

社 外 研 究 発 表

— 昭 和 44 年 度 —

1. 講 演 の 部

- a : 標 題
 b : 発 表 担 当 者 名
 (○印は演壇発表者)
 c : 発 表 主 催 会 名
 d : 発 表 場 所, 会 場 名
 e : 発 表 年 月 日
 f : 講 演 要 旨

a : オキシクロリネーション法による塩化ビニルの製造

- b : 井 本 利 一 郎
 大 槻 進
 ○内 田 侃 一

c : 化学工学協会 関東支部

d : 東京 共立会館

e : 昭和44年2月13日

f : 本講演は“研究の工業化に関する講演会”において発表したものである。したがって、

- i) エチレンと Cl_2 から E.D.C. を合成する工程
 ii) E.D.C. の熱分解によって VCM と HCl を得る工程

iii) HCl, C_2H_4 および、空気から EDC をうるオキシクロリネーション工程

の各工程別にデイベロップの進め方、最も困難であったオキシクロリネーション工程の各問題点をどのように解決したか等について述べたものである。

a : エチレン—酢酸ビニル共重合体の構造と物性

b : ○藤 木 時 男*

c : 第5回接着講習会(日本接着協会主催)

d : 東 京 e : 昭和44年3月13日~14日

d : 大 阪 e : 昭和44年3月6日~7日

f : Hot Melt 接着剤は、無溶剤、接着のオープンタイムが短いこと等と時代の要請する包装、あるいは接着作業の省力化とあいまって、最近、急速に用途の拡大と需要を増大しつつある。エチレン—酢酸ビニル共重合体

(EVA) は Hot Melt 接着剤の主剤として、接着剤メーカー、EVAの製造メーカーで新たためてみなおされるようになってきた。しかし、EVAは商品化されてから10年たらず、国産化されてから3~4年で、他のはん用ポリマーにくらべて日も浅く、その物性を支配する本質—構造と物性の関係は必ずしも広く理解されていない。講習会では、特に Hot Melt 接着剤の主剤としてのEVAに主眼を置き、構造(酢酸ビニル分布、結晶、分子量分布、分岐)、物性(粘弾性の性質、一般物性と酢ビ含量、熱安定性等)につき詳しく解説した。なお、本講習会での講演内容は、日本接着協会誌、Vol.5 P313~328、(1969)に発表した。

*) 日本ポリケミカル(株)

a : 酸化電位測定による Na さらし液の製造

b : ○吉 永 忠 雄

c : 西部地区電解ソーダ技術懇談会

d : 大阪曹達社 小倉工場

e : 昭和44年5月16日

f : Ca or Na さらし液の製造で、反応終点の検知に酸化電位測定法が広範囲に用いられている。Ca さらし液の場合は、電極にスケールが発生する問題がありながら、測定の重要性から今日に至っている。

Na さらし液は、当社の場合、塩素酸ソーダの中間品として製造しているが、電解工場の単位当りの能力増加に伴う低濃度塩素ガス発生量の増加および公害問題等を含め、安定した塩素ガス処理設備が要求されている。

今回 Na さらし液はスケールがほとんど発生しないことに着目し、ピーカーテストで酸化電位を測定、実装置で自動制御を実施した。

使用電極は pt—カロメル極で、実装置では、カロメル極の耐アルカリ性に問題があるので、ピンホールを設けた保護管で寿命を長くした。

ピーカーテストによる電位式をつぎに示す。

$$E_{ox} = \{1,604 - (0.00014)(t - 25)\} - (1.066)(2.3026) \text{RT(PH)}/F$$

上式のデーターのバラツキは、約50[mV]/(PH)であ

ったが、実装置では、ほとんど問題なく制御している。

これにより、残アルカリの分析回数が、以前の 2hr ごとより 4hr ごと (現在は 6 hr ごと) に減少させることができた。

なお運転上の問題点で、カロメル極の KCl 溶液不良による起電圧変化が不定期に発生しているが、溶液のいれ替で解決している。

a : EVAとPVCブレンド体の物性

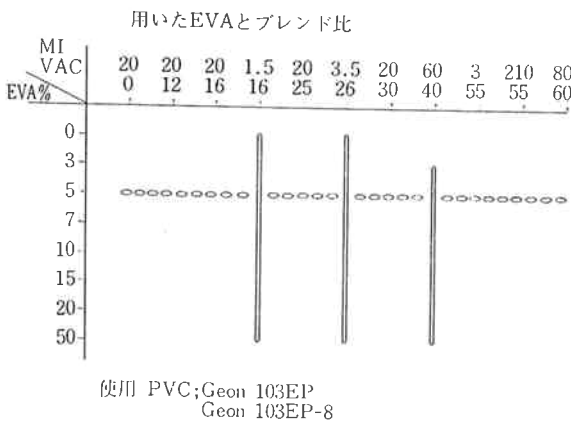
b : ○植村 勝*

c : 近畿化学工業会 ビニル部会

d : 大 阪 科学技術センター

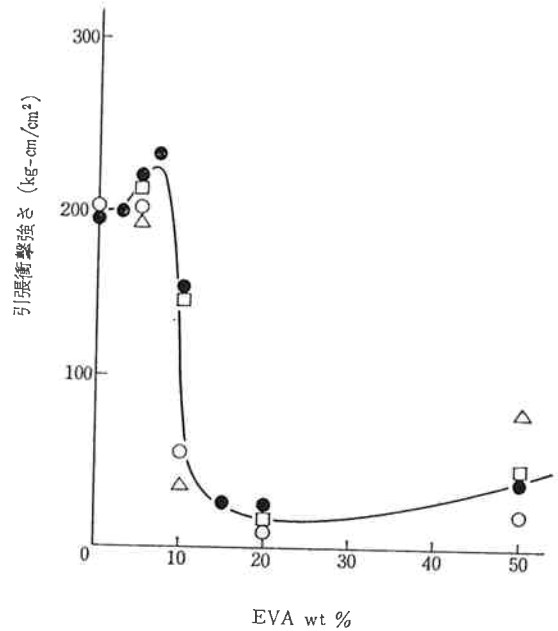
e : 昭和44年 5月23日

f : ポリ塩化ビニルはその汎用性から種々優れた性質を持っているが、耐衝撃性、熱安定性、加工温度範囲等に欠点がある。これらの欠点を最も安価に改良する手段としてEVA共重合体とのブレンドを検討したが、著者らの実験を主体に他のデータを引用し総的にまとめた。実験に使用したレジンタイプは下図のように3種の

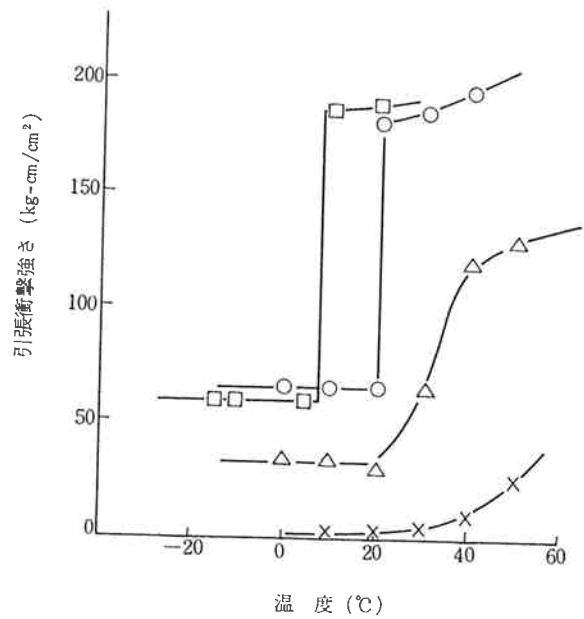


EVAと2種のPVCの各ブレンド割合における物性を第1段階とし続いて第2段階として、EVA中の酢ビの影響を検討した。図は実験思想を裏付けするものである。EVA/PVCブレンド体の物性の特長は、その目的から衝撃強さの増大である。下図はEVAブレンド割合と引張衝撃の関係を示すが、EVA量5~7%において最大衝撃値が得られる。また、衝撃の一つのメジャーとなる衝撃転移温度(BT)をとると、やはりEVA含量が5~7%のときBTは最低となる。一方、引張強さは数%EVAの範囲では余り顕著な変化はない。

ブレンド体のプラベンダーグラフから一応熱安定性をチェックした。急激なトルクの上昇点までの時

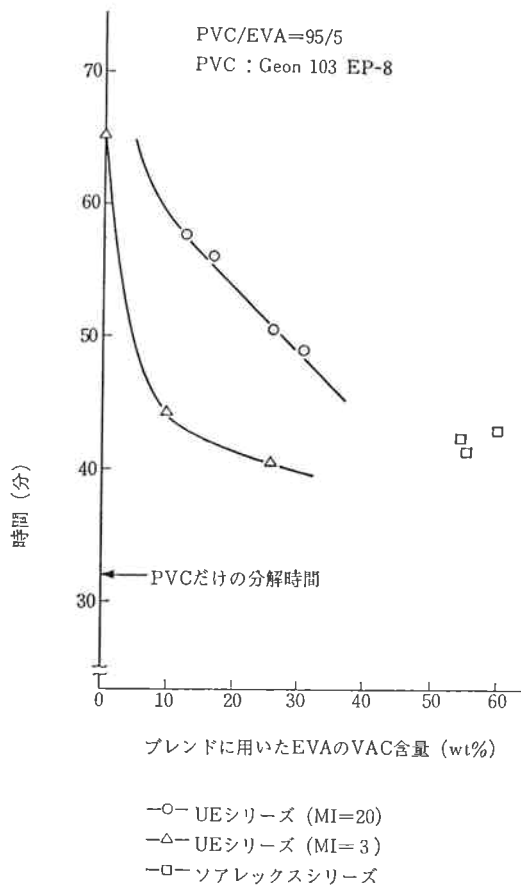


○— Geon 103EP / EVA (MI=1.5, VA=16.3%)
□— Geon 103EP / EVA (MI=3.5, VA=25.8%)
△— Geon 103EP / EVA (MI=6.0, VA=39.4%)
●— Geon 103EP-8 / EVA (MI=1.5, VA=25.8%)



○— PVC / EVA=100 / 0
□— PVC / EVA= 95 / 5
△— PVC / EVA= 90 / 10
×— PVC / EVA= 85 / 15
PVC; Geon 103EP-8
EVA; (MI=1.5, VA=16.3%)

間とブレンド体中のVAC含量との関係は図のようであり、PVC単独よりは、安定と言う結果が得られた。流動特性は数%のEVAブレンドでシェアレートで1桁の



向上がある。ブレンド体の透明性は非常に悪いがEVA数%までは透明性はそれ程そこなわれない。

結論としてEVA数%のブレンド体は他の物性に余り影響を与えずに耐衝撃性、流れ特性、安定性を向上することができ、EVAはPVCのよい改質材である。

引用文献

- 江村,徳原,植村,小坂;“東洋曹達研究報告”,13,(2),(1969).
- K. Ninomiya; *J. Colloid Sci.*, 17, 759 (1962).
- S. Onogi et al; *J. Phys. Chem.*, 68, 778 (1964).
- P. Vincent; *Polymer*, 1, 925 (1960).
- J. R. Hyndman; *J. Polym. Sci.*, 6, 196 (1966).
- R. A. Harsley; *Trans. Plastics Inst.*, 30, 164 (1962).
- M. Gordon et al; *J. Appl. Chem.*, 2, 495(1952).
- J. H. Gibbs; *J. Polym. Sci.*, 40, 121 (1959).
- I. Uematsu et al; *Polym. Physics, Japan*, 9, 245 (1966).
- S. Newman; *J. Polym. Sci.*, 27, 563 (1958).
- W. Göbel; *Kunststoffe*, 55, (9), 694 (1965).
- 角谷 et al; “高分子化学”,23,(258),700(1966).

斉藤,橋本 et al; “東洋曹達研究報告”,12,(2),(1968).

木村,江村,植村,小坂;“東洋曹達研究報告”,13,(2),(1969).

村瀬; “電通研成果報告”, No.3090, (1966).

Fujiki, Uemura, Kosaka; *J. Appl. Polymer Sci.*, 12, 267 (1968).

藤木,植村,小坂; “東洋曹達研究報告”,12,(1),(1968).

G. V. struminskii et al; *Zhur, Fiz, Khim USSR*, 30, 1941 (1956).

畑,市原; “第14回 高分子学会 年次大会 講演要旨集”, 134 (1965).

金子 et al; “第12回工研会論文集”, 3月,(1968).

宇野; *Plastics Age*, July, 63 (1967).

*) 日本ポリケミカル(株)

a : エチレン-酢ビ共重合体のホットメルト接着剤への応用研究 (第一報)

EVAとロジン類, ワックスブレンド系の粘度

b : ○藤木 時 男*
 俵 口 照 海*
 植 村 勝*
 小 坂 勇次郎*

c : 日本接着協会

d : 東 京

e : 昭和44年6月4日

f : Hot Melt 接着剤の接着力性能を大きく規制する因子として接着剤の熔融粘度をあげることができる。熔融粘度は作業性や、アプリケーションとの関連においても重要な接着剤特性の一つであるが、ブレンドされる第二、第三成分によって変化する。特に、ベースポリマーとしてのEVA共重合体が用いられる場合には酢ビ含量、および分子量によって他成分との相容性が異なり、同一ブレンド比においても粘度が異なる。本研究では、Hot Melt 接着剤の第二、第三成分として最っともよく用いられるロジン、およびワックスとEVAとの二成分、三成分ブレンド系の相容性を特に粘度の観点から考察した。たその結果、酢ビ含量はロジン類に対しては影響は認められないが、ワックスに対しては大きく影響することが判った。

*) 日本ポリケミカル(株)

a : 分岐状高分子の構造と物性

(パネルディスカッション)

b : ○小坂 勇次郎*

○藤木 時男*

c : 高分子学会 第17回高分子夏季大学

d : 長野県 蓼科高原

e : 昭和44年7月15日

f : 現在・工業生産されている合成熱可塑性プラスチック, 合成ゴムの大半は分岐をもっと考えられ分岐構造の characterization, 分岐の粘弾性的性質に及ぼす影響等分岐状高分子に関する研究は数多くなされてきた。とくに分岐は加工特性, 製品の品質に著しく影響をもつことが最近の研究で明らかになってきたのでポリマー企業の立場からも無視することができない重要な問題である。現在, 分岐ポリマーの研究の一つの主流は分岐構造の characterization にも関連する溶液物性に関するもので Zimm, Stockmayer, Kurata, Kilb, Ham らの Theoretical work, Billmeyer らの極限粘度に対する先駆的な仕事から, この分野での成果は着実に積み重ねられつつあるように見える。一方, Bulk properties, 特に溶融物の粘弾性的性質と分岐の関係も多く研究者によって研究されそれぞれその成果が公表されているがそれらは必ずしも分岐ポリマーの物理的性質に及ぼす分岐の影響を明示するものではない。この原因は分岐構造の多様性にもよるが見のがしてはならないのは分子間相互作用の問題であろう。われわれの研究所では過去の数多くの分岐ポリエチレンの物性に関する研究の積み重ねから分岐の分子間相互作用に及ぼす影響に注目し分岐状高分子には必然的に超高分子構造が形成しているのではないかという結論に達した。そしてこの考えにもとずけば分岐高分子の溶融体の異常な性質を Reasonable に説明することが可能であることを示した。

*) 日本ポリケミカル(株)

a : オキシクロリネーションによるVCMの製造

b : 大槻 進

○内田 侃一

c 高分子学会 第17回高分子夏季大学

d : 長野県 蓼科高原

e : 昭和44年7月17日

f : 本講演は高分子原料としこのVCMが, 従来のアセチレン法からオキシクロリネーション法に変わって来た

由来および, オキシ法のプロセスの概要を述べたものである。

とくにオキシ法によるVCMの品質等についても言及した。

a : 分岐ポリエチレンのマクロ構造

b : ○藤木 時男*

c : 高分子材料自由討論会

d : 東京 多摩

e : 昭和44年9月8日

f : 分岐ポリエチレンの分岐構造は分子内連鎖移動によって生ずるエチルあるいはブチル分岐を主とする短鎖分岐とポリマーへの連鎖移動の結果生ずる長鎖分岐とに大別することができる。分岐ポリエチレンの粘弾性的性質を支配する分子構造として分子量, 分子量分布, 短鎖および長鎖分岐をあげることができる。これら構造因子のうち, 長鎖分岐の定量は非常に困難なためその characterization に関する研究は多くあるが, 長鎖分岐の粘弾性的性質への影響は必ずしも明らかではない。本研究では, 長鎖分岐レベルがそれぞれ異なると思われる3グループ9種類の分岐ポリエチレンを用い, shreiberらが提唱した melt viscosity から求めた long-chain branching index によって, 試料の長鎖分岐レベルの characterization を行ない, 分岐ポリエチレンの機械的性質と長鎖分岐との関係を論じ, 次に長鎖分岐の存在によって形成される一種の超構造の溶融体の粘弾性的性質に及ぼす影響について述べた。

一般に機械的性質は分子量の増大とともに強さも大きくなるが, 変形速度のおそいときは, 分子量-強さ関係は一本の曲線であらわすことはできず, 測定値にバラツキがみられるが, 分岐間分子量に比例するパラメーター $\bar{M}_w/L.C.B. \text{ index}$ 対強さでプロットすると, バラツキはなくなり一本の曲線で示されることがわかった。すなわち機械的強さは結晶化度にあまり関係なく分子量に比例し, LCB index に反比例する。また溶融体の性質は, 長鎖分岐の存在によって形成されると考えられる高次不均一構造の影響を受け, とくに, melt roughness(光学的性質に関係する), Extrusion Swelling など meltの弾性的性質に関係する諸性質はいちぢるしく高次構造の影響を受けることが強く推測された。

*) 日本ポリケミカル(株)

- a : エチレン-酢ビ共重合体の橋かけ機構
- b : ○植村 勝*
- c : 高分子材料自由討論会
- d : 東京 多摩
- e : 昭和44年9月8日

f : ポリオレフィンの有機過酸化物によるラジカル架橋は過酸化物の種類、ポリマーの種類によって架橋点が異なるが、一般には第3級カーボンの水素引抜きによるとされている。勿論これもポリマー分子の中で構造的に三置換体と四置換体がある場合、架橋と劣化が夫々起ることになる^{1) 2) 3)}。

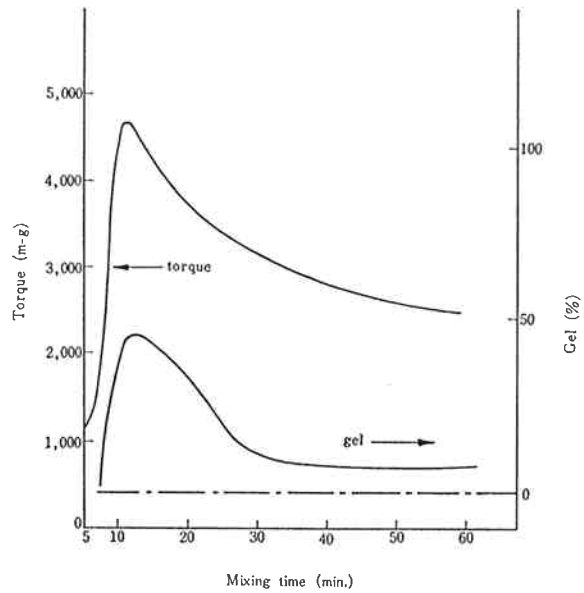
エチレン-酢酸ビニル共重合体については、Bartl⁴⁾らの実験があるが、部分的にアセトキシ基を示しているにすぎない。著者らはこの種のラジカル架橋の架橋点がどこであるのかを明らかにするため種々の実験を行なった。

当初、スペキュレーション段階で考えられていた架橋点は、EVA分子のアセトキシ基の先端にあるメチル基のカーボンであるということであったが、まず選択的にこの位置に架橋がかかることが判った。

EVA分子にあるアセトキシ基は一種の短鎖分岐でありこの数により結晶化度を低下させ、アルキル分岐と同じ働きがある。試料としては、アルキル短鎖分岐数とMI (分子量の一応の尺度とする) が大体等しく、アセトキシ基数の異なる4種を選び、有機パーオキサイドとしてはごく一般的なDCP (Dicumyl Peroxide) を1PHR加え架橋した。

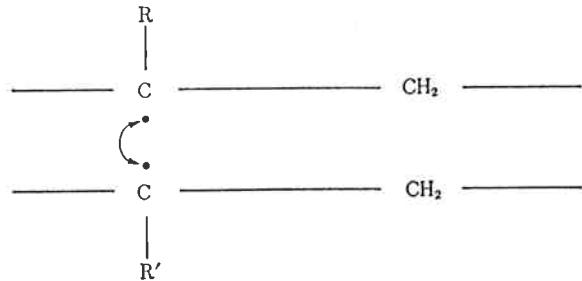
試料					
Sample	VAC wt%	MI	α CH ₃ /1000C	全分岐数/1000C	
A	0	3.0	0.934	13	
B	3.5	3.4	—	14	20
C	13.9	2.6	—	11	36
D	25.2	3.4	—	10	59

トルクとゲル含量の関係は典型的に次図のようになる。mixing time に従ってトルクは急激に高くなり以後低下する。即ち、架橋は短時間にかかり、後に切断が起ってトルクは下る。架橋するに従って当然ゲルは増加するが、トルクの低下とともにゲルも減少していることから、切断は三次元構造がなくなるような様式をとっていると推定される。一方架橋物のケン化したもののゲル含量は全域において零であることから架橋はアセトキシ先端メチルのカーボンであることが判る。またポリエチレン型の架橋では、トルクは mixing time に対し、一

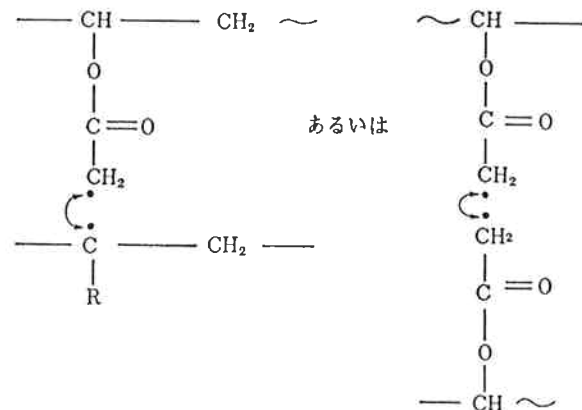


定値になることからEVAにおける架橋後の切断は主鎖の切断ではなくアセトキシ基の部分であると推定される。

ポリエチレン型架橋



EVA型架橋



更にDCPを5PHR以上入れて同じ実験をした場合はケン化後ゲル分がわずか残ることから、アセトキシ先端メチルのカーボンでまず選択的に架橋され、それが飽和されて次にポリエチレン型の第3級カーボンの水素引抜きによる架橋がかかると考えられる。

文 献

- 1) L. D. Loan ; *J.P.S. Part A*, Vol. 2, 3053 (1964).
- 2) R. Rado et al ; *Vysokomol, soyed*, 4, No 2, 304 (1962).
- 3) L. D. Loan ; *Rubber Chem, Technology*, 40, 163 (1967).
- 4) H. Bartl ; *J. Peter, Kautschuk Gummi*, 14, WJ 23 (1961).

*) 日本ポリケミカル(株)

a : 高温塩化水素ガス中における各種金属材料の腐食に関する研究 (第1報)

b : 崎 山 和 孝
○藤 田 邦 昭
尾 上 英 雄

c : 日本金属学会 秋期大会

d : 広島工業大学

e : 昭和44年10月13日

f : 目 的

最近、化学工業の分野で、ハロゲンガスを取り扱うことが多くなり、必然的に、これらに対する金属材料の腐食性を知る必要が、生じてきた。そこで、塩化水素ガス中で各種金属材料の高温ガス腐食に関する一連の実験を行なっている。本報告は、そのはじめとして、軟鋼についての高温腐食実験結果である。

方 法

試料は 40×20×2mmの軟鋼で、エメリー紙の #06まで研磨し、脱脂、乾燥した。実験は、電気炉にそう入した石英管にアルゴンガスを流し、所定温度に達した後、試験雰囲気ガスに切換え、一定時間、高温ガス腐食試験を行なった。試験温度は 200~500°Cで、腐食速度は、実験前後の重量変化から求めた。

結 果

軟鋼の高温腐食実験で得られた結果を要約すると、つぎのとおりである。

- (1) 軟鋼は、純塩化水素ガス、および純酸素ガス中では、保護性のある表面皮膜が形成されるため、腐食速度は時間とともに減少し、放物線則に従う。

- (2) 塩化水素-酸素混合ガス中での腐食速度は、純ガス中のときよりかなり増大し 50% HCl +50% O_2 雰囲気で最高となる。また腐食速度は、時間によらず一定で、直線則に従い、界面反応が律速する。
- (3) 混合ガス中での腐食生成物は、X線回折による同定で、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ であることがわかり塩化物のピークは認められなかった。

a : 塩化水素ガスおよび塩素ガス雰囲気におけるクロム鋼の腐食について

b : 崎 山 和 孝
○藤 田 邦 昭
尾 上 英 雄

c : 第16回腐食防食討論会

d : 金沢大学 工学部

e : 44年10月14日

f : 金属のハロゲン化合物は、一般に融点、沸点が低く揮発しやすいため、温度の上昇とともに、著しく腐食が進行するが、ハロゲン雰囲気のガス腐食に関する研究はまだ少ない。そこで、塩化水素ガスおよび塩素ガス中においてクロム鋼の高温ガス腐食試験を行ない、腐食挙動の、雰囲気ガスによる差異、クロム添加の影響を調べた。試料は、軟鋼、5%、7%、13%、18%、24%、30%、クロム鋼、ならびに、電解クロムの合計8種類である。

実験結果

- (1) 塩化水素ガス中におけるクロム鋼の腐食

各試料とも温度の上昇とともに腐食速度が増加し100°Cの温度上昇で、4~5倍となる。500°C以下では、13~18%のところ、腐食速度が、最高となるから、クロムの少量添加は、塩化水素ガス中での耐食性向上に有効ではない。腐食時間を延長すると、金属表面で生成した塩化物が、腐食を抑制し、放物線則に従う。放物線速度定数の温度依存性から求めた活性化エネルギーは、13 Cr 鋼で 18.6 kcal/mole, 18 Cr 鋼で、19.0 kcal/mole であり他のクロム鋼よりかなり小さい。

- (2) 塩素ガス中におけるクロム鋼の腐食

クロム量の少ない5 Cr, 7 Cr は、100°Cの温度上昇で、約40~50倍の腐食速度となる。クロム量が13%以上になると、塩素ガス中での耐食性は非常に改良される。試験時間を延長しても、腐食速度はほぼ一定で、塩化水素ガス中での結果とことなっている。

- (3) クロム鋼の、塩素ガス中と塩化水素ガス中における腐食挙動を比較すると、塩素ガス中における方が、はげし

い。X線回折によると、腐食生成物は、前者で FeCl_3 、後者で $\text{FeCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ であり、腐食速度はこれら腐食生成物の性質や構造に大きく左右されることがわかる。

*^o M. H. Brown, W. B. De Long, and J. R. Auld
; *Ind. Eng. Chem.*, **39**, 839(1947).

a : 水銀分析法の一検討

b : 高木利治
生重哲男
○桑野忠純

c : 日本化学会, 日本分析学会, 日本高分子学会, 各
中四国支部

d : 愛媛大学 教育学部

e : 昭和44年10月17日

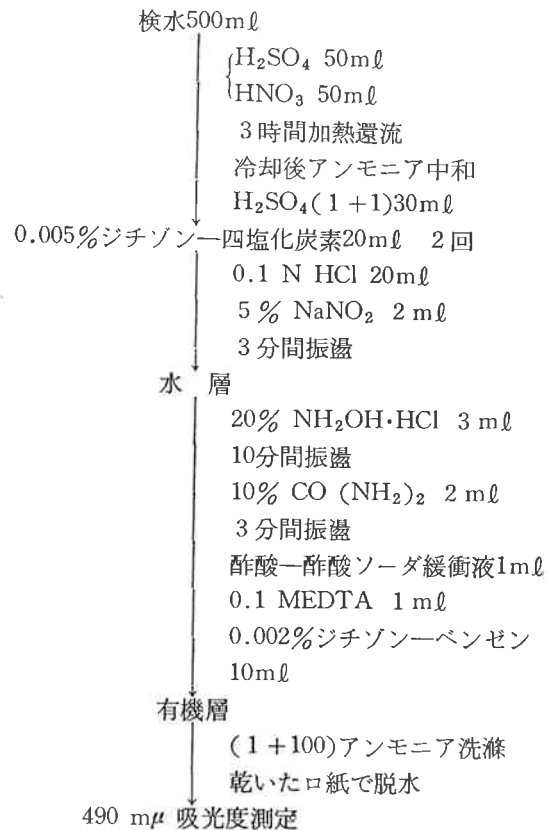
f : 熊本県の水俣地方や新潟県の阿賀野川領域で発生した低級アルキル水銀特に塩化メチル水銀による中毒を発端として水銀を利用し排出する可能性のある工場に対し無機水銀に対しても総水銀量として0.01 ppmの水銀が排出される場合注意を要するとされてきた。

しかし現在このような極微量の水銀を検出する分析法が確立されていない。現在J I S法ジチゾンによる比色法が適用されているが、水銀含有量の高い場合はともかくとして上記の様な極微量の水銀を分析する事は無理であるのでジチゾンを用いて有機層へ抽出した水銀を水層へ一度逆抽出し再度ジチゼンを用いて有機層へ抽出し比色定量する方法を種々検討し再現性および精度共に優れた分析法を確立したので報告する。

現在J I S法で用いている逆抽出方法は塩酸を用いて水銀を錯イオンとして水層へ逆抽出し、その水層をアンモニア中で中和し再度ジチゾンで抽出し比色定量する方法であるが塩酸その他臭化カリウム、ヨウ化カリウム等水銀と特異な錯イオンを作る試薬で逆抽出する方法は他妨害イオンの影響を考慮する場合良い方法であるが後のpH調整等の操作で非常に値バラツキ再現性が悪い。これに反して亜硝酸ソーダ、過マンガン酸カリウム、次亜塩素酸ソーダなどの酸化剤を用いてジチゾン水銀錯塩を一度分解し過剰の酸化剤は塩酸ヒドロキシルアミン等の還元剤を用いて分解し水層に逆抽出された他金属もEDTA又はCy DTAを使用する事で十分隠蔽できる。特に影響の著しい Cu^{2+} については含有量が500 γ を越えると0.1 MEDTA 1 ml では隠蔽が不十分になるがCy DTAを用いた場合は完全に隠蔽できる。

粗抽出の際の溶媒としては四塩化炭素を用い、再抽出

を行なう場合溶媒としてはベンゼンを用いるとアンモニア洗滌の度に分液ロートを代える必要なく操作簡便であり検量線も良い直線性を示した。操作方法を下に示すと



上記操作で分析した500mlの試料での定量限界は0.01 ppmである。

a : 分岐ポリエチレンの長鎖分岐と物性 (1)

b : ○藤木時男*
植村勝*

c : 高分子学会, 日本化学会, 日本物理学会, 応用物
理学会, 日本材料学会(第17回レオロジー討論会)

d : 福岡市市民館

e : 昭和44年10月22日

f : 分岐ポリマー溶融体の粘弾性的性質における一つの特徴は、ポリマーが適当な手段によって機械的に処理されるとき、溶融状態における弾性的性質、たとえば、extrusion swelling 管端補正係数などが著しく変化することがあるが、溶融体の粘弾性的性質に及ぼす分岐の影響は必ずしも明らかではない。本報では、分岐度、分子量、分子量分布は異なるが、melt flow index はほぼ等しい2種類の低密度ポリエチレンを用い、押出物の表

面あれ, extrusion swelling, shear rate が高い領域での溶融粘度に及ぼす均質化の影響を調べ, 溶融状態での粘弾性的性質に対する molecular parameters. 特に長鎖分岐の影響について考察した。均質化は40mm押出機を用い, 押出混練りによってなされた。混練りの度合が異なる試料は, 押出機を繰返し通すことによって調製した。混練り試料に対する極限粘度, gel permeation chromatograph, およびIRの測定結果は, 混練りによって分子量, 分子量分布, メチル基含量には変化が起らなかったことを示していた。長鎖分岐の程度は, 広い分子量域にわたって θ 温度で分別した分岐ポリマーおよびリアーポリマーの極限粘度測定から推定された。押出物の表面あれば光学的に測定することができるブラウンフィルムの外部曇り度(=全曇り度-内部曇り度)によって数値的に示された。押出物の表面あればおよび extrusion swelling 両者共に混練りの度合の増加とともに減少する。均質化の表面あれば, extrusion swelling に対する効果は, 分岐度が小さくベル形のGPCパターンをもっているポリマーより, 分岐点が高く高分子量物をかなりもつポリマーの方がよりけん著である。この結果は, 長鎖分岐をもつアセタールポリマーに対する Prichard および Wisshrun の結果とよく一致する。(J. Appl. Polym. Sci., 13, 237(1969).)。そしてまた, 不均一性は長鎖分岐度, 高分子量側での分子量分布の広がり両者に依存して著しくなることを示している。溶融状態における粘弾性的性質に及ぼす混練り効果は長鎖分岐をもったポリマーにおいて特徴的にかんざつされることから, 不均一性の発現における長鎖分岐の役割は特に重要であるように思われる。したがって, Prichard および Wisshrun によって示されるように, 溶融状態, あるいは濃厚溶液系において長鎖分岐の分岐点において強力なからみ合による Networkが形成され, 分岐ポリマー中に高次の不均一構造が発生することが推測される。

* 日本ポリケミカル(株)

2. 論文の部

a : 標 題
b : 著 者 名
c : 雑誌名, 巻, 号, ページ (発行年).

a : オキシクロル化法による塩化ビニルの製造
b : 井本利一郎
早田正明
c : “ポリ塩化ビニル, その化学と工業”, III, P.54 (1969).

a : 高温強苛性ソーダ液中での鑄鉄の耐食性におよぼす Ni の効果および Na_2CO_3 の腐蝕抑制作用について
b : 崎山和孝
藤本正美
c : “日本金属学会誌”, 33, (4), (1969).

a : エチレン-酢酸ビニル共重合体の構造と物性(I)
b : 小坂勇次郎*
c : “高分子”, 18, No.310 (1969) 5月号
* 日本ポリケミカル(株)

a : エチレン-酢酸ビニル共重合体の構造と物性(II)
b : 小坂勇次郎*
c : “高分子”, 18, No.386 (1969) 6月号
* 日本ポリケミカル(株)