食性のいちじるしく劣るものである。したがって酸化皮膜による防食効果は多少認められるにしても、実験結果に現われているとき歴然たる効果の原因たりえない。ただ亜鉛のごとく耐食性を劣化する原因とならないことはいうまでもない。つぎにこの皮膜の電着の難易の点であるが、これも酸化膜によって核の発生を阻害する傾向のあることは事実である⁸⁾。それゆえ亜鉛浸セキと同様なこともいえないではないが、しかし適当な処理条件によって核の形成がきわめてスムーズとなり、とくに素材に欠陥がない限り、Cu ならば1分間の電着でピンホールなしのものがえられる。

以上のごとく両者の相異を析出の難易、腐食を誘発する中間層の有無などによって説明することができる。

4. 切欠きの意義

素材の欠陥および電着性によって、被メッキ物が素地の露出箇所をもつことはいなめない事実で、たとえ完全に皮覆されたとしても実用に供した際、皮膜の損耗により、部分的素地の露出はまぬがれない。また中間層による腐食の差異を加速的に認知せんとするには、皮膜の欠陥を待つのみでは不十分である。かようなことから一部の試料にメッキ後鋭利なナイフで切欠きを附したものである。ここに問題となるのはきずの深さの点で、種々なる性質をもち、また厚みの異なる電着皮膜に対して、同一荷重による場合は、当然一定の切欠きはえられない。よつて同一のきずをえんとするには、それぞれこれに相応する荷重を選定せねばならないが、もちろん困難なことである。著者はこれを手加減によって行っているので、この影響が実験結果にいくつか表われている。しかし全体的にみて省略しうる範囲におさまっており、特に中間層を認知する実験には十分目的を達している。

V 結 言

以上の結果を要約すれば

- (1) アルミニウム上のメッキの腐食の難易は、その金属固有の電位差によってある程度決定づけられる。
- (2) 腐食の傾向からみて、種々なるメッキをつぎのごとく分けられる。

- i) Cu, Ni および Cu-Ni 系のメッキ
- ii) Cu-Ni-Cr および Ni-Cr 系のメッキ
- iii) Cr 直接メッキ

このうち i) は耐食性に乏しく、ii) は Ni 0.01 mm 以上の厚みをもてば一般の環境には耐えうるであろう。

iii) のものは耐食性が最もすぐれている。

- (3) 前処理には亜鉛浸セキ法よりリン酸による陽極酸化の方法がメッキの耐食性を向上する。
- (4) 電着皮膜による腐食の差異は、塩水噴霧および浸セキの試験において顕著にみられ、屋外曝露および weather meter の試験では比較的すくない。

終りにのぞみ weather meter 試験をして下さった東洋理化工業株式会社に対して厚く御礼申上げると同時に、実験に協力された千葉工業大学宇賀正弘君に感謝する。(発表：昭和31年本協会秋季講演会)

(1957. 1. 30 受理)

文 献

- 1) 著者、本誌、7 (1956), 185
- 2) J. Travers, Trans. Electro Chem. Soc., 75 (1939) 201.
著者、本誌、7 (1956), 275
- 3) G. L. J. Bailey, Met. Finish., 49 (1951) 66, Dec.
- 4) 深谷三男、計量管理、4 (1955) 459
- 5) S. Wernick and R. Piner, Met. Finish, 52 (1954) 63.
- 6) 著者、応用物理、12 (1943) 479
- 7) W. G. Zelly, Met. Finish., 51 (1953) 74. 51 (1953) Dec.
- 8) 著者、未発表

高分子有機化合物の熔射(第8報)

(熔射におけるポリエチレン平均分子量の低下)

長 坂 秀 雄*・小 野 寺 陽 子*・武 井 武*

Flame Spraying of Highpolymers (Part 8)

(Decrease of Mean Molecular Weight of Polyethylene by Spraying)

Hideo NAGASAKA, Yoko ONODERA and Takeshi TAKEI

By viscosity method, mean molecular weight of Polyethylene was measured before and after the flame spraying, and it was found that the molecular weight is decreased to $\frac{1}{2}$ ~ $\frac{1}{3}$ by spraying. This is an undesirable phenomenon.

Some stabilizers were mixed with polyethylene in spraying, but no remarkable effect was observable. However, by improvements of spraying apparatus and technics, the decrease may be avoided to some extent.

* 科学研究所

I 緒 言

プラスチックの粉末を高温火焰中を通過させて吹きつける熔射法においては、できたプラスチック皮膜の性質が色々な点でもとの粉末のそれとかなり異なっている。そこで著者は高压重合法ならびに低压重合法によって作られたポリエチレンについて、熔射前後の平均分子量を測定し、熔射が平均分子量にどのような影響をおよぼすかを検討した。

II 実験方法

ポリエチレンを高压法のものでは75°C、低压法のものでは100°Cにおいてキシレンに溶解し、この溶液の粘度をオストワルド粘度計で測定しそれより極限粘度 $[\eta]$ をつぎのようにして図上で求めた。すなわち $[\eta]$ と粘度の側定値 η_{rel} との間には溶液の濃度(g/l)を c とすれば

$$\frac{\eta_{rel}-1}{c} = [\eta] + k[\eta]^2 c$$

η_{rel} …測定した粘度 (対キシレン)

c …濃度 (g/l)

$[\eta]$ …極限粘度

なる関係があるから、 $(\eta_{rel}-1)/c$ を縦軸に c を横軸にとったグラフをつくり、 $c=0$ の補外値を求めて、これを $[\eta]$ とした。ただし k は恒数である。つぎにこの $[\eta]$ をもちいて次式によって平均分子量 $\overline{Mn}^a$ を求めた。

$$[\eta] = K \overline{Mn}^a \dots\dots\dots (1)$$

この式において K および a は恒数でポリエチレンをキシレンに溶解した場合には

$$K = 1.35 \times 10^{-4} \quad a = 0.63$$

であるから(1)から $[\eta] = 1.35 \times 10^{-4} \overline{Mn}^{0.63}$

熔射は Schori Model 50 熔射機で行った。実験に用いたポリエチレンはつぎのものである。

高压法 Dupont Alathon, I.C.I. Alkathene

低压法 Hexist, 国産A

III 実験結果

第1図は Alathon A について $\eta_{rel}-1/c$ 対 c の関係

第1図 熔射前後のポリエチレン平均分子量

を求めたものである。図においてIは熔射する前の粉末について求めたものであり、IIは熔射皮膜、IIIは熔射の際に過熱した皮膜についての結果である。前述の式によって $\overline{Mn}$ を求めてみると、

Iでは 15,000

IIでは 8,300

IIIでは 5,000

となり、IIおよびIIIのいずれも、かなり平均分子量が低下している。とくにIIIの低下はいちじるしい。

同様な方法により各種のポリエチレンについて求めた結果が第1表である。

第1表 熔射によるポリエチレン平均分子量の低下

	熔射前(I)	熔射後(II)
Dupont Alathon	13,000	7,400
	23,000	11,000
I. C. I. Alkathene	15,000	8,300
BASF	30,500	20,500
Hexist	62,500	12,200
国産 A	62,000	23,000

なお安定剤として黒鉛、鉛丹、DPPE等を粉末に混合して熔射を行ったが、平均分子量低下にはあまり効果が無く、最高10%程度分子量が低下するのを防ぐのに役立った。

IV 考 察

1. 熔射によって作られたポリエチレン皮膜は、一般の成型法によって作られたフィルムに比べかなり脆くなる。この原因は熔射によってできた分解生成物が皮膜中に混在し、かつポリエチレン自身の平均重合度が低下するためではなからうかと推察したのであるが、それがこの実験によって確認された。皮膜の中に分解生成物が混在することは皮膜がカッ色に着色することからもわかる。

2. 熔射によるポリエチレンの平均分子量低下はかなりいちじるしく、もちいた原料粉末の $\frac{1}{2}$ 以下ともなる。とくにこの傾向は低压法によるポリエチレンの方にはなはだしく、もとの分子量の $\frac{1}{2}$ 以下になったものもある。また熔射時に過熱したものは低下がさらにはなはだしくなっていた。このようなことから熔射には細心の注意を払う必要を感じる。

3. われわれがもちいた熱安定剤はあまり大きな効果を示さなかったが、今後の研究によって有効なる安定剤が見出されることと思う。この発見が大きな研究課題の一つであるように思われる。

4. 熔射皮膜を熱キシレンにとかした場合、未溶解のものがのこる。これはおそらくポリエチレンが分解して炭素化した部分などが含まれるものと思われる。このようなことから平均分子量としてはもとの $\frac{1}{2}$ 程度であったとしても、極端に分子量の低いポリエチレンとほとんど

第2表 粉碎によるポリエチレンの平均分子量の
変化(粉碎条件)

粉 碎 機	衝撃式 (水冷型)
	名称アトマイザー
回 転 数	8,000 rpm
粉碎直後の試料温度	45~60°C
粉 碎 時 間	2kg を 7~10分間
試 料	Alathon A

粉 碎 回 数	平均分子量	備 考
ペ レ ッ ト	32,500	
1 回 粉 碎 後	31,500	
2 回 "	31,000	
3 回 "	31,000	
4 回 "	30,500	
5 回 "	30,000	
6 回 "	30,000	50mesh 程度となる

もとの分子量と変わらないポリエチレンとが混在する部分も考えられるわけである。往々にして生ずるポリエチレン皮膜のキレツ発生の一因がこのようなところにもあると思われる。

5. 高圧重合法によるポリエチレンはペレット状で供給されるので、一度これを粉碎し 80 mesh 程度の粉末として熔射用原料とする。このため粉碎による平均分子量低下が懸念されたのでこの影響を同様の方法で求めてみたが、第2表に示すごとく、ほとんど粉碎による影響は認められなかった。ポリスチレンなどは単に、ボールミルで粉碎するだけでも、かなり平均分子量が低下するのに比べポリエチレンはこの程度の処理では安定のようである。

V 総 合

以上の結果を総合するとつぎのようである。

1. 温度を上昇させないようにして粉碎を行えば、ポリエチレン粉碎時の平均分子量低下はきわめて小さい。
2. 熔射による平均分子量低下は、かなりいちじるしく、熔射皮膜の平均分子量が原料の分子量の $\frac{1}{2}$ ~ $\frac{1}{3}$ になる。
3. しかしこれはつぎのような手段により防ぐことが可能と思われる。

- イ. 熔射技術の進歩
- ロ. 有効な熱安定剤の発見利用
- ハ. 熔射機の改良

(1957. 2. 8 受理)

アルミニウムの陽極酸化膜への電着について (第2報) (電着層の顕微鏡的観察)

岸 松 平

Electro-Deposition on Anodic Coating of Aluminium (II) —Microscopic Inspection of Ni-platings on Anodized Aluminium—

Matsuhei KISHI

The structure of Ni-platings on anodized aluminium plates was inspected under a microscope and the result of observations was as follows:

Grain size of Ni-deposit is coarse on aluminium plates treated with high voltage in sulphuric acid and oxalic acid baths. It becomes coarser with an increase of voltage, especially remarkably for the former bath.

Grain size is fine and uniform on aluminium plates treated in phosphoric acid bath.

Ni-deposit of fine grains adheres firmly an anodized aluminium plates, while that of coarse grains doesn't.

I 結 言

アルミニウム上の電着の際、前処理法の一つとして陽極酸化を行うが、その電解液はリン酸がもっとも良好で、シュウ酸はある条件では可能であり、また硫酸はいずれの条件にても困難である。このことは前報告¹⁾でのべた通りであるが、これらの電着物は肉眼的にもある程度の相違がみとめられる。本報告においては電着皮膜と素地

との附着性を探究する手がかりをえんとする目的のもとに、電着物の組織を顕微鏡的に観察したものである。

II 試料ならびに実験方法

もちいた試料は市販アルミニウム板で、その化学成分は第1表の通りである。

この試片に対して電解研磨後陽極酸化をおこない Ni メッキをほどこしたものである。