

学 会 発 表 要 旨

(昭和 41 年 度)

4月 2 日 日本化学会年会（東京）

Gel Permeation Chromatographyによる

ポリエチレンの分子量分布の測定

高木利治・○橋本勉・木戸士龍

1. Gel Permeation Chromatography (GPC)によるポリエチレンの分子量分布の測定法を検討した。G.P.C. 法は分子の大きさを分離のパラメーターとしており、溶解度の差を利用するカラム分別法とか、分別沈殿法とは本質的に異なっている。本報においてはポリエチレンを試料として、カラム法と比較しながら、GPC の精度および分解能を検討した。

2. 装置は Waters 社製 GPC、測定温度は 130°C、溶媒はトリクロルベンゼン・試料は高、中および低圧法の各種ポリエチレンを用いた。測定される微分分布曲線の分子量軸は分子量既知の標準試料を用いて、その直鎖長を溶出量に対してプロットして決定した。

3. 光散乱、粘度より求めた分子量と GPC より求めた値を比較し、分岐によるポリマーの広がりを検討した。さらに分解能とゲルの Pore Size、およびその Pore Size の組合せとの関係、得られる分子量分布の再現性、さらにはカラム分別との比較を行なった。

4月 6 日 電気化学会、33回大会（東京）

複合イオン交換膜によるボウ硝と硫酸の電気透析的分離

○木佐木尚・水本和智

希薄な酸とその塩の混合溶液から酸を電気透析的に分離する目的で複合膜 (B) の製造条件と性質の関係を調べ、同時に陰イオン交換膜 (A)、陽イオン交換膜 (C) の基礎的特性値と組合せて分離のための条件を検討した。

B 膜は自社製のスルファン酸型 C 膜をベースにし、片面にメチルビニルピリジン重合体をきそにした A 膜用の溶液をいろいろな厚さに塗布して 8 種製造した。

- 1) 複合膜の H⁺ 輸率は A 樹脂附着量の多いほど高くなり分離性能はよくなった。
- 2) 限界電流密度は逆に低くなった。その値は拡散量と電気泳動量の収支をもとにした式でほぼ推定できた。
- 3) 選択係数 T^H_{Na} は C 膜に対し、0.4~0.6、A 膜に対し 4~9 であるが B 膜は両者の間の値を示し、A 樹脂附着量の多いほど大きい値を示した。
- 4) A 膜と対にして用いた定常的分離と濃縮の試験では A 樹脂の厚い B 膜ほど高濃度の硫酸液をうるが A 膜からの泳動と拡散により一般に電流効率は低かった。

5月 5 日 The Electrochemical Society,
129th Meeting

(米国・クリブランド)

Brine Purification for the Mercury Cell Process

○原田謹次

A commercial process for preparation of purified brine from solar salt is described. The solid salt is first washed for partial removal of soluble impurities. After resaturation of depleted cell brine, a portion of the raw brine is treated with CaCl₂ to precipitate sulfate. Combined streams are then treated with NaOH and Na₂CO₃ for removal of Mg and Ca. The method of optimizing costs is described. Under Japanese conditions, the feed brine should level at 7g/l SO₄.

5月 20 日 Third International Seminar
Gel Permeation Chromatography
(ジュネーブ)**Fundamental Study of Gel Permeation
Chromatography**

高木利治

The separation mechanism of the GPC method was investigated using fractionated linear polyethylene and polystyrene as samples. Separation was carried out under equilibrium or pseudo-equilibrium conditions by steric exclusions from the gel. The relationship between elution volume and molecular weight was explained by Porath and Ogston's theoretical equations.

The Method for analyzing the elution diagram obtained by GPC was studied. The molecular weight distribution weight distribution curves obtained by the GPC method were compared. Also, the resolving power and reproducibility with respect to the blending samples were investigated.

10月 11 日 化学プラントショーア技術会議
(東京晴海)

腐蝕性ガスを含む試料の

プロセスガスクロマトグラフの一例
○高木利治

腐蝕性ガス例えば塩素、塩酸等を含む試料の PGC 設計の考え方について
イ) 材質の問題点

- ロ) 固定相の問題点
 - ハ) サンプリング系の問題点
 - ニ) 流路系の問題点
 - ホ) 実施の一例について
- 以上について述べた。

11月16日 腐食防食討論会（松山）

有機酸溶液中におけるステンレス鋼の腐食に関する研究 (第5報)

マレイン酸水溶液中の Fe-Cr, Fe-Ni および Fe-Cr-Ni 合金の耐食性におよぼす Mo 添加の影響

崎山和孝・○林茂太郎

18Cr-Fe, 18Cr-8Ni-Fe, 18Cr-12Ni-Fe, 8Ni-Fe および 12Ni-Fe の 5 系統の合金に Mo をそれぞれ 1%, 2% および 3% を配合した 15 種類の試料を用いて、ステンレス鋼の腐食におよぼす Mo の影響を追究した。

結果を要約すると次のとおりである。すなわち

1) 分極試験

18Cr-Fe 合金に対して Mo 2% の添加は活性溶解を減じ、不働態を安定にするが、強酸化ふん団気においては Cr⁶⁺ イオンの溶解を促進する。Cr-Ni-Fe 合金では Cr, Ni 同時添加のため活性溶解は著しく減少する。従って Mo の効果は明白ではないが、直流増巾器を使用すると、2% Mo において活性溶解が最も小さく、不働態が安定である。次に Ni-Fe 合金に対する Mo の影響はほとんど認められない。

2) 浸せき腐食試験

Cr-Fe および Cr-Ni-Fe 合金は Mo 添加により腐食量は減少し、とくに Mo 2% で著しい。Ni-Fe 合金ではほとんど影響がない。

11月16日 腐食防食討論会（松山）

有機酸溶液中におけるステンレス鋼の腐食に関する研究 (第6報)

Fe-Cr-Ni 合金の腐食におよぼす炭素の影響

崎山和孝・○林茂太郎

15Cr-8Ni, 18Cr-8Ni および 21Cr-8Ni よりなる三系統の Fe-Cr-Ni 合金の炭素量を 0.05%, 0.1%, 0.2% および 0.4% と変えた 12 種の試料を用いてマレイン酸溶液中における Fe-Cr-Ni 合金の炭素量および熱処理と腐食挙動との関係を調べた。25°C, 100g/l マレイン酸水溶液中では温度が低いため 900°C 5 時間の焼鈍試料においても活性溶解は認められない。したがって炭素の影響は知ること

とができない。

つぎに 1,100°C に 20 分間保持し水焼入れを行うと、15 Cr-8Ni 系合金は炭素量が増すにつれて活性溶解も増加する。0.4% C 合金は活性溶解が著しく、また電位下降時に活性化する。

18Cr-8Ni 系合金は炭素量が 0.1% を越えると顕著になり 0.4% C 合金の臨界電流密度は 10mA/cm² 程度であって非常に大きい。21Cr-8Ni 系になると 0.05% および 0.1% C の両合金には negative loop が現われ安定であるが、0.4% C 合金はこれまでの系と同じように活性溶解電流は大きく、不働態は不安定である。

つぎにさらに 1100°C で 30 分間保持後水焼入れを行なった。再焼入れによって活性溶解は増大し、不働態電流も 0.2% C 以上の合金では大きくなり、また活性化しやすくなるなど不働態は不安定になる。この理由は結晶粒の粗大化にあると思われるがまだ十分明らかにしていない。

11月18日 腐食防食討論会（松山）

アルカリ溶液中の不働態について

○崎山和孝

塩素イオンを多量に含む弱アルカリ溶液、35% 炭酸カリ水溶液ならびに 47% 濃厚カセイソーダ溶液中で Fe 系合金の分極挙動を調べ、各添加元素の影響を考察した。

弱アルカリ溶液においては、Cr 量が増すほど活性溶解は減少し、不働態化しやすくなる。Ni の影響はほとんど見られないが、Cr と同時に添加すると活性溶解の抑制を著しく促進する。しかし不働態化後電位を上昇すると多量の Cl⁻ イオンが存在するため Cr⁶⁺ イオンとしての溶出がはげしく不働態の安定性は非常に低下する。Mo は活性溶解を促進し、とくに $\alpha + Fe_3Mo_2$ 二相合金域では Fe_3Mo_2 相の溶解が加わるため著しい。しかし 18-8 系に加えた Mo は不働態を安定にし、5% Mo を含むオーステナイトステンレス鋼は +0.8V (SCE) においても電流は小さく耐食材料としてすぐれている。

90°C, 35% K₂CO₃ 溶液中においては Cr, Ni, Mo の挙動は弱アルカリ液と大差ないが、よりアルカリ性のため酸素の放電電位、Cr⁶⁺ イオンの溶解は低い電位で生じる。

つぎに濃厚カセイソーダ溶液中においては、Cr は活性溶解に有効であることは今までと同じであるが Cr⁶⁺ イオンの溶出が非常に大きい。Ni の挙動はこれまでと異なり Ferrite イオン、 FeO_2^- および Ferrate イオン、 FeO_4^{2-} の溶解を抑制するだけでなく活性溶解の抑制にも効果がある。

Mo の挙動はほとんど前と同じである。