

社 外 研 究 発 表

— 昭 和 43 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 月 日
 f : 講 演 要 旨

- a : 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
 b : ○崎 山 和 孝
 林 茂太郎
 c : 日本学術振興会 第97委員会
 (腐食防止論文賞記念講演)
 d : 東京大学 学士会館
 e : 昭和43年1月27日

f : 受賞は防食技術に掲載の三報告が対象となり、これらを総括した「マレイン酸水溶液中における Fe の腐食に及ぼす Cr, Ni, Mo 添加の影響」であり、種々濃度および温度のマレイン酸溶液中において Fe に加えた Cr, Ni および Mo の単独添加が耐食性にどのような影響を及ぼすかを追究し、有機酸の耐食材料を選定する基礎資料を得るとともに無機酸ならびに濃厚アルカリ溶液中における結果と比較対照してステンレス鋼の腐食に関する広い知見を得ようとしたものである。

結果を要約すると次のとおりである。すなわち、

Cr の添加は不働態化性を著しく増加させ、高 Cr-Fe 合金は475°C付近に長時間保持すると耐食性が異常に向上する。

Ni の添加は分極性を大きくし、不働態化しやすくなることは硫酸のときと同じであるが、Ni 30%以下の合金の活性曲線が二段に変化することは異なっている。Ni 76%付近の Fe-Ni 合金は熱処理によって腐食挙動が変動するのは規則格子生成に原因がある。

Mo の添加は3%まではほとんど分極挙動に影響しない。 α -Fe₃Mo₂ 二相合金になると、不働態化し難くなり、活性曲線は二段になることはない。しかし電位下降

の場合には二段の変化が認められ無機酸のときと挙動は異なる。さらに Mo 量の多い S+Fe₃Mo₂ 二相合金および純 Mo においては容易に不働態化して活性域での溶解は認められなくなる。Mo は Fe への単独添加では耐食性改善には有効でないが前二元素と同時に加えることによって始めてその効果が現われるものである。

- a : 高温濃厚カセイソーダ溶液中における鋳鉄の腐食におよぼす Ni および NaNO₃ 添加の影響
 b : 崎 山 和 孝
 ○藤 本 正 美
 c : 日 本 金 属 学 会
 d : 東 京 大 学 工 学 部
 e : 昭和43年4月4日

f : 高炭素、低珪素鋳鉄に加えた Ni ならびに強固な酸化被膜の形成によって耐食性改善に有効であるといわれる硝酸ソーダの影響を明らかにして、耐苛性ソーダ装置材料の選定資料をうることを目的とした。

実験に用いた試料は鋳鉄および1%、2%、3%、4%および5% Ni を含む Ni 鋳鉄、合計6種類である。試験液は水銀電解法で製造した47% NaOH 液を母液として、これに99%工業用硝酸ソーダを加えたものである。実験室的浸漬試験および分極試験はいずれも90°Cで行なった。

得られた結果を要約するとつぎのとおりである。

- (1) 鋳鉄は硝酸ソーダ添加量が増すほど腐食されなくなる。
- (2) 苛性ソーダ液中では、Ni 1%鋳鉄は鋳鉄より侵されるが、それ以上 Ni 量が多くなると腐食量は減少し、4%以上においては耐食性にはほとんど差がない。
- (3) Ni 鋳鉄の活性溶解は硝酸ソーダ0.1%の添加で鋳鉄よりはげしくなる。
- (4) 高酸化雰囲気中の陽極的溶解、すなわち FeO₂⁻ イオンおよび FeO₄²⁻ イオンの溶出にたいして Ni の抑制効果は著しい。

(5) 高温強アルカリ溶液ならびにそれに硝酸ソーダを加えた溶液には3% Ni 鑄鉄が適当な耐食材料と思われる。

a : CRとブタジエングラフトポリエチレンとのブレンドに関する研究

b : 中谷治夫
○加藤茂昭
松木忠司
山田昌男*

c : 日本ゴム協会

d : 福岡市三鷹ホール

e : 昭和43年5月16日

f : ブタジエングラフトポリエチレン(GPE)のゴムへのブレンドについては、旧橋らの報告¹⁾²⁾があり、GPEはイオウ加硫によって橋かけし、その一部はゴムと共橋かけを起こすとされている。

本報はGPEが橋かけしないと考えられるZnO-MgO系の加硫配合により加硫したCR-GPEブレンド(CG)の諸物性を検討し、さらに同様にポリエチレン(PE)をブレンドしたゴム(CP)のそれと比較することにより両ポリマーの混合様式等について考察したものである。

実験には次の試料を用いた。

CR : クロロブレン単重合体、メルカプタン変性汎用グレード、 $d = 1.23$, $\bar{M}_N = 3.2 \times 10^5$

PE : エチレン単重合体、高圧法汎用グレード
 $d = 0.919$ MI=4

GPE : 上記PEに放射線を照射してブタジエンのグラフト重合を行なったもの、グラフト率8.2%

GPEおよびPEは加熱ロールによる練りブレンド法でよく分散した。このブレンドによりムーニー粘度値は低下し、加硫の立ち上がりは遅れるが、加硫時間の引張特性に及ぼす影響は少なくなった。

加硫ゴムの物理特性では、ブレンドにより引張特性、耐老化性、電気絶縁性が向上するが、永久ひずみ特性、伸張ヒステリシスロスが大きくなり、プラスチック流動の要素が顕著に現われ、硬度の上昇、反ばつ弾性の低下、低伸張応力および低温における剛性率の増大などPEの物性の影響が認められた。

GPEブレンドの物性をPEブレンドと比較すると次の特徴が挙げられる。

1) ムーニー粘度の低下および加硫の立ち上がりの遅れ

が少ない。

2) 引張特性がすぐれ、ブレンドによる補強効果の認められる範囲が広い。

3) 耐熱老化性、耐オゾン性が改良される。

4) 圧縮永久ひずみ、伸張ヒステリシスロス等、プラスチック流動による物性の低下が少ない。

5) 熱トルエン抽出量が少ない。

これらの特徴は大部分ブタジエングラフト鎖の部分によって、CRとの親和性が增大することによるものと思われ、PEブレンドとは混合様式が若干異なると考えられる。これを動的粘弾性の温度特性の測定によって考察した。

1) 旧橋 : 日ゴム協誌39, 100 (1966).

2) 旧橋, 山田 : 日ゴム協誌40, 183 (1967).

*(財)ゴム製品検査協会

a : 電槽スタートアップ時のカセイソーダ中のNaCl・Fe₂O₃について

b : ○鑑江隆二

c : 西部地区電解ソーダ技術懇話会

d : 三井化学社 大牟田工場

e : 昭和43年5月17日

f : 食塩電解その建設工事を完了し、スタートアップする場合に発生する稀薄塩素ガスや製品規格に合格しないカセイソーダなどの処理が問題となる。

本報告は昭和43年3月、第三電解工場のスタートアップ時のカセイソーダ中のNaCl, Fe₂O₃の経時変化についてその実績を述べたものである。

まず当社の液体カセイソーダの検査規格、分析法、カセイソーダの製造工程のフローおよびその特徴を述べ、スタートアップ時にカセイソーダ中への装置(特に解こう塔)からの鉄分の混入を防止する目的で解こう塔への稀薄カセイソーダの張り込み、洗浄を行なった。一方カセイソーダ中のNaClはNaアマルガムと塩水との分離セキの構造による塩水の巻き込みに関係があるので、セキの構造設計には十分な考慮が必要である。第三電解工場のスタートアップ時の実績ではカセイソーダ中のNaClは入電後15時間にて検査規格の0.01%となり、Fe₂O₃は110時間にて検査規格の0.0004%となった。またこの間NaClは減少する一方であるが、Fe₂O₃は電流の変動などにより一時的に増加する傾向もみられた。

- a : デイライトメーター法によるポリクロロプレンの結晶化挙動の観察
- b : 松木 忠司
○川崎 信弘
- c : 第17回高分子年次大会
- d : 東京都 全 共 連 ビ ル
- e : 昭和43年 5 月 25 日

f : 1) フリーラジカル乳化重合により得られるポリクロロpren(CR)は種々の割合の異性体単位を含み、その組成は重合温度によって支配され、重合温度が低いほど結晶する単位—1, 4 トランス単位—が増すことが知られている。しかし、CR の結晶化に関する速度論的考察の報告は数少ないため、今回は CR の結晶化に関する基礎的データを得る目的で、デイライトメーターを用いて実験を行なった。まず熱処理融解の温度と時間とがポリマーにおよぼす熱履歴現象を観察し、最適熱処理の温度と時間とを求めたあと、その条件で融解したものを等温結晶化させた。

2) 市販品 CR (接着剤グレード)をベンゼンメーターで精製し、ベンゼン溶媒蒸発法により製膜したものを試料とした。その M_v は59万であった。また0°Cで十分に結晶化させたものはD.T.A法*によれば30余%の結晶化度を示した。

融解の温度・時間の影響 デイライトメーターを種々の温度と時間とで熱処理したのち、0°Cの水水浴中に漬け、水銀柱の高さの変化を読んだ。データは体積変化量、体積半減時間 $t_{1/2}$ 、アブラミ数で整理した。

結晶化挙動の観察 ポリマーはデイライトメーターを15分間沸騰水中で融解したあと、 $\pm 0.3^\circ\text{C}$ 以内に制御された水浴中に移し、目盛を読み取った。

3) みかけの体積変化から判断すれば、0°Cで結晶化させたものの固体状態(結晶の存在)の記憶が消失するのは、その融点(45°C)以上であるが、アブラミ次数が4を示すような条件からすると平衡融点($T_m^\circ \approx 60^\circ\text{C}$)以上であることがわかった。

等温結晶化させた試料の体積半減時間の対数を ΔT^{-2} 則によりプロットした結果、よく直線性を示すことがわかった。また、この場合の表面自由エネルギーの積は、 $\sigma_e \sigma_s^2 = 50.6 \text{ erg}^3/\text{cm}^6$ 、平衡融点は $T_m^\circ = 59^\circ\text{C}$ となった。各試料の融点を測り、外挿法から求めた値の $T_m^\circ = 60 \pm 1^\circ\text{C}$ とは良い一致を示した。

*) T.Takagi, T.Matsuki and N.Kawasaki; RPPPJ, Vol. X, 245-248 (1968)

- a : 電槽の大型化による経済性について
(パネル ディスカッション)
- b : ○矢守 勝二
- c : 昭和43年度ソーダ工業技術研究会
(日本ソーダ工業会)
- d : 箱根 ホテル 龍 宮 殿
- e : 昭和43年 9 月 19 日
- f : 水銀法食塩電解槽

最近の塩化ビニールを中心とする大巾な伸びにともなつて、食塩電解工業も長足の進歩、発展をとげてきた。当社においても、昭和31年に水銀法電解工場を建設して以来、急激な生産量の増加がみられ、昭和42年について200KAの電解槽の建設を行なった。

これら一連の東曹型電解槽の特徴として;

- (1) 極間調節が容易である。
- (2) 電槽電圧が低い。
- (3) 電解槽の運転、整備が容易。

があげられる。

電解槽の大型化に当って留意しなければならないことには、次のものがある。

- (1) 水銀の流れ。 (保有量, 運転管理に関係)
- (2) 水銀保有量。 (建設費に関連)
- (3) 陽極。 (電槽電圧に関連)
- (4) 解汞塔。 (水銀の分散, 長期安定化が重要)
- (5) 電槽電圧。 (電力原単位に関連)

以上の点について十分な検討を加えたいうえで、プラント全体としての経済点を求める必要がある。当社の条件下において、設備費、電力費、労務費をそれぞれ、電流の函数として求め、経済電流容量を算出すると、

Plant Cap. T/M	Curr. (KA)	No. of Cell
5,000	130~170	40~30
7,000	180~240	40~30
10,000	240~320	42~32

が得られ、この経済範囲内では、設備費は生産費の0.7乗に比例することがわかった。

今後も引きつづき、新しい観点から、大型電解槽の開発、労働生産性の高い電解槽の探究に努力を重ねてゆきたいと思う。

a : GPC による t.t.t.-cyclododecatriene および Nitrosyl compound の分離定量

b : 高木 利 治

橋本 勉

○出原 道 生

c : 日本分析化学会 第17年会

d : 広島大学 教養部

e : 昭和43年10月8日

f : 液体クロマトグラフィーの一種である Gel Permeation Chromatography は、溶液内における分子の大きさを分離のパラメーターとしており、従来主として高分子化合物、あるいはオリゴマー領域の分子量分布の測定に用いられている。われわれは GPC 応用の新しい分野として、先に GPC による金属キレートの溶液内での状態について検討した結果を発表したのに続き、低分子化合物を分離定量することを試みた。用いた化合物は t.t.t.-cyclododecatriene (ttt-CDT), と ttt-CDT に nitrosyl chloride を付加し、オキシム化した α -chlorocyclododecadiene oxime(α -CCDDO) である。

実験方法は 10^1\AA , 10^2\AA の styrene-divinylbenzene gel をそれぞれ1.2m (内径9.8mm) のカラムに充填したものを pore size の大きい順に 10^2\AA 1本, 10^1\AA 3本をシリーズに接続した。キャリア溶剤は、安定剤に0.1%アイオノールを含むテトラヒドロフラン (THF) を用い、流量は 1.0ml/min とした。この条件で、それ

ぞれの試料の0.1%~0.5%溶液について、injection time 120sec にて GPC パターンを取り、ピーク面積および高さとの関係性を求めそれぞれについて検量線を作成した。

GPC による ttt-CDT と α -CCDDO の分離に関して検討した結果 10^1\AA のゲルを3本, 10^2 のゲルを1本用いた系についてよい分離が得られた。この条件で2つの混合物の濃度をかえ、各濃度における GPC パターンの面積, 高さの関係を求めた。前図にそれの一例を示す。

図に示した濃度範囲においては、パターンの高さと濃度との間に直線関係がある。また、パターン面積との間にも直線関係があり、両法とも再現性はよい。

GPC カラムの充填剤は一般に上述したゲルが用いられているが、低分子化合物の分離定量に有効と思われるアルミナ, シリカゲルについて、薄層クロマトグラフィーで予備実験を行なった結果、シリカゲルカラムで、溶媒にベンゼン-酢酸エチル (19:1) の混合溶媒で良好な結果が得られたので併せ報告する。

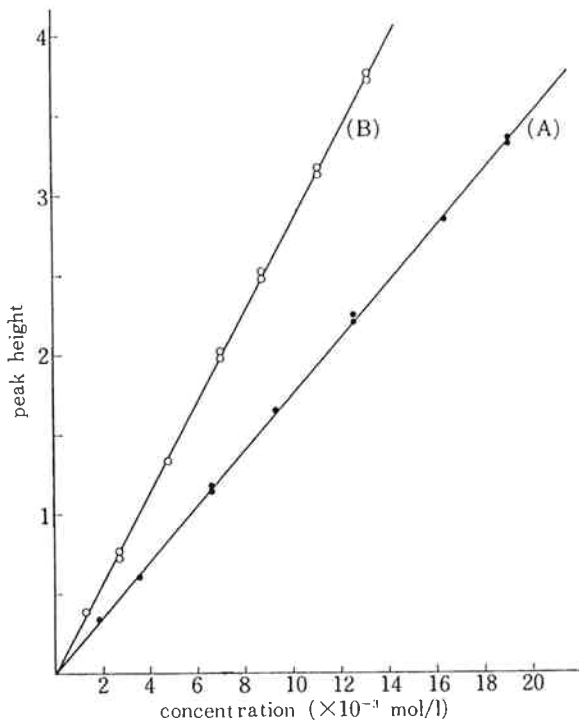


Fig. The calibration curve of ttt-CDT (A) and α -CCDDO (B) in mixture
A : ttt-CDT
B : α -CCDDO

a : Relaxation Spectrum of Ethylene Polymer melts after Cessation of Steady-Shear Flow

b : 小坂 勇次郎*

○藤木 時 男*

俵口 照 海*

c : The 5th International Congress on Rheology

d : 京都市 国際会議場

e : 昭和43年10月9日

f : Rheological properties of molten polymer are significantly governed by the formation and breakage of weakly joined network chains due to entanglements of molecules. Entanglements may also be affected by both external and internal factors, such as temperature, rate of shear and structure.

In this study, relaxation spectra for both branched and linear polyethylene melts was obtained from the stress relaxation data after cessation of a steady viscous flow, and the behavior in their terminal zone was investigated in comparison with a phenomenological theory of concentrated polymer solution presented by Yamamoto et. al.

The relationship between \log and $\log H(\tau, \dot{\gamma})$ is described by a near straight line and their slope

generally increases with the rate of shear. In a lower shear rate region in the order of 10^{-3} sec^{-1} , however, it is thought that the rate of change of slope becomes small and within the limitation of zero shear rate the slope of $H(\tau, \dot{\gamma})$ coincides with that of $H(\tau)$.

Temperature dependence of $H(\tau, \dot{\gamma})$ for branched polyethylene is larger than that for linear polyethylene.

The maximum relaxation time for branched polyethylene having 13100\AA in weight average chain length is smaller than that for linear polyethylene having 9800\AA within the limitation of constant shear rate notwithstanding average molecular weight of branched polyethylene used is higher than that of linear polyethylene.

The theory indicates that the ratio of the relaxation time spectrum after cessation of steady high shear flow to low shear flow decreases with increase of relaxation time, and that in the terminal zone of the relaxation it approaches a constant value. The results of this study support this theoretical hypothesis.

*日本ポリケミカル(株)

a : 水銀のパウダー化防止について

b : ○高德宗忠

c : 西部地区電解ソーダ技術懇話会

d : 山陽パルプ社 岩国工場

e : 昭和43年10月25日

f : 電解工場で陰極として使用される水銀は工程中で種々の不純物により汚染される。流動陰極として使用不可能なものは系外に出され、蒸留等の再生処理が行なわれている。

水銀パウダーとは、電解槽の水銀循環系統で生ずる粉末状、非流動性の水銀を呼んだもので、系中の水洗部分の水配管内で蓄積し、パイプの閉塞の原因ともなっている。配管等の洗浄により水と共に流出してしまえば回収は不可能である。このパウダー状の水銀は水洗いはもちろん、塩酸で洗浄しても完全には元の水銀には戻らない。現場ではなるべく逸散しないように回収し、蒸留により再生しているが、水銀原単位の面でも問題となる。

このパウダー状水銀について生成原因、および防止法を知るために実験を行なった。

ビーカーテストとして、きれいな水銀に種々の不純物

を高濃度で加え、強い攪拌を行なった。その結果 Mg^{++} の共存により特異的にパウダー状の水銀が生成した。

この結果を確認し、さらに防止法を知るため工程実験として、水銀洗浄用の水に純水、軟水、地下水および現在使用している地下水と純水の混合水を用いて電槽の操業を続けたところ、用水の全硬度とほぼ比例した量のパウダー状の水銀が生成した。また純水、軟水で生成するものは、他の場合と異なり水銀の粒径も大きく、簡単な処理で元の水銀に戻るものであった。

以上より、パウダー状の水銀は、水銀循環系内で機械的な衝撃を受ける際、表面に $\text{Mg}(\text{OH})_2$ が吸着され、微細化がはげしく進行し、水銀微粒間の結合力を失い、さらに蓄積することが種々の不純物で汚染され、水配管内等に蓄積することが判明した。これを防止するためには水銀洗浄用水として脱 Mg を行なった水、すなわち軟水を用いることが考えられる。

a : オキシ法による V.C.M. の合成

b : ○井本利一郎

c : 燃料協会合成原料部会、有機合成化学協会(共催)

d : 東京都 日本化学会講堂

e : 昭和43年10月29日

f : 塩化ビニールモノマー (V.C.M.) の工業的製造としては、当初のカーバイドアセチレン-HCl 法の古典的製造法から、近年にいたり、純石油化学方式ともいべき、混合ガス化方式、あるいはオキシクロソネーション方式へと変遷してきた。

オキシ法 V.C.M. 製造プロセスは次の3つの工程から成立っている。

a). Cl_2 とエチレンから E.D.C. の製造工程

b). E.D.C. を熱分解して V.C.M. と HCl を製造する工程

c). b) 工程での HCl を $\text{O}_2(\text{Air})$ とエチレンを用いて E.D.C. を製造する工程

大量にある副生 HCl が良質のものであれば、a) 工程は必ずしも必要ではなく、b), c) の工程だけでも V.C.M. の製造が可能であることはいうまでもない。

当日は a), b), c) の3工程のそれぞれ概要について説明した。

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 : 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4報)

マレイン酸水溶液中の Fe-Cr-Ni 合金について

b : 崎 山 和 孝

林 茂太郎

c : “防食技術”, 17, (1), P.15 (1968)

a : Flow Properties of Molten Ethylene-Vinyl
Acetate Copolymer and Melt Eracture

b : 小 坂 勇次郎*

植 村 勝*

藤 木 時 男*

c : *J. Appl. Polymer Sci.*, 12 (2), P. 267 (1968)

*日本ポリケミカル㈱

a : 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における Fe-Cr, Fe-Ni および Fe-Cr-Ni 合金の耐食性に及ぼす Mo 添加の影響—

b : 崎 山 和 孝

林 茂太郎

c : “防食技術”, 17, (4), P.163 (1968)

a : Determination of Degree Crystallinity of Poly-
chloroprene by Differential Thermal Analysis

b : 高 木 利 治

松 木 忠 司

川 崎 信 弘

c : *Report on Progress in Polymer Physics in Japan*, XI, P. 245 (1968)