# 投稿論文要旨 2001年10月1日~2002年9月30日

Ultra rapid detection of gene expression in MRSA and M. Tuberculosis by real-time fluorescence monitoring of isothermal RNA amplification with INAF DNA prob

K. Yasukawa, T. Ishiguro

Clinical Chemistry 47 (11), 2081, (2001)

われわれは、遺伝子発現を迅速かつ定量的に解析する新しいシステムを構築した。このシステムは、一定温度のRNA増幅法TRCと均一なリアルモニタリング法であるINAFプローブから構成される。本システムの適用例として、MRSA mecA mRNA測定系と結核菌PabmRNA測定系を紹介する。初期コピー数10コピーの標準RNAから、mecA mRNA測定系では10分で、PabmRNA測定系では12分でそれぞれ蛍光が立ち上がった。蛍光強度は初期コピー数(10~108)に依存し、立上り時間からRNA量を、後分析を行わないで定量することができた。

Quantitative Relation between Shear History and Rheological Properties of LDPE

M. Yamaguchi, C. G. Gogos\*

Advances in Polymer Technology, 20 (4), 261-269 (2001)

加工履歴がLDPEのレオロジー特性に及ぼす影響を調べた。円錐・円板粘度計を用いて、さまざまなせん断履歴を与えた試料のレオロジー特性を測定したところ、粘弾性関数は試料に与えたせん断応力と時間によって記述できることが明らかになった。本結果から、LDPEの加工履歴は、分子配向に伴うからみ合い相互作用の低下が原因であると考えられる。また、熱処理によりからみ合い相互作用は再び元の状態に戻る。

Enhanced Strain-Hardening in Elongational Viscosity for HDPE/Crosslinked HDPE Blend :

1. Characteristics of Crosslinked HDPE

M. Yamaguchi, K. Suzuki, S. Maeda\*

Journal of Applied Polymer Science, 86 (1), 73-78 (2002)

直鎖状高分子であるHDPEに、緩やかに架橋した HDPEをプレンドすると伸長粘度のひずみ硬化が顕著 に観測される。また、スウェルなどの溶融弾性は分岐 高分子よりも強くなる。もっとも改質効果に優れる架 橋HDPEは、その架橋密度が緩く、臨界ゲルに近いも のであることがわかった。 Enhanced Strain-Hardening in Elongational Viscosity for HDPE/Crosslinked HDPE Blend :

- 2. Processability of Thermoforming
- M. Yamaguchi, K. Suzuki

Journal of Applied Polymer Science, 86 (1), 79-83 (2002)

架橋HDPEをブレンドしてレオロジー特性が改質されたHDPEを用いて熱成形を行った。その結果、溶融垂れが少なく、偏肉が少ない製品が得られることがわかった。これは、伸長粘度のひずみ硬化のためである。しかしながら、ブレンドの溶融弾性は単軸押出機での押出履歴と共に低下する。せん断変形による架橋HDPEと直鎖HDPEのからみ合い相互作用が低下したためである。

Viscoelastic Simulation of Film Casting Process for a Polymer Melt

N. Satoh, H. Tomiyama\*, T. Kajiwara\*

Polymer Engineering and Science, 41 (9), 1564-1579 (2001)

ニュートン流体と粘弾性流体について、フィルムキャスティングの成形プロセスの数値シミュレーションを有限要素法により行った。フィルム厚み方向の応力と速度の勾配が無視できると仮定して支配方程式を単純化し、フィルム厚みと厚み方向に平均化された速度と応力成分を変数として導出した。粘弾性は多重緩和モードのLarsonモデルにより考慮した。また、非等温の効果は時間温度換算則を使って考慮した。

まず、市販の幾つかの低密度ポリエチレンについて、シミュレーションの結果と190 で成形したラボスケール及び310 で成形したコマーシャルスケールの実験結果を比較した。シミュレーションの結果はラボスケールの成形で得られたフィルム幅や厚みの値を良い精度で予測できたが、コマーシャルスケールの実験値との一致は良くなかった。コマーシャルスケールの成形では高温の成形中にポリマーの粘弾性が変化するため、シュミレーションにオリジナルのペレットの粘弾性を用いると予測制度が低下すると考えられる。次に、ネックインとエッジビード現象に及ぼす粘弾性の影響を調べた結果、一軸伸長粘度と平面伸長粘度の両特性が影響していることが推察された。

高純度薬品容器用ポリエチレンの開発 山本昭彦、中村賢一 東ソー研究・技術報告、45、49 - 53 (2001)

半導体製造プロセスにおいて、ウェハ洗浄やエッチン グ用として多量に使用されるフッ酸/過酸化水素水等 の薬品は、半導体集積度のめざましい向上とともに、 年々要求される品質が厳しくなってきている。薬品メ ーカーは厳しい品質の要求にたいして薬品の高純度性 能を汚染しない充填容器を求めてきている。充填容器 としてSUS容器やフッ素樹脂容器も使用されているも のの、高密度ポリエチレン缶はこれに比べて安価で、 薬品への汚染が少ない。現在、半導体用高純度薬品に は、0.1 µ m以下のパーティクル数が50個 / 10ml以下 と金属イオン100ppt以下の高い清浄度が求められてき ている。これらの汚染源と想定される主触媒及び助触 媒に由来する微量金属及びオリゴマーに代表される低 分子量成分をコントロールする事に着目して高密度ポ リエチレンのクリーン化を図った。当研究所では、重 合触媒技術とプロセス技術の観点からこれらの低減を 図るとともに、成形加工を考慮した樹脂設計をおこな い、高純度薬品用缶ポリエチレングレードを用途別に ラインナップした。

Ph2C(Cp)(Flu)ZrCl2を主触媒に用いた高温下における エチレン / - オレフィン共重合

### 矢野明広

東ソー研究・技術報告、45、23 - 27 (2001)

Me2PhNH・B(C6F5)4/i-Bu3AIにより活性化された Ph2C(Cp)(Flu)ZrCl2触媒を用い、高温下において、エ チレンの単独重合ならびに - オレフィンとの共重合 を行った。本触媒は、高温下においても高活性に高分 子量のポリエチレンを生成し、また、得られた共重合 体の分子量は、コモノマーの添加量が増加しても顕著 に低下しないことがわかった。共重合における連鎖移 動反応を解析し、 - オレフィン挿入後の - H引き 抜きによる連鎖移動が抑制されていることを確認し た。また、不飽和結合として三置換オレフィンの存在 が確認され、これらの不飽和結合は、成長鎖からの - H引き抜き後、水素分子が解離し、これにエチレ ンが挿入することにより生成したと推定した。本反応 は、高温下における高分子量のエチレン/ - オレフ ィン共重合体の生成に重要な役割を担っていると考え られる。

透明耐熱樹脂「オレフィン・マレイミド共重合体」の特性

土井 亨、春成 武、古川博章東ソー研究・技術報告、45、55 - 57 (2001)

情報産業の急成長に伴い、光学レンズ、光ファイバー、液晶ディスプレイ基板など多くの用途において無機ガラスのプラスチック化が検討されている。このような動きは今後更に加速され多くの新しい市場が形成されていくものと考えられる。しかしながら既存のプラスチックでは多様化する市場ニーズに十分対応できない。オレフィン・マレイミド共重合体は、東ソーで開発を進めている新しい透明プラスチックであり、低光弾性係数、高アッベ数といった光学特性、高い剛性などユニークな特性を有している。オレフィン・マレイミド共重合体の特性をアクリル樹脂、ポリカーボネートおよび非晶性ポリオレフィンと比較し紹介する。

種々のオレフィン存在下におけるニッケル - アミノビス (イミノ) ホスホラン触媒によるエチレン重合 矢野明広、長谷川彩樹、山田 悟

高分子論文集、59(6)、377-381(2002)

ピス(1,5-シクロオクタジエン)ニッケルとピス (トリメチルシリル)アミノピス(トリメチルシリル イミノ) ホスホランとからなる触媒を用い、種々のオ レフィン存在下エチレンの重合を行った。 ィンあるいは , - ジエンを添加することにより、 重合活性が向上するのに対し、ブタジエンあるいはイ ソプテンは、活性の向上に効果の無いことがわかった。 更に、極微量の1 - プテン (ニッケルに対し50当量) を添加することで、エチレンの重合活性が約9倍に向 上することを確認した。以上の結果より、 ィンは、活性種であるニッケルヒドリドの形成を促進 し、活性種濃度が増加したために重合活性が向上した と推定した。種々のオレフィン存在下、エチレンの重 合により得られたポリエチレンは、メチル分岐とヘキ シル基より長い直鎖分岐のみを有していることを確認 した。

粉体の弱い固結状態測定装置の開発 - 重炭酸ナトリウム粉末の固結の評価 -

国吉 実、村上次雄

資源と素材、117、869 - 874 (2001)

食品・化学・医薬品工業において取り扱う粉体に、生産、加工、貯蔵、輸送時に固結が生じると、大きな経済的な損失をもたらす。例えば、重炭酸ナトリウム(以後、重曹と省略する)は、生産の後、流通・貯蔵過程で空気中の水分、温度、圧力等の作用により、固結が生じ易く、その対策に大きな負担を強いられる。固結対策の為には、粉体の弱い固結状態の強度を評価する方法が必要であった。これに対して、円筒回転に

よる衝撃で、固結物の粉化速度を測定する装置 4 種を制作、評価しリフター付きパンチングメタル円筒回転法を開発した。その結果、弱い固結物の強度を精度良く測定できるに至った。そして本法にて固結強度への操作条件依存性を検討し充填密度の影響が大きいことを明らかにした。又、固結強度粗測定に関する粉化速度式を提案し、実験データからその妥当性を確認した。

#### 重曹中微量水分の分別定量方法の検討

国吉 実、村上次雄、溝田忠人\*

資源と素材、118、191 - 196 (2002)

重炭酸ナトリウムは、不安定な化合物であり、その分解は重曹粉体中のごく微量(ppmレベル)の水分が、大きく影響し、様々な重曹関連水和物を形成していると考えられる。重曹の分解機構を知り、重曹の安定性を把握する為には、重曹粉体中の微量水分と微量水和物の定量方法の確立が不可欠である。本研究では、この水分を正確に測定する解析方法を検討した。微量水分の定量分析技術確立の為、4種の方法を検討した結果、直接法である水分気化式カールフィッシャ法により、水分定量感度10ppmが達成できる。又、気化水分一時間曲線を波形分離することにより、念願の付着水分、炭酸ソーダ1水塩、セスキ炭酸ソーダの結晶水、各々を分別して定量することが可能となった。この分別定量の原理は、重曹、炭酸ソーダ1水塩、セスキ炭酸ソーダの熱的安定性の差によるものと考えられる。

Formation Mechanism of Hydrous Zirconia Particles Produced by the Hydrolysis of  $\rm ZrOCl_2$  Solutions: , Kinetic Study for the Nucleation and Crystal-Growth Processes of Primary Particles

K. Matsui, M. Ohgai

J. Am. Ceram. Soc., 84 (10), 2303-12 (2001)

水和ジルコニアの1次粒子の核生成と結晶成長過程に及ぼすH・とCI・濃度の影響を明確にするために、ZrOCI。溶液の加水分解反応で得られる水和ジルコニアの1次粒子径と生成速度を測定した。水和ジルコニアの生成速度定数と1次粒子径は、両方とも、加水分解で生成するH・及び/又はCI・の濃度に伴って減少していく傾向を示した。水和ジルコニアの生成速度定数と1次粒子径の関係を解析して、水和ジルコニアの単位濃度あたりの核生成速度と1次粒子の結晶成長速度を導入した。1次粒子の結晶成長速度は、H・及び/又はCI・濃度の増加に伴って減少し、単位濃度あたりの核生成速度については、ほとんど変化しないことが分か

った。この結果からH+及び/又はCI・濃度の増加に伴う生成速度定数の減少は、結晶成長速度の減少に起因していることが明らかにされた。結晶成長速度の減少挙動は、電気二重層の形成によって粒子表面に引き寄せられているCI・の結晶成長の阻害作用によって説明される。これらの結果をもとに、水和ジルコニアの1次粒子の生成メカニズムを提案した。

第13章 高強度高靭性材料としてのジルコニア 松井光二、山村 博\*

材料開発における結晶格子欠陥とその応用、533-557 (2002)

前章までは格子欠陥の電気的特性に及ぼす影響、また それらの応用について触れてきたが、本章では酸素欠 陥の導入が結晶構造の高温形を室温で準安定化させ、 結果的に機械的特性の大幅な向上に結びつけた例とし て部分安定化ジルコニアをとりあげる。

ジルコニア (ZrO₂) は、熱に強く、溶融した金属にも 侵されないという優れた性質を持っているため、古く から耐火物として広く用いられてきた。湿式法で製造 される高純度のジルコニアは、ファインセラミックス として着実に用途を広げており、特に高強度・高靭性 を発現するジルコニア (正方晶ジルコニア多結晶体) は、構造材料用セラミックスの新しい素材として実用 化されている。

本章では、ジルコニアの用途範囲をファインセラミックス分野に限定し、高強度・高靭性ジルコニアの材料の特徴、用途、製造法について説明し、更に、ジルコニア複合材料の一例としてジルコニア - アルミナ複合体の特性についても言及する。

## クロロプレンゴム

尾添真治

接着の技術、21(4) 14-19(2002)

クロロプレンゴム (CR) は、1932年に商業生産が開始されたジエン系の合成ゴムである。主鎖中の二重結合に電子吸引性の塩素が結合した構造をもつため、NR、SBRなどのジエン系ゴムに比べて耐熱性、耐オゾン性、耐候性、耐油性、難燃性に優れる。合成ゴムの中でも加工性、機械的強度、ゴム弾性、耐熱性、耐候性、接着性等のバランスが優れるため、自動車部品(ベルト、ブーツ類、ホース)電線被覆材、建材(支承ゴム、ガスケット)ゴム系接着剤を中心に幅広い用途に使用されており、今後も安定した需要が予想されている。本稿では、CR全需要の3割を占める接着剤原料としてのCR、及びCR接着剤の動向を紹介する。

Zeolite Based Adsorbents and Catalysts for Environmental Applications Utilizing a Function of Hydrocarbon-adsorption

M. Nakano, H. Ogawa, K. Itabashi

東ソー研究・技術報告、45、29 - 35、(2001)

環境浄化用吸着剤および触媒基材として、種々のSiO2/Al2O3比を有するFAU、MOR、FER、MFIおよびBEA型ゼオライトの水熱安定性および疎水性について検討した。その中のいくつかは、水蒸気を含有する空気中において1000 でも高い構造安定性を有し、かつ高い疎水性を有していた。また、これらハイシリカゼオライトのトルエン、エチレンおよびn・デカンの吸着・脱離特性を検討し、炭化水素トラップ剤として有効な修飾ゼオライトと提案した。更に、NOx転化活性の高い白金担持ゼオライトと還元剤である炭化水素の吸着容量が大きなゼオライトの複合により、優れたリーンNOx触媒が得られることを提案した。

Formation Mechanism of Hydrous Zirconia Particles Produced by Hydrolysis of  $\rm ZrOCl_2$  Solutions: IV, Effects of  $\rm ZrOCl_2$  Concentration and Reaction Temeprareture

K. Matsui, M. Ohgai

J. Am. Ceram. Soc., 85 (3), 545-53(2002)

水和ジルコニア粒子の生成過程に及ぼすZrOCI、濃度と 反応温度の影響を解明するために、種々の加水分解 条件 (ZrOCl<sub>3</sub>濃度0.1~0.4mol·dm<sup>-3</sup>、反応温度343~ 373K)で生成した水和ジルコニアの微構造と生成速 度を解析した。0.4mol・dm-3及び363K以下では、単 斜晶とは異なるCI含有量の高い水和ジルコニア粒子 が生成し、それ以外の条件では単斜晶ZrO。と同様の ものが生成した。単斜晶水和ジルコニアの1次粒子径 は、ZrOCI。濃度の増加に伴って減少し、反応温度には 無関係であった。0.1、0.2及び0.4mol・dm<sup>-3</sup>で合成し た水和ジルコニアの2次粒子径は、反応温度の低下に 伴ってそれぞれ単調に増加、増加減少、単調に減少 した。水和ジルコニア粒子の生成速度定数 ( k ) は、 ZrOCI。濃度の増加に伴って又は反応温度の低下ととも に減少した。kのArrheniusプロットから、単斜晶及び CI含有量の高い水和ジルコニアの生成の活性化エネ ルギーを求めると、それぞれ378 - 396、249kJ・mol-1 であった。本結果をもとに、水和ジルコニアの1次及 び2次粒子の生成機構を考察した。

最近の酸素PSA用ゼオライト 吉田 智、平野 茂、中野雅雄

化学工業、54 (9)、14-17 (2002)

酸素PSA法の原理について概説し、PSA性能に影響を与える吸着剤の因子として特に重要なものについて解説した。陽イオンは、分極能によって窒素/酵素の吸着特性が整理できた。適度な分極能を持つLiイオンが、有効窒素吸着量および窒素と酸素の分離係数が最も大きかった。ゼオライトの種類としては、Liを窒素の吸着サイトに多数保持できるLSX(Si/AI=1.0のX)が酸素PSA用として最も適していた。また、吸着剤の平均細孔直径を大きくすることにより、窒素が脱着するときのKnudsen拡散の影響を小さくし、酸素PSA性能が向上することを示した。

Evaluation and applications of a new dye affinity adsorbent

K. Nakamura, T. Suzuki, T. Kamichika, Y. Kato, M. Hasegawa, H. Sasaki, K. Inouye\*

J. Chromatogr. A, 972, 21-25 (2002)

新しい色素固定化吸着体TOYOPEARL AF-Blue HC-650Mの基本的性質及びそれを用いたタンパク質精製への応用について研究した。この吸着体のヒトアルブミンに対する吸着容量は18mg/ml gel以上であった。固定化された色素の酸、アルカリ中での漏出量はアガロース系の吸着体より少なかった。アルカリ中での安定性検討より、この吸着体は0.1M NaOH中に長期間浸漬してもヒトアルブミンに対する吸着容量の減少もなく安定であることが解った。タンパク質の精製例として、ヒトアルブミン、LDH(乳酸脱水素酵素)を一回の操作で精製した。SDS電気泳動により精製されたタンパク質の純度を調べたが、高純度で精製されていた。

Separation of proteins by hydrophobic interaction chromatography at low salt concentration

Y. Kato, K. Nakamura, T. Kitamura, H. Moriyama,

M. Hasegawa, H. Sasaki

J. Chromatogr. A, 971, 143-149 (2002)

HICはタンパク質の分離・精製に用いられる液体クロマトグラフィーの主なモードの一つであるが、実用上の最大の欠点は高濃度の塩 (1.5 - 2.0 M 硫安など)を使用する事である。この点を改善するため、疎水性の異なる充填剤を試作し、低塩濃度でのタンパク質の分離を検討したところ、疎水性を適度に調節した充填剤

を用いれば疎水性タンパク質は硫安濃度0.3 - 0.5Mから0へのグラジエントで分解できる事がわかった。さらに、硫安濃度0でのアイソクラティック溶出での分離、少量の有機溶媒添加系 (エタノール濃度0から10%へのグラジエントなど)での分離も可能であった。このような溶離条件を採用すれば、IECなど他のモードの液体クロマトグラフィーとの組み合わせ易さ、溶離液の扱い易さ(調整を含め)溶離液コストの低減、廃液処理のし易さ(コストを含め)などで利点がある。

#### 合成ゼオライト

## 平野 茂

化学装置、44(10),74-79(2002)

ゼオライトの構造、ゼオライト吸着剤の製造方法および用途について解説した。ゼオライト吸着剤の製造については、合成、成形、イオン交換、脱アルミニウム、パインダーレス化について取り上げた。用途については、工業ガス分離(PSA法)、乾燥、蓄熱剤としての利用、ゼオライト膜について紹介した。

Structural analysis of lithium-excess lithium manganate cathode materials by <sup>7</sup>Li magic-angle apinning nuclear magnetic resonance spectroscopy

H. Oka, S. Kasahara, T. Okada, E. Iwata, M. Okada, T. Shoji, H. Ohki\*, T. Okuda\*

Solid State Ionics, 144, 19-29 (2001)

7Li MAS NMR法を用いて、Li過剰LiMnスピネル酸化物のリチウム局所構造の研究を行った。LiMnスピネルを電解液に浸漬し加熱した加速劣化試験を行い、試験前後の7Li MAS NMRスペクトルの変化を観測した。試験前のLiMnスピネル酸化物中、~500、~555ppmに2種類の非等価なLiが観測された。試験後。7Li NMRスペクトルは大きく変化した。~500ppmのLiピーク強度は小さくなり、0ppmに新たなLi成分が検出された。0ppm成分の含有率は、電解液への浸漬時間が長いほど大きくなった。

試験後の試料を化学分析及びSEM測定したところ、電解液のFがLiMnスピネル中に取り込まれること、及びスピネル表面にはノンスピネル化合物が存在し、粒子表面に欠陥が生成している可能性が示唆された。また、XRD分析から、試験後試料のスピネル骨格中には多くのLiが残存していると推定した。

従って、NMRスペクトルの変化は、劣化試験後、Li およびgrafting Li成分(表面欠陥上のLiが骨格Liへ電 子的に作用している状態)が生成し、grafting効果を 受けていないLi成分 (8aサイトのLi) が減少した事を 示唆すると考えられる。また、LiF及びgrafting Li成 分が「Li NMRスペクトル中の0ppmのLi成分に帰属さ れることを結論づけた。

Characterization of lithium sites in dehydrated LiCaNaKLSX by <sup>7</sup>Li MAS NMR spectroscopy H. Oka, S. Kasahara, T. Okada, S. Yoshida, A. Harada, H. Ohki\*, T. Okada\*

Microporous Mesoporous Materials, 51, 1-5 (2002) 「Li MAS NMR法を用いて、脱水状態のLiCaNaKLSXゼオライトのカチオンサイトに関する研究を行った。脱水したLiCaNaKLSXには、サイト 、、 に帰属される3個のLiサイトが存在した。各カチオンサイトの占有率をピーク強度比から求め、Li率一定のときCa含有率の増加に従いサイト のLiが増えることが判明した。また、LiNaKLSXゼオライトにCaを添加すると、窒素の吸着量が増加した。窒素の吸着性能の向上は、Caの添加によりcaサイト および に位置した結果、窒素の吸着サイトであるサイト のLi数が増加したためと考えられた。

Ion chromatographic system with a novel switching suppression device

Shinji Sato, Yutaka Ogura, Akiyoshi Miyanaga, Tadanori Sugimoto, Kazuhiko Tanaka\*, Hiroyuki Moriyama

Journal of Chromatography A, 956, 53-58 (2002)

イオンクロマトグラフには、高感度分析を目的として サプレッサー方式のシステムが一般的に採用されてい る。サプレッサーは膜型及びカラム型の2種に分けら れるが、この論文ではスイッチングバルブを利用した 新規ゲル交換型サプレッサーを搭載したイオンクロマ トグラフIC - 2001についてその特性を示した。また このシステム専用に開発した陰イオン分離カラム (TSKgel SuperIC - Anion)、溶離液との組み合わせに よる分析例についても報告した。

## イオンクロマトグラフ用ポリマー系分離カラム 佐藤真治

工業用水、525、30 - 38

東ソーイオンクロマトグラフIC - 2001搭載用に開発 した分離カラム3種(TSKgel SuperIC - Anion、 TSKgel SuperIC - AP、TSKgel SuperIC - Cation)に 関する分離特性を各種実試料の測定例とともに紹介した。 メダカを使用した試験法の開発 (1) プレート法による新たなビテロゲニンELISA法の開発 白石寛明\*、西川智浩\*、鑪迫典久\*、丸尾直子 平成13年度内分泌撹乱化学物質問題に関する日韓共同 研究報告書、25 - 32

国立環境研究所と東ソーの共同研究により樹立された 抗メダカピテロゲニンモノクローナル抗体を用いて、 メダカピテロゲニンELISAプレートアッセイ法を確立 した。この方法と市販のプレート法とを比較したとこ ろ、モノクローナル抗体を用いたキットと良い一致が 見られたが、ポリクローナル抗体を用いたキットとは 一致しないサンプルが存在した。ウエスタンブロット 解析から、一致しなかった試料中にはピテロゲニンが 存在しないことが確認された。本法により、コントロ ールのメダカでピテロゲニンを検出することはなくな り、偽陽性の問題は大きく改善された。