遷移金属触媒重合

オレフィン重合用 Ti 系高活性触媒の進歩

柏 典夫

Norio Kashiwa, 三井石油化学工業 総合研究所

1. はじめに

わが国では Ti, Cr などの遷移金属化合物を触媒として、現在、年間 150 万 t を越える大量のポリエチレン、ポリプロピレンが製造されるに至っている。しかし、近年の石油ショックによって引き起こされた原油価格の高騰は、原料、エネルギー事情をまさに一変させ、ポリオレフィン製造工業における省資源、省エネルギー化達成を必要不可欠なものとした。この難問題解決の切札と考えられたのが高活性触媒であり、内外各企業ともこの触媒の開発合戦を行ってきたのが実情である。触媒研究の進展にともない、低圧重合法で高圧法ポリエチレンの領域をカバーする LLDPE (線状低密度ポリエチレン) の登場や、従来触媒系に比べ 100 倍以上の重合活性でプロピレンの立体規則性重合を行なう触媒の開発などが次々と実現している。これらの成功に刺激されてか最近では、オレフィン重合に関する国際シンポジウムも相次いで開催され、多くの研究成果が発表されている。本稿では、高活性触媒のうちとくに現在注目を集めている Ti 系高活性触媒に焦点を合わせ、その歴史、考え方などについて、直接この研究に取り組んできた者の目を通して紹介することとしたい。

2. エチレン重合用高活性触媒

2-1. 触媒開発進展の経緯

従来法においては、チーグラー法ポリエチレンは、一般に固体の $TiCl_3$ と有機 Al 化合物からなる触媒で製造されてきたが、この系でのポリエチレン収量はたかだか数百 g/mmol-Ti と低水準にあった。このため、生成ポリマー中に多量の触媒成分が残存し、これを除去する工程 (第 1 図) を必要とした。触媒活性を

飛躍的に向上させ、ポリマー中の残存触媒量を除去 unnecessary 程度にまで減らすことができればプロセスの大幅な簡略化が達成できる、これが高活性触媒開発の最も大きな狙いであった。

固体の $TiCl_3$ では、Ti 原子のうち実際に活性種となるものは使用総 Ti 原子の 0.1% 以下¹⁾ にすぎない。これは $TiCl_3$ 固体表面のごく一部の Ti 原子のみが活性種形成にあずかり、固体内部の Ti 原子はまったく触媒として働いていないためであると考えられた。そこで、Ti 原子の活性種形成効率を高めることが考えられ、まず、 $TiCl_3$ を微細粒子状に担体上に展開し、Ti 原子をより有効に活性種とする試みが行なわれた。

British Pet. Chem. 社²⁾や、Sun. Oil 社³⁾などの無機担体上への $TiCl_3$ 沈着法がこれであるが、その効果は小さかった。

ついで、表面に OH 基をもつシリカなどの化合物と $TiCl_4$ を反応させ、固体表面に Ti 化合物を固定する方法⁴⁾ が試みられた。

この発想法から、1963 年、ソルベール社⁵⁾は、 $Mg(OH)Cl$ を担体として用い、はじめて高活性触媒を開発した。この系統で、ごく最近、亜鉛化合物で処理したシリカ-アルミナと $TiCl_4$ との反応で得た触媒⁶⁾ で、20 kg-PE/g-Ti-atm の活性が得られたという報告がある。

1968 年になって、著者らの三井石油化学⁷⁾は $MgCl_2$ を担体として用いて重合活性を飛躍的に向上させることに成功し、これ以後、 $MgCl_2$ が高活性触媒の担体の主流となるに至っている。 $MgCl_2$ 担体はこの化合物が $TiCl_3$ と類似の結晶構造を持つことを利用し、 $TiCl_3$ 内部を $MgCl_2$ で置き換えてしまおうとする“偽 $TiCl_3$ ”の発想から生まれた。この場合、通常の高結晶性 $MgCl_2$ をそのまま用いて、これを $TiCl_4$ と反応

柏 典夫 三井石油化学工業(株) 総合研究所 (740 山口県玖珂郡和木町扇洲) チーグラー重合研究室 長
昭和 39 年大阪大学工学部応用化学科卒、41 年同大学院修士課程修了。同年三井石油化学入社、以来研究所に勤務。一貫してオレフィン重合用高活性触媒の研究に従事。＜趣味＞スポーツ観戦

させても TiCl_4 の担持は起こらず目的の触媒は得られない。三井石油化学の方法は、高結晶性の MgCl_2 をアルコール、エステルなどの電子供与体 (ED) で処理し配位化合物とすることで、いったん、 MgCl_2 の結晶を壊し、ついで TiCl_4 を反応させてこれらの ED を MgCl_2 から引き抜くことにより MgCl_2 マトリックスの再編成を起こさせ、この過程でマトリックス中に TiCl_4 をとりこませる方法⁹⁾である。

この触媒は 200 m²/g 以上の非常に大きな比表面積を持ち、重合活性は 100 kg-PE/g-Ti 程度に向上した。また、担体を含めた触媒あたりのポリマー収量も高く、所期の目的である触媒除去工程の省略が可能な段階に至った。

その後、モンテジソン社、三井石油化学は相次いで MgCl_2 と TiCl_4 や TiCl_3 とを共粉碎することによっても同様の高活性触媒が得られることを見いだした^{9), 10)}。

さらに、これ以降、 $\text{Mg}(\text{OR})_2$, RMgX , R_2Mg など様々な Mg 化合物¹¹⁾ が高活性触媒の出発原料として有効であることが続々と知られるようになったが、いずれの場合も、最終触媒では MgCl_2 が形成されこれに Ti 化合物が担持されていると考えることができる。

近年、特許出願される高活性触媒の多くは、 MgCl_2 を主成分とする担体を用いたものであり、現在では MgCl_2 担持触媒が主流をなすものといって差支えないであろう。第1表に各種触媒の比較を示した。

2-2. MgCl_2 担持型高活性触媒

2-2-1. 触媒の構造

触媒の構造などについては、各企業の機密となっているため、特許以外の公表される情報はきわめて少な

----- 高活性触媒 (斜線部不要となる)
 ———— 従来プロセス
 第1図 ポリオレフィン製造プロセス (スラリー法)

*1 電子供与体

第1表 各種のエチレン重合用触媒⁹⁾

触 媒 系	活 性 (kg-PE/g-Ti)
$\text{TiCl}_4 \cdot \text{AlPr}_3$	0.6
$[\text{TiCl}_4 + \text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3 \rightarrow \text{固体}] \cdot \text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$	2
$[\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl} + \text{TiCl}_4 \rightarrow \text{固体}] \cdot \text{Al}(i\text{-Bu})_3$	23
$[\text{Mg}(\text{OEt})_2 + \text{TiCl}_4(\text{OPr})_2 \rightarrow \text{固体}] \cdot \text{AlEt}_3$	42
$[\text{MgCl}_2 \cdot n\text{CH}_3\text{OH} + \text{TiCl}_4 \rightarrow \text{固体}] \cdot \text{Al}(i\text{-Bu})_3$	120
$[\text{MgCl}_2 + \text{TiCl}_4, \text{粉碎物}] \cdot \text{Al}(i\text{-Bu})_3$	120

第2表 原料 MgCl_2 と触媒の比表面積⁹⁾

	比表面積 (m ² /g)
原料 MgCl_2	0.75
Cat A	292
Cat B	92

Cat A: $\text{MgCl}_2 + 2 \text{BuOH} + \text{excess TiCl}_4$
 Cat B: $\text{MgCl}_2 + 0.12 \text{TiCl}_4$, 25 hr milled

い。著者⁹⁾が、前記の MgCl_2 と電子供与体とで配位化合物を形成させ、これを TiCl_4 と反応させた触媒、および MgCl_2 と TiCl_4 とを共粉碎して得た触媒について調べた結果、Ti 化合物を担持した MgCl_2 (触媒) では、いずれも出発物質の MgCl_2 に比べ、著しく比表面積が増大しており(第2表)、X線回折では非常にブロードになったピークを示すことから、 MgCl_2 は極度に微細粒子化されていることがわかった(第2図)。著者は触媒の構造として、 MgCl_2 マトリックス中の空座を Ti, Cl が埋める形で、 TiCl_4 がとりこまれた第3図のようなモデルを提案した。 TiCl_4 をとりこむことで MgCl_2 マトリックスの成長が阻害され、

(A) 原料 MgCl_2
 (B) $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2$ 共粉碎触媒
 (第2表、の Cat B)

第2図 原料 MgCl_2 と触媒の X 線回折図⁹⁾

第3図 MgCl_2 担持型触媒の構造モデル⁹⁾

MgCl_2 の微細粒子化、表面積の増大化が達成されているものと考えている。このように、 TiCl_4 がうまく MgCl_2 マトリックス中にとりこまれる理由としては、前述の結晶構造の類似性や両金属イオン半径の値の近似性 (Mg^{2+} 0.65 Å, Ti^{4+} 0.68 Å) をあげたい。この構造が、われわれが、当初意図した偽 TiCl_3 であり、 TiCl_3 と類似の結晶構造を持つ MgCl_2 マトリックスの端子部に Ti 原子が配置され、極めて有効に重合活性種形成にあずかることができると考えている。なお、Giannini¹²⁾ も同様の構造を提案している。

2-2-2. 高活性発現の原因

前述のように、 MgCl_2 担持型高活性触媒の開発は、Ti 種の高分散化による活性種形成率の向上、“活性種濃度の増大”を狙って進められてきたのであるが、高活性発現の理由として、この他にも、担体 MgCl_2 そのものの作用による“重合速度定数の増大”を考慮する必要があると考えられる。これらの点を明らかにすべく幾つかの研究がすでになされている。

Zakharov ら¹³⁾ は、 C^{14}O トレーサー法を用い、 MgCl_2 担持型触媒の高活性化の原因は活性種濃度の増大によるとしている(第3表)。一方、Baulin ら¹⁴⁾ は、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OT}$ 法での結果として、担体が MgO ではあるが、活性種濃度、重合速度定数双方ともに増大したためとしている。いずれにしても、少なくとも (C^*) に関しては、 TiCl_3 に比べ2ケタ近い増大が達成されているようであり、高活性触媒開発当初のアイデア、(C^*)の増大が高活性化の第一理由となっていると見たい。

第3表 TiCl_3 系触媒と MgCl_2 担持型高活性触媒の C^* と k_p (エチレン重合)¹⁵⁾

触 媒	活性種濃度 C^* (%)	生長速度定数 k_p ($l/mol \cdot sec$)
$\delta\text{-TiCl}_3 \cdot 0.3 \text{ AlCl}_3$	0.10	12,000
$\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2$	36.00	10,000

3. プロピレン重合用高活性触媒

3-1. 触媒開発進展の経緯

プロピレン重合用触媒には、重合活性の他に立体規則性という重要な性能が要求される。これまで、工業的には TiCl_3 をベースとする Ti 触媒と有機 Al ハライドからなる触媒が用いられてきたが、生成ポリマーには多量の触媒成分とともに、不要なアタクチックポリマーがかなり含まれているため、両者を除去する工程を含む複雑なプロセスが余儀なくされてきた。これを一挙に解決するためには、活性、立体規則性という通常相反する二つの性能を同時に飛躍的に向上せしめた触媒の開発が必要とされた。研究の方向は二つに大別され、一つはこれまでの TiCl_3 の改良であり、他の一つはエチレン重合で見いだされた MgCl_2 担持型 Ti 触媒の性能拡張である。前者はソルベ社によって、後者は三井石油化学・モンテジソン社によって飛躍が成しとげられたが、とくに後者はその性能向上効果が大きく、すでに企業化が達成されて省資・省エネの実効が報告されるなど期待を集めている。

3-2. 高活性高立体規則性触媒

3-2-1. TiCl_3 系触媒

従来触媒の TiCl_3 では、プロピレン重合活性が TiCl_3 の比表面積に比例すること¹⁵⁾が報告され、以後、比表面積の大きな TiCl_3 を合成する試みがなされた。三井石油化学¹⁶⁾ は、 $\text{TiCl}_3 \cdot 1/3 \text{ AlCl}_3$ 組成からなる TiCl_3 をアニソールなどのエーテル化合物で処理して固体中から AlCl_3 を引き抜き、多孔質で比表面積の大きな TiCl_3 とする方法を見いだした。ついで、1972年、ソルベ社¹⁷⁾ は、 AlCl_3 を含む β 型 TiCl_3 をイソアミルエーテル処理し、さらに TiCl_4 で処理して紫色の δ 型 TiCl_3 とする方法を見いだした。この触媒は、従来の TiCl_3 に比べ活性が数倍も高いうえに、立体規

第4表 各社のプロピレン重合用触媒の性能

触 媒 系	活 性		II (%)
	(g PP/g cat · hr · atm)	(g PP/mmol Ti · hr · atm)	
$\text{TiCl}_3\text{-Et}_2\text{AlCl}$	20	約 4	90 ¹⁸⁾
Solvay 触媒	150	約 30	95 ¹⁹⁾
三菱化成	200		97 ¹⁹⁾
三井石油化学・モンテ社初期触媒	300~1,000	約 1,000	92~94
三井石油化学・モンテ社改良触媒	1,000~1,500	1,000~3,000	98

則性も大幅に向上した優れた性能を有している（第4表）。

Nielsen¹⁸⁾ は、この触媒の構造について詳細な考察を行なっている。TiCl₃・1/3 AlCl₃ のイソアミルエーテル処理では、AlCl₃ が固体より抽出除去され、第4図に示したように、空配位座を持った Ti 種が増える。ただし、この処理によって、微量のイソアミルエーテルが、TiCl₃ 中に残留してしまう。次の TiCl₄ 処理では、二つの効果があり、一つは、前述の微量のイソアミルエーテルが、TiCl₄ 中に溶出除去されることであり、他の一つは、TiCl₃ マトリックス端子部への新たな TiCl₄ のとりこみが生じることである。また、TiCl₃ マトリックス中に、第5図に示す3種の Ti サイトのモデルを考え、活性種となるのは二つの空配位座を有するⅡ型サイトであるとし（Ⅰ、Ⅲ型は、Et₂AlCl の吸着で空配位座がなくなり不活性）、ソルベータ触媒では、イソアミルエーテル処理、TiCl₄ 処理で前述のような構造変化が起こり、Ⅱ型サイトが増える機構について提案している。立体規則性向上の理由についてはふれられていない。

最近、三菱化成¹⁹⁾も、多孔質 TiCl₃ の開発に成功し、活性、立体規則性ともきわめて高い触媒であるとの報告がなされている。

以上のように、TiCl₃ においては多孔質化、比表面積増大化により性能の大きな飛躍が達成されたが、TiCl₃ 固体粒子をそのまま触媒として使用する以上、Ti 原子の活性種形成効率向上には限界があると考えられ、後述の MgCl₂ 担持型触媒に比べてくに Ti 原子あたりの活性で大幅に劣ることは否めない（第4表）。

3-2-2. MgCl₂ 担持型 Ti 触媒

前述のように、三井石油化学では、1968年に「偽 TiCl₃」構造をイメージとした MgCl₂ 担持触媒を見いだした。この触媒は MgCl₂ と電子供与体との配位化合物を TiCl₄ と反応させて得られるが、電子供与

第5表 TiCl₃ 系触媒と MgCl₂ 担持型高活性触媒の C^* と k_p (プロピレン重合)

触 媒	活性種濃度 C^* (%)	生長速度定数 k_p (l/mol·sec)	文献
δ -TiCl ₃ ・0.3 AlCl ₃	0.58	90	13)
〃	0.53	18	31)
TiCl ₄ /MgCl ₂	4.0	800	13)
TiCl ₄ /EB/MgCl ₂	1.8	1,000	13)
〃	<2.3	>440	32)

体の種類や量、TiCl₄ との処理条件を適当に選ぶことにより、MgCl₂ に TiCl₄ と電子供与体とを同時にとりこんだ触媒を得ることができる。TiCl₃ によるプロピレンの立体規則性重合は、活性種 Ti 原子まわりの Cl による立体規制によって起こる²⁰⁾ と考えられている。MgCl₂ に単に TiCl₄ を担持した触媒は、プロピレン重合において、活性はきわめて高いものの立体規則性は低い^{8), 21)}。しかし、この触媒においても、活性種 Ti 原子のまわりに適度の立体障害を持つ電子供与体を配置すれば、モノマーの配位方向が規制され、高い立体規則性が得られるものと考えられる。三井石油化学は、このアイデア、前述の触媒合成技術を出発とし、その頃同じ思想で電子供与体の種類について広く研究を行っていたモンテジソン社と共同で研究を進め、1975年世界に先がけて画期的な高活性、高立体規則性を有する電子供与体含有 MgCl₂ 担持型 Ti 触媒を開発、相ついで両社で企業化が行なわれた。三井石油化学-モンテジソン社共同出願の特許²²⁾が公開されて以来、特許記載の代表的触媒を題材とした研究が発表されるようになった。MgCl₂ と安息香酸エチル (EB) との共粉碎物を TiCl₄ 処理して、MgCl₂ に TiCl₄、EB を担持した固体触媒 (MgCl₂/TiCl₄/EB) とトリアルキル Al、電子供与体を組み合わせた系が典型例としてとりあげられ、固体触媒の構造、立体規則性向上剤としての EB などの電子供与体の作用機構、

高活性化達成の理由づけなどに焦点があてられている。

触媒構造については、X線や赤外分析を用いた解析がなされ、 TiCl_4 はエチレン重合用触媒と同様に、微細粒子化した MgCl_2 マトリックス中に固定されており、EB は MgCl_2 と、またはさらに TiCl_4 と結合していると考えられている^{21), 22)}。高活性をもたらす理由としては、第5表にまとめたように、従来の TiCl_4 系に比べ活性種濃度が大幅に増大したこと、かつ、重合速度定数も増大したことによる相乗効果と考えることができる。立体規則性向上剤である電子供与体の作用機構に関しては、様々な提案がなされている。

著者ら²³⁾は、 $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4\text{—Et}_3\text{Al}$ 系に EB を添加するプロピレン重合を行ない、EB の添加によって、アタクチックポリマーの絶対生成量が著しく減少すること、アイソタクチックポリマーの絶対生成量は反対に増加すること、しかもアイソタクチックポリマーの GPC 曲線には、EB 不添加系ポリマーに認められるピークの他に新たに高分子量側にピークが現われ、このピークが EB 添加量の増加とともに増大していくことを見いだした。このことから、EB はアタクチック活性種を強力に被毒すること、および、アイソタクチック活性種に関与し、ポリマー生成量を増大させ、かつ、生成ポリマーの分子量を高める働きをしているものと判断し、EB はアイソ、アタ両活性種に作用していると提案した。

Goodall ら²⁴⁾は、 MgCl_2 と EB との共粉砕物の IR による解析を行ない、EB は粉砕された MgCl_2 と結合して、粒子の再凝集を防ぐこと、 MgCl_2 と EB との結合状態は三種類あること、共粉砕物と TiCl_4 との反応では、 TiCl_4 は一部の EB と置き換わって MgCl_2 に担持され、触媒中には一種以上の活性種が形成されることが考えられることを提案した。

慶伊ら²⁵⁾は、 $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4/\text{EB—Et}_3\text{Al}/\text{EB}$ 系において、速度論的研究を行ない、EB は Et_3Al と錯体を形成することで有効な Et_3Al の濃度を下げる作用、およびアタクチック活性種へ選択的に吸着する作用を行なうことで触媒の立体規制能を高めていると報告している。

Langer ら²⁶⁾は、 $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4/\text{EB—Et}_3\text{Al}$ 系に種々のアミン化合物を添加した際の活性、II の変化を調べ、これが、アミン化合物の Taft steric value で整理できるとしている。すなわち、適度な立体障害を持つアミンを添加した場合、活性の低下を最小限に抑えて II を高めることができ、その原因は、適度な立体障害を持つアミンは Et_3Al との相互作用が小さく、 Et_3Al の反応性を阻害することなく、アタクチック活

性種のみを選択的に吸着被毒するためであるとしている。

以上の例のように、最近、とくに三井石油化学・モンテジソン型触媒の解析研究が活発化しつつあり、近い将来をその全容が明らかにされるものと期待される。 MgCl_2 担持型触媒の最近の性能向上は、さらに著しいものがあり、三井石油化学・モンテジソン社の触媒は、活性、立体規則性ともきわめて優れたものとなっており、その性能は、所期の目的であった触媒除去、アタクチックポリマー除去の工程省略を余裕をもって可能とするレベルに達している(第4表)。また三井石油化学・モンテジソン両社からライセンスを受けたエルパソ社(米)は、両社触媒を同社プロセスに適用することにより、スチーム 85%、電力 15%、プラント建設費 30% の削減が可能となったと発表している。

4. 今後の展開

高活性触媒研究の進展はめざましく、土肥²⁷⁾の指摘するように触媒活性は年々指数関数的に向上してきた。エチレン重合用触媒では、活性はすでに満足すべきレベルに到達したものと考えられ、今後は高活性を保持しつつ、生成ポリマーの分子量分布、スウェル比などの製品品質にかかわる因子の制御を可能とする方向に研究の主力が向けられるだろう。また MgCl_2 担持触媒が LLDPE 製造用触媒としても有用とされる²⁷⁾ことから、コモノマーとの共重合性向上、共重合体の組成分布制御なども重要な研究アイテムとなるであろう。

プロピレン重合用触媒では、さらなる立体規則性の向上の他に、ランダム、ブロックなどの共重合体の品質向上が目標となろう。

プロセス面からは、省資・省エネの究極としての気相重合ノンベレタイズプロセスが指向され、これを可能とする粒径、粒形の制御された触媒が、活性、立体規則性の向上とともに要求されよう。

以上のように、高活性触媒に要求される性能向上はより高度なものになりつつあるが、直接研究に取り組む者の一人として、前述のような課題解決も目前にあるとの実感を持っている。

なお、今回はふれなかったが、エチレン重合では、 $\text{Cr}^{20)$ 、 $\text{Zr}^{29)$ 、など Ti 金属以外の金属を触媒とする非常に優れた高活性触媒が見いだされていることを付記しておく。

文 献

- 1) 例えば、H. W. Coover ら: *J. Polym. Sci., A-1*, 4, 2583 (1966)

- 2) BP 841822 (1955)
- 3) USP 3153634 (1956)
- 4) 特公昭 44-25353
- 5) 特公昭 43-13050
- 6) A. Muñoz-Escalona ら: *Eur. Polym. J.*, **17**, 367 (1981)
- 7) 特公昭 46-34092; USP 3642746
- 8) N. Kashiwa: *Polym. J.*, **12**, 603 (1980); the 5th Int. Symp. on Cationic and Other Ionic Polymerizations, Kyoto (1980)
- 9) BP 1292853, 1286867
- 10) BP 1314258
- 11) 特公昭, 46-1060, 特公昭 47-1768, 特開昭 47-1060, 特開昭 51-54889, 特公昭 47-1372, 特公昭 51-11672, 特公昭 50-19308, 特公昭 51-154 など
- 12) U. Giannini: *Makromol. Chem. Suppl.*, 216 (1981)
- 13) V. A. Zakharov ら: "IUPAC Int. Symp. on Macromolecules (Florence)", preprints vol 2, Variations and Addenda (1980) p. 3
- 14) S. S. Ivanchev, A. A. Baulin ら: *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **18**, 2045 (1980)
- 15) 慶伊富長ら: 旭硝子工業技術奨励会 研究報告, **12**, 155 (1966)
- 16) 特公昭 49-1947, 49-48637
- 17) 特開昭 47-34478
- 18) R. P. Nielsen: MMI Int Symp. on Transition Metal Catalysed Polymerization, Midland, U. S. A. 発表 (1981.8)
- 19) 山口和夫: 高分子, **30**, 199 (1981)
- 20) P. Cossee: *Trans. Faraday Soc.*, **58**, 1226 (1962)
- 21) 吉武順一, 柏 典夫: 高分子学会予稿集, **30**, 1000 (1981)
- 22) 特開昭 53-108088
- 23) S. Kvisle, Rytter ら: 13) に同じ, Vol. 2, p. 32
- 24) Goodall: 18) に同じ
- 25) 慶伊富長: 18) に同じ
- 26) Langer: 18) に同じ
- 27) 土肥義治: 表面, **19** [8] 450 (1981)
- 28) 特開昭 47-42591, 51-111887
- 29) Kaminsky: 13) に同じ Vol. 2, p. 59
- 30) 竹多 明: 触媒, **18** [2] 43 (1976)
- 31) Schnecko: Int. Macromol. Symp. 1969 (Budapest)
- 32) T. Keii ら: *Makromol. Chem.*, **180**, 2235 (1979)

法線応力測定装置

RGM-151-S 形

【営業品目】

HIGH SHEAR RHEOMETER, LOW SHEAR VISCOMETER-DN 形, L 形粘度計・摩擦計数計 NRF 形, 粘弾性測定装置各種, レオロジー機器設計・試作

【仕様】

回転数 (プログラム可能)	$1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^2$ rpm
トルク	$1 \times 10^1 \sim 5 \times 10^4$ gr·f·cm
ノーマルフォース	$1 \times 10^1 \sim 1 \times 10^4$ gr·f
振動数	回転数の 1/60 HZ
使用温度	室温～300°C
オプション	データ処理装置 レコーダー

日本レオロジー機器株式会社

千葉県船橋市本町2-22-15

〒273 0474-(31)-1401