

JAERI-M

5098

濡壁式開発試験重合装置で製造した
放射線重合ポリエチレンの粒度分布

1973年1月

中島 隼人・武久正昭・町末 男

日本原子力研究所
Japan Atomic Energy Research Institute

滯壁式開発試験重合装置で製造した放射線重合ポリエチレン
の粒度分布

日本原子力研究所高崎研究所開発試験場

中島隼人・武久正昭・町末男

(1973年1月5日受理)

本報告は原研高崎研究所において開発された粉末ポリエチレン(タカセン)の粒度分布を液相沈降法により測定した結果をまとめたものである。滯壁式反応器で生成したポリエチレンは媒体(第3級ブタノール)中に懸濁しているが、媒体を水で置換すると粉末として得られる。この粉末をイソオクタン中に分散させ、光透過式粒度分布測定装置を用いて粒度分布を測定した。

タカセンの粒度分布は正規分布に近い形をしたものがほとんどである。粒子径は主として重合温度およびスラリーからの粉末化過程の影響を受ける。すなわち、重合温度は30~80°Cの範囲で高温になるにつれて、また粉末化の過程においては第3級ブタノールの置換が完全に行なわれているほど、粒子径は小さくなる傾向を示す。

タカセンの平均粒子径は7~30 μ の間にある。これは市販の機械粉碎法のものよりも小さく、溶解沈澱法で製造したポリエチレンと同程度か若干小さい粒径である。

Particle-Size Distribution of Polyethylene Powder
Produced by Radiation Polymerization in a Wet
Wall Type Pilot Plant

Hayato NAKAJIMA, Masaaki TAKEHISA and Sueo MACHI
Pilot Scale Research Station, Takasaki, JAERI

(Received January 5, 1973)

In the present paper the particle-size distribution of a polyethylene powder, produced with gamma radiation in t-butanol-water mixture in a pilot scale plant, is reported. The size distribution, when suspended in 2,2,4-trimethyl pentane, was measured by a photo-scanning technique with Hitachi Model SPA-2.

The particle sizes decrease with the increase of polymerization temperature in the range of 30° to 80°C and with substitution of t-butanol by water. Mean values of the particle size in diameter are from 7 to 30 μ , much smaller than the commercial polyethylene powders by mechanical grinding and nearly same as that produced by precipitation.

目 次

1. 緒 言	1
2. 実験方法	1
2.1 粒度分布測定法	1
2.1.1 測定装置	1
2.1.2 測定原理および解析方法	1
2.2 試 料	3
2.2.1 試料の種類	3
2.2.2 試料のための試料調製法	3
3. 実験結果と考察	4
3.1 濡壁式重合試料の粒度分布	4
3.2 内部線源型濡壁式重合系試料の粒度分布	4
3.3 濡壁式重合系試料と内部線源型濡壁式重合系試料の比較	5
3.4 タカセンと市販ポリエチレンの比較	5
3.5 粒子形態の顕微鏡的観察	5
4. 結 論	6

1. 緒 言

高崎研究所において開発されている放射線重合ポリエチレンは、融点以下の重合により粉末で得られる事が特徴の1つである。重合装置は、運転終了後に粉末を直接取り出した初期の半連続式気相重合から、媒体を用いてスラリー状で粉末を連続的に取り出せる現在のプロセスに改造されてきた。

放射線重合ポリエチレンは気相で重合した場合、柔らかな塊状または粉末状で得られ、また媒体を用いて重合し、スラリー状で取り出す場合は放射線重合ポリエチレンは最終的には微粉末で得られる。これらの重合プロセスの違いにより、粉末ポリエチレンは異った形態をとる。

本報では特に改造後の新しいプロセス、すなわち濡壁式重合装置で製造された粉末ポリエチレンの粒度分布を沈降法で測定し、粒度分布の製造条件との関連、市販ポリエチレンと比較した特徴などを明らかにした結果を報告する。

2. 実験方法

2.1 粒度分布測定法

本実験では液相沈降法を用いて粒子径を測定した。これは流体中を沈降する粒子の終末沈降速度から粒子のストークス径を算出する方法である¹⁾。

2.1.1 測定装置

測定は光の透過度にもとづき粒子濃度分布を求める粒度分布測定装置（日立製PSA-2形）を使用した。液相中に均一に分散した粒子は時間の経過とともにストークスの法則に従って沈降し、粒径の相違により液中に粒子の濃度分布を生じる。本装置はこの濃度分布を光学的に測定し、その状態を光電変換により記録することが出来るようになっている。すなわち図1に示すように光源電源部、光走査機構および試料室、ホトマルなどを含む本体、記録計から成る。

2.1.2 測定原理および解析方法

図2のようにセル中に粒子が懸濁し、かつ懸濁液は希薄で光の進行中に粒子が重ならないと考える。いま粒子を完全黒体球とみなし、半径を r 、単位体積当りの粒子数を n とする。光が AB を Δl だけ進むとき、粒子にさえぎられる確率 $P(I)$ は AB を軸とする半径 r' なる円筒を考えると

$$P(I) = n\pi r^2 \Delta l \quad (1)$$

つぎに、光がさえぎられずに Δl だけ進む確率は

$$1 - P(I) = 1 - n\pi r^2 \Delta l \quad (2)$$

1. 緒 言

高崎研究所において開発されている放射線重合ポリエチレンは、融点以下の重合により粉末で得られる事が特徴の一つである。重合装置は、運転終了後に粉末を直接取り出した初期の半連続式気相重合から、媒体を用いてスラリー状で粉末を連続的に取り出せる現在のプロセスに改造されてきた。

放射線重合ポリエチレンは気相で重合した場合、柔らかな塊状または粉末状で得られ、また媒体を用いて重合し、スラリー状で取り出す場合は放射線重合ポリエチレンは最終的には微粉末で得られる。これらの重合プロセスの違いにより、粉末ポリエチレンは異った形態をとる。

本報では特に改造後の新しいプロセス、すなわち濡壁式重合装置で製造された粉末ポリエチレンの粒度分布を沈降法で測定し、粒度分布の製造条件との関連、市販ポリエチレンと比較した特徴などを明らかにした結果を報告する。

2. 実験方法

2.1 粒度分布測定法

本実験では液相沈降法を用いて粒子径を測定した。これは流体中を沈降する粒子の終末沈降速度から粒子のストークス径を算出する方法である。¹⁾

2.1.1 測定装置

測定は光の透過度にもとづき粒子濃度分布を求める粒度分布測定装置（日立製PSA-2形）を使用した。液相中に均一に分散した粒子は時間の経過とともにストークスの法則に従って沈降し、粒径の相違により液中に粒子の濃度分布を生じる。本装置はこの濃度分布を光学的に測定し、その状態を光電変換により記録することが出来るようになっている。すなわち図1に示すように光源電源部、光走査機構および試料室、ホトマルなどを含む本体、記録計から成る。

2.1.2 測定原理および解析方法

図2のようにセル中に粒子が懸濁し、かつ懸濁液は希薄で光の進行中に粒子が重ならないと考える。いま粒子を完全黒体球とみなし、半径を r 、単位体積当りの粒子数を n とする。光が AB を Δl だけ進むとき、粒子にさえぎられる確率 $P(I)$ は AB を軸とする半径 r' なる円筒を考えると

$$P(I) = n\pi r^2 \Delta l \quad (1)$$

つぎに、光がさえぎられずに Δl だけ進む確率は

$$1 - P(I) = 1 - n\pi r^2 \Delta l \quad (2)$$

さらに(2)式より Δl だけ進み, 光がさえぎられない確率は

$$\{1-P(I)\}^2 = (1-n\pi r^2 \Delta l)^2 \quad (3)$$

したがって l だけ進み終ったとき, 光がさえぎられない確率は

$$\lim_{\Delta l \rightarrow 0} \{1-P(I)\}^{l/\Delta l} = \lim_{\Delta l \rightarrow 0} (1-n\pi r^2 \Delta l)^{l/\Delta l} \quad (4)$$

ここで $-n\pi r^2 \Delta l = \Delta x$ とおけば

$$\lim_{\Delta x \rightarrow 0} (1-n\pi r^2 \Delta l)^{l/\Delta l} = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} (1+\Delta x)^{-n\pi r^2 l/\Delta x} = \exp(-n\pi r^2 l) \quad (5)$$

r_1, r_2, \dots, r_s なる半径の粒子がそれぞれ n_1, n_2, \dots, n_s だけ存在すると仮定すれば, l まで光がさえぎられない確率は

$$\begin{aligned} & \exp(-n_1 \pi r_1^2 l) \cdot \exp(-n_2 \pi r_2^2 l) \cdots \exp(-n_s \pi r_s^2 l) \\ & = \exp\{-\pi l (n_1 r_1^2 + n_2 r_2^2 + \cdots + n_s r_s^2)\} = \exp(-\pi l \sum_{i=1}^s n_i \cdot r_i^2) \end{aligned} \quad (6)$$

粒子の半径 $0 \sim r$ で $n(r)$ なる個数分布関係があるとすれば

$$\exp(-\pi l \sum_{i=1}^s n_i \cdot r_i^2) = \exp(-\pi l \int_0^r n(r) r^2 \cdot dr) \quad (7)$$

したがって入射光 I_0 , 透過光 I , 光の透過距離を l とすれば

$$I/I_0 = \exp(-\pi l \int_0^r n(r) r^2 \cdot dr) \quad (8)$$

$$\log(I_0/I) = \pi l \int_0^r n(r) r^2 \cdot dr \quad (9)$$

セル内に均一に分散された粒子が沈降を始めてから時間 t 秒後の濃度分布状態を考える。液面から深さ h cm までの間に分布する粒子の最大径は, ストークスの法則により次式で求められる。

$$r = \sqrt{\frac{9 \eta h}{2g(\rho_d - \rho_m) t}} = K \sqrt{h} \quad (10)$$

ただし, η : 分散媒の粘性係数 ($g/cm \cdot sec$) g : 重力の加速度 (cm/sec^2) ρ_d : 粒子の密度 (g/cm^3) ρ_m : 分散媒の密度 (g/cm^3) $K = \sqrt{9\eta/2g(\rho_d - \rho_m) t}$ である。

h_1, h_2 における透過光強度を I_1, I_2 とし, 最大粒子径を r_1, r_2 とすれば, 粒子径範囲 $r_1 \sim r_2$ で(9)式は

$$\log I_1 - \log I_2 = \pi l \int_{r_1}^{r_2} n(r) r^2 \cdot dr \quad (11)$$

と表わせる。一方、測定により得られるのは (I_{vs}, \sqrt{h}) 曲線である。これを図3のように I は対数スケールに、 \sqrt{h} は(10式)より r へ変換し、 $(\log I_{vs}, r)$ 曲線にする。 $r_1 \sim r_2$ の平均径を r_m とすれば $r_1 \sim r_2$ に存在する粒子の質量 m は係数を k とすれば

$$m = k r_m (\log I_1 - \log I_2) \quad (12)$$

で求められる。これは図3の斜線部分に相当する。したがって、それぞれの粒子径範囲についてこの面積を算出し、全面積に対する割合を求めれば重量基準の粒度分布が得られる。

解析にあたっては、粒子径を直径で表わした方が一般的なので測定の結果、得られた (I_{vs}, h) 曲線は $(\log I_{vs}, D)$ 曲線に変換した。粒度分布は、確率紙にプロットして50%粒子径を求め平均径とした。なお、計算に用いたポリエチレンの密度は、25.0°Cのコールド・プレスでフィルムを作り、これを密度勾配管法で測定した値である。また、イソオクタン²⁾の密度および粘性係数は文献値を使用した。

測定の際は次の点を考慮した。

- 1) 粒子濃度は、セル中で均一に分散させた時の透過光強度で決定した。
- 2) 測定時間は、光を走査させるのに7秒かかるので、これを無視できうる程度長くとり、また、解析するに適當な曲線が描けるような時間とした。

2.2 試料

2.2.1 試料の種類

気相で重合したポリエチレンは2次凝集のため粒径が大きく、液相沈降法による測定は適當でないで用いなかった。反応器から連続取出法によりスラリーで得られた試料は、反応器の相違により次の2種類に分けられる。

1) 濡壁式重合系試料 (FCW)

この試料の製造に用いた反応器は気相重合用の反応装置を一部改造し、反応器壁を媒体(第3ブタノール水溶液)で濡らすことができるようにしたものである。各試料の重合条件を表1に示した。

2) 内部線源型濡壁式重合系試料 (FICW)

この試料の製造は線源が反応器の中心部に位置するようにした大型反応器により重合したものである。表2に各試料の重合条件を示した。

2.2.2 測定のための試料調製法

スラリー状で取り出されたポリエチレンは α -ブタノール中では凝集しているため、そのままでは測定できない。粉末ポリエチレンの良好な分散媒としてイソオクタン、 α -ブタノールなどがあるが、ここではイソオクタンを用いた。

スラリー中のポリエチレンをイソオクタン中に分散させるには、まず、 α -ブタノールとポリエチレンを分離しなければならない。分離法としては α -ブタノールを水で希釈して、ポリエチレンを浮上分離する方法がある。本実験では2ℓのジュース・ミキサーを使用して水で希釈、攪拌、ポリマー粒子中の α -ブタノールの置換、ポリエチレンの浮上分離の操作をくりかえし、媒体およびポリマー中より α -ブタノールを取り除いた。前述の操作を終えたポリエチ

レン中には水が残存しており、イソオクタン中にポリエチレンを分散させるにはこの水分が支障となるので、ポリエチレン中の水分はアセトンで洗い流し、さらにイソオクタンで置換した。この試料は次に述べる乾燥した試料と区別するため、「未乾燥試料」とよぶことにする。

FIOW 系試料を製造する装置には図4に示したスラリーを粉末化する装置が設けてある。この装置による粉末化過程は未乾燥試料の場合と多少異なる。工程の既略はつきのとおりである。

反応器から取り出したスラリーは低圧分離器で未反応ガスを分離した後、蒸留器に送入してトープタノールを除く操作を行う。蒸留器から抜き出したポリエチレン中には若干トープタノールが残っている。これを完全に除くためフローテーション部で水を加え攪拌、分離をくりかえす。トープタノールを完全に取り除いたポリエチレンは脱水ろ過のち乾燥機に入る。この乾燥機は熱風を利用した流動層型になっており、乾燥した粉末ポリエチレンはサイクロンで捕集される。このような工程を経て得られたポリエチレンを「乾燥試料」として測定に用いた。

3. 実験結果と考察

3.1 濡壁式重合系試料の粒度分布

FIOW 系の試料は全て未乾燥試料についてのみ測定した。求めた粒度は粒径 2μ 間のフラクションの全体に対する重量パーセントで図5および図6に示した。図5, 6から明らかなように、 $7 \sim 10 \mu$ の範囲にピークをもち比較的、正規分布に近い形をしている。重合条件の異なる試料数が少ないため重合条件の影響を明らかにすることは困難であるが、重合圧力については $150 \sim 300 \text{ kg/cm}^2$ の範囲で粒度分布にほとんど影響を与えないことが図6からわかる。

3.2 内部線源型濡壁式重合系試料の粒度分布

FIOW 系では粉末化したポリエチレンが開発試験装置から直接得られるようになっているが、粉末化の工程における条件が必ずしも同一とは言えないので、重合条件の影響を明らかにするためには未乾燥試料で比較するのが良い。未乾燥試料を用いて測定した時の重合温度および重合圧力の影響を図7と図8に示した。重合温度 30°C では平均粒子径は 18.5μ であるが、高温になるにつれて粒度分布は粒子径の小さい方へ移動し、 80°C 重合の平均径は 8.3μ となる。また、図9によれば分布の形は正規確率紙上で直線になることから、正規分布をしていることがわかる。重合圧力の影響は顕著でない。

一方、同一重合条件の未乾燥試料と乾燥試料を比較したのが図10および図11である。図10で明らかなように乾燥粉末化装置で製造した乾燥試料の粒度分布は、ミキサで粉末化した未乾燥試料のそれと比較して大きな相違はない。しかし、乾燥粉末化装置の操作条件が適当でないと、乾燥試料の粒度分布は未乾燥試料に比べ、図11のように粒子径の大きな方へ伸びたブロードな分布になる場合がある。

レン中には水が残存しており、イソオクタン中にポリエチレンを分散させるにはこの水分が支障となるので、ポリエチレン中の水分はアセトンで洗い流し、さらにイソオクタンで置換した。この試料は次に述べる乾燥した試料と区別するため、「未乾燥試料」とよぶことにする。

PIOW 系試料を製造する装置には図4に示したスラリーを粉末化する装置が設けてある。この装置による粉末化過程は未乾燥試料の場合と多少異なる。工程の既略はつぎのとおりである。

反応器から取り出したスラリーは低压分離器で未反応ガスを分離した後、蒸留器に送入してテープタノールを除く操作を行う。蒸留器から抜き出したポリエチレン中には若干テープタノールが残っている。これを完全に除くためフローテーション部で水を加え攪拌、分離をくりかえす。テープタノールを完全に取り除いたポリエチレンは脱水ろ過のち乾燥機に入る。この乾燥機は熱風を利用した流動層型になっており、乾燥した粉末ポリエチレンはサイクロンで捕集される。このような工程を経て得られたポリエチレンを「乾燥試料」として測定に用いた。

3. 実験結果と考察

3.1 濡壁式重合系試料の粒度分布

PIOW 系の試料は全て未乾燥試料についてのみ測定した。求めた粒度は粒径 2μ 間のフラクションの全体に対する重量パーセントで図5および図6に示した。図5, 6から明らかなように、 $7\sim 10\mu$ の範囲にピークをもち比較的、正規分布に近い形をしている。重合条件の異なる試料数が少ないため重合条件の影響を明らかにすることは困難であるが、重合圧力については $150\sim 300\text{kg/cm}^2$ の範囲で粒度分布にほとんど影響を与えないことが図6からわかる。

3.2 内部線源型濡壁式重合系試料の粒度分布

PIOW 系では粉末化したポリエチレンが開発試験装置から直接得られるようになっているが、粉末化の工程における条件が必ずしも同一とは言えないので、重合条件の影響を明らかにするためには未乾燥試料で比較するのが良い。未乾燥試料を用いて測定した時の重合温度および重合圧力の影響を図7と図8に示した。重合温度 30°C では平均粒子径は 18.5μ であるが、高温になるにつれて粒度分布は粒子径の小さい方へ移動し、 80°C 重合の平均径は 8.3μ となる。また、図9によれば分布の形は正規確率紙上で直線になることから、正規分布をしていることがわかる。重合圧力の影響は顕著でない。

一方、同一重合条件の未乾燥試料と乾燥試料を比較したのが図10および図11である。図10で明らかなように乾燥粉末化装置で製造した乾燥試料の粒度分布は、ミキサーで粉末化した未乾燥試料のそれと比較して大きな相違はない。しかし、乾燥粉末化装置の操作条件が適当でないと、乾燥試料の粒度分布は未乾燥試料に比べ、図11のように粒子径の大きな方へ伸びたブロードな分布になる場合がある。

3.3 濡壁式重合試料と内部線源型濡壁式重合系試料の比較

FCW系試料は未乾燥試料であるが、FICW系試料に比べて平均粒子径は小さく、 1.0μ 以下のものがほとんどである。FICW系試料のうちで 1.0μ 以下の平均粒子径を有するのは 80°C 重合の試料のみであり、他の重合条件で得た試料の平均粒子径は $10\sim 20\mu$ 間にある。両者の相違の原因は明らかでないが、反応器の攪拌強度、あるいはポリエチレン・スラリー抜き出し過程における減圧時の剪断力などの影響によるものと考えられる。

FCW系試料およびFICW系試料の平均粒子径を表3, 4に示した。

3.4 タカセンと市販ポリエチレンの比較

現在、粉末ポリエチレンとして市販されているものに機械粉碎法で製造したショーレックス5030, フローセンF等, 溶解沈澱法のフローセンUFがある。本測定法で測定した結果ではフローセンG-801の平均粒子径は 1.00μ , フローセンUF-20は 2.0μ という値が得られた。一方、FICW系乾燥試料の平均値は 2.2μ , FCW系試料では 9μ であり、市販ポリエチレンに比べてかなり小さな粒子径を有していることがわかる。図12はこれらを比較するため対数確率紙にプロットしたものである。

3.5 粒子形態の顕微鏡的観察

スラリー状で得られた放射線重合ポリエチレンはテープタノール存在下で膨潤しており、そのまま乾燥すると塊状になってしまうことは経験的に知られている。ポリエチレン・スラリーを未乾燥試料として用いるときには、水を使用してテープタノールを希釈、抽出する方法で粉末化した。この粉末化の過程におけるポリエチレンの形態の変化は、粒子径の大きさを決定する要因を明らかにする上から興味深い問題である。ここではミキサーで段階的にポリエチレン中のテープタノールを水と置換していったとき、粒子の状態の変化を光学顕微鏡と走査型電子顕微鏡で観察した。

まず、粉末化の手順を次に述べる。

- 1) スラリー 200 ml に水 1800 ml を加え、攪拌せずに放置する。
- 2) ポリエチレンと液が分離した後、液だけ 1600 ml を抜き出す。
- 3) 水を 1000 ml 加えて10秒間、攪拌する。
- 4) 液のみ 1250 ml を抜き出す。
- 5) 水を 1000 ml 加え60秒間、攪拌する。
- 6) 液の部分を 1000 ml 抜き出す。
- 7) 水を 1000 ml 加えて攪拌、2分50秒後に粉末となる。

これらの操作を段階を追って観察すると、3)においてはポリエチレンがテープタノールによって膨潤した状態を保っており、手でおしつけると凝集したままで固まってしまう。図13, 14ではポリエチレンが1個の粒子に独立しておらず、不規則な形に凝集している様子がみられる。この時のテープタノール濃度は約2 wt %である。5)の段階になると粒子としての形を成してくるが、図15, 16から明らかに大きさのバラツキがあり、ポリエチレン中のテープタノールの置換の程度がまだ均一になっていないものと思われる。7)での操作を終えると粒子

は1個ずつ独立して分散した状態をとることができるようになる。これが、いわゆる粉末ポリエチレンと称する形態であり、図17, 18に示した。結局, 7)の操作を終了した段階ではスラリー原液を水で約2075倍に希釈したことになる。トーブタノール濃度は0.036 wt %, 粉末化に要したミキサーによる攪拌時間は4分である。

以上の結果からトーブタノールのスラリーから粉末ポリエチレンを得るためには、トーブタノールを水で置換するプロセスが重要であり、置換の程度と粒径との間に関係があることがわかる。置換の程度を制御することによって粉末の粒径の調節が可能であると推測される。また、未乾燥試料よりも乾燥試料の粒子径が大きくなる原因の1つとして、トーブタノール置換の充分でない場合が考えられる。なお、この顕微鏡写真に用いた試料はPCW-39であるが、図18から求めた粒子の大きさは本測定法により算出した平均粒子径の値とほぼ一致している。

4. 結 論

- 1) 本測定法で求めた粒度分布によれば濡壁式重合装置から製造した粉末ポリエチレンの平均粒子径は7~30 μ であり、機械粉碎で製造されている従来法の粉末ポリエチレンよりもはるかに小さな粒子径を有し、溶媒中に溶解沈澱させる方法で製造されている市販粉末ポリエチレン(フローセンUF)と同程度またはそれ以下の粒径である。
- 2) 濡壁式重合装置で製造した粉末ポリエチレンの粒度分布は重合温度によって著しく影響を受け、30~80 $^{\circ}$ Cの範囲で高温の重合で得られたものほど粒度分布は粒子径の小さい。
- 3) PCW系試料はPICW系試料に比べて粒子径が小さい。この原因としては重合条件や重合装置の相違などが考えられる。
- 4) トーブタノール中のポリエチレン・スラリーを粉末化するためには、トーブタノールを水で十分に置換した後、乾燥することが必要であり、完全に除けない場合は粒子径が大きくなりやすい。

謝 辞

本実験を進めるに当り、顕微鏡写真の作製に協力していただいた須郷高信氏に感謝致します。

参 考 文 献

- 1) 木村典夫; "粉体工学ハンドブック", 朝倉書店, 12 (1965)
- 2) R. W. Gallant; Hydrocarbon Processing, 46, 135 (1967)

は1個ずつ独立して分散した状態をとることができるようになる。これが、いわゆる粉末ポリエチレンと称する形態であり、図17, 18に示した。結局、7)の操作を終了した段階ではスラリー原液を水で約2075倍に希釈したことになる。テープタノール濃度は0.036 wt %, 粉末化に要したミキサーによる攪拌時間は4分である。

以上の結果からテープタノールのスラリーから粉末ポリエチレンを得るためには、テープタノールを水で置換するプロセスが重要であり、置換の程度と粒径との間に関係があることがわかる。置換の程度を制御することによって粉末の粒径の調節が可能であると推測される。また、未乾燥試料よりも乾燥試料の粒子径が大きくなる原因の1つとして、テープタノール置換の充分でない場合が考えられる。なお、この顕微鏡写真に用いた試料はPCW-39であるが、図18から求めた粒子の大きさは本測定法により算出した平均粒子径の値とほぼ一致している。

4. 結 論

- 1) 本測定法で求めた粒度分布によれば濡壁式重合装置から製造した粉末ポリエチレンの平均粒子径は7~30 μ であり、機械粉碎で製造されている従来法の粉末ポリエチレンよりもはるかに小さな粒子径を有し、溶媒中に溶解沈澱させる方法で製造されている市販粉末ポリエチレン(フローセンUF)と同程度またはそれ以下の粒径である。
- 2) 濡壁式重合装置で製造した粉末ポリエチレンの粒度分布は重合温度によって著しく影響を受け、30~80 $^{\circ}$ Cの範囲で高温の重合で得られたものほど粒度分布は粒子径の小さい。
- 3) PCW系試料はPICW系試料に比べて粒子径が小さい。この原因としては重合条件や重合装置の相違などが考えられる。
- 4) テープタノール中のポリエチレン・スラリーを粉末化するためには、テープタノールを水で十分に置換した後、乾燥することが必要であり、完全に除けない場合は粒子径が大きくなりやすい。

謝 辞

本実験を進めるに当り、顕微鏡写真の作製に協力していただいた須郷高信氏に感謝致します。

参 考 文 献

- 1) 木村典夫; "粉体工学ハンドブック", 朝倉書店, 12 (1965)
- 2) R. W. Gallant; Hydrocarbon Processing, 46, 135 (1967)

表1. PCW系試料の重合条件

Run No	重合圧力 (Kg/cm ²)	重合温度 (℃)	線量率 (Rad/hr)	エチレン流量 (Kg/hr)	媒体流量 (l/hr)	エチレン モル分率	t-ブタノール モル分率	滞留時間 (hr)
32	150	22	2.0×10 ⁵	3.0	14.2	0.31	0.37	0.45
33	250	22	2.0	3.1	13.2	0.33	0.36	0.48
38-2	300	28	2.0	5.3	7.0	0.61	0.21	0.52
39	300	30	2.0	-	-	0.33	-	0.50
40-2	300	30	2.0	-	-	0.33	-	1.00

表2. PICW系試料の重合条件

Run No	重合圧力 (Kg/cm ²)	重合温度 (℃)	線量率 (Rad/hr)	エチレン流量 (Kg/hr)	媒体流量 (l/hr)	エチレン モル分率	t-ブタノール モル分率	滞留時間 (hr)
6-1	200	30	2.8×10 ⁵	11.5	48	0.38	0.37	0.73
6-2	300	30	2.8	11.0	43	0.39	0.37	0.80
8	295	30	2.8	17.5	28	0.63	0.25	0.79
9	300	60	2.8	12.0	44	0.42	0.36	0.74
10	300	80	2.8	12.0	47	0.40	0.37	0.69
11	300	45	2.8	11.5	42	0.42	0.36	0.80
14	370	30	2.8	13.0	50	0.40	0.37	0.71
15	300	30	2.8	22.0	21	0.76	0.17	0.75
16	300	30	2.8	8.0	31	0.40	0.37	1.12
17	300	30	2.8	12.3	46	0.41	0.36	0.75
18	300	30	2.8	22.0	96	0.37	0.38	0.38
29	300	30	2.8	11.4	48	0.37	0.38	0.74
30	300	30	2.8	12.6	102	0.37	0.38	0.72
33	105	30	2.8	12.3	50	0.39	0.37	0.67

表3. PCW系試料の平均粒子径

Run № PCW-	平均粒子径 (μ)
32	8.6
33	8.9
38-2	9.7
39	10.5
40-2	7.1

表4. PICW系試料の平均粒子径

Run № PICW-	平均粒子径 (μ)	Run № PICW-	平均粒子径 (μ)
6-1	13.6	14	20.8*
6-2	18.5	15	26.0*
6-2	17.5*	16	23.0*
8	20.0*	17	30.0*
9	13.0	18	18.0*
9	14.6*	29	31.3*
10	8.3	30	25.0*
11	14.0	33	12.8
14	10.9	33	23.0*

*印は乾燥試料, 他は未乾燥試料

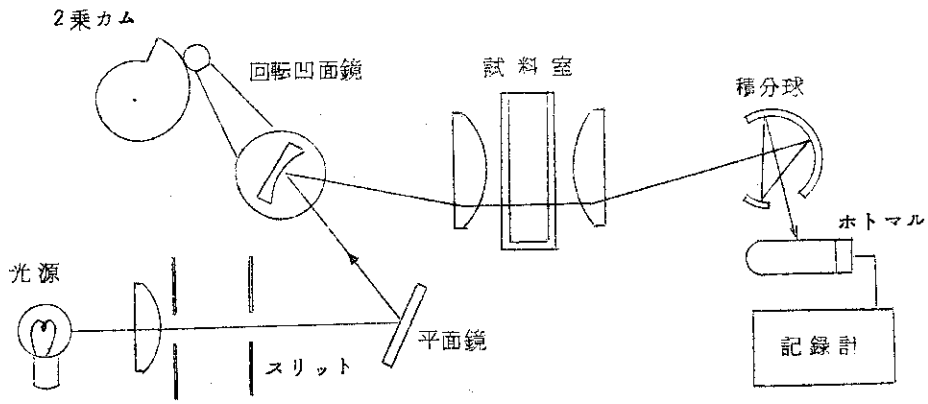


図1. 光透過式粒度分布測定装置

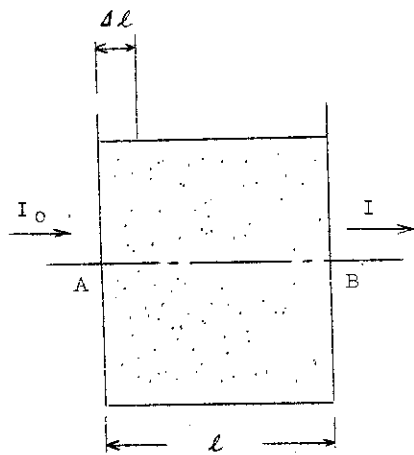


図2. 測定原理

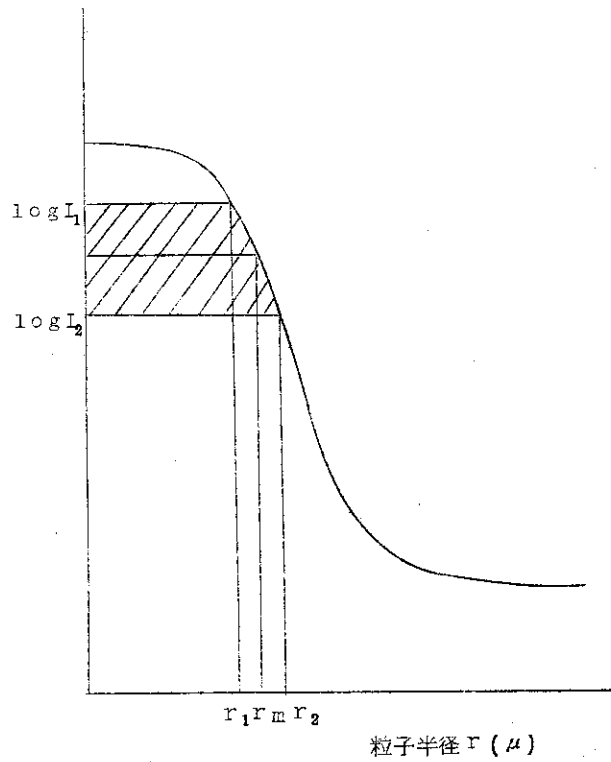


図3. $\log I$ vs. r 曲線

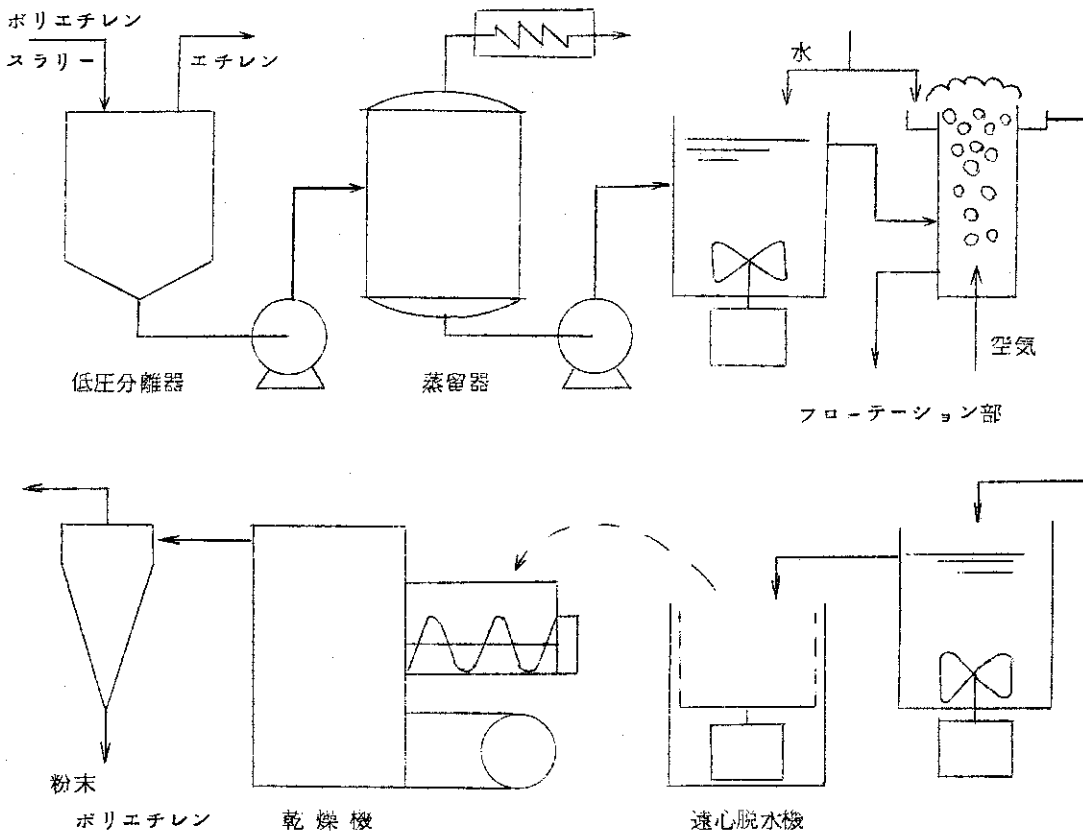


図4 ポリエチレン・スラリーの乾燥粉末化装置

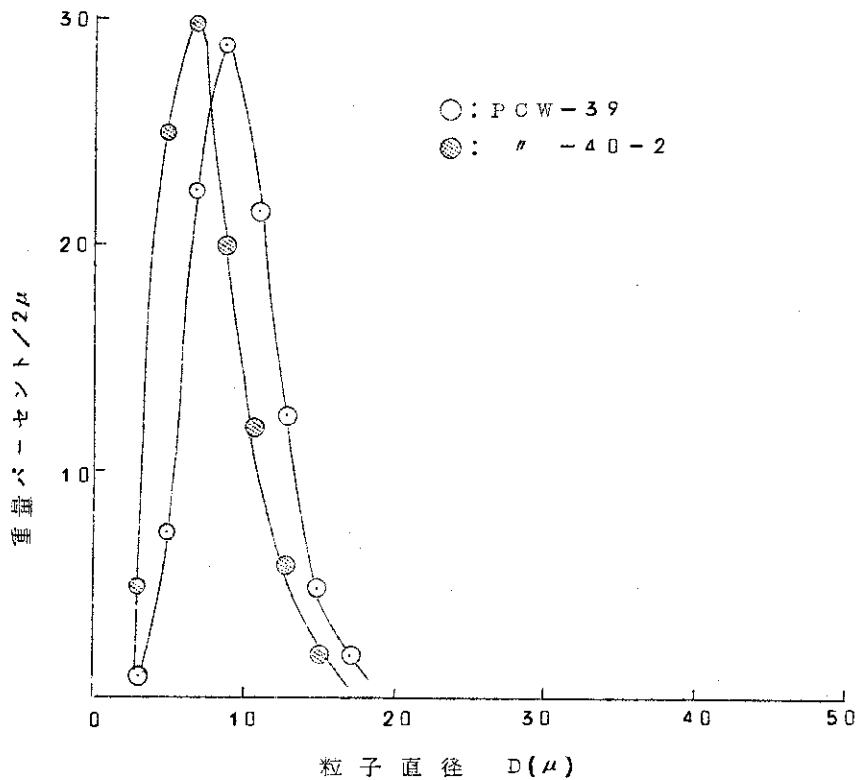


図5. PCW系試料の粒度分布

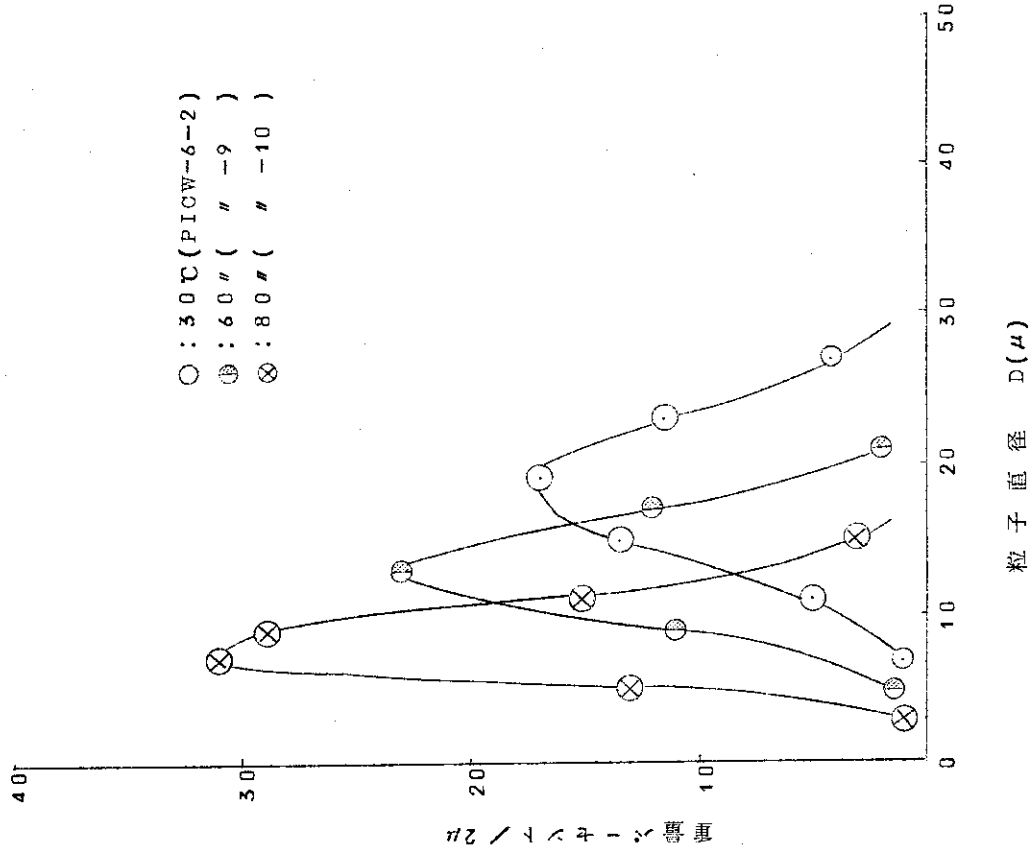


図7. PICW系試料の粒度分布に与える重合温度の影響

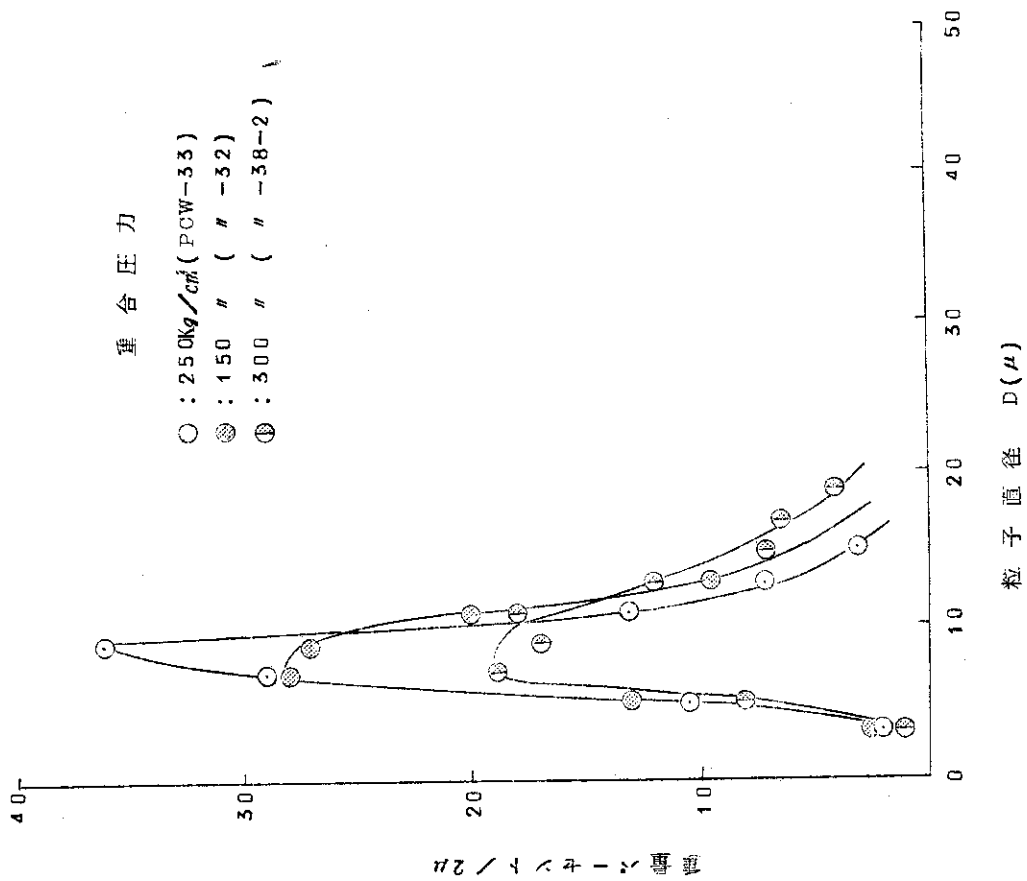


図6. PCW系試料の粒度分布に与える重合圧力の影響

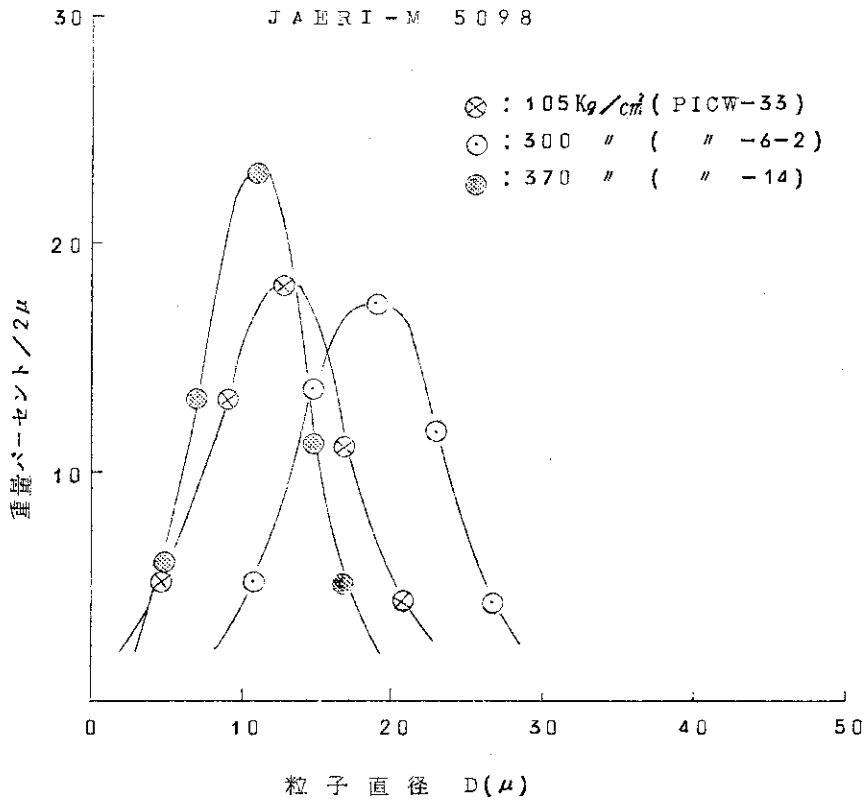


図8. PICW系試料の粒度分布に与える重合圧力の影響

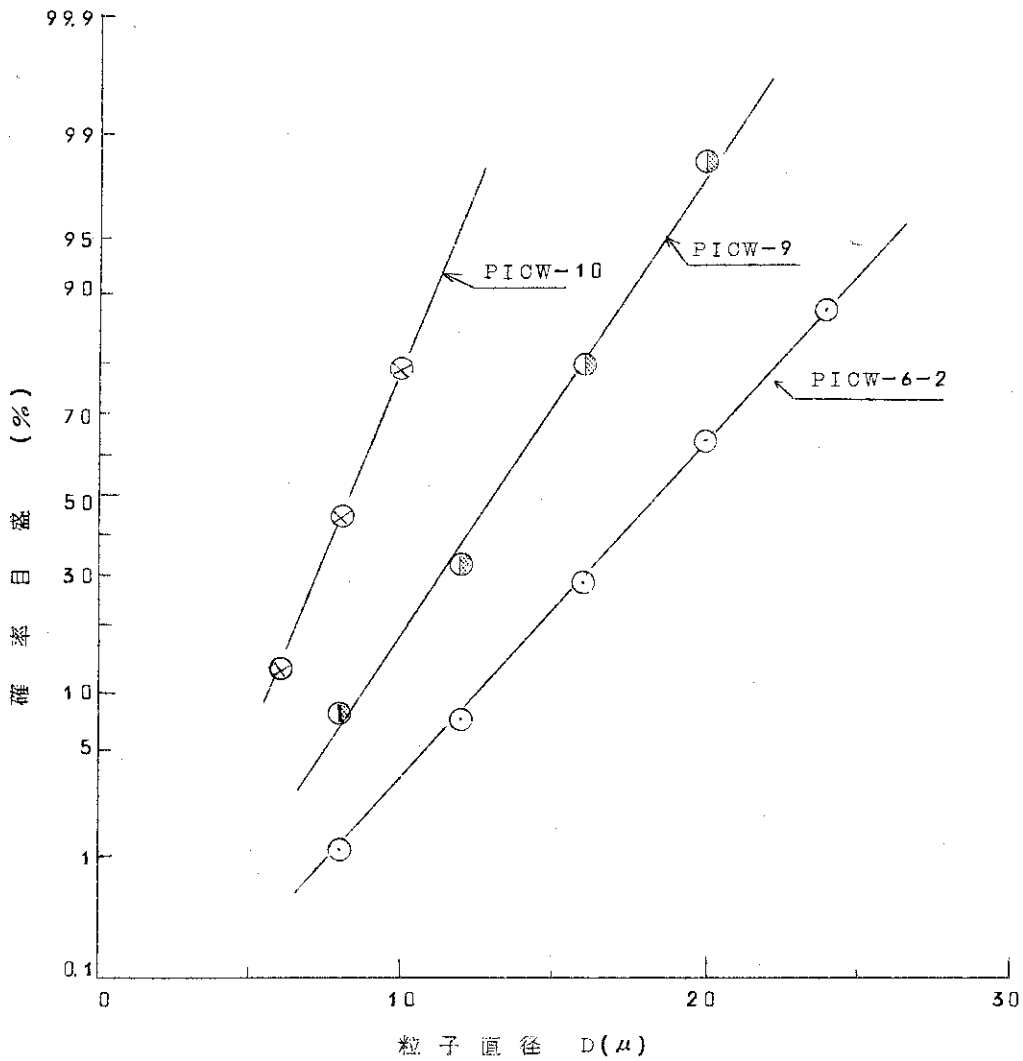


図9. PICW系試料の確率分布線図

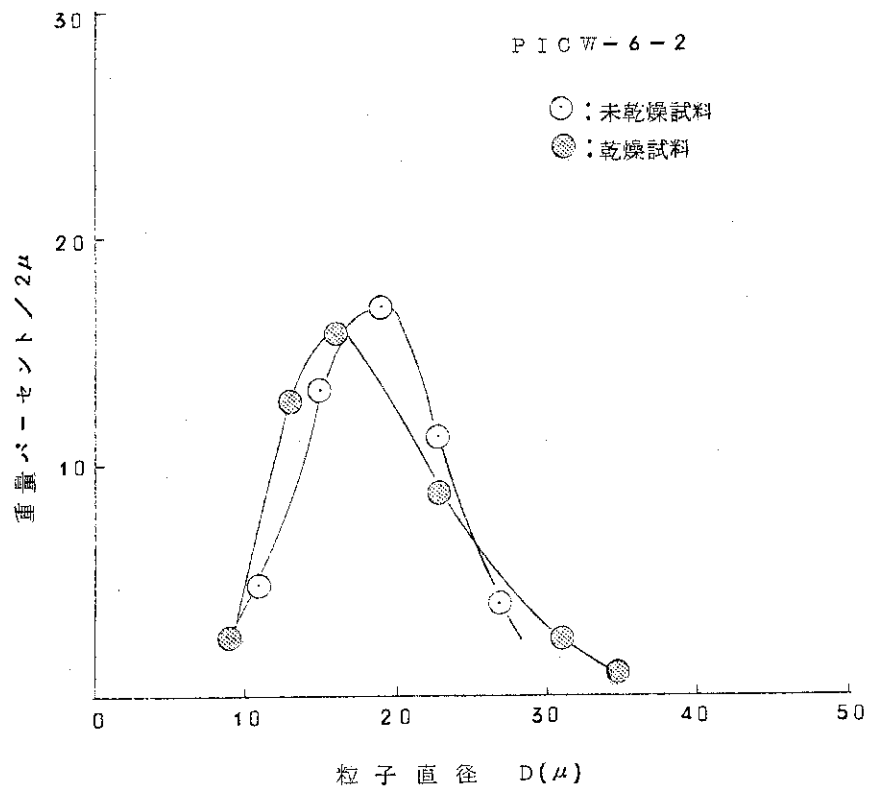


図 1 0. 未乾燥試料と乾燥試料の粒度分布の相違 (PICW-6-2)

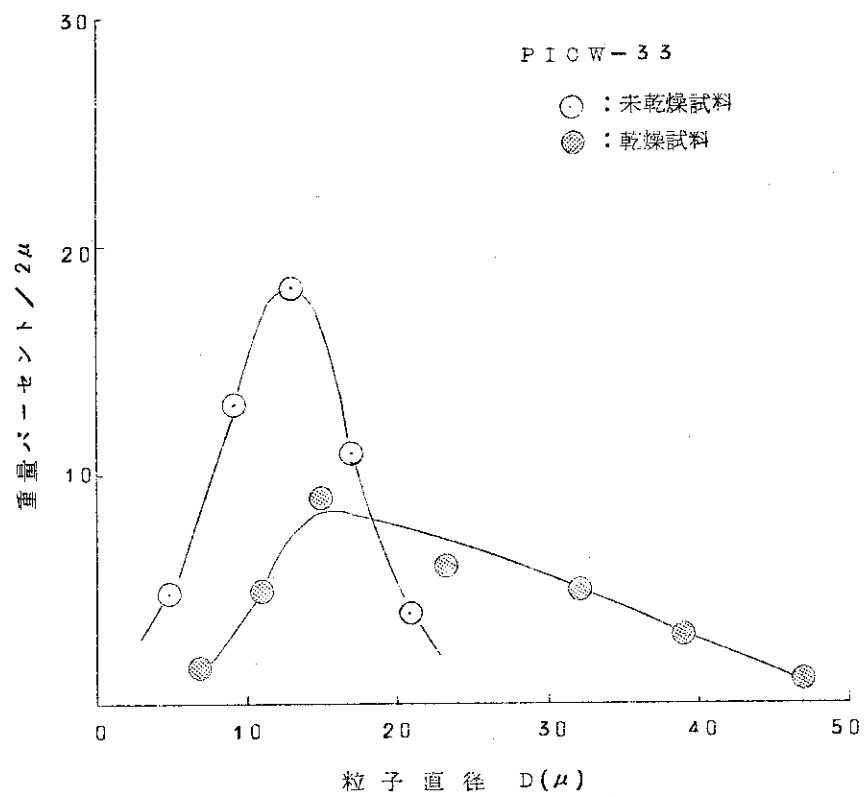


図 1 1. 未乾燥試料と乾燥試料の粒度分布の相違 (PICW-33)

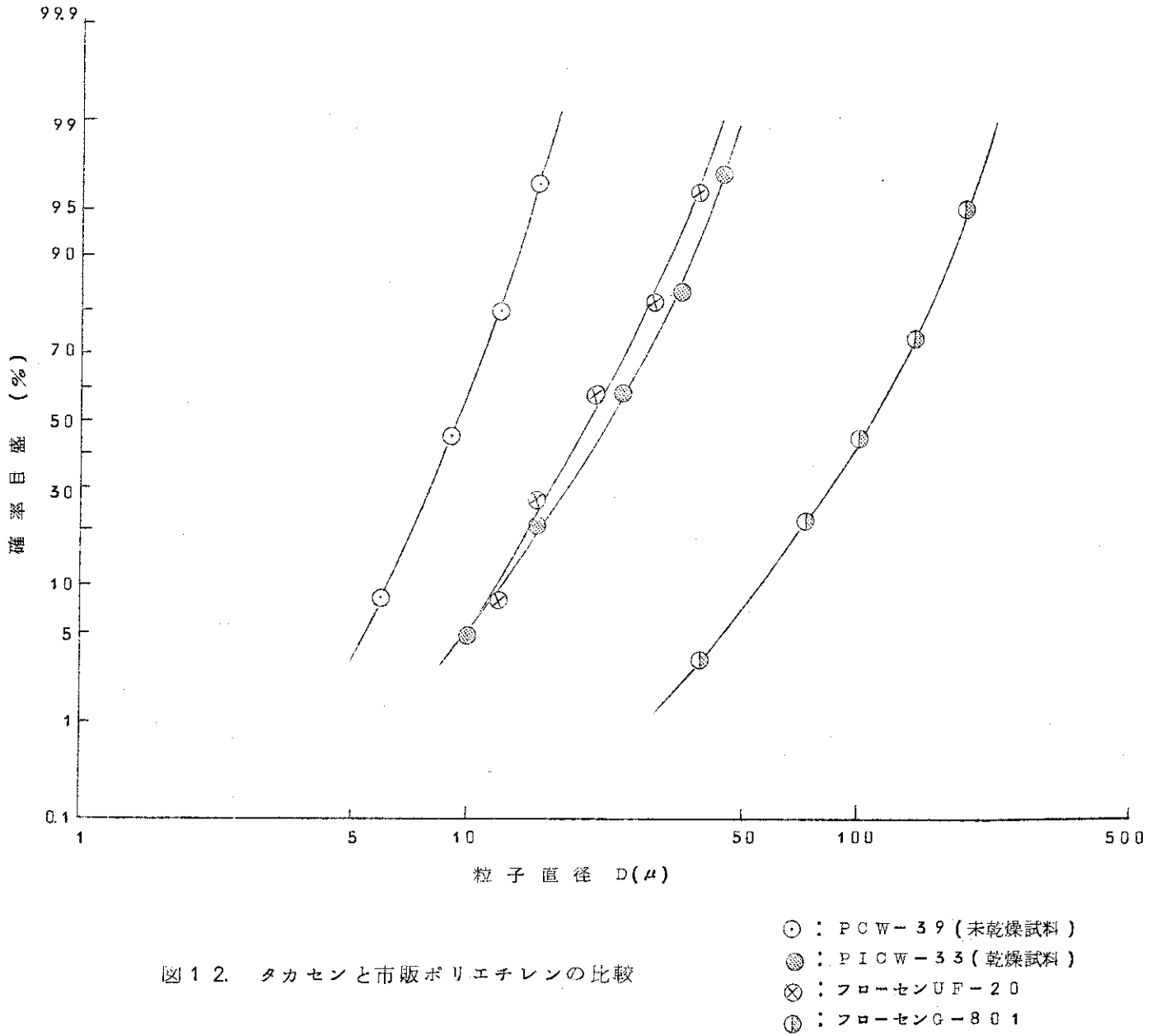


図1.2. タカセンと市販ポリエチレンの比較

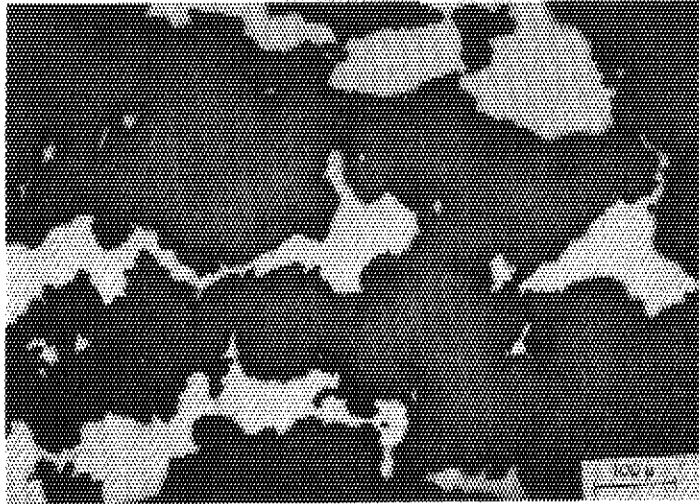


図 1 3. 粉末化手順 3) の光学顕微鏡写真
(黒く見えるのがポリエチレン)

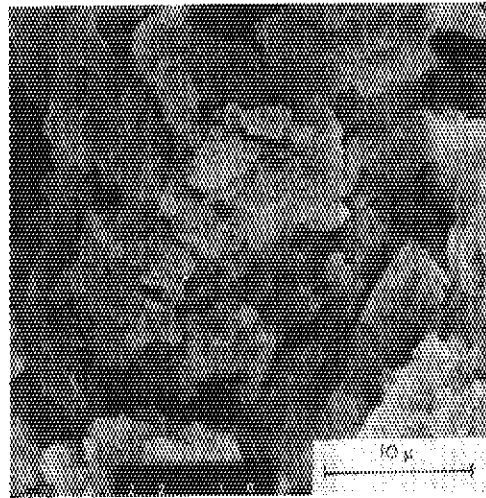


図 1 4. 粉末化手順 3) の走査型電子顕微鏡写真
トータノール濃度: 2.1 wt %

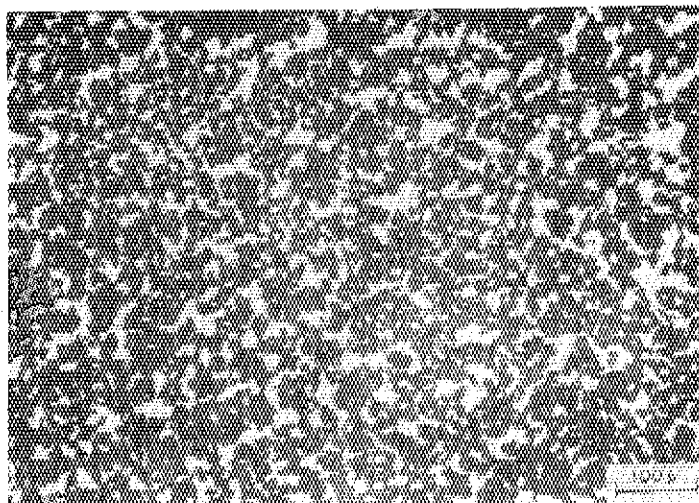


図 1 5. 粉末化手順 5) の光学顕微鏡写真
(黒く見えるのがポリエチレン)

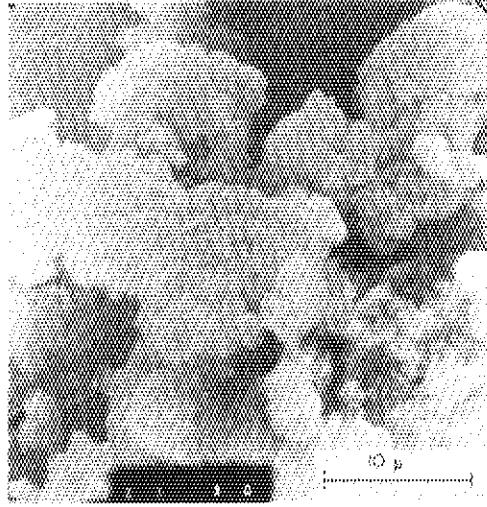


図 1 6. 粉末化手順 5) の走査型電子顕微鏡写真
t-ブタノール濃度: 0.28 wt%

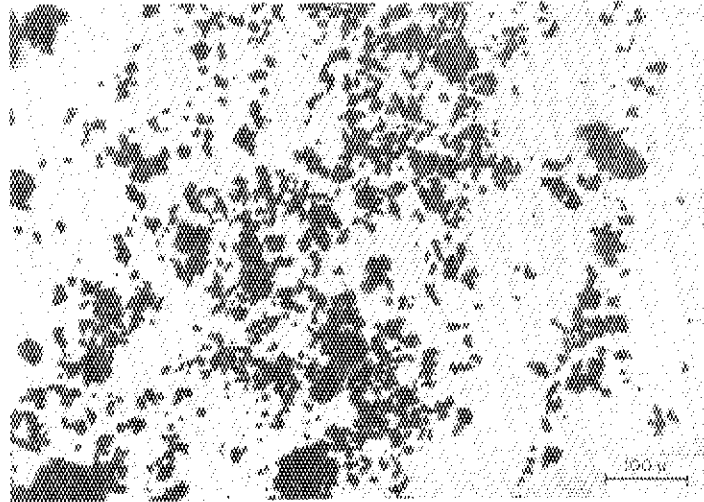


図 1 7. 粉末化手順 7) の光学顕微鏡写真

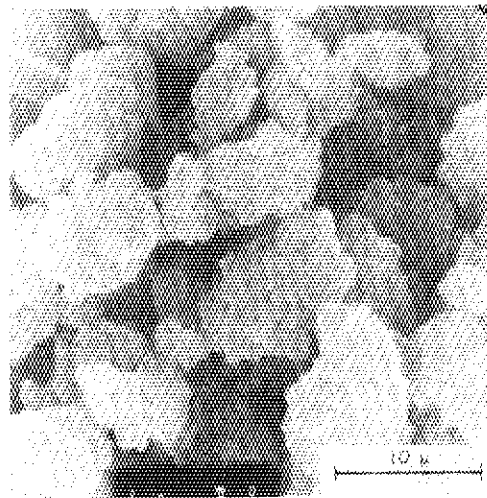


図 1 8. 粉末化手順 7) の走査型電子顕微鏡写真
t-ブタノール濃度: 0.036 wt%