

付

社 外 研 究 発 表

— 昭 和 49 年 度 —

1. 講 演 の 部

一連番号：標 題

a：発表者名

(○印は演壇発表者)

b：発表主催会名

c：発表場所

d：発表年月日

e：講演要旨

岩 枝 俊 直

松 下 駿

b：液体クロマトグラフ研究会

c：京都市 京都大学

d：昭和49年2月22日

e：有機過酸化物は、合成樹脂製造における重合開始剤、合成ゴム等の架橋剤として広く使用され、また、空気酸化反応における反応中間体としても広く存在する。一般に過酸化物の分析法は、理想的な条件下で、ヨウ化物を還元剤とするヨード滴定法が簡便であるが、過酸化物の構造によって、反応性に差があり一般法としては、種々の困難さを持っている。また、その他の溶剤、不純物等については情報が得られず、逆に妨害物質なる場合も多いという欠点がある。一方、ヨード滴定法で、還元困難なもの、および、精度正確さに問題のあるような過酸化物で、熱に対して安定なものについてはガスクロマトグラフィーが採用されている。しかし、この方法においても熱分解物質の生成は避けられない問題である。液体クロマトグラフィーは、これらの方法に較べ、カラム系は低温であり、かつ不純物の影響および分解物質の生成を考慮せず、直接定量が可能である。本報では、高分解能ゲル TSK-GEL100 シリーズを用い、簡便かつ迅速な分析法を検討した結果を報告した。

1：高速液体クロマトグラフィーについて

a：○橋 本 勉

b：山口機器分析研究会

c：山口県商工指導センター

d：昭和49年1月21日

e：高速液体クロマトグラフィーに関する概論的説明を約2時間講演した。出席者は山口大学・文理学部、農学部、教育学部の研究員と学生、県公害衛生関係の担当者山口・宇部地区の企業の研究者などであった。講演内容を以下に記す。

1) 液体クロマトグラフィーの歴史。

液体クロマトグラフィーの定義、日本における現状。

液体クロマトグラフィーがガスクロマトグラフィーに比べて汎用

分析装置としての発展が遅れた理由

2) 液体クロマトグラフィーの高速化の条件

分離を支配する因子

3) 装置の構成

ハードおよび担体

4) 分離法の設定

5) 応用例

3：ポーラスポリマーによるダンシルアミノ酸の分離

a：○中 村 亘 志

山 辺 武 郎 (東大生研)

高 井 信 治 (東大生研)

b：日本化学会第31回秋季年会

c：東北大学

d：昭和49年10月2日

e：アミノ酸のダンシル誘導体は蛍光法による検出が可能であり非常に感度が高いので微量のアミノ酸の分析にひろく利用されている。従来ダンシルアミノ酸の分析は薄層クロマトにより行なわれていたが定量性に問題が

2：有機過酸化物の高速液体クロマトグラフィー

a：○渡 辺 秀 夫

あった。そこで我々は TSKGEL-LS 140 を担体とし、*n*-ヘキサンを主成分とする移動相を使用してダンシルアミノ酸の分離を試みた。移動相の第2成分として、エタノール、メタノール等8種類の溶媒を使用して予備実験した結果、*n*-ヘキサン-エタノール系が最も良い分離を示したので、*n*-ヘキサン-エタノール系で全成分の分離を試みた。試料は極性の低い順に溶出し、溶出挙動は順相クロマトの挙動に一致する。*n*-ヘキサン/エタノール：95/5, 92.5/7.5, 90/10, 80/20の移動相をステップワイズ法により交換することによって Pro, Leu, Ile 等16成分を分離することができた。各成分の分離は溶媒を交換する時間で異なり、交換が遅いとピークがひろがって分離せず、早過ぎるとピークが重なって分離が不完全になり、溶媒を交換する時間に最適条件があることがわかった。今回の実験では、Try, Arg, Gln の分離はできなかったが、大部分のダンシルアミノ酸はLS-140により分離できることがわかった。

4：高分子化合物中のマイクロおよびセミマイクロオーダーのイオウの定量

a：○松下 駿
中村 敬三
高田 尚美
生重 哲男
大西 英世
佐藤 孝

b：日本化学会第30回春季年会

c：大阪府 近畿大学本部

d：昭和49年4月1日

e：高分子化合物中には、主成分あるいは添加剤として、マクロからマイクロオーダーのイオウ化合物を配合している場合がある。従来演者らは高分子化合物中の微量イオウの定量法として試料をクロム(VI)-強リン酸とスズ(II)-強リン酸を用いて硫化水素を発生させて、メチレンブルー生成反応を利用した吸光度法を採用していた。この方法は試料分解が極めて容易に行なえるが、分解装置が筒型の容器であるため試料の導入、分解剤の消費量、器具の消耗および操作の簡便、迅速性などに難点があった。本法は以上の点を改良するために、分解装置を種々試作し、反応条件の最適化を行なった。

なお、セミマイクロオーダーのイオウの検出法は、メチレンブルー法より感度が低いニトリロ三酢酸法(NTA法)の適用を検討して短時間で定量できることを見出した。

試作分解炉は、二重管より成っており、内部管内に、試料と分解剤の入れてある石英ポートを挿入して外部管に装着するとキャリアーガスによって発生した硫化水素は、追い出され吸収びんに導かれる。反応条件の検討には、無水硫酸ナトリウムを一定量採って行なった。その結果、反応温度380°C、キャリアーガス流量、60cc/min 反応時間 6min で最大かつ一定量の値が得られた。

検出方法は、マイクロオーダーの場合はメチレンブルー法で、セミマイクロオーダーの場合はNTA法で検討した。演者らは鉄(III)/NTAキレート溶液を亜硫酸ナトリウム共存下で硫化水素を吸き込めば、緑色のキレート化合物(鉄/NTA/イオウ)が生成する事を見出し、本法への適用を試みた。その結果、鉄(IV)/NTA(鉄：0.22%) 2.5 ml に加えて、20% 亜硫酸ナトリウム溶液 20 ml を吸収液とすればイオウとして1000~100 ppm の濃度範囲で検量線が作成できた。所要時間は反応開始後 4 min 頃から発色し始め 6 min で完了する。吸光度は625mmで測定した。

特長は、装置の試作によって操作の簡便、迅速性が著しく増したことと、マイクロとセミマイクロオーダーのイオウの定量を別々の検出方法によって行うところにある。

5：クロロプレンを含有する新型ゴム

a：○井上 則男
大鶴 雅昭
宮川 俊男

b：日本ゴム協会

第41回研究発表講演会

c：福岡市 日立ホール

d：昭和49年5月23日

e：クロロプレンを一方の単量体とする交互共重合ゴムを容易に合成できるようになったので、その特性および実用性の一端を発表してご参考に供する。

本共重合ゴムの合成法には有機金属-バナジウム化合物系触媒による方法と有機金属-光照射の系による方法と大別して2通りあるが、前者はゴム中にバナジウムが残存して劣化を助長する傾向があるので、本実験においてはすべて後者の方法によって共重合ゴムを合成し、これを試料として各種特性の測定に供した。

本共重合ゴムはその主鎖に種々のアルキルエステル残基を有するアクリレート、またはメタクリレートを任意の比率に挿入することが可能なので、共単量体としてのビニル化合物の種類、および重合分子中の単量体単位組成を随時調節することによって共重合ゴムのガラス転移

点を広範囲に調整できるとともに、多くの高分子物質にたいする広範な相溶性に対応させることができる。

とくにPVCにたいして良好な相溶性を有することは他のゴムにはあまり見られない特性であり、PVCの耐衝撃性向上剤、またはPVCの接着剤としての用途に適している。またアリルメタクリレートを含むものはイオウ加硫が可能となったので、ポリブタジエンなどの2重結合含有ゴムにブレンドして共加硫を行うことによって、その加硫ゴム強度を低下させることなく、その加工性・耐候性・耐熱老化性および難燃性を改良できることが判明した。

6 : PH method によるクロロプレンゴムの脱塩酸反応の研究

a : 井 本 博
天 野 秀 昭
○佐 藤 昌 利

b : 日本ゴム協会 第41回通常総会

c : 福岡市 日立ホール

d : 昭和49年5月23日

e : クロロプレンゴム (CR) の高温における脱塩酸反応を PH method により検討した。PH method から求めた脱塩酸反応の誘導時間は、J I S K-6723の方法とかなり良い一致を示した。CRの誘導時間は、155°C付近で変曲点をとり、低温側では、イオウ変性CRの時間は短かく、脱塩酸しやすい結果を得た。脱塩酸反応速度の活性化エネルギーは約 24 Kcal/mole で、加硫における 23 Kcal/mole とほぼ一致し、脱塩酸反応と加硫反応とは本質的に同一であることが PH method から推定される。素練りによりCRの脱塩酸誘導時間、反応速度は変化せず、ゴム分子が小さく切断されても脱塩酸反応には何ら影響を与えないことがわかった。受酸剤 (MgO) の効果は、2-3 PHRまでは添加量とともに誘導時間は長くなるが、それ以上では一定を示した。

7 : CR~EPDMブレンド系の高次構造と力学物性

a : ○山 泉 義 則
川 崎 信 弘

b : 日本ゴム協会 第41回通常総会

c : 福岡市 日立ホール

d : 昭和49年5月23日~5月24日

e : 引張り破断時の伸びがほぼ同じであるCRとEP

DMとをブレンドした系について、電子顕微鏡により構造を観察し、引張破断時の強度がブレンド比により変化する様子を簡単な力学モデルを用いて説明した。動的粘弾性測定装置 VIBRON によりブレンド物の貯蔵弾性率 E' 、損失弾性率 E'' の測定を行ない動的粘弾性温度分散挙動からブレンド物は分子状混合はしていないと考えられた。電子顕微鏡の結果からCRの分率が大きい場合EPDM相がCR相中に球状に分散している。逆にEPDMの分率が大きい場合はCR相がEPDM相中に球状分散していることが確認された。分率が50%に近い領域ではCR相とEPDM相が格子状にからみ合っている構造を裏づける写真が得られた。CRとEPDM相の界面における接着を仮定して簡単な力学モデルを用いて計算を行なった結果、EPDMが多い領域を除いてかなりその引張り破断時の伸びを説明することができた。また計算の過程においてブレンド物での破断時の伸びが全てEPDM相の破断時の伸びに支配されているだろうということが考えられた。

8 : 高温濃厚苛性ソーダ溶液中における各種金属材料の腐食について

a : ○崎 山 和 孝

b : 西日本腐食防食研究会

c : 新南陽市 東曹福祉会館

d : 昭和49年5月24日

e : ステンレス鋼を主体とした各種金属材料の高温濃厚苛性ソーダ溶液中における腐食挙動について報告する。分極曲線によるとFeは活性領域では FeO_2^{2-} イオンとして溶出する。不働態化後さらに電位を上げると FeO_2^- イオン、続いて FeO_4^{2-} イオンとして溶解する。 $+0.5V$ 付近の高電位では FeO_4^{2-} イオンの溶出と酸素発生との二電極反応が同時に起るが、液の温度、濃度に依存してその反応の程度は異なる。

FeにCrを添加すると FeO_2^{2-} イオンの溶出は抑制され140°Cの高温でも24%Cr以上の合金は活性溶解は生じない。しかし-0.2Vの低電位から CrO_4^{2-} イオンとして溶出するのでとくに酸化作用がなくともFe-Cr合金は侵される。Feに加えたNiは分極性を増すので FeO_2^{2-} イオンの溶出は減少する。Niのすぐれた効果は、Feに3%程度、鋳鉄においては5%添加で高酸化状態において FeO_4^{2-} イオンの溶出を阻止することである。Moは3%まではFeに添加しても分極性に影響しない。さらにMo量が多くなると溶解は増加する。8%、12%Ni-Fe合金にMoを加えた場合、3%までは

活性溶解は減少する。Feに加えたCr, NiおよびMoの単独および組合せ添加の影響は以上のとおりである。

浸漬腐食試験は48% NaOH液中において軟鋼, ステンレス鋼, Ni系合金および金属Ti, Zr, Mo, Niなどについて行なった。温度上昇につれて侵食度は対数的に急激な直線的増加である。NiおよびNi合金, 次にNi含有量の多い特殊ステンレス鋼, 続いて一般ステンレス鋼の順に耐食性は低下する。高温濃厚苛性ソーダ液中での種々の試験結果から, 耐食材料としてはNi系合金が適切であるが, 経済性を考えるとFe-Ni(12%以上)合金を基本組成としてCrあるいはMoを加えた合金が有望と思われる。

隔膜苛性ソーダ液中には ClO_3^- イオンまた Cl^- イオンも存在しその影響は無視できない。 ClO_3^- イオンは存在量によって腐食抑制と促進という相反する二つの作用があり注意を要する。

9: 高分子溶液の非線形粘弾性 I. 応力緩和と定常流開始, 停止時の応力の比較

a: 福田三寿

太田伸一(京大化研)

○尾崎邦宏(〃)

倉田道夫(〃)

b: レオロジー学会 第一回年次大会

c: 東京 日本化学会

d: 昭和49年5月27日

e: 円錐-円板形レオメータをもちいて或る時刻に一定ずり速度を与えた後の生長ずり応力, 及び定常状態において瞬間的に定常流を停止した後の減衰ずり応力を測定し, 非線形構成方程式の適用性について検討した。試料は高分子量ポリスチレン($M=1.23 \times 10^6 \sim 7.62 \times 10^6$)のフタル酸ジエチル溶液で濃度は $0.112 \sim 0.329 \text{ g/ml}$ であった。

比較的低分子量低濃度試料については生長ずり応力にいわゆるストレスオーバーシュートが観測されるが, 高分子量高濃度になるにつれてこの現象はみられなくなり応力は単調に増加して一定値に達する。

構成方程式としては, 歪に依存するタイプの方程式の中で最も基本的なS形方程式をもちい, 緩和弾性率の歪依存性のデータから方程式の関数形を決定した。この方程式をもちいて, 各ずり速度に対する生長及び減衰ずり応力を計算し, 実測値と比較した結果, 上記結果を含めて, ほとんど全ての結果を定量的に説明できることがわかった。

10: 高分子溶液の非線形粘弾性 II. 2段階変形後の応力緩和による構成方程式の検討

a: 福田三寿

尾崎邦宏(京大化研)

倉田道夫(〃)

b: レオロジー学会 第一回年次大会

c: 東京 日本化学会

d: 昭和49年5月27日

e: 或る時刻に1段目の一定ずり歪 s_1 を与え, 更に時間 t_1 において2段目の一定ずり歪 s_2 を与えた後のずり応力を測定した。 $s_1 > 0, s_2 > 0$ の場合の順向き2段変形, $s_2 = -s_1 = s > 0$ の場合の逆向き2段変形について, 歪依存形構成方程式の適用性を検討した。試料は $M=3.10 \times 10^6$ 及び 5.52×10^6 のフタル酸ジエチル20%溶液である。

1. 順向き2段変形

S形構成方程式の適用性はかなり広いが, s_1 が s_2 に比べて大きいとき, 時間間隔 t_1 が小さいときには特に短時間域で実験値との不一致がみられた。

2. 逆向き2段変形

sの値が小さいときにはS形構成方程式の適用性は良好であったが, sが大きい場合, また t_1 が小さい場合には, S形方程式を含む既存の構成方程式全てについて満足な結果は得られなかった。そこでsの大きい領域まで実験結果をかなり定量的に説明しうる, S形方程式よりもう少し一般的な歪依存形構成方程式を提出した。

11: 定常流停止後の応力緩和と二, 三の非線形挙動

a: ○藤木時男

六代 稔

b: 日本レオロジー学会 シンポジウム

c: 東京 日本化学会講堂

d: 昭和49年5月27日

e: ずり応力検出機構として Torsion wire 方式を用いた回転粘度計によって定常流停止後の応力緩和を測定するとき Torsion wire の平衡位置からその静止位置への角変位に起因して, 一般には試料の変位も変化する, 用いる Torsion wire によって結果が左右される。

したがって, この種の粘度計を用いて測定された応力緩和から求められたずり速度依存性緩和スペクトルは, 厳密には試料固有のものではない。ここでは定常流停止

後のずれ歪みを一定に保つため、サーボ装置を組み込んだ粘度計を試作し、これを用いて最大緩和時間、緩和スペクトルのずれ速度依存性を検討した。

また、このようにして得られたずれ速度依存性緩和スペクトルを適当なモデルで表わし、これと応力緩和の実験結果をよく説明する田中らの Network モデルを用いて定常粘度、第一法線応力差を計算し、実験と比較、検討した。

12: 耐燃性ゴムの配合技術

a : 〇末 永 忠 行

b : 日本工業技術連盟

c : 東京都 東医健康保険会館

d : 昭和49年 5月29日

e : 要旨、燃えるがゆえに有用な燃料、燃焼が急速であるゆえに有用な爆薬、燃えぬがゆえに有用な耐火物に較べ、難燃材は不燃物質と可燃物質の中間に位し、難燃材の使用された歴史の古さに関係なく、あまり顧みられなかった分野であり、そのため、用語を明確化する試み、試験法を吟味することからはじめた。

つぎに、難燃性を着火性と燃焼性から考察し、基材のかたさが着火性に直接影響し、難燃テストに大きく影響することを明らかにした。また、不燃物で可燃物を希釈してえられる難燃化に関する理論を提案した。

ゴム配合物のような混合物は成分の分解温度が難燃性に強く影響することを明らかにし、さらに酸素指数法と一般燃焼試験法の相関関係を求めた。

ハロゲンと三酸化アンチモンによる相剋作用を考究し塩素化合物に比し、臭素化合物の難燃効果が絶対的に大きいことを酸素指数法により確認した。

また、難燃剤の化学構造とハロゲン含量および難燃効果の関係を明らかにせんとし、共鳴効果による化学結合の安定化が難燃効果を弱めるという見解を提案した。

最後に、ハロゲン系難燃材を使用すると、燃焼時有毒ガスを発生するために、これを忌避すべきであるとする説は論拠が薄弱であることを述べた。

13: フンダフィルターによる塩水の汙過テスト

a : 利 光 極

山 田 満

〇小 川 孝 正

b : 西部地区電解ソーダ技術懇和会

c : 延岡市 旭化成

d : 昭和49年 5月31日

e : 塩水精製工程においてサイクレーターからの上澄塩水中には $Mg(OH)_2$, $CaCO_3$, カーボン等の固形分が混入している。水銀法、隔膜法に限らずこの固形分、特に $Mg(OH)_2$, $CaCO_3$ をある程度まで除去する必要がある。

現在、一般的にこの除去装置としてサンドフィルターが採用されていてプレコート式フィルターは殆んど採用されていないのが現状である。

当工場は I H I (石川島播磨重工) よりフンダフィルター (プレコート式) の貸与を受ける機会を得、上澄塩水の汙過テストを実施した。

フィルター概仕様

汙過面積 0.06 m^2

汙 材 ・サラシ

汙 葉 径 170mm ϕ

フィルター容量 約12 ℓ

汙過助剤 P V C 粉末

- 1) P V C 汙過助剤使用による上澄塩水の汙過は、サンドフィルター入口、出口塩水でプレコート量 4 ~ 10kg / m^2 必要である。
- 2) このフィルターの使用方法としては、サンドフィルター出口塩水を汙過した方が良い。
- 3) P V C の粒度は、本実験で使用したものより少し小さいものが効果が大きいと思われる。

14: 各種無機物への吸着状態におけるスチレンの放射線重合

a : 〇深 野 一 幸

b : 高分子学会第23回年次大会

c : 東京都 農協ビル

サンケイビル

d : 昭和49年 6月 4日

e : シリカゲル、ホワイトカーボン、無水ケイサンゼオライト、活性アルミナ等にて、スチレンモノマーを吸着させ、室温で C_{60} の γ 線照射により放射線重合を行ない重合速度、抽出不能ポリマーの量、抽出ホモポリマーと抽出不能ポリマーの分子量及び分子量分布などの測定を行なった。

モノマーの平衡吸着量は無機物の種類により異なるが比表面積の大きさとは比例しない。吸着重合の重合速度は Bulk 重合の重合速度に較べ非常に速かった。

抽出不能ポリマーの量 (グラフト率) は無機物の種類

により異なる。同じ照射線量で比較した場合、抽出不能ポリマーの量（グラフト率）は無機物の比表面積と比例関係にあることがわかった。また、同じ比表面積であれば SiO_2 のみからなる無機物（シリカゲル、ホワイトカーボン、無水ケイサン）より、構成成分として Al を含有する無機物（ゼオライト、活性アルミナ）の方が抽出不能ポリマーの量が多いことがわかった。

シリカゲル、ホワイトカーボン、無水ケイサンの場合の抽出ホモポリマーと抽出不能ポリマーの粘度法による分子量測定の結果、シリカゲルとホワイトカーボンの場合は抽出ホモポリマーの分子量より抽出不能ポリマーの分子量の方が高いが、無水ケイサンの場合は、抽出不能ポリマーの分子量より抽出ホモポリマーの分子量の方が高かった。これらの結果は、GPCによる分子量分布の測定結果とも一致した。これらのことは、抽出不能ポリマーが無機物の細孔につままっているため抽出されないのでも、架橋などにより分子量が大きすぎて抽出されないのでもなく、無機物と何らかの化学結合をしているために抽出できないと考えざるを得ない。即ち、これらのことは、ポリマーが無機物へグラフトしていることを間接的に証明している。

15: シリカゲルへの吸着状態におけるスチレンの放射線重合—反応温度依存性—

- a: ○深野 一幸
b: 高分子学会第23回年次大会
c: 東京都 農協ビル
サンケイビル
d: 昭和49年6月4日

e: スチレンの場合、無機物への吸着状態の放射線重合により得られる抽出不能ポリマーは、無機物と何らかの化学結合をしているために抽出されないということがわかったが、さらに吸着重合の反応機構を調べるために無機物をシリカゲルにしぼり反応温度依存性等を検討した。

吸着状態の重合速度は、 -78°C でもかなり速く、 10^6 rod/hr の場合、 0°C 以上では重合速度はあまり変わらない。グラフト率は、反応温度の高いほど高くなる傾向がみられた。GPCのチャートにおいて、ホモポリマーとグラフトポリマーは共に二つのピークをもっており、そのピークの大きさの割合は両者で異なる。さらにこのピークの割合は反応温度によっても変化する。即ち、GPCチャートの低分子量側のピークは反応温度が低いほど大きくなり、逆に高分子量側のピークは反応温度が高い

ほど大きくなる。これらのことから、高分子量側のピークはラジカル重合によるポリマーであり、一方低分子量側のピークはイオン重合であることが推定されるが、これらは、 NH_3 （カチオン重合禁止剤）及び、ベンゾキノン（ラジカル重合禁止剤）添加により確かめられた。即ち、 NH_3 添加により低分子量側のピークは減少し、ベンゾキノン添加により高分子量側のピークが減少する。

これらのことから、スチレンのシリカゲルへの吸着状態における放射線重合では、グラフトポリマー及びホモポリマーの生成において、ラジカル重合とイオン重合が競存して起こっていることがわかった。

16: 水溶性高分子のGPC測定

- a: ○加藤 芳男
古川 幸一
橋本 勉
b: 高分子学会第23回年次大会
c: 東京都 農協ビル
d: 昭和49年6月6日
e: 水系の高速GPC用の担体として開発した、グリコール系の半硬質ゲルを使って、種々の水溶性高分子の測定を行なった。でんぷん、デキストラン、ポリエチレンオキシド、ポリアクリルアミド、蛋白質などの、分子サイズによる分離が可能であった。デキストラン標準物質については分子量分布、平均分子量を求め、文献にみられる結果と比較したところよく一致していた。

17: 高分解能分取型GPCによる高分子の分別

- a: 橋本 勉
○加藤 芳男
山本 学
b: 高分子学会第23回年次大会
c: 東京都 農協ビル
d: 昭和49年6月6日
e: 粒子径約 10μ のポリスチレンゲルを充填した内径21mm、長さ61cmのカラム8本を使った分取型GPCにより、高分子の分別を試みた。試料として、市販の標準ポリスチレンNBS 706を使ったところ、一回の試料注入量が0.13gの時には、分子量の広い範囲にわたって \bar{M}_w/\bar{M}_n が1.02程度の分別区分が得られた。また、試料注入量と分別精度の関係を検討したところ、多量の試

料を分別したい場合には、溶液濃度は低くして溶液注入量を多くすればよいことがわかった。

18: ポリメタアクリロニトリルの $^{13}\text{C-NMR}$ スペクトル

a: ○小山 憲治
中条 利一郎 (東京工業大学)
井上 義夫 (")

b: 高分子学会第23回年次大会

c: 東京都 農協ビル

d: 昭和49年6月6日

e: 1) ラジカル重合およびアニオン重合したポリメタクリロニトリル (PMAN) の $^{13}\text{C-NMR}$ を測定しスペクトルの帰属を試みるとともに PMAN の微細構造と重合機構を検討した。

2) 重合体試料としてアゾビスイソブチロニトリルを触媒とし 80°C でラジカル重合したものと (PMAN-A) ジエチルマグネシウムを触媒としアニオン重合したもの (PMAN-B) の2種類を用いた。

3) 2種の試料のメチル基の ^{13}C -シグナルは明確なトライアド分裂を示した。PMAN を PMMA に誘導しその α -メチルプロトンのトライアドタクチシティに基づいて低磁場よりアイソタクト (mm), ヘテロタクト (mr), シンジオタクト (rr) の各トライアド構造に帰属した。ヘテロタクトおよびシンジオタクトの両ピークはさらにペンタッド構造に起因する2本および3本の分裂が観測された。PMAN-A の立体規則性重合機構はベルヌーイ統計に従う $[4(\text{mm})(\text{rr})/(\text{mr})^2=0.96]$ と見なせるので PMAN-A のペンタッドピークの帰属はベルヌーイ統計からの計算値と実測値の比較により行った。PMAN-B は $4(\text{mm})(\text{rr})/(\text{mr})^2=3.01$ で重合機構はベルヌーイ統計に従わない、PMAN-B の重合機構をペンタッドピークの帰属と関係づけて検討した。その結果ステレオブレンドモデルによく従うことがわかった。

19: バラス効果と回復可能歪みとの関係

a: ○大野 省太郎
川崎 信弘

b: 高分子学会第23回年次大会

c: 東京都 サンケイビル

d: 昭和49年6月7日

e: 高分子熔融物を円管を通して押し出すと、押し出された高分子の径は円管の径よりもかなり大きい、という現象が見られる。この現象をバラス効果と呼び、高分子の加工性を論ずるに欠くことのできぬ一因子とされている。従来からバラス効果は流動中の高分子熔融物の歪みが、円管から押し出された時に回復する、と言われていたが実際には確かめられていない。演者らは、高分子の弾性を測定する装置を試作し、この弾性とバラス効果とを比較したところ、分子量や分子量分布によらず、弾性がバラス効果を支配することを見出した。

20: 高分子量ポリスチレンの非線形粘弾性、歪依存性緩和弾性率に対する分子量の影響

a: ○福田 三寿
太田 伸一 (京大化研)
尾崎 邦宏 (")
倉田 道夫 (")

b: 高分子学会第23回年次大会

c: 東京都 サンケイビル

d: 昭和49年6月7日

e: 円錐—円板形応力緩和装置をもちいて、或る時刻に瞬間的に一定ずり歪 s を与えた後のずり応力 $\sigma(t, s)$ を測定し、 σ/s で定義した緩和弾性率 $G(t, s)$ の歪依存性に対する分子量の影響を調べた。試料は高分子量ポリスチレン ($M=1.23 \times 10^6 \sim 7.62 \times 10^6$) のフタル酸ジエチル20%溶液であり、与えた歪 s の範囲は 0.111~26 shear units であった。

結果を以下にまとめる。

1. $s \rightarrow 0$ の極限における $G(t, s)$ から得られる線形の緩和スペクトル $H(\tau)$ の形は分子量に無関係に一定であり、緩和時間 τ 軸に沿って移動すると全てのスペクトルは互に重なる。その時の移動量は M の3.5乗に比例する。
2. 最長緩和時間 τ_1 は全ての試料について歪 s の値に依存しないが、対応する緩和強度 $G_1(s)$ の s 依存性には顕著な分子量依存性がみられる。
3. $M=5 \times 10^6$ 以上の試料の $G(t, s)$ 曲線には短時間域において急激な減少がみられ、短時間域に高分子量試料特有の強い緩和機構が存在することが示された。

21: ポリイオンコンプレックス水溶液の粘度挙動

a: ○新原 英雄

藤 木 時 男

佐 古 秀 典

b : 日本接着協会 第12回接着研究発表会

c : 大阪府 大阪科学技術センター

d : 昭和49年6月20日

e : 近年, ポリイオンコンプレックス (以下P I Cと略す。)は, 新しいポリマー素材として注目されるようになり, 多くの研究をみるに到っている。我々はP I C水溶液の粘弾性的性質が, 非電解質ポリマー溶液のそれと著しく異なることを知った。ここでは, ポリカチオンとしてポリエチレンイミン (以下P E Iと略す。), ポリアニオンとしてポリアクリル酸 (以下P A Aと略す。)を用い, 同心二重円筒型粘度計, および, コーン・プレート型粘度計を用いて, P I C水溶液の粘弾性的性質を調べた。

結果を要約すると次のとおりである。

- (1) P E I, P A A単一成分のみからなる水溶液の粘度は広いずり速度の範囲 ($3 \times 10^{-2} \sim 10^1 \text{ sec}^{-1}$) にわたりニュートン粘性を示しているが, P I C水溶液では著しい非ニュートン性を示し, その程度はP E I/P A Aの混合比が小さいほど著しい。
- (2) P E I, P A Aの単一成分のみからなる20%水溶液のゼロ粘度は, それぞれ2.4, 37.4ポイズであるが, P E I/P A A=5 (固型分重量比) のP I C水溶液のゼロ粘度は1300ポイズと著しく高く, これはP E Iの添加によりP A Aの解離がおこり分子鎖が広がること, および, P I C形成によるものと考えられる。
- (3) P I C水溶液の非定常流動粘弾性現象には特異性がみられる。すなわち, P I C水溶液をずりの場におくと, まずずり応力が増大し, ついで低下し, 再度増大し一定のずり応力に達する。この挙動は, 定性的には, 次のように考えると理解出来る。まず, P I Cの比較的結合の弱い部分が破壊し, ついで細分されたP I Cが変形 (ずり速度により決まる。) するためと考えられる。

22 : 化学プラントにおけるプロセス制御と安全管理

a : ○長 屋 健 一

b : 高圧ガス保安協会

c : 広島市公会堂第一会議室

d : 昭和49年8月23日

e : 講演者は, 東京大学工学部, 大島栄次氏で, 当社からは, パネルディスカッションに参加した。

参集した人々は, 中国, 四国地方の石油精製, 石油化

学関係の高圧ガス作業主任者, 約100名であった。講演は, 主として, 安全管理用としてのプロセス制御用計算機の役割についてであった。安全運転に対するグラフィック・ディスプレイの有用性が強調され, さらに, 技術者のためのシミュレーター, 訓練用プラントの利用等も安全運転のために考えなければならない点として指摘された。

当社からは, パネルディスカッションの場で, 運転員計装訓練プラントの利用状況を紹介した。

当社の運転員計装訓練プラントは, 昭和43年に利用を開始して以来, 約1200名が実習した。

ここでは, 主として, 新入社員等に蒸溜塔を使って, プラントの計装運転の基本を実習させている。若年運転員層, 現場スタッフ等は, ここで自由な計装運転を行なうことが出来て, 高い満足度を示している。安全運転に関しては, 停電, 空気源停止等を実習させたりしている事を紹介した。

23 : ポーラスポリマーによるアミノ酸の液体クロマトグラフィー

a : 中 村 亘 志

高 井 信 治 (東大生産技術研究所)

山 辺 武 郎 (東大生産技術研究所)

b : 日本化学会第31回秋季年会 (含連合討論会) 化学関係学協会連合協議会研究発表会

c : 仙台市 東北工業大学

d : 昭和49年10月2日

e : No. 3と同じ

24 : 'H-NMR におけるポリクロロブレンの溶媒効果

a : ○岡 田 忠 司

橋 本 勉

b : 日本化学会第31回秋季年会

c : 仙台市 東北工業大学

d : 昭和49年10月2日

e : 高分解能 'H-NMR によるポリクロロブレンのマイクロ構造の研究は, 従来, CS_2 を溶媒に用いて行われてきたが, ベンゼン, 重ベンゼン等の芳香族化合物を溶媒に用いた場合, 化学シフト, line-shape が異なることがわかった。溶媒に重ベンゼンを使用した場合, メチレン分裂ピークの帰属が行われた。さらに, この帰属されたピークの面積強度比と, CS_2 を溶媒に使用して得ら

れた“head-to-head”, “head-to-tail”, “tail-to-tail” の値を用い一次マルコフ過程から計算した値と比較検討した。

25: キトサン-銅錯体によるビニルモノマーの重合

a: ○大 鶴 雅 昭 (阪大派遣生)

b: 日本化学会第31回秋季年会

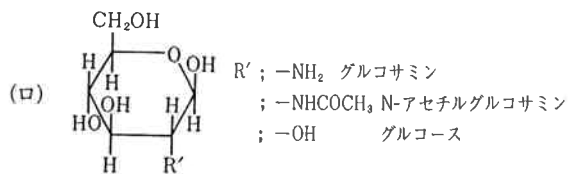
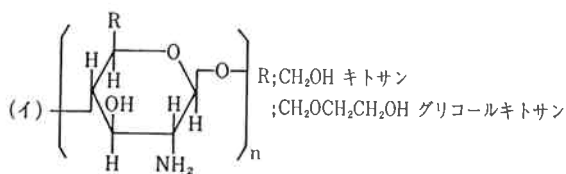
化学関係学協会連合協議会

研究発表合同大会

c: 仙台市 東北工業大学

d: 昭和49年10月2日

e: 生化学における金属酵素の触媒活性に注目した金属錯体を用いるビニルモノマーの重合の研究が、これまで大阪大竹本研究室を中心に行なわれている¹⁾。たとえばポリビニルアミン-銅錯体などの高分子金属錯体を用いて高分子効果や開始機構が検討されている。本研究では、これらに関連して、カニヤエビの外殻に多量に存在する天然高分子のキチンから誘導される(イ)のようなキトサンあるいはグリコールキトサンを配位子として用いこれと銅錯体とからなる高分子金属錯体とによるビニルモノマーの重合を行ない、さらに比較のためにキトサンの構成単位のグルコサミン(ロ)を用いた低分子金属錯体による重合の検討も行なった。以下に結果と考察を述べる。



の結果は異なっており、中性付近では前者の活性が高いのにたいして、高 pH 領域においては後者の活性が急増した。特に前者では pH 7.5 付近に極大値がみられ顕著な高分子効果が認められた。またモノマーとして ANを用いると異なった傾向を示しモノマーの選択性があった。

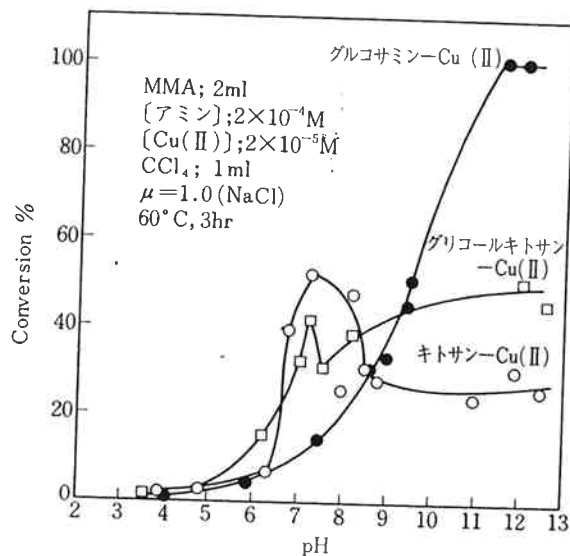
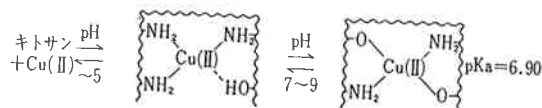
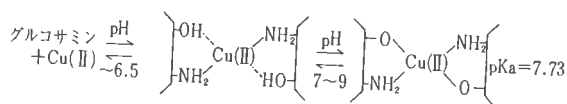


図1 MMA の 重 合

次に pH の変化による錯体形成と重合活性との関連を知るために、錯体の pH 滴定と可視スペクトルとの測定結果から錯体の推定を行なったところ次式のようになった。



高分子金属錯体、低分子金属錯体をそれぞれ用いて、水中、CCl₄ 存在下、種々の pH において行なった MMA の重合結果を図1に示した。高分子と低分子金属錯体

重合活性は錯体の形成により生じ、また活性の大小は錯体の PKa の影響、言い換えればフリーの NH₂ の影響が強いことが示唆される。高分子金属錯体による MMA の重合においてみられた極大活性は、錯体の構造の変化する領域に対応しており、これらの変化の過程で生成する適度の不安定な中間錯体に帰因するものと思われる。

また低分子金属錯体では、特に高 pH 領域において還元性末端基が重合活性に影響することが明らかとなった。

1) Y. Inaki, K. Kimura, K. Takemoto: Makromol. Chem., 171 19 (1973)
Y. Inaki, K. Kimura, K. Takemoto: Makromol. Chem., 175 83 (1974)
Y. Inaki, K. Kimura, K. Takemoto: Makromol. Chem., 175 95 (1974)

26: 高分子溶液の非ニュートン粘度高分子量における特異性

- a: 福田 三 寿
太田 伸 一 (京大化研)
金 鳳 植 (")
尾 崎 邦 宏 (")
倉 田 道 夫 (")

b: 第22回レオロジー討論会

c: 宮城県 東北工大

d: 昭和49年10月3日

e: 種々の分子量, 濃度を有するポリスチレンのフタル酸ジエチル溶液 ($M = 7.1 \times 10^5 \sim 7.62 \times 10^6$, $C = 0.112 \sim 0.329$ g/ml) について 定常流粘度 $\eta(\kappa)$ に対する ずり速度 κ 依存性を調べた。次式

$$\eta(\kappa)/\eta^0 = f(\kappa\tau_1^0) \quad \dots\dots(1)$$

によって, 非ニュートン粘度は $\kappa\tau_1^0$ の普遍関数になることが多くの高分子濃厚系について報告されている。ここで η^0 は $\kappa \rightarrow 0$ における $\eta(\kappa)$ の値, τ_1^0 は線形粘弾性における最長緩和時間である。更に $\eta(\kappa)$ と線形粘弾性関数とを関連づけるものとして次式

$$\eta(\kappa) = |\eta^*(\omega)|_{\omega=\kappa} \quad \dots\dots(2)$$

が古くから知られている。ここで ω は角周波数, $\eta^*(\omega)$ は複素粘度である。

上記一連の試料については(1)及び(2)式の適用性を調べた結果, 比較的低分子量低濃度試料については, (1)または(2)式で整理できるが, 高分子量高濃度試料には適用できないことが明らかになった。更にこの結果は同じ試料に対する緩和弾性率の歪依存性の結果から, S形構成方程式を用いて定量的に説明可能であった。

27: 塩水蒸発水の解凍水利用について

- a: 利 光 極
松 本 隆 吉
井 上 辰 彦
○原 田 俊 雄

b: 第56回西部地区 電解ソーダ技術懇話会

c: 新南陽市 東洋曹達

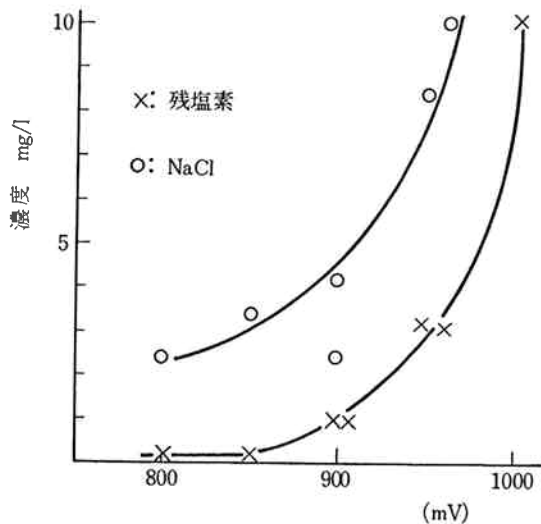
d: 昭和49年10月4日

e: 水銀電解工場では水銀を含んだ排水, 水銀に汚染される可能性のある排水に対して排水クロード化を実施する事になった。当電解工場では塩水量と塩水温度を

管理する目的で真空蒸発器を設置しているがこの蒸発水を回収して解凍水として利用するために主として次のような改造を行った。

1. 蒸発器入口の pH を 8.5~9.5 に管理するために中和タンクを設置した。
2. 蒸発器の負荷を変動させないために蒸発器に入る塩水量, 温度を一定にした。
3. 塩水の飛沫除去はサイクロンだけでは充分でないためデミスターを取りつけた。
4. 凝縮器はスパイラル型の熱交換器を設置して冷却排水と凝縮水が混じる事のないようにした。
5. 凝縮水中の塩素をチェックするため酸化電位計を取りつけて設定値以下は解凍水に利用し, 設定値以上は排水処理工程で循環させる事とした。

なお凝縮水中の酸化電位と残塩素, 塩濃度の関係は図のようになり設定値を850 mV とした。



28: 高分子量ポリスチレン溶液の非線形粘弾性

- a: 福田 三 寿
○尾 崎 邦 宏 (京大化研)
倉 田 道 夫 (")

b: 第23回高分子討論会

c: 東京 東工大

d: 昭和49年10月13日

e: 高分子量ポリスチレン ($M = 7.1 \times 10^5 \sim 7.62 \times 10^6$) のフタル酸ジエチル濃厚溶液 ($C = 0.112 \sim 0.329$ g/ml) について測定した種々の非線形粘弾性関数 (緩和弾性率, 定常流開始・停止後の応力生長・応力減衰関数, 定常流粘度) について統一的な解釈を試みた。

緩和弾性率の歪依存性は試料のM, Cの値によって,