

JAERI-M

5 5 2 4

放射線重合ポリエチレンの粉体特性

1974年1月

山口康市・武久正昭

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.

放射線重合ポリエチレンの粉体特性

日本原子力研究所高崎研究所開発試験場

山口康市・武久正昭*

(1973年12月25日受理)

放射線重合ポリエチレン (タカセン) は大きな比表面積を有する微粉末体で得られることが特徴である。その粉体特性について他の市販の粉末ポリエチレンと比較検討した。タカセンの粉体形状は重合プロセス, 重合条件により異なり, 媒体存在下での重合で得られるものでは脱溶媒の方法により8~20 μ の微粉末体得られる。炭化水素類に対する吸着は多分子層物理吸着であり, 比表面積の大きなものほど吸着量は多い。吸着熱は表面被覆率の増加と共に5~6 kcal/molまで減少する。また, 非極性有機物に対しては大きな吸着能があり, 脱着性も優れている。

粉末成形体については見掛けの充填密度は小さく, 剪断付着力は大きい。加圧焼結体の空孔分布はほとんどすべてが0.1 μ 以下であり従来法ポリエチレンよりも著るしく小さい。また, タカセンは粉体では摩擦により強い帯電性を示すが固体では市販ポリエチレンと大きな相異は認められなかった。これは粉末の粒径と形状が粉体の帯電性に大きな役割を果たしているためと考えられる。

* 日本原子力研究所高崎研究所研究部

Physical Properties of the Powder Polyethylene Produced by
Radiation-Induced Polymerization (Takathene)

Kouichi YAMAGUCHI and Masaaki TAKEHISA

Division of Pilot Scale Research Station, Takasaki, JAERI

(Received December 25, 1973)

Radiation polymerized polyethylene "Takathene" is a fine powder with large specific surface area. Its properties were observed in comparison with the conventional powder polyethylene. The size and shape of Takathene particles vary with polymerization process and its conditions such as temperature and pressure. Takathene produced in the pilot plant of wet-wall, for example, is 8 - 20 μ in particle size, depending on the method of removing solvent from the slurry. Adsorption of hydrocarbon materials onto Takathene is found to be multilayer physical adsorption. The uptake by adsorption increases with its specific surface area. The heat of adsorption is about 5 - 6 kcal/mol at nearly 100% surface coverage. Takathene has large adsorption capacity for nonpolar organic materials, also with good desorption.

In powder Takathene compact bed, the apparent density is smaller and adhesiveness of the powder layer larger than the conventional polyethylene. Pore sizes of the sintered Takathene powder compact bed are below 0.1 μ . The electrification of Takathene in mechanical friction is high in powder, but nearly the same in molding as the conventional one, possibly due to in particle size and shape.

目 次

1. 緒 論	1
2. 放射線重合ポリエチレンの粉体形状	1
2-1 気相単独重合で得られるタカセンの形状	1
2-2 媒体存在下での重合で得られるタカセンの形状	2
3. 放射線重合ポリエチレンの吸着特性	3
3-1 ガス状炭化水素類の吸着	3
3-2 その他の吸着特性	4
4. 放射線重合ポリエチレンの剪断試験と空孔分布	10
4-1 剪断試験	10
4-2 軟化点 (仮称) 試験	11
4-3 焼結成形体の空孔分布	11
5. 放射線重合ポリエチレンの帯電特性	21
6. 参考文献	32
7. 謝辞	32

1. 緒論

一般にプラスチックはフィルムやシート状、あるいはその他の成型物として使用されているが、粉体としても用途が非常に広く、粉末成型、圧縮成型、静電塗装、印刷顔料、流動浸漬、充填剤、複合化基材など多岐にわたっている。

放射線重合法で得られるポリエチレン（タカセン）は平均粒径が8～20ミクロンの微粉末体で¹⁾、大きな比表面積を有している²⁾ことが特徴である。このことはポリエチレンの表面状態が関与する現象、例えば吸着剤としての特性³⁾、気相または液相-固相間の反応特性^{4, 5)}等に特徴があることが認められている。

ポリエチレンの融点以下の温度で放射線重合して得られるエチレンの単独重合物は、いわゆる重合結晶化物 (As Polymerized Polymer) として興味を持たれ、その構造と物性および粉末形態等について報告されている。^{6, 7)} 溶媒存在下で放射線重合して得られるものについては、重合終了後のスラリー処理方法によって、その粒径、形態等は変化する。^{1, 2)} したがって、粉末の粒子径、形態等が関与する場合にはその粉体特性も変化する。

本報告は放射線重合ポリエチレンの開発試験装置により製造されたタカセンの粉体特性について検討したものであり、タカセンの製品試験契約にもとづく報告をも含めてまとめたものである。

2. 放射線重合ポリエチレンの粉体形状

放射線重合ポリエチレン（タカセン）の重合直後の巨視的な形態は、気相単独重合物と第3ブタノール-水の媒体存在下での重合的とで著しく相異なる。

2-1 気相単独重合で得られるタカセンの形状

開発試験装置-Pを用いたエチレンの気相単独プロセスで得られるタカセン（タカセン-P）は、重合温度により重合直後の形状が変化する。すなわち、重合温度30℃で得られたポリマーは、重合終了後、ポリマー分離器から取り出した直後はポリマー粒子はお互い付着し、粘着力のあるスポンジ状をしている。このポリマーは時間の経過と共に粘着性物質が揮発して最終的には乾いたブロック状となる。一方、重合温度90℃で得られたポリマーは粘着性がなく、さらさらした粉末で得られる。一般に気相で重合したポリマーは、ポリマー分離器より取り出した直後ではかなりのエチレンガスや低分子物を吸蔵、吸着している。特に低分子物の存在は30℃重合物で著しい。この30℃重合物の粘着性に関係していると思われる低分子物質についてスクワランキャピラリーカラムを用いてのガスクロマトグラフィでは、最高13個のピークが検出された。このうちのいくつかはn-ペンタン、ヘキサン、ネオヘキサン等と同定さ

1. 緒論

一般にプラスチックはフィルムやシート状、あるいはその他の成型物として使用されているが、粉体としても用途が非常に広く、粉末成型、圧縮成型、静電塗装、印刷顔料、流動浸漬、充填剤、複合化基材など多岐にわたっている。

放射線重合法で得られるポリエチレン（タカセン）は平均粒径が8～20ミクロンの微粉末体で¹⁾、大きな比表面積を有している²⁾ことが特徴である。このことはポリエチレンの表面状態が関与する現象、例えば吸着剤としての特性³⁾、気相または液相—固相間の反応特性^{4, 5)}等に特徴があることが認められている。

ポリエチレンの融点以下の温度で放射線重合して得られるエチレンの単独重合物は、いわゆる重合結晶化物 (As Polymerized Polymer) として興味を持たれ、その構造と物性および粉末形態等について報告されている。^{6, 7)} 溶媒存在下で放射線重合して得られるものについては、重合終了後のスラリー処理方法によって、その粒径、形態等は変化する。^{1, 2)} したがって、粉末の粒子径、形態等が関与する場合にはその粉体特性も変化する。

本報告は放射線重合ポリエチレンの開発試験装置により製造されたタカセンの粉体特性について検討したものであり、タカセンの製品試験契約にもとづく報告をも含めてまとめたものである。

2. 放射線重合ポリエチレンの粉体形状

放射線重合ポリエチレン（タカセン）の重合直後の巨視的な形態は、気相単独重合物と第3ブタノール—水の媒体存在下での重合的とで著しく相異なる。

2-1 気相単独重合で得られるタカセンの形状

開発試験装置—Pを用いたエチレンの気相単独プロセスで得られるタカセン（タカセン—P）は、重合温度により重合直後の形状が変化する。すなわち、重合温度30℃で得られたポリマーは、重合終了後、ポリマー分離器から取り出した直後はポリマー粒子はお互い付着し、粘着力のあるスポンジ状をしている。このポリマーは時間の経過と共に粘着性物質が揮発して最終的には乾いたブロック状となる。一方、重合温度90℃で得られたポリマーは粘着性がなく、さらさらした粉末で得られる。一般に気相で重合したポリマーは、ポリマー分離器より取り出した直後ではかなりのエチレンガスや低分子物を吸蔵、吸着している。特に低分子物の存在は30℃重合物で著しい。この30℃重合物の粘着性に関係していると思われる低分子物質についてスクワランキャピラリーカラムを用いたのガスクロマトグラフィでは、最高13個のピークが検出された。このうちのいくつかはn-ペンタン、ヘキサン、ネオヘキサン等と同定さ

れ、生成低級炭化水素類が吸着していることが明らかとなった。一方、重合直後の粘着性を有するポリマーについて、数十℃まで加熱することにより、粘着性は失われて乾燥状態のポリマーが得られる。

30℃重合で得られるブロック状タカセンは機械粉碎によりある程度まで粉末化できる。このようにして得られた粉末を光学顕微鏡で観察すると、粉末粒子表面の比較的滑らかな球形である。また、メタノールなど、タカセンを濡らす溶媒中で機械粉碎を行なうと粉末はフレーク状の形態となる。この場合、単に濾過などによってメタノールを除去、乾燥すると粉末粒子の再凝集が起り、粉末とはなり難い。しかしながら、メタノールを除去する際に水で抽出する操作を加えると粒子の再凝集は起らずに数百 μ 程度の粒径を有する粉末が得られる。

Ro-Tap型振とう器を用いてTyler標準フルイで篩分した結果から求めた平均粒径は表1に示した如く重合温度の上昇につれて小さくなる。⁸⁾これは重合温度によるタカセンの構造の相違とともに粘着性物質の寄与によるものである。

開発試験装置-Pにより製造されるタカセン-Pの見掛けの嵩比重は30℃重合物で0.07~0.1、90℃重合物で0.1~0.2程度であった。

2-2 媒体存在下での重合で得られるタカセンの形状

開発試験装置-PCWおよび-PICWを用いた、第3ブタノール水溶液を媒体とするエチレンの放射線重合プロセスで製造されるタカセン(タカセン-PCW及び-PICW)は、媒体中に懸濁した状態でスラリーとして反応系より連続的に取り出される。したがって、生成したタカセンのポリマー中には媒体が取り込まれており、スラリーの後処理の方法すなわち媒体除去方法によりタカセンの形状は変化する。たとえば、第3ブタノール存在のまま媒体を吸引濾過、真空乾燥を行なうと粉末とならずに粒子が互に付着してケーキ状となり、比表面積もすべて数 m^2/g 以下になってしまう。²⁾微粉末ポリマーを製造するためにはスラリーを水で希釈し、充分にかくはんして、第3ブタノールを置換除去した後に乾燥する必要がある。⁹⁾

このようにして得られた粉末は気相単独重合のタカセンよりもはるかに粒子径が小さく、光透過式の粒度分布測定装置で測定した平均粒子径の値は7~30 μ の間にあり、重合温度の上昇につれて小さくなる。¹⁾

タカセン-PICWの比表面積は約20~100 m^2/g 程度の範囲にあり、タカセン-Pの約20~130 m^2/g と比べて同じ重合条件では前者の方が僅かに小さい。重合温度と重合圧力の増加はタカセンの比表面積の減少をもたらす。²⁾また窒素の脱着等温曲線より求めた細孔分布は、市販微粉末ポリエチレンでは300 \AA 以上であるのに対し、タカセン-PICWではほとんどが200 \AA 以下であり、半径60~80 \AA 付近に細孔分布のピークを示す。²⁾

3. 放射線重合ポリエチレンの吸着特性

3-1 ガス状炭化水素類の吸着

放射線重合ポリエチレンは微粉末状で得られ、大きな比表面積を有することはすでに述べた。他の市販の粉末ポリエチレンでは比表面積は約 $1 \text{ m}^2/\text{g}$ 程度であり、これに希薄溶液からの再沈澱法などの処理を加えても約 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 程度のものでしか得られない。

この比表面積の大きなタカセンの吸着特性を検討することは、タカセンを吸着剤、充填剤等として利用する観点からばかりでなく、例えばタカセンに他種モノマーをグラフト重合させる際などにも有用な事である。^{5, 10)} 本報告はこのタカセンに種々のガス状炭化水素類を等温吸着させ、比表面積と吸着量などの関係について検討したものである。(なお、本報告は第17回高分子学会年次大会(1968年, 東京)にて口頭発表した)

3-1-1 試料および実験法

開発試験装置-Pにより重合温度 30°C 、重合圧力 $200 \sim 400 \text{ Kg}/\text{cm}^2$ の条件で製造したタカセン-Pを試料とした。また比較のために Sholex 5030 の高密度ポリエチレンをキシレンを溶媒として 130°C で十分溶解後再沈澱した粉末を使用した。試料の比表面積は柴田化学器械製ガスビューレット式 P-600 型の表面積測定装置により窒素ガスを用いて BET 法により求めた。各試料の重合条件と比表面積の値を表 2 に示した。

吸着量の測定は定容法を採用し、吸着前後の圧力変化から標準状態における平衡吸着量 ($\text{cc}/\text{g} \cdot \text{STP}$) として求めた。炭化水素ガスは 1,3-ブタジエン, n-ブタン, i-ブタン, エチレンであり精製することなくそのまま使用した。何れの実験でも吸着量測定前に試料を室温で 10^{-5} mm Hg の真空下で一昼夜脱気して使用した。

3-1-2 結果と考察

タカセンとショーレックスに 1,3-ブタジエンガスを 0°C で吸着させた時の吸着等温曲線を図 1 に示す。縦軸は試料ガスのポリエチレン試料に対する溶解, 付着, 吸着の総和として uptake 量 ($\text{cc}/\text{g} \cdot \text{S.T.P.}$) を示し, また横軸は吸着平衡圧 P (mm Hg) を示す。この図から明らかな如く, P の増加と共に uptake 量は増加し, 多分子層物理吸着が起っていることを示している。またタカセンはショーレックスよりも uptake 量は大きく, 例えば P が 300 mm Hg 付近では約 2 倍にも達する。

タカセンに対するその他の炭化水素ガスの吸着等温曲線を図 2 に示す。この図で横軸は各測定温度における飽和蒸気圧 P_0 と吸着平衡圧 P との比, すなわち相対圧力 P/P_0 を示している。何れのガスについても相対圧力の増加とともに uptake 量は増加し多分子物理吸着が起っている。また同じ相対圧力においては n-ブタン, 1,3-ブタジエン, i-ブタン, エチレンの順に uptake 量は大きくなる。

比表面積の異なる粉末ポリエチレンに対する 1,3-ブタジエンガスの 0°C における吸着等温曲線を図 3 に示す。同じ吸着平衡圧で比較すると, ポリエチレン試料の比表面積が $1.4 \text{ m}^2/\text{g}$ から $1.46 \text{ m}^2/\text{g}$ と増加するにつれて uptake 量は増加していく。吸着平衡圧 $100, 200$

mmHgにおける比表面積と uptake 量の関係を図4に示す。この図から明らかな如く、比表面積の増加とともに uptake 量は増加していくが、その増加の割合は比表面積と直線関係にない。このことについては次のように推定される。すなわち、ポリエチレン試料の比表面積は窒素ガス吸着を用いて決定されたものであるが、各試料はそれぞれ重合条件が異なり、それに起因する結晶形態、結晶構造、結晶化度等の試料の物理状態が異なるためであろう。

ショーレックスに対する吸着等温曲線の温度変化を図5に示す。測定温度が0℃から50℃まで増加するにつれて見掛けの uptake 量は減少してくる。タカセンについても全く同様な関係が得られた。1.3-ブタジエンの分子占有面積を 29 \AA^2 とし、単分子層吸着を仮定して、各温度における吸着等温曲線より試料の表面被覆率 θ を図5について求めた。各温度において θ が一定になる等量平衡吸着圧 P の対数を温度の逆数に対してプロットしたものを図6に示した。等量吸着熱を Q とすると図6の直線の勾配より Clausius-Clapeyron の式

$$\frac{\Delta \ln P}{\Delta (1/T)} = \frac{Q}{R} \quad (1)$$

より Q が求められる。ここで R はガス定数を示す。

タカセンとショーレックスについて、いろいろな表面被覆率 θ に対応する等量吸着熱 Q を(1)式にもとづいて図6から求め、 θ との関係を図7に示した。この図に見られるように、 θ が30%ぐらいまでは θ の増加につれて等量吸着熱 Q は減少してくる。吸着量が増加して θ が30%以上になってくると Q はそれほど著るしい変化は示さなくなる。このことはポリエチレン試料の表面エネルギー分布が不均一であるためと考えられる。試料表面のまだ何も吸着されていない未吸着サイト近傍へ到達した吸着質 (adsorbate) 分子は吸着媒 (adsorbent) の表面エネルギーの大きな場所から優先的に吸着されていき、更に吸着が進行して吸着サイトが飽和になってから、次の新しい吸着サイトへの吸着を開始する。このような表面での不均一吸着現象によって、 θ の増加と共に Q は減少してくる。また、 Q が100%に近付くにつれて多分子層吸着を起し、吸着熱は主として吸着質分子間の相互作用の寄与だけになってくる。この場合、測定される吸着熱は吸着質の蒸発熱に近似してくる。図7から求められる $\theta = 100\%$ における Q 値はタカセンでは約6.3, ショーレックスでは約 $5.2 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ であり、1.3-ブタジエンの蒸発熱、 $5.8 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ とよい一致を示した。また、求められた Q 値から、粉末ポリエチレンに対する炭化水素ガスの吸着は物理吸着であることが明らかとなった。

3-2 その他の吸着特性

上述したようにタカセンは、他の市販粉末ポリエチレンと比較して、比表面積と細孔分布に特徴を有し炭化水素ガスに対して多分子層物理吸着を起している。このことはタカセンを吸着剤として使用した場合に、従来の活性炭、モレキュラシーブのような無機物吸着剤とは異なり水など無機物質に対する吸着能が小さく、有機物質に対する吸着能が大きいという選択性が期待される。

種々の極性および非極性の有機化合物に対するタカセンの吸着性を測定した結果を表3に示

す。^{1,1,12)} 吸着能は25℃において、それぞれの物質をその飽和蒸気圧でタカセンと密閉容器中で15時間接触させた時の平衡吸着量を重量増加率で示す。吸着剤の重要な性質である脱着の難易を判定するために、各物質を吸着させたのち25℃で0.5時間、回転真空ポンプによる減圧下に放置した場合の残留吸着量で判定すると、タカセンはすべての場合について0.5%以下であった。この表から明らかなことは、(1)タカセンは一般の有機物に対して十分な吸着能を示す。(2)非極性物質に対しては大きい吸着能を示し、極性物質に対しては吸着能は小さい。(3)脱着性が良い。

このようなことからタカセンをガスクロマトグラフ用の吸着型充填物として使用することが試みられた。¹³⁾ その結果、市販の粉末高密度ポリエチレンに比較して、HETP、分解能、圧力損失は優れているがHETPは活性炭とシリカゲルの間にあった。しかし、使用上限温度は80℃で、高温で使用できないという問題がある。

タカセンの多孔性を利用してフィルターの使用等も試みられた。³⁾

表-1 気相単独重合タカセンの平均粒径

重合温度 ($^{\circ}\text{C}$)	平均粒径 (μ)
30	1400-1800
60	850
70	360
90	200

表-2 粉末ポリエチレンの比表面積

粉末ポリエチレン	重合温度 ($^{\circ}\text{C}$)	重合圧力 (Kg/cm^2)	比表面積 (m^2/g)
タカセン			
P-8	60	400	35
P-25	30	400	101
P-15	30	225	146
ショーレックス			
5030	-	-	14

表-3 タカセンの有機ガス吸着性

化合物名	蒸気圧 mm Hg	吸 着 能 %						
		放射線重合粉粒状ポリエチレン				市販吸着用活性炭		市販粉末 ポリエチ レン
		A	B	C	D	吸着能	残留吸着性	
アセトン	220	71.5	55.2	19.7	—	59.8	—	1.6
ベンゼン	96	63.5	65.0	28.8	—	61.7	22.5	6.5
四塩化炭素	108	193.4	188.8	107.4	63.3	117.8	65.3	—
メチルアルコール	119	88.4	85.7	34.1	8.1	57.2	6.8	—
メチルエチルケトン	100	59.3	48.8	35.5	14.6	60.5	29.5	—
酢酸イソブチル	21	59.8	70.2	20.1	11.9	62.0	31.0	—
スチレン	8	30.5	29.6	14.6	11.4	62.8	35.0	—
ノルマルヘプタン	46	85.0	91.2	39.0	18.0	50.0	23.3	—
ギ酸	42	4.9	7.0	1.5	1.3	86.0	20.0	—
NN-ジメチルホルムアミド	4	0.7	0.6	0.4	0	60.3	39.6	—
ジメチルスルホキシド	—	0.1	0.1	—	—	12.1	—	—
水	24	0.4	0.4	0.1	—	45.3	—	—

注) 放射線重合粉粒状ポリエチレンA, B, C, Dの残留吸着能はすべての場合に対して0.5%以下である。

放射線重合 ポリエチレン	重合圧力 (Kg/cm ²)	重合温度 (℃)	分子量 (×10 ⁻⁴)	密度 (g/cc)	比表面積 (m ² /g)
A	400	30	7.0	0.939	116
B	225	30	2.8	0.943	146
C	400	70	2.4	0.933	47
D	400	90	1.7	0.932	22

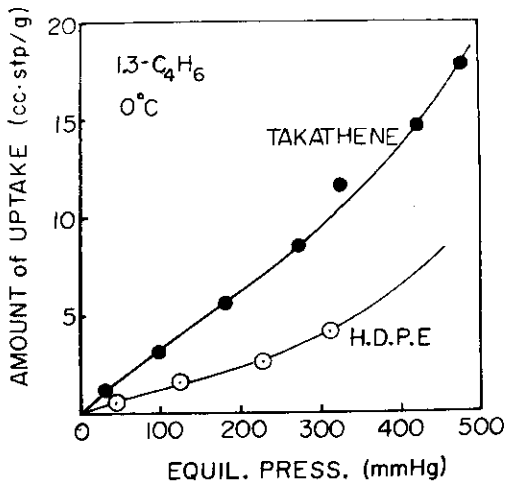


図-1 $0^\circ C$ における1,3-ブタジエンの吸着等温曲線

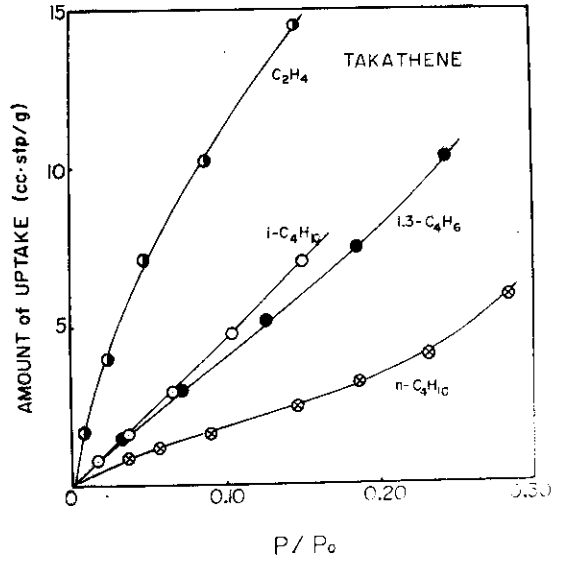


図-2 各種炭化水素ガスの吸着等温曲線

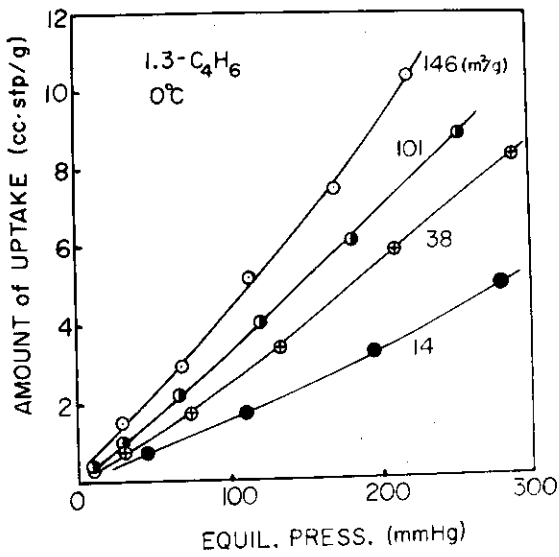


図-3 比表面積の異なるポリエチレンに対する1,3-ブタジエンの吸着等温曲線

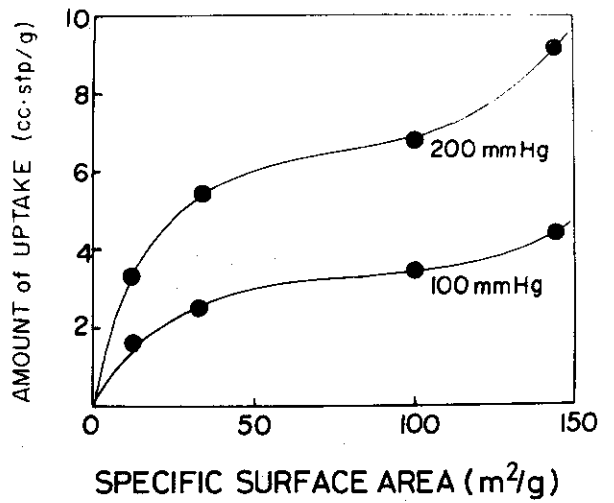


図-4 吸着平衡圧100, 200 mmHgにおける比表面積と吸着量の関係

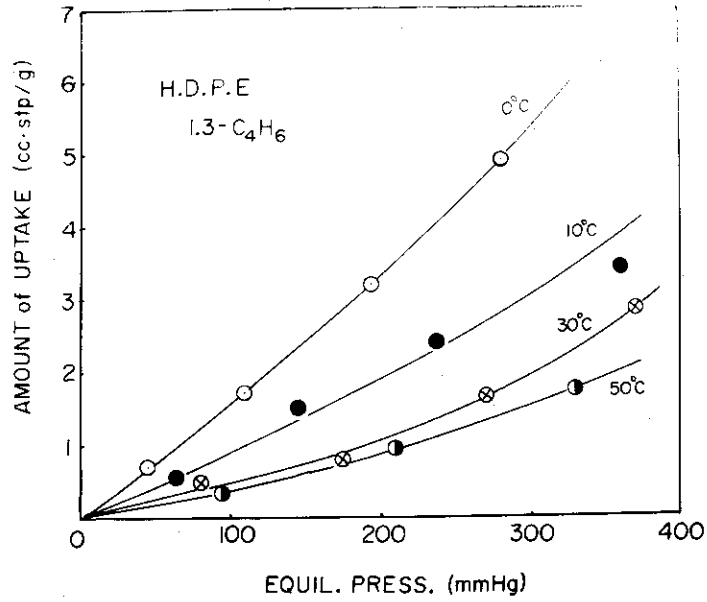


図-5 種々の温度におけるショーレックスに対する1,3ブタジエンの吸着等温曲線

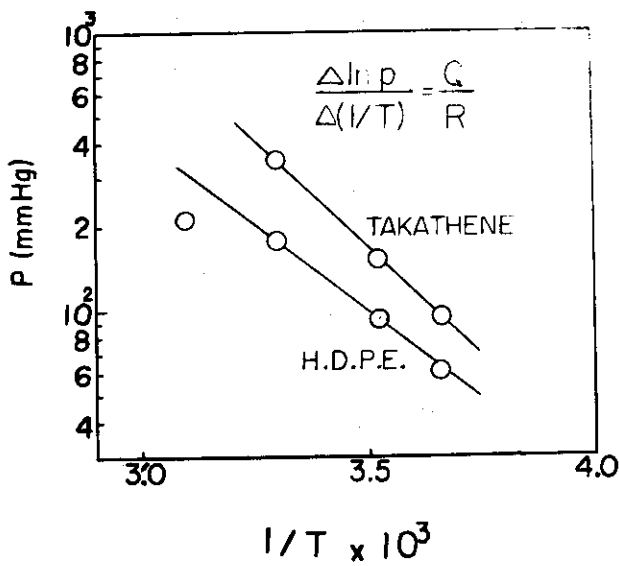


図-6 等量吸着圧 (P) と測定温度の逆数 (1/T) の関係

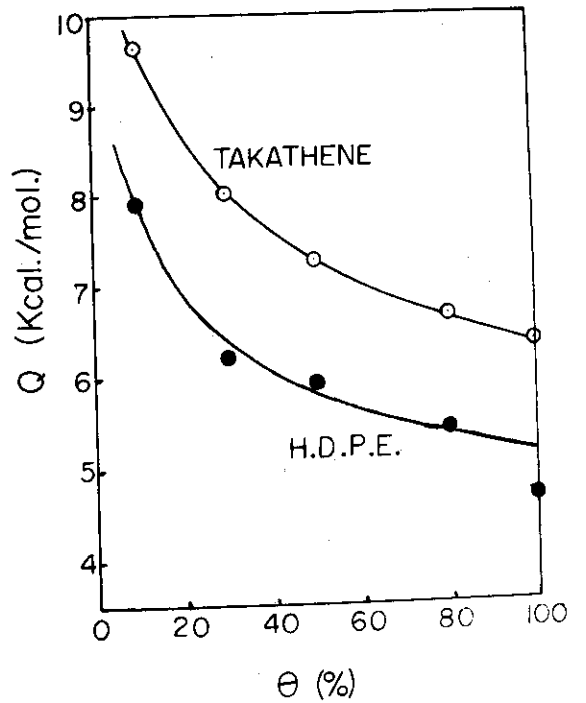


図-7 等量吸着熱 (Q) と表面被覆率 (θ) の関係

4. 放射線重合ポリエチレンの剪断試験と空孔分布

粉末状で得られるタカセンの粉末としての特徴を他の市販粉末ポリエチレンと比較して明らかにするために、粉体の剪断試験と加圧焼結体の空孔分布測定等を行ない、粉末ポリエチレンの流動性、付着性や成形体の空隙構造等について知見を得た。

尚、本章は昭和43年度のタカセンの製品試験契約—高経51号—による慶応義塾大学工学部応用化学科久野洋教授への委託試験報告書をもとにまとめたものである。

4-1 剪断試験

一般に粉末体の流動性の測定には Irani のフローテストやオリフィスからの流出性、回転粘度計の利用などが計られている。^{14, 15)} また、粉体の内部摩擦係数、剪断付着力を測定するためには剪断試験が行なわれている。

4-1-1 試料および測定方法

粉末ポリエチレンの試料には開発試験装置—P および PCW で製造されたタカセン—P およびタカセン—PCW を用いた。比較のために市販粉末ポリエチレンのハイゼックス—1200 P, ショーレックス5030, フローセン—UF20 を用いた。各試料は常温で3時間減圧乾燥を行なったものをデシケーター中に保持して用いた。

試験は一面剪断で円筒型のセル（剪断箱）を用いた。セルの断面積は7.08 cm²であった。セル中に粉末試料を入れ2800 g（約400 g/cm³）の荷重で予圧密した後、上部セルに接続したパネを1 mm/secの速度で引伸ばして剪断力を加え、剪断の起る時の剪断力を求めた。粉体層に加えた垂直応力（ σ ）は400～2000 gの範囲で変化させた。剪断応力（ τ ）は300～1500 gであった。気温18～19℃、相対湿度50～58%であった。測定原理図を図8に示した。

4-1-2 結果と所見

垂直応力 σ と剪断応力 τ との関係を図9に示す。この図に明らかな如く両者の関係はほぼ直線となり、この直線の傾斜より内部摩擦係数 μ 、 τ 軸の切片より剪断付着力 H が求められる。タカセン—PCW—17, ハイゼックス1200 P, ショーレックス5030についての結果を表4にまとめて示した。

この結果によるとタカセン—PCWは他の市販ポリエチレンと比較してとくに見掛け密度が小さく、また剪断付着力 H は大きい。このことはタカセン—PCWが他の2試料に比較してその粒径が小さいためであると推定される。

このような微細な粉末については、タカセン自身のみで使用するよりも他の粉体に少量添加してその粉体の流動性をよくし、作業性、加工性を改善するなどの方向にタカセンの用途が有望であると推察される。一方、タカセンの付着力が大きなことは、タカセン成形体で優れた特性を有することを示唆している。事実、冷間塑性加工特性試験ではタカセンは他の粉末ポリエチレンよりも優れていることが報告されている。¹⁶⁾

4-2 軟化点(仮称)試験

粉末を加圧焼結する際には体積の膨張収縮現象を伴うが、この膨張より収縮(あるいは収縮より膨張)へ移行する温度を仮に軟化点と称すると、この温度はポリマーの融点に対応するような特性温度と考えられる。¹⁷⁾

4-2-1 試料と測定方法

粉末ポリエチレン試料は4-1に記したものと同一である。測定は島津製作所製の高化式フローテスタを用いて行なった。詳細は測定者等によりすでに報告されている。¹⁷⁾本測定においては断面積 1 cm^2 の円筒形ダイスに厚さが約 0.5 cm になるように粉末試料約 $0.3\sim 0.4\text{ g}$ を入れ、 150 kg/cm^2 で加熱したまま約 $6\text{ }^\circ\text{C/min}$ (以下)の加熱速度で昇温し、試料温度の上昇に伴う試料層の厚さの変化をダイヤルゲージで測定した。昇温開始後試料は収縮(膨張)するがある温度に達すると膨張(収縮)しはじめる。この境界温度を仮に軟化温度と定義した。

4-2-2 結果と所見

試料層の厚さの変化の一例をタカセナーPCW-6について図10に示す。全ての試料につき同様の傾向の変化が観察された。ポリスチレンなどの他の試料についての測定者等の経験では、初めは試料粒子の膨張によると考えられる試料層の膨張があり、次いで温度が上昇し軟化が開始したと思われる温度より高くなると収縮がみられるが、粉末ポリエチレンでは全く逆の現象が出現した。

各粉末ポリエチレンの軟化温度を表5にまとめて示した。

測定者等によるポリスチレン粉末に関する報告¹⁷⁾では収縮速度定数、収縮率等は粒子径、粒子形状などに依存し、同じ球状粒子では粒子径の小さいもののほうが、また同じ粒子径の場合は形の不規則なものほうが収縮速度は小さく、小さい粒子のほうが大きな粒子より収縮率が大きい。後者については加圧成形圧力が高くなると、粒子の大きさによる影響は少なくなる。これは粉体粒子の充填密度、粒子間のブリッジングや金型壁面との相互作用などによるものと推定される。

4-3 焼結成形体の空孔分布

加圧焼結した粉末ポリエチレンについてポロシメーターによる空孔分布を測定し市販品と比較検討した。

4-3-1 試料と測定方法

粉末ポリエチレン試料は前記と同一であり、これを4-2で記した軟化温度の上下それぞれ $10\text{ }^\circ\text{C}$ の温度で10分間予熱した後、 150 kg/cm^2 の圧力で10分間加圧成形した。成形終了後、試料を金型ダイスより取り出して室温で放冷した。フローセンUF-20については、この方法で成形不可能であったので60分間加圧成形した。

成形体の空孔径分布はCarlo Erba社製の水銀ポロシメーターを用い、水銀圧入法により各径の累積開空孔量を測定して求めた。

4-3-2 結果と所見

各試料について表5に示した温度より $10\text{ }^\circ\text{C}$ 高い温度で成形したものを $\phi 1$ 、 $10\text{ }^\circ\text{C}$ 低い温度で成形したものを $\phi 2$ として、空孔半径とその空孔半径以下の半径の空孔の開空孔容積の累

積量を図11~19に示した。従ってこれらの曲線が垂直に近く立上っている部分ではその半径の空孔が多量に存在することを示している。また μ_1 と μ_2 の曲線の差は成形温度の影響を示す。

図11~13に示した従来の市販粉末ポリエチレンでは粒子が比較的粗く数 μ の径の空孔が多く存在するのに対しタカセンでは、図14~19に示したように半径0.1 μ 以上の空孔はほとんど存在しないことが特徴的である。累積空孔容積は市販品に比較してタカセン-P, -P, CWのいずれも小さい。表4に示した見掛け密度の値と逆の結果となるが、これは加圧加熱による圧縮度の相違によるものであろう。

図18のタカセン-P, CW-8では成形温度の影響がほとんど見られない。この原因は不明であるが特異な現象として注目できる。一方、図19のタカセン-P, CW-17では温度の影響が著るしい。

尙比較のためにタカセン-Pの粉末および完全溶融体試料の累積空孔分布曲線を図20に示す。

以上の結果よりタカセンは非常に微細な空孔を有する成型体の製造には有力な材料であると考えられるが、そのためには、成形圧力、成形温度、成形時間の影響等について詳細な検討が必要である。

表-4 粉末ポリエチレンの内部摩擦係数と剪断付着力

	Hizex 1200P	Sholex 5030	Takathen PCW-17
見掛密度 ρ_a (g/cm ³)	0.487	0.486	0.236
内部摩擦係数 μ	0.450	0.616	0.505
剪断付着力 H (g/cm ²)	17.8	22.3	57.8

表-5 粉末ポリエチレンの軟化温度

粉 末 ポ リ エ チ レ ン		軟化温度 (℃)
タカセン	P-2	73
	P-9	67
	P-14	71
	PCW-6	95
	PGW-8	84
	PCW-17	91
ハイゼックス	1200P	85
ショーレックス	5030	90
フローセン	UF-20	49

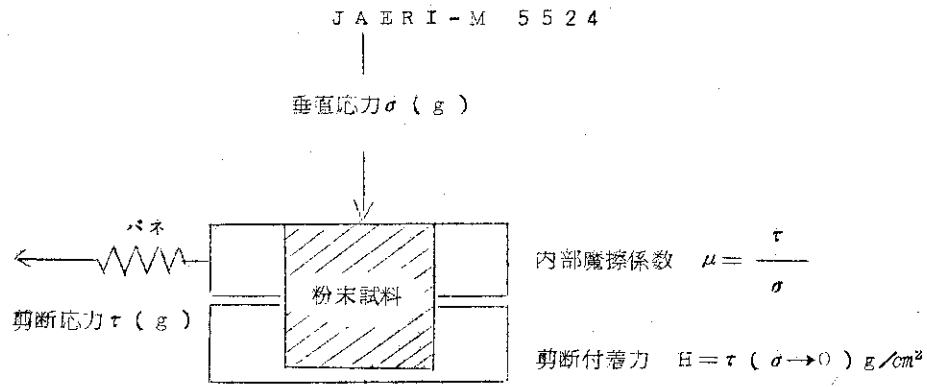


図-8 剪断試験原理図

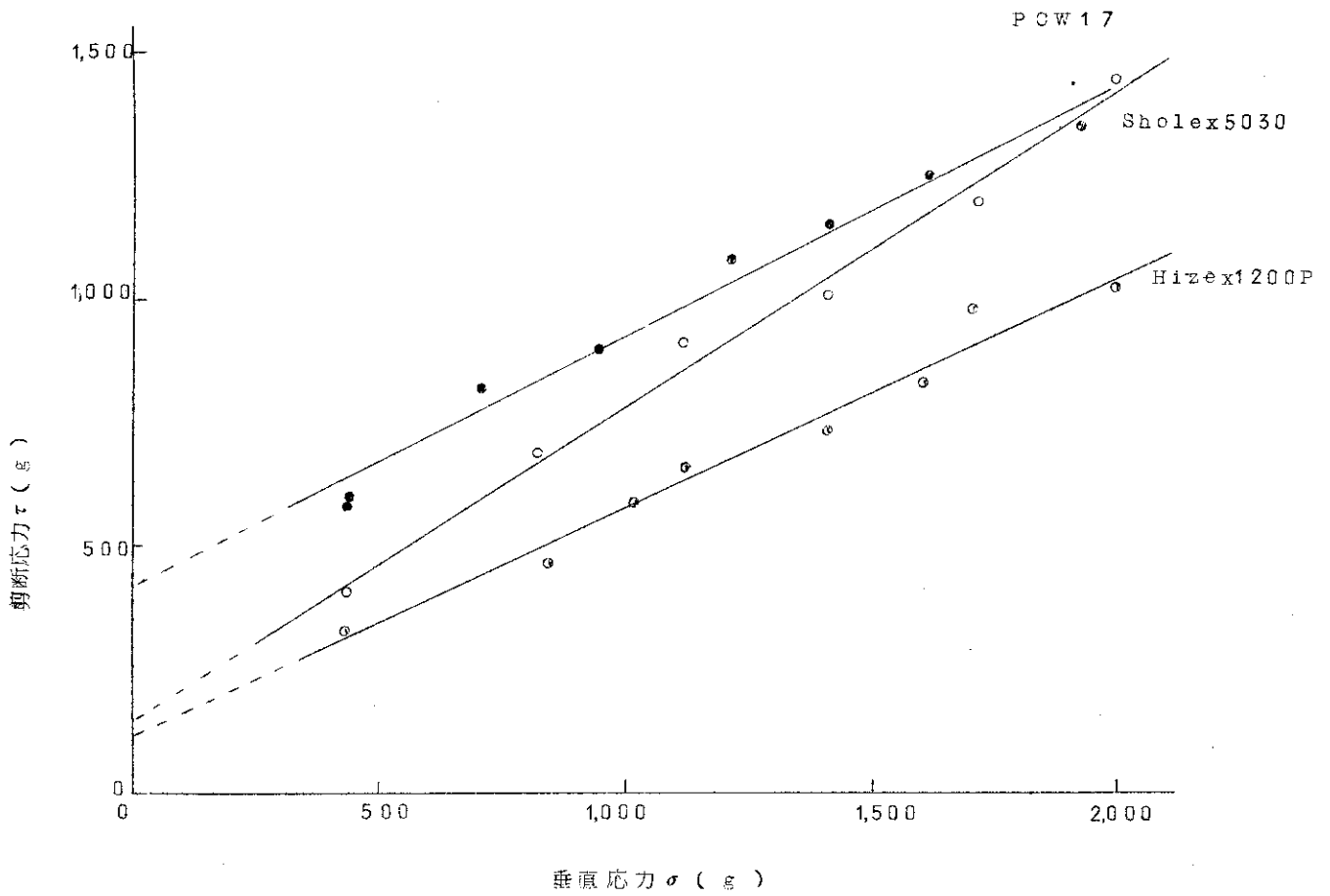


図-9 垂直応力と剪断応力の関係

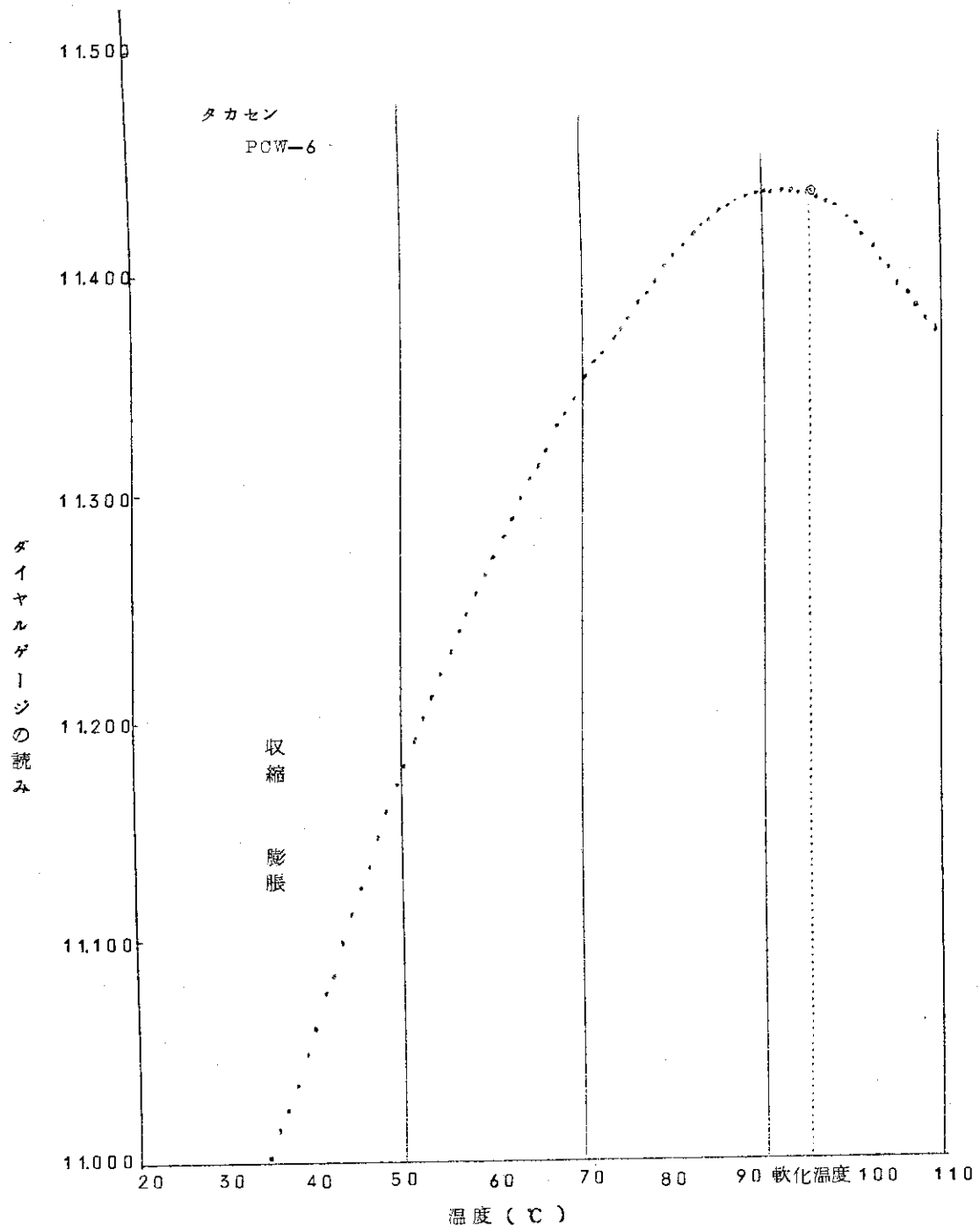


図-10 タカセン-PCW-6の軟化温度

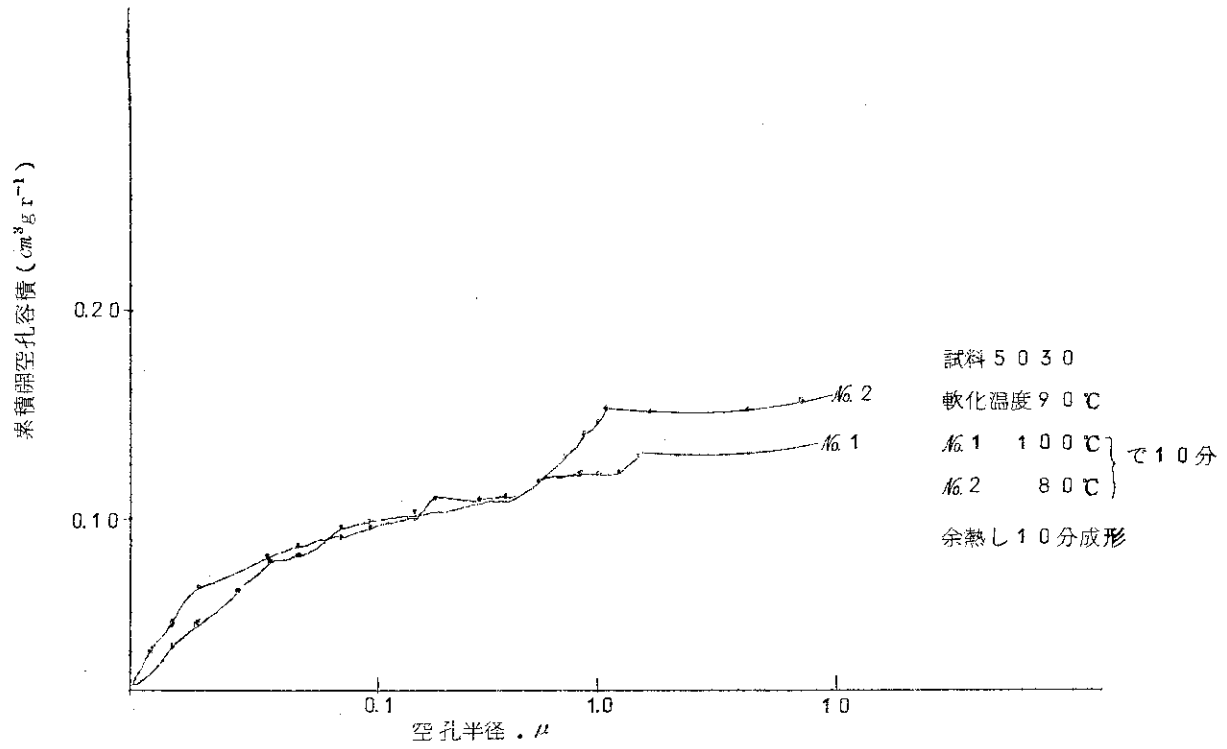


図-11 ショーレックス5030加圧焼結体の空孔分布

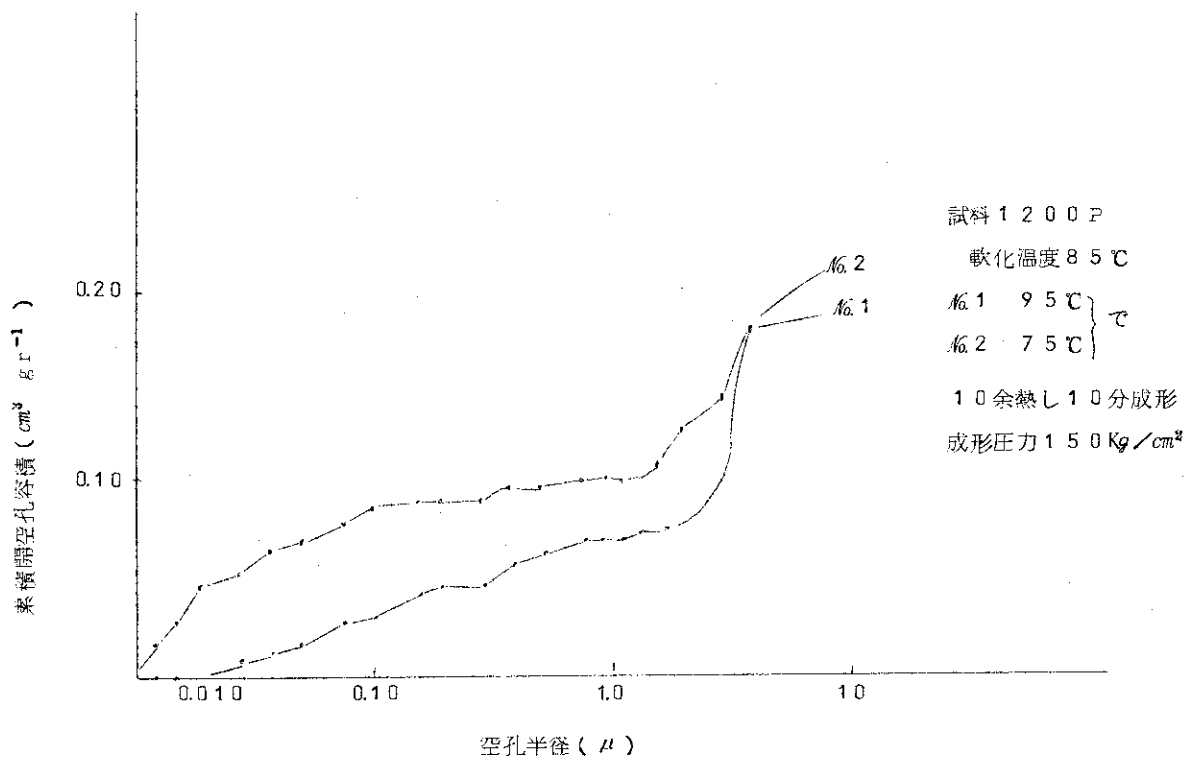


図-12 ハイゼックス1200P加圧焼結体の空孔分布曲線

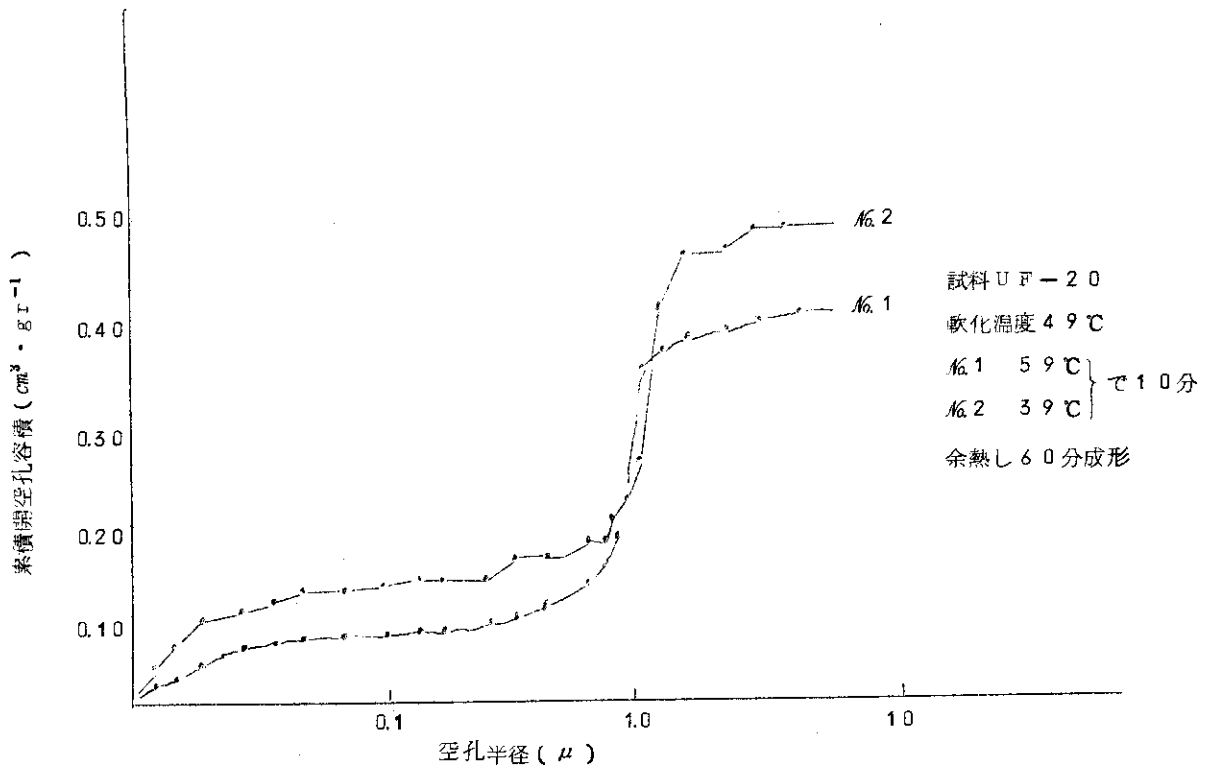


図-13 フローセンUF-20加圧焼結体の空孔分布曲線

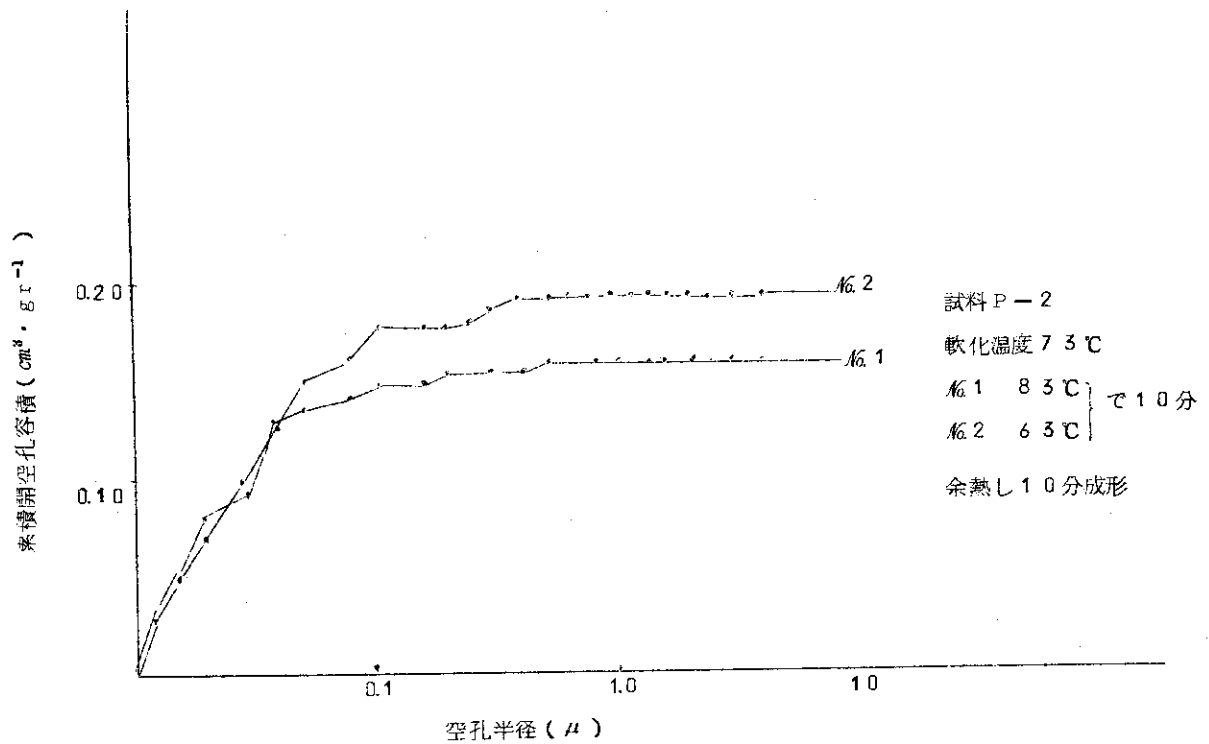


図-14 タカセンP-2の加圧焼結体の空孔分布

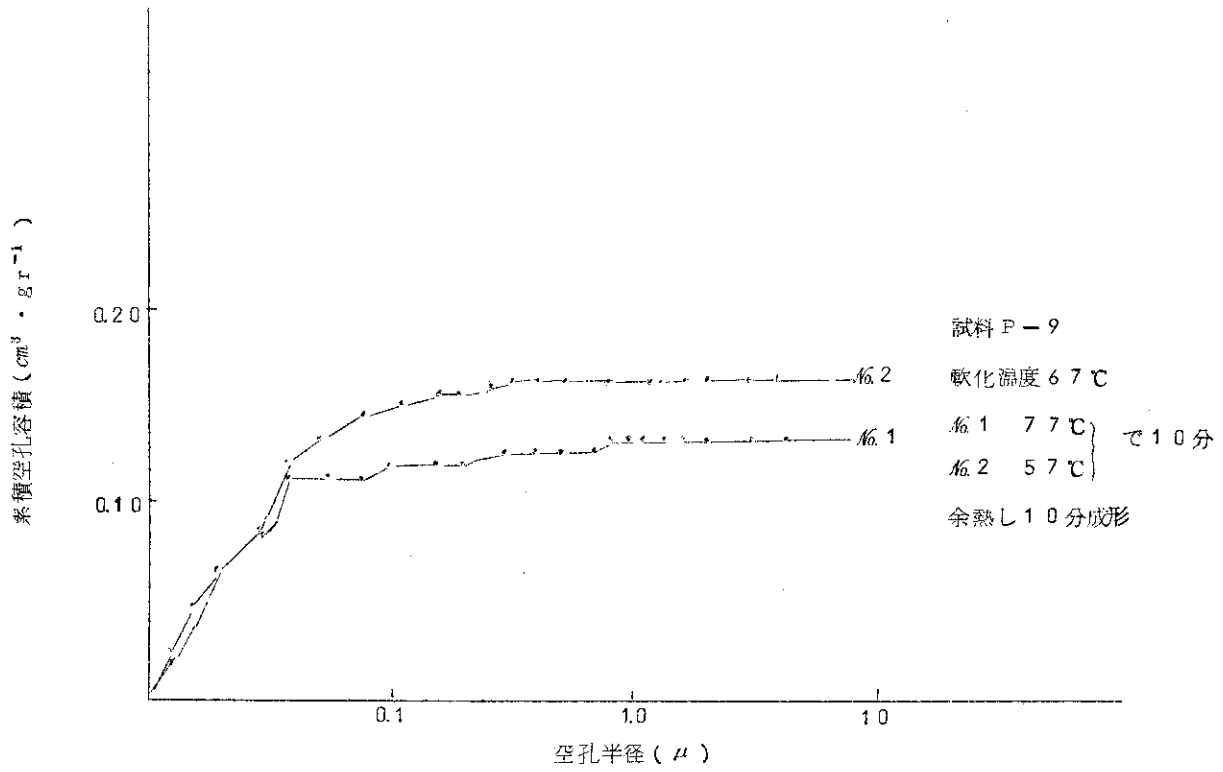


図-15 タカセン P-9 加圧焼結体の空孔分布

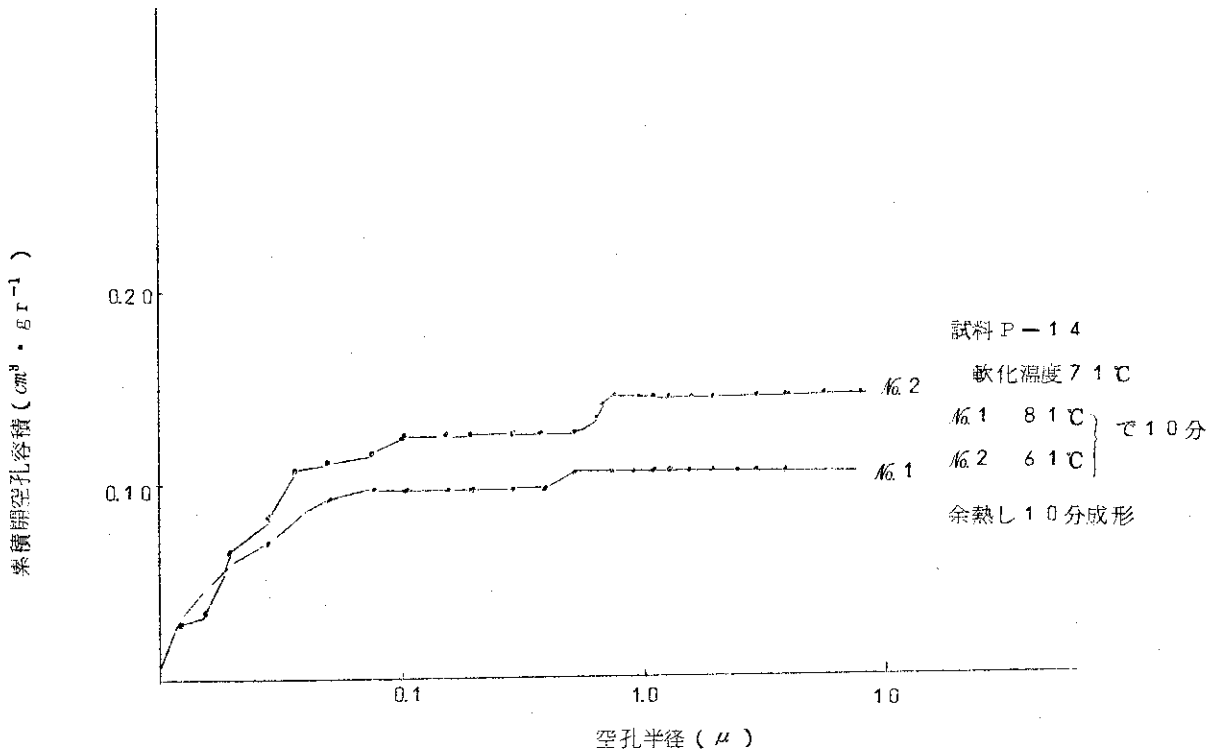


図-16 タカセン P-14 加圧焼結体の空孔分布曲線

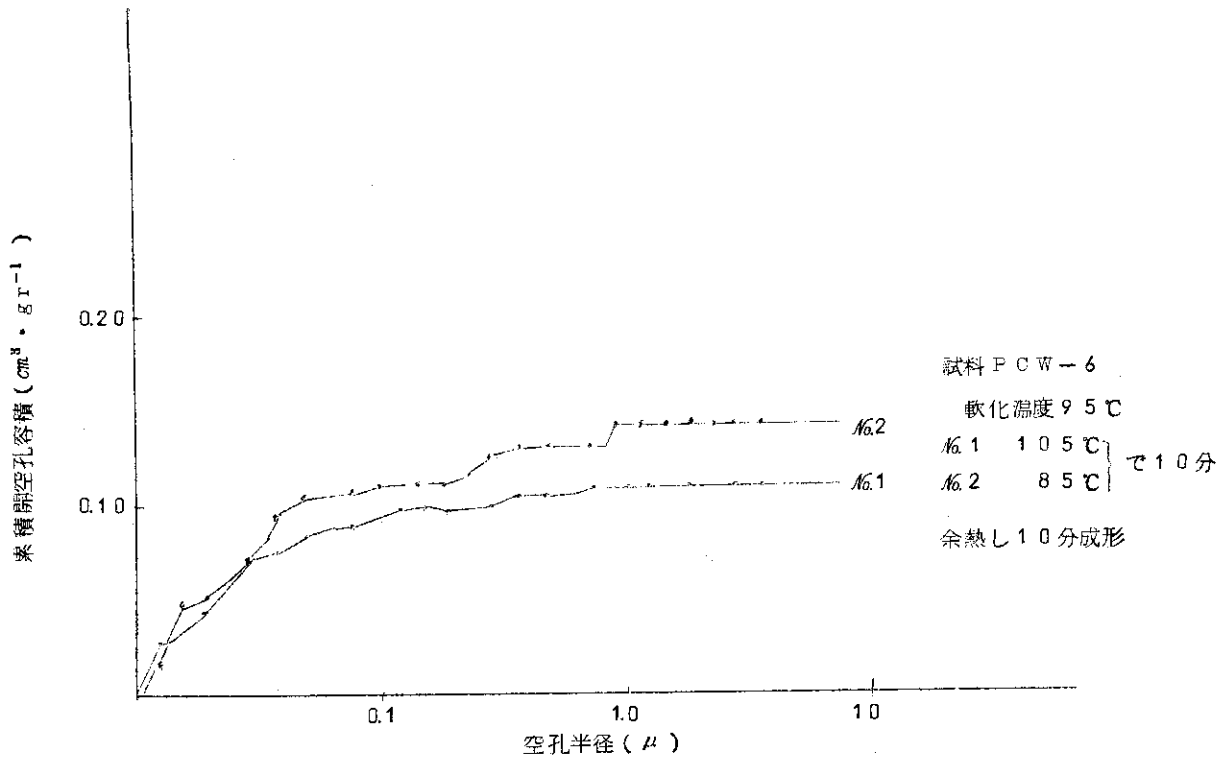


図 - 17 タカセン PCW-6 加圧焼結体の空孔分布曲線

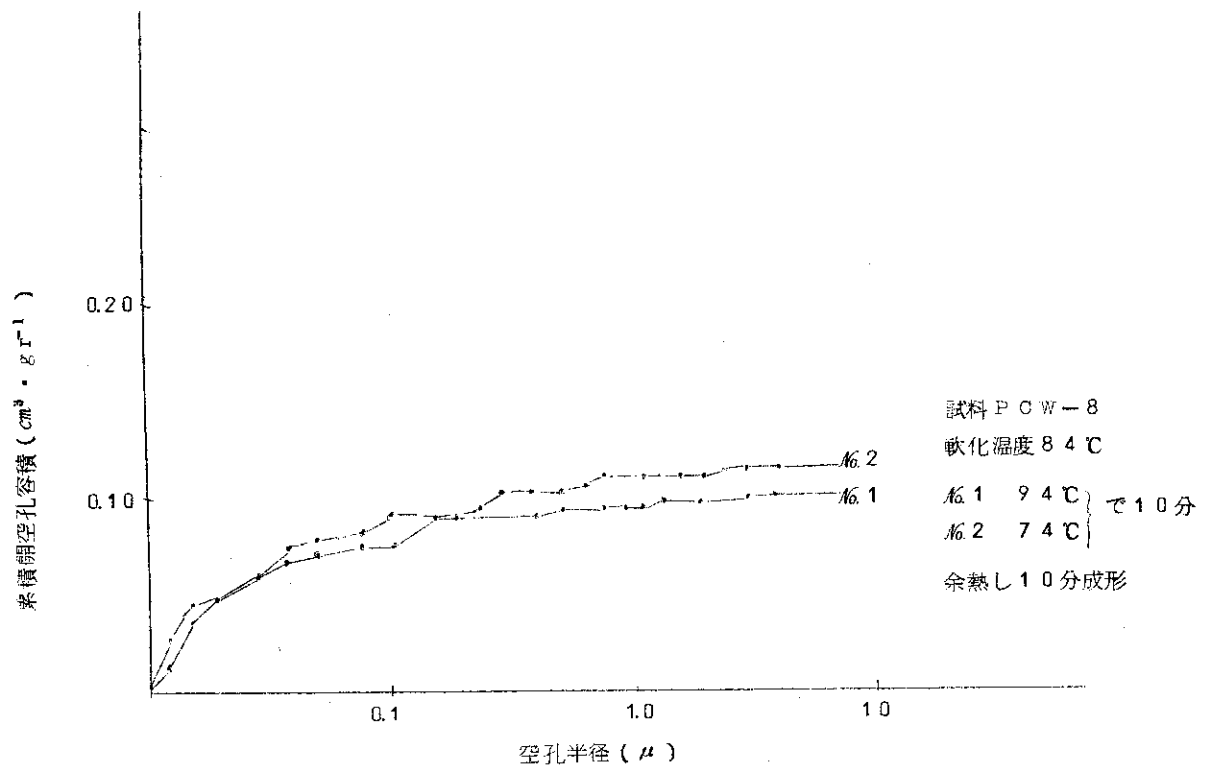


図 - 18 タカセン PCW-8 加圧焼結体の空孔分布曲線

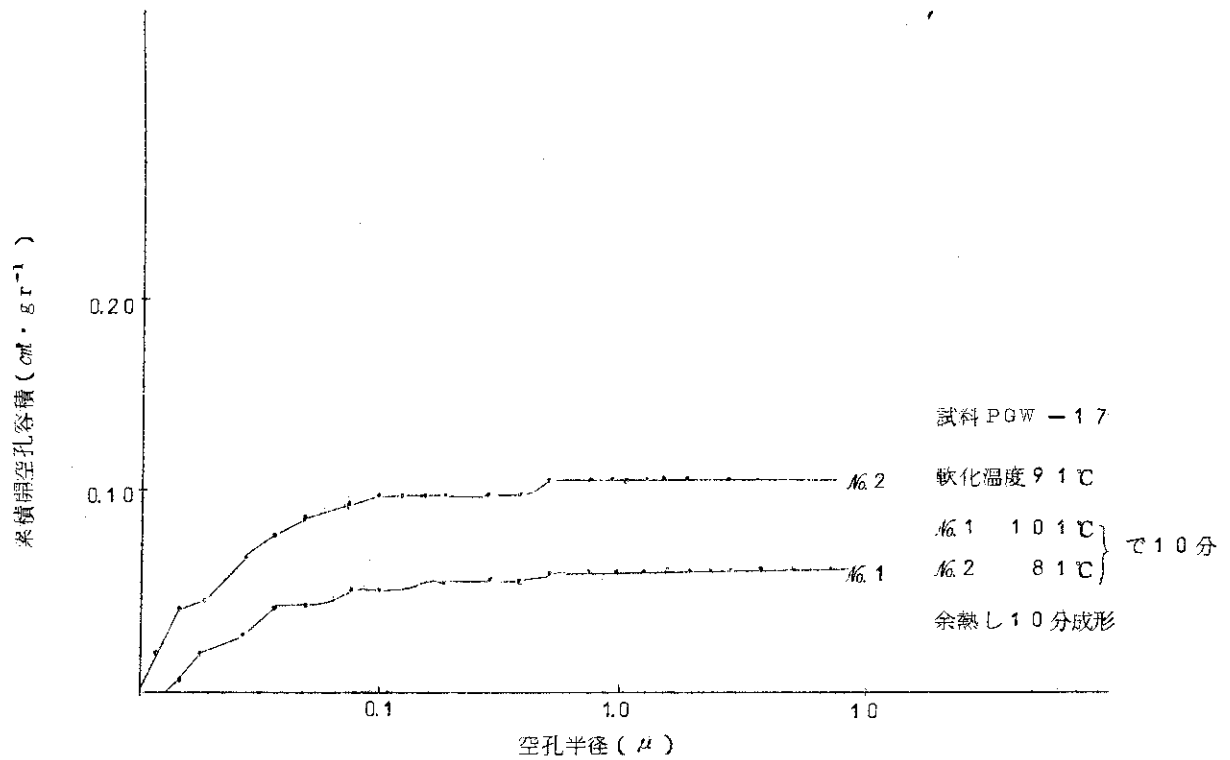


図-19 タカセンPCW-17加压焼結体の空孔分布曲線

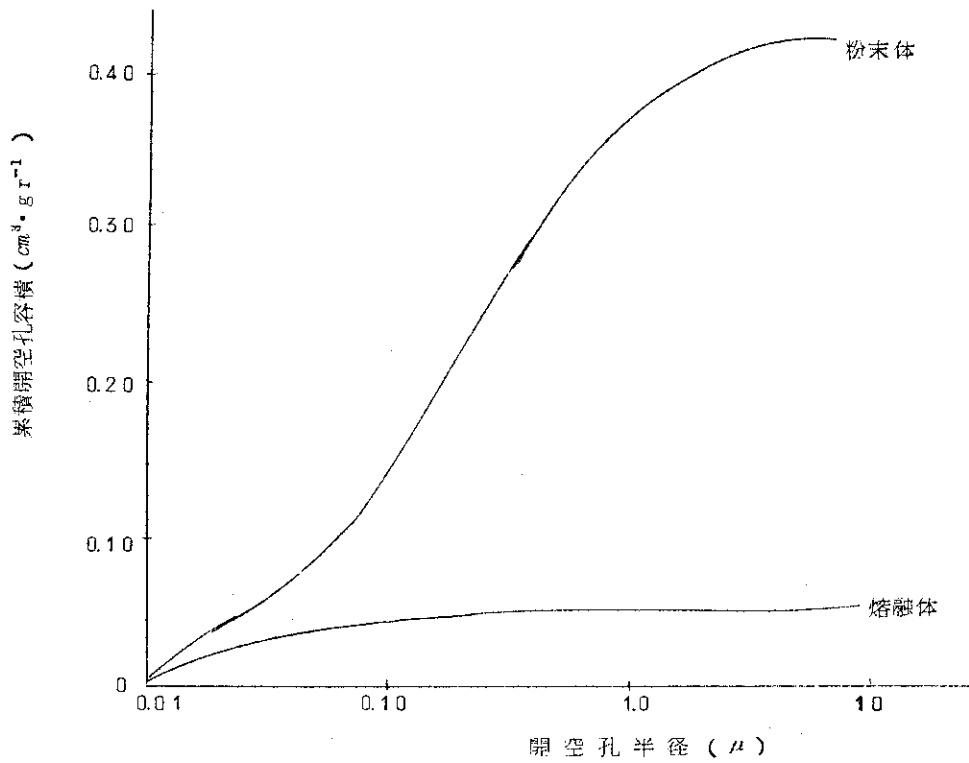


図-20 タカセン粉末体および熔融体の空孔分布曲線

5. 放射線重合ポリエチレンの帯電特性

物質を相互に摩擦させると帯電することは古くからよく知られていることである。特に粉体では比表面積が大きく粒径が細かいために静電帯電し易く、静電塗装や印刷顔料として利用が計られている例もある。一方、この静電帯電性は粉塵爆発や放電による人体への電撃、可燃性ガスへの引火爆発などの災害に結びつく場合もあり、更に塵芥の吸着や放電による品質の低下をもたらす可能性もある。従って粉体（特にプラスチック粉体のように導電性の悪い物質）を取扱う場合にはこの帯電性は重要な問題である。

本章は微粉末状タカセンの静電帯電特性について検討を加えたものであり、タカセンの製品試験契約—44高経99号—に基づき東京理科大学理学部物理学教室橘高重義教授への委託試験報告書をもとにまとめたものである。

5-1 帯電と帯電列

2種類の物質を相互に摩擦し帯電させると、片方の物質が他方に対して正（+）に帯電する。このような実験を多くの物質相互の間で行ない、他の物質との摩擦でつねに正に帯電する物質から、つねに負に帯電する物質までをならべると、列中の物質相互間の帯電では、上位にならぶものが正、下位にならぶものが負に帯電するような列が得られる。これを帯電列と称し、Wilckeにより1757年にはじめて報告された。その後いろいろな研究者により帯電列が報告されている。それを表6に示す。粉体に対する帯電列の測定はあまり行なわれていないが、同一の物質でも粉末状になると大きな塊の場合とは異なった性質を示す。これは体積当りの表面積の増加による活性化、水分などの吸着量変化、表面の酸化、よごれの変化などによる影響が考えられる。

従って試料の帯電状態はその物質の表面状態、加工度、熱処理、結晶化などの履歴、物理状態により著るしく変化する。また、温度や湿度などの周囲条件によっても帯電状態は変化する。測定器類も完全な除電と極めて良好な絶縁性が要求される。

静電気の測定では試料を帯電させる方法も重要であり、接触・分離、摩擦、ころがし、衝突、強い圧着と剝離などの帯電法がとられている。これらのうちでも接触・分離、摩擦が主として用いられている。前者の場合は接触時間と分離速度が問題となるが、この方法では試料の接触面または点という限定された範囲について制御し易い条件で実験でき、測定結果に影響を与える複雑な因子を除去できる。これに対して後者の摩擦による場合は複雑さは増すが、試料の広い範囲にわたっての平均的な情報を与える。帯電量も接触、分離の場合より増加する。

静電気の帯電理論、静電気測定法の実験等については専門書に詳述してあるので参考にされたい。^{18~20)}

5-2 試料および測定項目

開発試験装置—Pおよび開発試験装置—PCWにより製造された放射線重合ポリエチレン

(タカセン)のうち、タカセン-P-13, およびタカセン-PCW-34, 38の3種類を測定試料として使用した。また、比較試料として、従来法ポリエチレンのうち、三井石油化学製ハイゼックス1200P, 日本オレフィン化学製ショーレックス5030, 製鉄化学製フローセン4801の3種類を選んだ。これらの試料につき次の項目で測定を行なった。

- (1)測定Ⅰ. 固型状態での接触・分離法による測定。これは粉体としての特性を考えない、その物質特有の基礎的帯電性の測定を意味する。
- (2)測定Ⅱ. 粉末状態での流送法による測定。これは粉体としての帯電性のうち、強い衝突、摩擦による帯電性の測定を意味する。
- (3)測定Ⅲ. 粉末状態での攪拌法による測定。これは粉体としての帯電性のうち、弱い摩擦による帯電性の測定を意味する。

測定Ⅰは粉末試料を8mmφ×2mmの円板状にホットプレス成形したものを使用した。円板表面(試料片面)は平面状のものと、半径15mmの球面状のものを各3個ずつ製作した。測定Ⅱ, Ⅲは粉末状態のまま使用した。

5-3 装置と測定方法

測定Ⅰの接触・分離法については図21に示した装置により接触圧120g, 接触時間1.0秒の条件で平面および凸面試料を摩擦をほとんど伴わない軽い接触により帯電させ急速に分離して測定する。

測定Ⅱの流送法については図22に示した装置により黄銅容器(ファラデーゲージ)内へ気流により粉体を強く噴出させ、粉体の容器壁への強い衝突、摩擦および粉体相互間の摩擦による帯電を測定する。この場合の帯電機構は非常に複雑であるが、条件を選ぶことによりかなり良い再現性を得ることができる。本測定では容器、ノズルの組合せを1単位のセルとし、セルを多数個組合せたものを使用した。

測定Ⅲの攪拌法は図23に示した装置により、接地した黄銅製容器(ファラデーゲージ)内の試料を同じく接地した同一材質の攪拌棒で攪拌するもので、試料と容器壁および攪拌棒の摩擦、試料間の混合摩擦による帯電測定を行なう。攪拌棒の攪拌速度は比較的遅くとしてあり

(1回/1秒), 弱い摩擦による帯電測定を目的とした。

5-4 測定結果

5-4-1. 固型状態および粉末状態の帯電列の決定

種々の物質について摩擦帯電させるとその帯電の様子から帯電列が作製されることはすでに述べた。本測定においても固型状態および粉末状態での帯電列を表7に示した。この帯電列は測定装置の材料である黄銅および試料のなかでその粉末状態が均一であったハイゼックス1200Pを基準にしたものである。

固型試料の帯電列は各試料について、他の残りのすべての試料との間で接触帯電を行なわせ、さらに試料を交換し合計42回の測定結果から得られたものである。粉末試料については帯電の大きさにより配列したものである。

5-4-2. 流送法による帯電性

セルの個数と帯電量との関係を図24に示した。また、セルが3個の場合の各試料の帯電量を図25に示した。これらの測定はそれぞれ別に独立して行なったものであり、そのために帯電量に若干の相異が認められるが、しかしその帯電傾向は一致している。

5-4-3. 攪拌法による帯電性

攪拌時間と帯電量との関係を図26に、また攪拌時間を10分と一定にした場合の帯電量を図27に示した。攪拌時間10分でその帯電量はほぼ飽和に近くなる。

5-5 結論ならびに総合評価

すでに述べた如く、プラスチックの帯電性はその物理的、化学的状態、履歴などにより、あるいは測定法、測定条件など種々の因子が複雑に影響をおよぼし、特に粉末の場合は粒径や粒子形状の効果もあり尙一層それが著るしくなる。従って前記測定結果から結論は得難いが一応次の如く考えられる。

- (1) 固型状態での帯電列はその物質としての基本的帯電特性を表わすと考えられるから、図7に見るごとく、粉体の帯電列が固型状態と大きく相異なることは、粒径、粒径分布、粒子形状などの粉体の特性の相異に起因すると考えられる。またタカセン-PCW試料では、第3ブタノールや水の媒体の乾燥状態も併せて考えなければならぬであろう。
- (2) 固型状態ではすべての試料が黄銅に対して負帯電を示すが、粉末状態ではタカセン-PCW-38が強い正帯電を示している。
- (3) 法定法Ⅲ-攪拌法による弱い摩擦ではタカセン-PCW-38およびタカセン-P-13が強い帯電を示す。測定法Ⅱ-流送法による強い摩擦ではタカセン-PCW-34が強い帯電を示すようになる。この場合、タカセン-P-13の帯電が極度に減少している事は、P-13の粒状が他の粉末試料に比べて大きいため流送し難い事に起因するものと考えられる。
- (4) 本測定に用いた試料は、その固体としての物性ならびに粒状が異なっており、それぞれの測定法による帯電性の変化は何に基づいているものかは断定し難い。最低限、各粉末試料での粒径、粒径分布はそろえる必要はあろう。
- (5) 表7、図25、27から一応以下の結論が導かれる。即ち、放射線重合ポリエチレン（タカセン）については在来法市販ポリエチレンと比較して固体としての帯電性は大きな相異は認められぬが、粉体としての性質には大きな差異が認められる。この差異はその粉末の粒径と粒子形状の相異が大きな役割を果していると考えられる。

表-7 黄銅を基準にした帯電列

⊕ 大 ↑ 0 ↓ ⊖ 大	固形状態	粉末状態 (流送法)	粉末状態 (攪拌法)
	黄銅	PCW 38 黄銅	PCW 38 黄銅
	P 13 PCW 34 PCW 38 ショウレックス5030-80P ハイゼックス1200P	P 13 ハイゼックス1200P	PCW 34 ハイゼックス1200P
	フローセンG-801	ショウレックス5030-80P PCW 34 フローセンG-801	フローセンG-801, ショウレックス5030-80P P 13

注：この帯電列は測定装置の材料である黄銅，及び，試料の中で粒状が均一であったハイゼックス1200Pを基準にとり，作成したものである。

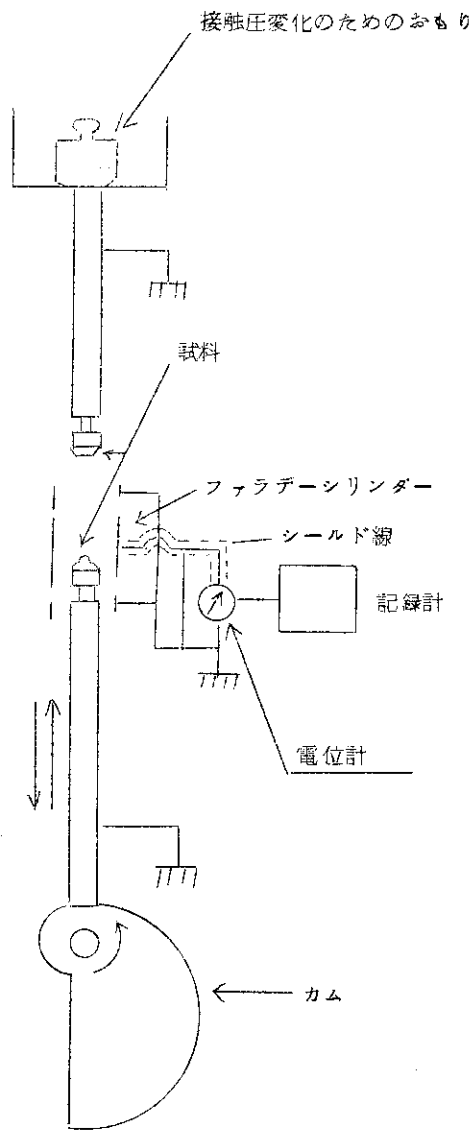


図 - 21 接触帯電測定装置

本測定に於ける接触圧 120 g

接触時間 1.0 sec

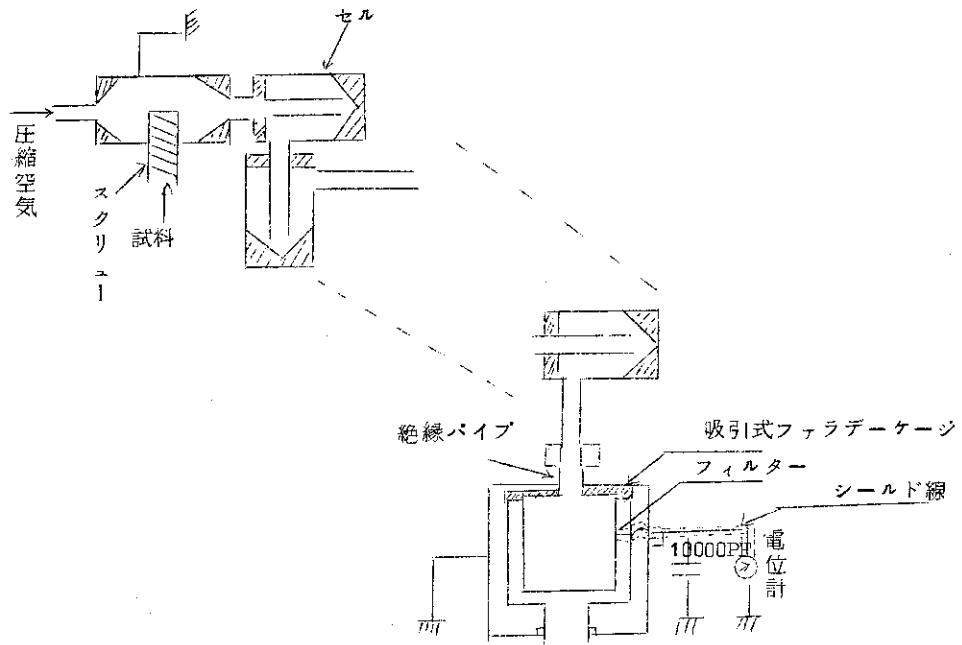


図-22 流送法による粉体の帯電測定装置

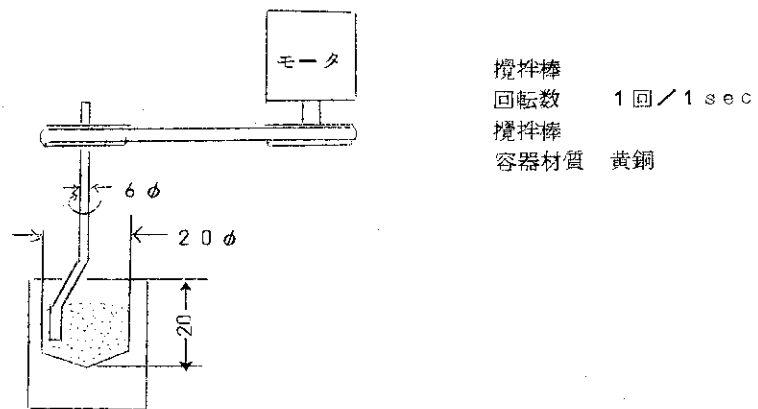


図-23 攪拌式帯電装置

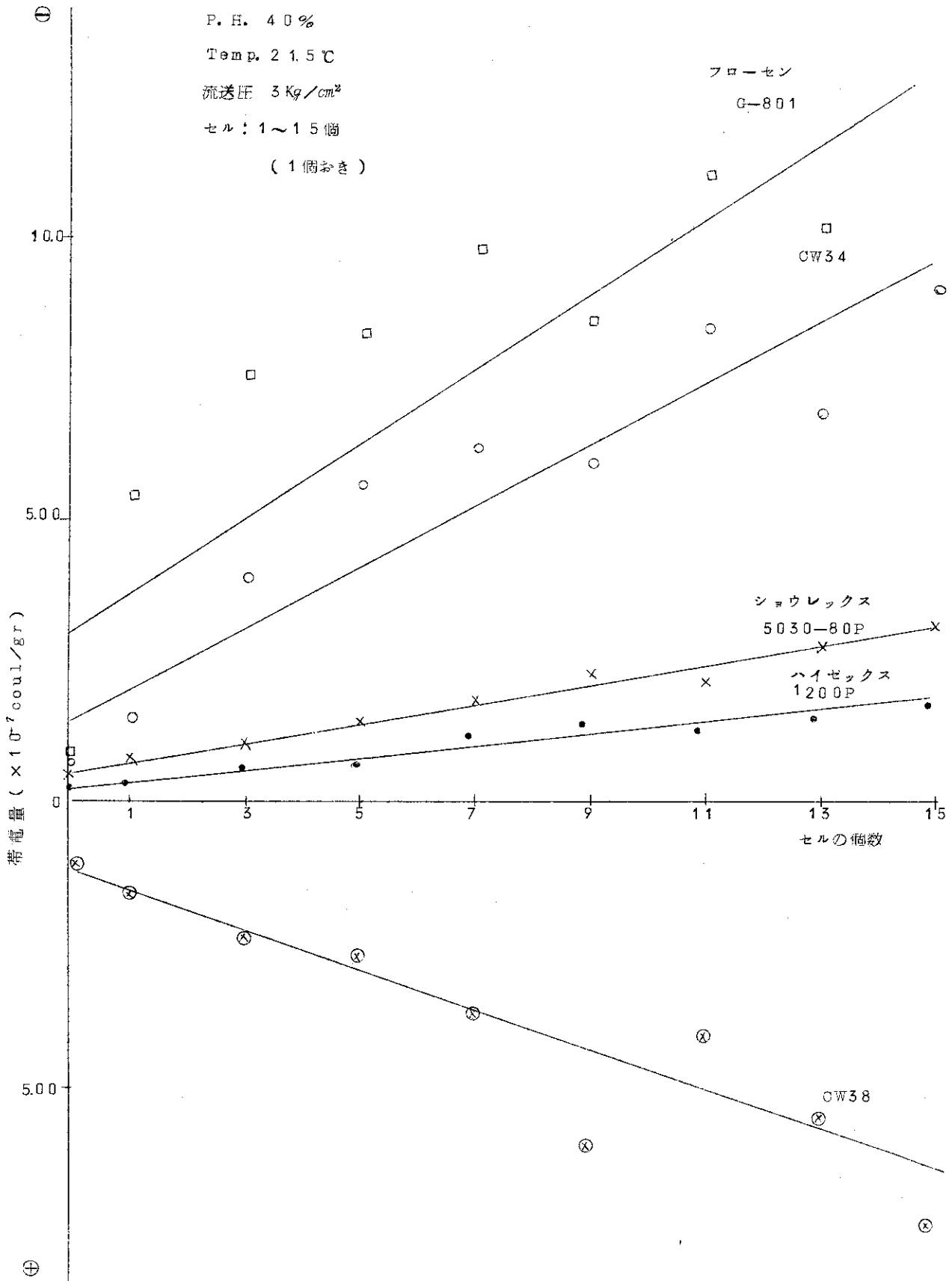


図-24 セルの個数と帯電量との関係 (流送法)

R. H. 45%
 Temp. 20.0°C
 流速圧 3 kg/cm²
 セル : 3 個

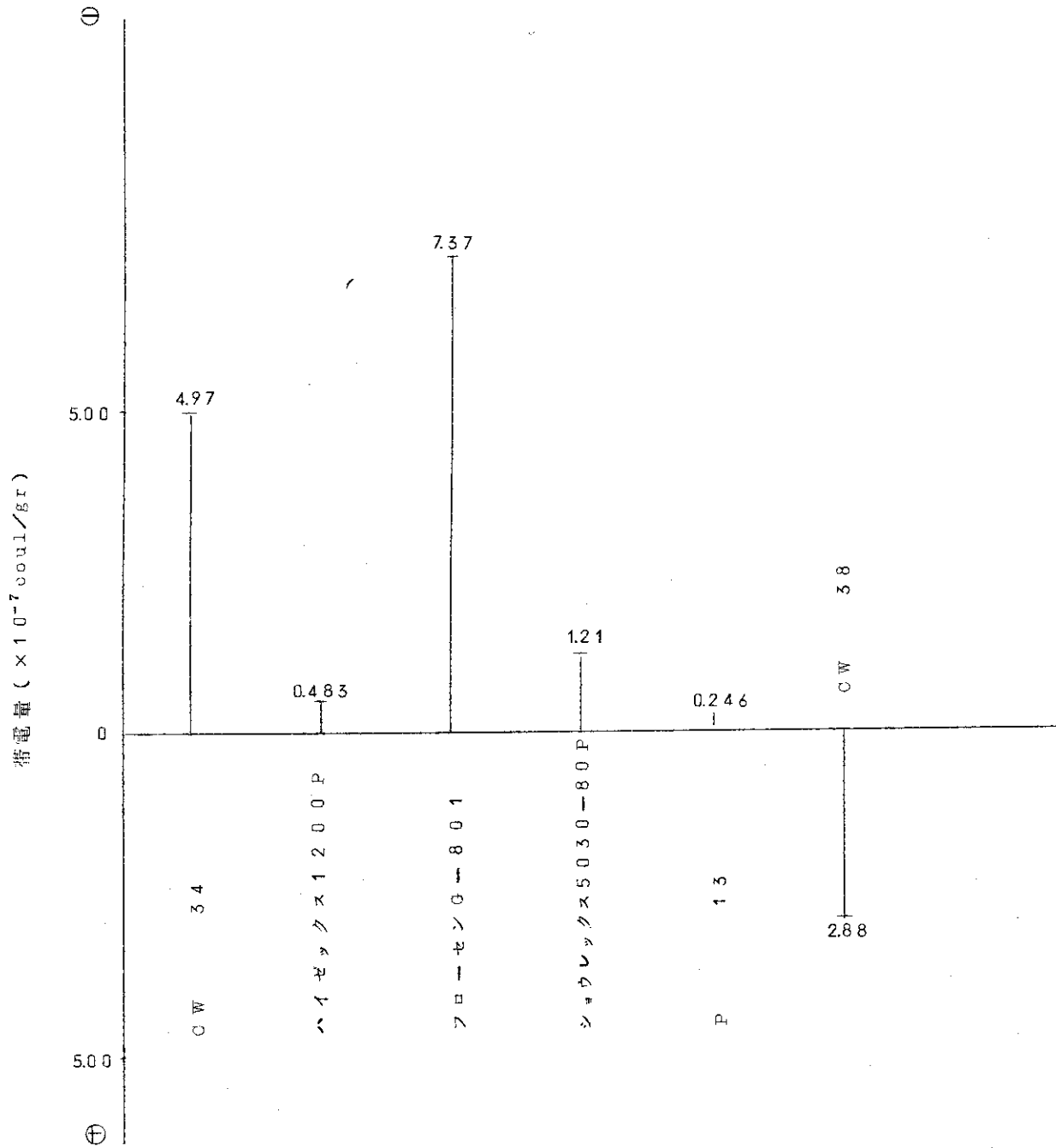


図 - 2 5 セル 3 個を用いた時の帯電量

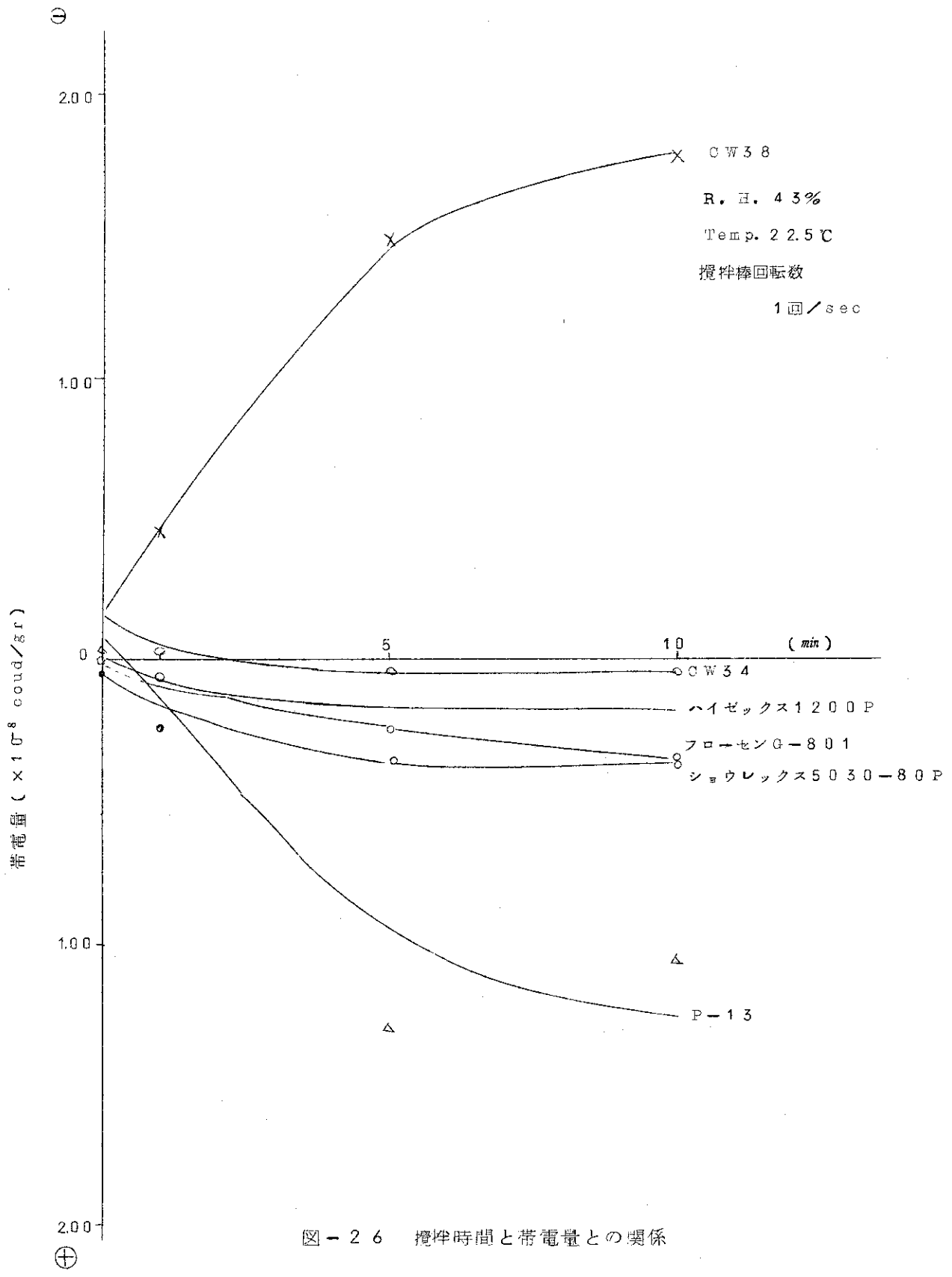


図 - 2 6 攪拌時間と帯電量との関係

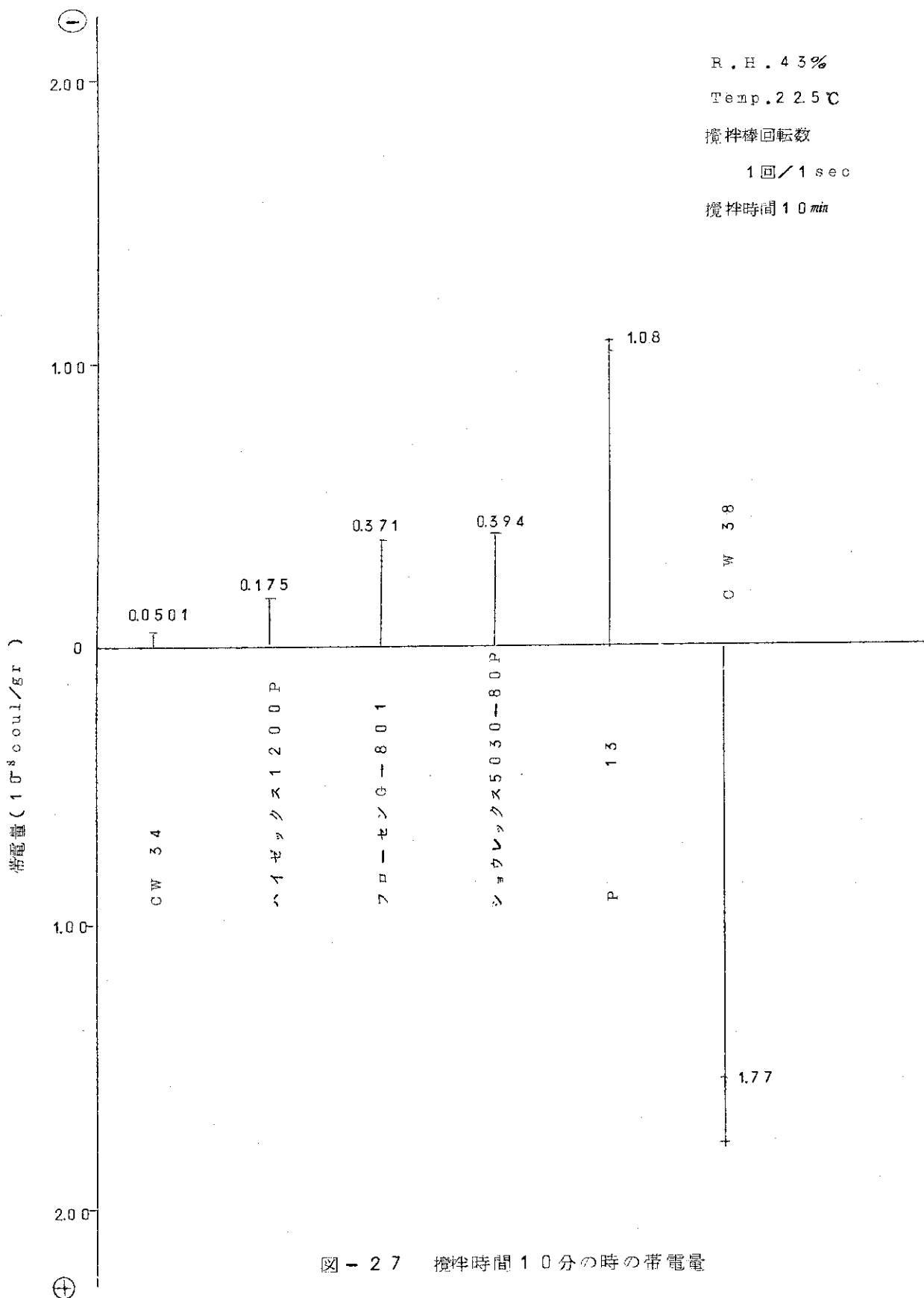


図 - 27 攪拌時間 10 分の時の帯電量

6. 参考文献

- 1). 中島隼人, 武久正昭, 町末男; JAERI-M 5098 (1973)
- 2). 須郷高信, 武久正昭; 材料, 21, 524 (1972)
- 3). 岡田実, 武久正昭 他; JAERI-memo 4049, 4050 (1970)
J. Appl. Polymer Sci, 13, 2657 (1969)
- 4). K.Konishi, K.Yamaguchi, M.Takehisa; J. Appl. Polymer Sci, 15, 257(1971)
- 5). 和田武, 須郷高信, 武久正昭; 工化誌, 74, 484 (1971)
- 6). 細井正広, 河合徹, 栗山将; 繊維学会誌, 26, 66 (1970)
- 7). 栗山将, 細井正広; JAERI-memo, 4324 (1971)
- 8). 武久正昭, 山口康市ら; 第9回日本RI会議報文集 289 (B/(6)-5) (1969年, 東京)
- 9). 須郷高信, 武久正昭, 町末男; JAERI-M, 5451 (1973)
- 10). 須郷高信, 町末男, 武久正昭; JAERI-M 5228 (1973)
- 11). 武久正昭; 特許公報, 昭46-21685 (1971)
- 12). 町末男, 山口康市, 須郷高信; 工業材料, 21, (9)45 (1973)
- 13). 岡田実, 武久正昭, 団野皓文; JAERI-M, 4631, (1971)
- 14). 三輪茂雄; 粉体と工業臨時増刊, 粉体と工業社刊 (1971)
- 15). H.Kuno, M.Senna; Rheol. Acta, 6, 284 (1967)
- 16). 前田禎三, 松田信一; 第22回塑性加工連合講演会予稿集 (1971年, 東京)
- 17). 久野洋, 山口喬, 矢代隆将; 材料, 16, 65 (1967)
- 18). 橘高重義; プラスチックの帯電防止, 日刊工業新聞社刊 (1965年)
- 19). 高分子学会編; 静電気ハンドブック, 地人書館刊 (1967年)
- 20). 橘高重義, 村田雄司; 高分子, 17, 1199 (1968)

7. 謝辞

本報告書のうち, タカセンの粉末形状に関する部分は中島隼人氏の観察と報告によるところが大である。また剪断試験と帯電性試験はそれぞれ慶応大学久野研究室および東京理科大学橘高研究室において行なわれたものである。ここに付記して感謝の意を表す。

6. 参考文献

- 1). 中島隼人, 武久正昭, 町末男; JAERI-M 5098 (1973)
- 2). 須郷高信, 武久正昭; 材料, 21, 524 (1972)
- 3). 岡田 実, 武久正昭 他; JAERI-memo 4049, 4050 (1970)
J. Appl. Polymer Sci, 13, 2657 (1969)
- 4). K. Konishi, K. Yamaguchi, M. Takehisa; J. Appl. Polymer Sci, 15, 257 (1971)
- 5). 和田 武, 須郷高信, 武久正昭; 工化誌, 74, 484 (1971)
- 6). 細井正広, 河合 徹, 栗山 将; 繊維学会誌, 26, 66 (1970)
- 7). 栗山 将, 細井正広; JAERI-memo, 4324 (1971)
- 8). 武久正昭, 山口康市ら; 第9回日本RI会議報文集 289 (B/(6)-5) (1969年, 東京)
- 9). 須郷高信, 武久正昭, 町末男; JAERI-M, 5451 (1973)
- 10). 須郷高信, 町末男, 武久正昭; JAERI-M 5228 (1973)
- 11). 武久正昭; 特許公報, 昭46-21685 (1971)
- 12). 町末男, 山口康市, 須郷高信; 工業材料, 21, (9)45 (1973)
- 13). 岡田 実, 武久正昭, 団野皓文; JAERI-M, 4631, (1971)
- 14). 三輪茂雄; 粉体と工業臨時増刊, 粉体と工業社刊 (1971)
- 15). H. Kuno, M. Senna; Rheol. Acta, 6, 284 (1967)
- 16). 前田禎三, 松田信一; 第22回塑性加工連合講演会予稿集 (1971年, 東京)
- 17). 久野 洋, 山口 喬, 矢代隆将; 材料, 16, 65 (1967)
- 18). 橘高重義; プラスチックの帯電防止, 日刊工業新聞社刊 (1965年)
- 19). 高分子学会編; 静電気ハンドブック, 地人書館刊 (1967年)
- 20). 橘高重義, 村田雄司; 高分子, 17, 1199 (1968)

7. 謝 辞

本報告書のうち、タカセンの粉末形状に関する部分は中島隼人氏の観察と報告によるところが大である。また剪断試験と帯電性試験はそれぞれ慶応大学久野研究室および東京理科大学橘高研究室において行なわれたものである。ここに付記して感謝の意を表す。