

博士論文

非晶性及び結晶性ポリマーに対する
有機蒸気の溶解度に関する研究

広島大学 大学院 工学研究科

博士課程後期 移動現象工学専攻

秋葉 巖

目 次

第1章 緒 論	1
1-1 本研究の背景及び目的	1
1-2 本論文の構成	4
参考文献	5
第2章 ポリマーを含む系の気液平衡の測定と相関・推算に関する既往の研究	7
2-1 ポリマーを含む系の気液平衡	7
2-2 測定法に関する既往の研究	11
2-3 相関法及び推算法に関する既往の研究	18
2-4 結晶性ポリマーを含む系の気液平衡に関する既往の研究	28
2-5 結晶化度の測定に関する既往の研究	30
使用記号	31
参考文献	34
第3章 ガスクロマトグラフを用いたポリマー粉体に対する 溶質のヘンリー定数の測定法の確立	40
3-1 目的	40
3-2 ガスクロマトグラフ法による熱力学的物性の測定原理	41
3-3 実験	47
3-4 ガスクロマトグラフ法のポリマー粉体を用いた系への適用	52
3-5 溶解度に関する物性値および文献値との比較	58
3-6 本章の総括	62
使用記号	62
参考文献	64
第4章 エンジニアリングプラスチックに対する有機蒸気の ヘンリー定数の測定と相関	68
4-1 緒言	68
4-2 実験	71
4-3 測定条件の検討	73
4-4 ヘンリー定数の測定結果	78
4-5 ヘンリー定数の相関	83
4-6 ポリマー中への溶質の溶解熱	88

4-7 本章の総括	89
使用記号	90
参考文献	91
第5章 ガスクロマトグラフ法による融点以下の結晶性ポリマー粉体に対する	
有機蒸気のヘンリー定数の測定と相関	93
5-1 緒言	93
5-2 結晶化度の測定方法	96
5-3 ポリマーサンプルの前処理の影響	100
5-4 IPP 粉体の結晶化度の測定と相関	103
5-5 IPP 粉体に対する有機蒸気のヘンリー定数の測定と相関	109
5-6 PPS 系測定結果	116
5-7 本章の総括	118
使用記号	118
参考文献	120
第6章 石英スプリングバランス法によるポリマーを含む系の	
気液平衡の測定と相関	122
6-1 緒言	122
6-2 測定装置	123
6-3 測定方法	126
6-4 ポリスチレンに対するエチルベンゼンの溶解度	129
6-5 IPP 粉体に対するヘキサンの溶解度	133
6-6 ポリマー中への有機蒸気の溶解度の推算及び相関結果	140
6-7 本章の総括	152
使用記号	152
参考文献	154
第7章 総括	157
付録 1 結晶化度の一般的な測定法	160
付録 2 ポリマー試料の比容積	163
付録 3 溶質試料の基本物性	168
付録 4 ポリプロピレン気相重合プロセス	171
付録 5 石英スプリングの自重による伸びの算出	175
謝辞	177

第1章 緒論

1-1 本研究の背景及び目的

化学工業プロセスでは混合物の分離や精製が重要な役割を果たしており、相平衡関係は成分分離のための化学装置の設計や化学プロセスの開発に必要な不可欠な基礎データである。近年、測定技術の進歩に伴い、かなり多くの平衡物性が測定されデータも蓄積されてきており、特に純物質の物性値については特殊なものでもない限りほぼ入手できるようになっている。ところが、化学工業で取り扱う物質の多くは混合物であり、その組み合わせは無限に近い。混合物の物性値についてはデータも限られているため、できるだけ少ないデータから設計に必要な広範囲にわたる混合物特性の相関あるいは混合物の構成成分である純物質の物性値のみから推算できることが望まれている。このため、相平衡の測定ならびに相関・推算に関する研究は古くから行われてきた。現在では低分子からなる溶液の気液・液液平衡データの集積が進み、DECHEMAをはじめ種々のデータ・ブック(化学工学物性定数)や便覧(化学便覧, 1993)などにまとめられている。また、DIPPR(AIChE, 1996)などのデータ・ベースを利用することによって、必要な情報を入手することも可能となりつつある。低分子溶液系の相平衡の相関式としては局所組成の概念を導入した Wilson 式(Wilson, 1964)、NRTL式(Renon and Prausnitz, 1968)及びUNIQUAC式(Abrams and Prausnitz, 1975)などが精度が高く、工学的価値の高い式として評価されている。さらに、グループ溶液モデルを導入した UNIFAC 式(Fredenslund *et al.*, 1977)あるいは ASOG 式(栃木、小島, 1979)により、混合物の構成分子の構造から相平衡の推算が可能となってきている。また、近年にはグループ溶液モデルと過剰自由エネルギー型混合則を組み合わせた方法(Huron and Vidal, 1979)やグループ寄与状態式(Skjold-Jørgensen, 1988)を用いることによって高圧下での気液平衡の推算も行われている。

ところで、ポリマー溶液系の気液平衡関係はポリマー製造装置におけるモノマーあるいは溶剤回収などの後処理工程の最適な設計や運転管理に必要であるばかりか、ポリオレフィンなどの気相重合合法ではその重合挙動を解明する上で重要な基礎データである。Fig. 1-1 に Floyd ら(1986)が提案している気相重合モデル、いわゆるマルチグレインモデルの模式図を示す。このモデルによると、ポリマー粒子(マクロ粒子)は触媒の破片を含む小さなポリマー粒子(ミクロ粒子)の集合体であり、モノマーはポリマーに溶解し、ポリマー中を拡散して触媒活性点に達すると考えられている。従って、重合器の合理的な設計あるいは運転管理を行うためのシミュレーターの開発には、その基礎となるポリマー中へのモノマーの溶解度及び拡散係数などの物性データが必要となる。さらに、近年、開発が進んでいる Kaminsky 型シングルサイト触媒(曾我、寺野, 1992)を用いたコポリマーの製造では、触媒周辺のモノマー及びコモノマーの濃度を制御できれば、様々な物性のコポリマーの製造が可能となる。触媒周辺のモノマー組成を任意に制御するためには、モノマー及びコモノマーの移動現象をシミュレーションする必要がある、その基礎としてポリマー中へのモノマーの溶解度のデータが必要不可欠となる。

従来、日本のポリマー製造技術は海外の先進技術を導入したものが大半であった。しかし、メタロセン系に代表されるポリオレフィン触媒の技術に関しては、日本は世界の先端をいくまでに発展している。しかしながら、これらの触媒を利用したポリマー製造においては、その技術をいまだ諸外国に依存しているのが現状である。この原因の一つとして、プラント設計に重要なポリマー系の物性に関する蓄積が十分でない点が挙げられる。

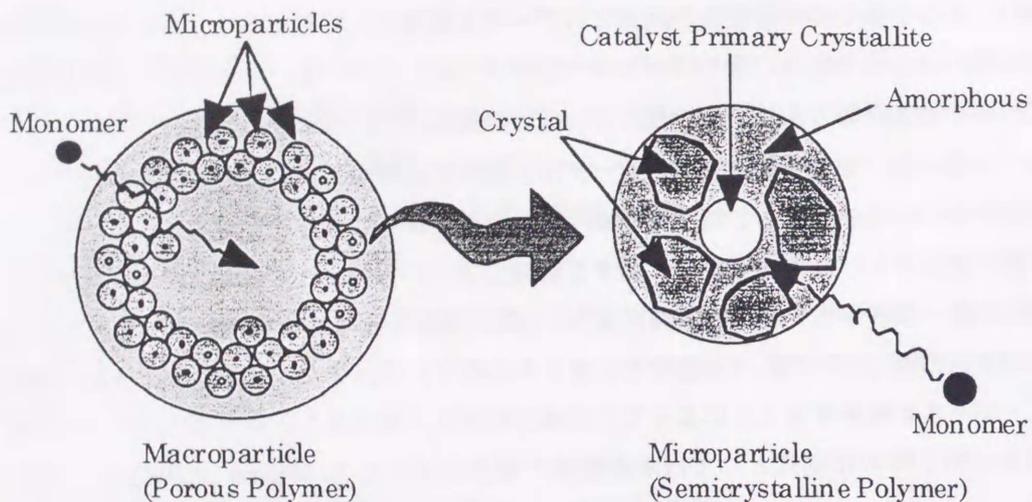


Fig. 1-1 The multigrain model (Floyd *et al.*, 1986)

ポリマーを含む系の気液・液液平衡に関するデータも徐々に蓄積されつつあり、最近では DECHEMA 化学データシリーズ(Hao *et al.*, 1992)を含む 3 冊の物性データ集(Danner and High, 1993; Wohlfarth, 1994)が出版されているが、低分子系に比較して測定データは極めて少ないのが現状である。例えば、DECHEMA の収録数は 1228 系、6395 点の無限希釈活量係数 Ω_1^∞ 、有限濃度域については僅か 124 系、500 データセットの活量係数 Ω_1 しかなく(栃木ら, 1997)、ポリマーの状態も熔融あるいはゴム状がほとんどである。また、従来のポリマー系の気液平衡の測定法には測定可能な温度及び圧力範囲に制限があるため、対象となるポリマー種もポリスチレン、非晶性ポリエチレンなどの汎用性ポリマーがほとんどでエンジニアリングプラスチック系の測定データはほとんど見あたらない。さらに、ポリマー系の気液平衡の測定は低分子系に比べると難しく、測定装置に多額の費用を要するばかりでなく、技術的にもかなりの習熟を要し、測定に時間がかかる場合が少なくない。

これは、飛躍的に発展しているポリマー工業において、さまざまなエンジニアリングプラスチックの開発あるいは高性能触媒の開発に伴うプロセスの改良開発を行うために種々の物性値が必要となる現状に適していない。そこで、耐薬品性、耐熱性に優れたエンジニアリングプラスチックあるいは結晶性ポリマーを含む幅広いポリマー種、結晶部と非晶部が共存している状態のポリマーに対する気体あるいは有機蒸気の溶解度の迅速かつ簡便な測定法の開発が強く望まれている。

ガスクロマトグラフ法は担体にポリマーを担持したカラムを用い、溶質の保持時間を測定することにより、ポリマーに対する溶質のヘンリー定数や無限希釈活量係数を測定する方法であり、測定が簡便で迅速であるという特徴がある。しかし、間接法であるため測定値がカラムの作製条件や操作条件の影響を受け易く、また平衡状態を保つためにポリマー層を薄くする必要があることから、ポリマーを適当な溶剤に一旦溶解させた後、担体上にコーティングする操作が行われている。しかしながら、耐薬品性に優れたエンジニアリングプラスチック、及びコーティングの際にポリマーの性状(特に結晶化度)が変化してしまう結晶性ポリマー系への適用は困難であり、適用例はほとんど見られない。

測定法の開発と並行して行われてきたポリマー系の気液平衡の相関及び推算法に関する研究も比較的多く見られる。しかしながら、測定データが少ないため、その適用例の多くは熔融あるいはゴム状態の汎用性ホモポリマーであり、エンジニアリングプラスチック系あるいは結晶性ポリマー系への適用例は少ない。従って、多種多様なポリマー種及びポリマーの状態に適用できる相関及び推算法の確立は依然として重要な課題である。

結晶性ポリマーの場合、一般に結晶部分には溶質は溶解しないと考えられているため(Mandelker, 1966)、気液平衡を整理する上でポリマーの結晶化度を測定することが重要となるが、結晶化度を決定するには以下のような問題点があるにも係わらず、既往の研究の多くは(Ochiai *et al.*, 1971; Doong and Ho, 1991)、結晶化度を密度法、X線法あるいはDSC法で測定した一定の値を用いている。

- ①結晶・非晶の両成分は、必ずしも純粋な相を形成して平衡状態にあるわけではなく、結晶化度の定義も場合によって曖昧になる。
- ②測定に利用する物理量が異なると結晶化度の値が異なる(十時, 1997)。
- ③結晶化度は温度依存性、圧力依存性を有するばかりか、履歴にも影響される。

結晶性ポリマーに対する溶質の溶解度を求めるためには、結晶化度をどのような方法で決定するかが重要となるが、このような観点から溶質の溶解度と結晶化度を関連づけた研究例は見あたらない。

以上のことより、本研究の目的は次の4項目とした。

- 1) コーティングが困難なポリマーへの溶解度の測定法の確立を目的とし、ポリマー粉体とガスクロ担体を物理的に混合した充填剤を用いてポリマーに対する溶質のヘンリー定数の測定を行う。ポリマー粉体を用いた研究は結晶化度の測定例(Braun and Guillet, 1975)が見られるだけで、溶質の溶解度(ヘンリー定数)の測定を行った文献は見あたらない。そこで、ポリマー粉体を用いて精度の高いヘンリー定数の測定を行うための操作条件の影響について詳細な検討を行う。
- 2) 耐熱性、耐薬品性に優れたエンジニアリングプラスチック系のデータの集積を目的とし、ポリマー粉体を用いたガスクロマトグラフ法を用いて、熔融ポリフェニレンスルファイド(PPS)に対する18種類の有機蒸気のヘンリー定数を測定する。さらに、得られたヘンリー定数の相関を行う。

- 3) 結晶性ポリマーの結晶化度を変化させることなく、溶質のヘンリー一定数を測定することを目的とし、ポリマー粉体を用いたガスクロマトグラフ法により、結晶性ポリマーの結晶化度と溶質のヘンリー一定数を同時に測定する。さらに、結晶化度の温度依存性の相関を行い、非晶部に対するヘンリー一定数と結晶化度の温度依存性から結晶性ポリマーの融点以下に対する溶質のヘンリー一定数の相関を行う。
- 4) ポリマー粉体を用いたガスクロマトグラフ法で測定したヘンリー一定数の精度の確認及び、ポリマーに対する有限濃度域の溶質の溶解度の集積を目的とし、高精度の測定が期待される石英スプリングバランス法によりポリマーに対する溶質の溶解度の測定を行う。また、工業的に必要とされるポリマーに対する有限濃度域の溶質の溶解度の相関・推算法の開発を目的とし、既存のグループ溶液モデルに基づく推算式の適用性について検討を行う。さらに、融点以下の結晶性ポリマー系について UNIFAC 式の Flory-Huggins combinatorial 項に修正を加えたモデルによる相関を行う。

1-2 本論文の構成

本論文は7章から構成されており、その要点を以下に示す。

第1章では、本論文の背景と目的について概説した。

第2章では、ポリマーを含む系の気液平衡の特徴を述べると共に、測定法と相関・推算に関する既往の研究例を概説する。測定法については近年よく用いられているもの、相関・推算式については対応状態原理に基づくヘンリー一定数の相関式並びに溶液モデルを応用した活量係数式について論じる。さらに、結晶性ポリマーを含む系の気液平衡及び結晶化度の測定に関する既往の研究についても概説する。

第3章ではガスクロマトグラフ法によるポリマー粉体/溶質系の無限希釈状態での熱力学物性の測定について述べる。ポリマー粉体系への適用性を確認するため、文献値の比較的多く存在するポリスチレン/エチルベンゼン系を用いて測定条件の詳細な検討を行い、コーティング法と同等の精度のデータが得られる条件を明確にする。

第4章ではガスクロマトグラフ法により、耐熱性及び耐薬品性に優れたエンジニアリングプラスチックの一つである PPS に対する 18 種類の有機蒸気のヘンリー一定数の測定を行う。さらに、熔融 PPS に対する各種溶質のヘンリー一定数の測定値に対し、熔融ポリエチレン及びポリイソブチレンに対して提案された相関式の適用を試みる。

第5章ではガスクロマトグラフ法により、IPP 粉体の結晶化度と各種有機蒸気のヘンリー一定数の温度依存性を、IPP の融点をはさむ広い温度範囲で測定する。次に、得られた結晶化度の温度依存性を考察し、その相関法を提案する。さらに、非晶部に対する溶質のヘンリー一定数に対し、熔融ポリプロピレン及び低密度ポリエチレン系で提案された相関式を適用した上で、結晶化度の温度依存性を考慮して IPP 粉体に対する有機蒸気のヘンリー一定数の相関を行う。

第6章では石英スプリングバランス法によりポリスチレン/エチルベンゼン系およびIPP粉体/ヘキサン系の溶解度を測定し、ガスクロマトグラフ法で測定した無限希釈状態における溶解度データの精度を検証する。また、融点以下のIPP粉体に対するヘキサンの有限濃度域における溶解度の測定を行い、結晶化度が溶解度に与える影響を考察する。さらに、有限濃度域の測定値と既存のグループ溶液モデルに基づく推算値との比較を行い、その適用性について検討し、融点以下の結晶性ポリマー系への拡張を行う。

第7章では、本研究の総括を述べる。

Literature Cited

- Abrams, D. S. and J. M. Prausnitz ; "Statistical Thermodynamics of Liquid Mixtures : A New Expression for the Excess Gibbs Energy of Partly or Completely Miscible Systems," *AIChE J.*, **21**, 116-128 (1975)
- Braun, J. -M. and J. E. Guillet;"Determination of Crystallinity of Olefin Copolymers and Polyolefin Powders by Inverse Gas Chromatography," *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.*, **13**, 1119-1131 (1975)
- Danner, R. P. and M. S. High ; Handbook of Polymer Solution Thermodynamics, Design Institute for Physical Property Data, AIChE (1993)
- DECHEMA Chemistry Data Series, Ed. By D. Behrens and R. Eckermann, DECHEMA Deutsche Gesellschaft für Chemisches Apparatewesen, Frankfurt
- DIPPR Data Compilation File, AIChE (1996)
- Doong, S. J. and W. S. W. Ho;"Sorption of Organic Vapors in Polyethylene," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**, 1351-1361 (1991)
- Floyd, S., K. Y. Choi, T. W. Taylor and W. H. Ray ; Polymerization of Olefins Through Heterogeneous Catalysis. III. Polymer Particle Modelling with an Analysis of Intraparticle Heat and Mass Transfer Effects, *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 2935-2960 (1986)
- Fredenslund, A., J. Gmehling and P. Rasmussen ;"Vapor-Liquid Equilibria Using UNIFAC," Elsevier Sci. Pub. Co., (1977)
- Hao, W., H. S. Elbro and P. Alessi; Polymer Solution Data Collection, DECHEMA (1992)
- Huron, M. -J. and J. Vidal ; "New Mixing Rules in Simple Equations of State for Representing Vapour-Liquid Equilibria of Strongly Non-Ideal Mixtures," *Fluid Phase Equilibria*, **3**, 255-271 (1979)
- 化学工学物性定数, 化学工学会編, 化学工業社, vol. 6~17 (1984~1996)
- 小島和夫、栃木勝己 ; "ASOGによる気液平衡推算法", 講談社サイエンティフィック (1979)
- Mandelker, L. (小島章夫、北丸竜三、浜田文將共訳) ; 高分子の結晶, 化学同人 (1966)

- Ochiai, H. K. Gekko and H. Yamamura; Sorption Properties of Polypropylene, *J. Polym. Sci., Part A-2*, 9, 1629-1640 (1971)
- Renon, H. and J. M. Prausnitz ; "Local Compositions in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures," *AIChE J.*, 14, 135-144 (1968)
- Skjold-Jørgensen, S. ; "Group Contribution Equation of State (GC-EOS) : A Predictive Method for Phase Equilibrium Computations over Wide Ranges of Temperature and Pressures up to 30 MPa," *Ind. Eng. Chem. Res.*, 27, 110 (1988)
- 曾我和雄、寺野稔 ; "オレフィン重合触媒とポリオレフィン製造法," *高分子*, 41, 390-393 (1992)
- 十時稔 ; 高分子の物性 (1) 熱的・力学的性質 ~第2章 熱分析~, p.46-124, 高分子学会編, 共立出版 (1997)
- 栃木、栗田、大橋、小島 ; "ポリエチレンオキシド中の溶媒活量のガスクロマトグラフ法による測定と Polymer-ASOG による相関," *化学工学論文集*, 23, 720-725 (1997)
- Wilson, G. M. ; *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 127 (1964)
- Wohlfarth, C.; Vapor-Liquid Equilibrium Data of Binary Polymer Solutions, Elsevier, Amsterdam (1994)

第2章 ポリマーを含む系の気液平衡の測定と相関・推算に関する既往の研究

ポリマーを含む系の気液平衡の測定は 1930 年代に開始され、1940 年代に入り Flory(1942)と Huggins(1942)によって最初の理論計算が行われたが、1960 年代に至るまで研究はあまり活発ではなかった。しかし 1960 年代以降、合成ゴムをはじめとする合成ポリマー材料の製造が盛んになるに従い、研究も活発に行われるようになった。本章ではポリマーを含む系の気液平衡の概要及び測定法、推算・相関に関する既往の研究例について概説する。2-1 節ではポリマーを含む系の気液平衡の特徴について、既往の研究例を交えて説明する。2-2 節、2-3 節ではそれぞれポリマーを含む系の気液平衡の測定法及び相関・推算に関する既往の研究例について述べる。さらに、2-4 節では本研究の測定対象である結晶性ポリマーを含む系の既往の研究例について述べる。最後に、2-5 節ではポリマーの結晶化度の測定に関する既往の研究例について説明する。

2-1 ポリマーを含む系の気液平衡

ポリマーを含む系の気液平衡はポリマーと有機溶媒及びガス等の揮発成分の熱力学的平衡であり、平衡時のポリマー中の揮発成分の濃度は単に溶解度または収着量と呼ばれる。

2-1-1 温度によるポリマーの状態変化

Fig.2-1 に結晶性ポリマーと非晶性ポリマーの比容積変化の概略図を示す。結晶性ポリマーを熔融状態(液体)から冷却していくと融点(T_m)以下で結晶化し、結晶性の固体になる。このとき高分子物質では避けえない化学構造の不規則性の混入により結晶化できない多くの非晶部分が含まれる。また、長い鎖状分子であることが高い完全性を持った結晶を得るのを困難にしている。化学構造の不規則性が増すにつれ結晶部が減少し、ある一定値以上の規則性を持たないポリマーでは結晶化できず、

これを非晶性ポリマーと呼ぶ。非晶性ポリマーは冷却により、ガラス転移温度(T_g)以下で主鎖の部分的な運動(ミクロブラウン運動)が凍結されたガラス状態(非平衡固体状態)となる。非晶性ポリマー

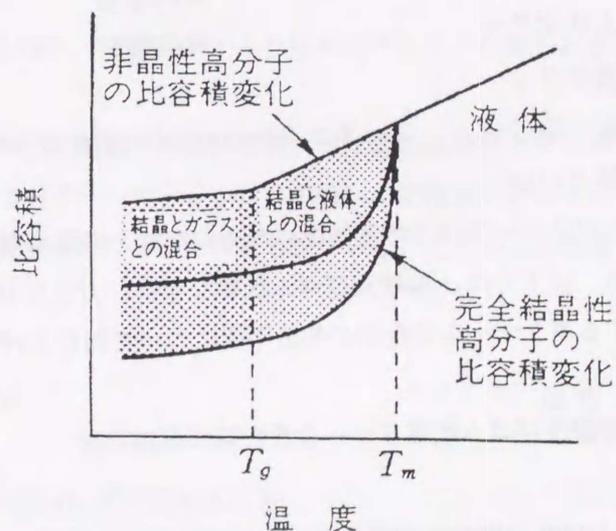


Fig.2-1 Schematic diagram of specific volume vs. temperature for polymer (Masuoka, 1997)

はガラス転移点を境にして熱膨張率が不連続に変化する。また、ある種のポリマーは結晶状態と等方的液体状態の中間温度領域で液晶状態をとるものもあり、液晶ポリマーと呼ばれている。

Fig.2-2 に結晶性ポリマーと非晶性ポリマーの状態変化の比較を模式的に示す。非晶性ポリマーを加熱するとガラス転移温度において軟らかくなるが、必ずしもすぐに流動することではなく、ゴム状態を経てさらに加熱することにより容易に流動するようになる(溶融状態)。これに対し結晶性ポリマーはガラス転移温度以下では結晶とガラス状態がそれぞれ混ざり合った混合状態であり、これを加熱すると、 T_g において多少軟らかくなるものの弾性率をおおむね保持したままの結晶とゴム状態の混合状態となる。さらに加熱していくと融点(T_m)を過ぎてはじめて結晶の融解により溶融状態となり、比容積が大きく変化する。一般に T_m は T_g よりかなり高いため、多くのポリマーは T_m 以上でただちに流動する。

ポリマーに対する収着挙動はその凝集状態(溶融、ゴム及びガラス状態)によって異なり、これは上述したように転移温度の上下でポリマーの諸物性に差異があることに起因している。ゴム状ポリマーや溶融ポリマーへの溶質の溶け込みは溶解といい、

ガラス状ポリマーでは不均質構造のために溶解と吸着が同時に起きているとの考えから収着と呼ばれている。以下では、溶融及びゴム状ポリマー、ガラス状ポリマーおよび結晶部と非晶部(ゴム状)が共存するポリマーを含む系の気液平衡について例を上げて説明する。

2-1-3 溶融及びゴム状ポリマーを含む系の気液平衡

神谷ら(1988, 1989)は溶融及びゴム状ポリマーの収着等温線は、ポリマーに対する溶質の親和性によって、Fig.2-3 に示した I、II のような 2 つの型に分けられることを報告している。すなわち、親和性の小さな溶質の溶解度は圧力に比例して増加し(I 型; Henry 則)、親和性が大きな溶質の溶解度は圧力範囲が狭い時は I 型、圧力範囲が広い時には圧力に対して指数関数的に増加する II 型

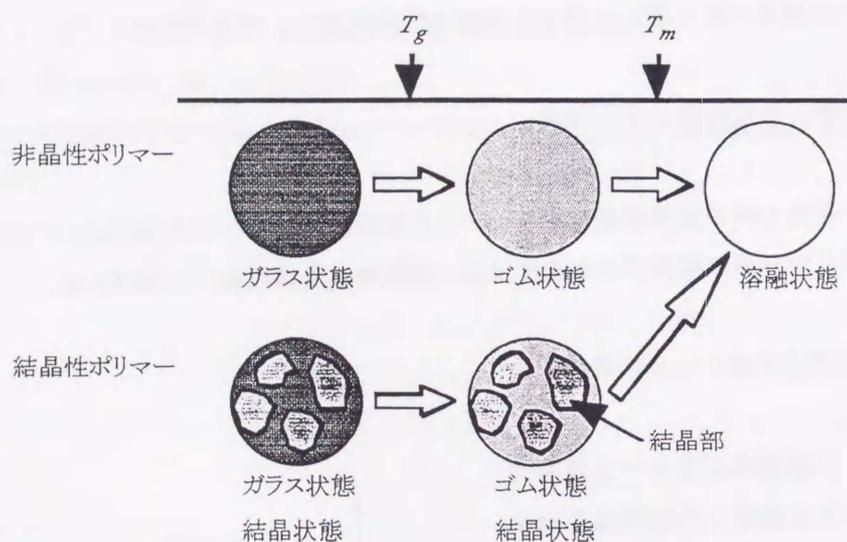


Fig.2-2 Schematic diagram of semicrystalline and amorphous polymer

(Flory-Huggins 則)を示す。

熔融あるいはゴム状ポリマーを含む系の気液平衡及びヘンリー定数のデータは次第に蓄積されつつあり、DECHEMA(Hao *et al.*, 1992)などのデータ・ブック (Danner and High, 1993 ; Wohlfarth, 1994)にデータの所在が示されている。

2-1-4 ガラス状ポリマーを含む系の気液平衡

ガラス状ポリマーの収着等温線は、上に凸型となることが多く、Fig.2-3中のⅢ、Ⅳ、Ⅴ、Ⅵの4つの型に分類できる。Ⅲ、Ⅳ型の収着等温線は測定温度がガラス転移温度に近く、溶解度の増加と共にゴム状態に変化する場合に見られる。Ⅴ、Ⅵ型はガラス転移温度より十分に低い温度で、収着によってガラス転移しない場合である。なお、ガラス状態の収・脱着曲線にはⅢ、Ⅵ型に示すようなヒステリシスが見られる場合がある。

ガラス状態では、ポリマー鎖のマイクロブラウン運動の凍結に起因する未緩和体積がマイクロボイドとして固体内に分散しており、溶質の収着はポリマーマトリックス部分への溶解とマイクロボイド中への吸着とからなり、収着量は溶解量と吸着量の和であると考えられている。これが二元収着モデルであり、次式で表される。

$$C_T = C_D + C_H = k_D P + \frac{C_H' P}{1 + b_H P} \quad (2-1)$$

ここで、溶解項は Henry 則、吸着項は Langmuir 式で表わされる。

$$C_T = C_D + C_H = k_D P + \frac{C_H' P}{1 + b_H P} \quad (2-2)$$

ここで、 C_H' と b_H はそれぞれ Langmuir の容積定数と親和力定数である。このモデルは Barrer ら

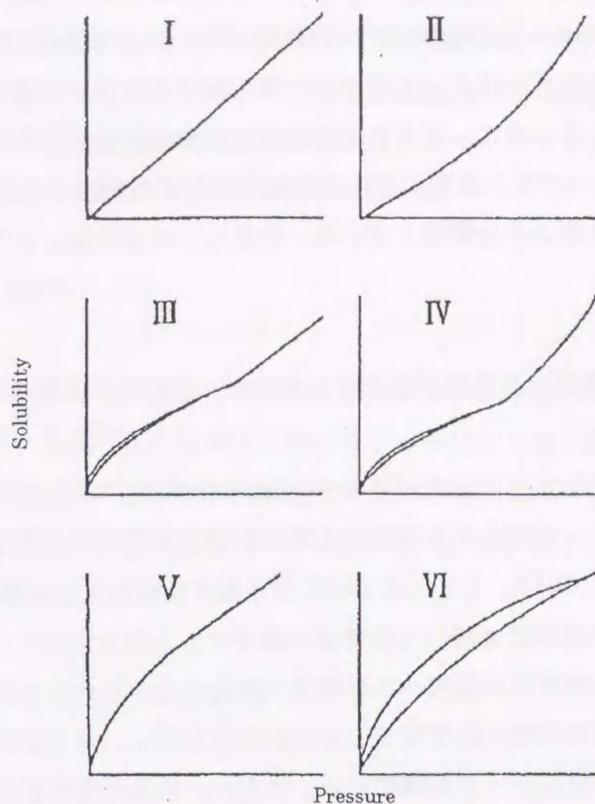


Fig.2-3 Schematic representation of six types of sorption/disorption isotherms for gases in (I, II) rubbery polymers and in (III ~VI) glassy polymers (Kamiya *et al.*, 1988, 1989)

(1958)によって提案され、Michaelsら(1963)によって展開された。その後、MauzeとStern(1982)は溶解項をFlory-Huggins式で置き換えた修正式を提案している。さらに、Kamiyaら(1986a, 1986b, 1988)は二元収着モデルに収着分子による可塑化の寄与を導入した拡張二元収着モデルを提案し、このモデルによってポリマー中における低分子の収・脱着挙動が統一的に説明できることを報告している。また、王ら(1989)はガラス転移温度以下でのポリスチレン中へのベンゼン、トルエン、シクロヘキサン蒸気の溶解度をピエゾ電気収着法で測定し、測定値をUNIQUAC+FV式で良好に相関できることを報告している。ただし、ゴム状態とガラス状態では相互作用パラメータの値が異なる。

2-1-5 結晶部と非晶部が共存するポリマーを含む系の気液平衡

結晶性ポリマーは融点以下で、結晶部と非晶部(ゴム状態)の混合状態にある。PopeとKoros(1996)は、ポリマーの結晶中に存在する空孔より分子径が小さい溶質は結晶部に収着する可能性があることを指摘している。しかしながら、分子径の比較的大きな溶質系では、収着は非晶部のみで起こり、結晶化度の増加に比例して収着量が減少すると考えられている(Michaels, 1961)ため、このような系の溶質の溶解度は非晶部への溶解度と結晶化度から求めることができる。しかし、ポリマーの結晶化度は温度依存性だけでなく、圧力依存性を有し、さらに履歴にも影響されるため、一定の結晶化度での気液平衡データが得にくい。さらに、結晶化度の測定に利用する物理量が異なるとその値も異なるという問題もあるため、結晶性ポリマー系の気液平衡に関する研究例は極めて少ない。

Doongら(1991)は電気天秤を用いて、結晶性ポリエチレン($T_m=374.2$ K)に対する芳香族炭化水素溶質の溶解度を温度303.2~332.2 Kの範囲で測定した。結果の一例をFig.2-4に示す。測定温度の上昇に伴い、一定活量下における溶質の溶解度が大きくなっている。この理由として、彼らは結晶部が非晶部のポリマー鎖に張りを与え、これを強化しており、温度の上昇に伴い結晶部の及ぼす抑制効果が減少し溶解度が増加するものと推察している。なお、結晶化度の値としては密度法及びX線回折法で求めた

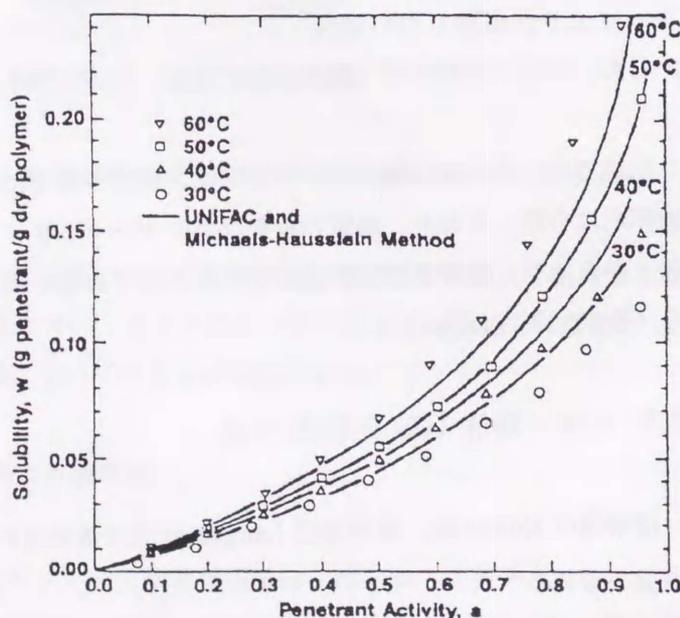


Fig.2-4 Solubility of toluene in semicrystalline polyethylene (Doong and Ho, 1991)

値を用いており、結晶化度の温度依存性は考慮していない。

結晶性ポリマーを含む系の気液平衡の研究例としては、Ochiai ら(1971; 石英スプリング法)、Castro ら(1987, 1996; 電気天秤法)の報告が見られるが、いずれも結晶化度(密度法)は一定としており、結晶化度の温度依存性を考慮したものは見あたらない。また、Brockmeier(1973)は結晶性ポリエチレン及びポリプロピレンに対する有機蒸気の無限希釈活量係数をガスクロマトグラフ法で測定しているが、結晶化度の値はこれらポリマーの一般的な値(70%)を用いている。

2-2 測定法に関する既往の研究 (秋葉, 1997)

ポリマーを含む系の気液平衡の測定を考える際、溶質が1種類か2種類以上か、あるいは低圧か高圧かによって、測定法は大別される。数十気圧以下では高分子量のポリマーはガス側に溶解しないため、2成分系のガスの溶解度は、収着によるポリマーの質量変化や気相の溶質量の変化などから決定することができる。ポリマーを含む系の気液平衡の測定法は多数報告されているが、原理的には以下の3つに分類される(村重ら, 1983)。

- (1) 気相中の溶質の量を測定する方法
- (2) ポリマー中の溶質の量を測定する方法
- (3) 気液クロマトグラフィー法他

各測定法の分類及び特徴を Table 2-1 及び 2-2 にそれぞれ示す。しかし、溶質が2種類以上の測定系の場合、単に圧力変化あるいはポリマーの質量変化を求めるだけではそれぞれの溶質の溶解度を求めることができないため、気相あるいはポリマー相中の溶質濃度を分析することが必要となる。

高圧下での測定は原理的には上記3つに含まれるが、低圧下での測定と異なる点は主に高圧装置または計測器の耐圧性の改良及び測

Table 2-1 Classification of measurement method

分類	測定法
(1)	圧力降下法、容量法、ヘッドスペースガスクロ法
(2)	電気天秤法、石英スプリング法、 piezo 電気収着法、屈折率を測定する方法、赤外線吸収を測定する方法
(3)	ガスクロマトグラフ法、透過係数と拡散係数より求める方法

定値に対する浮力補正などの技術的なものである。高圧下でのポリマーを含む2成分系及び3成分系の気液平衡の測定法及び装置については舩岡と王(1990)の総説が詳しい。Table 2-1 に示したように種々の方法が提案されているが、測定法ごとにそれぞれ一長一短があり、測定系、条件によって使い分ける必要があると思われる。以下では代表的な測定法について説明する。

Table 2-2 Comparison of typical measurement methods

測定法	最高使用 温度 [K]	最高使用 圧力 [MPa]	自動 化	長所	短所
圧力降下法	501.2	67	可	全圧の高い所で高精度 拡散係数の測定可能	溶質の分圧の低い所で精度が低い 平衡到達時間が長い
石英スプリング法	451.2	0.1>	難	高精度 拡散係数の測定可能	平衡到達時間が長い(1h以上) 加圧下での測定難
電気天秤法	338.2	5	可	高精度かつ高感度 拡散係数の測定可能	高温下での測定難
ピエゾ電気 収着法	428.2	25	可	高感度 測定時間が短い 広範囲での測定可能	粉体サンプルへの適用難
ガスクロマト グラフ法	T_g+50 ~550	大気圧 近傍	難	迅速かつ簡便 測定温度範囲が広い 多成分系への適用例 有り	間接法(操作因子の影響大) 無限希釈域に限られる ゴム・熔融状態のポリマーに限られる

2-2-1 圧力降下(PD)法

ポリマー溶液の組成をポリマー量と収着前後の気相の圧力変化から決定する方法である。平衡時の蒸気圧の測定法には水銀マンオメータで直接測定する方法、ゲージを用いる方法、純物質の蒸気圧との差を測定する方法等があり、さまざまな工夫がなされている。

Fig.2-5はSatoら(1996b)がポリプロピレン粉体に対するプロピレンの溶解度の測定のために用いた装置の概略図である。ポリマー粉

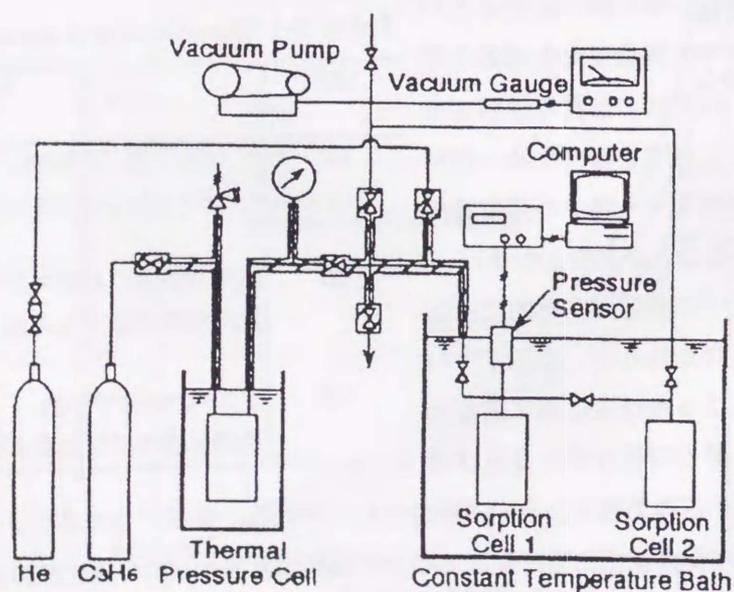


Fig.2-5 Schematic diagram of high pressure sorption apparatus (Sato *et al.*, 1996b)

体を容量既知の収着セル2に入れ、系内を真空にする。次にプロピレンガスを収着セル1に導入する。温度、圧力が一定になった後、両セルの間のバルブを開け、プロピレンガスをセル2に導入し、収着を開始する。系の圧力の経時変化がなくなった状態を平衡と見なし、次式からガスの溶解量 n_P を求める。

$$n_P = (P_i V_1) / (Z_i R T) - P_f (V_1 + V_2 - V_P) / (Z_f R T) \quad (2-4)$$

ここで、 V_1 、 V_2 は収着セル1、2の容積、 R は気体定数、 V_P はポリマーの容積、 P_i 、 P_f は収着前後のセル1の圧力をそれぞれ示す。また、 Z_i 、 Z_f は圧力 P_i 、 P_f 温度 T におけるガスの圧縮係数で、高精度の状態方程式により求められる。測定結果の1例を Fig.2-6 に示す。

この方法は全圧が比較的高いところでは注意深く測定を行うことにより高精度の測定が可能であり、ポリマーを含む2成分系の気液平衡の測定に最も多く使用されている (Koros, 1977; Sato *et al.*, 1996b)。

また、ここで紹介する測定装置の中で最も高温、高圧下 (501.2K, 67

MPa)で利用できる (Lundberg *et al.*, 1962)。短所としては、ポリマー溶液中の溶質の分圧が非常に低いところでは精度が落ちること、セル中に非凝縮気体が存在すると測定誤差が大きくなること、平衡到達時間が長いことなどが上げられる。さらに、ガスの溶解によってポリマーが膨潤する場合には補正が必要となることである (Wissinger and Paulaitis, 1987; Takishima *et al.*, 1990)。

2-2-2 石英スプリングバランス(QS)法

あらかじめ検定した石英スプリングにポリマー試料を吊し、スプリングの伸びから溶質の溶解量を求める方法である。測定原理が簡単であることから、従来から広く用いられている (Sakurada *et al.*, 1959, Vrentas *et al.*, 1983)。また、収着曲線から溶質の拡散係数を求める研究例 (Duda *et al.*, 1982; 河野ら, 1985) も多く見られる。この方法の長所は明確な測定原理に基づいているため信頼できるデータが得られること、比較的高温まで測定可能なことである。短所は平衡到達時間が長く測

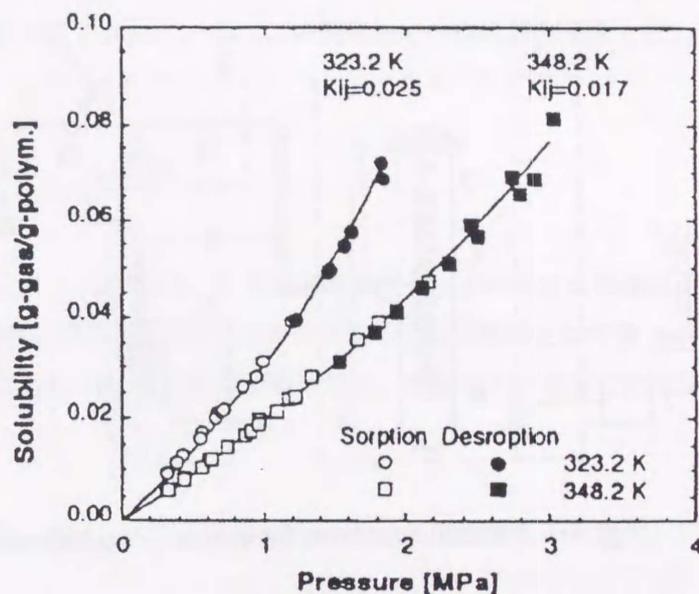


Fig. 2-6 Solubility of propylene in polypropylene (Sato *et al.*, 1996b)

定に時間がかかること、自動化が難しいことである。

Fig.2-7 に Iwai ら(1989)がポリマーに対する炭化水素蒸気の溶解度の測定に用いた装置の概略図を示す。ポリマーをコーティングしたアルミ板をスプリングに吊し、平衡セル内に設置した後、系内を脱気する。その後、フラスコから溶質蒸気を平衡セル内に導入する。収着開始後の時間とともにスプリングの長さをカセットメータ(最小目盛 0.01 mm)で測定する。スプリングの長さが変化しなくなった時点で平衡に達したと見なし、スプリングの伸びからガスの溶解量を求める。用いたスプリングの感度は約 60 cm/g であり、測定時間は 1 点につき数時間を要した。

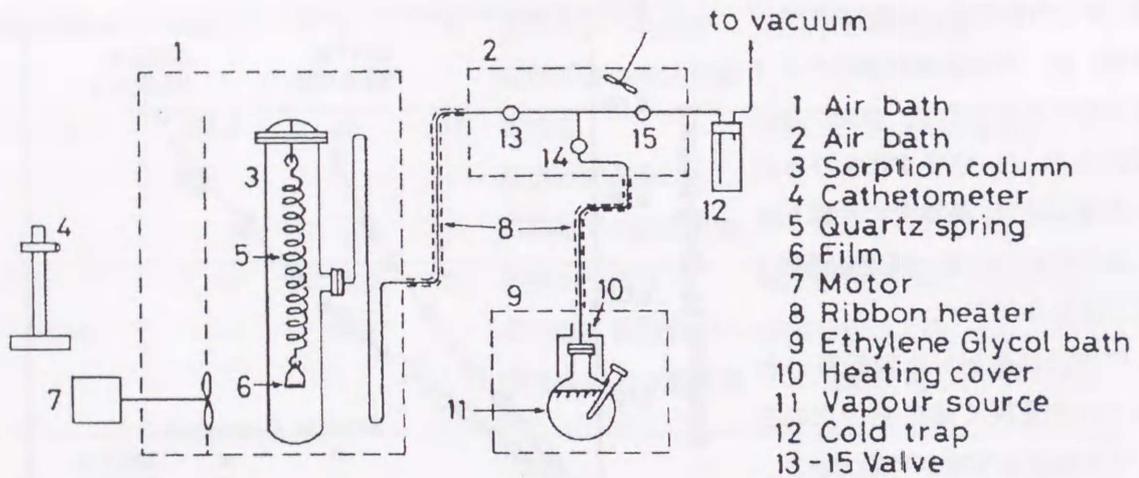


Fig.2-7 Sorption apparatus for quartz spring balance method (Iwai *et al.*, 1989)

2-2-3 電気天秤(EB)法

既知量のポリマー中へ溶解した溶質の質量を電気天秤を用いて直接測定する方法である。低温、低圧下でのポリマー系の気液平衡の測定例 (Liu and Neogi, 1988; Doong and Ho, 1991)が多く見られる。長所は石英スプリング法と同様であるが、石英スプリングに比べ、天秤の感度が高くポリマーフィルムを薄くするこ

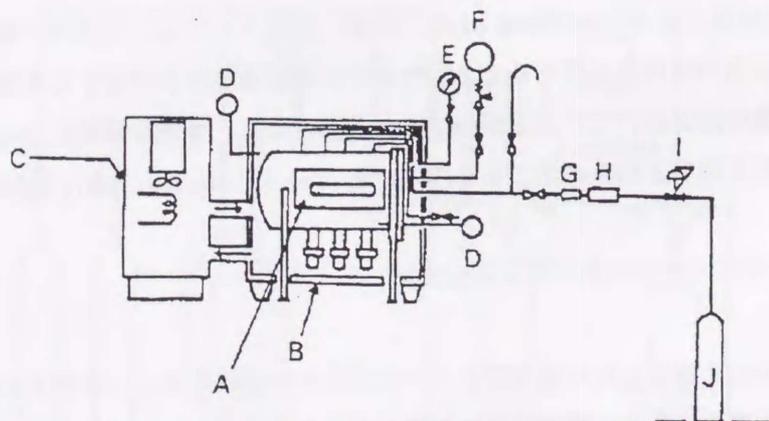


Fig.2-8 High-pressure sorption apparatus: (A) pressure chamber containing electromicrobalance, (B) thermostatically controlled air bath, (C) temperature controller, (D) thermometer, (E) pressure gauge, (F) safety valve, (G) flow meter, (H) columns of active charcoal and silica gel, (I) pressure regulator, (J) sample gas cylinder (Kamiya *et al.*, 1986, 1988)

とができるため短時間で測定が可能であること、自動測定が可能であること等が挙げられる。ただし、天秤の使用温度の上限が約 373.2 K であるため、373 K 以上の高温領域での測定には特別の工夫を要する。Fig.2-8 に Kamiya ら(1986, 1988)がポリビニルベンゾエイトに対する CO₂, N₂ 及びアルゴンの溶解度を測定する際に用いた装置の概略図を示す。高圧容器内に自記式電気天秤を取り付け、高圧下における質量変化を直接計測できるように工夫してある。高圧下での測定に際しては、高密度ガス中での浮力の影響とポリマーの膨張による浮力変化の影響を補正する必要がある。そこで、ポリマー試料、金及びアルミニウムの密度の違いを利用して、天秤の一方にポリマー試料と金線を、他方にアルミニウム棒を吊るし、試料と金線の質量と体積をアルミニウム棒の質量と体積を等しくすることによって浮力の影響を取り除いている。この測定法での最高測定温度と圧力はそれぞれ 338.2 K, 5 MPa である。

2-2-5 ピエゾ電気収着(PE)法

水晶発振子表面上の微小な質量変化 Δm とそれに伴う水晶の周波数変化 ΔF の間に比例関係が成り立つことを利用して、ポリマー中の溶質の溶解度を求める方法である。水晶表面上に質量 Δm_2 のポリマーをコーティングし、これに質量 Δm_1 の溶質蒸気が溶解すると、ポリマーに溶解した溶質の質量分率 w_1 は次式で表される。

$$w_1 = \Delta m_1 / (\Delta m_1 + \Delta m_2) = \Delta F_1 / (\Delta F_1 + \Delta F_2) \quad (2-5)$$

ここで、 ΔF_1 , ΔF_2 はそれぞれ溶質蒸気の収着及びポリマーの水晶発振子表面上へのコーティングによる周波数変化を示す。この方法は King ら(1969a, 1969b)によって初めてポリマー中の溶質蒸気の溶解度の測定に用いられた。その後、Bonner と Cheng(1975)は収着水晶と対照水晶を用いることで水晶周波数の圧力依存性を相殺し、高圧下での低密度ポリエチレン中への窒素とエチレンの溶解度の測定を行った。

王ら(1990, 1991)は、高圧下では対照水晶表面へのガスの吸着の影響が無視できないため、収着水晶のみを用いる方法を提案し、ポリビニルアセテート及びポリメタアクリレート中への CO₂ の溶解度の測定を行った。Fig.2-9 に彼らの用いた実験装置の概略を示す。ポリマーをコーティングした水晶を収着セルに取り付け、系内を真空にする。その後、溶媒セルから溶質蒸気を収着セルに導入し収着を開始する。ガスの溶解に伴う水晶の周波数変化を測定し、周波数が一定になった時点を平衡と見なし、式(2-5)よりガスの溶解量を求める。

この測定法は、原理的には広範囲の温度・圧力条件下で使用可能であるが、測定が行われた温度の上限は 428.2 K、圧力の上限は 25 MPa (王ら 1992) である。この方法の長所はポリマー膜の厚さを非常に薄くできるため極めて迅速な測定が可能なこと、自動測定が可能なこと等である。

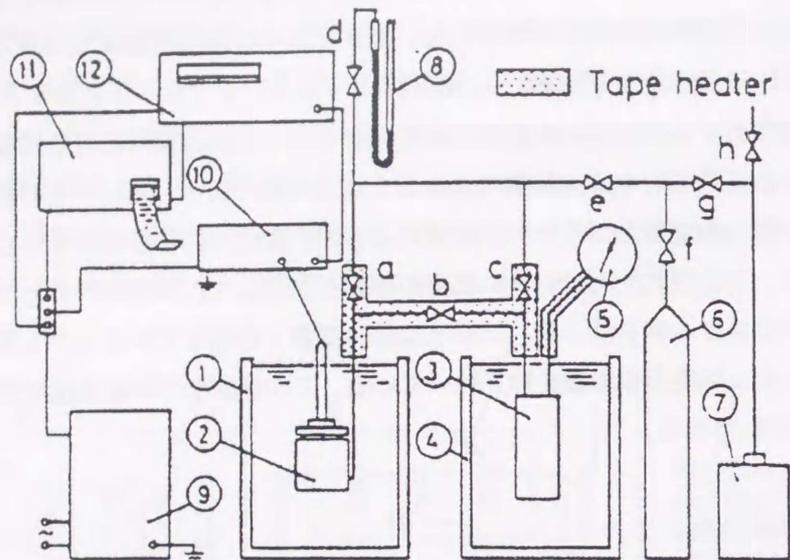


Fig.2-9 Schematic diagram of experimental apparatus; ①,④ constant temperature bath, ② sorption cell, ③ solvent cell, ⑤ pressure gauge, ⑥ gas cylinder, ⑦ vacuum pump, ⑧ mercury gauge, ⑨ voltage stabilizer, ⑩ frequency detector, ⑪ recorder, ⑫ frequency counter, a,b,c,d,e,f,g,h: valve (王ら,1990)

2-2-6 ガスクロマトグラフ(GC)法

ポリマーを担持させたガスクロ担体を充填したカラムを用い、溶質の保持時間を測定することにより、溶質の無限希釈の溶解度を求める方法である。ガスクロマトグラフを利用したポリマー物性及びポリマー/溶質系の相互作用に関する研究は Smidsrød と Guillet(1969)により初めて行われ、その後、多くの研究者(Newman and Prausnitz, 1972; Iwai *et al.*, 1982; Tian and Munk, 1994)により用いられている。この方法の長所としては迅速な測定が可能ながことが挙げられる。しかしながら間接法であるため、測定値がカラムの調整条件、キャリアガス流量、サンプル注入量等の操作条件に左右されやすく、測定者間でのばらつきも比較的大きいといった短所がある(Hao *et al.*, 1992)。また、ポリマー中の溶質の拡散係数が小さくなると誤差が非常に大きくなるため、ガラス転移温度 +50 K 以上のゴム状態か熔融状態のポリマーにしか適用できないことが指摘されている(Braun and Guillet, 1975)。しかし、Yampolskii ら(1986)はガラス状態でも溶質の拡散係数の大きい場合には測定が可能であることを報告している。ガスクロマトグラフ法では無限希釈状態における溶解度の測定例が多いが、有限濃度での測定(Brockmeier *et al.*, 1972; 栃木ら, 1997)や溶質が2成分の測定例(Joffrion and Glover, 1986; Ruff *et al.*, 1986)も報告されている。

Fig.2-10 は栃木ら(1997)がポリエチレンオキシド(PO)に対する有機蒸気の無限希釈活量係数及び有限濃度における活量係数の測定に使用した装置の概略図を示す。⑪のカラムに PO をコーティングした充填剤をつめてある。ガスクロ温度を設定した後、極微量の溶質をマイクロシリンジで空気と共にカラムに注入する。カラム出口の溶媒及び空気のピーク時間から質量分率基準の無限希釈

活量係数を求めている。また、有限濃度における活量係数の測定は、フラスコ④に入れた試料を加熱し、試料蒸気をキャリアガスと共にオイルバス⑦で温度を調節した後、カラム内に流入する。定常状態到達後、極微量の試料と空気をガスクロマトグラフに注入し、空気と溶質の保持時間から次式を用いて質量分率基準の活量係数 Ω_1 を求める。

$$\Omega_1 = a_1/w_1 = P_1/(w_1P_1^s)\exp[-B_{11}(P_1^s - P_1)/(RT)] \quad (2-6)$$

ここで、 a_1 は溶質の活量、 w_1 は有機溶質の質量分率組成であり、溶解度 $q(P)$ より計算される。

$$w_1 = q(P)M_1/[1 + q(P)M_1] \quad (2-7)$$

また、 $q(P)$ は溶質(V_s)と空気(V_a)の保持容量から次式を用いて求めている。

$$q(P) = J[m_2(1-d)] \int_0^{C_1} [(V_s - V_a)/(1-\Psi)] dC_s \quad (2-8)$$

ここで、 C_s は溶質濃度、 Ψ は気相の溶質のモル分率、 d は測定中にロスするポリマーの割合を示す。

さらに、polymer-ASOGモデルを用いて活量係数の相関を行い、有限濃度から無限希釈状態まで良好に相関できること報告している。

ガスクロマトグラフを用いたポリマーの物性研究については Braun and Guillet(1976)及び Li(1995)の総説及び Conder と Young(1979)の成書が詳しい。

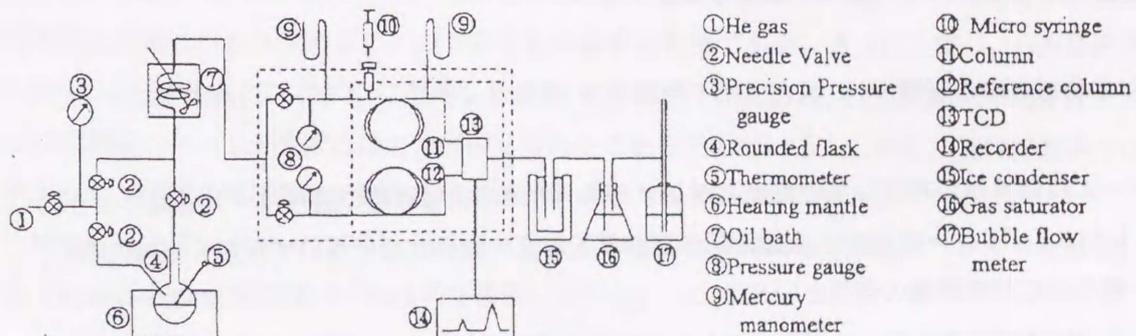


Fig.2-10 Schematic diagram of the gas chromatographic apparatus (Tochigi *et al.*, 1997)

ポリマーを含む系の気液平衡（溶解度）の測定法について代表的なものを紹介した。この他にも、透過係数と拡散係数から求める方法(Phatak *et al.*, 1987)、ヘッドスペースガスクロマトグラフを用いて気相の溶質濃度を直接分析する方法(Incavo *et al.*, 1996)及びポリマーに対する水蒸気の収着量を測定する際によく用いられる重量法などが報告されている。

2-3 相関法及び推算法に関する既往の研究

ポリマーを含む系の気液平衡あるいは溶質の溶解度の相関・推算法に関する研究は以下の3つに大別される(岩井ら, 1989)。

- (1) 対応状態原理の適用
- (2) 溶液モデルの利用
- (3) 状態方程式の利用

方法(1)は純物質について見出された対応状態原理を混合物へ拡張し適用したものであり、ポリマーに対する各種溶質のヘンリー一定数を溶質の臨界定数を用いて相関した例が多く見られる。

方法(2)は主として液相の非理想性を活量係数で表す方法で、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の相関・推算法として広く用いられている。

方法(3)は、状態方程式より熱力学関係式を用いて液相及び気相のフガシチーを直接導出し、両者が一致する組成を求める方法であり、超臨界成分への適用が容易であり、ポリマーが気相に存在するような高圧にも適用可能である。

最近、Kontogeorgis ら(1994)はポリマーに対する有機化合物の溶解度推算における4種類の非3次型状態方程式と5種類の活量係数式の比較・評価を行い、ポリマー系へ適用する場合、自由容積活量係数モデル(UNIFAC-FV, Entropic-FV など)が状態式より簡単であり、しかもより正確であると結論づけている。

本研究では常圧近傍でのポリマーに対する溶質のヘンリー一定数及び気液平衡を対象としているため、(1)及び(2)の方法について次節で紹介する。

2-3-1 対応状態原理の適用

ポリマーには臨界点が存在しないため、ポリマー系への対応状態原理の適用は一見困難のように思える。しかし、ポリマーに対する各種溶質の溶解度を溶質の臨界定数を用いて相関した例は多く、これは一種の対応状態原理の適用といえる。

Stern ら(1969)はアモルファスポリエチレンに対する気体のヘンリー一定数の対数が広い温度範囲に渡り、 $(T_c/T)^2$ に対して一次の関係にあることを示した。ここで、 T_c は溶質の臨界温度を示す。

ヘンリー一定数 K_p [g-polymer/cm³(273.2 K, 1atm)] は次式で定義される。

$$K_p = \lim_{V_1^0 \rightarrow 0} \frac{P_{y1}}{V_1^0} \quad (2-9)$$

ここで、 P は全圧、 y_1 は気相中の溶質のモル分率、 V_1^0 はポリマー1gあたりに溶解する溶質ガスの体積 [cm^3]を基準温度 (273.2 K)、圧力 (1 atm)に還元した溶解度を示す。Stielら(1976, 1985)は熔融状態のポリスチレン(PS)、低密度ポリエチレン(LDPE)及びポリイソブチレン(PIB)に対する非極性及び微極性溶質のヘンリー一定数を Sternら(1969)の提案に基づいて、それぞれ式(2-10)、(2-11)及び(2-12)で相関できることを報告している。

PS系 (Temp. > 393 K, $(T_s/T)^2 > 0.6$) :

$$\ln(1/Kp) = -2.338 + 2.706 (T_s/T)^2 \quad (2-10)$$

LDPE系 ($\omega > 0.08$) :

$$\ln(1/Kp) = -1.561 + (2.057 + 1.438\omega)(T_s/T)^2 \quad (2-11)$$

PIB系 ($\omega > 0.08$) :

$$\ln(1/Kp) = -1.347 + (1.790 + 1.568\omega)(T_s/T)^2 \quad (2-12)$$

ここで、 ω は溶質の偏心係数を示す。PS系について偏心係数の関数として表されていないのは、この系が最も初期の研究であり、考察が十分でなかったためだと考えられる。結果の一例(LDPE系)を Fig.2-11 に示す。 Kp の相関誤差はそれぞれPS系 7.53%(109点), LDPE系 6.0%(31種, 121点), PIB系 8.9%(19種, 149点)である。これらの相関式の切片はポリマー種によって決まり、傾きは溶質の偏心係数のみから求めることができるため非常に簡便である。さらに、式(2-11)を高密度ポリエチレン(HDPE)系($T > 422$ K)に適用した結果、相関誤差 7.0%(23種, 47点)であり、LDPEとHDPE系では溶質のヘンリー一定数はほとんど同じであることを示している。しかし、極性溶質系では誤差が大きく、溶質の極性を表す新たなパラメータの導入の必要性が指摘されている。

MaloneyとPrausnitz(1976)はLDPEに対する非極性溶質の質量分率基準ヘンリー一定数 H_1 [atm]を Flory-Huggins 式に基づいた次式で相関している。

$$\log(H_1 M_1 / T_c) = g(0) + \omega g(1) \quad (2-13)$$

ここで、 $g(0)$ 、 $g(1)$ はそれぞれ次式で定義される。

$$g(0) = 2.401 - 1.383/(T/T_c) - 0.4913/(T/T_c)^2 + 2.006 \exp(-0.0148 T_c) + 371.4/T \quad (2-14)$$

$$g(1) = 0.690 + 0.4831/(T/T_c) - 1.1328/(T/T_c)^2 \quad (2-15)$$

また、 H_1 [atm]と Kp [g-polymer/cm³(273.2 K, 1 atm)]の関係は次式で与えられる。

$$H_1 = 22414Kp/M_1 \quad (2-16)$$

24種、84点のデータに対し、式(2-14)による Kp の相関誤差は 12%である。

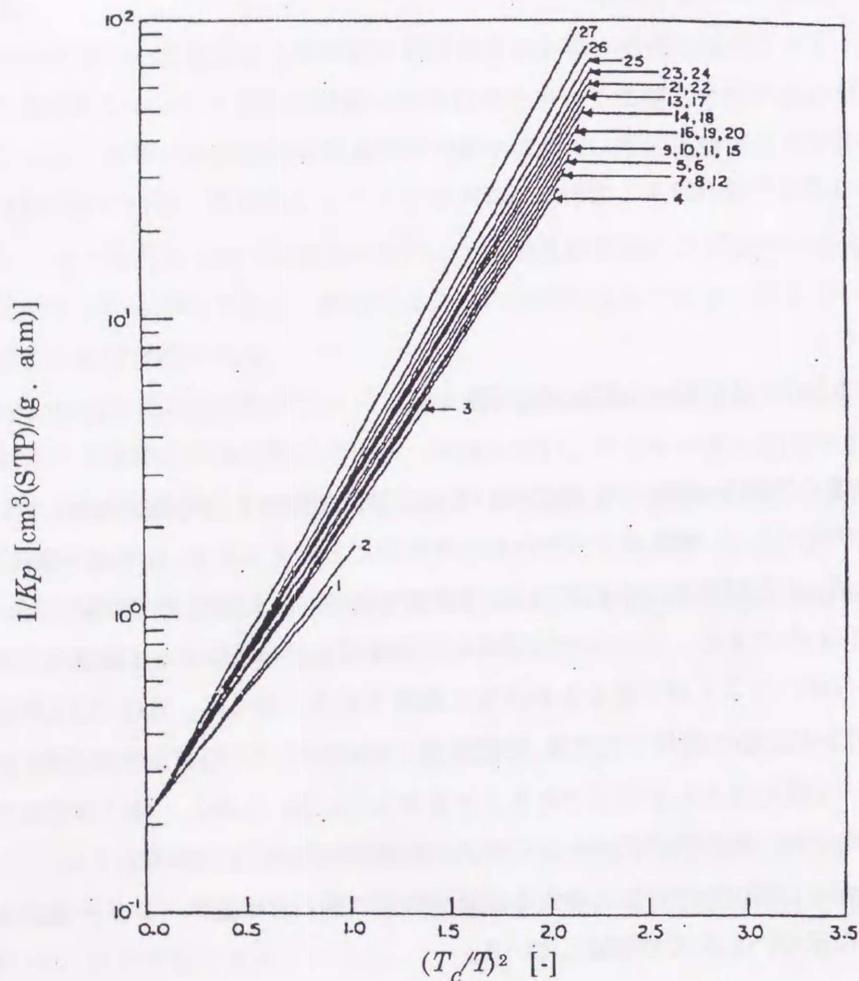


Fig. 2-11 $1/Kp$ vs. $(T_c/T)^2$ for 27 nonpolar substances in LDPE, represented by eq.(2-11): (1) ethane; (2) ethylene; (3) n-butane; (4) benzene; (5) cyclohexane; (6) cis-decalin; (7) toluene; (8) trans-decalin; (9) n-hexane; (10) ethylbenzene; (11) 2,2,4-trimethylpentane; (12) tetralin; (13) 2,2,4-trimethylhexane; (14) 3-methylhexane; (15) p-xylene; (16) m-xylene; (17) 3,4-dimethylhexane; (18) 2,4-dimethylhexane; (19) n-heptane; (20) 2,5-dimethylhexane; (21) 3-methylheptane; (22) 2-methylheptane; (23) n-octane; (24) mesitylene; (25) n-nonane; (26) n-decane; (27) n-dodecane (Stiel *et al.*, 1985)

一方、Tseng ら(1985a, 1985b)は Kp を次式で相関することを提案している。

$$\ln [P_c/(100Kp)] = a + b (T_c/T)^2 \quad (2-17)$$

ここで、 P_c は溶質の臨界圧力を示す。式(2-17)をポリジメチルシロキサン(PDMS)、PIB 及び LDPE に適用し、定数 a 、 b を求めている。ただし、PDMS 系では溶質が脂肪族炭化水素と芳香族炭化水素とで定数が異なり、LDPE 系ではゴム状態と熔融状態とで定数が異なっている。

近年、Chiu と Chen(1996)は PIB に対する非極性溶質の Kp の相関式として次式を提案した。

$$\ln(1/Kp) = -3.80 - 11.8\omega + (4.48 + 9.67\omega)(T_c/T) \quad (2-18)$$

式(2-18)による 29 種、115 点のデータの相関誤差は 5.4%で、式(2-12)を用いた場合(6.9%)に比べて小さいことを報告している。

Zhong ら(1997)は Stiel ら(1976, 1985)及び Chiu と Chen(1996)の提案した式に基づいて、熔融ポリプロピレン(PP)及びポリジメチルシロキサン(PDMS)に対する非極性溶質の Kp の相関式を提案した。PDMS 系については Tseng ら(1985a, 1985b)と同様に、溶質が脂肪族炭化水素と芳香族炭化水素に分けて相関を行っている。さらに、LDPE 及び PDMS に対する極性溶質の Kp を溶質の圧縮係数 Z_c を導入した次式で相関した。

LDPE/極性溶質系 ($397.2 < T < 573.2$ K) :

$$\ln (1/Kp) = -1.448 + [2.062 - 6.326\omega + 23.831(\omega Z_c)](T_c/T)^2 \quad (2-19)$$

PDMS/極性溶質系 ($363.2 < T < 473.2$ K) :

$$\ln (1/Kp) = -1.706 + [-0.161 + 46.256(\omega Z_c) - 201.262(\omega Z_c)^2](T_c/T)^2 \quad (2-20)$$

$$\ln (1/Kp) = -10.913 + 94.546(\omega Z_c) - 410.557(\omega Z_c)^2 + 6.219(T_c/T) \quad (2-21)$$

LDPE 系の Kp の相関誤差は 5 種、35 点のデータに対し 5.5%であった。また、PDMS 系は 12 種、39 点のデータに対し、式(2-20)、(2-21)の相関誤差はそれぞれ 12.2、12.9%であり、式(2-20)の方が僅かに相関精度は高い。式(2-20)、(2-21)はそれぞれ切片あるいは傾きが溶質種に係わらず固定されるという特徴がある。彼らが極性を表すパラメータとして圧縮係数 Z_c を用いたのは、多くの溶質について入手が容易であるためであり、 Z_c の代わりに他のパラメータを用いることができることを指摘している。

これらの方法の適用例は溶解度データの多い系に限られるようである。しかし、溶解度の概算値のみが必要である場合、他の系の溶質データを用いて相関式を作り、目的物質の溶解度を推算することができる。

2-3-2 溶液モデルの応用

溶液モデルは液相の非理想性を活量係数で表現する方法で、1942年に Flory と Huggins によって提案された無熱溶液論を基礎としてポリマー溶液理論が発展してきた。現在ではポリマー系の気液平衡の相関・推算を行うための最も有力な方法として、その研究例も多い。

活量係数式は、測定データの内外挿に適用される相関法と測定データの無い系にも適用できる推算法に分けられる。ポリマー系の相関式としては格子理論に基づく Flory-Huggins 式、局所組成の概念に基づく NRTL 式及び UNIQUAC 式を適用した例(Wu *et al.*, 1996; 王ら, 1989)が見られる。また、推算式法としては、グループ寄与法に基づく UNIFAC 式あるいは、ASOG 式にポリマー系では無視できなくなる自由容積寄与項を加えた自由容積活量係数モデル(UNIFAC-FV, entropic-FV など) が種々提案されている。

気液平衡関係の基礎式は次式で与えられる。

$$\Phi_i^V P y_i = a_i f_i^{0L} \quad (2-22)$$

ここで、 P は系の全圧、 Φ_i^V 、 y_i はそれぞれ成分 i の気相フガシチー係数及び気相モル分率、 a_i は成分 i の活量、 f_i^{0L} は純粋な成分 i の飽和液のフガシチーで次式で表される。

$$f_i^{0L} = P_i^S \Phi_i^S \exp[v_i^L(P - P_i^S)/RT] \quad (2-23)$$

ここで、 P_i^S は系の温度における成分 i の飽和蒸気圧、 Φ_i^S は飽和蒸気のフガシチー係数、 v_i^L は純粋液体 i のモル容積であり、圧力にかかわらず一定と仮定する。

系の圧力が十分低く、気相の非理想性が無視できる場合、式(2-22)は次式となる。

$$P y_i = a_i P_i^S \quad (2-24)$$

従って、活量を与えることで気液平衡関係を知ることができる。さらに、系の圧力が低い場合(数十気圧以下)、ポリマーは不揮発性であり、気相中には通常存在しないため、成分 1 のみの平衡関係を求めれば良い。

次にポリマー系の気液平衡の相関に用いられる代表的な活量式について簡単に述べる。

① Flory-Huggins 式 (Flory, 1942; Huggins, 1942)

Flory-Huggins 式は、ギブスの自由エネルギーの混合量が分子サイズの差異に基づくエントロピー寄与と分子間相互作用に基づくエンタルピー寄与からなるとして導かれた式で、次式で表される。

$$\ln a_1 = \ln \phi_1 + (1-1/r)\phi_2 + \chi \phi_2^2 \quad (2-25)$$

ここで、 ϕ はセグメント分率、 r はポリマー 1 分子当たりのセグメント数(ポリマーと溶質の体積比)である。 χ は相互作用パラメータであり、普通は温度の関数として測定値を良好に表すように決定される。 χ パラメータは理論上は溶質濃度に依存しない定数であるが、実測の活量から χ を求めると溶質濃度に依存することが多い。しかしながら、適当な χ パラメータを用いることによって良好に気液平衡の測定値を表すことができる。しかし、 χ パラメータを決定するためには気液平衡データが必要であり、推算式として用いることは困難である。

② UNIQUAC 式 (Abrams and Prausnitz, 1975)

Abrams と Prausnitz(1975)によって提案された UNIQUAC (universal quasichemical equation)式は、NRTL 式を含むすべての経験式及び Flory-Huggins 式を統括する式で、適用できる分子の種類はきわめて広範囲にわたることが確認されており、現在最も工学的な価値を有する式の一つと言われている。UNIQUAC 式では、溶質の活量を過剰エントロピー(combinatorial)項と過剰エンタルピー(residual)項から成るとして次式で表す。

$$\ln a_1 = \ln a_1^C + \ln a_1^R \quad (2-26)$$

Oishi ら(1978)は UNIQUAC 式をポリマー系の気液平衡に適用するため、Fredenslund(1975)のグループ寄与の概念を用いて過剰エントロピー項と過剰エンタルピー項を次式で表した。

$$\ln a_1^C = \ln \phi_1' + \phi_2' + (z/2)M_1q_1 \ln(\theta_1'/\phi_1') - (z/2)M_1q_1(1 - \phi_1'\theta_1') \quad (2-27)$$

$$\ln a_1^R = M_1q_1[1 - \ln(\theta_1' + \theta_2'\tau_{21}) - (\theta_1'(\theta_1' + \theta_2'\tau_{21}) - \theta_2'\tau_{12}/(\theta_2' + \theta_1'\tau_{12}))] \quad (2-28)$$

$$\phi_1' = r_1'w_1/(r_1'w_1 + r_2'w_2) \quad (2-29)$$

$$\theta_1' = q_1'w_1/(q_1'w_1 + q_2'w_2) \quad (2-30)$$

$$r_i' = (1/M_i) \sum_k v_k^{(i)} R_k \quad (2-31)$$

$$q_i' = (1/M_i) \sum_k v_k^{(i)} Q_k \quad (2-32)$$

$$w_2 = 1 - w_1 \quad (2-33)$$

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、 ϕ' 、 θ' はそれぞれ容積分率及び表面積分率、 $v_k^{(i)}$ は成分 i の 1 分子中のグループ k の個数、 $\alpha (=10)$ は配位数である。純成分の容積パラメータ r_i' と表面積パラメータ q_i' の計算に必要なグループ体積パラメータ R_k 及び表面積パラメータ Q_k は van der Waals 容積及び表面積(Bondi, 1964)から求めることができる。また、過剰エンタルピー項には 2 成分系において 2 つの分子間相互作用パラメータ $\tau_{21} (= \exp[-(u_{12} - u_{21})])$ 、 $\tau_{12} (= \exp[-(u_{12} - u_{22})])$ が含まれている。これらは混合系の異種分子間及び同種分子間の相互作用エネルギーの差を表したものであり、気平衡データの相関によって決定される。

③ UNIFAC-FV

グループ寄与モデルは、溶液を各種の成分からなる混合物として取り扱うのではなく、成分を各種の官能基グループ(例えば CH_2 , CH_3 , OH など)から成るものとみなし、これらのグループの寄与によって溶液中の活量係数を推算する方法である。低分子溶液系に適用できるグループ溶液モデルとして UNIQUAC 式に基づいた UNIFAC 式(Fredenslund, 1975)と Wilson 式に基づいた ASOG 式(小島と栃木, 1979)が良く知られている。

Oishi と Prausnitz(1978)はポリマー溶液系では無視できなくなるポリマーのセグメントと溶質分子の自由体積の差異による効果、すなわち自由容積寄与項を UNIFAC 式に付加した UNIFAC-FV 式を提案した。この式は溶質の活量を次式のように 3 つの寄与から成るとして表している。

$$\ln a_i = \ln a_i^C + \ln a_i^R + \ln a_i^{FV} \quad (2-34)$$

Combinatorial 項(a_i^C)には、UNIQUAC 式中の式(2-27)をそのまま用いることができる。一方、residual 項(a_i^R)は次式で与えられる。

$$\ln a_i^R = \sum_k v_k^{(i)} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}) \quad (2-35)$$

ここで、 Γ_k はグループ活量係数、 $\Gamma_k^{(i)}$ は分子 1 のみから成るグループ溶液中でのグループ k のグループ活量係数であり、 $a_i \rightarrow 1$ at $w_i \rightarrow 1$ の条件を満足するために必要となる。グループ活量係数は式(2-28)をグループ分割した次式で与えられる。

$$\ln \Gamma_k = M_k Q_k' \{1 - \ln(\sum_m \Theta_m' \Psi_{mk}) - \sum_m [\Theta_m' \Psi_{km} / (\sum_n \Theta_n' \Psi_{nm})]\} \quad (2-36)$$

ただし、 Θ_m' はグループ m の面積分率であり、グループ m の質量分率 W_m を用いて次式で表される。

$$\Theta_m' = Q_m' W_m / (\sum_n Q_n' W_n) = \Theta_m, \quad Q_k' = Q_k / M_k \quad (2-37)$$

また、グループ m-n 間のポテンシャルエネルギーを U_{mn} とするとパラメータ Ψ_{mn} は次式で表される。

$$\Psi_{mn} = \exp[-(U_{mn} - U_{nn})/RT] = \exp(-a_{mn}/T) \quad (2-38)$$

グループ相互作用パラメータ a_{mn} 、 a_{nm} ($a_{mn} \neq a_{nm}$) は、Fredenslund ら(1975)によって低分子系の相平衡データから多くのグループ間で決定されている。これらの多くは室温付近で決定されたものであり、高温で使用すると推算精度が悪くなることが指摘されている。近年、Skjold-Jørgensen ら(1980)や Hansen ら(1992)によって、温度依存性を考慮したグループ相互作用パラメータが報告されている。

Free volume 項(a_i^{FV})はポリマー系の推算のために新たに付加されたもので、ポリマーと溶質分子の自由容積の差に起因する寄与を表しており、Flory の分配関数(1965)から導出した次式で与えられる。

$$\ln a_i^{FV} = 3 C_i \ln[(\tilde{v}_i^{1/3} - 1)/(\tilde{v}_M^{1/3} - 1)] - C_i [(\tilde{v}_i/\tilde{v}_M - 1)/(1 - 1/\tilde{v}_i^{1/3}) - 1] \quad (2-39)$$

ここで、溶質成分及び混合溶液の還元容積 \tilde{v}_i 、 \tilde{v}_M は次式により与えられる。

$$\tilde{v}_i = v_i / (15.17 b r_i') \quad (2-40)$$

$$\tilde{v}_M = (v_1 w_1 + v_2 w_2) / [15.17 b (r_1' w_1 + r_2' w_2)] \quad (2-41)$$

ここで、 v_1 、 v_2 はそれぞれ溶質及びポリマーの比容積、 r' は単位質量当たりのハード・コア容積パラメータである。また、 C_i は溶質の外部自由度の 1/3、 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 1 に近いパラメータで、Oishi ら(1978)は $C_i = 1.1$ 、 $b = 1.28$ を提案している。Iwai ら(1980, 1981)は、このモデルをポリスチレン及びポリエチレン系に適用し、 $b = 1.28$ を固定した時の最適な C_i をそれぞれ求めている。ポリスチレン系では脂肪族・芳香族炭化水素とも $C_i = 2.0$ 、ポリエチレン系では脂肪族炭化水素について $C_i = 1.1$ 、芳香族炭化水素では $C_i = 2.0$ となり、同じ

溶質でも系によって C_1 の値が変わることを指摘している。

Iwai ら(1986, 1989)はより適切な経験的分配関数を用いて自由容積項の導出を行い、分子のハードコア体積 v^* 及び溶質の外部自由度を表すパラメータ C_1 をグループ寄与法より求める新たな自由容積項を提案し、ポリマー中への種々の溶質の溶解度が良好に推算できることを報告している。

④ Entropic-FV 式

Entropic-FV 式は UNIFAC 式に基づいた 2 項活量係数モデルで Elbro ら(1990)及び Kontogeorgis ら(1993)によって提案された。彼らは Flory-Huggins 式の combinatorial 項に自由容積寄与を導入した項と、ポリマーと溶質の混合熱の寄与を表すための UNIFAC 式の residual 項とによって、溶質の活量を次式のように表した。

$$\ln a_1 = \ln a_1^{C+FV} + \ln a_1^R \quad (2-42)$$

$$\ln a_1^{C+FV} = \ln \phi_1^{FV} - \phi_1^{FV}/x_1 + 1 \quad (2-43)$$

$$\phi_1^{FV} = x_1(v_1 - v_1^*) / [\sum_j x_j(v_j - v_j^*)] \quad (2-44)$$

ここで、 x_i は成分 i のモル分率、 v^* は Bondi ら(1964)の van der Waals 体積から計算されるモル剛体球体積($v^* = 15.17 br_i$)であり、 v_1 、 v_2 はそれぞれ溶質及びポリマーのモル比容積を示す。16 種類のポリマー/溶質系の無限希釈活量係数の総括平均誤差は UNIFAC-FV 式が 14%であるのに対し、entropic-FV 式では 9.7%であった。また、11 種類のポリマー/溶質 2 成分系の活量係数の総括平均誤差は UNIFAC-FV 式が 3.5%に対し、entropic-FV 式は 5.4%でほぼ同等であると報告している。

⑤ GK-FV 式

Kontogeorgis ら(1993)によって提案された GK-FV 式は Entropic-FV 式において、 $\ln a_1^{C+FV}$ 項に Staverman-Guggenheim 相互作用の項を付け加える以外は、Entropic-FV 式と同じである。

$$\ln a_1^{C+FV} = \ln \phi_1^{FV} - \phi_1^{FV}/x_1 + 1 - (z/2)q_1(\ln \phi_1^{FV}/\theta_1) + 1 - \phi_1^{FV}/\theta_1 \quad (2-45)$$

$$\theta_1 = w_1 q_1 / (\sum_j w_j q_j) \quad (2-46)$$

8 種類のポリマー/アルコール系無限希釈活量係数の実験値と entropic-FV 式及び GK-FV 式による推算値との総括平均誤差はそれぞれ 19.8 及び 11.8%で、極性溶質系の推算精度が向上することを

報告している。

⑥ Zhong らの修正 UNIFAC 式

Zhong ら(1996)は、UNIFAC 式においてポリマー分子(n-mer)の体積パラメータ $r(n)$ を算出する際、各グループの重なりを考慮して体積パラメータに修正を加えることを提案している。彼らは Fig.2-12 に示すように、monomer、dimer、trimer と分子数の増加に伴う体積増加を Honnell と Holl(1989)の式で表し、モノマーの体積を $Ve(1)$ とすると n-mer の体積 $Ve(n)$ は近似的に次式で表されるとした。

$$Ve(n) = 0.6583nVe(1)$$

(2-47)

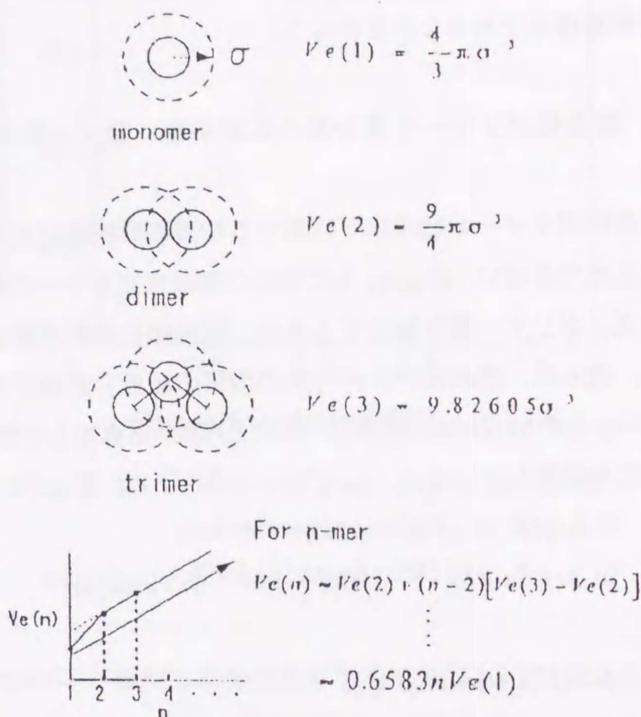


Fig.2-12 Exclusion volume of Zhong's model

ここで、 n はポリマーの構成単位の繰返し数を示す。さらに、式(2-47)の関係を UNIFAC 式の体積パラメータ $r(n)$ に適用することによって次式が得られる。

$$r(n) = 0.6583nr(1) \quad (2-48)$$

この場合、溶質の活量は次式で与えられる。

$$\ln a_1 = \ln a_1^C + \ln a_1^R \quad (2-49)$$

$$\ln a_1^C = \ln \psi_1 - \psi_1/x_1 + 1 - (z/2)q_1(\ln(\phi_1/\theta_1) + 1 - \phi_1/\theta_1) \quad (2-50)$$

$$\psi_1 = x_1r_1/(x_1r_1 + x_2[0.6583nr(1)]) \quad (2-51)$$

$$\phi_1 = x_1r_1/(x_1r_1 + x_2[nr(1)]) \quad (2-52)$$

ここで、 x_1 、 x_2 はそれぞれ溶質とポリマーのモル分率、 r_1 は溶質の体積パラメータを示す。なお、residual 項は UNIFAC 式と同じものを用いた。Zhong ら(1996)はこの式を 51 種類のポリマー/溶質 2 成分系の気液平衡の推算に適用した結果、実験値と推算値の総括平均誤差は 6.8%であり、自由容積項のような付加的情報を含んでいないにも関わらず、UNIFAC-FV 式(AAD=7.4%)に比べ同等以上の推算精度であることを示した。

2-4 結晶性ポリマーを含む系の気液平衡に関する既往の研究

結晶性ポリマーの融点以下における溶質の溶解度は既存の状態式あるいは活量係数式では表現することはできない。Rogers ら(1968)は結晶性ポリマーの場合、結晶部が非晶部のポリマー鎖に張りを与え、ポリマー鎖を強化するため、結晶部の抑制効果を考慮しなければならないことを指摘している。彼らは、結晶性ポリマー系の溶質の活量を表現するため、ポリマーの膨潤について提案された Flory-Rehner(1943)理論(Brown, 1978)から導出した弾性寄与項を Flory-Huggins 式に付け加えた次式を提案している。

$$\ln a_1 = \ln \phi_1 + (1-1/r)\phi_2 + \chi\phi_2^2 + (\rho_s v_1/Mc)\phi_2^{1/3} \quad (2-53)$$

$$\phi_1 = 1/[1 + \rho_1 \alpha^a / (\rho^a w_1)] \quad (2-54)$$

ここで、 ρ_1 は溶質の飽和液密度、 α^a は質量分率基準の非晶部の割合、 ρ^a は非晶部の密度、 Mc は結晶部を繋ぐ非晶部のポリマー鎖の数平均分子量を示す。式(2-53)中の χ と Mc は実験データを相関することによって決定する。その後、Doong ら(1991)は Flory-Huggins 式の代わりに UNIFAC-FV 式に弾性寄与項を加えた UNIFAC+RH(UNIFAC and Flory-Rehner)式を提案した。しかしながら、これらの式では一定活量下での溶解度の強い温度依存性を表現することができないという問題点がある。

Ochiai ら(1971)は非晶性ポリプロピレン(APP)と結晶性ポリプロピレン(IPP)に対する溶質の溶解度とそれに伴うポリマーの膨潤について研究を行った。彼らは弾性エントロピー変化が無視できるほど小さい場合 Mc は発散し IPP の非晶部は結晶部から影響を受けないのに対し、溶解度が増加するに従い Mc が減少し結晶部の抑制効果が増大するという実験結果から、活量の相関式として弾性寄与項に修正を加えた次式を提案した。

$$\ln a_1 = \ln \phi_1 + (1-1/r)\phi_2 + \chi\phi_2^2 + (g\rho_s v_1/\overline{Mc})\phi_2^{1/3} \quad (2-55)$$

ここで、 \overline{Mc} は活量 $a_1 = 1$ の時の Mc の値、パラメータ g は任意の活量において平衡膨潤状態で弾性変形に寄与する有効鎖数の割合で次式で与えられる。

$$g = \bar{M}_c / M_c \quad (2-56)$$

Fig.2-13 に IPP/CCl₄系(298.2 K)での ϕ_1 と g のプロットを示す。溶解度の小さい領域において、 ϕ_1 と g の間に直線関係が得られた。

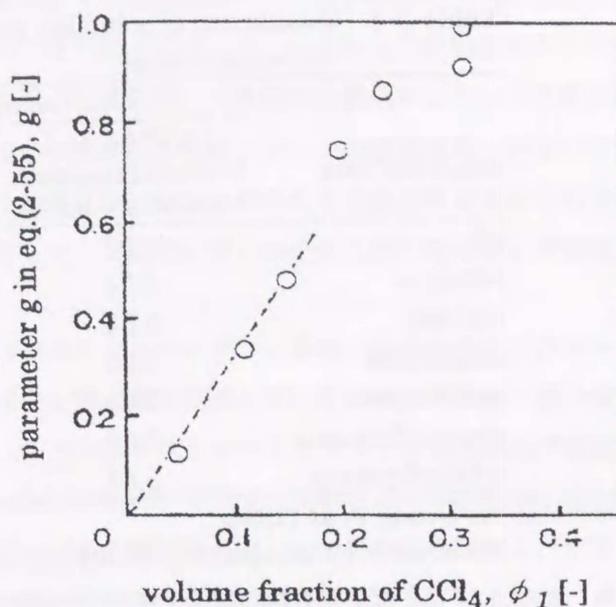


Fig.2-13 Values of g vs. ϕ_1 in isotactic polypropylene-CCl₄ at 298.2 K (Ochiai et al., 1971)

Doong ら(1991)は Micheals と Hausslein(1965)が提案した弾性寄与項を UNIFAC-FV 式に追加した UNIFAC-MH (UNIFAC-FV and Michaelis-Hausslein)式を提案し、結晶性ポリマー系の溶解度の相関を行った。この場合の弾性寄与項($\ln a_1^{EL}$)は次式で与えられる。

$$\ln a_1^{EL} = \frac{[V_1/R \{(\Delta H_f^0/v_2^0)(1/T - 1/T_m)\} - \phi_1 + \{(\ln a_1^{R+} + \ln a_1^{FV})/\phi_2^2\} \phi_1^2]}{[3/(2f\phi_2) - 1]} \quad (2-57)$$

ここで、 f は弾性的影響を受ける非晶部のセグメントの割合を示す結晶性ポリマーの物性で、温度及び溶質濃度に依存しないパラメータである。 ΔH_f^0 は完全結晶性ポリマーの単位質量当たりの融解熱、 T_m はポリマーの融点を示す。また、 ϕ_1 は式(2-54)で与えられる。

Doong ら(1991)は電気天秤を用いて測定した結晶性ポリエチレンに対する各種芳香族炭化水素溶質の溶解度に対して、UNIFAC-RH 式、UNIFAC-MH 式による相関を試みた。結果として UNIFAC-RH 式では溶解度の温度依存性を表現できないのに対し、UNIFAC-MH 式では良好な相関ができることを報告している。同様に Castro ら(1987, 1996)は結晶性ポリエチレン及びポリプロピレンに対する脂肪族炭化水素溶質の溶解度の測定結果に対して UNIFAC-MH 式の適用を試みている。彼らの相関結果を Table 2-3, 2-4 にそれぞれ示す。彼らの測定は比較的温度の低い領域であり、結晶化度は一定として取り扱っている。

Table 2-3 Comparison of solubility modeling methods for polyethylene^a

solubility data	error, ^b %	
	UNIFAC and Michael-Hausslein method ($f=0.373$)	UNIFAC and Flory-Rehner method ($Mc=216$)
all	7.96	12.40
benzene	6.74	14.08
toluene	5.54	15.57
mesitylene	9.25	11.87
prehnitene	7.23	11.02
n-propylbenzene	8.38	11.53
n-butylbenzene	8.64	9.28

*a) Doong *et al.* (1994)

*b) Error = $\{(1/n)\sum_n[\text{calculated activity value} - \text{experimental activity value}]/(\text{experimental activity value})\}^{1/2}$

Table 2-4 Comparison of solubility modeling methods for polyethylene and polypropylene^a

solubility data	error, ^b %			
	polyethylene		polypropylene	
	UNIFAC and Michael-Hausslein method ($f=0.3354$)	UNIFAC and Flory-Rehner method ($Mc=106.33$)	UNIFAC and Michael-Hausslein method ($f=0.4915$)	UNIFAC and Flory-Rehner method ($Mc=124.15$)
n-butane	6.07	9.56		
n-pentane	6.02	7.13	7.43	7.09
n-hexane	5.09	7.73	8.29	9.20
n-heptane	4.69	10.80		

*a) Castro *et al.* (1996)

*b) Error = $\{(1/n)\sum_n[\text{calculated activity value} - \text{experimental activity value}]/(\text{experimental activity value})\}^{1/2}$

2-5 結晶化度の測定に関する既往の研究

結晶性ポリマーは融点以下において結晶・非晶の両成分を内包し、その結晶成分の含有率を結晶化度と定義する。しかし、ポリマーの場合には結晶・非晶の両成分が共存するとはいっても、それぞれの成分が必ずしも純粋な相を形成し平衡状態にあるわけではなく、結晶化度の定義も場合によ

っては曖昧になる。ポリマーの結晶化度を測定するために種々の方法(密度法、X線、DSC法)が用いられている。これらの方法の詳細については付録1に示すが、いずれも完全結晶性ポリマーの物性値が必要であり、かつこれらの物性値が結晶化度に対して直線的に変化するという仮定に基づいているため、完全結晶性ポリマーの物性値の入手が困難なポリマーへの適用は難しいという問題点がある。また、結晶化度の測定に利用する物理量が異なると結晶化度の値が異なることが知られており、それぞれの方法の利点、欠点を理解した上で適切に使い分ける必要があることが指摘されている(十時, 1997)。

Guillet と Stein(1970)によって提案されたガスクロマトグラフ法は、完全結晶性ポリマーの物性値を必要とせず、かつ溶質が溶解しない部分を結晶部と定義しているため、ポリマー系の溶解度を整理するのに適していると考えられる。この方法はガスクロマトグラフで得られる保持容量から結晶化度を求めるものである。Braun と Guillet(1975)は、ポリマー粉体とガスクロ担体とを物理的に混合した充填剤を用いることによって、サンプルの溶解を必要としない方法を提案し、ポリオレフィン及び共重合体の結晶化度の測定を行った。ポリマー粉体の粒径が 100 μm 以上では、ポリマー相内での溶質の拡散が比較的遅いため、キャリアガス流量依存性が大きくなり、保持容量の変動に対する補正(流量をゼロに外挿)が必要となるものの、精度よく結晶化度の測定ができることを示した。ただし、彼らの研究は比保持容量から結晶化度を決定するにとどまり、比保持容量から溶質のヘンリー定数を算出するまでに至っていない。さらに、Braun と Guillet(1977)は比保持容量から結晶化度を決定する際、測定温度範囲が広い場合、気相の非理想性と温度による溶質分子の蒸発熱の変化が無視できなくなることを指摘し、溶質の蒸気圧と溶質の第2ビリアル係数を導入した結晶化度の算出方法を提案している。詳細については第5章に示した。

Orts ら(1992)は poly(β -hydroxybutyrate-co- β -hydroxyvalerate)共重合体の結晶化度をガスクロマトグラフを用いて測定し、DSC法及びX線回折法での測定結果との比較を行った。ガスクロマトグラフ法で求めた値はX線回折による結果と比較的によく一致したが、DSC法で求めた値はかなり小さな値を示すことを報告している。

Nomenclature

a	= activity	[-]
a_{mn}	= group interaction parameter	[K]
B	= second virial coefficient	[m^3]
b	= proportionality factor in free volume term	[-]
b_H	= Langmuir affinity constant	[MPa^{-1}]
C_i	= one-third number of external degrees of freedom per molecule	[-]
C_l, C_s	= concentration of solvent	[kmol/km^3]
CH'	= Langmuir parameter in eq.(2-2)	[$\text{kg}\cdot\text{solv.}/\text{m}^2$]

d	= mass fraction loss of polymer	[-]
F	= frequency change of quartz crystal	[Hz]
f	= fraction of elastically effective chains in the amorphous region	[-]
f^{OL}	= fugacity of pure liquid phase	[MPa]
g	= parameter defined in eq.(2-55)	[-]
H	= mass fraction Henry's constant	[atm]
H_z^f	= specific heat of fusion per gram of crystalline polymer	[kJ/kg]
J	= pressure gradient correction factor	[-]
K_p	= Henry's law constant defined in eq.(2-9)	[(g·atm)/cm ³ (STP)]
k_D	= Henry's law parameter defined in eq.(2-2)	[MPa ⁻¹]
M	= molar mass	[kg/kmol]
M_c	= chain molecular weight between two crystallites in polymer	[kg/kmol]
m	= mass	[kg]
P	= pressure	[MPa] or [atm]
Q_k	= UNIFAC group area parameter	[-]
q	= surface area parameter	[-]
$q(P)$	= amount of solvent per unit mass of polymer in stationary phase at column pressure, P	[kmol/kg]
R	= gas constant, 8.314	[kJ/(kmol·K)]
	= gas constant, 82.05	[cm ³ ·atm/(mol·K)]
R_k	= UNIFAC group volume parameter	[-]
r'	= volume parameter	[-]
T	= temperature	[K]
T_g	= glass transition temperature of polymer	[K]
T_m	= melting point of polymer	[K]
U_{mn}	= energy of interaction between groups m and n	[kJ/kmol]
u_{12}, u_{11}, u_{22}	= potential energy of 1-2, 1-1 and 2-2 pairs	[kJ/kmol]
V	= volume	[m ³]
V_I^0	= solubility of the solute in molten polymer	[cm ³ (273.2 K, 1atm)/g]
$Ve(n)$	= excluded volume of n-mer	[m ³ /kg]
V_s, V_a	= retention volume of solvent and air	[m ³]
v	= specific volume	[m ³ /kg]
W	= mass fraction of group	[-]
w	= mass fraction	[-]
x	= mole fraction of liquid phase	[-]

y	= mole fraction of vapor phase	[-]
Z	= compressibility factor	[-]
z	= coordination number	[-]
α^a	= mass fraction of amorphous phase	[-]
Γ	= group activity coefficient	[-]
$\Gamma_k(1)$	= group activity coefficient of group k in pure component 1	[-]
γ	= activity coefficient	[-]
Θ	= surface fraction of group	[-]
θ	= surface fraction	[-]
$\nu_k^{(i)}$	= number of group k in a molecule i	[-]
ρ	= density	[kg/m ³]
τ	= UNIQUAC interaction parameter	[-]
Φ	= fugacity coefficient of vapor phase	[-]
ϕ	= segment fraction	[-]
χ	= Flory parameter	[-]
Ψ	= true value of solvent vapor mole fraction on stationary phase	[-]
Ψ_{nm}	= group interaction parameter	[-]
ψ	= modified segment fraction of component i in mixture	[-]
Ω	= mass fraction activity coefficient	[-]
ω	= acentric factor	[-]

<superscripts>

a	= amorphous phase
C	= combinatorial term
C+FV	= combinatorial and free volume term
EL	= elastic term
FV	= free volume term
L	= liquid property
R	= residual term
S	= saturated property
V	= vapor phase
0	= pure property
∞	= infinite dilution
*	= reduced property
~	= reduced property

' = property on mass fraction basic

<subscripts>

a = amorphous phase

c = critical property

i, j = component i and j

k, l, m, n = group k, l, m and n

M = mixture property

1 = solute

2 = polymer

Literature Cited

Abrams, D. S. And J. M. Prausnitz; *AIChE J.*, 21, 116 (1975)

秋葉;"高分子系の気液平衡の測定," *出光技報*, 40, 90-97 (1997)

Barrer, R. M., J. A. Barrie and J. Slater; *J. Polym. Sci.*, 27, 177 (1958)

Bondi, A.;"van der Waals Volumes and Radii," *J. Phys. Chem.*, 68, 441-451 (1964)

Bonner, D. C. and Y. L. Cheng; *J. Polym. Sci. Polym. Letters Ed.*, 13, 259 (1975)

Braun, J. -M. and J. E. Guillet;"Determination of Crystallinity of Olefin Copolymers and Polyolefin Powders by Inverse Gas Chromatography," *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.*, 13, 1119-1131 (1975)

Braun, J. -M. and J. E. Guillet;"Study of Polymers by Gas Chromatography," *Adv. Polym. Sci.*, 21, 107-145 (1976)

Braun, J. -M. and J. E. Guillet;"Determination of Crystallinity by Inverse Gas Chromatography. Effect of Curvilinearity of Retention Diagrams," *Macromolecules*, 10, 101-106 (1977)

Brockmeier, N. F., R. W. McCoy and J. A. Meyer;"Gas Chromatographic Determination of Thermodynamic Properties of Polymer Solutions. I .Amorphous Polymer," *Macromolecules*, 5, 464-470 (1972)

Brockmeier, N. F., R. W. McCoy and J. A. Meyer;"Gas Chromatographic Determination of Thermodynamic Properties of Polymer Solutions. II .Semicrystalline Polymer," *Macromolecules*, 6, 176-180 (1973)

Brown, H. R.; *J. Polym. Sci., Polym. Ed.*, 16, 1887 (1978)

Castro, E. F., E. E. Gonzo and J. C. Gottifredi;"Thermodynamics of The Absorption of Hydrocarbon Vapors in Polyethylene Films," *J. Membrane Sci.*, 31, 235-248 (1987)

- Castro, E. F., E. E. Gonzo and J. C. Gottifredi; "The Analysis of Sorption Data of Organic Vapors in Polymeric Membranes through Novel Theorise," *J. Membrane Sci.*, 113, 57-64 (1996)
- Chiu, R. M. H. and B. D. Chen; "Correlation of the Henrys Law Constants for Nonpolar Liquids in Molten Polyisobutylene," *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35, 4386-4388 (1996)
- Conder, J. R. and C. L. Young; *Physicochemical Measurement by Gas Chromatography*, John Wiley & Sons, New York, USA, p. 273-314, (1979)
- Danner, R. P. and M. S. High; *Handbook of Polymer Solution Thermodynamics*, Design Institute for Physical Property Data, AIChE (1993)
- Doong, S. J. and W. S. W. Ho; "Sorption of Organic Vapors in Polyethylene," *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30, 1351-1361 (1991)
- Duda, J. L., J. S. Vrentas, S. T. Ju and H. T. Liu; "Prediction of Diffusion Coefficients for Polymer-Solvent Systems," *AIChE J.*, 28, 279-285 (1982)
- Elbro, H. S., A. Fredenslund and P. Rasmussen; "A New Simple Equation for the Prediction of Solvent Activities in Polymer Solutions," *Macromolecules*, 23, 4707-4714 (1990)
- Flory, P. J.; "Thermodynamics of High Polymer Solutions," *J. Chem. Phys.*, 10, 51-61 (1942)
- Flory, P. J. and J. Rehner; "Statistical Mechanics of Cross-Linked Polymer Networks," *J. Chem. Phys.*, 11, 521 (1943)
- Fredenslund, A., R. L. Jones and J. M. Prausnitz; *AIChE J.*, 21, 1086 (1975)
- Guillet, J. E and A. N. Stein; *Macromolecules*, 3, 102 (1970)
- Hansen, H. K., B. Coto and B. Kuhlmann; "UNIFAC with Lineary Temperature-Dependent Group-Interaction Parameters," Thechnical report (No.9212). IVC-SER Research Engineering Center, Institut for Kemiteknik, The Technical University of Denmark, Lyngby (1992)
- Haw, W., H. S. Flyn and P. Alessi; *Polymer Solution Data Collection*, DECHEMA (1992)
- Honnell, K. G. and C. K. Hall; "A New Equation of State for Athermal Chains," *J. Chem. Phys.*, 90, 1841-1855 (1989)
- Huggins, M. L.; "Thermodynamic Properties of Solutions of Long-Chain Compound," *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 43, 1-32 (1942)
- Incavo, J. A., V. Jain, J. S. Oi and C. Krishnan; "Determination of Partition Coefficients and Residual Solvent for Polymer Drying Applications," *Chromatographia*, 34, 31-38 (1996)
- 岩井、河野、秋山、荒井; "熔融ポリスチレンに対する揮発性炭化水素の溶解度の測定ならびに推算," *旭硝子工業技術奨励会研究報告*, 48, 71-79 (1986)
- 岩井、荒井; "高分子系の気液平衡," *化学工学物性定数(化学工学会編)*, 11, 1-30 (1989)
- Iwai, Y. and Y. Arai; *Ind. Eng. Chem. Proc. Res. Dev.*, 19, 508 (1980)

- Iwai, Y., Y. Anai and Y. Arai; "Prediction of Solubilities for Volatile Hydrocarbons in Low-Density Polyethylene Using UNIFAC-FV Model," *Polym. Eng. Sci.*, **21**, 1015-1018 (1981)
- Iwai, Y., Y. Anai, T. Oyashiki and Y. Arai; "Gas Chromatographic Determination of Weight-Fraction Henrys Constants for Volatile Hydrocarbons in Molten Polystyrene in Region 150-250°C," *Mem. Facu. Eng., Kyushu Univ.*, **42**, 47-57 (1982)
- Iwai, Y. and Y. Arai; "Measurement and Prediction of Solubilities of Hydrocarbon Vapors in Molten Polymers," *J. Chem. Eng. Japan*, **22**, 155-161 (1989)
- Iwai, Y.; "Phase Equilibria and Mutual Diffusion Coefficients for Hydrocarbon+Polymer Systems," *Sekiyu Gakkaishi*, **39**, 194-202 (1996)
- Joffrion, L. L. and C. J. Glover; "Vapor-Liquid Equilibrium of the Ternary n-Heptane/Isopropyl Alcohol/Atactic Polypropylene Mixture from Perturbation Gas Chromatography," *Macromolecules*, **19**, 1710-1718 (1986)
- 神谷; "高分子固体の気体収着挙動," *製品科学研究所研究報告*, **111**, 35-42 (1988)
- 神谷; "高分子材料へのガス収着," *高分子加工*, **38**, 39-43 (1989)
- Kamiya, Y., K. Mizoguchi and Y. Naito; "Gas Sorption in Poly(vinyl benzoate)," *J. Polym. Sci.: Part B: Polymer Physics*, **24**, 535-547 (1986a)
- Kamiya, Y., T. Hirose, K. Mizoguchi and Y. Naito; "Gravimetric Study of High-Pressure Sorption of Gases in Polymers," *J. Polym. Sci.: Part B: Polymer Physics*, **24**, 1525-1539 (1986b)
- King, W. H. Jr.; *Res./Develop*, **20**(4), 28 (1969)
- King, W. H. Jr.; *Res./Develop*, **20**(5), 28 (1969)
- 河野、岩井、秋山、荒井; "石英スプリングを用いた収着法による熔融ポリスチレン-炭化水素系の相互拡散係数の測定," *九大工学集報*, **58**, 281-285 (1985)
- Kontogeorgis, G. M., A. Fredenslund and D. P. Tassios; "Simple Activity Coefficient Model for the Prediction of Solvent Activities in Polymer Solutions," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**, 362-372 (1993)
- Kontogeorgis, G. M., A. Fredenslund, I. G. Economou and D. P. Tassios; "Equations of State and Activity Coefficient Models for Vapor-Liquid Equilibria of Polymer Solutions," *AIChE J.*, **40**, 1711-1727 (1994)
- Koros, W. J. ; Ph. D. Dissertation, The University of Texas, Austin, Texas (1977)
- Li, B. P. C; "Studies of Polymer Properties Via Inverse Gas Chromatography," *Rubber Chemistry and Technology*, **69**, 347-376 (1995)
- Lundberg, J. L. M. B. Wilk and M. J. Huyett; *J. Polym., Sci.*, **57**, 275 (1962)
- 舩岡、王; "高圧下におけるポリマー系の気液平衡の測定技術," *ケミカル・エンジニアリング*, **11**, 62-66 (1990)

- 舛岡; 高分子の物性 (1) 熱的・力学的性質 ～第1章 p-v-T および熱移動測定～, p.1-123, 高分子学会編, 共立出版 (1997)
- Maloney, D. P. and J. M. Prausnitz; "Solubilities of Ethylene and Other Organic Solutes in Liquid Low-Density Polyethylene in the Range 124-300°C," *AIChE J.*, **22**, 74-81 (1976)
- Masuoka, H., N. Murashige and M. Yorizane; "Measurement of Solubility of Organic Solvents in Polyisobutylene Using the Piezoelectric-Quartz Sorption Method," *Fluid Phase Equilibria*, **18**, 155-169 (1984)
- Mauze, G. R. and S. A. Stern; *J. Membr. Sci.*, **12**, 51 (1982)
- Michaels, A. S. and H. J. Bixler; *J. Polym. Sci.*, **50**, 393 (1961)
- Michaels, A. S., W. R. Vieth and J. Barrie; *J. Appl. Phys.*, **34**, 1 (1963)
- Michaels, A. S. and R. W. Hausslein; "Elastic Factors Controlling Sorption and Transport Properties of Polyethylene," *J. Polym. Sci., Pat C*, **10**, 61 (1965)
- Munk, P., P. Hattam, Q. Du and A. -A. A. Abdel-Azim ; "Determination of Solvent Interaction Coefficients by Inverse Gas Chromatography," *J. Appl. Polym. Sci.: Appl. Polym. Simp.*, **45**, 289-316 (1990)
- 村重、舛岡、頼実; "ポリマー中への溶媒溶解度の測定法と推算法 (I)," *分離技術*, **13**, 266-269 (1983)
- Newman, R. D. and J. M. Prausnitz; "Polymer-Solvent Interactions from Gas-Liquid Partition Chromatography," *J. Phys. Chem.*, **76**, 1492-1496 (1972)
- Lie, C. -P. A. and P. Neogi; *J. Membrane. Sci.*, **35**, 207-215 (1988)
- 大園、岩井、荒井; "熔融ポリプロピレンおよびポリスチレンに対する炭化水素気体の質量分率基準ヘンリー定数," *化学工学論文集*, **10**, 536-538 (1984)
- Ochiai, H. K. Gekko and H. Yamamura; "Sorption Properties of Polypropylene," *J. Polym. Sci., Part A-2*, **9**, 1629-1640 (1971)
- Oishi, T. and J. M. Prausnitz; "Estimation of Solvent Activities in Polymer Solutions Using a Group-Contribution Method," *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **17**, 333-339 (1978)
- Orts, W. J., M. Romansky and J. E. Guillet; "Measurement of the Crystallinity of Poly(β -hydroxybutyrate-co- β -hydroxyvalerate) Copolymers by Inverse Gas Chromatography," *Macromolecules*, **25**, 949-953 (1992)
- Phatak, A. C. M. Burns and R. Y. M. Huang; "Transport of Ethylene Oxide Through Polymer Films," *J. Appl. Polym. Sci.*, **34**, 1835-1859 (1987)
- Pope, D. S. and W. I. Koros; "Gas Sorption-Induced Dilatation of Poly(4-methyl-1-pentene)," *J. Appl. Polym. Sci.*, **34**, 1835-1859 (1987)
- Rogers, C. E.; *Engineering Design for Plastics*. E. Ba, ed., Chap. 9, Reinhold, New York, p.609 (1968)

- Ruff, W. A., C. J. Glover, A. T. Watson, W. R. Lau and J. C. Holste;"Vapor-Liquid Equilibria from Perturbation Gas Chromatography. Part II:Application to the Polybutadiene/Benzene/Cyclohexane Ternary System," *AIChE J.*, 32, 1954-1962 (1986)
- Sakurada, I., A. Nakajima and H. Fujiwara; *J. Polym. Sci.*, 35, 489 (1959)
- Sato, Y., M. Yurugi, K. Fujiwara, S. Takishima and H. Masuoka;"Solubilities of carbon dioxide and nitrogen in polystyrene under high temperature and pressure," *Fluid Phase Equilibria*, 125, 129-138 (1996a)
- Sato, Y., M. Yurugi, T. Yamabiki, S. Takishima and H. Masuoka;"Solubility of Polypropylene Vapor in Polypropylene Powder under High Pressures," *The Fourth Japan-Korea Symposium on Separation Technology*, Waseda Univ., PE. 3, 37-40 (1996b)
- Siva, P. V., N. Mikkilineni, D. A. Tree and M. S. High;"Thermophysical Properties of Penetrants in Polymers via a Piezoelectric Quartz Crystal Microbalance," *J. Chem. Eng. Data*, 40, 750-755 (1995)
- Skjold-Jørgensen, S., P. Rasmussen and A. Fredenslund;"On the Temperature Dependence of the UNIQUAC/UNIFAC Models," *Chem. Eng. Sci.*, 35, 2389-2403 (1980)
- Smidsrød, O. and J. E. Guillet ;"Study of Polymer-Solute Interactions by Gas Chromatography," *Macromolecules*, 2, 272-277 (1969)
- Stern, S. A., J. T. Mullhaupt and P. J. Grareis;"The Effect of Pressure on the Permeation of Gases and Vapours through Polyethylene. Usefulness of the Corresponding States Principle," *AIChE J.*, 15, 64-72 (1969)
- Stiel, L. I. and D. F. Harnish;"Solubility of Gases and Liquids in Molten Polystyrene," *AIChE J.*, 22, 117-122 (1976)
- Stiel, L. I., D. K. Chang, H. H. Chu and C. D. Han;"The Solubility of Gases and Volatile Liquids in Polyethylene and Polyisobutylene at Elevated Temperature," *J. Appl. Polym. Sci.*, 30, 1145-1165 (1985)
- 栃木、小島; ASOG による気液平衡推算法, 講談社 (1979)
- 栃木、栗田、大橋、小島;"ポリエチレンオキシド中の溶媒活量係数のガスクロマトグラフ法による測定と Polymer-ASOG による相関," *化学工学論文集*, 23, 720-725 (1997)
- 十時; 高分子の物性 (1) 熱的・力学的性質 ~第2章 熱分析~, p.46-124, 高分子学会編, 共立出版 (1997)
- Takishima, S., K. Nakamura, M. Sasaki and H. Masuoka;"Dilation and Solubility in Carbon Dioxide + Poly(vinyl acetate) System at High Pressures," *Sekiyu Gakkaishi*, 33, 332-336 (1990)

- Tian, M. and P. Munk;"Characterization of Polymer-Solvent Interactions and Their Temperature Dependence Using Inverse Gas Chromatography," *J. Chem. Eng. Data*, 39, 742-755 (1994)
- Tseng, H. -S. and D. R. Lloyd; *J. Polym. Sci.*, 30, 307 (1985)
- Tseng, H. -S. and D. R. Lloyd;"Solubility of Nonpolar and Slightly Polar Organic Compounds in Low-Density Polyethylene by Inverse Gas Chromatography with Open Tubular Column," *J. Polym. Sci.*, 30, 1815-1826 (1985)
- Vrentas, J. S. and J. L. Duda;"Diffusion in Polymer-Solvent Systems. * . A Predictive Theory for the Dependence of Diffusion Coefficients on Temperature, Concentration, and Molecular Weight," *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 15, 417-439 (1977)
- Vrentas, J. S., J. L. Duda and S. T. Hsieh;"Thermodynamic Properties of Some Amorphous Polymer-Solvent Systems," *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 22, 326-330 (1983)
- 王、滝島、舛岡 ;"ガラス転移温度以下でのポリスチレン中へのベンゼン、トルエン、シクロヘキサン蒸気の溶解度," *化学工学論文集*, 15, 795-803 (1989)
- 王、滝島、舛岡;"ピエゾ電気収着法によるポリマー中への高圧ガスの溶解度の測定および相関—CO₂+PVAc系およびCO₂+PBMA系—," *化学工学論文集*, 16, 931-938 (1990)
- 王、服部、滝島、舛岡;"高圧二酸化炭素+ポリ酢酸ビニル系における溶質の無限希釈気液平衡比の測定および推算," *化学工学論文集*, 17, 1138-1145 (1991)
- 王、石田、滝島、舛岡;"ポリスチレン中への高圧窒素の収着測定並びに修正二重収着モデルによる相関," *化学工学論文集*, 18, 226-232 (1992)
- Wissinger, R. G. and M. E. Paulaitis;"Swelling and Sorption in Polymer-CO₂ Mixtures at Elevated Pressures," *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Physics*, 25, 2497-2510 (1987)
- Wohfarth, C.; Vapor-Liquid Equilibrium Data of Binary Polymer Solutions, Elsevier, Amsterdam (1994)
- Wu, Y. -T., Z. -Q. Zhu, D. -Q. Lin and L. -H. Mei;"A Modified NRTL Equation for The Calculation of Phase Equilibrium of Polymer Solutions," *Fluid Phase Equilibria*, 121, 125-139 (1996)
- Yampolskii, Y. P., N. F. Kaliuzhnyi and S. G. Durgarjan ;"Thermodynamics of Sorption in Glassy Poly(vinyltrimethylsilane)," *Macromolecules*, 19, 846-850 (1986)
- Zhong, C., Y. Sato, H. Masuoka and X. Chen;"Improvement of Predictive Accuracy of The UNIFAC Model for Vapor-Liquid Equilibria of Polymer Solutions," *Fluid Phase Equilibria*, 123, 97-106 (1996)
- Zhong, C. and H. Masuoka;"Correlation of Henrys Constants of Nonpolar Solutes in Molten Polypropylene and Poly(dimethyl siloxane) and Polar Solutes in Molten Polyethylene and Poly(dimethyl siloxane)," *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36, 2509-2513 (1997)

第3章 ガスクロマトグラフを用いたポリマー粉体に対する 溶質のヘンリー定数の測定法の確立

本章では、ガスクロマトグラフを用いたポリマー粉体に対する溶質のヘンリー定数の測定法の確立について述べる。3-1節に目的、3-2節にガスクロマトグラフ法による熱力学物性の測定原理、3-3節に実験装置、測定に用いた試料、及びカラムの調整について述べる。さらに3-4及び3-5節ではガスクロマトグラフ法のポリマー粉体への適用性について確認するため、文献値の比較的多く存在するポリスチレン/エチルベンゼン系の測定を行った結果および文献値との比較について述べる。最後に3-6節で本章の総括を述べる。

3-1 目的

ガスクロマトグラフ法は第2章で示したようにポリマーに対する溶質のヘンリー定数を求めるための、最も簡便かつ迅速な方法である。しかし、流通法であるため平衡状態を保つためにポリマー層を薄くする必要があり、既往の研究のほとんどはポリマーを適当な溶剤に溶解した後、ガスクロ担体上(Newman and Prausnitz, 1972; Iwai *et al.*, 1982)あるいはキャピラリーカラムの内壁(Pawlich *et al.*, 1987)にコーティングする操作を行っている。しかしながら、耐薬品性に優れたエンジニアリングプラスチックの場合、コーティング処理を行うにも適当な溶剤が存在せず、また融点も非常に高いため熔融状態でのコーティング操作も特殊な方法を使用しない限り不可能である。また、結晶性ポリマーの場合、コーティング処理の際にポリマーの性状(特に結晶化度)が変化してしまうため、融点以下における溶質のヘンリー定数の測定にガスクロマトグラフ法を適用することは困難である。

Braun と Guillet(1975)はガスクロマトグラフを用いて粉体状のポリオレフィン及び共重合体の結晶化度を測定する方法を提案している。この方法はポリマー粉体とガスクロ担体を物理的に混合したものを充填したカラムを用いており、ポリマー試料を溶剤に溶解する必要がないことから、エンジニアリングプラスチックあるいは融点以下の結晶性ポリマーへの適用が期待される。しかし、彼らの研究は比保持容量から結晶化度を求めるにとどまり、ヘンリー定数等の熱力学物性を算出するまでに至っていない。従って、ガスクロマトグラフ法をポリマー粉体に適用し、溶質のヘンリー定数等の熱力学物性を測定する方法はいまだ確立されていない。さらに、ガスクロマトグラフ法は間接法であるため、測定値が操作条件の影響を受けやすく、測定者間でのばらつきが大きいことが指摘されている(Hao *et al.*, 1992)。ポリマー粉体を用いる場合、ポリマーの平均粒径等のコーティング法とは違った操作条件の影響が予想される。そこで、ガスクロマトグラフを用いたポリマー粉体に対する溶質のヘンリー定数の測定法を確立することを目的とし、コーティング法での測定データが比較的多く存在するポリスチレン/エチルベンゼン系を用いて操作条件の詳細な検討を行う。

3-2 ガスクロマトグラフ法による熱力学的物性の測定原理

3-2-1 比保持容量と分配係数 (Braun and Guillet, 1976; Hao *et al.*, 1992)

溶質と空気の混合試料をガスクロマトグラフに注入した際に得られるガスクロマトグラムの一例を Fig.3-1 に示す。 t_a , t_r はそれぞれ試料注入から空気及び溶質のピーク（最大値）までの時間を示す。両者の差はポリマー相に対する分配係数の差によって生じる。空気がポリマー相に不溶とすると溶質の保持容量 V_R は次式で与えられる。

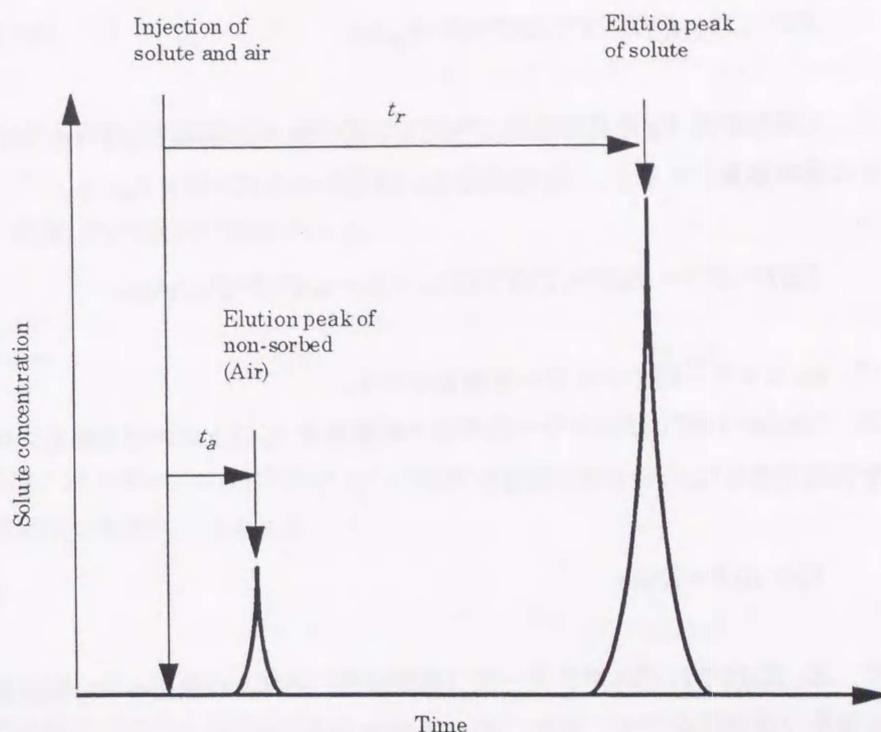


Fig.3-1 Chromatogram obtained by elution chromatography

$$V_R(P^{av}, T) = (t_r - t_a)F(P^{av}, T) \quad (3-1)$$

ここで、 $F(P^{av}, T)$ はカラム平均圧力 P^{av} 、カラム温度 T におけるキャリアガス流量を示す。石鹼膜流量計で測定されるキャリアガス流量は標準状態に還元した値 F^0 として得られるため、理想気体の法則が成り立つと仮定すると F と F^0 は次式で関係づけられる。

$$F(P^{av}, T) = F^0(P^*, T^*)(T/T^*)(P^*/P^{av}) \quad (3-2)$$

ここで、 P^{av} は次式で与えられる。

$$P^{av} = P_o/J_2^3 \quad (3-3)$$

ここで、 P_o はカラム出口圧力、 J_2^3 はカラム内の圧力降下の補正係数(James-Martin factor)で次式より計算される。

$$J_n^m = (m/n) \{ [(P_i/P_0)^n - 1] / [(P_i/P_0)^m - 1] \} \quad (3-4)$$

ここで、 P_i はカラム入口圧力を示す。式(3-3)を式(3-2)に代入することによって次式が得られる。

$$F(P^{av}, T) = F^0(P^*, T^*) (T/T^*) (P^*/P_0) J_2^3 \quad (3-5)$$

さらに、比保持容量 V_g を基準温度 ($T^*=273.2$ K)、カラム平均圧力 (P^{av}) における単位ポリマー質量当たりの保持容量とすると、 V_g は式(3-1)、(3-5)から次式で与えられる。

$$V_g(P^{av}, T^*) = V_R(P^{av}, T) (T^*/T) / m_2 = (t_r - t_0) F^0(P^*/P_0) J_2^3 / m_2 \quad (3-6)$$

ここで、 m_2 はカラム内のポリマー充填量を示す。

一方、Conder (1971) はポリマーのガラス転移温度 T_g 以上における溶質の保持容量と分配係数の関係を次式で表した。

$$V_R = K_L V_L + K_s A_s \quad (3-7)$$

ここで、 K_L , K_s はそれぞれポリマー相 (固定液相) 内部及び表面への分配係数、 V_L , A_s はポリマー相の容積及び表面積を示す。また、 K_L は次式で定義される。

$$K_L = \frac{\text{固定液相の単位容積中に含まれる溶質の量}}{\text{移動相の単位容積中に含まれる溶質の量}} \quad (3-8)$$

また、 V_L は次式で与えられる。

$$V_L = m_2 / \rho_2 \quad (3-9)$$

ここで、 ρ_2 は固定液相の密度を示す。式(3-9)を式(3-7)に代入することによって次式が得られる。

$$V_R = (K_L m_2 / \rho_2) + K_s A_s \quad (3-10)$$

式(3-6)、(3-10)から V_g と K_L の関係は次式で与えられる。

$$V_g = [(K_L / \rho_2) + (K_s A_s / m_2)] (T^*/T) \quad (3-11)$$

ポリマー充填量が表面積に比べて大きい、あるいは固定液相表面への吸着が十分に小さい場合 ($K_L \gg K_S A_S$)、右辺第二項は無視できる。この場合の比保持容量と分配係数の関係は次式で与えられる。

$$V_g = (K_L / \rho_2)(T^*/T) \quad (3-12)$$

3-2-2 質量分率基準ヘンリー一定数 (Wohlfarth, 1994)

質量分率基準ヘンリー一定数, H_1 , は次式で定義される。

$$H_1 = \lim_{w_1 \rightarrow 0} \frac{f_1^V}{w_1} \quad (3-13)$$

ここで、 f_1^V は溶質の気相フガシチー、 w_1 はポリマー中の溶質の質量分率を示す。また、低圧での気相フガシチーは分圧で近似でき次式で表される。

$$f_1^V = P y_1 \quad (3-14)$$

また、成分1の無限希釈状態では次式の関係が成り立つ。

$$w_1 = m_1 / (m_1 + m_2) \approx m_1 / m_2 \quad (3-15)$$

ここで、 m_1 , m_2 はそれぞれポリマー相中の溶質及びポリマーの質量を示す。一方、分配係数 K_L は式(3-8)の定義及び式(3-15)の関係から次式で表される。

$$K_L = \rho_2 w_1 / (n_1 M_1 / V) \quad (3-16)$$

ここで、 V は気相容積、 n_1 は気相中に含まれる溶質のモル量、 M_1 は溶質の分子量を示す。気相を理想気体と近似すると次式が成り立つ。

$$n_1 / V = P y_1 / RT \quad (3-17)$$

ここで、 R は気体定数を示す。式(3-17)を式(3-16)に代入すると、次式が得られる。

$$K_L = \rho_2 w_1 RT / (P y_1 M_1) \quad (3-18)$$

式(3-18)の関係を式(3-13)に代入することによって、次式が得られる。

$$H_1 = \frac{\rho_2 RT}{K_L M_1} \quad (3-19)$$

式(3-19)に式(3-12)を代入すると次式が得られる。

$$H_1 = \frac{T^* R}{V_g M_1} \quad (3-20)$$

式(3-6)および式(3-20)から、空気と溶質の保持時間を測定することで、質量分率基準ヘンリー一定数 H_1 を決定することができる。また、ヘンリー一定数, K_p [(kg・MPa)/m³(STP)], と質量分率基準ヘンリー一定数, H_1 [MPa]の関係は次式で与えられる。

$$K_p = H_1 M_1 P^* / (RT^*) \quad (3-21)$$

式(3-20), (2-21)から K_p と V_g の関係は次式で与えられる。

$$1/K_p = V_g / P^* \quad (3-22)$$

空気がポリマーに溶解しないと近似すると、式(3-20)から H_1 が求まる。しかしながら、Prausnitzら(1973, 1975)はポリマーに対する溶質の溶解度が小さくなると空気の溶解度の影響が無視できなくなることを指摘している。そこで、空気が窒素だけからなると近似し、次式で補正をした(Ohzono *et al.*, 1984)。

$$H_1 = H_1^{aPP} [1 + M_1 H_1^{aPP} / (M_{N_2} H_{N_2})] \quad (3-23)$$

ここで、 H_1^{aPP} は空気が全く溶解しないと近似した場合の見掛けの質量分率基準ヘンリー一定数、 M_{N_2} および H_{N_2} はそれぞれ窒素の分子量および質量分率基準ヘンリー一定数を示す。 H_{N_2} は Durrill と Griskey(1966, 1969)の相関式に基づいて算出した Ohzonoら(1984)の計算値を用いた(Table 3-1)。

Table 3-1 Mass-fraction Henry's constants for nitrogen in molten polymers [GPa]^{*1}

Temperature [K]	polymer	
	polypropylene	polystyrene
423.2	-	1.4
448.2	0.63	1.6
473.2	0.59	1.7
498.2	0.56	1.9
523.2	0.54	-

*1) Ohzono, M. *et al.* (1984)

3-2-3 質量分率基準無限希釈活量係数 (Ω_1^∞ , Hao *et al.*, 1992)

溶質の無限希釈領域における活量係数は次式で与えられる。

$$(p_1/x_1)^\infty = \gamma_1^\infty f_1^0 / \Phi_1^{V^\infty} \doteq \gamma_1^\infty f_1^0 \quad (3-24)$$

ここで、 γ_1^∞ はモル分率基準無限希釈活量係数、 p_1 は溶質の分圧、 $\Phi_1^{V^\infty}$ は気相の溶質のフガシティー係数、 x_1 は液相中の溶質のモル分率を示す。また、溶質の無限希釈状態では気相にはキャリアガスのみが存在する。キャリアガスを理想気体とみなすと $\Phi_1^{V^\infty}=1$ とおくことができる。 f_1^0 は純液体のフガシティーで次式で与えられる。

$$f_1^0 = p_1^0 \exp(p_1^0(B_{11} - V_1)/RT) \quad (3-25)$$

ここで、 p_1^0 、 V_1 はそれぞれ溶質の蒸気圧及び液モル容積、 B_{11} は溶質の第2ビリアル係数を示す。また、溶質の無限希釈状態では気相はキャリアガスのみが存在し、キャリアガスを理想気体とみなすと $\Phi_1^{V^\infty}=1$ とおくことができる。

一方、 $(p_1/x_1)^\infty$ とガスクロマトグラフ法で得られる V_g との関係は次式で与えられる(Hao *et al.*, 1992)。

$$(p_1/x_1)^\infty = 273.2R/(V_g M_2) \quad (3-26)$$

ここで、 M_2 はポリマーの分子量を示す。従って、式(3-24)、(3-25)及び(3-26)から次式が得られる。

$$\gamma_1^\infty = 273.2R \exp[-p_1^0(B_{11} - V_1)/RT] / (V_g M_2 p_1^0) \quad (3-27)$$

ポリマー系の場合、式(3-27)中の M_2 を正確に把握することは困難であり、また活量係数がポリマーの分子量によって変わることは実用的でない。Patterson ら(1971)は式(3-27)をポリマー系に適用するため、 γ_1^∞ と質量分率基準無限希釈活量係数 Ω_1^∞ との間に次式の関係が成り立つことを示した。

$$\Omega_1^\infty = a_1/w_1 = \gamma_1^\infty M_2/M_1 \quad (3-28)$$

式(3-27)、(3-28)より、次式が得られる。

$$\Omega_1^\infty = 273.2R \exp[-p_1^0(B_{11} - V_1)/RT] / (V_g M_1 p_1^0) \quad (3-29)$$

3-2-4 Flory パラメータ ($\chi^\infty, \chi^{*\infty}$)

Patterson (1969)は、Flory (1942)及び Huggins(1942)によって導かれた無熱溶液理論に正則溶液理論(Hildebrand et al., 1970)を組み合わせることによって、ポリマー溶液中の溶質の活量, a_1 ,を次式で表した。

$$\ln(a_1/w_1) = \ln \Omega_1 = \ln \phi_1/w_1 + 1 - \phi_1/x_1 + \chi(1 - \phi_1)^2 \quad (3-30)$$

ここで、 ϕ_1 はセグメント分率で次式で定義される。

$$\phi_1 = x_1/(x_1 + rx_2) \quad (3-31)$$

ここで、 x_1, x_2 はそれぞれ溶質及びポリマーのモル分率、 r はポリマーと溶質のモル容積の比であり、次式で定義される。

$$r = (V_2)_n/V_1 = (M_2)_n v_2/V_1 \quad (3-32)$$

$(V_2)_n$ 及び v_2 はそれぞれポリマーの数平均モル容積及びポリマーの比容積を示す。式(3-29)及び(3-30)から無限希釈領域($\phi_2 \rightarrow 1$)における χ^∞ と Ω_1^∞ の関係は次式で与えられる。

$$\chi^\infty = \ln(\Omega_1^\infty v_2/v_1) - [1 - V_1/(M_2)_n v_2] \quad (3-33)$$

ここで、ポリマー系の場合の右辺第2項は1とみなせる($1 \gg V_1/(M_2)_n v_2$)。

測定データから χ^∞ を求めることによって良好に測定値を表現できることが知られており、ここ50年間のポリマー溶液を対象とした研究は主として χ^∞ パラメータを求めることを目的に行われてきた(Hao et al., 1994)。

さらに Flory ら(Flory et al., 1964; Orwoll and Flory, 1967; Eichinger and Flory, 1968)は異種分子間の相互作用エネルギーに加え、ポリマーと溶質の自由容積の差を考慮し、新たなパラメータ χ^* を次式で定義した。

$$\chi^{*\infty} = \ln \Omega_1^\infty - 1 + \ln(v_2^*/v_1^*) \quad (3-34)$$

ここで、 v_1^*, v_2^* はそれぞれ溶質およびポリマーのハードコア容積を示す。無限希釈状態における χ^* は式(3-33)と同様に次式で表される。

$$\chi^{*\infty} = \ln(\Omega_1^{\infty} v_2^*/V_1^*) - [1 - V_1^*/(M_2)_n v_2^*] \quad (3-35)$$

新たに定義された $\chi^{*\infty}$ は、 χ^{∞} より小さくなる。

3-3 実験

3-3-1 測定装置

測定装置の概略図を Fig. 3-2 に示す。測定装置は文献に見られるもの(Newman and Prausnitz, 1972; Iwai *et al.*, 1982) とほぼ同様である。ガスクロマトグラフには熱伝導度検出器(TCD ⑪)を備えた島津 GC-14A を

用いた。カラム⑦にはポリマーを担持(コーティング)したガスクロ担体(Chromosorb W/AW DMCS)あるいはガスクロ担体とポリマー粉体の混合物を充填し、カラム⑧には担体のみを充填した。キャリアガスにはヘリウム(He)を用いた。ポンペ①から出た He ガスは④のニードルバルブで流量調整される。カラムオープン⑩の温度は精度 $\pm 0.2\text{K}$ の白金測温抵抗体⑭(CHINO DB500)で測定した。カラム⑦のキャリアガス入口圧力は精度 $\pm 9.8\text{ kPa}$ のデジタル圧力指示計⑤(VALCOM DC)で測定した。カラム出口圧力は大気圧に等しいと仮定し、出光興産徳山製油所内の一日の平均大気圧を用いた。カラム出口のキャリアガス流量は自動精密石けん膜流量計⑬((株) エステック, SF-1100Z)を用いて測定した。本流量計は、精密体積管に石けん膜検出器を組み合わせたもので、測定値に対し水蒸気補正などの自動補正演算を行い、標準状態($T^*=273.2\text{ K}$, $P^*=0.1013\text{ MPa}$)に換算した流量を表示する。

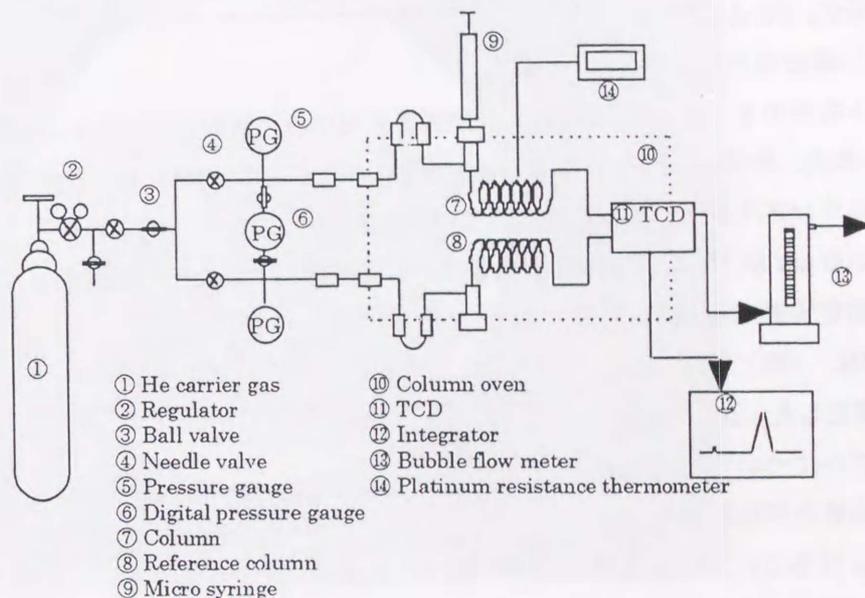


Fig. 3-2 Gas chromatographic apparatus

ガスクロオープン⑩の温度及びキャリアガス流量が定常状態になった後、マイクロシリンジ⑨により空気と溶質の混合試料をガスクロマトグラフに注入し、流出してくる空気と溶質の保持時間及

びピーク面積をインテグレータ⑩（島津 CR-6A）により検出した。

3-3-2 ポリマー試料

ポリスチレン(PS)には出光石油化学(株)製の一般グレード品(GPPS)のペレット(PS-A)と粉体(PS-B)の2種類を用いた。これらの基本物性を Table 3-2 に示す。PS-A には押し出し機出口の製品

Table 3-2 Characterization of polystyrene

code	particle range [μm]	average particle size [μm]	σ_g [-]	M_w [kg/kmol]	M_v [kg/kmol]	T_g [K]
PS-A					359,000	
PS-B	74>	50.1	1.60	299,000		373.6
	74~149	110.4	1.47	292,000	289,000	373.0
	149~210	180.0				
	420~840	630.0			305,000	

ペレットをそのまま用いた。PS-B には懸濁重合槽出口で採取したスラリーを吸引濾過(孔径:0.04 μm)、水洗、乾燥後、超音波ふるい器(SIEVE SHAKER: (株)飯田製作所)を用いてふるい分けした粉体サンプルを用いた。粒径範囲は用いたふるいの孔の大きさを示す。

粒径 200 μm 以下のサンプルの質量基準の平均粒径および幾何標準偏差(σ_g)をレーザー回折式粒度分布測定装置 (SK LASER MICRON: (株)セイシン企業)で測定した。200 μm 以上のサンプルについては粒径範囲の平均値を平均粒径とした。なお、 σ_g はふるい上積算値が全量の 15.9 %と 50 %の場合の粒径比($D_{p15.9}/D_{p50}$)で求められる。平均粒径 50 μm 及び 100 μm のサンプルの粒径分布を Fig. 3-3 に示す。

重量平均モル質量 (M_w) はゲルパーミエーションクロマトグラフ (GPC: SC-8010: (株)西尾工業)で測定した。粒径の異なる3種類のサンプルについて測定を行ったが、分子量の差はほとんど見られ

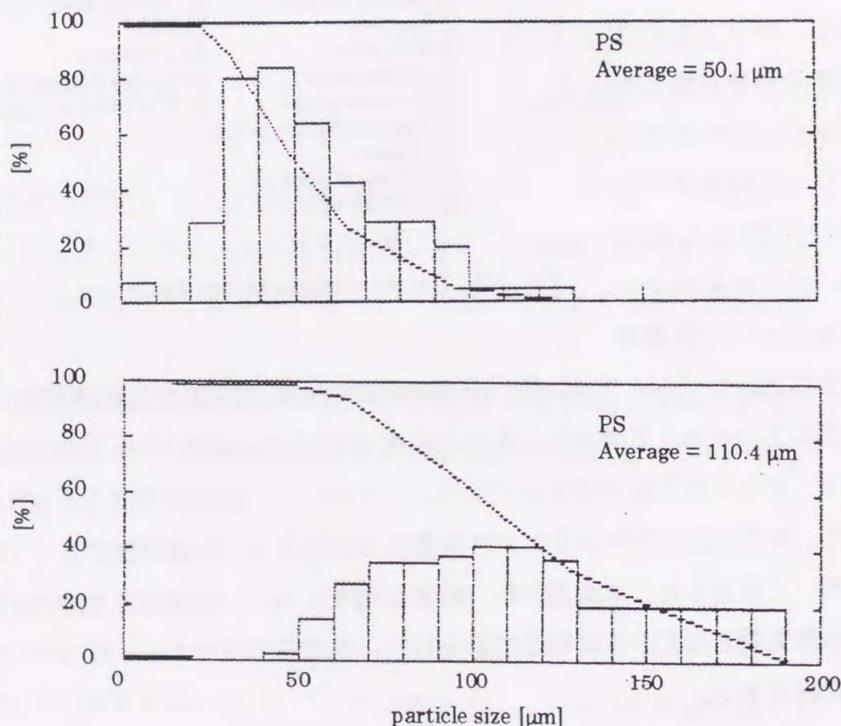
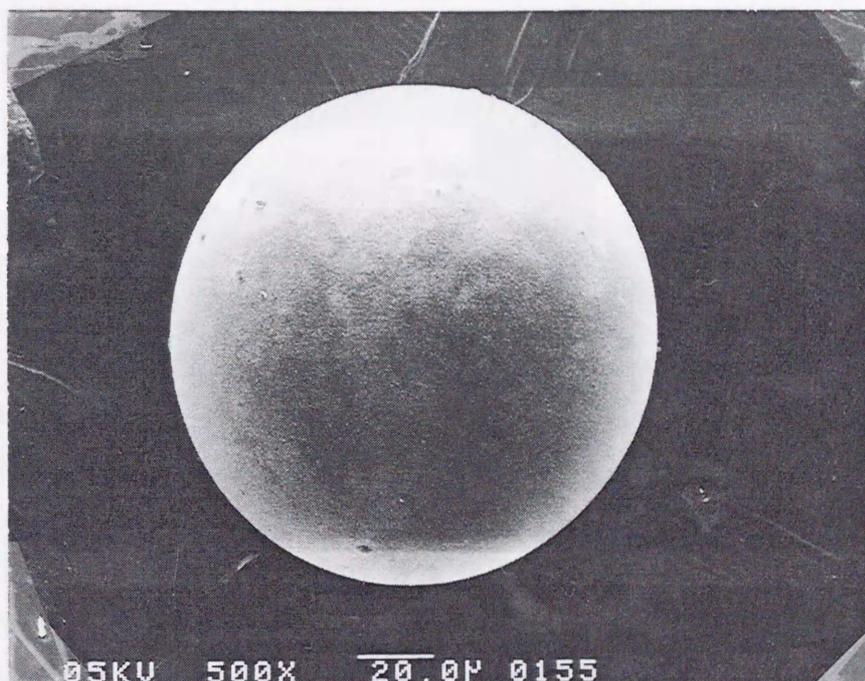


Fig. 3-3 Distribution of particle size for PS-B

なかった。また、粘度平均モル質量(\bar{M}_v)は303.2 Kにおけるトルエン溶液を用いて測定した。ガラス転移温度(T_g)は示差走査熱量計(DSC: (株) 理学電気)で測定した。粒径の異なる2種類のサンプルについて測定を行ったが粒径の差は見られず、 T_g は約373.3 Kであり、文献値(Brandrup and Immergut, 1989)とほぼ一致した。

PS-Bの比容積をペローズを利用した佐藤ら(1992)の方法で測定した。測定結果の詳細については付録2に示す。

Fig.3-4に、平均粒径100 μm のPS粉体(PS-B)の走査型電子顕微鏡(SEM)写真を示す。PS粉体は非常にきれいな球形をしていることが判る。



MAGN×500

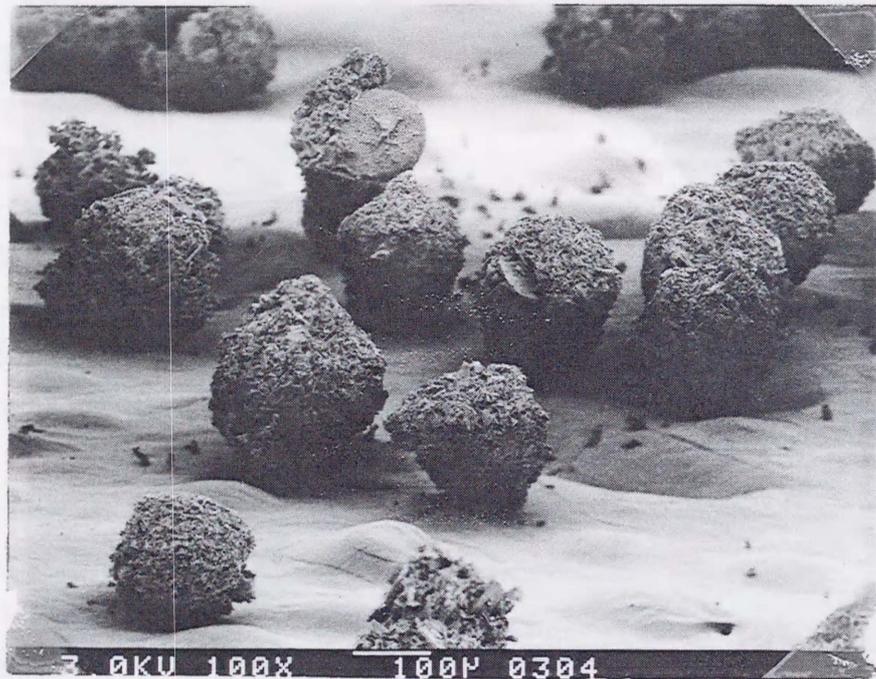
Fig.3-4 Scanning electron micrographs of polystyrene-B powder

3-3-3 溶質試料

本研究で用いた溶質試料はすべて試薬特級品を精製せずにそのまま用いた。用いた溶質の略号及び臨界定数などの基本物性を付録3に示す。これらの値はReidら(1987)及びDIPPRのデータベース(1996)により検索した値を示す。また、 Z_{RA} は修正Rackett式の定数で、SpencerとAdler(1978)によって与えられた値を示す。臨界定数及び偏心因子が入手できなかった物質については、それぞれJoback及びLee-Keslerの方法(Reid *et al.*, 1987)で推算した値を示す。

3-3-4 担体

ガスクロ担体にはガスクロマトグラフ法でよく用いられている Chromosorb(Newman and Prausnitz, 1972; Iwai *et al.*, 1982; 松村, 1984; Oner and Dincer, 1987) に対し、担体への溶質の吸着防止のためシラン処理を施した Chromosorb W/AW DMCS (60/80 mesh, ジーエルサイエンス(株)) を用いた。Chromosorb W/AW DMCS の SEM 写真を Fig.3-5 に示す。この担体は細かいブロックの塊のような構造をしているのが判る。また、BET 法により得られた比表面積は $1.5 \times 10^3 \text{ m}^2/\text{kg}$ である。



MAGN×100

Fig. 3-5(a) Scanning electron micrographs of Chromosorb W/AW DMCS 60/80 mesh

3-3-5 カラムの調整

① コーティング法

秤量した PS-A 及び PS-B(平均粒径 $100 \mu\text{m}$) を丸底フラスコに入れ、トルエンを加えてポリマーを完全に溶解させた。この中に所定量のガスクロ担体を少量ずつ加えた後、ロータリーエバポレータを用いてゆっくり攪拌しながら約 313.2 K で溶媒が無くなるまで減圧乾燥を行った。一定時間ごとにフラスコの質量を測定し質量変化が無くなるまで乾燥を行った。

② 粉体法

秤量したポリマー粉体とガスクロ担体を 50 ml のサンプル瓶に入れ、手で振って激しく攪拌した後、12 時間以上ローリングミキサー(MIX-ROTAR: (株) 井内)を用いてゆっくり混合した。

3-3-6 充填剤の充填法と充填量の測定およびポリマー充填量の測定

内径 3 mm、長さ 2 m のステンレスカラムをアセトンで洗浄・乾燥後、秤量した。カラムの一端にガラスウールを詰め、アスピレータで吸引しながら漏斗を用いて充填剤の充填を行った。充填を完全に行うためバイブレータなどを利用した。充填終了後、他端にガラスウールを詰めた。

調整したカラムはガスクロオープン内で一番低い測定温度条件で一晩エージング処理を行った。エージング後のカラム質量を測定した結果、わずかに質量減少が認められる場合があった。これはポリマー中の揮発成分がエージング中に除去されたもので、ポリマー粉体をマッフル炉内で同じ温度で処理した時の減少量とほぼ一致することを確認した。

エージング後あるいは保持容量の測定後のカラム質量を測定する場合、カラムの空隙内に He が存在すると、He と空気の密度差に起因する浮力によって測定誤差が大きくなるため、カラム内を十分空気で置換してから測定を行った。

カラム内のポリマー充填量は比保持容量の測定終了後のカラムをマッフル炉にセットし、773.2 K で空気を流しながら質量変化がなくなるまで焼成し、焼成前後のカラムの質量変化から求めた。測定に際しては、予め 773.2 K でガスクロ担体自身の質量変化がないこと及びポリマーが完全に分解することを確認した。なお、ポリマーの分解などによる測定中の充填ポリマー量の減少率は 3%以内と僅かであった。以上の手順により調整したカラムの一覧を Table 3-3 に示す。

Table 3-3 Description of gas chromatographic columns*1

column number	polymer	particle size [μm]	loading*2 [%]	total mass × 10 ³ [kg]	polymer mass × 10 ³ [kg]
1	PS-A	coated	18.84	4.697	0.885
2	PS-B	coated	9.93	4.051	0.402
3	PS-B	50	9.16	3.988	0.365
4	PS-B	50	17.42	4.709	0.820
5	PS-B	50	27.46	4.486	1.232
6	PS-B	100	20.17	4.535	0.915
7	PS-B	200	16.65	4.055	0.675

*1) 3mm i.d. × 2m stainless steel tubing

*2) GC support : Chromosorb W/AW DMCS 60/80 mesh

尚、ポリマー充填率は Iwai ら(1982)の文献を参考に約 20wt%を中心に検討を行った。また、ガスクロ担体表面上に均一にコーティングされているとすると、カラム①、②のポリマー層の厚さはそれぞれ 0.14 及び 0.07 μm となる。実際には、ポリマー層の厚さにもばらつきがあると考えられる

ため、コーティング法でのポリマー層の厚さは数 μm のオーダーであると思われる(Braun and Guillet, 1975)。

3-4 ガスクロマトグラフ法のポリマー粉体を用いた系への適用

ガスクロマトグラフ法はポリマーに対する気体や蒸気の溶解度の迅速な測定が可能であるが、間接法であるため実験値がカラムの作製条件、キャリアガス流量、試料注入量などの条件に左右されやすく、精度の高いデータを得るには測定条件について詳しく検討する必要がある。また、粉体ポリマーを用いる場合、ポリマーの平均粒径等のコーティング法と異なった操作条件の影響についても確認を行う必要がある。そこで、測定例が比較的多く存在するポリスチレン/エチルベンゼン系を用いて、粉体ポリマーのガスクロマトグラフ法への適用性について検討を行った。

3-4-1 ガスクロ担体への溶質の吸着の影響

ポリマー粉体とガスクロ担体を物理的に混合する本法では、コーティング法に比べ担体表面の露出割合が高い。この場合、担体表面への溶質の吸着が問題となることが考えられる。そこで、担体(Chromosorb W/AW DMCS)のみを充填したカラムを用い、空気とエチルベンゼンを同時にガスクロマトグラフに注入し、両者の保持時間の差から担体表面への吸着の影響について調べた。吸着の影響は温度が低い程大きいことが予想されたため、420.9 K で測定を行ったが、空気とエチルベンゼンの保持時間の差に有意差は見られず、本測定条件下では担体表面への吸着の影響は無視できると考えられる。

3-4-2 試料注入量の影響

ガスクロマトグラフ法での測定は無限希釈の条件で行わなければならない。そこで、無限希釈の条件を満たすための試料注入量の影響について確認を行った。

平均粒径 $100 \mu\text{m}$ のポリスチレン粒子を用いた場合の測定結果の一例を Fig.3-6 に示す。縦軸は空気と溶質の保持時間の差、横軸は溶質 $0.1 \mu\text{l}$ 注入した時のピーク面積を基準として表した試料注入量

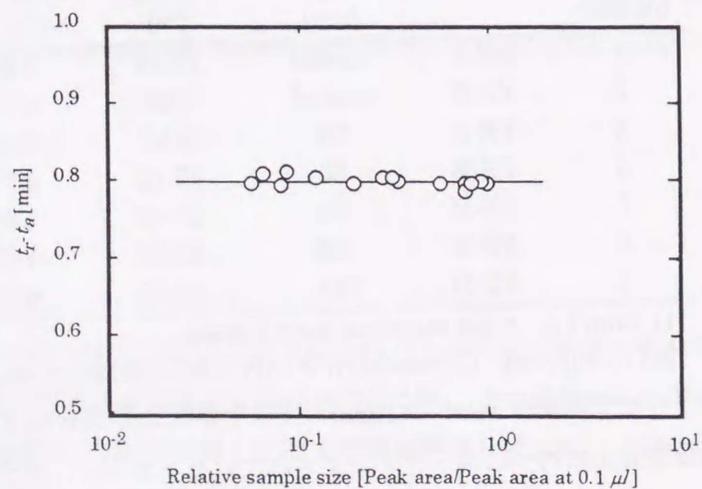


Fig.3-6 Sample size effect on retention time difference for ethylbenzene on PS-B at 470.0 K obtained by using column 6 ($F^0 = 0.34 \text{ cm}^3/\text{s}$)

を示す。本系の場合、試料注入量 $0.1 \mu\text{l}$ 以下の領域において保持時間の差は一定となり、無限希釈の条件を満たしていることが判る。この結果は Iwai ら(1982)のコーティングの結果と良く一致した。無限希釈の条件を満たす試料注入量の範囲はポリマー種、カラムおよび溶質の種類によって異なるため、測定条件が異なるごとに試料注入量を数種変え、保持時間の差が一定となる領域を確認した。

3-4-3 キャリアガス流量の影響

比保持容量 V_g のキャリアガス流量依存性の測定例を Figs. 3-7, 3-8 に示す。これらの図から判るように V_g はキャリアガス流量に依存する。また、PS の平均粒径が大きいほど同じ測定温度における流量依存性が大きいことが判る。これは溶質がポリマーに溶解・脱着する際、平衡が瞬時に成り立たず、ポリマー中での溶質の拡散に時間がかかるためだと考えられる。従って、測定温度が低くなるに従い、溶質の拡散係数が小さくなり、平衡到達時間は

長くなる。すなわち、流量依存性は大きくなると考えられる。同様に、ポリマーの平均粒径が大きくなるほど溶質の拡散距離が長くなるため、平衡到達時間は長くなり、流量依存性も大きくなる。

V_g にキャリアガス流量依存性がある場合、測定誤差が大きくなることが指摘されている(伊藤, 1982)。しかし、Stiel と Harnish (1976)は流量をゼロに外挿することによって流量の影響は無視できることを報告している。そこで、測定条件ごとに流量を数点変え、流量依存性が見られない場合は平均値、流量依存性がある場合は最小自乗法で流量をゼロに外挿することによって V_g を求め、この値を用いてヘンリー定数(K_p 及び H_i)を求めた。また、測定温度が 450 K より低い条件では流量依存性が大きく、線形近似では誤差が大きいため、2次回帰により V_g を求めた。しかしながら、420 K のように依然として外挿誤差が大きき場合があり、ポリマー粉体を用いる時には注意しなければならない。

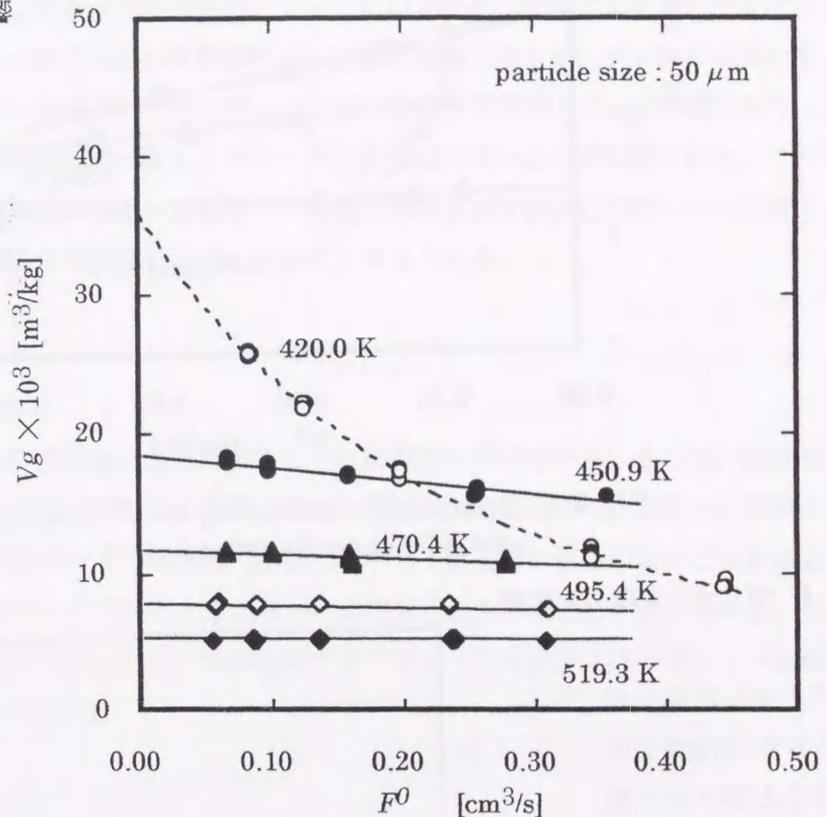


Fig. 3-7 Relationship between V_g and F^0 for ethylbenzene on PS-B obtained using column 4

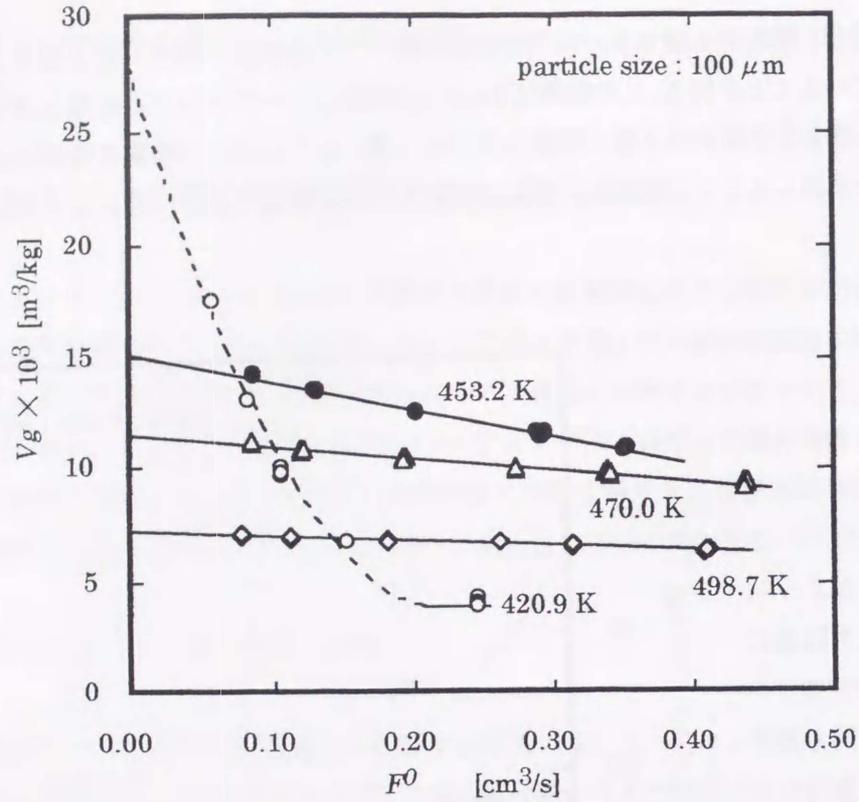


Fig. 3-8 Relationship between V_g and F^0 for ethylbenzene on PS-B obtained using column 6

3-4-4 ポリマー充填量の影響

ポリマー粉体を用いる場合、充填量が多くなるとポリマー粉体同士が合一し測定がうまくいけなくなることが予想される。そこで、ポリマー充填量の異なるカラムを用いて測定を行った。結果を Fig. 3-9 に示す。横軸はポリマー充填量の逆数を示す。なお、ポリマーは平均粒径は $50 \mu\text{m}$ のものを用いた。ポリマー充填

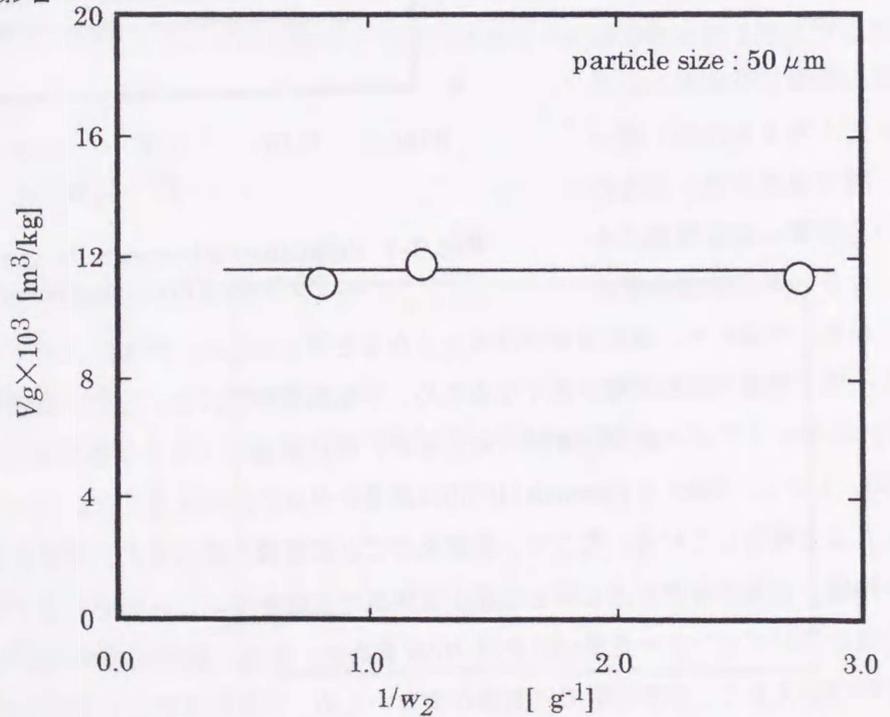


Fig. 3-9 Effect of polymer content for ethylbenzene on PS-B at $470.4 \pm 1.0 \text{ K}$: obtained using columns 3, 4 and 5

量の異なるカラムを用いて測定した V_g の値は 6%以内で一致し、本条件範囲内ではポリマー充填量の影響は見られなかった。しかし、ポリマー充填量が増えるに従い、同じキャリアガス流量を確保するのに必要なカラム入口圧力は高くなる傾向が見られた。

3-4-5 ポリマーのグレードの影響

ポリマーの分子量や構造などは製造法や製造条件によって異なるため、同じ PS であってもグレードによって物性が異なることは良く知られている。その影響を確認するため、グレードの異なる 2 種類のポリスチレン(PS-A, PS-B)を用いてコーティング法で 473.2 K における V_g の測定を行った。両者は 3%以内の測定誤差範囲内で一致し、グレードの影響は小さいことが確認された。これは、ポリマーに対する溶質の溶解度の場合、溶質分子が相互作用を及ぼす範囲は溶質分子の近傍に限られているため、ポリマー鎖全体の影響は小さいためだと考えられる。

3-4-6 熱履歴の影響

測定中、PS は何度もガラス転移温度以上から室温までの熱履歴を受けている。そこで、熱履歴による構造変化が V_g に与える影響について、実験の最初と最後に同じ温度での測定を行い再現性の確認を行った。いずれの条件においても誤差は 2%以内と小さく熱履歴の影響のないことを確認した。これは、PS が非晶性ポリマーであり、 T_g 前後での構造変化がないためだと考えられる。ただし、温度を 500 K 以上まであげると PS の一部が分解することによってカラム内のポリマー充填量が減少し、誤差が大きくなった(6%)。

3-4-7 ポリマーの平均粒径の影響

平均粒径の異なる 3 種類の PS-B を用いて V_g のキャリアガス流量依存性を 470.0 ± 1.0 K で測定した結果を Fig. 3-10 に示す。PS 粉体の平均粒径が大きくなる程、流量依存性は大きくなるものの流量をゼロに外挿した値はカラム 7 (平均粒径 200 μm) を用いた時を除いてコーティング法の結果と 3%以内で一致した。この理由はポリマー相の厚さがコーティング法では数 μm 程度であるのに対し、粉体ポリマーの平均粒径が 50~200 μm と大きいため、流通法であるガスクロマトグラフ法ではポリマー相内の拡散に時間がかかり平衡に達するまでの時間が長くなることに起因している。従って、ポリマー粉体の粒径はできるだけ小さいこと、すなわちガスクロ担体上にコーティングすることが好ましい。しかし、100 μm 程度のポリマー粉体を用いた場合でも流量の影響を考慮することでコーティング法と同程度の値が得られることが判った。また、Figs. 3-7, 8 に示したように、同じポリマー粉体を用いた場合でも測定温度が低くなるに従い、キャリアガス流量依存性は大きくなりコーティング法との差は大きくなる。

Fig.3-11 に平均粒径 100 μm の PS-B を用いて 473.2 K で測定を行った後、抜き出したポリマー粉体の SEM 写真を示す。球状及び球が 2 つ繋がった繭状のものがポリマー、不定形のはガスクロ担体である。ポリマー粉体同士が隣接していたような部分ではポリマーの合ーが見られるが、ポリマーの多くは元の形状を維持していることが判る。これは、ポリマーの粘度が高いためだと考えられる。なお、ポリマー表面の付着物はガスクロ担体の破砕物である。この観察結果から測定温度条件下でのポリマー粉体の平均粒径は元の値とほとんど同じであると考えられる。

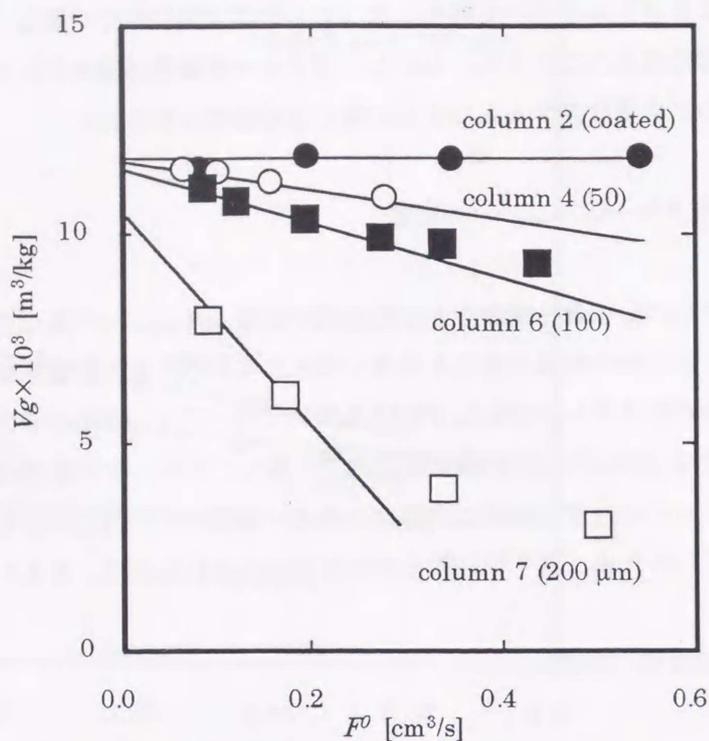


Fig.3-10 Effect of polystyrene particle size for ethylbenzene on PS-B at 471.0 ± 1.0 K

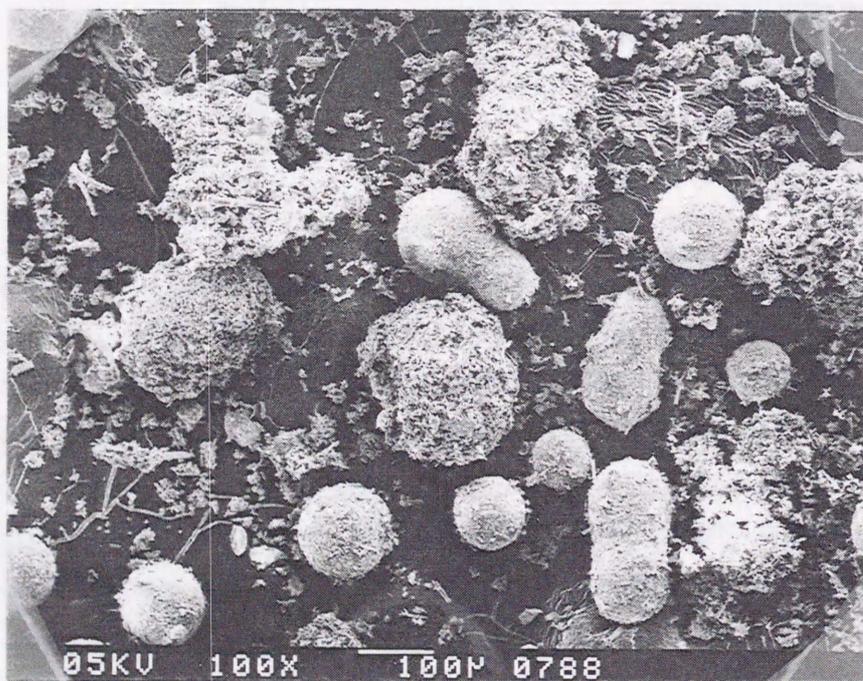


Fig.3-11 Scanning electron micrographs of polystyrene-B powders after the measurement at 473.2 K: MAGN $\times 100$

3-4-8 コーティング法との比較

種々のカラム及び測定条件下において流量をゼロに外挿して得られた V_g [m^3/kg] の対数と測定温度の逆数の関係を Fig.3-12 に示す。PS のガラス転移温度以上において $\log V_g$ と $1/T$ の間に直線関係が得られた。各実験ごとに測定温度が多少異なるため、これらのプロットの回帰線から、コーティング法、50 μm 及び 100 μm の粉体を用いた場合の 423.2, 448.2, 473.2, 498.2 及び 523.2 K における V_g を求め Table 3-4 に示した。コーティング法と 50 μm 及び 100 μm の粉体を用いた場合の測定値の平均相対偏差はそれぞれ 3.7 及

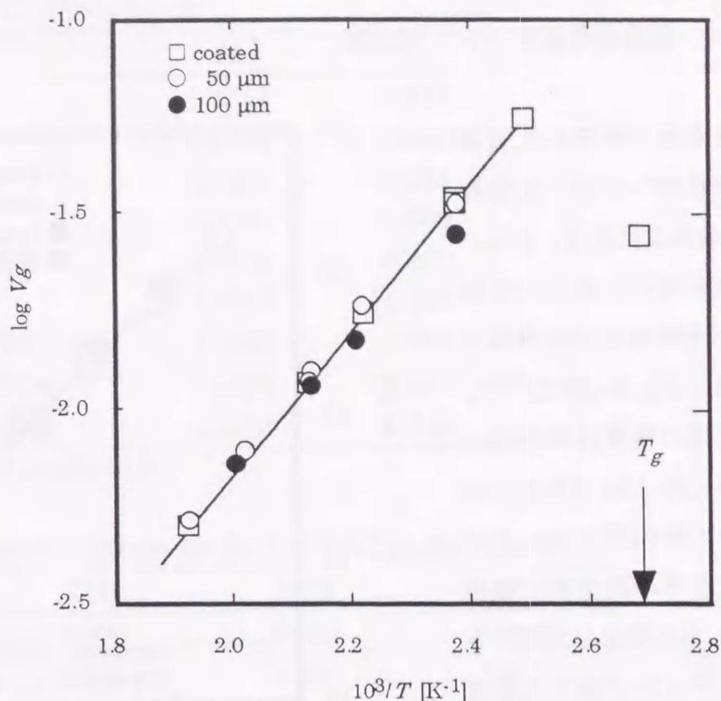


Fig.3-12 Retention diagram for ethylbenzene on molten PS-B obtained using columns 2, 4 and 6

び 5.5 % であり、ポリマー粉体が大きくなるほど偏差が広がる傾向が見られるもののコーティング法で得られた値との一致は良好であった。

Table 3-4 Specific retention volumes, $V_g \times 10^3$ [m^3/kg], of EtBz on molten PS-B (extrapolated to zero flow rate)

column number	particle size [μm]	Temperature [K]					AAD*1 [%]
		423.2	448.2	473.2	498.2	523.2	
2	coated	32.00	18.24	11.04	7.02	4.66	
4	50	32.42	18.72	11.46	7.37	4.94	3.7
6	100	28.73	17.26	10.94	7.26	5.01	5.5

*1) $\text{AAD} [\%] = (\sum |V_g^{\text{coated}} - V_g^{\text{particle}}| / V_g^{\text{coated}}) \times 100/N$

Braun と Guillet (1975) は、ガスクロマトグラフを用いた粉体ポリマーの結晶化度の測定に適切な粒径について、Van Deemter の式を用いて計算したところ約 200 μm が上限であることを報告している。本検討では平衡値を得るのに適切な粒径は、測定温度によっても異なるが、一般にガスクロマトグラフ法の測定温度と言われている $T_g + 50 \text{ K}$ 以上 (Conder and Young, 1979) の条件では約 100 μm 以下であると考えられる。

3-5 溶解度に関する物性値及び文献値との比較

3-5-1 質量分率基準ヘンリー一定数

本測定で得られた質量分率基準ヘンリー一定数を Table 3-5 に示す。また、粉体を用いて得られた結果と文献値及び推算値の比較を Fig. 3-13 に示す。測定値の精度は再現性などから約 10% である。図中○は粉体ポリマーを用いた場合の測定値、●は Iwai ら(1982)のガスクロコーディング法での測定値、■は赤松(1995)のピエゾ電気収着法による測定値を示す。また、実線は Zhong ら(1996)の修正

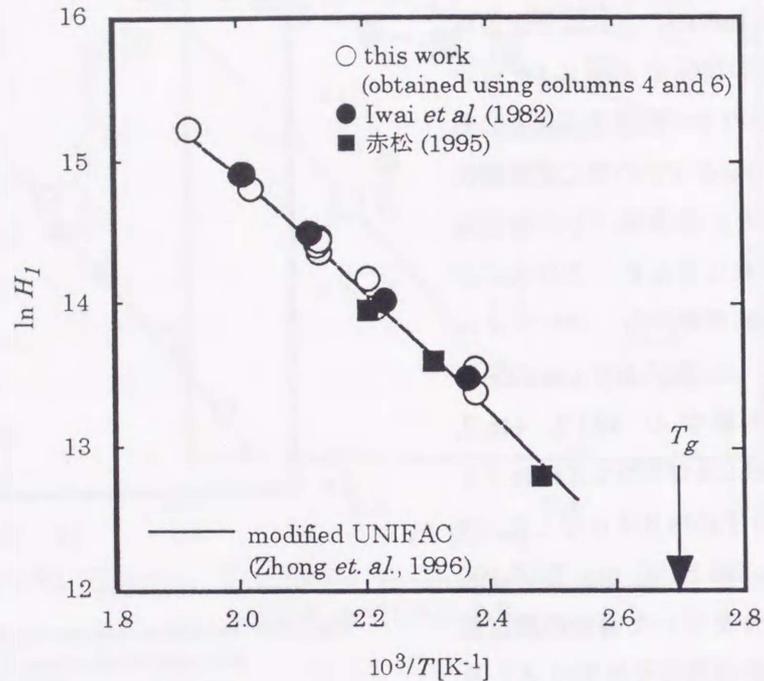


Fig. 3-14 Mass-fraction Henry's constants, H_1 [Pa], of ethylbenzene in molten PS-B

UNIFAC 式による推算値を示す。計算に用いたグループ容積パラメータ R_k 及びグループ表面積パラメータ Q_k は Fredenslund ら(1977)によって与えられている値を用いた。また、グループ相互作用パラメータには温度依存性を考慮した Skjold-Jørgensen ら(1980)のものを用いた。計算に使用したパラメータを Table 3-6, 3-7 に示す。粉体を用いて得られた H_1 と文献値及び推算値との一致は良好であった。

式(3-23)による窒素の溶解の補正を行った場合と行わなかった場合の偏差は測定温度が高くなるに従い大きくなるものの最大でも 1% 以内であり、測定誤差に較べると小さい値であった。

Table 3-5 Mass-fraction Henry's constants, H_1 [MPa], of EtBz on molten PS-B

column number	particle size [μm]	Temperature [K]					$E_S \times 10^{-3*1}$ [kJ/kmol]
		423.2	448.2	473.2	498.2	523.2	
2	coated	0.67	1.17	1.93	3.03	4.55	-35
4	50	0.66	1.14	1.86	2.89	4.30	-36
6	100	0.74	1.24	1.95	2.93	4.24	-32

*1) Heat of solution

Table 3-6 Group volume and surface area parameter for UNIFAC model*1

group		R_k	Q_k
CH ₂	CH ₃	0.9011	0.848
	CH ₂	0.6744	0.540
	CH	0.4469	0.228
	C	0.2195	0.000
ACH	ACH	0.5313	0.400
	AC	0.3652	0.120
	ACCH ₃	1.2663	0.968
ACCH ₂	ACCH ₂	1.0396	0.660
	ACCH	0.8121	0.348

*1) Fredenslund *et al.* (1977)

Table 3-7 Interaction parameter for UNIFAC model, a'_{mn} [K]*1

	CH ₂	ACH	ACCH ₂
CH ₂	0.000	8.020	20.810
ACH	3.844	0.000	2.407
ACCH ₂	-13.500	8.858	0.000

*1) $a_{mnr} = a'_{mn} z^2 / 2$

where

$$z = 35.2 - 0.1272T + 0.00014T^2; 253 \text{ K} < T < 454 \text{ K}$$

$$z = 6.3; 454 \text{ K} < T$$

Skjold-Jørgensen *et al.* (1980)

3-5-2 質量分率基準無限希釈活量係数 (Ω_1^∞)

本測定で得られた V_g から式(3-29)を用いて求めた Ω_1^∞ を Table 3-8 に示す。

Table 3-8 Mass-fraction activity coefficients, Ω_1^∞ [-], of EtBz on molten PS-B

column number	particle size [μm]	Temperature [K]				
		423.2	448.2	473.2	498.2	523.2
2	coated	4.89	4.93	5.06	5.27	5.55
4	50	4.83	4.81	4.88	5.02	5.24
6	100	5.45	5.21	5.11	5.10	5.16

また、文献値との比較を Fig.3-14 に示す。なお、 p_1^0 は Wagner ら(1987)の式、 B_{11} は Tsonopoulos の式(1974)及び V_1 は修正 Rackett 式(Spencer and Adler, 1978)を用いて計算した。Fig.3-14 から判るようにならガスクロマトグラフ法での測定値は文献値間でのばらつきが大きいのにに対し、本測定で

得られた値は測定原理が明確で精度が高いと言われている(岩井ら, 1989)石英スプリング法で得られた Vrentas ら(1983)のデータと良く一致している。このことからポリマー粉体を用いた場合でも流量依存性を考慮することで精度の良いデータが得られることが示された。

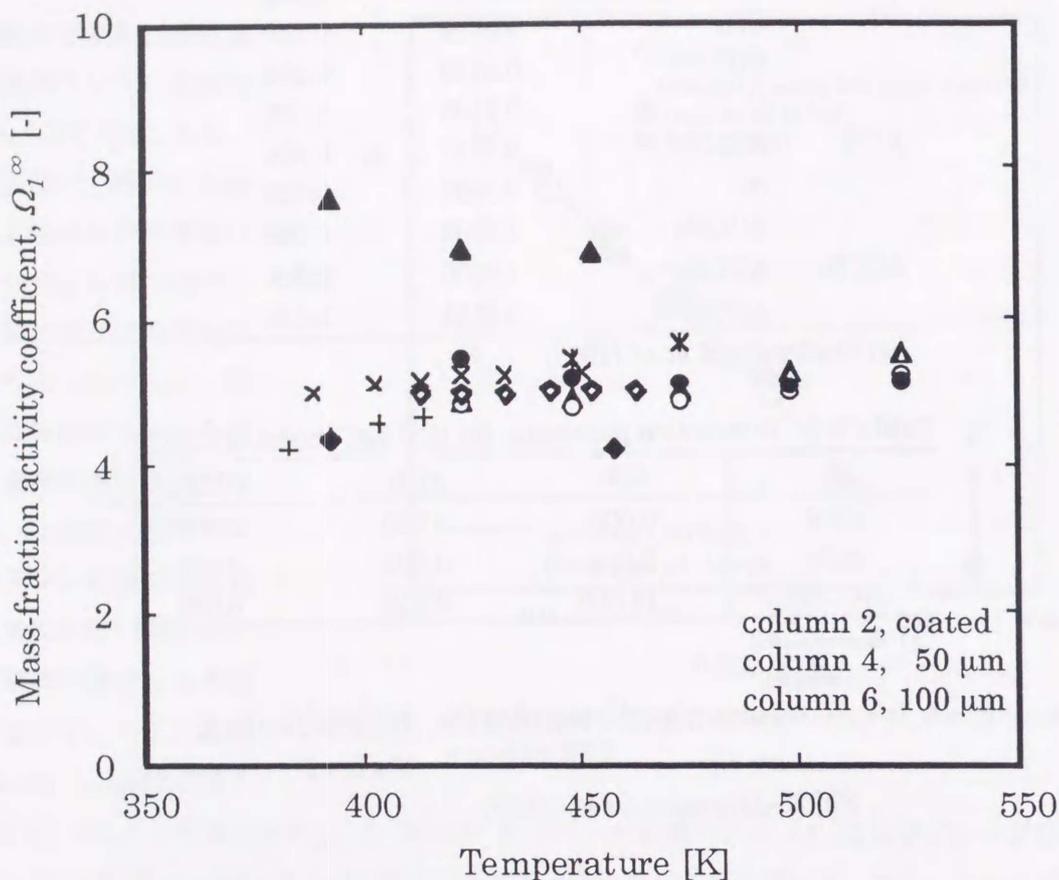


Fig.3-14 Mass-fraction activity coefficients of ethylbenzene in molten PS-B:

- × Vrentas *et al.* (1983), QS method
- * Newman and Prausnitz (1972), GC method
- ▲ 松村 (1984), GC method
- + Pawlish and Laurence (1987), Capillary GC method
- ◇ Schuster *et al.* (1984), GC method
- ◆ Brockmeier and McCoy (1972), GC method

3-5-3 Flory パラメータ ($\chi^\infty, \chi^{*\infty}$)

Table 3-9, 3-10 に本測定で得られた $\chi^\infty, \chi^{*\infty}$ をそれぞれ示す。なお、エチルベンゼンと PS のハードコア容積は Bonner と Prausnitz (1973) の値 ($v_1^* = 0.926 \times 10^3 \text{ m}^3/\text{kg}$ 、 $v_2^* = 0.817 \times 10^3 \text{ m}^3/\text{kg}$) を用いた。Table 中には Schuster ら(1984)のガスクロコーディング法での測定値(443 K)も併せて示したが、本測定で得られた値は彼らの値と比較的よく一致した。

Table 3-9 Flory parameters, χ^∞ [-], of ethylbenzene on molten PS-B

column number	particle size [μ m]	Temperature [K]					Schuster <i>et al.</i> (1984)
		423.2	448.2	473.2	498.2	523.2	
2	coated	0.30	0.28	0.28	0.29	0.30	0.320
4	50	0.28	0.26	0.24	0.24	0.24	
6	100	0.41	0.34	0.29	0.25	0.22	

Table 3-10 Flory parameters, $\chi^{*\infty}$ [-], of ethylbenzene on molten PS-B

column number	particle size [μ m]	Temperature [K]					Schuster <i>et al.</i> (1984)
		423.2	448.2	473.2	498.2	523.2	
2	coated	0.46	0.47	0.50	0.54	0.59	0.475
4	50	0.45	0.44	0.46	0.49	0.53	
6	100	0.57	0.53	0.51	0.50	0.52	

3-5-4 溶解熱

ガスクロマトグラフ法で得られた質量分率基準ヘンリー一定数からポリマー中への溶質の溶解熱を決定し文献値との比較を行った。

モル分率で与えられる溶解度 x_1 と温度 T の関係は次式で与えられる(小島, 1977)。

$$(\partial \ln x_1 / \partial T)_{sat, P} = Es/RT^2 \quad (3-36)$$

ここで、 Es は溶質のモル溶解熱であり、液相中の溶質の部分モルエンタルピーと純溶質気体のモルエンタルピーの差で表される。

一方、低圧下では質量分率基準ヘンリー一定数は式(3-13), (3-14)から次式で表される。

$$H_1 = \lim_{w_1 \rightarrow 0} \frac{Py_1}{w_1} \quad (3-37)$$

また、溶質の質量分率, w_1 , は次式で与えられる。

$$w_1 = x_1 M_1 / (x_1 M_1 + x_2 M_2) \quad (3-38)$$

式(3-38)を(3-37)に代入することにより次式が得られる。

$$H_1 = \lim_{w_1 \rightarrow 0} \frac{Py_1 M_2}{x_1 M_1} \quad (3-39)$$

式(3-37), (3-39)を用い、 E_s を定数として積分を行うと次式が得られる。

$$\ln H_1 = E_s/RT + I \quad (3-40)$$

ここで、 I は積分定数を示す。 H_1 の対数と $1/T$ のプロットの傾きから求めた溶質の溶解熱の値をTable 3-5に示す。ポリマーの平均粒径が大きくなるほどコーティング法との差異は大きくなるものの約10%以内で一致した。なお、本系についてのIwaiら(1980)の測定値は -33 J/kmol であり、本測定の測定誤差範囲内で一致した。

3-6 本章の総括

ポリマー粉体を用いた系へのガスクロマトグラフ法の適用について検討を行った。ポリスチレンに対するエチルベンゼンの比保持容量を測定し、測定値から質量分率基準ヘンリー定数、質量分率基準無限希釈活量係数、Floryパラメータ及び溶解熱を求め、文献値との比較を行った。測定条件として、ガスクロ担体への溶質の吸着の影響、試料注入量、キャリアガス流量の影響、ポリマー充填量の影響、ポリマーのグレードの影響及びポリマー粉体の平均粒径の影響について検討を行った。

ポリマー粉体を用いた場合、平均粒径が大きくなるほど比保持容量のキャリアガス流量依存性は大きくなるものの流量をゼロに外挿することにより、コーティング法と同等のデータが得られることが示された。また、本系ではガスクロ担体に Chromosorb W/AW DMCS を用いることによってガスクロ担体への溶質の吸着の影響が無視でき、試料注入量 $0.1 \mu\text{l}$ 以下において無限希釈の条件が成立することが示された。さらに、ポリマー充填量、ポリスチレンのグレード及び測定中の熱履歴の影響が小さいことを確認した。

ガスクロマトグラフ法で得られたデータは文献値間でのばらつきが大きいものの、平均粒径 $100 \mu\text{m}$ 以下の粉体サンプルを用いて得られた本測定値は精度の高いピエゾ電気収着法、石英スプリング法による測定値と良好に一致した。

以上のことから、ガスクロマトグラフを用いたポリマー/溶質系の無限希釈状態における熱力学物性の測定に粉体ポリマーの使用が可能であることが示された。

Nomenclature

A_s	= surface area	$[\text{m}^2]$
a	= activity	$[-]$
a_{mn}	= UNIFAC parameter	$[\text{K}]$
B	= second virial coefficient	$[\text{m}^3/\text{mol}]$
E_s	= heat of solution	$[\text{J}/\text{mol}]$

F	= flow rate	[m ³ /s]
F^0	= flow rate at 273.2 K and 0.1013 MPa	[m ³ (STP)/s]
f	= fugacity of liquid phase	[MPa]
H	= mass fraction Henry's constant	[MPa]
J	= pressure gradient correction factor	[-]
K_L	= distribution coefficient for bulk solution	[-]
K_S	= distribution coefficient for surface adsorption	[-]
K_P	= Henry's law constant defined in eq.(3-21)	[(kg · MPa)/m ³ (STP)]
M	= molar mass	[kg/kmol]
\bar{M}_n	= number-average molar mass	[kg/kmol]
\bar{M}_v	= viscosity-average molar mass	[kg/kmol]
\bar{M}_w	= weight-average molar mass	[kg/kmol]
m	= mass	[kg]
P	= pressure	[MPa]
P_i	= column inlet pressure	[MPa]
P_o	= column outlet pressure	[MPa]
$P^{av.}$	= average pressure of column	[MPa]
P^*	= standard pressure, 0.1013	[MPa]
p	= partial pressure	[MPa]
Q_k	= UNIFAC group area parameter	[-]
R	= gas constant, 8.314	[kJ/(kmol · K)]
R_k	= UNIFAC group volume parameter	[-]
T	= temperature	[K]
T_g	= glass transition temperature	[K]
T_m	= melting point	[K]
T^*	= standard temperature, 273.2	[K]
t_a	= retention time of air	[s]
t_r	= retention time of solute	[s]
V	= molar volume	[m ³ /kmol]
V_g	= specific retention volume	[m ³ /kg]
V_L	= volume of liquid phase	[m ³]
V_R	= retention volume	[m ³]
v	= specific volume	[m ³ /kg]
w	= weight fraction	[-]
x	= mole fraction of liquid phase	[-]

y	= mole fraction of vapor phase	[-]
Z	= compressibility factor	[-]
α	= thermal expansion coefficient	[K ⁻¹]
γ	= activity coefficient	[-]
ρ	= density	[kg/m ³]
σ_g	= standard deviation	[-]
Φ	= fugacity coefficient	[-]
ϕ	= segment fraction	[-]
χ	= Flory parameter	[-]
Ω	= mass fraction activity coefficient	[-]
ω	= acentric factor	[-]

<superscripts>

app.	= apparent
0	= pure property
∞	= infinite dilution

<subscripts>

b	= boiling point
c	= critical property
N ₂	= nitrogen
v	= vapor phase
vp	= vapor pressure
1	= solute
2	= polymer

Literature Cited

- 赤松拓路; "高温低圧におけるポリマー系の気液平衡," 広島大学大学院工学研究科修士論文(1995)
- Bonner, D. C. and J. N. Prausnitz; "Vapor-Liquid Equilibrium Calculations for Concentrated Polymer solutions," *AIChE J.*, 19, 943-952 (1973)
- Brandrup, J. and E. H. Immergut; *Polymer Handbook*. Third Edition, John Wiley & Sons, Inc., New York, (1989)

- Braun, J. -M. and J. E. Guillet;"Determination of Crystallinity of Olefin Copolymers and Polyolefin Powders by Inverse Gas Chromatography," *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.*, 13, 1119-1131 (1975)
- Braun, J. -M. and J. E. Guillet;"Study of Polymers by Gas Chromatography," *Adv. Polym. Sci.*, 21, 107-145 (1976)
- Brockmeier, N. F., R. W. McCoy and J. A. Meyer;"Gas Chromatographic Determination of Thermodynamic Properties of Polymer Solutions. I. Amorphous Polymer Systems," *Macromolecules*, 5, 464-470 (1972)
- Conder, J. R. and C. L. Young; *Physicochemical Measurement by Gas Chromatography*, 273-314, John Wiley & Sons, New York (1979)
- DIPPR Data Compilation File, AIChE (1996)
- Durrill, P. L. and R. G. Griskey; *AIChE J.*, 12, 1147 (1966)
- Durrill, P. L. and R. G. Griskey;"Diffusion and Solution of Gases into Thermally Softened or Molten Polymers: Part 2. Relation of Diffusivities and Solubilities with Temperature, Pressure and Structural Characteristics" *AIChE J.*, 15, 106-110 (1969)
- Eichinger, B. E. and P. J. Flory;"Thermodynamics of Polymer Solutions. Part 1. -Natural Rubber and Benzene," *Trans. Faraday Soc.*, 64, 2035-2052 (1968)
- Flory, P. L. ; *J. Chem. Phys.*, 10, 51 (1942)
- Flory, P. L., R. A. Orwoll and A. Vrij ; *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 3507-3515 (1964)
- Fredenslund, A., J. Gmehling and P. Rasmussen;"Vapor-Liquid Equilibria Using UNIFAC," Elsevier Sci. Pub. Co. (1977)
- Hao, W., H. S. Elbro and P. Alessi; *Polymer Solution Data Collection*, DECHEMA (1992)
- Hildebrand, J. H., J. M. Prausnitz and R. L. Scott; *Regular and Related Solutions*, Van Nostrand Reinhold Co. (1970)
- Huggins, M. L. ; *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 43, 1 (1942)
- 伊藤浩一;"インバースガスクロマトグラフィーの高分子への応用," *高分子*, 31, 227-231 (1982)
- Iwai, Y. and Y. Arai; *Ind. Eng. Chem. Proc. Res. Dev.*, 19, 508 (1980)
- Iwai, Y., Y. Anai, T. Oyashiki and Y. Arai;"Gas Chromatographic Determination of Weight-Fraction Henry's Constants for Volatile Hydrocarbons in Molten Polystyrene in Region 150- 250°C," *Mem. Facu. Eng., Kyushu Univ.*, 42, 47-57 (1982)
- Iwai, Y., Y. Anai and Y. Arai;"Prediction of Solubilities for Volatile Hydrocarbons in Low-Density Polyethylene Using UNIFAC-FV Model," *Polym. Eng. Sci.*, 21, 1015 (1981)
- 岩井, 荒井;"高分子系の気液平衡," *化学工学物性定数(化学工学会編)*, 11, 1-30 (1989)
- 小島和夫; *プロセス設計のための相平衡*, 培風館 (1977)

- Liu, D. D. and J. M. Prausnitz; "Solubilities of Gases and Volatile Liquids in Polyethylene and in Ethylene-Vinyl Acetate Copolymers in the Region 125-225°C," *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 15, 330-335 (1976)
- 松村健一;"ガスクロマトグラフィーによるポリマー中の溶剤の無限希釈活量係数の測定," *化学工学論文集*, 10, 516-519 (1984)
- Newman, R. D. and J. M. Prausnitz; "Polymer-Solvent Interactions from Gas-Liquid Partition Chromatography," *J. Phys. Chem.*, 76, 1492-1496 (1972)
- 大園、岩井、荒井;"溶融ポリプロピレンおよびポリスチレンに対する炭化水素気体の質量分率基準ヘンリー定数," *化学工学論文集*, 10, 536-538 (1984)
- Oner, M. and S. Dincer; "Thermophysical Properties of Polymer-Probe Pairs by Gas Chromatography," *Polymer*, 28, 279-282 (1987)
- Orwoll, R. A. and Flory, P. L.; "Equation-of-State Parameters for Normal Alkanes. Correlation with Chain Length," *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 6814-6822 (1967)
- Patterson, D. ; "Review. Free Volume and Polymer Solubilities. A Qualitative View," *Macromolecules*, 2, 672 (1969)
- Pawlisch, C. A., A. Macris and R. L. Laurence; "Solute Diffusion in Polymers. 1. The Use of Capillary Column Inverse Gas Chromatography," *Macromolecules*, 20, 1564-1578 (1987)
- Reid, R. C., J. M. Prausnitz and B. E. Poling; *The Properties of Gases & Liquids*, McGraw-Hill Book Co., New York (1987)
- Sandler, S. I.; *Models for Thermodynamic and Phase Equilibria Calculations*, Marcel Dekker, Inc., New York (1993)
- 佐藤、滝島、舛岡、木原、山本;"ベローズ法による高温高圧下におけるポリマーのPVT測定装置の開発," *成形加工*, 4, 265-271 (1992)
- Schuster, R. H., H. Grater and H. -J. Cantow; "Thermodynamic Studies on Polystyrene-Solvent Systems by Gas Chromatography," *Macromolecules*, 17, 619-625 (1984)
- Skjold-Jørgensen, S., P. Rasmussen and A. Fredenslund; "On the Temperature Dependence of the UNIQUAC/UNIFAC Models," *Chem. Eng. Sci.*, 35, 2389-2403 (1980)
- Spencer, C. F. and S. B. Adler; "A Critical Review of Equations for Predicting Saturated Liquid Density," *J. Chem. Eng. Data*, 23, 82-89 (1978)
- Stiel, L. I. and D. F. Harnish; "Solubility of Gases and Liquids in Molten Polystyrene," *AIChE J.*, 22, 117-122 (1976)
- Tsonopoulos, C. ; "An Empirical Correlation of Second Virial Coefficients," *AIChE J.*, 20, 263 (1974)
- Vrentas, J. S., J. L. Duda and S. T. Hsieh; "Thermodynamic Properties of Some Amorphous Polymer-Solvent Systems," *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 22, 326-330 (1983)

Wohlfarth, C.; Vapor-Liquid Equilibrium Data of Binary Polymer Solutions, Elsevier, Amsterdam (1994)

Zhong, C., Y. Sato, H. Masuoka and X. Chen; "Improvement of Predictive Accuracy of the UNIFAC Model for Vapor-Liquid Equilibria of Polymer Solutions," *Fluid Phase Equilibria*, 123, 97- 106 (1996)

第4章 エンジニアリングプラスチックに対する 有機蒸気のヘンリー定数の測定と相関

本章ではガスクロマトグラフ法を用いた代表的なエンジニアリングプラスチックであるポリフェニレンスルファイドに対する種々の有機蒸気のヘンリー定数の測定ならびに相関結果について述べる。4-1節に緒言、4-2節に実験、4-3節に測定条件の検討、4-4節にヘンリー定数の測定結果について述べ、4-5節に対応状態原理に基づく相関結果について述べる。さらに4-6節にヘンリー定数の温度依存性から求めた溶解熱について述べ、最後に4-7節に本章の総括を記述する。

4-1 緒言

4-1-1 目的

エンジニアリングプラスチック（エンプラ）は、主として熱可塑性プラスチックの中で耐熱性と強度の大きいものをさすことが多いが、熱硬化性プラスチックで、耐衝撃性に優れたものを加えることもある。具体的には引張強度が49.03 MPa以上、衝撃強さが6 kg・cm/cm以上、耐熱性が常時373.2 K以上であり、クリープが小さく難燃性で、さらに耐磨耗性、剛性、弾性、耐薬品性などそれぞれの特徴を持つプラスチックの総称である。

エンプラは工業材料として、電子・電気機器、自動車及び機械などの各種分野で広く利用されており、その需要も増加傾向にある。また、新たな機能を有するエンプラの研究開発、合成法の改良による品質や価格の改善、ブレンド、充填材の混合による新しい分野の開拓なども活発に行われている。このようなエンプラ製造プロセスの合理的な設計あるいは最適運転制御を行うためにはエンプラと各種溶剤との気液平衡関係を知ることが必要不可欠である。しかし、エンプラは耐熱性、耐薬品性に優れているという特徴があるため気液平衡の測定は非常に難しく、測定データはほとんど存在しないのが現状である。

そこで、エンプラに対する各種溶剤の溶解度データの集積を目的とし、前章で述べたサンプルの溶解を必要としないポリマー粉体を用いるガスクロマトグラフ法によりエンプラの一つであるポリフェニレンスルファイド(PPS)に対する12種類の非極性炭化水素溶質及び6種類のアミド系極性溶質のヘンリー定数をPPSの融点以上の温度範囲(563.2~593.2 K)で測定した。さらに、得られた結果に対して対応状態原理に基づく相関式の適用を試みた。

4-1-2 PPSの性能と特色 (Fried, 1995)

PPSはFig. 4-1に示すような単純な化学構造を有する斜方晶系の結晶を生成する結晶性熱可塑性ポリマーである。融点は500.2~555.2 K、ガラス転移温度は358.2~366.2 Kである。

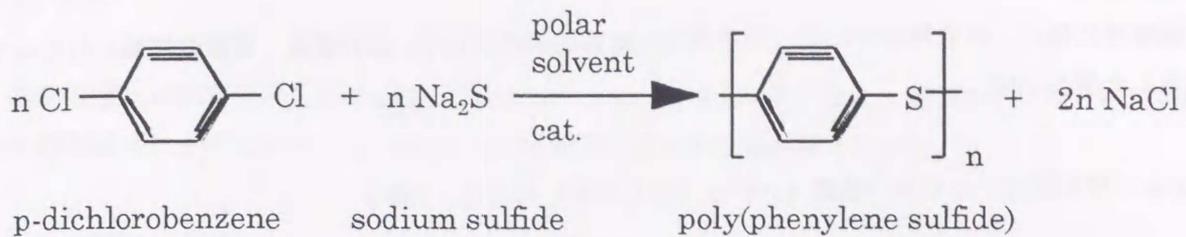


Fig.4-1 Synthesis of PPS (Phillips method)

非強化の PPS は脆く、荷重たわみ温度も低い、ガラス繊維、無機フィラーなどで強化したものは極めて優れた機械特性と耐熱性を示し、このような強化品の形で一般には使用される。PPS コンパウンドの特徴を以下に示す。

①耐熱性

連続使用温度 473.2~513.2 K、瞬間耐熱温度は 623.2 K であり、極めて耐熱性に優れている。また、773.2 K 以下での質量変化はほとんど無視できる。

②耐薬品性

フッ素樹脂に匹敵する耐薬品性を有し、473.2 K 以下で PPS を溶解する溶媒はない。ただし、濃硫酸、濃塩酸、硝酸、アミン類及びハロゲン化炭化水素などに高温で常時接触すると強度低下を生じる。

③機械特性

優れた機械特性(引張り、曲げ強度)を有し、特に高温特性に優れている。衝撃強度は室温から 473.2 K の領域ではほぼ一定の値を示し、また耐クリープ性、耐疲労性にも優れている。

④寸法安定性

成形収縮率および線膨張係数が小さく、高温下での寸法安定性に優れている。特にガラス繊維と無機フィラーで強化したものは、寸法の異方性も小さく、精密成形に好適である。

⑤難燃性

PPS 単体での限界酸素指数は 44 であり、各種コンパウンドで 44~53 である。通常の燃焼試験法 (UL-94, ASTM-D635) では無滴下、不燃である。

⑥成形性

流動性が良好であり、薄肉成形が可能である。

⑦電気特性

絶縁性に優れ、誘電特性的には、分子構造の対称性に由来して、広い温度、周波数領域にわたって安定した値を示す。

4-1-3 PPS 製造プロセスの概要 (小寺ら, 1984, 1994; 杉江ら., 1994)

PPS は比較的新しいエンプラであるが、樹脂自体の歴史は古く、実験室的にはフランスの Grenvresse(1897)がベンゼンと硫黄からフリーデルクラフツ反応により合成を行ったのが最初である。その後、Macallum(1948), Lenz(1963)が実用性のある合成法の開発を行ったが、商業生産に到らなかった。

最終的に商業生産に成功したのは Phillips 石油の Edmond と Hill(1967)が開発した方法 (フィリップス法) である。この方法は Fig.4-1 に示すようにアミド系極性溶剤中で p-ジクロロベンゼンと硫化ナトリウムを反応させて PPS を製造するものである。触媒としてはカルボン酸金属塩、スルホン酸金属塩、リン酸金属塩、水などが用いられる。製造プロセスの概略フローを Fig.4-2 に示す。

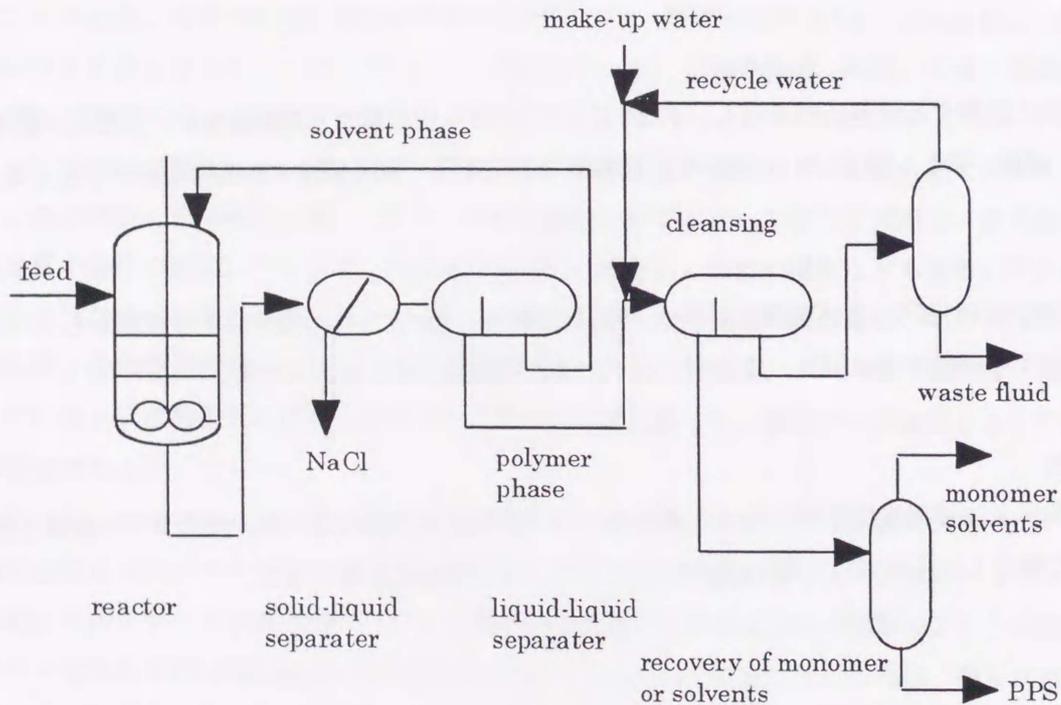


Fig.4-2 Simplified flow diagram of PPS manufacturing process.
(小寺ら, 1984, 1994; 杉江ら., 1994)

反応生成液はポリマー濃厚相、溶剤相および副生するナトリウム塩の固液液3相を形成する。ナトリウム塩を固液分離した後、ポリマー相と溶剤相を静置分離する。ポリマー相に水を加え残存ナトリウムを除去した後、脱溶剤工程で未反応モノマー、溶剤および水が取り除かれる。

4-2 実験

測定装置には前章で示したのと同じガスクロマトグラフを用いた。また、溶質試料は全て試薬特級品を精製せずにそのまま用いた。測定に用いた溶質の基本物性は付録3に示す。

4-2-1 ポリマー試料

PPSにはグレードの異なる2種類の重合品サンプル(PPS-A, PPS-B)を用いた。これらの基本物性をTable 4-1に示す。また、これらの粒径分布をレーザー回折式粒度分布測定装置で測定した結果をFig. 4-3に示す。さらに、Fig. 4-4にPPS粉体のSEM写真を示す。写真上段はPPS-A、下段はPPS-Bを示す。PPSは微粒子が凝集したような多孔質の不定形粒子であり、グレードによっても粉体の形状が異なっていることが判る。また、PPSは結晶性ポリマーであるが、完全結晶体のデータが不明なため、従来法(密度法、DSC法、X線法等)での結晶化度の測定はできなかった。また、PPS-Aの比容積をベローズ法(Sato *et al.*, 1992)で測定した。測定結果の詳細については付録2に示す。

Table 4-1 Characterization of poly(phenylene sulfide)

code	\bar{M}_w [kg/kmol]	\bar{M}_n [kg/kmol]	\bar{M}_v [kg/kmol]	T_g [K]	T_m [K]
PPS-A	37,000	3,690	32,600	361.2	558.2
PPS-B	20,600	5,160	18,300	358.2	564.2

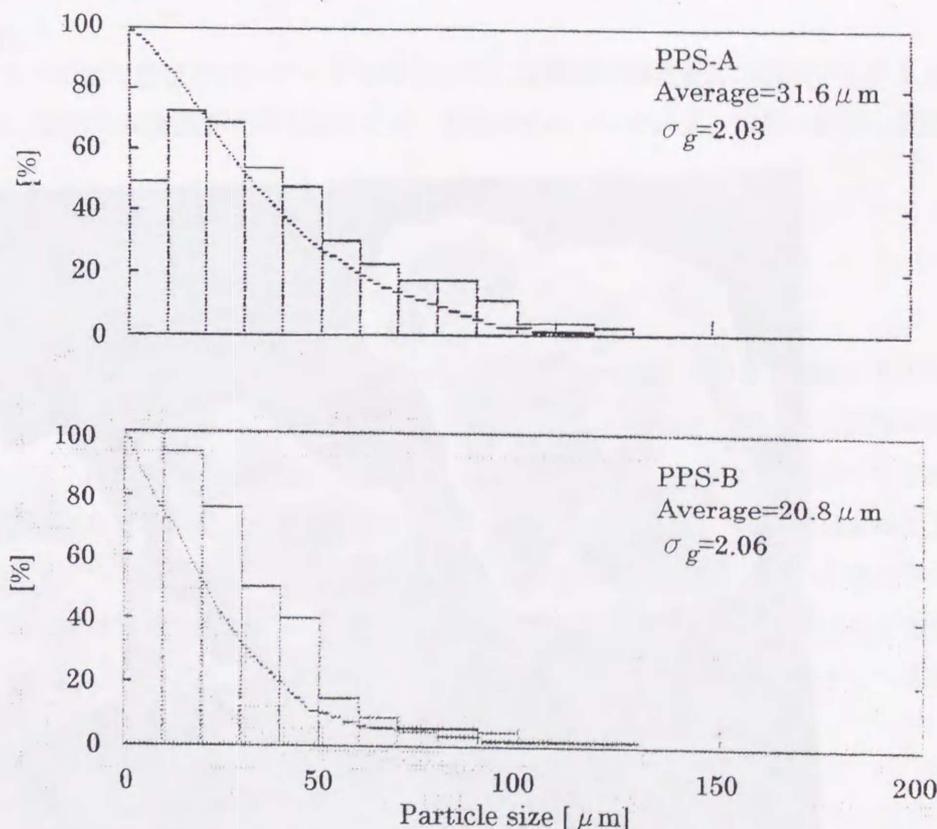
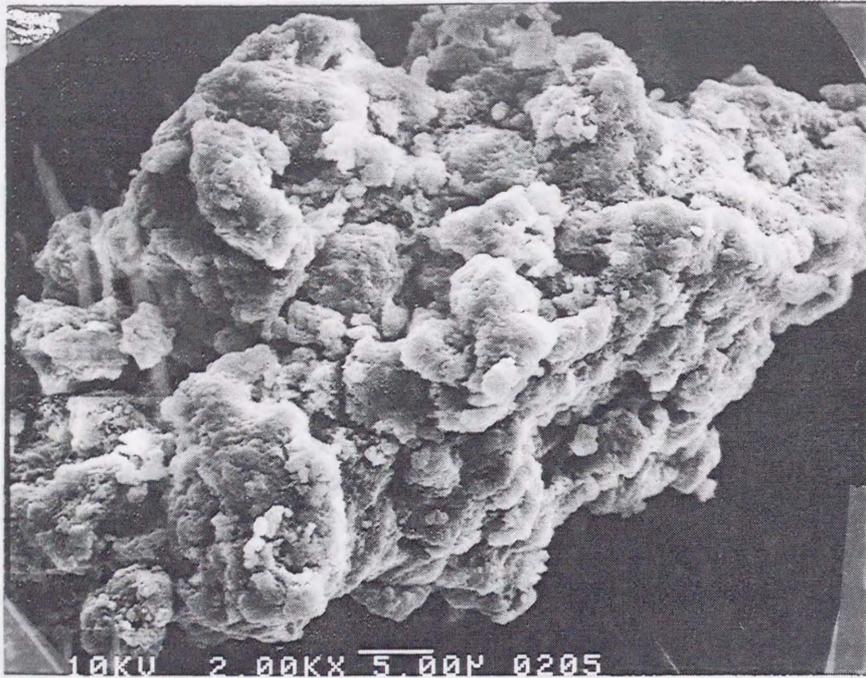
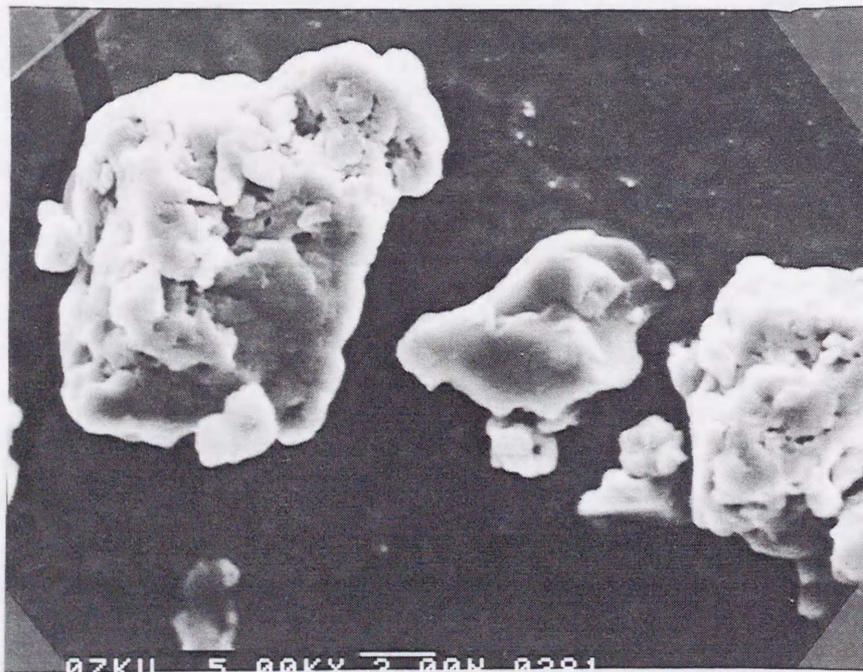


Fig. 4-3 Distribution of particle size for PPS



PPS-A, MAGN×2000



PPS-B, MAGN×2000

Fig.4-4 Scanning electron micrographs of PPS powders

4-2-2 カラムの調整

PPS は耐薬品製に優れ、473.2 K 以下で適当な溶剤がないため、ポリマー粉体とガスクロ担体とを物理的に混合し、充填剤の調整を行った。

充填剤の調整・充填法及びポリマー充填量の測定法は前章と同じである。PPS 系の測定に用いたカラムの一覧を Table 4-2 に示す。

Table 4-2 Description of gas chromatographic columns*1

column number	polymer	particle size [μm]	loading*2 [%]	total mass × 10 ³ [kg]	polymer mass × 10 ³ [kg]
1	PPS-A	30	17.73	4.161	0.738
2	PPS-A	30	20.17	4.126	0.832
3	PPS-A	30	11.94	4.313	0.515
4	PPS-A	30	18.63	4.004	0.746
5	PPS-A	30	27.36	4.482	1.226
6	PPS-A	30	8.87	4.092	0.363
7	PPS-A	30	37.24	2.668	0.994
8	PPS-B	20	17.98	4.695	0.844

*1) 3mm i.d. × 2m stainless steel tubing

*2) GC support : Chromosorb W/AW DMCS 60/80 mesh

4-3 測定条件の検討

前章で述べた如くガスクロ法で精度の高いデータを得るためには詳細な測定条件の検討が必要となる。PPS 系については、既応の測定例が存在しないため、PS/エチルベンゼン系と同様に詳細な測定条件の検討を行った。

4-3-1 ガスクロ担体への溶質の吸着の影響

ガスクロ担体への溶質の吸着の影響を見るために Chromosorb W/AW DMCS のみを充填したカラムを用いて測定を行った結果、非極性溶質、極性溶質系ともに沸点の高い物質ほど空気との保持時間の差が大きくなる傾向が見られた。この原因は、沸点が高い物質ほどガスクロ担体の細孔内で毛管凝縮を起こしやすく、ガスクロ担体に保持されやすいためだと考えられた。また、この影響は試料注入量が少ないほど、キャリアガス流量が遅いほど顕著となる。この際得られる溶質ピークの形状はブロードな非対称形となり、吸着の影響が見られる。しかし、本測定条件下では、比保持容量に与えるガスクロ担体への吸着の影響は 5%以下と小さいため、溶質の吸着の影響は無視できるものとして取り扱った。

4-3-2 試料注入量の影響

非極性溶質系の測定例を Fig.4-5、極性溶質系の測定例を Fig.4-6 にそれぞれ示す。非極性炭化水素溶質系の場合、すべての溶質系について試料注入量 $0.1 \mu\text{l}$ 以下の領域において保持時間の差は一定となり、無限希釈の条件を満足していることが確認された。一方、極性溶質系では試料注入量が極端に少ない領域において、比保持容量 (V_g) が大きくなる傾向が見られた。また、この領域ではピーク形状もブロードな非対称となり、ガスクロ担体への溶質の吸着の影響があることがわかる。 V_g に試料注入量依存性がある場合、測定誤差が大きくなることが予想されるが、試料注入量がある程度多ければ吸着の影響が無視できると考えられる (Juang, *et al.*, 1985) ので、本研究では測定条件が変わるごとに試料注入量を数種変え、 V_g が一定となる領域 ($0.1 \mu\text{l}$ 付近) の値を用いてヘンリー一定数を求めた。

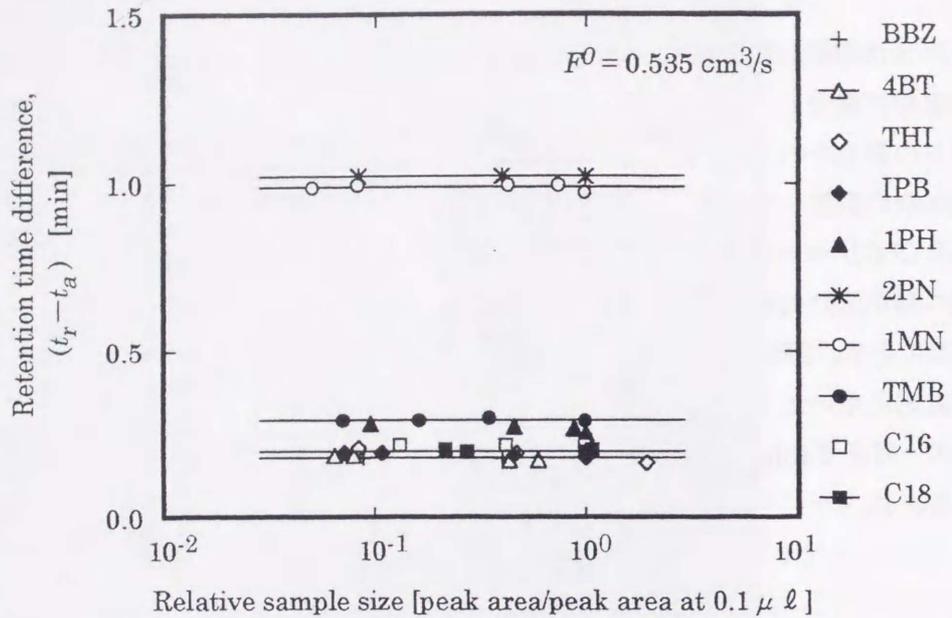


Fig.4-5 Sample size effect on retention time difference PPS/hydrocarbon solutes at 572.6 K obtained by using column 2

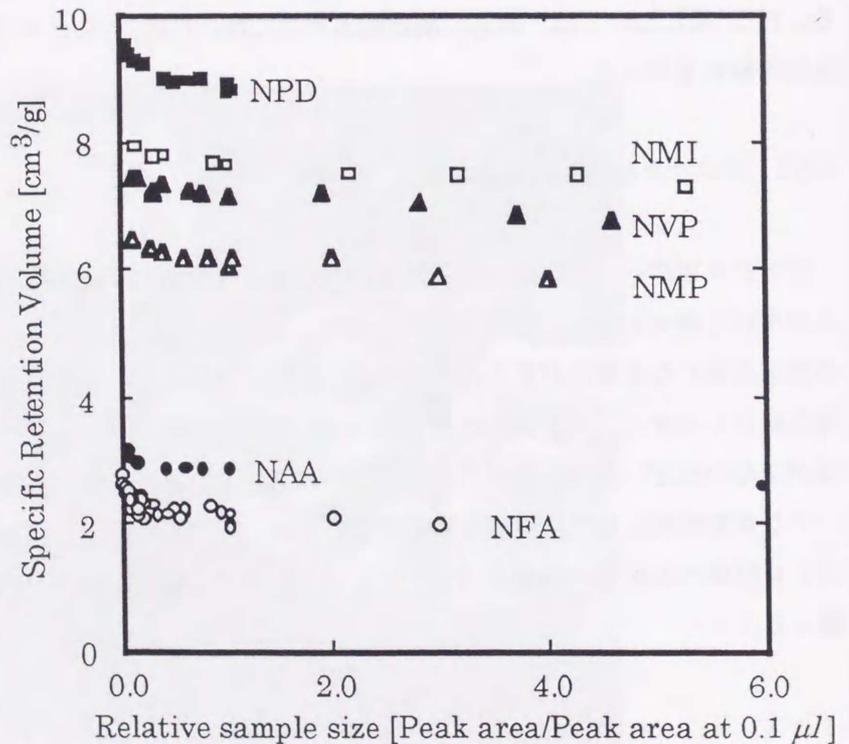


Fig.4-6 Sample size effect on retention time difference PPS/polar solutes at 573.2 K obtained by using column 4

4-3-3 キャリアガス流量の影響

比保持容量 V_g のキャリアガス流量依存性の測定例を Figs.4-7 及び 4-8 に示す。これらの図から判るように全系において V_g はキャリアガス流量に依存しなかった。この理由は、測定に用いた PPS の平均粒径が 30 μm 以下と小さく、また測定温度が PPS の融点以上と高温であるため、PPS 中の溶質の拡散が速く比較的短時間で平衡に達するためだと考えられる。Fig.4-9

には PPS-A 粉体を 573.2 K で加熱処理した後の SEM 写真を示す。(a)は 2.6 時間、(b)は 10 時間処理したものである。

Fig.4-4 上段の写真と比較すると、加熱時間が長くなるに従い、微粒子が溶融し表面が平滑な比較的大きな塊に変化していくのが判る。これらは PPS 粉体のみを加熱処理したものであるが、実際には PPS 粉体同士がくっつかないようにガスクロ担体を混ぜているため、個々の PPS 粉体の表面が平滑になる程度で大きな塊にはならず、ある程度粉体の大きさを維持しているものと考えられる。従って、本系の場合にはキャリアガス流量依存性が見られなかったものと考えられる。

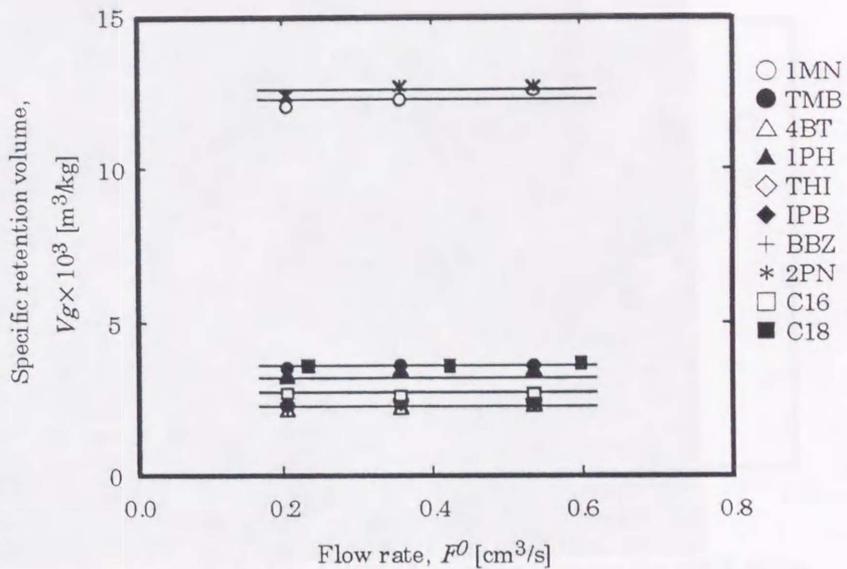


Fig.4-7 Effect of flow rate, F^0 , for hydrocarbon solutes at 572.5 K obtained by using column 2

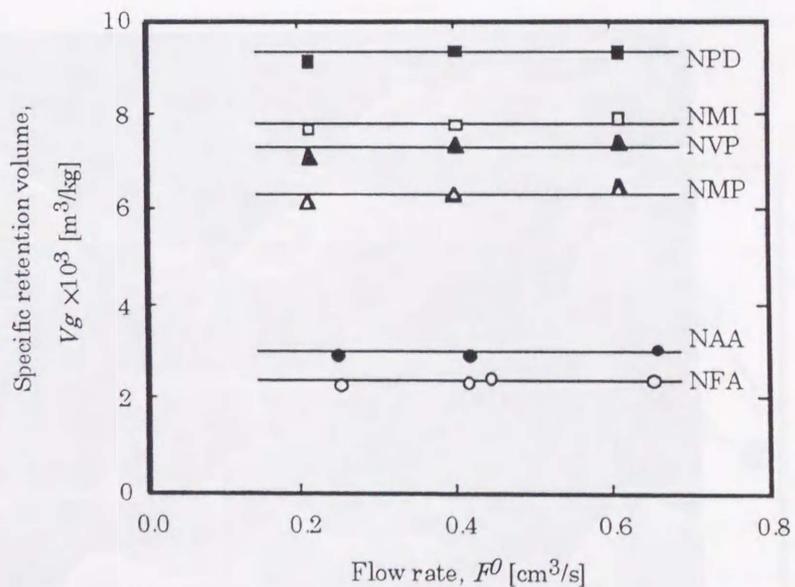
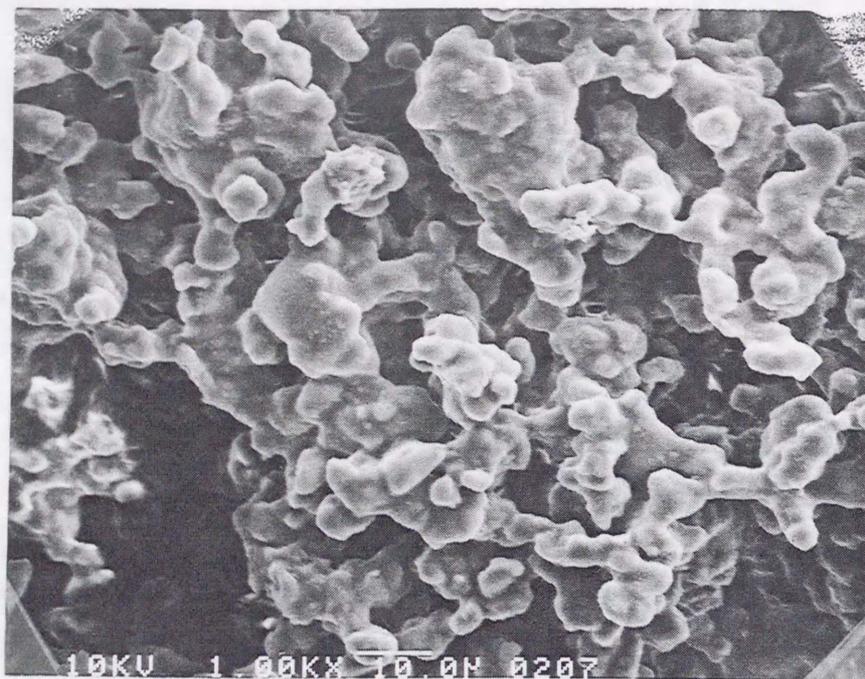
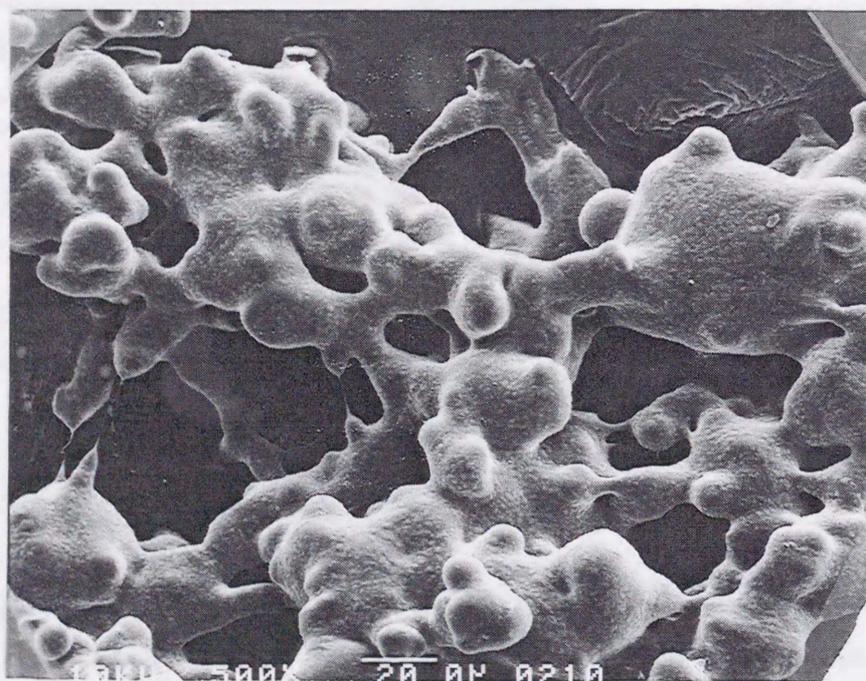


Fig.4-8 Effect of flow rate, F^0 , for polar solutes at 573.2 \pm 1.0 K obtained by using column 4



MAGN×1000



MAGN×500

Fig.4-9 Scanning electron micrographs of PPS-A powders after treatment at 573.2 K: (a) 2.6 h, (b) 10.0 h

4-3-4 ポリマー充填量の影響

カラム 1~3(充填率 12~20%)を用いてヘキサデカンの V_g に与えるポリマー充填量の影響について確認を行った結果(Fig.4-12 参照)、 V_g は4%以内で一致し、非極性溶質系の場合、ポリマー充填量の影響が小さいことが判った。一方、極性溶質系についてカラム 2~7(充填率 9~40%)を用いて測定を行った結果を Fig.4-10 に示す。図から判るように非極性溶質系に比べ、カラム間での差は大きいもののポリマー充填量との相関は見られず、極性溶質系についてもポリマー充填量の影響は小さいと考えられる。ただし、ポリマー充填量が増えるに従い、カラムの圧損が大きくなる傾向が見られた。また、溶質によってはポリマー充填量が少なくなるとガスクロ担体への吸着の影響が大きくなることが予想されたため、ポリマー充填率としては約20%を基準に測定を行った。

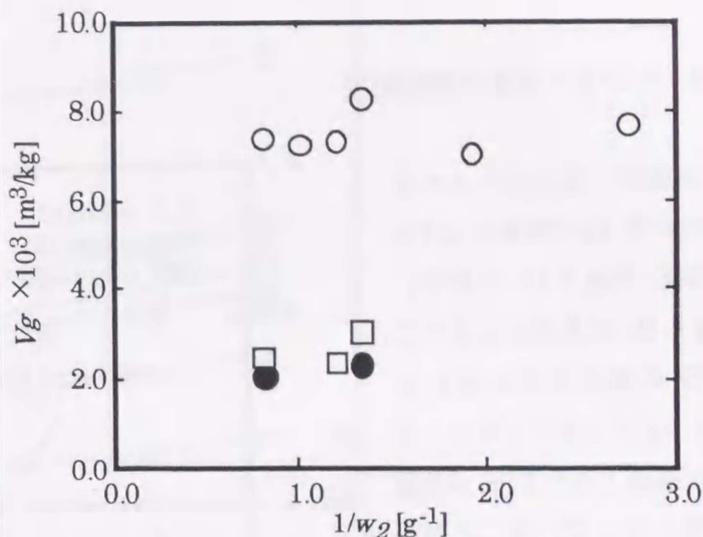


Fig.4-10 Effect of polymer content for NMI, NFA and NAA on PPS-A at 573.2 K.

4-3-5 PPSのグレードの影響

グレードの異なる PPS-B を充填したカラム 8 を用いてヘキサデカンの V_g を測定し、PPS-A の測定値 (カラム 1, 2) との比較を行った。測定結果を Fig.4-11 に示す。PPS-B の V_g は PPS-A に比べて大きく、両者の差は温度が高くなるほど大きくなる傾向が見られた。Toi と Paul (1981) はポリスチレンに対する CO_2 の溶解度の測定において $\bar{M}_n < 10,000$ で分子量の影響があることを報告している。一方、Masuoka ら(1984) はポリイソブチレンに対するベンゼンの気液平衡の測定においてポリマーの

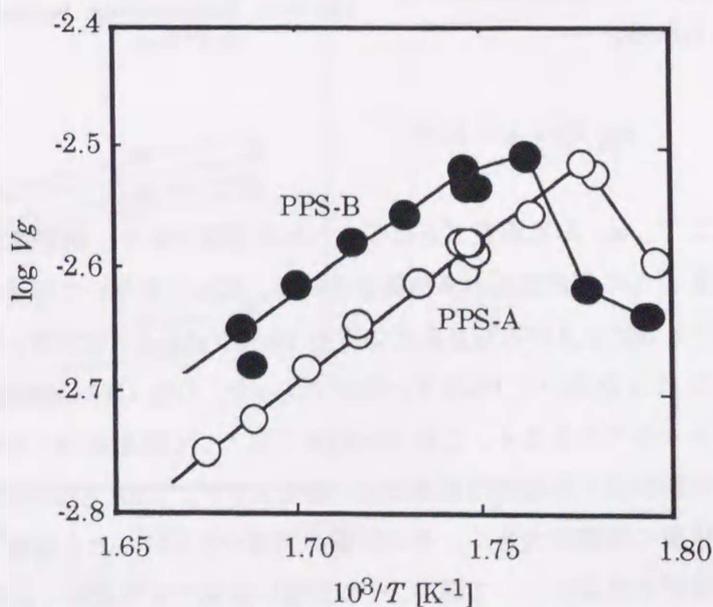


Fig.4-11 Effect of polymer grades for C16 on PPS-A and PPS-B obtained by using columns 1, 2, 3 and 8:— smoothed

分子量 50,000 以上で影響のないことを報告している。本研究で用いた PPS の分子量は比較的小さい ($\overline{M}_n < 6,000$) ことから、両者の差は分子量の差に起因するものと考えられるが、詳細については不明である。

4-4 ヘンリー定数の測定結果

本測定で得られたヘキサデカンの V_g の対数と $1/T$ の関係を Fig.4-12 に示す。Fig.4-12 に見られるように、PPS の融点以上において $\log V_g$ と $1/T$ のプロットはほぼ直線となり PPS が熔融状態となっていることが判る (Braun and Guillet, 1976)。他の溶質系についても Figs.4-13, 4-14 に示したように、PPS の融点以上では、同様に直線関係が得られた。従って、各溶質の V_g と $1/T$ の関係は次式で与えられる。

$$\log V_g = a_1 + b_1/T \quad (4-1)$$

ここで、 a_1 , b_1 は溶質ごとに与えられる定数であり、測定値から決定された値を Table 4-3 に示す。溶質ごとに測定温度が多少異なるため、式(4-1)を用いて温度の補正を行なって求めた各溶質の 563.2, 573.2, 583.2 及び 593.2 K における V_g を Table 4-3 に示す。相関誤差(AAD)は非極性溶質系の場合、C12, C14 を除いて 1%以下と良好であった。C12, C14 の誤差が大きいのは空気と溶質のピークの分離が不十分であるため、これらを別々に注入して測定を行ったためだと考えられる。一方、極性溶質系の相関誤差は非極性溶質系に比べると大きい。Tian ら(1994)は、極性溶質系の場合、ガスクロ担体への吸着の影響が大きく、その影響が無視できないことを指摘している。本研究では、ガスクロ担体への溶質の吸着について調べ、その影響が無視できる範囲で測定を行っているが、Fig.4-6 に示したように、試料注入量の少ない領域では吸着の影響が無視できなくなっており、この影響があるものと考えられる。従って、極性溶質を用いる場合、ガスクロ担体への吸着の影響について十分注意する必要がある。

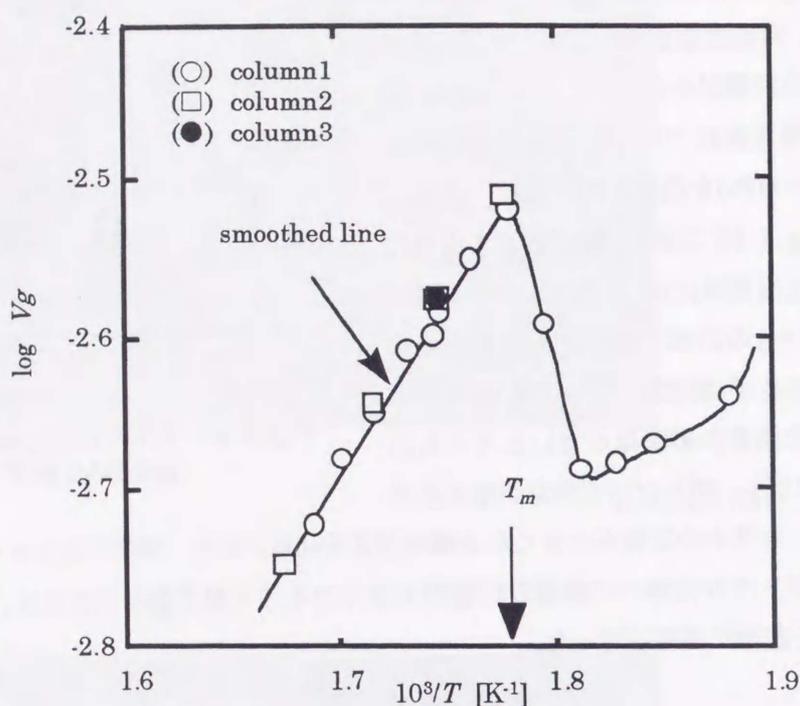


Fig.4-12 Relationship between $\log V_g$ and $1/T$ for hexadecane in PPS-A.

あることが示された。

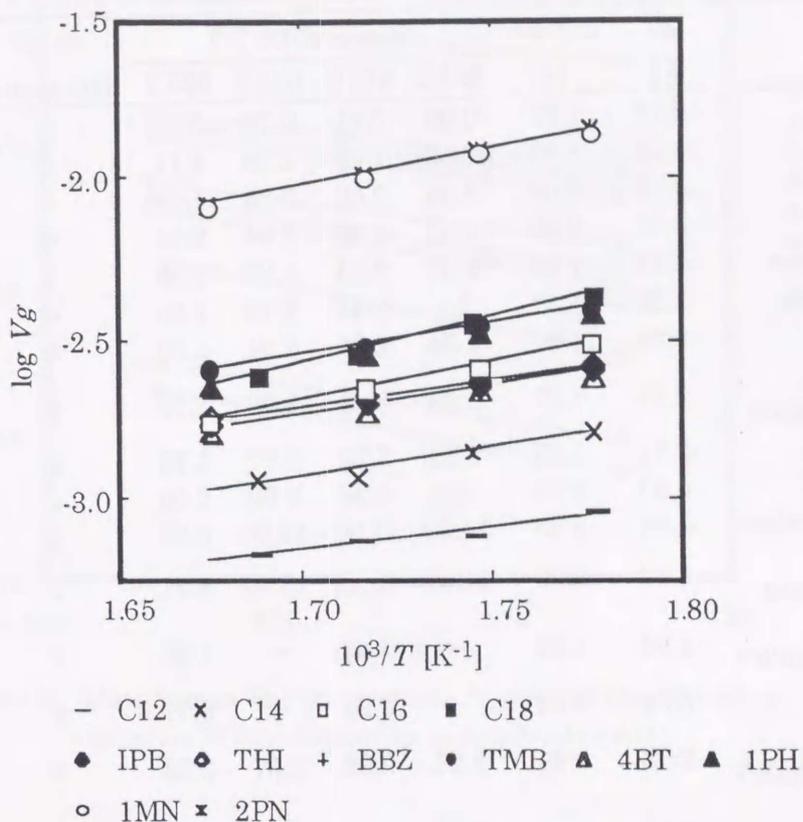


Fig.4-13 Retention diagram for nonpolar solutes on molten PPS-A

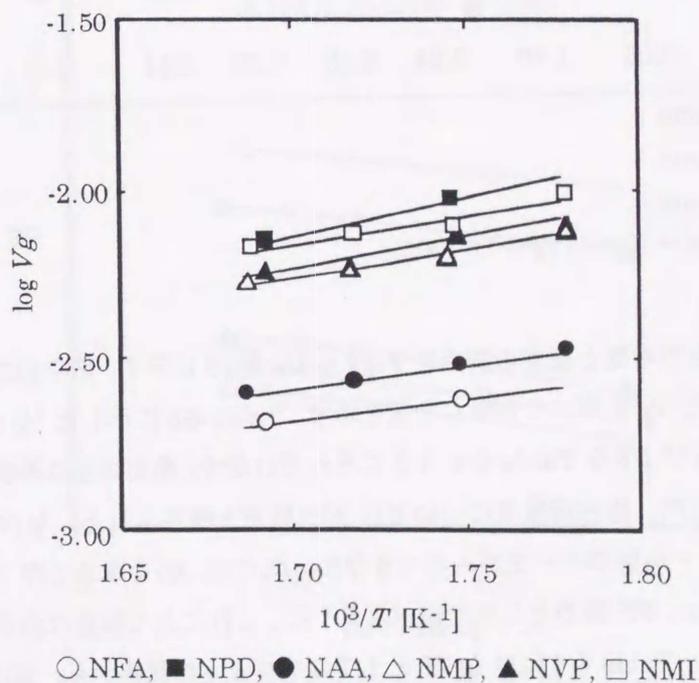


Fig.4-14 Retention diagram for polar solutes on molten PPS-A

Table 4-3 Specific retention volumes, $V_g \times 10^3$ [m³/kg], for solutes in PPS-A*¹

solute	a_1 [-]	$b_1 \times 10^3$ [-]	Temperature [K]				no. of data points	AAD* ⁴ [%]
			563.2	573.2	583.2	593.2		
dodecane* ²	-2.51	1.38	0.89	0.81	0.73	0.67	4	1.85
tetradecane* ²	-3.02	1.82	1.62	1.43	1.26	1.11	4	3.17
hexadecane	-3.65	2.33	3.09	2.62	2.23	1.91	4	0.72
octadecane	-4.33	2.80	4.35	3.56	2.94	2.44	4	0.83
i-propenylbenzene	-2.53	1.66	2.62	2.33	2.08	1.86	4	0.62
tetrahydroindene	-2.36	1.57	2.7	2.41	2.16	1.95	4	0.25
butylbenzene	-2.56	1.67	2.54	2.25	2.01	1.80	4	0.67
1.2.3.5- tetramethylbenzene	-2.72	1.87	3.98	3.48	3.06	2.70	4	0.62
4-t-butyltoluene	-2.71	1.75	2.52	2.22	1.97	1.75	4	0.58
1-phenylhexane	-3.30	2.19	3.93	3.36	2.89	2.50	4	0.73
1-methylnaphthalene	-2.86	2.26	14.09	11.99	10.26	8.83	4	0.21
2-i- propylnaphthalene	-3.08	2.39	14.61	12.32	10.45	8.91	4	0.44
N,N- dimethylformamide* ³	-1.93	1.32	—	2.34	—	1.96	2	—
N-pyrrolidone* ³	-3.04	2.30	—	9.24	—	6.77	2	—
N,N- dimethylacetoamide* ³	-2.08	1.46	3.28	2.96	2.67	2.43	4	0.47
N-methyl-2- pyrrolidone* ³	-2.29	1.78	7.45	6.56	5.81	5.16	5	1.48
N-vinyl-N- pyrrolidone* ³	-2.50	1.93	—	7.21	—	5.55	2	—
1.3-dimethyl-2- imidazolidone* ³	-2.05	1.70	9.24	8.19	7.28	6.51	4	2.83

*1) obtained using column 2

*2) obtained using column 3

*3) obtained using column 4

*4) $AAD [\%] = (\sum |V_g^{exp.} - V_g^{cal.}| / V_g^{exp.}) \times 100/N$

得られた V_g から求めた H_1 の対数と温度の関係を Figs. 4-15, 4-16 に示す。図中のプロットは測定値、実線は Table 4-3 に示した V_g を用いて計算した値を示す。Table 4-3 に示した V_g から式(3-20)、(3-22)を用いて計算した H_1 及び Kp を Table 4-4, 4-5 にそれぞれ示す。測定誤差は再現性などから非極性溶質系については 10%以内、極性溶質系については 20%程度と推定される。なお、PPS に対する窒素の質量分率基準ヘンリー定数のデータが入手できなかったため、 H_1 を求める際の窒素の溶解度の補正は行っていない。しかし、PS 系のところで述べたように、これによる誤差は測定誤差に比べると小さいと考えられる。また、Table 4-4 には $\ln H_1$ と $1/T$ のプロットの傾きから、式(3-41)を用いて求めたポリマー中への溶質の溶解熱, E_s , も併せて示した。

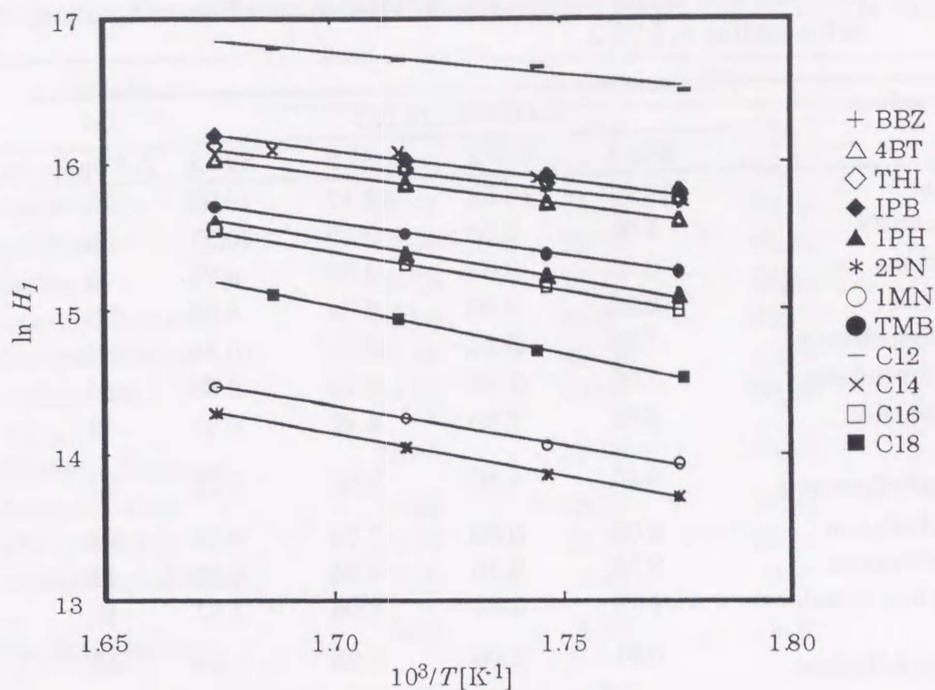


Fig.4-15 Mass-fraction Henry's constants, H_1 [Pa], for nonpolar solutes in molten PPS-A: obtained by using columns 2 and 3

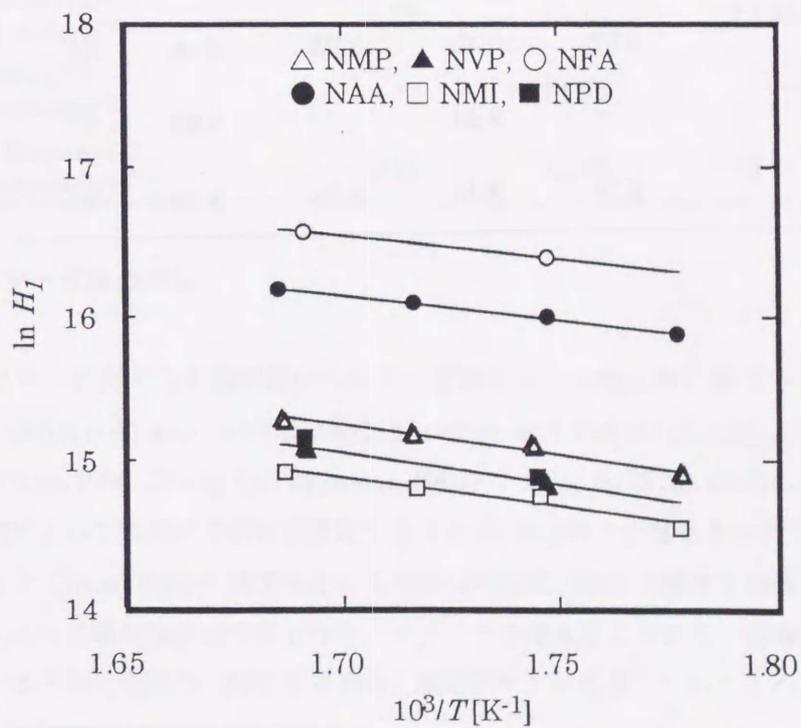


Fig.4-16 Mass-fraction Henry's constants, H_1 [Pa], for polar solutes in molten PPS-A: obtained by using column 4

Table 4-4 Mass fraction Henry's constants, H_1^* [MPa], and Heat of Solution, E_s for solutes in PPS-A

solute	Temperature [K]				E_s [kJ/mol]
	563.2	573.2	583.2	593.2	
dodecane* ²	14.97	16.52	18.17	19.93	-26
tetradecane* ²	7.05	8.03	9.10	10.27	-35
hexadecane	3.25	3.83	4.50	5.26	-45
octadecane	2.05	2.50	3.04	3.66	-54
i-propenylbenzene	7.33	8.25	9.25	10.34	-32
tetrahydroindene	7.00	7.83	8.73	9.69	-30
butylbenzene	6.66	7.50	8.42	9.41	-32
1.2.3.5-tetramethylbenzene	4.25	4.86	5.53	6.26	-36
4-t-butyltoluene	6.08	6.89	7.78	8.74	-34
1-phenylhexane	3.56	4.16	4.84	5.60	-42
1-methylnaphthalene	1.13	1.33	1.56	1.81	-43
2-i-propylnaphthalene	0.91	1.08	1.28	1.50	-46
N.N-dimethylformamide* ³	—	13.28	—	15.88	-25
N-pyrrolidone* ³	—	2.89	—	3.94	-44
N.N-dimethylacetoamide* ³	7.94	8.81	9.74	10.74	-28
N-methyl-2-pyrrolidone* ³	3.07	3.49	3.95	4.44	-34
N-vinyl-N-pyrrolidone* ³	—	2.84	—	3.68	-37
1.3-dimethyl-2-imidazolidone* ³	2.15	2.43	2.73	3.06	-32

Table 4-5 Henry's law constants, Kp [(Kg · MPa)/m³(STP)], defined in eq.(3-21)

solute	Temperature [K]			
	563.2	573.2	583.2	593.2
dodecane* ²	113.76	125.56	138.11	151.42
tetradecane* ²	62.42	71.06	80.55	90.91
hexadecane	32.79	38.73	45.48	53.12
octadecane	23.28	28.43	34.48	41.54
i-propenylbenzene	38.65	43.51	48.79	54.50
tetrahydroindene	37.54	42.00	46.81	51.98
butylbenzene	39.88	44.93	50.40	56.33
1.2.3.5-tetramethylbenzene	25.45	29.08	33.08	37.47
4-t-butyltoluene	40.22	45.58	51.43	57.80
1-phenylhexane	25.77	30.13	35.04	40.55
1-methylnaphthalene	7.19	8.45	9.87	11.47
2-i-propylnaphthalene	6.93	8.22	9.70	11.37
N,N-dimethylformamide* ³	—	43.31	—	51.77
N-pyrrolidone* ³	—	10.96	—	14.96
N,N-dimethylacetoamide* ³	30.86	34.25	37.87	41.74
N-methyl-2-pyrrolidone* ³	13.59	15.43	17.45	19.65
N-vinyl-N-pyrrolidone* ³	—	14.06	—	18.25
1.3-dimethyl-2-imidazolidone* ³	10.96	12.38	13.91	15.57

4-5 ヘンリー定数の相関

溶融ポリマーに対する各種溶質のヘンリー定数を対応状態原理に基づいて相関する方法が種々提案されている(Durrill and Griskey,1969: Maloney and Prausnitz,1969: Stiel and Harnish,1976: Chiu and Chen,1996: Zhong and Masuoka,1997)。Stielら(1976, 1985)の $(T_0/T)^2$ を用いる方法は、ポリマー種によって相関式の切片が固定できるため、精度的には落ちるが汎用性があると考えられる。一方、ChiuとChen(1996)の T_0/T を用いる方法は相関式の切片と傾きを溶質の偏心係数の関数として表すことによって精度は向上するもののパラメータが増えることから、溶解度データの多い系の相関に適していると考えられる。PPS系の場合、測定データが不足しているため、より汎用性のあるStielら(1976, 1985)の相関式の適用を試みた。

本研究で得られた溶融 PPS に対する非極性溶質および極性溶質の溶解度 $(1/Kp)$ と $(T_0/T)^2$ の関係を Fig. 4-17, 4-18 にそれぞれ示す。すべての溶質について $\ln(1/Kp)$ と $(T_0/T)^2$ の関係は直線となり、ポリ

スチレン(Stiel and Harnish,1976)、低密度ポリエチレン、ポリイソブチレン(Stiel *et al.*, 1985)およびポリプロピレン、ポリジメチルシロキサン(Zhong and Masuoka,1997)と同様の結果が得られた。

Stiel ら(1985)はこの直線の切片が非極性溶質系の場合、ポリマー種ごとに決まる定数で溶質の種類によらないことを報告している。同様に切片を固定して相関を行った結果、溶融 PPS に対する非極性溶質のヘンリー定数は次式で表される。

$$\ln(1/K_p) = -7.52 + b_2(T_c/T)^2$$

(4-2)

ここで、切片は各非極性溶質系の平均値($1/K_p = 5.41 \times 10^{-4}$)を用いた。また、傾き(b_2)は溶質ごとに異なる値を示す。式(4-2)による計算結果を Fig.4-17 中に実線で示した。また、各溶質の傾きおよび測定値との平均誤差を Table 4-6 に示す。非極性溶質系の場合、測定値と計算値の平均相対誤差は約 2% でよく一致した。また、式(4-2)を極性溶質系に適用した結果についても Table 4-6 に示した。測定値と計算値の平均相対誤差は 4% 以内で比較的よく一致しているが、非極性溶質系に比べると相関精度が悪い。これは、切片を非極性系の平均値に固定しているためだと考えられる。極性溶質系の切片は非極性溶質系に比べると全体的に大きい値を示

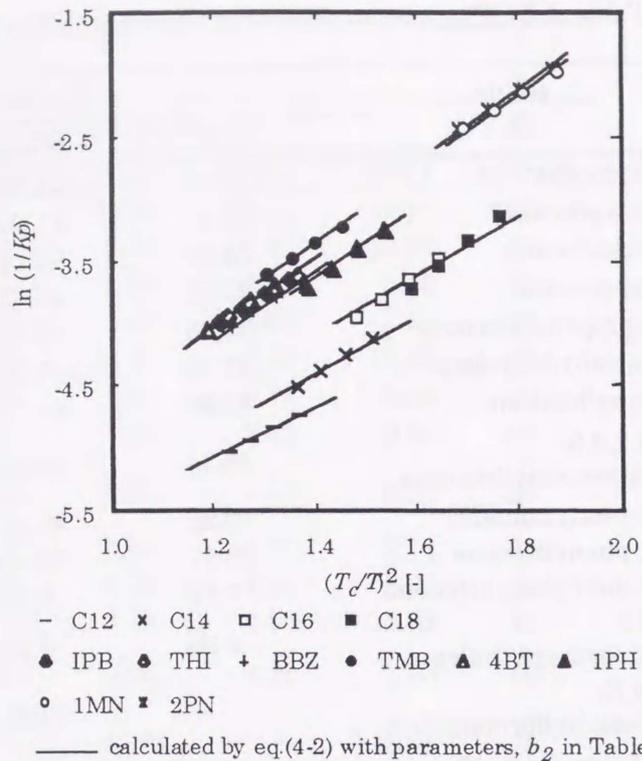


Fig.4-17 $1/K_p$ versus $(T_c/T)^2$ for nonpolar hydrocarbon vapors in molten PPS-A

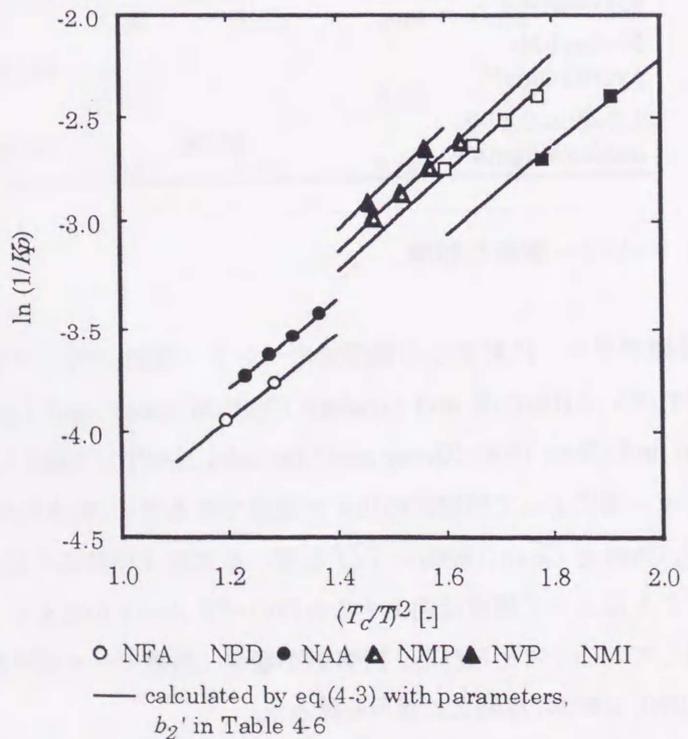


Fig.4-18 $1/K_p$ versus $(T_c/T)^2$ for polar solutes in molten PPS-A

していることから、切片をこれらの平均値に固定することによって次式が得られた。

$$\ln(1/Kp) = -6.47 + b_2'(T/T)^2 \quad (4-3)$$

式(4-3)による計算結果を Fig.4-18 中に実線で示した。また、傾き(b_2')及び測定値との平均誤差を Table 4-6 に示す。測定値と計算値は平均相対誤差 1%以内でよく一致した。

Table 4-6 Calculated results of $1/Kp$ for molten PPS

solute	Temp. range [K]	no. of data point [-]	b_2 of eq.(4-2)	b_2' of eq.(4-3)	AAD*1 [%]	
					eq.(4-2)	eq.(4-3)
dodecane*2	563.2-593.2	4	2.04		0.38	
tetradecane*2	563.2-593.2	4	2.22		1.47	
hexadecane	563.2-593.2	4	2.43		2.98	
octadecane	563.2-593.2	4	2.44		5.19	
i-propenylbenzene	563.2-593.2	4	2.88		1.32	
tetrahydroindene	563.2-593.2	4	2.88		2.06	
butylbenzene	563.2-593.2	4	2.80		1.16	
1.2.3.5-tetramethylbenzene	563.2-593.2	4	2.96		1.25	
4-t-butyltoluene	563.2-593.2	4	2.88		2.51	
1-phenylhexane	563.2-593.2	4	2.77		1.12	
1-methylnaphthalene	563.2-593.2	4	2.98		2.80	
2-i-propylnaphthalene	563.2-593.2	4	3.01		1.97	
over all (nonpolar)					2.02	
solute	Temp. range [K]	no. of data point [-]	b_2 of eq.(4-2)	b_2' of eq.(4-3)	AAD*1 [%]	
					eq.(4-2)	eq.(4-3)
N,N-dimethylformamide*3	573.2-593.2	2	2.94	2.11	3.49	0.06
N-pyrrolidone*3	573.2-593.2	2	2.69	2.13	1.44	2.11
N,N-dimethylacetoamide*3	563.2-593.2	4	3.04	2.23	3.56	0.12
N-methyl-2-pyrrolidone*3	563.2-593.2	4	3.06	2.38	4.07	0.43
N-vinyl-N-pyrrolidone*3	573.2-593.2	2	3.14	2.45	3.12	0.37
1.3-dimethyl-2-imidazolidone*3	563.2-593.2	4	2.94	2.31	5.42	1.79
over all (polar)					3.79	0.80

*1) $AAD [\%] = (\sum |V_g^{exp.} - V_g^{cal.}| / V_g^{exp.}) \times 100 / N$

Stiel ら(1985)は、式(4-2)中の各溶質系の傾きは分子の大きさや形状の特性を表す偏心係数と一次の関係にあることを報告している。Fig.4-19 に、非極性溶質系で得られた傾き(b_2)と溶質の偏心係数(ω)

の関係を示す。また、Fig.4-20には極性溶質系の傾き(b_2)と偏心係数との関係を示す。PPS系の場合、Fig.4-18から判るように式(4-2)の傾きと偏心係数の関係はポリジメチルシロキサン系(Zhong *et al.*, 1997)と同様に芳香族系の溶質と脂肪族系の溶質では異なった挙動を示すことが判る。この理由はPPSがベンゼン骨格を有するため、似た構造を有する芳香族に対する親和性が脂肪族よりも大きいためだと考えられる。そこで、芳香族系と脂肪族系に分けて相関を行い、以下の2つの相関式を得た。

芳香族：

$$\ln(1/Kp) = -7.52 + 2.89(T/T)^2 \quad (4-4)$$

脂肪族：

$$\ln(1/Kp) = -7.52 + (1.23 + 1.57\omega)(T/T)^2 \quad (4-5)$$

芳香族溶質系の傾きはポリスチレン系(Stiel and Hanish, 1976)と同様に溶質種に関わりなく、ほぼ一定の値を示した。一方、脂肪族溶質系についてはポリイソブチレン、ポリエチレン系(Stiel *et al.*, 1985)と同様に偏心係数に対し一次の関係が得られた。Table 4-7 及び 4-8 に 8 種の芳香族及び 4 種の脂肪族系溶質のヘンリー一定数の測定値と計算値との比較をそれぞれ示す。芳香族系の平均相対誤差は 9.8 % であり、脂肪族系は 9.0 % である。芳香族系で誤差が大きいのは 1PH, 2PN 及び 1MN であるが、1PH は芳香環の側鎖に長いアルキル鎖(C₆)がついているため、この影響が大きいものと考えられる。また、2PN 及

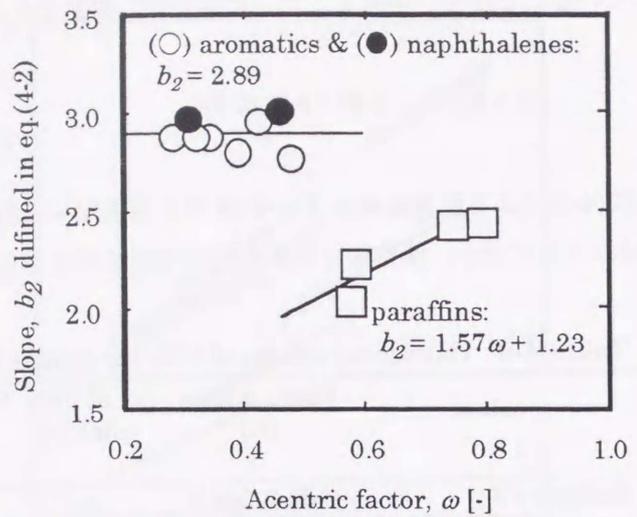


Fig.4-19 Slope of eq.(4-2) versus acentric factor

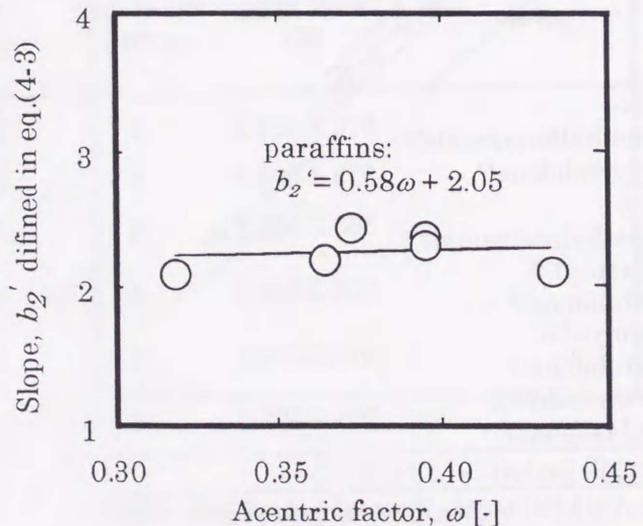


Fig.4-20 Slope of eq.(4-3) versus acentric factor

び IMN はナフタレン環を有する物質であるため、単一芳香環を有する物質とは挙動が異なるものと考えられる。本研究で用いた芳香族系溶質は長いアルキル鎖あるいは側鎖を多く有する物質あるいは多環芳香族化合物が含まれており、芳香環とアルキル鎖の影響が混在しているため、式(4-2)の傾きと偏心係数の間に明確な相関関係が得られなかったものと考えられる。また、脂肪族溶質系の相関誤差が大きい原因として、切片を芳香族系及び脂肪族溶質系の平均値に固定し

ているためだと思われる。芳香族と脂肪族溶質では PPS に対する親和性が異なるため、切片も異なることが考えられる(Zhong *et al.*, 1997)。

アミド系極性溶質系についても同様の相関を行い、次式を得た。

$$\ln(1/Kp) = -6.47 + (2.05 + 0.58\omega)(T_b/T)^2 \quad (4-6)$$

Table 4-9 に 6 種類のアミド系極性溶質のヘンリー定数の測定値と式(4-6)による計算値との比較を示す。測定値と計算値の平均相対誤差は約 15% と非極性溶質系に比べると大きい。NPD は分子量が小さいわりに T_b , T_c 及び ω が大きいことから、かなり極性が強いことが予想される。このため、他の物質に比べ誤差が大きいと考えられる。Stielら(1985)は極性溶質系のヘンリー定数を正確に相関するためには極性の効果を表す 3 つめのパラメータの導入の必要性を指摘しており、これは本系についても

Table 4-7 Calculated results of $1/Kp$ for PPS (aromatic hydrocabons)

solute	Temp. range [K]	no. of data point	AAD [%] eq.(4-4)
i-propenylbenzene	563.2-593.2	4	1.45
tetrahydroindene	563.2-593.2	4	2.40
buthylbenzene	563.2-593.2	4	12.32
1,2,3,5-tetramethylbenzene	563.2-593.2	4	9.30
4-t-buthyltoluene	563.2-593.2	4	0.94
1-phenylhexane	563.2-593.2	4	19.11
1-methylnaphthalene	563.2-593.2	4	14.18
2-i-propylnaphthalene	563.2-593.2	4	18.41
over all			9.76

Table 4-8 Calculated results of $1/Kp$ for PPS (paraffins)

solute	Temp. range [K]	no. of data point	AAD [%] eq.(4-5)
dodecane	563.2-593.2	4	13.25
tetradecane	563.2-593.2	4	10.87
hexadecane	563.2-593.2	4	4.63
octadecane	563.2-593.2	4	7.08
over all			8.96

Table 4-9 Calculated results of $1/Kp$ for PPS (polar solutes)

solute	Temp. range [K]	no. of data point	AAD [%] eq.(4-6)
N,N-dimethylformamide	573.2-593.2	2	17.20
N-pyrrolidone	573.2-593.2	2	38.66
N,N-dimethylacetoamide	563.2-593.2	4	4.63
N-methyl-2-pyrrolidone	563.2-593.2	4	14.40
N-vinyl-N-pyrrolidone	573.2-593.2	2	24.33
1,3-dimethyl-2-imidazolidone	563.2-593.2	4	5.82
over all			14.43

同様である。また、NVPの相関誤差が大きい理由は臨界温度及び偏心率の値が入手できず、推算値を用いているためだと考えられる。

式(4-2)はポリマー種によって切片が決まるため、溶質種に関わらず測定値が一点あれば精度良くヘンリー定数の温度依存性を求めることが可能となる。ただし、極性溶質については異なる切片を有する可能性があるため注意しなければならない。また、式(4-4)~(4-6)は溶質の臨界温度と偏心率のみからヘンリー定数を求めることができるため、溶解度の概算値のみが必要な場合の推算式として使用できる。ただし、この場合も極性溶質系では誤差が大きくなることを認識すべきである。

4-6 ポリマー中への溶質の溶解熱

Fig.4-21にTable 4-4に示した溶質の溶解熱の絶対値と溶質の分子量の関係を示す。溶解熱の絶対値は同族の溶質(脂肪族、芳香族、ナフタレン族)については分子量が大きくなるに従い大きくなる。アミド系極性溶質類についても同様の傾向が見られるものの、物質によっては異なった傾向を示すものもあり、分子量だけでは整理できないことが分かる。また、溶解熱は同程度の分子量の溶質に対して、アミド系極性溶質>芳香族=ナフタレン族>脂肪族の順に小さくなることが判る。

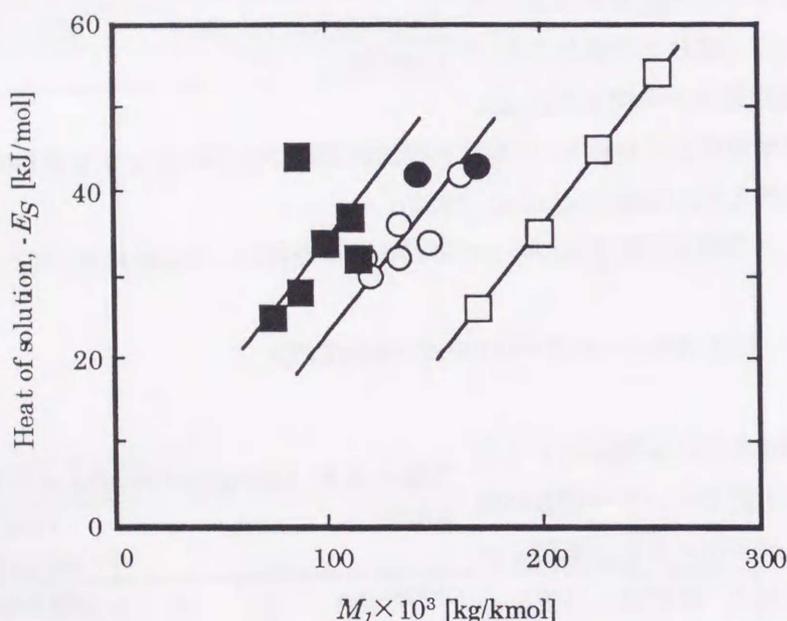


Fig.4-21 Relationship between $-ES$ and M_1 for solutes in PPS-A: (□) paraffins, (○) aromatic components, (●) naphthalenes, (■) polar solute, smoothed line.

Fig4-22に溶解熱の絶対値と Clausius-Clapeyron の式を用いて計算した 573.2 K における純物質の蒸発エンタルピーの関係を示す。脂肪族炭化水素溶質の溶解熱は蒸発エンタルピーの小さい物質ほど蒸発エンタルピーより小さくなる傾向が見られる。また、芳香族炭化水素溶質の溶解熱は純物質の蒸発エンタルピーに比べ約 10%程度大きい。ナフタレン族及びアミド系極性溶質系の溶解熱は純物質の蒸発エンタルピーとほぼ一致するものの、極性溶質系では物質によって異なる挙動を示し、極性の影響が大きいことが考えられる。

溶質の溶解度をヘンリー定数(Kp)で表すと、溶質の溶解熱(ES)と Kp の関係は次式で与えられる (Stiel *et al.*, 1985)。

$$d \ln K_p / dT = -E_s / RT^2$$

(4-7)

ここで、 R は気体定数(=8.314 kJ/(kmol·K))を表す。PPS 中の各溶質の溶解熱は式(4-2)および(4-7)より次式で与えられる。

$$-E_s = 2b_2R(T_c^2/T)$$

(4-8)

ここで、 b_2 は式(4-4)~(4-6)の傾きを示す。

Fig. 4-23 に質量分率基準ヘンリ一定数の温度依存性から求めた溶解熱と式(4-8)から求めた溶解熱の比較を示す。両者の値は脂肪族系炭化水素を除いて比較的良く一致しており、式(4-4)~(4-6)を用いることによって溶解熱の推算も可能であることが示された。脂肪族炭化水素系の差が大きいのは、式(4-5)の切片を芳香族系と脂肪族系で得られた切片の平均値に固定しているため、傾きの誤差が大きくなったためだと考えられる。このことから芳香族系溶質と脂肪族系溶質では異なった切片を有することが示された。

4-7 本章の総括

ガスクロマトグラフ法によりポリフェニレンスルファイド(PPS)に対する 12 種類の非極性溶質お

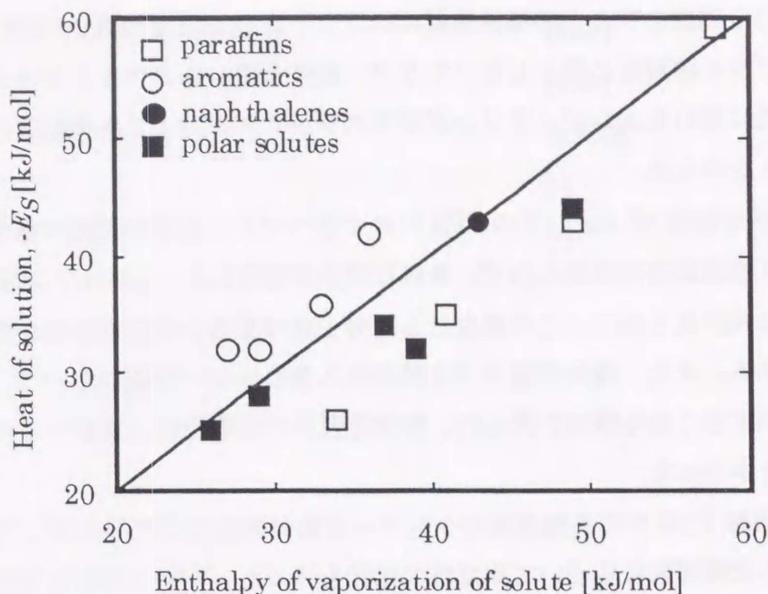


Fig. 4-22 Comparison of heat of solution and enthalpy of vaporization of pure solute calculated with Clausius-Clapeyron eq. at 573.2 K

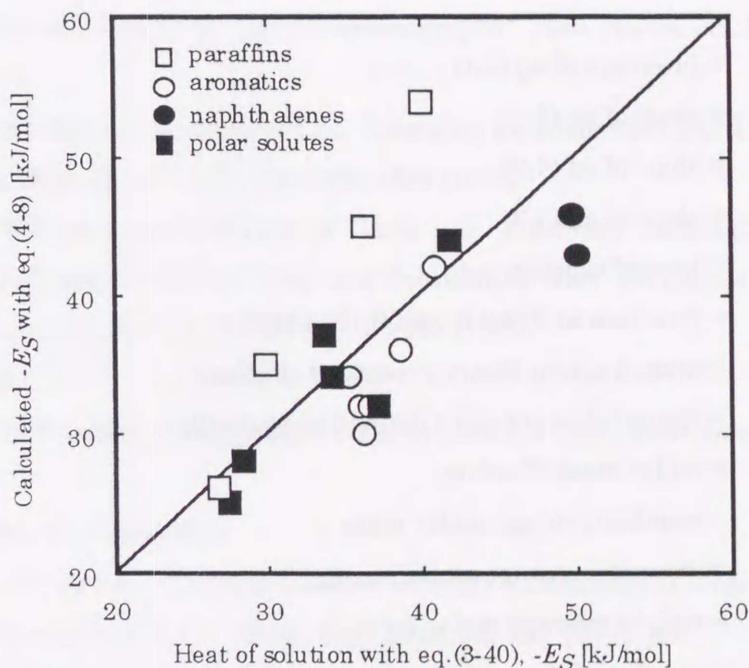


Fig. 4-23 Comparison of heat of solution with eq.(3-40) and eq.(4-8)

よび6種類のアミド系極性溶質のヘンリー一定数を温度 563.2~593.2 K の範囲で測定した。ポリマーサンプルの溶解を必要としないポリマー粉体を用いるガスクロマトグラフ法を用いることによって耐薬品性に優れたエンジニアリングプラスチックに対する各種溶質のヘンリー一定数の測定が可能であることを示した。

平均粒径 30 μm 以下の PPS に対するヘンリー一定数の測定の場合、融点以上の測定温度でキャリアガス流量依存性は見られず、良好な結果が得られた。しかし、本系ではグレードによってヘンリー一定数に差が見られた。この理由として分子量の影響が考えられるが詳細は不明であり、今後の検討課題である。また、極性溶質系では試料注入量の少ない領域において、ガスクロ担体への溶質の吸着の影響が大きくなる傾向が見られ、極性溶質系の測定を行う場合、この点により注意をはらう必要があることが判った。

熔融 PPS 中の各種溶質のヘンリー一定数の対数は $(T/T)^2$ に対して一次の関係にあることを示した。対応状態原理に基づいて測定値の相関を行った。非極性溶質と極性溶質ごとに切片を固定し相関を行ったところ、ほぼ良好な結果が得られた。これらの相関式をより確実性のあるものにするためには、今後より多くの溶質系での測定データの蓄積が必要となる。

Nomenclature

a_1	= intercept of eq.(4-1)	[-]
b_1	= slope of eq.(4-1)	[-]
b_2	= slope of eq.(4-2)	[-]
b_2'	= slope of eq.(4-3)	[-]
E_S	= heat of solution	[J/mol]
F^v	= flow rate at 273.2 K and 0.1013 MPa	[m ³ (STP)/s]
H_1	= mass fraction Henry's constant of solute	[MPa]
K_p	= Henry's law constant defined in eq.(3-22)	[(kg · MPa)/m ³ (STP)]
M_1	= molar mass of solute	[kg/kmol]
\overline{M}_n	= number-average molar mass	[kg/kmol]
\overline{M}_v	= viscosity-average molar mass	[kg/kmol]
\overline{M}_w	= weight-average molar mass	[kg/kmol]
N	= number of data points	[-]
R	= gas constant, 8.314	[kJ/(kmol · K)]
T	= temperature	[K]
T_c	= critical temperature	[K]
T_g	= glass transition temperature of polymer	[K]
T_m	= melting point of polymer	[K]

t_a	= retention time of air	[min]
t_r	= retention time of solute	[min]
V_g	= specific retention volume	[m ³ /kg]
σ_g	= standard deviation	[-]
ω	= acentric factor	[-]

<superscripts>

cal.	= calculated value
exp.	= experimental value

<subscripts>

i	= component i
p	= pressure

Literature Cited

- Braun, J. -M. and J. E. Guillet;"Study of Polymers by Gas Chromatography", *Adv. Polym. Sci.*,21, 107-145 (1976)
- Chiu, R. M. H. and B. D. Chen;"Correlation of the Henrys Law Constants for Nonpolar Liquids in Molten Polyisobutylene", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35, 4386-4388 (1996)
- Durrill, P. L. and R. G. Griskey;"Diffusion and Solution of Gases into Thermally Softened or Molten Polymers: Part 2. Relation of Diffusivities and Solubilities with Temperature, Pressure and Structural Characteristics" *AIChE J.*, 15, 106-110 (1969)
- エンプラ 93, 化学工業日報社 (1993)
- Fried, J. R.; *Polymer Science and Technology*, Prentice Hall PTR, Englewood Cliffs, New Jersey, USA, p. 348-349 (1995)
- Grenveresse, P; *Bull. Soc. Chem. Fr.*, 17, 599 (1897)
- Juang, M., G. K. Morgan and D. W. Arnold ;"Infinite-Dilution Activity Coefficient of Organic Solutions in Fluorene and Dibenzofurane," *J. Chem. Eng. Data*, 34, 161-165 (1985)
- 小寺、川端、長谷川、杉江、古畑; 特公平 5-42458 (1993)
- 小寺、杉江、古畑、川端、長谷川; 特公平 6-13609 (1994)
- Lenz, R. W. and W. K. Carrington,"Phenylene Sulfide Polymers. I . Mechanism of the Macallum Polymerization", *J. Polym. Sci.*, 41, 333-358 (1959)
- Macallum, A. D.; *J. Org. Chem.*, 13, 154 (1948)
- 牧、小林; エンジニアリングプラスチック, 産業図書, p.113-120 (1983)

- Maloney, D. P. and J. M. Prausnitz; "Solubilities of Ethylene and Other Organic Solutes in Liquid Low-Density Polyethylene in the Range 124-300°C", *AIChE J.*, **22**, 74-81 (1976)
- Masuoka, H., N. Murashige and M. Yorizane; "Measurement of Solubility of Organic Solvents in Polyisobutylene using the Piezoelectric-Quartz Sorption Method", *Fluid Phase Equilibria*, **18**, 155-169 (1984)
- Stern, S. A., J. T. Mullhaupt and P. J. Grareis; "The Effect of Pressure on the Permeation of Gases and Vapours through Polyethylene. Usefulness of the Corresponding States Principle", *AIChE J.*, **15**, 64-72 (1969)
- Stiel, L. I. and D. F. Harnish; "Solubility of Gases and Liquids in Molten Polystyrene", *AIChE J.*, **22**, 117-122 (1976)
- Stiel, L. I., D. K. Chang, H. H. Chu and C. D. Han; "The Solubility of Gases and Volatile Liquids in Polyethylene and Polyisobutylene at Elevated Temperature", *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 1145-1165 (1985)
- 杉江、川端、長谷川、古畑、小寺; 特公平 5-42461 (1993)
- Tian, M. and P. Munk; "Characterization of Polymer-Solvent Interactions and their Temperature Dependence Using Inverse Gas Chromatography", *J. Chem. Eng. Data*, **39**, 742-755 (1994)
- Toi, K. and D. R. Paul; "Effect of Molecular Weight on the Carbon Dioxide Sorption Isotherm", *Macromolecules*, **15**, 1104-1107 (1982)
- Tseng, H. -S. and D. R. Lloyd; "Solubility of Nonpolar and Slightly Polar Organic Compounds in Low-Density Polyethylene by Inverse Gas Chromatography with Open Tubular Column", *J. Polym. Sci.*, **30**, 1815-1826 (1985)
- Zhong, C. and H. Masuoka; "Correlation of Henry's Constants of Nonpolar Solutes in Molten Polypropylene and Poly(dimethyl siloxane) and Polar Solutes in Molten Polyethylene and Poly(dimethyl siloxane)", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 2509-2513 (1997)

第5章 ガスクロマトグラフ法による融点以下の結晶性ポリマー粉体に対する有機蒸気のヘンリー定数の測定と相関

本章では、ガスクロマトグラフ法を用いた融点(T_m)以下の結晶性ポリマーに対する有機蒸気のヘンリー定数の測定ならびに相関結果について述べる。5-1節に緒言、5-2節にガスクロマトグラフを用いた結晶化度の測定方法について述べ、5-3節に溶質のヘンリー定数の測定に対するポリマーサンプルの前処理の影響について記述する。5-4節では3種類の結晶性アイソタクチックポリプロピレン(IPP)粉体の結晶化度の温度依存性の測定および相関結果、5-5節にIPP粉体に対する9種類の有機蒸気のヘンリー定数の測定および相関結果について述べ、5-6節でPPS系の測定結果について簡単に紹介する。最後に5-7節に本章の総括を述べる。

5-1 緒言

5-1-1 目的

第2章で述べたごとく、結晶性ポリマーは融点以下において結晶部と非晶部とが共存した状態にあり、溶質は非晶部のみに溶解すると仮定すると、溶質の溶解度は非晶部への溶解度と結晶化度から求めることができる。しかしながら、ポリマーの結晶化度は測定に利用する物理量が異なるとその値も異なることが多い。また、結晶化度は温度依存性、圧力依存性を有し、さらに履歴にも影響されるため、一定の結晶化度での気液平衡データが得にくいいため、このような系の研究例は極めて少ない。

結晶性ポリマーを含む系の気液平衡は石英スプリングバランス法(Ochiai *et al.*, 1971)や電気天秤法を用いた報告例(Castro *et al.*, 1987, 1997; Doog and Ho, 1991)が見られるが、いずれも薄膜状ポリマーを用いて測定を行っている。この場合、薄膜化する際にポリマーを一旦溶剤に溶解させる必要があり、この際、結晶化度が変化してしまうため薄膜化したポリマーの結晶化度のデータが必要となる。さらに、これらの研究例は結晶化度の温度依存性については考慮しておらず、結晶化度の温度依存性を考慮した研究例は見あたらないのが現状である。

ガスクロマトグラフ法はポリマーに対する溶質のヘンリー定数を測定するための簡便で迅速な方法であるが、平衡状態を保つためポリマー層を薄くする必要がある。このため、ポリマーを適当な溶剤に溶解させた後、担体上にコーティングする操作が行われている。この際、ポリマーの性状(特に結晶化度)が変化してしまうことから融点以下の結晶性ポリマーへの適用例はほとんど見られない。Brockmeierら(1973)は結晶性ポリエチレン及びポリプロピレンに対する有機蒸気の無限希釈活量係数の測定を行っているが、結晶化度の値はこれらポリマーの一般的な値(70%)を用いてデータの整理を行っている。

本章では、初めに Braun と Guillet(1975)によって提案されたガスクロマトグラフを用いた結晶

化度の測定法を利用し、3種類のアイソタクチックポリプロピレン(IPP)粉体の結晶化度を測定し、結晶化度の温度依存性の相関を行う。

さらに、この方法を用いてIPP粉体に対する5種類の非極性溶質（ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、ベンゼン、シクロヘキサン）及び4種類の極性溶質（エタノール、プロパノール、アセトン、メチルエチルケトン）のヘンリー定数をIPPの融点を挟んだ広い温度範囲で測定する。これらの測定値に対して、非晶部に対するヘンリー定数を対応状態原理に基づく相関式で表し、結晶化度の温度依存性を考慮することによってIPP粉体に対する溶質のヘンリー定数の相関を行う。

5-1-2 ポリプロピレン製造プロセスの概要

ポリプロピレンは、1957年イタリアのモンテカチーニ社（現在のハイモント社）により工業化されて以来今日に至るまで、その表面光沢、剛性と耐衝撃性のバランスの良さ、あるいは耐用温度の高さなどの優れた物性を活かし、フィルム包装、繊維分野をはじめとして自動車、家電製品分野へと幅広い用途展開が行われてきた(峰島ら, 1986)。

ポリプロピレン製造プロセスは、技術の進歩に応じて Fig.5-1 に示す3つの世代に分類される。第一世代のプロセスは、脱灰、溶剤回収工程、アタクチックポリプロピレン(APP)除去工程を含む複雑なプロセスであり、重合方式の約7割がスラリー法、残りがバルク法である。

第二世代のプロセスとしては、無脱灰溶剤プロセスおよび無溶媒プロセスが提案されている。無脱灰溶剤プロセスは触媒性能を高めることで、触媒残さの除去を省略したものである。無溶媒法プロセスは重合を液化モノマー中で行うことにより、触媒残さの脱灰およびAPPの除去をほとんど省略したもので、重合方式はバルク法がほとんどである。

第三世代のプロセスは、いわゆる気相法プロセスで脱灰、脱APP工程を必要としない非常にシンプルなプロセスでプラント建設費、エネルギー消費量などに優れた製造法といえる。さらに、溶媒へのポリマーの溶解性を考慮する必要がないため、非晶性共重合体の含有割合の高いブロックコポ

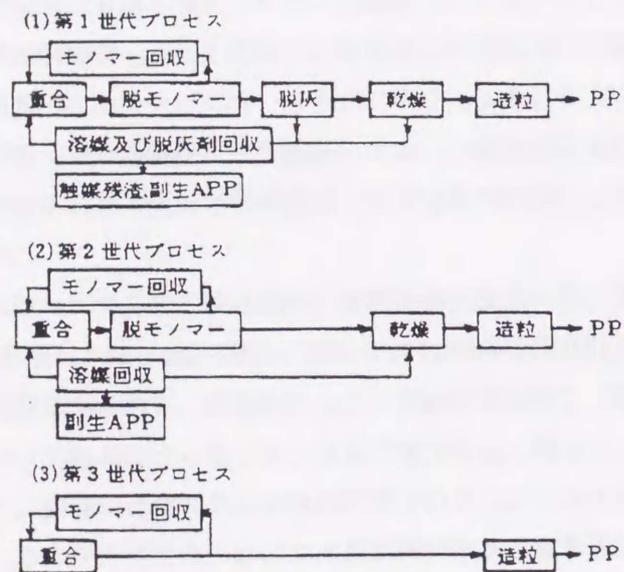


Fig.5-1 Comparison of polypropylene process

リマー（自動車バンパー、トリムなど）の製造に適している(Fig.5-2)。

ポリプロピレン製造における重合法は、溶媒懸濁重合から塊状重合へ、さらに気相重合法へと移行しつつあり、近年多数の気相法プラントが建設されている。Fig.5-3に日本国内における設備動向に関する年譜を示す(松尾, 1990)。また、気相重合法によるポリプロピレン製造プロセスの概要を付録4に示す。

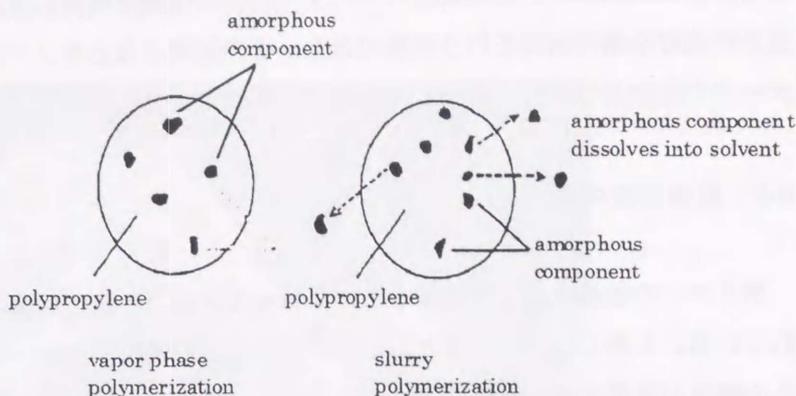


Fig.5-2 Amorphous component in block-copolymer

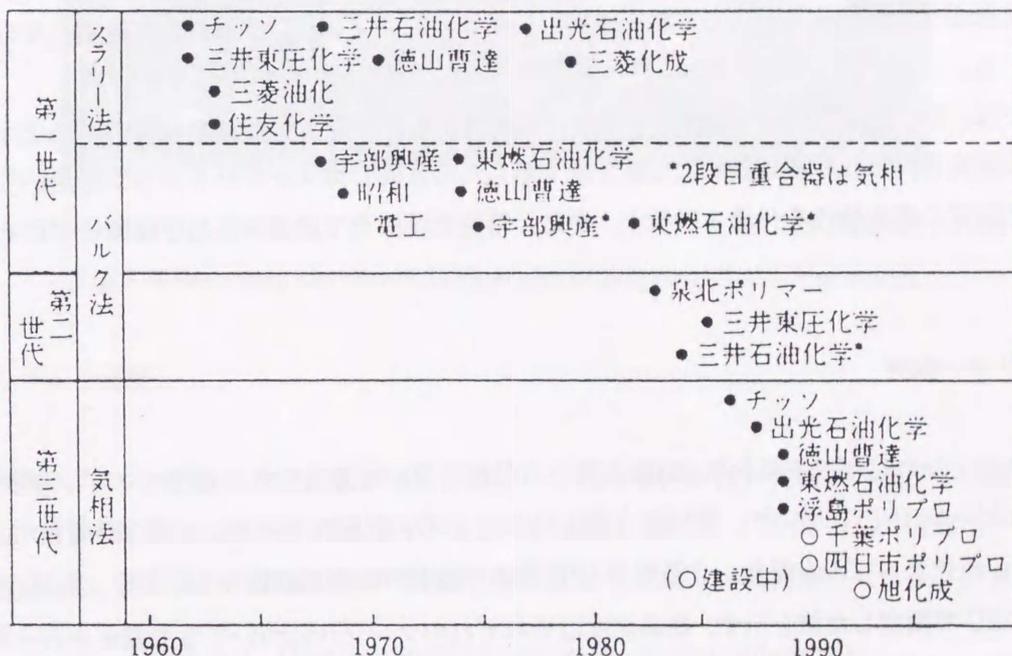


Fig.5-3 Trend of polypropylene manufacturing equipment in Japan (松尾, 1990)

第三世代プロセスである気相法プロセスの構築には高活性高立体規則性触媒の開発が不可欠であるが、気相法プロセスに限れば、スラリー法にはない気相法独特のパウダーハンドリング可能な触媒でなければならない。

例えば Fig.5-2 ブロックコポリマーの場合、生成するゴム成分はすべて生成ポリマー内にとりこまれるため、ゴム状共重合物の生成割合を増加させ衝撃強度を向上させることが可能であるが、反面、重合物であるパウダーの粘着性が増大する傾向がある。その結果、パウダー同士の付着及び装置内壁への付着をおこし、安定な長期連続運転が困難になる可能性があり、この対処技術が必要と

なる。このためには、触媒周辺のモノマーの移動現象を考慮した重合器のシミュレータを開発し、重合の高度な精密制御を行う必要があり、その基礎となるモノマーの溶解度、拡散係数などの物性データの蓄積及び相関・推算式の開発が望まれている。

5-2 結晶化度の測定方法

ポリマーの結晶化度を測定するために種々の方法（X線回折法、密度法、DSC法など）が用いられている。しかしながら、ほとんどの方法は完全結晶性ポリマーの物性値が必要であり、かつこれらの物性と結晶化度とが直線的に変化するという仮定に基づいている。また、結晶化度の温度依存性を求めるのが難しいという難点もある。一方、GuilletとStein(1970)によって提案されたガスクロマトグラフを利用する方法は、完全結晶性ポリマーの物性値を必要としないという利点がある。BraunとGuillet(1975)はガスクロマトグラフ法によりサンプルの状態を変化させずに結晶化度の測定が可能なポリマー粉体を用いる方法を提案し、ポリオレフィン及び共重合体の結晶化度の測定を行っている。

本研究では、この方法を用いて3種類の異なる触媒を用いて重合したIPP粉体の結晶化度の温度依存性の測定を行った。測定装置には第3章で示したのと同じガスクロマトグラフを用いた。測定に用いた溶質の基本物性を付録3に示す。また、溶質試料は全て試薬特級品を精製せずにそのまま用いた。

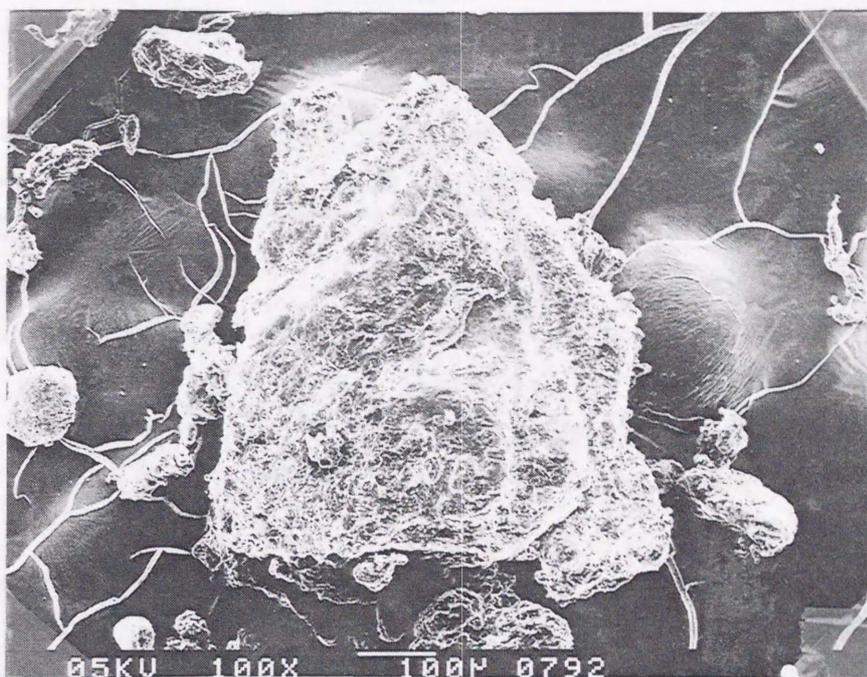
5-2-1 ポリマー試料

ポリプロピレンには出光石油化学(株)製の異なる触媒を用いて重合した3種類のアイソタクチックポリプロピレン(IPP)を用いた。気相重合器出口のサンプルをふるい分けして平均粒径90 μm(75~106 μm)の粉体サンプルを得た。3種類のIPP粉体の基本物性をTable 5-1に示す。結晶化度及び融点はDSCで測定した値を示す。結晶化度はそれぞれのサンプルについて3度測定を行ったが、同じサンプルでも最大5%程度の違いが見られた。また、Fig.5-4にIPP-A粉体のSEM写真を示す。IPPは不定形粒子であるが表面は比較的平滑であることが判る。IPPの比容積は付録2に示したSatoら(1997)の文献値を用いた。また、機械的粉碎品として平均粒径1~2 mmのIPP-A粉体を小型の実験室用サンプルミルで約30秒粉碎し、ふるい分けを行ったサンプル(粉碎品1:平均粒径143 μm)及び冷却型ウイレー氏実験場用粉碎机を用いて、ドライアイスと共に粉碎し、ふるい分けした平均粒径143 μmのサンプル(粉碎品2)を用いた。ドライアイスを用いない場合(粉碎品1)、30秒以上

Table 5-1 Characterization of polypropylene

code	\overline{M}_w [kg/kmol]	T_m [K]	crystallinity [%]
IPP-A	300,000	438.5	39.8±1.5
IPP-B	140,000	435.6	40.6±2.5
IPP-C	300,000	430.8	30.5±2.0

粉碎を行うと、発熱により IPP の溶融が起こり粉碎ができなかった。



(MAGN×100)

Fig.5-4 Scanning electron micrographs of polypropylene-A powders

5-2-2 カラムの調整

IPP 粉体とガスクロ担体を物理的に混合し、カラムの調整を行った。充填剤の調整・充填法及びポリマー充填量の測定法は第3章に示した方法と同じである。また、IPP に対しては室温で適当な溶媒がないため、所定量の IPP 粉体を約 393.2~403.2 K のキシレンに溶解させた後、ガスクロ担体上にコーティ

ングした。IPP の溶解したキシレンの温度を下げると IPP が析出してくるため、ガスクロ担体の添加及びロータリーエバポレータによる減圧乾燥は温度を下げ

Table 5-2 Description of gas chromatographic columns*1

column number	polymer	particle size [µm]	loading*2 [%]	total mass ×10 ³ [kg]	polymer mass ×10 ³ [kg]
1	IPP-A	coated	17.79	3.381	0.601
2	IPP-A	90	20.65	4.894	1.011
3	IPP-A	ground 1, 140	11.46	4.351	0.499
4	IPP-A	ground 2, 140	15.89	4.438	0.705
5	IPP-B	coated	16.78	3.807	0.639
6	IPP-B	90	13.19	4.447	0.587
7	IPP-C	coated	7.25	4.734	0.343
8	IPP-C	90	17.55	4.537	0.796

*1) 3mm i.d. × 2m stainless steel tubing

*2) GC support : Chromosorb W/AW DMCS 60/80 mesh

ずに(353.2~373.2 K)、素早く行った。ポリマー充填量は測定終了後のカラムを 773.2 K のマッフル炉内で空気を流しながら焼成し、焼成前後の質量変化から求めた。本章で用いたカラムの一覧を Table 5-2 に示す。

5-2-3 結晶化度と保持容量

ガスクロマトグラフ法による結晶化度の測定は、溶質分子の結晶部と非晶部へ溶解の差に基づいている。Pope と Koros(1996)は、ポリマーの結晶中に存在する空孔より分子径が小さな溶質は結晶部に収着される可能性があることを報告している。しかし、溶質の分子径が比較的大きい場合、結晶部への収着は起こらないとして取り扱うことができる。ガスクロマトグラフ法では溶質の溶解度は比保持容量 V_g として表される。結晶性ポリマーを用いた場合の V_g の対数を絶対温度の逆数に対してプロットした保持容量線図を Fig.5-5 に示す。ポリマーの融点以上(T_m)では V_g の対数は温度の逆数に対して直線的に変化し、ポリマーは熔融状態となっている(Guillet and Stein, 1970)。非晶部に対する保持容量はこの直線の外挿によって得られるとすると、温度 T における質量分率基準の結晶化度 α は次式で与えられる。

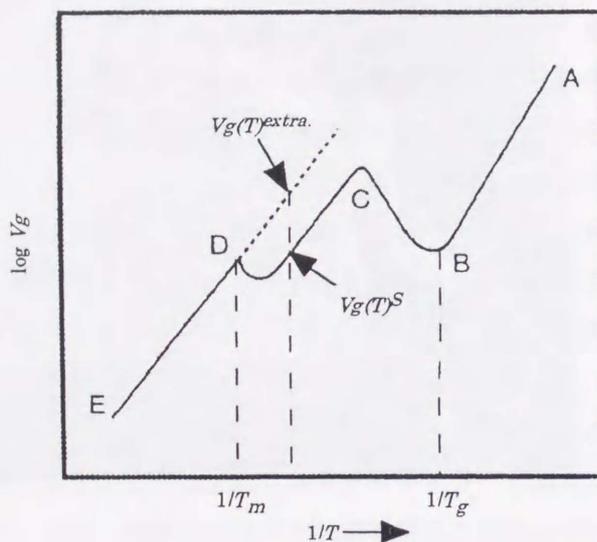


Fig. 5-5 Generalized retention diagram for semicrystalline polymer : (Braun and Guillet, 1975)

$$\alpha = 1 - V_g(T)^S / V_g(T)^{\text{extra}} \quad (5-1)$$

ポリマーの結晶化度が温度によってほとんど変化しない領域で、ポリマーあるいはガスクロ担体への溶質の収着の影響が無視できれば、Fig.5-5中の直線DCとGFは平行となり(Braun and Guillet, 1975)、この状態はポリマーのガラス転移温度(T_g) から T_m の間で成立する。

Braun と Guillet(1977)は気相の非理想性と温度による溶質分子の蒸発熱の変化のため、 V_g の対数と温度の逆数の関係が直線からずれるため、結晶化度を融点以上の測定値の直線外挿法で求めると誤差が大きくなることを指摘し、これを避けるために溶質の蒸気圧データと第2ビリアル係数を用いた V_g の曲線外挿法を提案している。この場合の非晶部に対する比保持容量, V_g は次式で与え

られる。

$$\ln Vg = \ln\{[273.16R/p_1^0 M_1 b \exp(\Delta h_1^\circ/RT)]\} - (p_1^0/RT)(B_{11} - V_1) + (P_\infty J_2^3/RT)(2B_{13} - V_1) \quad (5-2)$$

ここで、 R は気体定数、 p_1^0 、 M_1 、 V_1 はそれぞれ溶質の蒸気圧、分子量及びモル比容、 B_{11} 及び B_{13} はそれぞれ純成分及び交差第2ビリアル係数、 J_2^3 はカラムの平均圧を出口圧力で割った値であり、次式で与えられる。

$$J_n^m = (m/n)\{[(P/P_0)^n - 1]/[(P/P_0)^m - 1]\} \quad (5-3)$$

ここで、 P 、 P_0 はそれぞれカラムの入口圧力、出口圧力を示す。また、 b 及び混合部分モルエンタルピー、 Δh_1° は次式で与えられる。

$$\ln \Omega_1^\circ = \Delta h_1^\circ/(RT) + \ln b \quad (5-4)$$

ここで、 Ω_1° は質量分率基準無限希釈活量係数を示す。従って、ポリマーの融点以上における Ω_1° の対数を温度の逆数に対してプロットし、その傾きと切片から $\Delta h_1^\circ/R$ 及び b を決定する。なお、 Ω_1° は融点以上の Vg の測定値から式(3-29)を用いて求めることができる。また、式(5-2)の右辺第3項は第1、2項と比較して非常に小さく無視できる。

Fig.5-6にIPP-A粉体に対するヘキサンの保持容量線図を示す。図中プロットは測定値、実線は融点以上の測定値を直線外挿した場合の計算値、点線は式(5-2)を用いて計算した曲線外挿値を示す。ここで、 p_1^0 はWagner式(Reid, et al., 1987)、 V_1 は修正Rackett式(Spencer and Adler, 1978)、 B_{11} はTsonopoulosの式(1974)を用いて計算した。測定温度が低くなるに従い、式(5-2)による計算値と直線外挿(IPPの融点以上の値： $T > 443.2$ K)との差は大きくなる。また、Fig.5-7には式(5-1)を用いて決定したIPP-A粉体の結晶

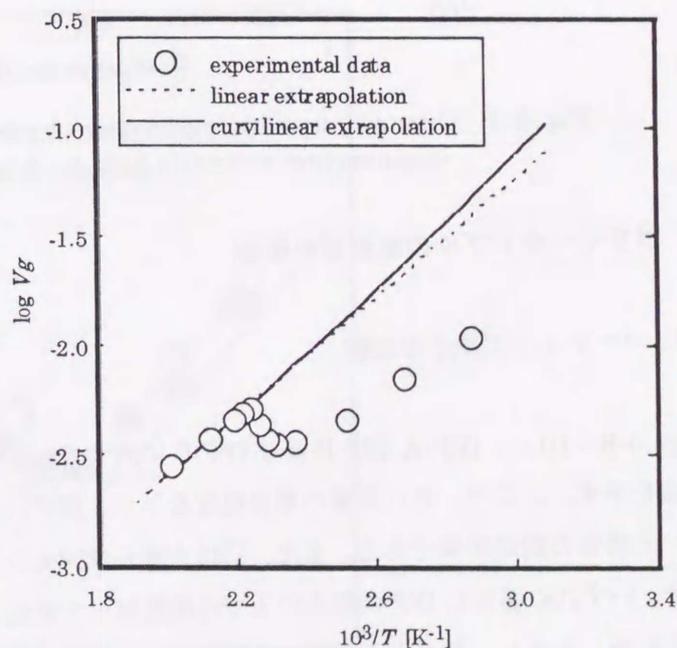


Fig.5-6 Retention diagram for hexane on polypropylene-A powder

化度の温度依存性を示す。図中○が直線外挿法、●が曲線外挿法を用いた場合の結果を示す。IPP/ヘキサン系では両者の違いが結晶化度に与える影響は温度348.2 K以上で絶対偏差5%以内である

ため、非晶部の値は直線外挿法で求めた。ただし、Braun と Guillet(1977)によれば、両者の差は溶質の沸点が高くなるほど、また測定温度が低くなるほど大きくなることから、結晶化度の測定に用いる溶質の種類あるいは測定温度範囲によっては式(5-2)で示した曲線外挿法を用いる必要がある。

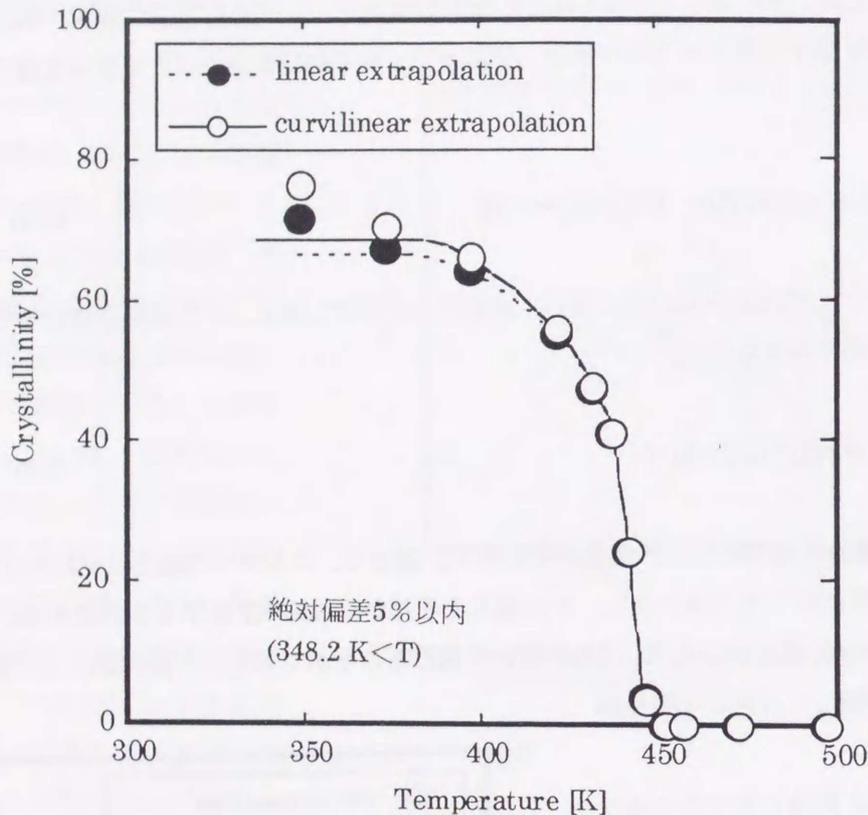


Fig.5-7 Crystallinity of polypropylene-A powder. Extrapolation of high-temperature retention data for hexane.

5-3 ポリマーサンプルの前処理の影響

5-3-1 コーティング法との比較

Figs.5-8~10 に、IPP-A, IPP-B 及び IPP-C に対するヘキサンの $1/Kp$ を T_c/T に対してプロットした図を示す。ここで、 T_c は溶質の臨界温度を示す。図中○はコーティング法、●はポリマー粉体を用いた場合の測定結果である。また、□は大園ら(1984)のガスクロコーティング法による文献値を示す。いずれの場合も IPP の融点以上では測定値と文献値は良好に一致し、 T_c/T に対し直線関係が得られた。しかし、融点以下では結晶部へのヘキサンの溶解が抑えられるため、図中点線で示した融点以上の値の外挿値よりも低い値を示し、結晶化度の影響があることが判る。さらに、融点以下における $1/Kp$ の挙動はコーティング法とポリマー粉体を用いた場合では異なることが確認された。

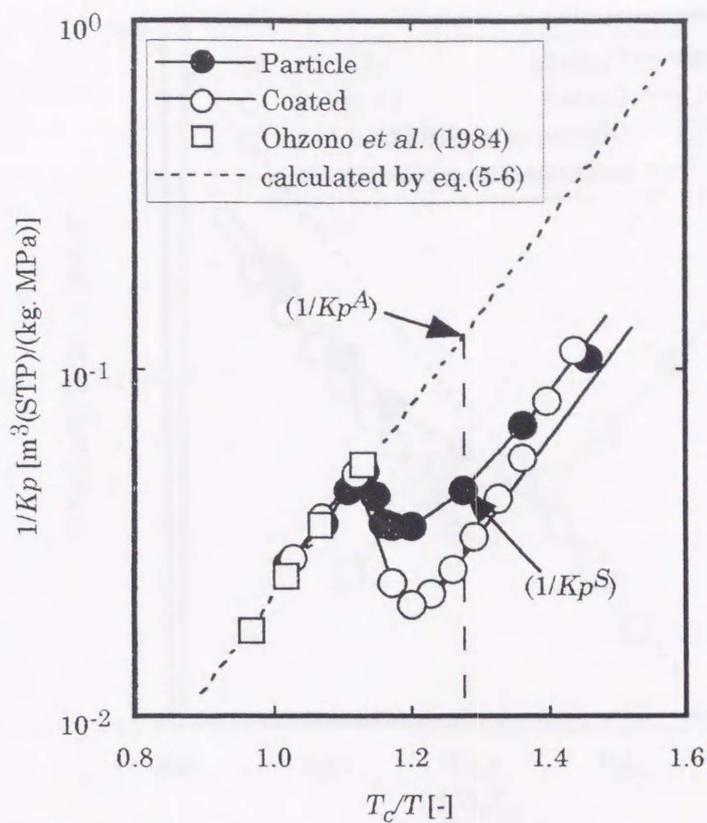


Fig.5-8 Relationship between $1/Kp$ and T_c/T for hexane/IPP-A system

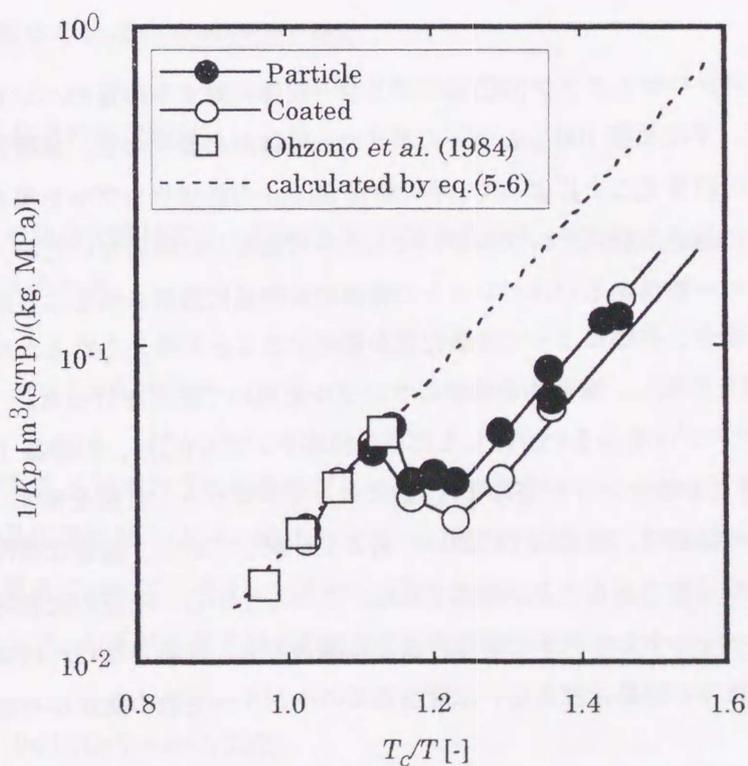


Fig.5-9 Relationship between $1/Kp$ and T_c/T for hexane/IPP-B system

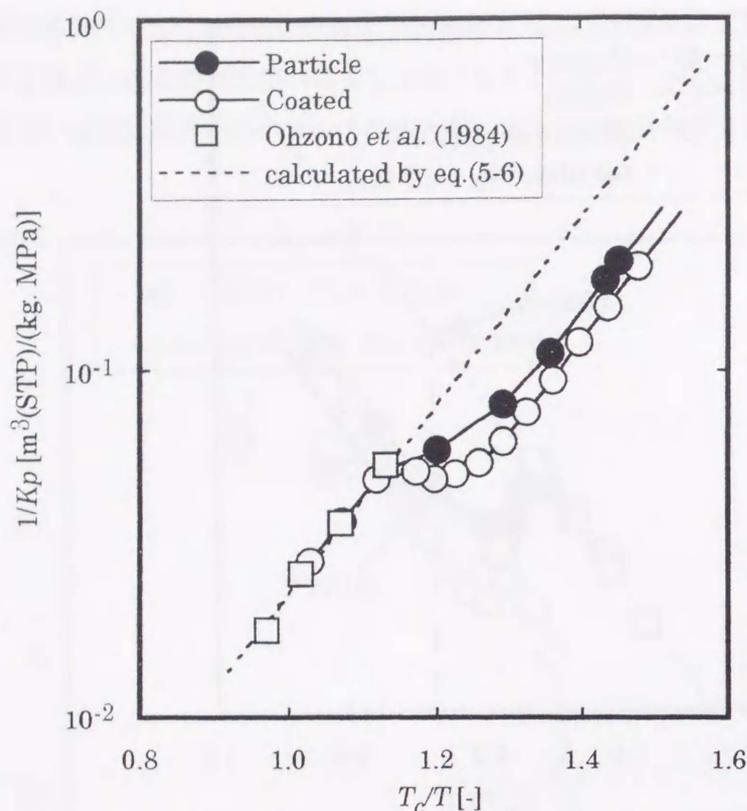


Fig.5-10 Relationship between $1/K_p$ and T_c/T for hexane/IPP-C system

5-3-2 機械的粉砕の影響

第3章で示したように、ガスクロマトグラフ(GC)法でポリマー粉体に対する溶質のヘンリー一定数を精度よく測定するためには、平均粒径 $100\ \mu\text{m}$ 以下のポリマー粉体が必要となる。本研究では重合器出口のサンプルをふるい分けすることによって、平均粒径 $90\ \mu\text{m}$ の粉体サンプルを得ることができた。しかしながら、測定に適切な粉体サンプルがいつも入手可能だとは限らないため、この方法を比較的粒径の大きなポリマー粉体あるいはペレットの機械的粉砕品に適用させることが重要となる。ポリマーの粉砕を行う場合、発熱によって結晶化度が変化することが考えられるため、粉砕機メーカーにIPP粉体の粉砕を依頼し、機械的粉砕後のサンプルを用いて測定を行った。

Fig.5-11に重合器出口のサンプルをふるい分けしただけの粉体サンプル(○)、粉砕品1(●)及び粉砕品2(□)に対するヘキサンのヘンリー一定数を(T_c/T)に対してプロットした図を示す。粉体サンプルと機械的粉砕品を用いた結果は、融点以下においてもよく一致しており、適当な条件で機械的に粉砕したサンプルの使用が可能であることが確認された。このことから、粒径の比較的大きなサンプル、フィルムあるいはペレットしか入手できないような場合でも、加熱しなければ簡単な粉砕機を用いることでポリマー粉体の結晶化度あるいは有機蒸気のヘンリー一定数の測定が可能であることが示された。

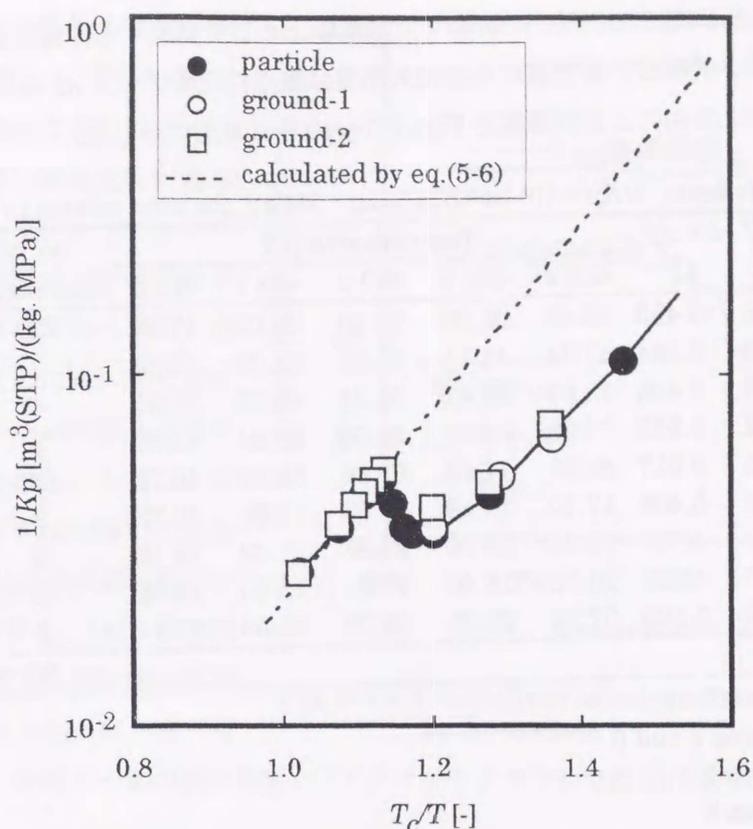


Fig.5-11 Relationship between $1/Kp$ and T_c/T for hexane on IPP-A powder

5-4 IPP 粉体の結晶化度の測定と相関

5-4-1 結晶化度の測定結果

ポリマーの結晶化度は式(5-1)に式(3-22)の関係を代入することにより、ヘンリー定数の関数として次式で与えられる。

$$\alpha = 1 - Kp^A / Kp^S \quad (5-5)$$

ここで、添字 A, S はそれぞれ非晶性ポリマー、結晶性ポリマーを示す。また、ポリマーの融点(T_m)以上では結晶化度はゼロ($Kp^S = Kp^A$)となる。各種溶質を用いて、ヘンリー定数の測定を行った結果、すべての溶質系についてヘキサンと同様に IPP の融点以上で $\ln(1/Kp)$ と (T_c/T) の間に直線関係が得られた。そこで、 $1/Kp^A$ を融点以上の測定値の外挿値として次式で表わした。

$$\ln(1/Kp^A) = a + b(T_c/T) \quad (5-6)$$

溶質ごとに決定した a , b 及び式(5-6)を用いて計算した融点以上のIPPに対する各種溶質のヘンリー定数を Table 5-3 に示す。計算値と測定値の平均相対誤差は融点以上のデータ 32 点に対し 0.70 % であった。ヘキサン系の式(5-6)による計算値を Figs.5-7~10 中に点線で示した。

Table 5-3 Henry's constants, $1/Kp \times 10^3$ [$\text{m}^3(\text{STP})/(\text{kg} \cdot \text{MPa})$], for nine solutes in molten IPP

solute	a [-]	$b \times 10^3$ [-]	Temperature [K]					no. of data points	AAD* ⁶ [%]
			453.2	463.2	473.2	483.2	493.2		
pentane* ¹	-9.209	5.450	28.42	25.16	22.39	20.02	17.98	3	0.77
hexane* ²	-9.967	6.184	47.74	41.11	35.62	31.05	27.22	7	1.95
heptane* ³	-10.293	6.446	73.67	62.41	53.24	45.72	39.50	4	0.19
benzene* ¹	-9.494	5.565	74.98	64.60	56.00	48.84	42.83	3	0.09
cyclohexane* ¹	-9.704	5.917	83.95	71.83	61.86	53.60	46.72	3	0.12
ethanol* ⁴	-10.223	5.458	17.70	15.49	13.63	12.06	10.72	3	0.52
propanol* ⁴	-9.099	4.727	30.20	26.76	23.83	21.33	19.18	3	0.43
acetone* ⁴	-9.006	4.571	20.62	18.46	16.61	15.00	13.61	3	0.35
MEK* ⁴	-9.366	5.129	37.22	32.65	28.79	25.53	22.74	3	0.37
overall error								32	0.70

*1) obtained using column 8

*2) obtained using columns 2 and 6

*3) obtained using column 2

*4) obtained using column 6

*5) above melting point of IPP

*6) $\text{AAD} [\%] = \sum_i (|(1/Kp^4)^{\text{exp}, p, i} - (1/Kp^4)^{\text{cal}, p, i}| \times (Kp^4)^{\text{exp}, p, i} \times 100/N$

Figs.5-12, 13 に溶質としてヘキサンを用いて測定した3種類のIPPの結晶化度の温度依存性を粉体法とコーティング法に分けてそれぞれ示す。いずれの場合も結晶化度は温度の上昇に伴い低下し、融点 (T_m) においてゼロになる。Table 5-4 に DSC 法で測定した結晶化度、融点及び融解エンタルピーとガスクロマトグラフ法で得られた α^0 及び T_m の比較を示す。DSC 法の測定に用いたフィルム状サンプルはコーティング操作と同じ方法で作製したものである。フィ

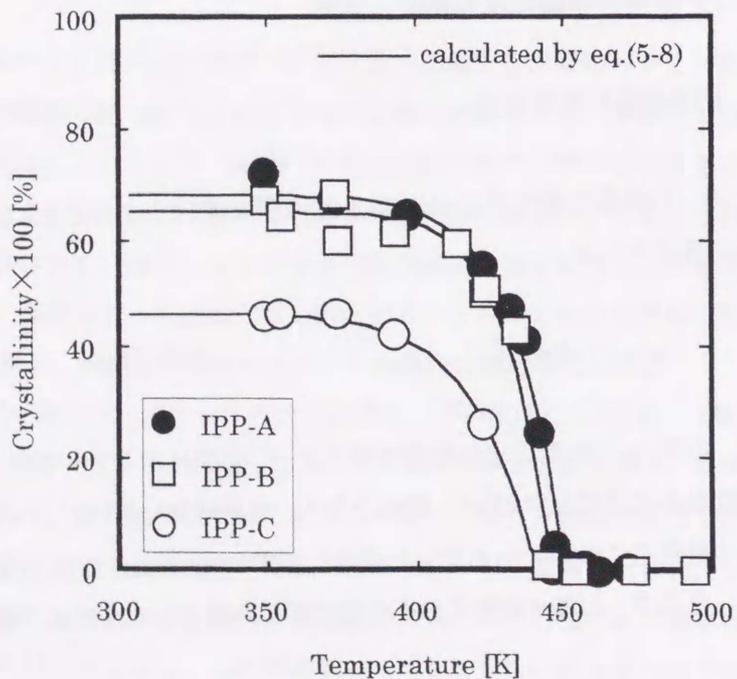


Fig. 5-12 Crystallinity of polypropylene powders by GC method

フィルム状サンプルの結晶化度は粉体サンプルに比べ、いずれも数～10%程度高くなっており、コーティング処理の際に結晶化度が増加している。従って、コーティング法で測定した融点以下の結晶性ポリマーに対する溶質のヘンリー定数を整理するためには、同じ方法で得られたフィルムの結晶化度のデータが必要となる。さらに、ガスクロマトグラフ法で得られた結晶化度の値はDSC法の値に比べかなり大きな値を示し、DSC法で測定した結晶化度では溶解度の整理ができないことも判った。融点はDSC法の場合、融解ピークの頂点温度、ガスクロマトグラフ法では $\ln(1/Kp)$ の直線部分が折れ曲がる温度とした。

DSC法では結晶性ポリマーを結晶部と非晶部のみから構成されていると仮定し、完全結晶体の単位質量当たりの融解熱 ($\Delta H_m^0 = 209 \text{ kJ/kg}$, Brandrup and Immergut, 1989) を用いて、次式より結晶化度を算出している。

$$\alpha = \Delta H_m / \Delta H_m^0 \quad (5-7)$$

ここで、 ΔH_m は DSC で得られるポリマーの融解エンタルピーを示す。しかしながら、実際のポリマーは結晶部と非晶部とが必ずしもそれぞれ均質な相を形成しているわけでもなく、また平衡状態にあるわけでもない。さらに、結晶部には欠陥部分や乱れた部分があり、 ΔH_m^0 はかならずしも一定でないのに対し、完全結

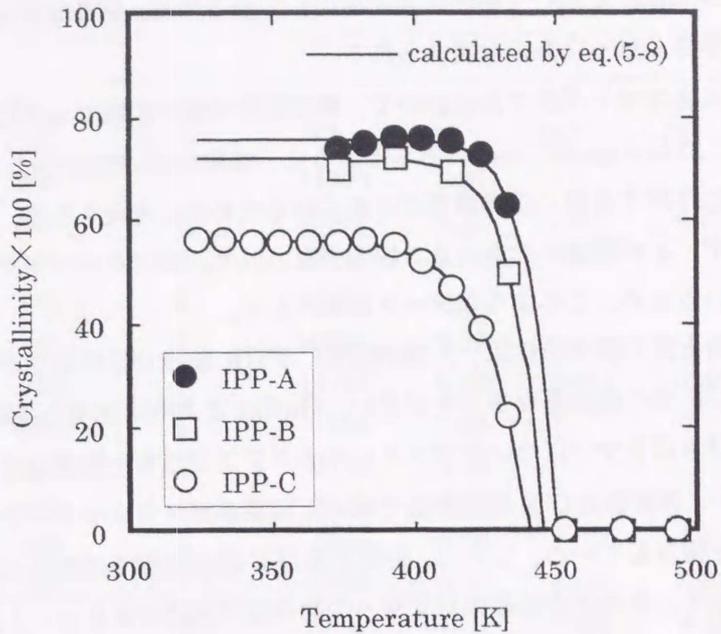


Fig.5-13 Crystallinity of polypropylene coated samples by GC method

Table 5-4 Crystallinity and melting temperature of polypropylene measured by DSC and GC*1 methods, and observed enthalpy by DSC

sample	shape	crystallinity [%]		T_m [K]		ΔH_m [kJ/kg]
		DSC	GC(α^0)	DSC	GC	
A	powder	41.4	68	438.5	450	85.8
A	film	56.4	76	441.0	450	117.8
B	powder	43.6	65	435.6	445	87.7
B	film	46.3	72	435.3	445	96.8
C	powder	32.6	46	430.8	440	66.5
C	film	49.6	56	433.5	440	103.6

*1) hexane was used for solute

晶体の ΔH_m^0 を用いて結晶化度を算出しているため、結晶化度の値がガスクロマトグラフ法の値に比べ小さくなったものと考えられる。

ガスクロマトグラフ法において、測定温度の低い領域で α のばらつきが大きくなる傾向が見られる。これは Figs.3-7, 3-8 に示したように、温度の低い領域では V_g の流量依存性が大きく、流量をゼロに外挿する際の外挿誤差が大きくなるためだと考えられる。また、温度によっては平衡値が得られず、 α が極端に大きくなる場合が見られた。ガスクロマトグラフ法での測定は平衡値を前提としているため、このようなデータは除外した。

結晶化度の測定法には、X線回折法、FTIR法及び密度法などがあるが、結晶部の定義の仕方によって、その値は異なることが多い。Guilletと共同研究者ら(1975, 1977, 1992)は各種ホモポリマー及びコポリマーについてガスクロマトグラフで求めた結晶化度と他法で求めた結晶化度との比較を行い、密度法及びX線回折法で求めた結果がガスクロマトグラフ法の結果と比較的良く一致することを報告している。しかし、密度法及びX線回折法では結晶化度の温度依存性を求めることが困難であり、また完全結晶性ポリマーの物性値が必要であるという欠点もある。

一方、ガスクロマトグラフ法では溶質が溶解しない部分を結晶部と定義し、溶解度の測定値と完全非晶性ポリマーに対する溶解度の比を結晶化度としているため、ポリマー系の溶解度を整理するのに適していると考えられる。また、Figs.5-12, 13 に示したように結晶化度の温度依存性も容易に求めることができ、完全結晶性ポリマーの物性値を必要としないという利点がある。

5-4-2 結晶化度の相関

Figs.5-12, 13 に示したように、結晶化度 α は温度の上昇に伴い低下し、融点(T_m)においてゼロ、すなわち完全溶融状態になる。ここで、各温度における結晶化度を α^0 で規格化し、次式で表した。

$$\alpha/\alpha^0 = 1 - \exp[\alpha(1/T_m - 1/T)] \quad (\alpha \leq \alpha^0) \quad (5-8)$$

各溶質を用いて測定した結晶化度の値から、 (α/α^0) を目的関数とし、相対誤差の自乗和が最小となるように決定した c を Table 5-5 に示す。式(5-8)による結晶化度の温度依存性の相関を行った結果を Figs.5-12, 5-13 中に実線で示した。また、測定値と相関値の比較を Figs.5-14~5-16 に示す。図中の実線はポリマーのグレードごとに決定した c を用いて計算した値を示す。これらの図から結晶化度は溶質種に依らず、適当な溶質を用いて決定することによって他の溶質系にも適用できることが判る。また、IPP のグレードごとに決定したパラメータ c と DSC 法で得られた各ポリマーの融解エンタルピーの関係を Fig.5-17 に示す。図中○は粉体法、●はコーティング法での測定値を示す。融解エンタルピーの増加に伴い c はほぼ直線的に増加する傾向が見られる。このことから c は結晶部の割合あるいは結晶構造の規則性が高いほど大きくなることが推察されるが、その物理的取り扱いについては今後の検討課題である。

Table 5-5 Calculated results of parameter c in eq.(5-8).

powder method								
sample	solute	α^0 [%]	T_m [K]	data points [-]	c [K]	error [%]	c [K]	error [%]
A	hexane	68	450	7	11455	3.45		
A	heptane	68	450	3	13089	6.13	12854	4.67
B	hexane	65	445	10	13293	3.60		
B	ethanol	65	445	4	11075	11.01		
B	propanol	65	445	4	10686	7.26		
B	MEK	65	445	4	11765	5.56	13001	6.45
C	pentane	46	440	4	7544	7.65		
C	hexane	46	440	5	9148	1.08		
C	benzene	46	440	4	8179	7.72		
C	cyclohexane	46	440	4	7231	5.30		
C	acetone	46	440	4	7450	5.73	8143	6.08
A,B,C	hexane			22			12305	4.23

coating method								
sample	solute	α^0 [%]	T_m [K]	data points [-]	c [K]	error [%]	c [K]	error [%]
A	hexane	76	450	7	20890	0.56		
B	hexane	72	445	4	19341	0.41		
C	hexane	56	440	12	13111	1.00	14921	3.25

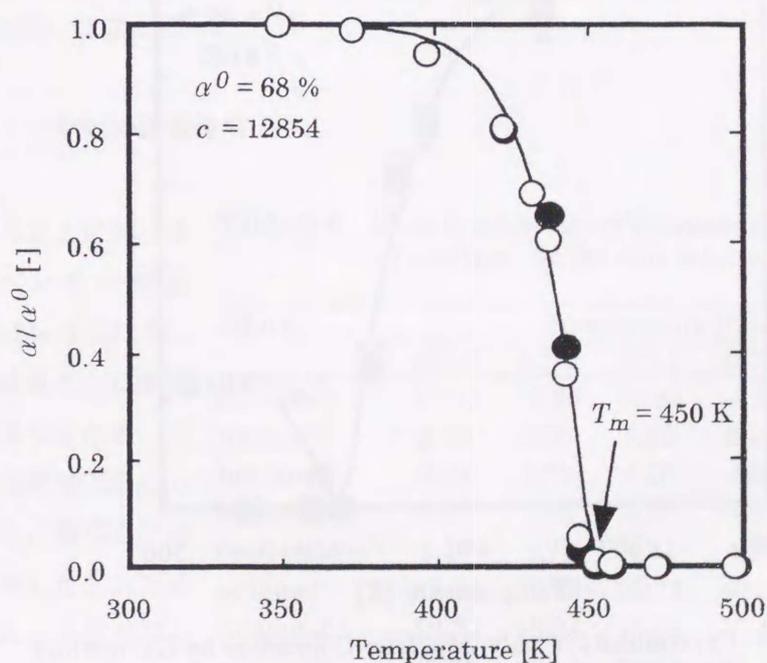


Fig.5-14 Crystallinity of polypropylene-A powders by GC method:
 (○) hexane, (●) heptane, — calculated by eq.(5-8)

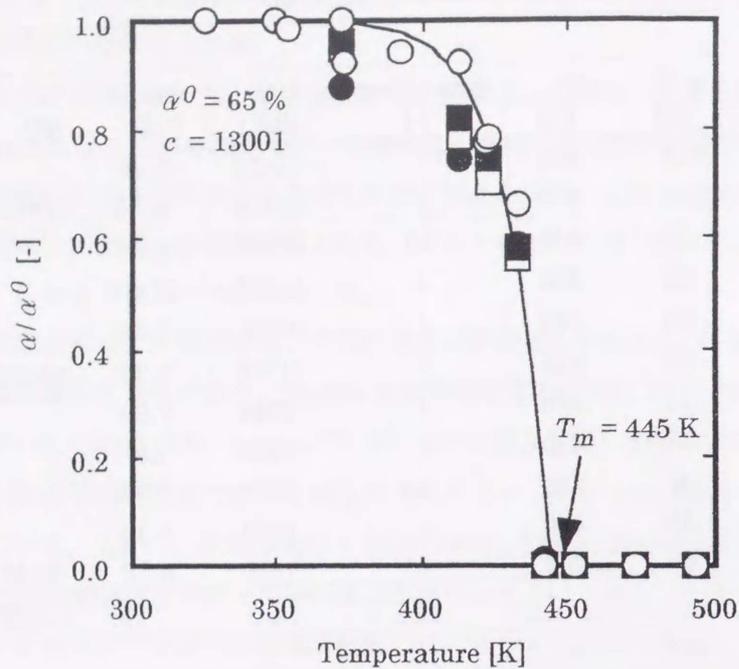


Fig.5-15 Crystallinity of polypropylene-B powders by GC method:
 (○) hexane, (●) EtOH, (□) PrOH, (■) MEK,
 — calculated by eq.(5-8)

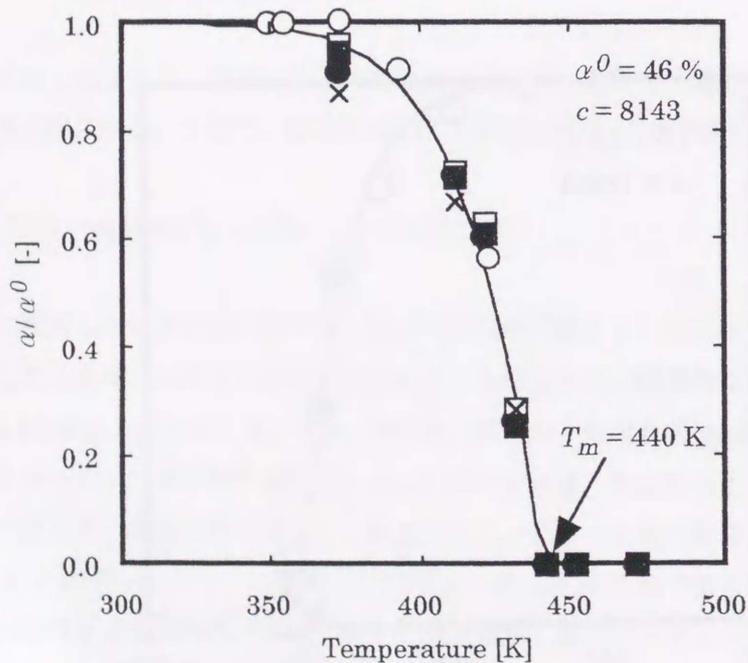


Fig.5-16 Crystallinity of polypropylene-C powders by GC method:
 (■) pentane, (○) hexane, (●) benzene, (□) cyclohexane,
 (×) acetone, — calculated by eq.(5-8).

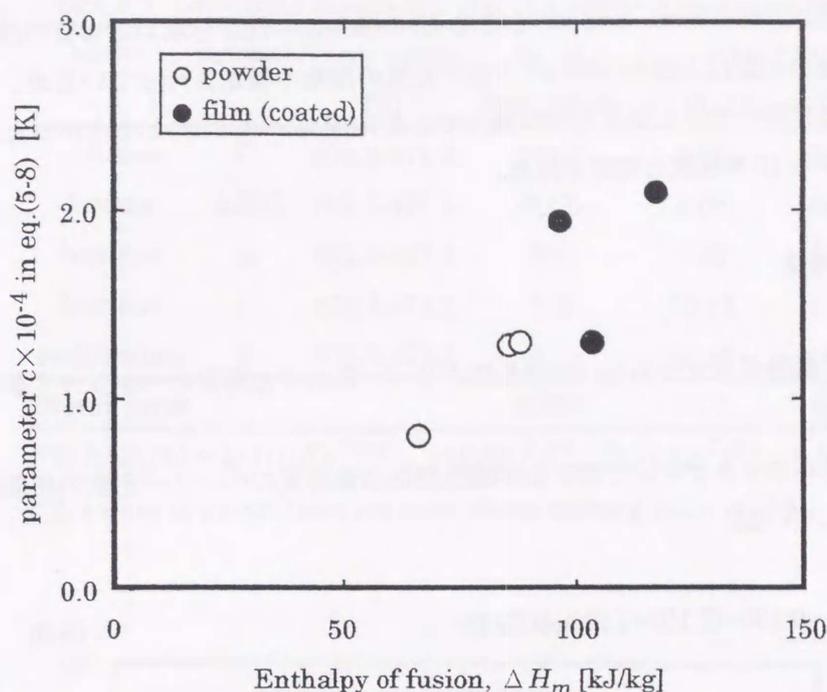


Fig.5-17 Parameter c of eq.(5-8) versus observed enthalpy of DSC, ΔH_m

5-5 IPP 粉体に対する有機蒸気のヘンリー定数の測定と相関

IPP 粉体に対する 9 種類の有機蒸気のヘンリー定数をガスクロマトグラフ法により、IPP の融点を挟む広い温度範囲で測定し、非晶部に対するヘンリー定数と前節で求めた結晶化度の温度依存性を用いて測定値の相関を行った。

5-5-1 ヘンリー定数の測定結果

IPP の融点以上における各溶質のヘンリー定数 ($1/Kp^A$) を Table 5-3 に示した。なお、溶質ごとに測定温度が多少異なるため、式 (5-6) により温度補正を行っている。また、融点以下の測定値は使用したサンプルの結晶化度により値が異なるため表中には示していない。また、質量分率基準の

Table 5-6 Mass fraction Henry's constants, H_l [MPa], and heat of solution, E_s , for nine solutes in molten IPP

solute	Temperature [K]					E_s [kJ/mol]
	453.2	463.2	473.2	483.2	493.2	
pentane* ¹	10.93	12.35	13.88	15.53	17.29	-21
hexane* ²	5.45	6.33	7.30	8.38	9.56	-26
heptane* ³	3.04	3.59	4.20	4.89	5.66	-29
benzene* ¹	3.83	4.44	5.13	5.88	6.70	-26
cyclohexane* ¹	3.17	3.71	4.31	4.97	5.70	-27
ethanol* ⁴	27.49	31.42	35.71	40.37	45.41	-23
propanol* ⁴	12.36	13.94	15.65	17.49	19.46	-21
acetone* ⁴	18.72	20.91	23.25	25.73	28.36	-19
MEK* ⁴	8.35	9.53	10.80	12.18	13.67	-23

*1~*5 see footnote of Table 5-3

ヘンリー一定数(H_1)を Table 5-6 に示す。Table 5-6 には H_1 の温度依存性から求めた溶質の溶解熱も併せて示した。なお、表中の値は大園ら(1984)の方法で空気の溶解の補正を行っているが、その影響は測定温度が高くなるに従い大きくなるものの最大でも 3%(溶質:ヘキサン)と小さかった。なお、測定精度は再現性などから 10%程度と推定される。

5-5-2 ヘンリー一定数の相関

対応状態原理に基づく溶融ポリマーあるいは非晶性ポリマーに対する溶質のヘンリー一定数の相関式は種々提案されている。

Zhong ら(1997)は溶融ポリプロピレンに対する非極性炭化水素溶質のヘンリー一定数の相関式として次の 2 つの式を提案している。

$$\ln(1/Kp) = -6.135 + (2.105 + 1.209\omega)(T_d/T)^2 \quad (5-9)$$

$$\ln(1/Kp) = -6.934 - 8.885\omega + (3.290 + 8.545\omega)(T_d/T) \quad (5-10)$$

ここで、 ω は溶質の偏心係数を示す。これらの式は Kp に関して原報と本研究で異なる単位が用いられているため単位換算を行っている。彼らは式(5-9)及び(5-10)による 20 種類の非極性炭化水素溶質系の相関誤差はそれぞれ 6.2、4.6%であり、式(5-10)の方が相関精度が高いことを示している。本測定で得られた 5 種類の非極性溶質系の融点以上の測定値に対して式(5-9)および(5-10)の適用を試みた結果、20 点のデータの平均相対誤差はそれぞれ 6.7、5.1%で Zhong ら(1997)と同等の相関結果が得られた。非晶部に対するヘンリー一定数($1/Kp^s$)を式(5-10)で表し、式(5-5)に代入することによって、IPP 粉体に対する非極性溶質のヘンリー一定数($1/Kp^s$)の相関式として次式が得られる。

$$1/Kp^s = (1 - \alpha) \{ \exp[-6.934 - 8.885\omega + (3.290 + 8.545\omega)(T_d/T)] \} \quad (5-11)$$

ここで、 α の温度依存性は Table 5-5 に示したグレードごとに決定した c を用いて式(5-8)から求めた。測定値と計算値の比較を Table 5-7 及び Figs.5-18~20 に示す。図中白抜きのプロットは測定値、黒塗りのプロットは大園ら(1984)の文献値、また実線は式(5-11)による計算値を示す。また、Table 5-8 には式(5-10)による融点以上の測定値の相関誤差も併せて示した。測定値と計算値の平均相対誤差は 7.0%で、溶融ポリプロピレン系 (5.1%) に比べると僅かに大きいものの比較的良好一致している。式(5-11)による計算値の中でベンゼンおよびシクロヘキサンの誤差が大きい、これらの系は式(5-10)による溶融ポリプロピレン系の相関誤差も大きい。

Table 5-7 Calculated results of $1/Kp^S$ for polypropylene powders

solute	polymer	Temp. range [K]	no. of data points	AAD ^{*1} [%]	
				eq.(5-10)	eq.(5-11)
pentane	C	373.2-471.2	7(3) ^{*2}	2.96	2.87
hexane	A,B,C	349.5-497.1	30(7)	2.06	5.88
heptane	A	422.3-497.1	8(4)	5.95	6.57
benzene	C	373.2-471.2	7(3)	10.84	8.42
cyclohexane	C	373.2-471.2	7(3)	10.12	14.92
overall error			59(20)	5.07	6.99

*1) $AAD [\%] = \sum_i (| (1/Kp^S)^{exp.}_{p,i} - (1/Kp^S)^{cal.}_{p,i} |) \times (Kp^S)^{exp.}_{p,i} \times 100/N$

*2) values in parenthesis are ones above melting point of IPP

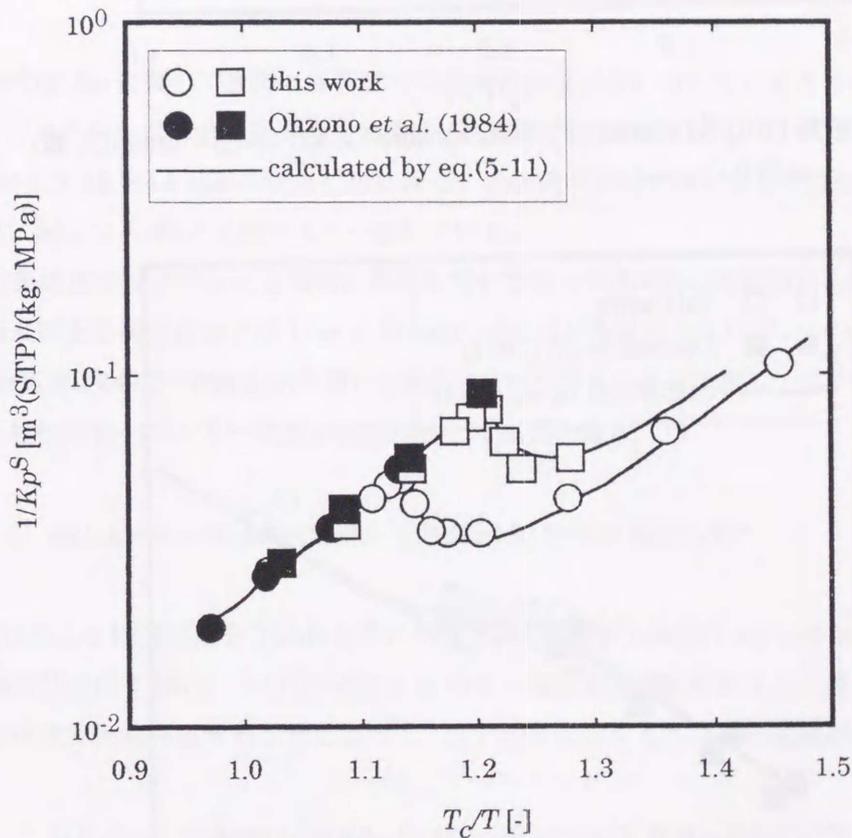


Fig.5-18 $\ln(1/Kp^S)$ versus (T_c/T) for hexane(\circ , \bullet) and heptane(\square , \blacksquare) in IPP-A powder

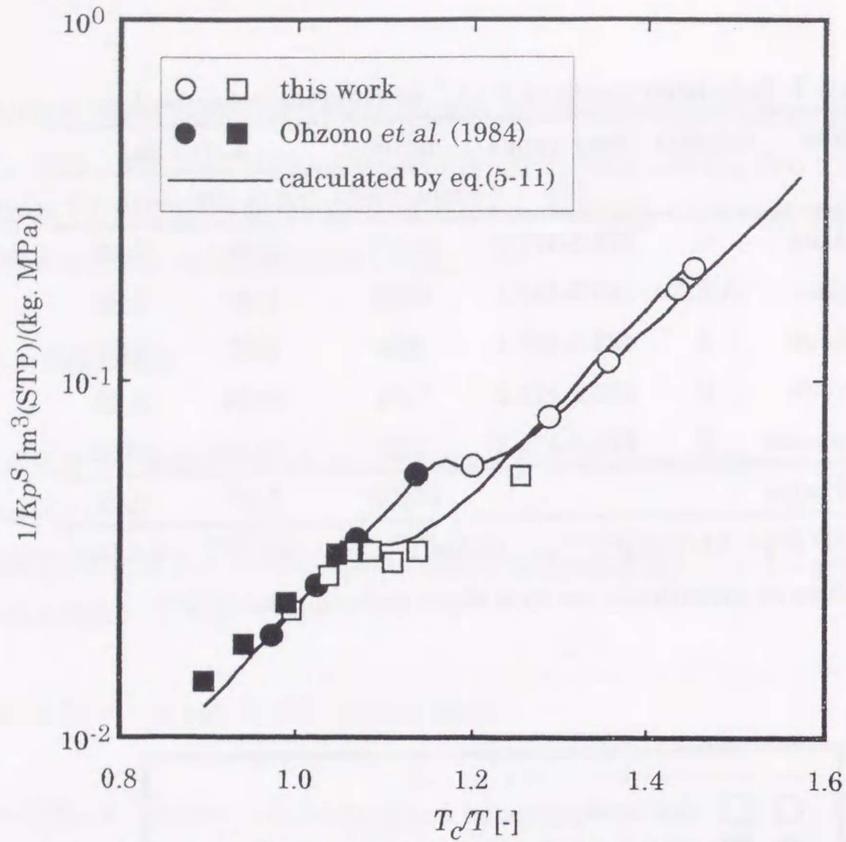


Fig.5-19 $\ln(1/Kp^S)$ versus (T_c/T) for hexane(○, ●) and pentane(□, ■) in IPP-C powder

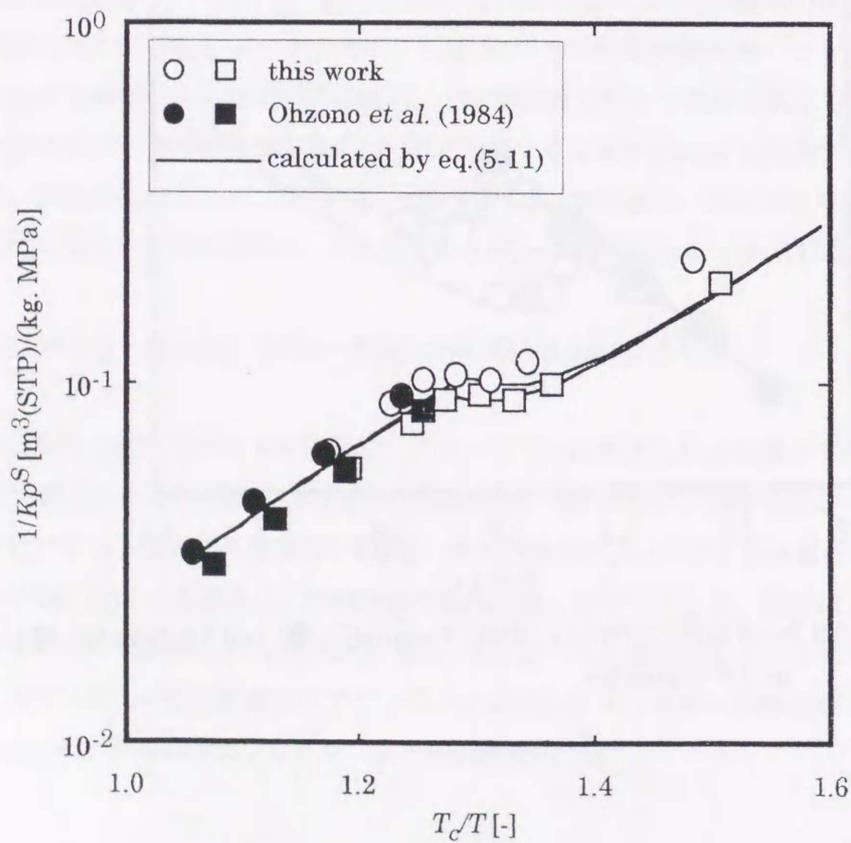


Fig.5-20 $\ln(1/Kp^S)$ versus (T_c/T) for cyclohexane(○, ●) and benzene(□, ■) in IPP-C powder

極性溶質系については、Zhong ら(1997)がポリジメチルシロキサンおよび低密度ポリエチレン系に対して溶質の極性を表すパラメータとして溶質の圧縮係数(Z_c)を導入した以下に示す3つの式を提案している。

ポリジメチルシロキサン：

$$\ln(1/Kp) = -6.324 + [-0.161 + 46.256(\omega Z_c) - 201.262(\omega Z_c)^2](T_c/T)^2 \quad (5-12)$$

$$\ln(1/Kp) = -15.531 + 94.546(\omega Z_c) - 410.557(\omega Z_c)^2 + 6.219(T_c/T) \quad (5-13)$$

低密度ポリエチレン：

$$\ln(1/Kp) = -6.066 + [2.062 - 6.326\omega + 23.831(\omega Z_c)](T_c/T)^2 \quad (5-14)$$

これらの式は Kp に関して原報と本研究では異なる単位が用いられているため単位換算を行っている。ポリジメチルシロキサン系の相関誤差は14種類の極性溶質に対して、式(5-12), (5-13)がそれぞれ12.2 および 12.9%と比較的大きいのに対し、低密度ポリエチレン系の相関誤差は6種類、35点のデータに対して5.4%と比較的よく一致している。

IPP は低密度ポリエチレンと構造が類似していることから式(5-14)の適用を試みた。本研究で得られた融点以上の測定値および Tian と Munk(1994)が非晶性ポリプロピレン(APP)系で測定した比保持容量(温度：343.2~383.2 K)を用いて式(5-14)のパラメータを決定し、ポリプロピレンの非晶部に対する極性溶質のヘンリー一定数の相関式として次式を得た。

$$\ln(1/Kp^s) = -6.429 + [2.426 - 8.647\omega + 31.998(\omega Z_c)](T_c/T)^2 \quad (5-15)$$

式(5-15)による相関結果を Table 5-9 に示す。測定値及び文献値(Tian and Munk, 1994)と計算値の平均相対誤差は7.2%で、343.2~493.2 K の広い温度範囲で比較的良好に一致した。さらに、結晶化度の温度依存性を考慮することによって、IPP 粉体に対するヘンリー一定数は次式で表わされる。

$$1/Kp^s = (1 - \alpha) \exp \{ -6.429 + [2.426 - 8.647\omega + 31.998(\omega Z_c)](T_c/T)^2 \} \quad (5-16)$$

測定値と式(5-16)による計算値の比較を Table 5-10 及び Figs.5-21,5-22 に示す。また、Table 5-10 には式(5-15)による融点以上の相関結果も併せて示した。Fig.5-21 は IPP-C 粉体に対するアセトンのヘンリー一定数を示す。図中○は測定値、●は Tian と Munk(1994)の文献値、点線及び実線はそれぞれ式(5-15)及び(5-16)による計算値を示す。また、Fig.5-22 には IPP-B 粉体に対するエタノール

ール、プロパノール及び MEK のヘンリー定数の測定値と式(5-16)による計算値との比較を示す。また、比較のためヘキサン系での測定結果を図中○で示した。図の横軸が $(T/T)^2$ であるため、点線は式(5-9)に結晶化度の温度依存性を考慮して計算した値を示す。4種類の極性溶質のヘンリー定数の測定値と式(5-16)による計算値の平均誤差は7.9%で、最も極性の強いエタノールを除くと平均相対誤差5%以内でよく一致した。エタノールのような極性の強い系については文献値も少なく、今後さらなる検討を行う必要がある。

Table 5-8 Calculated results of $1/Kp^4$ for molten and amorphous polypropylene

solute	Temp. range [K]	no. of data points*1	AAD*1 [%]
			eq.(5-15)
ethanol	343.2-493.2	9	7.69
propanol	343.2-493.2	9	6.29
acetone	343.2-493.3	8	9.4
MEK	343.2-493.4	9	5.84
overall error		35	7.25

*1) experimental data above T_m and literature values*2

*2) Tain and Munk, 1994

Table 5-9 Calculated results of $1/Kp^S$ for polar solutes in polypropylene powders

solute	polymer	Temp. range [K]	no. of data points*1	AAD*1 [%]	
				eq.(5-15)	eq.(5-16)
ethanol	B	373.1-493.2	8(3)*1	4.67	16.97
propanol	B	373.1-493.2	8(3)	0.98	5.03
acetone	C	373.1-471.2	7(3)	3.84	4.87
MEK	B	373.1-493.2	8(3)	0.39	4.41
overall error			31(12)	2.47	7.92

*1) figure in parenthesis is number of data above T_m of IPP

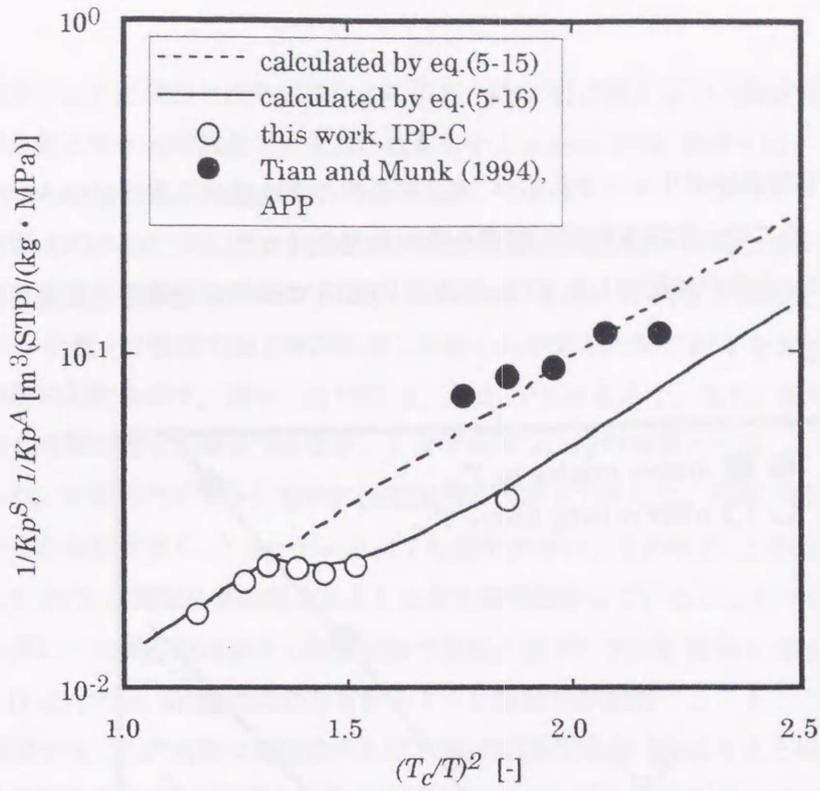


Fig.5-21 $1/Kp^S$ and $1/Kp^A$ versus $(T_c/T)^2$ for acetone in IPP-C powder

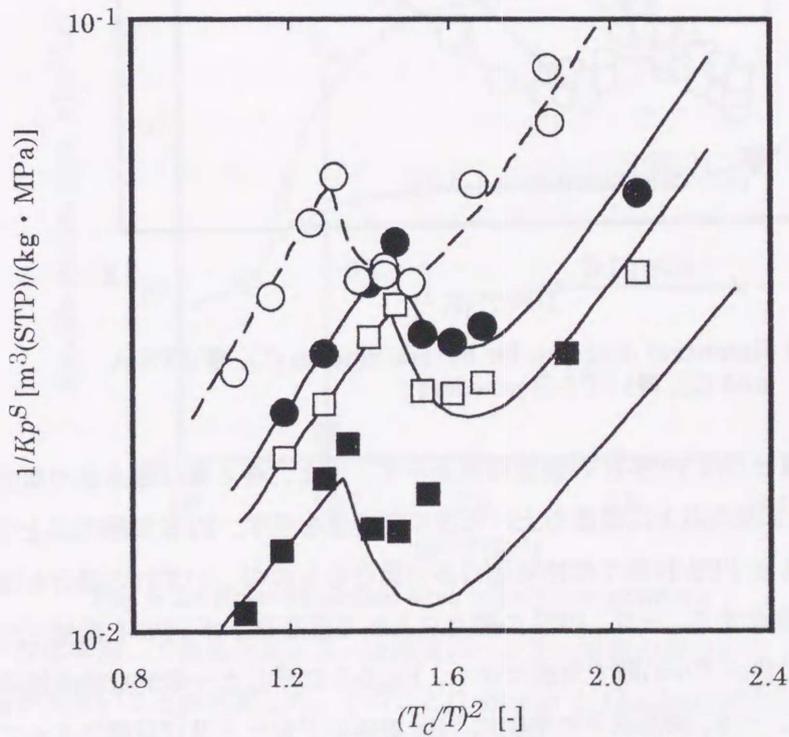


Fig.5-22 $1/Kp^S$ versus $(T_c/T)^2$ for hexane and polar solutes in IPP-B powders:
 (○) hexane, (●) MEK, (□) propanol, (■) ethanol,
 — calculated by eq.(5-16),
 - - - calculated by eq.(5-9) with crystallinity.

5-6 PPS 系測定結果

第4章で用いた PPS も結晶性ポリマーであるが、完全結晶体の物性値が入手できないため結晶化度の算出が困難である。そこで、本法を利用し結晶化度の測定を行った。

溶質としてヘキサデカンを用いて測定した PPS-A 及び PPS-B の保持容量線図を Fig.5-23 に示す。

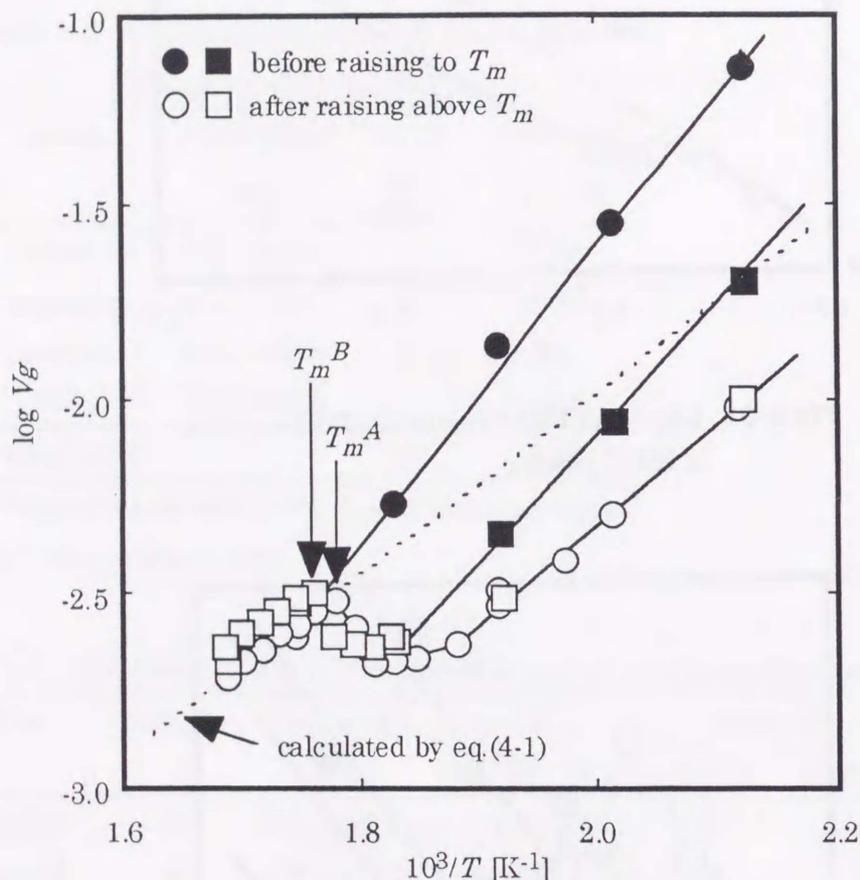


Fig.5-23 Retention diagram for hexadecane on (○, ●)PPS-A and (□, ■) PPS-B powders

図中●と○は PPS-A、■と□は PPS-B の測定結果を示す。また、●と■は融点まで温度を上げる前の測定値、○と□は一旦融点以上に温度を上げた後の測定値を示す。PPS の融点以上では、第4章で述べたごとく PPS-A と PPS-B 系では絶対値は多少異なるものの、いずれの場合も温度の増加に対して V_g は直線的に変化する。一旦、PPS の融点以上まで温度を上げ PPS を溶融させた後の V_g (図中○及び□)は2つのサンプルの間で大差はなく、Fig.5-5 に示した一般的な結晶性ポリマーの保持容量線図と一致する。一方、融点以下の挙動は PPS 粉体のグレード及び履歴によって大きく異なることが判る。融点まで温度を上げる前の V_g は PPS-A と PPS-B で大きく異なる。また、PPS の溶融前後では操作条件(試料注入量、キャリアガス流量、ポリマー充填量など)に対しても V_g は異

なる挙動を示すことが確認された。PPS-A の場合、 V_g の値は融点以上の測定値の外挿線(式(4-1))、すなわち非晶部に対する溶解度よりも高い値を示すことから PPS 粉体へのヘキサデカンの吸着の影響が大きいものと推察された。

吸着の影響は式(3-7)に示したようにポリマー相の比表面積(A_s)と密接な関係がある。そこで、窒素吸着比表面積測定装置(ベルソープ, (株) 日本ベル) を用いて PPS 粉体の比表面積の測定を行った。PPS 粉体を種々の温度で約 2 時間処理した後の比表面積の測定結果を Fig.5-24 に示す。横軸は前処理温度の逆数を示す。図中○は PPS-A、□は PPS-B を示す。また、図中●は PPS-A 粉体を 573.2 K で 5 時間処理した場合であるが、2 時間処理した時の結果と一致し、処理時間の影響は見られなかった。比較のため PS-B 粉体の測定結果を図中×で示した。PPS 粉体の比表面積は PS-B 粉体に比べてかなり大きく、グレードによっても差が大きいことが判る。この結果は Fig.4-4 の SEM 写真に示した PPS が微粒子が凝集したような多孔質構造をしていることと一致する。また、処理温度の上昇に伴い、比表面積は減少し融点近傍で急激に低下し PS-B 粉体と同程度の値となる。これは、Fig.4-11 に示した SEM 写真からも判るように微粒子が熔融することによって細孔がなくなったことに起因する。比表面積の測定結果及び PPS の熔融前後の V_g に与える操作条件の影響の違いから、PPS の熔融前の V_g の特異な挙動は PPS 粉体の多孔質部分にヘキサデカンが吸着されることによって起こると考えられる。

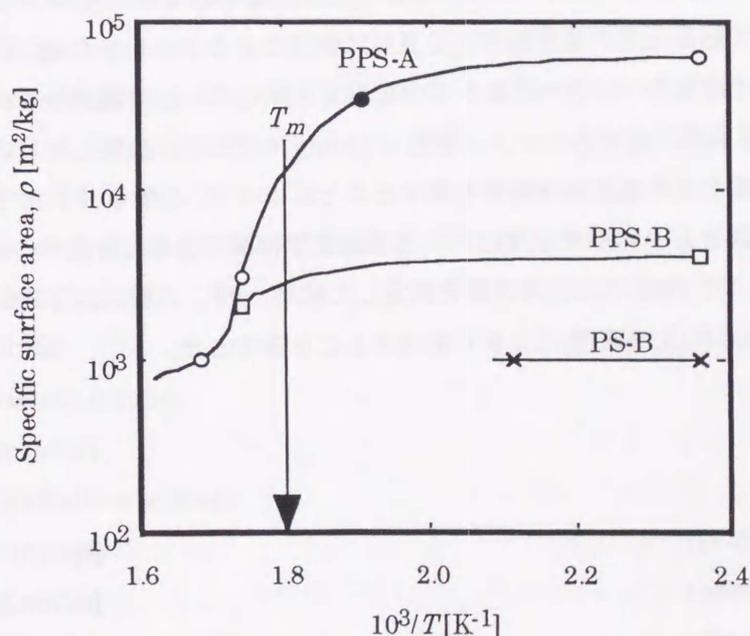


Fig.5-24 Specific surface area of polymer powders

ポリマー粉体を用いて結晶化度あるいは溶質のヘンリー定数の測定を行う場合、ポリマー粉体の形状の影響が大きいことが判明した。このことは Braun と Guillet(1975)が提案した結晶化度の測定法が PPS 系のような多孔質なポリマー粉体には適用できないことを示している。しかし、一旦融点以上まで温度を上げ、ポリマーを熔融させることで細孔内への溶質の吸着の影響は排除できるため、融点以上での溶質のヘンリー定数の測定は可能である。しかし、一旦熔融させてしまうと再結

晶化の際、結晶化度が変化してしまうため、融点以下の測定値は使用した元のサンプルの結晶化度とは異なる場合が多く、その取り扱いには注意しなければならない。

PPS 粉体を充填したカラムを一旦 PPS の融点以上(573.2 K)に上げた後、473.2 K まで冷却し結晶化度の測定を行った結果、PPS-A, PPS-B の結晶化度はそれぞれ 60 及び 64 %であった。両者の間に差が小さいのは溶融後の冷却速度(結晶化速度)がほぼ同じであったことに起因すると考えられる。

5-7 本章の総括

ガスクロマトグラフを用いて 3 種類の IPP 粉体の結晶化度および溶質のヘンリー一定数の温度依存性を測定した。通常ガスクロマトグラフ法ではコーティング操作の段階でポリマーの結晶化度が変化してしまうため、ヘンリー一定数の整理を行う際にはコーティング処理したサンプルの結晶化度が必要となるのに対し、直接ポリマー粉体を用いる方法はこのような問題がなく有用である。

ガスクロマトグラフ法で測定した結晶化度は DSC 法での測定値に比べ大きな値を示し、ヘンリー一定数の整理を行うためにはガスクロマトグラフ法での測定値を使用する必要があることを明らかにした。また、ガスクロマトグラフ法による結晶化度の測定では、結晶化度は使用する溶質の種類に依らないことを明らかにした。さらに、IPP 粉体の結晶化度を相関するための簡単な式を提案し、この式を用いることによって結晶化度の温度依存性を良好に表現できることを示した。

IPP 粉体に対する 9 種類の溶質のヘンリー一定数を IPP の融点を挟む広い温度範囲でガスクロマトグラフ法により測定した。非晶部に対するヘンリー一定数を Zhong ら(1997)が提案した対応状態原理に基づく相関式で表し、結晶化度の温度依存性を考慮することによって、IPP 粉体に対する非極性及び極性溶質のヘンリー一定数を IPP の融点を挟む広い温度範囲で相関できることを示した。

溶質にヘキサデカンを用いて PPS の比保持容量を測定した結果、PPS の融点以下における比保持容量の挙動は PPS 粉体の形状(比表面積)に大きく依存することを示した。

Nomenclature

a, b	= parameters in eq.(5-11)	[-]
B	= second virial coefficient	[m ³ /mol]
c	= parameter in eq.(5-10)	[K]
E_s	= heat of solution	[J/mol]
F^0	= flow rate at 273.2 K and 0.1013 MPa	[m ³ (STP)/s]
H	= mass fraction Henry's constant	[MPa]
ΔH_m	= observed enthalpy by DSC	[kJ/kg]
ΔH_m^0	= reference enthalpy of fusion	[kJ/kg]

J	= pressure gradient correction factor	[-]
K_p	= Henry's law constant defined in eq.(3-21)	[(kg · MPa)/m ³ (STP)]
M	= molar mass	[kg/kmol]
N	= number of data points	[-]
n	= carbon number	[-]
P	= pressure	[MPa]
p	= partial pressure	[MPa]
R	= gas constant, 8.314	[kJ/(kmol · K)]
T	= temperature	[K]
T_g	= glass transition temperature of polymer	[K]
T_m	= melting point of polymer	[K]
V	= molar volume	[m ³ /kmol]
V_g	= specific retention volume	[m ³ /kg]
w	= weight fraction	[-]
Z	= compressibility factor	[-]
α	= crystallinity	[-]
α^0	= crystallinity at room temperature	[-]
σ	= specific surface area	[m ² /kg]
ω	= acentric factor	[-]

<superscripts>

A	= amorphous polymer
cal.	= calculated value
e	= equilibria
exp.	= experimental value
ext.	= extrapolated
S	= semicrystalline polymer
0	= pure property

<subscripts>

c	= critical property
i	= component i
1	= solute
2	= crystal component
3	= carrier gas

Literature Cited

- Brandrup, J. and E. H. Immergut; Polymer Handbook. Third Edition, John Wiley & Sons, Inc., 1989
- Braun, J. -M. and J. E. Guillet; "Determination of Crystallinity of Olefin Copolymers and Polyolefin Powders by Inverse Gas Chromatography," *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.*, 13, 1119-1131 (1975)
- Braun, J. -M. and J. E. Guillet; "Determination of Crystallinity by Inverse Gas Chromatography. Effect of Curvilinearity of Retention Diagrams," *Macromolecules*, 10, 101-106 (1977)
- Brockmeier, N. F., R. W. McCoy and J. A. Meyer; "Gas Chromatographic Determination of Thermodynamic Properties of Polymer Solutions. II. Semicrystalline Polymer," *Macromolecules*, 6, 176-180 (1973)
- Castro, E. F., E. E. Gonzo and J. C. Gottifredi; "Thermodynamics of the Absorption of Hydrocarbon Vapors in Polyethylene Films," *J. Membrane Sci.*, 31, 235-248 (1987)
- Castro, E. F., E. E. Gonzo and J. C. Gottifredi; "The Analysis of Sorption Data of Organic Vapors in Polymeric Membranes through Novel Theories," *J. Membrane Sci.*, 113, 57-64 (1996)
- Doong, S. J. and W. S. W. Ho; "Sorption of Organic Vapors in Polyethylene," *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30, 1351-1361 (1991)
- Floyd, S., K. Y. Choi, T. W. Taylor and W. H. Ray ; "Polymerization of Olefins through Heterogeneous Catalysis. III. Polymer Particle Modelling with an Analysis of Intraparticle Heat and Mass Transfer Effects," *J. Appl. Polym. Sci.*, 32, 2935-2960 (1986)
- Guillet, J. E. and A. N. Stein ; *Macromolecules*, 3, 112 (1970)
- 服部 信尊; "気相法ポリプロピレン・プロセスの比較," *化学経済*, 6月号, 49-57 (1986)
- Hoel, E. L. and C. Cozewith; "Effect of Diffusion on Heterogenous Ethylene Propylene Copolymerization," *AIChE J.*, 40, 1669-1684 (1994)
- 柏、神田; "第三世代のポリプロピレン製造法," *化学工学*, 第49巻, 第5号, 365-370 (1985)
- 化学便覧 基礎編II, 改訂4版, 日本化学会編, 丸善 (1993)
- Liu, D. D. and J. M. Prausnitz; "Solubilities of Gases and Volatile Liquids in Polyethylene and in Ethylene-Vinyl Acetate Co-polymers in the Region 125-225°C," *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 15, 330 (1976)
- Maloney, D. P. and J. M. Prausnitz; "Solubilities of Ethylene and Other Organic Solutes in Liquid Low-Density Polyethylene in the Range 124-300°C," *AIChE J.*, 22, 74-81 (1976)
- 松尾 陽一; "ポリプロピレン製造プロセスの動向," *出光技報*, 33巻, 6号, 7-12 (1990)
- 松山、志賀、角五、橋本; "ポリプロピレン無溶媒重合プロセスの開発と工業化," *化学工学*, 第49巻, 第6号, 431-435 (1985)

- 峰島、柏、神田、市村、加藤;"ポリプロピレン気相重合プロセスの開発と工業化," *化学工学*, 第50巻, 第6号, 377-381 (1986)
- Ochiai, H., K. Gekko and H. Yamamura;"Sorptions Properties of Polypropylene," *J. Polym. Sci., Part A-2*, 9, 1629-1640 (1971)
- 大園、岩井、荒井;"熔融ポリプロピレンおよびポリスチレンに対する炭化水素気体の質量分率基準ヘンリー定数," *化学工学論文集*, 10, 536-538 (1984)
- Orts, W. J., M. Romansky and J. E. Guillet;"Measurement of the Crystallinity of Poly(β -hydroxybutyrate-co- β -hydroxyvalerate) Copolymers by Inverse Gas Chromatography," *Macromolecules*, 25, 949-953 (1992)
- Pope, D. S. and W. I. Koros;"Gas Sorption-Induced Dilation of Poly(4-methyl-1-pentene)," *J. Appl. Polym. Sci.*, 34, 1835-1859 (1987)
- Reid, R. C., J. M. Prausnitz and B. E. Poling; *The Properties of Gases & Liquid*, McGraw-Hill Book Co., New York (1987)
- 曾我和夫他; 重合プロセス—ポリオレフィン—、大日本図書 (1994)
- Spencer, C. F. and S. B. Alder;"A Critical Review of Equations for Predicting Saturated Liquid Density," *J. Chem. Eng. Data*, 23, 82-89 (1978)
- Stiel, L. I. and D. F. Harnish;"Solubility of Gases and Liquids in Molten Polystyrene," *AIChE J.*, 22, 117-122 (1976)
- Tian, M. and P. Munk;"Characterization of Polymer-Solvent Interactions and Their Temperature Dependence Using Inverse Gas Chromatography," *J. Chem. Eng. Data*, 39, 742-755 (1994)
- Zhong, C. and H. Masuoka;"Correlation of Henry's Constants of Nonpolar Solutes in Molten Polypropylene and Poly(dimethyl siloxane) and Polar Solutes in Molten Polyethylene and Poly(dimethyl siloxane)," *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36, 2509-2513 (1997)

第6章 石英スプリングバランス法によるポリマーを含む系の 気液平衡の測定と相関

本章では、石英スプリングバランス法を用いたポリマー中への有機蒸気の溶解度の測定及び相関結果について述べる。6-1節に緒言、6-2節に本研究で作製した石英スプリングバランス装置について、6-3節では実験方法について述べる。6-4, 6-5節ではそれぞれPS/エチルベンゼン系及びIPP粉体/ヘキサン系の溶解度の測定結果、6-6節では溶解度の測定値とグループ寄与モデルによる推算値との比較および相関結果について述べる。最後に6-7節で本章の総括を述べる。

6-1 緒言

6-1-1 目的

前章までに述べたガスクロマトグラフ法によるポリマーに対する有機蒸気のヘンリー定数の測定は、迅速に行える点が長所であるが、間接的測定法であり、また流通法であるため測定条件の影響を受けやすく誤差を生じやすいという欠点がある(Hao *et al.*, 1992)。実際、第3章で示したようにガスクロマトグラフ法で測定されたデータは測定者によりばらつきが大きい。本研究では、すでに詳述したように測定条件については十分に注意を払ったつもりである。しかし、データの精度に一抹の不安があったので、高精度の測定が期待される石英スプリングバランス法を用いて、結晶性ポリマーの融点以下におけるガスクロマトグラフ法でのデータの精度を調べるための測定を行った。

はじめに、岩井ら(1986)の文献を参考に石英スプリングバランス装置を作製し、PS/エチルベンゼン系での検証実験を行い、次に結晶性ポリマー系としてIPP/ヘキサン系の測定を行った。

前章で結晶性ポリマーに対する溶質の無限希釈条件下での溶解度は非晶部への溶解度と結晶化度から求められることを示した。しかし、ポリマーの結晶化度は温度依存性や圧力依存性を有するだけでなく、溶質の溶解に伴うポリマー分子の緩和によっても変化することが予想される。そこで、石英スプリングバランス法で結晶性ポリマーの融点以下における有機蒸気の有限濃度域における溶解度の測定を行い、結晶化度の影響について確認を行った。さらに、融点以下の結晶性ポリマーに対する溶質の溶解度の相関式として Flory-Huggins 式及び UNIFAC-FV 式にゴムの弾性理論から導出された弾性寄与項を加えた式が提案されているが、式が煩雑であるにも関わらず、相関精度は不十分であるといわざるをえない。また、推算式に至っては未だ確立されていないのが現状である。そこで、融点以下の結晶性ポリマー系の溶質の溶解度に対し、グループ寄与モデルに基づくより簡便な相関式を提案し、これによる測定値の相関を行う。

6-1-2 石英スプリングバランス法の特徴

石英スプリングバランス法は、あらかじめ検定した石英スプリングにポリマー試料を吊るし、スプリングの伸びから溶質の収着量を求める方法である。この方法は明確な測定原理に基づいているため、精度の高い測定が可能であり、従来からポリマーに対する気体および有機蒸気の収着量の測定(Sakurada *et al.*, 1959; Duda *et al.*, 1973; Iwai and Arai, 1989)に広く用いられている。通常は測定時間を短縮するためフィルム状のポリマーを用いるが、原理的にはポリマー粉体を直接用いることも可能である。また、収着曲線から溶質の拡散係数を求めた報告例(Duda *et al.*, 1982; 河野ら, 1985)も多く見られる。

この方法の短所としては平衡到達時間が長く測定に時間がかかること、自動化が難しいことが指摘されている(岩井ら, 1989)。また、測定圧力は通常大気圧以下であり、加圧下での測定には工夫が必要とされる。

6-2 測定装置

6-2-1 測定装置

測定装置の概略図をFig.6-1に示す。①は空気恒温槽で、中にガラス製の平衡セル③(内径: 5.5 cm, 高さ: 80 cm)が設置されている。平衡セル本体とふた及びフィードの接続部はカルレッツ製のOリングでシールしてある。空気恒温槽①は ± 0.1 Kで制御可能である。石英スプリング②は最大許容荷重 1 g、感度は約 30 cm/gである。正確な感度を知るために種々の温度および荷重で検定を行った。詳細については後述する。⑤はポリマーフィルムを圧着したアルミ製の皿(直径; 約 2.5~3.5 cm, 厚さ; 0.75 mm)あるいはポリマー粉体を入れたガラス製のカゴ(質量; 約 250 mg)である。⑦は溶質蒸気を発生させるためのフラスコで内容量は 500 cm³であり、⑥の水あるいはシリコンオイル浴で ± 0.1 K以内の精度で制御した。V1~V3には高真空用ベローズバルブ(株)大阪バルブ: SS-6UW-MM)を用いた。これらのバルブは空気恒温槽内に入れ、蒸気の凝縮を防止した。その他のバルブにはストップバルブを用いた。各部の配管には外径 6.0 mm 及び 8.0 mm のステンレスチューブを用いた。また、フィードラインでの溶質の凝縮を防止するため、⑧のリボンヒータを用いて測定温度+50 K以上に保温した。⑨はコールドトラップであり、真空ポンプに接続されている。空気恒温槽内、平衡カラム外表面及びフラスコの温度は白金測温抵抗体(株)岡崎製作所: R35型)を用い、デジタル温度計(株)チノー: DB 500)で測定した。④は最小目盛 0.01mm のカセットメータで、スプリングの伸びを測定するためのものである。

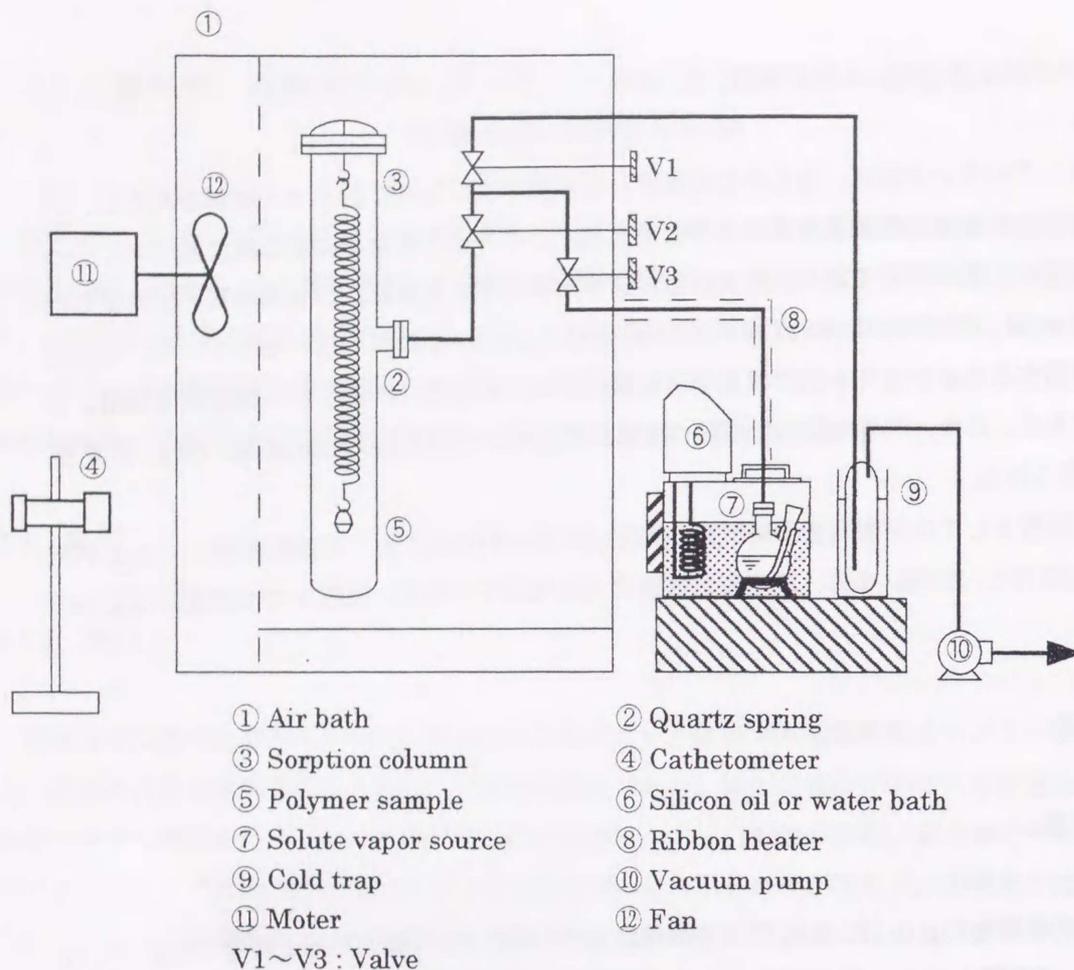


Fig. 6-1 Schematic diagram of quartz spring apparatus

6-2-2 空気恒温槽の温度分布

空気恒温槽を用いる場合、如何に恒温槽内の温度を均一にするかが重要となる。本装置の温度分布は 573.2 K、無負荷（何も入れない）の状態では ± 3 K であった。しかし、実際には恒温槽内に平衡セル等を設置するため、温度分布が無負荷状態と異なることが予想された。そこで、各機器設置後、恒温槽内の温度分布の確認を行った。測定点は Fig. 6-2 に示す A~F の 6 点で、図中に概略の寸法（単位 [mm]）を示した。A~C は平衡セル脇の空気恒温槽内の温度、D~F は平衡セルの外表面温度である。測定には白金測温抵抗体を用いた。恒温槽内の循環空気の吹き出し口、吸い込み口の羽の角度を種々変えて温度分布の測定を行った結果、循環空気の吸い込み口、吹き出し口の羽の角度によって、恒温槽内の温度分布は多少異なるもののその影響はほとんど見られなかった。また、Fig. 6-3 に示すように設定温度が高くなるに従い、温度分布 ($\Delta T = \text{最高温度} - \text{最低温度}$) が大きくなる傾向が見られるものの 573.2 K において ± 3 K 以内であり、無負荷の状態と変わらないことを確認した。空気恒温槽内の温度は平衡セル中段の外表面温度 (E 点) を代表値として用いた。

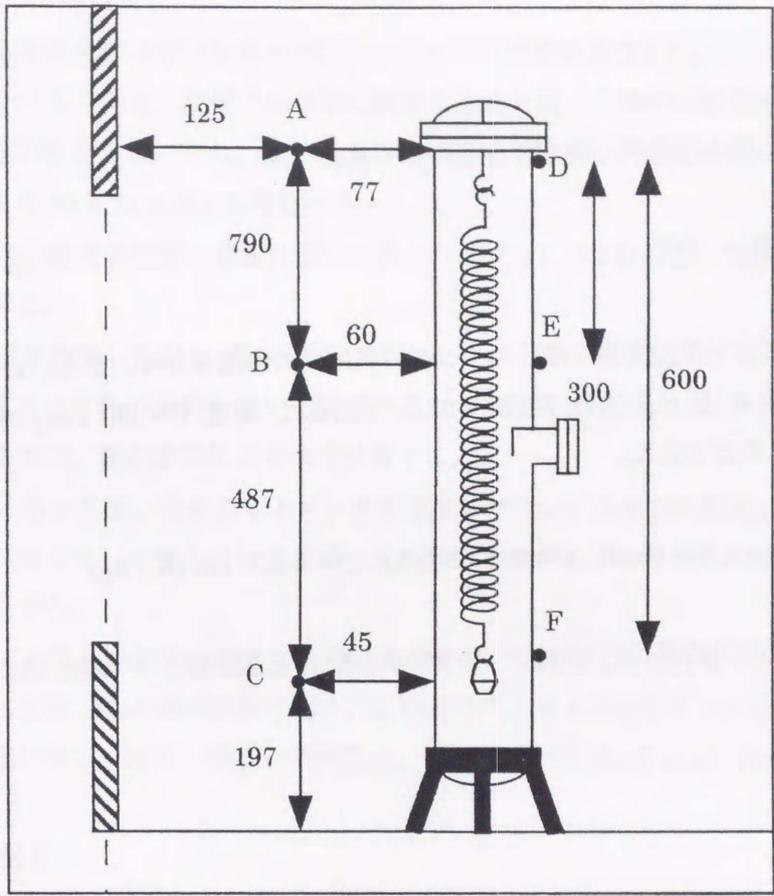


Fig.6-2 Measurement points of temperature distribution

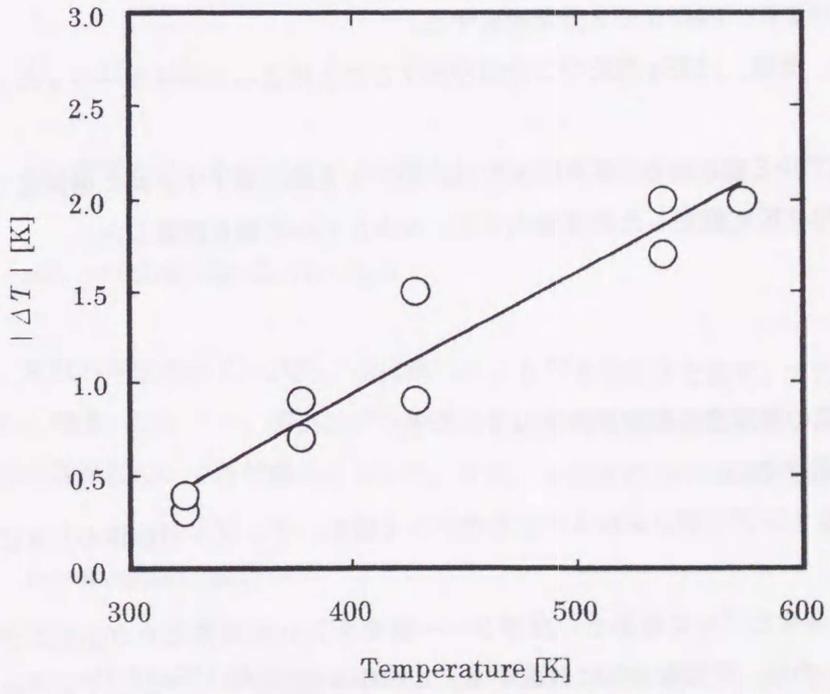


Fig.6-3 Temperature distribution of air bath

6-2-3 バネ定数の測定

真空中のスプリングの全長 L は次式で表されるものとする。

$$L = A - BT + (C - DT) m \quad (6-1)$$

ただし、全長 L は石英スプリングの両端に付けたフックの先端間の距離を示す。また、 m は荷重、 T は測定温度を示す。係数 A, B, C 及び D は温度: 323.2~523.2 K, 荷重: 0~399.1 mg の範囲で伸びを測定し、以下のように決定された。

$$A = 11.924 \text{ cm}, B = 1.623 \text{ } \mu\text{m/K}, C = 335.01 \text{ m/kg}, D = 5.307 \text{ cm/(K} \cdot \text{kg)}$$

決定したパラメータを式(6-1)に代入して計算したバネの全長 L と測定値との平均誤差は 0.073% であった。

6-3 測定方法

6-3-1 ポリマーフィルムの作製

フィルムサンプルは以下の手順で作製した。

- (1) ポリマー粉体を 5.0×5.0 cm の正方形型の金属枠にのせて、テフロンシートで覆う。
- (2) プレス溶解機にのせ、493.2 K、1 MPa で 2 分間溶解する。
- (3) プレス冷却機にのせかえ、室温、1 MPa 加圧で 2 分間冷却することによってポリマーフィルムを得た。
- (4) 表面をやすりで粗くしたアルミ皿にのせ、厚さ約 300 μm のアルミ製のガイドと共に金属板ではさみ、荷重をかけて約 473.2 K に設定した乾燥器内でフィルムとアルミ皿を圧着した。

6-3-2 溶解度の測定方法

ポリマーに対する有機蒸気の溶解度の測定手順を以下に示す。

- (1) サンプル及び受け皿を秤量する。
測定系によって、受け皿はサンプルがフィルムるときはアルミ板を、サンプルが粉体のときに石英製のカゴを用いた。
- (2) ポリマーフィルムを圧着させたアルミ板あるいはポリマー粉体を入れた石英のカゴ⑤をスプリングの下端のフックに吊した後、平衡セル③に設置する。この時石英スプリングが上下逆になら

ないように注意する（逆になるとスプリングのバネ定数が異なる）。

- (3)バルブ V1~V3 を閉じ、溶質タンク⑦に溶質を入れた後、空気恒温槽①及び溶質側の恒温槽⑥を所定の温度に設定する。また、⑧のリボンヒーターは発生した溶質蒸気の凝縮を防ぐため、溶質蒸気温度より 50 K 以上高めに設定する。
- (4)溶質タンクの温度が所定の温度に達した後、バルブ V1, V2 を開き、平衡セル内を真空ポンプで充分排気する。
- (5)真空ポンプを作動しながら V2 を閉じ、V3 をゆっくり開けて溶質がコールドトラップに飛んでくるまで溶質タンク内の空気を抜いた後、V3 及び V1 を閉じる。この時、タンク内の溶質温度が 1 K 前後下がるので、系が定常になるまで放置する。
- (6)系が定常になった後、④のカセットメータで石英スプリングの長さを測定し、バルブ V2, 3 を開いて収着を開始させ、カセットメータをゆっくり動かしながら、収着後の時間とともにスプリングの伸びを測定する。
- (7)スプリングの長さが変化しなくなった時点で収着平衡に達したとみなし、V2, 3 を閉じ、溶質の温度を変えた後、(6)の操作を繰り返す。この時の系の圧力は溶質タンク⑦の温度における溶質の飽和蒸気圧と等しくなる。溶質の蒸気圧は、Wagner の式(Reid *et al.*, 1987)を用いて計算する。

6-3-3 浮力補正

ポリマーに収着した溶質の量を石英スプリングの伸びから式(6-1)を用いて決定する。 ΔL は測定される見かけの伸びで測定条件下では溶質蒸気による浮力の補正を行う必要がある。収着量を算出するための真の伸び ΔL_r は次式で表される。

$$\Delta L_r = \Delta L + \Delta L_b \quad (6-2)$$

ここで、 ΔL_b は浮力によるスプリングの縮み分で、次式で表される。

$$\Delta L_b = (G_q/2 + G_a + G_s + G_t + C/2)K \quad (6-3)$$

ここで、 K はバネ定数(= $C - DT$)、 G_i は浮力による質量補正值を表す。また、添字、1, 2, q, a, s はそれぞれ、溶質、ポリマー、石英スプリング、アルミ皿及び支持体を示す。石英スプリング自体の浮力補正の詳細については付録 5 に示した。また、各物質の G_i は次式で表される。

$$G_i = m_i v_i P_i M_i / (RT) \quad (6-4)$$

ここで、 m_i , v_i はそれぞれ物質 i ($i = 1, 2, q, a, s$) の質量及び比容積、 P_i は収着圧力、 M_i は溶質の分子

量、 R は気体定数、 T は空気恒温槽の温度を示す。

スプリングをセットし、真空下(絶対圧 0 MPa)でのスプリングの全長を測定した後、系内に空気を入れ常圧に戻した($T=289.2$ K)。この時の浮力によるスプリングの縮みの実測値は $117 \mu\text{m}$ に対し、式(6-5)による計算値は $113 \mu\text{m}$ となり、本補正法が妥当であることを確認した。また、浮力補正の影響について確認を行った結果、 433.2 Kでのポリスチレンに対するエチルベンゼンの溶解度に与える影響は、約6%と大きく無視できないことが判った。

6-3-4 溶解量の計算

ポリマーに対する溶質蒸気の収着量 m_1 はスプリングの伸び ΔL_r とバネ定数 K から次式を用いて算出する。

$$m_1 = \Delta L_r / K \quad (6-5)$$

従って、ポリマー中の溶質の質量分率 w_1 は次式で与えられる。

$$w_1 = m_1 / (m_1 + m_2) \quad (6-6)$$

ここで、 m_2 はポリマーの質量を示す。

また、結晶性ポリマーの非晶部への溶解度は次に示す方法で求めた。

質量分率基準の結晶化度を α とすると、非晶部の量は次式で与えられる。

$$m_2^{amo} = m_2(1 - \alpha) \quad (6-7)$$

ここで、 α はグレードごとに決定したパラメータ c を用いて式(5-8)より求めた。従って、溶質が非晶部のみに収着した場合の溶解度を w_1^{amo} とすると、式(6-6)及び(6-7)から次式が得られる。

$$w_1^{amo} = m_1 / (m_1 + m_2^{amo}) = w_1 / [w_1 + (1 - w_1)(1 - \alpha)] \quad (6-8)$$

6-3-5 活量の計算方法

溶質成分の活量は次式により求めた。

$$a_1 = (P_1 / p_1^0) \exp(-B_{11}(p_1^0 - P_1) / RT) \quad (6-9)$$

ここで、 p_i^0 は収着温度 T における溶質の蒸気圧、 P_i は収着圧力、 R は気体定数、 B_{11} は純溶質の第2ビリアル係数を示す。 p_i^0 と P_i は Wagner 式(Reid *et al.*, 1987)、 B_{11} は Tsouopoulos の式 (1974)より求めた。

6-4 ポリスチレンに対するエチルベンゼンの溶解度

6-4-1 ポリマー試料の形状の影響

平均粒径 50 μm の PS-B 粉体と厚さ約 230 μm のフィルムを用いて測定したエチルベンゼンの収着量と時間のプロットを Fig.6-4 に示す。フィルムの場合、2 時間以内で平衡に達しているのに対し、粉体サンプルの場合、平均粒径が小さいにも関わらず 3 時間経過後も平衡に達していない。これは、測定温度がポリスチレンのガラス転移温度(373.2 K)以上であるため、ゴム状態の粉体同士が塊を形成したためだと考えられる。従って、これ以後のポリスチレン系の測定は全てフィルムを用いて行った。

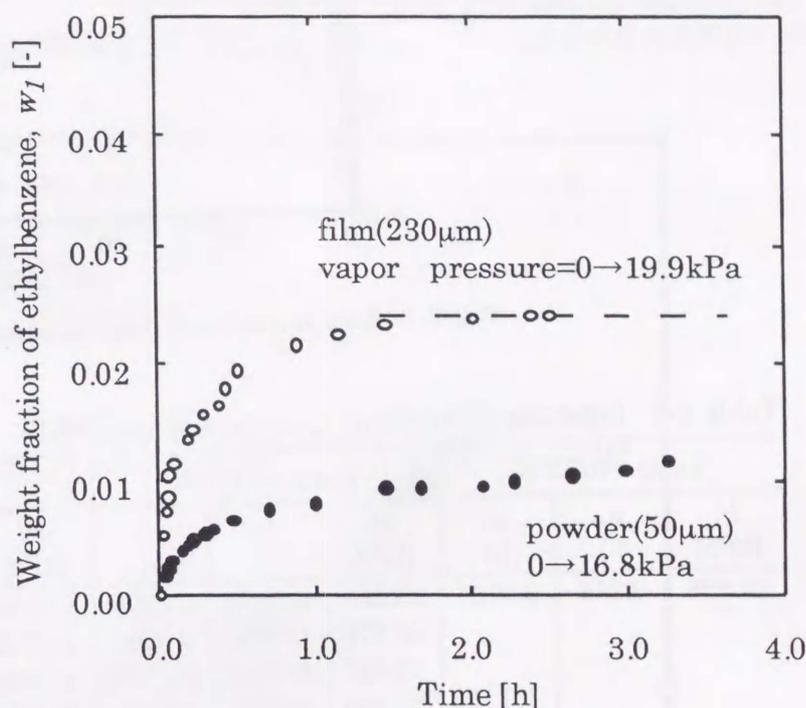


Fig.6-4 Sorption curve for ethylbenzene-polystyrene-B system at 433.3 K

6-4-2 測定結果

Fig.6-5 にポリスチレンフィルムを用いて 433.2 K で測定した $(m_{1,t} - m_{1,t=0}) / (m_{1,t=\infty} - m_{1,t=0})$ 対 $t^{1/2}$ のプロットの一例を示す。ここで、 $m_{1,t=0}$ 及び $m_{1,t}$ はそれぞれ時刻 0 及び t におけるポリスチレン中のエチルベンゼンの質量、 $m_{1,t=\infty}$ は平衡時のエチルベンゼン質量を示す。図より平衡到達に約 1 時間要していることが判る。また、測定は溶質の蒸気圧をステップ変化させながら行っているが、エチルベンゼンの収着量が増えるに従い、平衡到達時間が短くなる傾向が見られる。これは、ポリスチレン中でエチルベンゼンの濃度が高くなるに従い、拡散係数が大きくなることに起因している。

($m_{1,t=\infty} - m_{1,t=0}$)から求めたポリスチレンに対するエチルベンゼンの溶解度 w_1 とエチルベンゼンの蒸気圧 P_1 の関係を Table 6-1 に示す。また、*1)は脱着実験（飽和蒸気圧を下げる方向で測定）での測定値を示すが、本系の場合、収着・脱着によるヒステリシスは見られなかった。

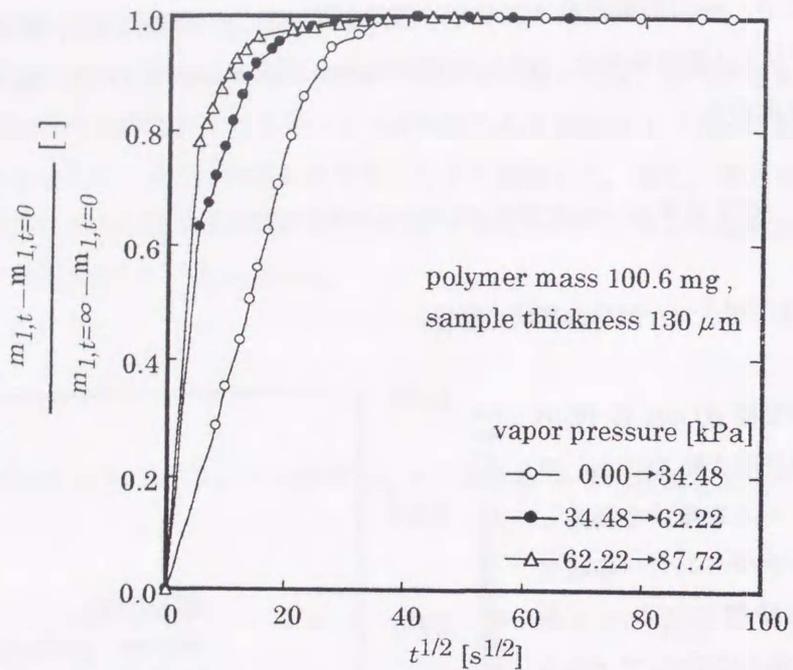


Fig.6-5 Sorption curve for ethylbenzene-polystyrene-B powder

Table 6-1 Solubility of ethylbenzene in polystyrene (PS-B)

Temp.=403.2 K			Temp.=433.2 K			Temp.=448.2 K		
P_1 [kPa]	a_1 [-]	w_1 [-]	P_1 [kPa]	a_1 [-]	w_1 [-]	P_1 [kPa]	a_1 [-]	w_1 [-]
23.898	0.278	0.0708	16.389	0.0882	0.0203	11.026	0.0422	0.0089
			16.276	0.0876	0.0203	16.725	0.0641	0.0135
			16.610	0.0894	0.0204	16.853	0.0646	0.0146
			16.239	0.0874	0.0205	16.202	0.0621	0.0152
			16.750	0.0902	0.0241	23.761	0.0910	0.0201
			32.451	0.1748	0.0426	24.669	0.0945	0.0219
			33.630	0.1812	0.0441	33.214	0.1273	0.0289
			34.450	0.1856	0.0446	33.664	0.1290	0.0302
			33.652	0.1813	0.0450	34.832	0.1335	0.0316
			33.427	0.1801	0.0484*1	34.751	0.1332	0.0325
			53.620	0.2892	0.0747	46.802	0.1795	0.0427
			63.981	0.3452	0.0907	52.239	0.2004	0.0482
			64.170	0.3462	0.0907*1	54.447	0.2089	0.0522
			83.364	0.4502	0.1281	57.160	0.2193	0.0546
			83.972	0.4535	0.1310	63.829	0.2449	0.0617
			87.648	0.4735	0.1341	72.640	0.2788	0.0705
			81.583	0.3133	0.0810			
			83.621	0.3211	0.0846			
			84.325	0.3238	0.0859			
$\chi=0.216$ (AAD=2.67 %)						$\chi=0.210$ (AAD=2.11 %)		

*1) desorption

6-4-3 文献値との比較

Fig.6-6 に本測定値及び Duda ら(1973)、岩井ら(1986)によって同じ測定法である石英スプリング法により測定された 403.2, 433.2 及び 448.2 K におけるエチルベンゼンのポリスチレンに対する溶解度を示すが、本測定で得られた測定結果との一致は良好であり、本測定値は信頼できるものと判断した。また、図中の実線は第 2 章で示した Flory-Huggins 式(Flory, 1942; Huggins, 1942)による相関値を示す。活量を目的関数とし、相対誤差の自乗が最小になるように測定値から求めた 433.2 及び 448.2 K における χ パラメータの値及び測定値と計算値の平均相対誤差を Table 6-1 中に示した。活量の測定値と計算値は平均誤差 2.37% でよく一致した。

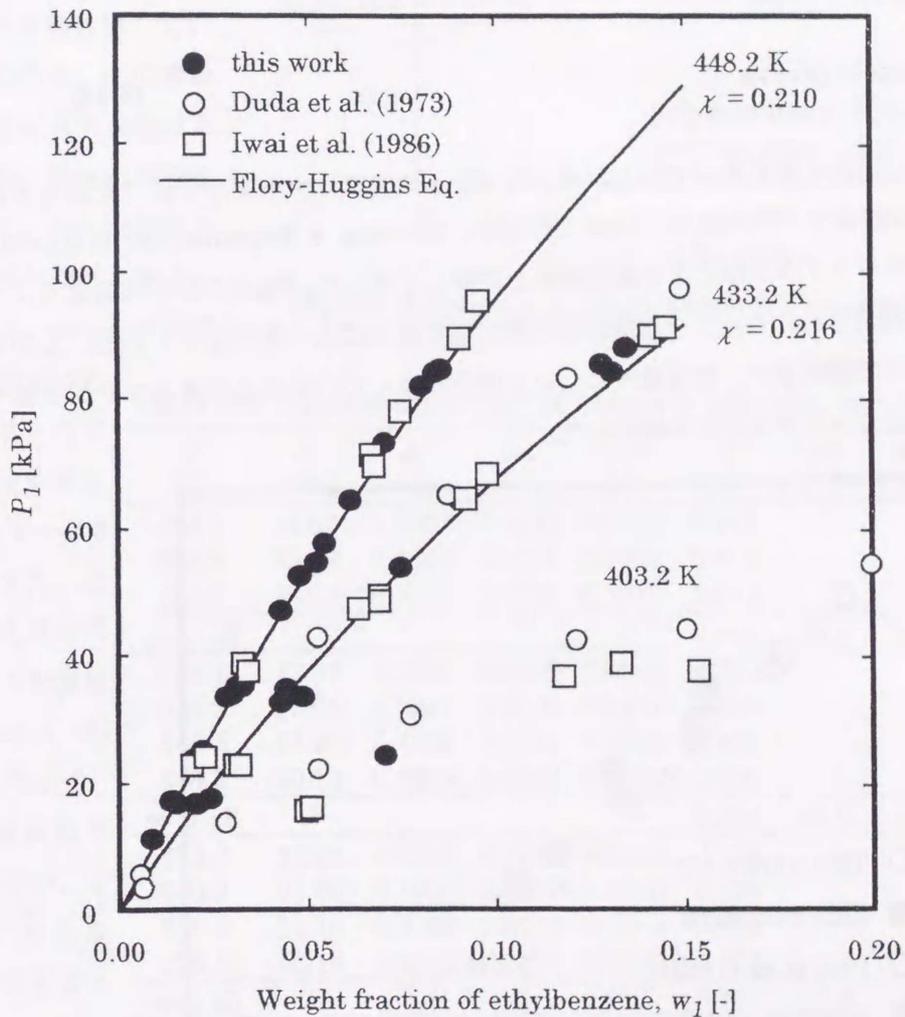


Fig.6-6 Solubility of ethylbenzene in polystyrene-B

6-4-4 ガスクロマトグラフ法による測定結果との比較

先に求めた χ パラメータの値から、次式を用いて質量分率基準ヘンリー一定数 H_1 を求めた。

$$\begin{aligned}
 H_1 &= \lim_{w_1 \rightarrow 0} (dP_1/dw_1) \\
 &= \lim_{w_1 \rightarrow 0} p_1^0 (da_1/d\phi_1) (d\phi_1/dw_1)
 \end{aligned}
 \tag{6-10}$$

$$\phi_1 = w_1 v_1 / (w_1 v_1 + (1 - w_1) v_2)
 \tag{6-11}$$

式(6-11)を考慮すると、式(6-10)は次式のようにになる。

$$H_1 = p_1^0 \exp(1 + \chi) (v_1 / v_2)
 \tag{6-12}$$

Fig.6-7 に式(6-12)から求めたエチルベンゼンの H_1 とガスクロマトグラフ法で求めた本測定値 (平均粒径 50 μm の粉体サンプル使用)、Iwai ら(1982)、Newman と Prausnitz (1972)及び Shuster ら(1984)のガスクロマトグラフ法による測定結果を比較して示した。Fig.6-7 から判るようにガスクロマトグラフ法で測定されたヘンリー一定数は測定者により多少ばらつきが生じている。しかし、ポリマー粉体を用いた本測定値は、測定条件について充分注意しているため石英スプリング法で測定された値と比較的よく一致することを確認した。

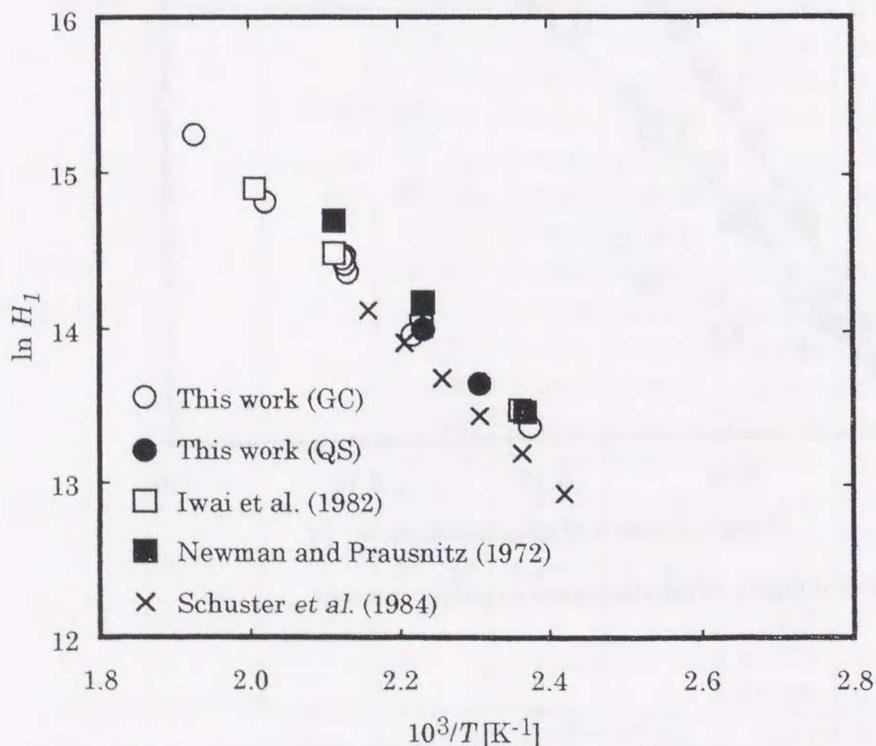


Fig.6-7 Mass fraction Henry's constant, H_1 [Pa], for ethylbenzene in polystyrene-B

6-5 IPP 粉体に対するヘキサンの溶解度

6-5-1 測定結果

Fig.6-8 に平均粒径 215 μm の IPP 粉体を用いた場合の $(m_{1,t} - m_{1,t=0}) / (m_{1,t=\infty} - m_{1,t=0})$ 対 $t^{1/2}$ のプロットの一例を示す。粉体サンプルを用いているにも関わらず、1 時間以内に平衡に達していることがわかる。この理由は測定温度が IPP の融点より低いため、粉体が熔融することなく、もとの形状を保っているためだと考えられる。 $(m_{1,t=\infty} - m_{1,t=0})$ から求めた IPP 粉体に対するヘキサンの溶解度の測定結果を

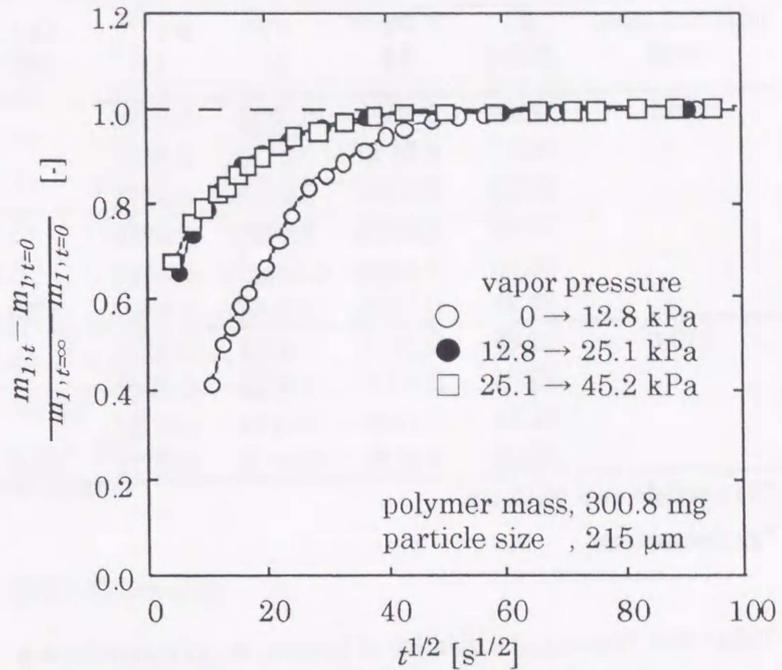


Fig.6-8 Sorption curve for hexane-IPP-A powder system at 323.2 K

Table 6-2 Measured solubility of hexane in polypropylene-A powder*1

Table 6-2 ~ 6-6 に示す。また、表中の結晶化度は式(5-8)による計算値 ($c = 12854 \text{ K}$, $T_m = 450 \text{ K}$)を示す。

*1)は脱着実験での値を示すが、本系においても収着・脱着によるヒステリシスは見られなかった。

T [K]	P_i [kPa]	a_i [-]	w_i [-]	$w_i^{amo.}$ [-]	χ [-]	Cry. [%]	AAD [%]	H_i^s [MPa]
323.2	12.82	0.2357	0.0188	0.0565	0.271			
323.2	25.02	0.4607	0.0371	0.1075	0.459			
323.2	45.03	0.8313	0.0731	0.1977	0.811			
over all					0.458	68.0	11.85	0.968
348.2	12.87	0.1039	0.0079	0.0241	0.200			
348.2	25.01	0.2021	0.0149	0.0451	0.303			
348.2	54.20	0.4389	0.0333	0.0971	0.476			
348.2	90.14	0.7319	0.0612	0.1692	0.706			
over all					0.304	68.0	11.09	1.923
373.2	12.87	0.0519	0.0041	0.0126	0.106			
373.2	25.05	0.1010	0.0077	0.0235	0.176			
373.2	54.10	0.2183	0.0168	0.0504	0.255			
373.2	90.14	0.3643	0.0294	0.0860	0.332			
over all					0.177	67.8	6.29	3.458
423.2	12.89	0.0170	0.0023	0.0053	-0.239			
423.2	25.01	0.0330	0.0039	0.0090	-0.093			
423.2	54.14	0.0715	0.0082	0.0188	-0.037			
423.2	89.97	0.1189	0.0140	0.0319	-0.031	56.9		
over all					-0.082		6.60	6.553

*1) polymer mass = 300.8 mg : particle size = 215 μm

Table 6-3 Measured solubility of hexane in polypropylene-A powder at 373.2 K^{*1} (effect of polymer mass)

polymer mass [mg]	P_1 [kPa]	a_1 [-]	w_1 [-]	$w_1^{amo.}$ [-]	Cry. [%]
104.6	25.04	0.1009	0.0116	0.0352	
	54.27	0.2190	0.0199	0.0593	
	76.53	0.3091	0.0263	0.0774	
	90.06	0.3639	0.0320	0.0931	
	25.04	0.1009	0.0111 ^{*2}	0.0337	
	37.23	0.1501	0.0147	0.0443	67.8
216.8	12.85	0.0518	0.0044	0.0135	
	25.03	0.1009	0.0081	0.0247	
	54.21	0.2188	0.0174	0.0521	
	90.08	0.3640	0.0298	0.0871	67.8

*1) particle size = 215 μm

*2) desorption

Table 6-4 Measured solubility of hexane in polypropylene-A powder at 373.2 K^{*1} (effect of particle size)

particle size [μm]	P_1 [kPa]	a_1 [-]	w_1 [-]	$w_1^{amo.}$ [-]	Cry. [%]
1000~2000	12.83	0.0517	0.0040	0.0123	
	25.04	0.1009	0.0077	0.0235	
	54.12	0.2184	0.0168	0.0504	
	90.11	0.3642	0.0294	0.0860	67.8

*1) polymer mass = 299.5 mg

Table 6-5 Measured solubility of hexane in polypropylene-C powder at 373.2 K^{*1} (effect of polymer grade)

P_1 [kPa]	a_1 [-]	w_1 [-]	$w_1^{amo.}$ [-]	χ [-]	AAD [%]	H_1^S [MPa]	Cry. [%]
12.86	0.0518	0.0063	0.0113	0.220			
25.07	0.1010	0.0115	0.0205	0.317			
54.20	0.2187	0.0266	0.0468	0.332			
90.08	0.3640	0.0493	0.0852	0.364			
over all				0.319	3.29	2.303	44.3

*1) polymer mass = 301.4 mg

particle size = 215 μm

Table 6-6 Measured solubility of hexane in polypropylene-A film*1

(effect of sample form)

T [K]	P_1 [kPa]	a_1 [-]	w_1 [-]	$w_1^{smo.}*2$ [-]	Cry. [%]
323.2	12.83	0.2359	0.0157	0.0675	
323.2	25.05	0.4613	0.0296	0.1216	
323.2	45.14	0.8335	0.0629	0.2334	78.0
373.2	12.87	0.0518	0.0043	0.0186	
373.2	25.01	0.1008	0.0069	0.0297	
373.2	54.18	0.2186	0.0146	0.0612	
373.2	90.00	0.3637	0.0247	0.1003	77.8

*1) polymer mass = 90 mg
sample thickness = 125 μm

*2) Crystallinity, $\alpha^0 = 78\%$

6-5-2 石英スプリングに対する溶質の吸着の影響

石英スプリングに対する溶質の吸着の影響について確認するため、サンプル量を変化させて 373.2 K で測定を行った。結果を Fig.6-9 に示す。サンプル量が約 100 mg と少ない場合、収着量は多少高めになるが、200 mg 以上では有意差は見られなかった。これは、サンプル量が少ないと相対的に石英スプリング自体への吸着の影響が大きくなるためだと考えられる。

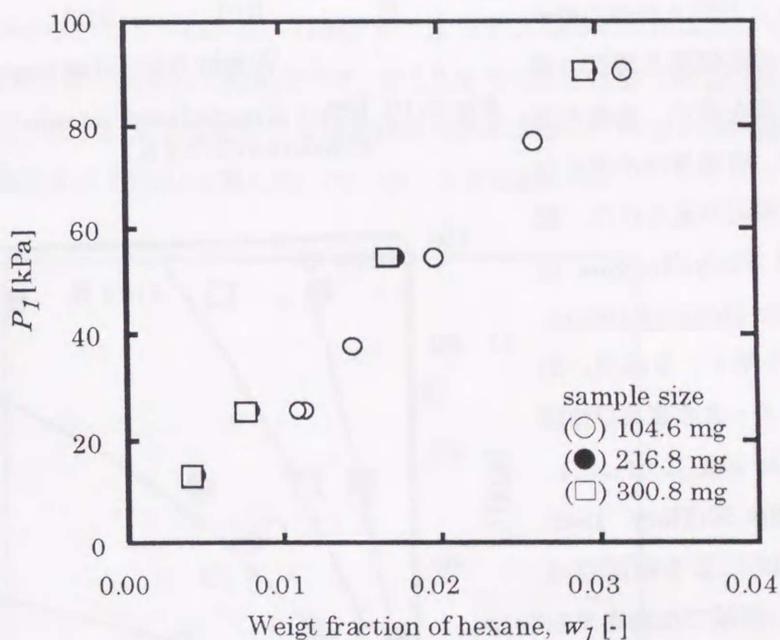


Fig.6-9 Sample size effect for hexane in IPP-A powder at 373.2 K

そこで、石英スプリング自体へのヘキサンの吸着の影響について、空気恒温 348.2 K、ヘキサンの分圧 45.22(温度 318.2 K)及び 90.03 kPa(338.2 K)で確認を行った結果、スプリングへのヘキサンの吸着によるバネの伸びはそれぞれ 20 及び 30 μm であった。このことから、溶質の溶解に伴うバネの伸びが小さい場合、すなわちサンプル量が少ない場合、相対的に石英スプリング自体への吸着の影響が無視できなくなることが明らかになった。溶質が極性の場合、スプリングへの吸着の影響

響は非極性溶質に比べ大きいことが予想されるため、この点により注意をはらう必要がある。

6-5-3 粒径の影響

粒径の異なる2種類のIPP-A粉体を用いて373.2 Kにおけるヘキサンの溶解度を測定した結果をFig.6-10に示す。図中○は平均粒径215 μm、●は厚さ約1~2 mmの板状不定形粉体を用いた場合であるが、両者はよく一致しており、粒径の影響がないことを確認した。

6-5-4 温度の影響

Fig.6-11にIPP-A粉体に対するヘキサンの溶解度と溶質の蒸気圧との関係を示す。温度が高くなるほど、収着量は小さくなる一般的な傾向が見られた。図中の実線はFlory-Huggins式(Flory, 1942; Huggins, 1942)による相関値を示す。各温度における χ パラメータの値及び相関誤差をTable 6-2に示した。Flory-Huggins式(Flory, 1942; Huggins, 1942)による相関値は溶解度が低い領域では測定値と比較的によく一致するが、溶解度が大きくなるに従い、測定値との差が大きくなる傾向が見られる。Table 6-2に示したように、 χ パラメータの値は温度及び溶質濃度に強く依存しており、融

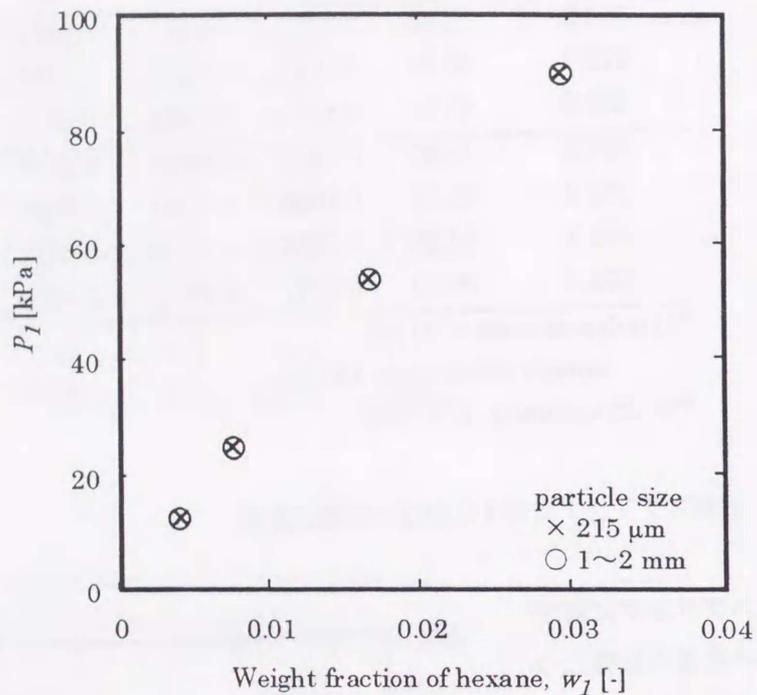


Fig.6-10 Effect of particle size on solubility of hexane in IPP-A powders at 373.2 K

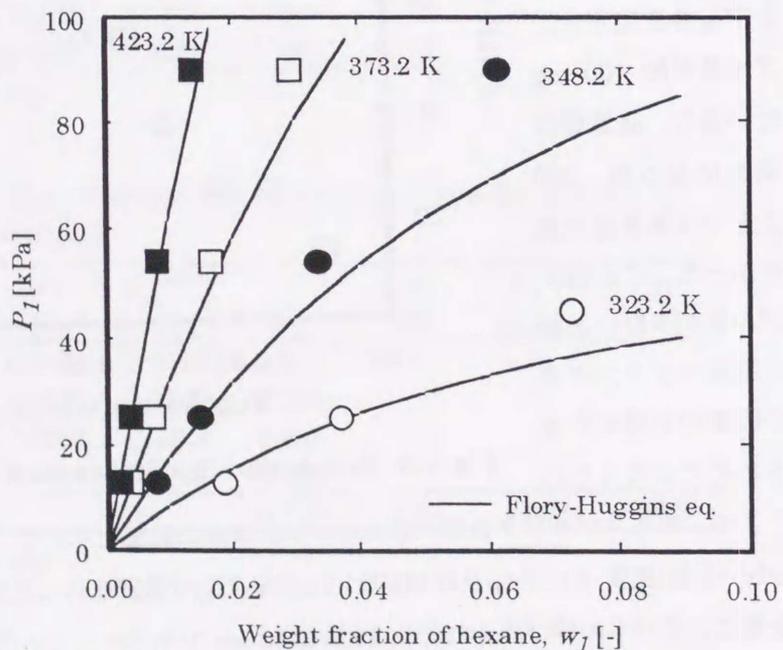


Fig.6-11 Solubility of hexane in IPP-A powder

点以下の結晶性ポリマー系では一定の χ パラメータではうまく相関できないことが判る。Fig.6-12には溶解度を式(6-9)から求めた活量で整理した図を示す。本系は423.2 Kを除いて、活量対質量分率に与える温度の影響はほとんど見られない。これは373.2 K以下では結晶化度の温度による変化がほとんどないのに対し、423.2 Kでは結晶化度が約10%減少するためだと思われる。

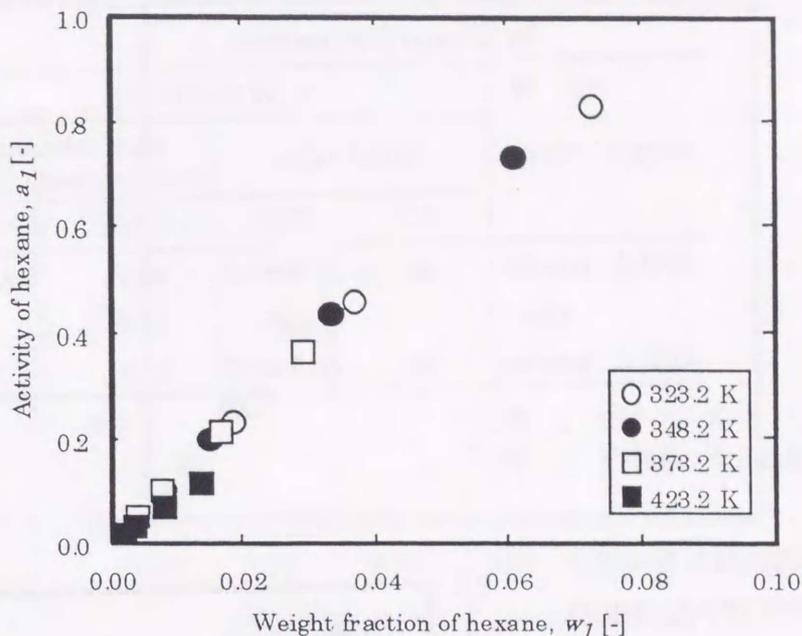


Fig.6-12 Solubility of hexane in IPP-A powder

そこで、式(6-8)を用いて非晶部への溶解度で比較した結果を Fig.6-13 に示すが、非晶部への溶解度は温度にほとんど依存しないことがわかる。Table 6-7 に IPP-A 粉体の 373.2 及び 423.2 K での測定前後の結晶化度を DSC 法で測定した結果を示す。373.2 K では測定前後で結晶化度がほとんど変化していないのに対し、423.2 K では測定中に結晶部の一部が溶融し、冷却の際に再結晶化が起こることによって、結晶化度が 10%以上高くなっていることを確認した。

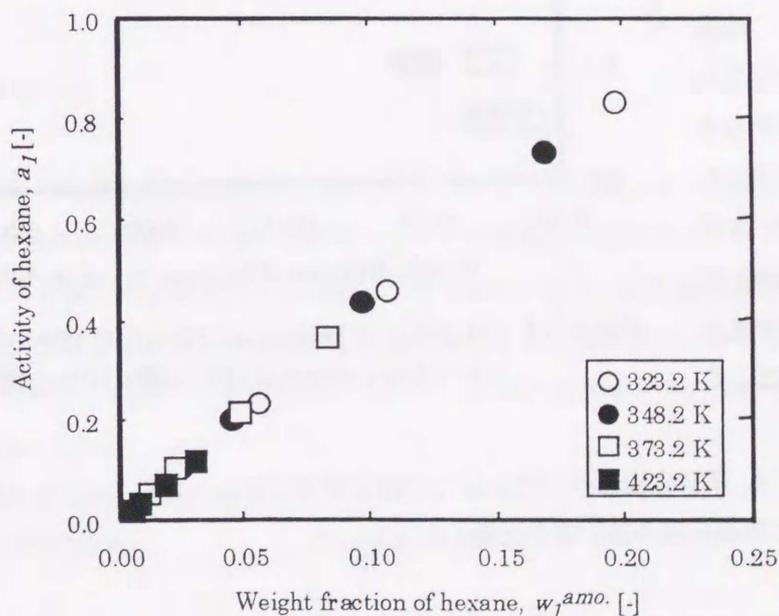


Fig.6-13 Solubility of hexane in amorphous region of IPP-A powder

Table 6-7 Crystallinity of polypropylene samples measured by GC and DSC methods

sample shape	crystallinity [%]			
	initial value		after solubility measurements (DSC)	
	GC	DSC	373.2 K	423.2 K
IPP-A powder	68	39.8±1.5	41.5	52.5
		48	51.0	
IPP-C powder	45	30.5±2.0	31.3	

6-5-5 結晶化度の影響

結晶化度の異なる 2 種類の IPP 粉体(IPP-A, IPP-C)を用いて 373.2 K で測定を行った結果を Fig.6-14 に示す。図中○と□は結晶化度を考慮しない場合であるが、結晶化度の高い IPP-A の方がヘキサンの溶解度は小さく結晶化度の影響があることが判る。次に、結晶部には溶質の溶解は起こらないとし仮定し、式(6-8)を用いて非晶部への溶解度を求めて比較を行った結果(図中●と■)、本測定範囲内では結晶化度を考慮することで溶解度曲線はよく一致した。

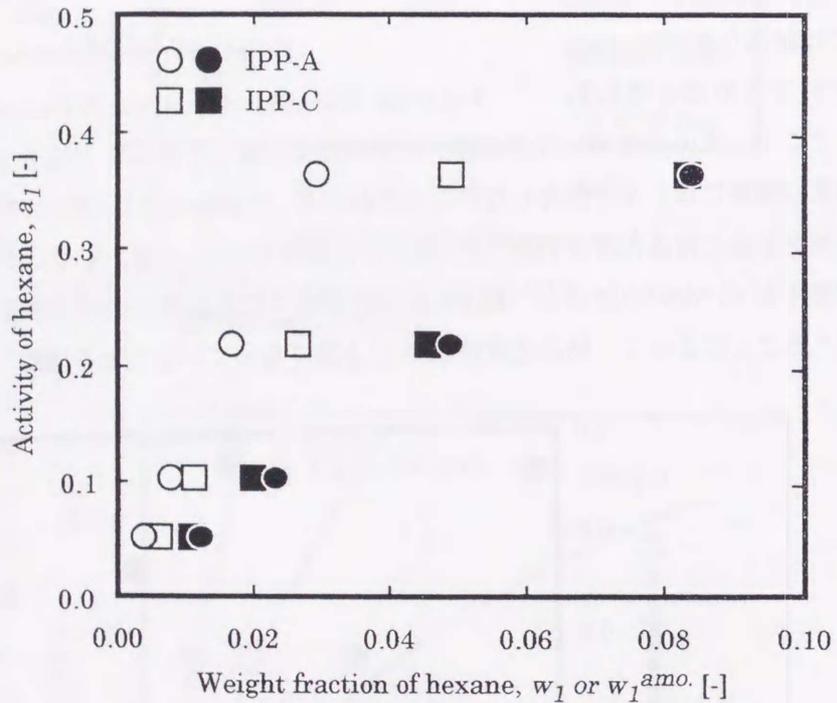


Fig.6-14 Solubility of hexane in IPP-A(○), IPP-C(□) and amorphous region of IPP-A(●), IPP-C(■)

Table 6-7 には IPP-A, IPP-C 粉体の 373.2 K での測定前後の結晶化度を DSC 法で測定した結果を示すが、測定前後で結晶化度の値に変化は見られなかった。

6-5-6 サンプル形状の影響

IPP-A 粉体を圧縮フィルム化して測定を行った結果を Fig.6-15 に示す。粉体サンプルに比べ溶解度は約 10% 低くなった。フィルムサンプルの結晶化度を DSC 法で測定した結果(Table 6-7)、結晶化度も約 10%高くなっていることが判り、粉体とフィルムサンプルの溶解度の差は結晶化度の違いによるものであることが確認された。

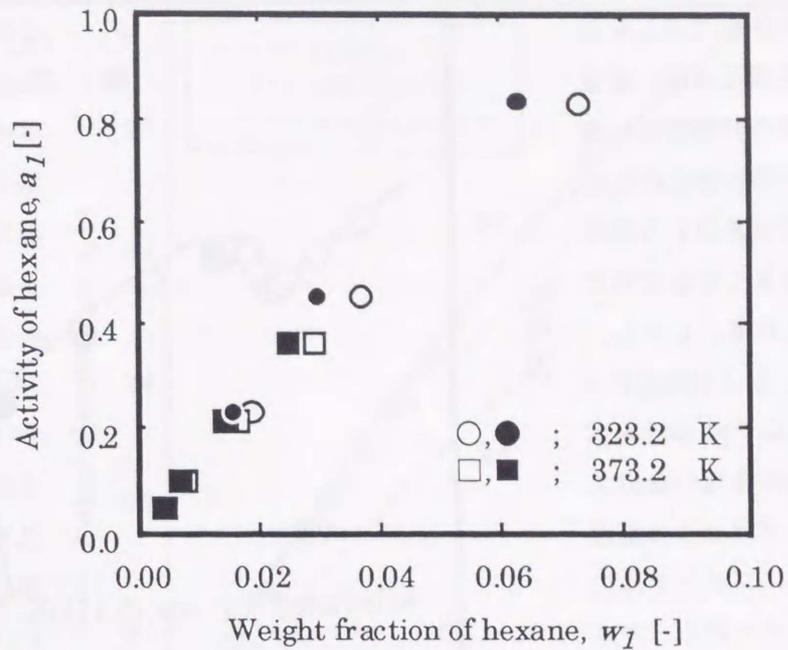


Fig.6-15 Solubility of hexane in IPP-A powder(○,□) and film(●,■)

6-5-7 ガスクロマトグラフ法による測定結果との比較

Table 6-2 に示した χ パラメータの値から式(6-12)を用いて非晶部に対するヘンリー定数(H_1^A)を求めた。さらに、IPP 粉体に対するヘンリー定数(H_1^S)は結晶化度を考慮することで、次式で与えられる。

$$H_1^S = H_1^A / (1 - \alpha) \quad (6-13)$$

ここで、結晶化度 α の温度依存性はポリマー種ごとに決定したパラメータ c を用いて、式(5-8)から求めた。式(6-13)から求めた IPP 粉体に対するヘキサンの質量分率基準のヘンリー定数とガスクロマトグラフ法で求めた値との比較を行った結果を Fig.6-16 に示す。図中●は IPP-A 粉体を用いた時の石英スプリング法での測定値、○は IPP-A 粉体を用いた時のガスクロマトグラフ法での測定値、実線は式(5-11)から求めた Kp^S から次式を用いて決定した IPP-A 体に対するヘキサンの H_1^S の計算値を示す(Stiel *et al.*, 1985)。

$$H_1^S = 273.2 R K p^S / M_1 \quad (6-14)$$

石英スプリング法による測定値(●)とガスクロマトグラフ法による測定値(○)とは比較的よく一致した。ただし、測定温度が低くなるほど両者の差は大きくなる傾向が見られる。この理由として、

第5章(5-2-3節 結晶化度と保持容量)で示した如く、測定温度の低い領域では気相の非理想性と溶質の蒸発熱の変化のため、結晶化度を算出する際の誤差が大きくなるためだと考えられる。しかし、373.2 K 以上($1000/T = 2.68 \text{ K}^{-1}$ 以下)におけるポリマー粉体を用いたガスクロマトグラフ法の測定値は石英スプリング法の値にきわめて近く、ガスクロマトグラフ法においてキャリアガス流量依存性が小さく、結晶化度の見積もり誤差が小さい場合には結晶性ポリマーの融点以下においても精度の良いデータが得られることが示された。

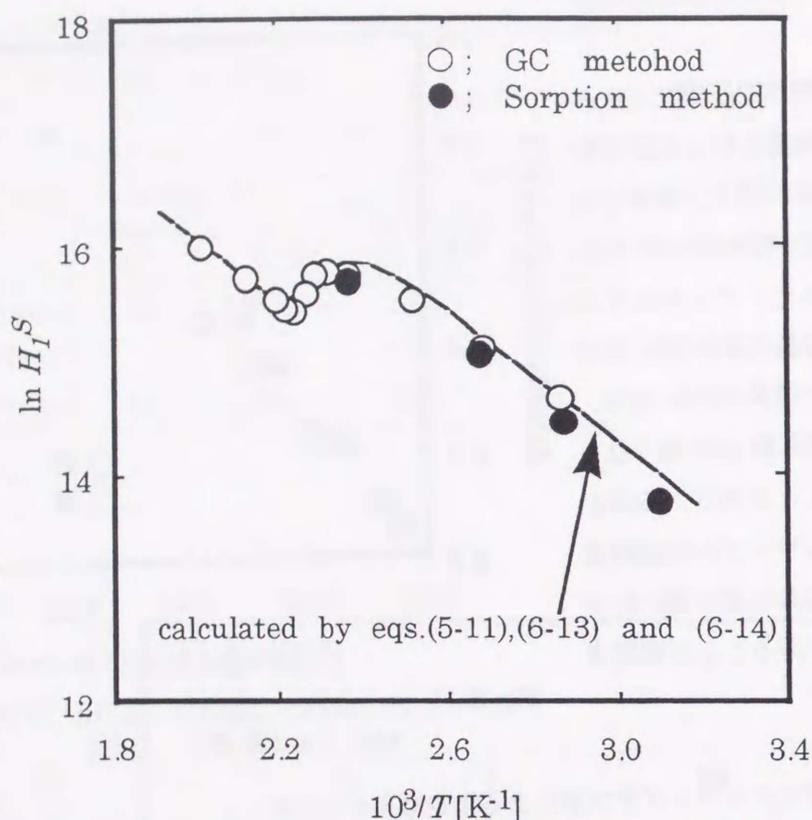


Fig.6-16 Mass-fraction Henry's constants, H_1^S [Pa], for hexane in IPP-A (○) powders: crystallinity, α calculated by eq.(5-8)

6-6 ポリマー中への有機蒸気の溶解度の推算および相関結果

6-6-1 UNIFAC, UNIFAC-FV 及び修正 UNIFAC 式による推算値との比較

Fredenslund ら(1977)が提案した UNIFAC 式、Oishi と Prausnitz(1978)が提案した UNIFAC-FV 式及び Zhong ら(1996)が提案した修正 UNIFAC 式を用いて活量の推算を行い、本研究で測定した測定値との比較を行った。

PS/エチルベンゼン系の推算値と測定値の比較を Fig.6-17 に、また平均相対誤差(AAD)を Table 6-8 に示す。推算精度は UNIFAC<UNIFAC-FV<修正 UNIFAC 式の順に高く、修正 UNIFAC 式での平均相対誤差は 3.62%と良好であった。尚、計算には Table 3-6, 3-7 に示した R_k , Q_k 及び温度依存性を考慮したグループ相互作用パラメータを用いた。また、溶質の比容積は修正 Rackett 式 (Spencer and Alder, 1978)により算出し、ポリスチレンの比容積は付録 2, Table A-1 に示した 0.1 MPa での測定値を温度の関数として表したのものを用いた。

IPP/ヘキサン系の推算値と測定値の比較を Fig.6-18 に、また平均相対誤差を Table 6-8 に示す。計算は溶解度の測定値から結晶化度を考慮し、式(6-8)を用いて非晶部に対する溶解度に換算してから行った。尚、結晶化度の温度依存性は、式(5-8)を用いて計算した。式中のパラメータには Table 5-5 に示した IPP のグレードごとに決定した値を用いた。PS 系と同様、修正 UNIFAC 式の推算精度が最も高いものの平均相対誤差は約 12% と PS 系に比べると大きい。また、IPP の非晶部の比容積は付録 2, Table A-3 に示した 0.1MPa での熔融状態の比容積を測定温度に外挿した値を用いた。

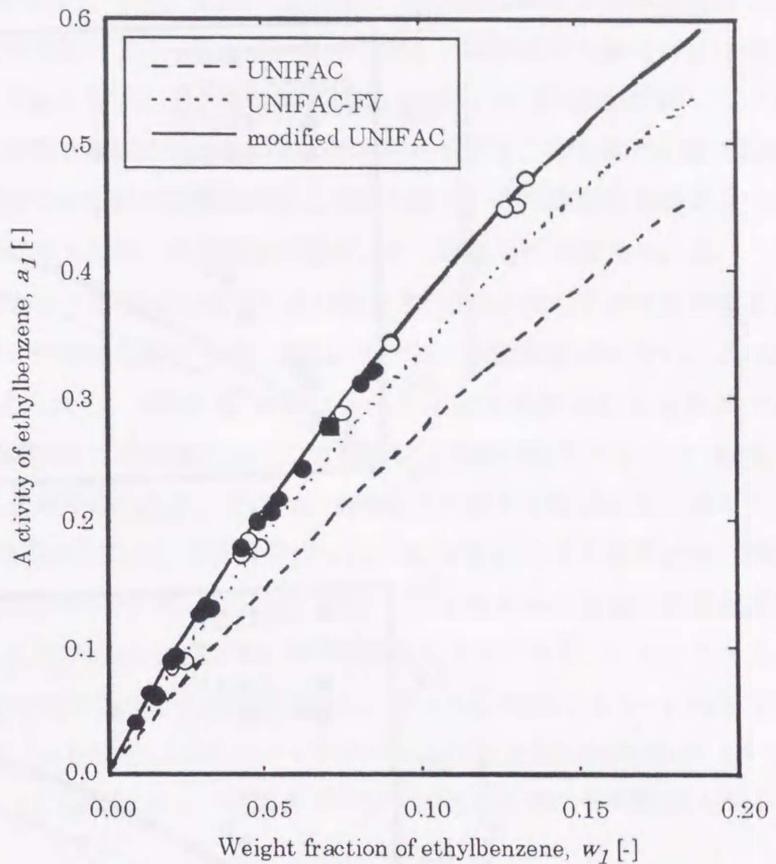


Fig.6-17 Solubility of ethylbenzene in polystyrene-B at (■) 403.2, (○) 433.2 and (●) 448.2 K

Table 6-8 Calculated results using UNIFAC, UNIFAC-FV and modified UNIFAC equations

solute	polymer	Temp. [K]	no. of data points [-]	AAD [%]*1		
				UNIFAC	UNIFAC-FV	modified UNIFAC
ethylbenzene	polystyrene-B	403.2	1	27.52	9.35	2.19
		433.2	16	26.94	8.22	4.34
		448.2	19	29.53	9.46	3.09
		over all	36	28.32	8.91	3.62
hexane	polypropylene-A	323.2	3	37.10	17.33	14.57
		348.2	4	37.09	15.58	12.99
		373.2	12	30.80	8.13	7.74
		423.2	4	16.63	16.48	24.44
hexane	polypropylene-C	373.2	4	37.07	13.66	8.40
		over all	27	31.26	12.31	11.61

*1) AAD = $(\sum |a_1^{exp.} - a_1^{cal.}| / a_1^{exp.}) \times 100 / N$

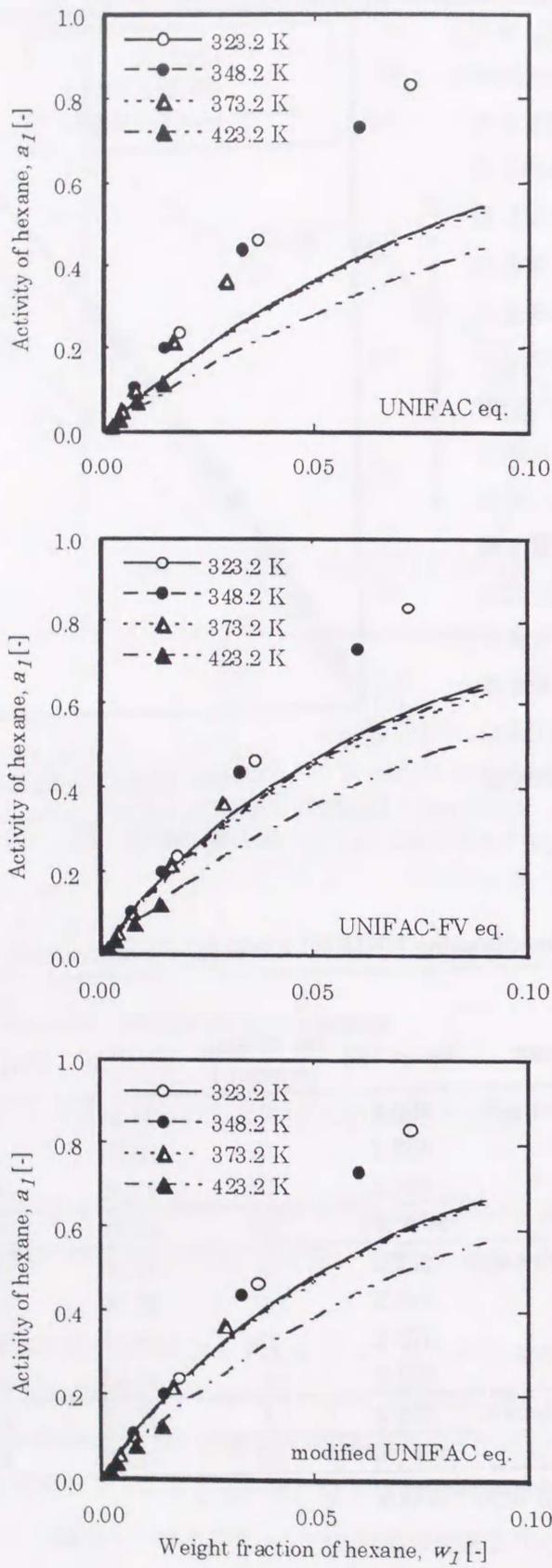


Fig.6-18 Solubility of hexane in polypropylene-A powder.

Fig.6-18 からわかるように、UNIFAC、UNIFAC-FV 及び修正 UNIFAC 式による推算値はいずれも溶解度の比較的低い領域では測定値とよく一致しているのに対し、溶解度が大きくなるに従い、測定値との差が大きくなる。この理由として、これらの推算式は Rogers ら(1968)が指摘している結晶部の影響、すなわち弾性力の影響を考慮していないためだと考えられる。非晶部は溶質の溶解に伴い膨潤しようとするが、結晶部は非晶部の膨潤を抑制しようとする。この抑制効果はポリマー中の溶質濃度が高くなるほど顕著になるため、推算値との差が大きくなるものと考えられる。

Table 6-8 に示すように、各温度における UNIFAC-FV 及び修正 UNIFAC 式の平均相対誤差を比較した場合、溶解度が比較的小さい領域にも係わらず、423.2 K の時の推算誤差が大きい。この理由として、結晶化度の影響が考えられる。423.2 K における結晶化度は式(5-8)による計算では 56.9 %となるが、第 5 章で示した如く、この温度において結晶化度は急激に低下するため、結晶化度の測定及び相対誤差が大きいことが考えられる。そこで、423.2 K における結晶化度の値を種々変えて、UNIFAC-FV 及び修正 UNIFAC 式による計算を行った。423.2 K における結晶化度と推算誤差の関係を Fig.6-19 に示す。UNIFAC-FV 式、修正 UNIFAC 式とも相対平均誤差は結晶化度に対し極小値を示し、それぞれ結晶化度が約 50 %及び 45 %の時が最も小さくなる。このことから、423.2 K における測定中の結晶化度は式(5-8)による計算値(56.9 %)よりも実際には 5~10%程度減少したと推定される。この理由の一つとして、ガスクロマトグラフ法では比較的短時間(約 30 分)のうちに比保持容量の測定を行っているのに対し、石英スプリング法では測定に 8 時間以上かかっているため、長時間の測定中

に結晶化度が変化していることが考えられる。しかし、結晶の一部が溶融している状態での結晶化度を正確に予測するのは困難であり、今後の課題である。

以上のことから、423.2 K における測定値は結晶化度の見積もり誤差が大きく、そのために推算誤差が大きくなったものと考えられる。423.2 K を除いた測定値と UNIFAC-FV 式及び修正 UNIFAC 式による推算値との平均相対誤差はそれぞれ 11.58, 9.66 %である。

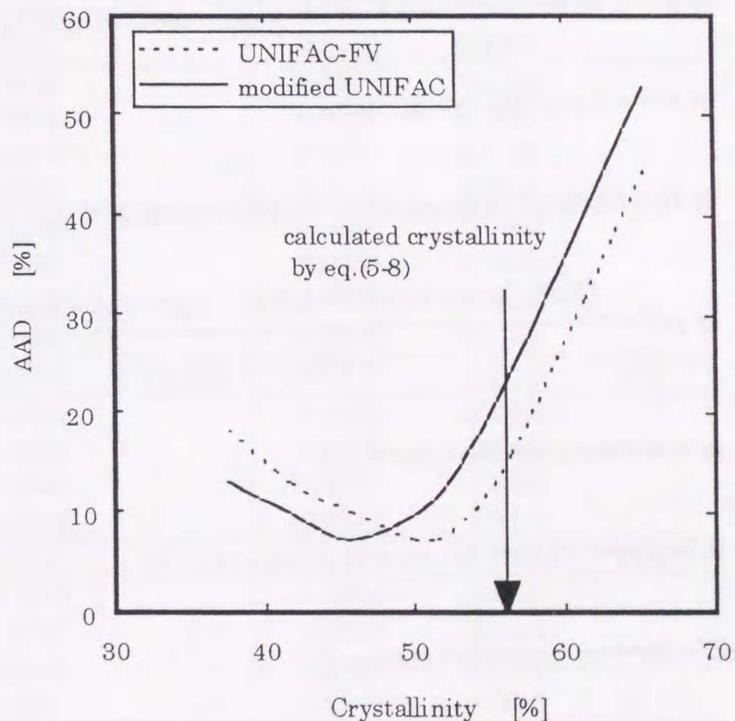


Fig.6-19 Relationship of AADs of UNIFAC-FV and modified UNIFAC and crystallinity at 423.2 K.

6-6-2 UNIFAC-FV+Michaels-Hausslein(MH)式及び修正 UNIFAC+MH 式による相関

UNIFAC-FV 式及び修正 UNIFAC 式では結晶部の抑制効果の大きいヘキサンの溶解度の高い領域を良好に推算できなかつた。そこで、これらの式に Michaels と Hausslein(1965)が提案した弾性寄与項を組み合わせた式を用いて測定値の相関を行った。第2章において UNIFAC-FV+MH 式について記述したので、本節では修正 UNIFAC+MH 式について記述した後、両式による相関結果について述べる。

(1) 修正 UNIFAC+MH 式

修正 UNIFAC+MH 式は UNIFAC 式の combinatorial 項の代わりに Zhong ら(1996)の修正式を用い、さらに Michaels と Hausslein(1965)が提案した弾性寄与項を組み合わせた次式で表される。

$$\ln a_i = \ln a_i^C + \ln a_i^R + \ln a_i^{EL} \quad (6-15)$$

ここで、 a_i^C , a_i^R , a_i^{EL} , はそれぞれ過剰エントロピー(combinatorial)項、過剰エンタルピー(residual)項及び弾性寄与(elastic)項で、おのおの次式で与えられる。

$$\ln a_i^C = \ln \psi_i' + \psi_i' + (z/2)M_i q_i' \ln (\theta_i' / \phi_i') - (z/2) M_i q_i' \ln (1 - \theta_i' / \phi_i') \quad (6-16)$$

$$\ln a_i^R = \sum_k v_k^{(i)} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}) \quad (6-17)$$

$$\ln \Gamma_k = M_k \Theta_k \{ 1 - \ln (\sum_m \Theta_m \Psi_{mk}) - \sum_m [\Theta_m \Psi_{km} / (\sum_n \Theta_n \Psi_{nm})] \} \quad (6-18)$$

$$\ln a_i^{EL} = \frac{[V_i/R \{ (\Delta H_i^f / v_i^f) (1/T - 1/T_m) \} - \phi_i' + \{ \ln a_i^R / \phi_i^2 \} \phi_i^2]}{[3/(2f\phi_i') - 1]} \quad (6-19)$$

$$\phi_i' = w_1^{amo} r_1' / (w_1^{amo} r_1' + w_2^{amo} r_2') \quad (6-20)$$

$$\psi_i' = w_1^{amo} r_1' / [w_1^{amo} r_1' + w_2^{amo} (0.6583 r_2')] \quad (6-21)$$

$$\theta_i' = w_1^{amo} q_1' / (w_1^{amo} q_1' + w_2^{amo} q_2') \quad (6-22)$$

$$r_i' = (1/M_i) \sum_k v_k^{(i)} R_k \quad (6-23)$$

$$q_i' = (1/M_i) \sum_k v_k^{(i)} Q_k \quad (6-24)$$

ここで、ポリプロピレンの非晶部の比容積は付録2, Table A-3 に示した 0.1 MPa における溶融状態の比容積を測定温度に外挿した値を用いた。完全結晶性ポリプロピレンの融解熱 ΔH_f^0 (209 kJ/kg) 及び融点 T_m (459.2 K) には文献値(Brandrup and Immergut, 1989)を用いた。計算に必要な R_k , Q_k 及びグループ間相互作用パラメータはそれぞれ Tables 3-6 及び 3-7 に示した値を用いた。

(2) 相関結果

活量 a_i の測定値と式(2-57)又は式(6-15)~(6-24)から求めた UNIFAC-FV+MH 式及び修正 UNIFAC+MH 式の弾性寄与パラメータ f の値を Table 6-9 に示す。Table 6-9 には活量を目的関数とし相対誤差の2乗和が最小になるように、すべての測定値を用いて決定した f の値及び平均相対誤差も合わせて示した。

Table 6-9 Interaction parameters, f , obtained from the correlation of solubility using the UNIFAC-FV+MH and modified UNIFAC+MH

T [K]	UNIFAC-FV+MH			modified UNIFAC+MH		
	ϕ_i [-]	f [-]	AAD*1 [%]	ϕ_i' [-]	f [-]	AAD*1 [%]
323.2	0.0740	0.0292		0.0610	0.0110	
323.2	0.1384	0.1224		0.1157	0.0987	
323.2	0.2475	0.2557		0.2112	0.2209	
348.2	0.0327	0.0148		0.0263	-0.0198	
348.2	0.0604	0.0870		0.0488	0.0511	
348.2	0.1278	0.1810		0.1047	0.1493	
348.2	0.2170	0.3025		0.1811	0.2502	
373.2	0.0175	-0.0355		0.0137	-0.0990	
373.2	0.0326	0.0359		0.0255	-0.0236	
373.2	0.0690	0.1118		0.0545	0.0502	
373.2	0.1161	0.1796		0.0928	0.1125	
over all		0.0935	10.32		0.0522	9.97
423.2*2	0.0080	-1.4666		0.0058	-2.2358	
423.2	0.0135	-0.5006		0.0098	-0.8260	
423.2	0.0280	-0.2649		0.0204	-0.5369	
423.2	0.0470	-0.2253		0.0346	-0.5111	
over all		0.0606	12.11		0.0268	13.47
423.2*3	0.0064	-0.1944		0.0046	-0.4257	
423.2	0.0107	0.1777		0.0078	0.0303	
423.2	0.0224	0.2825		0.0163	0.1518	
423.2	0.0379	0.3031		0.0277	0.1605	
over all*4		0.0977	9.83		0.0470	9.09

*1) $AAD = (\sum |a_i^{cal.} - a_i^{exp.}| / a_i^{exp.}) \times 100 / N$

*2) Crystallinity = 56.9 %

*3) Crystallinity = 45.8 %

*4) Temp. range ; 323.2~423.2 K

測定値と計算値の平均相対誤差はいずれも弾性寄与項を加える前に比べ、悪い結果となった。Table 6-9 から判るように 423.2 K の時の f が負の値になっているが、これは前節で述べた如く、423.2 K における結晶化度の見積もり誤差が大きいためだと考えられる。そこで、423.2 K のデータを除いて相関を行った。相関結果を Table 6-9 及び Fig.6-20 に示す。UNIFAC-FV+MH 式及び修正 UNIFAC+MH 式による平均相対誤差はそれぞれ 10.32 % 及び 9.97 % で弾性寄与項を加えたにも関わらず、十分な相関精度は得られなかった。この理由の一つとして、本測定値は比較的溶解度の小さい領域、すなわち弾性寄与の影響の小さい条件で行われたものが多いためだと考えられる。Doong ら(1991)は、 f を弾性的影響を受ける非晶部のセグメントの割合を示す結晶性ポリマーの物性で、温度及び溶質濃度に依存しないパラメータと報告している。しかしながら、先に述べたように結晶部の抑制効果は溶質の溶解度が大きくなるほど大きくなると思

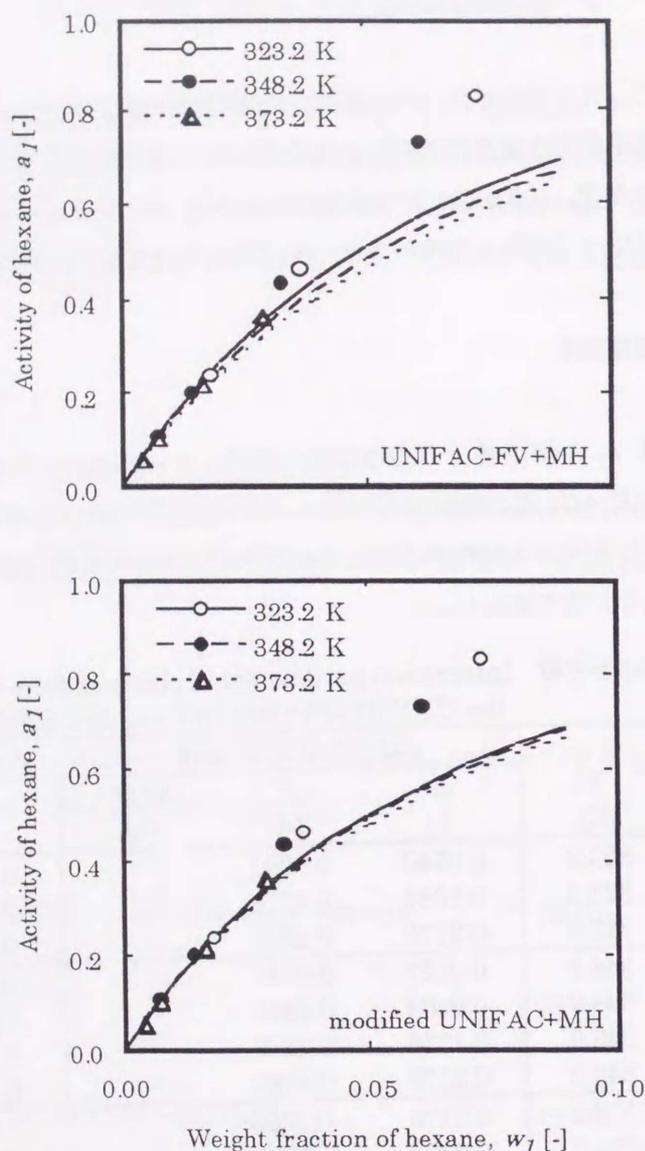


Fig.6-20 Solubility of hexane in polypropylene-A powder.

られる。そこで、Table 6-9 に示した各測定値から求めた修正 UNIFAC+MH 式の弾性寄与パラメータ f をセグメント分率 ϕ_1 に対してプロットした図を Fig.6-21 に示す。423.2 K での値を除いて、 f は温度に依らずセグメント分率に対し直線的に増加した。図中 \times は、423.2 K における結晶化度を 45.8% と仮定した場合の f を示すが、この直線上にほぼのる結果となった。

同様に UNIFAC-FV+MH 式においても、423.2 K の値を除いて弾性寄与パラメータ f は体積分率 ϕ_1 の一次の関数として表されることがわかった。そこで、 f を体積分率あるいはセグメント分率の関数として次式で表し、UNIFAC-FV+MH 式及び修正 UNIFAC+MH 式に組み込んで 423.2 K を除いた測定値の相関を行った。

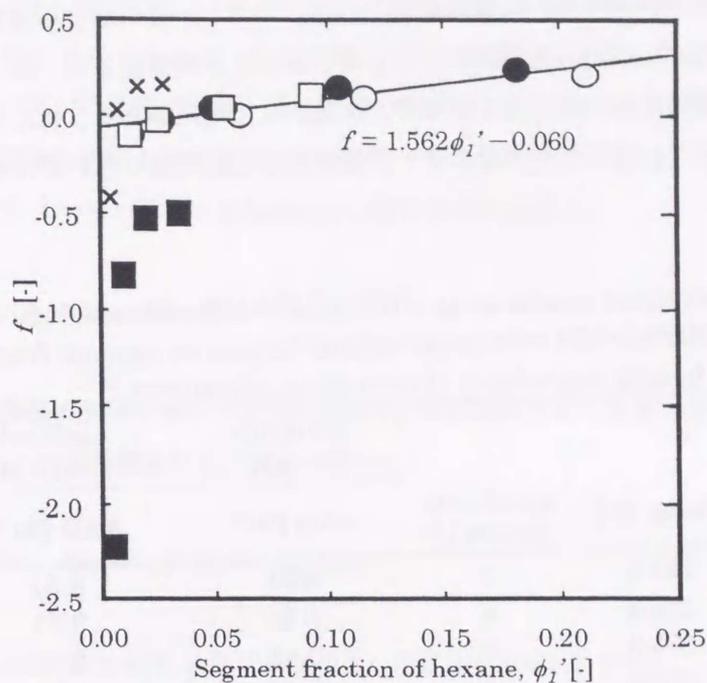


Fig.6-21 Values of f vs. ϕ_1' in polypropylene-A powder/hexane at (○) 323.2, (●) 348.2, (□) 373.2, (■) 423.2 K, (×) crystallinity = 45.8 % at 423.2 K

UNIFAC+FV+MH 式

$$f = 1.295\phi_1 - 0.017$$

(6-25)

修正 UNIFAC+MH 式

$$f = 1.562\phi_1' - 0.06$$

(6-26)

弾性寄与パラメータ f を溶質濃度の関数とした修正 UNIFAC+MH 式による相関結果を Fig.6-22 及び Table 6-10 に示す。Table 6-10 には UNIFAC-FV+MH 式による相関結果も合わせて示した。423.2 K を除いた UNIFAC-FV+MH 式及び修正 UNIFAC+MH 式による相関値と測定値の平均相対誤差

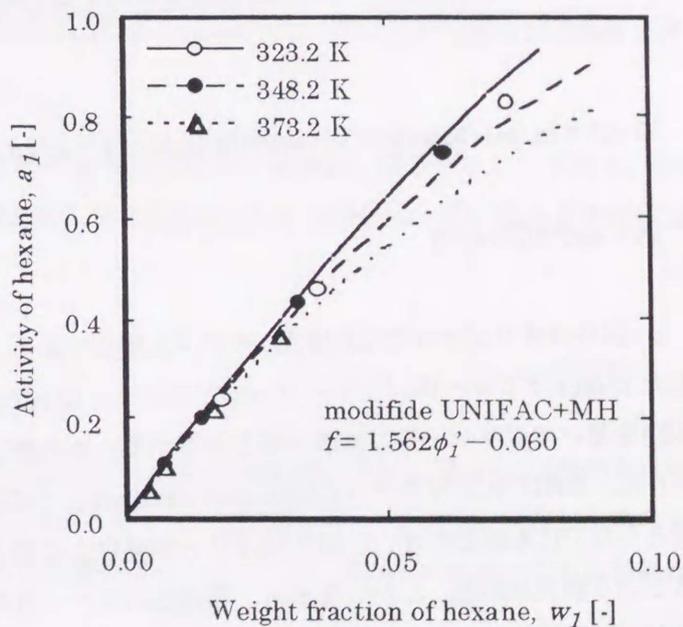


Fig.6-22 Solubility of hexane in polypropylene-A powder.

はそれぞれ 5.91, 4.85 %でほぼ満足のいく結果が得られた。ただし、この場合溶質濃度がゼロに近づくと f がゼロに近づくため、式(6-19)が発散してしまうという矛盾が生じる。従って、両相関式は測定値がある場合の相関法としては利用できるが、理論的には問題があり、また弾性寄与パラメータ f と溶質濃度の関係については今後更なるデータ蓄積及び理論的取り扱いのための研究が必要であると考ええる。

Table 6-10 Calculated results using UNIFAC-FV+MH and modified UNIFAC+MH with linear volume fraction or segment fraction of hexane dependency of interaction parameters f

	Temp. [K]	no. of data points [-]	UNIFAC-FV+MH* ¹	modified UNIFAC+MH* ²
			AAD [%]* ³	AAD [%]* ³
IPP-A	323.2	3	8.04	5.54
	343.2	4	3.56	3.57
	373.2	4	3.40	2.75
IPP-C	373.2	4	9.16	7.72
over all		15	5.91	4.85

*1) $f = 1.295\phi_1 - 0.017$

*2) $f = 1.562\phi_1' - 0.060$

*3) $AAD = (\sum |a_i^{cal.} - a_i^{exp.}| / a_i^{exp.}) \times 100/N$

6-6-3 融点以下の結晶性ポリマー系への UNIFAC モデルの適用

Kikic ら(1980)は UNIFAC モデルの推算精度を改良するため、F-H combinatorial 項に修正を加えた次式を提案している。

$$\ln a_1^C = \ln \psi_1 - \ln \psi_1/x_1 + 1 - zq_1/2[\ln(\phi_1/\theta_1) + 1 - \phi_1/\theta_1] \quad (6-27)$$

$$\psi_1 = x_1 r_1^{2/3} / (\sum_j x_j r_j^{2/3}) \quad (6-28)$$

ここで、 ψ_1 以外はオリジナルの UNIFAC モデルと同じである。同様に Zhong ら(1996)は、理論的に導出した n-mer ポリマーのパラメータ $r(n)$ とモノマーの $r(1)$ との関係を用いて、修正を加えた ψ_i (式(2-50))を用いてポリマー系の気液平衡を推算するための修正 UNIFAC モデルを提案した。彼らのモデルは、UNIFAC-FV モデル(Oishi and Prausnitz, 1978)の自由容積項のような付加的な情報を必要としないにも係わらず、UNIFAC-FV と同等以上の精度でポリマー溶液系の気液平衡を推算できるという利点がある。しかしながら、結晶性ポリマー系の場合、前述のように溶解度の大きな領域において溶質の活量を小さく見積もってしまう。そこで、Zhong ら(1996)の修正 UNIFAC モデルを結晶性ポリマー系へ適用するための改良を試みた。

オリジナル UNIFAC 及び UNIFAC-FV モデルでは、n-mer ポリマーの体積パラメータ $r(n)$ をモノマーの $r(1)$ を n 倍したものとしているのに対し、Zhong ら(1996)は近似的に $0.6583n$ 倍で表されることを示した。一方、結晶性ポリマー系の活量の測定値は、溶質の溶解度の増加に伴い Zhong ら(1996)の修正 UNIFAC 式による推算値よりも小さくなる傾向が見られる。そこで、 ψ_1 を次式の如く書き変えることによって、F-H combinatorial 項に修正を加えた。

$$\psi_1 = x_1 r_1 / [x_1 r_1 + x_2 g(\phi_1) n r_2] \quad (6-29)$$

ここで、 g は溶質濃度に依存するパラメータを示す。式(6-29)をモル質量で還元し、結晶化度を考慮することによって、次式が得られる。

$$\psi_1' = w_1^{amo} \cdot r_1' / [w_1^{amo} \cdot r_1' + w_2^{amo} \cdot g(\phi_1') r_2] \quad (6-30)$$

活量の測定値から求めた ϕ_1' と g を Table 6-11 及び Fig.6-23 に示す。

Table 6-11 Parameter g in eq.(6-30) for hexane in polypropylene-A powder

Temperature [K]									
323.2		343.2		373.2		423.2*1		423.2*2	
ϕ_1'	g	ϕ_1'	g	ϕ_1'	g	ϕ_1'	g	ϕ_1'	g
[-]	[-]	[-]	[-]	[-]	[-]	[-]	[-]	[-]	[-]
0.0610	0.644	0.0263	0.678	0.0137	0.724	0.0058	0.941	0.0046	0.747
0.1157	0.520	0.0488	0.609	0.0255	0.674	0.0098	0.815	0.0078	0.645
0.2112	0.285	0.1047	0.499	0.0545	0.621	0.0204	0.773	0.0163	0.616
		0.1811	0.350	0.0928	0.570	0.0346	0.767	0.0277	0.610

*1) Crystallinity = 56.9 %

*2) Crystallinity = 45.8 %

423.2 K の値を除いて、 g は温度に関わりなく ϕ_1' の増加に伴い直線的に低下することが判る。423.2 K の値がこの関係から外れる理由は前節と同じである。423.2 K の値を除いて、最小自乗近似を行うことによって次式を得た。

$$g(\phi_1') = 0.731 - 2.000\phi_1' \quad (6-31)$$

溶質濃度ゼロにおける g は 0.731 となり、Zhong ら(1996)が理論的に求めた値 ($g = 0.6583$) とほぼ一致した。Table 6-11 及び Fig.6-23 中には、423.2 K における結晶化度を 45.8% と仮定した時の g と ϕ_1' の関係も示したが、結晶化度の見積もり誤差を考慮することで、式(6-31)の線上にのる結果が得られた(Fig.6-23 中×)。

式(6-30)の関係を用いて F-H combinatorial 項の修正を行った以外はオリジナルの UNIFAC 式

(Fredenslund *et al.*, 1977)と同じとして相関を行った結果を Fig.6-24 に示す。また、測定値と計算値の平均相対誤差を Table 6-12 に示す。423.2 Kを除いた全ての温度での平均相対誤差は 3.67 %であり良好に相関できた。

g は現在の所、測定値に合うように決定された単なるパラメータであるが、溶質濃度と良い相関があることから、何らかの物理的意味があると考えられる。そこで、更なるデータの蓄積と理論的取り扱いのための研究が今後の課題である。

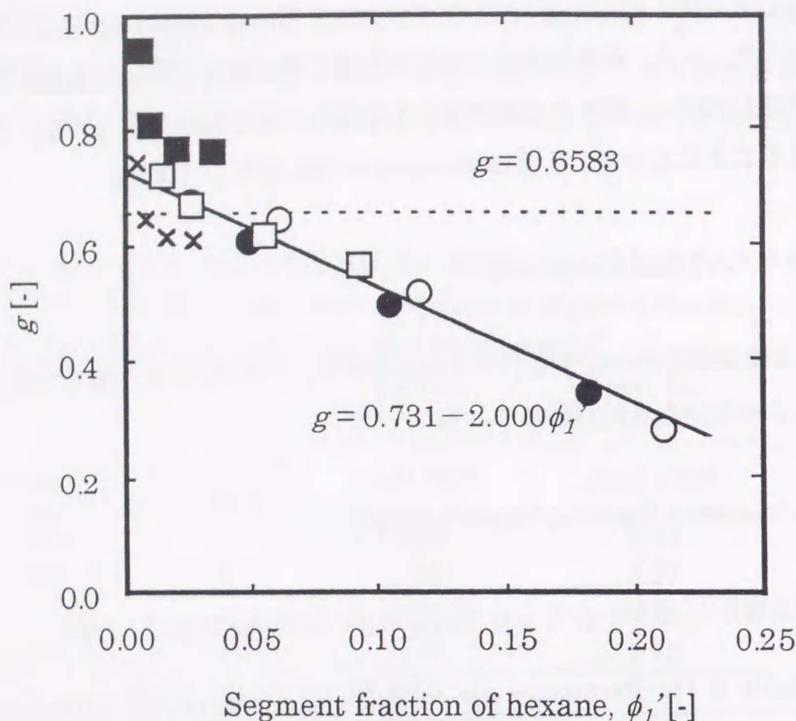


Fig.6-23 Values of g vs. ϕ_1' in polypropylene-A powder/hexane at (○) 323.2, (●) 348.2, (□) 373.2 and (■) 423.2 K, (×) crystallinity 45.8 % at 423.2 K.

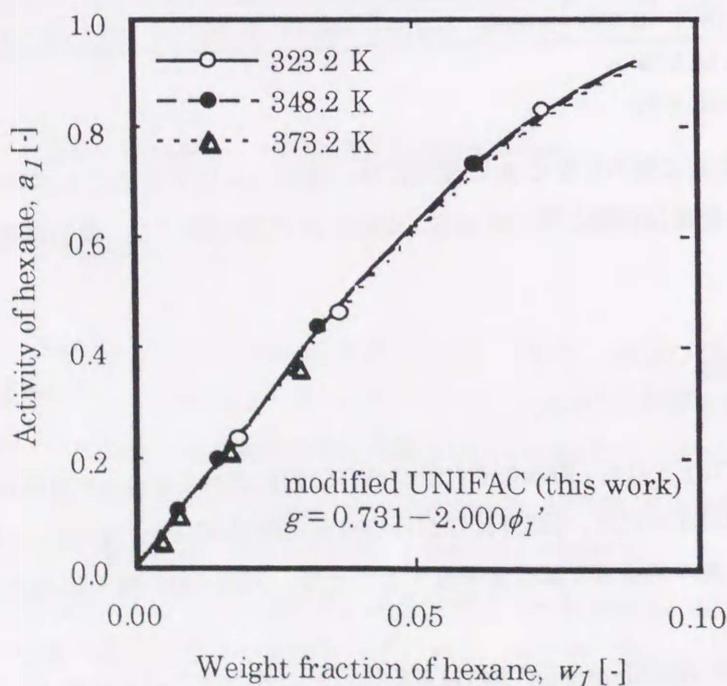


Fig.6-24 Solubility of hexane in polypropylene-A powder.

Table 6-12 Correlated results of activity for hexane in IPP

polymer	Temp. [K]	no. of data points [-]	AAD [%]*1
IPP-A	323.2	3	3.17
	343.2	4	2.07
	373.2	12	2.87
IPP-C	373.2	4	8.03
over all		23	3.67

*1) $AAD = (\sum |a_i^{cal.} - a_i^{exp.}| / a_i^{exp.}) \times 100 / N$

本研究で提案した結晶性ポリマー系のための修正 UNIFAC モデルの他の系への適用性を確認するため、Ochiai ら (1971) のポリプロピレン/四塩化メタン (CCl₄) 系の測定結果 (298.2 K) との比較を行った。CCl₄ は非晶部のみに溶解するものとして計算を行った結果を Fig. 6-25 に示す。図中○は非晶性ポリプロピレン (APP) 系の測定値、●は結晶性ポリプロピレン (IPP) 系の測定値を示す。横軸は非晶部のみに溶解した CCl₄ の体積分率を示す。また、IPP の結晶化度は 67 % で密度から Natta の式 (Danusso, *et. al.*, 1958) を用いて決定している。図中の実線は Zhong ら (1996) の修正 UNIFAC 式による APP 系の推算値、点線は本研究で得られた修正 UNIFAC 式による IPP 系の計算値を示す。なお、計算に用いた R_k , Q_k 及びグループ間相互作用パラメータは Hansen ら (1992) の値を用いた。

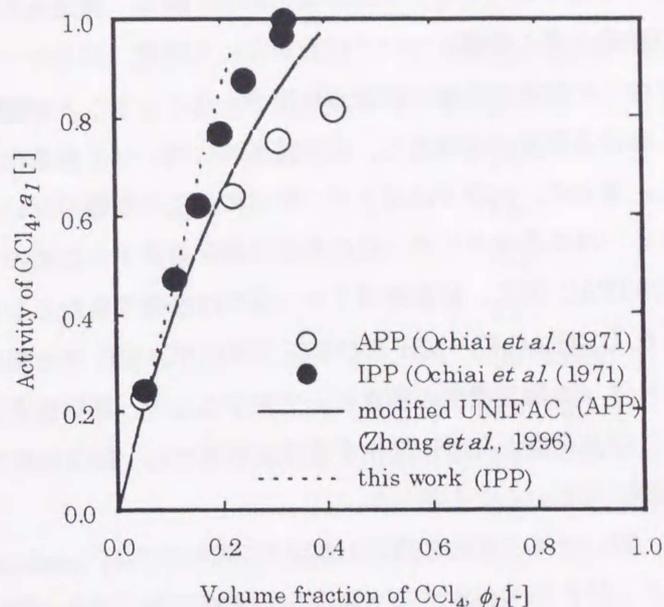


Fig. 6-25 Solubility of CCl₄ in APP and IPP at 298.2 K

APP 系の測定値 (○) と修正 UNIFAC 式による推算値 (実線) は溶解度の低い領域では比較的良好に合っているものの、溶解度が大きくなるに従い推算値の方が測定値に比べ溶解度が小さくなる傾向が見られる。この理由としてグループ間相互作用パラメータの見積もりが不十分であることが挙げられるが、溶解度の大きい領域での取り扱いについては今後更なる検討を行う必要がある。一方、IPP 系の測定値 (●) と本研究で提案した修正 UNIFAC 式による推算値 (点線) との差も APP 系と同様の挙動を示しており、本研究で提案した相関式が他の溶質系の推算式としても使用できる可能性が示された。また、本研究で提案した修正 UNIFAC モデルは g を溶質濃度に依存する結晶部の影響を

補正するためのパラメータとしているため、非晶性ポリマー系の場合、 g は一定値($\phi_1=0$)となり、Zhong らの修正 UNIFAC モデルと同じとなる。 $\phi_1=0$ の時の g の値の妥当性については、今後の課題である。

6-7 本章の総括

石英スプリングバランス法によりポリスチレンに対するエチルベンゼンおよびIPP 粉体に対するヘキサンの溶解度を測定した。測定値から求めた質量分率基準ヘンリー一定数とガスクロマトグラフ法による測定値を比較したところ、両者の一致は良好であり、前章までに示したポリマー粉体を用いたガスクロマトグラフ法の測定結果は信頼度の高いデータが得られていることを確認した。

IPP 粉体に対するヘキサンの溶解度の測定に際し、測定条件として、ポリマーサンプル量、粉体粒径及び結晶化度の影響について検討を行った結果、ポリマーサンプル量が少な過ぎると石英スプリング自体への溶質の吸着の影響が無視できなくなることを確認した。また、結晶性ポリマーの融点以下における溶質の溶解度は、有限濃度域においても結晶化度を考慮することで整理できることを示した。さらに、本系ではポリマー粉体の粒径の影響のないことを確認した。

溶融あるいは非晶性ポリマー系の気液平衡を推算するための UNIFAC-FV 及び Zhong ら(1996)の修正 UNIFAC 式に、結晶性ポリマー系では無視できなくなる結晶部の影響、すなわち弾性寄与項を加えた UNIFAC-FV+MH 及び修正 UNIFAC+MH 式を用いて測定値の相関を行った。弾性寄与パラメータ f を溶質濃度の関数として表すことで、測定値を比較的良好に相関できることを示した。また、結晶化度が急激に変化する温度領域では、結晶化度の見積もり誤差が推算・相関精度に与える影響が大きいことを示した。

さらに、Zhong ら(1996)の修正 UNIFAC 式中の F-H combinatorial 項中の ψ_i に修正を加えることによって、IPP 粉体に対するヘキサンの溶解度を 323.2~373.2 K の温度範囲で、平均相対誤差 3.67% で良好に相関できた。さらに、本研究で提案した相関式を IPP/ CCl_4 系に適用し、文献値との比較を行った。推算値と計算値は定性的に一致し、本研究で提案した相関式が他の溶質系の推算式として使用できる可能性を示した。

Nomenclature

a	= activity	[-]
a_{mn}	= UNIFAC parameter	[K]
B	= second virial coefficient	[m ³]
f	= fraction of elastically effective chains in the amorphous region	[-]
G	= corrected mass value for buoyancy	[kg]
g	= parameter in eq.(6-28)	[-]

H	= mass fraction Henry's constant	[MPa]
H_f	= specific heat of fusion per gram of crystalline polymer	[kJ/kg]
K	= spring constant	[m/kg]
K_p	= Henry's law constant defined in eq.(3-19)	[(kg · MPa)/m ³ (STP)]
L	= spring length	[m]
M	= molar mass	[kg/kmol]
m	= mass	[kg]
P	= pressure	[MPa]
p	= partial pressure	[MPa]
q	= surface area parameter	[-]
Q_k	= UNIFAC group area parameter	[-]
R	= gas constant, 8.314	[kJ/(kmol · K)]
R_k	= UNIFAC group volume parameter	[-]
r	= volume parameter	[-]
T	= temperature	[K]
T_m	= melting point of polymer	[K]
t	= time	[s]
V	= molar volume	[m ³ /kmol]
v	= specific volume	[m ³ /kg]
w	= weight fraction	[-]
z	= coordination number	[-]
α	= crystallinity	[-]
Γ_k	= interaction activity of functional group k in penetrant-polymer mixture	[-]
$\Gamma_k^{(i)}$	= interaction activity of functional group k in pure component i	[-]
θ'	= surface fraction	[-]
v	= molar volume of segment	[m ³ /mol]
$v_k^{(i)}$	= number of groups of type k in molecule i	[-]
ϕ	= volume fraction of component i in mixture	[-]
Ψ	= modified segment fraction of component i in mixture	[-]
χ	= Flory interaction parameter	[-]

<superscripts>

A = amorphous polymer

amo. = amorphous phase

cal. = calculated value
exp. = experimental value
S = semicrystalline polymer
0 = pure property
' = reduced by molecular mass

<subscripts>

a = aluminum
b = buoyancy
q = quartz spring
r = real
s = support
t = time
1 = solute
2 = polymer

Literature Cited

- Brandrup, J. and E. H. Immergut; Polymer Handbook. Third Edition, John Wiley & Sons, Inc., (1989)
- Danusso, F., G. Moraglio and G. Natta; *Ind. Plast. Mod.*, 10, 40 (1958)
- Doong, S. J. and W. S. W. Ho; "Sorption of Organic Vapors in Polyethylene," *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30, 1351-1361 (1991)
- Duda, J. L., G. K. Kimmerly, W. L. Sigelko and J. S. Vrentas; *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 12, 133 (1973)
- Duda, J. L., J. S. Vrentas, S. T. Ju and H. T. Liu; "Prediction of Diffusion Coefficients for Polymer-Solvent Systems," *AIChE J.*, 28, 279-285 (1982)
- Flory, P. L. ; *J. Chem. Phys.*, 10, 51 (1942)
- Fredenslund, A., J. Gmehling and P. Rasmussen ; Vapor-Liquid Equilibria Using UNIFAC, Elsevier Sci. Pub. Co. (1977)
- Hansen, H. K., B. Coto and B. Kuhlmann; "UNIFAC with Lineary Temperature-Dependent Group-Interaction Parameters", Technical Report (No. 9212), IVC-SER Research Engineering Center, Institut for Kemiteknik, The Technical University of Denmark, Lyngby (1992)

- Hao, W., H. S. Elbro and P. Alessi; Polymer Solution Data Collection, DECHEMA (1992)
- Huggins, M. L. ; *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 43, 1 (1942)
- Iwai, Y., Y. Anai, T. Oyashiki and Y. Arai;"Gas Chromatographic Determination of Weight-Fraction Henry's Constants for Volatile Hydrocarbons in Molten Polystyrene in Region 150- 250°C, "*Mem. Facu. Eng., Kyushu Univ.*, 42, 47-57 (1982)
- 岩井、河野、秋山、荒井;"熔融ポリスチレンに対する揮発性炭化水素の溶解度の測定ならびに推算,"*旭硝子工業技術奨励会研究報告*, 48, 71-79 (1986)
- 岩井、荒井;"高分子系の気液平衡,"*化学工学物性定数 (化学工学会編)*, 11, 1-30 (1989)
- Iwai, Y. and Y. Arai;"Measurement and Prediction of Solubilities of Hydrocarbon Vapors in Molten Polymers", *J. Chem. Eng. Japan*, 22, 155-161 (1989)
- Kikic, I., P. Alessi, P. Rasmussen and A. Fredenslund;"On the Combinatorial Part of the UNIFAC and UNIQUAC Models," *Can. J. Chem. Eng.*, 58, 253-258 (1980)
- 河野、岩井、秋山、荒井;"石英スプリングを用いた収着法による熔融ポリスチレン-炭化水素系の相互拡散係数の測定," *九大工学集報*, 58, 281-285 (1985)
- Michaels, A. S. and R. W. Haussein; *J. Polym. Sci., Part C*, 10, 61 (1965)
- Newman, R. D. and J. M. Prausnitz; Polymer-Solvent Interactions from Gas-Liquid Partition Chromatography, *J. Phys. Chem.*, 76, 1492-1496 (1972)
- Ochiai, H. K. Gekko and H. Yamamura;"Sorption Properties of Polypropylene," *J. Polym. Sci., Part A-2*, 9, 1629-1640 (1971)
- Oishi, T. and J. M. Prausnitz; "Estimation of Solvent Activities in Polymer Solutions Using a Group-Contribution Method", *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 17, 333-339 (1978)
- Reid, R. C., J. M. Prausnitz and B. E. Poling; *The Properties of Gases & Liquid*, McGraw -Hill Book Co., New York (1987)
- Rogers, C. E.; *Engineering Design for Plastics*. E. Ba, ed., Reinhold, New York Chap. 9, p.609, (1968)
- Sakurada, I., A. Nakajima and H. Fujiwara; *J. Polym. Sci.*, 35, 489 (1959)
- Schuster, R. H., H. Grater and H. -J. Cantow; Thermodynamic Studies on Polystyrene -Solvent Systems by Gas Chromatography, *Macromolecules*, 17, 619-625 (1984)
- Spencer, C. F. and S. B. Alder; A Critical Review of Equations for Predicting Saturated Liquid Density, *J. Chem. Eng. Data*, 23, 82-89 (1978)
- Stiel, L. I., D. K. Chang, H. H. Che and C. D. Han;"The Solubility of Gases and Volatile Liquids in Polyethylene and Polyisobutylene at Elevated Temperatures," *J. Appl. Polym. Sci.*, 30, 1145-1165 (1985)
- Tsonopoulos, C.;"An Empirical Correlation of Second Virial Coefficients," *AIChE J.*, 20, 263 (1974)

Zhong, C., Y. Sato, H. Masuoka and X. Chen; "Improvement of Predictive Accuracy of the UNIFAC Model for Vapor-Liquid Equilibria of Polymer Solutions," *Fluid Phase Equilibria*, 123, 97-106 (1996)

第7章 総括

本論文はガスクロマトグラフ法を用いて、耐薬品性に優れたエンジニアリングプラスチック及び結晶性ポリマー粉体に対する有機蒸気のヘンリー一定数及び結晶化度の測定を行い、得られたヘンリー一定数を対応状態原理により相関できることを示したものである。結晶性ポリマーの融点以下では結晶化度の影響を考察することによって、熔融ポリマーと同一の式で相関できることを明らかにした。さらに、結晶性ポリマー粉体の融点以下における有機蒸気の溶解度を石英スプリングバランス法により測定し、得られた溶解度を UNIFAC モデルの Flory-Huggins combinatorial 項に修正を加えることによって良好に相関できることを明らかにした。以下に得られた結論について総括する。

第1章では、本研究の背景および目的について述べた。

第2章では、ポリマーに対する気体及び有機蒸気の溶解度に関する既往の研究例について測定法および相関・推算法にわけてまとめ、問題点を指摘した。

第3章では、ガスクロ担体とポリスチレン粉体の物理的混合物を充填したカラムを用いて、エチルベンゼンの無限希釈状態での熱力学物性値（質量分率基準ヘンリー一定数、質量分率基準無限希釈活量係数、Flory パラメータ及び溶解熱）をガスクロマトグラフ法で測定した。測定条件としてガスクロ担体への溶質の吸着、試料注入量、キャリアガス流量、ポリマー充填量及びポリマーの平均粒径の影響について検討を行った。その結果、平均粒径が大きくなるほどキャリアガス流量依存性は大きくなるものの、平均粒径 100 μm 以下のポリマー粉体を用い、流量をゼロに外挿することにより、従来法（コーティング法）と同等の平衡値が得られることを明らかにした。また、ガスクロ担体への溶質の吸着及びポリマー充填量の影響はほとんどなく、試料注入量 0.1 μl 以下において無限希釈の条件が成立することを確認した。平均粒径 100 μm 以下のポリマー粉体を用いて得られた熱力学物性値は文献値とよく一致しており、ガスクロマトグラフ法をポリマー粉体を用いた系へ適用する際の条件を明確にした。

第4章では、ポリマー粉体を用いたガスクロマトグラフ法により、耐薬品性に優れたポリフェニレンスルファイド(PPS)に対する12種類の非極性溶質及び6種類のアミド系極性溶質のヘンリー一定数を PPS の融点以上で測定した。測定条件の影響について詳細な検討を行った結果、平均粒径 30 μm 以下の PPS 粉体の場合、キャリアガス流量依存性は見られなかった。しかし、PPS 系ではグレードによってヘンリー一定数に差が見られた。この理由として分子量の影響が考えられるが詳細は不明であり、今後の検討課題である。さらに、アミド系極性溶質系ではガスクロ担体あるいは PPS 表面への溶質の吸着の影響が無視できず、作製したカラム間の測定値に大きなばらつきが見られた。

熔融 PPS に対する各種溶質のヘンリー一定数の測定値に対し、熔融ポリエチレン及びポリイソブチ

レンに対して提案された対応状態原理に基づく相関式の適用を試みた結果、良好に相関できることを示した。この相関式をより確実性のあるものにするためには、さらなるデータの集積が必要であることを示した。

第5章ではガスクロマトグラフを用いて、3種類のアイソタクチックポリプロピレン(IPP)粉体の結晶化度及び9種類の溶質のヘンリー一定数の温度依存性を測定した。従来のガスクロ法ではコーティング処理の際にポリマーの結晶化度が変化してしまうため、ヘンリー一定数の整理を行うためにはコーティング処理したサンプルの結晶化度が必要になるのに対し、本研究で提案した直接ポリマー粉体を用いる方法はこのような問題がないことを明らかにした。

DSC法で測定した結晶化度はガスクロマトグラフ法での測定値よりかなり小さな値となり、ヘンリー一定数を整理するためにはガスクロ法で求めた値を使用する必要があることを示した。また、ガスクロマトグラフ法では完全結晶体の物性値を必要としないという利点がある。さらに、IPP粉体の結晶化度の温度依存性を表すための簡単な相関式を提案した。

IPP粉体に対する5種類の非極性溶質及び4種類の極性溶質のヘンリー一定数をIPPの融点を挟んだ広い温度範囲で測定した。非晶部に対するヘンリー一定数に対し、熔融ポリマーと同一の対応状態原理に基づく相関式を適用し、結晶化度の温度依存性を考慮することによりIPP粉体に対する溶質のヘンリー一定数を幅広い温度範囲で良好に相関できることを明らかにした。

第6章では、高精度の測定が期待される石英スプリングバランス法により、ポリスチレンに対するエチルベンゼン及びIPP粉体に対するヘキサンの溶解度を測定し、ガスクロマトグラフ法による測定値との比較検討を試みた。無限希釈状態において両者の一致は良好であり、ポリマー粉体を用いたガスクロマトグラフ法による測定値が妥当であることを検証した。

IPP粉体に対するヘキサンの溶解度の測定に際し、ポリマーサンプル量、粉体粒径及び結晶化度の影響について検討を行った。その結果、サンプル量が少なすぎると石英スプリング自体への溶質の吸着の影響が相対的に大きくなることを示した。また、結晶性ポリマーの融点以下における溶質の溶解度は無限希釈状態と同様に非晶部に対する溶解度と結晶化度で整理できることを示した。さらに、溶質の溶解度に対する粒径の影響は、石英スプリング法の場合あまりないことを確認した。

熔融あるいは非晶性ポリマー系の活量の推算に有用なUNIFAC-FV及び修正UNIFAC式に、結晶性ポリマー系では無視できなくなる弾性寄与項を加えたUNIFAC-FV+MH及び修正UNIFAC+MH式を用いて測定値の相関を行った。弾性寄与パラメータ f をポリマーに溶解する溶質濃度の関数として経験的に表すことにより、測定値を比較的良好に相関できることを述べた。さらに、修正UNIFAC式のF-H combinatorial項に修正を加えることによって、IPP粉体に対するヘキサンの溶解度を323.2~373.2 Kの温度範囲で、平均相対誤差3.67%で良好に相関できることを述べた。本研究で提案した相関式を用いて、298.2 KにおけるIPPに対する塩化メタン(CCl_4)の溶解度の推算を行い、文献値との比較を行った。推算値と計算値は定性的に一致し、本研究で提案

した相関式が他の溶質系の推算式として使用できる可能性が示された。今後、多くのポリマー系の実験データの集積と理論的な解析を行うことによって、融点以下の結晶性ポリマーに対して汎用性があり、しかも簡便かつ高精度の推算式を確立することが重要となる。

付録 1 結晶化度の一般的な測定法

ポリマーの結晶化度は試料の単位質量に対する結晶領域の質量分率として定義される。すなわち、試料の質量を M 、結晶領域及び非晶領域の質量をそれぞれ M_c , M_a とすると、結晶化度 α_c は次式で定義される。

$$\alpha_c = M_c/M = 1 - M_a/M \quad (\text{A-1-1})$$

ポリマーの結晶化度の測定法には、密度法、X線法、赤外吸収スペクトル法、核磁気共鳴法(NMR)、カロリメトリー法(DSC)など種々あるが、ここでは一般的に用いられている密度法、X線法及びDSC法について簡単に説明する。

(1)密度法 (比容法)

ポリマーを完全結晶領域と完全非晶領域の2相から成り立つとし、両相の比容積の加成性を仮定して次式より結晶化度を求める。

$$\alpha_c = \rho_c(\rho_a - \rho) / [\rho(\rho_a - \rho_c)] \quad (\text{A-1-2})$$

ここで、 ρ , ρ_c , ρ_a はそれぞれ試料、完全結晶領域及び完全非晶領域の密度を示す。試料の密度(比重)は一般に浮沈法、密度勾配管法(ディラトメトリー)及びピクノメータ法などで測定する。

密度法では、あくまでもポリマー組織が理想的な完全結晶領域と完全非晶領域の混合した2相構造をもつと仮定した場合の値である。しかし、実在のポリマー組織中には結晶自身にも欠陥部分や乱れた部分があり、また非晶性部分にもある程度の秩序をもって分子鎖が集合している部分が存在しているため、このような領域の存在が試料の密度、つまり結晶化度に影響を及ぼしていることに注意する必要がある。また、この方法の欠点としては完全結晶及び完全非晶密度が必要であるのに対し、信頼できる値の確定しているポリマーが少ないことが挙げられる。このうち、 ρ_c はX線回折法により比較的求めやすいが、 ρ_a を精度良く求めるのは困難である。

(2)X線回折法

結晶性ポリマーにX線を投射すると、Fig.A-1に示すように散乱線の中に結晶部分に起因するdiscreteな散乱線と非晶部分に起因する散漫散乱線が観測される。結晶散乱と非晶散乱の厳密な取り扱いにはRuland(1961, 1964)によって行われているが、その手続きは面倒であり実用的でない。ここでは、HarmansとWeidinger(1948, 1949, 1950)によって提案されたより簡便な方法について紹介する。この方法は完全非晶性ポリマーが得られない時に適用される方法で相当広い範囲の結晶化度の試料が必要とされるものの、ポリプロピレン系ではRuland(1961)のはるかに厳密で手間のかか

る方法によって得られた値とほぼ一致した。

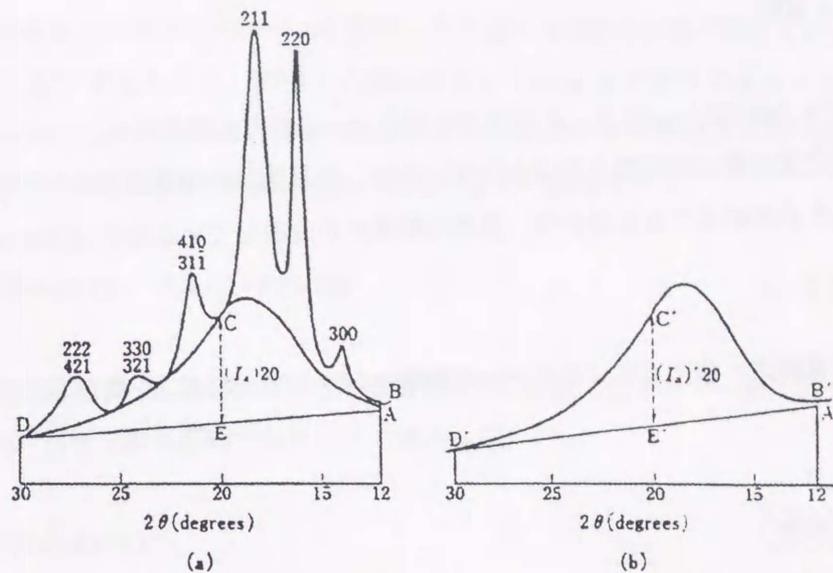


Fig.A-1 X-ray scattering curves for isotactic polystyrene sample:
(a) semicrystalline sample, (b) amorphous sample
(Challa *et al.*, 1962)

結晶化度の変化に伴って結晶散乱あるいは非晶散乱曲線の形状が変化しないと仮定すると、完全結晶の結晶散乱強度 $I_{100c}(S)$ または完全非晶散乱強度 $I_{100a}(S)$ がゼロでないような任意の $S (= 2 \sin\theta/\lambda, \theta: \text{Bragg 角}, \lambda: \text{X 線の波長})$ に対して次式が成り立つ。

$$a_c = I_c(S)/I_{100c}(S) \quad (\text{A-1-3})$$

$$a_a = I_a(S)/I_{100a}(S) \quad (\text{A-1-4})$$

ここで、 α_c 及び α_a はそれぞれ結晶化度及び非結晶化度を示す。式(A-1-3), (A-1-4)から次式が成り立つ。

$$I_c/I_{100c}(S) + I_a/I_{100a}(S) = 1 \quad (\text{A-1-5})$$

I_c を I_a に対してプロットすると Fig.A-2 に示したように各軸の切片がそれぞれ $I_{100c}(S)$ 及び $I_{100a}(S)$ の直線となる。特定のポリマーに対して一度このような関係を求めておくと、そのポリマーの未知

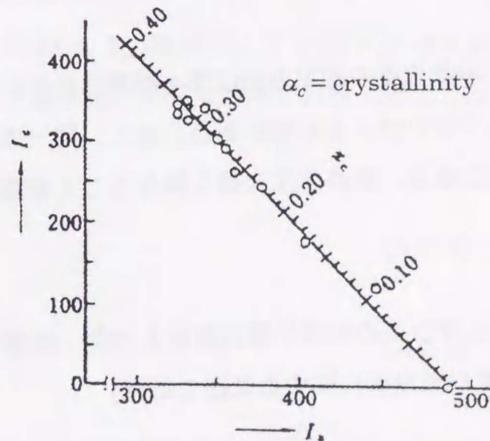


Fig.A-2 $I_c - I_a$ plot for isotactic polystyrene
(Challa *et al.*, 1962)

試料の結晶化度 α_c は式(A-1-3), (A-1-4)から次式で与えられる。

$$\alpha_c = 1/(1 + KR) \quad (\text{A-1-6})$$

ここで、 $R = I_b/I_c$, $K = I_{100c}(S)/I_{100a}(S)$ で、 K の値は各ポリマーに特有の値を示す。

X線法による結晶化度の算出法は種々提案されているが、結晶領域と非晶領域のピークの分離の仕方に任意性が入るため微結晶である場合や、異種の結晶形が混在している時には誤差が増大する。

(2)DSC 法

DSC (示差走査熱量測定) 法により、ポリマーの融解エンタルピー(ΔH_m)を測定し、次式より結晶化度 α_c を求める。

$$\alpha_c = \Delta H_m / \Delta H_m^0 \quad (\text{A-1-7})$$

ここで、 ΔH_m^0 は完全結晶の単位質量当たりのエンタルピー変化を示す。

この方法の利点は、測定が簡単で迅速であることが挙げられる。一方、欠点としてはほとんどのポリマーで ΔH_m^0 が未確定であり、完全結晶体の ΔH_m^0 を正確に測定することが難しいことが挙げられる。また、測定中の熱処理効果により結晶化度が変化する場合には適用できない。

上述した如く、結晶化度の測定方法は種々提案されているが、測定法ごとに利点、欠点があるため、目的に合わせて使い分ける必要がある。また、同一の試料について結晶化度を測定するのに利用する物理量が異なると、結晶化度の値も異なることを認識すべきである。

引用箇所

第2章「ポリマーを含む系の気液平衡の測定と相関・推算に関する既往の研究」

2-5節「結晶化度の測定法に関する既往の研究」

付録 2 ポリマー試料の比容積

PS-B 及び PPS-A の比容積をペローズを利用した佐藤ら(1992)の方法で測定した。PS-B の測定結果を Table A-1 及び Fig.A-3 に、PPS-A の測定結果を Table A-2 及び Fig.A-4 にそれぞれ示す。

また、IPP については、Sato ら(1997)の測定値を Table A-3 及び Fig.A-5 に示した。なお、図中の実線は次式で与えられる Tait 式(Rodgers, 1993)による相関値を示す。

$$v(P, T) = v(0, T) \{1 - C \ln[1 + P/B(T)]\} \quad (\text{A-2-1})$$

ここで、 $v(P, T)$ は温度 T 、圧力 P における比容積を表す。定数 C はポリマー系では 0.0894 を用いる。また、 $v(0, T)$ は大気圧での等圧線であり次式で表される。

$$v(0, T) = v_0 \exp(\alpha T) \quad (\text{A-2-2})$$

ここで、 α は等温膨張係数である。また、Tait パラメータ $B(T)$ は次式で表される。

$$B(T) = B_0 \exp(B_1 T) \quad (\text{A-2-3})$$

Tait 式では C を定数とし、4 つのパラメータ (v_0 , α , B_0 , B_1) を用いて PVT データを表すことができる。しかし、式(A-2-2)、(A-2-3)によってデータを正確に表せない時には次式のような多項式が用いられる。

$$v(0, T) = a_1 + a_2 T + a_3 T^2 \quad (\text{A-2-4})$$

$$B(T) = b_1 + b_2 T + b_3 T^2 \quad (\text{A-2-5})$$

この式は広い実験温度及び圧力の範囲内でデータを内挿するためによく用いられる。PS-B の T_g 以上の測定値 (圧力: 0.1~20MPa)、PPS 及び IPP の T_m 以上の測定値及び文献値(Sato *et al.*, 1997) から決定した各パラメータを Table A-4 に示す。PS-B, PPS-A 及び IPP の測定値及び文献値と計算値はそれぞれ平均誤差 0.04, 0.09 及び 0.06 % で一致した。

Table A-1 Specific volume ($10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$) of polystyrene (PS-B)

Temperature [K]	Pressure [MPa]						
	0.1 ^{*1}	10	20	50	100	150	200
313.6	0.9577 ^{*2}	0.9548	0.9516	0.9437	0.9320	0.9218	0.9119
333.5	0.9621	0.9591	0.9560	0.9478	0.9356	0.9247	0.9147
353.5	0.9667	0.9635	0.9602	0.9513	0.9388	0.9275	0.9173
363.7	0.9695	0.9660	0.9623	0.9532	0.9402	0.9287	0.9185
373.8	0.9737	0.9692	0.9644	0.9538	0.9403	0.9291	0.9191
393.9	0.9871	0.9801	0.9742	0.9594	0.9411	0.9290	0.9187
414.0	0.9980	0.9910	0.9848	0.9687	0.9473	0.9306	0.9189
433.9	1.0095	1.0024	0.9954	0.9781	0.9553	0.9371	0.9220
453.7	1.0213	1.0135	1.0059	0.9875	0.9634	0.9444	0.9285
473.6	1.0330	1.0245	1.0164	0.9967	0.9713	0.9514	0.9348
493.5	1.0447	1.0356	1.0269	1.0059	0.9792	0.9584	0.9411
523.7	1.0635	1.0530	1.0429	1.0197	0.9909	0.9686	0.9504
553.8	1.0824	1.0705	1.0592	1.0335	1.0025	0.9788	0.9597

*1) extrapolated

*2) measured by the hydrostatic weighing method

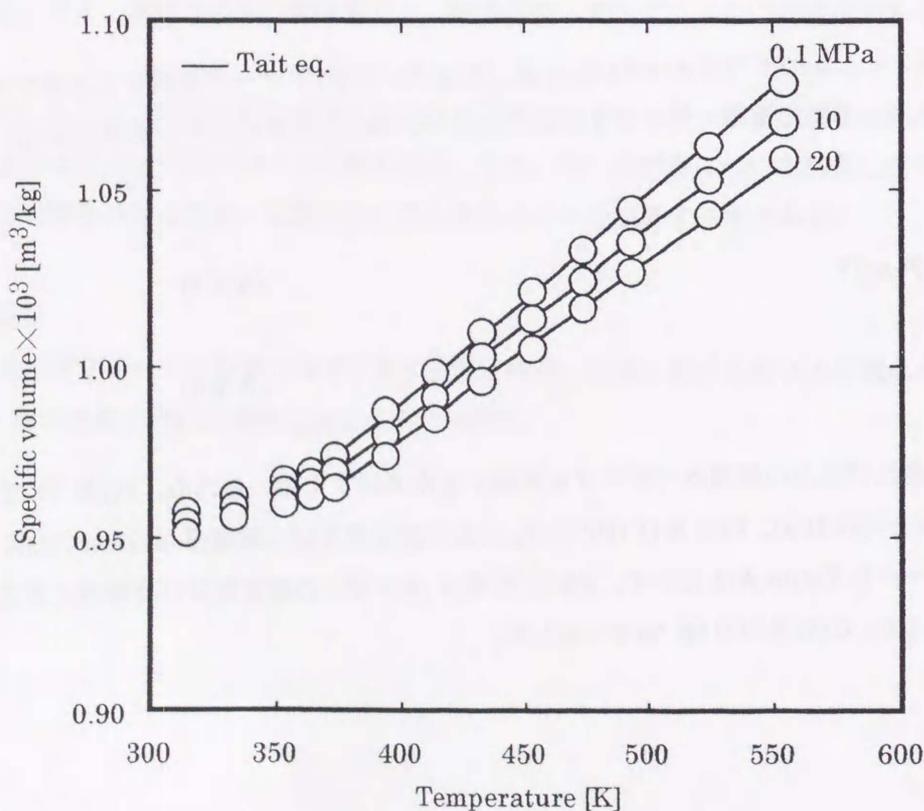


Fig.A-3 Experimental PVT results for polystyrene (PS-B)

Table A-2 Specific volume of poly (phenylene sulfide) (PPS-A)

Temperature [K]	Pressure [MPa]						
	0.1 ^{*1}	10	20	50	100	150	200
313.8	0.7372 ^{*2}	0.7360	0.7347	0.7311	0.7259	0.7210	0.7161
333.8	0.7396	0.7384	0.7369	0.7333	0.7282	0.7232	0.7180
353.8	0.7421	0.7408	0.7394	0.7356	0.7301	0.7250	0.7198
373.9	0.7460	0.7439	0.7421	0.7378	0.7318	0.7264	0.7212
373.8	0.9737	0.9692	0.9644	0.9538	0.9403	0.9291	0.9191
394.0	0.7501	0.7479	0.7458	0.7404	0.7334	0.7275	0.7222
414.1	0.7549	0.7527	0.7506	0.7446	0.7360	0.7290	0.7232
433.9	0.7599	0.7574	0.7549	0.7486	0.7395	0.7317	0.7249
453.8	0.7656	0.7629	0.7600	0.7531	0.7436	0.7350	0.7275
483.7	0.7741	0.7711	0.7677	0.7600	0.7494	0.7403	0.7321
513.5	0.7385	0.7799	0.7761	0.7672	0.7552	0.7456	0.7367
543.8	0.7950	0.7903	0.7854	0.7745	0.7602	0.7493	0.7397
563.8	0.8498	0.8297	0.8154	0.7817	0.7629	0.7505	0.7401
583.4	0.8547	0.8486	0.8428	0.8291	0.7752	0.7576	0.7456
603.4	0.8631	0.8571	0.8516	0.8365	0.8164	0.7674	0.7500
623.6	0.8767	0.8691	0.8619	0.8446	0.8234	0.8069	0.7931

*1) extrapolated

*2) measured by the hydrostatic weighing method

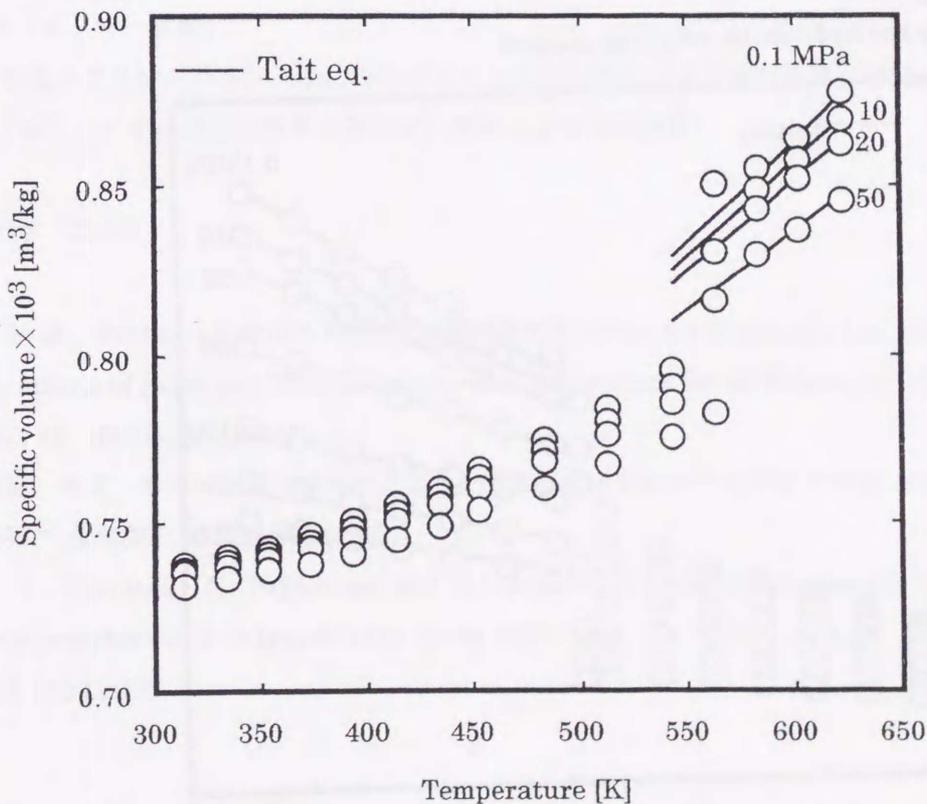


Fig.A-4 Experimental PVT results for PPS-A

Table A-3 Specific volume ($10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$) of isotactic polypropylene (IPP)^{*1}

Temperature [K]	Pressure [MPa]						
	0.1 ^{*2}	^{*3} 10	20	50	100	150	200
313.0	1.1091	1.1049	1.1009	1.0905	1.0764	1.0647	1.0546
333.4	1.1189	1.1142	1.1096	1.0982	1.0822	1.0694	1.0583
353.6	1.1295	1.1241	1.1189	1.1058	1.0884	1.0745	1.0628
373.8	1.1401	1.1339	1.1280	1.1135	1.0945	1.0795	1.0671
393.9	1.1521	1.1448	1.1379	1.1213	1.1004	1.0843	1.0711
414.0	1.1665	1.1569	1.1480	1.1284	1.1050	1.0878	1.0739
433.8	1.1939	1.1740	1.1577	1.1310	1.1045	1.0863	1.0722
443.8	1.2744	1.2417	1.2150	1.1564	1.1105	1.0881	1.0727
453.6	1.3099	1.2940	1.2793	1.2445	1.2038	1.1735	1.1464
473.5	1.3294	1.3111	1.2948	1.2576	1.2141	1.1826	1.1576
493.5	1.3487	1.3283	1.3104	1.2701	1.2243	1.1913	1.1654
513.4	1.3691	1.3461	1.3263	1.2829	1.2343	1.2001	1.1731
533.6	1.3898	1.3643	1.3428	1.2956	1.2446	1.2088	1.1807
553.7	1.4119	1.3832	1.3593	1.3088	1.2544	1.2175	1.1884
573.6	1.4348	1.4026	1.3765	1.3221	1.2648	1.2259	1.1959

*1) Sato, Y., Y. Yamasaki, S. Takishima and H. Masuoka; "Precise Measurement of the PVT of Polypropylene and Polycarbonate up to 330°C and 200 MPa," *J. Appl. Polym. Sci.* 66, 141-150 (1997)

*2) extrapolated

*3) measured by the hydrostatic weighing method

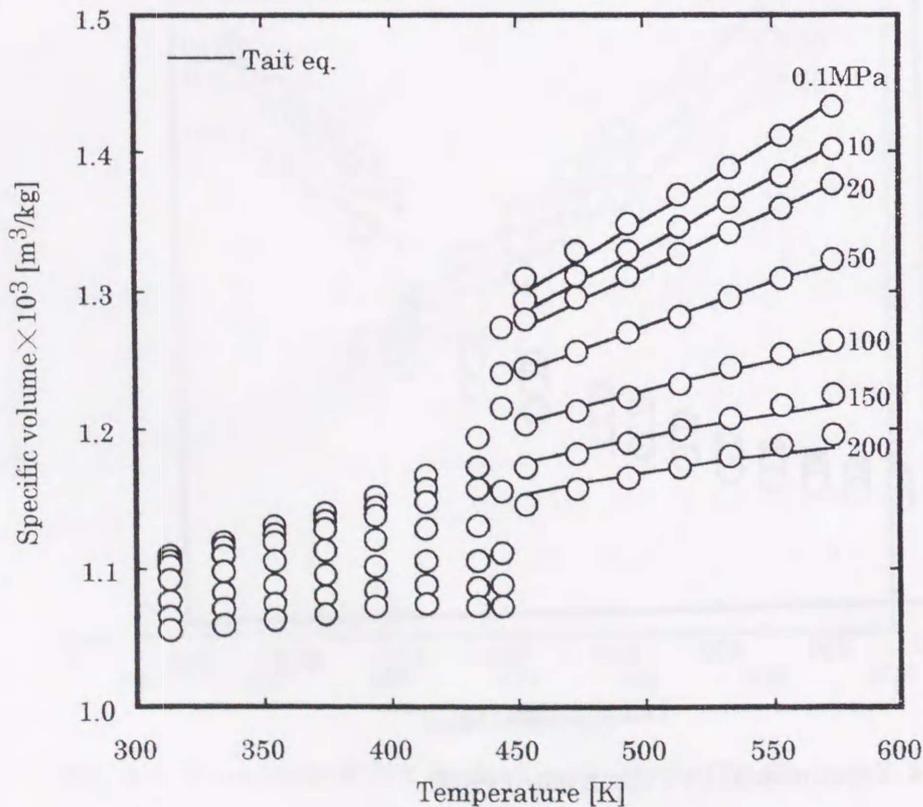


Fig.A-5 Experimental PVT results for isotactic polypropylene (IPP)

Table A-4 Tait equation parameters for PS-B, PPS-A and IPP

polymer	$V(T, P) = V(0, T) \{ 1 - 0.0894 \ln [1 + PB(T)] \}$			
	$V(0, T)$ [10 ⁻³ m ³ /kg]	$B(T)$ [MPa]	Temp. range [K]	Press. range [MPa]
PS-B	$0.7802 \exp(5.930 \times 10^{-4} T)$	$1528 \exp(-5.663 \times 10^{-3} T)$	373.8 ~ 553.8	0.1 ~ 20
PPS-A	$0.5754 + 3.566 \times 10^{-5} T + 2.029 \times 10^{-7} T^2$	$2568 \exp(-5.050 \times 10^{-3} T)$	583.7 ~ 623.6	0.1 ~ 50
IPP	$0.9328 \exp(7.473 \times 10^{-4} T)$	$654.6 \exp(5.000 \times 10^{-3} T)$	453.6 ~ 573.6	0.1 ~ 200

引用箇所

第3章「ガスクロマトグラフを用いたポリマー粉体に対する溶質のヘンリー定数の測定法の確立」

3-3-2節「ポリマー試料」

第4章「エンジニアリングプラスチックに対する有機蒸気のヘンリー定数の測定と相関」

4-2-1節「ポリマー試料」

第5章「ガスクロマトグラフ法による融点以下の結晶性ポリマー粉体に対する有機蒸気の

ヘンリー定数の測定と相関」

5-2-1節「ポリマー試料」

第6章「石英スプリングバランス法によるポリマーを含む系の気液平衡の測定と相関」

6-6節「ポリマー中への有機蒸気の溶解度の推算および相関結果」

Literature Cited

Rodgers, P. A. ; "Pressure-Volume-Temperature Relationships for Polymeric Liquids: A Review of

Equations of State and Their Characteristic Parameters for 56 Polymers," *J. Appl. Polym.*

Sci., 48, 1061-1080 (1993)

佐藤、滝島、舛岡、木原、山本;"ベローズ法による高温高圧下におけるポリマーの PVT 測定装置の

開発," *成形加工*, 4, 265-271 (1992)

Sato, Y., Y. Yamasaki, S. Takishima and H. Masuoka;"Precise Measurement of the PVT of

Polypropylene and Polycarbonate up to 330°C and 200 MPa," *J. Appl. Polym. Sci.*, 66,

141-150 (1997)

付録 3 溶質試料の基本物性

本研究で用いた溶質試料はすべて試薬特級品を精製せずにそのまま用いた。用いた溶質の略号及び臨界定数などの基本物性を Table A-5 および A-6 に示す。これらの値は Reid ら(1987)及び DIPPR のデータベース(1996)で検索した値を用いた。また、 Z_{RA} は修正 Rackett 式の定数で、Spencer と Adler (1978)の値を用いた。臨界定数及び偏心因子が入手できなかった物質については、それぞれ Joback 及び Lee-Kesler の方法 (Reid *et al.*, 1987)で推算した値を用いた。また、圧縮係数 Z_c については Joback の方法で求めた臨界定数から次式を用いて算出した。

$$Z_c = P_c V_c / (RT_c)$$

ここで、 R は気体定数を示す。

引用箇所

第3章「ガスクロマトグラフを用いたポリマー粉体に対する溶質のヘンリー一定数の測定法の確立」

3-3-3 節「溶質試料」

第4章「エンジニアリングプラスチックに対する有機蒸気のヘンリー一定数の測定と相関」

4-2 節「実験」

第5章「ガスクロマトグラフ法による融点以下の結晶性ポリマー粉体に対する有機蒸気の

ヘンリー一定数の測定と相関」

5-2 節「結晶化度の測定法」

Literature Cited

DIPPR Data Compilation File, AIChE (1996)

Reid, R. C., J. M. Prausnitz and B. E. Poling; *The Properties of Gases & Liquids*, McGraw -Hill Book Co., New York (1987)

Spencer, C. F. and S. B. Adler; "A Critical Review of Equations for Predicting Saturated Liquid Density," *J. Chem. Eng. Data*, 23, 82-89 (1978)

Table A-5 Physical data of solutes^{*1,2}

component	code	$M_l \times 10^3$ [kg/kmol]	T_b [K]	T_c [K]	P_c [MPa]	$V_c \times 10^6$ [m ³ /kmol]	ω [-]	Z_c [-]	Z_{RA}^{*3} [-]
pentane	C5	72.15	309.2	469.7	3.37	304	0.251	0.263	0.269
hexane	C6	86.18	341.9	507.5	3.01	370	0.299	0.264	0.264
heptane	C7	100.21	371.6	540.3	2.74	432	0.349	0.263	0.261
dodecane	C12	170.34	489.5	658.2	1.82	713	0.575	0.240	0.247
tetradecane	C14	198.39	526.7	693.0	1.44	830	0.581	0.230	0.243
hexadecane	C16	226.45	560.0	722.0	1.41		0.742		
octadecane	C18	254.50	589.5	748.0	1.20		0.790		0.229
cyclohexane	CC6	84.16	353.8	553.5	4.07	308	0.212	0.273	0.273
benzene	Bz	78.11	353.2	562.2	4.89	259	0.212	0.271	0.270
ethylbenzene	EtBz	106.17	409.3	617.2	3.60	374	0.302	0.262	0.262
isopropenylbenzene	IPB	118.18	438.5	654.0			0.323		
tetrahydroinene	THI	120.21	434.6	658.0 ^{*4}			0.281 ^{*5}		
butylbenzene	BBZ	134.22	456.5	660.5	2.89	497	0.393	0.261	
1,2,3,5-tetramethylbenzene	TMB	134.22	471.2	679.0			0.424		
4-tert-butyltoluene	4BT	148.25	466.2	647.9 ^{*4}			0.342 ^{*5}		
1-phenylhexane	1PH	162.28	499.3	698.0			0.479		
1-methylnaphthalene	1MN	142.20	517.9	772.0	3.60	462	0.310	0.234	
2-isopropyl-naphthalene	2PN	170.25	541.4	769.9 ^{*4}			0.461 ^{*5}		
ethanol	EtOH	46.07	351.4	513.9	6.14	167	0.644	0.240	0.250
propanol	PrOH	60.10	370.3	536.8	5.17	219	0.623	0.253	0.253
acetone	ACT	58.08	329.2	508.1	4.70	209	0.304	0.232	0.245
methylethylketone	MEK	72.11	352.7	536.8	4.21	267	0.32	0.252	
N,N-dimethylformamide	NFA	73.10	426.2	649.2			0.318	0.214	
N-pyrrolidone	NPD	85.11	518.2	792.0			0.433	0.247	
N,N-dimethylacetoamide	NAA	87.12	439.3	658.2			0.364	0.236	
N-methyl-2-pyrrolidone	NMP	99.13	475.2	718.2			0.395	0.247	
N-vinyl-N-pyrrolidone	NVP	111.14	475.1 ^{*4}	716.2 ^{*4}	4.28 ^{*4}	353 ^{*4}	0.372 ^{*5}	0.253	
1,3-dimethyl-2-imidazolidone	NMI	114.15	499.2	750.0 ^{*4}	4.44 ^{*4}	367 ^{*4}	0.395 ^{*5}	0.261	

*1) Reid, R. C. *et al.* (1987)

*2) DIPPR Data compilation file, AIChE (1996)

*3) Z_{RA} is a specified constant for modified Rackett equation; Spencer, C. F. and S. B. Adler (1978)*4) Joback's method in Reid *et al.* (1987)*5) Lee-Kesler method in Reid *et al.* (1987)

Table A-6 Physical data of solutes^{*1,2}

component	code	Eq. NO. ^{*1}	Vapor Pressure $\times 10^{-1}$ [bar]					
			VPA	VPB	VPC	VPD	T_{min} [K]	T_{max} [K]
pentane	C5	1	-7.289	1.5368	-3.084	-1.025	195	T_c
hexane	C6	1	-7.468	1.4421	-3.282	-2.509	220	T_c
heptane	C7	1	-7.675	1.3707	-3.536	-3.202	240	T_c
dodecane	C12	2	77.628	10013	-9.236	10030	360	T_c
tetradecane	C14	2	84.552	11323	-10.07	12500	380	T_c
hexadecane	C16	2	89.06	12411	-10.58	15200	400	T_c
octadecane	C18	3	9.503	4361.8	-129.9		445	625
cyclohexane	CC6	1	-6.96	1.3133	-2.757	-2.455	293	T_c
benzene	Bz	1	-6.983	1.3321	-2.629	-3.334	288	T_c
ethylbenzene	EtBz	1	-7.486	1.4549	-3.375	-2.23	330	T_c
isopropenylbenzene	IPB							
tetrahydroinene	THI							
butylbenzene	BBZ	1	-8.4	2.6192	-5.805	2.1159	369	T_c
1,2,3,5-tetramethylbenzene	TMB	3	9.675	3854.5	-72.26		368	513
4-tert-butyltoluene	4BT							
1-phenylhexane	1PH							
1-methylnaphthalene	1MN	1	-7.564	1.1958	-3.381	-2.864	415	T_c
2-isopropyl-naphthalene	2PN							
ethanol	EtOH	1	-8.518	0.3416	-5.737	8.3258	293	T_c
propanol	PrOH	1	-8.056	0.0425	-7.513	6.89	260	T_c
acetone	ACT	1	-7.455	1.202	-2.439	-3.356	259	T_c
methylethylketone	MEK	1	-7.715	1.7106	-3.688	-0.752	255	T_c
N,N-dimethylformamide	NFA							
N-pyrrolidone	NPD							
N,N-dimethylacetoamide	NAA							
N-methyl-2-pyrrolidone	NMP							
N-vinyl-N-pyrrolidone	NVP							
1,3-dimethyl-2-imidazolidone	NMI							

*1) Vapor pressure equations

$$\text{NO.1: } \ln(P_{vp}/P_c) = (1-x) \cdot 1[(VPAx + VPBx^{1.5} + VPCx^3 + VPDx^6)] \\ x = 1 - T/T_c$$

$$\text{NO.2 } \ln P_{vp} = VPA \cdot VPB/T + (VPC)(\ln T) + (VPD)(P_{vp})/T^2$$

$$\text{NO.3 } \ln P_{vp} = VPA \cdot VPB/(T + VPC)$$

付録 4 ポリプロピレン気相重合プロセス (松尾, 1990; 曾我ら, 1994)

気相重合法によるポリプロピレン製造プロセスは、BASF 社、AMOCO 社、UCC 社の各社からそれぞれ異なった方式が開発されている。さらに、HIMONT 社と三井石油化学は気相重合法と塊状重合法を組み合わせたハイブリッド方式を開発した。これらは世界各国で稼働している。以下に各プロセスについて簡単に述べる。

① BASF 社プロセス

BASF 社は世界で初めて気相重合法によるポリプロピレンの製造を実用化した。Fig. A-6 に BASF 社プロセスの概略フローを示す。重合器は縦型で、その内部に据えられた攪拌器によって、ポリマーの混合が行われる。重合熱は、供給液である液化プロピレンを噴霧する際の蒸発熱を利用（潜熱冷却方式）して行われる。すなわち、重合器内のプロピレンガスを外部の凝縮器に導いて液化し、このプロピレンを重合器内に循環させて噴霧する。この方法では気相の粉体攪拌であるため、必要動力は大きくなるが、ガス流速は小さくて済むという特徴がある。

② AMOCO 社プロセス

Fig. A-7 に AMOCO 社プロセスの概略フローを示す。重合器は横型で、攪拌器も軸を横にして設置されている点が BASF 社プロセスと大きく異なる。攪拌機の羽根の形状の工夫によって、重合器に添加された触媒が重合器を素抜けしたり、あるいは長時間滞留することなく、一定の時間で重合器を通過することから、より均質なポリマーが製造できるとされている。重合熱の除去は BASF 社プロセスと同様潜熱冷却方式である。

③ UCC 社プロセス

UCC 社プロセスの概略フローを Fig. A-8 に示す。重合器は縦型で前述の 2 つのプロセスと異なり、重合器内に攪拌翼はなく、流動床下部から供給される循環プロピレンガスを利用し、ポリマーパウダーの攪拌混合が行われる（流動槽型重合器）。重合器の除熱は、循環プロピレンの熱容量を利用した顕熱冷却方式である。重合器内へのプロピレンガス導入量は上記 2 社の方式の約 10 倍程度といわれている。

④ HIMONT 社、三井石油化学プロセス（ハイブリット方式）

HIMONT 社、三井石油化学では、塊状重合器に流動槽型気相重合器を接続したハイブリット型のポリプロピレン製造プロセスを開発し、世界各国に技術供与している。Fig. A-9 に概略フローを示す。活性及び立体特異性が極めて高い改良型 $MgCl_2$ 担持型チタン触媒の使用によって、高品質の製品が安定して得られる。また、非晶性のエチレン-プロピレン共重合体を多く含有する耐衝撃性に優れたブロックコポリマー (Fig. 5-2) が容易に得られることも特徴としてあげられる。

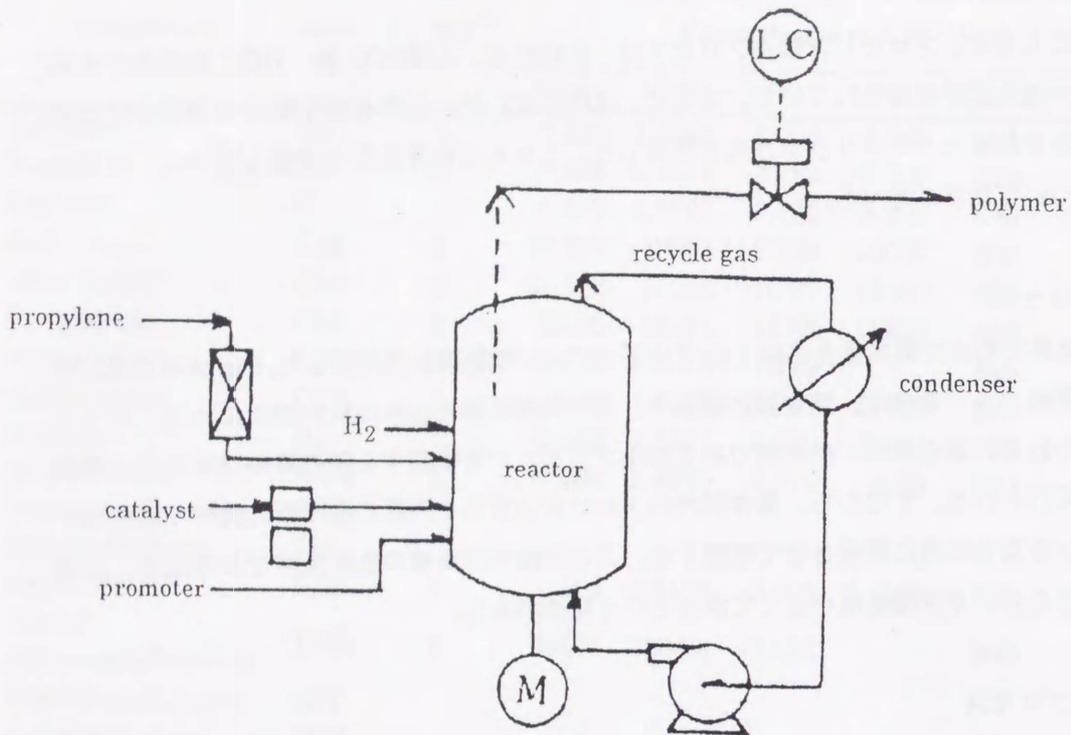


Fig.A-4 BASF process (松尾, 1990)

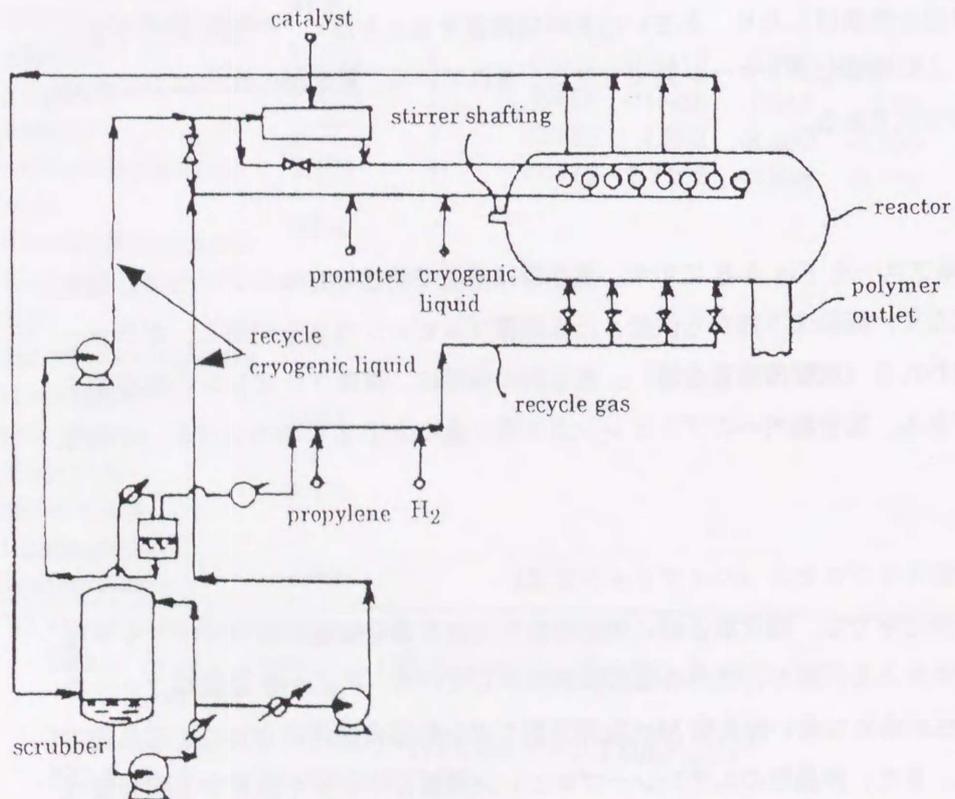


Fig.A-5 AMOCO process (松尾, 1990)

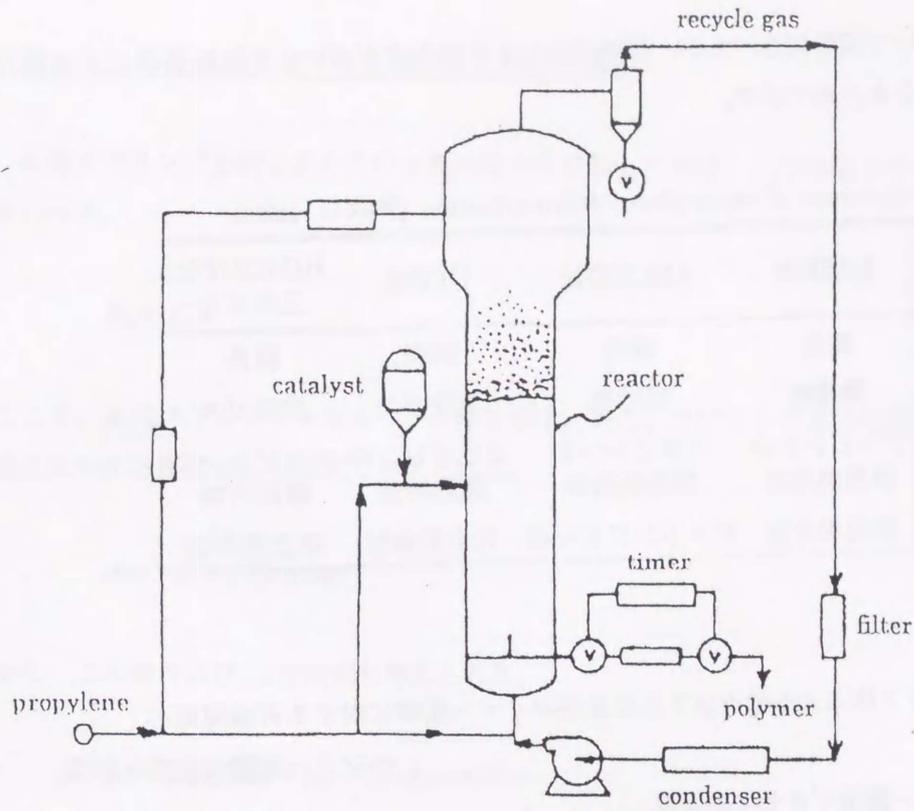


Fig.A-6 UCC process (松尾,1990)

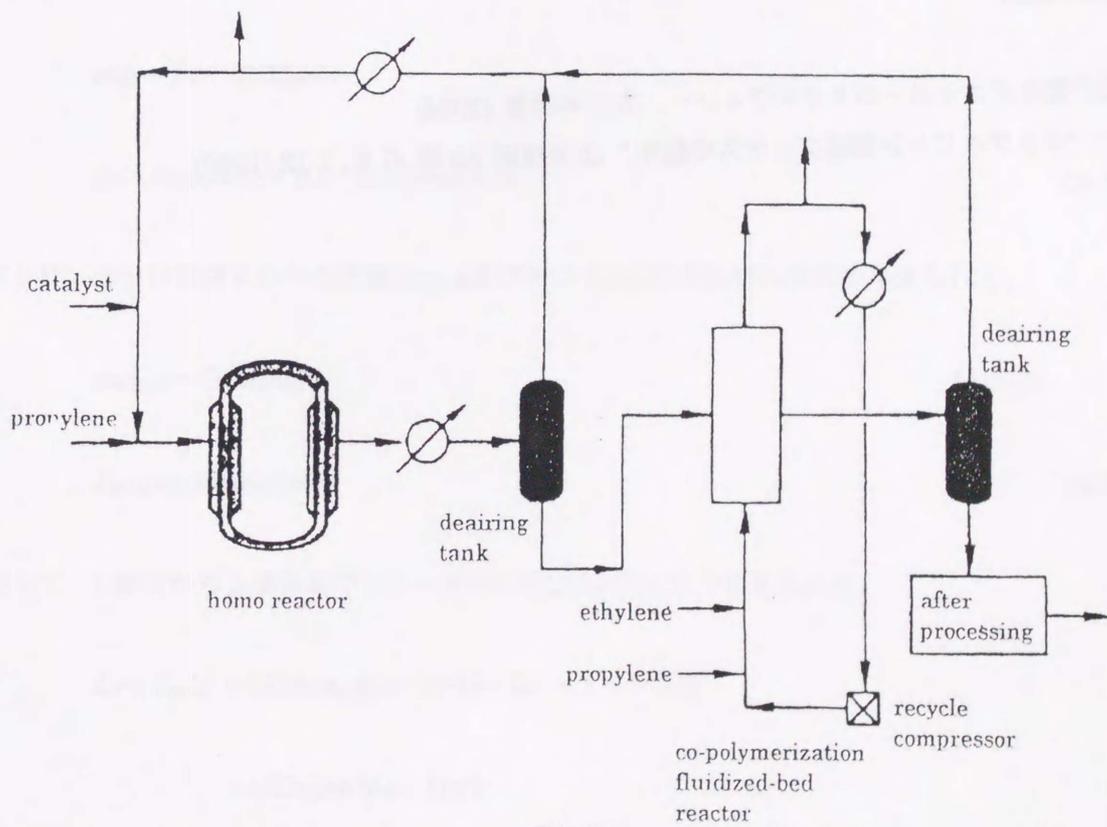


Fig.A-7 HIMONT hybrid process (曾我ら 1994)

以上、各プロセスについて簡単に述べたが、詳細はかなり不明な点が多い。Table A-7 に、各種気相重合プロセスの特徴をまとめて示す。

Table A-7 Comparison of vapor phase polymerization (曾我ら, 1994)

	BASF社	AMOCO社	UCC社	HIMONT社 三井石化
重合器形状	縦長	横長	縦長	縦長
混合手段	攪拌機	攪拌機	流動ガス	流動ガス
除熱手段	プロピレンの 蒸発熱冷却	プロピレンの 蒸発熱冷却	プロピレンの 顕熱冷却	プロピレンの 顕熱冷却
フローパターン	完全混合型	ピストンフロー型	完全混合型	完全混合型

引用箇所

第5章「ガスクロマトグラフ法による融点以下の結晶性ポリマー粉体に対する有機蒸気の
ヘンリー定数の測定と相関」

5-1-2節「ポリプロピレン製造プロセスの概要」

Literature Cited

曾我和夫他; 重合プロセス—ポリオレフィン—、大日本図書 (1994)

松尾 陽一; "ポリプロピレン製造プロセスの動向," 出光技報, 33 卷, 6 号, 7-12 (1990)

付録 5 石英スプリングの自重による伸びの算出

石英スプリングを同じ大きさの n 個の部分に分割した場合、一つの部分のバネ定数 K_n は次式で与えられる。

$$K_n = K/n \quad (\text{A-5-1})$$

ここで、 K はスプリング全体のバネ定数を示す。また、スプリング全体の荷重を m_{QT} とすると、一番上にかかる荷重 m_{Q1} は次式で与えられる。

$$m_{Q1} = [(n-1)/n]m_{QT} \quad (\text{A-5-2})$$

また、この時の伸び L_1 は次式で与えられる。

$$L_1 = m_{Q1}(K/n) = [(n-1)/n]m_{QT}(K/n) \quad (\text{A-5-3})$$

同様に上から 2 番目にかかる荷重 m_{Q2} 及び伸び L_2 はそれぞれ次式で表される。

$$m_{Q2} = [(n-2)/n]m_{QT} \quad (\text{A-5-4})$$

$$L_2 = m_{Q2}(K/n) = [(n-2)/n]m_{QT}(K/n) \quad (\text{A-5-5})$$

さらに、 $(n-1)$ 番目にかかる荷重 $m_{Q(n-1)}$ 及び伸び $L_{(n-1)}$ はそれぞれ次式で与えられる。

$$m_{Q(n-1)} = (1/n)m_{QT} \quad (\text{A-5-6})$$

$$L_{(n-1)} = (1/n)m_{QT}(K/n) \quad (\text{A-5-7})$$

従って、1 番目から n 番目までのトータルの伸び L_T は次式で与えられる。

$$\begin{aligned} L_T = \sum_n L_i &= (K/n)m_{QT}[(n-1)+(n-2)+\cdots+1] \\ &= (Km_{QT}/n^2)(n-1)n/2 \\ &= Km_{QT}^2(1-1/n) \end{aligned} \quad (\text{A-5-8})$$

ここで、 $n \rightarrow \infty$ とすると、 L_T は近似的に次式で表される。

$$L_T = Km_{QT}^2 \quad (\text{A-5-9})$$

従って、バネ自体の浮力による質量補正值を G_{QT} とすると、自重 m_{QT} によるバネの伸び L_E は次式で表される。

$$L_E = (m_{QT} - G_{QT})K/2 \quad (\text{A-5-10})$$

引用箇所

第6章「石英スプリングバランス法によるポリマーを含む系の気液平衡の測定と相関」

6-3-3 節「浮力補正」

謝 辞

本研究を行うにあたり、終始御指導並びにご鞭撻を頂きました舩岡弘勝教授に深く感謝申し上げます。また、本研究を進めるにあたり、激励並びに適切な助言を頂いた佐藤善之助手並びに仲宗立助手に心から感謝致します。

本論文をまとめるにあたり、貴重な御助言頂きました迫原修治教授、菊地義弘教授並びに滝島繁樹助教授に感謝申し上げます。

本研究を行うにあたり、種々の便宜を図って頂き、また研究の進行を暖かく見守って下さった出光石油化学（株）の岡田化成品研究所所長、河村室長をはじめ、化成品研究所の皆様に深く感謝致します。また、研究内容に関して有益な助言を頂いた第三研究室宮本氏、小比類巻氏並びに生産技術センター、樹脂研究所他、関係各部署の諸氏、実験に際し多大な協力を頂いた第三研究室中村氏、蔵永氏に深く御礼申し上げます。

最後に、本研究に没頭できるように精神面で支えてくれた妻典子に心から感謝します。