

JAERI-M

5451

濡壁式エチレン放射線重合開発試験装置で製造したポリエチレンスラリーの微粉末化

(とくにスラリーの処理条件と比表面積の関係について)

1973年11月

須郷 高信・武久 正昭・町 末男

この報告書は、日本原子力研究所が JAERI-M レポートとして、不定期に刊行している研究報告書です。入手、複製などのお問い合わせは、日本原子力研究所技術情報部（茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしください。

JAERI-M reports, issued irregularly, describe the results of research works carried out in JAERI. Inquiries about the availability of reports and their reproduction should be addressed to Division of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken, Japan.

濡壁式エチレン放射線重合開発試験装置で製造した
ポリエチレンスラリーの微粉末化
(とくにスラリーの処理条件と比表面積の関係について)

日本原子力研究所高崎研究所開発試験場

須郷高信・武久正昭・町末男

(1973年10月30日受理)

濡壁式エチレン放射線重合開発試験装置によるポリエチレンの製造においてスラリーからの水と第3ブチルアルコールの除去方法が、ポリエチレンの形態および比表面積に与える影響について検討した。

比表面積の大きい粉末状ポリエチレンを得るために、最も重要な条件は、(1)ポリエチレンに含有されている第3ブタノールを十分に水で置換除去してから乾燥すること、(2)脱ブタノールおよび乾燥工程を出来るだけ低温で行うことであることが明らかになった。

本実験では、次の2つの方法を検討した。(1)スラリーを85~98°Cで加熱蒸留して第3ブタノールを除去したのち、ポリエチレンを汙別して乾燥する。(2)スラリーを水で50倍に希釈し、高速攪拌によって第3ブタノールを抽出したのち汙別して乾燥する。(1)の方法で得られるポリエチレンの比表面積は40~70 m²/g、(2)の方法の場合は60~100 m²/gであり、いずれも市販のポリエチレン粉末の比表面積に比べて著しく大きい値であった。

Production of Powdery Polyethylene from the Slurry
Obtained in the Wet-Wall Type Radiation
Polymerization Pilot Plant
(The Effect of Slurry Drying Method on the Specific
Surface Area of the Powder)

Takanobu SUGO, Masaaki TAKEHISA and Sueo MACHI

Division of Pilot Scale Research Station, Takasaki, JAERI

(Received October 30, 1973)

In the wet-wall type radiation polymerization pilot plant producing polyethylene, the effect of method removing water and tert-butyl alcohol from the slurry on the specific surface area and morphology of the polyethylene has been studied.

The following two are essential for obtaining the large specific surface area powder: (1) thorough removal of tert-butyl alcohol, followed by air drying of the polyethylene, (2) these two processes at temperatures lower than 100°C.

The two methods were investigated: (1) tert-butyl alcohol is removed from the slurry by distillation at 85 - 98°C, then the polyethylene is filtered and air-dried; (2) tert-butyl alcohol is extracted with large amount of water in high speed agitation, then the polyethylene is filtered and air-dried. Both these methods give fine polyethylene powder, specific surface area 40 - 70 m²/g and 60 - 100 m²/g, respectively, much higher than the commercial polyethylene powders.

目次なし

1 緒 言

高崎研究所において開発した放射線重合ポリエチレンは、ポリマーの融点以下で沈澱系重合で得られ、比表面積が著しく大きい微粉末であることが重要な特徴である。

気相でエチレンを放射線重合した場合、ポリエチレンは柔らかな塊状または粉末状で生成するため、¹⁾これを大気圧下に連続的に反応器から取り出すことは困難である。したがって放射線重合ポリエチレンの連続製造プロセスは水-第3ブタノールの媒体による濡壁式重合装置を用いている。この濡壁式重合装置で得られるポリエチレンは媒体(第3ブタノール)の中にスラリー状で存在しており、微粉末ポリエチレンを得るためには媒体を除去する工程が必要である。ポリエチレンスラリー中の媒体の除去には蒸留および水による抽出の2つの方法があるが乾燥されたポリエチレンの比表面積および形態は媒体の除去および乾燥方法の影響を大きく受ける。

本報告では濡壁式重合装置で得られたポリエチレンスラリーの媒体除去の条件と得られた微粉末の比表面積との関係および乾燥による熱履歴と比表面積の関係について明らかにした結果をのべる。

2 実 験 方 法

2.1 試 料

内容積50ℓの流通式槽型重合装置²⁾を用い、媒体として第3ブタノールの75wt%水溶液共存下に反応温度30°C、圧力300kg/cm²、平均吸収線量率 2.8×10^5 rad/hrにて⁶⁰Co- γ 線でエチレンを重合して得られたポリエチレンスラリー(PIOW-15)を試料とした。

重合に用いたエチレンモノマーは純度99.9%以上の重合グレードのもので、含有酸素5ppm以下で、COとH₂Sをほとんど含有しないものである。

2.2 蒸留による脱ブタノール

蒸留による脱ブタノールには図1の実験装置を用いた。オイルバスを所定温度にセットしてから蒸留釜にポリエチレンスラリーを入れ、約60rpmで攪拌しながら所定時間蒸留を行ない水-第3ブタノールを除去したのち、蒸留残渣をろ過し、エアバスで乾燥した。

2.3 攪拌による脱ブタノール

スラリー内のポリエチレンに含まれているブタノールは水で希釈するだけでは脱けなため攪拌下で水によりブタノールを抽出した。すなわち、3ℓの家庭用ミキサーを用いスライダックで回転数をコントロールしながら、50倍に希釈したスラリーを室温で所定時間攪拌したのち、フィルターでろ過して減圧乾燥器で24時間乾燥した。

2.3 比表面積測定

柴田化学器械製ガス流通式 SA-200 型自記表面積計を用いた。キャリアーガスにヘリウムを用い、窒素を吸着ガスとして、 -196°C で相対圧 0.05~0.35 の範囲の吸着量を測定し、BET式により比表面積を算出した。

3 実験結果および考察

3.1 スラリーの蒸留条件と粉末の比表面積

放射線重合ポリエチレンのスラリーはブタノール水溶液から直接乾燥するとポリマー粒子が凝集しやすく粒状になり、比表面積は数 m^2/g 以下になる。したがって微粉末ポリエチレンを製造するためにはスラリー中のポリエチレン粒子に含まれるブタノール濃度を低くしてから乾燥する必要がある。スラリー中のポリエチレン粒子に含まれるブタノールは単純に水で希釈するだけではほとんど除けない。この原因は放射線重合ポリエチレンは多孔質であり、微細孔中に存在するブタノールが置換されにくいと推察される。したがってポリエチレン中のブタノール濃度を低下させるためには加熱蒸留、あるいは高速攪拌が必要である。

スラリー処理して得た微粉末ポリエチレンの比表面積は表 1 に示すように蒸留条件および乾燥の温度に大きく影響される。

図 2 に蒸留時間を一定にした場合の蒸留温度と得られるポリエチレン粉末の比表面積の関係を示した。比表面積は蒸留温度が高いほど低下するが、 90°C 以上からはほぼ一定値となる。これは温度が高くなるにしたがってポリエチレンの融点 ($110\sim 150^{\circ}\text{C}$) に近くなるため、微細孔が減少すること起因すると考えられる。

図 3 に蒸留温度を一定にした場合の蒸留時間と比表面積の関係を示した。

ポリエチレンの比表面積は蒸留時間が 150 分まで増加の傾向にある。これは蒸留時間が長いほどポリマー中のブタノールの除去が十分に進行するためと思われる。

スラリー中のポリエチレンは蒸留時間が長くなるにつれて脱ブタノールがすすみ 150 分でほとんど全部のポリエチレンが微粉末状で液体の上に浮遊した。

図 4 は蒸留前のスラリーのブタノール濃度と粉末ポリエチレンの比表面積の関係を示したものである。蒸留条件が一定でも蒸留前のブタノール濃度が低いほどポリマー中のブタノールの抽出がされやすくなり、得られるポリエチレン微粉末の比表面積は大きくなる。

図 5 に蒸留条件を一定とし、乾燥温度を変えた場合の比表面積の変化を示した。これからわかるように微粉末の比表面積は乾燥温度が蒸留温度よりも低いにもかかわらず、乾燥温度の影響を受ける。また蒸留温度が 85°C および 98°C と異なっても乾燥温度による比表面積変化の割合は、ほぼ一定である。この結果から比表面積におよぼす温度効果は、ポリエチレンが媒体に膨潤したスラリー状態よりも、微粉末状態の方が大きいことが明らかである。

加熱により比表面積が減少する主な原因は 60°C 以上の加熱によりポリエチレンの分子運動が活発となり、比表面積に大きな影響をおよぼしている数 10 \AA 程度の微細孔が消滅することによると推察される。

放射線重合ポリエチレンのNMR測定の結果⁴⁾⁵⁾，60°C附近から分子運動によるモバイラクションの増加が認められており，比表面積の変化と一致する。また，粘弾性測定の結果⁶⁾も放射線重合ポリエチレンの α 分散が数10度附近に存在することを示している。

以上の結果から放射線重合ポリエチレンの比表面積は加熱によって減少することが明らかとなった。したがって蒸留法によるスラリーの微粉末化は，蒸留温度をできるだけ低く，時間を長くして脱ブタノールを充分行ったのち，低い温度で乾燥することが望ましいことが明らかとなった。

3.2 攪拌法脱ブタノールにより得られた微粉末の比表面積

放射線重合ポリエチレンの比表面積は温度の影響を受けやすいことが明らかとなった。すなわち，蒸留法によるスラリーの微粉末化は媒体回収の目的には有利であるが大きい比表面積を得ようとする目的には不利である。比表面積の大きい微粉末を製造するためには低温で脱ブタノールする必要がある。この目的にはスラリーを攪拌下で充分量の水と接触させ，ブタノールを水で抽出する方法がすぐれている。すなわち，スラリーを大量の水で希釈し，ポリマーが液面に浮上するまで攪拌を行なった後，乾燥をする方法がよい。

表2に攪拌条件を変えた場合の比表面積の変化を示した。No.601はスラリーを水で50倍に希釈し，通過したのち23°Cで減圧乾燥したものであり，その他は希釈したのち，ミキサー中で所定時間攪拌した場合の結果である。表に示すように微粉末の比表面積は約60~100 m^2/g となり，蒸留法による場合(40~70 m^2/g)よりも大きくなった。

図6に希釈スラリーの攪拌時間と微粉末の比表面積との関係を示した。攪拌時間の増加につれマット状のポリエチレンから次第に微粉末状のポリエチレンとなり，比表面積も攪拌時間とともに増加し，2分以上では一定値を示した。

図7に攪拌時間を一定にした場合の攪拌速度と比表面積の関係を示した。ポリエチレンの比表面積は攪拌速度の増大につれ，しだいに増加したのち飽和の傾向を示す。

以上の結果から攪拌法の場合，攪拌速度を増大し，攪拌時間を増加するほど，微粉末化がすすむことが明らかとなった。しかし，この攪拌効果は脱ブタノール効果のみでなく，攪拌でポリマー粒子の破壊等により二次的な表面積の増大を生ずる可能性も考えられるため，ポリエチレンスラリーを希釈せずにそのまま15000rpmで所定時間攪拌したのち希釈，攪拌，乾燥した結果を表3に示した。表に示すようにスラリーそのままでは攪拌時間3分まで攪拌による二次的な表面積の増大はないことが確認された。

放射線重合ポリエチレンは多孔質のためスラリーを水で希釈するだけではポリマーの細孔中に存在するブタノールは充分に除去されず，そのために結晶間あるいは非晶部分が膨潤されており，膨潤状態から乾燥されることによって微細孔がつぶされるため比表面積が小さくなると推察される。このことはPeterlin等⁷⁾⁸⁾によって報告されている各種溶媒の存在下ではポリエチレンの融点以下でその結晶間が膨潤し細孔径が大きくなるという事実によっても説明できる。

攪拌速度および攪拌時間が増加すると微細孔中のブタノールが充分に水と置換され，その結果，比表面積が増加するものと推定される。

これらの結果から放射線重合ポリエチレンの比表面積が大きい原因は機械的破壊によりできるマクロな粒子表面ではなく、粒子内部の結晶表面のようなマイクロな領域が大きく寄与していると推定できる。

4 結 言

放射線重合開発試験装置で得られたポリエチレンスラリーから微粉末ポリエチレンを製造する際の脱ブタノール条件と微粉末の比表面積との関係を検討した。

その結果、蒸留法による微粉末化では蒸留温度を低くし、蒸留時間を長くするほど、また乾燥温度が低いほど比表面積の大きいポリエチレンが得られることが明らかとなった。攪拌法による微粉末化では攪拌速度を増加し攪拌時間を長くするほど比表面積の大きいポリエチレンが得られることが明らかとなった。すなわち、第3ブタノールを十分に水で置換したのちに乾燥することによって比表面積の大きいポリエチレンが得られ、第3ブタノールの残存量が多い状態で乾燥すると比表面積は低下する。このようなことから放射線重合ポリエチレンの比表面積に寄与しているのはマクロな粒子表面でなく、粒子内部の結晶表面のようなマイクロな領域であると推定した。

ポリエチレンスラリーから脱ブタノールによって比表面積の大きい微粉末を得るためには蒸留法よりも攪拌法の方が有効な方法である。

文 献

- 1) 武久正昭他, 第8回日本アイソトープ会議報文集 A/RC-7(1967)
- 2) 武久正昭他, 第9回日本アイソトープ会議報文集 B/(6)-4(1968)
- 3) 須郷, 武久, 材料, 21, 524(1972)
- 4) Tamura N. et al Rep Prog Polymer Phys Japan 13, 343(1970)
- 5) Tamura N. et al Rep Prog Polymer Phys Japan 14, 411(1971)
- 6) Arai H. et al Rep Prog Polymer Phys Japan 14, 333(1971)
- 7) A. Peterlin et al J. Polymer Sci., 5, 957(1967)
- 8) D.A. Blackadder et al J. Appl. Polymer Sci., 16, 1261(1972)

Table 1. Effects of Distillation and Drying Conditions on the Specific Surface Area of Polyethylene

Run	Conc. BuOH in Slurry wt %	Distil. Temp. °C	Distl. Time min	Drying Temp. °C	Drying Time hr	Specific Surface Area m ² /g
501	25	85	60	70	24	70.3
502	25	90	60	70	24	51.3
503	25	98	60	70	24	49.6
504	25	90	120	70	24	59.7
505	37.5	98	60	70	24	37.5
506	25	85	60	60	24	74.0
507	25	98	60	60	24	54.3
508	25	98	60	50	25	59.0

Table 2. Effect of Agitation Conditions on the Specific Surface Area of Polyethylene

Run	Agitation Speed rpm	Agitation Time min	Specific Surface Area m ² /g
601	—	—	63.7
602	15000	1	82.3
603	15000	2	95.5
604	15000	3	97.5
605	5000	2	77.5
606	10000	2	89.3

Drying temperature 23°C.

Table 3. Effect of Agitation of Virgin Slurry on the Specific Surface Area of Polyethylene

Run	Agitation Time min	specific Surface Area m ² /g
611	—	88.5
612	0.5	85.0
613	1.0	78.0
614	2.0	88.0
615	3.0	88.3

- 1) Agitation speed 15000 rpm.
- 2) After the agitation, the slurry was treated by the extraction method.

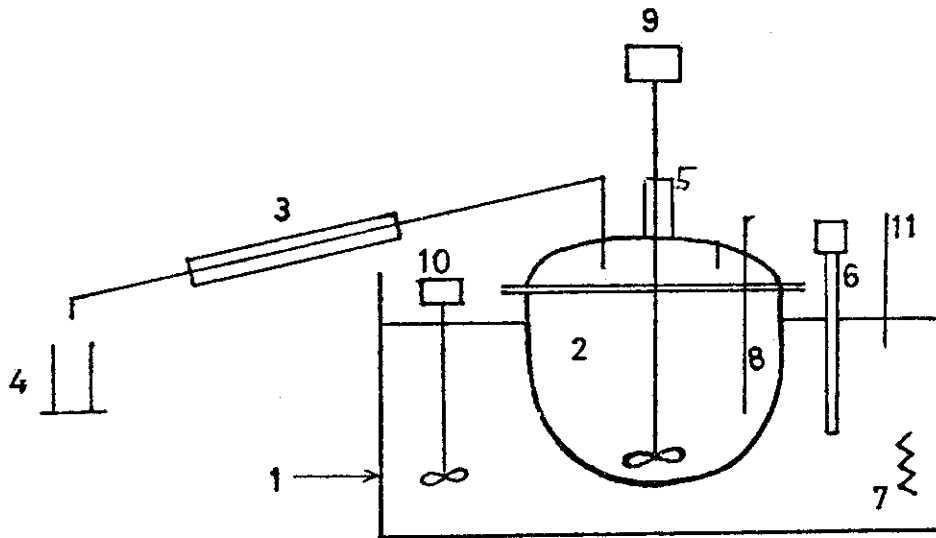


Fig. 1. Distillation apparatus for slurry.
 1: oil bath 2: distillation vessel
 3: condenser 4: receiver 5: oil seal
 6: temperature controller
 7: heater 8: thermometer 9: agitator
 10: agitator for oil bath
 11: thermometer

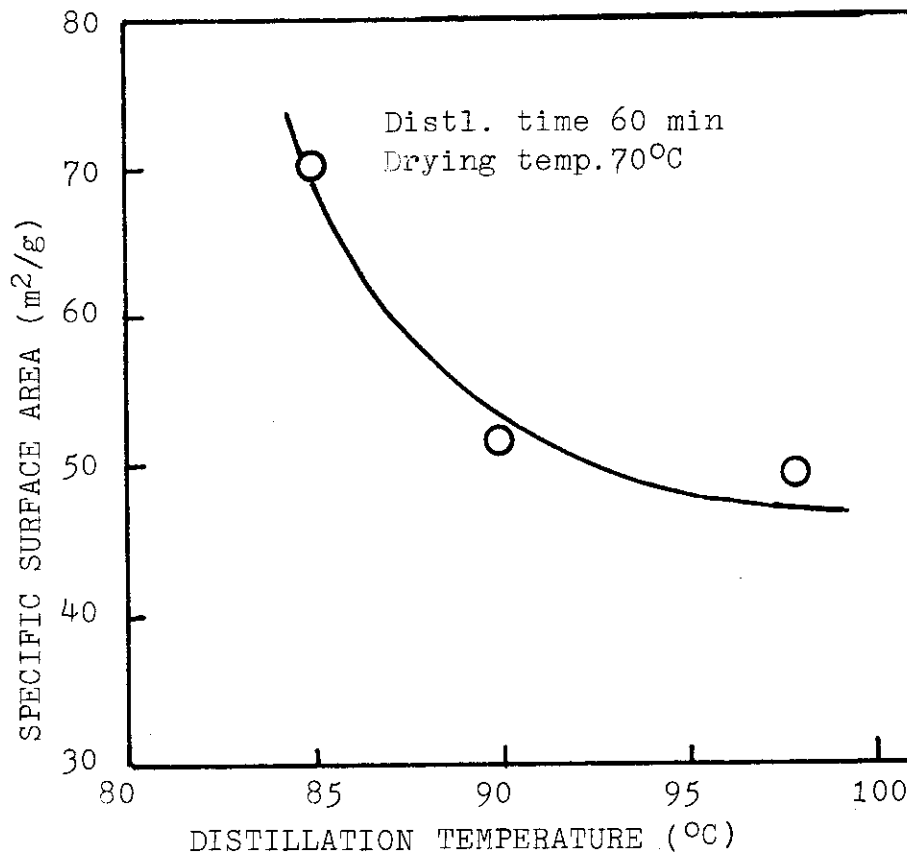


Fig. 2. Effect of distillation temperature on specific surface area of polyethylene.

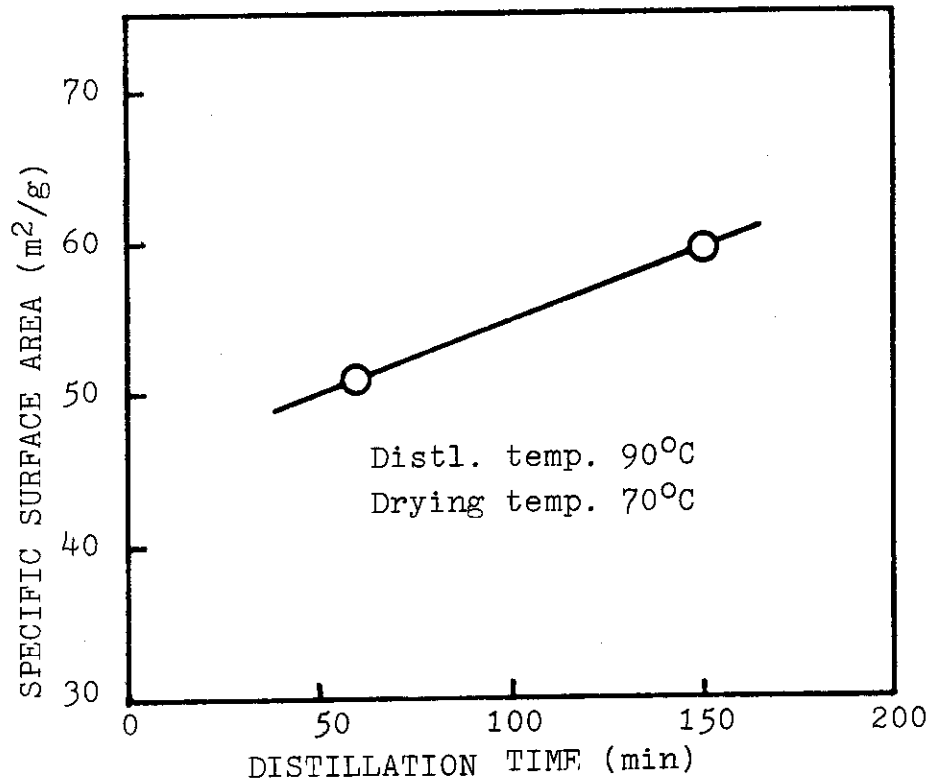


Fig. 3. Effect of distillation time on specific surface area of polyethylene.

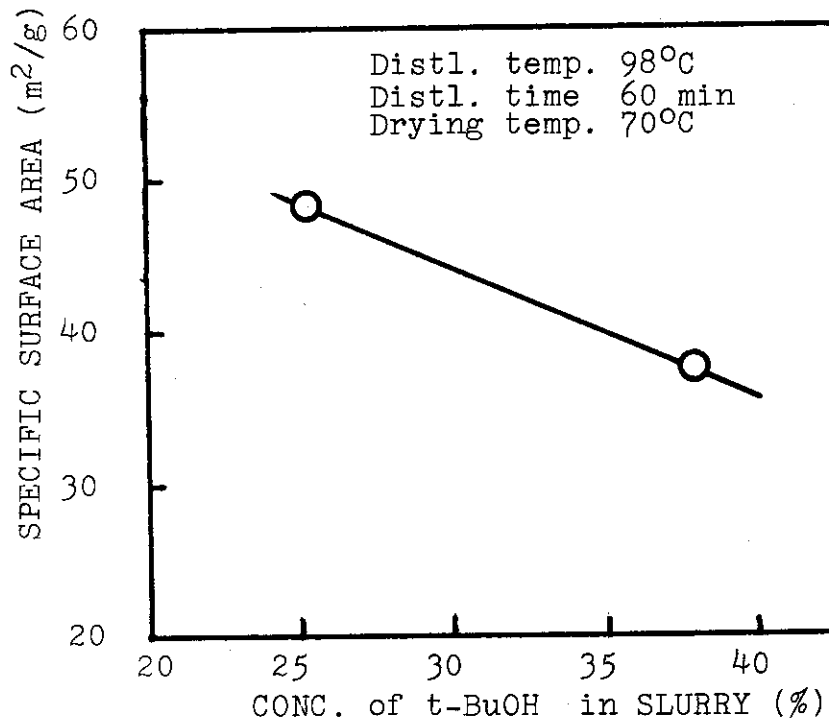


Fig. 4. Relation between concentration of t-BuOH in slurry and specific surface area of polyethylene

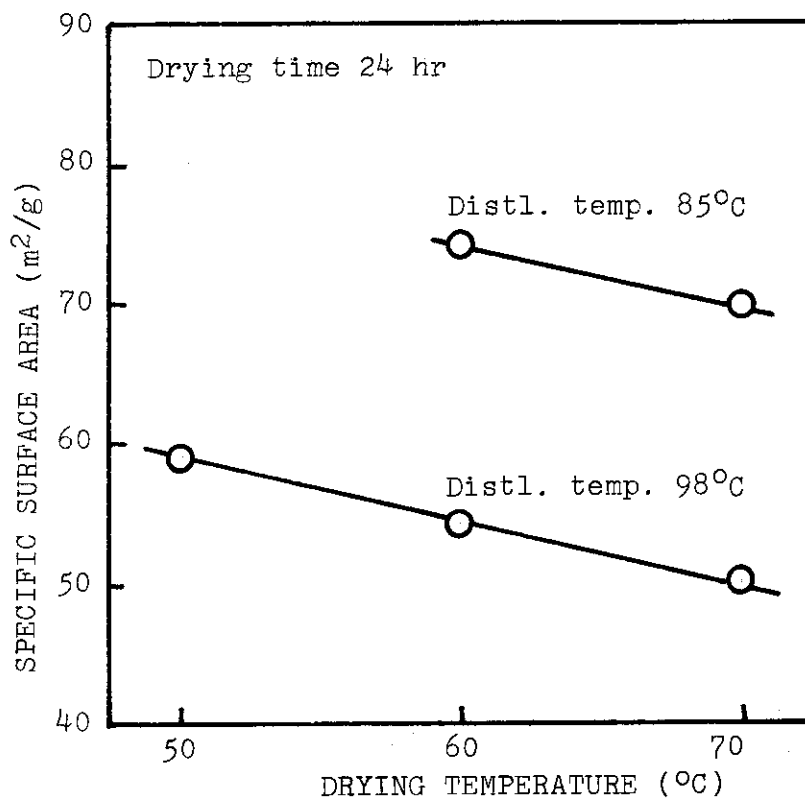


Fig. 5. Effect of drying temperature on specific surface area of polyethylene

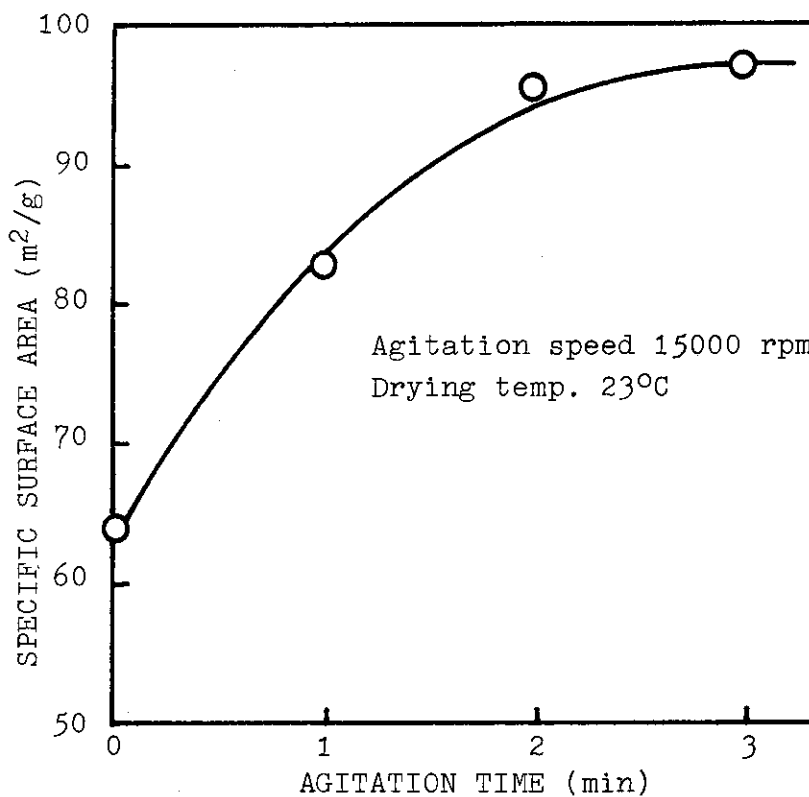


Fig. 6. Relation between agitation time at extracting BuOH and specific surface area of polyethylene

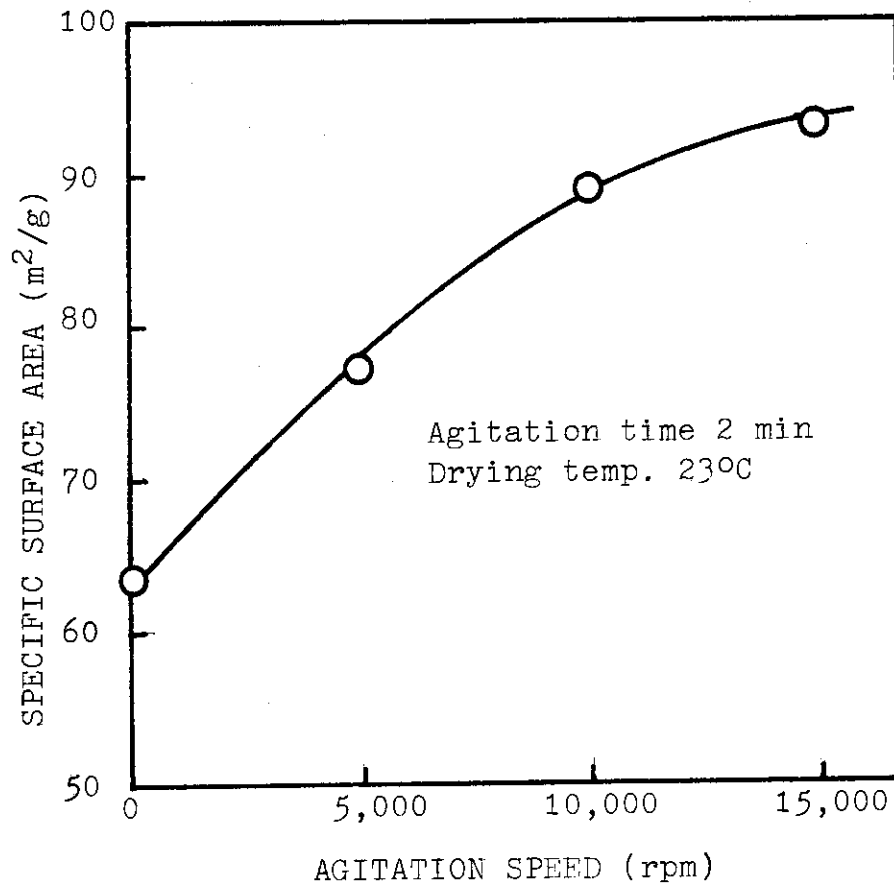


Fig. 7. Relation between agitation speed at extracting BuOH and specific surface area of polyethylene