

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 11 日現在

機関番号：15401

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24360321

研究課題名(和文) 超臨界モノマーを含むポリマー溶液の液液平衡の測定と推算

研究課題名(英文) Measurement and prediction of liquid-liquid equilibria for polymer solutions including supercritical monomers

研究代表者

滝島 繁樹 (TAKISHIMA, Shigeki)

広島大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：10188120

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 15,300,000円

研究成果の概要(和文)：エチレン+ヘキサン+多分散ポリエチレン(PE)系の高温高压相挙動並びに液液平衡を測定した。また、Sanchez-Lacombe (S-L)状態式による相関・推算を行い、適用性を検討した。その結果、以下の事項が明らかになった。(1) 多分散度の上昇と共に相分離圧力の極大値は低PE濃度側にシフトする。(2) 各液相のPE組成に対する仕込みPE組成の影響は両液相で異なり、またエチレンの添加によっても異なる。(3) 溶媒リッチ相にはPEの低分子量成分が、ポリマーリッチ相には高分子量成分が多く含まれ、共に多分散度が低下する。(4) S-L式の推算結果は測定値と良好に一致する。

研究成果の概要(英文)：Phase behavior and L-L phase equilibria for the hexane + polydisperse polyethylene (PE) and the ethylene + hexane + polydisperse PE were measured and were compared with the prediction by the Sanchez-Lacombe (S-L) equation of state. The following results were obtained: (1) The maximum phase separation pressure at a constant temperature shifted to low PE composition side with increasing polydispersity of PE. (2) The effect of feed PE composition on the PE composition of each liquid phase was different for both phases and different for binary and ternary systems. (3) Solvent-rich phase contained much low-molecular weight components and polymer-rich phase contained much high-molecular weight components. (4) The S-L equation of state could predict the measured phase equilibria and the molecular weight distributions of PE in each phase well.

研究分野：化学工学

キーワード：液液平衡 ポリマー溶液 超臨界モノマー 多分散ポリマー ポリエチレン

1. 研究開始当初の背景

近年、メタロセン触媒の開発により、LLDPE (linear low-density polyethylene)を代表とする規則正しい側鎖構造を有したコポリマーの製造が活発に行われている。メタロセン触媒を用いて製造されたコポリマーは、側鎖構造の制御によって製品の熱的および機械的性質の調節が幅広い範囲で可能であり、1次構造の規則性が高く物性が均一であるという特徴を有しているため、機能性プラスチック材料として輸送機器の特殊部材などに使用されている。

LLDPEの製造においてはヘキサンなどを溶媒とした溶液重合法が一般的であるが、この方法はポリマーと溶媒の分離(フラッシュ蒸発法)に多大なエネルギーと時間を必要とするという問題があり、その解決が製造コストおよび二酸化炭素排出量削減の両面から急務となっている。この問題に対し、本申請者らは、ポリマー溶液が高温下で液液相分離を起こすこと、およびモノマーである超臨界状態のエチレンが溶液の液液相分離を大幅に促進することに着目し、重合器とフラッシュ蒸発器の間に液液分離器を追加することによって分離工程を大幅に改善できると考え、これまでに超臨界エチレン+ヘキサン+単分散ポリエチレン系などを対象として均一液相領域と液液2相領域の境界を測定すると共に、相境界に対する温度、圧力、組成、ポリマー分子量、分子量分布などの影響を明らかにしてきた。

しかしながら、液液分離装置の最適設計のためには相境界だけでなく相分離後の各成分の組成やポリマーの分子量分布の情報が必要である。これは、多分散ポリマーでは相分離後の両相のポリマー分子量分布が異なるため、相分離後の平衡組成は相境界における組成と一致しないからである。したがって、相境界だけでなく、相平衡組成を知ることは液液分離器の設計において極めて重要である。さらに、品質劣化の原因となる低分子量ポリマーを液液分離によって取り除くことができるため、両液相の分子量分布の情報も極めて有用である。

このような社会的背景に対し、物性研究の学問分野では超臨界流体のような低分子高圧気体とポリマーのような高分子量液体からなる混合系に対する物性値の蓄積は十分ではなく、推算法に至っては皆無と言ってよい状況である。特にポリマー溶液系の液液平衡についてはこのことが顕著であり、本研究で対象とする超臨界モノマーを含む系の液液平衡組成や分子量分布の測定は、測定が困難なために報告が全くなく、推算法の妥当性が検討できない状況である。よって、学術的な面からも本研究は重要な系および物性を対象にしていると言える。

2. 研究の目的

本研究の目標は以下の通りである。

(1) 超臨界エチレン+ヘキサン+多分散ポリエチレン系の相挙動および液液平衡組成と各相のポリマー分子量分布の実験的検討

ポリマー試料として多分散ポリエチレンを用い、これにヘキサン(重合溶媒)とエチレン(モノマー)を種々の組成で添加した系の相境界および相平衡組成(ポリマー分子量分布を含む)を温度、圧力、仕込み組成の関数として測定する。この結果より平衡組成およびポリマー分子量分布に対する温度、圧力、ポリマー一次構造、ポリマー分子量分布、ポリマー仕込み組成、エチレン添加量等の影響を明らかにする。

(2) 状態方程式を用いた推算法の確立

上記の測定結果に対して、溶液論に基づく状態方程式の適用性を検討すると共に、最終的に2成分系の相平衡データから多成分系の液液平衡および各相のポリマー分子量分布を推算できる状態方程式と混合則を開発する。

3. 研究の方法

(1) 相挙動および相平衡の測定方法

測定には synthetic 法に基づく高温高圧相平衡測定装置を用いた。本装置は大別して容積可変型高圧可視化セル、加圧部、ピストン変位測定部、温度制御部およびサンプリング部から構成されている。本装置では高圧セル内の様子を観察することでポリマー溶液の相挙動測定を室温~220℃、大気圧~100 MPaにおいて行うことが可能である。さらに、高圧セルに取り付けたサンプリング部により、セル内のポリマー溶液を高温高圧下の液液相分離した状態で相平衡を乱さずサンプリングすることができる構造となっている。サンプリングした各相の試料の組成は質量法により、ポリマーの分子量分布は GPC 分析により測定した。

ポリエチレン試料には単分散の PE18k-1.03 (重量平均分子量 17.9 kg/mol, 多分散度 1.03, Scientific Polymer Products Inc.) と多分散の PE11k-2.61 (重量平均分子量 11.4 kg/mol, 多分散度 2.61, ALDRICH), および PE30k-4.24 (重量平均分子量 30.0 kg/mol, 多分散度 4.24, ALDRICH) の3種を用いた。測定温度は 473 K とし、相挙動測定は仕込みポリエチレン組成 0.1~20 wt%, 仕込みエチレン組成 0, 10 wt% で、液液平衡測定は仕込みポリエチレン組成 7.5~20 wt%, 仕込みエチレン組成 0, 10 wt% で行った。

(2) Sanchez-Lacombe 状態式(S-L EOS)による相挙動および相平衡の計算方法

溶液論に基づく状態方程式の1つである S-L EOS を用い、各系の相挙動および相平衡を推算し、測定結果と比較することによってこの状態式の適用性について検討した。S-L EOS は次式で表される。

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

ここで $\tilde{\rho}$, \tilde{P} , \tilde{T} はそれぞれ換算密度, 換算圧力, 換算温度であり, r は 1 分子によって占有される格子の数 (セグメント数) を表している。換算パラメータは以下のように定義される。

$$\tilde{P} \equiv P/P^* \quad (2)$$

$$\tilde{T} \equiv T/T^* \quad (3)$$

$$\tilde{\rho} \equiv \rho/\rho^* \quad (4)$$

$$r \equiv MP^*/(\rho^* RT^*) \quad (5)$$

ここで, R は気体定数, M は分子量であり, 特性パラメータ P^* , ρ^* , T^* は純物質の P - V - T 関係等の測定結果を相関することにより求められた物質固有の値である。ただし, ポリエチレンの ρ^* はヘキサン + PE11k-2.61 系, およびヘキサン + PE30k-4.24 系の相挙動測定結果の臨界点を相関することによって決定した。また, 多分散ポリエチレンについては, 16 種類の分子量成分からなる多成分系と近似して, 最小分子量と最大分子量の間を Log スケールでおおよそ等間隔に分割し, 重量平均分子量と数平均分子量が等しくなるように調整することで多分散性を表現した。

混合物系では, これらのパラメータは純成分のパラメータと各成分の組成を用いて以下に示す混合則により決定される。

$$P^* = \sum_i \phi_i P_i^* - \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \phi_i \phi_j \Delta P_{ij}^* \quad (6)$$

$$\Delta P_{ij}^* = P_i^* + P_j^* - 2(1 - k_{ij}) \sqrt{P_i^* P_j^*} \quad (7)$$

$$T^* = P^* \sum_j \phi_j^0 T_j^* / P_j^* \quad (8)$$

$$1/r = \sum_j \phi_j^0 / r_j^0 \quad (9)$$

$$\phi_i^0 = (\phi_i P_i^* / T_i^*) / \sum_j (\phi_j P_j^* / T_j^*) \quad (10)$$

$$\phi_i = (w_i / \rho_i^*) / \sum_j (w_j / \rho_j^*) \quad (11)$$

ここで上付き添え字 0 は混合前の純粋状態での値であることを示しており, ϕ_i は成分 i の体積分率, w_i は質量分率である。また式(7)中の k_{ij} ($=k_{ji}$, $k_{ii}=0$) は異種分子間相互作用パラメータであり, 以下のように決定した。

(i) ethylene (1) - hexane (2) 間: 気液平衡データを相関することにより

$$k_{12} = 1.25 \times 10^{-4} T [] + 0.0265 \quad (12)$$

(ii) hexane (2) - PE(3) 間: 本研究で行ったヘキサン+ポリエチレン系の相挙動測定結果を相関することにより

$$k_{13} = 6.00 \times 10^{-5} T [] + 1.70 \times 10^{-2} - 6.00 \times 10^{-3} \log M [\text{kg/mol}] \quad (13)$$

(iii) PE (3) - PE (3) 間: 分子量 M の組合せに関

わらず全て 0 とした。

(iv) ethylene(1) - PE (3) 間: 本研究で行ったエチレン+ヘキサン+多分散ポリエチレン系の相挙動測定結果を相関することにより

$$k_{13} = 1.03 \times 10^{-4} T [] - 1.50 \times 10^{-1} \quad (14)$$

このように, 相挙動の計算では実験結果を相関するために一部の k_{ij} をフィッティングパラメータとして扱っているが, その値を用いて相平衡を推算することで S-L EOS の適用性を検討した。

4. 研究成果

(1) ヘキサン + 多分散ポリエチレン系の相挙動に対する多分散性の影響

Fig. 1 に温度 473 K において測定された様々な多分散度をもつポリエチレンの相挙動測定結果を示す。横軸は仕込みポリエチレン組成, 縦軸は均一液相と液液 2 相の境界圧力を表している。図より, 多分散度が大きいほど, 相分離圧力の極大値は低ポリエチレン組成側にシフトする傾向を示した。この原因として, 臨界点より左側の低ポリエチレン組成では, 高分子量成分を多く含む液相が新たに出現するので, 単分散ポリエチレンの場合に比べ高分子量成分を多く含んでいる多分散ポリエチレンの方が高い圧力で相分離したと考えられる。一方, 臨界点より右側の高ポリエチレン組成では低分子量成分を多く含む液相が新たに出現するので, 単分散ポリエチレンの場合に比べ低分子量成分を多く含んでいる多分散ポリエチレンの方が相分離しにくく, 相分離圧力が低くなったと考えられる。

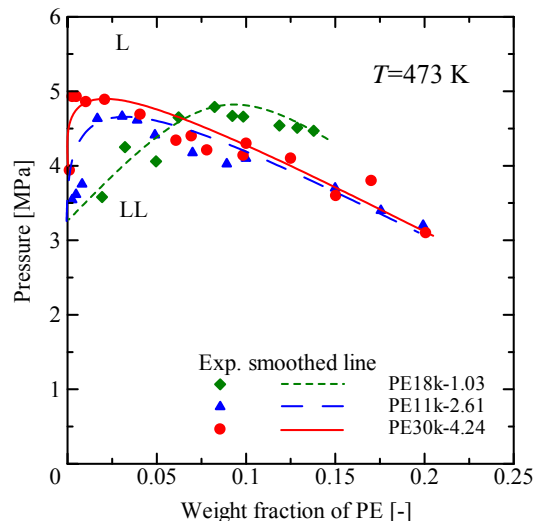


Fig. 1 Measured phase behavior for hexane + PE systems.

(2) ヘキサン + 多分散ポリエチレン系の相平衡関係

Fig. 2 に温度 473 K, 圧力 2.30, 2.60, 3.10 MPa, 仕込みポリエチレン組成 z_{PE} : 7.5, 10, 15,

20 wt%におけるヘキサン + PE30k-4.24 の液液平衡の測定結果と S-L EOS による計算結果の比較を示す。白丸は相境界の測定値、丸以外のプロットは相平衡の測定値、実線は S-L EOS による相境界の相関結果、波線は相平衡の推算結果である。この結果より、以下のことが明らかになった。

仕込みポリエチレン組成に関わらず、サンプリング圧力の低下に伴い溶媒リッチ(S-rich)相とポリマーリッチ(P-rich)相の組成の差が大きくなる。これは、圧力の低下により両液相の非対称性(密度差)が大きくなり、ヘキサンとポリエチレンの相溶性が低下したためであると考えられる。

仕込みポリエチレン組成が大きくなるにつれて S-rich 相のポリエチレン組成も大きくなるが、P-rich 相のポリエチレン組成は逆に小さくなる。これは、仕込みポリエチレン組成が大きくなると相分離圧力が低下し、相分離圧力からの圧力差が小さくなるためであると考えられる。

S-L EOS によって相境界を精度よく相関できる。また、その際に使用した異種分子間相互作用パラメータをそのまま使用して推算した相平衡関係と測定値は良好に一致する。すなわち、相境界を良好に相関することによって相平衡の定量的な推算が可能である。

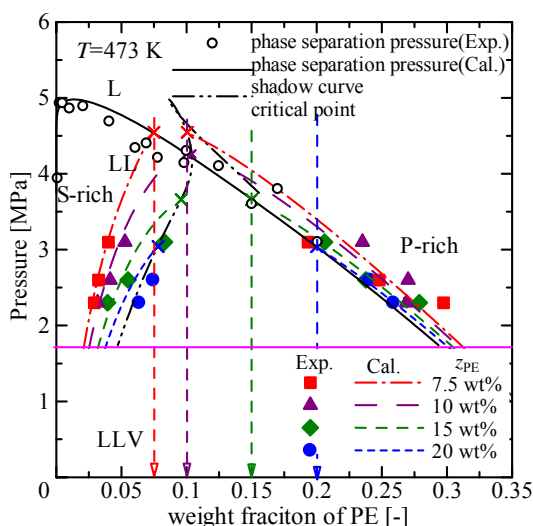


Fig. 2 Comparison of measured and calculated phase behavior and L-L phase equilibria for hexane + PE30k-4.24 system at 473K.

Fig. 3 に一例として仕込みポリエチレン組成 10 wt%, 圧力 2.60 MPa のときの S-rich 相と P-rich 相のポリエチレンの分子量分布を示す。仕込みのポリエチレンは分子量約 400 ~ 150 万までの広い分子量分布を有するが、S-rich 相には分子量 4 万程度までの低分子量成分し

が含まれておらず、結果として P-rich 相のポリエチレンは低分子量成分が削減されていることが分かる。低分子量成分は製品ポリマーの品質劣化の原因となるため、液液分離によって製品の品質向上が期待できる。また、破線の実験結果と実線の S-L EOS による推算結果は極めて良好に一致しており、S-L EOS の適用性の高さが示された。図中には示されていないが、他の圧力および他の仕込みポリエチレン組成の場合も上記の結果は同様であった。

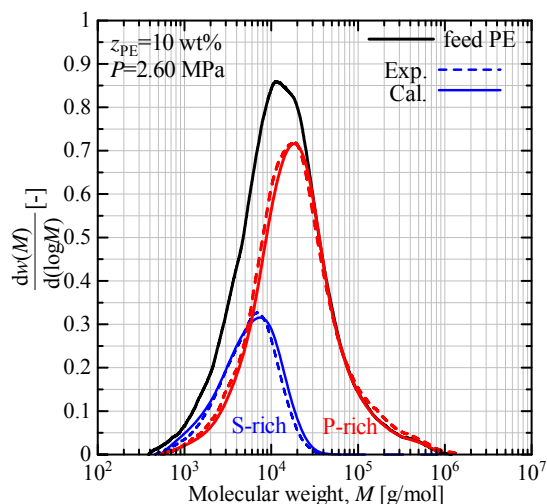


Fig. 3 Comparison of measured and predicted molecular weight distributions of polyethylene in separated liquid phases.

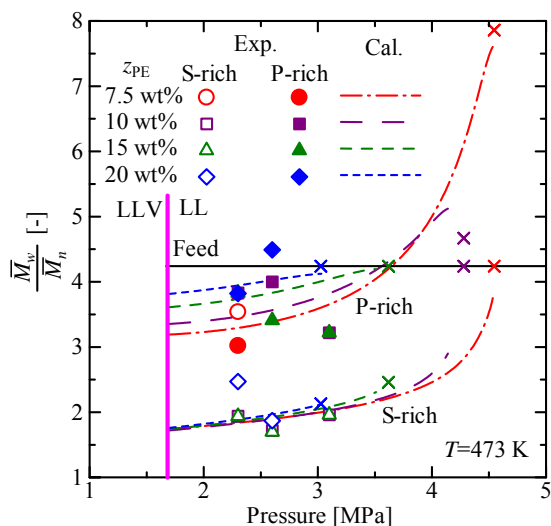


Fig. 4 Comparison of measured and predicted polydispersity index of polyethylene in separated liquid phases.

Fig. 4 に相分離した両液相のポリエチレンの多分散度に関する測定結果と S-L EOS による推算結果を示す。仕込みポリエチレンの多分散度は 4.24 であるのに対し、両相に分配したポリエチレンの多分散度はこれよりも小さな値となった。特に S-rich 相側では多分散

度は2程度であった。また、P-rich相では仕込みポリエチレン組成の増加に伴って多分散度が増加するのに対し、S-rich相ではその傾向が見られず、S-rich相に溶解するポリエチレンの分子量範囲がほぼ一定であることが判明した。さらに圧力の低下に伴って多分散度が低下することが明らかになった。S-L EOSによる推算結果は多分散度に対しても良好であった。

(3) エチレン+ヘキサン+多分散ポリエチレン系の相挙動および相平衡関係

Fig. 5にエチレン+ヘキサン+PE30k-4.24系の相挙動および相平衡の測定結果とS-L EOSによる計算結果の比較を示す。温度は473 K、エチレンの仕込み組成は10 wt%、相平衡測定の圧力は11 MPaであり、横軸はエチレンフリーでのポリエチレンの質量分率である。また、Fig. 6に相平衡時の各液相のエチレン組成を、Fig. 7に各液相に分配したポリエチレンの多分散度を示す。これらの図より以下のことが明らかになった。

エチレンを10 wt%加えることで、ヘキサン+PE30k-4.24系の2成分系に比べて相分離圧力は約10 MPa高くなる(Fig. 5)。この理由は、エチレンはポリエチレンに対して貧溶媒であること、およびエチレンが超臨界の状態にあり液化しにくいことである。また、S-L EOSによって相分離曲線を良好に相関できる。

S-rich相に関しては2成分系の場合と同様に仕込みポリエチレン組成が大きいほど、ポリエチレン組成が大きくなる傾向にあるが、P-rich相に関しては2成分系とは異なり、仕込みポリエチレン組成が大きいほどポリエチレン組成が大きくなる(Fig. 5)。また、3成分系におけるP-rich相の相平衡組成は相分離曲線の下側に出現する。これらの理由は複雑であるが、S-L EOSによる推算結果も同様の傾向を示すことから理論的に正しいと考えられる。

P-rich相のエチレン組成は仕込みエチレン組成(10 wt%)より小さく、逆にS-rich相のエチレン組成はこれより大きい(Fig. 6)。これはエチレンとポリエチレンの親和性が小さいことによる。また、両相のエチレン組成の測定値にはばらつきがあるものの、S-L EOSによる推算結果と併せて考えると、仕込みポリエチレン組成が大きくなるほど、S-rich相とP-rich相のエチレン組成差が大きくなる。

各液相に分配したポリエチレンの多分散度に関しては2成分系の場合と同様であり(Fig. 7)、各液相のポリエチレンの分子量分布に対するエチレン添加の影響は小さい。

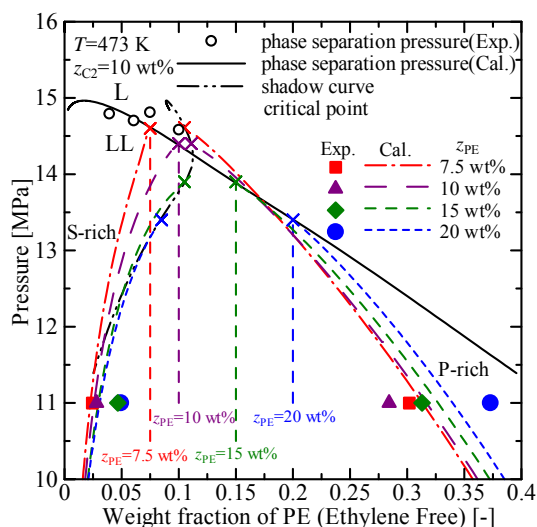


Fig. 5 Comparison of measured and calculated phase behavior and L-L phase equilibria for ethylene + hexane + PE30k-4.24 system at 473K.

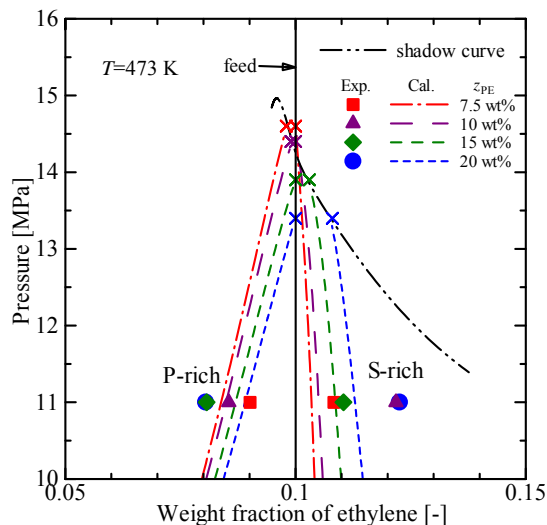


Fig. 6 Comparison of measured and predicted ethylene composition in each phase.

以上のように、本研究では世界で初めて高温高圧下でのポリマー溶液の液液平衡関係を測定し、その相図を定量的に描くと共に、相挙動および相平衡に対するポリマー分子量分布およびエチレン添加の影響を明らかにした。これまで状態方程式によってこのような液液平衡関係を推算することは試みられていたが、その結果の正当性を判定する測定値を報告したこと、Sanchez-Lacombe状態方程式によって良好な推算が可能であること、さらには液液分離がポリエチレンの製造工程で有効であることを示した点において本研究の意義は大きいと考えられる。

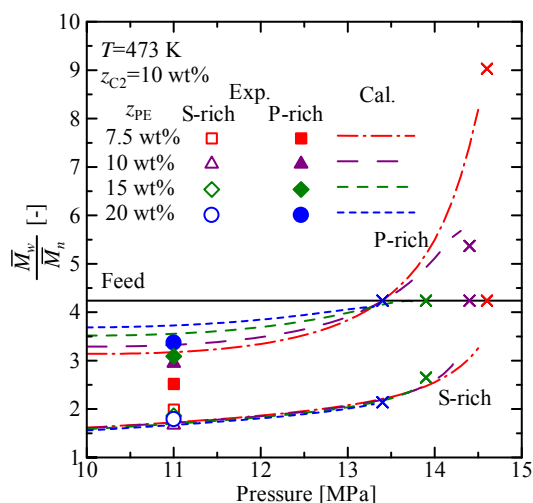


Fig. 7 Comparison of measured and predicted polydispersity index of polyethylene in each separated phase.

5. 主な発表論文等

[学会発表](計 3 件)

1. 波多野雄基, ヘキサン + 多分散ポリエチレン系の高圧相平衡, 第 16 回化学工学会学生発表会(堺大会), 2014 年 3 月 1 日, 大阪府立大学(堺市)
2. 藤川翔平, ヘキサン + 多分散ポリエチレン系の高圧相平衡, 化学工学会第 45 回秋季大会, 2013 年 9 月 16 ~ 18 日, 岡山大学(岡山市)
3. 足立晃太郎, ヘキサン + 多分散ポリエチレン系の高圧相挙動, 第 15 回化学工学会学生発表会(西日本地区), 2013 年 3 月 2 日, 北九州市立大学(北九州市)

6. 研究組織

(1)研究代表者

滝島 繁樹 (TAKISHIMA SHIGEKI)
 広島大学・大学院工学研究院・教授
 研究者番号: 10188120

(2)研究分担者

木原 伸一 (KIHARA SHINICHI)
 広島大学・大学院工学研究院・准教授
 研究者番号: 30284524

春木 将司 (HARUKI MASASHI)
 広島大学・大学院工学研究院・助教
 研究者番号: 90432682