- Isotopes*, **16**, 655 (1965).
- 2) E. N. Gilbert, V. A. Pronin : *Izv. Sib. Otd. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. Nauk*, **2**, No. 4, 168 (1969); *Anal. Abstr.*, **18**, 3934 (1970).
 - 3) C. Ballaux, R. Dams, J. Hoste : *Anal. Chim. Acta*, **47**, 397 (1969).
 - 4) F. Girardi, E. Sabbioni : *J. Radioanal. Chem.*, **1**, 169 (1968).
 - 5) E. D. Bird, J. F. Emery, S. B. Lupica, W. S. Lyon : ORAU-107, 245-248 (1968).
 - 6) T. E. Gills, W. F. Marlow, B. A. Thompson : *Anal. Chem.*, **42**, 1831 (1970).
 - 7) H. R. Ralston, E. S. Sato : *ibid.*, **43**, 129 (1971).
 - 8) D. J. Mahler, A. F. Scott, J. R. Walsh, G. Haynie : *J. Nucl. Med.*, **11**, 739 (1970).
 - 9) H. Kaiser : *Z. Anal. Chem.*, **209**, 1 (1965).

☆

Determination of sodium in high-purity zinc and selenium by neutron activation. Hiroyuki YOSHIDA* and Chushiro YONEZAWA**(*Present Address, Japan NUS Co., Ltd., 2-2-1, Ote-machi, Chiyoda-ku, Tokyo; **Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki)

A method is described for the determination of traces of sodium in high-purity zinc and selenium by neutron activation. The sample and portions of standard solution were irradiated in JRR-2 for 20 min at a thermal neutron flux of about 7×10^{13} n/cm²·sec. The samples irradiated were cooled for about 2 hours. The zinc sample was etched with 5 N sulfuric acid and then dissolved in concentrated hydrochloric acid. The selenium sample was etched with aqua regia, dissolved in concentrated nitric acid, and converted to concentrated hydrochloric acid solution. The sample solution was poured into a hydrated antimony pentoxide (HAP) column (5 φ × 30 mm) which was previously conditioned with concentrated hydrochloric acid. The column was washed with concentrated hydrochloric acid. Sodium-24 was adsorbed on HAP but zinc and selenium were not. The column was transferred to a polyethylene vial and its γ -activity was measured with a 3 × 3 inch NaI(Tl) detector and 400 channel pulse-height analyzer. The 2.754 MeV γ -ray photopeak of ²⁴Na was used for the determination. The standard solutions were treated in the same way as the samples. Nuclides produced from zinc and selenium did not interfere with the determination of sodium.

The proposed method was successfully applied to three NBS standard samples. A detection limit of this method was 10⁻³ ppm Na in zinc and selenium.

(Received Dec. 6, 1972)

水素化ポリ塩化ビニルの熱分解

ガスクロマトグラフィー

奥本 忠興*, 武内 次夫**

(1972 年 12 月 6 日受理)

1 緒 言

ポリ塩化ビニルの塩素原子を水素化してその構造を求める研究はいくつかの報告¹⁾²⁾ がなされており、そのほとんどは IR を利用している。Cotman¹⁾ はポリ塩化ビニルを 97% 水素化した生成物の赤外吸収スペクトルをとるとポリエチレンのスペクトルとまったく同じであることを報告している。Batzer ら²⁾ は水素化ポリ塩化ビニルの無塩素の生成物の軟化点は 118°C であり、高圧法ポリエチレンとチーグラ法ポリエチレンの中間に位置することを報告している。

本研究ではポリ塩化ビニルを水素化した生成物について熱分解ガスクロマトグラフィーによるパイログラムから得られた特徴的な生成物と相対生成率から水素化過程の考察を行なった。また水素化ポリ塩化ビニルはエチレン-塩化ビニル共重合体とみなしうることからランダムとブロック性の共重合体との比較により水素化ポリ塩化ビニルの構造も検討した。

2 実 験

2.1 試 料

本研究に用いた水素化ポリ塩化ビニルは Batzer ら²⁾ の報告と同じ方法により市販されているポリ塩化ビニル(ゼオン 103 EP) を無水のテトラヒドロフランに完全に溶解させ、ふんい気を窒素ガスで置換し、水素化リチウムアルミニウムを添加して 70°C に加熱しながらき混ぜて合成した。さまざまな程度に水素化したポリ塩化ビニルを Table I に示す。また水素化ポリ塩化ビニルの構造を検討するために用いた塩化ビニル含量の多いエチレン-塩化ビニル共重合体は懸濁重合により合成し、それらの組成を Table II に示す。

水素化ポリ塩化ビニルの水素化度は塩素含有量から塩化ビニルの単位あたりに置換された水素原子数で示し、次式により求めた。

* 名古屋ゴム(株)技術部：愛知県西春日井郡春日村落合

** 名古屋大学工学部合成化学科：愛知県名古屋市中種区不老町

$$\text{水素化度 (DH)} = \frac{3545 - 62.50 \text{ Cl wt\%}}{3545 - 34.44 \text{ Cl wt\%}}$$

2・2 熱分解およびガスクロマトグラフィーの条件

試料の熱分解およびガスクロマトグラフは著者ら³⁾がこれまで用いたと同じ加熱炉型の KP-1 (日立製) およびダブルフレームイオン化検出器のついたガスクロマトグラフ F6-D 型 (日立製) を用いた。

分離カラムは内径 3 mm, 長さ 1 m のステンレススチール製である。カラムの充てん剤には PEG 6000 を 10 wt% 含浸したダイアソリッド L (80~100 メッシュ) を用い、カラム温度は 18°C/分の速度で 50°C から 210°C まで昇温させた。

3 結果と考察

原料のポリ塩化ビニルおよびさまざまな程度に水素化したポリ塩化ビニルの熱分解温度 590°C におけるパイログラムを Fig. 1 に示す。エチレン-塩化ビニル共重合体については水素化ポリ塩化ビニルのパイログラムとほとんど一致したピークが現われることから共重合体のパイログラムは省略した。このパイログラムからポリ塩化

ビニルからはベンゼン、トルエンおよびスチレンのような芳香族炭化水素と低級炭化水素を生成していることがわかる。これらの芳香族炭化水素はポリ塩化ビニルの熱分解の際、ポリマーの脱塩酸-還元反応によって生成したものであり⁴⁾、塩化ビニル単位の 3 量体に相当するものである。一方、水素化度の増加とともにパイログラム上のこれらの芳香族炭化水素の生成は減少している。この減少の傾向は水素化度が増加するにつれ塩化ビニル単位の連続した構造が減少していることを示している。

定量的に塩化ビニルの連鎖から芳香族炭化水素を生成するには熱分解温度は低いほうが好ましいが、水素化ポリマーは熱安定性のよいエチレン構造をとることから熱分解温度は 590°C で行なった。

水素化ポリ塩化ビニルおよびエチレン-塩化ビニル共重合体の熱分解生成物の生成率を Table I, II に示した。Table I, II の全芳香族炭化水素はベンゼン、トルエンおよびスチレンの生成率の総和を示しており、これらの芳香族炭化水素はポリマー中の塩化ビニルの 3 量体に対応していることから、以下の構造の考察にはこの収率を用いて論じた。

Fig. 1 Pyrograms of polyvinylchloride (a) and hydrogenated polyvinylchloride (b; DH=0.340)

① Low hydrocarbons; ② Benzene; ③ Toluene; ④ Styrene

Table I Relative yields of degradation products of HPVC

Sample	Chlorine content† (wt%)	Degree of hydrogenation (DH)	Yield of low hydrocarbons (wt%)	Yield of aromatics (wt%)
PVC	56.8	0.000	37.8	62.2
HPVC-1	55.8	0.039	48.1	51.9
-2	55.5	0.050	49.8	50.2
-3	52.0	0.172	65.9	34.1
-4	50.2	0.227	70.0	30.0
-5	49.2	0.257	69.9	30.1
-6	46.2	0.340	76.5	23.5

† Determined by chemical method

Table II Relative yields of degradation products of ethylene-vinylchloride copolymers

Sample	Chlorine content† (wt%)	Degree of hydrogenation (DH)	Yields of low hydrocarbons (wt%)	Yields of aromatics (wt%)
1	55.1 (Random)	0.041	59.4	40.6
2	53.5 (Random)	0.118	64.5	35.5
3	50.0 (Block)	0.232	61.7	38.3
4	48.3 (Block)	0.280	63.9	36.1

† Determined by chemical method.

水素化ポリ塩化ビニルの芳香族炭化水素の生成は水素化の増加とは逆に減少するのに対して、水素化ポリ塩化ビニルと同じ構造を持つとみられるエチレン-塩化ビニル共重合体では塩化ビニル含量の多い (水素化度の小さ

いのに対応)ランダム共重合体と塩化ビニル含量の少ない(水素化度の大きいものに対応)ブロック性の共重合体からの芳香族炭化水素の生成は36~40%にあって差があまり認められない。これはブロック性大な共重合体は塩化ビニルの構造の3量体の数が多いからであろう。

水素化ポリ塩化ビニルとエチレン-塩化ビニル共重合体との差をわかりやすくするため Table I, II の相対生成率からポリマーの水素化度(エチレン含有モル)と芳香族炭化水素の生成率との関係を Fig. 2 に示した。水素化ポリ塩化ビニルの水素化度の増加とともに芳香族炭化水素の生成率は単調に減少している。一方、ブロック性およびランダム性の共重合体は曲線の上下の両側に位置している。これは水素化ポリ塩化ビニルをエチレンと塩化ビニルの共重合体とみなし、実際のランダム性大

な共重合体とブロック性大な共重合体との芳香族炭化水素の相対生成率から比較するとランダムの水素化による水素化ポリ塩化ビニルにおいてもある程度のブロック性を持つことが推察される。これは水素化される時、部分的には置換された水素原子の隣の塩化ビニル構造単位の塩素原子がさらに水素と置換されるためと考えられる。

文 献

- 1) J. D. Colman : *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 2790 (1955).
- 2) H. Batzer, A. Nisch : *Makromol. Chem.*, **22**, 131 (1957).
- 3) 奥本忠興, 武内次夫 : 本誌, **21**, 388 (1972).
- 4) S. Tsuge, T. Okumoto, T. Takeuchi : *Makromol. Chem.*, **123**, 123 (1969).

☆

Pyrolysis-gas chromatography of hydrogenated polyvinylchloride. Tadaoki OKUMOTO* and Tsugio TAKEUCHI** (*Nagoya Rubber Co., Ltd., Ochiai, Haruhi-mura, Nishikasugai-gun, Aichi; **Department of synthetic Chemistry, Faculty of Engineering, Nagoya University, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya-shi, Aichi)

The hydrogenation mechanisms and the structures of hydrogenated polyvinylchloride (HPVC) were studied by pyrolysis-gas chromatography.

Hydrogenated polyvinylchloride were formed with lithium aluminum hydride in boiling tetrahydrofuran solution. Raw polyvinylchloride (PVC) yielded aromatic hydrocarbons such as benzene, toluene and styrene at the pyrolysis temperature of 590°C. These characteristic products were formed by dehydrochlorination reaction followed by cyclization from the triad of vinylchloride units on decomposition.

The yields of aromatic products from HPVC were decreased monotonously with the rise of degree of hydrogenation (DH). It was suggested that the triad of vinylchloride unit in HPVC were decreased with the rise of DH. By comparison with the yield of aromatic hydrocarbon from HPVC and random and block copolymers, it was considered that random hydrogenation of HPVC partially contains the block structures.

(Received Dec. 6, 1972)

Fig. 2 Relationships between the degree of hydrogenation (DH) and the relative yield of the aromatic hydrocarbons

▲ Random copolymer; △ Block copolymer; ● HPVC