2</sub>Nd<sub>8</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub> 単結晶 (SNSO)の導電率は、Nd<sub>9.33</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub> (NSO)の導電 率に較べ約3桁低いことが明らかになっているが、このことから陽イオン欠損の存在がアパタイト型希土 類ケイ酸塩の高い酸化物イオン伝導性に大きく関与していることが示唆される。そこで、陽イオン欠損又 は酸素イオン欠損を Sr<sub>2±x</sub>Nd<sub>8±y</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2-z</sub> 単結晶および Sr<sub>x</sub>Nd<sub>9.33-x</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2-x/2</sub> 単結晶の育成し、それら の組成と導電率との関係について検討したところ、アパタイト型希土類ケイ酸塩においては陽イオン空格 子点の存在が酸素イオン伝導性に大きな影響を及ぼしていると推論された。

### アパタイト型ランタン - ゲルマン酸塩の酸化物イオン導電性

近藤夕季\*1、中山 享\*1

\*1新居浜工業高等専門学校生物応用化学科

第8回ヤングセラミスト・ミーティング in 中四国 2001年

RE<sub>9.33</sub>(GeO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub> (RE = La、Pr、Nd、Sm、Gd、Dy) 組成セラミックスを作製したところ、La 系は 1500 、それ 以外の系は 1600 の焼結温度で最も緻密化が進んだ。RE<sub>9.33</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub> 系が RE = La ~ Dy でアパタイト型 構造を取るのと違い、RE<sub>9.33</sub>(GeO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub> 系では格子定数の結果などから La 系のみがアパタイト型構造を取 ることがわかった。また、1500 で焼結したすべての La<sub>x</sub>(GeO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>1.5x-12</sub> (x = 8 ~ 9.33) 組成セラミックス はアパタイト単一相であった。La<sub>9.33</sub>(GeO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub> の格子定数は a = 0.991 nm と c = 0.727 nm であり、 La<sub>9.33</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub> の格子定数は a = 0.972 nm と c = 0.719 nm に較べて大きく、Ge<sup>4+</sup>(0.040nm) と Si<sup>4+</sup> (0.026nm) のイオン半径の差が影響しているものと考えられる。RE<sub>9.33</sub>(GeO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub> (RE = La、Pr、Nd、Sm、Gd、 Dy) で、最も高い導電性はアパタイト型構造を取る La 系で得られ、アパタイト単一相からなる La<sub>x</sub>(GeO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>1.5x-12</sub> (x = 8 ~ 9.33) では x = 9 付近で最大の導電率が得られることがわかった。

## リチウム - 希土類 - ゲルマン酸セラミックスの電気特性

ヤン・リン・アウン\*1、中山 享\*1

\*1新居浜工業高等専門学校生物応用化学科

第8回ヤングセラミスト・ミーティング in 中四国 2001年

LiREGeO<sub>4</sub> (RE = La, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Y, Ho, Er, Yb) セラミックを作製し、粉末X線パターン又は 電気特性などの検討を行った。これらのセラミックの結晶系は六方晶系 (RE = La, Pr)、正方晶系 (RE = Nd, Sm, Gd) と斜方晶系 (RE = Dy, Y, Ho, Er, Yb) に分けられた。測定した温度範囲 (300 ~700 ) で、 正方晶系セラミックのイオン導電率は他より高かった。本研究で最も高い導電率は LiNdGeO<sub>4</sub> セラミック で得られた。LiREGeO<sub>4</sub> セラミックの密度は希土類元素 (RE) の原子量が大きくなるに従い高くなった。

### リン酸ジルコニウムによるセシウムとストロンチウムの固定化

中田寛子\*1、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㈱

第8回ヤングセラミスト・ミーティング in 中四国 2001年

長い半減期を有する高レベル放射性廃棄物(Cs90、Sr137)を固定化する方法として、プロトン型リン酸ジルコニウム H<sub>2</sub>Zr(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>を用いた固定化法について検討を行っている。得られた固定化体は、現在実用化されているホウケイ酸ガラスなどによる固定化法に比べ、固定化量数倍以上で、また、各種溶液に対する耐浸出特性も 1000 倍以上優れていることがわかった。

### 希土類含有アルカリシリケートガラスの作製と電気特性評価

大原瑠奈\*1、朝日太郎\*1、ヤン・リン・アウン\*2、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8回ヤングセラミスト・ミーティング in 中四国 2001 年

出発組成が (M<sub>2</sub>O)<sub>35.7</sub>(RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>7.2</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>57.1</sub> (M = Li、Na、K: RE = Sm、Gd、Dy、Y、Ho、Er、Yb) からなるガ ラスを作製し、そのアルカリ金属イオン導電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。 Na 系と K 系では、導電率は希土類元素のイオン半径が大きくなるに従い低くなる傾向が得られたが、Li 系では高くなる傾向が得られた。また、K 系の導電率は Li 系と Na 系の導電率に較べ約 0.5 桁程度低か った。

### 結晶性リン酸ジルコニウムによって固定化された金属元素の浸出特性

中田寛子\*1、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㈱

日本セラミックス協会 2002 年年会 2002 年

種々の金属元素の永久固定化を検討するために、HZr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> と所定量の M(NO<sub>3</sub>)<sub>n</sub>(n = 1,2,3) との混合 物を 700 で熱処理を行った。各金属元素固定化体の浸出試験を 1mol・dm<sup>-3</sup>-HCI に対して 160 で 24 時間実施した。固定化金属元素のイオン半径が大きくなるに従い、浸出率が低下するすることがわかっ た。

### MREGeO4 (M=Li、Na、K、RE=希土類元素) セラミックスの電気特性

ヤン・リン・アウン\*1、中山 享\*1

\*1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 2002 年年会 2002 年

MREGeO<sub>4</sub> (M = Li、Na、K; RE = 希土類元素) セラミックを作製し、これらの主構成相の結晶構造又は電気 特性などの検討を行った。LiREGeO<sub>4</sub> の結晶系は六方晶系 (RE = La, Pr)、正方晶系 (RE = Nd, Sm, Gd) 及 び斜方晶系 (RE = Dy, Ho, Er, Yb) に分けられた。測定した温度範囲 (300 ~700 ) で、LiREGeO<sub>4</sub> にお いて、正方晶系セラミックのイオン導電率は他より高い結果が得られた。LiREGeO<sub>4</sub> の中で正方晶系であ る LiNdGeO<sub>4</sub> が最も高い導電率 (700 で 2.95 × 10<sup>-2</sup> S cm<sup>-1</sup>) を示した。

#### アパタイト型 La-Ge-0 系セラミックスのイオン導電率

近藤夕季\*1、中山 享\*1

\*1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 2002 年年会 2002 年

酸化物イオン導電セラミックスを合成し、導電率と x の関係を検討した。最も高い導電率 (800 で 5.8 x 10<sup>-2</sup> S cm<sup>-1</sup>) は、アパタイト組成領域 (Lax(GeO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>1.5x-12</sub>、 x = 8 ~ 9.33) である x = 9 で得られた。そ の 4f 及び 6h サイトの陽イオン (La) 欠損は 1.0 で、2a サイトの酸素イオン欠損は 0.5 であった。

#### アパタイト型構造をとる Nd<sub>9.33</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub> 結晶の電子状態

芦田 有\*1、中山 享\*2、佐藤峰夫\*3、樋口幹雄\*4、作花哲夫\*1、尾形幸生\*1、馬淵眞人\*5

\*1 京大エネルギー理工学研、\*2 新居浜工業高等専門学校生物応用化学科、\*3 新潟大学工学部、\*4 北海道大学大学院工学研 究科、\*5 新居浜工業高等専門学校電子制御工学科

#### 日本金属学会 2002 年春期大会 2002 年

主構成相がアバタイト型構造をとる RE<sub>10</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>27</sub> (RE = La、Pr、Nd、Sm、Gd、Dy) に対する RE<sup>3+</sup> イオン 半径と酸素イオン導電の活性化エネルギーの関係、あるいは RE<sup>3+</sup> イオン半径と酸素イオンの導電率の関 係が明らかになり、低い活性化エネルギーを持つものや、酸素イオンの高い導電率を持っものが明らかに なっている。上記アパタイト型構造の中で Nd<sub>9.33</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub> に近い単結晶が造られ、X 線構造解析が行わ れている。この Nd<sub>9.33</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub> の結晶構造は NdO<sub>6</sub> 八面体と SiO<sub>4</sub> 四面により形成される三次元ネットワ ーク骨格構造の中に、酸素イオンのような大きなイオン伝導がおこる。また、この単結晶の酸素イオンの 導電性は異方性があ c 軸方向に平行な酸素イオンの導電率は垂直方向のそれに比べ 10 倍近い高い値を 示す。Nd<sub>9.33</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub> の酸化物イオン伝導体の電子状態を WIEN97 によって明らかにした。

### Polymer film produced by marine bacterium, Alteromonas sp. SHY1-1

Nobuki Hayase<sup>\*1</sup>, Tomoko Sogabe<sup>\*1</sup>, Hiroyuki Yamamoto<sup>\*2</sup>, and Junzo Sunamoto<sup>\*1</sup>

\*1Department of Applied Chemistry and Biotechnology, Niihama National College of Technology, \*2Institute of High polymer Research, Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu University,

Fourth International Symposium on Frontiers in Biomedical Polymers, Williamsburg, Virginiae, USA. May 16-19, 2001

Alteromonas sp. SHY1-1 was isolated from the suspended solution of Biojelly, which was fouling-free natural film. Strain SHY1-1 secreted water-soluble polymeric materials and water-insoluble polymer film in natural seawater medium supplemented with yeast extract and glucose. In order to investigate the chemical structure of naturally occurring Biojelly <sup>®</sup> and the polymer film produced by strain SHY1-1, these polymeric materials were analyzed by FTIR and TLC. These results indicated that these polymeric materials were mucopolysaccharides consisting of amino sugars. The chemical structure of Biojelly <sup>®</sup> and the polymer film was almost same. The antifouling effect of the polymer film was also investigated obtained in this work with the barnacle attachment. The attachment of barnacle larvae decreased on the polymer film compared with that on glass surface.

### アゾ染料脱色菌の分離とその分解機構の解明

早瀬伸樹\*1,河野和子\*2,牛尾一利\*1

\*1新居浜工業高等專門学校生物応用化学科, \*2株式会社大愛

日本生物工学会大会(山梨大学) 平成 13 年 9 月 26 日 28 日

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 株及び Actinobacillus B-11 株を 分離した。両菌株とも静置培養において Bordeaux S、Orange 、Tartrazine,、Methyl Orange 等のアゾ 染料を脱色したが、振とう培養においては脱色が抑制された。これら菌株のアゾ染料の脱色機構を検討す るために、休止菌体による Bordeaux S の脱色分解産物を解析した。その結果、B-5 株、B-11 株とも Bordeaux S のアゾ結合の還元的開裂により生成する 4-amino-1-naphthalensulfonic acid が検出され、 両菌株とも Bordeaux S のアゾ結合を開裂し Bordeaux S を脱色したと考えられた。

### 逆ミセルによるリゾチームの正抽出速度に対する温度およびアルコール添加の効果

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4回化学工学会学生発表会(仙台)平成14年3月9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、その抽出速度に温度やアルコール の添加がどのような影響するかを検討した。塩濃度が低いほど、また温度が高いほど抽出の物質移動係数 は大きくなった。物質移動の活性化エネルギーは低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する。高塩濃度ではこれより大きな活性化エネルギーを示し、可溶化過程が律速であ ると推測される。油相に 1-ブタノールを加えると抽出速度は増加した。水相に分配した 1-ブタノールが 界面活性剤 - タンパク質の複合体形成を促進し、 抽出速度を高めたと考えられる。 1-ペンタノールから 1-オクタノールまでの添加は抽出速度を減少させた。アルコールが逆ミセルサイズを減少させたり、界面 活性剤層の電荷密度を低下させるためと考えられる。

#### 逆ミセル乳化液膜のための W/O エマルションの乳化安定性

今村 誠\*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

化学工学会第67年会(福岡)平成14年3月27日

逆ミセル乳化液膜法の開発のため、W/O エマルションの乳化安定性と水透過現象を調べた。乳化在 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。pH は 5~7 の範囲でエマルションは安定であったが、これ以上でも以下でも不可逆的に不安定化した。また、水透過 は内外水相間の塩濃度差が大きいほど起こりやすくなった。AOT の添加は水の透過速度を高め、そのため にエマルション滴の膨潤を生じて膜破壊が起こりやすくなった。

#### レーザ蛍光顕微分光をもちいた植物細胞内の流動性評価

間淵通昭\*1、岡本晃一\*2、川上養一\*2、藤田茂夫\*2、鹿内 周\*3

\*1新居浜工業高等専門学校生物応用化学科、\*2京大工、\*3京大ベンチャー・ビジネス・ラボラトリー

第 16 回中国·四国地区高分子若手研究者発表会 2001 年 11 月 8 日

レーザ蛍光顕微分光により蛍光プローブで染色した細胞の種々の部位を時間においてピコ秒スケール、 空間においてマイクロメータースケールで分解観測を行った。これにより、細胞各部位の蛍光寿命の成分 を比較し、それが細胞内の流動性に関係することを見出した。細胞質と細胞壁を比較すると前者が、ある いは運動性のある植物では運動性の高い部位が、流動性が高いと評価できた。

#### 低解離度ポリメタクリル酸への界面活性剤の吸着挙動

勝浦 創\*1、古川弘幸\*1、塩見正樹\*2、河村秀男\*1、真鍋昌裕\*1、前田 悠\*3

\*1 新居浜工業高等專門学校生物応用化学科、\*2 新居浜工業高等專門学校庶務課技術室、\*3 九州大学大学院理学研究院化学 部門

第 54 回コロイドおよび界面化学討論会 平成 13 年 9 月 16 日 ~ 18 日(明星大学)

低解離度状態にあるポリメタクリル酸への陽イオン性界面活性剤ドデシルピリジニウムイオンの結合を NaCI 溶液および緩衝溶液中で界面活性剤選択性電極を用いて測定した。NaCI 溶液中での測定から、得ら れた結合等温線が明確な臨界会合濃度を示さず、3段階からなることを見出した。また、結合等温線の第 一段階では溶液の pH はわずかに低下しただけであったが、第二段階では急激に低下し、第三段階では一 転して上昇することを見出した。また、第二段階で結合度と溶液の pH の間に直線関係が成立した。緩衝 溶液を用いた測定では結合等温線が溶液の pH が 3.2 以下では2段階から、3.2 以上では3段階からな ることがわかった。これらの結果から低解離度状態にあるポリメタクリル酸への界面活性剤イオンの結合 モデルを提案した。

#### 線状高分子とイオン性ゲル間での界面活性剤イオンの分配

鴻上雅司\*1、塩見正樹\*2、河村秀男\*3、真鍋昌裕\*3、勝浦 創\*3

<sup>\*1</sup>新居浜工業高等専門学校専攻科、<sup>\*2</sup>新居浜工業高等専門学校庶務課技術室、<sup>\*3</sup>新居浜工業高等専門学校生物応用化学科 第 40 回日本油化学会年会 平成 13 年 10 月 4 日 ~ 5 日 (仙台国際センター)

ポリアクリル酸 (PAA) と 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

(NIPA-pSS) 共存下での界面活性剤イオンの結合度を緩衝溶液を用い、pH 一定の条件下 (pH7.45、 pH4.50) で測定した。また、同一条件下での PAA への界面活性剤イオンの結合、NIPA-pSS への界面活性 剤の結合も測定し、共存系での界面活性剤イオンの分配を検討した。その結果、どちらの pH でも PAA、 NIPA-pSS 共存系で得られた結合等温線は PAA 単独系から得られた結合等温線、NIPA-pSS 単独系から得 られた結合等温線を用いて計算した結合等温線と一致することが示された。従って、PAA と NIPA-pSS 共 存系では界面活性剤イオンの PAA への結合と NIPA-pSS への結合が独立して起こっていることが明らか になった。

#### ドデシルトリメチルアンモニウムイオンのポリメタクリル酸への結合挙動

森 敦宏\*1、河村秀男\*3、塩見正樹\*2、真鍋昌裕\*3、勝浦 創\*3

<sup>\*1</sup> 新居浜工業高等専門学校工業化学科、<sup>\*2</sup> 新居浜工業高等専門学校庶務課技術室、<sup>\*3</sup> 新居浜工業高等専門学校生物応用化 学科

第7回高専シンポジウム 平成 14 年 1 月 26 日 (御坊市民文化会館)

コンパクト構造をとっているポリメタクリル酸 (PMA) への界面活性剤イオン、ドデシルピリジニウム (C12Py) の結合を詳細に検討し、 C12Py イオンが特異的な結合挙動を示すことを見出し、 その結合モデ ルを提案している。 そのモデルの妥当性を明らかにするためにドデシルトリメチルアンモニウム (C12TA) イオンの PMA への結合挙動と、電気泳動光散乱測定を行った。C12TA 系の結合等温線は pH に よってその形を変え、pH3.0 では2 段階、pH3.5、3.8 では3 段階からなることがわかった。C12Py 系の 結合等温線を比較すると、pH3.0 では両者の結合等温線はほぼ一致し、pH3.5、3.8 では第一段階、第三 段階では一致したが、第二段階は一致しなかった。このことは第一段階及び第三段階は疎水性相互作用が 主となり、第二段階は静電相互作用が主となるというモデルと一致した。また、pH3.0 では pH が十分に 小さく、第二段階が確認されないため結合等温線が2 段階であるというモデルとも一致した。電気泳動光 散乱測定の結果から得られた PMA-C12TA 複合体の電荷の符号はモデルから予想された符号と一致した。 これらの結果からコンパクト構造をとっている PMA への界面活性剤イオンの結合モデルの妥当性が示さ れた。

### D,L-ラクチド / 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<sup>\*1</sup>、中川克彦<sup>\*1</sup>、白浜博幸<sup>\*2</sup>、安田 源<sup>\*3</sup>

\*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81春季年会 2002年3月(於、早稲田大学 西早稲田キャンパス)

講演予稿集・、2002 春、p 361、2E1-08

1. L-ラクチドホモポリマー(Poly(L-LA))は、適度な加水分解性を有しているため生体適合性ポリマー や DDS として多く研究されている。一方、Poly(L-LA)は固くて脆い性質であり、生分解性については結 晶性が高く、特異な構造であるため分解速度は緩慢である。当研究グループでは、これら問題を解決する ために L-ラクチド / 脂肪族カーボネート共重合体を合成し、物性や酵素分解性について検討してきた。 その結果、物性や酵素分解性について、改善することができた。今回は、生分解性における結晶性の影響 について調べるため、D,L-ラクチド / トリメチレンカーボネート(D,L-LA / TMC)共重合体を合成し、物性 や生分解性について L-LA 系共重合体と比較検討した。

2. D,L-LA と TMC の共重合は触媒に SmMe( $C_5Me_5$ )<sub>2</sub>THF を用いてトルエン中で 80 で 24 時間行った。 その結果を表 1 に示す。共重合体の分子量は D,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。共重合体の組成比は仕込比とほぼ同じであり、両モノマーの重合性は同等であると考 えられる。酵素分解試験では、これら共重合体は L-LA 系共重合体よりも分解速度は速く、コンポスト中 での生分解性も同様の結果であったので報告する。

# 多孔板塔によるタンパク質の逆ミセル抽出

西井靖博<sup>\*1</sup>, 原智恵美<sup>\*1</sup>, 衣笠 巧<sup>\*1</sup>, 二井 晋<sup>\*2</sup>, 高橋勝六<sup>\*2</sup> <sup>\*1</sup>新居浜工業高等専門学校生物応用化学科, <sup>\*2</sup>名古屋大学工学研究科分子化学工学専攻 化学工学会第 66 年会, 2001.4

多孔板塔を逆ミセル系でのタンパク質抽出に適用したところ、スプレー塔に比して約3倍の抽出速度、約1.5倍の抽出率を実現した。測定した塔内滴径とホールドアップから比界面積を算出し既往の相関式からの物質移動係数を用いて抽出速度および抽出率を推算し実測値と比較した。

# 〔区分G〕

# バイオゼリー産生微生物

山盛直樹\*1, 早瀬伸樹\*2

\*1日本ペイント株式会社,\*2新居浜工業高等専門学校生物応用化学科

特開 2002 - 17344 平成 14 年 1 月 22 日

微生物を含有する塗膜を水中構造体上に形成させた場合に、水中にて、バイオゼリーを産生し、大型水 棲生物に対する防汚効果を発揮する微生物を提供する。