

## 高圧法ポリエチレンの大型分別

高 木 利 治  
橋 本 勉  
村 上 健 吾

### Fractionation of High Pressure Polyethylene by Large Scale Apparatus

Toshiharu Takagi  
Tsutomu Hashimoto  
Kengo Murakami

A large scale column apparatus (6.8 cm $\phi$ ×175 cmh) was designed to fractionate a large amount of polymer sample (60~100g). Steam was used as a heat source to avoid fire. The column was maintained at constant temperature (126 °C) by refluxing butyl acetate.

High pressure polyethylene polymerized at various conditions were fractionated by the following method; solvent composition was controlled by means of a modified gradient method, which comprised both exponential and stepwise methods. Solvent flow rate in the column was 0.19 cm/min.

As the result of this experiment, it was found that the molecular weight distribution curve of high pressure polyethylene do not obey the distribution function of Wesslau and Tung used for low pressure polyethylene. Polymers have various molecular distribution depending on the conditions under which they are polymerized.

The molecular weight distribution of fractionated species in each resin nearly shows a logarithmic regular distribution.

#### 1. ま え が き

高分子の物性研究において、未分別物についての研究は多数行なわれ、多くの報告がなされている。しかしながら、狭い分子量分布を持つ高分子の希薄溶液中での性質、濃厚溶液中での性質についての研究はまだ充分に行なわれていない。このような高分子のくわしい特性を知るためには、広い分子量範囲にわたって分子量分布の狭い多量の試料が必要である。従来のカラムはほとんど小型であり、1~2 g 程度の高分子試料しか分別できないため、この目的には合わない。そこで大型カラムが必要となり、Henry, Kenyon らは、40~50 g の試料が分別できる大型カラムを製作している。分別装置が大型化するにつれて、分別は種々の要因のため良好に行なわれることが困難となる。著者らは、熱源として低圧蒸気を使用し、60~100 g のポリエチレンを分別できる大型装

置を製作した。これらの装置の概要を述べ分別結果を報告する。

#### 2. 分別装置

3-〔2〕で述べる溶出操作は連続して約3週間行なわれなければならない。従来の装置では多大な労力を必要としたため、装置を自動化し、夜間無人運転を可能とした。装置の概略は Fig 1 に示している。装置はカラム部分と溶媒量、溶媒組成の調節部分と温度コントロール部分から構成されている。

##### 〔1〕カラム部分

カラム部分はステンレス製で二重円筒になっている。高分子約60~100 g を分別するため、カラムの大きさは6.8cm $\phi$ ×175cmh であり、担体としてセライト 545 を5340cc 詰めている。Fig 1-1 に示すようにカラム下部に coarse porosity glass Frit を置きセライトがカラム

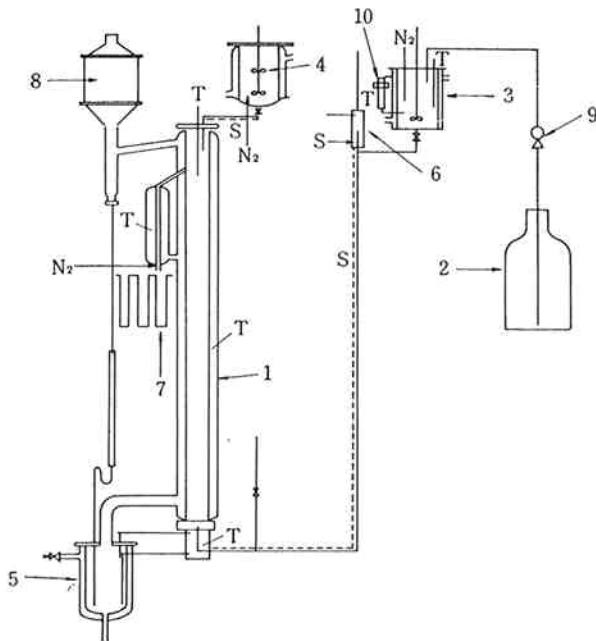


Fig. 1 Schematic diagram of fractionation apparatus

Note :

1. Column
2. Liquid reservoir
3. Mixing chamber
4. Dissolving vessel
5. Boiler, 6. Degasser
7. Automatic fraction collector
8. Condenser
9. Feed pump
10. Photoelectric level detector N<sub>2</sub> Nitrogen gas purge
- T. Thermocouple
- S. Feed tube traced with steam

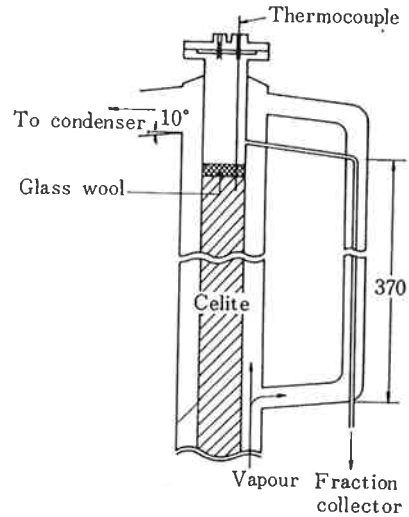


Fig. 1-2 Head of column

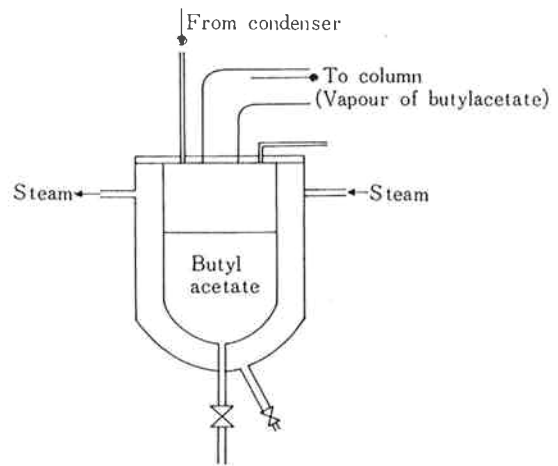


Fig. 1-3 Boiler

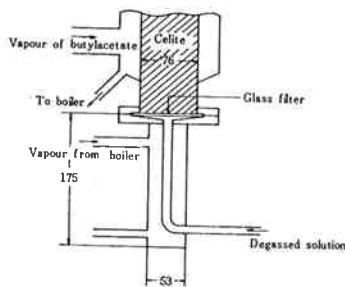


Fig 1-1 Bottom of column

と脱気槽を連結している管に落ちないようにした。Fig 1-2 に示すように、カラム上部にはカラム出口とセライトの間にガラスワールを詰め、セライトが流速により浮きあがらないようにした。

〔2〕系の温度調節

装置系の各部分を保温するために、熱源として  $7\text{kg}/\text{cm}^2$  の蒸気を Fig 1-5 に示す減圧弁、バツハ回路により  $3\text{kg}/\text{cm}^2$  に減圧して使用した。Fig. 1-4 に分別装置に使用した低圧蒸気の配管図を示す。Fig. 1-3 に  $3\text{kg}/\text{cm}^2$  の蒸気を熱源とするボイラーを示しており、熱媒体として使用される酢酸ブチルを加熱沸とうさせた。この蒸気はカラム部分の内筒と外筒の間を循環し、カラム内を一定温度  $126^\circ\text{C}$  に保つ。カラムを通りぬけた酢酸ブチル蒸気は Fig 1-6 に示す冷却器で凝縮され連結管をつたってボイラーにもどる。Fig 1-2, Fig 1-1 に示すようにカラム入口、出口もこの蒸気で保温し、高分子の析出およびカラム内の温度のみだれを小さくした。カラム内に気泡が生じると、カラム内で溶液の素抜けがおこる原因となり、著しく分別効果を低下する。それを

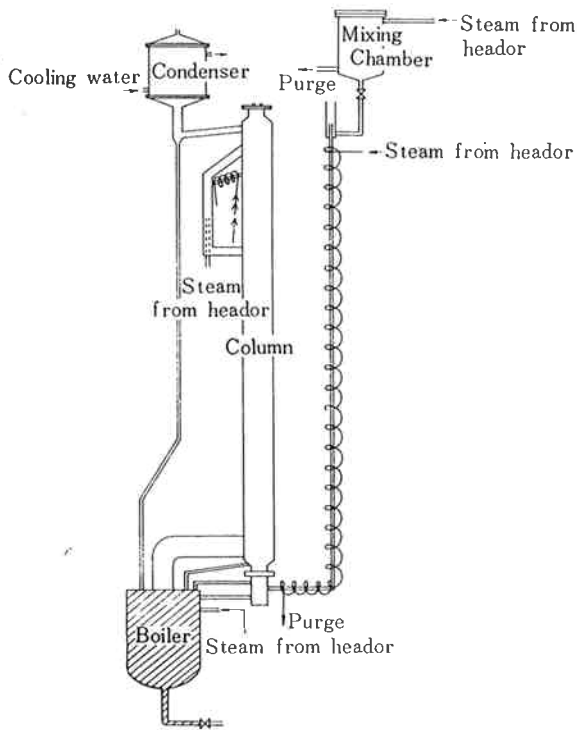


Fig. 1-4 Steam heating fractionation apparatus

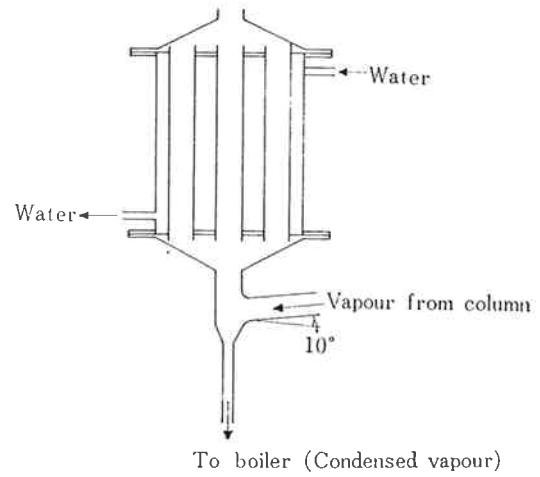


Fig. 1-6 Condenser

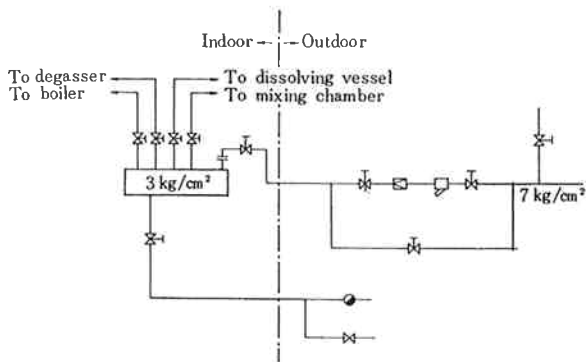


Fig. 1-5 Reducing steam system

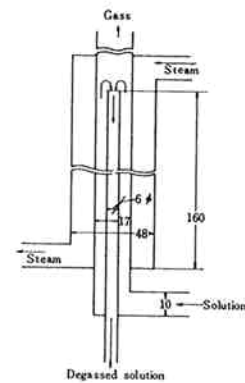


Fig. 1-7 Degasser

防ぐため溶媒混合槽とカラムの間に Fig. 1-7 に示すような脱気槽を設置した。Fig. 1 の4はコーティングするとき使用される溶解槽であり、熱源として  $3\text{kg/cm}^2$  の低圧蒸気を使用した。脱気槽とカラムおよびカラム出口の一部はスチームトレスで保温している。カラムの上、中、下部および脱気槽の温度は熱電対により測定され、レコーダーで記録される。

〔3〕 溶媒調節

カラムに溶媒を送る系は溶媒タンク、ポンプ、混合槽およびこれらを結ぶ連結管よりなっている。Contow<sup>1)</sup> の装置に類似した方法を採用し、混合槽内の溶媒量が常に

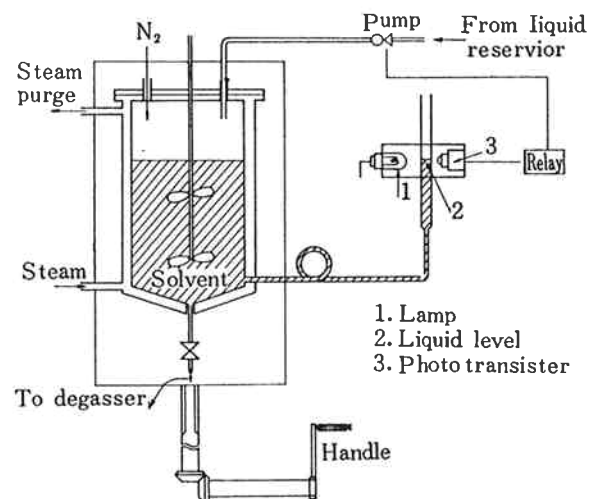


Fig. 1-8 Mixing chamber relay

一定になるように、Fig 1-8 に示す Photo electric controler pump 回路で調節される。カラム内を通る溶媒

の流速は混合槽内の溶媒液面の高さによってきまる。混合槽をハンドルで上下に動くようにし、流速を容易に調節した。カラム出口より溶出される溶液はフラクションコレクターにセットされた 200cc の試験管に集められた。

### 3. 実験

#### [1] サンプルおよび溶媒

本実験に用いたサンプルは 5 種の市販高圧法ポリエチレンである。Table 1 は、whole Polymer としての物性

Table 1 Characteristics of Materials used.

Sample	M. I.	d
A	3.29	0.916
B	8.07	0.914
C	7.81	0.924
D	4.52	0.928
E	8.0	0.928

値をまとめたものである。良溶媒として一級キシレン、貧溶媒として一級ブチルセロソルブ、安定剤としてアイオノール、沈澱促進剤としてメタノール、担体としてセライト 545 を使用した。

#### [2] コーティング操作

カラムにキシレンを満たし、酢酸ブチル蒸気を循環させカラムを 126°C に保った後、セライト 545 をカラムに均一にパッキングする。溶解槽にポリエチレン 60g と 70% キシレン溶液 4.5ℓ およびアイオノール 9g を混合し、約 120°C で溶解する。この高分子溶液をカラム上部より 5cc/min で流下させ、カラム内のキシレンと置換する。次に酢酸ブチル蒸気の環流を停止し、カラムを一昼夜自然放冷して室温まで下げる。つぎに充分脱気したキシレン—ブチルセロソルブ混合溶媒（組成比としてキシレン10%）10ℓ をカラム上部より 10cc/min で流下させる。

#### [3] 溶出操作

再びカラムを 126°C に昇温し、温度のばらつきがなくなった後、高分子を溶出する。溶出溶媒の流速は 7cc/min であり、溶出溶媒濃度は Cantow の方法<sup>1)</sup>に従った。

[4] 分別物の精製および分子量、分子量分布の測定  
集めた溶液にほぼ等容積のメタノールを加え、高分子を沈澱させ、ガラスフィルターでろ過して高分子を真空乾燥した。再び高分子をキシレンに溶解し、メタノールを加えて沈澱させ、ろ過し、メタノールで洗浄する。これを真空乾燥して分別試料とした。これらの分別試料に

Table 2 Result of fractionation Sample : A

Fr. NO	WT	wt%	$\sum w_j + \frac{1}{2} \Delta i$	$\bar{M}_n$ from O.S	$\bar{M}_w$ $\bar{M}_n \times Q_{G.P.C}$	$\bar{M}_n$ from G.P.C	$\bar{M}_w$ from G.P.C	$Q_{G.P.C}$	G.P.C Peak Count	Xylene %
4	0.61000	1.51365	3.51738							15.0
6	0.66276	1.64457	6.56019						29.76	16.2
10	0.33333	0.82712	10.99045							20.1
14	0.53258	1.32154	14.64940			14,200	15,500	1.10	28.05	23.6
18	0.81830	2.03052	18.26810							28.3
21	0.96390	2.39182	24.20530			19,000	21,000	1.10	27.39	31.6
24	0.92109	2.28559	30.91710			25,000	27,300	1.09	26.89	33.9
27	1.01099	2.50866	38.16931	34,400	38,500	33,200	37,100	1.12	26.26	35.7
30	0.71530	1.77494	44.82495			40,320	47,200	1.17	25.92	37.3
34	0.53952	1.33876	50.54807	59,800	68,800	52,800	60,700	1.15	25.44	38.7
38	0.77245	1.91675	55.85049	75,300	87,300	69,100	80,100	1.16	24.92	40.3
40—41	0.59324	1.47206	59.06086	81,900	96,600	78,500	92,300	1.18	24.74	41.15
42	1.30395	3.23561	61.30885	110,000	135,000	100,000	124,000	1.23	24.29	42.3
44	1.85902	4.61297	69.56752	218,000	292,000	152,000	203,000	1.34	23.55	42.9
46	1.23393	3.06187	77.31188	321,000	552,000	359,000	616,000	1.72	23.00	43.5
48	1.44699	3.59055	85.59075			399,000	643,000	1.61	22.27	44.3
50	1.56160	3.87495	92.12297			740,000	1,640,000	2.21	21.72	44.7
52	0.61259	1.52008	95.58500	735,000	3,370,000	1,110,000	5,110,000	4.59	21.19	45.7
53	1.30793	3.24549	97.96779			1,490,000	7,580,000	5.10	21.00	45.7

Table 3 Result of fractionation Sample : E

Fr. NO	WT	wt%	$\sum_{j=1}^{i-1} w_j + \frac{1}{2} \Delta_i$	$\bar{M}_n$ from O.S	$\bar{M}_w$ $\bar{M}_n \times Q_{G.P.C}$	$\bar{M}_n$ from G.P.C	$\bar{M}_w$ from G.P.C	$Q_{G.P.C}$	G.P.C Peak Count	Xylene %
10	0.84896	1.69207	19.75680			12,400	13,400	1.08	28.37	21.70
14	0.56653	1.12915	24.84253			14,900	16,600	1.11	27.93	25.90
18	0.91227	1.81825	30.49065			17,800	19,400	1.09	27.60	28.80
21	0.87907	1.75208	36.44720			20,600	22,600	1.10	27.30	31.50
24	0.95693	1.90726	39.19171			26,100	28,500	1.09	26.80	34.10
27	1.62735	3.24348	47.34256	34,000	38,100	28,700	32,500	1.13	26.50	35.30
30	1.59580	3.18060	55.89054			36,000	40,200	1.12	26.20	35.70
32	1.34608	2.68288	61.48867			38,400	43,900	1.14	25.95	36.60
34	0.85710	1.70829	65.85074			43,800	51,500	1.18	25.79	37.30
37	0.95580	1.90501	70.38606	51,500	58,200	51,000	57,600	1.13	25.50	38.30
39	0.77367	1.54200	73.86650	59,000	67,900	58,700	67,400	1.15	25.25	39.20
44	0.87018	1.73436	78.80548	79,700	92,500	76,300	88,400	1.16	24.73	41.40
48	0.50795	1.01240	84.39016	111,000	134,000	96,000	116,000	1.21	24.29	43.20
50	1.51624	3.02203	89.14773	150,000	215,000	104,000	149,000	1.43	23.78	44.00
52	0.70520	1.40554	93.75699			180,000	230,000	1.28	23.67	44.90
54	0.90103	1.79585	96.81567	307,000	461,000	293,000	439,000	1.50	22.49	45.70

ついて、浸透圧、GPCにより分子量、分子量分布の測定を行なった。これらの測定値は Table 2, 3 に示している。Table には左から、フラクション番号、フラクションの重量、重量 %、積算重量 (%), 浸透圧より求めた数平均分子量、重量平均分子量、GPC より求めた数平均分子量、重量平均分子量、Q値、GPC のピークカウント、溶出溶液のキシレン% (計算値) を示している。

#### 4. 結果と考察

##### [1] 分別条件の検討

分子量分布の狭いフラクションを広い分子量範囲にわたって得るためには、担体への高分子の付着方法、溶出に使われる溶媒の組成および溶出速度、カラム温度の調節に充分注意する必要があるといわれている。Flory<sup>2)</sup>によれば  $x_1$  を溶媒と高分子の相互作用パラメーター、 $x$  を重合度とし、高分子溶液がはじめて2相に分離するときの  $x_1$  の値、すなわち  $x_1$  の臨界値を  $x_{1c}$  とすると(1)式が成立する。

$$x_{1c} = 1/2 + x^{-1/2} \quad (1)$$

$x_{1c}$  は(1)式より  $x^{-1/2}$  の一次関数である。したがって重合度の高い領域では、 $x_{1c}$  は分子量による寄与が小さくなるため、カラム温度のばらつきをなくし、溶媒組成の変化をできるだけ小さくする必要があると推論される。<sup>(3)</sup> また、ポリエチレンのような結晶性高分子の分別については、分子量に対して非選択的に担体に付着すると、溶

出する場合高分子の拡散速度が小さいために分別効果は低下する。したがって、溶出速度を非常に遅くするか、担体の半径方向に分子量の大きい順に選択的に付着させることが分別効果に対する重要な要因となっているといわれている。一般に選択的付着を行うためには、カラムの冷却速度を小にし、かつ高分子はできるだけ希薄溶液から付着する方法がとられている。高分子の付着量については Kenyon<sup>4)</sup>らは担体の表面積として 50m<sup>2</sup>/g ポリマー以上が必要であるといっている。この値は付着フィルムの厚さ 200Å に相当している。Kotliar は狭い分子量分布のフラクションを得るためには、溶液が相分離をおこすときの希薄相と濃厚相との比が 10<sup>-3</sup> より小さくなる条件で分別を行なうべきであるといっている。カラムから溶出される高分子濃度はできるだけ希薄にすることが有効である。溶出速度については定量的に検討した報告はないが、定性的には、次のようなことがいえる。高分子の拡散速度は小さいため、溶出速度があまりにはやいと相平衡に達しないで溶出されることになる。適当な溶出速度はおのおのの系により決定される必要があり、溶出操作も流速を刻々に変化させるのがよい。本実験では、カラム温は充分な量の酢酸ブチル蒸気を環流させたため、温度のばらつきは小さい。Kenyon の考察にしたがって、高分子の付着量を決定した。付着するときのカラムの冷却速度は前報<sup>6)</sup>の小型分別のときよりもおそくした。(溶出速度 7cc/min であるからカラム内の線速度は 0.19cm/min となり非常におそい。) また、溶出

高分子濃度は0.1%近傍で非常に希薄である。したがって Table 1, 2 に示すように、広い分子量範囲で分子量分布の非常に狭いフラクションを得ることができた。

〔2〕高圧法ポリエチレンの分子量分布

分別区分  $i$  番目までの積分重量分率  $I(M_i)$  を Schulz の方法により、(2)式に従って計算した。

$$I(M_i) = \sum_{j=1}^{i-1} \omega_j + \omega_i/2 \quad (2)$$

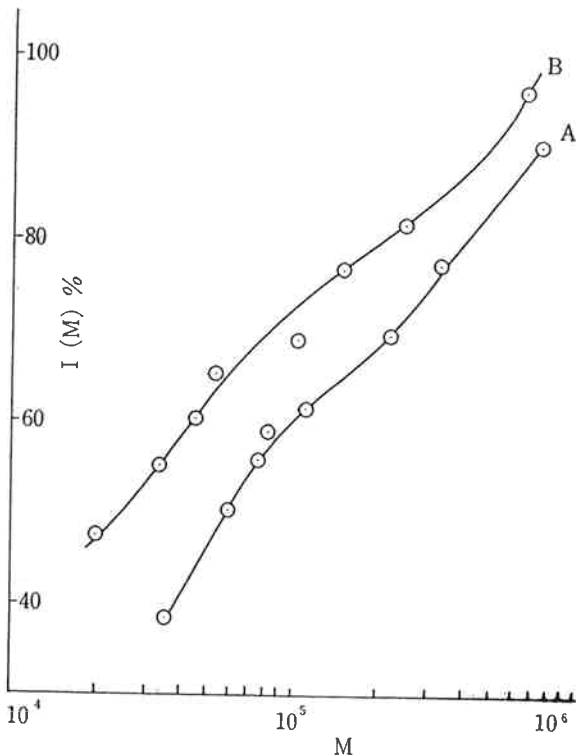


Fig. 2 Diagram of  $I(M)$  versus  $M$  Sample : A, B

$\omega_i$  は  $i$  番目の区分の重量分率である。求めた  $I(M_i)$  を数平均分子量  $M$  に対してプロットしたものを Fig. 2, 3 に示す。確率紙に  $I(M_i)$  を  $\log M$  に対してプロットしたものを Fig 4 に示す。試料Eは対数正規分布に近いが、Aは対数正規分布からはずれた分子量分布を持っている。Tung<sup>(8)</sup> は高圧注ポリエチレンに対して、次のような関数を用い、積分分布曲線を表わした。

$$I(M) = 1 - \exp(-aM^b) \quad (3)$$

$a, b$  はパラメーター、 $M$  は分子量

$\log \log 1/(1-I(M))$  を  $\log M$  に対してプロットしたものを Fig. 5 に示す。試料Eは直線に近いが、Aは直線から大きくずれている。Fig. 6, 7 には分別実験から求めた積分曲線(I), 微分曲線(IV)と G.P.C から求めた積分曲線(II), 微分曲線(III)を示す。積分曲線(I)からプリズムを用いて勾配を求め、微分曲線(IV)を求め

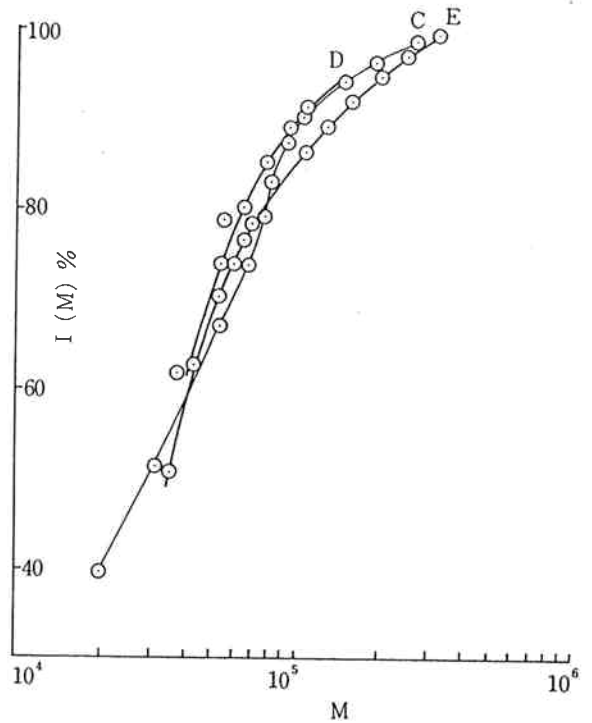


Fig. 3 Diagram of  $I(M)$  versus  $M$  Sample; C, D, F

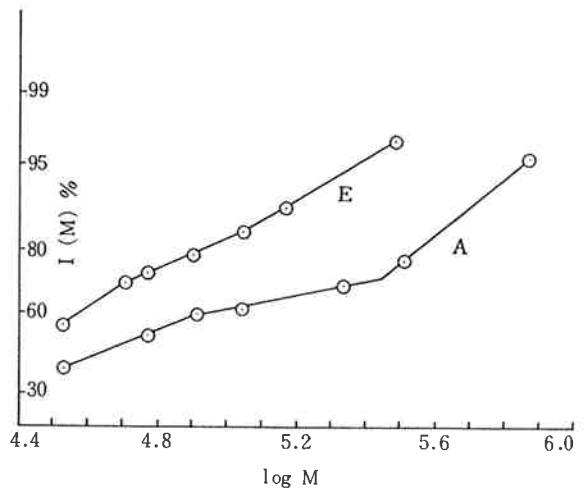


Fig. 4 Diagram of  $I(M)$  versus  $\log M$

た。Fig. 4, 5 から推測されたことが Fig. 6, 7 で明らかとなり、試料Aは高分子量側に肩を持つ分子量分布を持っており、試料Eは対数正規分布に近い分子量分布を持っていることがわかる。Wesslau<sup>(7)</sup> は次の積分分布関数を導いた。

$$I(M) = 1/\beta \sqrt{\pi} \int_0^{\infty} (1/M) \exp \{-1/\beta^2 \ln^2(M/M_0)\} dM \quad (4)$$

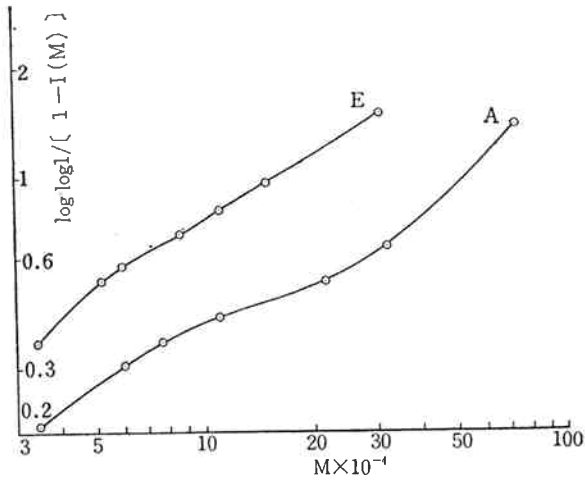


Fig. 5 Diagram of  $\log \log 1/(1-I(M))$  Versus  $M$

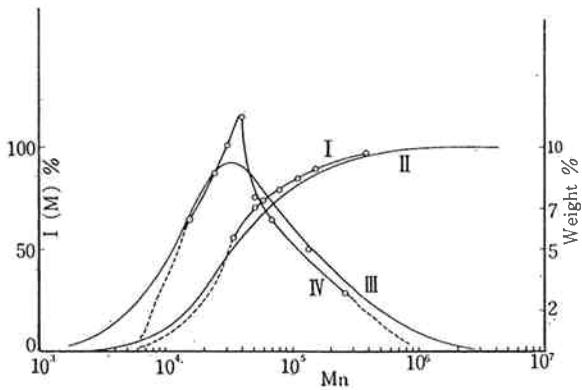


Fig. 6 Molecular Weight Distribution Curve Sample: E

- I : Integral Distribution Curve (Fractionation)
- II : Integral Distribution Curve (G.P.C)
- III : Differential Distribution Curve (G. P. C)
- IV : Differential Distribution Curve (Fractionation)

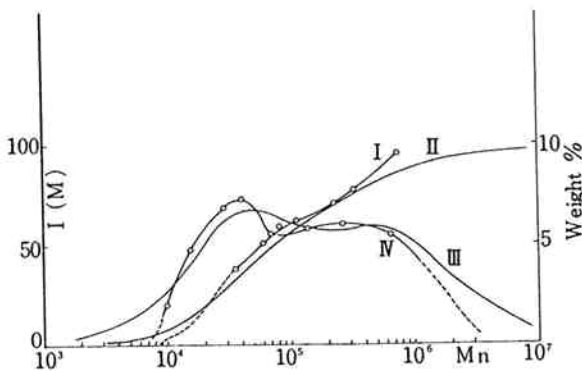


Fig. 7 Molecular Weight Distribution Curve Sample: A

- I : Integral Distribution Curve (Fractionation)
- II : " " " (G. P. C)
- III : Differential Distribution Curve (G. P. C)
- III : " " " (Fractionation)

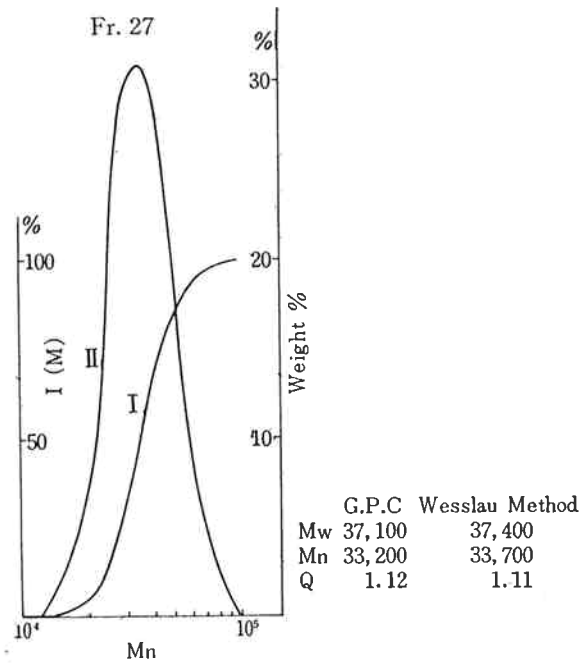


Fig. 8 Integral and Differential Distribution Curve

- I : Integral Distribution Curve
- II : Differential Distribution Curve, Sample A

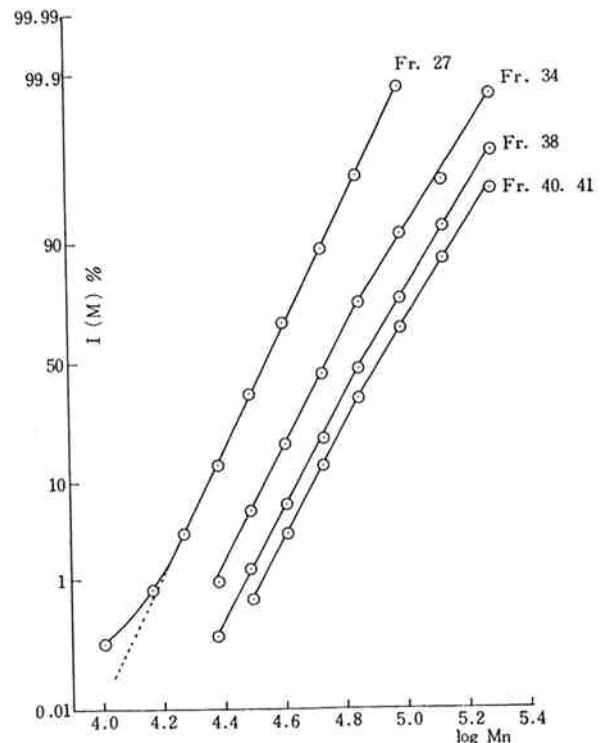


Fig. 9 Diagram of  $I(M)$  Versus  $\log M$ , Sample: A

微分分布関数は次式となる。

$$\omega(M) = 1/\beta_1 \sqrt{\pi} \cdot 1/M \cdot \exp \left\{ -1/\beta_2^2 \ln^2 M/M_0 \right\} \quad (5)$$

つぎに、分別したフラクションについて以上の式を使って解析した。Fig. 8 には試料Aのフラクション番号27についての G.P.C. から求めた積分曲線(I)と微分曲線(II)を示している。Fig.9 にはフラクションについて、Wesslau 法による  $I(M) - \log M$  のグラフを表している。分別されたフラクションは対数正規分布に近い分子量分布を持っていることがわかる。直線の勾配から求めた重量平均分子量、数平均分子量、Q値と G.P.C から求めた値を Fig. 8 に示している。Tung 法による解析  $\log M$  に対してプロットした  $\log \log 1/(1-I(M))$  を Fig. 10 に示す。未分別物は Wesslau, Tung の分布式に正確には従わないが、分別物は対数正規分布に近い分子量分布を持っている。

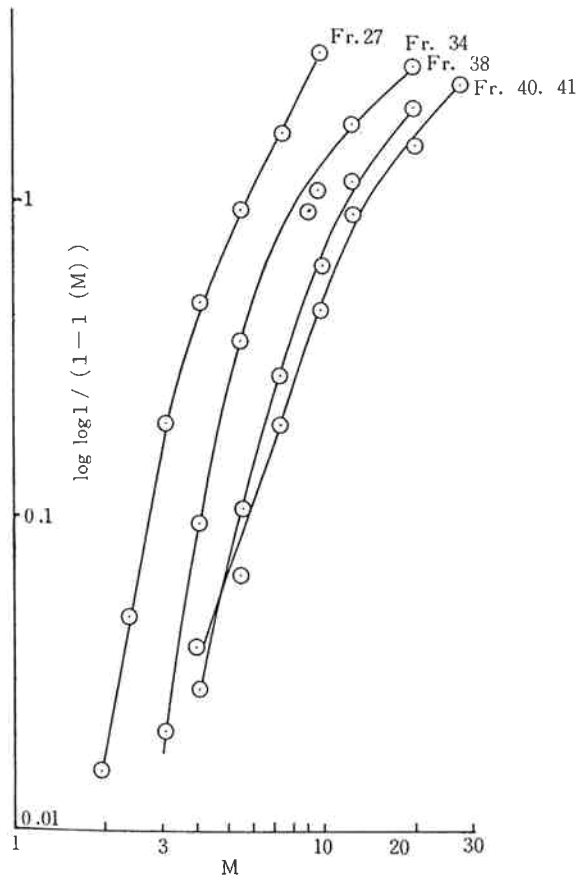


Fig. 10 Diagram of  $\log \log 1/(1-I(M))$  versus  $\log M$  Sample A

### 5. むすび

一度に 60~100 g の高分子を分別できる大型装置を製作した。分別効率を高めるためには、コーティング方法、カラムの温度変動、溶媒組成の調節などを最適にする必要がある。これまで行なわれていた分別条件では、高分子量域の分別効率が悪いので、装置に次のような改良を行った。系全体の保温に蒸気を使用するとともに、酢酸ブチル環流によりカラム温度の変動を非常に少なくした。溶出速度を遅くし、溶媒の濃度勾配を小さくした。その結果、分子量の広い範囲で分布の狭い多量の分別物(約 1g)を得ることが可能になった。これらの試料のうち、分布の非常に異なる試料A, Eの分布について検討した結果、高圧法ポリエチレンの分子量分布は低圧法ポリエチレンに見られるように、Wesslau および Tung の分布式に従わず、他の簡単な分布式でも表わすことができなかった。狭い分子量分布を持つ分別物自身の分布は対数正規分布に非常に近い。

### 文 献

- 1) Manfred J. R. Cantow ; "Polymer Fractionation", Academic Press NewYork. London, (1967).
- 2) P. J. Flory ; "Principles of Polymer Chemistry", Cornell Univ. Press, Ithaca, New York (1953).
- 3) R. T. Transkos, N. S. Schneider, A. S. Hoffman ; *J. Appl. Polymer Sci.*, **12**, 509 (1968).
- 4) A. S. Kenyon, I. O. Sayle ; *J. Polymer Sci.*, **43**, 427 (1960).
- 5) A. M. Kotliar ; *ibid.*, **A-2**, 1373 (1964).
- 6) 高木, 橋本, 多田 ; "東洋曹達研究報告", **9**, 10 (1965).
- 7) H. Wesslau ; *Macromol. Chem.*, **20**, 111 (1956).
- 8) L. H. Tung ; *J. Polymer Sci.*, **20**, 495 (1956).