変化の測定から触媒作用を検討しようとする試みを行なったが、比較的簡単に、広範囲の温度領域にわたって触媒の形態変化に対する多くの知見を得ることができた。しかしながら、なぜ酸化鉄が FeS の形態で触媒活性を示すようになるかの解答はこの研究

より得ることができない。今後はさらに反応の本質を探索するとともに、FeS の反応時における固体物性論的研究が必要であろう。

(昭和 43 年 11 月 15 日, 第 4 回熱測定討論会 (東京) 発表)

含塩素合成高分子の熱分解ガスクロマトグラフィー

(昭和 43 年 12 月 24 日 受理)

柘 植 新・奥 本 忠 興・武 内 次 夫^{*1}

ポリ塩化ビニル, ポリ塩化ビニリデンなどの単独重合体, 塩化ビニル-塩化ビニリデン, エチレン-塩化ビニルなどの共重合体, あるいはポリエチレンやポリ塩化ビニルの改質を目的として, これらを様々な程度に塩素化した塩素化ポリエチレンおよび塩素化ポリ塩化ビニルなどについて, 0.2~0.5 mg 程度の微粉末状にした試料を, 熱容量の小さい銀製の試料ホルダーに保持して, 窒素キャリアガスを流しながら, ガスクロマトグラフに直結した加熱炉中で 430~660°C で熱分解して得られたパイログラムから, 熱分解の機構, 各系列の含塩素合成高分子の定性および塩素原子の分布について検討した。この方法により, 簡単な操作で, しかも微量の試料を用いて, 含塩素合成高分子の微細構造に関するよい情報が得られる。

1 緒 言

主鎖はポリエチレンと同じ C-C 結合であり, かつエチレン単位の四つの水素のうちのいくつかを塩素で置換した構造の合成高分子には, ポリ塩化ビニル, ポリ塩化ビニリデンなどの単独重合体, 塩化ビニル-塩化ビニリデン, エチレン-塩化ビニルなどの共重合体, あるいはポリエチレンやポリ塩化ビニルを後から様々な程度に塩素化して得られる新しい塩素化合成高分子などがあり, 今日これらの種々の含塩素合成高分子は工業材料としても非常に重要視されている。これらの種々の炭素骨格をもつ含塩素高分子中の塩素の分布を概観すると, 単独重合体の場合には主として頭-尾結合をとり立体規則性などの効果を考えないとすれば, 規則的なものである。一方, 共重合体の場合には連鎖分布の概念の導入で若干複雑となるが, 重合理論からも一定の規則性は予測される。しかしながら前記の塩素化高分子では塩素の分布はもとの高分子の構造, 塩素化の移度あるいは塩素化の条件によって非常に複雑となり簡単に予測することは困難である。

従来これらの含塩素合成高分子の分析は主として元素分析 (塩素定量), 核磁気共鳴 (NMR), 赤外吸収スペクトル (IR) および示差熱分析計 (DTA) などによって行なわれてきた。しかしながら熱分解ガスクロマトグラフィーによるこれらの高分子の研究はポリ塩化ビニル^{1,2)} およびその共重合体^{1,3)} に若干みられる程度で, 他の高分子への数多くの報告に比べて著しく少ない。この原因としては含塩素高分子を熱分解する際に発生する多量の塩化水素が分離カラムを劣化したり, 腐蝕したりするために, パイログラムの再現性がよくないことおよび, 塩化水素は高感度検出器として一般に広く用いられている水素炎イオン化検出器には感度をもた

ず使用できないことなどが挙げられる。

著者らは先に PGC に用いる熱分解装置の心臓部である試料ホルダーを改良して二次分解を抑制した再現性のよいパイログラムを得る方法を報告⁴⁾ した。この方法を用いて, さらに熱分解の際発生する塩化水素によるカラムの劣化および腐蝕を防ぐためカセイソーダのプレカットカラムで捕集して, 主として脱塩酸-環化反応により生じた芳香族炭化水素およびこれらの塩素置換体を水素炎イオン化検出器を用いて検出する方法により, 塩化ビニリデン-塩化ビニル共重合体の triad の連鎖分布の決定⁵⁾ および塩素化ポリエチレンの塩素分布の研究⁶⁾ などを報告してきた。

本研究では前述の一連の炭素骨格をもつ種々の含塩素高分子のパイログラムから, それぞれの高分子を判別すると同時に, 塩素の分布に関する知見を得る方法を検討した。

2 実 験

2.1 試 料

エチレンの主鎖に塩素分子がいくつか配位した構造の高分子化合物は多様に存在することが考えられる。本実験では添加剤を含まないポリ塩化ビニル (PVC: 三井化学製), ポリ塩化ビニリデン (PVdC: 山下研究室製)^{*2}, エチレン-塩化ビニル共重合体⁷⁾ (P(E-VC): 積水化学製), 塩化ビニル-塩化ビニリデン共重合体^{8,9)} (P(VC-VdC): 山下研究室製)^{*2} および当研究室で溶液法

^{*2} 名古屋大学工学部合成化学科。

4) 柘植, 奥本, 武内, 工化, 71, 1634 (1968)。

5) S. Tsuge, T. Okumoto, T. Takeuchi, *Makromol. Chem.*, 123, 123 (1969)。

6) S. Tsuge, T. Okumoto, T. Takeuchi, *Makromol.*, 2, 200 (1969)。

7) A. Misono, Y. Uchida, K. Yamada, *Polymer Letters*, 5, 401 (1967)。

8) K. Ito, S. Iwase, Y. Yamashita, *Makromol. Chem.*, 110, 233 (1967)。

9) Y. Yamashita, K. Ito, H. Ishii, S. Hoshino, M. Kai *Makromolecules*, 1, 529 (1968)。

^{*1} Shin TSUGE, Tadaoki OKUMOTO, Tsugio TAKEUCHI
名古屋大学合成化学科: 名古屋市千種区不老町。

1) 益子, 越膳, 仲尾, 工化, 68, 1206 (1965)。

2) B. Groten, *Anal. Chem.*, 36, 1206 (1964)。

3) A. Barlow, R. S. Lehrle, J. C. Robb, *Polymer*, 2, 27 (1961)。

表 1 含塩素合成高分子と熱分解温度

高 分 子 (略称)	塩 素 含 量 (wt%)	熱分解温度 (°C)	パイログラム
ポリ塩化ビニル (PVC)	56.7	430, 660	図 1(a), (b)
ポリ塩化ビニリデン(PVdC)	73.1	430, 660	図 2(a), (b)
塩化ビニル-塩化ビニリデン共重合体 (PVC-VdC)	65.3, 68.6, 70.7	430	図 3(a), (b), (c)
塩素化ポリ塩化ビニル (CPVC)	60.6, 65.6, 72.4	430	図 4(a), (b), (c)
ポリエチレン (PE)	—	660	図 5
エチレン-塩化ビニル共重合体 (P(E-VC))	26.2, 48.3, 50.0	660	図 6(a), (b), (c)
塩素化ポリエチレン (CPE)	35.8, 58.1, 66.8	660	図 7(a), (b), (c)

によって塩素化して合成した各種の塩素化ポリエチレン³⁾ (CPE), 塩素化ポリ塩化ビニル^{*3} (CPVC) など表 1 に掲げる 14 種類の含塩素合成高分子と比較のためにポリエチレン (住友化学製) を用いた。含塩素高分子の組成は通常の化学的方法による塩素定量の結果から求めた。

2.2 熱分解およびガスクロマトグラフィーの条件

試料の熱分解は著者らがこれまでの報告^{1,2,3)}で用いたと同じガスクロマトグラフの試料導入口に直結する加熱炉型の GP-1000 (柳本製) を用いて行なった。内径 10 mm の石英でできた熱分解管のプレカットの部分 (約 4.5 cm) には 25 wt% の NaOH を含浸させた Diasolid H (30~60 mesh) を充填し、分離カラムの最高温度 (210°C) と同温度に保って熱分解の際発生する塩化水素を除去し、分離カラムの劣化および腐蝕を防いだ。このプレカットの充填剤は安全のために約 100 回の操作毎に新しく取りかえた。

熱分解の結果の再現性に影響する熱分解温度の変動を最小限にするために、熱分解炉の電源には鉄共振型の定電圧装置、Auto-Volt (山菱製) を用いた。この結果、外部電圧の 85~110 V の変動に対して熱分解炉の中心で分解温度の変動を 3°C 以内にとどめることが可能であった。

本実験で用いた試料はおのおの熱安定性が異なり、特徴あるパイログラムを得る最適温度は様々であるが、大別して、1) エチレン連鎖を多く含む P(E-VC) および CPE では 660°C 前後がよく、2) 塩化ビニル単位を多く含む P(VC-VdC) および CPVC では 430°C 付近の比較的低い温度が適していた。したがって以下の実験ではおのおのの高分子について表 1 に示す分解温度でパイログラムを得た。

一般に熱分解に供する試料の形態は各高分子に特徴的で再現性のよいしかも定量的な結果を得るためには均一でしかもできるだけ薄いフィルム状か微粉末状のものが好ましい。本実験では一部の試料はフィルム状にするのが困難であり、統一する試料はすべて液体窒素冷却下で粉碎した微粉末状を 75°C で減圧乾燥したものを用いた。試料量はガスクロマトグラフの感度の許す限り、一般にはできるだけ少ないことが望ましいが、分離カラムのブリーディングによるバックグラウンドの関係でここでは 0.2~0.5 mg 程度とした。また熱分解の時間は本実験で用いた温度 430 および 660°C いずれの場合にも炉の中心部に 1 分間保持することに統一したが、この時間内で試料の分解は完了していた。熱分解装置の試料ホルダーが結果に大きな影響をおよぼすことは先に報告⁴⁾したが、ここでは微粉末試料用に著者らが改良した熱容量の小さい銀製の微小皿⁴⁾を用いた。

*3 市販のポリ塩化ビニル (三井化学製) をクロロホルム中に約 2% 溶解させ、塩素を吹き込んで塩素化したもの。

ガスクロマトグラフはダブルフレイムイオン化検出器のついた GCG-550 F (柳本製) を用いた。分離カラムは 10 wt% の PEG 6000 を含浸した Diasolid L (80~100 mesh) を充填した銅管 (3 mmφ×2 m) を用い、50~210°C まで 16°C/min の昇温、以後は 210°C の恒温で操作した。キャリアガスは窒素を用い、その流速は 40 ml/min (50°C において) とし、水素フレイムは H₂: 30 ml/min, 空気: 750 ml/min とした。

パイログラムに現われる各成分の同定および推定は熱分解によって生成した混合物のマススペクトルの結果およびもとの構造から推定される純物質を添加して得られるガスクロマトグラムの保持時間を比較することによって行なった。

3 結果と考察

表 1 に示した熱分解温度でのおおのの合成高分子のパイログラムを図 1~図 7 に示す。これらのパイログラムから、同じような塩素含量をもっている塩素の配位の仕方によって非常に異なった特性化合物が生成していること、および同じ系列の共重合体あるいは塩素化高分子でも塩素の含量によっておのおの特異な変化が観察できる。これらの結果を見易くするためにパイログラムに現われた各成分のピークの生成率の度合いの多い順に 卅, 卅, 卅, 卅の記号をもってまとめたものを表 2 に示す。パイログラム上に現われる各成分ピークの面積の再現性は、相対偏差 4% 以内であった。以下におおのの系列の高分子について、熱分解の機構、塩素の分布との関連性などを考察する。

3.1 PVC

図 1 の PVC のパイログラムからも明らかなように、430°C では PVC はほぼ定量的にベンゼンを生成する。これは次のような脱塩化水素-ポリエン構造-環化による機構によって説明される。

図 1 ポリ塩化ビニルのパイログラム
(a): 430°C, (b): 660°C
ピーク番号は表 2 と同じ

表 2 含塩素合成高分子の熱分解生成物と生成率

ピーク 番 号	含塩素高分子 塩素含有量(wt%) 熱分解生成物	PVC ^{a)}	PVdC ^{a)}	P(VC-VdC) ^{a)}			CPVC ^{a)}			P(E-VC) ^{b)}			CPE ^{b)}		
		56.7	73.1	65.3	68.6	70.7	60.6	65.6	72.4	26.2	48.3	50.0	35.8	58.1	66.8
1	低級炭化水素 C ₁ ~C ₃									冊	冊	冊	冊	冊	冊
2	〃 C ₄ ~C ₆					+				+			冊	冊	冊
3	塩化ビニリデン		冊	冊	冊	冊									
4	ベンゼン	冊	+	冊			冊	冊	+	冊	冊	冊	冊	冊	冊
5	トルエン	+								+	冊	冊	冊	冊	冊
6	エチルベンゼン														
7	クロロベンゼン			冊	+		+	冊	冊					+	冊
8	スチレン	+									+	+	+	+	+
9	m-ジクロロベンゼン			冊	冊	冊		冊	冊						+
10	p-ジクロロベンゼン							冊	冊						+
11	β-メチルスチレン														
12	o-ジクロロベンゼン							冊	冊						+
13	1,3,5-トリクロロベンゼン		冊	+	冊	冊									
14	1,2,4-トリクロロベンゼン							+	冊						
15	1,2,3-トリクロロベンゼン								冊						
16	ナフタリン	+					+	+					+	+	+
17	1,2,3,5-, 1,2,4,5-テ トラクロロベンゼン								冊						
18	1,2,3,4-テトラクロ ロベンゼン								冊						

a): 430°C, b): 660°C で熱分解したもの。
冊, 冊, + の順に生成率の多い程度を示す。

環 化

ベンゼンの他, 若干の低沸点の炭化水素 (C₁-C₃), トルエン, スチレン, ナフタリンなどの生成が観察されるが, これらベンゼン以外の生成物は 660°C におけるパイログラムではかなり多くなっている。これは温度が高すぎるとランダムな C-C 結合の切断, およびラジカル同志の反応が進行するため, 構造と対応したパイログラムを得るには前者の温度の方がよいことがわかる。

3-2 PVdC

図 2 のパイログラムから, 430°C では PVdC はモノマーの塩化ビニリデンと 1,3,5-トリクロロベンゼンを生成することが観察できる。ここでは PVC の場合よりは複雑な分解機構を考えた

図 2 ポリ塩化ビニリデンのパイログラム

(a): 430°C, (b): 660°C

ピーク番号は表 2 と同じ

ければならない。1,1-ジクロロエチレン $\left(\begin{smallmatrix} \text{H} & \text{Cl} \\ | & | \\ -\text{C} & - & \text{C}- \\ | & | \\ \text{H} & \text{Cl} \end{smallmatrix}\right)$ 型からの

脱塩化水素反応の活性化エネルギーは塩化ビニル $\left(\begin{smallmatrix} \text{H} & \text{H} \\ | & | \\ -\text{C} & - & \text{C}- \\ | & | \\ \text{H} & \text{Cl} \end{smallmatrix}\right)$ 型に入っている塩素の脱塩化水素反応の活性化エネルギーよりも高い。したがって PVdC の熱分解では次に示すような 1) 直接の鎖の切断と 2) 脱塩酸とそれに引き続く環化反応が競合しているものと考えられる。

したがって, 塩化ビニリデンおよび 1,3,5-トリクロロベンゼンはいずれも塩化ビニリデン構造に特有な化合物である。660°C の高温では PVC の場合と同様に種々の副反応が起こり, 低沸点の炭化水素 (C₁-C₆) およびかなりの量のベンゼンを生ずる。したがって塩化ビニリデン構造を含む高分子も熱分解温度は 430°C の場合が望ましいことがわかる。

3-3 P(VC-VdC)

P(VC-VdC) については先に著者らが triad の分布についての報告⁵⁾を行なったが, この原理としては前述した PVC および VdC の分解機構から類推して, 図 3 のパイログラム上に現われている共重合体に特有なクロロベンゼンおよび m-ジクロロベンゼンの生成を共重合体の次のような triad に帰属したものであ

図3 塩化ビニル-塩化ビニリデン共重合体のパイログラム
塩素含量 (a): 65.3 wt%, (b): 68.6 wt%, (c): 70.7 wt%
ピーク番号は表2と同じ

る。組成の異なる共重合のパイログラムに現われる各特性ピークの相対生成率から共重合体中での連鎖分布をかなり詳しく論ずることができる。

3・4 CPVC

前述した P(VC-VdC) と近い塩素含量をもった CPVC でも図3と図4の比較から明らかなようにかなり異なったパイログラムを示す。PVCの水素が塩素で置換される程度が進行するにつれてベンゼンの他にクロルベンゼンが生成しはじめ、さらに塩素化

図4 塩素化ポリ塩化ビニルのパイログラム
塩素含量 (a): 60.6 wt%, (b): 65.6 wt%, (c): 72.4 wt%
ピーク番号は表2と同じ

が進むと *m.p.o*-ジクロルベンゼンが多くなり、ほぼ PVdC の塩素含量に近い (C) の場合にはベンゼンは少量しか生成せず、これにかわって種々のベンゼンの塩素多置換体の生成を観察することができる。これらのベンゼンおよび塩素多置換体の生成率の変化から、塩素化の程度による塩素の分布の変化に関する情報を得ることができる。これに関しては目下詳しく検討中であるので別に報告する。

3・5 PE, P(E-VC), CPE

図5のPEのパイログラムでは多量の $C_1 \sim C_5$ の低沸点の炭化水素に加えて規則的な $C_6 \sim C_{18}$ におよぶモノオレフィンの生成が観測される。しかしながら図6のP(E-VC)から明かなようにVCの含量が増すにつれてモノオレフィンの規則的な生成は乱れ、一方、ベンゼンおよびトルエンの生成率が増大していく。

CPEの分布に関しては先に詳しく報告⁶⁾した。図7に示すように前図のP(E-VC)と類似しているが、塩素含量35.8%のもの

図5 ポリエチレンのパイログラム
 C_i : 炭素数 i 個のモノオレフィン

図6 エチレン-塩化ビニル共重合体のパイログラム
塩素含量 (a): 26.2 wt%, (b): 48.3 wt%, (c): 50.0 wt%
ピーク番号は表2と同じ, C_i : 炭素数 i 個のモノオレフィン

図 7 塩素化ポリエチレンのピログラム
塩素含量 (a): 35.8 wt%, (b): 58.1 wt%, (c): 66.8 wt%
ピーク番号は表 2 と同じ

です。すでにモノオレフィン系列の分解生成物はほとんど観察されない。これは PE の塩素化がランダムに進行し、この段階ではすでに長いエチレン連鎖はほとんど存在していないことを暗示している。また塩素含量が PVC の 56.7 wt% になる以前からクロルベンゼンの生成が見られる。このことはこの段階の塩素化ですでに塩化ビニル型と 1,2-ジクロル型の形成が競合していることを示している。また図 7 の (c) (Cl: 66.8 wt%) ではかなりの量のクロルベンゼンに加えて *o*, *m*, *p*-ジクロルベンゼンの生成が観察されている。これはさらに塩素化が進み、1,2-ジクロルエチレン型の形成が進行したことを暗示している。

以上見てきたようにおのおのの塩素化高分子は系列により、あるいは塩素含量によって特異なパイログラムを示すので、各系列間の定性および塩素の分布についてかなりよい情報を得ることができる。

従来、熱分解ガスクロマトグラフィーは高分子分析の分野でかなり応用されてきたとはいえ、主として定性分析および組成分析に関する報告がほとんどであるが、熱分解条件および試料の形態について吟味すれば簡単な操作でしかも 0.2~0.5 mg 程度の微量の試料から高分子の構造に関するよい知見が得られる。

ウラン-アンチモン系触媒によるブテンの酸化脱水素^{*1,*2}

(昭和 43 年 10 月 19 日 受理)

西川 瑛一郎・木口 智司・森田 義郎^{*3}

ウラン-アンチモン触媒をもちいて *n*-ブテンのブタジエンへの酸化脱水素反応の研究を、流通系、常圧にて行なった。

種々の U/Sb 原子比をもつ触媒を、酸化アンチモン上にウラン酸アンモニウムを沈着させ、それを空气中で 500~1000°C で 4 または 12 時間焼成することにより調製した。

これらの触媒の活性はその焼成条件と U/Sb 原子比により非常に影響をうけた。ブタジエンへの選択率は U/Sb 比が低く、また高温焼成した触媒上で高い値が得られた。

X線回折より、高温焼成した触媒中には U/Sb 化合物の生成が認められたが、固溶体の生成は本実験はんにいっては認められなかった。

これらの触媒の高い活性はおそらく 2 成分間の化合物の生成に基因するものと思われる。

1 緒 言

水素受容体として酸素を用いてオレフィンを脱水素してジオレフィンを高収率で製造する方法は Hearne ら¹⁾により報告され、以後主としてビスマスモリブデート触媒を用いて反応条件や機構などの検討がなされている。しかし他の系統の触媒に対する本反応の研究は皆無に等しい。

本報告では酸化脱水素反応の研究の一環として、プロピレンの

酸化反応²⁾ やアンチ酸化反応³⁾ の特許においてビスマスモリブデート触媒と同程度の活性を有するといわれ、また高い耐熱性を有し工業的に有望と考えられる ウラン-アンチモン系触媒をとり上げ、本反応への適用を試みるとともに、その作用機作を明らかにすることを目的とし、特に本触媒が比較的高い焼成温度を必要とすることに注目して実験を行なった。

2 実験方法

2.1 原料ブテン

原料ブテンの製法は既報⁴⁾ のとおりで、1-ブテン 約 92%, 2-ブテン 約 8% からなっている。

2) B. P., 991085.

3) U. S. P., 3230246.

4) 森田, 西川, 石油誌, 11, 98 (1968).

*1 この報文を「炭化水素の接触酸化脱水素反応(第 2 報)」とする。

*2 前報(第 1 報), 森田義郎, 西川瑛一郎, 石油誌, 11 (2), 98 (1968).

*3 Eiichiro NISHIKAWA, Satoshi KIGUCHI, Yoshio MORITA
早稲田大学理工学部応用化学科: 東京都新宿区西大久保.

1) G. W. Hearne, K. E. Furman, U. S. P., 2991320.