Mn-Zn フェライト試料に関する限り, [マトリックスの影響は無視することができるので通常の検量線法によって定量しても差しつかえないと考えられる。しかし, 試料の種類によってはその影響を無視できない場合もありうることを想定して, 一般的な操作法としてはナトリウム, カルシウムと同様に標準添加法を採用することにした。

4.5 有機溶媒添加の影響

原子吸光法においては可燃性有機溶媒の添加により一般に噴霧の微粒化とそれにとまうフレーム中での気化励起過程が促進されるなどの結果, 感度が增大することはよく知られている⁶⁾。本実験においても有機溶媒添加による感度向上を期待して, 定量操作において試料溶液を水で 100 ml に定容するまえに水と任意に混ざり合うアセトン, メタノール, プロピルアルコール, iso-プロピルアルコールをそれぞれ添加し, それらの効果を調べた。その結果は表 2 に示すように, ナトリウムの場合でアセトンを 80% 添加しておよそ 20% の感度向上が認められる程度にすぎず, マグネシウム, カルシウムの場合ではかえって感度は低下した。

表 2 有機溶媒添加の影響^{a), b)}

有機溶媒	添 加 量 (vol%)								
	20			40			80		
	Na	Mg	Ca	Na	Mg	Ca	Na	Mg	Ca
アセトン	1.02	0.86	0.56	0.86	0.81	0.48	1.22	0.95	0.36
メタノール	1.00	0.77	0.66	0.63	0.69	0.58	—	0.28	0.49
1-プロパノール	0.83	0.66	0.66	0.66	0.54	0.44	—	0.49	0.31
2-プロパノール	0.84	0.66	0.58	0.58	0.48	0.44	—	0.43	0.29

a) 数値は有機溶媒無添加に対する感度比

b) 試料は Mn-Zn フェライト (表 3, No.1)

6) たとえば, J. E. Allan, *Spectrochim. Acta*, 18, 605 (1962).

4.6 実試料の分析

以上の検討結果に基づいて 3 の定量操作法を定めた。この操作法に従って Mn-Zn フェライト (表 3, No.1) を用い, 10 回の繰り返し精度を求めた結果, それぞれ, ナトリウム 1.3% (97 $\mu\text{g/g}$), マグネシウム 1.1% (22 $\mu\text{g/g}$), カルシウム 2.0% (56 $\mu\text{g/g}$) であった。本法により数種の Mn-Zn フェライト試料の分析例を表 3 に示す。ナトリウムについては比較のために ^{23}Na (n, γ) ^{24}Na 反応による 1.37 MeV の γ ピークを用いた非破壊放射化分析も併せ行なった。

表 3 Mn-Zn フェライト中のナトリウム, マグネシウム, カルシウムの定量

試料 ^{a)} No.	Na ($\mu\text{g/g}$)		Mg ($\mu\text{g/g}$)	Ca ($\mu\text{g/g}$)
	本法	放射法 ^{b)}		
1	97	95 $\pm$ 4	22	56
2	97	93 $\pm$ 4	20	34
3	106	104 $\pm$ 4	—	—
4	116	113 $\pm$ 5	24	42
5	161	164 $\pm$ 7	22	34
6	186	184 $\pm$ 8	22	44

注 a) 主成分の組成 (mol%) 1~3: Fe_2O_3 53%, MnO 30%, ZnO 17%, 4~6: Fe_2O_3 56%, MnO 40%, ZnO 4%.

b) KUR (京大原子炉) 熱中性子束 $5 \times 10^{12} \text{n/cm}^2 \cdot \text{sec}$, 試料量 0.1 g, 照射時間 15 min, 冷却時間 30 hr.

以上のように, 本法によればフェライト粉体試料を希塩酸に溶解したのち, 標準添加法による操作で, 0.001~0.02 wt% (10~200 $\mu\text{g/g}$) 程度含有のナトリウム, マグネシウム, カルシウムを定量することができる。この方法は簡易かつ迅速であり, 精度もすぐれているので, フェライト中の上記 3 元素の日常分析法として有効な方法と考えられる。

(1966 年 10 月, 日本分析化学会第 15 年会一部講演)

Ziegler 法ポリエチレンにおける分子量分布, 見かけ比重と触媒濃度との関連

(昭和 45 年 3 月 14 日 受理)

伊 与 田 惇・永 田 章^{*1}

1 緒 言

Ziegler-Natta 触媒による重合は複雑であり, 多くの因子によって影響を受ける¹⁾。触媒成分の種類, 組成比によって大きな変動があり得るのは当然考えられるところであり, また, 研究も多

い。しかしながら, 一定の触媒成分組成比においてさえ, 触媒全濃度変化によって, 重合反応と重合物の性質に微妙な影響を与える。従来の研究では, 一般に触媒成分全濃度の増加に伴って, 重合速度はある点まで上昇して飽和値に達し^{2,3)}, 重合物の分子量は漸減する³⁻⁵⁾ ことが知られている。

*1 Jun IYODA, Akira NAGATA 大阪工業技術試験所: 大阪府池田市緑ヶ丘。

1) cf. N. G. Gaylord, H. F. Mark, "Linear and Stereoregular Addition Polymers" Interscience Pub. Inc., New York (1959); L. Reich, A. Schindler, "Polymerization by Organometallic Compounds" Interscience Pub. Inc., New York (1966); A. D. Ketley, "The Stereochemistry of Macromolecules", Vol. 1, Marcel Dekker Inc., New York (1967).

2) C. E. H. Bawn, R. Symcox, *J. Polymer Sci.*, 34, 139 (1959); A. J. Medalia, A. Orzechowski, J. A. Trinchera,

J. P. Morley, *J. Polymer Sci.*, 41, 241 (1959); M. N. Berger, B. M. Grieverson, *Makromol. Chem.*, 83, 80 (1965).

3) E. J. Badin, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 6545 (1958); G. Lehmann, A. Gumboldt, *Makromol. Chem.*, 70, 23 (1964).

4) a) G. Bier, *Kunststoffe*, 48, 354 (1958); b) H. Schnecko, K. Weirauch, M. Reinmöller, V. Bednjagin, W. Kern, *Makromol. Chem.*, 82, 156 (1965).

5) G. Natta, I. Pasquon, "Advances in Catalysis", Vol. 11, Academic Press (1959).

表 1 Ziegler 触媒によるエチレンの重合と重合物の Characterization

重合条件: 触媒 $\text{TiCl}_4 + (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$, $[\text{Al}]/[\text{Ti}] = 0.6$, 溶媒: ヘプタン, 浴温: 50°C

No.	触媒濃度 [Ti] (mmol)	溶媒量 (ml)	重 合			重 合 物 の 特 性					
			到達最 高温度 ($^\circ\text{C}$)	吹込時間 (hr. min)	重合物 収量 (g)	見かけ 比重	粉末密度 (g/ml)	$\bar{M}_v$ ($\times 10^{-5}$)	$\bar{M}_w$ ($\times 10^{-5}$)	$\bar{M}_n$ ($\times 10^{-4}$)	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$
PT-17	0.63	395	54	.40	5.0	0.099	0.957	2.72	4.26	1.05	40.6
PT-9	1.25	400	56	1.05	19.7	0.068	0.955	2.36	4.00	0.841	47.6
PT-14	1.25	400	56	.45	8.7	0.081		1.70			
PT-8	2.5	200	57	1.21	17.9	0.077	0.958	2.24	3.28	1.11	29.6
PT-22	4.83	200	66	1.35	17.4	0.082	0.953	1.75	3.65	0.922	39.6
PT-18	4.83	200	59	1.30	10.5	0.093	0.960	1.54	2.47	0.601	41.1
PT-19	9.65	200	67	1.28	25.0	0.099	0.959	1.10	1.96	0.546	35.9
PT-21	30	200	70	1.48	18.1	0.12	0.952	1.66	2.76	0.431	64.1
PT-20	30	100	62	1.39	15.4	0.13	0.951	1.26	2.85	0.520	54.8

著者らは先に Ziegler 触媒重合におよぼす超音波照射効果⁶⁾について調べたが、この実験から一定の触媒成分比で触媒成分濃度の影響が重合物の見かけ比重、分子量分布にもあらわれうる事が予想された。本実験ではこの点についてさらに確かめた結果について報告する。

2 実 験

実験方法はすべて前報⁶⁾と同様にしたので詳細は略する。

ヘプタンは硫酸で洗って精製し、使用直前にナトリウム上で加熱脱水して用いた。四塩化チタン、トリエチルアルミニウムはそれぞれ蒸留品をアルゴン雰囲気下にてヘプタンで薄め、これを保存液として用いた。

重合は 500 ml フラスコ中でヘプタンを溶媒とし、恒温槽温度 50°C 、常圧エチレン流通法で行なった。アルゴン雰囲気下で溶媒を仕込み、かきまぜて平衡温度に達した後、チタン成分、アルミニウム成分の順に保存液 2~10 ml づつを注射器で仕込み、フラスコ内に触媒を生成させる。3 分間熟成した後、あらかじめ流量調節しておいた乾燥エチレンガスをコック切替えて導入して重合を始め、吸収速度が 10 ml/min の程度に落ちたところで塩酸-メタノールで停止してポリマーを取り出した。

ポリマーの粘度分子量はテトラリン中 135°C で測定し、Tung⁷⁾の式により求めた。分子量分布は Waters 社 GPC Model 200 を用い、カラム配列 10^6 , 10^5 , 10^4 , 10^3 Å, トリクロロベンゼン, 135°C で測定した。補正曲線は標準ポリスチレンにより作成したものから Williams⁸⁾の方法で転換して用いた。見かけ比重は、50 ml メスシリンダー中で約 10 g の荷重をかけて測定^{6b)}した(試料量約 45 ml)。

3 結果と考察

四塩化チタン-トリエチルアルミニウム ($[\text{Al}]/[\text{Ti}] = 0.6$)^{*2}系触媒を用いてエチレンの重合をおこなった結果を表 1 に示す。

3.1 粉末密度・見かけ比重と触媒濃度

得られた重合物の密度を分子量、触媒成分濃度で整理した結果を図 1, 2 に示す。すなわち、前報での結果をも合わせると、

- 6) a) 伊与田, 永田, 林, 椎原, 大工試季報, 21 (2), 1 (1970); b) 伊与田, 永田, 林, 村田, 岩本, 高橋, 椎原, 大工試季報, 21 (2), 6 (1970).
- 7) L. H. Tung, *J. Polymer Sci.*, 36, 287 (1959).
- 8) T. Williams, L. M. Ward, *J. Polymer Sci.*, B 6, 621 (1968).

*2 前報⁶⁾の結果と比較して濃度効果を見るために、前報と同じ触媒成分系を用いた。

図 1 ポリマーの密度と分子量との関係

○: 本報 $\text{TiCl}_4 + \text{Et}_3\text{Al}$, $[\text{Al}]/[\text{Ti}] = 0.6$ ●: 前報^{6a)} PL 系列 $\text{TiCl}_4 + \text{Et}_3\text{Al}$, $[\text{Al}]/[\text{Ti}] = 1.1$

図 2 ポリマーの密度と触媒濃度との関係

○: 本報 $\text{TiCl}_4 + \text{Et}_3\text{Al}$, $[\text{Al}]/[\text{Ti}] = 0.6$ ●: 前報^{6a)} PL 系列 $\text{TiCl}_4 + \text{Et}_3\text{Al}$, $[\text{Al}]/[\text{Ti}] = 1.1$ I: 前報^{6b)} PT-8~PT-16, $\text{TiCl}_4 + \text{Et}_3\text{Al}$, $[\text{Al}]/[\text{Ti}] = 0.6$

$[\text{Al}]/[\text{Ti}] = 0.6, 1.1$ の 2 組の触媒成分系でポリマーの粉末密度は触媒濃度、ポリマー分子量のいずれにも依存しないか、あるいは触媒濃度の増大とともに僅かに減少する。一方、見かけ比重は生成ポリマーの分子量には依らないが、触媒濃度に影響され、触媒濃度の増大とともに大きくなるのが認められる。

粉末密度にもっとも大きく影響するのは、おそらく結晶化度であろう。これはポリマーの分岐度によって大きく変るがポリマー鎖長による差は小さい。上の結果は、同一触媒成分組成比では触

媒濃度により活性座分布に多少の差があるとしても, それにより全体の分岐生成率として大きな差のつくほどではないものと解釈される。

見かけ比重においては, 粒子内でのパッキングも問題であろうが, それ以上に重合物粒子の形・大きさとそれらの分布の方が, さらに重要な要素と思われる。Blais ら⁹⁾は触媒表面で直接 fibril が形成されることを述べており Kollár¹⁰⁾, Mackie¹¹⁾ らは触媒の形態がポリマーに再現されることを示している。Schnecko ら¹²⁾は明らかに触媒粒径とポリマー粒径に関連していることを見出しており, これらの事実はマクロでの触媒粒子の形態, 大きさ, 分散度が, ポリマー粒子の形態と大きさを支配することを示している。希薄濃度触媒成分系では生成された触媒粒子の平均の大きさは小さいが, 粒度, 形態のとり方にはかなりの自由度があり広い分布の幅を持つと思われる。一方, 触媒成分全濃度が増すと触媒粒子の数および平均の大きさは増すだろうが, 一方, 界面エネルギーの増大を防ぐために粒子の形態はだんだん球または一定の形状に近づく, また大きさの分布の幅も小さくなる方向に変化するのではなかろうか。このような触媒成分濃度による触媒粒子の形態, 大きさの変化が見かけ比重の増大に結びついているものと考えられる。

3.2 分子量分布と触媒濃度

生成ポリマーの分子量分布を調べてみると, 図3のような特徴ある動きが見出された。すなわち, 触媒成分全濃度が低い時には明らかに2個所に分布の山があり, 場合によっては台地状をと

図3 触媒濃度による分子量分布の相違 (GPC 分析による比較, 面積は規格化してない)

る。触媒濃度が増加すると高分子側ピークは次第に減少し低分子側ピークのすその中に隠されるようになる。さらに進むと低分子側ピークはより鋭くなるが, 一方, 超高分子側に小ピーク^{*3}の出現を見るに至る。数値的には, 上の変化に伴って $\bar{M}_v, \bar{M}_w$ は低触媒濃度で大きく, 触媒濃度増大とともに減少するが, 高濃度領域で再びやや増加する。 $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ も同様に中間濃度で最も小さい値をとる^{*4}。

従来も触媒濃度の増加による分子量の低下は知られていたが, 単に触媒への連鎖移動によるもの⁵⁾と見なされていた。しかし連鎖移動のみでは上の変化は説明しにくい。分子量分布にこのような微細構造の見られる例は幾つかあり, Loverring¹³⁾, Bressler¹⁴⁾ らはそれを活性種の相違を示すものとしている。

ポリマーの分子量は生長速度と停止速度の比で規制される。活性座中心金属の原子価が変わった場合には, 速度定数の値に飛躍的な変化を生じるだろうことは容易に想像される。しかしそれだけならば二, 三の異なった分子量に中心を持つかなり鋭い分布の和としてあらわされてよいであろう。そこで今一つ考えられるのは中心金属のまわりの配位状態である。直接に配位するものだけでなく, 近傍の状態をも含めた配位子の種類と数とによって中心金属のエネルギー状態は異なり, 全体として一つの分布函数であらわされる。すなわち, 活性点は原子価状態またはきわ立った配位子の種類に対応するやや隔ったエネルギー準位を中心として, それぞれのまわりにある幅を持ったエネルギー状態の分布を持ち, この事から反応速度定数にも分布の幅が生ずる。これが Schindler¹⁵⁾ らの実験, あるいは前報^{6b)}での分子量分布曲線合成の計算に見るとおり, 分離された活性座でなおかなりの分布の幅を示す一原因と考えられる。なおこれら分布状態は触媒成分間の反応および生成した触媒の化学変化に伴って時間的にも変化するものであることを考えておく必要がある。

このような考え方で実験結果を解釈してみると, 触媒成分濃度

*3 この領域は装置の分離能の限界域であることを考えれば, これは実際にピーク位置を示すものではなく超高分子量物の濃縮がおきている可能性が強い。しかし, 少なくとも超高分子量物含量が再び増加していることは言える。

*4 この実験で見出した分子量分布の変化には, 用いた触媒系のモル比も関与しているかも知れない。例えば $[Al]/[Ti]$ モル比が小さい時, 触媒濃度-分子量の関係に異常を生ずる例がある^{4b)}。

13) E. G. Loverring, W. B. Wright, *J. Polymer Sci.*, A-1, 6, 2221 (1968).

14) S. E. Bressler, M. I. Mosevitskiĭ, I. Y. Poddubnyi, N. N. Chesnokova, *Rubber Chem. Technol.*, 33, 689 (1960).

15) A. Schindler, R. B. Strong, *Makromol. Chem.* 114, 77 (1968); A. Schindler, *Makromol. Chem.*, 118, 1 (1968).

*5 触媒生成反応の主要な一つは Ti の還元であると思われるが, この反応次数が1以下でない限り, 一定時間後の被還元 Ti の全 Ti に対する割合を計算すると初濃度が高いほど大となる。また Al 成分についても還元活性は $Et_3Al > Et_2AlCl > EtAlCl_2$ であること, 用いた組成比が $[Al]/[Ti] < 1$ であることなども役立って, 一定時間後の成分分布は触媒成分初濃度の高いほど単一に近くなる。

Ti の有機 Al による還元は非常に早く進むために, その反応次数まではあまり検討されていないが, Havinga¹⁶⁾ らの $TiCl_4 + Et_2AlBr$ の反応では2次またはこれに近い次数が得られ, Olivé ら¹⁷⁾の $Cp_2TiEtCl + EtAlCl_2$ の系では2次反応として速度定数が求められている。

9) P. Blais, R. St. John Manley, *J. Polymer Sci.*, A-1, 6, 291 (1968).

10) L. Kollár, A. Simons, A. Kalló, *J. Polymer Sci.*, A-1, 6, 937 (1968).

11) P. Mackie, M. N. Berger, B. M. Grieveson, D. Lawson, *J. Polymer Sci.*, B 5, 493 (1967).

12) H. Schnecko, W. Dost, W. Kern, *Makromol. Chem.*, 121, 159 (1969).

が低い場合には触媒生成反応がゆっくりおきるために高濃度の場合にくらべチタンの還元状態およびそれに配位する配位子の分布の幅も広く取り得ると思われる¹⁶⁾。これは、分子量分布曲線では台形スペクトルを与えることに対応する。触媒成分濃度が大きくなると粒径も大となるだろうが、それだけ触媒塊内部に包み込まれてしまう遷移金属成分が多くなり、一方、表面での Ti の還元状態および Al の置換基の分布は鋭くなることが予想される。また表面成分についての配位子濃度は相対的に増加するが、取り得る

配位の数に限度があるために分布の幅としては狭くなってくる。これらは分子量分布曲線ではピークの単一化をもたらす。非常に大濃度となったものでは有機アルミニウム濃度が表面に対し相対的に大となるので、さらに二次的に表面の還元が進みより低原子価チタンが生成するだろう。これが分子量のより大きいところに生成物を与え、全体としての分布の幅を広げるものと考えられる。

以上のように、触媒濃度変化による影響を説明するのに、触媒粒径、活性座分布の変化を予想するのが適当であると思われる。

本研究にさいし、粘度分子量の測定をされた、大阪工業技術試験所、林 和子技官に感謝します。

- 16) R. Havinga, Y. Y. Tan, *Rec. trav. chim.*, **79**, 56(1960).
17) G. Henrici-Olivé, S. Olivé, *Adv. Polymer Sci.*, **6**, 421 (1969).

三元共重合における反応性比の取扱い

(昭和 45 年 8 月 5 日 受理)

青柳 重郎・篠原 功^{*1}

1 緒 言

三元共重合体組成は二元系よりも Sequence 分布、モノマー反応性比に対して一層敏感に影響することはよく知られている¹⁾。したがって、多元共重合におけるパラメータを得るという観点から三元共重合体組成よりモノマー反応性比を求めることは有益である。しかし、六つのモノマー反応性比を求めるのは困難である。また Alfrey-Goldfinger 式より 2 組の既知モノマー反応性比を使って未知のモノマー反応性比を求めるのも容易でない。そこで 2 組の既知モノマー反応性比を使い未知モノマー反応性比を求める簡便法について検討した。Ham 式を仮定すると直線式より 1 組の未知モノマー反応性比が求められる。また、Alfrey-Goldfinger 式による計算組成と実験値から得られた共重合体組成とを比較検討した。

2 実 験

2.1 試薬の精製

スチレン、メタクリル酸メチル、アクリロニトリル、 α, α' -アゾビスイソプロピロニトリルは、常法にしたがって精製し、使用した。

2.2 重合反応

開始剤として α, α' -アゾビスイソプロピロニトリルを用い、仕込みは通常の封管法にしたがった。重合温度は $60 \pm 0.1^\circ\text{C}$ である。生成共重合体はベンゼンで希釈または濃縮して大量のメタノール中に滴下再沈させ、析出共重合体を別し、恒量になるまで真空乾燥した。

2.3 共重合体の分析

組成の分析は元素分析 (C%, N%) を用い行なった。

3 結果と考察

スチレン-メタクリル酸メチル-アクリロニトリル系三元共重合結果を表 1、表 2 に、Alfrey-Goldfinger の式²⁾による計算組成を表 3 に示した。表 2 と表 3 を比較すると実験値はかなりの程度で Alfrey-Goldfinger の式にしたがった。しかし、計算組成に比較してアクリロニトリルの含有率が高くなった。原因としては計算に用いたモノマー反応性比の選択が適当でなかったとも考えられる。また O'Driscoll によれば Young の反応性比の表³⁾から選んだ 83 の反応性比について、自乗平均誤差を求めると、0.385 となる。したがって、実験組成と計算組成のずれが二元共重合の延長として三元共重合を取扱うことによるのか、反応性比の選択に問題があるのかは議論することができない。

表 1 仕込み組成

実験番号	St 10 ² (mol)	MMA 10 ² (mol)	AN 10 ² (mol)	[St]/[MMA]	[AN]/[St]
No. 1	8.70	9.35	1.52	0.390	0.175
No. 2	8.70	9.35	10.64	0.390	1.223
No. 3	13.05	4.68	7.60	2.79	0.582
No. 4	13.05	4.68	15.19	2.79	1.169
No. 5	4.35	14.03	3.04	0.310	0.699
No. 6	4.35	14.03	7.60	0.310	1.748

a) St: スチレン, MMA: メタクリル酸メチル, AN: アクリロニトリル.
b) 開始剤濃度 5×10^{-3} mol/l.

表 2 重合結果

実験番号	共 重 合 体 組 成			重合率 (%)
	St(%)	MMA(%)	AN(%)	
No. 1	44.02	45.68	10.30	1.86
No. 2	36.01	33.79	30.20	2.38
No. 3	51.95	17.45	30.60	1.85
No. 4	43.50	19.60	36.90	1.54
No. 5	24.88	60.76	14.36	2.10
No. 6	21.81	54.17	24.02	1.86

*1 Juro AOYAGI, Isao SHINOHARA 早稲田大学理工学部:
新宿区西大久保.

1) G. E. Ham, *J. Polymer Sci.*, **14**, 87 (1954).

2) T. Alfrey, Jr., G. Goldfinger, *J. Chem. Phys.*, **12**, 322 (1944).

3) L. J. Young, *J. Polymer Sci.*, **54**, 411 (1961).