については述べたので、ここではアンモニア濃度の大きさの影響を調べた。出力電位差の変化幅が、ほぼ 30 mV になるように、アンモニア濃度を 20% と 100%, 3.06% と 18.2%, 1% と 4% の間で変化させたとき、アンモニア濃度が大きいほど応答速度が速くなった。この点より本電極は比較的高濃度のアンモニア測定に適するといえよう。さらに、アンモニアを低濃度から高濃度に変化させたときと、その逆方向に変化させたときの応答速度は異なり、前者がはるかに速い(図 2, 図 4 参照)。この原因は、アンモニアガスの膜に対する透過拡散が非線型で、本質的に濃度増加方向が速く拡散するのも知れないが、次のように電極自体の出力特性も一つの原因になっていることは確かであろう。

いま、アンモニア濃度を V_1 , V_2 とし、 $V_2 > V_1$ とする。また、アンモニア濃度の変化が $V_1 \rightarrow V_2$, および $V_2 \rightarrow V_1$ に対し、同一時間後のアンモニア濃度が同じだけ変化し、その時の濃度を V_1' , V_2' とし、 $V_1' - V_1 = V_2 - V_2' = \Delta V > 0$ とする(線型拡散)。このときの電位差 E の変化は (5) 式より、

$V_1 \rightarrow V_2$ の変化:

$$\Delta E_1 = E_1' - E_1 = \frac{2.303 RT}{F} \log \frac{V_1'}{V_1} = \frac{2.303 RT}{F} \log \left[1 + \frac{\Delta V}{V_1} \right] \quad (6)$$

$V_2 \rightarrow V_1$ の変化:

$$\Delta E_2 = E_2 - E_2' = \frac{2.303 RT}{F} \log \frac{V_2}{V_2'} = \frac{2.303 RT}{F} \log \left[1 + \frac{\Delta V}{V_2'} \right] \quad (7)$$

が成立する。ここで $V_2' > V_1$ なるゆえ、 $1/V_1 > 1/V_2'$ となる。ゆ

えに、 $1 + \Delta V/V_1 > 1 + \Delta V/\Delta V_2'$ となり、(6), (7) 式より $\Delta E_1 > \Delta E_2$ となる。すなわち、濃度増加方向の電位差変化 (ΔE_1) は濃度減少方向の電位差変化 (ΔE_2) よりも大きくなる。

3.7 連続測定

本電極を使用し、長時間連続して測定した場合の電位差の変動を調べた。結果の一例を示すと、比較的過酷な条件として 0.01 mol/l の塩化アンモニウムを使用し、100% のアンモニアガスを 30°C で連続的に流した場合の電位差の変動は、70 時間までは ± 1.2 mV (濃度誤差率 $\pm 5\%$: (8) 式参照)、150 時間になると -4 mV (濃度誤差率 -16%)、200 時間では -11 mV (濃度誤差率 -46%) であった。また、200 時間を越えると膜が破損するので膜を交換する必要がある。

3.8 精度

3.3 節で述べたように、電位差とアンモニア濃度の対数との直線関係の勾配は、実際には理論値以下になる。そこで理論値に対する係数を α とし、(5) 式の $\log V_{\text{NH}_3}$ に α を乗じて両辺を E と V_{NH_3} で微分すると、 $dE = (\alpha RT/F)(dV_{\text{NH}_3}/V_{\text{NH}_3})$ となり、微小範囲を取扱うものとするれば、

$$|\Delta V_{\text{NH}_3}/V_{\text{NH}_3}| = F/\alpha RT |\Delta E| \quad (8)$$

となる。最終的に測定するのは電位差であるため (8) 式より使用する電位差計の測定精度または安定度に対する濃度誤差率を求めることができる。 $\alpha = 0.92$ として計算すると、連続測定の場合には $\pm 5\%$ 以内の安定度におさまリ、精密級の電位差計を用いた短時間の測定では $\pm 2.5\%$ 以内の精度は十分得られる。

エチレン-プロピレンターポリマーのポリマー-溶媒相互作用係数

(昭和 43 年 12 月 7 日 受理)

小林 尚 吾・芦 刈 信 幸^{*1}

1 緒 言

網状物質の網目密度の決定法のうち、膨潤度より Flory-Rehner の式¹⁾を用いて計算する方法は最も便利なものである。この方法で重要なことはポリマー-溶媒相互作用係数 (μ) の選択である。 μ の値がすでに知られている場合はこれを利用すればよいが、類似のポリマーでも一般にはその構造は複雑で文献値がそのまま利用できるとは限らない。本研究は著者らが入手したエチレン-プロピレンターポリマー (EPT) について μ を求め、既知の文献値と比較検討したものである。

2 実 験

試料としてエチレン 48, プロピレン 50, ジシクロペンタジェン 2 モル % の組成よりなる EPT を、ベンゼン溶液よりメタノ

ール中に再沈精製して用いた。組成は EPT の NMR スペクトルをポリエチレンおよびアタクチックポリプロピレンの NMR スペクトルと比較することによって決定した。EPT は過酸化ジシクロペンタジェン (DCP) によって 150°C で橋かけした。

網目間の鎖の密度は Flory-Rehner の式¹⁾より求められる。

$$\nu = -\frac{1}{V_1} \cdot \frac{\ln(1-v_r) + v_r + \mu v_r^2}{v_r^{1/3} - v_r/2} \quad (1)$$

ここで

ν : 単位体積当りの網目間鎖の密度 (mol/cm³)

V_1 : 膨潤溶媒のモル容積 (cm³/mol)

v_r : 平衡膨潤時における膨潤体中の網状物質の容積分率

μ を求めるためには (1) 式と、平衡膨潤時における歪-応力関係をあらわす (2) 式を組み合わせればよい。

$$\frac{F}{A} = \nu RT v_r^{-1/3} (\alpha - \alpha^2) \quad (2)$$

ここで

F : 応力 (g) A : 未膨潤未変形時の断面積 (cm²)

α : 伸長比 T : 絶対温度 (°K) R : ガス定数

^{*1} Shogo KOBAYASHI, Nobuyuki ASHIKARI 日本電信電話公社電気通信研究所: 東京都武蔵野市緑町。

1) P. J. Flory, T. Rehner, *J. Chem. Phys.*, 11, 512 (1943); P. J. Flory, *ibid.*, 108 (1950).

平衡膨潤下の歪-応力関係は、膨潤溶媒（ベンゼンまたは *n*-ヘプタン）の蒸気を飽和させたガラス管内で測定した。

3 結果と考察

橋かけした EPT の 25°C における *n*-ヘプタン平衡膨潤体の

歪-応力関係を図 1 に示した。良い直線関係が得られることは、この範囲で理論的關係が成立することを示す。ベンゼンの場合も同様の直線が得られた。この直線の傾斜より求めた網目鎖の密度 ν と、その ν と (1) 式より計算した μ 値を表 1 に示した。

μ を v_r に対してプロットしたのが図 2 である。ベンゼンの場合、 $\mu = 0.50 + 0.24 v_r$ なる関係がある。

n-ヘプタンでは v_r にかかわらずほぼ一定で、平均 0.38 である。

EPT および EPR のベンゼンおよび *n*-ヘプタン系の μ の文献値を表 2 に示す。図 2 には著者らの結果とともに、この文献値も併せて図示した。これによると *n*-ヘプタンの場合の 0.44 という Dudek らの値²⁾を除いて、第三成分の有無など組成上の変化にかかわらず、この範囲では、実験誤差の範囲で一致することがわかる。表 2 に示した EPT や EPR はそれぞれ合成法や組成が違っており、したがって鎖中のエチレンやプロピレン単位の分布の仕

図 1 EPT の歪-応力関係
n-ヘプタン, 25°C (図中の数字は v_r 値)

図 2 EPT の v_r と μ との関係 (25°C)

□: ベンゼン   △: *n*-ヘプタン
a: Dudek ら²⁾ (ベンゼン)   b: Crespi ら⁴⁾ (ベンゼン)
c: Dudek ら²⁾ (*n*-ヘプタン)   d: 幸田ら³⁾ (*n*-ヘプタン)
e: Holly⁵⁾ (*n*-ヘプタン)

表 2 μ の文献値

試料	エチレン モル%	μ		文献
		ベンゼン	<i>n</i> -ヘプタン	
EPT	48	$0.50 + 0.24 v_r$	0.38	著者
	53	$0.49 + 0.33 v_r$	0.44	2
	50		0.37	3
EPR	55	$0.483 + 0.28 v_r$		4
	55		0.360~0.363	5
	>55		0.353~0.363	5
	73	$0.484 + 0.253 v_r$		6
	47	$0.491 + 0.223 v_r$		6

方がまちまちであり、また第三成分の有無や種類の違いがあるにもかかわらず、ほぼ一定の μ 値を与えることは興味のあることである。

表 1 EPT の v_r と μ との関係 (25°C)

溶媒	v_r	$\nu \times 10^4 \text{ mol/cm}^3$	μ
ベンゼン	0.202	0.25	0.554
	0.270	1.31	0.575
	0.299	1.36	0.560
	0.384	2.64	0.596
	0.393	2.83	0.601
<i>n</i> -ヘプタン	0.458	5.76	0.605
	0.104	0.28	0.385
	0.166	0.75	0.370
	0.216	1.28	0.388
	0.306	3.06	0.380
	0.384	6.03	0.368

2) T. J. Dudek, F. Bueche, *J. Polymer Sci.*, A 2, 811 (1964).

3) 幸田賢次, 古川淳二, 山下晋三, 日本化学会第 20 年会講演予稿集 N, p. 416 (1967).

4) G. Crespi, M. Bruzzone, *Chim. Ind. (Milan)*, 41, 741 (1959).

5) E. D. Holly, *J. Polymer Sci.*, A 2, 5267 (1964).

6) U. Flisi, G. Crespi, *J. Applied Polymer Sci.*, 12, 1947 (1968).