

H08

ヘキサン+多分散ポリエチレン系の高温高圧相挙動

(広大工)○中西 邦夫・(広大院工) (学)間野 滋充
(正)春木 将司・(正)木原 伸一・(正)滝島 繁樹*

1. 緒言

溶液重合法によるポリエチレン(PE)の製造は、重合系が均一であるため品質の高いPEを得ることが可能である反面、重合後の溶媒除去工程において多大なエネルギーを必要とするという問題点を持つ¹⁾。これに対し、PE溶液系は高温下において液液二相に分離することが報告されており、その特性を利用して蒸発器の前に液液分離器を導入し、脱溶媒工程の効率化を図ることが検討されている。当研究室ではこれまでに synthetic 法に基づく測定装置を用いて、ヘキサン+单分散PE系、エチレン+ヘキサン+单分散PE系²⁾などの单分散PE溶液に関する相挙動の測定を行ってきた。しかしながら、実際の工業製品となるPEは多分散であり、PEの多分散度と相挙動の関係についての研究は報告されていないのが現状である。そこで本研究では、多分散PE溶液の相挙動を測定すると共に、得られた測定結果を Sanchez-Lacombe 状態方程式³⁾(S-L EOS)で推算することによって、PEの多分散度と相挙動の関係を明らかにすることを目的とする。

2. 測定装置および方法

測定装置概略図を Fig. 1 に示す。本測定装置は大別して加圧部、ピストン変位測定部、容積可変型高压セル、及び温度制御部より構成される。セルの内容積はフリーピストンによって 6 ~ 20 cm³ の範囲で可変であり、セル内部はスターラーによって攪拌される。セル末端には石英ガラスを設置しており、これを通して CCD カメラによって相挙動の観察が可能である。測定では、まず既知量の PE をセル内に仕込み、その後溶媒を HPLC ポンプによって導入し、系内を昇温加圧して均一液相状態とする。等温下において徐々に減圧すると、相境界において第二の液相が出現し系内に渦りが観察される。この圧力を L-LV 相分離圧力(暈点圧力)とし、さらに減圧して気相の現れる圧力を L-LV あるいは LL-LV 相分離圧力として記録した。

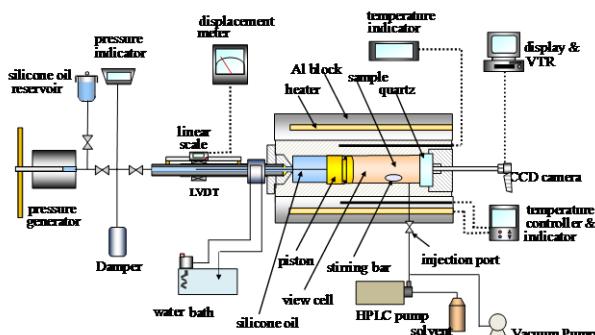


Fig. 1 Schematic diagram of the experimental apparatus.

3. 実験試料及び測定条件

測定には ALDRICH® 社製の polyethylene ($\bar{M}_w/\bar{M}_n = 2.94$, PE1) と、 \bar{M}_w が PE1 と同程度で多分散度がより大きくなるように、分子量が異なる 3 つの PE を混合して作成した PE2 ($\bar{M}_w/\bar{M}_n = 4.01$) を用いた。これらの多分散 PE と以前に測定した单分散 PE²⁾ ($\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1.21$) の GPC 分析結果を Table 1 及び Fig. 2 に示す。

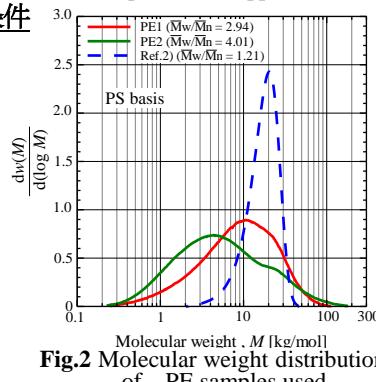


Fig. 2 Molecular weight distribution of PE samples used

また溶媒には Sigma-Aldrich® 社製の n-hexane (purity $\geq 99\%$) を用いた。温度 100~200 °C、圧力 20 MPa 以下で相挙動の測定を実施した。

Table 1 Characteristics of polyethylene samples used.

	\bar{M}_w [kg/mol]	\bar{M}_n [kg/mol]	\bar{M}_w/\bar{M}_n [-]
PE1	13.1	4.46	2.94
PE2	10.9	2.72	4.01
Ref. 2	18.1	14.9	1.21

4. 測定結果

200°Cにおけるヘキサン+PE系の暈点圧力の測定結果を Fig. 3 に示す。多分散度が大きくなるにつれ、暈点圧力の極大値は低 PE 濃度側へシフトした。また、高 PE 濃度側において、暈点圧力は PE の多分散度が大きくなるしたがって低い値となった。これらの結果より、同程度の重量平均分子量を持つ PE でも、多分散度は相挙動に大きな影響を与えることがわかった。

5. 相関及び推算結果

PE1 及び PE2 の多分散性を考慮した液液相分離圧力の推算を行った。推算には、低分子+ポリマー系の相平衡を良好に表現できる格子流体モデルである S-L EOS を用いた。S-L EOS を式(1)に示す。

$$\tilde{\rho}^2 + \tilde{P} + \tilde{T} [\ln(1 - \tilde{\rho}) + (1 - 1/r)\tilde{\rho}] = 0 \quad (1)$$

ここで、 $\tilde{P} = P/P^*$, $\tilde{T} = T/T^*$, $\tilde{\rho} = \rho/\rho^*$, $r = MP^*/\rho^*RT^*$ である。この式の P^* , T^* , ρ^* は各物質の特性パラメータであり、推算に用いたヘキサン及び PE の値を Table 2 に示す。多分散性は、PE が、複数の異なる分子量をもつ PE の混合物として扱うことにより表現した。推算の際に必要となる異種分子間相互作用パラメータ k_{ij} はヘキサン+单分散PE系の相関(Fig. 3 中の破線)で決定した値を用いた。PE1(実線)及び PE2(一点鎖線)の推算結果は、多分散度が大きくなるにつれ暈点圧力が低 PE 濃度側へシフトし、高 PE 濃度側で暈点圧力が低下する測定結果と定性的に一致した。

Table 2 Characteristic parameters of pure substance for S-L EOS.

substance	P^* [MPa]	ρ^* [kg/m ³]	T^* [K]	Ref.
n-hexane	298	775	476	3
PE	359	895	521	4

6. 結言

- 1) 多分散PE溶液の暈点圧力の極大値は、单分散PE溶液と比較して低 PE 濃度側にシフトした。また、高 PE 濃度側では、暈点圧力は PE の多分散度が大きくなるにつれて低下した。
- 2) PE の多分散性を考慮した S-L EOS による暈点圧力の推算結果は、測定結果を定性的に再現した。

7. 参考文献

- 1) 松浦一雄, ポリエチレン技術読本, 工業調査会 (1994)
- 2) M. Haruki *et al.*, *J. Supercrit. Fluids*, **44**, 284 (2008)
- 3) I. C. Sanchez and R. H. Lacombe, *J. Phys. Chem.*, **80**, 2352 (1976)
- 4) E. Kiran *et al.*, *J. Appl. Polym. Sci.*, **47**, 895 (1994)