

## 第 4 部 応用化学・冶金関係

### 江上・明石研究室 (昭和24年度～昭和49年度)

教授 江上 一郎 (昭和46年3月停年退官)

助教授 明石 和夫 (昭和38年度～49年度, 昭和49年8月工学部)

江上・明石研究室では、一貫して金属マグネシウムの新電解製錬法の開発に関連した諸研究に取り組み、基礎的実験から工業化実験まで研究規模を拡大した。昭和38年度からは、特殊金属(ホウ素やガリウム)の電解採取法やアークプラズマを利用する高温冶金反応に関する基礎的研究へと次第に重点を移行させた。また製錬廃棄物の有効利用に関する研究を実施した。

#### 1. 酸化物・炭素特殊陽極を用いるマグネシウム、チタンの電解法に関する研究<sup>1)</sup> (昭和44年～45年度)

無水の塩化マグネシウムに適当なアルカリまたはアルカリ土類金属の塩化物を添加した熔融塩を電解すると、陰極にマグネシウム、陽極に塩素が生成するが、陽極に従来の黒鉛に代えて酸化マグネシウム・炭素の適正な組成比の混合焼成物を用いると、活性塩素は完全に陽極と反応して塩化マグネシウムが生成し、浴に溶解して電解で消費した分が補充され、電極の補給により連続電解が可能となる。陽極に酸化チタン(高チタンスラグ)・炭素の混合物を用いると、塩素は四塩化チタンの形で陽極から回収され、陰極で得られるマグネシウムで還元すれば金属チタンが生成し、同時に副生する塩化マグネシウムは再び電解に使用できる。この新プロセスの開発研究は昭和45年度を以て終了したが、マグネシウムに対する国内需要増がそれ程期待できなくなり、工業化は見送らざるを得なかった(一部受託研究費)。

#### 2. 特殊金属の電解採取に関する研究<sup>2)</sup> (昭和44年～49年度)

昭和38年度からの継続的な研究として、無水ホウ酸やホウフッ化カリウムなどに適当なアルカリハロゲン塩を添加し、熔融電解して金属ホウ素を採取し、精製して高純度のものにする実験を行った。これにともない、陰陽極における反応過程を、最新の電気化学的測定手段を利

用して得られる情報に基づいて解析し明らかにする一連の研究を実施した。

以上のほか、ボーキサイト鉱からアルミナを製造するときに循環使用される濃厚アルカリ母液中に、微量のガリウムが溶存することに着目し、アルカリ母液の組成を変化させるような化学的手段を講ずることなしに、厳密に電解条件のみを調節してガリウムを電解採取できることを見出した。また外部電源を必要としない、電池形成による無電源電解によりガリウムを採取することにも成功した(一部受託研究費)。

#### 3. アークプラズマの冶金反応への応用<sup>3)</sup> (昭和44年～49年度)

直流アークプラズマの高温下で熔融した金属酸化物を炭素で還元する反応、水素プラズマあるいはメタンプラズマで還元する反応について検討し、この種のプラズマ還元法が、酸素との親和力の強い高融点金属の迅速製錬法として有望であるとの結論を得た。またこれとは形式の異なる高周波誘導プラズマの長時間安定保持法を開発し、これを熱源とする金属の蒸発と急冷凝縮の条件を組み合わせて金属の超微粉体を生成させる実験を行い、特に鉄の超微粉体の特性を明らかにした。またこの方式が高温気相反応による高純度の高融点化合物の合成法として最適であることが判明し、光伝送用超高純度石英ガラスの合成法の開発に重要な役割りを果たすことになった(一部機関研究費, 本所選定研究費)

#### 4. 製錬廃棄物の有効利用 (昭和46年～49年度)

ボーキサイト鉱からアルミナを製造するときに多量の排出物(赤泥)が生ずる。この赤泥の特性を生かして適当な化成的処理を施すことにより、ある種の触媒または吸着剤として、有効に利用できることがわかった(一部試験研究費)。

### 発表論文

- 1) 明石, 江上, 鈴木: 酸化マグネシウム・炭素陽極を用いるマグネシウムの電解採取に関する研究, 日本鉱業会誌, 85, 802 (1969) ほか9報
- 2) 黄, 明石: On the Anodic Behaviors of Graphite in Molten Potassium Fluoroborate-Boron Trioxide

- Mixture, DENKI KAGAKU, 42, 501 (1974) ほか8報
- 3) 明石, 石塚, 江上: 直流プラズマアークの高温下における五酸化ニオブの炭素還元について, 日本鉱業会誌, 88, 885 (1972) ほか13報

## 浅原研究室 (昭和24年度~昭和47年度)

教授 浅原 照三 (昭和48年2月工学部)  
有機工業化学

脂肪族有機化合物を主とする有機工業化学, とくに油脂化学, 石油化学, オリゴマー化学の基礎ならびに応用に関する研究に従事してきたが, 昭和48年2月1日工学部に配置換えとなった。

## 1. オリゴマー領域化合物に関する研究 (昭和44年度~47年度)

石油化学中間品を原料として種々の油脂製品など中間分子量物質を合成するための系統的な研究を展開した。とくにテロメリゼーションに関しては20年余にわたる一連の研究を強力に展開し, 種々の反応開始剤の開発, テロマー誘導体の応用開発, 中間試験プラントの運転など多くの成果を挙げた。これらの業績に対して, 昭和44年4月日本油化学協会論文賞, 昭和47年4月日本化学会賞をうけた。

## 発 表 論 文

- 1) 浅原, 妹尾, 土屋: 電解重合による鉄板上へのポリマー皮膜の形成, 金属表面技術, **20**, 64 (1969)
- 2) T. Asahara, S. Tanaka: Anionic Telomerizations of Styrene with Butylamines, Bull. Chem. Soc. Japan, **42**, 1966 (1969)
- 3) T. Asahara, C. Wu: Telomerization of Vinyl Chloride with Carbon Tetrachloride using Amine-Cupric

## 2. 界面活性剤に関する研究 (昭和44年度~47年度)

界面活性剤製造の原料問題, 製造プロセスについて体系的な検討を加えるとともに, 廃水中の界面活性剤の処理法の開発に関連し, 生分解性, 物質循環に関し総合的な研究を展開した。さらに化学反応に対する界面活性剤添加の効果についても検討した。

## 3. 金属表面処理に関する研究 (昭和44年度~47年度)

金属表面の防錆防食法について永年にわたり研究を進めてきたが, この期間ではとくに電気泳動塗装, 電解重合塗装, 粉末塗装について基礎的研究を行うとともに, 気相防錆剤としてヘキサメチレンテトラミンなどの開発を進めた。これらの業績に対して, 昭和45年2月金属表面技術協会論文賞をうけた。

Chloride, Bull. Chem. Soc. Japan, **43**, 1127 (1970)

- 4) T. Asahara, T. Teshirogi: Reactions of p-Benzoquinone Derivatives with Ethylenediamine, Bull. Chem. Soc. Japan, **44**, 1687 (1971)
- 5) T. Asahara, Y. Arita: Polymerization of Vinyl Monomers in the Presence of Surface Active Agents, Bull. Chem. Soc. Japan, **45**, 2862 (1972)

## 野崎研究室 (昭和24年度~昭和49年度)

教授 野崎 弘 (昭和50年4月停年退職)  
工業物理化学

当研究室は生産技術研究所の前身である第二工学部応用化学科第2講座工業電気化学および工業光化学研究所の所属にはじまり, 学部が研究所に移行してからも第4部所属の研究室として学部と同一名称が用いられた。

この名称は電気や光が関係する工業化学という意味であるが, 電気や光だけでなくその他の外的因子の関与する場合も当然同分野の研究対象範囲である。これらを総括する名称として工業物理化学部門とすべきだろうという構想が昭和49年度にまとまり, 当局に申請され, 昭和51年度になってこの長期間使われた「工業電気化学および工業光化学」から「工業物理化学」への部門変更が正式に認められ今日に至っている。

工業物理化学部門とはひとことで物質と外力との関係を解明し, 工業的応用をはかる分野である。一般に単体を分離したり, 化合物を作り出すという特定物質の生成に注目する場合と, 生成された物質組成物の物性を機能材料として役立つ場合とがある。また別な言い方をすれば物質移動と外力, 化学反応と外力との関係を究明し応用する分野ということができる。

具体的になされた研究は以下の発表論文に示されただけでなく多種項目となるが, ここでは紙面の都合もあり, 画像形成とエネルギー変換の立場から次の2題目について述べる。

1. 酸化チタン  $\text{TiO}_2$  を用いる画像形成の研究 (昭和34年~昭和49年度)

画像は各方面で研究が活発である。何故かといえばそれは人間の生存と活動の基本的要素としての衣食住と並ぶあるいはそれ以上の重要性を加えている情報に深く根ざしているからである。画像はこの情報の視覚による伝達の担い手であり, その記録とは特定物質による, 特定時における情報の固定化である。

電子写真法に酸化チタンを用いて画像記録に成功したのは当研究室が世界ではじめてである。しかし初期においては従来の電子写真感光材としての  $\text{Se}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CdS}$  に比べ感度がおそいため, これら3者に代わるほどの役を見出すほどではなかった。しかしながらもともと強誘電性物質として帯電性が大きで画像濃度が大きであり, 結晶を極めて微細(臭化銀乳剤と同等)に作りうるので分解能

が大である(銀塩カラー写真より分解能大)。さらに適当なドーブ剤を用いて光電導性を大きくしうる。画像形成は感光体の特性のほかに現像材性能が加わるので、その方面からの協力も必要であるが画質の点では酸化チタンは以上の3感光体に優るだけでなく、今後は目下問題にされている銀塩写真の一部をやがて引き受けるに至ることはまずまちがいないことである。

## 2. 電極界面現象に関する研究(昭和24年~昭和49年度)

電極界面現象とは金属と半導体、金属と電解質溶液との界面で電気導通や光照射などの外力によって起こる様々の現象のことである。たとえば電気化学反応、電池作

用、整流やトランジスター作用、光電池や発光ダイオード作用その他がある。それら応用についてその性能向上をはからうとするとき界面の構造並びにその作用機構の解明が必要となるが、最も単純な整流作用や電気分解反応の電圧電流曲線をとってみても、これを詳細に検討するといわゆる理論式というものに合致しない。その不一致は許容できる程度ではない。その理論式とは、半導体関係でも、電気化学関係でも物質移動に関する Nernst-Planck 式である。当研究室は新たな構想のもとにこれに代わるべき完全な式の提出を試みている。これにより実験事実とのよい一致が期待される。

## 発表論文

- H. Nozaki and T. Iida: On the study of  $TiO_2$ -Electrofax Behavior; Proc. 2nd International Congress on Reprography K8ln 1967, A2-6, 63 (1969)
- 岡崎, 野崎: シリコン単結晶の水蒸気および塩化水素ガスによる研磨; 工化誌 Vol. 72, No. 12, 2545 (1969)
- T. Iida and H. Nozaki: Electrophotographic Properties of  $TiO_2$ -Resin Dispersion Layers; 電子写真 Vol. 9, No. 3, 4 (1970)
- Y. Nakamura and H. Nozaki: Electrodeposition of Water-soluble Resin; Bull. Chem. Soc. Japan, Vol. 42, 1534 (1969)
- Y. Toyoshima and H. Nozaki: Bi-ionic Potential across Charged Membrane; J. Phys. Chem., Vol. 74, 2704 (1970)
- 野崎, 福嶋: 新しいタイプの舗装材; 舗装 Vol. 5 No.3 23 (1970)
- 野崎: 逆浸透法による海水から淡水と塩類の分離; 旭硝子工業技術研究報告 Vol. 19, 313 (1971)
- 野崎, 本多, 半谷: 交流電解による Al の Ni 着色について; 生産研究 Vol. 23, No. 7, 262 (1971)
- 山崎, 野崎: 水酸化バリウム溶液中における含バリウムチタン酸化物皮膜の作成; 工化誌 Vol. 74, 1265 (1972)
- 野崎: 電極界面現象の研究—電気接点の接触抵抗機構と油膜をもつ電気接点; 生産研究 Vol. 24, 503 (1972)
- H. Nozaki and T. Iida: Some Properties of  $TiO_2$  as an Imaging Material and Systems; SPSE Tokyo Symposium A 16, 1973
- 野崎, 豊島, 飯田, 小見川:  $TiO_2$  による光泳動画像表示法の研究; 電子写真学会第34回シンポジウム18(1974)
- 野崎: 物質情報論とその応用; 文部省研究助成刊行物 1974 (総合科学出版)
- 野崎: 光起電体—絶縁体複合層を用いる電子写真の諸法と複合層の意義; 生産研究 Vol. 27, 9 (1975)
- 野崎: 静電トナー開発の現況; 化学と工業, 第30巻, 581 (1977)

## 山辺研究室(昭和24年度~50年度)

教授 山 辺 武 郎 (昭和51年4月停年退官)  
無機工業化学

本研究室は無機工業化学のうち、製塩、水の精製などを目的として出発したが、その手段として用いる種々の分離剤の基礎的研究に主力を注ぎ、その結果多くの物質の分離への応用にまで発展させた。分離剤としては、イオン交換樹脂、イオン交換膜、逆浸透膜、圧透析膜、ポラスポリマーなどの材料を研究の対象とした。昭和44年度から昭和50年度の7年間を通じ、高井信治助手が研究の分担を行い、梅沢(旧姓崎岡)香代子技官、吉田章一郎技官が協力した。その他混合カラムイオン交換クロマトグラフィーでは林 哲研究生、三輪洋司研究生が担当した。

### 1. イオン交換膜およびその応用に関する研究(昭和33~45年度)

本研究室は初期にはイオン交換樹脂の基礎および応用に関する研究を行ったが、昭和33年度から妹尾教授(当時助手)の協力のもとにイオン交換膜の研究を並行して

を行い、イオン交換膜電気透析の学問基礎を確立させ、日本専売公社指導のもとに行われた海水からの食料塩製造の工業化に貢献し、日本の電気透析技術を世界一とした。この時期には電気透析の研究は一応終了し、今後の問題となる水の再利用における脱塩の研究に指導的立場で参加し、砂町下水処理場処理水をまず活性炭処理した原水の脱塩を行い、イオン交換膜電気透析法による脱塩技術は安定しており、最も実用的と認めた。ついて固体膜から液膜の基礎研究に移行した。トリ-*n*-オクチルアミンを*n*-ヘキサン:ベンゼン=9:1などの溶剤に溶解し、膜電位、ESRなどを測定し、液膜の研究への道を開いた。

### 2. 逆浸透法に関する研究(昭和47~50年度)

膜法において電気透析とライバルの位置にある逆浸透法の研究も積極的に行った。まず NMR により逆浸透膜素材たとえばアセチルセルロースと水との相互作用を

検討した結果、塩の排除は配位水との結合によることを認めた。また原液濃度が低い場合膜特性が pH によって変化することを認め、とくにナイロン膜では pH 8 でその塩排除率が最小となり、両性膜であることを確かめた。

### 3. 圧透析法に関する研究 (昭和46~50年度)

構造中に強酸性基と強塩基性基をもつ両性イオン交換膜を逆浸透と同様に圧力差を駆動力として溶液を透過させると、場合により溶液が濃縮される。この現象を圧透析といふ。本研究室ではスチレン-ブタジエン共重合物を製膜した後、強酸性基、強塩基性基を導入して圧透析膜を製造した。その濃縮比は小さいが、現在では、世界で最も濃縮比の大である膜の一つとして認められている。

### 4. ポーラスポリマーを用いる液体クロマトグラフィーの研究 (昭和46~50年度)

分離剤の研究の発展から本研究室では高速液体クロマ

## 発 表 論 文

- 1) T. Yamabe, M. Seno, N. Takai and K. Sakioka: Electrochemical Properties of Liquid Ion-Exchange Membranes, 3rd. Symp. on Fresh Water from the Sea, 2, 155 (1970)
- 2) 山辺, 関山, 高井, 梅沢: アセチルセルロースの水和に関する研究, 海水誌, 28, 175 (1974)
- 3) 井川, 吉田, 山辺: 逆浸透膜の特性におよぼす pH の影響, 日化, 1975, 1713 (1975)
- 4) T. Yamabe, K. Umezawa, S. Yoshida and N. Takai: Piezodialysis, Styrene-Butadiene Copolymer Membranes, Desalination 15, 127 (1974)
- 5) 高井, 山辺: スチレン系ポーラスポリマーに関する基礎的研究とそれを用いたクロマトグラフィー, 生産研究, 26, 343 (1974)
- 6) T. Hayashi and T. Yamabe: Elution Behaviour of the Rare Earth Elements on Single and Mixed Ion-Exchange Columns, J. Chromatogr., 87, 227 (1973)
- 7) T. Hayashi, Y. Miwa and T. Yamabe: Elution Behaviour of Typical Transition Metals on Single and Mixed Ion-Exchange Columns, J. Chromatogr., 94, 271 (1974)
- 8) Y. Miwa, T. Hayashi and T. Yamabe: Application of Mixed Ligands to Separations of Metals on Mixed Ion-Exchange Columns, J. Chromatogr., 108, 323 (1975)

### 加藤研究室 (昭和24年度~昭和51年度)

教授 加藤正夫 (昭和52年4月停年退官)

放射性同位元素工学 (放射性同位元素の工学的応用および合金学)

放射性同位元素の工学的応用研究を中心とし、同時に合金学的研究も行われた。これらの研究には、石田洋一助教授、佐藤乙丸助手、井上健助手、斉藤秀雄技官、佐々絃一技官、杉江達也研究生その他の研究室員の協力を得た。加藤教授は昭和44年度以降51年度までに、IAEA, ISO などをはじめとする各種国際会議へ出席のため、13回の海外渡航を行い、学術論文の発表や講演を行ってきた。この間の主な著書は以下のとおりである。

◇加工用材料 (共著), アルミニウム加工技術便覧: 日刊工業新聞社 (1970) ◇宇宙海洋開発への利用, 放射線利用の今日と明日: 大阪科学技術センター (1971) ◇アイソトープ (パットマン著訳): ダイアモンド社 (1971) ◇核分裂生成物の利用と開発, 核分裂生成物等総合対策懇談会報告書 (共著): 日本原子力産業会議 (1973)

#### 1. 散乱ガンマ線の低減材並びにゲージへの応用研究<sup>1)</sup>

トグラフィーにおいて分配および吸着クロマトグラフィーの高速化に最も貢献した充填剤としてポーラスポリマーを開発した。ポーラスポリマーとくに最初に開発したスチレン系ポーラスポリマーは日本においてとくに医薬品などの分離分析に広く応用され、最近ではシリカゲルのみを用いていた欧米の研究者にもポーラスポリマーへの関心が高まっている。

#### 5. 混合カラムイオン交換クロマトグラフィーの研究 (昭和39~50年度)

イオン交換樹脂を用いる液体クロマトグラフィーにおいて陽イオン交換樹脂と陰イオン交換樹脂とを混合して用いる混合カラムイオン交換クロマトグラフィーは本研究室で開発された。希土類金属あるいは銅、カドミウムなどの重金属の分離に適用して好結果を得た。この方法はたとえば将来高純度希土類化合物の用途が開発されたとき、分離の極めて困難なこの一連の金属化合物の分離に大きく貢献するものと期待している。

密封ガンマ線源を利用する場合、散乱ガンマ線の発生量をできるだけ低減させるような壁材が望まれている。そこで散乱ガンマ線のエネルギーに相当するガンマ線を放出する、<sup>75</sup>Se, <sup>51</sup>Cr, <sup>57</sup>Co, <sup>170</sup>Tm, <sup>241</sup>Am などの密封線源を用い、各種物質からの散乱ガンマ線の挙動を実験的に明らかにし、鉄板または鉛板を一次ガンマ線エネルギーのいかんによって使い分ける必要があることを明らかにした。

また並行して、散乱ガンマ線を一回散乱成分と多重散乱成分とに分けて物質の密度や厚さを測定する方式を検討し、一次ガンマ線エネルギー、線源と検出器の距離などの最適測定条件を求め、新しい手法を開発した。

#### 2. アイソトープ電池を用いた心臓ペースメーカーの安全性評価研究<sup>2)</sup>

<sup>238</sup>Pu 電池用熱源カプセル材として Ta, Ta-W 合金,

ハステロイ C の 3 種類を選び、加圧、衝撃、耐熱、腐食等の試験を行い、電子ビーム溶接のハステロイ C カプセルが最適であることを明らかにした。また輸入  $^{238}\text{Pu}$  熱源のカロリメトリーや BiTe 熱電素子モジュールの試作も試み、安全性の評価と同時に実用化の基礎も確立した。

### 3. オートラジオグラフィの基礎と金属への応用研究<sup>3,4)</sup>

数 keV から数 10keV までのオーজে電子や内部転換電子を放出する核種、 $^{51}\text{Cr}$ ,  $^{54}\text{Mn}$ ,  $^{56}\text{Fe}$ ,  $^{57}\text{Co}$ ,  $^{64}\text{Cu}$ ,  $^{65}\text{Zn}$ ,  $^{119\text{m}}\text{Sn}$  を用い、そのオートラジオグラフィの分解能が  $1\ \mu\text{m}$  以下であること、および金属中への粒界拡散や金属組織学的研究に適用できることを明らかにした。

### 4. アルミニウムとその合金材料の腐食の研究

動水中の腐食では、流速、温度および成分イオンによって、静水中とは非常に異なる苛酷な挙動を示す場合が多い。このような環境下で各種インヒビターを加えて腐食抑制効果を明らかにした<sup>5)</sup>。

## 発 表 論 文

- 1) M. Kato, et al.: Proc. of ERDA Symp. on X-and  $\gamma$ -Ray Sources and Applications, 230 (1976. 5)
- 2) 堀らと共著: ラジオアイソトープ電池を用いた心臓ペースメーカーの安全評価に関する試験研究, 昭和48, 49, 50年度原子力平和利用研究委託費による研究成果報告書, 日本心臓血圧研究振興会
- 3) M. Kato, et al.: IAEA Symp. on the Use of Nuclear Techniques in the Basic Metal Industries, 1972. 8
- 4) 井上らと共著: Radioisotopes, 20, 7, 338, 1971. 7

## 中村研究室 (昭和24年度~昭和51年度)

教授 中村 亦 夫 (昭和52年4月停年退官)  
有機工業化学

有機工業化学は広汎な分野に及んでおるが、中村研究室ではそのうち炭水化物に関連したものを行ってきた。すなわち過去にはデンプンの加水分解に関するものや、渡辺綱市郎君 (現千葉大学教授) によるカボキシメチルセルロース (CMC) の新しい溶媒法による製造法などを行ったが、この8年間は甘利武司助手 (現千葉大学講師) による水溶性高分子のレオロジーに関するものが主体であった。

### 1. 濃厚水溶液系における動的粘弾性

それぞれ異なった粘弾性機構が結果にどのような影響を及ぼすかを解明するため、アルギン酸 (Alg), メチルセルロース (MC), CMC およびアミロース, アミロペクチンなどの水溶性高分子について、可聴周波数領域以下での動的粘弾性の周波数分散および濃度依存性を研究し、これら炭水化物系高分子の準濃厚溶液の可聴周波数領域以下での粘弾性挙動はからみ合いなどの分子鎖間相互作用のもとづくものであり、このことはこれらの緩和機構が主として水素結合によるものは、比較的低周波領域

静水またはゆるやかな動水中における、孔食腐食に対する添加イオンの組み合わせによる影響を調べ、孔食の発生と成長への環境側因子の必要十分条件を明らかにした<sup>6)</sup>。

また、孔食発生や成長に影響を及ぼす金属側と環境側の種々の因子をアイソトープで標識し、主にマイクロオートラジオグラフィによって、これらの因子の微視的な孔食腐食機構を明らかにした<sup>7)</sup>。

### 5. 耐食性高力アルミニウム合金の研究<sup>8)</sup>

耐食性合金として一般的な Al-Mg 合金に Zn を添加し、Zn と Mg の成分比による機械的性質、耐食性などを調べた後、微量合金元素を添加すると一層性質が改善されることを発見した。Mg 5%前後、Zn 1%前後の三元合金に微量合金元素 Mn, Cr, Zrなどを添加して、加工性、展延性の優れた耐食性高力合金が発明された。

### 6. メスバウア効果の金属学への応用研究<sup>9)</sup>

協力研究者の石田助教授の記述を参照。

- 5) M. Kato, et al.: Metallurgical Abstracts on Light Metals and Alloys, V, 29, 1970. 12
- 6) M. Kato, et al.: Aluminum, 49, 4, 289, 1973. 4
- 7) 井上と共著: 軽金属, 23, 2, 1973
- 8) M. Kato, et al.: Proc. 6th Int. Light Metal Conf., Austria, 1975. 6
- 9) M. Kato, et al.: Int. Conf. on Applications of the Mössbauer Effect, France, 1974. 9

から粘弾性挙動に観察されることがわかった。なおこの現象を“林の弱い網目の理論”により解析した。

### 2. 濃厚水溶液系における異常粘弾性現象

Alg 水溶液と MC 水溶液の流動特性の研究で、せん断速度と定常流粘性に関しては Graessley の理論と対比し、特に時間軸を規格化する特性時間の評価に水溶性高分子独特なものがあることを見出した。さらに流動場における弾性挙動を、Couette 型の法線応力測定装置を試作し、検討した結果、Alg においては電解質的な性質による分子鎖のひろがり、そのいちじるしい流動弾性に大きく寄与していることがわかった。MC 水溶液においては、Alg 水溶液と比較してかなり非フック的な弾性を示した。これは MC のかなり複雑な網目構造によるもので、その構造を究明した。

### 3. 希薄水溶液系の動的粘弾性

ここでは新しく改良を加えた水晶ねじれ振動子レオメータを使用して、希薄な水溶性高分子溶液の動的粘弾性を測定して、それら高分子鎖の形態について研究した。

Alg については高分子電解質特有なかなり広がった形態を示すこと、食塩を加えるとその性質を失ってランダムコイル型になることが判明した。MC に関しては分子鎖が温度に依存して形態が変化する独特な性質が明確になった。アミロースおよびアミロース・ヨウ素複合体については、アミロース水溶液の粘弾性挙動は溶媒組成また

溶液の状態により大きく変わり、特に pH に依存してヘリックスコイル転移をすることが分かった。しかしこのヘリックスの形態は不完全なもので、ヨウ素が加わってはじめてひきしまったヘリックス形態をとることも確認した。

#### 発 表 論 文

- 1) 甘利, 中村, 炭水化物系コ料の動的粘弾性, 工化誌, 73, 781 (1970)
- 2) 甘利, 中村アルギン酸ナトリウム水溶液の動的粘弾性からみ合い機構, 工化誌, 74, 2140 (1974)
- 3) T. Amari, M. Nakamura: Viscoelastic Properties of Aqueous Solution of Methylcellulose, J. Appl. Polymer Sci., 17, 589 (1973)
- 4) 甘利, 中村アルギン酸ナトリウム水溶液の流動特性, 日化, 1973, 1021
- 5) T. Amari, M. Nakamura: Flow Properties of Aqueous Solution of Methylcellulose, J. Appl. Polymer Sci., 17, 3439 (1973)
- 6) 甘利, 中村, アルギン酸ナトリウム希薄水溶液の動的粘

弾性, 日化, 1973, 2207

- 7) T. Amari, M. Nakamura: Viscoelastic Properties of Dilute Aqueous Solution of Methylcellulose at Ultrasonic Frequencies, J. Appl. Polymer Sci., 18, 3329 (1974)
- 8) 甘利, 中村: アミロース水溶液の超音波領域における動的粘弾性, 日化, 1975, 538
- 9) T. Amari, M. Nakamura: Viscoelastic Properties of Amylose-Iodine Complex at Ultrasonic Frequencies, J. Appl. Polymer Sci., 20, 2031 (1976)
- 10) 甘利, 中村: アミロースアミロペリチンゲルの動的粘弾性, 日化, 1976, 1277

#### 武藤研究室 (昭和24年度~昭和53年度)

教授 武藤 義一 (昭和54年4月停年退官)  
環境計測化学

主としてクーロメトリなどの電示分析法の研究を行うとともに液体クロマトグラフィなどの各種クロマトグラフィの応用について研究を行った。電示分析法に関しては昭和53年10月に日本分析化学会から学会賞を受けた。

#### 1. 定電位クーロメトリの研究<sup>1-9)</sup> (昭和38年度~)

クーロメトリは電解における電量を精密に測定して分析する方法で微量絶対定量法としてすぐれている。ダブルセルやランニングワイヤ電極や液体クロマトグラフ用の検出器の研究を行い、その成果は昭和53年6月米国コロラドで催された日米液クロゼミナーでも発表した。さらに鉄ニトロシル錯体などを利用して定電位クーロメトリにおける電極反応を研究し、電流-電量曲線の利用や濃度ステップ法の導入をはかった。

#### 発 表 論 文

- 1) 武藤, 野崎, 野中: ダブルセルクーロメトリによるアルカリ及びアルカリ土類金属の定量, 分析化学, 20, 180 (1969)
- 2) 武藤, 野崎, 秦, 浜本: ランニングワイヤ電極に関する研究, *ibid.* 21, 152 (1972)
- 3) Muto, Takata: Flow Coulometric Detector for Liquid Chromatography, Anal. Chem. 45, 1864 (1973)
- 4) 武藤, 内山, 野崎: 亜硝酸塩からの鉄 NTA ニトロシル錯体の生成, 分析化学, 26, 219 (1977)
- 5) 武藤, 内山, 野崎: 鉄 NTA ニトロシル錯体のクーロメトリ, *ibid.* 26, 224 (1977)
- 6) 武藤, 高田, 有川: 銅ジエチレントリアミン五酢酸錯体を用いる金属イオンの電量的検出法, *ibid.* 26, 407 (1977)
- 7) Muto, Uchiyama Nozaki: Comparison of the log  $i$  vs  $t$  Curve and the  $i$  vs  $Q$  Curve in Controlled Potential Coulometry, J. Electroanal. Chem., 79,

413 (1977)

- 8) Muto, Takata: Coulometric Detector for High Performance Liquid Chromatography, U.S.-JAPAN Seminar on Advanced Techniques of Liquid Chromatography, Univ. of Colorado, Boulder (June 28 ~ July 1, 1978)
- 9) Muto, Uchiyama, Nozaki: Measurement of Homogeneous Reaction Rate by Concentration-step, controlled Potential Electrolysis, J. Electroanal. Chem., 91, 301 (1978)
- 10) 武藤, 李, 黄, 野崎: フッ素イオン電極によるフッ素錯体生成金属の間接的定量, 分析化学, 20, 1271 (1971)
- 11) 武藤, 李, 黄, 野崎: 電量的フッ素イオン発生法によるランタンの定量, *ibid.* 20, 1441 (1971)
- 12) Muto, Kodama: The Crystal Structure of  $Tl-\beta$ -Alumina, J. Solid State Chem. 17, 61 (1976)

- 13) Muto, Kodama: The Crystal Structure of Rb- $\beta$ -Alumina, *ibid.* **19**, 35 (1976)
- 14) 武藤, 中栄: 高速液体クロマトグラフィによる防腐, 殺菌剤の分析, *Fragrance Journal*, **1**, 55 (1973)
- 15) Muto, Nakae: Separation of the Homologous Series of Alkylbenzylidimethyl-ammonium Halides and Alkylpyridinium Halides by High Performance Liquid Chromatography, *Chemistry Letters*, **74**, No. 6 (1974)
- 16) 武藤, 中栄: 防菌防霉剤の分析, *防菌防霉*, **2**, 203 (1974)
- 17) 武藤, 国弘, 中栄: 高速液体クロマトグラフィによる微量アルキルベンゼンスルホン酸の定量, *分析化学*, **24**, 188 (1975)
- 18) Muto, Nakae: Chromatographic Behaviour of Alkylbenzenes and Alkylbenzoate on Porous Microspherical Poly-Styrene-Divinylbenzene-Gel, *J. Chromato.*, **120**, 47 (1976)
- 19) Muto, Nakae, Kunihiro: Separation of Homologous Alkylbenzylidimethylammonium Chlorides and Alkylpyridinium Halides by High Performance Liquid Chromatography, *ibid.*, **134**, 459 (1977)
- 20) 武藤, 星加: Tenax-GC とアルカリプレカラムを用いる空气中微量フェノール類の GC 分析, *分析化学*, **27**, 520 (1978)
- 21) 武藤, 星加: Tenax-GC 試料捕集管を用いる空气中微量インドール類の GC 分析, *ibid.*, **27**, 520 (1978)
- 22) Muto, Hoshika: Gas-liquid-solid chromatographic separation of o- m- and p-tolualdehydes, *J. Chromat.*, **150**, 254 (1978)
- 23) Muto, Hoshika: Sensitive GC determination of lower aliphatic carbonyl compounds as their pentafluorophenylhydrazones, *ibid.*, **152**, 224 (1978)
- 24) Muto, Hoshika: Rapid Separation of lower aliphatic carbonyl compounds by gas-liquid-solid chromatography, *ibid.*, **152**, 533 (1978)
- 25) Muto, Ohno, Ito, Mizusawa: Analysis of Nucleic acid based in Photographic Gelatins by Liquid Chromatography, *International Congress of Photographic Science, Rochester* (1978)
- 26) 武藤, 大野, 森川, 入江: 液体クロマトグラフィによる写真用ゼラチン中の核酸塩基の分析, *日本写真学会誌*, **41**, 97 (1978)

## 今岡・安井研究室 (昭和24年度～)

教授 今岡 稔

講師 安井 至 (昭和50年度～)

無機工業化学

今岡研究室では従来からガラスを中心に, その物性と構造をテーマに研究を進めて来たが, この10年は機械的性質, とくにガラスの強度を中心とした諸問題と, ガラスの転移域以下での緩和現象, ならびにX線によるガラスの構造解析を進めて来た. 長谷川洋助手, 山崎敏子技官が引き続き研究を分担している他, 昭和44年度より小長谷保平技官に代わって坂村博康技官が, また昭和48年度より安井至助手が加わった.

安井助手は昭和50年講師に昇任, 同年9月より2年間米国レンセラー工科大学に留学した. 安井研では今岡研との共同研究の他に, 固体電解質も取り扱っている.

なお今岡教授は昭和51年に複合材料技術センターに移り, 複合材料工学を担当するとともに, 無機工業化学における従来の研究を引き続き進めている.

### 1. ガラスの強度と疲労について (昭和40年～)

ガラスのもつ本質強度を劣化させている原因のうち, 機械的損傷にもとづくガラス表面の flaw は, 一応実験方法の改善により除かれると考えられているが, 空気中の水分にもとづく疲労現象については多くの問題が残されている. 当研究室では後者の影響をさけるため, 加重速度を非常に大きくした高速切断法, 液体チソソ温度で測定する低温実験などを行い, flaw の極めて少ないと考えられる試料について, ガラスの理論強度にかなり近い  $1,000 \sim 800 \text{ kg/mm}^2$  の強度を得た. さらにそれを常温においても十分水分の影響を取り除くことにより同様の強度がえられる筈であるとの考えに立ち, 高真空中でファイバーを作り強度を測定することを試み装置の改良を重

ね真空度を高めている.

### 2. ガラスの内部摩擦と応力緩和 (昭和40年～)

転移域およびそれ以下の温度でのガラスの応力に対する緩和現象として, 内部摩擦やクリープを測定しガラスの微細構造の動的側面を明らかにしようとするものである. 内部摩擦の測定によってガラスの network の性質, とくにリン酸塩系ガラスにおける水分子の挙動, 電場を加えた場合の内部摩擦への影響と更に内部摩擦の原因となる緩和のメカニズムなどの解明を進めている. 一方転移域に近い部分ではクリープ測定とした応力緩和機構の解明を進めている. 一方転移域に近い部分ではクリープ測定により, 遅れ弾性を測定し, ガラスの network を中心とした応力緩和機構の解明を進めている. これについて名工大の鈴木傑講師らとの共同研究として進めている.

### 3. X線によるガラスの構造解析 (昭和43年～)

X線装置の整備と計算機システムの充実により, X線によるガラスの構造解析に対し, 従来より相当高い確度をもってガラスの平均的構造をモデル化して提案出来るようになり, 次に述べるようないくつかのガラスについて成果を上げて来た. すなわちハロゲン化物ガラスとして特異な存在である  $\text{ZnCl}_2$ , 単成分酸化物ガラスとして不明の点の多い  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3$ , 配位構造の点から議論の多かったアルカリタングステン酸ガラス, ガラス成分として多量溶けこみその network の参加機構について興味のもたれている鉛珪酸塩ガラスなど, その配位構造を明らかにし従来の疑問点を解決した. 更に多くのガラ

スの物性論の土台となっている, アルカリ珪酸塩ガラスの構造を明らかにすることにより, 構造の裏付けをもった議論を展開する必要を感じ, メタ珪酸塩から出発して

アルカリ珪酸塩の構造解析を進めている. なおこの研究は安井研と共同で進めている.

### 発表論文

- 1) 今岡, 長谷川, 進藤:  $B_2O_3-Sb_2O_3$  系ガラスの性質と構造, 窯協, **77**, 263 (1969)
- 2) 今岡, 小長谷, 長谷川:  $ZnCl_2$  ガラスについて, 窯協, **79**, 97 (1971)
- 3) 今岡, 長谷川, 他:  $B_2O_3-SiO_2-Na_2O$  系ガラスの組成と引張り強度, 窯協, **79**, 164 (1971)
- 4) Hasegawa, Imaoka: Quick Loading Strength of  $Na_2O-B_2O_3-SiO_2$  Glass Fibers. J. Non-Cryst. Solids, **7**, 93 (1972)
- 5) Sakamura, Imaoka: The internal friction of glasses containing alkali under an electric field, Bull. Chem. Soc. Japan, **46**, 1676 (1973)
- 6) Hasegawa, Imaoka: The low temperature strength of  $Na_2O-SiO_2-B_2O_3$  glass fiber, 窯協, **82**, 387 (1974)
- 7) Imaoka, Sakamura: The internal friction of chalcogenide glasses, Glass Technol., **15**, 4 (1974)
- 8) 坂村, 今岡,  $Na_2O-H_2O-P_2O_5$  系ガラスの内部摩擦, 窯協, **83**, 460 (1976)
- 9) 今岡, 長谷川:  $K_2O \cdot 2WO_3$  ガラスのX線構造解析, 窯協, **84**, 389 (1976)
- 10) 坂村, 今岡: 酸化物系ガラスの内部摩擦, 窯協, **85**, 121 (1977)
- 11) Hasegawa, Sone, Imaoka: An X-ray diffraction study of the structure of vitreous antimony oxide, Phys. Chem. Glasses, **19**, 28 (1978)

安井研究室では, 今岡研と共同でガラスのX線構造解析およびガラスの硬度に関する研究を行ってきた. その他に, 固体電解質, 主として $\beta$ -アルミナの研究をガラスとの関連を考慮しながら行っている.

#### 1) ガラスのX線構造解析 今岡研参照

#### 2) ガラスの硬度に関する研究 (昭和48年~)

硬度はいくつかの物性が複雑にからんだ量である. 本研究は, 有限要素法による数値計算と実測データとを対照させることによって, 硬度の本質を明らかにして, かつ, 降伏応力等のより単純な物性値を知ることが目的としている. ガラス特有の降伏条件を考慮した有限要素法による数値計算はすでに発表した. 現在は, 実測データ

との対照を行っている段階である.

#### 3) $\beta$ -アルミナに関する研究 (昭和50年~)

超イオン伝導体として最近注目を集めている $\beta$ -アルミナの劣化現象を解明することを究極の目標として, 不純物と劣化との関連を研究した. カルシウムイオン, カリウムイオンなどが劣化を促進することが明らかになり, その機構を推論した. 現在はこれに関連して,  $\beta$ -アルミナ類のイオン交換特性の研究,  $\beta$ -アルミナ焼結体のイオン伝導における粒界の研究を行っている. 後者は, ガラス中のイオン伝導との関連をも考慮し, 固体中でのアルカリイオンの動きを総合的に解明しようとしている.

### 発表論文

- 1) Yasui, Imaoka: Analysis of Indentations on Glass by Finite Element Method. 10th Intern. Congr. Glass, 11-53 (1974)
- 2) Imaoka, Yasui: Finite Element Analysis of Indentation on Glass, J. Non-Cryst. Solids, **22**, 315 (1976)
- 3) Yasui, Doremus: Nonuniformity of Potassium Ions in  $\beta$ -Alumina Ceramics, J. Am. Ceram. Soc., **60** [7-8] 296 (1977)
- 4) Yasui, Doremus: Effects of Calcium, and Potassium and Iron Ions on Degradation of  $\beta$ -Alumina, J. Electrochem. Soc., **125** (7) 1007 (1978)

### 館研究室 (昭和42年度~)

教授 館 充  
鉄鋼製錬工学

鉄鋼の製・精錬に関する基礎的応用的諸問題に関する総合的な研究をめざしているが, 試験溶鋸炉による製鉄プロセスの本質の解明を一つの重点としてきた. この方面での研究課題は過去10年間に, 「送風量の限界」, 「燃料比の限界」など高炉プロセスの限界規定要因に関するものから, その前提となる原・燃料の熱間性状や事前処理に関するものへと推移して今日にいたっている. これと並行して高炉・転炉内で進行する個別的諸過程(鉄鉱石の還元, 溶鉄の脱炭など)についての実験的研究, 数学モデルによるシミュレーション, 新しい検出端の開発と利用の研究を行っている. また鉄鋼の科学・技術史に

関する研究をこの分野にとって不可欠の一環として位置づけている. 同じ研究部門に所属していた中根千富助教授(現研究員)が昭和47年に退職し, 大蔵助教授(複合材料技術センター)が兼務で協力関係にある. 現在の構成員は桑野助手, 中沢, 辻, 鈴木, 時田, 中村, 本田, 張, 松崎, 呉の各技官, 福尾事務官である.

#### 1. 高炉の送風限界に関する研究 (昭和39~44年)

微圧変動測定という新しい手段を用い, 試験高炉によるテストと冷間模型による実験, 生産高炉による調査を総合して, 高炉の送風限界がフラッキングによってではなく, 大規模な吹き抜け流動によって規定される可能性



が大きいかを明らかにした。

## 2. 高炉の数学モデルに関する研究 (昭和46~49年)

まず径方向の分布を均一と仮定して高さ方向には間接還元・直接還元・融体存在の3領域に分割した熱交換モデルをつくり、実験的に求めた速度パラメーターを用いることによって試験高炉の特性を近似しうることを確かめた後、径方向の不均一分布を3帯分布で実測値に近似させた。このモデルが試験高炉の通常操業時のプロセス変数分布をよく表現し、これによって試験高炉と生産高炉とにおける燃料吹き込みの効果を予測することができた。

## 3. 高炉の熱レベルに関する研究 (昭和48年~)

高炉の燃料比の低下限界を規定するとみられる溶融レベルの位置と、熱レベルの代表値とされる鉄鉄中 Si 含量との関係、鉄石/コークス比および送風温度を変えた場合について比較調査し、あわせて融体存在域における鉄・滓組成の分布を調べた。この問題の理論化については現在研究を継続している。

## 4. 溶鉄の脱炭反応に関する研究 (昭和47~50年)

高周波誘導攪拌される溶鉄に酸素を高負荷密度で上吹きして脱炭過程を観測し、その結果に基づいて、反応の進行につれて反応面が溶鉄浴内に侵入することを表現する数学モデルを構成し、これによって脱炭反応過程をよくシミュレートできることを確かめた。

## 5. コークスの高温劣化に関する研究 (昭和49年~)

ファイバースコープによる直接観察法を開発適用して劣質コークスの試験高炉内での破壊状態を調べる一方、このコークスを含む各種コークスのアルカリおよびCO<sub>2</sub>との反応による劣化に関する実験を行って、主として後者が劣化の要因とみられることを明らかにした。現在一般炭を高率に使用できるとみられている成型コークスの熱間性状と比較調査して、劣化機構についてさらに立ち入った研究を行っている。

## 6. コールドペレットの熱間性状の研究 (昭和51年~)

セメントなどの水和物をボンドとする非焼成鉄鉄石ペレットについて、試験高炉によるテストならびに実験室的な研究を行い、還元による強度低下、高温下での軟化・溶融挙動などと製造条件との関係を調べている。

## 発表論文

- 1) 江本, 館: 900°C 以上の高温域における鉄鉄石の還元, 鉄と鋼, **56**, 1301 (1970)
- 2) 李, 館: マグネタイトと無煙炭からなる混合ペレットの還元に関する研究, 鉄と鋼, **57**, 415 (1971)
- 3) 館: 高炉複合送風の理論, 鉄と鋼, **58**, 566 (1972)
- 4) M. Tate: Process Analysis of Blast Furnace, Trans. Iron and Steel Inst. of Japan, **12**, 401 (1972)
- 5) C. Nakane, Y. Kuwano, K. Suzuki, K. Otani, K. Honda, T. S. Chang, M. Matsuzaki, C. W. Kim and M. Tate: Fluidizing and Flooding Phenomena in the Blast Furnace, Trans. I. S. I. J., **13**, 247 (1973)
- 6) 中根, 館, 桑野, 鈴木, 金, 大谷, 本田, 中村, 松崎, 張: 高炉の送風限界に関する研究, 生研報告, **23**, 5 (1974)
- 7) 全, 館: 均一分布を仮定した高炉モデル, 鉄と鋼, **61**, 935 (1975)
- 8) 全, 館: 不均一分布を考慮した高炉モデル, *ibid*, **61**, 948 (1975)
- 9) 館, 鈴木, 李, 桑野, 張, 呉, 松崎, 中村: 熱レベルの変化に伴う高温域の状態変化, *ibid*, **62**, 483 (1976)
- 10) 館, 桑野, 鈴木, 張, 呉, 松崎: コークスの高温劣化による異常炉況, *ibid*, **62**, 495 (1976)
- 11) M. Tate, Y. Kuwano, K. Suzuki, M. Matsuzaki, E. Tsuji, T. S. Chang, H. Go and K. Honda: Observation of High-temperature Region in an Experimental Blast Furnace by Means of Fibre-or Bore-scope, Trans. I. S. I. J., **16**, 447 (1976)
- 12) 中村, 館: 高周波誘導攪拌下における溶鉄の脱炭反応過程に関する研究, 鉄と鋼, **63**, 236 (1977)
- 13) 中村, 館: 浴内反応および混合攪拌状態を考慮した数学モデルによる脱炭反応の検討, *ibid*, **63**, 246 (1977)

## 西川研究室 (昭和24年度~)

教授 西川 精一

金属材料学

昭和25年研究所発足当初より非鉄金属材料の熱処理に伴う組織変化の研究、特に過飽和固溶体よりの析出現象に関連した諸問題の研究を続けているが、最近10年間程はこれに加えて金属格子内における不純物拡散および粒界拡散の研究も行っている。研究室は昭和44年当初は長田和雄助手、小林繁美技官、梅津清技官が研究業務を分担していたが、昭和47年に小林技官は外部の企業に転出した。

## 1. 鉛合金の時効および拡散に関する研究<sup>1)~10)</sup> (昭和44年~52年)

Pb-Sb 合金, Pb-Sb-As 合金, Pb-As 合金の析出現象について研究をさらに発展させると同時に、鉛中におけ

る Sb の不純物拡散について研究を行った。鉛中 Ag の固溶度を確定する一方、Ag の解離拡散挙動について種々の研究を行った。また鉛中 Co の不純物拡散実験に成功し、Co の異常高速拡散挙動を確認した。

## 2. 銅合金の時効に関する研究<sup>11)~18)</sup> (昭和44年~51年)

Cu-3d 遷移元素系2元合金の Cu-Ti, Cu-Cr, Cu-Fe, Cu-Co 系について、その初期時効および復元挙動について多くの研究を行い、その結果のしめくりを行った。

## 3. Al-Zr 合金の析出と再結晶特性に関する研究<sup>19)~20)</sup> (昭和44~51年)

アルミニウムの Zr 添加による再結晶特性の変化、耐

クリープ性, Zr の析出と加工の関係などについて研究を行った。

#### 4. アルミニウム中 Zn の粒界拡散に関する研究<sup>21)~26)</sup> (昭和45年~51年)

高純アルミニウム中における Zn の粒界拡散について, X線マイクロアナライザーによってその濃度分布を測定し, 双結晶間の相対角度差と侵入深さ, 濃度プロファイルと拡散式の関係, 250°C における粒界拡散恒数の決定などを行った。

#### 発 表 論 文

- 1) S. Nishikawa and K. Tsumura: Aging Characteristics of Pb-Sb Alloys, 生産研究, 21, 10, 1969
- 2) S. Nishikawa and K. Tsumura: Diffusion of<sup>214</sup>Sb in Lead Single Crystals, Phil. Mag., 26, 4, 1972
- 3) 西川, 楠: 金属金属固溶体における格子内高速拡散について, 生産研究, 25, 9, 1973
- 4) K. Tsumuraga, Y. Ohno and S. Nishikawa: The Solubility of Silver in Lead, Mat. Sci. Eng., 17, 1975, 169
- 5) 西川: ホフマン賞について, 鉛と亜鉛, No.64, 1975
- 6) 西川: 最近の鉛合金の研究—1974年ホフマン賞応募論文より—鉛と亜鉛, No.67, 1975
- 7) 円谷, 西川: As を微量に含む Pb-Sb 合金の復元機構, 日本金属学会誌, 39, 9, 1975
- 8) 円谷, 西川: Pb-0.038 wt %As 合金の時効析出過程, 日本金属学会誌, 39, 12, 1975
- 9) 楠, 井野, 西川: 金属間侵入型固溶体の構造と拡散, 日本金属学会報, 16, No.10, 1977
- 10) K. Kusunoki and S. Nishikawa: Impurity Diffusion of Co in Pb, Scripta Met., 12, 1978, 615
- 11) K. Nagata, K. Umezumi and S. Nishikawa: On the Reversion Phenomena of Cu-Ti Alloys, 生産研究, 22, 4, 1970
- 12) 長田, 梅津, 西川: Cu-3%Ti 合金の復元現象について, 日本金属学会誌, 34, 12, 1970
- 13) 長田, 西川: Cu-0.52 wt %Fe 合金の時効初期における比抵抗の増加および, Cu-Fe 合金時効材の塑性加工による異常電気抵抗増加について, 生産研究, 25, 7, 1973
- 14) 長田, 西川: Step-Annealing 法による Cu-0.3%Cr 合金の析出および復元挙動の研究, 日本金属学会誌, 37, 10, 1973
- 15) K. Nagata and S. Nishikawa: Aging and Reversion Phenomena of Cu-Cr Alloys, 東京大学生産技術研究所報告, 24, No.4, 1975
- 16) S. Nishikawa and K. Nagata: Reversion Phenomena

#### 5. アルミニウム 2 元合金. Al-Ag, Al-Zn, Al-Cu 系の時効に関する基礎的研究<sup>27)~29)</sup> (昭和49年~)

主として X線小角散乱法による G-P ゾーンの形成挙動, ゾーン形成と電気抵抗変化の関連性について基礎的な再検討を加えている。また Al-Cu 系については外部負荷と析出の関係について研究を進めている。

#### 6. 非晶質合金の機能素子材料の応用 (昭和53年~) 井野研究室の項を参照。

- non in Cu-Ti Alloy, Trans. JIM, 17, No.5, 1975
- 17) S. Nishikawa and K. Nagata: Aging and Reversion Phenomena of Cu-Co Alloys, 東京大学生産技術研究所研究所報告, 27, No.6, 1979
- 18) S. Nishikawa and K. Nagata: Aging and Reversion Phenomena of Cu-Fe Alloys, 東京大学生産技術研究所報告, 28, No.2, 1979
- 19) 西川, 小林: Al-Zr 合金の機械的性質に関する研究, 軽金属 24, No.12, 1974
- 20) 西川, 長田, 梅津, 小林: 低濃度 Al-Zr 合金の時効, 軽金属, 27, No.10, 1977
- 21) 西川, 小林亜鉛メッキしたアルミニウム線材の加熱に伴う性質変化, 軽金属, 21, 2, 1971
- 22) 西川, 梅津: アルミニウム中の Zn の粒界拡散, 生産研究, 25, 4, 1973
- 23) 梅津, 西川: 金属における粒界拡散のもう一つの解, 生産研究, 26, 8, 1974
- 24) 梅津, 西川: 粒界拡散方程式〔1〕, 生産研究, 26, 10, 1974
- 25) 梅津, 西川: 粒界拡散方程式〔3〕, 生産研究, 28, 10, 1976
- 26) 西川, 梅津: 純アルミニウム任意粒界に沿っての Zn の粒界拡散データの解析, 軽金属, 26, No.1, 1976
- 27) 西川: 熱処理の技術と材料—アルミの周辺技術; 熱処理金属 1971
- 28) 山口, 長田, 西川: Al-Ag 合金の初期時効の研究, 生産研究, 30, 5, 1978
- 29) 山口, 西川: Al-22 at %Zn 合金の初期時効の研究, 生産研究, 30, 6, 1978
- 30) K. Kawano, H. Ino, and S. Nishikawa: A Study of Liquid-Quenched La-Fe Alloys, Scripta Met., 12, 1978
- 31) アルミニウム加工技術便覧, 日刊工業新聞社発行, 執筆分担
- 32) 鉛ハンドブック, 日本鉛亜鉛需要研究会発行, 執筆分担

#### 早野研究室 (昭和38年度~)

教授 早野 茂夫  
環境計測化学

電気化学的手法により界面活性剤ミセル水溶液と疎水性染料との相互作用を明らかにする研究を主軸とした。これに関連する問題として, 有機電極反応, 非水溶液中の電気二重層の構造, 界面活性剤ミセルの物理化学を研究対象として取り上げて来た。(構成員については計測技術開発センターの項参照)

#### 1. 可溶化系のポーラログラフの研究<sup>1~9)</sup> (昭和41年度~)

界面活性剤水溶液に電気化学的活性基を持つ疎水性染料を可溶化させ, これをポーラログラフによって還元すると, ミセルの拡散支配に基づく電流が観測されることを見出した。可溶化速度の電気化学的な解析, ミセル荷電種と電気化学的性質との関係についても検討を行った。この研究の意義は, 染色プロセス, 生物化学反応への応用のほかに, 電極反応を阻害すると考えられる界面活性剤を含む溶液においても, ポーラログラフの研究が

有効であることを示した事である。

## 2. 芳香族炭化水素ラジカルアニオンのプロトン化速度<sup>10)~14)</sup> (昭和43~46年度)

ビフェニル, ナフタレン, フェナントレン, アントラセン等の芳香族炭化水素のラジカルアニオンを電解的に生成させ, プロトン化による消失速度を測定し, その反応機構を論じた. ストップフロー法の結果をポーラログラフ法から計算される値と比較し, いわゆる ece 機構よりも, 芳香族炭化水素の再生成を含む機構の方が実験結果を無理なく説明できると提案した. このほかに, 芳香族化合物の還元電位に及ぼす溶媒効果, DMF-水系中の芳香族炭化水素の還元電位に及ぼす水の効果, アントラキノンラジカルアニオンおよびジアニオンの可視吸収スペクトルに及ぼす溶媒効果を論じた.

## 3. 水銀ジメチルスルホキシド (DMSO) 界面における電気二重層の構造<sup>15)~17)</sup> (昭和45~50年度)

水銀電極と DMSO との界面で種々の無機塩が形成する電気二重層の微分容量と, 電極毛管曲線を測定し, 水銀-水溶液界面とほぼ類似する結果を得た. 水溶液の場

合に比べて DMSO 分子のカチオンへの溶媒和は強い. また, 水銀電極への DMSO の吸着は水よりも強い. ハロゲン化リチウムの電極へのイオン吸着は  $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$  の順序で強くなり,  $\text{Li}^+$  は事実上吸着しない. この場合ハロゲン化物イオンの溶媒和とエネルギーが大きく関与している. また大きいアニオンの直接吸着が計算から示された. さらに二重層の誘電率を論じた.

## 4. 界面活性剤ミセル水溶液における長鎖アルコールの分配に関する研究<sup>18)~30)</sup> (昭和47~53年度)

長鎖アルコール水溶液において, 溶質である長鎖アルコールの蒸気圧をガスクロマトグラフにより測定する方法を用い, 界面活性剤ミセル水溶液内での長鎖アルコールの水相およびミセル相への分配係数をはじめて実測した. これより, 長鎖アルコールの添加による界面活性剤水溶液の臨界ミセル濃度 (cmc) の低下と分配係数との関係を熱力学的に説明した. この研究は, 界面活性剤水溶液の諸性質に及ぼす有機添加物効果が, 水相とミセル相とに割り振れることを示したものとして評価された.

### 発表論文

- 1) S. Hayano, N. Shinozuka: Polarographic Studies of the Solubilization of Disperse-Dyes, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **42**, 1469-1472 (1969)
- 2) S. Hayano, N. Shinozuka: On the Polarographic Limiting Current of Solubilized Dye in Nonionic Surfactant Solutions, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **43**, 2083-2085 (1970)
- 3) S. Hayano, N. Shinozuka: The Solubilization of Orange OT in Anionic Surfactant Solutions. A Polarographic Study, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **44**, 1503-1506 (1971)
- 4) S. Hayano, N. Shinozuka, H. Suzuki: Polarographic Determination of CMC of Anionic Surfactants, *Kolloid-Z. u. Z. f. Polymere*, **248**, 159-162 (1971)
- 5) 早野, 篠塚, 鈴木: 脱着電位測定による陰イオン界面活性剤のポーラログラフ分析, *分析化学*, **21**, 517-521 (1972)
- 6) H. Suzuki, N. Shinozuka, S. Hayano: Polarographic Studies of Dispersed Dyes Solubilized in Surfactant Solutions. I. Kinetics of Orange OT Solubilized in Surfactant Solutions, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **47**, 1093-1096 (1974)
- 7) T. D. Tuong, K. Otsuka, S. Hayano: Behavior of Anthraquinoid Acid Dye in Solution of Sodium Dodecyl Sulfate, *Chemistry Letters*, 1319-1322 (1977)
- 8) T. D. Tuong, S. Hayano: Interaction of Anthraquinoid Acid Dye with Nonionic Surfactants, *Chemistry Letters*, 1323-1326 (1978)
- 9) Y. Miyashita, S. Hayano: Kinetic Study of Penetration of an Anionic Dye into Surfactant Micelles, *Chemistry Letters*, 987-990 (1978)
- 10) M. Fujihira, S. Hayano: The Effect of Water on the Reduction Potentials of Some Aromatic Compounds in the DMF-Water System, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **44**, 2051-2055 (1971)
- 11) M. Fujihira, S. Hayano: The Protonation of Aromatic Hydrocarbon Radical Anions. I. A Comparison of Methods and a Study of the Mechanism, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **44**, 1496-1503 (1971)
- 12) M. Fujihira, S. Hayano: The Protonation of Aromatic Hydrocarbon Radical Anions. II. Interpretations of the Rate Constants in Terms of HMO Calculations, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **44**, 2046-2050 (1971)
- 13) M. Fujihira, H. Suzuki, S. Hayano: The Protonation of Aromatic Hydrocarbon Radical Anions. III. Elucidation of Electrode Process of Aromatic Hydrocarbon Reduction, *J. Electroanal. Chem.*, **33**, 393-408 (1971)
- 14) M. Fujihira, S. Hayano: The Solvent Effect on the Visible Absorption Spectra of the Radical Anion and the Dianion of Anthraquinone, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **45**, 644-645 (1972)
- 15) K. Yamamoto, S. Hayano: Ionic Adsorption of Lithium Bromide at the Mercury-Dimethyl Sulfoxide Interface, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **49**, 20-25 (1976)
- 16) K. Yamamoto, S. Hayano: Estimation of Dielectric Constants at the Mercury-KPF<sub>6</sub> Dimethyl Sulfoxide Solution Interface, *電気化学*, **45**, 186-188 (1977)
- 17) 山本, 早野: 水銀ジメチルスルホキシド界面におけるハロゲンイオンの吸着挙動, *電気化学*, **45**, 232-238 (1977)
- 18) K. Hayase, S. Hayano: The Distribution of Higher Alcohols in Aqueous Surfactant Micellar Solutions, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **50**, 83-85 (1977)
- 19) K. Hayase, S. Hayano: Critical Micelle Concentration Reduction of Aqueous Sodium Dodecyl Sulfate Solutions upon the Addition of Alcohols, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **51**, 933-934 (1978)
- 20) K. Hayase, S. Hayano: Effect of Alcohols on the Critical Micelle Concentration Decrease in the Aqueous Sodium Dodecyl Sulfate Solutions, *J. Colloid and Interface Sci.*, **63**, 446-451 (1978)

## 熊野谿研究室 (昭和49年度～)

教授 熊野 谿 従

材料有機化学

昭和48年2月工学部総合試験所より本所に配置かえになり現在に至っている。新しい高分子材料の開発のための基礎研究として高分子材料の化学設計, 機能性高分子の合成とキャラクターゼーションのほか天然漆について研究を行っている。研究室の現在の職員構成は筆者のほか大島隆一助手 (昭和51年～), (小川昭二郎助手 (昭和48年～51年)の後任), 山内芳雄技官 (三井英夫 (昭和48年～昭和51年1月)の後任), (昭和53年7月～)であり, 大学院に4名の学生が在籍している。

## 1. 力学的に興味ある高分子 (昭和49年度～)

数多くのコンホマーを示す大員環構造を高分子主鎖に有している高分子には環の運動に基づくエネルギー吸収の可能性があり, 耐衝撃性が期待できる。大員環ラクトン, 11員環ラクトンを有する高分子の分子緩和の研究から, 最近12, 15員環単位を有する新しいモノマーを有する高分子が, ガラス状態でも活発な分子運動を示すことが明らかになっている。また高分子材料強度の要因の一つに分子間の電荷移動 (CT) 力がある。新しいドナーおよびアクセプターポリマーを合成し, その混合系が相分離を示すにも拘らず, 抗張力を増大することを見出した。その理由として両成分が海島組織をつくるが, その界面でCT力が材料強度の強化に影響を与えるという新しいモデルを提案している。

## 発 表 論 文

- 1) The Status of Metal Toxicoses in Japan and Its Regulation Related to Coatings, Symposium of Metal Toxicology in Coatings, 4th. June, 1973, North Dakoto State University: 米国におけるエネルギー回収システムとしての廃棄物の処理, 生産研究, **26**, 82 (1974)
- 2) A Dielectrical, electro-conductive and NMR (broad-line) Study of Antiplasticization in Epoxy Resins, IUPAC Microsymposium on Macromolecules, Crosslinking and Network (Prague) 1974  
Heterogenity in Charge Transfer Complexes Polymers 4th IUPAC Discussion on Conference on Macromolecules, Heterogenity in Polymers (Mariebad) (with R. Oshima), C4, 1974
- 3) Solvent Effect on Radical Polymerization of Cyclo-dodecyl Acrylate Part I Homopolymers (with H. Daimon) Makromol. Chem. **176**, 2359 (1975); Part II Copolymerization (with H. Daimon) **176**, 2375 (1975)
- 4) Glass Transition Behavior of Random Block Copolymers and Polymer Blends of Styrene and Cyclo-dodecyl Acrylate Part II Glass Transition Temperature (with H. Daimon) Polymer J. **7**, 460 (1975); Reports on Progress in Polymer Phys. Jap. XVIII 247
- 5) C-13 NMR Study of cofiguration of Disubstituted Cyclohexanone and Cyclohexane Derived Therefrom by the Huang-Minon Process (with N. Matsumoto) Tetrahedron Lett. 3643 (1975)
- 6) Molecular Weight Determination and Fractionation of Poly-L-histidine by Gel Filtration (with R. Oshima) Makromol. Chem. **177**, 2749 (1976)
- 7) 微量汚染物質分取用高速液体クロマトグラフィーの試作 (共著者 三井英夫, 高井信治, 山辺武郎) 生産研究, **28**, 96 (1976)
- 8) The Chemistry of Japanese Lacquer: An Ideal Model of Coatings in Future Fatiepec XIII, Cannes (France) 360 (1976)
- 9) A Dynamechanical and Morphological Study of Japanese Lacquer Films Designed in an Enzymic System (with M. Achiwa) IUPAC Abstr. 9E2 09, Tokyo (1977)
- 10) A Comparative Study of Electron Beam and Ultraviolet Curing of an Epoxy Acrylate (with T. Koshio, M. Gotoda and T. Yagi) Radiat. Phys. Chem. **1977** (9), 851
- 11) Viscoelastic Properties of Epoxy Resins. III Effect of Molecular Weight of Antiplasticizers in Highly Crosslinked Epoxy Resins (with N. Hata) J. Appl. Polymer Sci. **21**, 1257 (1977)
- 12) Laccase-catalyzed Polymerization of Urushiol Confined in Japanese Lacquer, Makromol. Chem. **179** 47 (1978)
- 13) Attempts to understand the Japanese Lacquer as

- Superdurable Materials (with R. Oshima, M. Achiwa and K. Adachi) 2nd International Symp. on Conservation and Restoration of Cultural Properties, Cultural Properties and Analytical Chemistry, 61 (1978)
- 14) Microgel Separation of Alkyd Resins by GPC: Its Formation and Properties in Paints (with H. Hata, Y. Nishizawa, H. Tomita) *Fatipec XVI* 359 (1978) Budapest (1978)
- 15) Viscoelastic Properties of Japanese Lacquer (with T. Amari) *Rep. Progress Polym. Phys. Jap.* 629 (1978)
- 16) Supermolecular Durability of Japanese Lacquer Films by Dynamical and Morphological Study (with M. Achiwa) *ibid* 633 (1978)
- 17) Side-chain Glass Transition of Polymers of L-Cysteine Derivatives Containing Large Aromatic Ring (with R. Oshima, T. Sato) *ibid*, 549 (1978)
- 18) Molecular Relaxation in Poly (L-histidine) (with R. Oshima), *J. Polymer Sci., Phys. Edt.* 17, 379 (1979)
- 19) 塗料・塗装工学における 2, 3 の問題, *金属表面協誌* 29, 507 (1978) ゲルを用いる次元高分子の合成, *プラスチックダイジェスト* No.5, 1 (1978)

## 高橋研究室 (昭和43年度～)

教授 高橋 浩  
無機工業化学

固体の表面化学構造と表面特性の相関性を明らかにすることが研究の主題である。研究の対象として採り上げて来たものは、金属酸化物、カーボン類、ゼオライト、粘土類など、触媒、触媒担体、吸着剤、充てん剤など工業材料として重要なものである。またクロマト用担体、逆浸透膜材料など分離化学材料の基礎研究を行っている。研究は堤和男助手 (特別研究員)、池本美佐子技官 (昭和43年～昭和46年) 西村陽一理博 (奨励会技師, 昭和46年～昭和48年)、鶴達郎技官、高井信治助手 (特別研究員, 昭和52年～) が分担して行っており、また研究の一部については、荻野圭三研究員 (東京理科大学教授) の協力を仰いでいる。

### 1. ゼオライト触媒 (昭和43年～)

各種ゼオライト触媒の表面特性および触媒活性を明らかにする目的で、熱測定、吸着測定、赤外、X線、電顕観察と各種反応に対する触媒活性を測定している。塩基滴定、塩基の吸着熱から固体酸性を測定し、各種液体、気体への浸漬熱、吸着熱から静電場強度を計算して両者の相関性を明らかにし、キュメン分解反応などへの活性と関連付けた。また担体としての機能を知るために、数種の遷移金属を交換導入した後、その還元特性、粒径、触媒活性を調べゼオライト中での金属の状態を解明した。また、Al を一部除去したゼオライトについてもその特性を明らかにした。

### 2. シリカ、カーボンブラックの表面化学と改質 (昭和43年～)

工業材料として広汎な用途を有するシリカ、カーボンブラックの表面官能基の同定と各種溶媒への親和性を明らかにした。Zerewitinoff 法によって定量される表面官能基を形成する活性水素は表面親水性の主因となり反応性も高い。これをアルコール、シラン誘導体、ジアゾメタンなどと反応させ、表面にアルコキシ、シル基を導

入することにより疎水性に改質し、この効果を赤外、水・有機溶媒の吸着およびそれらへの浸漬熱あるいは分散性により明らかにした。

### 3. カロリメトリーによる固体表面の研究 (昭和45年～)

固体表面のエネルギー的な解明を目的とした熱測定として従来から浸漬熱の測定が知られている。そこで、系および対象をさらに拡張するために固一気系吸着熱直接測定装置を開発した。常温～80°Cで使用可能な装置が稼動しており、各種の無機粉体の NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, CO, N<sub>2</sub>, Kr などの吸着熱から吸着活性点の特性を解明した。また高温熱量計を試作し、500°C までの測定が可能ながことが確かめられた。

### 4. 固体の付着 (昭和48年～)

複合材料の強度を決める因子の一つである異種界面における付着強度には固体の表面自由エネルギーが寄与することが知られており、有機系固体では液体の接触角測定などからその知見が得られている。しかし高エネルギー表面を有する無機系固体では従来の方法は適用困難であったので改良法を開発しとくにマイカについて表面自由エネルギー、その極性、分散力成分および各種液体との付着強度を計算した。この方法を金属その他の無機物質、表面改質材料、繊維状物質に適用することを検討している。

### 5. 分離化学材料 (昭和52年～)

クロマトグラフ用担体とくに高速液体クロマトグラフ用の一連の充填剤開発の基礎研究を行った。とくにポラスポリマーについては、高分子、石油化学関連物質および医薬品まで極めて広汎な分野で使用できることが知られた。またゼオライト、粘土鉱物を出発原料とする新しい分子ふるい型吸着材料開発の基礎研究を行っている。

## 発表論文

1) H. Takahashi & Y. Nishimura, Formation of Fa-

ujasite-Zeolite from Halloysite, Clays & Clay Mi-

- nerals, 16, 399 (1968)
- 2) K. Tsutsumi & H. Takahashi, A Study of the Nature of Active Sites on Zeolites by the Measurement of Heat of Immersion, I, II, J. Phys. Chem., 74, 2710 (1970); 76, 110 (1972)
  - 3) H. Takahashi & Y. Nishimura, Effects of Exchangeable Cations on the Adsorption Character of Mordenite, K. Z. u. Z. für Polymere, 245, 415 (1971)
  - 4) H. Takahashi et al., Interaction between Active Hydrogen of Carbon Black Surface and Water, Carbon, 9, 693 (1971)
  - 5) K. Tsutsumi & H. Takahashi, Cumene Cracking Activity of Zeolite Catalysts I. II. III., J. Catalysis, 24, 1, 8, 146 (1972)
  - 6) H. Takahashi et al., Acidity and Acid Strength of Zeolite Catalysts, Bull. Chem. Soc. Japan, 45, 1330 (1972)
  - 7) H. Takahashi et al., Characteristic Studies on Dealumination of Faujasite-type Zeolite, Bull. Chem. Soc. Japan, 47, 801 (1978)
  - 8) H. Takahashi et al., Studie of Surface Modification of Solid III., Bull. Chem. Soc. Japan, 48, 2613 (1975)
  - 9) H. Takahashi et al., Direct Measurement of Interaction Energy between Solid and Gases I. II. III., Bull. Chem. Soc. Japan 48, 3576 (1975); 51, 1965 (1978); 51, 1970 (1978)
  - 10) S. Hagiwara & H. Takahashi, Whisker-like Graphite Grown by Heat-Treatment on Carbon Black, Carbon, 14, 86 (1978)
  - 11) H. Takahashi et al., Surface Polarity of Carbon Blacks, Carbon, 16, 89 (1978)

## 妹尾研究室 (昭和41年度～)

教授 妹尾 学  
有機工業化学

有機工業化学の発展の基礎となる諸課題を、とくに物理有機化学的手法などを用いて解決することを目的とし、研究を進めてきた。昭和49年度まで浅原研究室(昭和48年2月工学部に配置換え)と協力関係にあり、白石振作助手(現助教授)、木瀬秀夫助手(現講師)、田中貞良助手(現小田島特許事務所)、鳥羽山満助手(現職業訓練大学校助教授)、岩元和敏助手、佐藤瑛技官(現神奈川県工業試験所)丹波弘子技官の協力を得た。

### 1. 有機電極反応に関する研究(昭和44年度～52年度)

有機工業化学の電極過程の応用を目的として、アクリロニトリルの電解還元二量化によるアジポニトリルの合成、ヘキサメチルリン酸トリアミド中におけるベンゼン、ナフタレンなどの選択的電解還元、および種々のビニルモノマーの電極開始重合を開発し、詳細に検討した。また電解重合を利用する金属表面処理法を開発し、昭和45年度金属表面技術協会論文賞を受けた。

### 2. 有機合成反応における溶媒効果の研究(昭和44年度～52年度)

過酢酸によるジエン類のエポキシ化反応に対する溶媒効果を明らかにするとともに、非プロトン性極性溶媒などの有機化学反応に対する効果を理論的に解明し、体系化した。

### 3. 小員環化合物に関する研究(昭和44年度～53年度)

オキシラン環の生成機構、アジリジン類の合成ならびに反応性に対して系統的な研究を展開し、数多くの新しい知見を得た。

### 4. 界面活性剤存在下の有機化学反応の研究(昭和44年度～)

界面活性剤存在下でのビニルモノマーの重合に関する研究に端を発するものであるが、その後生体系における酵素反応のモデルとしての興味から、種々の問題へと展開を図り、現在研究室での主要テーマの一つとなってい

る。これまでに種々のミセル系におけるアデノシン三リン酸などヌクレオチドの加水分解、アスコルビン酸、システインによるメチレンブルーの酸化還元反応などを詳細に検討するとともに、ミセル系、逆ミセル系の性質を種々の分光学的方法により解明してきた。またこの応用研究として昭和51年より文部省科学研究費環境特別研究に、水の特性を利用する有機廃物の浄化グループの一員として参加している。

### 5. 相間移動触媒に関する研究(昭和48年度～)

生体反応に対するモデルとしても注目される二相系での有機化学反応に対する相間移動触媒の作用機構を明らかにするとともに、ニトレン合成法、テルペン合成への拡張などに成功した。

### 6. 化学反応システムの熱力学的研究(昭和44年度～)

典型的な不可逆過程である化学反応系を非平衡熱力学的手法により解析し、エネルギー変換、エントロピー生成過程を明らかにする目的で始められたが、その後化学振動系など非線形化学反応系が示す興味深い挙動が数多く明らかにされるようになり、現在研究室の主要テーマの一つとして、化学反応による散逸構造の形成に関し理論的研究を展開し、とくにゆらぎの寄与について重要な成果を得ている。

### 7. 膜ならびに膜プロセスに関する研究(昭和48年度～現在)

昭和34年に始まる荷電膜の研究に端を発するものであるが、当初の研究目的がほぼ達成された時点で一度中断した。その後、新しい視点に基づく膜の化学の発展があり、荷電膜電気透析法、逆浸透法などの工業的応用の基礎、膜材料の開発、液体膜など新しい膜法の開発などを目的として研究を再開した。現在、膜法によるエネルギー変換プロセスの開発(文部省科学研究費特定研究エネルギーの有効利用に関する工学的研究)、人工心肺用酸

素透過膜の開発 (同特定研究医用高分子材料に関する基

礎的研究) などを中心に研究を進めている。

## 発表論文

- 1) M. Senō, T. Arai; Electrolytic Polymerization of Acrylonitrile, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **42**, 2416 (1969)
- 2) M. Senō, Y. Arita; Polymerization of Vinyl Monomers in the Presence of Surface Active Agents I, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **43**, 3895 (1971)
- 3) M. Senō, T. Teshirogi; Radical Cations of Halogenated Tetrahydroxybenzene Diethylene Ethers, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **44**, 1125 (1971)
- 4) M. Senō, Y. Arita; Polymerization of Vinyl Monomers by Surface Active Substances, *Ber. VI Intern. Congr. Surface-active Substances, Zürich* (1972)
- 5) M. Senō, N. Ohtani; Telomerization of Ethylene with Carbon Tetrachloride Initiated by N-Chloroalkylamines, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **46**, 3193 (1973)
- 6) M. Senō, K. Iwamoto; Thermochemical Studies on Platinum-Olefin Complexes, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **47**, 2189 (1974)
- 7) M. Senō, K. Araki; Nonenzymatic Hydrolysis of Adenosine Triphosphate in Micellar and Reversed Micellar Systems, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **48**, 3678 (1975)
- 8) M. Senō, Y. B. Kim; Thermodynamic and Mesomorphic Properties of Some Thiophenylbenzoates, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **36**, 293 (1976)
- 9) M. Senō, S. Tsuchiya; Electronic Structure of Macrocyclic Compounds Revealed by X-ray Photoelectron Spectroscopy, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 3014 (1977)
- 10) M. Senō, K. Iwamoto; Instability and Oscillatory Behavior of Membrane-Chemical Reaction Systems, *J. Theor. Biol.*, **72**, 577 (1978)

## 斉藤研究室 (昭和50年度～)

教授 斉藤 泰和  
工業物理解化学

当研究室は昭和50年6月に斉藤が工学部合成化学科より転任して開設された。特別研究員篠田純雄助手、山口義晴技官 (昭和51年度) および森山広思技官 (昭和53年度より) のほか、大学院学生・研究生の協力を得て、工業物理解化学の観点に立つ触媒化学の研究に主力を注いでいる。

### 1. 有機金属錯体の配位結合性格

触媒反応は一般に、反応物質が触媒との化学結合により高い反応性をもつ中間体に変わり、生成物に転化し、最後に触媒を残して離脱するというサイクルの繰り返しで進行する。オレフィン、カルボニル、アルキル、ヒドリド金属錯体はしばしば反応中間体として重要な役割を果たすので、核磁気共鳴物性などの量子化学的理解を基礎にそれらの配位結合性格を解析し、反応性との関係、さらには触媒作用の理解と触媒設計指針に役立てようとしている。オレフィン金属イオン酸化における Pd(II) と Hg(II) の対比はその一例である。

### 2. 不斉合成触媒反応における区別要因の解析

不斉性のない反応物質が不斉性をもつ触媒の作用を受けて不斉性のある生成物になる反応 (不斉合成触媒反応)

は、医薬品で工業化された例があり、優れた不斉触媒の開発が広く望まれている。不斉触媒反応には一般に複雑な要因がからみあっているが、オレフィン配位は最も基本的な区別段階なので、アミノ酸キレート配位白金錯体について要因解析を行っている。立体電子効果のはたす役割が明らかにされつつある。

### 3. 液相脱水素触媒を利用する光エネルギー変換

ケトンと水素を生成するアルコールの液相脱水素触媒反応は、吸熱反応でありながら、生成物が系外に排出されるため低温度で進行する。その際、照射下で著しく活性の向上する触媒系が見い出されたので、太陽エネルギー利用の一環として、それを光エネルギーの化学エネルギーへの変換貯蔵システムに活用すべく検討を進めている。

### 4. 炭素核磁気共鳴による表面有機基の特性解析

シリカゲル表面に固定化した有機基の炭素核磁気共鳴は、極性溶媒中に懸濁して測定すると分解能のよいスペクトルが得られる。化学シフトと緩和時間を用いて、固定化錯体触媒や液クロ充填剤に使われる表面有機基の特性解析を行っている。

## 発表論文

- 1) T. Ibusuki and Y. Saito, "Coordinate Bonding Properties of Complexes of Pyridine with Platinum (II) and Mercury (II) Chlorides", *Inorg. Chim. Acta*, **19**, 87 (1976)
- 2) T. Iwayanagi, and Y. Saito "Sign and Magnitude of One-Bond  $^{195}\text{Pt}$ - $^{13}\text{C}$  Coupling Constants in Pt (II)-Olefin and -Carbonyl Complexes", *Chem. Lett.* 1193 (1976)
- 3) S. Shinoda, Y. Sudo, Y. Yamaguchi, T. Iwayanagi and Y. Saito, "Enantioselective Coordination of Styrene in Two Types of Platinum (II) Complexes Containing a Bidentate L-Alaninato Ligand", *J. Organometal. Chem.*, **121**, 93 (1976)
- 4) T. Iwayanagi, T. Ibusuki and Y. Saito, "Experimental and Molecular Orbital Studies of Nuclear Spin-Spin Coupling Constants in  $\beta$ -Methoxyalkyl-

- mercury (II) Complexes" J. Organometal. Chem., **128**, 145 (1977)
- 5) T. Iwayanagi, M. Matsuo and Y. Saito, "A Comparative Study of Ligand Effects on the Reactions of  $\beta$ -Hydroxypropylmercurials", J. Organometal. Chem., **135**, 1 (1977)
- 6) M. Kosaki, S. Shinoda and Y. Saito, "A Comparative Study on Catalytic Oxidation of Ethylene by Palladium (II) in Aqueous and Acetic Acid Solu-

tions" J. Molec. Catal., **2**, 351 (1977)

- 7) S. Shinoda and Y. Saito, "Quantum-Chemical Characterization of Metal Ions for the Wacker-Type Reactions", J. Molec. Catal., **2**, 369 (1977)
- 8) S. Shinoda, H. Moriyama, Y. Kise and Y. Saito, "Photo-enhanced Production of Hydrogen by Liquid-phase Catalytic Dehydrogenation of Propan-2-ol with Rhodium-Tin Chloride Complexes" J. Chem. Soc., Chem. Comm., 348 (1978)

## 増子研究室 (昭和49年度～)

教授 増子 昇  
複合金属素材工学

昭和49年11月、工学部より転任に伴い発足した。非鉄金属製錬工学部門の江上・明石研究室のあとを引き継いだ形になっている。昭和50年4月部門名が複合金属素材工学に変更になった。虫明克彦助手(特別研究員)、鈴木鉄也技官が研究を分担している。なお増子は昭和50年4月に日本金属学会功績賞(金属化学部門)を受賞した。

### 1. 電解共析法による金属セラミック複合体の製造 (昭和50年～)

複合材料製造法の一つとして、電解共析法をとりあげ、共析出の機構を調べている。新しく捕捉関数 (detaining function) の考え方を提出した。

### 発 表 論 文

- 1) 増子, 虫明: 回転円柱電極上への Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 複合体の電析, 金属表面技術, **28**, 534 (1977), **29**, 646 (1978)
- 2) 増子, 鈴木, 虫明: 閃亜鉛鉛の直接置換浸出, 生産研究, **28**, 436 (1976)
- 3) 増子, 浪田: 沈殿法による砒素除去の限界, 生産研究, **28**, 104 (1976)
- 4) 増子, 牧野, 佐藤: 塩化亜鉛水溶液からの亜鉛の電解採取, 電気化学協会第44回大会講演要旨集 B111 (1977)
- 5) 増子: 新しい銅製錬方式の提案, 生産研究, **29**, 59 (1977)
- 6) 増子, 佐野: 限界凝固速度にもとづく ESR 炉スケールアップに関する考察, 鉄と鋼, **61**, 2544 (1975)
- 7) 増子: 省エネルギーの理論, 日本鉄鋼協会第39回西山記念講座 (1976)

## 木村研究室 (昭和52年度～)

教授 木村 尚史  
環境化学工学

逆浸透法については昭和42年以来、木村が工学部で研究を行ってきたが、52年11月本所に移っても研究が続けられている。逆浸透法に用いられる膜の特性の定量法から、実用上における膜、モジュールの劣化の問題などにわたる広範囲な研究を行っている。また限外濾過法についても同様な研究を展開している。新しい膜の開発についても共同研究を行っており、高分子膜の物性と分離性能の関係、無機系のコロイド膜などの開発研究を行っている。さらに新しい分野として膜によるガス分離に関する基礎的研究も行っている。これらには、鈴木康夫助

### 2. 製錬硫黄の非硫酸利用 (昭和50年～)

将来の硫黄資源循環に対処するため、硫黄処理に関して柔軟性のある非鉄製錬技術の確立を目的とし、硫化水素を中間産物とする製錬法の研究を行っている。

### 3. 冶金プロセスの省エネルギー化指針 (昭和49年～)

鋼材の ESR 造塊法についてエネルギー解析を行った。アルミニウム電解, 亜鉛電解, ソーダ電解など工業電解プロセスの省エネルギー化を目的とした解析を行った。錫合金カソード法アルミニウム電解を考案した。

### 4. 腐食防食に関する教育 (昭和49年～)

腐食防食知識の普及のための活動を行っている。

- 8) 増子, 高橋: アルミニウムの省電力電解製造のための一試案, 軽金属, **26**, 531 (1976)
- 9) 増子, 当麻: 錫合金カソード法を想定した材料の耐食性, 生産研究, **29**, 63 (1977)
- 10) 増子: 亜鉛電解採取における省電力技術開発の指針, 金属, **47**, 34 (1977)
- 11) 高橋, 増子: 隔膜法およびイオン交換膜法ソーダ電解槽の物質収支と電流効率の関係, ソーダと塩素, **29**, 99, (1978)
- 12) 高橋, 増子: 工業電解の化学, アグネ (1978) (著書)
- 13) 増子: 泳動電流にもとづく物質収支と局所の濃度変化, 第18回工業物理化学講習会, 電気化学協会九州支部 (1978, 10)

手, 野村剛志技官が協力を行っている。

### 1. 逆浸透法に関する研究

逆浸透膜の物性を表す輸送パラメータを正しく求めるために、管型のテストループを自製し、濃度分極の影響を正しく補正し、各種の溶質を用いる実験を行っている。今後はさらに膜への分配平衡、膜内の拡散現象にブレークダウンして研究を進め、分離機構の定量的把握を行い、膜物性との関係について検討していく。

### 2. 限外濾過法に関する研究

限外濾過法において膜面上に発生するゲル層の性質を



解明し、膜の透過性能と分離性能の推定方法を確立する目的で、種々の蛋白質や水溶性高分子を用いて実験を行っている。また異なる分子量の溶質の分画特性についても研究している。

### 3. 膜によるガス分離の研究

現在研究中の凍結乾燥によって作るアセチルセルロー

ス膜は多孔性から均質性へとその性能を制御することが可能で、そのために特異な選択透過性を有するので、この性質を定量的に研究している。

### 4. 逆浸透法によるミカン果汁の濃縮

モジュールの洗浄方法と付着ペクチンの性質との関係について研究している。

## 発 表 論 文

- 1) A. Watanabe & S. Kimura, Flux Restoration of Reverse Osmosis Membranes by Intermittent Lateral Surface Flushing for Orange Juice Processing, J. of Food Sci. 43, 985 (1978)

- 2) S. Nakao, T. Nomura & S. Kimura, Characteristics of Macromolecular Gel Layer Formed on Ultrafiltration Tubular Membrane, paper submitted to A. I. Ch. E. J.

## 河添研究室 (昭和35年度～)

教授 河 添 邦 太 朗

環境化学工学 (吸着工学, 触媒反応工学)

化学工学部門の一研究室として吸着・イオン交換操作を中心に、基礎から応用まで研究を行ってきたが、昭和44年特別設備の反応機構解析装置の導入に伴い動的手法による触媒反応工学の研究も重要課題として行った。また都市公害・産業公害に対し活性炭吸着のごとき界面現象を利用する操作が環境浄化に重要な役割を担うようになってきたため、研究対象を空気浄化・水処理などに拡げ、昭和48年には部門も環境化学工学に転換、その後はこれらの研究を重点的に行ってきた。これら環境に関連した諸研究は、鈴木(基之)研究室との緊密な協力の下に行われてきている。

### 1. 気相吸着ならびに触媒反応に関する基礎研究 (昭和44年～昭和52年)

工業的吸着剤のガス吸着の平衡に対しては Dubinin-Astakhov 式が、広範囲な温度・圧力条件に対し相関の良いことを明らかにし<sup>1,6)</sup>、またモレキュラーシーブのペレットなどにおける粒内拡散係数の研究を行い、超マイクロ孔を有する吸着剤では粒内拡散抵抗がマクロ孔-マイクロ孔直列の拡散抵抗となることを示した<sup>7,9)</sup>。さらに分子ふるいカーボン (MSC) における吸着分子の拡散係数を実測し、吸着熱などの物性ととの関連を求めた<sup>5,14,15)</sup>。

### 2. 気相吸着ならびに触媒反応の応用研究 (昭和44年～昭和48年, 昭和51年～昭和52年)

原子炉排ガスなどの  $Kr^{85}$  除去手段として圧カスイング吸着法が有効であることを示し<sup>2,4)</sup>、またボイラーなどの排ガスの脱硫に関して活性炭法の研究を行い、 $SO_2$  の硫酸への酸化反応の反応機構、触媒有効係数、脱硫容量などを明らかにし合理的な装置設計のための基礎を示した<sup>3)</sup>。大気汚染物質の一つである炭化水素物質の放出防止に関して、希薄なベンゼン、トルエンを対象に活性炭吸着法の容量、脱着方法などを検討し、吸着法が有効であることを明らかにした<sup>12)</sup>。

### 3. 液相吸着に関する基礎研究<sup>3,16)</sup> (昭和46年～昭和53年)

水処理操作の基礎研究として有機物質の希薄水溶液からの吸着における吸着速度、粒内拡散係数を明らかにし、また2成分の水溶液吸着における平衡と破過曲線の測定を行い、その推算法を確立した。

### 4. 水処理における活性炭吸着の研究<sup>10,11,13)</sup> (昭和48年～昭和54年)

石油化学の実廃水の吸着処理について検討し、このような多成分を含む廃水の吸着処理における設計の基礎を明らかにした。また使用済みのスペント炭の再生利用に関しては、加熱再生法におけるマイクロ孔の回復、吸着物質の挙動などを検討した。

## 発 表 論 文

- 1) 河添, Astakhov, 川井, 江口: 分子ふるいカーボンの吸着平衡, 化学工学, 35, 1006 (1971)
- 2) 河添, 川井: 加圧下吸着における微量成分の有効拡散係数および平衡の研究, 化学工学, 36, 71 (1972)
- 3) 杉山, 山本, 関, 河添: 二酸化イオウの活性炭粒内拡散と酸化反応速度, 日本化学会誌, 1972, 1052
- 4) 河添, 川井: 圧カスイングサイクルによる希薄成分の吸着濃縮, 化学工学, 37, 288 (1973)
- 5) K. Kawazoe, K. Chihara and M. Suzuki: Chromatographic Study of Diffusion in Molecular Sieving

Carbon, J. Chem. Eng. Japan, 7, 151 (1974)

- 6) K. Kawazoe et al: Correlation of Adsorption Equilibrium Data of Various Gases and Vapors on Molecular-Sieving Carbon, J. Chem. Eng. Japan, 7, 158 (1974)
- 7) K. Kawazoe and Y. Takeuchi: Mass Transfer in Adsorption on Bidisperse Porous Materials, J. Chem. Eng. Japan, 7, 431 (1974)
- 8) M. Suzuki and K. Kawazoe: Effective Surface Diffusion Coefficients of Volatile Organics on Acti-

- vated Carbon, J. Chem. Eng. Japan, **8**, 379 (1975)
- 9) Y. Takeuchi and K. Kawazoe: Diffusion of Carbon Dioxide within Molecular Sieves Particles, J. Chem. Eng. Japan **9**, 46 (1976)
- 10) 河添, 大沢: 活性炭の加熱再生 (第2報), 生産研究, **29**, 25 (1977)
- 11) 河添, 鈴木, 杉山: 石油化学廃水中の溶解有機物質の除去の研究, 生産研究, **29**, 42 (1977)
- 12) 河添, 鈴木: 炭化水素類の活性炭による排出防止, 生産研究, **29**, 561 (1977)
- 13) M. Suzuki, K. Kawazoe: Study of Thermal Regeneration of Spent Activated Carbons, Chem. Eng. Sci., **33**, 271 (1978)
- 14) K. Chihara, M. Suzuki and K. Kawazoe: Adsorption Rate on Molecular Sieving Carbon by Chromatography, AIChEJ. **24**, 237 (1978)
- 15) K. Chihara, M. Suzuki and K. Kawazoe: Interpretation for the Micropore Diffusivities of Gases in Molecular-Sieving Carbon, J. Colloid and Interface Sci., **64**, 584 (1978)
- 16) H. Shibuya and K. Kawazoe: Diffusion of Heavy Water in Commercial Adsorbent Particles, J. Chem. Eng. Japan, **11**, 239 (1978)

## 本多研究室 (昭和39年度~昭和50年度)

助教授 本多 健一 (現工学部教授)

工業電気化学・光化学

本多健一教授は昭和40年2月講師として着任, 菊池真一教授 (現名誉教授) と協力して工業電気化学・光化学の部門を担当した。昭和44年菊池教授ご退官後は, 同一部門の野崎弘教授と密接に連携し, この部門の基礎的研究の発展につとめ, 一方電気化学と光化学の境界領域である光電気化学の分野の確立と体系化を試み, その応用として光エネルギーの新しい変換法を開拓した。昭和50年6月本多は工学部に配置換えとなり, 現在同分野は齊藤泰和教授, 鋤柄光則助教授が担当されている。

本研究室に在籍したメンバーは鋤柄光則助手 (現助教授), 佐々木政子助手 (現東海大学技術情報センター助教授), 高橋洋子技官 (現東大工学部) である。

### 1. 半導体電極を用いる光エネルギー変換の研究 (昭和41~昭和50年度)

従来の電極反応は総べて底状態にある化学種のみに関与するものであった。物質が光を吸収してエネルギー的に励起状態となったときの電極反応とはどのようなものであろうかとの発想により光電極反応の研究を開始した。半導体電極に固有吸収域の光を照射すれば, 新たにキャリアが生成され, 電極反応に関与する。これら2種のキャリアのエネルギー単位は半導体のバンド幅に相当するだけ異なるので, この電極は見掛け上あたかも2種の電位を持った電極のように挙動する。たとえば水の工業電解は普通 1.5V 以上の電圧を要する。TiO<sub>2</sub> 半導体電極を光照射して水電解を行うとほとんど OV で水素, 酸素の発生が見られた。われわれはこのような現象を光増感電解と名付け, 光エネルギー変換の立場から研究を進めた。本研究は藤嶋昭研究員 (現工学部助教授) と共同で行い, 同氏はこの研究により昭和48年電気化学協会進

歩賞ならびに昭和51年日本化学会進歩賞を受賞した。

このような電極反応の光増感の研究は近年世界的に活発となり, 電気化学と光化学との間の新しい境界領域として, その発展に努めている (昭和46年度科研費一般研究B, 昭和49年度申請研究B)。

### 2. 非銀塩感光材料の研究 (昭和40~50年度)

画像記録材料は近年急速に発展し, 銀塩写真とともに各種の非銀塩感光材料が広く開発され実用化されてきた。

本研究では画像情報のキャリアとしての光信号が感光材料中で変換される素過程に注目し, その機構より各種感光材料の体系化を試みた。さらに材料中での信号変換をミクロ的立場より, 換言すれば分子スケールで追求し分子情報変換工学ともいべき分野を開拓したいと考え, このような分子の立場から出発して材料の化学的設計をおこなう道筋を模索した。有機半導体電子写真についてその電導の電子的機構, 光分解反応を利用する感光材料であるジェゾ化合物, アジド化合物についてその電子的構造と光分解効率との関係, 液晶の分子構造と光学的性質との関係, 写真製版材料として古くから用いられてきた重クロム酸感光材料の光還元機構の解明等をおこなった。

これらの研究に関連し, 本多は昭和48年日本写真学会技術賞を, また本多, 佐々木は昭和48年日本印刷学会論文賞を受賞した。

### 3. 高分子物質の光分解の研究 (昭和46~48年度)

臨時事業, 都市災害防除の研究の一環として各種増感剤を添加した高分子化合物の劣化および一重項酸素による高分子鎖の開裂の研究をおこなった。

## 発表論文

- 1) 藤嶋, 菊池, 本多, TiO<sub>2</sub> 半導体電極における光増感電解酸化, 工化, 72巻, 1号 (1969)
- 2) 徳田, 池上, 菊池, 本多, チオニンの励起状態における電極反応, 工化, 72巻, 1号 (1969)
- 3) M. Sukigara, K. Honda and S. Kikuchi, Photoche-

mistry of Aromatic Diazonium Salts. J. Photo.Sci., Vol. 18 (1970)

- 4) M. Sasaki, K. Honda and S. Kikuchi, Photochemical Reaction of Cr(IV) oxyanions with Reducing Agents in the Aqueous Solution. Bull. Soc. Phot. Sci.

- Tech. Japan, No.20 (1970)
- 5) A. Fujishima, H. Iketani and K. Honda, Relation between the Size of the Electrode and Rotation Velocity at Rotating Ring Disk Electrode. Bull. Chem. Soc. Japan, Vol. 43, No.12 (1970)
  - 6) A. Fujishima, E. Sugiyama and K. Honda, Photosensitized Electrolytic Oxidation of Iodide Ions on Cadmium Sulfide Single Crystal Electrode. Bull. Chem. Soc. Japan, Vol. 44, No. 1 (1971)
  - 7) 藤嶋, 本多,  $TiO_2$  電極における光増感電解酸化の pH 測定による証明, 工化, 74巻, 3号 (1971)
  - 8) A. Fujishima and K. Honda, Electrochemical Evidence for the Mechanism of the Primary Stage of Photosynthesis. Bull. Chem. Soc. Japan, Vol. 44, No. 4 (1971)
  - 9) A. Fujishima and K. Honda, Mechanism of Anodic Dissolution Reaction of ZnO Single Crystal Electrode under Irradiation. Denki Kagaku, Vol. 40, No. 1 (1972)
  - 10) 佐々木, 野崎, 菊池, 本多, 重クロム酸アンモニウムの水溶液低温マトリックスでの光化学反応, 日化, No. 2 (1972)
  - 11) M. Sukigara, O. Nagasaki and K. Honda, Orientation Patterns in Nematic Liquid Crystal. Bull. Chem. Soc. Japan, Vol. 45, No. 3 (1972)
  - 12) H. Shimoda, M. Sukigara, T. Sakata and K. Honda, Electric Conduction of the Aluminum-Auramine-Stannic Oxide System. J. Phys. Chem., Vol. 76, No.11 (1972)
  - 13) A. Fujishima and K. Honda, Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. Nature. Vol. 123. No.5358 (1972)
  - 14) 佐々木, 倉橋, 本多, 菊池, エタノールあるいは2-プロパノールを還元剤とする重クロム酸塩の光還元反応の化学量論的反応式の決定, 日化, No. 8 (1972)
  - 15) T. Kihara, M. Sukigara and K. Honda, Electrochemiluminescence of Diphenylanthracene-Halogen Ion Systems. Electrochimica. Acta, Vol. 18, No. 9 (1972)

## 原研究室 (昭和24年度～)

助教授 原 善 四 郎

金属加工学 (金属粉体の製造・焼結)

昭和45年度いらいの研究は大別して, 1. 金属粉末の焼結機構, 2. 金属粉の抵抗焼結法, 3. 粉末冶金法による複合材料作成法, 4. 金属製錬排煙微粒子の挙動, に関するものである。阿部照衛助手<sup>1)</sup>の転出 (昭和45年) 後, 昭和46年から明智清明助手が研究を分担し, 東海大坂井徹郎助教授が研究員として研究に協力した。

### 1. 金属粉集合体の焼結機構 (昭和49年度～)

まず電解銀粉圧粉体の等温焼結速度式を Ivensen 理論により検討し, 低密度圧粉体の焼結には再配列による緻密化が著しいことを明らかにし<sup>2)</sup>, 球状銀粉ルース充填体の焼結においてネック生長に潜伏期間が存在するにも拘わらず緻密化はその間にも進行すること<sup>3)</sup>, および球状銀粉圧粉体の等温焼結においてはネック生長・緻密化の両者に潜伏期間があることを見出し<sup>4)</sup>, 目下その本質の解明に努めている。超塑性変形<sup>5)</sup>や繰り返し変態<sup>6)</sup>の焼結促進効果の面からも金属粉の焼結現象の理解を目指した。

### 2. 金属粉の抵抗焼結に関する研究 (昭和34年度～)

瞬間抵抗焼結法を長尺材<sup>7)</sup>や複雑形状部品<sup>8)</sup>の焼結に応用する諸手法を開発したのにつづき, 活性金属 (Al, Ti 等) 粉の空气中抵抗焼結の可能性を検討した。Al 粉は絶縁性酸化皮膜のため焼結困難であるが, ミキサー処理<sup>9)</sup>あるいは低真空乾燥で抵抗焼結が可能となること, チタン粉の空气中抵抗焼結過程で酸素含有量が増加するが, 適切条件では焼結体の機械的性質を害さないこと<sup>10)</sup>

チタン粉と合金元素粉混合粉の抵抗焼結で機械的性質・耐食性の優れた合金焼結体が得られること<sup>11)</sup>, などを明らかにした。

数秒間という短時間で完了する抵抗焼結過程を解析するため, 表面温度の高速測定法<sup>12)</sup>および過程中の電気抵抗変化の測定法<sup>13)</sup>を開発し, その手法によって Fe, Ti, Al 粉の抵抗焼結過程を解析した。

### 3. 粉末冶金法による繊維ないし分散粒子強化金属の作成に関する研究 (昭和45年度～)

各種ホイスカや硬質粒子と金属粉との混合物の抵抗焼結を試み, 本法によって簡便に良好な機械的性質の複合金属が作成できることを確認したうえで<sup>14)</sup>, 鋼繊維-Al 系<sup>15)</sup>, B繊維-Al 系<sup>16)</sup>, B繊維-Ti 系について, 適切条件のもとで繊維素地金属界面に脆弱な反応層の生成が少なく, 機械的性質の良好な繊維強化金属が得られることを確認した。短繊維強化金属の作成法として回転鍛造の繊維配列効果についても検討した<sup>17)</sup>。

### 4. 金属製錬排出微粒子の挙動に関する研究 (昭和46年度～)

安中, 神岡, 鹿島, 千葉など各地の金属製錬所から排出される微粒子の挙動を調査し, その検出に屋内粉塵の調査が有用であることを確認した<sup>18,19)</sup>。なお原は昭和49～52年度に神岡鉱山における発生源対策の総合委託研究の一部を分担した<sup>20)</sup>。

## 発 表 論 文

1) 阿部, 原: 還元析出銅粉の研究, 粉体および粉末冶金, 16 (1969) 279, 17 (1970) 64, 18 (1971) 136

2) K. Akechi, Z. Hara: Densification Kinetics of Electrolytic Silver Powder Compact, Sintering and

- Catalysis, Material Science Research 10, Plenum Press, New York (1975) 305
- 3) K. Akechi, Z. Hara: Sintering of Loosely Packed Metal Powder, Proceedings of the IV International Round Table Conference on Sintering (1978) (in print)
  - 4) K. Akechi, Z. Hara: Structure of Sintering Necks in Compacts of Spherical Powder: Powder Metallurgy International, 11 (1979)
  - 5) 原, 吉沢, 明智: 日本金属学会シンポジウム講演予稿・一般講演概要集, (1976) 349
  - 6) 明智, 原: チタン粉末の焼結におよぼすくりかえし変態の影響, 生産研究, 30 (1978) 111
  - 7) T. Sakai, Z. Hara: Direct Resistance Sintering of Long Size P/M Products, Proceedings of III Intern. Powder and Bulk Solids Handling and Processing Conf. (1976)
  - 8) T. Sakai, Z. Hara: Direct Resistance Sintering of Slightly Complex Parts from Iron and Steel Powders, J. of Powder and Bulk Solids Technology, 1, 2 (1977) 30
  - 9) Z. Hara, T. Sakai: Resistance Sintering of Aluminium Powder, Proceedings of IV. International Conference of Powder Metallurgy CSSR, 2(1974)175
  - 10) 原, 明智: チタン粉末の瞬間抵抗焼結, 粉体および粉末冶金, 24 (1977) 48
  - 11) 原, 明智: チタン合金の瞬間抵抗焼結, 粉体および粉末冶金, 24 (1977) 71
  - 12) 明智, 原, 坂井, 板橋: 鉄粉の抵抗焼結過程の解析, 粉体および粉末冶金, 25 (1978) 269
  - 13) 明智, 原: チタン粉末の抵抗焼結過程の解析, 粉体および粉末冶金, 25 (1978) 193, 25 (1978) 198
  - 14) 原, 明智, 板橋: 抵抗焼結法による繊維強化金属の製造の試み, 粉体および粉末冶金, 22 (1975) 101
  - 15) Z. Hara, K. Akechi: Resistance Sintering of Steel Fibre Reinforced Aluminium, VI Intern. Pulvermetallurgische Tagung in der DDR, Vorabdrucke (1977) 59
  - 16) K. Akechi, Z. Hara: Preparation of Boron Fibre Reinforced Aluminium by Resistance Sintering Process, Trans. of Japan Inst. of Metals, 20(1979)51
  - 17) Z. Hara, N. Fujimori: Fabrication of FRM by Swaging, Proceedings of the 1975 International Conf. of Composite Materials, 2 (1975) 839
  - 18) Z. Hara, H. Shigematsu: "Was the district plan advantageous to both—industry and agriculture?": Abstract Intern. Congress of Scientists on the Human Environment, (1975) 122
  - 19) 原, 板橋: 大気粉塵調査への屋内粉塵の利用, 生産研究, 29 (1977) 523
  - 20) 神通川流域カドミウム被害団体協議会委託研究班: 神岡鉱山における発生源対策 (委託研究総合報告書) (1978)

## 石田研究室 (昭和41年度～)

助教授 石田 洋一

放射性同位元素工学および金属物性工学

放射性同位元素の工学的応用研究, とくに放出された低エネルギー $\gamma$ 線・X線・電子がひきおこす諸現象 (メスバウア効果, ミクロオートルADIOグラフィ, オージェ電子などを材料解析に応用する研究, およびこれら放射線の高感度検出・遮蔽など放射線安全工学上の研究を行っている。解析対象は金属結晶中の原子配列の乱れ, 一格子欠陥と極微量添加元素との相互作用を絞っており, 格子欠陥の構造のなかでもとくに結晶粒界のそれについて高分解能電子顕微鏡などによる原子尺度の研究を中心に行っている。職員は佐々紘一技官が研究の分担を行っているほか, 昭和52年, この部門の主任であった加藤教授の退官にともない佐藤乙丸助手, 井上健助手, 斎藤秀雄技官が加わった。

石田助教授は昭和46年英国王立協会と日本学術振興会との交換研究者として, かつ英国サレー大学の客員教授として渡英しオックスフォード大学でも研究活動を行った。

### 1. メスバウア効果による金属・合金の格子欠陥の研究

格子欠陥のひとつである結晶粒界について世界的に独自の研究を行ってきた。鉄とその合金を急熱・急冷により細粒化し表面から $^{119m}\text{Sn}$ をドーブしてメスバウア線源実験を行い鉄鋼の粒界脆化を脆化偏析元素の結合状態から解析した。粒界の種類による違いについては双結晶の

メスバウア測定がすすんでいる。点欠陥とその集合体と微量添加元素との相互作用についてはアルミニウムとその合金に対し液相や高温固相よりの急冷, イオン打込み, 電子線や中性子の照射で各種の格子欠陥を導入し時刻に伴うメスバウアスペクトル変化より広範かつ体系的な研究を行った。これらの成果は, 昭和53年夏京都で開催されたメスバウア効果国際会議で7篇の論文として発表された。52年度よりこの研究に対し国際原子力機関 (IAEA) より研究助成金をうけている。

### 2. ミクロオートルADIOグラフィによる金属組織の研究

オーজে電子・内部転換電子などの低エネルギー電子による高解像オートルADIOグラフィにより粒界拡散の粒界傾角依存性や孔蝕腐蝕の際のカソード分布を研究した。

### 3. マイクロプローブオージェによる粒界偏析・拡散の研究

鉄および鉄合金の粒界に脆化元素として知られる P, S, Sn および脆化を敏感にする Ni, Cr, Mn をドーブし, 液体窒素温度で破断し, 粒界拡散定数を直接測定した。

### 4. 低エネルギー放射線の測定と安全防御の研究

低エネルギーX線,  $\gamma$ 線, 電子に対する原子核剤剤の感度, シンチレーションプローブの検出効率, コンクリ

ートから散乱される低エネルギー線を低減させる面壁材の開発、アイソトープ電池の安全評価など佐藤助手が中心となって多方面にわたる研究活動を行った。

### 5. 金属結晶粒界の構造と諸性質の研究

数多くの解析法を採用して多角的に粒界の構造を研究した。構造を直接観察できる透過電顕、電界イオン顕微鏡、走査電顕のほか視覚的モデルとして泡模型やコロイド結晶模型を用いコインシデンス格子にもとづいた粒界原子配列理論を進展させた。この研究の端緒となった粒界転位の電顕解析に関してはバーガースベクトルの同定に永年難渋したが、コンピューターシミュレーションによる像比較解析法の樹立で一応目標が達成された。原

子配列自体に関しては、高分解能超高压電子顕微鏡により金薄膜中の傾角粒界の多波格子像の観察に成功した。直接原子配列を“観る”ようになった点で画期的であった。粒界の性質としてはここ数年粒界拡散に的を絞っている。上記解析法(メスバウア効果、オートラジオグラフィ、オージェ分光)を同一の拡散系(鉄の粒界に沿った錫の拡散)に適用し、理論的にはコロイド結晶模型を観察し拡散機構を考察した。粒界構造の研究テーマで、昭和46年度瀬藤賞(日本電子顕微鏡学会)、昭和51年度ジェフリーズ論文賞(日本金属学会)、昭和52年度功績賞(同上)、昭和53年度金属組織写真賞(同上)を受賞した。

### 発表論文および著書

- 1) 石田, Smith: Field-ion Microscopy Observation of Ordered Grain Boundary Structures in Tungsten, *Scripta Metall.* **8** (1974) 293
- 2) 石田, McLean: Burgers Vector of Grain Boundary Dislocation, *Phil. Mag.* **30** (1974) 453
- 3) 石田, 小沢: Grain Boundary Segregation of Tin and the Electronic and Vibrational State in Zn-Al Eutectoid, *Scripta Metall.* **9** (1975) 1103
- 4) 石田, 山本: Structure of Grain Boundaries in Vapor-grown Iron Bicrystals Analyzed by Electron Channeling Pattern, *Scripta Metall.* **9** (1975) 1309
- 5) 石田, 井上: Observation of Wedge Disclinations and their Behavior in a Bubble Raft Crystal, *Acta Metall.* **24** (1976) 417
- 6) 石田, 飯田, 古山, 清水: Analysis of Tin Diffusion Along the Grain Boundary of an Fe-Mn Alloy by Micro-auger Spectroscopy, *Scripta Metall.*, **10**, (1976) 1021
- 7) 石田, 井上, 山本, 森: Relationship between Grain Boundary Structure and the Diffusivity of Zinc along Aluminium Grain Boundaries, *Metal Science* **10** (1976) 424
- 8) 石田: The Bubble Raft as a Model of Grain Boundary Structure, in *Grain Boundary Structure and the Properties*, Eds. D. A. Smith and G. A. Chadwick, Academic Press. (1976)
- 9) 石田, 山本: Statistical Analysis of Grain Boundary Angles in Vapor-grown Iron Bicrystals, *Trans. Japan Inst. Metals*, **18** (1977) 221
- 10) 石田, 森, 飯田: Identification of a Grain Boundary Dislocation in an Al-Mg Alloy, *Acta Metall.* **25** (1977) 815
- 11) 石田, 岡本, 蓮: The Observation of Grain Boundary Structure and Studies of Boundary Diffusion in Colloid Crystals, *Acta Metall.* **26** (1978) 651
- 12) 石田: 透過電子顕微鏡による金属結晶粒界の規則構造および粒界転位の研究, *J. Electron Microscopy* **21**(1972) 1
- 13) 石田: 多結晶の変形と粒界転位, *日本金属学会報*, **12** (1973) 807
- 14) 石田: 結晶粒界の構造と諸性質, 表面, **12** (1974) 645
- 15) 石田: アルミニウムおよびアルミニウム合金の結晶粒界, 軽金属, **25** (1975) 108
- 16) 石田: ディスクリネーション, *日本結晶学会誌*, **18**(1976) 383
- 17) 石田: 結晶粒界(書籍・文献案内シリーズ) *日本金属学会報*, **16** (1977) 379
- 18) 石田: 金属結晶粒界の構造解析, *金属物理セミナー*, **3** (1978) 63
- 19) 石田, 小沢: メスバウア効果による格子欠陥と合金元素との相互作用の研究, *日本金属学会報*, **17** (1978) 806

### 白石研究室 (昭和45年度~)

助教授 白石 振 作  
有機合成化学

当研究室は昭和45年に有機工業化学部門の中の専門分野有機工業化学第一を担当するものとして発足し、当初は同分野の浅原教授、妹尾助教授(当時)の研究室とほぼ一体となり研究を行ってきた。その後、浅原教授の退官と共に、有機合成化学に焦点を絞り、複素環化学の応用化学的展開を目指している。有機合成化学のなすべきことは、出発物質(原料)と目的とする材料(物質)機能との間をつなぐ関数を見出すことにあり、しかもその関数は新たに見い出されねばならない多くの関数も含めた、数多くの関数の複雑な組み合わせであるとの認識のもとに、新しい反応と新しい材料の開発を目標に研

究を進めている。

現在のスタッフは、小川昭二郎助手(工博、特別研究員)と松本和正技官であり、それぞれの研究を分担していると共に大学院学生、研究生などの研究指導にも十分な協力を得ている。現在までの主要な研究内容ならびに業績は次の通りである。

#### 1. 界面化学反応を利用する有機合成反応 (昭和45年~51年)

無機固体上へ有機高分子をグラフトするための反応に乳重合反応系を適用した際に、必ずしも通常の場合開始剤や無機固体が存在しない系でも、界面活性剤水溶液

中でビニルモノマーが重合することを見出したので、その重合反応の一般的特性を検討した。その結果、この重合反応系においては、界面活性剤の種類、モノマーの種類、その両者の組み合わせ方、添加剤の種類などにより、それぞれ特徴的な挙動が認められること、この重合反応系は Michaelis-Menten 型の動力学に従うことなどを明らかにした。さらに、この重合反応系を用いて、アルケニルケトン類とスチレンとの共重合を行い、光分解性高分子の合成を行うとともにその光分解挙動等を明らかにした。

反応系の類似性から、低分子有機化合物のミセル反応の検討を行い、ATP の加水分解がカチオン逆ミセル中アルカリ土類金属イオン存在下に大きな加速を受けること、ケトンのハロゲン化反応が同じくカチオン逆ミセル系で著しく促進されることなどを明らかにした。

## 2. 成環付加反応 (昭和45年～)

五員複素環化合物の合成法として、有用な手段である 1, 3-双極成環付加反応の反応挙動は付加の方向性を中心としていまだ不明の点が多い。この反応の詳細な機構解明の一環として、主にニトリルオキシドの反応を検討し、置換キノン類との反応ではキノンの置換基の種類、置換様式に応じてイソキサゾリンを生成する場合とジオキサゾールを与える場合があり、ジオキサゾール生成の際にはニトリルオキシド酸素がキノンカルボニルの炭素原子を親核的に攻撃して反応が進行することを明らかにした。また、この種の反応のイオンの性格を明らかにする目的でスルフィリミンとの反応を検討した結果、スル

フィリミンとは成環付加することなく、スルフィリミン窒素がニトリルオキシド炭素を親核的に攻撃して反応が進行すると考えられる結果を得た。反応生成物はニトリルオキシド側のアリアル基上の置換様式に応じてベンツオキサジアジンとベンツイミダゾールN-オキシドが生成することが明らかとなった。

## 3. 複素環環転換反応 (昭和46年～)

比較的合成容易な複素環を中間段階の反応種として、その環の切断、環転換などにより他の手段では合成し難い化合物を合成する手法開発の一環として若干の検討を加えた。ジハロアジリジンの酸分解挙動を詳細に検討し新しいインドリノン合成法を見出した。また、ラクトンとホスホランの反応によりラクトン環環拡大反応を見出した。

## 4. 複素多環式大環状化合物の合成 (昭和51年～)

ポルフィンやコリンなどの電子構造論的、化学的性質の比較検討、ならびにそれらの作用機作検討のモデルとして、フェナントロリンやピペリジンからの複素多環式大環状化合物を合成し、それらの性質の検討を行っている。本研究は主として小川助手が精力的に行っている。

## 5. そ の 他

三級アミンの反応性の検討とそれを利用した高分子合成への応用、含リン複素環化合物の反応とその難燃性高分子合成への応用など、いずれも複素環化学の工業化学的応用として検討を加えている。

## 発 表 論 文

- 1) T. Asahara, M. Senō, S. Shiraishi, and Y. Arita: The Polymerization of Vinyl Monomers in the Presence of Surface Active Agents. III. The Rate of Polymerization of Styrene, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **46**, 249 (1973)
- 2) S. Shiraishi, M. Senō, M. Ishii, and T. Asahara: Photodegradable Polymers. II. Preparation of Styrene Copolymers with Alkyl and Phenyl  $\beta$ -Styryl Ketones and Their Photodegradability, *J. Appld. Polymer Sci.* **20**, 2429 (1976)
- 3) M. Senō, S. Shiraishi, K. Araki, and H. Kise: Nonenzymatic Hydrolysis of Adenosine 5'-Triphosphate in Micellar and Reversed Micellar Systems, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **48**, 3678 (1975)
- 4) M. Senō, K. Araki, and S. Shiraishi. Iodination Reactions of Ketones in the Reversed Micellar Systems of Dodecylammonium Propionate in Hexane, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **49**, 1901 (1976)
- 5) S. Shiraishi, S. Ikeuchi, M. Senō, and T. Asahara: The Reaction of 2, 4, 6-Trimethylbenzotrile N-Oxide with Polysubstituted p-Benzoquinones, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **51**, 921 (1978)
- 6) S. Shiraishi, T. Shigemoto, and S. Ogawa: Reaction of Nitrile Oxides with N-Aryl-S, S-dimethyl sulfimides, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **51**, 563 (1978)
- 7) M. Senō, S. Shiraishi, Y. Suzuki, and T. Asahara: A Synthetic Route to 3, 3-Diphenyl-2-indolinone Derivatives, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **51**, 1413 (1978)
- 8) H. Kise, Y. Arase, S. Shiraishi, M. Senō, and T. Asahara: Novel Reaction of Phosphoranes with Lactones. Formation and Thermal Ring Closure of Triphenyl (alkyl) phosphonicocarboxylate Betaines, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1976**, 299
- 9) S. Ogawa: Preparation of Macrocyclic Compounds by Thermal Dimerization of 1,10-Phenanthroline Derivatives, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1977**, 214

## 鈴木研究室 (昭和44年度～)

助教授 鈴木基之  
環境化学工学

環境および化学プロセスの相互的な関わり合いにおい

て生ずる諸問題の解明を目的に、それらを取り扱うため

の化学工学的手法の開発や、多孔質吸着剤中の移動現象等、異相系における基礎的現象の解明から、さらに現実に解決を求められている水処理の問題、河川の汚濁回復の問題まで広く対象を求めて研究を行っている。

茅原一之助手、藤井隆夫技官、川井利長研究員が研究を分担しており、宮崎敏郎元技官（昭和47～51年度）の協力を得た。また河添邦太郎教授（現工学部、併任）とは特に吸着の研究に関し共同研究を行った。

水溶液からの活性炭吸着速度の研究に関し化学工学協会論文賞（昭和52年）を受けた。

### 1. 非定常操作の研究

クロマト法（パルス応答）利用により固気系の表面現象（吸着、交換、反応）固体粒子層内の移動現象を明らかにする手法の開発<sup>A-7,8,B-8,14</sup>を行い、これらの手法を適用することによって触媒表面上の水素交換速度<sup>B-10</sup>、粒子層内の流れ方向混合拡散<sup>B-13</sup>、吸着剤粒子の動特性<sup>B-11</sup>粒子内拡散<sup>B-15</sup>の測定、ゲルクロマトの分離特性の測定<sup>B-17</sup>などを行った。

非線型平衡下の回分吸着についての非定常的な濃度変化を一般的な線図<sup>B-16,22,D-5,6</sup>としてまとめている。

### 2. 吸着速度の研究

多孔質吸着剤による吸着の速度や決定する重要な因子となる粒子内の拡散に関し、水溶液吸着における活性炭およびガス吸着における分子ふるい活性炭を中心に研究している。

前者については多くの有機物について表面拡散が支配的となることを示し<sup>B-22</sup>、表面拡散係数の分子量依存性<sup>B-25</sup>、吸着量依存性<sup>B-34</sup>等の検討を行った。

分子ふるい活性炭は吸着分子と同程度の大きさを有する超マイクロ孔内の移動現象という興味ある問題を含み、

多種ガスの拡散実験<sup>B-31</sup>、拡散係数の理論的予測<sup>B-32</sup>、濃度依存性等<sup>B-30</sup>について研究を行い、分子のわずかな特性の差異により拡散係数が大きく異なることを利用した圧カスイング法による分離法を検討している<sup>C-57</sup>。

### 3. 水処理の研究（昭和47年～）

特に有機性の産業排水の処理プロセスの構成法を考えしいくために、精糖工場排水<sup>D-17</sup>、パルプ工場排水<sup>B-28</sup>などを例として特に工程別の排出水の性状を明確にする方向と、各処理技術の特徴を明らかにする研究との両面から、各々の産業排水についてどのような処理システムの構成が適当であるかを選択する手法を開発している。

処理技術の研究の面では、凝集沈澱法<sup>D-25</sup>、オゾン分解<sup>D-31</sup>、活性炭吸着法<sup>D-29</sup>等についてその効果を検討しまた活性炭吸着において不可欠となる使用済み炭の熱再生に関して基礎的検討を行った<sup>B-29</sup>。

微生物処理に関しては、活性炭を添加することによる処理効果の改善に関連し、動的特性<sup>A-12</sup>、沈降性<sup>D-30</sup>の検討を行っている。さらにフェノール分解菌を単離しその特性を調べている<sup>C-55</sup>。

### 4. 都市河川の汚濁回復（昭和47年度～）

都市近郊河川における汚濁状況の調査をもとに、その汚濁の支配的な機構を明らかにし、さらに汚濁から回復するための方策を検討することを目的としている。

まず多摩川における調査より Cd など重金属が底質中に蓄積され、その機構として底質中の有機物が Cd を吸着濃縮保持するためであることを見出し検討した<sup>B-26</sup>。

住宅地を流れる野川における有機汚染の調査より、自浄作用の評価を行い、さらに汚濁化に発生藻類の働きが大きいことを明らかとした<sup>D-32</sup>。

## 発表論文

A-7) Suzuki, M. & J. M. Smith; Transport and rate parameters by gas chromatographic techniques; *Advances in Chromatography* vol. 13 (1975) 213-263

A-8) Furusawa, T., M. Suzuki & J. M. Smith; Rate parameters in heterogeneous catalysis by pulse techniques; *Catalysis Review-Science and Engineering* 8 43-76 (1976)

A-12) 鈴木基之: 活性炭添加活性汚泥法; *工業用水* 233, 38-46 (1978)

B-8) Suzuki, M. & J. M. Smith; Kinetic studies by chromatography; *Chem. Eng. Sci.* 26, 221-235 (1971)

B-10) Suzuki, M. & J. M. Smith; Hydrogen exchange rates on nickel by chromatography; *J. Catalysis*, 23, 321-330 (1971)

B-11) Suzuki, M. & J. M. Smith; Dynamics of diffusion and adsorption in a single catalyst pellet; *A. I. Ch. E. Journal*, 18, 326-332 (1972)

B-13) Suzuki, M. & J. M. Smith; Axial dispersion in packed bed of small particles; *Chem. Eng. Journal*, 3, 256-264 (1972)

B-14) Suzuki, M.; Notes on determining the moments

of the impulse response from the basic transformed equations; *J. Chem. Eng. Japan*, 6, 540-543 (1973)

B-15) Kawazoe, K., M. Suzuki, & K. Chihara; Chromatographic study of diffusion in molecular-sieving carbon; *J. Chem. Eng. Japan* 7, 151-157 (1974)

B-16) Suzuki, M. & K. Kawazoe; Batch measurement of adsorption rate in an agitated tank; *J. Chem. Eng. Japan* 7, 346-350 (1974)

B-22) M. Suzuki, M. & K. Kawazoe; Effective surface diffusion coefficients of volatile organics on activated carbon during adsorption from aqueous solution; *J. Chem. Eng. Japan*, 8, 379-382 (1975)

B-25) Suzuki, M., T. Kawai & K. Kawazoe; Adsorption of poly(oxyethylene) of various molecular weights from aqueous solution on activated carbon; *J. Chem. Eng. Japan*, 9, 203-208 (1976)

B-26) Suzuki, M., T. Yamada, T. Miyazaki & K. Kawazoe; Sorption and accumulation of cadmium in the sediment of the Tama River; *IFAC Environmental Systems Sympo.* A2-4 (1977)

B-28) Suzuki, M., Y. Tada & K. Kawazoe; Comparison of treatment processes for strong wastewater

- from chemi-mechanical pulp mill: PACHEC, 2nd, 1322-1329, Denver (1977)
- B-29) Suzuki, M., D. M. Mistic, O. Koyama & K. Kawazoe; Study of thermal regeneration of spent activated carbons; Thermogravimetric measurement of various single component organics loaded on activated carbons; Chem. Eng. Sci., **33**, 271-279 (1978)
- B-30) Chihara, K., M. Suzuki & K. Kawazoe; Concentration dependence of micropore diffusivities-Diffusion of propylene in molecular sieving carbon 5A; J. Chem. Eng. Japan, **11**, 153-155 (1978)
- B-31) Chihara, K., M. Suzuki & K. Kawazoe; Adsorption rate on molecular sieving carbon by chromatography; A. I. Ch. E. Journal, **24**, 237-246 (1978)
- B-32) Chihara, K., M. Suzuki & K. Kawazoe; Interpretation for the micropore diffusivities of gases in Molecular-Sieving Carbon; J. Colloid Interface Science, **64**, 584-587 (1978)
- B-34) Sudo, Y., D. M. Mistic & M. Suzuki; Concentration dependence of effective surface diffusion coefficients of aqueous phase adsorption on activated carbon; Chem. Eng. Sci., **33**, 1287-1290 (1978)
- C-55) 鈴木, 藤井: 活性汚泥より分離した菌によるフェノールの分解速度, 化学工学協会, 第12回秋季大会, T6-110, 137-138 (1978)
- C-57) 茅原, 鈴木, 河添: 分子ふるいカーボンによる酸素濃縮について; 化学工学協会, 第12回秋季大会, G 8-311, 676-677 (1978)
- D-5, 6) Suzuki, M. & K. Kawazoe; Concentration decay in a batch adsorption tank; 生産研究, **26**, 275-277, 296-299 (1975)
- D-17) 鈴木, 多田, 河添: 精製糖工場排水の処理に関する研究; 生産研究, **17**, 321-329 (1976)
- D-25, 31) 鈴木, 多田, 河添: パルプ排水処理システムの研究; 水処理技術, **18**, No.6, 521-529 (1977), No.7, 621-629 (1978)
- D-29) 鈴木, 多田: パルプ排水処理システムの研究; 活性炭吸着について; 工業用水, **233**, 21-29 (1978) 2号
- D-30) 鈴木基之: 活性炭を添加した活性汚泥の沈殿性について; 水質汚濁研究, **1**, 85-86 (1978)
- D-32) 鈴木, 川島, 藤井: 都市河川における汚濁回復に関する研究: 野川における自浄作用; 生産研究, **30**, No.4 127-134 (1978)

## 井野研究室 (昭和48年度~)

助教授 井野博満

金属材料学

合金材料の物性, 相転移などに関する諸問題を電子論的立場より基礎的に研究を進めるとともに, メスバウア効果の合金への応用研究を行っている. 昭和49年より七尾進助手が研究業務分担に参加している.

### 1. 合金の微細構造に関する研究 (昭和49年~)

主として液体より, 急冷凝固させた合金の構造について, 金属間の侵入型固液体の形成, 擬安定中間相および非晶質の形成などに関する研究を進めた. 現在 La-Fe 系および La-Au 系について研究発表を行っている段階である.

### 2. 非晶質合金のメスバウア分光 (昭和49年~)

対ピストン法で高速急冷した各種の非晶質合金について, Fe, Au, Sn を核種として, 非晶質合金の短範囲規則性や結合状態をメスバウア分光を中心にして研究を行っている.

### 3. 炭素鋼の基礎的研究 (昭和48年~)

## 発 表 論 文

- M. Saito, H. Ino and Y. Sumitomo: A Study of Spinodal Decomposition in Fe-Ni-Al Alloys by Mössbauer Effect, Trans. JIM, **15**, 5, 1974
- 藤田, 井野: 高炭素マルテンサイト鋼の格子間炭素位置, 日本金属学会誌, **38**, 11, 1974
- 井野: メスバウア効果による変調構造の解析, 日本金属学会報, **15**, 5, 1976
- 井野, 石田: メスバウア実験法, 金属物理セミナー, **1**, 6, 1976
- 井野他: 対ピストン急冷法による金属合金の高速冷却, 生産研究, **28**, 2, 1976
- 川野, 井野, 西川: 高速冷却した稀土類金属-遷移金属合金の研究, 生産研究, **29**, 9, 1977
- 楠, 井野, 西川: 金属間侵入型固溶体の構造と拡散, 日本金属学会報, **16**, 10, 1977
- 川野, 井野, 西川: A Study of Liquid-Quenched La-Fe Alloys, Scripta Met., **12**, 333, 1978
- H. Ino and S. Nanao: A Study of Local Atomic and Electronic Structure of Amorphous Alloys by Mössbauer Effect, Sci. Report, Res. Inst. Tohoku Univ., Ser. A. Suppl., 1978
- S. Nanao, H. Ino, Y. Ohji and J. Sugiura: Mössbauer Effect and Electrical Resistivity in Splat-Quenched La-Au Alloys, Rapidly Quenched Metals III, edited by B. Cantory (The Metals Society, London) p 48~55, 1978



- 11) H. Ino and T. Itoh: The Structures of Martensite and Bainite, Proc. of Int. Conf. on the Application of Mössbauer Effect at Kyoto, to be published in 1979
- 12) A. Matsuzaki, H. Ino and S. Nanao: Structure and Bonding Nature of Pd-Si Amorphous Alloys, *ibid*
- 13) S. Nanao, H. Ino, J. Sugiura, H. Sakai and Y. Maeda: A Study of Local Atomic and Electronic Structures of Liquid-Quenched La-Au Alloys by  $^{197}\text{Au}$  and  $^{57}\text{Fe}$  Spectroscopy, *ibid*
- 14) K. Kawano, H. Ino and S. Nishikawa: Fe Atom Position in FCC  $\beta$ -La Phase, *ibid*.

## 鋤柄研究室 (昭和48年度～)

助教授 鋤柄 光 則

工業物理化学

本研究室では主として分子配列の秩序を持つ系の光物性や光化学反応を物理化学的な立場から研究し、画像形成やエネルギー変換への応用をはかってきた。とりあげられた系は有機物固体、液晶、膜、半導体分散系などである。これらの研究は豊島喜助助教授（現広島大学助教授）、飯田武揚講師（現埼玉大学助教授）、会川義寛助手（特別研究員）、坂田俊文研究員（東海大学教授）、下田陽久研究員（東海大学助教授）の協力、分担により進められてきた。また、菊池真一教授（現名誉教授）、野崎弘教授（現名誉教授）、本多健一教授（現工学部教授）とも協力しながら研究、教育を進めてきた。主な研究テーマとしては次のものが挙げられる。

### 1. ネマチック液晶中のゲスト色素の可視吸収スペクトル (昭和48年～52年)

ネマチック液晶にゲスト分子を溶解したときの吸光度を、試料の光軸と入射直線偏光の振動電場とのなす角 ( $\theta$ )、遷移モーメントと分子軸とのなす角 ( $\phi$ ) および液晶の配向の秩序度 ( $S$ ) の関数として求め、吸光度の  $\phi$  依存性を測定することによって  $\phi$  および  $S$  が得られることを示した。また、これに電圧を加えたときの配向軸の変形と吸光度の変化を解析して電界作動形の表示装置としての特性を検討した（一部選定研究費、文部省科学研究費一般研究C）。

### 2. 有機物固体の電気伝導 (昭和48年～52年)

多くの有機化合物の結晶で電子やホール運動に大き

な異方性が存在することをバンドの計算やキャリアーの移動度の測定によって示した。バンドの計算においては簡便なポテンシャルを新しく導入し、単位胞に二分子を含み単斜晶系、三斜晶系に属する結晶のバンドを導いた。また、光照射により生じたキャリアーの寿命および移動度の一般的な測定解析法を示した。この研究は主として下田陽久研究員、会川義寛助手と協力して行った。

### 3. 半導体の光界面現象 (昭和49年～)

光励起された半導体の界面物性や励起色素と半導体との相互作用を調べその応用をはかってきた。たとえば酸化チタン微粒子を絶縁性液体中に分散した系では、透明電極を通して光照射すると粒子の表面電荷の特号が反転し、このとき生じる粒子の運動が流体の運動と結合して流れの二次元格子が作られることを見い出して流体力学的不安定性としての解析を行い画像形成に応用した。この研究は豊島助教授、飯田講師、会川助手と協力して行った。

### 4. 脂質二分子膜の光応答 (昭和50年～)

主として二分子膜リポソームを用い、膜に色素やイオンキャリアーを埋め込むことによって、リポソームの外液界面および内液界面で起こる光酸化還元反応を結合させ、同時に膜を通してイオンが濃度勾配に逆らって輸送されることを見い出し、緑色植物の光合成機能の人工的構成への手懸りを得た。本研究は主として豊島助教授と協力して行った（一部文部省科学研究費一般研究C）。

## 発 表 論 文

- 1) 鋤柄, 長崎, 本多, Orientation Patterns in Nematic Liquid Crystal, Bull. Chem. Soc. Japan **45**, 165 (1973)
- 2) 渡辺, 鋤柄, 本多, Nematic Liquid Crystal as an Anisotropic Solvent in Spectroscopic Measurements, 生産研究, **26**, 188 (1974)
- 3) 渡辺, 鋤柄, 本多, 戸田, 長浦, Etude d'Absorption des Composés Organiques Dissous dans un Cristal Liquide Nématique Orienté, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **35**, 325 (1976)
- 4) 会川, 鋤柄, 本多, Photoconduction and Intermolecular Electron Interaction in Auramine Crystal, Mol. Cryst. Liq. Cryst., **36**, 235 (1976)
- 5) 会川, 下田, 鋤柄, 本多, On the Band Structure Calculation for Molecular Crystals of the Space Group  $P2_1/a$ , Chem. Lett. **1977**, 371
- 6) 会川, 下田, 鋤柄, 本多, The Lifetime and Mobility of Photogenerated Charge Carriers in Auramine Crystal, Mol. Cryst. Liq. Cryst., **21**, 29 (1977)
- 7) 豊島, 高橋, 野崎, 飯田, 鋤柄, A New Imaging System Utilizing Photoelectrophoretic Behavior of  $\text{TiO}_2$ , Phot. Sci. Eng., **21**, 29 (1977)
- 8) 高橋, 豊島, 鋤柄, Photoinduced Electrohydrodynamic Instability of a Photosensitive Particle Suspension and Application to an Imaging System, Proc. Symp. Photo. Electro. Imaging, **35**, 1-7, 1977. 9
- 9) 豊島, 森野, 本木, 鋤柄, Photo-Oxidation of Water in Phospholipid Bilayer Membranes Containing Chlorophyll a, Nature, **265**, 187 (1977)
- 10) 栗原, 豊島, 鋤柄, Phase Transition and Dye Aggregation in Phospholipid-Amphiphilic Dye Liposome Bilayers, J. Phys. Chem., **81**, 1833 (1977)

## 大蔵研究室 (昭和48年度～)

助教授 大蔵 明光  
鉄鋼製錬工学・複合材料工学

溶鉄炉に比較して低い温度範囲で鉄鉱石、酸化鉄と還元ガスを接触させて鉄を製造する直接製鉄法の研究が主力で、それら直接製鉄法に関連した速度論、反応機構、プロセスに関する諸問題もとり上げて来た。また塩化鉄の還元により高純度鉄の製造と連続製造装置の試作をおこなった。

昭和50年複合材料技術センターの設置にともない、51年からセンター専任となり、鉄ウイスキーに関する研究、炭素繊維複合材料の製造と特性調査、ポロン繊維の製造とその複合材料への応用研究をおこなっている。

鉄鋼製錬工学担当の館教授および研究室とは現在も緊密な協力関係にある。

## 1. 直接製鉄法の基礎に関する研究 (昭和45年～)

1) 粉鉄鉱石を流動層中に浮遊させ水素または一酸化炭素により還元する。その反応の機構および速度論的検討をおこなった。特に一酸化炭素還元の場合には反応中析出する炭素の直接利用も併せて調査研究した。

2) 粉鉄鉱石の塊状化によるペレットの製造と、それらの水素ガス、または一酸化炭素による還元速度論的解析。

3) 製鉄所で排出される転炉滓の再利用を目的にこれら転炉滓による焼結鉄の製造および被還元性の調査を、

等温、非等温で実施し、その再利用の可能性を明らかにした。

4) 製鉄プロセスにおけるエネルギーの軽減と公害防止を目的に非焼成ペレットの製造を試み、これらペレットの反応性および強度特性の調査、研究。

5) 製鉄所から排出する酸洗廃液である処の塩化第2鉄からの水素還元による純鉄、および鉄ウイスキーの製造に関する研究をおこない、半連続製造装置を開発した。

(新技術事業団の委託研究)

## 2. 鉄単結晶 (ウイスキーの強度特性に関する基礎研究 (昭和46年～))

1) 鉄ウイスキーを製造し、これらの強度特性を研究した。ウイスキーは理想結晶に近くその強度も大きい。当研究室で製造したのもでも  $600\text{kg/mm}^2$  の強度を示した。なおこれらの高温での塑性変形挙動を高温顕微鏡引張装置によって観察し、破断挙動の高速撮影により新しい情報が得られた。

2) BCC 金属の放射線損傷に関する基礎データの蓄積を目的にウイスキーに中性子照射をおこない、機械的性質に及ぼす影響を調査研究した。原子炉は立教大学原子力研究所および京都大学原子炉実験所の炉を使用した。

## 主要発表論文

- 1) 大蔵明光, 還元鉄粉の結合と炭素析出について, 鉄と鋼, 58-10, 1971
- 2) 大蔵明光, 還元ブリケットの溶解試験, 鉄と鋼, 58-10, 1972
- 3) 大蔵明光, 非等温流動還元について, 鉄と鋼, 59-4, 1972
- 4) 大蔵明光, 非等温還元における実験式について, 鉄と鋼, 59-11, 1973
- 5) 大蔵明光, 粉鉄鉱石の還元に関する研究, 鉄と鋼, 60-2,

## 複合材料

- 1) 大蔵明光, 鉄ウイスキーの製造に関する研究, 鉄と鋼, 58-9, 1971
- 2) 金子恭二郎, 大蔵明光,  $20^\circ\text{C}\sim 230^\circ\text{C}$  における鉄ひげ結晶の塑性, 鉄と鋼, 58-9, 1971
- 3) K. Kaeko, A. Okura, Plastic deformation of iron Whisker at elevated temperature. Tran. I. S. I. J. 11-5, 1971
- 4) 大蔵明光, 鉄ウイスキーの中性子照射による塑性挙動特性, 59-11, 1973
- 5) 大蔵明光, 鉄ウイスキーの中性子照射による機械的性質変化, 60-4, 1974
- 6) A. Okura, On the investigation for quantity pro-

1974

- 6) 大蔵明光, 混合ガスによる非等温還元, 鉄と鋼, 60-11, 1974
- 7) 大蔵明光, コールドペレットに関する研究, 鉄と鋼, 61-12, 1975
- 8) A. OKURA A study of non-isothermal reduction of iron ores. The Metals society May. 1976
- 9) 大蔵明光, 転炉滓による焼結鉄の製造と被還元性, 鉄と鋼, 62-11, 1976

duction of iron whiskers. Int. Conf. Comp. Mate. 1, April. 1975

- 7) 大蔵明光, 鉄ウイスキーの量産化に関する研究, 鉄と鋼, 62-7, 1976
- 8) 大蔵明光, 鉄ウイスキーの機械的性質におよぼす低温中性子照射の影響, 鉄と鋼, 62-11, 1976
- 9) 寺沢優一, 大蔵明光, 鉄ウイスキーの高温における塑性および破断挙動, 鉄と鋼, 64-4, 1978
- 10) A. Okura, Effect to mechanical properties of iron whisker by neutron damage. Int. Conf. Comp. Mate. 2, April. 1978

## 二瓶研究室 (昭和51年度～)

助教授 二瓶好正

環境計測化学

環境計測化学の分野においては、環境中の物質の存在量、構成元素の種類のみならず、その存在状態に関する情報が不可欠である。当研究室では工業分析化学的な見地から、特に固体表面の化学状態分析法の確立とその応用に関する研究を行っている。これらの研究は、工学部工業分析化学教室との密接な協力関係のもとに進められている。

## 1. X線光電子分光 (XPS) 装置の試作とその固体表面への応用 (～昭和51年)

固体表面の解析のために超高真空用X線光電子スペクトロメーターを試作した。それを金属、半導体表面と気体との相互作用の解析に応用し、気体吸着、初期酸化過程における化学状態の解明を行った。

## 2. XPS スペクトル強度に関する研究 (昭和48年～)

XPS を用いた定量分析を行うためには、イオン化断面積、電子の固体内脱出深さなどの因子に関する知見が必要である。そこで組成と構造の明確な化合物半導体の

単結晶表面から得られる XPS 強度に注目した。強度モデル式を用いてこれらの因子の値を決定し、またその結果を理論計算値とも比較して良い一致を見出した。

## 3. 高能率複合電子分光装置の試作 (昭和50年～)

固体表面のキャラクタリゼーションに適した高能率の複合電子分光装置を実現させるために、(1)ミニコン制御の位置敏感検出器系による検出効率の向上、および(2)X線と微小電子ビーム照射により、XPS スペクトル、微小領域オージェ電子スペクトル、走査型電子顕微鏡像観測を可能とし、この装置を用いた応用的研究を行っている。

## 4. 角度分解 XPS 法の研究 (昭和52年～)

光電子の放出角度異方性を測定する方法は、最近特に注目され始めた新しい手法である。この方法により化合物半導体の単結晶表面層での電子の散乱過程の解析を行っている。今後は気体の吸着現象の解明などに応用する予定である。

## 発 表 論 文

- 1) A. Nishijima et al.: Application of x-ray photoelectron spectroscopy to some metallic surfaces and their oxidations, Japan. J. Appl. Phys. Suppl. 2 Pt. 2 (1974) 93
- 2) A. Nishijima et al.: X-ray excited photoelectron and Auger spectra of oxidized states on some metal surfaces, Physica Fennica 9 Suppl. S. 1 (1974) 324
- 3) 工藤ら: X線光電子スペクトル法による銅ニッケル及びパラジウム銀合金の表面組成分析における問題点, 分析化学, 26 (3) (1977) 173
- 4) M. Kudo et al.: Quantitative x-ray photoelectron spectroscopic (XPS) measurements on the surfaces of GaAs (111), (111̄) and (110) single crystals, Japan.

J. Appl. Phys. 17 (5) (1978) 797

- 5) M. Kudo et al.: Quantitative XPS measurements on the surfaces of GaP, GaSb and ZnSe single crystals, Japan. J. Appl. Phys. 17 (5) (1978) 945
- 6) M. Kudo et al.: Computer controlled ESCA for nondestructive surface characterization utilizing a TV-type position sensitive detector, Rev. Sci. Instrum. 49 (6) (1978) 756
- 7) M. Kudo et al.: Characterization of solid surfaces by means of combined electron spectroscopy (XPS-SEM-MicroAES), Proc. Japan Acad. 54 Ser. B. (1978) 183

## 飯田研究室 (昭和51年度)

講師 飯田武揚 (昭和52年4月)

埼玉大助教授)

工業物理化学

野崎弘教授 (現在名誉教授) の指導の下に電子写真材料の基礎的研究と応用を中心に研究を進めた。特に酸化チタンの特異な物性に注目し、その単結晶の光物性、誘電的物性、光触媒作用、光クロミズム、光電気泳動効果を研究し、これらを画像工学、特に電子写真、静電記録、RS プロセス、光電気泳動表示素子などに応用することを試みた。また本多健一併任教授、鋤柄光則助教授の指導協力により廃棄物中のポリマーの熱分解生成物の構造決定の研究も行った。

## 1. 酸化チタンの光物性と電子写真材料への応用 (昭

和38年～51年度)

ルチル型酸化チタンは光電導性があり、誘電率が高いため、これを電子写真材料として使用すべく、その光物性の基礎的研究を行った。電子写真画像としては鮮明なものを与えるが、光感度の向上のため、結着材の選択、色素分光増感を研究し、電子写真真野書きやカラー電子写真への実用への可能性を示した。

## 2. 酸化チタンの画像記録材料への応用研究 (昭和43年～51年度)

ファクシミリ画像の形成には静電記録方式がとられて

いるが、酸化チタンの塗布により記録特性が大きく向上する。これは酸化チタンの誘電的物性が記録に良好な影響を与えていることを明らかにした。直接記録の例としては、フォトクロミズムやエレクトロクロミズムがあるが、酸化チタンとジアゾニウム塩の混合系でこれを実現した。

酸化チタンの表面光触媒作用を利用する Reduced Silver プロセスについては色素の分光増感機構や酸化チタンの表面光起電力と画像特性との間に密接なる関係があることを示した。

### 3. 光電気泳動表示素子の研究 (昭和49年~52年度)

有機溶媒中に酸化チタンを分散すると負に電荷を持ち透明電極を用いるサンドイッチセル中で陽極の方へ電気泳動して付着する。このとき陽極から光を照射すると粒子の電荷が反転し陽極面から陰極へ粒子が泳動する。この方法により画像を形成させることができる。この画像形成の可能性と泳動機構について研究した。

## 発 表 論 文

- 1) 飯田, 野崎: 四塩化チタンの加水分解による酸化チタンの結晶成長過程とその物性, 工化誌, **69**, 2087 (1966)
- 2) 飯田, 野崎: 酸化チタンの光電導性に与える不純物ドーパの影響, 工化誌, **70**, 1258 (1967)
- 3) 飯田, 野崎: 酸化チタンの中の遷移金属イオン ( $Fe^{3+}$   $Co^{2+}$ ) のエネルギー準位, 工化誌, **70**, 1624 (1967)
- 4) T. Iida, H. Nozaki: The Photoconductivity of the Titanium Dioxide Crystal, Bull., Chem., Soc., Japan, **42**, 243, 929, 2820 (1969)
- 5) 飯田, 野中, 野崎: 酸化チタン樹脂分散層の電子写真特性, 電子写真, **11**, No. 31, 82 (1972)

## 木瀬研究室 (昭和52年度~)

講 師 木 瀬 秀 夫

有機工業化学

有機化合物の機能性材料としての新しい利用, 有機化合物と生体構成物質との相互作用の研究を行っている。また, 省資源, 省エネルギーの観点から, 水を含む多相系における有機化学反応の基礎的研究を行ってきた。妹尾研究室と緊密な協力の下に研究を行っている。

### 1. イリド化合物に関する研究 (昭和46年度~)

a. 窒素, 硫黄およびリンイリドについて, X線光電子スペクトル法による結合状態の解明, イリドの塩基性および反応性に対する置換基効果について研究した。また, リンイリドとラクTONの反応におけるイリド炭素の求核性と反応選択性, スルフィリイミン構造を有するポリマーの合成を行ってきた。

b. 配位子としてのイリドの利用を考え, Pa(II), Pt(II), Cu(I) および Cu(II) との錯体を合成し, その構造と配位結合の性質を研究した。これら錯体の熱および光による反応性, 触媒としての利用を検討している。

c. 棒状構造を有する窒素イリドの相転移と液晶状態

### 4. ポリオレフィンの熱分解生成物の構造決定の研究 (昭和45年~51年度)

この研究は都市廃棄物中の高分子の処理についての特別研究の一環として行われたもので, ポリエチレンとポリプロピレンを中心にして熱分解を行い, 得られた分解油中のオレフィンおよびパラフィンの構造決定をガスクロマトグラフィー, 赤外線吸収スペクトル,  $^{13}C$  NMR スペクトルなどを測定し行った。その結果熱分解機構が水素引き抜き反応とラジカル生成の後にアイソタクチックな構造からヘテロタクチックな構造への転移によることを明らかにし, 分解油は燃料および有機合成の出発原料として使用できることを示した。

1.~3.の研究に対して野崎弘教授と共に日本写真学会より昭和46年度の日本写真学会技術賞を「酸化チタンを用いる画像記録材料の研究」という題目にて受賞した。特許としては特許公報昭50-33864感電性シートなどがあ

- 6) Y. Toyoshima, A. Takahashi, H. Nozaki, T. Iida, M. Sukigara: A New Imaging System Utilizing Photoelectrophoretic Behavior of  $TiO_2$ , Photographic Sci., Eng., **21**, No.1, 29 (1977)
- 7) T. Iida, K. Honda, H. Nozaki: Identification of Normal Paraffins and Olefins from Thermal Decomposition Products of Polyethylene, Bull., Chem., Soc., Japan, **46**, 1480 (1973)
- 8) 飯田, 野崎, 鋤柄:  $^{13}C$ NMRによるポリプロピレンの熱分解生成物中のパラフィンとオレフィンの構造決定, 日化誌, **1976**, 837 (1976)

について研究した。

d. イリドと電子受容体との電荷移動錯体の構造および動力学的研究を行い, 有機導電性物質としての性質を検討している。

### 2. 多相系における有機化学反応 (昭和48年度~)

a. ミセルおよび逆ミセル系における加水分解, 酸化還元反応を行った。生体関連物質を主な対象として, 生体反応場のモデルとしての特長を明らかにした。

b. 相間移動触媒系におけるカルベン, ニトレンの発生とその反応性について研究した, また応用研究としてアセトンと塩化プレニルから医薬, 香料の原料である6-メチル-5-ヘプテン-2-オンの合成を行い最適条件を求めた。

### 3. テルペン化合物の合成 (昭和48年度~)

佐藤竜博士 (現在神奈川県工業試験所主任研究員) との協力の下に, テロメリゼーションあるいは新しい反応経路によるモノテルペン化合物の合成を行った。

## 発 表 論 文

- 1) H. Kise, G. F. Witfield, and D. Swern, The Preparation and Properties of N-Acetyliminodialkylsulfuranes, *J. Org. Chem.*, **37**, 1121 (1972)
- 2) H. Kise, H. Serita, M. Senō, and T. Asahara, Preparation of Polymers with Sulfilimine Structure, *Chem. Lett.*, 283 (1974)
- 3) 佐藤, 木瀬, 妹尾, 浅原: イソプレンからラバンジュリルメチルエーテルの合成, *油化学*, **24**, 265 (1975)
- 4) 妹尾, 木瀬: 生体反応場のモデルとしてのミセル, *化学*, **30**, 754 (1975)
- 5) M. Senō, S. Tsuchiya, H. Kise, and T. Asahara, Studies on Bond Character in Phosphorus Ylides by Combustion Heat and X-ray Photoelectron Spectroscopy, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **48**, 2001 (1975)
- 6) M. Senō, S. Shiraishi, K. Araki, and H. Kise, Nonenzymatic Hydrolysis of Adenosine 5'-Triphosphate in Micellar and Reversed Micellar Systems, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **48**, 3678 (1975)
- 7) H. Kise, Y. Sugiyama, and M. Senō, Basicity and Nucleophilic Reactivity of Carbonyl-Stabilized Sulphimides, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, 1869 (1976)
- 8) H. Kise et al, Novel Reaction of Phosphoranes with Lactones, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 299 (1976)
- 9) 木瀬: テロメリゼーションとテロマーの利用, *化学工業*, **27**, 155 (1976)
- 10) 木瀬: ミセル系における反応—電子・エネルギー移動と生体関連物質の反応を中心として, *表面*, **14**, 396 (1976)
- 11) 木瀬, 妹尾, 相間移動触媒を用いる有機合成反応, *有機合成化学協会誌*, **35**, 448 (1977)
- 12) 妹尾, 木瀬訳: 分子会合体とその触媒作用, *講談社サイエンティフィック* (1978)
- 13) H. Kise and M. Senō, Preparation and Properties of Cu(II) Complexes of N-Picolinoyl-S, S-tetramethylenesulfilimine, N-(Trimethylammonio)picolinamidate, and Related Ylides, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **51**, 2592 (1978)
- 14) M. Senō, T. Namba, and H. Kise, Generation of Carboethoxynitrene by Elimination and Its Reactions with Olefins under Two-Phase Conditions, *J. Org. Chem.*, **43**, 3345 (1978)
- 15) H. Kise, Y. Nishisaka, T. Asahara, and M. Senō, Mesomorphic Properties of N-(4-Ethylpyridinio)-4-alkoxybenzamides: Ylide as a Liquid Crystal *Chem. Lett.*, 1235 (1978)