

JAERI-M

5477

放射線重合ポリエチレンスラリーの物性

1973年12月

諏訪 武・山口 康市・渡辺 光崇・栗原 寛人
和田 武・武久 正昭

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

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、お申しこしてください。

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.

放射線重合ポリエチレンスラリーの物性

日本原子力研究所高崎研究所第2開発室

諏訪 武・山口 康市・渡辺 光崇・栗原 寛人
和田 武・武久 正昭

(1973年11月21日受理)

日本原子力研究所高崎研究所で開発されたエチレンの放射線重合プロセスは第3ブタノール-水混合系を重合媒体としているのでポリエチレンはスラリー状で得られる。そこで常圧、高圧下(20~400 kg/cm²)の粘度およびスラリーの凝集、分散等の安定性について検討した。

常圧下のポリエチレン-第3ブタノール-水系スラリーの粘度は濃度の増加とともに急激に増大する。30°Cにおいて5, 20, 46, 6 g/lの濃度に対して粘度はそれぞれ50, 1150, 6760センチポイズである。

高圧下のポリエチレン-エチレン-第3ブタノール-水系スラリーの粘度は圧力の増加とともに急激に減少する。400 kg/cm²ではスラリー濃度が20 g/l以下では数センチポイズと粘度はほぼ一定で、常圧の粘度に比較して著しく小さい。

スラリーの凝集効果に対しては水およびHLBの低い非イオン性界面活性剤添加が有効であり、再分散の場合には陰イオン性およびHLB 15以上の高い非イオン性界面活性剤を用いる方法が有効である。

Physical Properties of Radiation-Polymerized Polyethylene
Slurry

Takeshi Suwa, Kouichi Yamaguchi, Terutaka Watanabe,
Hirondo Kurihara, Takeshi Wada, and Masaaki Takehisa
Pilot Scale Research Station, Takasaki, JAERI

(Received November 21, 1973)

The ethylene polymerization by radiation, developed in the JAERI's Takasaki Radiation Chemistry Research Establishment, uses aqueous tert-butanol as the polymerization medium, and the polyethylene is obtained as a slurry.

Viscosity of the slurry under the atmospheric and ethylene pressures up to 400 kg/cm^2 were measured for pilot-plant design. The effects of additives on the slurry stability were also measured.

Viscosity of the polyethylene-tert-butanol-water slurry increases with concentration of the polyethylene. The apparent viscosities at $30 \text{ }^\circ\text{C}$ are 50 c.p. at 5 g/l PE, 1150 c.p. at 20 g/l PE and 6750 c.p. at 46.6 g/l PE.

Viscosity of the polyethylene-tert-butanol-water-ethylene slurry under pressure decreases with increase in the ethylene pressure. At 400 kg/cm^2 , the apparent viscosity is several c.p. up to 20 g/l in polyethylene concentration.

Addition of water or aqueous solution of a nonionic surfactant having low HLB value is effective for coagulation of the slurry, and the cationic and nonionic surfactants of higher HLB than 15 are useful for re-dispersion of the coagulated slurry.

目 次

まえがき	1
1. 常圧下のスラリー粘度	2
1.1 緒言	2
1.2 実験	2
1.2.1 試料	2
1.2.2 測定法	2
1.2.3 測定原理	3
1.3 実験結果	3
1.3.1 未処理スラリー	3
1.3.2 処理スラリー	4
1.4 考察	4
1.5 まとめ	5
2. 高圧下のスラリー粘度	21
2.1 緒言	21
2.2 実験	21
2.2.1 試料	21
2.2.2 測定法	21
2.3 実験結果	21
2.3.1 ポリマー濃度の影響	22
2.3.2 圧力の影響	22
2.4 考察	22
2.4.1 実験方法について	22
2.4.2 測定結果について	22
2.5 まとめ	23
3. スラリーの安定性	30
3.1 緒言	30
3.2 実験および結果と考察	30
3.2.1 スラリーの水による凝集作用	30
3.2.2 HLBの異なった非イオン性界面活性剤による凝集効果	30
3.2.3 アルコール-水系による凝集効果	31
3.2.4 スラリーを水で凝集した場合の再分散効果	31
3.2.5 スラリーを界面活性剤で凝集した場合の再分散効果	32
3.2.6 スラリーをアルコール-水混合系で凝集した場合の再分散効果	32
3.3 まとめ	33

ま え が き

エチレンの放射線重合装置の改造，すなわち内容積10ℓの外部照射型濡壁式反応器（開発試験装置—PCW）から50ℓの中心線源型濡壁式反応器（開発試験装置—PICW）への改造を行うにあたって，常圧および高圧下のポリエチレンスラリーの流動状態（粘度）を知り設計データに資すること，またスラリーの凝集分散効果を検討し，比表面積の大きい粉末ポリエチレンを得るための処理方法を確立することを目的として研究を行った。本報告は開発試験装置の改造設計に必要なデータを得ることを目的とした実験の結果であるので定量的な考察は十分行われていない。しかし，ポリエチレンスラリーの流動状態や安定性については，ほとんど知られていないのでこの種のスラリーを取扱う場合には不可欠なデータである。

本報告に記した各章の研究担当者は付記のとおりであり，全体のとりまとめは諏訪武が，また総括は武久正昭が行った。

付記 1. 常圧下のスラリー粘度： 諏訪 武，山口康市

2. 高圧下のスラリー粘度： 諏訪 武，渡辺光崇，和田 武，栗原寛人

3. スラリーの安定性： 東京理科大学目黒研究室に委託して得た結果を諏訪武がまとめた。

1. 常圧下のスラリー粘度

1.1 緒言

放射線重合ポリエチレン、[※]タカセン-PCWは、第3ブタノール-水混合媒体中で重合され、第3ブタノール-水-ポリエチレンを組成としたスラリー状で反応器から連続的に取出される。このスラリーの流動状態については全く未知である。そこで、スラリー中のポリエチレン濃度、媒体組成等がスラリーの流動状態とくに粘性係数に及ぼす影響を明らかにするために本研究を実施した。

スラリーではニュートン流動を示すのはごく希薄なものに限られていて、大部分のスラリーは非ニュートン流動を示す。¹⁾非ニュートン流動をする系では、せん断速度(D)あるいはせん断応力(S)によって粘度が変化する。このような系ではある特定のせん断速度あるいはせん断応力で測定した粘度それ自体は大きな意味を持たない。

本報告は東京計器製B型回転粘度計を使用してD-S曲線を求め、スラリーの流動状態を検討したものである。便宜上D-S曲線の勾配からみかけの粘度を求め、開発試験装置-PCWの設計資料にすることを目的とした。

1.2 実験

1.2.1 試料

開発試験装置-PCW-30[※]で重合して得られた第3ブタノール-水-ポリエチレン系のスラリーをそのまま使用(未処理スラリー)したものと、蒸留処理(処理スラリー)したものと2種類を用いた。

(1) 未処理スラリー

第3ブタノール-水系の媒体組成は、第3ブタノール75wt%で、スラリー中のポリエチレン濃度が、46.6, 19.9, 7.4, 5.0 g/lの場合について測定した。

(2) 処理スラリー

未処理スラリーを蒸留し、第3ブタノールを一部留出し、濃縮したものをもとにして、5.0, 10, 19.3, 30 g/lの濃度に希釈して測定した。媒体組成は第3ブタノール75wt%とほぼ一定にして測定した。ポリマー濃度15 g/lの場合については、第3ブタノール11, 40 wt%の濃度で測定した。

1.2.2 測定法

スラリーのD-S曲線の測定は、B型粘度計(東京計器製)を用い、ロータ径および回転速度を変えてせん断速度とせん断応力を変化させた。各スラリーの粘度は便宜上D-S曲線の勾配から求めた。非ニュートン流動を示す流体の場合には、せん断速度あるいはせん断応力が変わると粘度も変わるのでこの方法で求めた粘度はみかけの粘度(Apparent Viscosity)と呼ばれ

※開発試験装置-PCWで重合して得られたポリエチレンの名称。
開発試験装置-PCW-30とはPCWで30回目の重合実験をいう。

るが、ここでは単に粘度と呼ぶことにする。

1.2.3 測定原理

B型粘度計の指度 θ からトルク M を求めるには、

$$M = \frac{\text{Full Scale Torque}}{100} \times \theta \quad (\text{g-cm}) \quad (1)$$

ここでは Full Scale Torque = 0.7 (g-cm)

せん断速度 D は次式で表わされる

$$D = \frac{2}{R_1^2} \cdot \frac{w_1}{\left(\frac{1}{R_1^2} - \frac{1}{R_2^2}\right)} \doteq 2w_1 \quad (R_2 \rightarrow \infty) \quad (2)$$

$$w_1 = 2\pi \times \frac{60}{N} \quad (\text{rad/sec}) \quad (3)$$

ここで R_1 , R_2 , N はそれぞれ、ロータ径、容器径およびロータ回転数 (rpm) である。(2) および(3)式よりロータ回転数とせん断速度の関係を求め、表1に示す。

せん断応力 S は次式で表わされる。

$$S = \frac{M}{2\pi R_1^2 h} \quad (\text{dyn/cm}^2) \quad (4)$$

ここで h はロータ浸漬部の高さである。

$2\pi R_1^2 h$ は測定条件によって決まる定数であるから、トルク M を(1)式から求め、(4)式に代入すれば、せん断応力 S は求まる。各ロータに対する $2\pi R_1^2 h$ の値を表2に示す。

非ニュートン流体の流動曲線にはいろいろあるが、ここでは近似的にビンガム流動として扱い、次のビンガム方程式に相当すると仮定して、粘度 η' を決定した。

$$D = \frac{d\gamma}{dt} = \frac{1}{\eta'} (S - S_0) \quad (5)$$

ここで η' は擬粘性 (pseudo-viscosity) あるいは塑粘性 (plastic viscosity) といわれる定数で、実験結果に示した粘度はこの値を表わしている。

1.3 実験結果

1.3.1 未処理スラリー

(1) ポリマー濃度の影響

第3ブタノール濃度 75 wt % , 測定温度 30°C の場合について、種々のスラリー濃度における流動曲線を図1に、測定条件および粘度を表3に示した。

ポリマー濃度が 20 g/l 前後になると、スラリー粘度は非常に高くなり 30 g/l 前後ではペースト状態に近くなる。その為、ロータにスラリーが付着し、実験精度が低下してくる。本来ロータを変えても $D-S$ 流動曲線は一致するはずであるが、図1.1に示したようにロータによって変ってくる。しかし 20 g/l 以下では比較的きれいな流動曲線が得られ、これらはビンガム流動あるいは準塑性物質の流動を示していることが明らかになった。

図1の流動曲線の勾配から求めたスラリー粘度と濃度の関係を図2に示した。スラリー濃度の増加とともに粘度は急激に増加し、 $20\text{ g}/\ell$ で $1 \times 10^3\text{ C.P.}$ に達する。スラリー粘度が $2 \times 10^3\text{ C.P.}$ 以上になると、スラリーの状態はいわゆるペースト状に近くなる。

(2) 温度の影響

(1)と同様に第3ブタノール濃度75wt%で、測定温度 $0 \sim 50^\circ\text{C}$ の範囲の種々の温度における流動曲線を図3に、測定条件および粘度を表4に示した。

ポリマー濃度 $19.4 \sim 35.2\text{ g}/\ell$ の範囲では、温度の上昇とともにD-S曲線の勾配は大きくなる。また降伏値 S_0 も原点に近くなる。

図3の流動曲線の勾配から求めたスラリー粘度と温度の関係を図4に示した。ポリマー濃度 $35.2\text{ g}/\ell$ の試料では温度の上昇とともに粘度は $5.3 \times 10^3\text{ C.P.}$ (0°C)から $1.2 \times 10^3\text{ C.P.}$ (50°C)へと急激に低下している。しかし、ポリマー濃度が $19.4\text{ g}/\ell$ の試料では $1.6 \times 10^3\text{ C.P.}$ から $1.0 \times 10^3\text{ C.P.}$ へとわずかに低下するだけである。すなわち、ポリマー濃度の高いところでは粘度に対する温度効果が著しいが、ポリマー濃度が $20\text{ g}/\ell$ 以下では温度効果は小さいことが明らかになった。

1.3.2 処理スラリー

(1) ポリマー濃度および温度の影響

第3ブタノール濃度75wt%の試料について、ポリマー濃度を $5 \sim 30\text{ g}/\ell$ 、測定温度を $0 \sim 50^\circ\text{C}$ の範囲で測定した結果を表5に示した。またD-S流動曲線を図5に示した。流動曲線は未処理スラリーとほとんど同じ挙動を示すことがわかる。温度一定でポリマー濃度が高くなると、流動曲線の勾配は小さくなる。また降伏値 S_0 は大きくなる。この流動曲線の勾配から求めた粘度と濃度の関係を図6に示した。粘度はポリマー濃度の増加とともに急激に増加している。

またポリマー濃度一定で、温度が高くなると流動曲線の勾配は大きくなり、降伏値は原点に近くなる。スラリー粘度と温度の関係を図7に示した。粘度は温度の上昇とともに低下するが、ポリマー濃度による影響に比較してはるかに小さい。

(2) 第3ブタノールの影響

ポリマー濃度 ($15\text{ g}/\ell$) は一定にして、第3ブタノール濃度を40wt%と11wt%の試料について、 $0 \sim 50^\circ\text{C}$ で測定した結果を表6に示した。また流動曲線を図8に示した。第3ブタノール濃度が低下すると流動曲線は左側に移動する。すなわち降伏値は原点に近づいていく。粘度と温度の関係を図7に点線で示した。

この図から明らかなように、粘度は第3ブタノール濃度が高くなると増加する。これはポリマーと媒体との親和性が見掛け粘度に大きな影響を与えているものと考えられる。また温度による影響は両者ほとんど同じ挙動を示し、温度の上昇とともに粘度は低下する。

1.4 考 察

30°C で測定した未処理スラリーと処理スラリーについて、粘度とポリマー濃度の関係を図2に示した。ポリマー濃度 $5\text{ g}/\ell$ では、処理することによって 500 C.P. から 180 C.P. に低下する。しかしポリマー濃度 $20\text{ g}/\ell$ 以上では両者の粘度はほとんど同じ値を示す。これは、

ポリマー濃度の低いところでは蒸留処理によって一度第3ブタノール濃度が低下し、ポリマー粒子の凝集が起り、スラリーの粘度を低下させているものと考えられる。一方ポリマー濃度が高くなるとスラリー中のポリマー組成の占める割合が大きくなり、蒸留処理による媒体の効果の影響が相対的に低下し、みかけ上処理前後の影響があらわれないものと考えられる。また $20\text{ g}/\ell$ 以上の濃度のところではスラリーの粘度が高く、測定による誤差が大きくなるために実験精度の問題もある。

スラリー粘度は温度の低下とともに増大する。 50°C から 30°C までは比較的ゆるやかに増大するが 10°C から 0°C の領域では大きく増大する。この傾向はポリマー濃度の高いほど大きい。液体の粘度は温度の低下とともに増加することは一般にAndradeの理論²⁾として知られているが、ポリマー第3ブタノール-水のように複雑な系についてはよくわかっていないし、また粘度そのものは大きな意味をもたない。厳密にはD-S流動曲線の変化からスラリーの状態を検討すべきである。ここで扱ったスラリーは未処理および処理スラリーともにビンガムまたは準塑性物質の流動を示している。またチクソトロピックな挙動を示していることが観察されたが、B型粘度計では定量的な測定は困難である。

1.5 まとめ

ポリマー濃度の増加とともに粘度は急激に増大する。処理スラリーの粘度は、ポリマー濃度が $10\text{ g}/\ell$ 以下では未処理スラリーの粘度に比べて低いが、 $20\text{ g}/\ell$ 以上ではほとんど同じである。

温度の上昇とともに粘度は低下する。処理および未処理スラリーともに、ポリマー濃度の高いほどこの効果は顕著にあらわれる。

ポリマー濃度一定の場合には第3ブタノールの濃度が高いほどスラリー粘度も高くなる。

引用文献

- 1) 小野木, レオロジー要論, 槇書店(1963)
- 2) 佐藤, 物性定数推算法, 丸善(1962)

表1 ロータ回転数とせん断速度

N (rpm)	D (sec ⁻¹)
6	1.26
12	2.52
30	6.28
60	12.6

表2 ロータと $2\pi R_1^2 h$ の関係

ロータ No.	R_1 (mm)	h (mm)	$2\pi R_1^2 h$ (cm ³)
1	18.9	65 (55)	36.5 (31.2)
A	9.0	60	7.62
B	5.0	60	2.36
4	3.2	31	0.498

表3 未処理スラリーの測定条件および粘度

スラリー濃度 (g/l)	回転数 (rpm)	ロータ No.	θ	せん断応力 S (dyn/cm ²)	粘度 η' (C.P.)
46.6	60	4	7.7	0.108	6760
	30		4.4	0.062	
	12		3.4	0.047	
	30	B	40.0	0.119	
	12		20.0	0.059	
	6		14.1	0.0416	
19.9	60	B	63.9	0.190	1150
	30		36.6	0.109	
	12		10.4	0.031	
	6	A	4.3	0.013	
	12		31.7	0.0291	
	6		9.2	0.0084	
7.4	60	A	38.6	0.0354	187
	30		29.3	0.0270	
	12		19.5	0.0179	
	6	1	12.6	0.0122	
	12		93.6	0.0210	
	6		72.8	0.0163	
5.0	60	1	42.1	0.00946	48.7
	30		32.4	0.00760	
	12		23.2	0.00519	
	6		18.6	0.00417	

測定温度 30°C

表4 未処理スラリーの流動曲線および粘度に対する温度の影響

スラリー濃度 (g/l)	測定温度 (°C)	回転数 (rpm)	ロータNo.	θ	せん断応力S (dyn/cm ²)	粘度 η' (O.P)	
35.2	0	60	4	56.6	0.795	5310	
		30		30.5	0.428		
		12		18.2	0.276		
		6		11.3	0.165		
	10	60	4	27.5	0.386		
		30		13.1	0.184		
		12		9.1	0.128		
		6		5.1	0.0716		
	50	60	B	70.2	0.208		2510
		30		45.0	0.150		
		12		34.5	0.103		
		6		26.2	0.0776		
27.2	0	60	4	27.2	0.383	2810	
		30		16.4	0.233		
		12		6.6	0.0926		
		6		3.5	0.0492		
	10	60	4	15.1	0.213		
		30		7.5	0.105		
		12		2.0	0.0281		
		12	B	33.0	0.0970		
	50	6		16.6	0.0492		1750
		60	B	68.8	0.204		
		30		22.0	0.154		
		12		8.2	0.0574		
		6		5.2	0.0364	1020	
		30	A	66.4	0.0611		
		12		21.4	0.0197		
		6		17.1	0.0158		
19.4	0	60	B	81.6	0.242	1660	
		30		69.1	0.205		
		12		53.6	0.159		
		6		32.1	0.0954		
	10	60	B	64.0	0.190		
		30		54.6	0.162		
		12		36.5	0.105		
		6		13.0	0.0386		
						1320	

表5 処理スラリーの測定条件および粘度

スラリー濃度 (g/l)	測定温度 (°C)	回転数 (rpm)	ロータ No.	θ	せん断応力 $S \times 10^2$ (dyn/cm ²)	粘度 η' (C.P.)	
30	0	6	4	4.0	5.62	4600	
		12		9.8	13.8		
		30		15.8	22.2		
		60		19.0	26.7		
	10	6	6	4	3.3	4.63	2850
			12		5.5	7.72	
			30		8.5	12.0	
			60		12.5	17.8	
		6	B	22.0	6.52		
		12		68.0	20.2		
		30		(103)	(20.5)		
	30	6	6	4	1.5	2.11	1790
12				3.0	4.22		
30				3.7	5.19		
60				7.5	10.5		
6		B	9.3	2.76			
12			15.0	4.45			
30			61.0 → 70	18.1 → 20.8			
60			90 → 100	26.7 → 29.7			
50	12	12	4	2.0	2.81	1180	
		30		3.0	4.22		
		60		5.0	7.02		
		6	B	6.5	1.93		
	12		12.0	3.56			
	30		20.2	5.99			
	60		52.5 → 64.5	15.6 → 19.1			
	19.3	0	6	4	2.5		3.51
12				3.9	5.48		
30				6.3	8.85		
60				8.6	12.1		
6			B	26.0	7.70		
12				34.3	10.2		
30				48.2	14.3		
60				61.5	18.2		
10		6	6	B	15.0	4.45	1670
			12		25.7	7.63	
			30		40.0	11.9	
		60		50.0	14.8		
		6	A	56.7	5.19		

スラリー濃度 (g/l)	測定温度 (°C)	回転数 (rpm)	ロータ No.	θ	せん断応力 $S \times 10^2$ (dyn/cm ²)	粘度 η' (C.P.)		
		12		71.0	6.52	1250		
		30		94.5	8.69			
	30	B	6		3.8		1.12	
			12		9.5		2.81	
			30		27.0		8.02	
			60		36.8		10.7	
		A	6		20.0		1.84	
			12		52.5		4.83	
			30		71.5		6.57	
			60		87.5		8.04	
	50	B	6		2.5		0.742	
			12		4.0		1.19	
			30		16.7		4.95	
			60		26.0		7.70	
		A	6		7.8		0.717	
			12		15.0		1.38	
30				55.0	5.05			
60				71.0	6.52			
10	0	B	6	5.7	1.69	235		
			12	7.8	2.31			
			30	11.5	3.41			
			60	16.5	4.90			
		A	6	14.0	1.29			
			12	18.3	1.68			
			30	25.7	2.36			
			60	38.2	3.51			
	10	A	6	10.5	0.965		176	
			12	13.6	1.25			
			30	20.0	1.84			
			60	29.3	2.69			
			6	1	54.0			1.04
			12	69.0	1.32			
	30	A	6	8.5	0.782		78	
			12	11.5	1.06			
			30	17.0	1.56			
			60	23.5	2.16			
6			1	51.5	0.987			
12			63.5	1.22				
30			80.0	1.53				
60			97.0	1.86				

スラリー濃度 (g/l)	測定温度 (°C)	回転数 (rpm)	ロータ No.	θ	せん断応力 $S \times 10^2$ (dyn/cm ²)	粘度 η' (C.P.)
	50	6	1	5.8	0.111	78
		12		7.3	0.140	
		30		11.0	0.211	
		60		15.0	0.288	
5	0	6	A	1.5	0.138	64
		12		2.8	0.257	
		30		5.4	0.496	
		60		8.8	0.810	
		6	1	10.3	0.198	
		12		15.5	0.297	
		30		27.4	0.525	
		60		44.9	0.862	
	10	A	6	1.5	0.138	
			12	2.3	0.212	
			30	3.7	0.340	
			60	6.2	0.570	
		1	6	8.0	0.153	
			12	11.0	0.211	
			30	18.5	0.355	
			60	27.8	0.533	
30	A	6	1.0	0.092		
		12	1.7	0.156		
		30	2.8	0.258		
		60	4.0	0.368		
	1	6	6.8	0.130		
		12	8.4	0.161		
		30	12.3	0.236		
		60	18.0	0.345		
50	1	6	5.8	0.111		
		12	7.3	0.140		
		30	11.0	0.211		
		60	15.0	0.288		
						15

表6 処理スラリーの測定条件および粘度

第3ブタノール 濃度 (wt%)	測定温度 (°C)	回転数 (rpm)	ロータ No.	θ	せん断応力 $S \times 10^2$ (dyn/cm ²)	粘度 η' (C.P.)
40	0	6	B	11.2	3.32	600
		12		12.5→14.0	3.71→4.15	
		30		17.5→21.0	5.20→6.38	
		60		22.5	6.68	
		6	A	24.0	2.21	
		12		30.0	2.76	
		30		38.2	3.51	
		60		49.7	4.57	
	10	6	B	7.0	2.08	570
		12		9.0→10.5	2.67→3.11	
		30		13.5→16.5	4.00→4.90	
		60		16.8→19.5	4.98→5.78	
		6	A	18.5→20.5	1.70→1.89	
		12		23.0→26.5	2.12→2.44	
		30		30.0→35.0	2.76→3.22	
		60		38.5→42.5	3.54→3.91	
	30	6	A	5.3	0.487	450
		12		19.5	1.37	
		30		27.5	2.53	
		60		35.5	3.26	
		6	1	82.5	1.58	
		12		99.0	1.89	
	50	6	A	5.0	0.46	410
		12		8.0	0.735	
30			27.0	2.48		
60			33.0	3.03		
6		1	61.0	1.17		
12			98.0	1.88		
11	0	6	A	3.8→7.0	0.349→0.643	440
		12		7.0→12.0	0.643→1.11	
		30		37.0→32.0	3.50→2.94	
		60		51.5	4.73	
	10	6	A	3.0	0.276	340
		12		4.0	0.367	
		30		15.0→21.8	1.38→2.00	
		60		35.0→31.0	2.85→3.21	
		6	1	25.0	0.479	
		12		99.0→85.0	1.90→1.63	
	30	6	A	2.5	0.230	280
		12		4.0	0.368	
		30		6.0	0.552	
		60		22.5	2.07	
		6	1	20.5	0.393	
		12		43.5	0.833	
	50	30		95.0	1.82	
		6	A	5.0	0.460	190
		12		8.0	0.735	
		30		27.0	2.48	
		60		33.0	3.03	
		6	1	61.0	1.17	
		12		98.0	1.88	

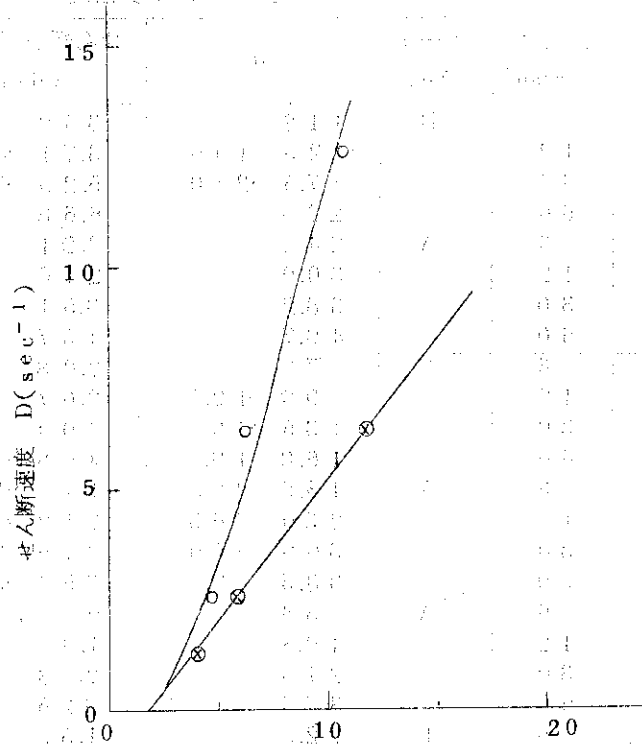


図1-1 未処理スラリーの流動曲線
 スラリー濃度 46.6 g/l, 30°C
 ○: ロータ No. 4, ⊗: ロータ No. B

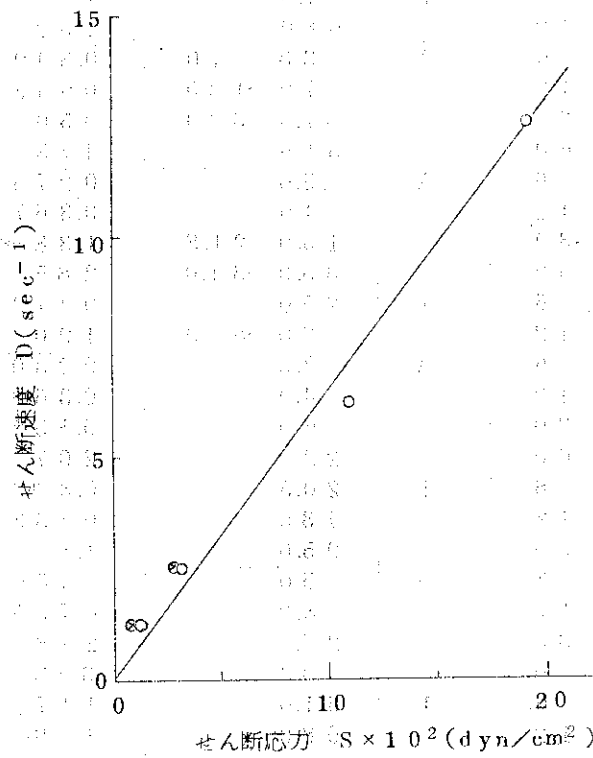


図1-2 未処理スラリーの流動曲線
 スラリー濃度 19.9 g/l, 30°C
 ○: ロータ No. B, ⊗: ロータ No. A

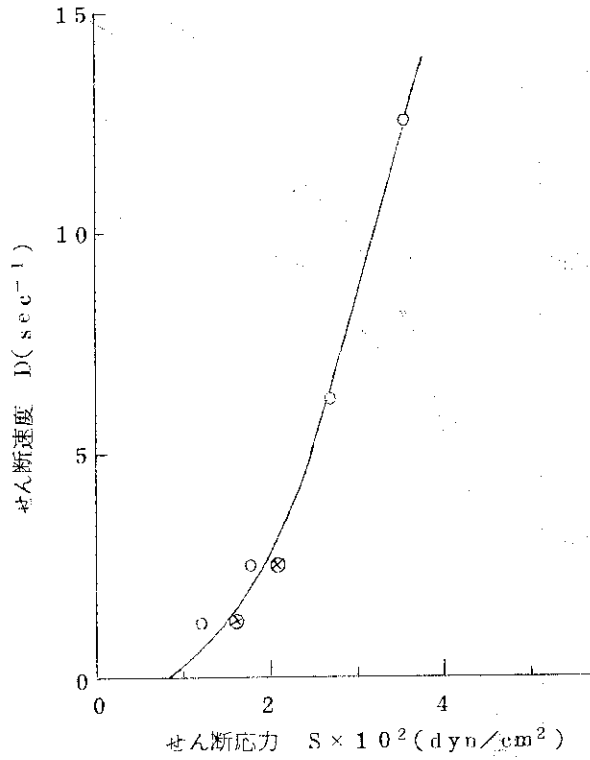


図1-3 未処理スラリーの流動曲線
 スラリー濃度 7.4 g/l, 30°C
 ○: ロータ No. A, ⊗: ロータ No. 1

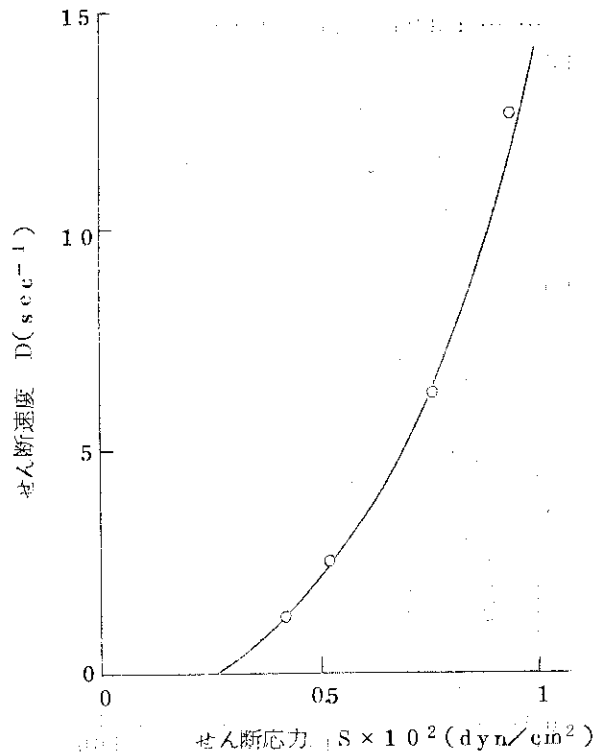


図1-4 未処理スラリーの流動曲線
 スラリー濃度 5.0 g/l, 30°C
 ⊗: ロータ No. 1

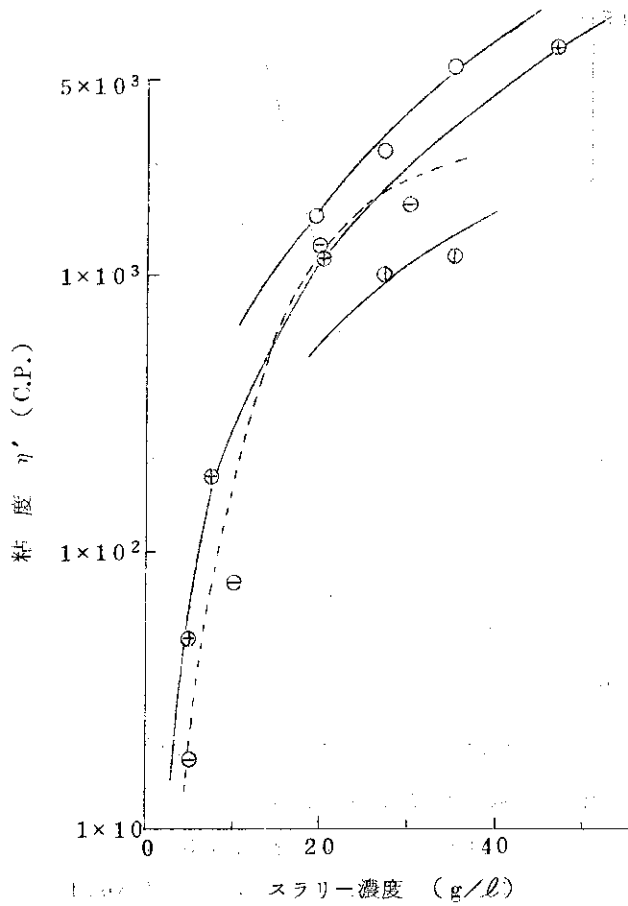


図2 未処理スラリー粘度と濃度の関係
 -○-: 0°C, -⊕-: 30°C, -⊖-: 50°C,
 ...⊕...: 30°C 処理スラリー

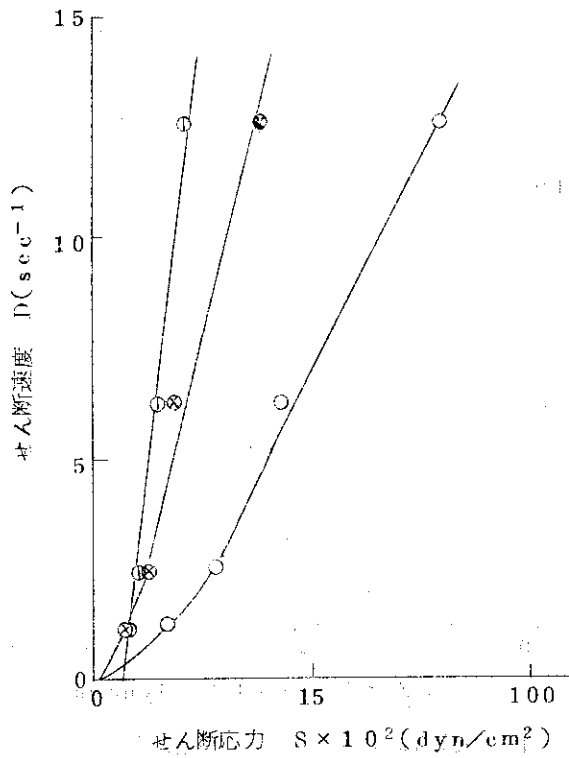


図3-1 未処理スラリーの流動曲線
 スラリー濃度 35.2 g/l
 ○: 0°C, ⊗: 10°C, ⊕: 50°C

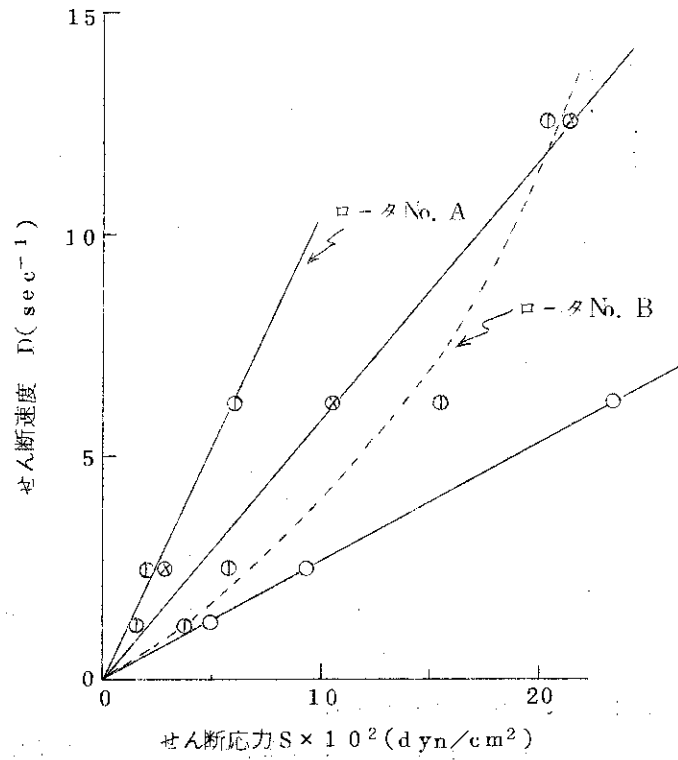


図3-2 未処理スラリーの流動曲線
 スラリー濃度 27.2 g/l
 ○ : 0°C, ⊗ : 10°C, ⊙ : 50°C

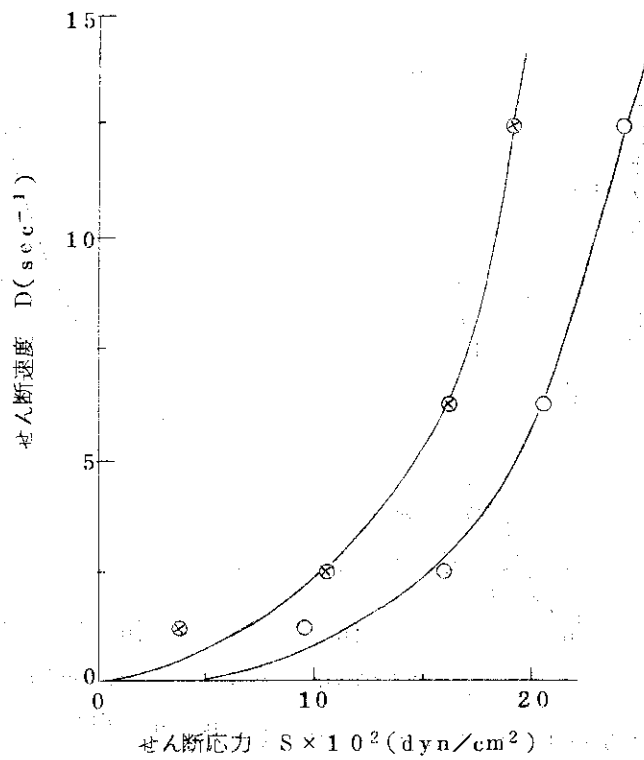


図3-3 未処理スラリーの流動曲線
 スラリー濃度 19.4 g/l
 ○ : 0°C, ⊗ : 10°C

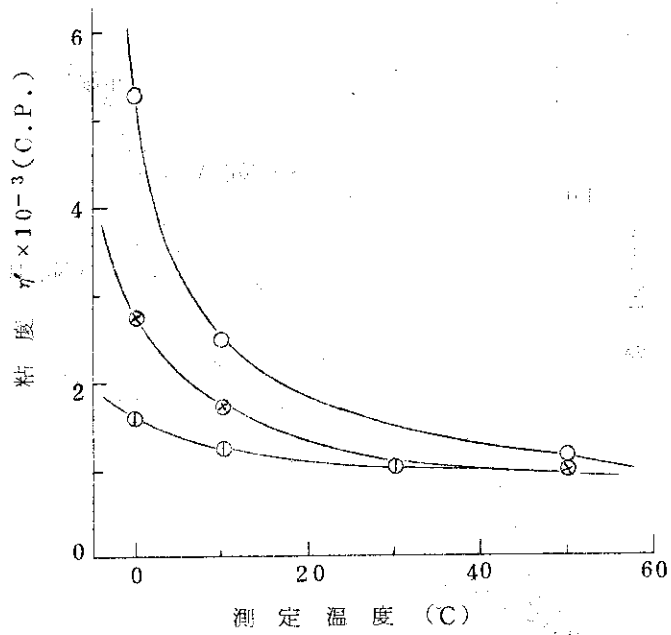


図4 未処理スラリー粘度と温度の関係
スラリー濃度 ○: 35.2 g/l, ⊗: 27.2 g/l,
⊙: 19.4 g/l

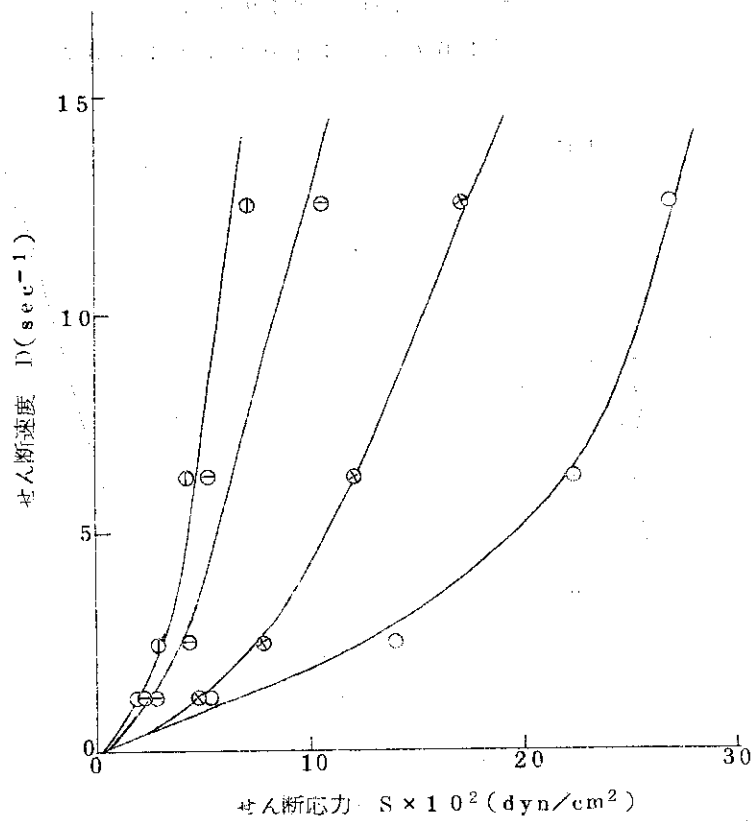


図5-1 処理スラリーの流動曲線
スラリー濃度 30 g/l, ロータ No.4
○: 0°C, ⊗: 10°C, ⊖: 30°C, ⊕: 50°C

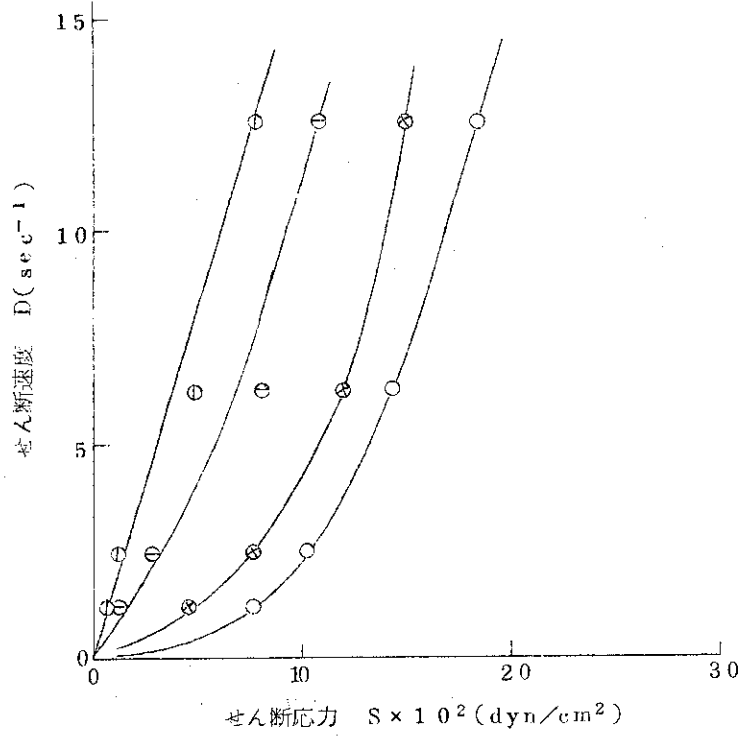


図 5-2 処理スラリーの流動曲線
 スラリー濃度 $19.3 \text{ g}/\ell$, ロータ No. B
 \circ : 0°C , \otimes : 10°C , \ominus : 30°C , \oplus : 50°C

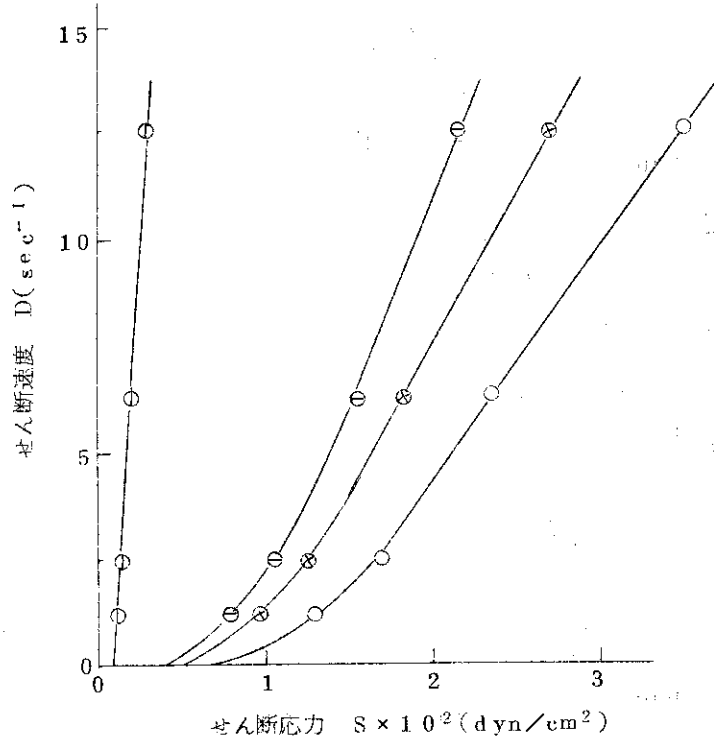


図 5-3 処理スラリーの流動曲線
 スラリー濃度 $10 \text{ g}/\ell$, ロータ No. A
 (50°C の場合は No. 1)
 \circ : 0°C , \otimes : 10°C , \ominus : 30°C , \oplus : 50°C

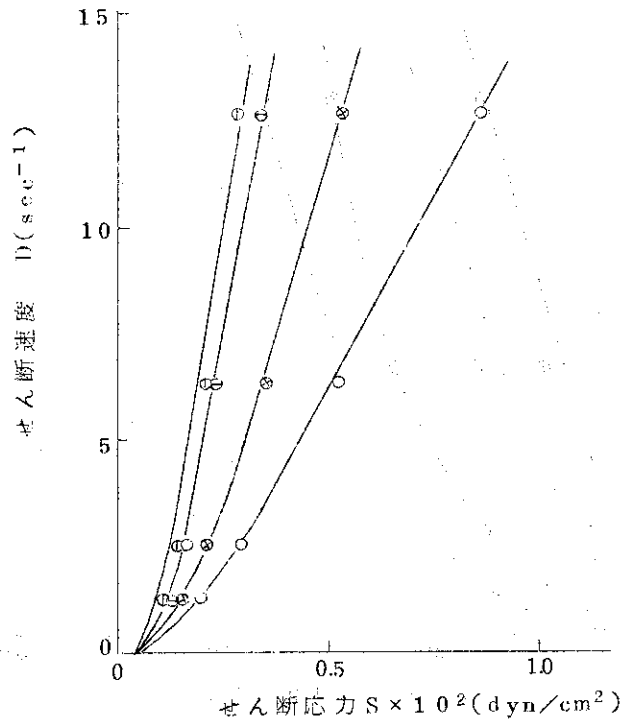


図5-4 処理スラリーの流動曲線
 スラリー濃度 5g/l; ロータNo.1
 ○: 0°C, ⊗: 10°C, ⊖: 30°C, ⊕: 50°C

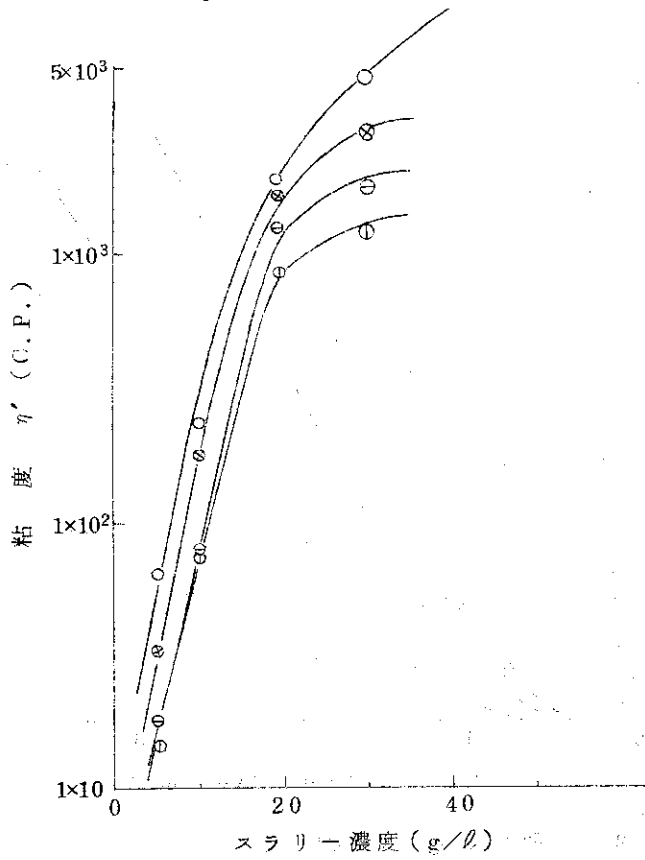


図6 処理スラリー粘度と濃度の関係
 ○: 0°C, ⊗: 10°C, ⊖: 30°C, ⊕: 50°C

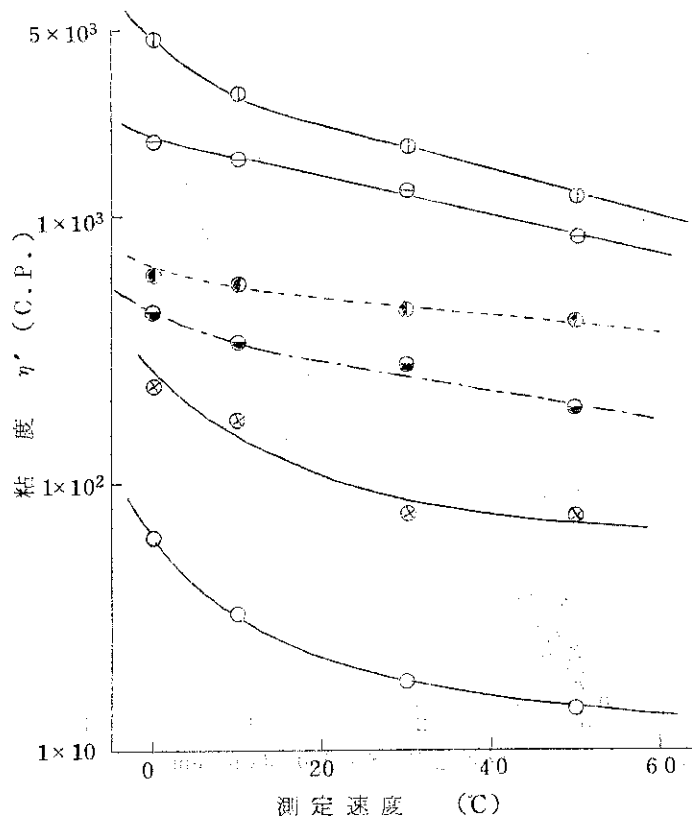


図7 処理スラリー粘度と温度の関係
 第3ブタノール 7.0 wt% —○—: 5 g/l, —⊗—: 10 g/l,
 —○—: 19.3 g/l, —⊖—: 3.0 g/l,
 第3ブタノール 4.0 wt% ...⊙...: 15 g/l,
 第3ブタノール 1.1 wt% —○—: 15 g/l

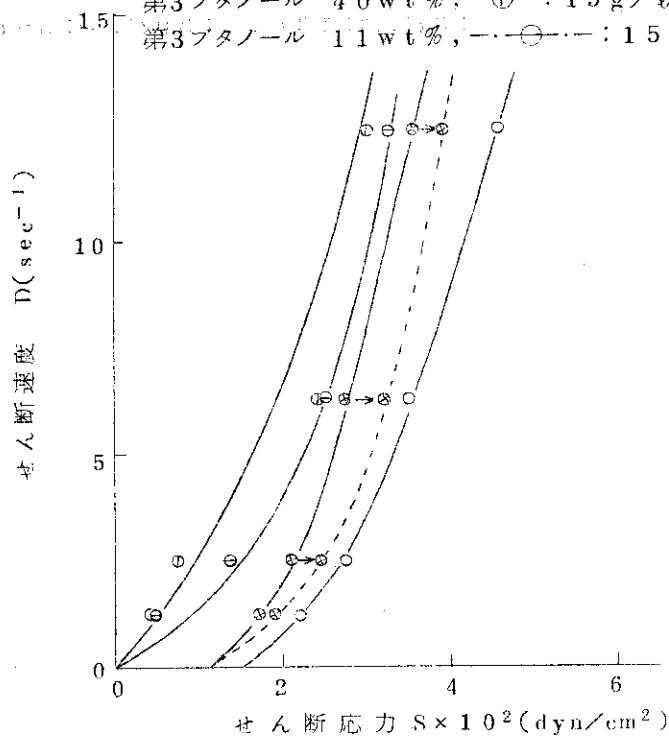


図8-1 処理スラリーの流動曲線
 スラリー濃度 15 g/l, 第3ブタノール 4.0 wt%, ロータNo. A
 ○: 0°C, ⊗: 10°C, ⊖: 30°C, ⊙: 50°C

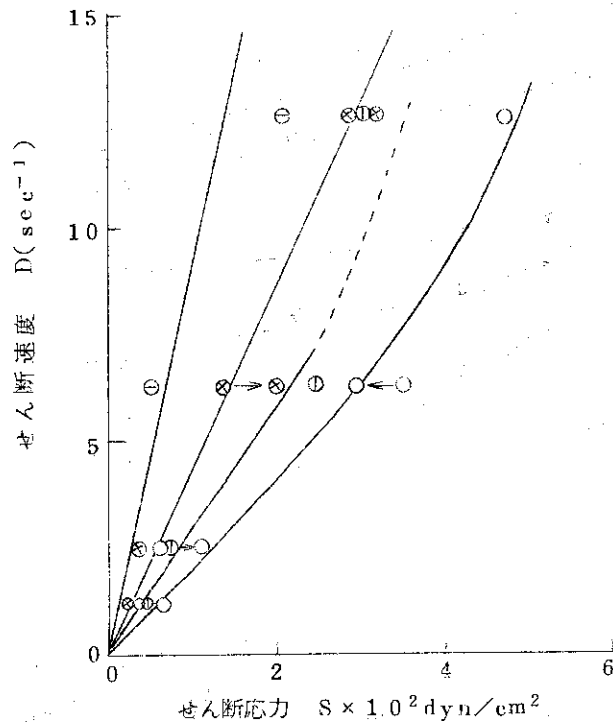


図 8-2 処理スラリーの流動曲線
 スラリー濃度 15 g/l,
 第3フタノール 11 wt%, ロータ No. A
 ○: 0°C, ⊗: 10°C, ⊖: 30°C, ⊕: 50°C

2 高圧下のスラリー粘度

2.1 緒言

放射線重合ポリエチレン，タカセン-PCW は，第3ブタノール-水系の媒体中で400 kg/cm²の高圧下の重合で得られ，第3ブタノール-水-ポリエチレンを組成としたスラリー状で高圧から常圧まで降圧して連続的に取出される。エチレンを含まない常圧のスラリー粘度は前章で報告したが，本章ではポリエチレン-エチレン-第3ブタノール-水混合系からなる中圧および高圧におけるスラリーの粘度を測定し，開発試験装置の中高圧系の設計に必要なデータを得ることを目的として行った結果をまとめたものである。

2.2 実験

2.2.1 試料

開発試験装置-PCW-30で重合して得られた第3ブタノール-水-ポリエチレン系のスラリーを高圧容器に仕込みエチレンを圧入して所定の圧力にした。スラリー中の媒体組成は第3ブタノール75wt%の濃度のスラリーを用いた。ポリマー濃度は0.54それに16.6g/lで，測定圧力は20~400kg/cm²の範囲で行なった。

2.2.2 測定方法

実験装置のフローシートを図9に示した。スラリーを容器#121に仕込み，#112，#113の圧縮機でエチレンを圧入する。#121の攪拌機を十分回転させ気液両相を平衡にする。V₃を適当に開いて，その時の流出量と差圧を測定する。各濃度，各圧力における液体の組成を知るため，V₄を開いて流体を気液分離槽に送り，液体，気体の量をそれぞれ測定する。

DP^{*}セルは図10に示した方法で検定して用いた。

流出した液量と溶解度のデータより質量速度を計算し，それを各圧力下の密度 ρ で除し，体積速度(flow rate)を求めた。各圧力における圧損失(pressure drop)と体積速度の関係性を求めた。圧損失と体積速度が近似的に一次の関係があると仮定して，その勾配よりHagen-Poiseulliの式を用いて，粘度 μ を計算した。

Hagen-Poiseulliの式は次式であらわされる¹⁾

$$\Delta P = \frac{32\mu \bar{u}L}{gD^2} = \frac{128L}{\pi gD^4} \times \mu \times V \quad (6)$$

ここで，勾配は $128L/\pi gD^4 \times \mu$ であらわされるから，実験的に勾配を求めれば，粘度 μ が計算される。

2.3 実験結果

測定条件および測定結果を表7に示した。20, 100, 400 kg/cm²における圧損失 ΔP と体積速度 V の関係を図11に示した。これらの直線の勾配から粘度を求めた値を表8に示した。

* Differential Pressureの略。

2.3.1 ポリマー濃度の影響

粘度とポリマー濃度の関係を図12に示した。低圧下ではポリマー濃度の増加とともに粘度も増加しているが高圧になるにつれて、粘度はポリマー濃度に依存しなくなる。100 および 400 kg/cm² で、ポリマー濃度が約 20 g/l 以下の範囲では、粘度は数センチポイズである。

2.3.2 圧力の影響

粘度と圧力の関係を図13に示した。ポリマー濃度に関係なくいずれの場合も圧力が大きくなると粘度は低下する傾向にある。とくにポリマー濃度が高いスラリーほどこの傾向が顕著になる。

2.4 考 察

2.4.1 実験方法について

加圧下での粘度測定は既存の部品を用いて組立てた装置で測定したため測定値は下記の原因による誤差をふくむ。

1) スラリーの厳密な組成は、仕込みスラリーとエチレンの割合によって変化するが、実験の都合上これを無視した。

2) Test Section におけるスラリーの線速度を求めるために次の手順を踏んだが、それぞれの段階に誤差原因がある。

a) パイプ出口からスラリーを噴出させ、常圧での液、固体部分を分離器（スラリーでは2口フラスコ）に残留させ、ガス部分を湿式ガスメーターで測定した。このとき、第3ブタノールがガス部分にいき、しばしば凍結を起すために正確な成分比で出ているかどうか疑わしい。分離器壁への液部分の付着残留が大きい等の誤差が考えられる。

b) ガス部の容積からガス重量を求めるのに、近似的にガスがエチレンのみから成るとして求めた。実際にはかなりの第3ブタノールが混入していると考えられる。

c) 液体部とガス部の重量総和を各圧力下での比重で割って体積を求めるのに、高圧下における3成分系の気液平衡で測定した比重の値を用いた。²⁾ 本来は各圧力下でのスラリー比重を用いなければならないが、次のように近似した。すなわち、各圧力でのスラリー比重は、その圧力におけるスラリー濃度0の場合における上層の比重に等しいとした。

3) 凍結その他のため流量が定まらず、差圧計の針もかなり変動したが平均値をとった。したがって粘度の計算値精度に問題はあるが、得られた粘度の値のオーダーについての信頼性はあるものと考えられる。

2.4.2 測定結果について

1) 高圧下ではスラリー粘度は著しく低下する。ポリマー濃度が 15 g/l 前後のところでは常温常圧で、数百 CP、20 kg/cm² で数十 CP、400 kg/cm² では数 CP である。

2) 100~400 kg/cm² では圧力による影響は少なく、またポリマー濃度の影響も 0~20 g/l の範囲内では小さい。

3) 20 kg/cm² ではポリマー濃度による影響が大きく、0 g/l の 6 CP から 16.6 g/l の 36 CP まで急激に粘度が増大する。

2.5 まとめ

高圧系 (100 kg/cm^2 以上) では、ポリマー濃度が $20 \sim 30 \text{ g/l}$ 以下ならば粘度は 10 CP 以下と考えられ、また、 $20 \sim 30 \text{ kg/cm}^2$ 付近ではポリマー濃度に依存して $10 \sim 100 \text{ CP}$ の範囲で変化すると考えられる。

引用文献

- 1) R. Byron Bird, Warren E. Stewart, and Edwin N. Lightfoot, "Transport Phenomena" 46 (1960) John Wiley & Sons, Inc.
- 2) 渡辺博正 "高圧下におけるエチレン-第3ブタノール-水 3成分系の気液平衡" JAERI-memo, in press.

表7 測定条件および結果

スラリー濃度 (g/l)	圧力 (kg/cm ²)	圧損失 (kg/cm ²)	液流出速度 (cc/min)	ガス溶解度 液 350ml ガス 10ℓ	密度 (g/cm ³)	体積速度 cm ³ /min
0	20	0.01	22		0.864	22.4
		0.02	26			26.5
		0.04	72			73.4
		0.04	108			110
		0.10	188			192
0	100	0.02	64		0.789	122
		0.04	105			200
		0.07	134			255
		0.09	166			316
5.4	20	0.04	26		0.864	26.5
		0.10	86			87.6
		0.20	223			227
		0.22	232			236
5.4	100	0.02	71		0.789	135
		0.04	169			322
		0.06	154			293
		0.06	192			365
		0.07	200			380
		0.30	343			652
		0.14	278			529
		0.32	262			498
5.4	400	0.10	175		0.798	1290
		0.18	373			2740
		0.30	428			3150
		0.32	538			3960
		0.40	510			3750
		0.50	670			4920
		0.46	795			5840
		0.60	810			5950
16.6	200	0.54	131		0.864	133
		0.60	137			140
		0.70	192			196
		1.00	366			373
		1.10	365			372
16.6	100	0.08	59		0.789	124
		0.12	166			349
		0.14	204			429
		0.20	243			511

スラリー濃度 (g/l)	圧力 (kg/cm ²)	圧損失 (kg/cm ²)	液流出速度 (cc/min)	ガス溶解度	密度 (g/cm ³)	体積速度 (cm ³ /min)
16.6	400	0.04	88		0.798	646
		0.24	220			1615
		0.26	203			1490
		0.36	120			882
		0.44	229			1680
		0.44	531			3900

表8 高圧下におけるポリマー濃度と粘度

ポリマー濃度 (g/l)	圧力 (kg/cm ²)	勾配 (kg·sec/m ⁵)	粘度 (kg/m·sec)	粘度 (CP.)
0	20	3.0×10^8	5.84×10^{-3}	5.84
	100	2.2×10^8	4.29×10^{-3}	4.29
5.4	20	5.0×10^8	9.25×10^{-3}	9.25
	100	1.0×10^8	1.95×10^{-3}	1.95
	400	5.6×10^7	1.09×10^{-3}	1.09
16.6	20	1.82×10^9	3.55×10^{-2}	35.5
	100	2.3×10^8	4.48×10^{-3}	4.84
	400	8.0×10^7	1.56×10^{-3}	1.56

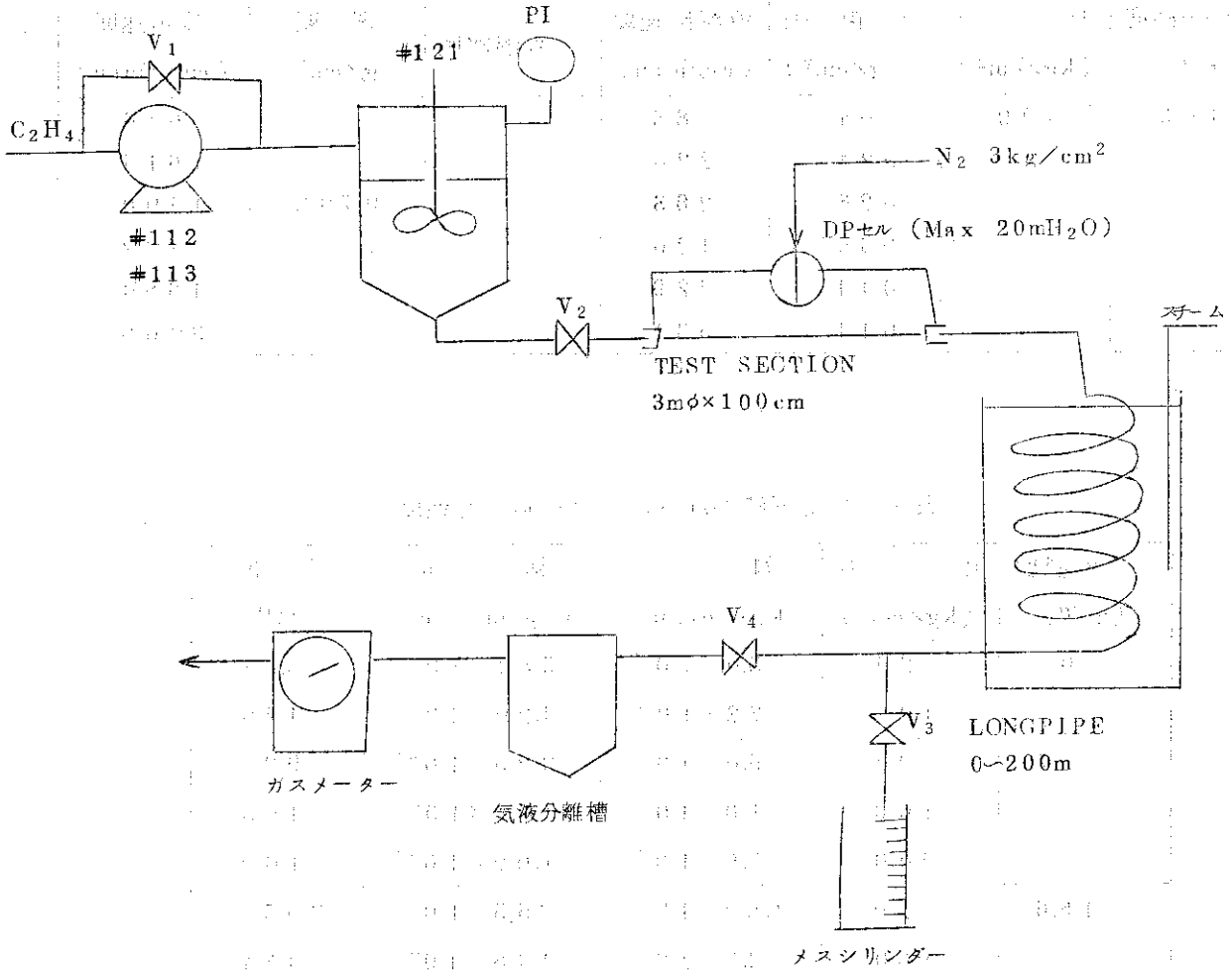


図9 実験装置フローシート

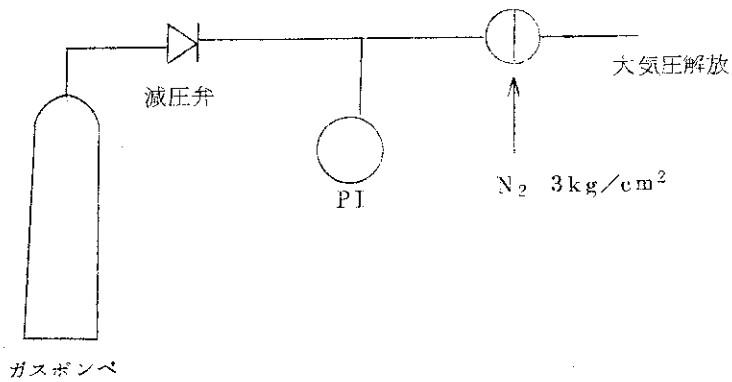


図10 DPセルの検定法

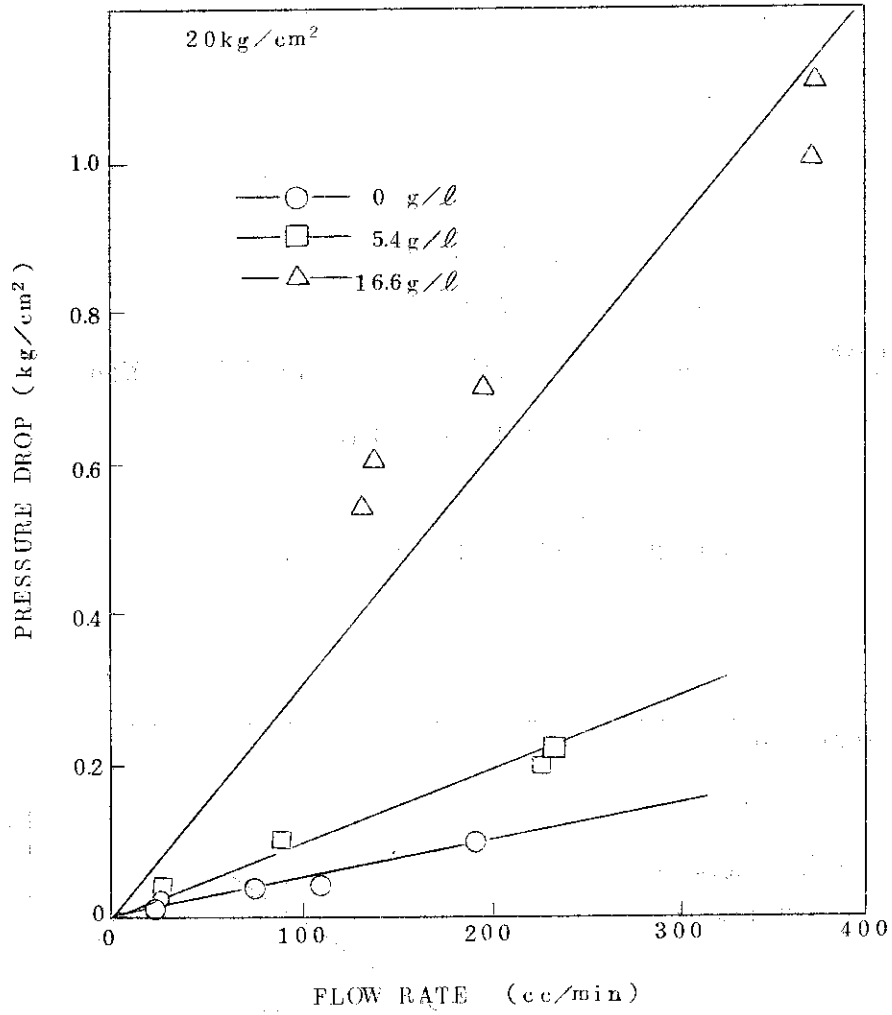


図 11-1 圧損失と体積速度の関係

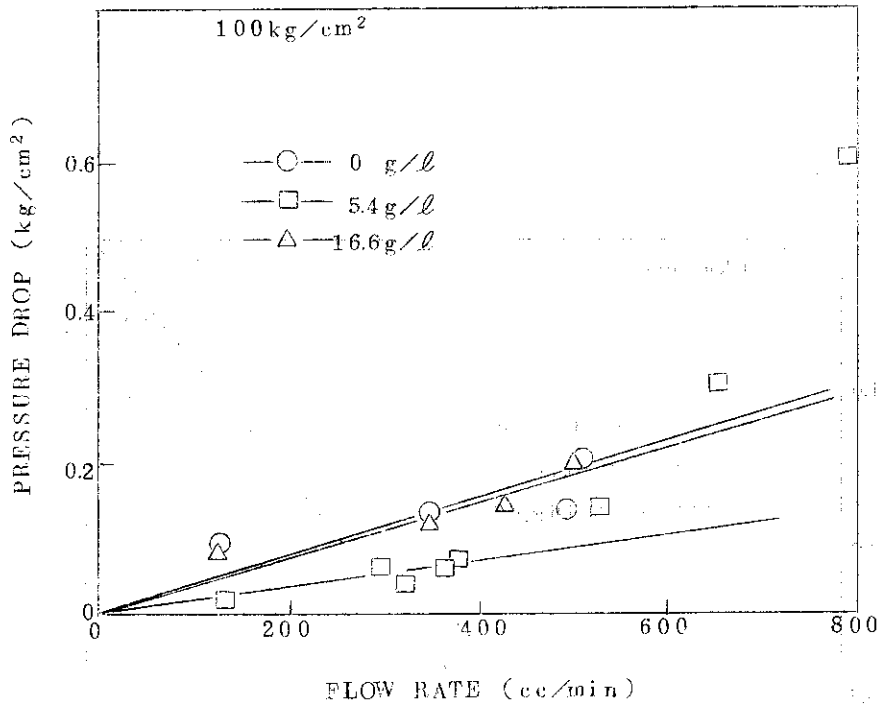


図 1.1-2 圧損失と体積速度の関係

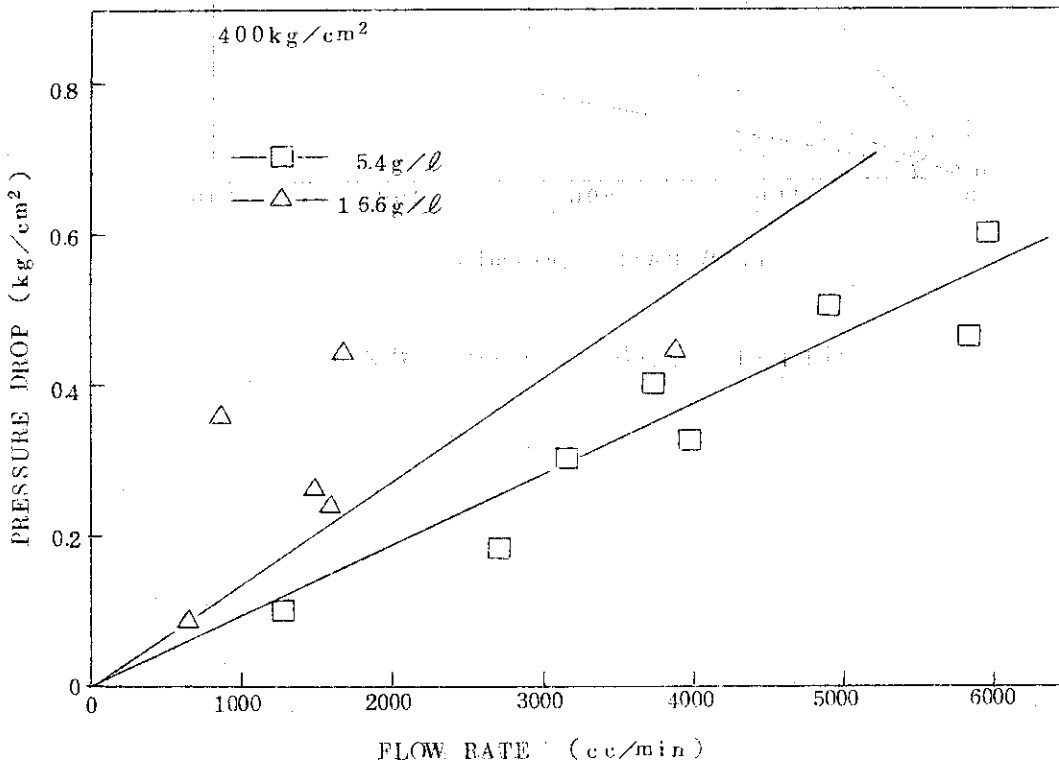


図 1.1-3 圧損失と体積速度の関係

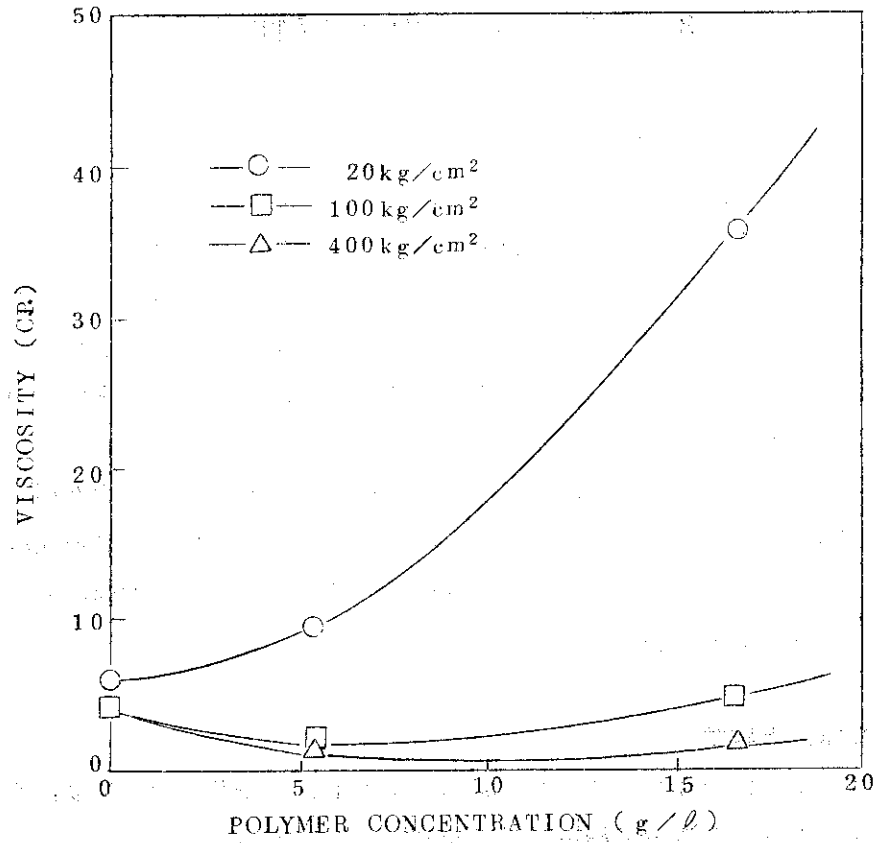


図12 高圧下におけるスラリー粘度とポリマー濃度の関係

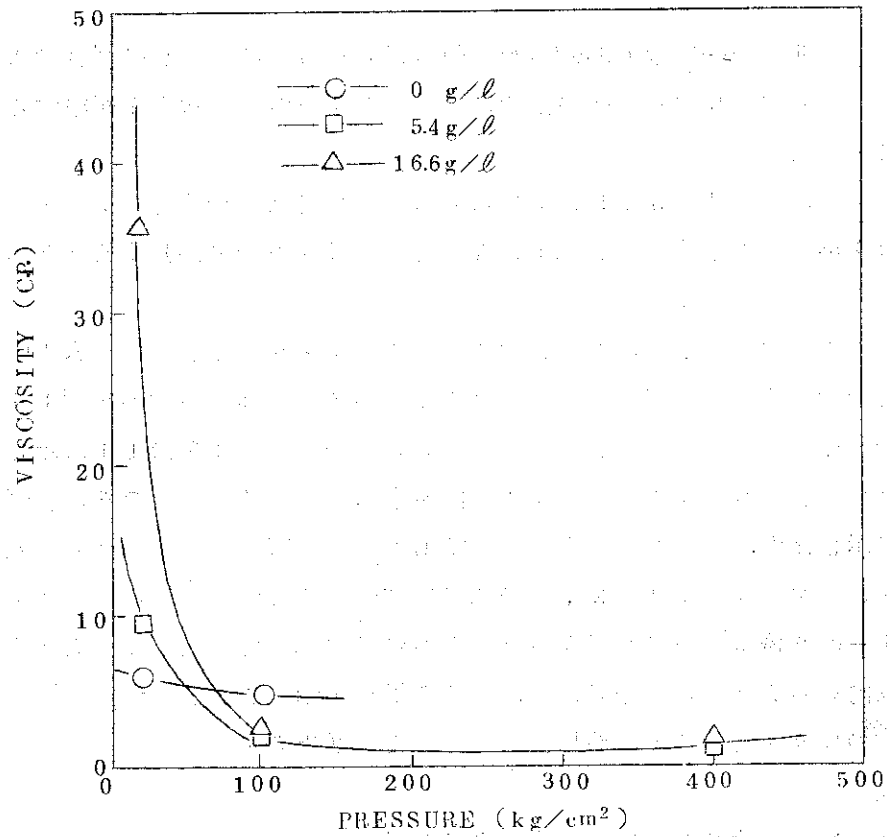


図13 スラリー粘度と圧力の関係

3 スラリーの安定性

3.1 結 言

放射線重合ポリエチレン，タカセン-PCW は，第3ブタノール-水-ポリエチレン系のスラリーとして得られる。比表面積の大きい粉末ポリエチレンを得るためには，このスラリーを凝集，分離，濃縮，洗滌および乾燥等の工程を経て処理しなければならない。そこで本報告はスラリーの凝集効果および分散効果を研究することによって上記の工程の改良法に必要な資料を得ること，さらにはスラリーの安定性を知ることによって，スラリーのままでの用途を開発することを目的としたものである。

そこで水，メタノール，エタノール，*n*-プロパノール，非イオン界面活性剤の代表的なものを選んで凝集効果を調べた。さらに上記の物質によって凝集したものを採取し，水と各種アルコールの混合系および陽イオン性界面活性剤，陰イオン性界面活性剤，非イオン性界面活性剤水溶液中の再分散効果を調べた。

3.2 実験および結果と考察

ポリエチレンスラリーは第3ブタノール85wt%，水15wt%のものであり，ポリエチレン濃度は約10g/l のものとさらに濃厚なものを試料として用いた。

3.2.1 スラリーの水による凝集作用

(1) 実 験

ポリエチレンスラリーの一定量(5ml)を沈降管に入れる。次に表9の割合で水の量を変えて各沈降管に加えよく振とうする。その後静置してスラリーの凝集状態を観察する。

(2) 結果および考察

表9に示すように，スラリー5mlに対し水の量を変化させていくとスラリーと同量か，2倍量の水のとき凝集効果が悪く，それ以上になると徐々に凝集効果が良くなるということがわかった。

凝集したポリエチレンは浮上し，水相と凝集ポリエチレン相に分離する。表10に水相部分の長さ(ml)と経時変化について示した。また44時間後の沈降管の状態を図1.4に示した。次に各サンプルの全量に対する凝集したポリエチレン部分の容量比を表11に示した。この結果を図15に示した。これは平衡状態(44時間後)に達した時のものである。経時変化については表10で示したが，各サンプルについてL/Tの経時変化をとった値を表12および図16に示した。サンプル1, 2, 3, 4の間では逆転があるが，それ以上のサンプルNo.に關してはスラリーの2倍量以上の水になると，水の量に比例して凝集効果が大きくなっている。さらに1時間以内をみると水の量が多い程，急激な凝集を示すことがわかる。

3.2.2 HLB^{*}の異なった非イオン性界面活性剤による凝集効果

(1) 実 験

界面活性剤濃度をそれぞれ1, 2, 3, 4 および5%の水溶液5mlとスラリー5mlを試験

* Hydrophilic Lipophilic Balance の略で，親水性-親油性平衡を表わす尺度。

管で混合し振とう攪拌した。その後、試験管を静置した。振とう直後ではすべてのサンプルは乳化状態であった。用いた非イオン性界面活性剤は表13に示すようにHLBが1.2~16.4のものである。

(2) 結果と考察

表14は静置して約1時間おきに乳化の状態を観察したもので、何にも書いていないのは分離が見られなかった試料である。数字は分離した状態で試験管の最も低い部分から分離面までの高さ(cm)である。時間は、PBC-34①25分、②85分、③145分、④205分、⑤245分、TO-10は①30分、②90分、③150分、④210分、⑤250分、NP-18-TXは全てPBC-34と同じである。BL-14は①15分、②75分、③135分、④195分、⑤235分、NP-15は①20分、②80分、③140分、④200分、⑤240分、OP-14は全てTO-10と同じである。表14に示されるようにHLBが13.8以下のものは凝集効果があり、スラリーの分離がみられる。

HLB15以上のものに対しては、凝集効果がほとんどみられず、分散効果が現われており、スラリーの分離が見られない。結果としてHLBの低いものは凝集効果があり、分離可能であるが、HLBの高いものに関しては、その逆効果が現われることがわかった。

また曇点の測定は不可能であった。しかし、スラリー状態の溶液を徐々に温めて行くとゲル状の沈澱物を生じた。非イオン性界面活性剤の名称の下に書いてある温度は沈澱物を生じ始めた時の温度である。

3.2.3 アルコール-水系による凝集効果

一連のアルコール-水系に関する実験条件および結果は表15, 16, 17に示した。すべてのアルコール-水系に関しては、20時間後の状態はほとんど凝集効果がなかった。しかし水の割合が多くなると凝集効果の傾向が見られた。

エタノール-水系に関してはメタノール-水系よりも凝集効果はわずかによいことがわかった。同様に水の割合が多くなると凝集効果が大きくなる傾向が見られた。

n-プロパノール-水系に関しては水がn-プロパノールと同量以上にになると分離が見られた。

以上3種類のアルコール-水系に関しては、ほとんど同様の傾向が見られ、スラリー中のポリマーを分離する効果はわずかあると考えられる。

3.2.4 スラリーを水で凝集した場合の再分散効果

(1) 実験

A] 水で凝集したポリエチレン0.5mlあるいは1mlをイオン性界面活性剤SDS, DPCC(3%と5%)溶液5ml, 非イオン性界面活性剤PBC-34, NP-18-TX, OP-14(1%と5%)溶液5mlに加え、1~2分間よく振とうし分散状態を観察する。

B] 水で凝集したポリエチレン0.5mlあるいは1mlをCH₃OH, C₄H₉OH, CH₃CN, C₆H₆, CHCl₃, CH₃COCH₃, THF各5mlに加え分散状態を観察する。

(2) 結果と考察

陰イオン性界面活性剤SDSに関しては表18に示すように分散効果が非常によく長時間放置しても分離が見られなかった。また界面活性剤の量を増加しても分散良好であった。

次に陽イオン性界面活性剤DPCCに関しては少量を添加した場合にはやや分散がよく、多

量に変わるとかえって凝集効果がでてきた。これは水で分離されたスラリー粒子と活性剤粒子との間の相互作用に差があるためであると考えられる。

非イオン性界面活性剤については先に述べた凝集効果の時と同じ界面活性剤を用いたが HLB による差は表 18 に示すようにほとんどなかった。凝集効果の実験に関しては HLB が低いほど凝集効果のあることを述べたが、分散効果を見る場合には HLB が低くても分散している。この理由は第 3 ブタノールがほとんど含まれていないために粒子表面に非イオン性界面活性剤が十分に吸着しているため、分散がよくなったと考えられる。

次にスラリーの水によって凝集したポリマーをメタノール、ブタノール、アセトニトリル、ベンゼン、クロロホルム、アセトン、テトラヒドロフラン等の有機溶媒を選んで各々に加えてみても分散効果はみられなかった。

3.2.5 スラリーを界面活性剤で凝集した場合の再分散効果

(1) 実験

A) 2 種類の非イオン性界面活性剤 BL-14 と NP-15 の 1% 溶液を各々 100 ml とり、ポリエチレン 100 ml を加え、4~5 分間よく振とうし 90 分放置する。その後、凝集部分を 0.1 ml あるいは 0.3 ml 取り、実験 3.2.4 - A で用いた界面活性剤溶液 5 ml を加え、1~2 分間よく振とうし分散状態を観察する。

B) 実験 3.2.5 - A の凝集ポリエチレン 0.5 ml あるいは 1 ml を実験 3.2.4 - B で用いた有機溶媒に加え、分散状態を観察する。

(2) 結果と考察

実験 A の結果を表 19 に示した。SDS に関しては 3.2.4 と同様に分散効果は良好であった。DPCO に関しては DPCO の量が多くなると分散効果が悪くなる傾向がみられた。

さらに非イオン性界面活性剤に関しては HLB に無関係に良好な分散効果を示した。この実験に関しては、非イオン性界面活性剤によりスラリーを凝集採取しサンプルとしたためポリマー粒子の表面にこれらの非イオン性界面活性剤が吸着したために分散効果がよくなったと考えられる。

次に有機溶媒中の分散に関しては表 20 に示すように BL-14 と NP-15 から凝集採取した両者とも、極性の強いものに関しては分散効果がなく、無極性になるに従って分散効果がみられた。これは BL-14 も、NP-15 も HLB の低いものであり、その効果がでてきたものと考えられる。

3.2.6 スラリーをアルコール-水混合系で凝集した場合の再分散効果

(1) 実験

水とアルコール (CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) の混合比を変えたものにスラリーを加え凝集させる。この際スラリー:(水+ROH)の比を変え、凝集状態のよいものを選び出し、その凝集ポリエチレンを 0.1 ml および 0.3 ml 採取し、イオン性界面活性剤 SDS, DPCO (5% と 3%) 溶液、非イオン性界面活性剤 OP-14 (1% と 5%) 溶液、有機溶媒 (ベンゼン, クロロホルム) 5 ml を加え、1~2 分間よく振とうし分散状態を観察する。

(2) 結果と考察

アルコール-水系の割合を変えて凝集採取したものを界面活性剤および有機溶媒に分散した

場合を表 2.1 に示した。アルコール-水系の種々の割合の溶液を一定量のスラリーに加えていくとアルコール-水系の量が最も多い 1 : 10 の場合が凝集効果が大きく、これから得られた凝集物を分散試料とした。その結果は表 2.2 に示されている。

メタノール-水系から採取したものは SDS にはよく分散するが DPC₂ に関してはメタノールの割合の多い系から凝集物を採取したのものに関しては分散は悪く、水の多い系の溶液から採取したものは比較的分散がよかった。また非イオン性界面活性剤溶液中の分散は活性剤の量が多くなるに従って分散は良好であった。有機溶媒中の分散はベンゼンに関しては白濁後透明になり溶解現象がみられた。クロロホルム中への分散は白濁後分離してしまった。これに関しては表 2.0 に示すクロロホルム中への再分散と異なる結果が得られたが、これはポリマー粒子の表面上への非イオン性界面活性剤の吸着があるためであり、メタノール-水系においてはそのような効果がないため、分離したと考えられる。

次にエタノール-水系中から採取した凝集物を分散させた場合は SDS 中においてはすべての系に関して分散良好であった。また DPC₂ 溶液に関しては水の割合が増加するに従って分散状態が悪くなった。これはやはりスラリー中のポリマー粒子表面が親水性であるか疎水性であるかの程度の差によって分散効果が異なってくるものと考えられる。

非イオン性界面活性剤については 2.5 と同様にすべての系に関して分散効果がよかった。

3.3 まとめ

スラリーの凝集効果の最も大きいものは水および HLB の低い非イオン性界面活性剤が有効である。

またスラリーの再分散の場合には陰イオン性および非イオン性界面活性剤を用いる方法が有効であることが明らかになった。

以上スラリーの凝集、再分散に関する実験について述べてきたが、スラリーの安定性はスラリー中のポリマー粒子表面に電荷を帯びているかどうかによって大きな影響をうける。本実験に用いたスラリーは電気泳動実験の結果から考えて粒子表面に電荷を有していない。

謝 辞

本報告書をまとめるにあたって討論していただいた第 2 研究室長代理、町末男博士に感謝いたします。

表9 スラリーの水による凝集作用(実験条件)

Sample No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
P.E.-水 (ml) (ml)	5-3	5-5	5-7	5-9	5-11	5-13	5-15	5-17	5-19
全量(ml)	6.6	8.4	10.3	12.2	14.5	16.5	18.4	20.3	22.1

表10 スラリーの水による凝集作用, 水相部分の長さ(と)経時変化

Sample No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
経過時間									
7分	0 (ml)	0	0	0	0	0	0	0.5	0.5
15分	0	0	0	0.1	0.2	0.1	0.7	2.5	3.8
30分	0.1	0	0.1	0.4	0.4	0.6	1.9	6.0	10.7
1時間	0.4	0	0.25	0.6	1.7	2.0	4.8	10.5	15.3
4時間	1.1	0	0.9	0.9	3.6	5.5	8.9	12.5	16.0
5.5時間	1.3	0.1	1.0	1.0	3.9	6.0	9.0	12.6	16.0
44時間	2.1	0.9	1.0	1.2	4.1	6.2	9.0	12.6	16.0

表 11 スラリーの水による凝集作用, 各サンプルの全量に対する凝集したポリエチレン部分の容量比 (44 時間後)

Sample No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
L	4.5	7.5	9.3	11.0	10.4	10.3	9.4	7.8	6.1
L/T	0.68	0.89	0.90	0.90	0.72	0.62	0.51	0.38	0.28

L:凝集した P.E. 部分の容量 (ml)

T:各 Sample の全量 (ml)

表 12 スラリーの水による凝集作用, L/T の経時変化

Sample No. 経過時間	1	2	3	4	5	6	7	8	9
7 分	1	1	1	1	1	1	1	0.97	0.97
15 分	1	1	1	0.99	0.98	0.99	0.96	0.87	0.82
30 分	0.98	1	1	0.96	0.97	0.96	0.89	0.70	0.51
1 時間	0.93	1	0.97	0.95	0.88	0.87	0.73	0.48	0.30
4 時間	0.83	1	0.91	0.92	0.75	0.66	0.51	0.38	0.27
5.5 時間	0.8	0.98	0.9	0.91	0.73	0.63	0.51	0.38	0.27
44 時間	0.68	0.89	0.9	0.91	0.72	0.62	0.51	0.38	0.27

表 13 スラリーの非イオン性界面活性剤による凝集, 界面活性剤とその HLB

PBC-34	HLB 16.4
TO-10	HLB 15.0
NP-18-TX	HLB 13.8
BL-14	HLB 13.0
NP-15	HLB 12.0
OP-14	HLB 12.0

表14 スラリーの非イオン性界面活性剤による凝集(HLBと凝集状態の関係)

非イオン界面活性剤	HLB	時間	1%	2%	3%	4%	5%
PBC-34 40℃	16.4	①					
		②					
		③					
		④					
		⑤					
			分離していません				
TO-10 41℃	15.0	①					
		②					
		③					
		④					
		⑤					
NP-18-TX 43℃	13.8	①		わずかに分離			
		②		わずかに分離			
		③			0.1 cm		
		④			0.1 cm		
		⑤		わずかに分離	0.2 cm		0.1 cm
BL-14 43℃	13.0	①	0.5 cm	0.3 cm	0.2 cm		
		②	0.5 cm	0.5 cm	0.5 cm	0.7 cm	0.5 cm
		③	0.7 cm	0.5 cm	0.6 cm	1.0 cm	0.6 cm
		④	0.7 cm	0.5 cm	0.6 cm	1.1 cm	0.6 cm
		⑤	0.7 cm	0.6 cm	0.9 cm	1.1 cm	0.8 cm
NP-15 41℃	12.0	①	0.2 cm	0.2 cm			0.0
		②	0.7 cm	0.2 cm			0.4 cm
		③	0.7 cm	0.4 cm			0.4 cm
		④	0.7 cm	0.4 cm			0.4 cm
		⑤	0.7 cm	0.3 cm			0.4 cm
OP-14 42℃	12.0	①					
		②		わずかに分離	わずかに分離		
		③		"	"		
		④		"	"		
		⑤		"	"		

尚、各試料の量は10mlで、試験管での液面までの高さは5 cmである。




























表 15 スラリーのメタノール-水系による凝集

		混合状態	振盪後の状態	20時間放置の状態
メタノール:水 10 : 0	Emulsion(5cc) + メタノール (1cc)			
	Emulsion(5cc) + メタノール (5cc)			
8 : 2	Emulsion(5cc) + メタノール+水(1cc)			
	Emulsion(5cc) + メタノール+水(5cc)			
6 : 4	Emulsion(5cc) + メタノール+水(1cc)			
	Emulsion(5cc) + メタノール+水(5cc)			
5 : 5	Emulsion(5cc) + メタノール+水(1cc)			
	Emulsion(5cc) + メタノール+水(5cc)			
4 : 6	Emulsion(5cc) + メタノール+水(1cc)			
	Emulsion(5cc) + メタノール+水(5cc)			
2 : 8	Emulsion(5cc) + メタノール+水(1cc)			
	Emulsion(5cc) + メタノール+水(5cc)			
0 : 10	Emulsion(5cc) + 水 (1cc)			
	Emulsion(5cc) + 水 (5cc)			

メタノールが多くなると下層の透明部分の割合が少なくなる


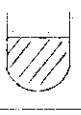


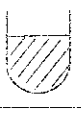




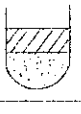





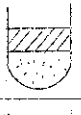





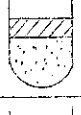


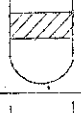


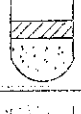

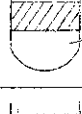



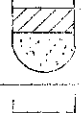

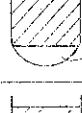
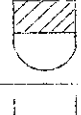


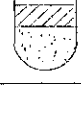

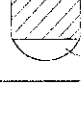
* 相が逆転

表16. スラリーのエタノール-水系による凝集

		混合状態	振盪後の状態	20時間放置後の状態
エタノール:水 10 : 0	エマルジョン(5cc) + エタノール(1cc)	 上部透明 下部乳濁	全てエマル ジョンと同 じ状態	
	エマルジョン(5cc) + エタノール(5cc)	 上部透明 下部乳濁	"	 上部透明 界面は不明確
8 : 2	エマルジョン(5cc) + エタノール-水(1cc)	 " " " "	"	
	エマルジョン(5cc) + エタノール-水(5cc)	 " " " "	"	 上部透明 界面は不明確*
6 : 4	エマルジョン(5cc) + エタノール-水(1cc)	 " " " "	"	 下部わずかに 透明部分あり 界面は明確
	エマルジョン(5cc) + エタノール-水(5cc)	 " " " "	"	 上部ほんの少 し透明部分あり 界面は不明確*
5 : 5	エマルジョン(5cc) + エタノール-水(1cc)	 これのみ中間 に透明な部分 がある	"	
	エマルジョン(5cc) + エタノール-水(5cc)	 " " " "	"	 下部透明 界面は明確に わかれている
4 : 6	エマルジョン(5cc) + エタノール-水(1cc)	 " " " "	"	 下部わずかに 透明部分あり 界面は明確
	エマルジョン(5cc) + エタノール-水(5cc)	 " " " "	"	 下部の透明部 分が最も多い 界面は明確
2 : 8	エマルジョン(5cc) + エタノール-水(1cc)	 " " " "	"	
	エマルジョン(5cc) + エタノール-水(5cc)	 " " " "	"	 下部透明 界面は明確
0 : 10	エマルジョン(5cc) + 水(1cc)	 " " " "	"	
	エマルジョン(5cc) + 水(5cc)	 " " " "	"	 下部透明で部 分は最も少な い 界面は明確

* 相が逆転

表17 スラッシュのプロパノール-水系による凝集

		混合状態	振盪後の状態	20時間放置後の状態
プロパノール:水 10 : 0	エマルジョン(5cc) + プロパノール(1cc)	 上部透明 下部乳濁	 全実験を通じ乳濁	 乳濁
	エマルジョン(5cc) + プロパノール(5cc)			 りっすらと分り、 界面不明白
8 : 2	エマルジョン(5cc) + 水 ~ プロパノール(1cc)			
	エマルジョン(5cc) + 水 ~ プロパノール(5cc)	 中間透明		 りっすらと分り、 界面不明白 *
6 : 4	エマルジョン(5cc) + 水 ~ プロパノール(1cc)			
	エマルジョン(5cc) + 水 ~ プロパノール(5cc)			 りっすらと分り、 界面不明白 *
5 : 5	エマルジョン(5cc) + 水 ~ プロパノール(1cc)			
	エマルジョン(5cc) + 水 ~ プロパノール(5cc)			 りっすらと分り、 界面不明白 *
4 : 6	エマルジョン(5cc) + 水 ~ プロパノール(1cc)			
	エマルジョン(5cc) + 水 ~ プロパノール(5cc)			 界面明白 透明部分大きい
2 : 8	エマルジョン(5cc) + 水 ~ プロパノール(1cc)			
	エマルジョン(5cc) + 水 ~ プロパノール(5cc)			 界面明白少くない 透明部分
0 : 10	エマルジョン(5cc) + 水 ~ プロパノール(1cc)			
	エマルジョン(5cc) + 水 ~ プロパノール(5cc)			 界面明白 透明

*相逆転

表18 スラリーを水で凝集し、界面活性剤で再分散したときの状態

凝集採取量	イオン性界面活性剤								非イオン性界面活性剤											
	SDS				DP C ₁₂				PBC-34				NP-18-TX				OP-14			
	3%		5%		3%		5%		1%		5%		1%		5%		1%		5%	
	5分後	10分後	5	10	5	10	5	10	5	10	5	10	5	10	5	10	5	10	5	10
0.1 ml	卍		卍		卍	卍	卍	卍	卍	卍	卍	卍	卍	卍	卍	卍	卍	卍	卍	卍
0.3 ml	卍		卍		+	+	+	+	卍	卍	卍	卍	卍	卍	卍	卍	卍	卍	卍	卍

再分散状態 卍(良好), 卍(普通), +(しにくい), △(分散しない)
 ↓下に沈殿しているような状態

表19 スラリーを界面活性剤で凝集し、さらに界面活性剤で再分散したときの状態

凝集採取量	イオン性界面活性剤								非イオン性界面活性剤											
	SDS				DP C ₁₂				PBC-34				NP-18-TX				OP-14			
	3%		5%		3%		5%		1%		5%		1%		5%		1%		5%	
	5分後	10分後	5	10	5	10	5	10	5	10	5	10	5	10	5	10	5	10	5	10
0.1 ml	卍	卍	卍	卍	卍	卍	卍	卍	卍	卍	卍	卍	卍	卍	卍	卍	卍	卍	卍	卍
0.3 ml	卍	卍	卍	卍	卍	卍	卍	卍	卍	卍	卍	卍	卍	卍	卍	卍	卍	卍	卍	卍

表20 スラリーを界面活性剤で凝集し、有機溶媒で再分散したときの状態

	CH ₃ OH	C ₄ H ₉ OH	CH ₃ CN	C ₅ H ₆	CHCl ₃	CH ₃ COCH ₃	THF
BL-14	△	卍	△	卍	卍	△	△
NP-15	△	卍	△	+	+	△	卍

表21 (ROH+水)混合系によるスラリーの凝集状態

CH ₃ OH : 水	スラリー : (CH ₃ OH + 水)						
	1 : 1	1 : 2	1 : 3	1 : 4	1 : 5	1 : 7.5	1 : 10
100 : 0	10 25	3	1	25	4		6.5
75 : 25	3	0.5		1	5	6	8
50 : 50		3	2		1	5	8
25 : 75	3	2			8	8	9
C ₂ H ₅ OH : 水	スラリー : (C ₂ H ₅ OH + 水)						
	1 : 1	1 : 2	1 : 3		1 : 5	1 : 7.5	1 : 10
100 : 0	10 1.5	1	1.5		2	3	4
75 : 25		1	0.5		1	3	4
50 : 50	2		3		1.5 1.5	0.5	7
25 : 75	3	3	2		6	8	9

上記のいずれの場合もスラリー : (ROH + 水) = 1 : 10 のとき最も凝集状態がよい。

表22 スラリーをアルコール-水系で凝集し、界面活性剤および有機溶媒で再分散したときの状態

凝集状態：+（分散），△（ゲル状沈殿），△ゲル気味分散，

⊕溶解気味分散

CH ₃ OH:水	凝集採取量	イオン性界面活性剤				非イオン性界面活性剤		有機溶媒	
		SDS		DP C ₁₂		OP-14		ベンゼン	クロロホルム
		3%	5%	3%	5%	1%	5%		
100:0	0.1ml	+	+	+	+	+	+	⊕	⊕
	0.3ml	△	△	△	+	△	△	⊕ (透明)	+
75:25	0.1ml	+(白濁)	+(白濁)	△	△	+(白濁)	+(白濁)	⊕	△ (放置後浮上)
	0.3ml	+(白濁)	+(白濁)	△ (白濁)	△	+(白濁)	+(白濁)	⊕	△ (放置後浮上)
50:50	0.1ml	+	+	+	+	△	+	⊕ (透明)	△ (放置後浮上)
	0.3ml	+	+	△	+	△	+	⊕ (透明)	△ (放置後浮上)
25:75	0.1ml	+	+	+	+	+	+	⊕ (透明)	⊕ (透明)
	0.3ml	+	+	△	△	+	+	⊕ (透明)	△ (放置後浮上)
C ₂ H ₅ OH:水									
100:0	0.1ml	+	+	+	+	+	+	⊕	⊕
	0.3ml	+	△	△	△	+	+	⊕	△
75:25	0.1ml	△	+	+	+	+	△	⊕	+
	0.3ml	△	+	+	+	△	△	⊕	+
50:50	0.1ml	△	△	+	+	△	+	⊕ (透明)	⊕ (透明)
	0.3ml	△	△	△	△	△	△	⊕ (透明)	⊕ (透明)
25:75	0.1ml	△	△	△	△	+	+	⊕	⊕
	0.3ml	△	△	△	△	△	+	⊕ (透明)	△

上記のいずれの場合もスラリー:(ROH+水)=1:10のときの凝集部分を採取した。

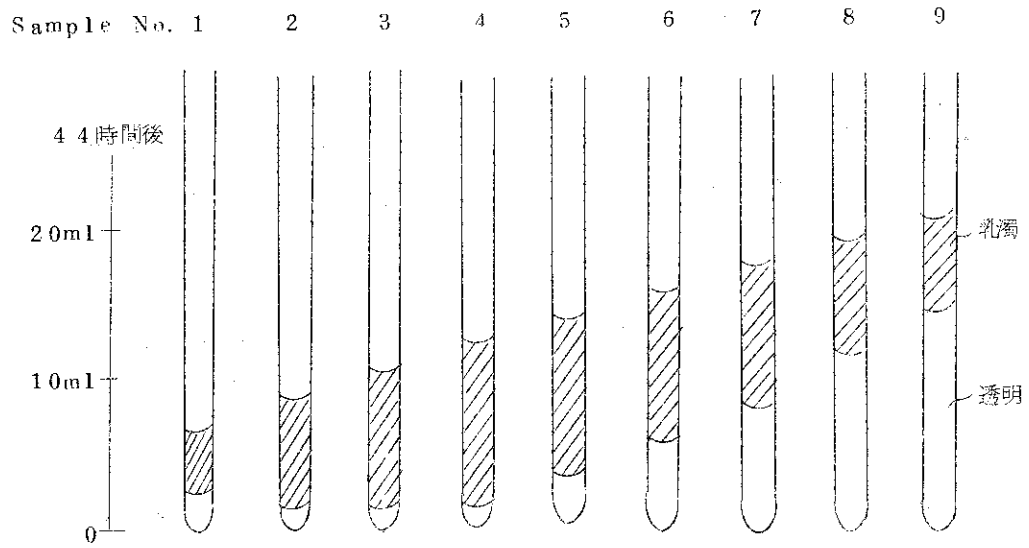


図14 スラリーの水による凝集作用，44時間後の沈降管の状態

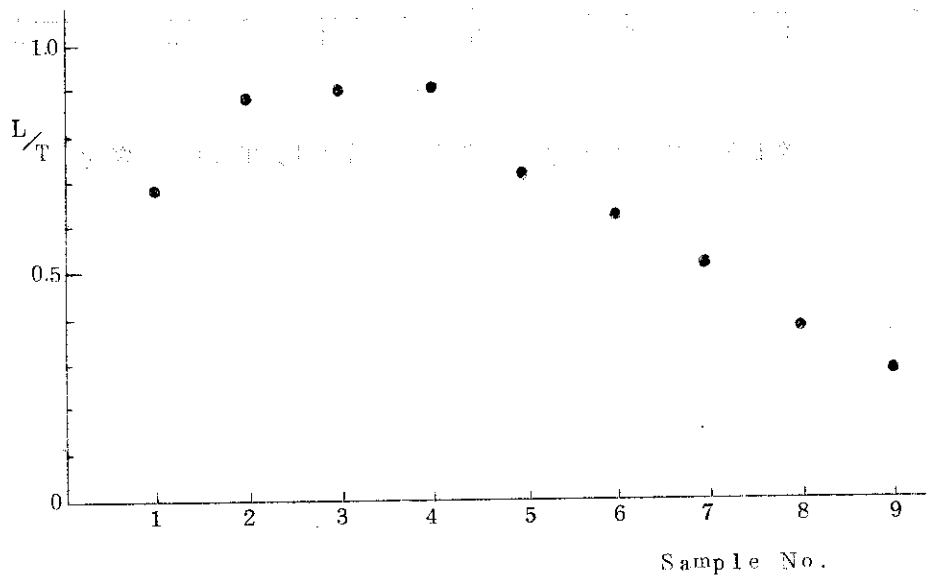


図15 スラリーの水による凝集作用
各サンプルの全量に対する凝集したポリエチレン部分の容量比(44時間後)

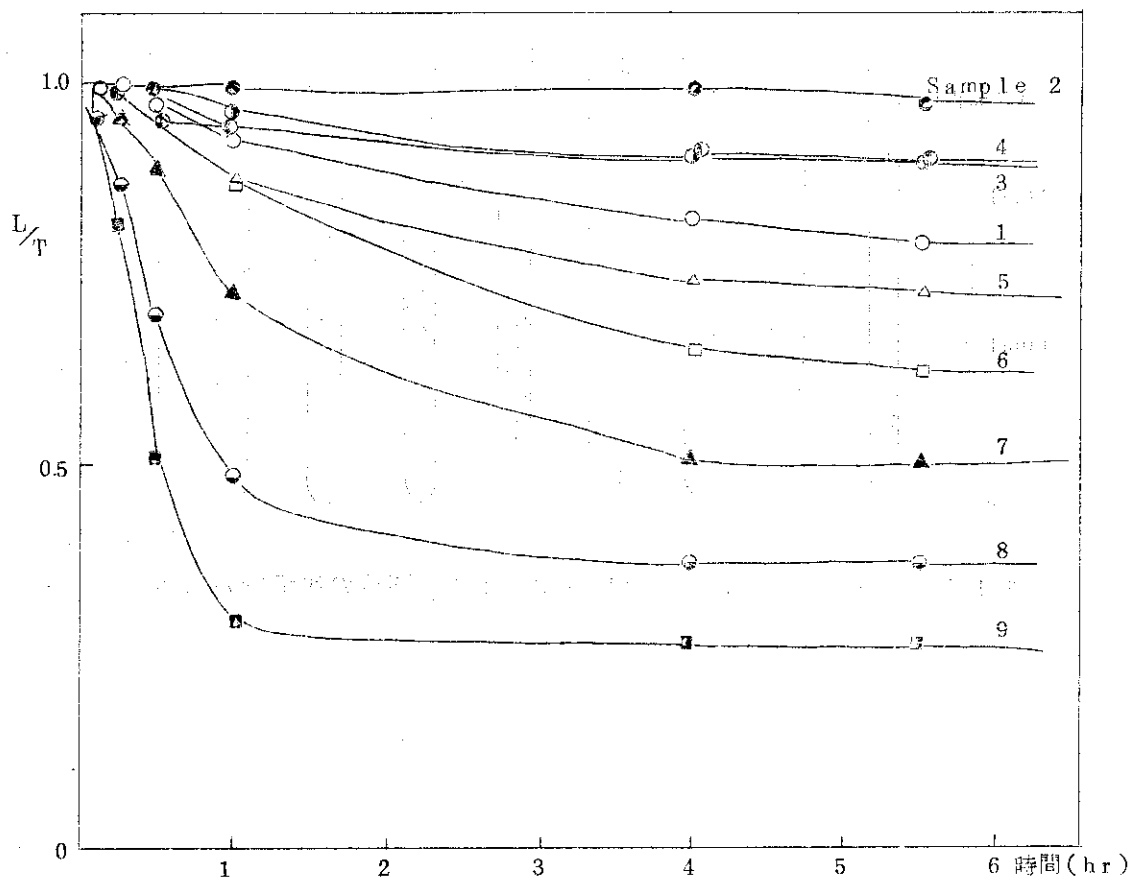


図 16 スラリーの水による凝集作用 L/T の経時変化