

---

# ポリマー中のモノマーの拡散係数測定

---

課題番号 08650894

平成8年度～平成9年度科学研究費補助金（基盤研究(C)(2)）研究成果報告書

平成10年3月

研究代表者 滝島 繁樹  
(広島大学工学部助教授)

## ポリマー中のモノマーの拡散係数測定

近年、polyolefinの次世代触媒として活性点が均一なメタロセン触媒が開発され、この触媒を用いた気相法によるpolyolefinホモポリマー及びコポリマーの製造プロセスの開発が活発に行われている。メタロセン触媒を用いたpolyolefinは、分子量分布や組成分布が極めて狭いため、従来の触媒で得られた製品と比較して強度、透明性、低温シール性等に優れている。

気相重合装置の合理的設計ならびに生成ポリマーの構造制御にはポリマー中へのモノマーの溶解度や拡散係数が不可欠である。特に、触媒周辺でのモノマーの組成を予測あるいは制御できれば、目的組成のコポリマーが製造可能となる。

そこで、本研究ではピエゾ電気収着法と電気天秤法に基づく実験装置を使用してコポリマー中の気体の溶解度を測定すると共に、溶解量の経時変化から拡散係数を算出した。ピエゾ電気収着法ではポリマー中の副モノマーの溶解度と拡散係数の測定を目的として、polyethylene (PE)及び2種のlinear low-density polyethylene (LLDPE)中の1-hexene, hexane, isopentaneの溶解度を測定した。電気天秤法では主モノマーであるエチレンの溶解度と拡散係数を測定した。これらの結果より、溶解度及び拡散係数に対する温度、圧力、組成の影響を検討した。また、活量係数式、状態方程式、拡散係数相関式を用いて測定値の理論的考察を行った。

### 研究組織

研究代表者 : 滝島 繁樹 (広島大学工学部助教授)  
研究分担者 : 舛岡 弘勝 (広島大学工学部教授)  
研究分担者 : 佐藤 善之 (広島大学工学部助手)  
研究分担者 : 仲 崇立 (広島大学工学部助手)

### 研究経費

平成8年度	1, 800千円
平成9年度	500千円
計	2, 300千円

### 研究発表

#### (2)口頭発表

滝島, 近藤, 石井, 佐藤, 舛岡: "ポリエチレンを含むコポリマー中への炭化水素蒸気の溶解度及び拡散係数の測定", 化学工学会第62年会, 東京, 1997.3.28

松浦, 佐藤, 滝島, 舛岡: "電気天秤法によるポリマー中のガスの溶解度", 化学工学会第30回秋季大会, 福岡, 1997.9.10

## 1. 緒言

近年、polyolefin の次世代触媒として活性点が均一なメタロセン触媒が開発され、この触媒を用いた気相法による polyolefin 製造プロセスの開発が活発に行われている。気相法は無溶媒下で行う重合法のため、最も広範囲な分子量及び密度のポリマーが製造可能であるが、触媒には極めて高い性能(重合活性、共重合性等)が要求され、従来の触媒では気相法の利点を十分に生かし切れなかった。ここで、メタロセン触媒の登場により同一プラントで希望通りの分子量及び組成である polyolefin を任意に製造できるようになった。更に、メタロセン触媒で得られた polyolefin は組成分布及び分子量分布が非常に狭いため、従来の触媒で得られた polyolefin と比較して強度及び透明性が優れているばかりでなく、低温シール性が良く、製品のべたつきの原因となる低分子量成分及びコモノマーを多く含む柔軟成分が非常に少ない事など物性が飛躍的に向上することが知られている。

触媒を用いた気相重合装置の合理的設計並びに生成ポリマーの構造の制御にはポリマー溶液に関する様々な熱力学物性や輸送物性が必要であり、その中でもポリマー中の気体の溶解度と拡散係数は必要不可欠である。

重合工程では触媒周辺のモノマーの濃度を予測できれば、目的組成のコポリマーが製造可能である。重合の際には触媒表面はポリマーに覆われているため、モノマーが触媒表面に達するにはモノマーがポリマーに溶解し、ポリマー内を拡散しなければならない。よって触媒周辺のモノマーの濃度を予測するにはポリマー中のモノマーの溶解度と拡散係数が必要である。

脱揮工程では大気圧以下においてポリマーに残存している溶媒や未反応モノマーを除去する操作が行われる。その際、ポリマー中の溶媒やモノマーの溶解度及び拡散係数データが効率的な除去の鍵となる。

また、発泡樹脂の製造ではポリマー中の発泡剤の溶解度と拡散係数が材料特性を決定づける発泡樹脂のミクロ構造に重大な影響を与えることが知られている。よって溶解度及び拡散係数とミクロ構造の関係を明らかにし、ミクロ構造を任意に制御できれば、用途に応じた最適な材料を製造できる。

以上のことから本研究ではピエゾ電気収着法と電気天秤法に基づく装置を使用して、コポリマー中の気体の溶解度を測定すると共に、溶解量の経時変化から拡散係数を算出し、溶解度と拡散係数の推算法を確立することを目的とする。ピエゾ電気収着法では polyethylene (PE) 又は 2 種の linear low density polyethylene (LLDPE) 中の 1-hexene, hexane, isopentane の溶解度を温度 313.2, 333.2, 353.2 K 各測定温度における気体の蒸気圧までの条件下で測定し、電気天秤法ではピエゾ電気収着法で使用した 2 種の LLDPE 中の窒素又は ethylene の溶解度及び拡散係数を温度 333.2, 353.2, 403.2, 433.2 K 圧力 0.1~3.5 MPa の条件下で測定した。相関及び推算に関しては溶解度では UNIFAC + FV + Michaels-Hsusslein 式、修正 UNIFAC+Michaels-Haussslein 式及び Sanchez-Lacombe 状態式を用い、拡散係数では Vrentas-Duda の自由体積理論に基づく拡散係数式を用いた。

## 2. 実験装置及び方法

### 2-1. ピエゾ電気収着法

ピエゾ電気収着法は水晶発振子の周波数とその表面上の質量変化に比例することをポリマーを含む気液平衡に応用した方法である。この方法は広範囲の温度、圧力にわたり測定可能であり、ポリマー試料の厚さは極めて薄いので迅速に測定できるが、高温においては水晶の周波数の安定性に問題がある。

#### 測定原理

水晶発振子の振動状態図を Fig. 1 に示す。図中の斜線部は水晶発振子の有効振動部の断面である。ある瞬間に水晶発振子は電界または外力により、a のように変形したとすると、次の週間には b、さらに次の瞬間には c→d→e と変形していく。そしてまた d→c→b→a と上下の板面が互いに平行に且つ反対方向に滑るような振動を開始する。水平方向についての変位は有効振動部内の板面に平行な面を考えると、その面内ではいかなる箇所でも同じであり、かつその変位の振動幅は厚み方向に余弦の形で分布する。いま、厚み  $t$  の無限広さを持つ有効振動部が厚み滑り振動しているとする、この振動の波長  $\lambda$  は振動部の厚み  $t$  と次式のような関係が成立する。

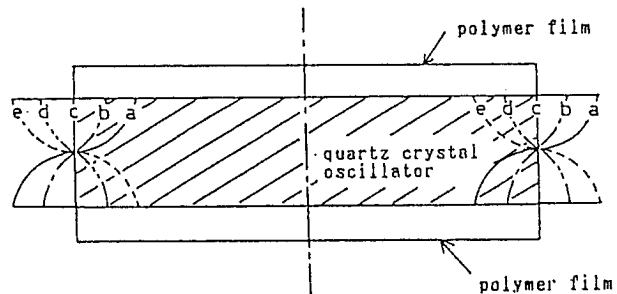


Fig. 1 水晶発振子の振動状態図

$$\lambda = 2t \quad (1)$$

また振動の伝播速度  $v$  は次式で表される。

$$v = \left( \frac{C_q}{\rho_q} \right)^{0.5} \quad (2)$$

ここで、 $C_q$  は水晶の弾性定数、 $\rho_q$  は水晶の密度である。水晶周波数  $F_q$  は波長  $\lambda$  と伝播速度  $v$  と次式のような関係が成り立つ。

$$F_q = \frac{v}{\lambda} = \frac{(C_q / \rho_q)^{0.5}}{2t} = \frac{N}{t} \quad (3)$$

ここで、 $N$  は周波数定数と呼ばれる水晶発振子のカットモードに固有の特性定数である。式(3)において微小厚み変化  $\Delta t$  に対して周波数変化が  $\Delta F_q$  生じたとすると  $\Delta F_q$  は次式で表される。

$$\Delta F_q = -(N / t^2) \Delta t = -F_q (\Delta t / t) \quad (4)$$

また、 $\Delta t$  は次のように表される。

$$\Delta t = \frac{\Delta M}{A \rho_q} \quad (5)$$

ここで、 $\Delta M$ 、 $A$  はそれぞれ水晶表面上の微小な質量変化、水晶の断面積である。式(5)を式(4)を代入すると、ピエゾ電気収着法の基礎式となる次式が得られる。

$$\Delta F_q = -\left(\frac{F_q}{A\rho_q t}\right)\Delta M = -\left(\frac{F_q^2}{A\rho_q N}\right)\Delta M = -C_f\Delta M \quad (6)$$

$C_f$ は水晶発振子の質量感度と呼ばれる水晶固有の定数である。よって水晶発振子の表面上に質量 $\Delta M_{polym.}$ のポリマーをコーティングし、そこに質量 $\Delta M_1$ の気体が吸着するとポリマー中に溶解した気体の質量分率 $w_1$ は次式のように表される。

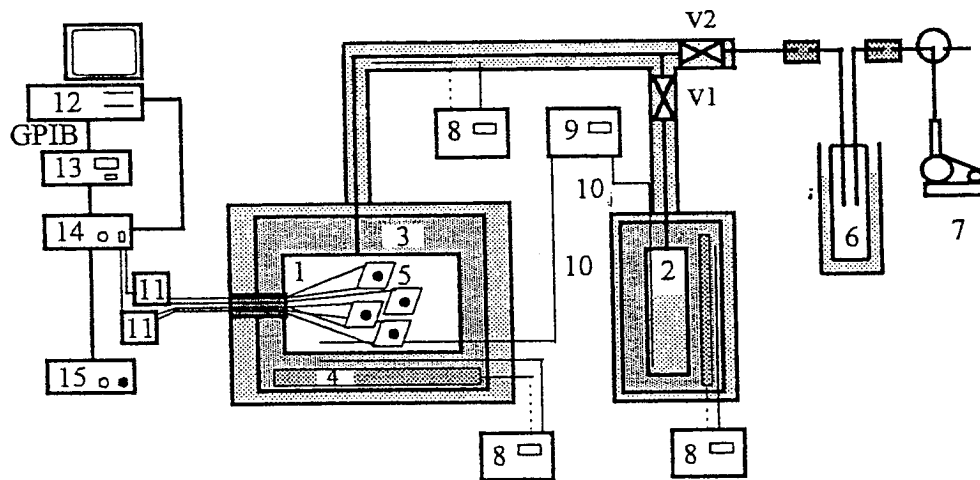
$$w_1 = \frac{\Delta M_1}{\Delta M_1 + \Delta M_{polym.}} = \frac{\Delta F_1}{\Delta F_1 + \Delta F_{polym.}} \quad (7)$$

即ち、水晶の表面にポリマーをコーティングしたことによる周波数変化 $\Delta F_{polym.}$ とポリマーに気体が吸着したことによる周波数変化 $\Delta F_1$ からポリマー中の気体の溶解度を求められる。

### 実験装置及び方法

ピエゾ電気吸着法に基づく実験装置を Fig. 2 に示す。本装置は大別して吸着セル、溶媒セル、周波数測定部及び排気部から構成される。本研究では溶解度データの測定速度を向上させるために吸着セル内に水晶発振子を 4 個取り付け、複数のポリマーに対して同時に溶解度が測定できるように改良を加えた。吸着セル及び溶媒セルは温度操作性に優れるアルミブロックに別々に収容し、アルミブロックの温度は温度調節器により目的の温度に調節された。系内の圧力は溶媒セルの温度を調節することで制御できる。

ポリマーのコーティングは溶液キャスト法により行った。まず、ポリマー試料を熱トルエン(100°C 付近)に溶かして約 1wt% のポリマー溶液を作成する。ポリマー溶液を注射器により水晶発振子の表面上に滴下し、室温下で溶媒中のトルエンが完全に揮発するまで放置する。



- |                    |                     |                       |
|--------------------|---------------------|-----------------------|
| 1. Sorption Cell   | 6. Cold Trap        | 11. Oscillator        |
| 2. Solvent Cell    | 7. Vacuum Pump      | 12. Personal Computer |
| 3. Aluminium Block | 8. Temp. Controller | 13. Frequency Counter |
| 4. Heater          | 9. Temp. Indicator  | 14. Scanner           |
| 5. Quartz Crystal  | 10. PRTD            | 15. Battery           |

Fig. 2 ピエゾ電気吸着法に基づく測定装置

測定手順は以下の通りである。まず、溶媒セルに溶質を充填して溶媒セル及び収着セルの温度を上げる。系内に溶質を充填させることと系内を真空にすることを繰り返すことで系内の空気を取り除く。次に測定温度、真空下において水晶の固有周波数を測定し、ポリマーを水晶にコーティングする。その時の周波数を測定し、固有周波数との差からポリマーのコーティングによる周波数変化を算出する。この時の周波数を基準周波数とする。溶質を系内に導入し、測定を開始する。周波数の経時変化が無くなった時を平衡と見なしてその時の周波数を読み取り、基準周波数との差により収着による周波数変化を算出する。

## 2-2. 電気天秤法

電気天秤法は既知量のポリマー試料に溶解した気体の質量を電気天秤で直接秤量する方法である。この方法は測定原理が明確なため信頼性高いデータが得られ、その上天秤の感度が高いためポリマーの厚さを薄くすることで短時間での測定が可能である。しかし、電気天秤の最高使用温度は比較的低温、高温で測定を行うには装置の工夫が必要であり、さらに、測定値には浮力による影響を補正する必要がある。

### 測定原理

本研究で使用した電気天秤(Cahn-2000)を Fig. 3に示す。電気天秤はビーム、トルクモーター、ポジションセンサー及びゼロ設定や校正を行う制御装置から成る。この天秤の最大荷重及び最大質量変化はそれぞれ1.5 g

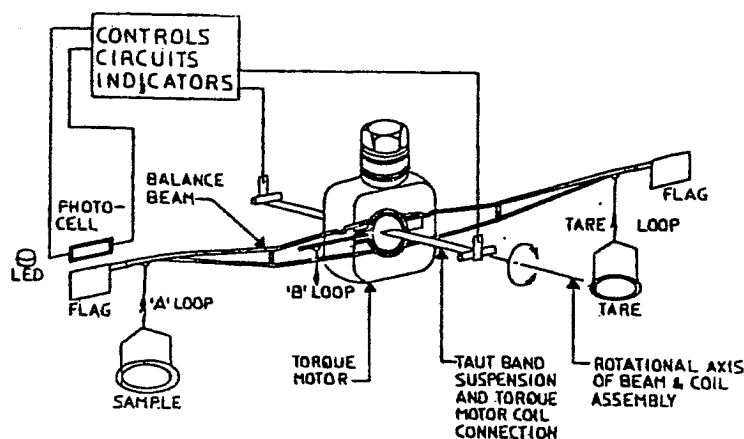


Fig. 3 電気天秤の概略図

と100 mgであり、感度は0.1  $\mu$ gである。電気天秤の質量測定原理は次の通りである。サンプル側に荷重をかけると、ビームが水平位置から傾く。この傾きをポジションセンサーが感知してトルクモーター内のコイルに電流を流し、電磁力により支点の周りにトルクを生じさせてビームを水平に戻す。この時必要な電流は天秤にかけられた荷重に比例しているため、電流量から荷重及び物体の質量が得られる。よって測定開始時のサンプル側の質量  $M_i$  を測定して平衡時のサンプル側の質量  $M_f$  を測定すれば、その質量差からポリマー中の気体の溶解量  $M_a$  が得られる。

電気天秤法では測定値に浮力を補正する必要がある。本装置の天秤部と収着部の概略図を Fig. 4に示す。浮力による補正值を最小にするために天秤の両側にかかる浮力と質量を等しくするようにサンプル側に金線とポリマー、風袋側にアルミ線に乗せて測定した。しかし、実際には天秤の両側にかかる浮力及び質量は全く等しくならないので、本研究では以下の通

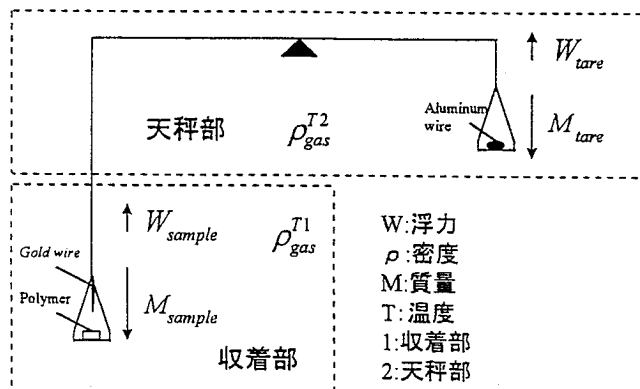


Fig. 4 天秤部と収着部の概略図

りに浮力補正した。まず、天秤の両側にかかる浮力を計算する。天秤のサンプル側にかかる浮力と風袋側にかかる浮力は次式で表せる。

$$W_{sample} = \rho_{gas}^{T1} \left( M_{polymer} / \rho_{polymer}^{T1} + M_{Au} / \rho_{Au} \right) \quad (8)$$

$$W_{tare} = \rho_{gas}^{T2} \left( M_{Al} / \rho_{Al} \right) \quad (9)$$

$W$  は浮力、 $\rho$  及び  $M$  はそれぞれ密度と質量である。ポリマー試料の密度は本研究室で橋口<sup>1)</sup>によって測定されたポリマーの PVT データから決定した。気体の収着による膨潤量は Sanchez-Lacombe 状態式により求めてポリマーの密度を補正した。それぞれの気体の密度は高精度の状態式または PVT データを用いて算出した。本研究で使用した気体に関しては窒素では Jacobsen<sup>2)</sup>の式、エチレンでは Jahangiri ら<sup>3)</sup>の式を使用した。上式からサンプル側にかかる浮力から風袋側にかかる浮力を引いた浮力差  $\Delta W$  を算出し、 $M_a$  に加える。

この他に天秤に何も乗せない状態で気体を導入した時の質量値(ブランク値 :  $B$ )を考慮してより確かな溶解量  $M_c$  を求める。

$$M_c = M_f - M_i + \Delta W - B = M_a + \Delta W - B \quad (10)$$

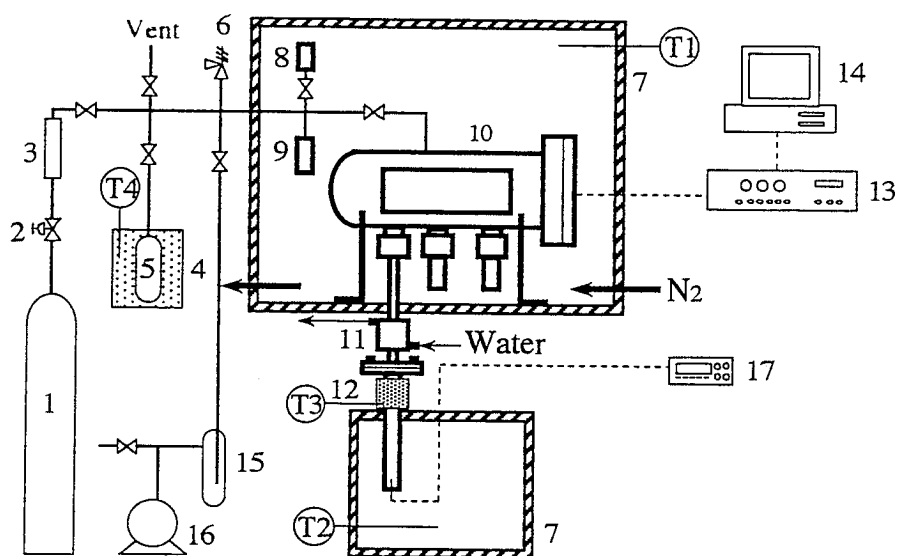
よって気体の質量分率  $w_1$  は次式によって求められる。

$$w_1 = \frac{M_c}{M_c + M_{polym.}} \quad (11)$$

## 実験装置及び方法

電気天秤法に基づく実験装置の概略図を Fig. 5 に示す。この装置は試料ガス供給部、天秤部、収着部、測定値表示部及び排気部から構成される。本研究で使用した電気天秤は最高使用温度が 353 K であり、この温度以上で測定を行うために天秤を設置する天秤部とポリマーに気体を収着する収着部に分けて、それぞれ別の空気恒温槽で温度を一定に保った。しかしこのようにすると収着管内では熱対流により天秤の安定性が悪くなる。そこで、収着管に Cooling jacket と Back up heater を取り付け、Cooling jacket 内を循環する冷却水の温度を天秤部より低い温度で保ち、Back up heater の温度を収着部より 20~50 K 高めに設定して天秤の安定性向上に努めた。熱対流による天秤の振動幅は系内の圧力及び天秤部と収着部の温度差と共に増加し、今回の最高測定温度及び圧力において振動幅は窒素及び ethylene でそれぞれ 12, 16  $\mu$ g であった。また、エチレンのような可燃性ガスを使用する場合は可燃性ガス警報器を取り付け、更に天秤部の恒温槽に一定流量の窒素を流し、恒温槽内を窒素で満たすことで安全性を向上させた。

測定手順は以下の通りである。まず測定温度において天秤のゼロ設定及び校正を真空下で行う。次にポリマーを天秤に乗せてポリマーの質量を真空下で測定する。サンプル側に金線、風袋側にアルミ線に乗せて一定圧力の気体を系内に導入して測定を開始し、質量変化がなくなるまで測定値をパソコンに定期的に取り込む。圧力は段階的に上げていき、最高測定圧力で測定後、次は圧力を段階的に下げていき、真空まで測定を行う。



- |                                  |  |
|----------------------------------|--|
| 1. Gas cylinder                  | 10. Pressure chamber containing electrobalance |
| 2. Pressure regulator            | 11. Cooling jacket                             |
| 3. Drying column                 | 12. Back-up heater                             |
| 4. Aluminum block heater         | 13. Control unit                               |
| 5. Solute cylinder               | 14. Personal computer                          |
| 6. Safety valve                  | 15. Liquid nitrogen trap                       |
| 7. Constant temperature air bath | 16. Vacuum pump                                |
| 8. Pressure sensor (0-1.7 MPa)   | 17. Temperature indicator                      |
| 9. Pressure sensor (0-3.5 MPa)   |  |

Fig. 5 電気天秤法に基づく測定装置

### 2-3. 試料

使用した溶質またはポリマーのコーティングに用いた溶媒の物性を Table 1に示す。

Table 1 溶質及び溶媒の物性

試料名	純度[%]	分子量[g/mol]	製造元
窒素	99.8	28.02	中村酸素(株)
ethylene	99.9	28.05	住友精化(株)
hexane	99	86.18	和光純薬(株)
1-hexene	99	84.16	和光純薬(株)
isopentane	99	72.15	和光純薬(株)
benzene	99	78.11	和光純薬(株)

本研究で使用したポリマー試料を Table 2に示す。試料は全て三井化学(株)から提供されたものである。尚、LLDPE は ethylene-1-hexene random copolymer である。

Table 2 ポリマー試料の物性

ポリマー名	1-hexene 組成 [wt%]	融点 [°C]	重量平均分子量 [PS 換算]
polyethylene(PE)	0	132.4	215,000
linear low density polyethylene(LLDPE1)	2.3	104~120	172,000
linear low density polyethylene(LLDPE2)	4.9	91~118	172,000



### 3. 実験結果

#### 3-1. 溶解度の測定結果

##### 1) PE 及び LLDPE 中の 1-hexene, hexane, isopentane の溶解度

PE 及び LLDPE 中の 1-hexene, hexane, isopentane の溶解度測定結果を Figs. 6~8 に示す。Fig. 6は 1-hexene, Fig. 7は hexane, Fig. 8は isopentane であり、図は上から 313.2 K, 333.2 K, 353.2 K である。縦軸は活量  $a_1$  であり、横軸は溶質の質量分率  $w_1$  である。 $a_1$  は次式により求めた。

$$a_1 = \frac{P_1}{P_1^{Sat.}} \exp \left\{ - \frac{B_1 (P_1^{Sat.} - P_1)}{RT} \right\} \quad (12)$$

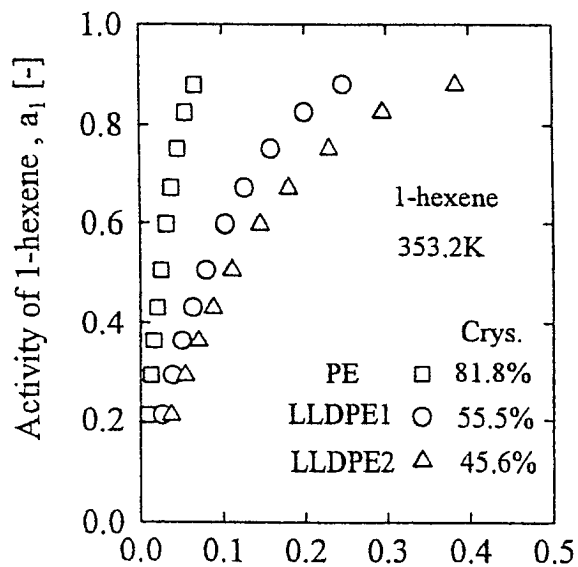
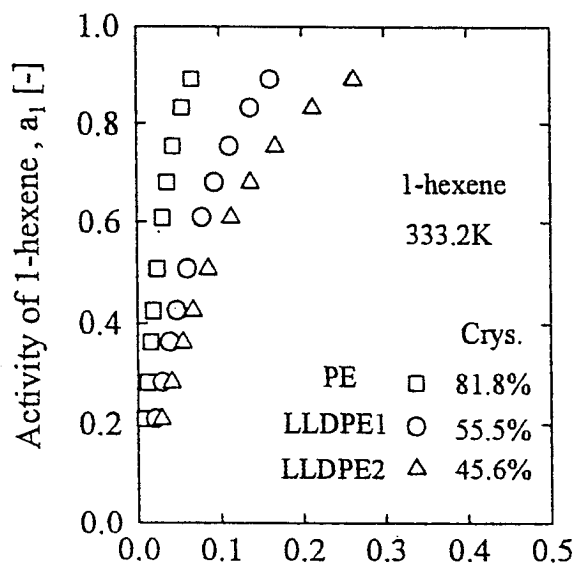
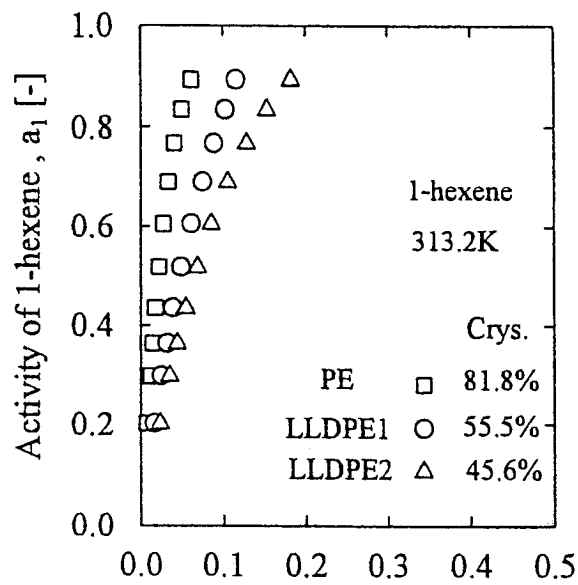
ここで、 $P_1^{Sat.}$  は測定温度  $T$  における溶質の飽和蒸気圧、 $P_1$  は測定圧力、 $R$ 、 $B_1$  はそれぞれ気体定数と溶質の第二ビリアル係数である。 $P_1^{Sat.}$ 、 $P_1$  はそれぞれ収着セル及び溶媒セルの温度から Wagner の式<sup>4)</sup>を用いて求めた。 $B_1$  は Tsonopoulos の式<sup>5)</sup>より求めた。ピエゾ電気収着法による溶解度の測定精度に与える要因として水晶の固有周波数の温度依存性及び圧力の測定精度が考えられるが、これらの影響は小さく、測定値に対する相対誤差は約 1%であった。

ポリマーの融点以下における結晶性ポリマー中の気体の溶解度を比較する場合、結晶化度を考慮する必要がある。結晶化度はポリマーの成形法により異なる。よってポリマーコーティングと同様に成形したポリマーの結晶化度を三井化学(株)所有の X 線で室温下で測定した。得られた結晶化度を Table 3 に示す。

Table 3 ピエゾ電気収着法で使用したポリマーの結晶化度

ポリマー名	結晶化度[wt%]
PE	81.8
LLDPE1	55.5
LLDPE2	45.6

以下では溶解度に影響を与える因子としてポリマーの構造、温度、溶質の分子構造を挙げ、それぞれの因子について結晶化度を考慮したポリマーの非晶領域中の気体の溶解度を比較した。



Weight fraction of 1-hexene,  $W_1$  [-]

Fig. 6 313.2, 333.2, 353.2 KにおけるPE及びLLDPE中の1-hexeneの溶解度

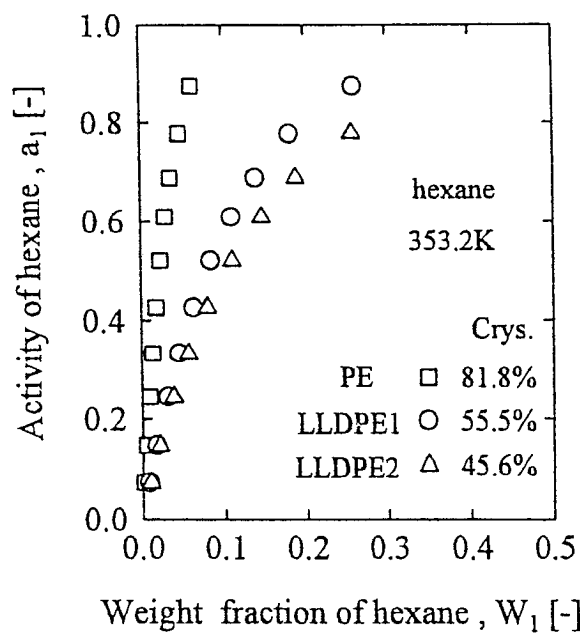
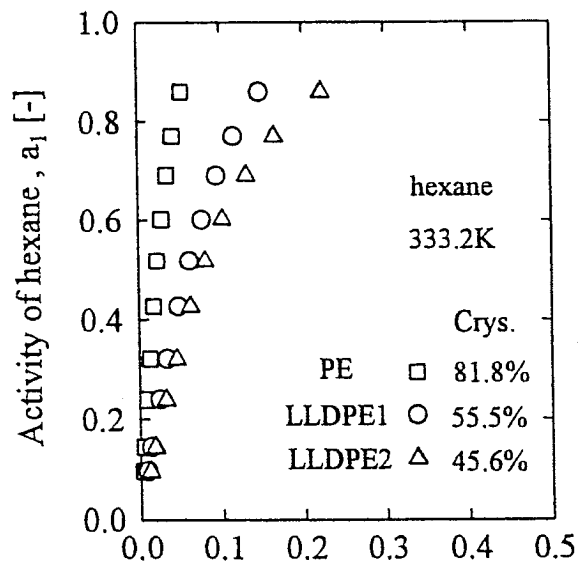
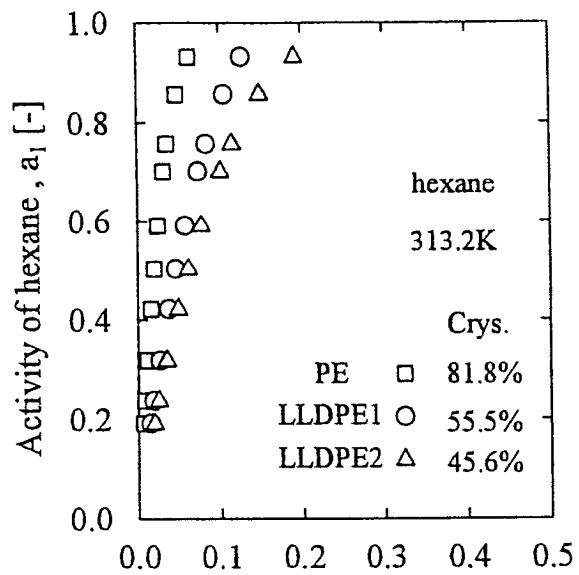
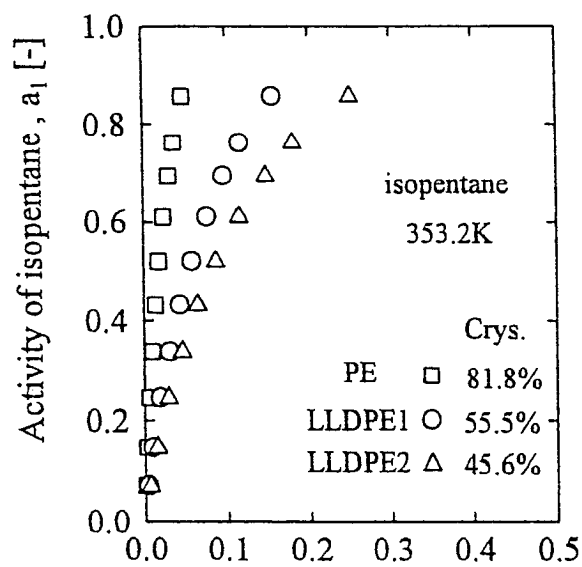
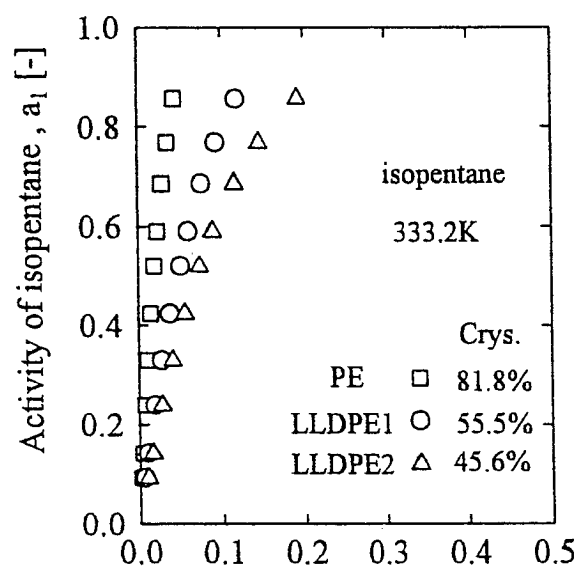
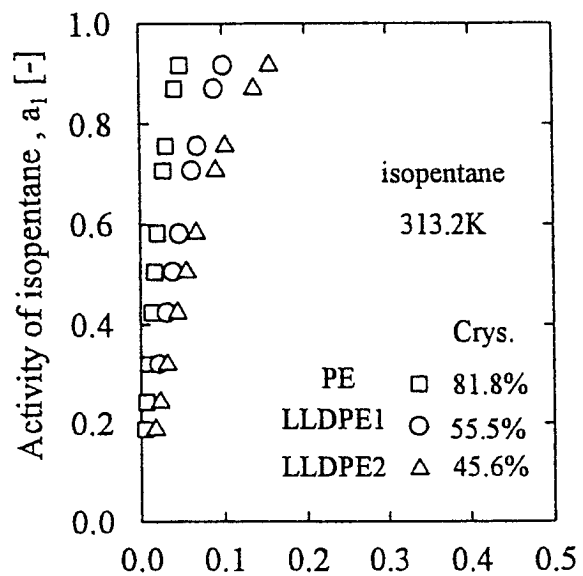


Fig. 7 313.2, 333.2, 353.2 KにおけるPE及びLLDPE中のhexaneの溶解度



Weight fraction of isopentane,  $W_1$  [-]

Fig. 8 313.2, 333.2, 353.2 KにおけるPE及びLLDPE中のisopentaneの溶解度

#### a) ポリマーの構造による影響

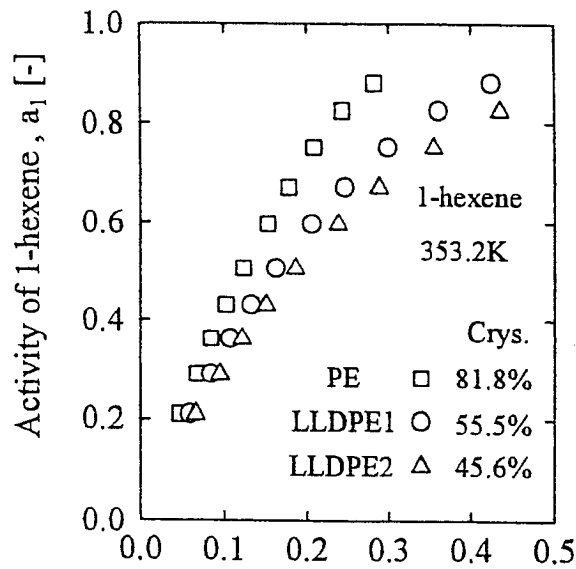
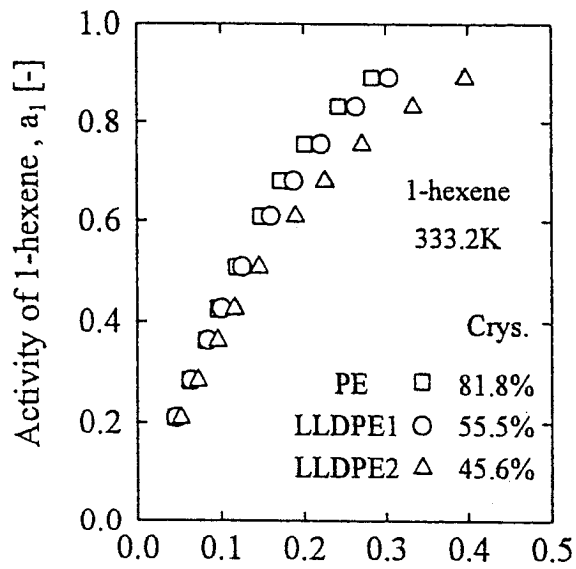
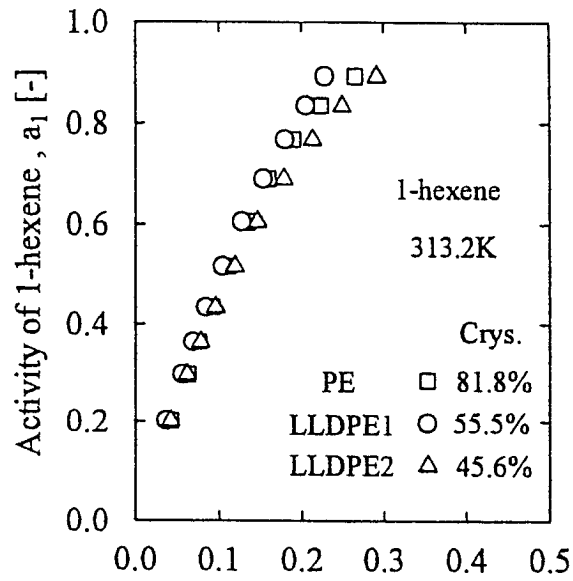
測定温度、溶質の種類で分別したポリマーの非晶領域中の 1-hexene, hexane, isopentane の溶解度を Figs. 9~11 に示す。Fig. 9は 1-hexene, Fig. 10は hexane, Fig. 11は isopentane であり、図は上から 313.2, 333.2, 353.2 K である。全ての溶質及び温度において溶解度の高い順に LLDPE2, LLDPE1, PE となった。つまり、ポリマーの 1-hexene 組成が大きくなるにつれて溶解度が大きくなる結果となった。この原因として以下のようなことが考えられる。結晶はポリマー分子の主鎖及び比較的長い側鎖で構成されているため主鎖の運動は結晶領域により制限されて非常に小さい。LLDPE 中の 1-hexene の部分つまり LLDPE の側鎖(1-hexene)は比較的短いために結晶領域には含まれず、且つ運動しやすいために hexane のような取着分子が入り込むスペースを持つ。よって LLDPE の側鎖が多いほど溶解度が大きくなるわけである。

#### b) 温度による影響

ポリマー及び溶質の種類で分別したポリマーの非晶領域中の 1-hexene, hexane, isopentane の溶解度を Figs. 12~14 に示す。Fig. 12は 1-hexene, Fig. 13は hexane, Fig. 14は isopentane であり、図は上から PE, LLDPE1, LLDPE2 である。溶解度は PE に関しては温度によってほとんど変化しなかったが、LLDPE1 及び LLDPE2 に関しては温度が高くなるにつれて溶解度が大きくなった。これは温度が高くなるにつれて LLDPE の側鎖の運動が活発になるため溶質が取着する非晶領域が広がるためであると思われるが、結晶の崩壊が生じたとも考えられる。

#### c) 溶質の分子構造による影響

Figs. 15~17 に測定温度及びポリマーの種類で分別したポリマーの非晶領域中の 1-hexene, hexane, isopentane の溶解度を示す。Fig. 15は 313.2 K, Fig. 16は 333.2 K, Fig. 17は 353.2 K であり、図は上から PE, LLDPE1, LLDPE2 である。溶質が分子中の炭素原子を 6 個含む 1-hexene と hexane を比較すると溶解度はほぼ同じであったが、分子中の炭素原子を 5 個含む isopentane は 1-hexene や hexane と比較して溶解度が低い。これは溶質の凝縮性の違いによるものであると考えられる。



Weight fraction of 1-hexene,  $W_1^{\text{amo}}$  [-]

Fig. 9 313.2, 333.2, 353.2 KにおけるPE及びLLDPEの非晶域中の1-hexeneの溶解度

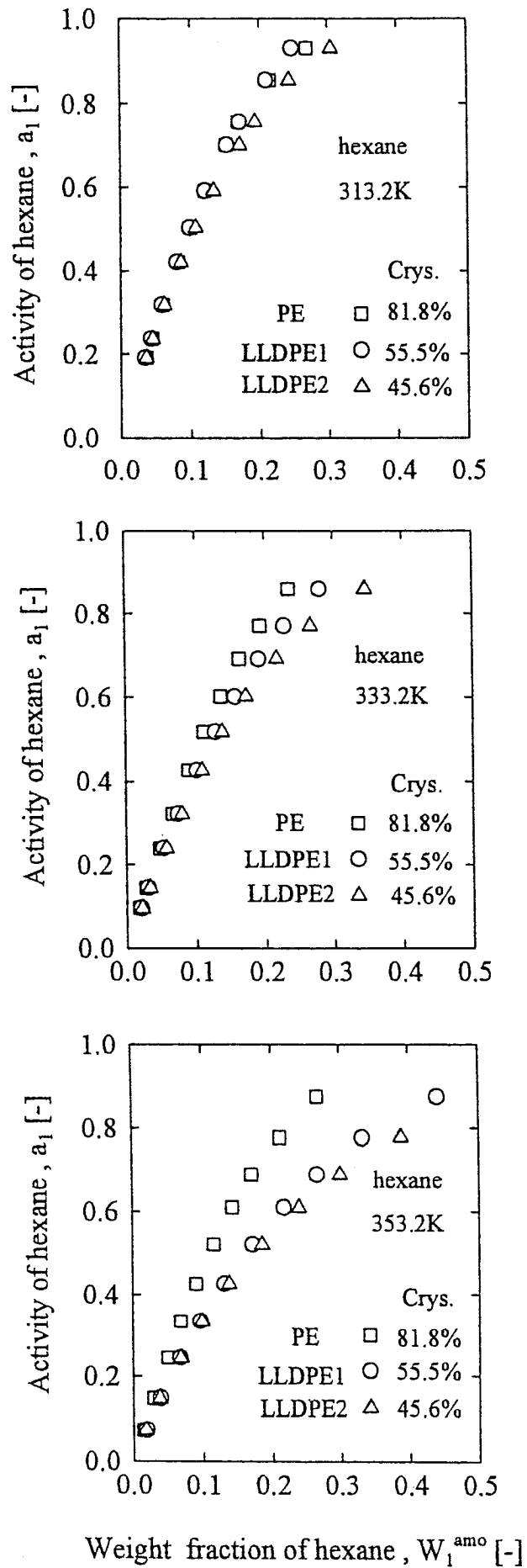


Fig. 10 313.2, 333.2, 353.2 KにおけるPE及びLLDPEの非晶域中のhexaneの溶解度

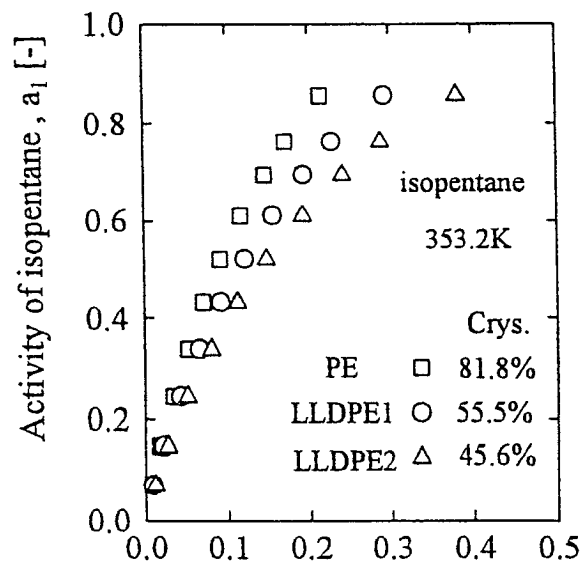
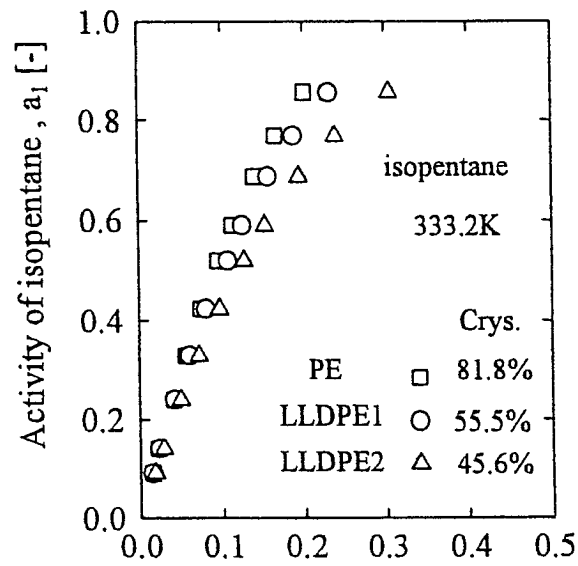
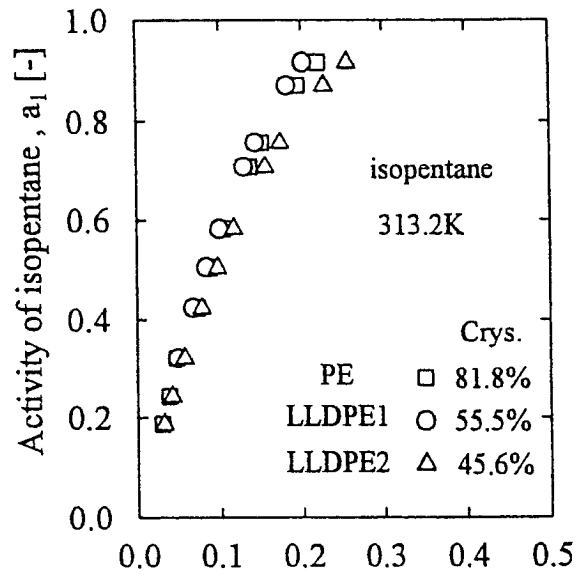


Fig. 11 313.2, 333.2, 353.2 KにおけるPE及びLLDPEの非晶域中のisopentaneの溶解度



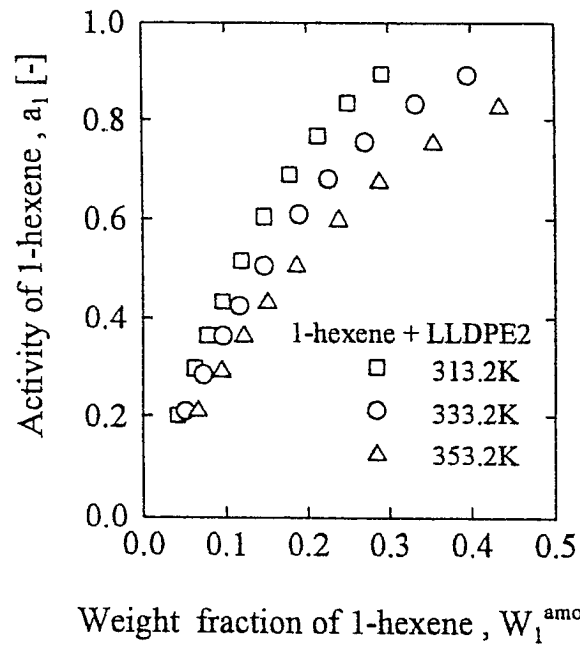
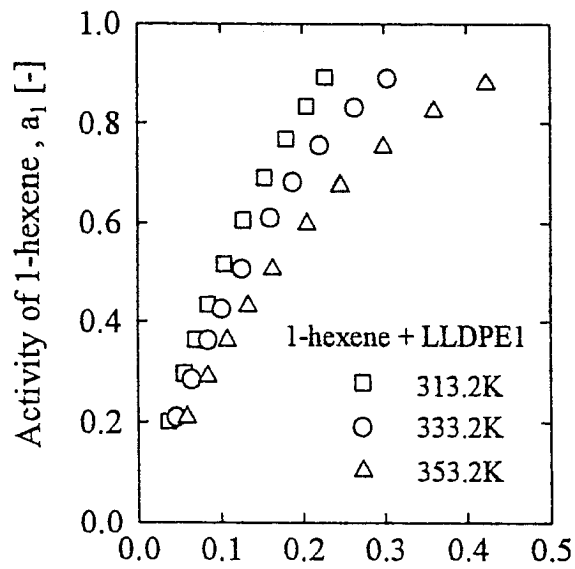
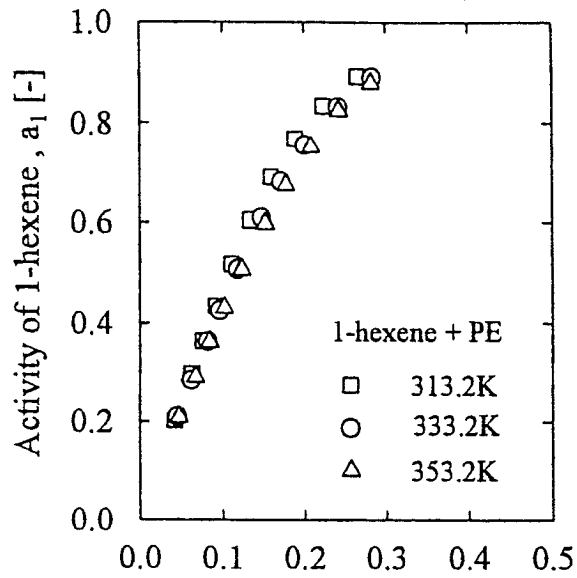


Fig. 12 313.2, 333.2, 353.2 KにおけるPE及びLLDPEの非晶域中の1-hexeneの溶解度

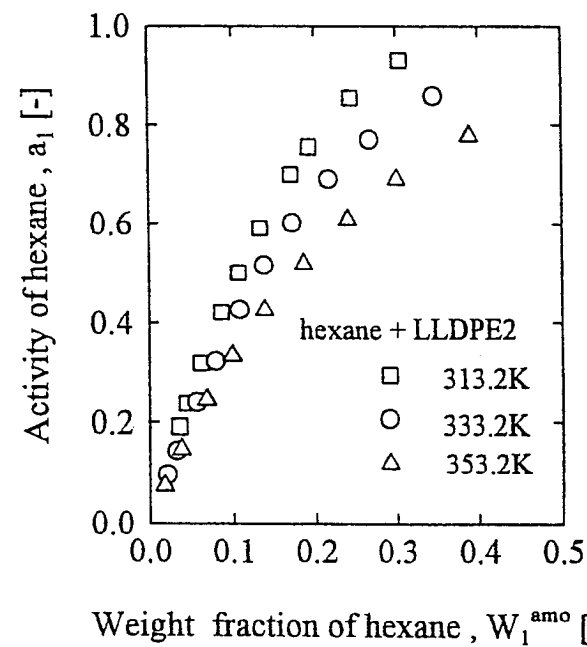
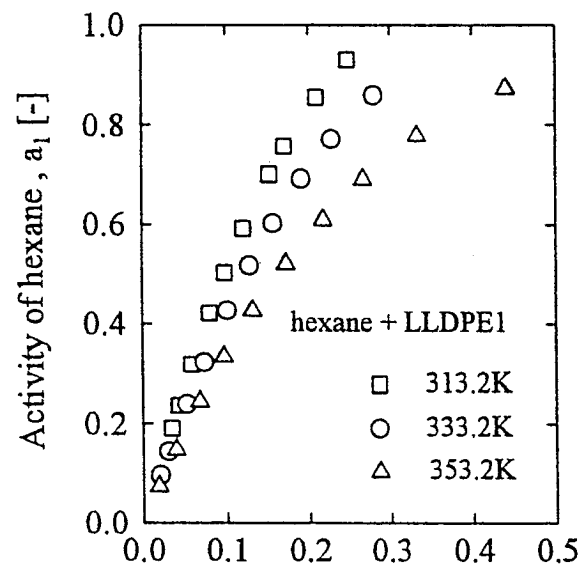
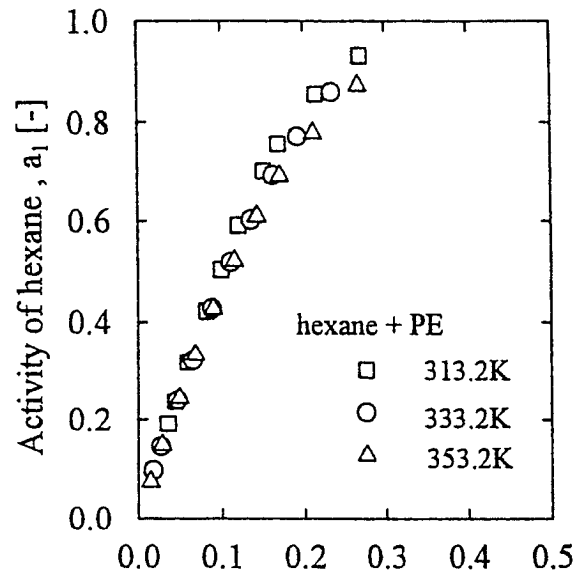
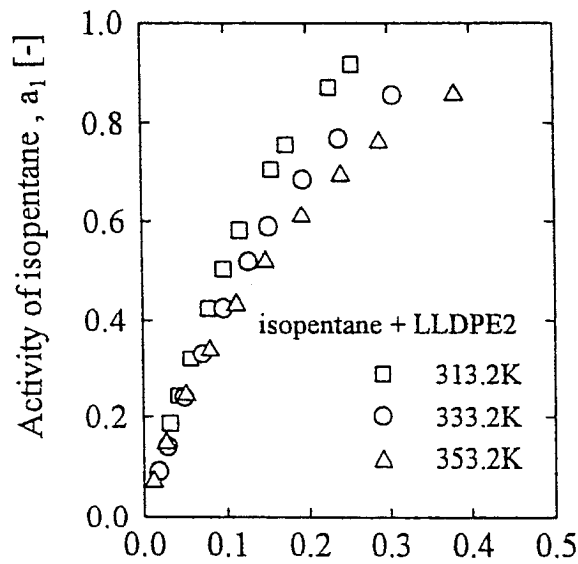
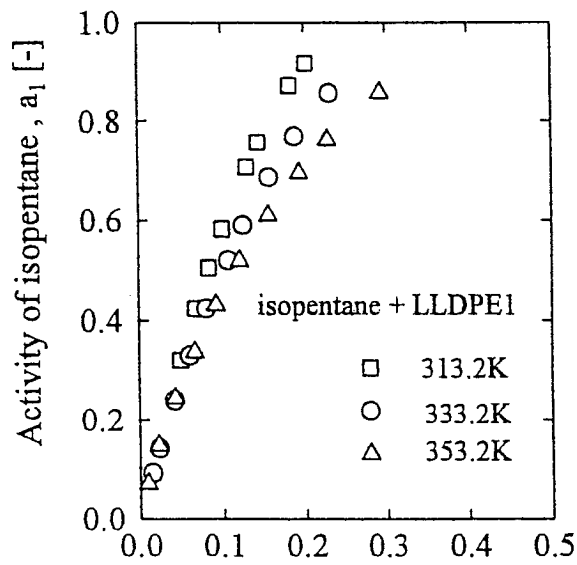
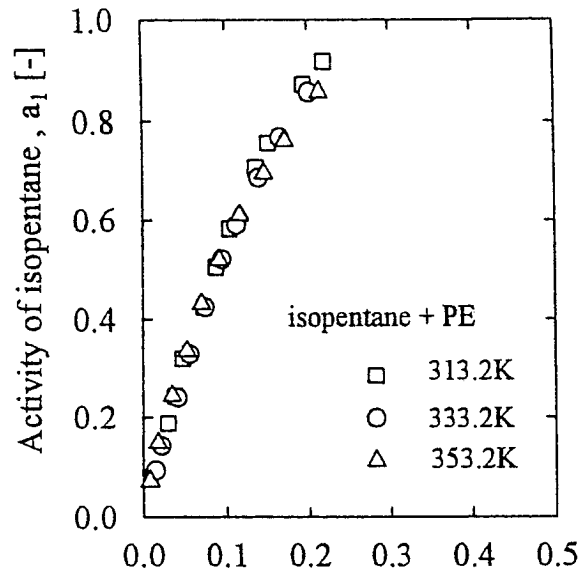


Fig. 13 313.2, 333.2, 353.2 K における PE 及び LLDPE の非晶域中の hexane の溶解度



Weight fraction of isopentane,  $W_1^{amo}$  [-]

Fig. 14 313.2, 333.2, 353.2 KにおけるPE及びLLDPEの非晶域中のisopentaneの溶解度

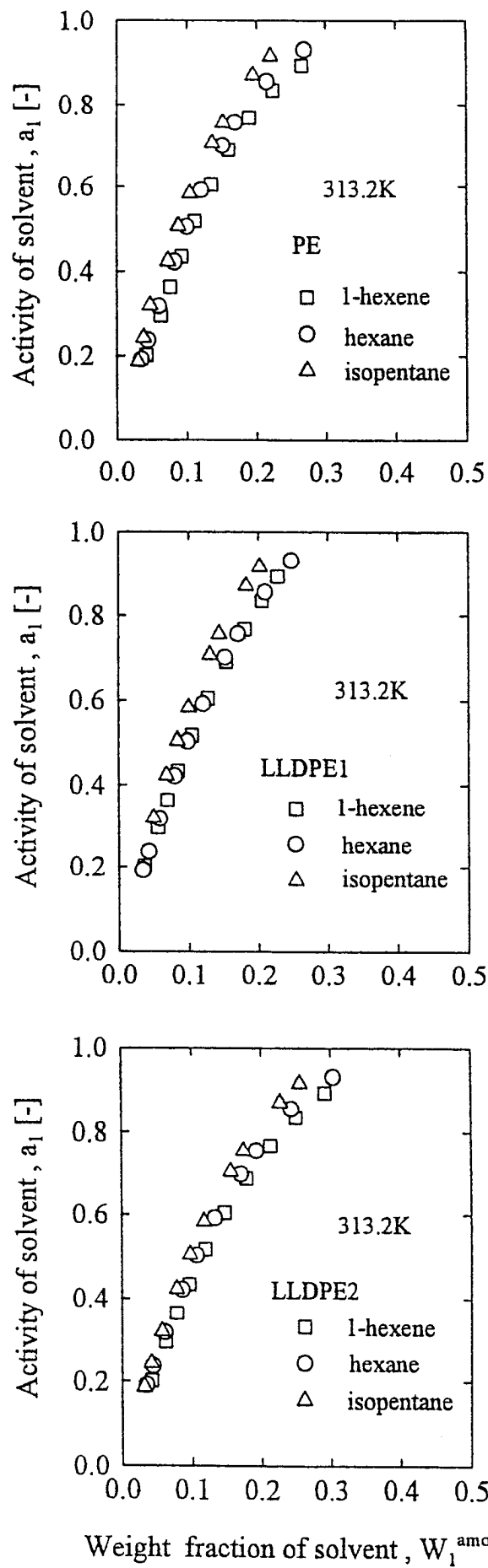
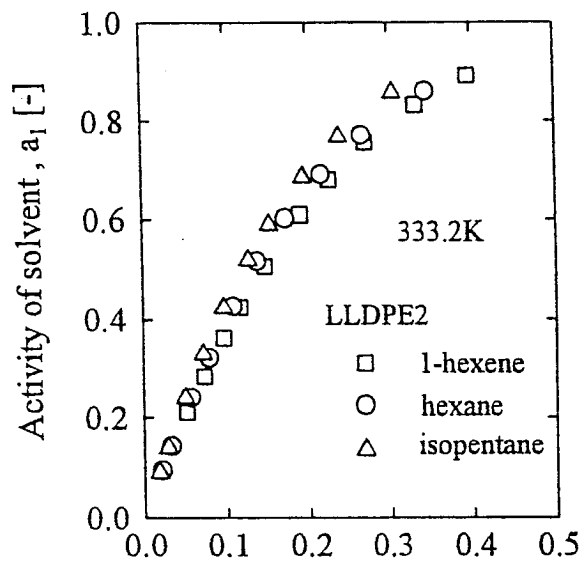
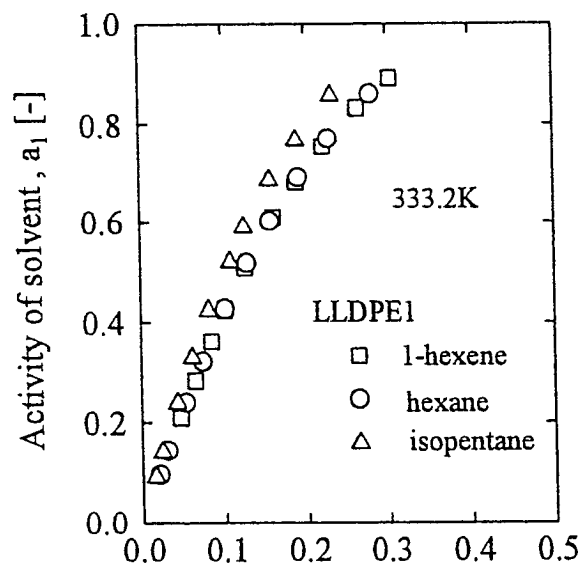
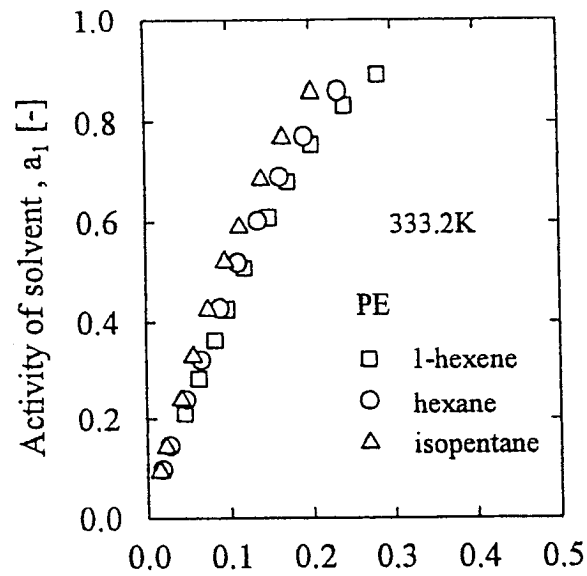
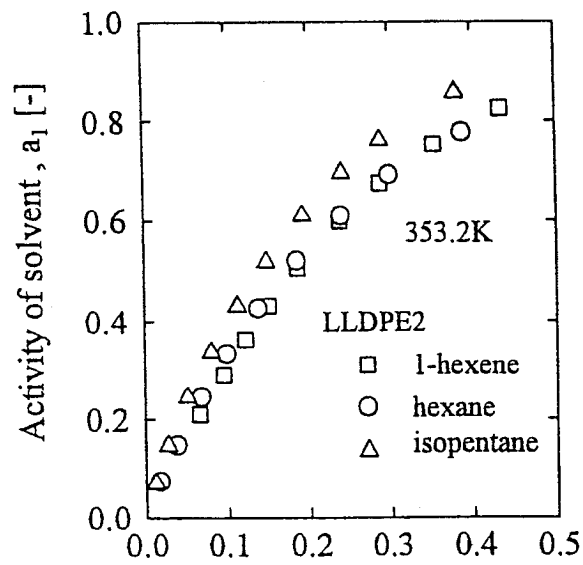
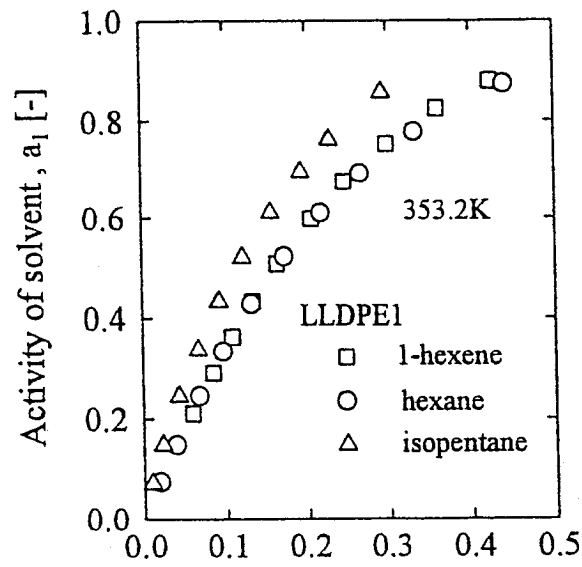
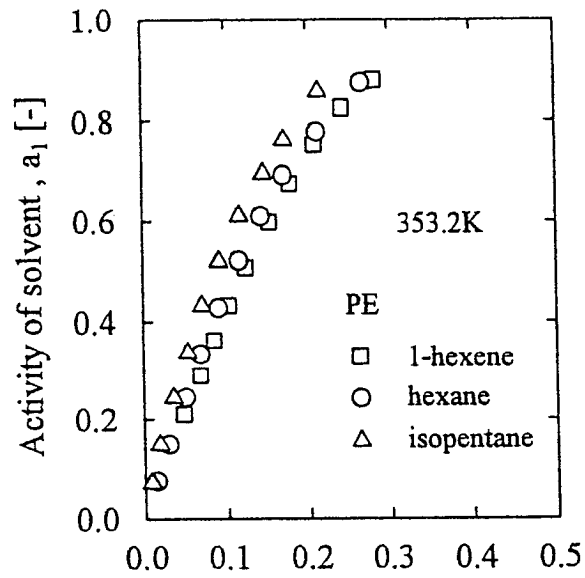


Fig. 15 313.2 KにおけるPE及びLLDPEの非晶域中の1-hexane, hexane, isopentaneの溶解度



Weight fraction of solvent,  $W_1^{amo}$  [-]

Fig. 16 333.2 KにおけるPE及びLLDPEの非晶域中の1-hexene, hexane, isopentaneの溶解度



Weight fraction of solvent,  $W_1^{\text{amo}}$  [-]

Fig. 17 353.2 K における PE 及び LLDPE の非晶域中の  
1-hexane, hexane, isopentane の溶解度

## 2) LLDPE 中の窒素及び ethylene の溶解度

333.2, 353.2, 403.2, 433.2 K における LLDPE 中の窒素及び ethylene の溶解度を Fig. 18 に示す。図は上から窒素 + LLDPE1 系, ethylene + LLDPE1 系, ethylene + LLDPE2 系である。窒素 + LLDPE1 系及び ethylene + LLDPE2 系における溶解量に対するそれぞれの補正值の割合を Table 4 及び Table 5 に示す。表は共に 433.2 K における補正值の割合を示しているが、天秤部と取着部の温度差が大きくなるにつれてブランク値や浮力差が大きくなるため、補正值の割合が一番大きくなった 433.2 K の時を選出した。浮力差による補正值は共に比較的小さく、20%以内であるが、ブランク値による補正值が最大で 50~70%非常に大きな割合を占め、ブランク値による補正を厳密に行う必要がある。膨潤による影響に関しては全ての系共に膨潤量は比較的小さく、膨潤による溶解度への影響は非常に小さい。天秤の振動による溶解度への影響に関しては溶解量に対する振動による誤差が最も溶解度小さい窒素 + LLDPE1 系の 333.2 K において約 15%もあった。ポリマーの充填量は約 60 mg であり、窒素の溶解度が小さいためポリマーの充填量を多くするべきであったが、取着管の内径が小さいためポリマーの断面積を大きくすることができず、またポリマーの厚さを大きくすると平衡到達時間が長くなる。窒素のような低溶解性の気体で測定を行うには取着管の内径を大きくする等の更なる装置の改良が必要である。

Table 4 窒素+LLDPE1 系における溶解量に対する補正值の割合(433.2 K)

Pressure [MPa]	ブランク値 [%]	浮力差(膨潤なし) [%]	膨潤による浮力 [%]	浮力差(膨潤あり) [%]
0.105	19.9	0.09	0.04	0.13
1.670	48.8	-3.23	1.17	-2.10
3.423	49.3	-7.97	2.76	-4.52

Table 5 ethylene+LLDPE2 系における溶解度に対する補正值の割合(433.2 K)

Pressure [MPa]	ブランク値 [%]	浮力差(膨潤なし) [%]	膨潤による浮力 [%]	浮力差(膨潤あり) [%]
0.313	63.2	16.0	1.08	16.8
1.484	21.3	9.39	2.98	12.1
3.438	22.6	-3.73	4.70	2.95

取着時と脱着時のデータは全ての系においてほぼ同じ直線上にあり、ヒステリシスは見られなかった。融点以下の溶解度データに関してはポリマーの結晶化度を考慮する必要があるが、これらの系には融点以上の溶解度データがあるため Henry 定数から結晶化度を決定した。

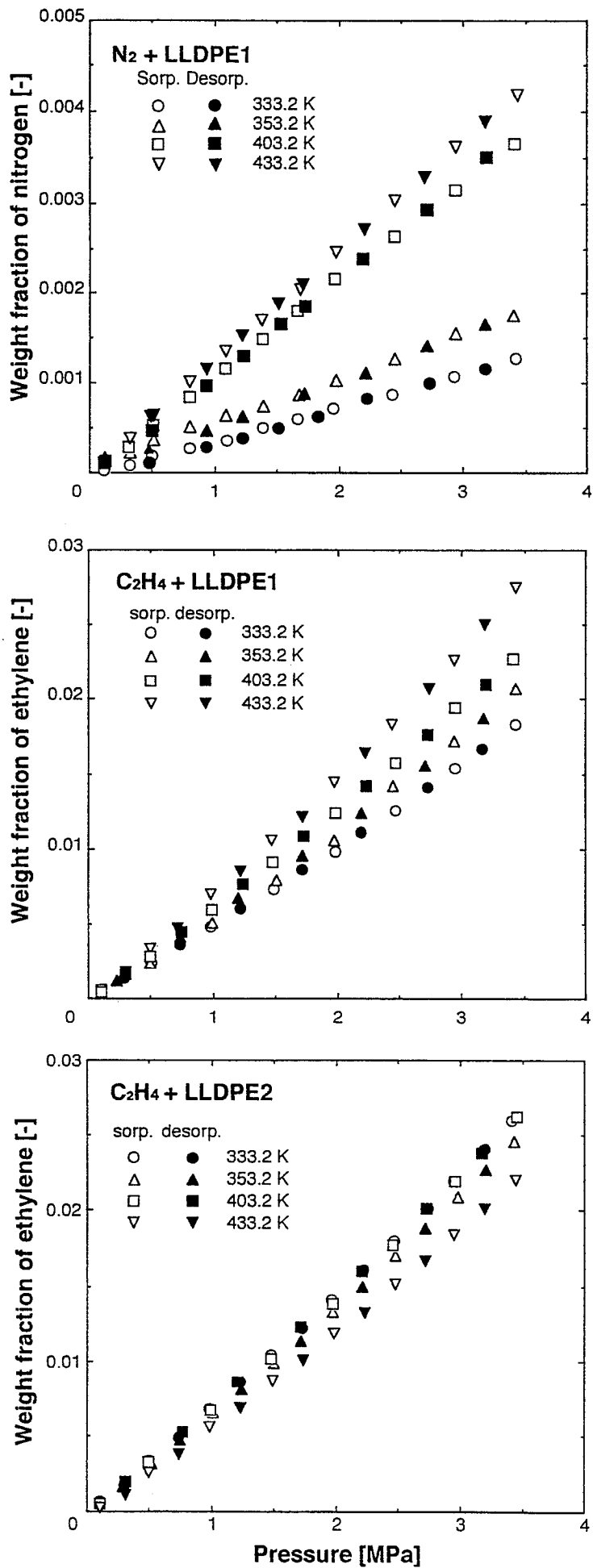


Fig. 18 LLDPE 中の窒素及び ethylene の溶解度



結晶化度の決定法を Fig. 19 に示す。結晶化度の測定法は密度法、X 線法、DSC 法がある。これらの方法はいずれも完全結晶性ポリマー（結晶化度 100 wt%）の物性値が必要であるが、完全結晶性ポリマーの入手が困難なポリマーへの適用は難しいという問題がある。よって今回、これらの系における LLDPE の結晶化度を Henry 定数から決定する方法を試みた。この方法は Guillet と Stein<sup>6)</sup> によって提案されたガスクロマトグラフで得られた保持容量から結晶化度を求めるガスクロマトグラフ法を応用したものであり、ポリマーの融点以上における溶解度データが必要である。まず、測定温度における Henry 定数  $K_p$  を次式から算出する。

$$K_p = \lim_{C \rightarrow 0} (f / C) \quad (13)$$

ここで、 $f$  [MPa],  $C$  [cc(STP)/kg-polym.] はそれぞれフガシチ、溶解度である。算出した Henry 定数を Table 6 に示す。

Table 6 Henry 定数 ( $1/K_p$ ) [cc(STP)/(kg·MPa)]

温度 [K]	N <sub>2</sub> + LLDPE1	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + LLDPE1	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + LLDPE2
333.2	305.5	4111	5935
353.2	433.6	4610	5594
403.2	890.1	6167	5958
433.2	1010.9	5198	4939

Chiu と Chen<sup>7)</sup> は非極性溶質の Henry 定数 ( $1/K_p$ ) の対数は温度 ( $T_c/T$ ) に対して次式のような関係が成り立つことを提案した。

$$\ln(1/K_p) = a + b(T_c / T) \quad (14)$$

$a$  と  $b$  は定数であり、 $T_c$  は溶質の臨界温度である。融点以上の Henry 定数から  $a$  と  $b$  を決定し、式(14)から融点以下の測定温度におけるポリマーの非晶領域の Henry 定数を求める。融点以下の測定温度における Henry 定数  $K_p^{cry.}$  と式(14)で得られた非晶領域の Henry 定数  $K_p^{amo.}$  の比から結晶化度  $\alpha$  を求める。

$$\alpha = 1 - K_p^{amo.} / K_p^{cry.} \quad (15)$$

この方法によって得られた LLDPE の結晶化度を Table 7 に示す。尚、298 K における LLDPE の結晶化度は X 線 で得られたものであり、溶質が ethylene の場合 333.2 K における LLDPE の結晶化度と非常に近い値を示した。さらに、全ての系に関して 333.2 K と 353.2 K の間では結晶化度は温度が高くなると減少する傾向を示した。このことから溶質によって結晶の崩壊が純ポリマーにおける結晶が崩壊する温度より低い温度で起こり、結晶の崩壊が始まる温度は溶質によって異なるのではないかとと思われる。また LLDPE2 では測定温度間では約 8% 変化している

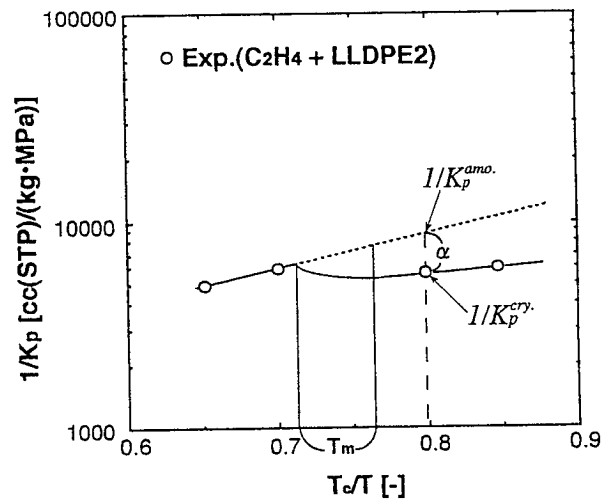


Fig.19 結晶化度の決定法

のに対して LLDPE1 では溶質が窒素及び ethylene 共に約 13%変化した。

Table 5 LLDPE の結晶化度 [wt%]

系	298 K(X-ray)	333.2 K	353.2 K
N <sub>2</sub> + LLDPE1	58.5	49.5	36.8
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + LLDPE1	58.5	60.3	47.3
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + LLDPE2	42.4	43.6	36.0

得られた結晶化度を用いて整理した LLDPE 中の窒素及び ethylene の溶解度を Fig. 20 に示す。図は上から窒素 + LLDPE1 系, ethylene + LLDPE1 系, ethylene + LLDPE2 系の順である。ethylene + LLDPE2 系の図の実線は ethylene + LLDPE1 系の測定値であり、破線は窒素 + LLDPE1 系の測定値である。ピエゾ電気収着法で測定された系と同様にポリマーの構造、温度、溶質の分子構造による影響について考えてみる。

#### a) ポリマーの構造による影響

Fig. 20 から ethylene + LLDPE1 系と ethylene + LLDPE2 系の溶解度は一致しており、溶質が ethylene の場合ではポリマーの構造による溶解度への影響はほとんどないことが言える。これは側鎖によるスペースより ethylene 分子が十分に小さいためであると思われる。

#### b) 温度による影響

窒素 + LLDPE1 系では温度が高くなるにつれて溶解度が大きくなる逆溶解性を示した。これは低溶解性気体ではよく見られ傾向である。ethylene + LLDPE1 系及び ethylene + LLDPE2 系では温度が高くなるにつれて溶解度が小さい傾向を示した。

#### c) 溶質の分子構造による影響

図から LLDPE1 中の ethylene の溶解度は窒素の溶解度よりかなり大きく、約 7 倍となった。窒素の臨界温度は測定温度よりかなり低い 126 K であるために測定温度における窒素は凝縮性の小さい気体であると言える。それに比べて ethylene の臨界温度は 286 K であり、ethylene は比較的凝縮性のある気体である。よって、この凝縮性の違いにより溶解度の違いが生じたと思われる。

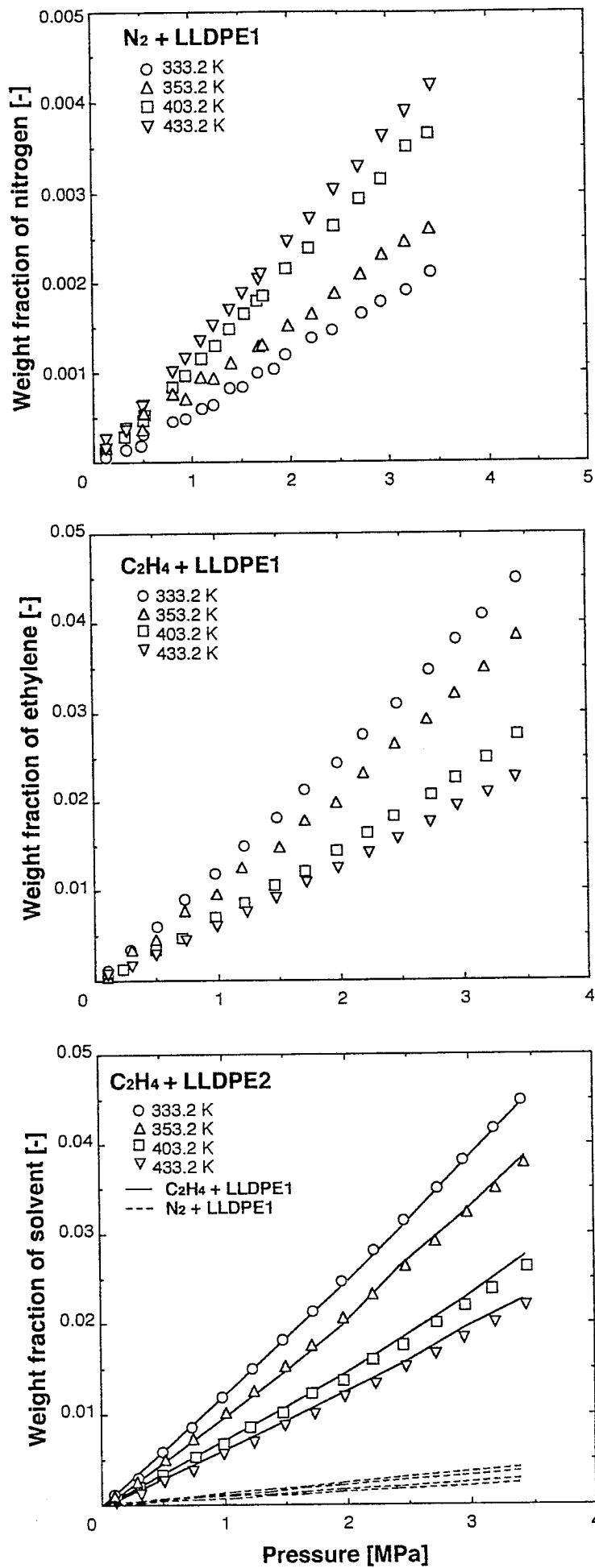


Fig. 20 LLDPE の非晶域中の窒素及び ethylene の溶解度

### 3-2. 拡散係数の測定結果

本研究では拡散係数を以下のような仮定をして決定した。

仮定 1. 拡散係数は濃度依存性及び時間依存性が無く、次式の Fick の第二法則に従う。

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (16)$$

ここで、 $c$  は溶質の濃度、 $t$  は時間、 $x$  は溶質の拡散方向への距離である。

仮定 2. ポリマー中の気体の拡散はポリマー試料の膜厚方向のみとする。融点以下の膜厚はマイクロメータで測定し、融点以上のポリマーの膜厚は次式で決定した。

$$L = \frac{M_{polym.}}{\rho_{polym.} \left( \frac{\pi}{4} r^2 \right)} \quad (17)$$

ここで、 $M_{polym.}$ 、 $\rho_{polym.}$  はそれぞれポリマーの質量と密度、 $r$  はポリマー試料を乗せるアルミ皿の直径である。ポリマー試料の密度は PVT データを引用した。

仮定 3. ポリマー膨潤による膜厚は一回の測定においては一定とする。膨潤による膜厚増加は Sanchez-Lacombe 状態式で求めた。

仮定 4. ポリマーの表面上の溶質の濃度は時間に対して一定とする。

Fig. 21 に平板状拡散における濃度分布の時間変化を示す。ポリマー試料の膜厚は  $x=0$  から  $x=L$  までであり、測定開始時のポリマー内の気体濃度を  $C_i$ 、表面濃度は  $C_f$  である。よって平板状拡散の初期条件及び境界条件は次式のようなになる。

$$C = C_f, \quad x = L, \quad t \geq 0 \quad (18)$$

$$\frac{\partial C}{\partial x} = 0, \quad x = 0, \quad t \geq 0 \quad (19)$$

$$C = C_i, \quad 0 < x < L, \quad t = 0 \quad (20)$$

これらの条件により式(16)の微分方程式の解を求めた。

$$\frac{C_t - C_i}{C_f - C_i} = \frac{M_t - M_i}{M_f - M_i} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp \left[ -\frac{(2n+1)^2 \pi^2 Dt}{L^2} \right] \quad (21)$$

$M_t$  は時間  $t$  における溶解量、 $M_i$ 、 $M_f$  はそれぞれ測定開始時の溶解量と平衡時の溶解量である。式(21)を実験で得られた溶解量の経時変化にフィッティングして拡散係数を求めた。Fig. 22 に例として ethylene + LLDPE1 系の質量変化を示す。実線は決定した拡散係数から求めた計算値である。実験値に対する実験値と計算値の相対誤差は窒素 + LLDPE1 系に関しては約 10% であり、ethylene + LLDPE1 及び ethylene + LLDPE2 に関しては約 1% であった。

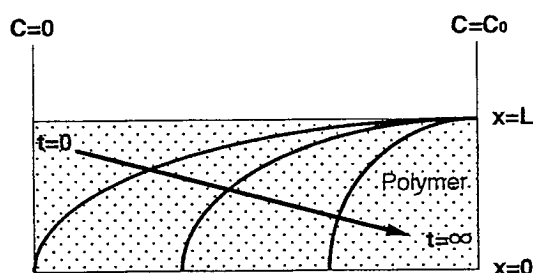


Fig.21 平板状拡散における濃度分布の時間変化

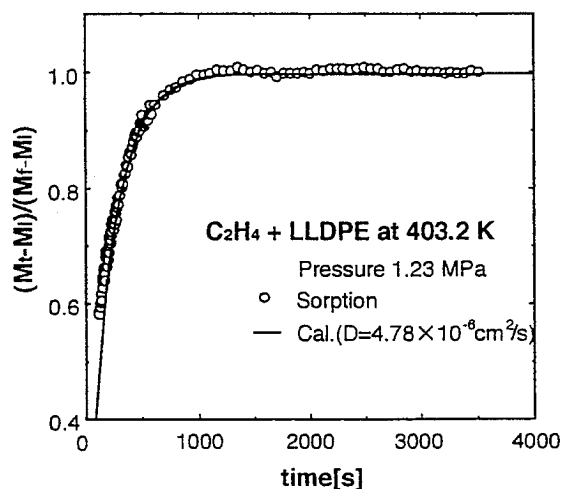


Fig. 22 ethylene + LLDPE1 系の質量変化

### 1) LLDPE1 中の窒素の拡散係数

LLDPE1 中の窒素の拡散係数を Figs23~26 に示す。Fig. 23は 333.2 K, Fig. 24は 353.2 K, Fig. 25は 403.2 K, Fig. 26は 433.2 K における拡散係数である。図の error bar は天秤の振動による拡散係数の誤差であり、測定値に対する相対誤差は約 15%であった。収着及び脱着による拡散係数の違いは無く、それぞれの温度における拡散係数の濃度依存性は測定範囲では見られなかった。

### 2) LLDPE 中の ethylene の拡散係数

LLDPE1 中の ethylene の拡散係数を Fig. 27に示し、LLDPE2 中の ethylene の拡散係数を Fig. 28に示す。これらの系における天秤の振動による拡散係数の誤差は小さく、ほとんどの測定値では相対誤差が 1%以下である。

融点以上において濃度依存性については拡散係数は 2つの系共に収着時では LLDPE 中の ethylene の濃度が増加すると若干に大きくなっているが、脱着時では濃度が減少しても小さくならず、ほぼ一定であった。これは LLDPE の膨潤速度と収縮速度の違いによる影響のためであると考えられる。収着では ethylene が溶解することにより LLDPE が速やかに膨潤するが、脱着では LLDPE の粘度及び表面張力により収縮が非常に遅いと思われる。温度依存性については 2つの系共に比較的小さい。これは窒素の時と同様に融点以上の測定温度間ではあまり LLDPE の粘度が変化しないためであると思われる。

融点以下では 2つの系共に収着時と脱着時のデータはほぼ同じ直線上にある。また、ethylene の濃度が増加すると拡散係数が大きくなる傾向を示している。さらに濃度依存性は融点以上よりも大きい結果となった。これは非晶領域中では融点以上よりも ethylene の濃度が大きいためこの領域中の ethylene の溶解による膨潤量は融点以上よりも大きいためであると思われる。また、融点以上のように脱着時の拡散係数が濃度に対して一定にならないのは結晶領域からの弾性力による影響が考えられる。温度依存性については LLDPE2 においては 333.2 K と 353.2 K の間では拡散係数の変化が僅かであったが、LLDPE1 においては明確な変化が現れた。これは 333.2 K における LLDPE1 の結晶化度が約 60%であり、ポリマー中の結晶の占める割合が大きいため ethylene が拡散しにくくなったためであると思われる。

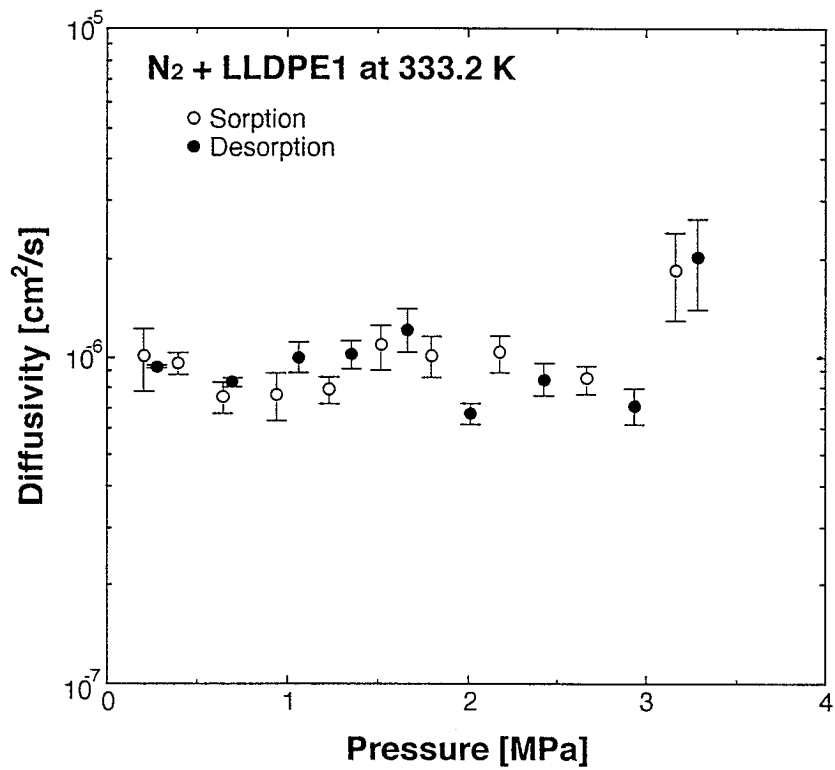


Fig.23 333.2 KにおけるLLDPE1中の窒素の拡散係数

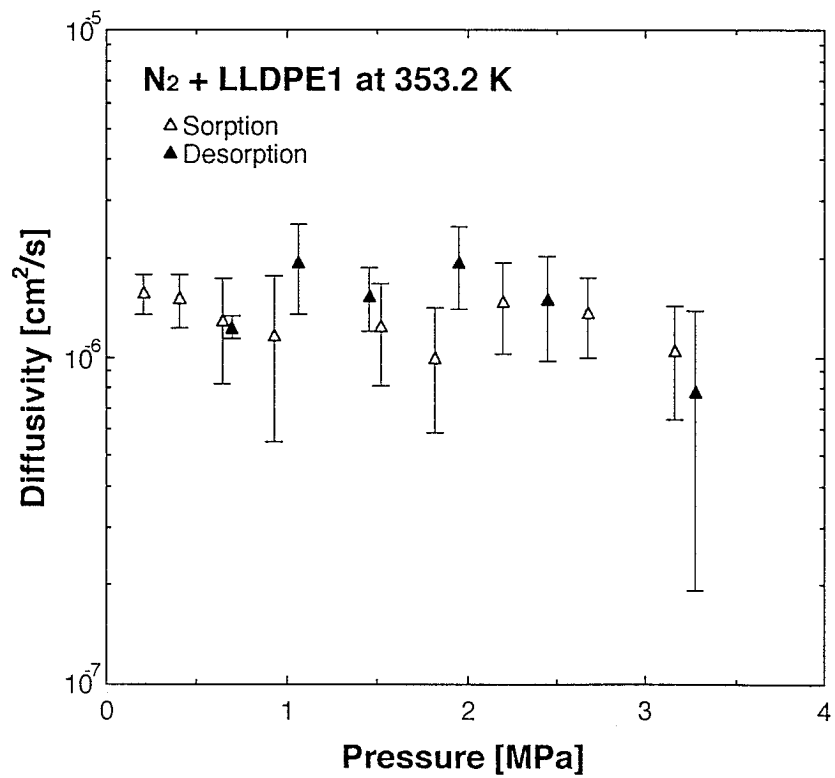


Fig.24 353.2 KにおけるLLDPE1中の窒素の拡散係数

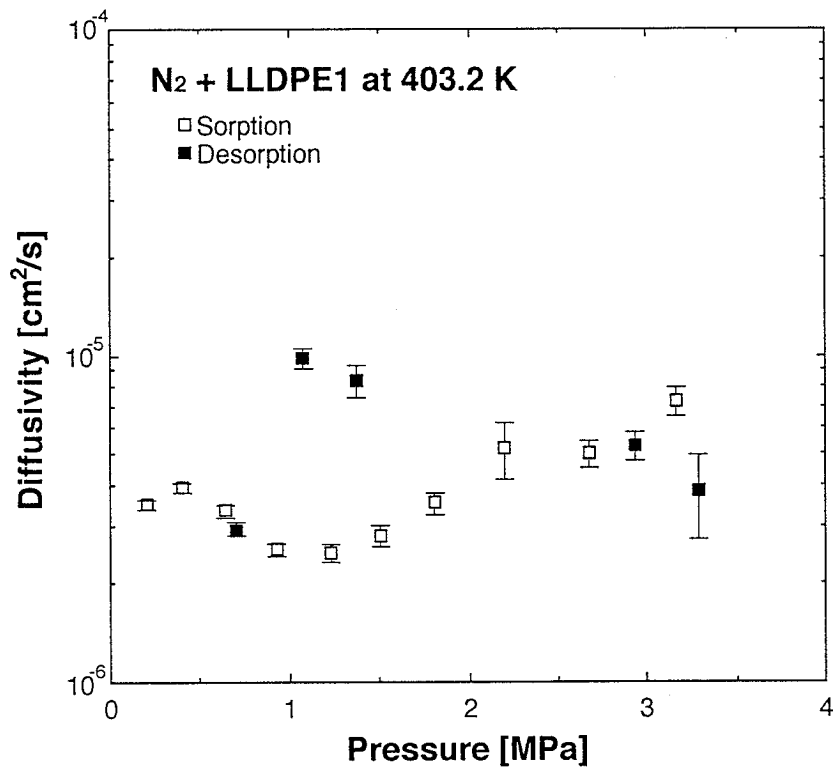


Fig.25 403.2 KにおけるLLDPE1中の窒素の拡散係数

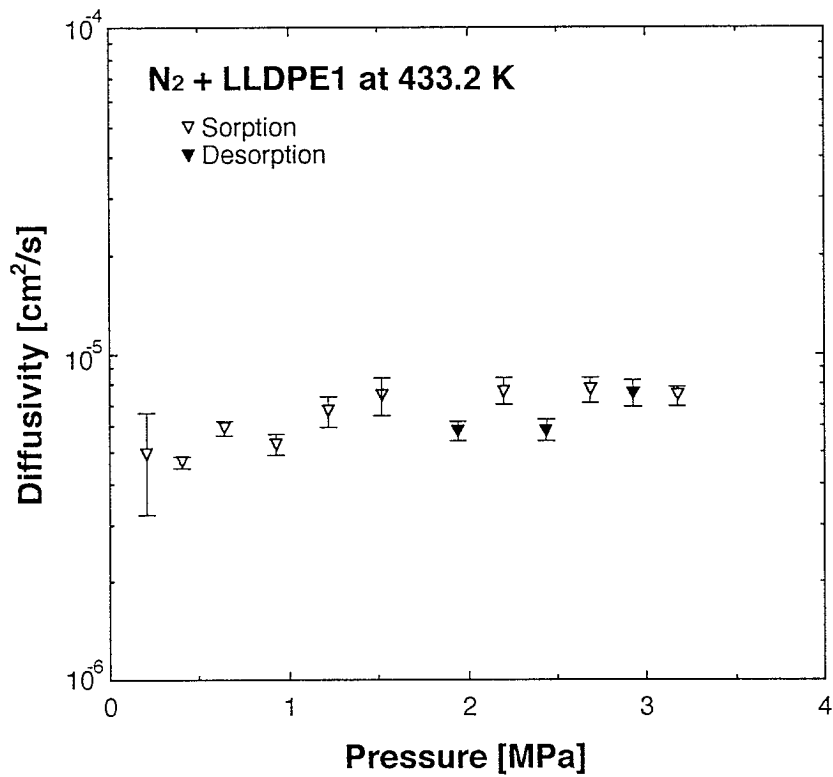


Fig.26 433.2 KにおけるLLDPE1中の窒素の拡散係数

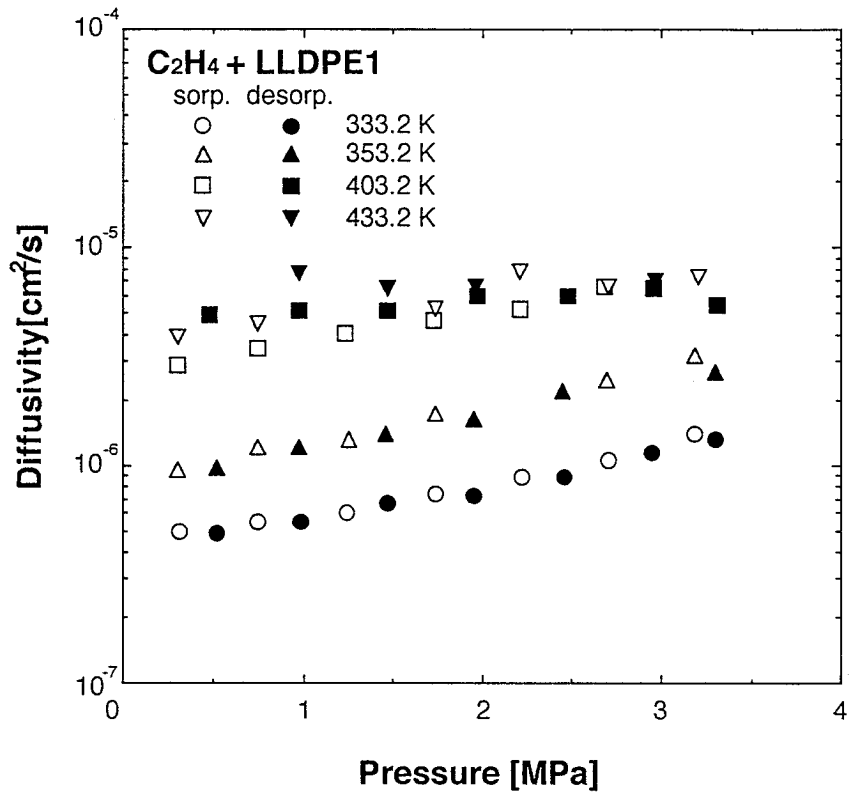


Fig.27 LLDPE1中のethyleneの拡散係数

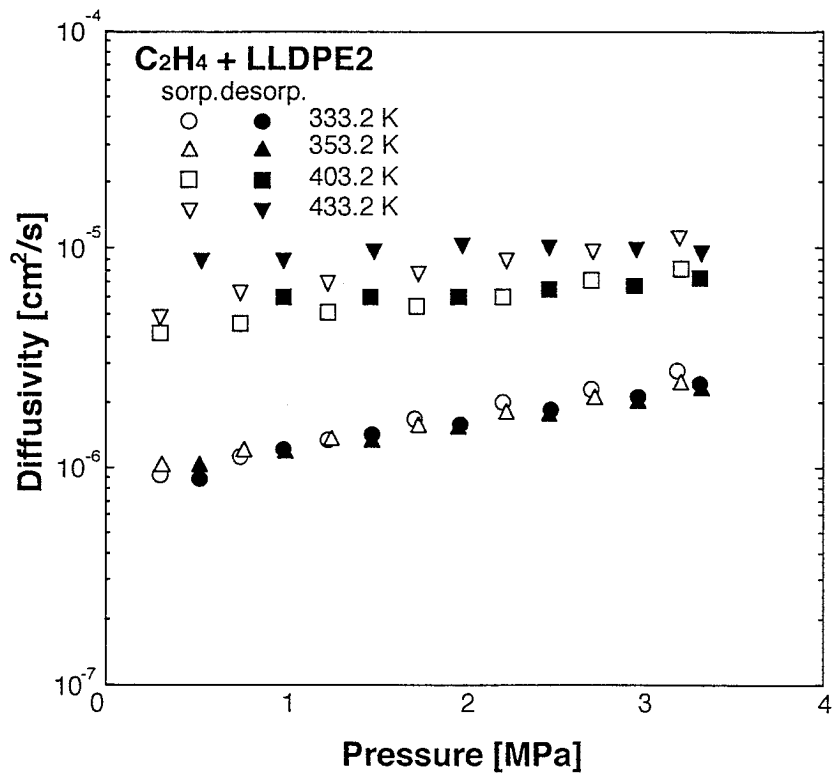


Fig.28 LLDPE2中のethyleneの拡散係数



Fig. 29に本測定系の拡散係数の比較を示す。プロットはそれぞれの系の各温度における拡散係数の平均値である。融点以上においてはLLDPE2中のethyleneの拡散係数がLLDPE1より大きい結果となった。これはLLDPE2の方がモノマーの1-hexeneの組成が大きいため比容積が大きく、ethyleneが拡散しやすいためであると思われる。LLDPE1中の窒素とethyleneの拡散係数の比較ではethyleneの方が大きい。これはethyleneがLLDPEのモノマーであることから親和性が強いのではないかとと思われる。融点以下については結晶領域を考慮する必要があるため、比較はできないが、結晶化度によって拡散係数が大きく変化するとと思われる。

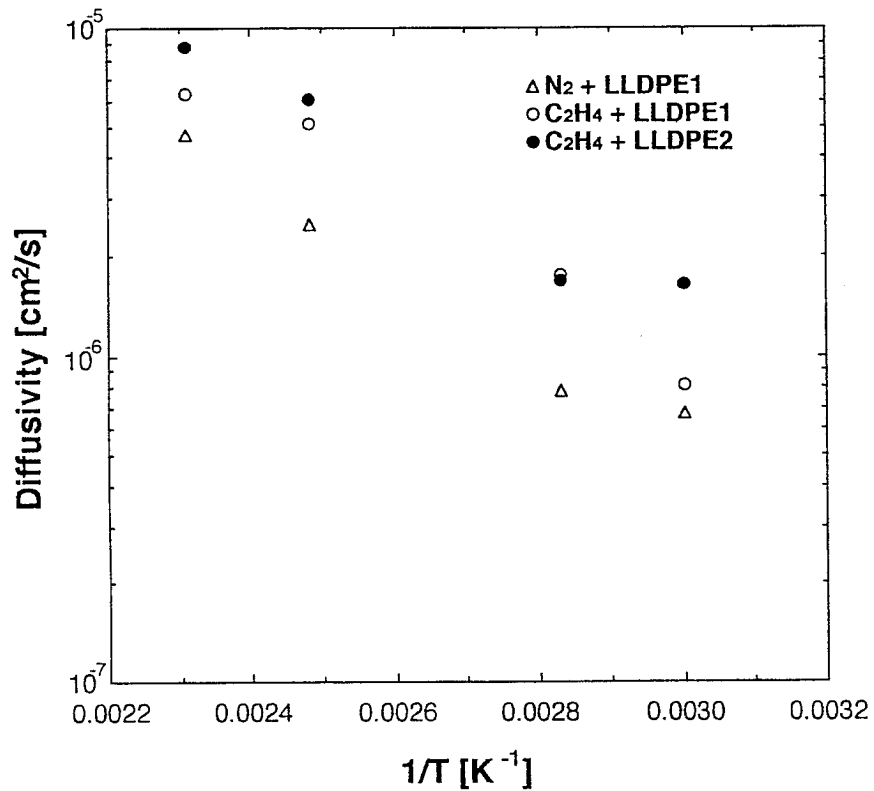


Fig. 29 拡散係数の比較

## 4. 相関と推算

理論に基づくポリマーを含む気液平衡の計算は活量係数式と状態式の 2 つに大別される。前者は常圧近傍での相平衡や超臨界成分を含まない系の相平衡に用いられて、グループ寄与法の導入により推算法がかなり確立されているが、超臨界を含む高压下での相平衡は基準状態を定義しにくい。これに対して後者は常圧から超臨界に至るまでの広い範囲の気液平衡に適応できるが、状態式による気液平衡の計算は相関によるものがほとんどである。

拡散係数に関しては大別して自由体積理論と分子理論に分けられる。自由体積理論は拡散係数と系の自由体積と関連づけており、統計力学概念に基づく理論である。分子理論は適切な分子間力を考慮して浸透分子とポリマー分子の相対運動に基づく理論である。この 2 つの理論のうち多く適用されている理論は自由体積理論であり、その中でも Vratas-Duda の理論だけは推算が可能である。

### 4-1. 溶解度の推算及び相関

本研究では臨界点以下で測定を行った HDPE, LLDPE 中の 1-hexene, hexane, isopentane の溶解度に関しては活量係数式の UNIFAC+ FV 式及び修正 UNIFAC 式による推算並びに UNIFAC+ FV+ Michaels-Haussein( MH )式, 修正 UNIFAC+ MH 式及び修正 UNIQUAC+ MH 式による相関を行い、臨界点以上で測定を行った LLDPE 中の窒素及び ethylene の溶解度に関しては Sanchez-Lacombe 状態式により実験値を相関した。

#### 1) 活量係数式による推算及び相関

##### 1-1) UNIFAC+FV 式及び修正 UNIFAC 式による推算

###### a) UNIFAC + FV 式

UNIFAC 式は Fredenslund が UNIQUAC 式にグループ寄与の概念を導入して確立したものである。この様なグループ寄与型の活量式は数十種類程度のグループの情報から数千種類以上の膨大な化合物の混合系の気液平衡を推算することが可能である。

UNIFAC 式は低分子混合系の気液平衡の推算は良好に行えるが、ポリマー系の気液平衡では混合によるポリマーのセグメントと溶媒分子との自由体積の差異による効果を考慮する必要がある。そこで、Oishi と Prausnitz<sup>8)</sup>は UNIFAC 式に Flory 状態式中の自由体積項を加えてポリマー系の気液平衡の推算に適用できる UNIFAC+FV 式を提案した。

$$\ln a_1 = \ln a_1^C + \ln a_1^R + \ln a_1^{FV} \quad (22)$$

combinatorial 項は次式で表される。

$$\ln a_1^C = \ln \phi_1' + \phi_2' + \left(\frac{z}{2}\right) M_1 q_1' \ln \left(\frac{\theta_1'}{\phi_1'}\right) - \left(\frac{z}{2}\right) M_1 q_1' \left(1 - \frac{\phi_1'}{\theta_1'}\right) \quad (23)$$

$$\phi_1' = \frac{r_1' w_1}{r_1' w_1 + r_2' w_2} \quad (24)$$

$$\theta_1' = \frac{q_1' w_1}{q_1' w_1 + q_2' w_2} \quad (25)$$

$$r_i' = \left(\frac{1}{M_i}\right) \sum_k \nu_k^{(i)} R_k \quad (26)$$

$$q_i' = \left(\frac{1}{M_i}\right) \sum_k \nu_k^{(i)} Q_k \quad (27)$$

ここで、 $w_i$ 、 $M_i$  はそれぞれ成分  $i$  の質量分率基準の溶解度及び単位モル当たりの分子量、 $\nu_k^{(i)}$  は成分  $i$  のグループ  $k$  の個数を示しており、純成分のパラメータ  $r_i'$  と  $q_i'$  の計算に必要なグループ体積パラメータ  $R_k$  及びグループ表面積パラメータ  $Q_k$  は van der Waals 容積及び表面積より求めることができる<sup>9,10</sup>。また、配位数  $z$  は 10 である。

residual 項はグループ間相互作用の寄与により表すことができる。即ち溶液を各グループに分けて考える事により、分子間相互作用をグループ間相互作用の合計と見なしている。

$$\ln a_1^R = \sum_{\text{all groups}} \nu_k^{(i)} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}) \quad (28)$$

ここで  $\Gamma_k$  はグループ活量係数であり、 $\Gamma_k^{(i)}$  は純粋な成分  $i$  中のグループ  $k$  のグループ活量係数である。 $\ln \Gamma_k^{(i)}$  の項は、純成分のみの時すなわち  $w_i \rightarrow 1$  の時、 $a_i^R \rightarrow 1$  となる条件を満たすために必要である。グループ活量係数は各グループの組成、温度及び圧力の関数であり  $\Gamma_k$  と  $\Gamma_k^{(i)}$  は次式のような同じ式で表すことができる。

$$\ln \Gamma_k = M_k Q_k' \left[ 1 - \ln \left( \sum_m \Theta_m' \Psi_{mk} \right) - \sum_m \frac{\Theta_m' \phi_{km}}{\sum_n \Theta_m' \Psi_{nm}} \right] \quad (29)$$

$$\Theta_m' = \frac{\theta_m' W_m}{\sum_n \theta_n' W_n} \quad (30)$$

$$\Psi_{mn} = \exp\left(-\frac{U_{mn} - U_{nn}}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{a_{mn}}{T}\right) \quad (31)$$

ここで、 $\Theta_m'$  はグループ  $m$  の表面積分率、 $Q_k'$  はグループ  $k$  の単位質量当たりのグループ表面積パラメータ、 $M_k$  はグループ  $k$  の分子量、 $U_{mn}$  はグループ  $m$ - $n$  間の相互作用エネルギーである。グループ相互作用パラメータ  $a_{mn}$ 、 $a_{nm}$  ( $a_{mn} \neq a_{nm}$ ) は低分子系の相平衡から決定されている。

Oishi らは、ポリマーと溶媒の自由体積の違いによる寄与を Flory の状態式<sup>11</sup>) を基にして、次式の様を示した。

$$\ln a_1^{FV} = 3C_1 \ln \left( \frac{\tilde{v}_1^{1/3} - 1}{\tilde{v}_M^{1/3} - 1} \right) - C_1 \left\{ \left( \frac{\tilde{v}_1}{\tilde{v}_M} - 1 \right) \left( 1 - \frac{1}{\tilde{v}_1^{1/3}} \right)^{-1} \right\} \quad (32)$$

ここで、溶媒成分及び混合溶液の還元体積  $\tilde{v}_1$ 、 $\tilde{v}_M$  は次式により与えられる。

$$\tilde{v}_1 = \frac{v_1}{15.17b r_1'} \quad (33)$$

$$\tilde{v}_M = \frac{v_1 w_1 + v_2 w_2}{15.17b (r_1' w_1 + r_2' w_2)} \quad (34)$$

ここで、 $v_1$ 、 $v_2$  は溶媒及びポリマーの比容積 [cm<sup>3</sup>/g] であり、パラメータ  $3C_1$  は溶媒分

子の外部自由度（分子の屈曲性の尺度）を表しパラメータ  $b$  は分子の van der Waals 体積と剛体球体積との違いを補正する意味を持つ定数である。 $15.17r_1'$  は溶媒分子の van der Waals 体積を表している。パラメータ  $C_1$  と  $b$  の値は Oishi らにより、 $C_1 = 1.1$  ,  $b_1 = 1.28$  と決定されている。

### b) 修正 UNIFAC 式

Zhong ら<sup>12)</sup>は、ポリマー系の気液平衡の推算精度を向上させるために、UNIFAC 式を修正した。UNIFAC 式においてはポリマー分子の体積パラメータを算出する際、各グループの重なりを考慮していないため、彼らは Fig. 30 に示すモデルを考えて、UNIFAC 式中のポリマーの体積パラメータに修正を加えた。図に示すように monomer, dimer, trimer と分子数が増加していくとその体積は増加していき、モノマーの体積を  $Ve(1)$  とすると  $n$ -mer の体積は  $0.6583 Ve(1)$  となる。

$$\ln a_1 = \ln a_1^{C+FV} + \ln a_1^R \quad (35)$$

ここで、

$$\ln a_1^{C+FV} = \ln \phi_1' - \frac{\phi_1'}{x_1} + 1 - \left(\frac{1}{2}\right) z q_1 \left( \ln \left(\frac{\phi_1}{\theta_1}\right) + 1 - \frac{\phi_1}{\theta_1} \right) \quad (36)$$

$$\phi_1 = \frac{x_1 r_1}{x_1 r_1 + x_2 [nr(1)]} \quad (37)$$

$$\phi_1' = \frac{x_1 r_1}{x_1 r_1 + x_2 [0.6583 nr(1)]} \quad (38)$$

ここで、 $n$  はポリマーの repeat 数を示している。なお、グループ間相互作用に関する項 (residual 項,  $\ln a_1^R$ ) は、UNIFAC 式と同様である。Zhong らはこの式を種々の測定系に適用し、UNIFAC+FV 式と同等もしくはそれ以上の推算精度であることを示した。さらに、この式が優れている点は、UNIFAC+FV 式の FV 項を含んでいないのでポリマー及び溶媒の純成分の比容積を必要としておらず、気液平衡の推算を容易に行うことができる。

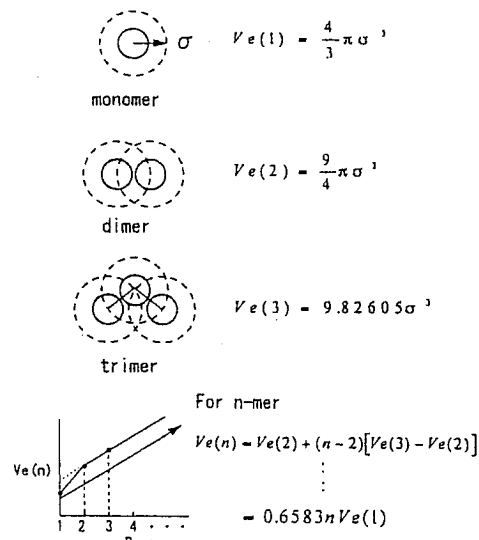
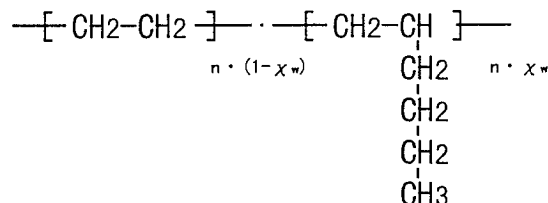


Fig. 30 Zhong のモデル

c) 推算結果

LLDPE (ethylene-hexene copolymer) の分子構造を Fig. 31に示す。LLDPE 中の 1-hexene の含有量を  $x_w$  (mol%) とした際の単位モル当たりの CH, CH<sub>2</sub> 及び CH<sub>3</sub> 数を以下に示す。



CH :  $x_w$

CH<sub>2</sub> :  $2 \times (1-x_w) + 4 \times x_w = 2x_w + 2$

CH<sub>3</sub> :  $x_w$

Fig.31 LLDPE の分子構造

推算に必要なとされるグループの表面積パラメータ及び体積パラメータを Table 8に、グループ対相互作用パラメータを Table 9に、各成分の各グループ数を Table 10に示す。溶媒及びポリマーの比容積に関して、溶媒は HBT 式<sup>13)</sup>により算出し、非晶域のポリマーの比容積は本研究室の橋口<sup>14)</sup>が測定した溶融状態のポリマーの比容積を測定温度に外挿した値とした。

Table 8 表面積パラメータと体積パラメータ

Group name	R <sub>k</sub>	Q <sub>k</sub>
C	0.2195	0
CH	0.4469	0.228
CH <sub>2</sub>	0.6744	0.540
CH <sub>3</sub>	0.9011	0.848
CH=CH <sub>2</sub>	1.3454	1.176

Table 9 グループ対相互作用パラメータ,  $\Psi_{mn}$  [K]

m \ n	CH, CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub>	CH=CH <sub>2</sub>
CH, CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub>	0	86.020
CH=CH <sub>2</sub>	-35.36	0

Table 10 各成分のグループ数,  $v_k^{(i)}$

	1-hexene	hexane	isopentane	PE	LLDPE1	LLDPE2
CH	0	0	3	0	0.555	0.456
CH <sub>2</sub>	3	4	1	2	3.110	2.912
CH <sub>3</sub>	1	2	1	0	0.555	0.456
CH=CH <sub>2</sub>	1	0	0	0	0	0

これらのパラメータを用いて UNIFAC + FV 式及び修正 UNIFAC 式により推算した。推算結果を Table 11及び Figs.32~35 に示す。Fig. 32に PE, LLDPE1, LLDPE2 の非晶領域中への 1-hexane の溶解度の実験値と UNIFAC+FV 式による推算値を示す。また、Fig. 33に PE, LLDPE1, LLDPE2 中への 1-hexene の溶解度の実験値と修正 UNIFAC 式による推算値を示す。LLDPE1 系及び LLDPE2 系においては両式とも比較的高温の方が推算精度は良好であるが、PE 系においてはどの温度においても推算精度はほぼ同じである。UNIFAC + FV 式及び修正 UNIFAC 式は弾性力の影響を考慮していない。そのため、弾性力が小さい系の方が推算性は高くなる。弾性力は融点に近づくほど弱くなるため、融点付近の温度ほど推算性が高くなると思われる。LLDPE1 や LLDPE2 系において比較的高温での推算性が良いのは、弾性力が弱くなるからだと考えられる。一方 PE 系においては高温での推算性が悪い。これは、PE の融点が測定温度よりもかなり高温 ( 50~100 K ) であるため

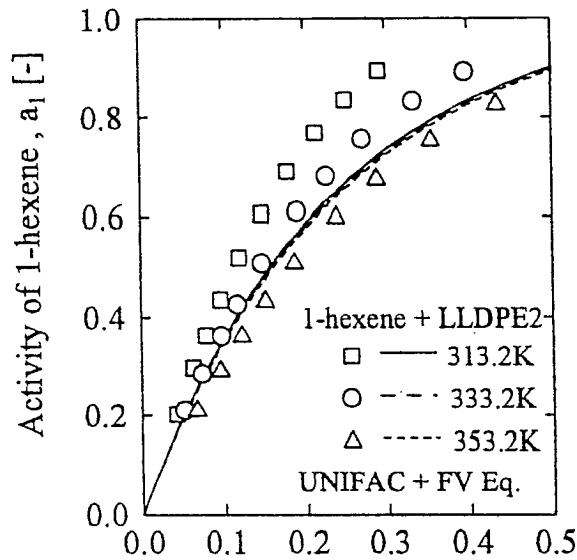
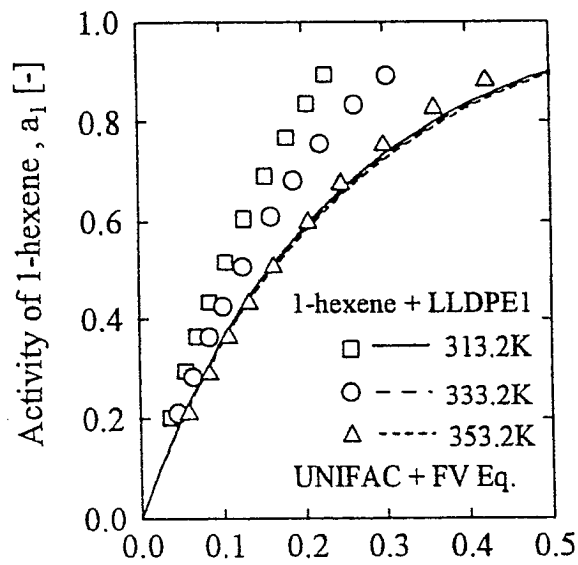
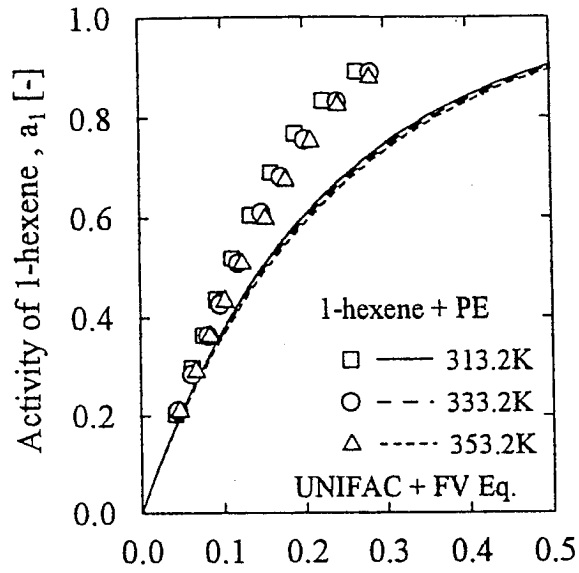
弾性力が強いからだと考えられる。

Fig. 34に温度 353.2 Kにおける PE, LLDPE1, LLDPE2 の非晶域中の 1-hexene, hexane, isopentane の溶解度の測定値と UNIFAC+FV 式による推算値を示す。また、Fig. 35に 353.2 K における PE, LLDPE1, LLDPE2 の非晶域中の 1-hexene, hexane, isopentane の溶解度の実験値と修正 UNIFAC 式による推算値を示す。図からどちらの式を用いて推算しても、定性的な傾向を表現することができなかった。

Table 11 UNIFAC+FV 式 and 修正 UNIFAC 式の推算結果

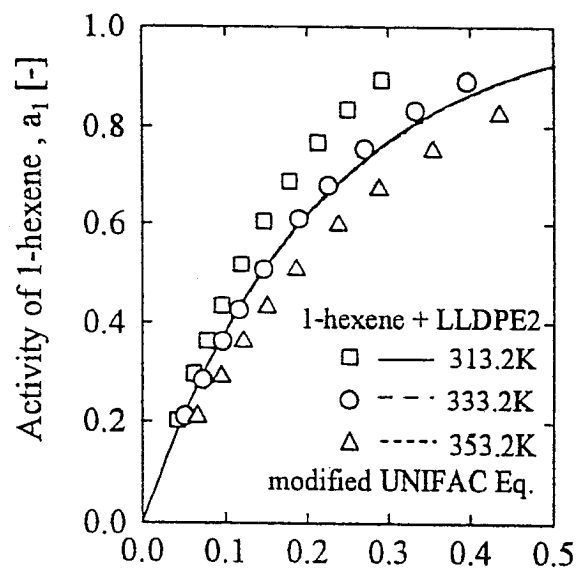
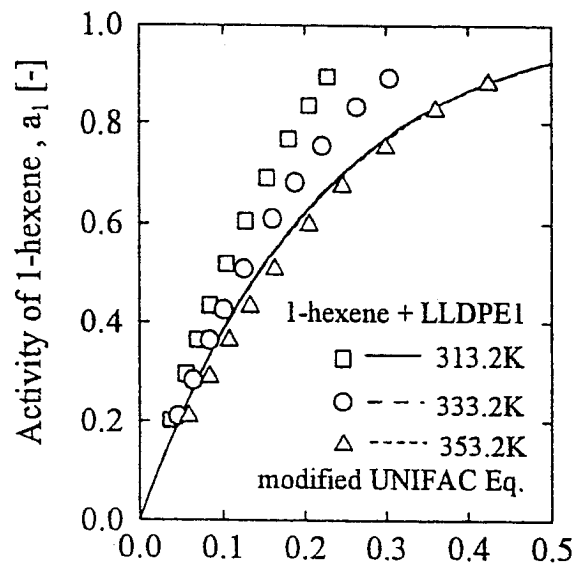
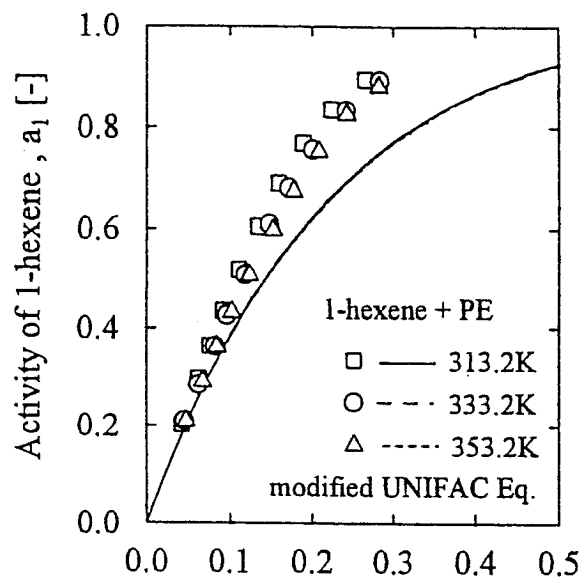
solvent	polymer	the UNIFAC+FV equation			the modified UNIFAC equation		
		Temp.			Temp.		
		313.2 K	333.2 K	353.2 K	313.2 K	333.2 K	353.2 K
		AAD[%]			AAD[%]		
1-hexene	PE	19.56	16.61	15.59	17.68	13.35	11.29
	LLDPE1	27.48	16.06	3.55	22.78	9.97	7.12
	LLDPE2	19.42	6.43	8.89	14.35	2.56	16.41
hexane	PE	31.48	27.77	26.48	28.92	24.09	21.95
	LLDPE1	32.74	19.95	3.41	30.22	15.91	2.54
	LLDPE2	30.62	17.10	25.22	25.26	10.07	4.94
isopentane	PE	29.44	26.46	33.43	31.60	28.01	33.85
	LLDPE1	35.31	24.93	18.90	34.25	23.48	16.91
	LLDPE2	26.43	13.41	10.11	25.33	11.34	7.09
overall AAD		28.05	18.75	16.18	25.60	15.42	13.57

$$AAD = \frac{1}{N} (\sum |a_{cal.} - a_{exp.}| / a_{exp.}) \times 100$$



Weight fraction of 1-hexene,  $W_1^{amo}$  [-]

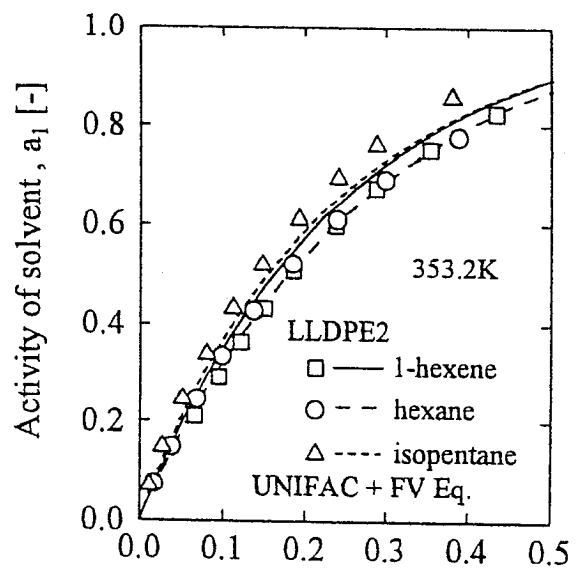
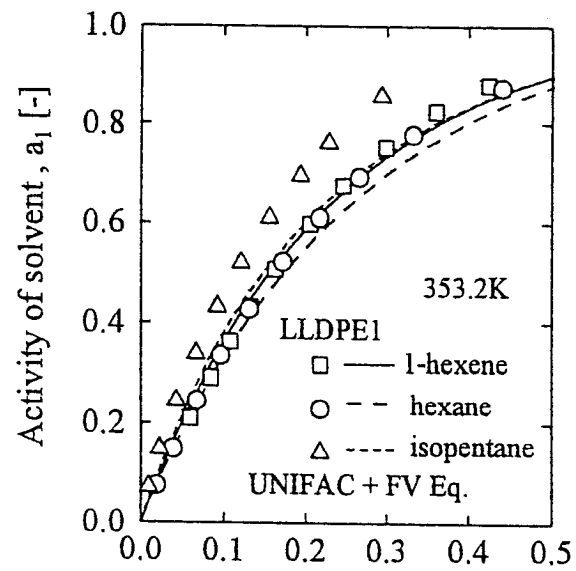
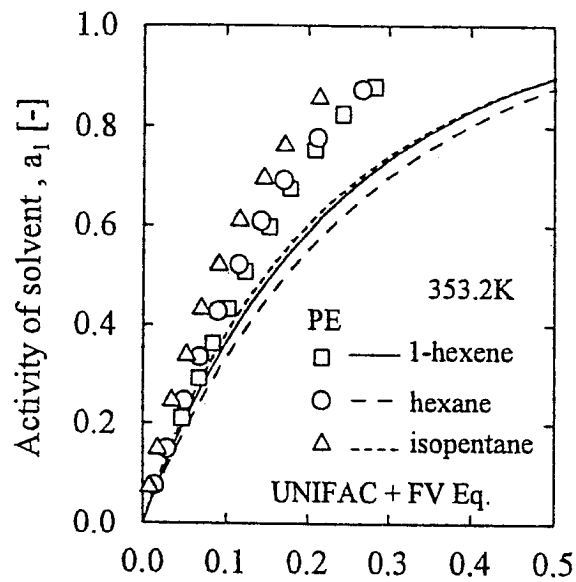
Fig. 32 UNIFAC + FV 式による 313.2, 333.2, 353.2 K おける PE 及び LLDPE + 1-hexene 系の溶解度の推算結果



Weight fraction of 1-hexene,  $W_1^{amo}$  [-]

Fig. 33 修正 UNIFAC 式による 313.2, 333.2, 353.2 K おける PE 及び LLDPE + 1-hexene 系の溶解度の推算結果





Weight fraction of solvent,  $W_1^{\text{amo}}$  [-]

Fig. 34 UNIFAC + FV 式による 353.2 K における PE 及び LLDPE の非晶域中の 1-hexene, hexane, isopentane の溶解度の推算結果

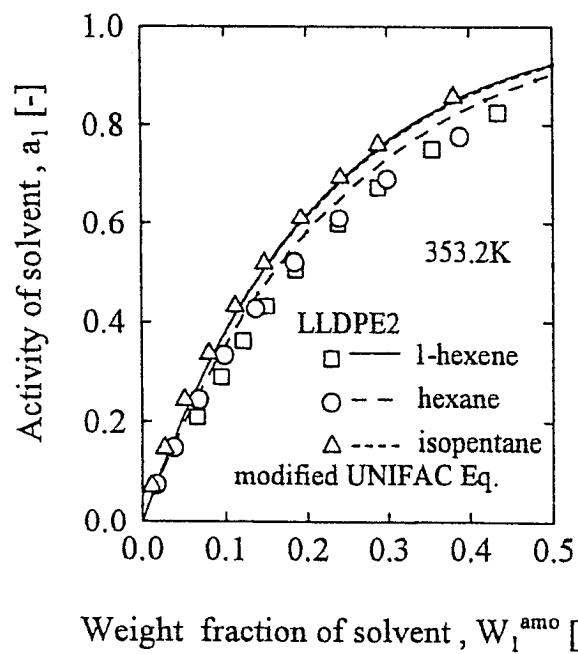
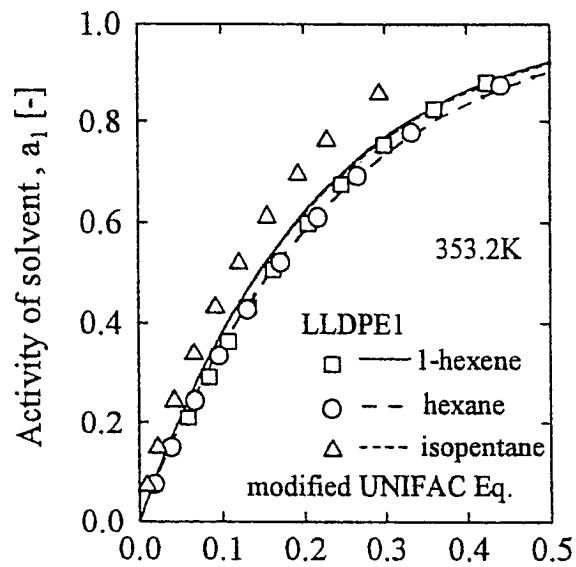
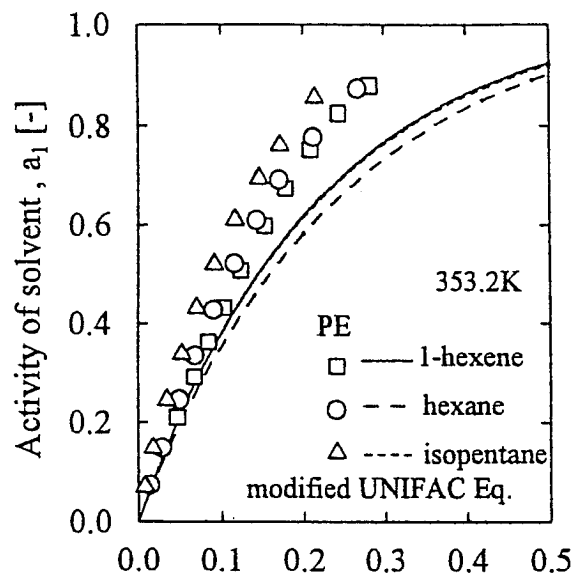


Fig. 35 修正 UNIFAC 式による 353.2 K における PE 及び LLDPE の非晶域中の 1-hexene, hexane, isopentane の溶解度の推算結果

## 1-2) UNIFAC + FV + MH 式及び修正 UNIFAC + MH 式による相関

UNIFAC+FV 式及び修正 UNIFAC 式を用いて推算したが良好に推算できなかった。また、溶解度の温度依存性についても表現することができなかった。この原因として半結晶性ポリマーの弾性力の影響を考慮していないことが挙げられる。そこで、これらの式に半結晶性ポリマーの弾性力の影響を示す MH 項を組み合わせて全温度の測定値を相関した。

### a) UNIFAC + FV + Michaels-Hausslein (MH) 式

Michaels と Hausslein ら<sup>14)</sup>は、以下に示す 2 つの仮定より結晶域が非晶域に与える弾性寄与項の導出を行った。

a) 非晶域のポリマーの化学ポテンシャルは結晶域の化学ポテンシャルに等しい。

b) 非晶域のポリマーの化学ポテンシャルは、結晶による束縛がない非晶域（溶媒が溶解している）のポリマーの鎖の化学ポテンシャルと結晶領域が非晶領域に与える弾性圧力による化学ポテンシャルの合計である。

Doong と Winston<sup>15)</sup>は、UNIFAC+FV 式に上述の仮定を用いて算出した弾性寄与による項を追加して以下の式を導出した。ここで、combinatorial 項，residual 項，free volume 項は UNIFAC+FV 項と同様であるため省略する。

$$\ln a_1 = \ln a_1^C + \ln a_1^R + \ln a_1^{FV} + \ln a_1^{el} \quad (39)$$

$$\ln a_1^{el} = \frac{\left[ \frac{v_1}{R} \left[ \Delta H_2^f \rho_2 \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_m} \right) \right] - \phi_1 + \left( \frac{\ln a_1^R + \ln a_1^{FV}}{\phi_2^2} \right) \phi_1^2 \right]}{\left( \frac{3}{2f\phi_2} - 1 \right)} \quad (40)$$

ここで、ポリマーの非晶域は弾性的影響を受けるセグメントと弾性的影響を受けないセグメントの 2 つの型のセグメントから成っており、f は弾性的影響を受ける鎖の割合である。f は、結晶性ポリマーの物性であり温度及び溶媒濃度に依存しないパラメータとして扱われる。また、 $\Delta H_2^f$  は完全結晶性ポリマーの単位質量当たりの融解熱であり、283.2 J/g とした。T<sub>m</sub> はポリマーの融点である。

### b) 修正 UNIFAC + MH 式

修正 UNIFAC + MH 式は Zhong らの修正 UNIFAC 式に MH 項を加えた式であり、次式に示すように過剰エントロピー（combinatorial）項と過剰エンタルピー（residual）項と弾性寄与項（elastic）項の 3 つから成る。修正 UNIFAC+FV 式を以下に示す。

$$\ln a_1 = \ln a_1^C + \ln a_1^R + \ln a_1^{el} \quad (41)$$

$$\ln a_1^C = \ln \phi_1'' + \phi_2'' + \left( \frac{z}{2} \right) M_1 q_1' \ln \left( \frac{\theta_1'}{\phi_1'} \right) - \left( \frac{z}{2} \right) M_1 q_1' \left( 1 - \frac{\phi_1'}{\theta_1'} \right) \quad (42)$$

$$\ln a_1^R = \sum_{\text{all groups}} v_k^{(i)} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}) \quad (43)$$

$$\ln a_1^{EI} = \frac{\left[ \frac{v_1}{R} \left[ \Delta H_2^f \rho_2^a \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_m} \right) \right] - \phi_1' + \left( \frac{\ln a_1^R + \ln a_1^{FV}}{\phi_2'^2} \right) \phi_1'^2 \right]}{\left( \frac{3}{2f\phi_2'} - 1 \right)} \quad (44)$$

$$\phi_1' = \frac{w_1 r_1'}{w_1 r_1' + w_2 r_2'} = \frac{w_1 r_1'}{w_1 r_1' + w_2 [nr_2']} \quad (45)$$

$$\phi_1'' = \frac{w_1 r_1}{w_1 r_1 + w_2 [0.6583nr_2']} \quad (46)$$

$$\theta_1' = \frac{q_1' w_1}{q_1' w_1 + q_2' w_2} \quad (47)$$

$$r_i' = \left( \frac{1}{M_i} \right) \sum_k v_k^{(i)} R_k \quad (48)$$

$$q_i' = \left( \frac{1}{M_i} \right) \sum_k v_k^{(i)} Q_k \quad (49)$$

ここで、ポリエチレンの非晶域の密度  $\rho_2^a$  は  $1 \text{ g/cm}^3$  である。

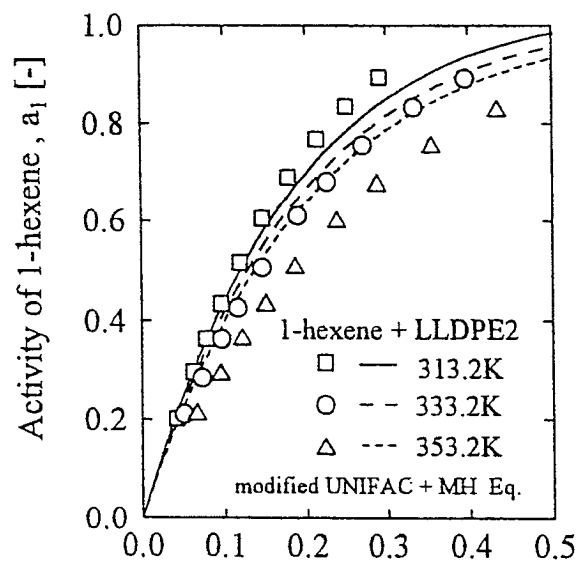
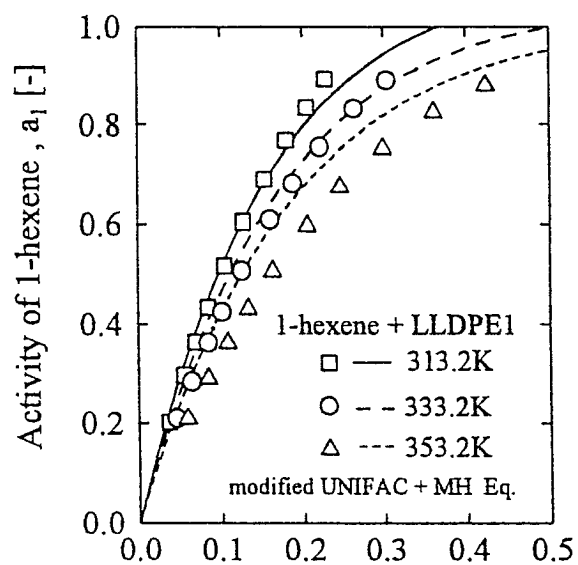
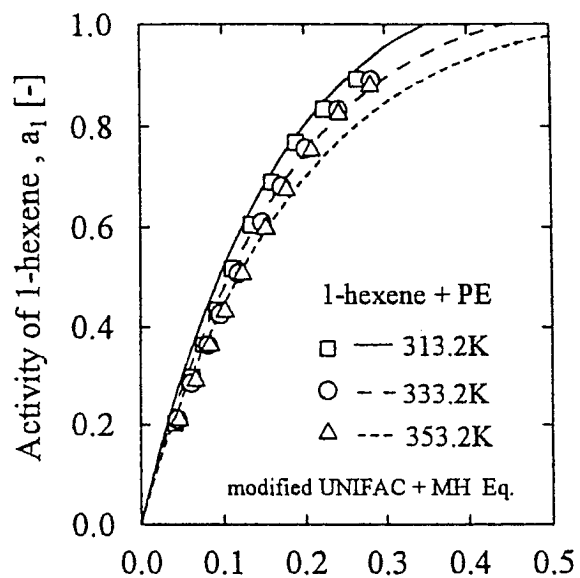
### c) UNIFAC + FV + MH 式及び修正 UNIFAC+MH 式による相関結果

2つの式共に計算に必要なグループの体積及び表面積パラメータについては Table 8 に、グループ間相互作用エネルギーは Table 9 に示した値を使用した。ポリマーの特性パラメータである  $f$  をフィッティングパラメータとして実験値を相関した。Table 12 に UNIFAC+FV+MH 式及び修正 UNIFAC+MH 式による相関精度及び相関により決定された  $f$  及び平均相対誤差を示す。また、Figs 36, 37, 38 に修正 UNIFAC+MH 式による相関結果を示す。両式とも溶解度の温度依存性は表現することができたが AAD 平均 7.6% であり十分な相関精度は得られなかった。この原因としてグループ間相互作用エネルギーの見積もりが不十分であることが挙げられる。

Table 12 UNIFAC+FV+MH 式及び修正 UNIFAC + MH 式による相関結果

solvent	polymer	UNIFAC+FV+MH equation		modified UNIFAC +MH equation	
		f	AAD[%]	f	AAD[%]
1-hexene	PE	0.1758	7.3	0.1515	6.3
	LLDPE1	0.2337	7.0	0.1768	8.6
	LLDPE2	0.1673	7.8	0.0975	10
hexane	PE	0.3092	5.4	0.2270	6.6
	LLDPE1	0.2717	8.0	0.2389	9.1
	LLDPE2	0.2467	15	0.2118	7.7
isopentane	PE	0.2560	6.7	0.2681	9.8
	LLDPE1	0.3312	6.1	0.3129	5.0
	LLDPE2	0.2680	4.9	0.2441	5.0
overall AAD[%]			7.6		7.6

$$AAD = \frac{1}{N} \left( \sum |a_{cal.} - a_{exp.}| / a_{exp.} \right) \times 100$$



Weight fraction of 1-hexene,  $W_1^{amo}$  [-]

Fig. 36 修正 UNIFAC + MH 式による 313.2, 333.2, 353.2 K における PE 及び LLDPE + 1-hexene 系の溶解度の相関結果

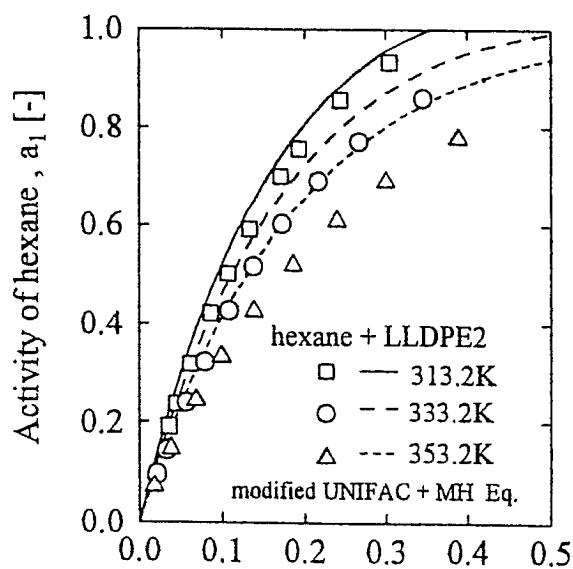
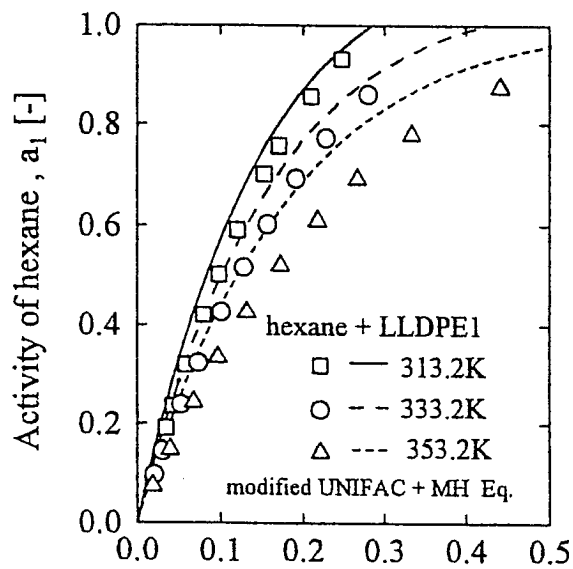
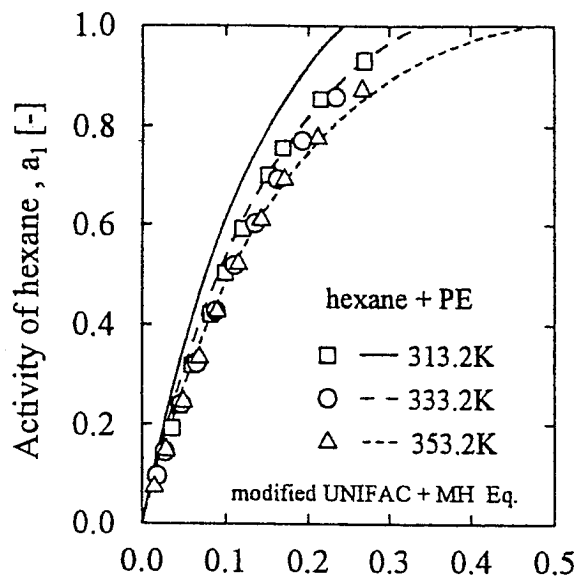
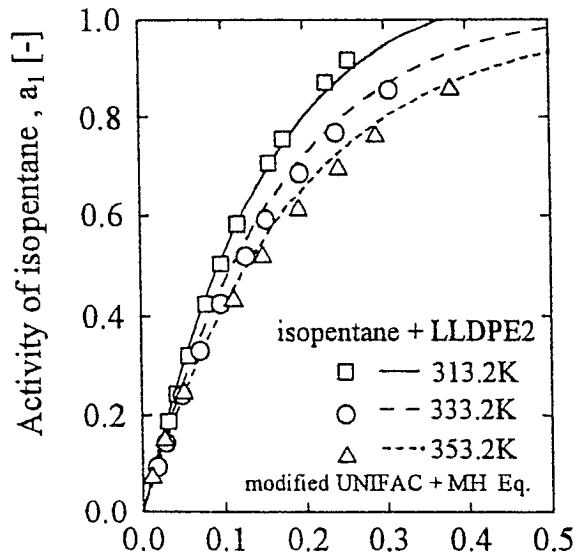
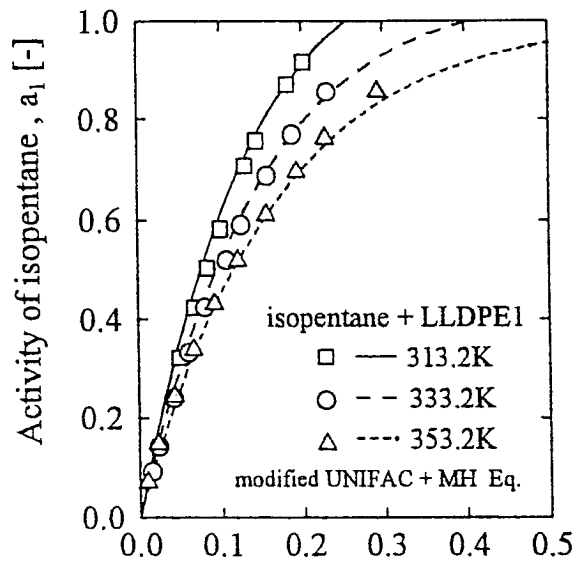
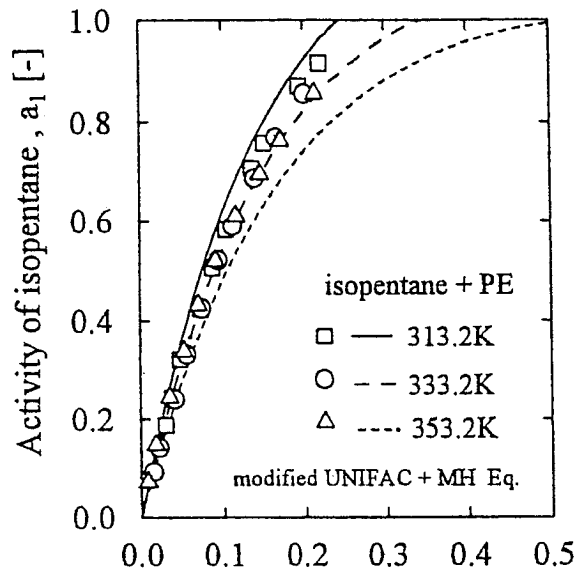


Fig. 37 修正 UNIFAC + MH 式による 313.2, 333.2, 353.2 K における PE 及び LLDPE + hexane 系の溶解度の相関結果



Weight fraction of isopentane,  $W_1^{amo}$  [-]

Fig. 38 修正 UNIFAC + MH 式による 313.2, 333.2, 353.2 K における PE 及び LLDPE + isopentane 系の溶解度の相関結果

## 2) Sanchez-Lacombe 状態式による相関

### a) Sanchez-Lacombe 状態式

Sanchez と Lacombe<sup>16), 17)</sup>は格子流体理論に基づき、Sutherland ポテンシャルを用いて Sanchez-Lacombe 状態式を導出した。格子流体理論のモデルを Fig. 39に示す。格子流体理論は自由体積理論を改良するために提案された理論であり、格子の中にはセグメントが配置されない空孔が存在し、格子の大きさは変わらず、空孔の数の増減により系の体積変化が生じるという考えに基づいている。

Sanchez-Lacombe 状態式を次式に示す。

$$\tilde{p} + \tilde{p} + \tilde{T} [\ln(1 - \tilde{p}) + (1 - 1/r)\tilde{p}] = 0 \quad (50)$$

ここで、 $\tilde{p}$ ,  $\tilde{T}$ ,  $\tilde{p}$  は還元値であり、次式で定義される。

$$\tilde{p} = p/p^*, \quad \tilde{T} = T/T^*, \quad \tilde{\rho} = \rho/\rho^* \quad (51)$$

また、特性パラメータには次式のような関係がある。

$$RT^* = Mp^*/r\rho^* \quad (52)$$

$M$  は分子量であり、 $r$  は一分子によって占有される格子の数である。この状態式に以下の混合則を用いれば、混合系における気液平衡の計算が可能である。二成分系の Sanchez-Lacombe 状態式における混合則を次式に示す。

$$p^* = \phi_1^2 p_1^* + \phi_2^2 p_2^* + 2\phi_1 \phi_2 p_{12}^* \quad (53)$$

$$p_{12}^* = (1 - k_{12})(p_1^* p_2^*)^{0.5} \quad (54)$$

$$T^* = p^* \left\{ (\phi_1^0 T_1^* / p_1^*) + (\phi_2^0 T_2^* / p_2^*) \right\} \quad (55)$$

$$1/r = \phi_1^0 / r_1^0 + \phi_2^0 / r_2^0 \quad (56)$$

$$\phi_1^0 = (\phi_1 p_1^* / T_1^*) / \left\{ (\phi_1 p_1^* / T_1^*) + (\phi_2 p_2^* / T_2^*) \right\} = 1 - \phi_2^0 \quad (57)$$

$$\phi_1 = (w_1 / \rho_1^*) / (w_1 / \rho_1^* + w_2 / \rho_2^*) = 1 - \phi_2 \quad (58)$$

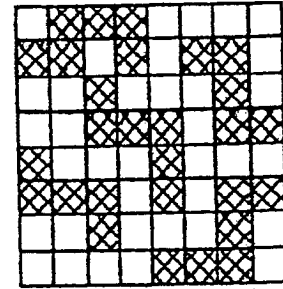
式(54)中の  $k_{12}$  は異種分子間相互作用パラメータであり、気液平衡の実験値を用いて決定される。

### b) 特性パラメータの決定

特性パラメータは純物質の蒸気圧或いはPVTデータを Sanchez-Lacombe 状態式にフィッティングして決定される。

#### b-1) 気体の特性パラメータ

窒素の特性パラメータは王<sup>18)</sup>により決定された値を引用した。彼は 300~500 K の PVT データと飽和蒸気圧データ<sup>19)</sup>を用いて決定している。ethylene は津谷<sup>20)</sup>によって決定されたパラメータを引用した。彼は ethylene の飽和蒸気圧データを温度 238 K から臨界温度までの範囲でフィッティングすることにより決定した。飽和蒸気圧の実験値に対する相関値の相対誤差は 0.3% であり、良好な相関結果が得ている。





 Pure fluid  
 Hole

Fig. 39 格子流体理論モデル



## b-2) ポリマーの特性パラメータ

ポリマーの特性パラメータは融点以上のPVTデータを Sanchez-Lacombe 状態式にフィッティングして決定する。LLDPE の特性パラメータの決定では ethylene 組成が 96.5 mol% である LLDPE しか PVT データがなかったためこのデータを用いて決定した。LLDPE の PVT データの範囲は温度 400 K~493.5 K, 圧力 0.1~200 MPa である。

溶質及びポリマーの特性パラメータを Table 13 に示す。

Table 13 特性パラメータ

Substance	P* [MPa]	$\rho^*$ [kg/m <sup>3</sup> ]	T* [K]
nitrogen	103.6	803.4	159.0
ethylene	335	648	285.1
LLDPE	378.2	898.2	651.2

## c) Sanchez-Lacombe 状態式による相関結果

LLDPE 中の窒素及び ethylene の溶解度の相関結果を Fig. 40 及び Table 14 に示す。実線が相関値であり、破線は  $k_{12}=0$  とした推算値である。

窒素 + LLDPE1 系に関しては良好な相関結果が得られた。また  $k_{12}$  値が温度が高くなるにつれて減少する傾向が見られた。破線は数値が高い順に 433.2, 403.2, 353.2, 333.2 K である。推算値は全ての測定温度に関して測定値より大きく見積もっている。また、推算値による溶解度の温度依存性は非常に小さい。

ethylene + LLDPE1 系及び ethylene + LLDPE2 系も共に良好な相関結果が得られた。 $k_{12}$  値は 2 つ系共に窒素と同様に温度が高くなるにつれて減少する傾向が見られた。破線は溶解度が大きい順に 333.2, 353.2, 403.2, 433.2 K である。これらの系に関しては比較的良好に溶解度を表現している。特に融点以下では測定値に対する相対誤差が 10% 以下になっている。しかし、温度依存性は測定値より大きく見積もっており、融点以上では相対誤差が大きい。

Table 14 Sanchez-Lacombe 状態式による相関結果

System	Temperature [K]	$k_{12}$ [-]	AAD [%]
N <sub>2</sub> + LLDPE1	333.2	0.178	3.35
"	353.2	0.162	1.02
"	403.2	0.127	3.23
"	433.2	0.108	1.75
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + LLDPE1	333.2	-0.0063	5.59
"	353.2	-0.0153	9.02
"	403.2	-0.0315	10.1
"	433.2	-0.0384	8.33
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + LLDPE2	333.2	-0.0071	6.19
"	353.2	-0.0143	6.61
"	403.2	-0.0273	8.53
"	433.2	-0.0319	10.9

$$AAD = 1/n \left\{ \left( sol_{cal.} - sol_{Exp.} \right) / sol_{Exp.} \right\} \times 100$$

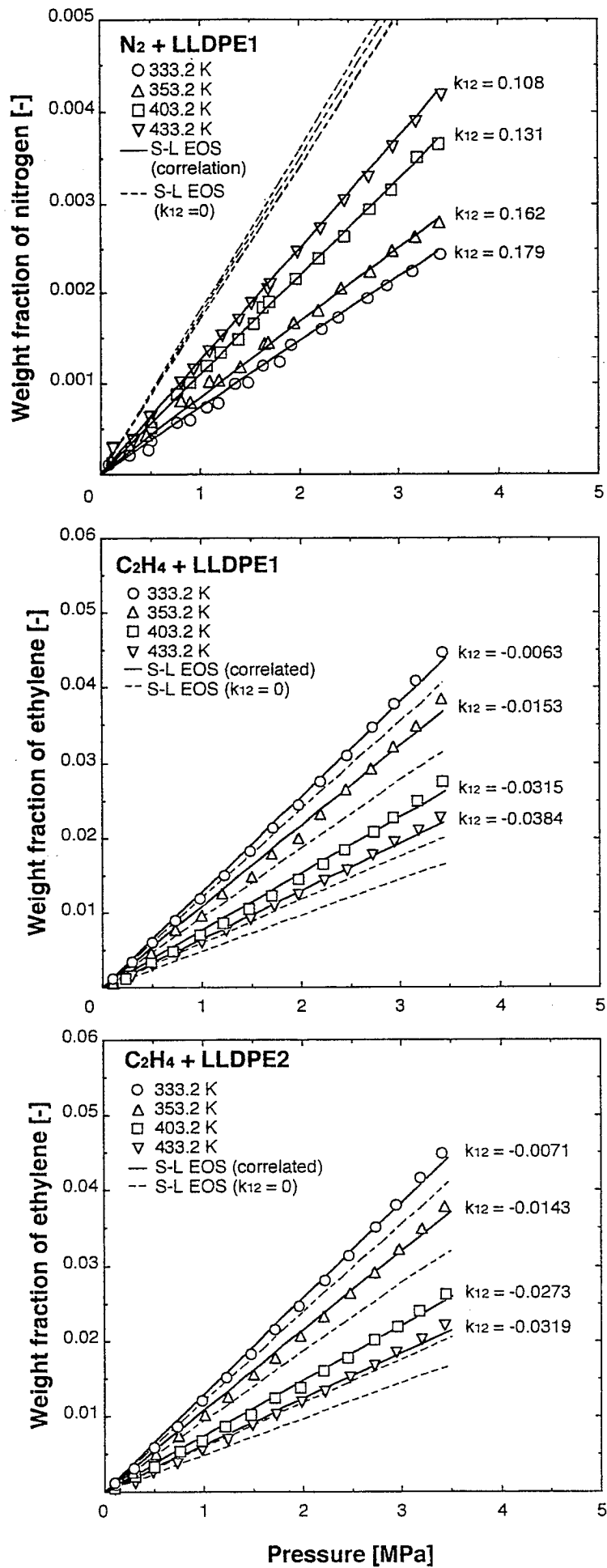


Fig. 40 Sanchez-Lacombe 状態式による窒素及び ethylene + LLDPE 系の溶解度の相関結果

## 4-2 拡散係数の推算と相関

本研究では Vrentas-Duda の理論を用いて融点以上における窒素 + LLDPE1 系, ethylene + LLDPE1 系及び ethylene + LLDPE2 系の拡散係数の推算及び相関を行った。

### a) Vrentas-Duda の理論

Vrentas と Duda の自由体積理論<sup>21</sup>では液体の比容積は Fig. 41 に示すように 3 つの部分から構成される。まず、液体中で分子自身が占める部分(occupied volume)と自由体積部分に分けられる。更に自由体積部分は interstitial free volume と hole free volume に分けられる。この 2 つの自由体積部分はポリマーを含む系の気液平衡の理論である Simha と Soncynsky が提案した空

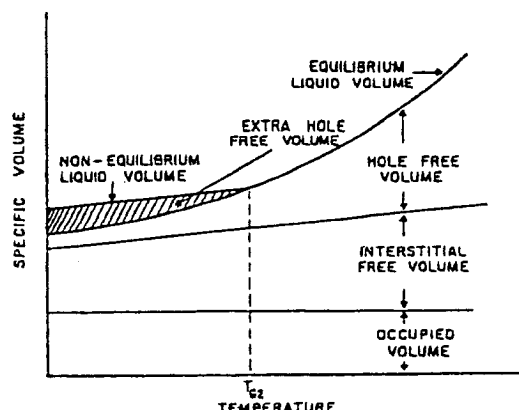


Fig. 41 Vrentas-Duda の理論

孔理論で考えると, interstitial free volume は空孔理論においては自由体積部分つまり格子中のセグメント部分を除いた体積であり, hole free volume は空孔理論においては空孔部分に当たる。彼らの理論ではこの空孔部分の hole free volume が再配置されることにより他の分子がその空孔に入り込んできて拡散という現象が起こると仮定している。彼らはこの自由体積理論を用いてポリマーと溶媒の自己拡散係数を求め、さらに自己拡散係数と熱力学的理論を結びつけてポリマーと溶媒の相互拡散係数を算出する次式を導出した。

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) (1 - \phi_1)^2 (1 - 2\chi\phi_1) \exp\left(-\frac{w_1\hat{V}_1^* + w_2\hat{V}_2^*}{\hat{V}_{FH}/\gamma}\right) \quad (59)$$

$$\frac{\hat{V}_{FH}}{\gamma} = w_1 \frac{K_{11}}{\gamma} (K_{12} + T - T_{g1}) + w_2 \frac{K_{12}}{\gamma} (K_{22} + T - T_{g2}) \quad (60)$$

$$\phi_1 = \frac{w_1\hat{V}_1^0}{w_1\hat{V}_1^0 + w_2\hat{V}_2^0} \quad (61)$$

- $\hat{V}_i^*$  : 成分 i の比臨界 hole free volume
- $w_i$  : 成分 i の質量分率
- $T_{gi}$  : 成分 i のガラス転移温度(溶媒では融点)
- $\phi_1$  : 溶媒の質量分率
- $\hat{V}_i^0$  : 純成分 i の比容積
- $\chi$  : ポリマーと溶媒の相互作用パラメータ
- $D_0$  : constant pre-exponential 定数
- $E$  : 隣接分子との引力に打ち勝つのに必要とされるエネルギー
- $\gamma$  : 自由体積が重複した部分を補正するための overlap factor
- $K_{11}, K_{21}$  : 溶媒の自由体積パラメータ
- $K_{12}, K_{22}$  : ポリマーの自由体積パラメータ
- $\xi$  : 溶媒とポリマーの jumping unit のモル容積の比

下付の 1, 2 はそれぞれ溶媒、ポリマーを示している。式(59)には上述の 14 個の独立パラメータが

あり、これらのパラメータを  $K_{11}/\gamma, K_{21}-T_{g1}, K_{12}/\gamma, K_{22}-T_{g2}, \hat{V}_i^*, \hat{V}_i^0, \chi, D_0, E, \xi$  の 10 個のパラメータにまとめて各データからパラメータを決定し、相互拡散係数を求める。パラメータの決定には以下のデータが必要である。

1. 純ポリマー及び純溶媒に関する密度-温度データ ( $\hat{V}_i^*, \hat{V}_i^0$ )
2. 純ポリマー及び純溶媒に関する粘度-温度データ ( $K_{11}/\gamma_1, K_{21}-T_{g1}, K_{12}/\gamma_2, K_{22}-T_{g2}$ )
3. 2点あるいはそれ以上のポリマー-溶媒系の拡散係数データ ( $E, D_0$ )
4. ポリマー-溶媒系に関する収着平衡データ ( $\chi$ )
5. ポリマーのガラス転移点 ( $\xi$ )

$E, D_0$  を決定するには拡散係数データが必要であるので推算ができない。Hong<sup>22)</sup> は  $E, D_0$  の代わりに溶質の粘度データから決定できる  $D_{01}$  を用いて推算可能にした。

$$D_{01} = D_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (62)$$

$$D = D_{01}(1-\phi_1)^2(1-2\chi\phi_1) \exp\left(-\frac{w_1\hat{V}_1^* + w_2\hat{V}_2^*}{\hat{V}_{FH}/\gamma}\right) \quad (63)$$

## b) パラメータの決定

### b-1) $\hat{V}_i^*$ : 臨界比自由体積

窒素の臨界比自由体積は Haward<sup>23)</sup> が van der waals 式を用いて決定された数値を引用した。ethylene の臨界比自由体積はの Sugden<sup>23)</sup> のグループパラメータから求めた。ポリマーは繰り返し単位における分子の臨界比自由体積をポリマーの臨界比自由体積としての Sugden のグループパラメータから求めた。

### b-2) $K_{12}/\gamma, K_{22}-T_{g2}$ : ポリマーの自由体積パラメータ

ポリマーの自由体積パラメータは粘度-温度データを式(64)にフィッティングさせて決定した。粘度データは zero sheer 粘度(ポリマーにせん断応力を与えない時の粘度)である。

$$\ln \eta = \ln A + \frac{(\gamma\hat{V}_2^* / K_{12})}{(K_{22} - T_{g2}) + T} \quad (64)$$

### b-3) $K_{11}/\gamma, K_{12}-T_{g1}, D_{01}$ : 溶質の自由体積パラメータ及び Pre-exponential 定数

窒素及び ethylene の自由体積パラメータ及び Pre-exponential 定数  $D_{01}$  は液体における粘度-温度データに式(65)をフィッティングさせて求めた。粘度データは Vargaftik<sup>19)</sup> のデータを引用した。

$$\ln\left(\frac{0.124 \times 10^{-16} \tilde{V}_c^{2/3} RT}{\eta_1 M_1 \hat{V}_1}\right) = \ln D_{01} - \frac{\gamma\hat{V}_1^* / K_{11}}{K_{21} - T_{g1} + T} \quad (65)$$

$\tilde{V}_c, M_1$  はそれぞれ臨界比容積 [ $\text{cm}^3/\text{mol}$ ]、分子量 [ $\text{g}/\text{mol}$ ] である。  $0.124 \times 10^{-16}$  は単位が  $\text{mol}^{2/3}$  の定数である。

b-4)  $\chi$ : ポリマーと溶質の相互作用パラメータ

$\chi$ は通常 Flory-Huggin 式<sup>24</sup>で求められるが、この式は臨界点以下でないと使用できない。よって Lee と Flumarfelt<sup>25</sup>による  $\chi$ の決定法を採用した。決定法は以下の通りである。まず、フガシチ- $f_2^G$ の気体がゴム状ポリマーに等温で溶解するとき、溶解は次の2段階で進行すると仮定する。

(1) 気体が等温で凝縮し、部分モル体積が液体の体積に近い仮定的な状態になる。

(2) この仮定的な状態の気体がゴム状のポリマーに溶解する。

ポリマーに溶解した溶質はフガシチ- $f_2^G$ の気相の溶質と平衡である。式で表すと次のようになる。

$$\Delta g = g_1^L - g_1^G = 0 \quad (66)$$

ここで

$$\Delta g = \Delta g_1 + \Delta \bar{g}_1 \quad (67)$$

$$\Delta g_1 = RT \ln \left( \frac{f_{pure1}^L}{f_1^G} \right) \quad (68)$$

$$\Delta \bar{g}_1 = RT \ln \gamma_1 x_1 = RT \ln a_1 \quad (69)$$

$g$ は 1 mol 当たりの Gibbs 自由エネルギーであり、 $G$ が気相で  $L$ が液相(ポリマー相)である。

$f_{pure1}^L$ は仮定的な純液体における溶質のフガシチ-で、 $\gamma_1$ は(仮定的な)純液体とした時の溶質の活量係数、 $a_1$ は活量である。Flory-Huggins 式は液体状態に近い溶質に関する活量を次式のように表現できる。

$$\ln a_1 = \ln \phi_1 + (1 - 1/r_2)(1 - \phi_1) + \chi(1 - \phi_1)^2 \quad (70)$$

ポリマー分子のセグメントのサイズを溶質分子のサイズと同じであると仮定すると  $r_2 \gg 1$  になるため式(70)は次のようになる。

$$\ln a_1 = \ln \phi_1 + (1 - \phi_1) + \chi(1 - \phi_1)^2 \quad (71)$$

(66)~(69)と(71)より次式が得られる。

$$\ln \frac{f_{pure1}^L}{f_1^G} + \ln \phi_1 + (1 - \phi_1) + \chi(1 - \phi_1)^2 = 0 \quad (72)$$

$f_{pure1}^L$ は次式から求めた。

$$f_{pure1(P,T)}^L = f_{pure1(1.013,T)}^L \exp \left[ \frac{v_1^L (P - 1.013)}{RT} \right] \quad (73)$$

$f_{pure1(1.013,T)}^L$ は圧力が 1.013 bar の時のフガシチ-である。また  $v_1^L$ は溶質の液体におけるモル体積であり、Prausnitz による正則溶液理論<sup>26</sup>によると  $v_1^L$ は温度依存性はなく、窒素で 32.4  $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$ , ethylene で 65  $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$ である。

$f_1^G$ は次式から算出した。

$$f_1^G = P \exp \left[ \frac{1}{RT} \int_0^P v dP - \int_0^P \frac{dP}{P} \right] \quad (74)$$

$v$ は Peng-Robinson 状態式から算出した。体積分率  $\phi_1$ は次式から得られた。

$$\phi_1 = \frac{w_1 v_1^L / M_1}{w_1 v_1^L / M_1 + v_{2(T)}^L} \quad (75)$$

$w_1$ は溶質の質量分率であり、実験値を用いた。 $M_1$ は溶質の分子量で、 $v_{2(T)}^L$ は温度  $T$ におけるポリマーの比容積である。測定系の温度  $T$ におけるそれぞれの値を(73)~(75)から求め、式(72)をフィッティングさせて相互パラメータ  $\chi$ を求めた。

b-5)  $\xi$ : 溶質とポリマーの jumping unit のモル容積の比

$T_{g2}$ は文献値<sup>27)</sup>のPEから引用し(195 K)、 $\xi$ は式(73)及び(74)から求めた。

$$\xi = \tilde{V}_1^o(0) / \tilde{V}_{2j}^* = \hat{V}_1^* M_1 / \hat{V}_2^* M_{2j} \quad (73)$$

$$\begin{aligned} \tilde{V}_{2j}^* (\text{cm}^3 / \text{mol}) &= 0.0925 T_{g2} (K) + 69.47 \quad (T_{g2} < 295 \text{ K}) \\ &= 0.6224 T_{g2} (K) - 86.95 \quad (T_{g2} \geq 295 \text{ K}) \end{aligned} \quad (74)$$

本研究の測定系におけるパラメータ値を Table 15にまとめる。尚、LLDPE1 と LLDPE2 の比臨界容積及び粘度はほぼ同値であるのでパラメータ値は同じである。

Table 16 Parameters of Vrentas-Duda theory for nitrogen + LLDPE and ethylene + LLDPE

Parameter	nitrogen + LLDPE system	ethylene + LLDPE system
$\hat{V}_1^*$ [cm <sup>3</sup> /g]	0.960	1.319
$\hat{V}_2^*$ [cm <sup>3</sup> /g]	1.034	1.034
$K_{11}/\gamma \times 10^3$ [cm <sup>3</sup> /(g·K)]	9.43	5.29
$K_{12}/\gamma \times 10^3$ [cm <sup>3</sup> /(g·K)]	1.13	1.13
$K_{21}-T_{g1}$ [K]	-18.8	-5.06
$K_{22}-T_{g2}$ [K]	-191.7	-191.7
$\chi$ [-]	2.86(403.2 K) 2.90(433.2 K)	0.626(403.2 K : LLDPE1) 0.607(433.2 K : LLDPE1) 0.667(403.2 K : LLDPE2) 0.661(433.2 K : LLDPE2)
$\xi$ [-]	0.307	0.423
$D_{01} \times 10^4$ [cm <sup>2</sup> /s]	7.61	3.32

c) 推算結果及び相関結果

Vrentas-Duda 理論による推算は Table 16 のパラメータを式(63)に導入して融点以上についてのみ行った。相関はフィッティングパラメータを  $D_0$ ,  $E$ として式(59)を測定値にフィッティングさせて行った。得られた  $D_0$ ,  $E$ を Table 16に示す。

Table 17  $D_0$ ,  $E$  of Vrentas-Duda theory

System	$D_0 \times 10^4$ [cm <sup>2</sup> /s]	$E$ [J/mol]	AAD [%]
N <sub>2</sub> + LLDPE1	1.17	6324.2	19.2
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + LLDPE1	0.353	491.7	18.2
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + LLDPE2	3.78	7854.5	15.4

$$AAD = \frac{1}{n} \left\{ \left( D_{cal.} - D_{Exp.} \right) / D_{Exp.} \right\} \times 100$$

### c-1) 窒素+LLDPE1 系の拡散係数の推算及び相関結果

窒素 + LLDPE1 系の拡散係数の推算及び相関結果を Fig. 42 に示す。破線が推算値で、実線が相関値である。推算値はかなり大きい値を示しており、実験値と 1 オーダーも誤差がある。相関値は良好であるとは言えないが、拡散係数においてはこの程度で十分ではないかと思われる。濃度依存性については推算値も相関値も非常に小さく、この系における拡散係数の濃度依存性はほとんどないと思われる。また温度依存性については測定値も推算値も比較的小さく、特に推算値の温度による拡散係数の変化は非常に小さい。これは窒素の溶解度が非常に小さく、更に融点以上であるためポリマー分子の運動が十分に活発であるため溶解及び温度によるポリマーの粘度及び構造の変化が非常に小さく、ポリマーの自由体積があまり変化しなかったためではないかと思われる。

### c-2) ethylene + LLDPE1 系の拡散係数の推算及び相関結果

ethylene + LLDPE1 系の拡散係数の推算及び相関結果を Fig. 43 に示す。窒素と同様に推算値は非常に大きい値を示している。相関値は良好に表現していると思われる。濃度依存性については推算値及び相関値共に非常に小さく、ethylene の溶解による LLDPE の自由体積の変化は非常に小さいと思われる。温度依存性については推算値及び相関値共に非常に小さく、温度による自由体積の変化も比較的に小さいと思われる。

### c-3) ethylene + LLDPE2 系の拡散係数の推算及び相関結果

ethylene + LLDPE2 系の拡散係数の推算及び相関結果を Fig. 44 に示す。この系においても推算値は非常に高い値を示した。相関結果は良好であると思われる。濃度依存性については推算値も相関値も非常に小さい。温度依存性は推算値及び相関値共に比較的小さく、特に推算値の温度依存性は非常に小さい。

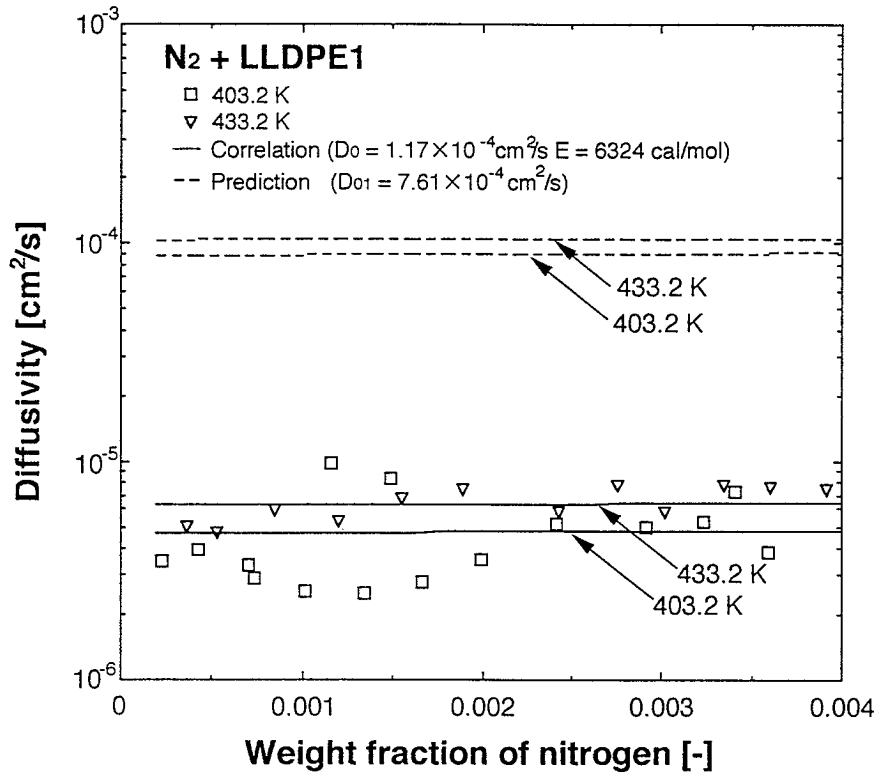


Fig. 42 Vrentas-Dudaの理論による窒素+LLDPE1系の拡散係数の推算結果及び相関結果

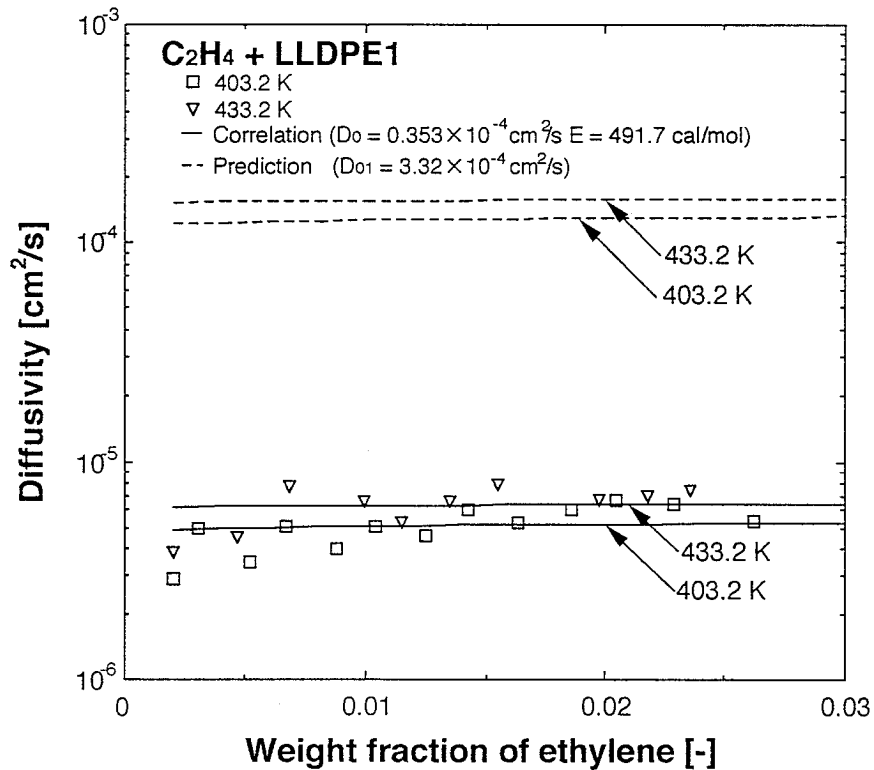


Fig. 43 Vrentas-Dudaの理論によるethylene+LLDPE1系の拡散係数の推算結果及び相関結果



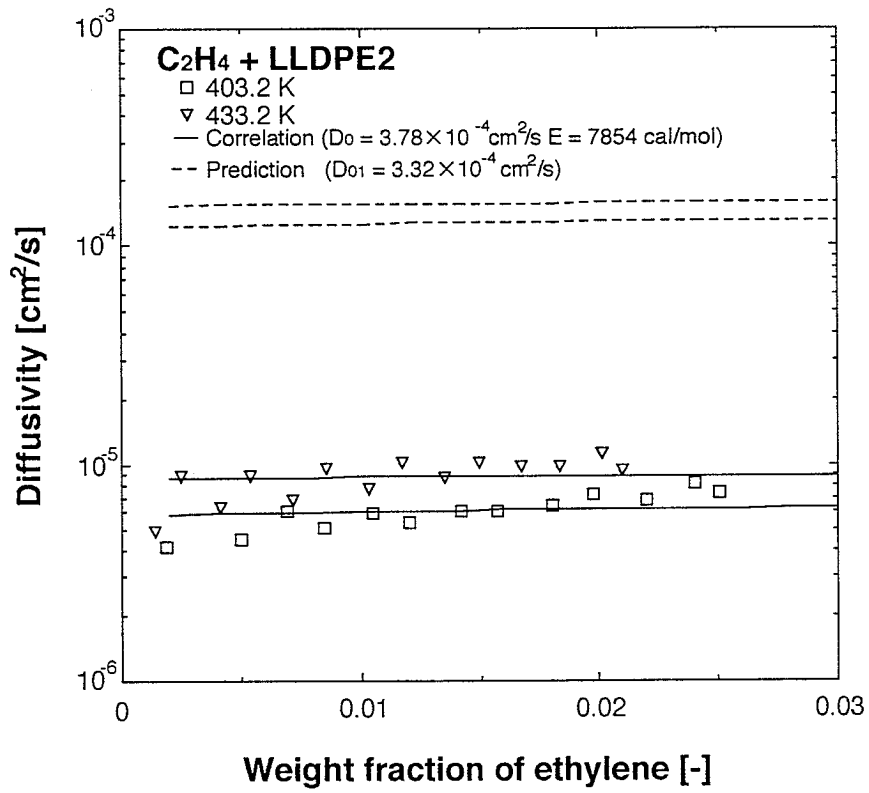


Fig. 44 Vrentas-Dudaの理論によるethylene+LLDPE2系の拡散係数の推算結果及び相関結果

## 5. 結言

本研究では気相重合法によるポリエチレンホモポリマー及びコポリマーの製造において重合装置の合理的設計及び製品特性の制御に不可欠な、ポリマー中へのモノマーの溶解度及び拡散係数の測定、ならびに測定値の相関を行った。ピエゾ電気収着法ではポリマー中の副モノマーの溶解度と拡散係数の測定を目的として、polyethylene (PE)及び2種のlinear low-density polyethylene (LLDPE)中の1-hexene, hexane, isopentaneの溶解度を温度313.2, 333.2, 353.2K, 溶質の飽和蒸気圧までの範囲で測定した。電気天秤法では主モノマーであるエチレンと分圧調整のために用いられる窒素の溶解度と拡散係数を温度333.2, 353.2, 403.2, 433.2K, 圧力3.5MPaまでの範囲で測定した。これらの結果より、溶解度及び拡散係数に対する温度、圧力、組成の影響を検討した。また、活量係数式、状態方程式、拡散係数相関式を用いて測定値の理論的考察を行った。これらの検討により以下の事項が明らかとなった。

### <1-hexene, hexane, isopentane + ポリマー系>

(1) 用いたポリマーはいずれも半結晶性のものであるため、溶質は非晶部のみに溶解するとして、測定値を活量と溶解度の関係で整理した。その結果、いずれの溶質の場合にも活量の上昇と共に溶解度が増加した。溶質を固定した場合、ポリマー中の1-ヘキセン含量の増加（ポリマーの結晶化度の低下）と共に溶解度が増加した。これは1-ヘキセン含量の増加と共に非晶部のポリマー鎖の配置がランダムになるためであると考えられる。

(2) ポリエチレンでは溶解度の温度依存性がほとんど見られなかったが、1-ヘキセン含量の増加と共に著しい温度依存性が見られ、高温ほど溶解度が高くなる傾向を示した。この温度依存性は結晶部が非晶部に及ぼす弾性の影響であると思われ、結晶化度が0.8のポリエチレンよりも0.5程度のコポリマーにおいて弾性の影響が強く働くことが判明した。

(3) 同一のポリマーに対しては3種の溶媒の溶解度はほぼ同一であったが、1-ヘキセンの溶解度が最も高く、イソペンタンの溶解度が最も低かった。この結果よりポリマーと溶質の分子間相互作用の強さの順序が判明した。これらの溶解度に対しては弾性の寄与を導入したUNIQUAC式によって良好に相関することができたが、グループ寄与型の推算式であるUNIFAC式では弾性項を導入しても良好に相関することができなかった。

(4) 溶解量の経時変化の測定値に対してFick型の拡散方程式を適用することによって拡散係数を算出することを試みたが、ポリマー膜の厚さの測定精度が不十分であることと、溶解初期の蒸発による温度・圧力の制御が不十分であるために、拡散係数に対する諸因子の影響を明らかにするには至らなかった。

### <ethylene, nitrogen + ポリマー系>

(5) 窒素-ポリマー系の溶解度は温度の上昇と共に増加し、臨界温度の低い気体に特有の逆溶解性を示した。また、測定で得られたHenry定数の温度依存性から各温度におけるポリマーの結晶化度を決定したところ、温度の上昇と共に結晶化度が減少する傾向が見られた。拡散係数には濃度依存性がほとんど見られず、上記の温度範囲では温度の上昇に伴う拡散係数の上昇も1桁程度であり、温度依存性は小さかった。

(6) エチレン-ポリマー系では温度の上昇と共に溶解度は増加し、通常の溶解性を示した。非晶部のみへの溶解度を比較すると1-hexene含量にかかわらず2種のLLDPEへのエチレンの溶解度はほぼ一致した。エチレンの溶解度は窒素の溶解度のほぼ7倍程度であった。エチレンの拡散係数は顕著な温度依存性を示し、また、低温下では濃度依存性も大きかった。

(7) Sanchez-Lacombe状態式により溶解度の測定値を良好に相関することができた。Vrentas-Duda式による拡散係数の相関結果も良好であった。但し、これらの式中の相関パラメータは系に依存するだけでなく温度依存性の示し、この値を予測することが今後の課題として重要である。

## 参考文献

---

- 1 ) 橋口一 : 広島大学大学院工学研究科修士論文 (1997)
- 2 ) Jacobsen, R.T., and R.B.Stewart : J.Phys.Chem.Ref.Data, **2**, 757 (1973)
- 3 ) Jahangiri, M., R.T.Jacobsen, R.B.Stewart, and R.D.McCarty : J.Phys.Chem.Ref. Data, **15**, 593 (1986)
- 4 ) Reid, R.C., J.M.Prausnitz, and T.K.Sherwood : "The Properties of Gases and Liquids", McGraw-Hill, 4th Ed., New York (1988)
- 5 ) Tsonopoulos, C. : AIChE J., **21**, 263 (1974)
- 6 ) Guillet, J.E. and A.N.Stein : Macromolecules, **3**, 102 (1970)
- 7 ) Chiu, R.M.H. and B.D.Chen : Ind.Eng.Chem.Res., **35**, 4386 (1996)
- 8 ) Oishi, T. and J.M.Prausnitz : Ind.Eng.Chem.Process Des. Dev., **17**, 333 (1978)
- 9 ) Newman, R.D. and J.M.Prausnitz : J.Phys.Chem., **76**, 1492 ( 1972 )
- 10 ) A. Bondi : J.Phys.Chem, **68**, 441( 1964 )
- 11 ) Flory, P.J. : J.Am.Chem.Soc., **87**, 1833( 1965 )
- 12 ) C.Zhong, et al : Fluid Phase Equilibria, **123**, 97 (1996 )
- 13 ) Hankinson, R.L. and G.H.Thomson : AIChE J., **25**, 653 (1979)
- 14 ) Michaels, A.S. and Haussein, R.W. : J.Polym.Sci.,Part C, **10**, 61(1965)
- 15 ) Doong, S.J. and W.S.Winston Ho : Ind.Eng.Chem.Res., **30**, 1351 (1991)
- 16 ) Sanchez, I.C., and R.H.Lacombe : Macromolecules, **11**, 1145 (1978)
- 17 ) Sanchez, I.C., and R.H.Lacombe : J.Phys.Chem., **80**, 2352 (1983)
- 18 ) 王寧和 : 広島大学大学院工学研究科博士論文 (1992)
- 19 ) Vargaftik, N.B. : "Tables on the Thermophysical Properties of Liquids and Gases", 2nd Ed., John Wiley & Sons, Inc., NY (1985)
- 20 ) Masuoka, H., K.Tsuya, N.Wang, Y.Sato, and S.Takishima : MTMS'94, 43 (1994)
- 21 ) Vrentas, J.S. and J.L.Duda : AIChE J., **25**, 1 (1979)
- 22 ) Hong, S. : Ind.Eng.Chem.Res., **34**, 2536 (1995)
- 23 ) Haward, R.N. : J.Macromol.Sci., Revs.Macromol.chem., **C4**(2), 191 (1970);
- 24 ) Flory, P.J. : Chem.Phys., **10**, 51 (1942)
- 25 ) Lee, J.G., and R.W.Flumerfelt : J.Appl.Polym.Sci., **58**, 2213 (1995)
- 26 ) Prausnitz, J.M., R.N.Lichtenthaler, and E.G.de Zevendo : Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria, 2nd Ed., Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, NJ, 389 (1986)
- 27 ) van Krevelen, D.W. : "Properties of polymers", 2nd Ed., Elsevier Sci. Pub.Com. (1976)