フィンの生成が説明できない。トリエチルアルミニウムが活性中心になる反応と、コバルトコンプレックスとトリエチルアルミニウムとから形成される活性中心による水素移動反応との両者を考えなければならないが、直鎖および側鎖オレフィンの同量生成を明確に説明することはむずかしい。

分子量の測定および生成物構造の決定手段として質量分析法を多く用いたが、低エネルギー衝撃による方法は低分子フラグメントへの分裂を抑制できるため、混合オリゴマーの分子量分布が一見して明らかであり有効な知見を与える。

コバルトコンプレックスと同様、ニッケルコンプレックスを用いた反応においてもエチレンオリゴマーが生成し、赤外吸収スペ

クトルで末端ビニリデンの存在が明らかであった。ニッケルアセチルアセトナートあるいはニッケルトリ(カルボニル)トリフェニルホスフィンコンプレックスと、エチルアルミニウムセスキクロリドからなる触媒によって 0~40°C の低温でエチレンの二および三量体がえられる⁵⁾が、1,2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタンを配位したニッケルコンプレックスは、低温ではほとんど反応をおこさないが、150~200°C になるとよくエチレンを吸収する。アルミニウム化合物がトリエチルアルミニウムの場合二〜六量体が生成し、ジエチルアルミニウムクロリドは活性が低く、エチルアルミニウムジクロリドでは、溶媒に用いた芳香族炭化水素の核のアルキル化がおこった。

粘度拡散法による平均分子量^{*1,*2}

(昭和 41 年 11 月 26 日 受理)

石 田 真 一 郎^{*3}

熱硬化性樹脂の生成反応を分子量の立場から検討するには、粘度拡散法が有効な手段であることは、これまでしばしば報告したところであるが、試料が一般に分子量的に均一でないため、ある種の平均拡散係数を用いることになり、したがって得られる分子量もそれにつれて平均の意味が異なることになる。

本報ではまず拡散実験から比較的簡単に得られる平均拡散係数の意義を解明し、それから導かれる分子量の平均の意味と大小関係について、酸性触媒フェノール樹脂の分別実験試料を例に検討した。その結果を要約すれば、

$$M_n \leq M_{VD_m} \leq M_{VD_A} \leq M_V \leq M_W$$

となる。粘度拡散法による分子量に VD なる添字を付した。また D_m は拡散曲線の二次モーメントより、 D_A は面積より求めた拡散係数を意味する。

1 緒 言

フェノール系や尿素系のような熱硬化性樹脂の生成反応の研究では、溶媒が比較的限られているが、粘度拡散法によって分子量の立場から攻究することができる。その利点についてはこれまでしばしば報告¹⁾してきたところであるが、試料は一般に分子量的に不均一であり、また不均一試料をそのまま実験に供して分子量の分布状態についての知見を得ることも、この方法の有利な点の一つと考えられるので、本報では不均一な試料から比較的簡単に得られる平均拡散係数の意義について述べ、それから導かれる各種の分子量について、その平均の意味と相互の関係について吟味し、フェノール樹脂の実験例について数値的に検討した。

2 平均 拡 散 係 数

拡散距離 x を横軸に、濃度勾配 y を縦軸として得られる、いわゆる拡散曲線から比較的容易に得られる平均拡散係数として、ここではつぎの3つをあげる。

(i) モーメント法による平均拡散係数 D_m

*1 この報文を「熱硬化性樹脂の生成反応に関する研究(第3報)」とする。

*2 前報(第2報), 石田真一郎, 工化, 70, 203 (1967)。

*3 Shinichiro ISHIDA 金沢大学工学部工業化学科: 金沢市小立野。

1) 石田, 日化, 87, 221 (1966); 石田, 工化, 70, 203 (1967) など。

$$D_m = \frac{m_2}{2t} = \frac{\sum c_i D_i}{\sum c_i} \quad (1)$$

$$\text{ただし } m_2 = \int_{-\infty}^{\infty} x^2 y dx / \int_{-\infty}^{\infty} y dx$$

(ii) 面積法による平均拡散係数 D_A

$$D_A = \frac{A^2}{4\pi t (y_{\max})^2} = \left(\frac{\sum c_i}{\sum c_i D_i^{-1/2}} \right)^2 \quad (2)$$

$$\text{ただし } A = \int_{-\infty}^{\infty} y dx$$

(iii) 対数曲線より得られる平均拡散係数 D_l

これは x^2 対 $\log y$ 曲線の $x=0$ における切線の傾斜より得られるものである。

$$D_l = - \frac{1}{4t \{d \ln y / d(x^2)\}_{x=0}} = \frac{\sum c_i D_i^{-1/2}}{\sum c_i D_i^{-3/2}} \quad (3)$$

Gralén²⁾によれば、平均拡散係数と、それが得られる過程で用いられたモーメントとの関係は次式で表わされる。

$$\left. \begin{aligned} D_{n+2,n} &= \frac{\sum c_i D_i^{(n+2)/2}}{\sum c_i D_i^{n/2}} \\ D_{n+1,n} &= \left(\frac{\sum c_i D_i^{(n+1)/2}}{\sum c_i D_i^{n/2}} \right)^2 \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

(n は $-1, 0, 1, 2, \dots$ の整数)

この表現を用いれば、 D_m , D_A および D_l はそれぞれつぎのとおりになる。

$$D_m = D_{2,0} \quad (5)$$

2) N. Gralén, *Kolloid.-Z.*, 95, 188 (1941)。

$$D_A = D_{0, -1} \quad (6)$$

$$D_i = D_{-1, -3} \quad (7)$$

D_m は結局重量平均であるが³⁾、この3者の間につきの関係が成立することは明らかである。

$$D_m \geq D_A \geq D_i \quad (8)$$

したがって従来 D_m/D_A を不均一度の目安に用いてきたが、 D_m/D_i のほうが一層望ましいわけである。ただここで注意すべきは、拡散曲線では $x=0$ 付近が、実験誤差が比較的大きくなること、多少でも濃度依存性があれば D_i を小さくするように大きな影響を与える危険があることである。

3 平均分子量

分子が球状とみなされる場合、粘度拡散法で求めた分子量は次式で与えられる。

$$M_i = K_1 \varphi_i^{-1} \cdot D_i^{-3} \quad (9)$$

ここに φ_i は各分別部分の溶質の比容積で、所要の分子量範囲において φ_i が、分子量 M_i の α 乗に比例すると仮定する。また未分別の比容積は重量平均として与えられるから、結局つぎの関係が成立することになる。

$$\varphi_i = K_2 \cdot M_i^\alpha \quad (10)$$

$$\varphi = \sum c_i \varphi_i / \sum c_i \quad (11)$$

(i) D_m を用いた場合の分子量 M_{VD_m} の意義

平均拡散係数として D_m を用いた場合、(1) 式に (9) 式を代入し、(10) 式と (11) 式を考慮して M_{VD_m} を求めると次の定義が得られる。

$$M_{VD_m} = \frac{(\sum c_i)^4}{(\sum c_i M_i^\alpha)(\sum c_i M_i^{-(1+\alpha)/3})^3} \quad (12)$$

(ii) D_A を用いた場合の分子量 M_{VD_A} の意義

D_m を用いた場合と同様にして次式を得る。

$$M_{VD_A} = \frac{(\sum c_i M_i^{(1+\alpha)/3})^6}{(\sum c_i M_i^\alpha)(\sum c_i)^5} \quad (13)$$

(iii) 粘度平均分子量 M_v との大小関係

粘度平均分子量 M_v は周知のように

$$M_v = \left(\frac{\sum c_i M_i^\alpha}{\sum c_i} \right)^{1/\alpha} \quad (14)$$

であるが、 $\alpha=1/5$ とおけば M_{VD_A} に等しくなることは明らかである。フェノール樹脂の初期縮合物では近似的にこの関係が成立することはすでに報ぜられているところである⁴⁾。 α がこれより大きくなれば一般に $M_v > M_{VD_A}$ となる。

4 M_n および M_w を導くべき平均拡散係数

数平均および重量平均分子量を導くべき平均拡散係数をそれぞれ D_n および D_w とすれば、その定義は前項 (9)~(11) 式と組み合わせるとつぎのようになる。

(i) D_n の定義

$$D_n = \left(\frac{\sum c_i D_i^{3/(1+\alpha)}}{\sum c_i D_i^{-3\alpha/(1+\alpha)}} \right)^{1/3} \quad (15)$$

α が小さい場合には、つぎの関係が成立することは容易にわかる。

$$D_n \geq D_A \quad (16)$$

(ii) D_w の定義

$$D_w = \frac{(\sum c_i)^{2/3}}{(\sum c_i D_i^{-3/(1+\alpha)} \sum c_i D_i^{-3\alpha/(1+\alpha)})^{1/3}} \quad (17)$$

α の値にかかわらずつぎの関係が成立する。

$$D_A \geq D_w \quad (18)$$

とくに $\alpha=1$ の場合には⁴⁾、

$$D_w = \left(\frac{\sum c_i}{\sum c_i D_i^{-3/2}} \right)^{2/3} = D_A^{1/3} \cdot D_i^{2/3} \leq D_A \quad (19)$$

5 分別実験例および考察

フェノールとホルムアルデヒドをモル比 1:1.2 にとり、0.5 N 塩酸を触媒として湿式2段階で調製した縮合物を、アセトン水系で分別沈殿法で7区分に分別し、各区分についてアセトンを溶媒として粘度拡散実験を行ない、表1の結果を得た⁵⁾。

表1 フェノール樹脂の分別部分の粘度、拡散実験結果

(アセトン溶液 25℃)				
フラクション	c_i ^{a)}	φ_i (ml/g)	$D_i \cdot 10^6$ (cm ² /sec)	M_i
1	0.147	7.79	1.67	29,000
2	0.132	4.72	2.00	27,500
3	0.070	3.96	2.56	15,800
4	0.125	3.47	3.23	9,000
5	0.175	3.05	4.00	5,400
6	0.119	1.87	5.75	2,800
7	0.232	1.67	7.35	1,500

a) c_i は重量分率で表わす。

表1の実験結果を例として各種平均分子量を計算した。すなわち、まず (9) および (10) 式より、

$$\log \varphi_i = K - \frac{3\alpha}{1+\alpha} \log D_i \quad (\text{ただし } K \text{ は定数}) \quad (20)$$

を導き、グラフから α を求める。

図1 フェノール樹脂分別試料における $\log \varphi_i$ と $\log D_i$ の関係

α は分子量の小さいところでは小さく、大体 0.2 付近であったが、高分子量では大きくなる傾向があるようである。しかし、ここでは平均拡散係数や平均分子量の相互関係を知る例として引用したので、一応全領域の平均として 0.42 を採用した。得られた結果は表2、表3のとおりである。*印は α を用いて計算したものである。

未分別試料の実験から M_v を出すには、 $\alpha=0.42$ とおいて、

*4 このときは Staudinger の粘度則の成立する場合であるから、分子量が大きくなれば当然濃度依存性の問題が起こってくると思われる。

*5 本試料については、超遠心法と粘度拡散法とを比較対照して、すでに高分子学会北陸支部で講演した (昭和34年11月福井)。

3) 稲垣 博, 化学の領域, 5, 175 (1951).

4) 金子, 隅田, 工化, 49, 27 (1946).

表 2 各種平均拡散係数の比較

	未分別試料	D_i よりの計算値
$D_n \cdot 10^6 \text{ cm}^2/\text{sec}$		4.22 ^{a)}
D_m "	4.35	4.16
D_A "	3.35	3.39
D_w "		2.89 ^{a)}
D_i "	2.29	2.78

a) ω を用いて計算したもの。

表 3 各種平均分子量の比較

	未分別試料	D_i よりの計算値	M_i よりの計算値
M_n		2,900 ^{a)}	3,900
M_{VD_m}	2,900	3,000	4,100 ^{a)}
M_{VD_A}	6,300	5,600	7,500 ^{a)}
M_w	9,500		8,800 ^{a)}
M_o		9,000 ^{a)}	11,800

a) ω を用いて計算したもの。

あらかじめ (10) 式の K_2 を計算しておいた。

未分別の D_i が異常に小さいのは、わずかながら濃度依存性があったためであろう。しかし D_i よりの計算によれば、本試料のような場合、 D_m で D_n を代用することはそれほど危険はないように思われる。なお以上の結果を総合して、一般につぎの関係が導かれる。

$$M_n \leq M_{VD_m} \leq M_{VD_A} \leq M_w \leq M_o \quad (21)$$

等号の成立するのは、試料の均一なときはもとよりであるが、(10) 式の α の値にも関係する。

終りに本研究にさいして終始御指導いただいた金沢大学工学部金子曾政教授、ならびに実験の一部を担当された松村輝一郎氏に深く感謝します。

抽出分別法によるポリプロピレンの熱分解中の構造変化の検討^{*1}

(昭和 42 年 1 月 6 日 受理)

大沢 善次郎^{*2}・松 崎 啓^{*3}

ポリプロピレンの熱分解中の構造変化を検討する目的で、原試料、酸化促進剤としてのステアリン酸銅のみを加えた試料、および酸化防止剤としてのオキサニリドとステアリン酸銅をとともに加えたポリプロピレンの初期熱分解試料（酸素吸収、5 ml/g, 10 ml/g）を、沸点 34.6~135°C の溶媒により逐次抽出分別し、得られた抽出分別物の構造を主として赤外吸収スペクトルで解析した。

原試料の最終フラクション (125~135°C) は約 70% で他のフラクションよりも著しく多いが、熱分解試料の場合はこれは激減し、他のフラクションが増加する。極限粘度は各フラクションとも原試料の方が熱分解試料より高い。アイソタクティシティと結晶化度は、原試料の場合は抽出温度が高くなるにつれて増加する傾向が明瞭に認められるが、熱分解試料の場合はそれほど明瞭ではない。熱分解試料のカルボニル基の吸収は低温抽出物ほど多い。酸素吸収 5~10 ml/g の熱分解の初期段階では、銅害抑制剤であるオキサニリドを加えた場合は、ステアリン酸銅のみを加えた場合に比して熱劣化は少ない。

1 緒 言

著者らはポリプロピレンの熱分解を、酸化促進剤および酸化防止剤の作用と関連づけながら、一連の研究を行なっている^{1~4)}。今回はポリプロピレンの熱分解中の構造変化を明らかにするために、酸化促進剤であるステアリン酸銅と銅害抑制剤であるオキサニリドを添加したポリプロピレンフィルムの初期熱分解試料を、逐次溶媒により抽出分別し、各フラクションの構造を主として赤外吸収スペクトルから解析し熱分解中のポリプロピレンの挙動を検討した。その結果単位ポリマー当りの酸素吸収量が、5~10 ml の初期段階で、著しいポリマーの熱劣化が起こり、しかも酸化促進剤であるステアリン酸銅が入っている場合と銅害抑制剤のオキサニリドの入っている場合では、同一酸素吸収量でもかなり構造

に差異のあることが認められたので報告する。

2 実 験

2.1 試 料

試料のポリプロピレンは M 社製品を用い、所定量の添加剤を加え、プラーベンダープラストグラフで混練後、加圧プレスで厚さ約 0.15 mm のフィルム 3 種類を作製した。すなわち、A: 添加剤のないもの、B: ステアリン酸銅 0.5 wt%, および、C: ステアリン酸銅とオキサニリドをとともに 0.5 wt% 添加したものである（詳細は文献 4) 参照）。

2.2 初期熱分解試料の作成

前記の添加剤入り試料、B および C フィルム約 2.5~3 g に、140°C、常圧で酸素吸収装置を用いてポリプロピレン 1 g 当り、5 ml と 10 ml 酸素を吸収させ、初期熱分解試料を調製した。なおフィルムは約 1×5 cm 大のものに切り揃えて実験に供した。

2.3 抽出分別

原試料 (A) と B および C 試料に酸素 5 ml/g と 10 ml/g を吸収させた試料、計 5 試料を窒素雰囲気中で 135°C のテトラリンに溶解し（ポリマー濃度約 5%）、熱いうちにアセトンで再沈殿させ、沈殿したポリマーを別し、約 60°C で 2~3 日間減圧乾燥した。得られた粗い粉末状のポリマーを、下記溶媒 450 ml を用い、ソックスレー抽出器で円筒ろ紙 (No. 84, 45×150) を用い

*1 本報を「ポリプロピレンの熱分解に関する研究 (第 4 報)」とする。

*2 Zenjiro OSAWA 群馬大学工学部応用化学科: 桐生市天神町。

*3 Kei MATSUZAKI 東京大学工学部工業化学科: 東京都文京区本郷。

1) K. Matsuzaki, H. Sobue, Z. Osawa, *J. Polymer Sci.*, B, 2, 845 (1964).

2) 大沢, 松崎, 工化, 68, 570 (1965).

3) 松崎, 大沢, 長谷川, 工化, 69, 779 (1966).

4) 大沢, 松崎, 工化, 69, 258 (1966).