

氏 名（本籍）	小 林 貞 雄（栃木県）
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	工 第 1 2 0 号
学位授与年月日	昭和45年11月4日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
最 終 学 歴	昭和34年3月 東北大学工学部応用化学科卒業
学 位 論 文 題 目	高圧下におけるエチレンの重合反応とポリマ ーの構造
	（主査）
論 文 審 査 委 員	教授 山口 格 教授 徳久 寛 教授 三井生喜雄 教授 松田 実

## 論 文 内 容 要 旨

### 第1章 緒 言

ポリエチレンは、一般に高圧法、中圧法および低圧法と呼ばれている製造方法で工業的に製造されているが、本研究は高圧法によるポリエチレンの製造に関する基礎的な問題を取り上げる。

まず、従来高圧下のエチレンの  $PVT$  関係の測定が少ないので、エチレンを主成分とする2成分系の圧縮係数 ( $Z$ ) の測定を行なった。

つぎに、高圧下のエチレンの重合反応速度を測定し、重合反応の反応機構について検討した。

また、重合条件とポリエチレンの構造および物性との関係については、分子量、分子量分布、短鎖分岐、長鎖分岐などのポリマー構造と反応条件との関連を明らかにした。つまり、ポリマー構造と力学的性質や粘性との関係を研究した。

これらの研究結果から、さらに高圧重合により製造するポリエチレンの物性改善のため他のビニルモノマーとの共重合の研究を行ない、得られたコポリマーの性質を研究し、ポリエチレンの改質

についても検討した。

## 第2章 高圧下におけるエチレンの重合反応とポリマー構造

### および物性との関係

#### 2.1 実験装置および操作

本研究に用いた実験装置を図1に示した。エチレンは2台の圧縮機(D, F)で反応圧力まで昇圧される。

オートクレーブ反応器は300 mlで、外部から直接かく拌でき、圧力は2100 kg/cm<sup>2</sup>まで使用できる。

反応温度の調節は、熱媒をオートクレーブ附属のジャケットに流すことにより行なった。

オートクレーブに原料として仕込む炭化水素や酢酸ビニルは、耐圧容器に採取してエチレンの圧力で送入した。

また、反応の開始剤であるクメンヒドロペルオキシド(CHPと略す)はベンゼン-シクロヘキサン混合液に溶解して、耐圧容器に採取して、やはりエチレンで圧入する。

反応速度は、圧力計により反応器の圧力低下を測定して求めた。連鎖移動反応や共重合反応では、連鎖移動剤やコモノマーは、それぞれ前述の方法で反応器に送入し、重合して得られたポリマーについて、分子量、分岐度、元素分析などの測定を行なって、反応機構を検討した。

得られたポリマーの精製は、まずポリマー熱キシレンに溶解し、その溶液を熱ろ過してからメタノールで再沈させ、沈んだポリマーをろ過後、真空乾燥する方法によった。

エチレンに対して添加した炭化水素やコモノマーのモル比の算出に必要な、エチレンを主成分とする2成分系の圧縮係数の測定は、東北大学非水溶液研究所岩崎教授の御指導により、変容法と変圧法とを併用して行なった。

#### 2.2 重合反応速度

エチレンの分圧P(atm)、反応温度T(°K)、CHP濃度C(mol/l)で、エチレンに対

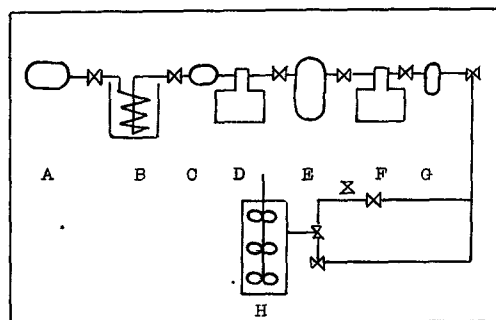


図1 フローシート

A1 エチレンポンプ B1 エチレンウオーマート C1 高圧バツファータンク, D1 第1圧的機, E1 中圧バツファータンク, F1 第2圧的機, G1 高圧バツファータンク, H1 オートクレーブ反応器

し n-デカンをモル比で 0.02 添加して重合した場合の重合反応の初期速度  $r$  (mol/l min) を求め、式(1)を得た。

$$Y = 7.410 \times 10^3 \times C^{0.674} \times P^{2.644} \times \exp(-20,850/RT) \quad (1)$$

(適用範囲;  $1200 \leq P \leq 1600$ ,  $423 \leq T \leq 463$ ,  $C \leq 5.0 \times 10^{-5}$ .)

n-パラフィン類の添加をエチレンに対するモル比で 0.01 以上にすると、反応の再現性がよくなり、エチレンとポリエチレンとの相平衡に n-パラフィンが関係していることがわかった。

$\alpha$ -オレフィン類の添加では、添加量が増すにつれて、反応速度の低下がみられた。

## 2・3 短鎖分岐と生成とその物性への影響

重合圧力、温度および C<sub>4</sub>H<sub>6</sub> 濃度と分岐度 (CH<sub>3</sub>/100C, ポリマー鎖の 100 炭素当りのメチル基数) との関係を探め、式(2)を得た。

$$CH_3/100C = 4.194 \times 10^5 \times C^{0.059} \times P^{-0.941} \times \exp(-4887/RT)$$

(適用範囲;  $1200 \leq P \leq 1600$ ,  $423 \leq T \leq 408$ ,  $C \leq 5.0 \times 10^{-5}$ .)

分岐度の測定は赤外分光度計にて行なった。

分岐度とポリエチレン密度  $d$  (g/ml, 30°C) との間には式(3)の関係があり、しかも密度はポリエチレンの降伏強度に対して式(4)の関係にある。

$$d = 0.9427 - 0.01239 \times (CH_3/100C) \quad (3)$$

(適用範囲;  $1 \leq CH_3/100C \leq 3$ .)

$$\text{降伏値 (Rg/cm}^2\text{)} = -3.428 \times 10^3 + 3.873 \times d \quad (4)$$

(適用範囲;  $0.91 \leq d \leq 0.94$ .)

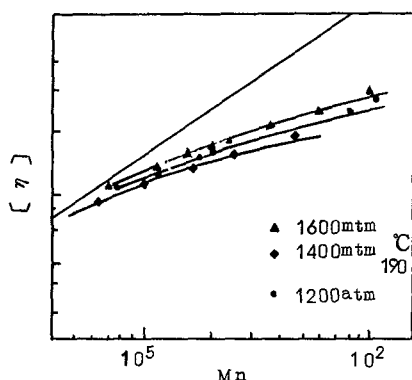
これらの式を用いることにより、ポリエチレンが必要とする降伏強度を得るための反応条件を求めることができ、工業的にきわめて重要な式である。

## 2・4 長鎖分岐の生成とその物性への影響

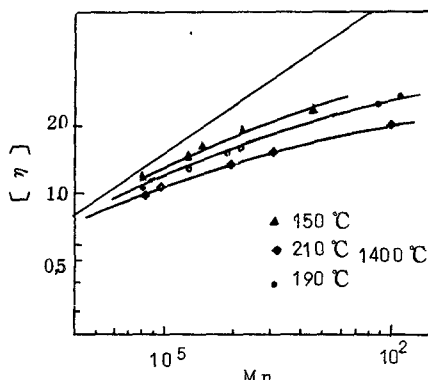
ビニル重合における長鎖分岐の生成は、重合体ラジカルがポリマーに連鎖移動し、その移動ラジカルの再開反応によるものと考えられる。

ポリエチレン中の長鎖分岐の存在の確認は、ポリ酢酸ビニル中の長鎖分岐の研究で行なわれた分子量—固有粘度線図から判定する方法を応用した。すなわち、得られたポリエチレンを分子量分別し、各フラクションについて数平均分子量と固定粘度とを測定し、直鎖ポリエチレンについて得られるそれらとを比較すると、長鎖分岐の多いポリエチレンほど同一分子量における固有粘度が小さくなる。

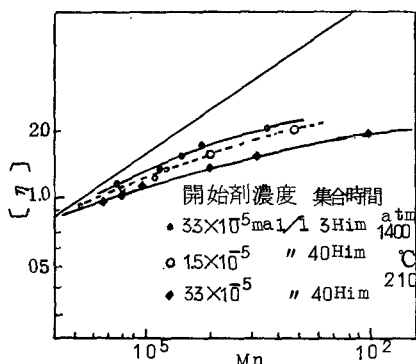
本研究では、特に分岐ポリエチレンの精度のよい分別法を確立し、その方法で得られた分別物について分子量—固有粘度線図を描き、ポリエチレンの長鎖分岐の存在を確認した。長鎖分岐は、重合圧力を下げ、反応温度を上げ、また転化率を上げることによって、その生成数は増加する。図2～5は、その結果を示したものである。



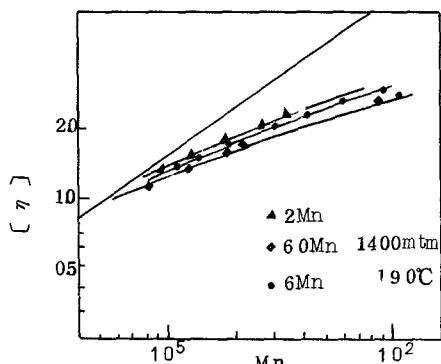
図・2 反応圧力を変えて重合したポリエチレンの分別物の  $M_n$ — $[\eta]$ 線図



図・3 反応温度を変えて重合したポリエチレンの分別物の  $M_n$ — $[\eta]$ 線図



図・4 開始剤濃度を変えて重合したポリエチレンの分別物の  $M_n$ — $[\eta]$ 線図



図・5 反応年月を変えて重合したポリエチレンの分別物の  $M_n$ — $[\eta]$ 線図

つぎに、長鎖分岐の数を Zimm-Stockmayer の式を用いて計算した。計算値の妥当性は、

- (1) 赤外分光光度計によるメチル基の測定結果
- (2) エチレン-酢酸ビニルコポリマーのケン化によって低下した分子量
- (3) n-パラフィンの連鎖移動定数

より判断した。

この計算により得た長鎖分岐数と反応条件とを対応させると、式(5)が得られた。

$$\text{長鎖分岐} / 1.0000 = 0.709 - 7.09 \times 10^{-4} \times P + 2.03 \times 10^{-3} \times t + 1.69 \times 10^{-3} \times Y \quad (5)$$

(適用範囲;  $1200 \leq P \leq 1600$  (atm),  $150 \leq t \leq 210$  (°C),  $Y \leq 20$  (%))

さらに、長鎖分岐がポリエチレンの物性に与える影響を調べ、まず同一の分子量におけるメルトインデックス (MI) は長鎖分岐の多いポリエチレンほど大となることを見出した。

また、力学的強度のうち破断強度および衝撃強度は、長鎖分岐数の多いポリエチレンほど大となる。

これらの力学的強度の関係は、MI,  $[\eta]$  および d を用いて、式(6), (7)で表わされる。

$$\text{破断強度 (Kg/cm}^2\text{)} = 240 - 35 / ([\eta] - 0.40) \quad (6)$$

$$\text{衝撃強度 (Kg-cm/cm}^2\text{)} = 1.478 \times 10^4 - 1.027 \times 10^2 \log MI - 1.594 \times 10^4 \times d \quad (7)$$

## 2.5 連鎖移動反応について

連鎖移動定数を n-パラフィンおよび  $\alpha$ -オレフィンについて測定し、表1の結果を得た。

表1 炭化水素の連鎖移動定数

n-パラフィン名	連鎖移動定数	$\alpha$ -オレフィン名	連鎖移動定数
n-ヘキシン	$2.05 \times 10^2$	プロピレン	$3.3 \times 10^{-2}$
		1-ブテン	11.9 "
n-デカン	3.01 "	1-ペンテン	11.9 "
		1-ヘキセン	11.9 "
n-テトラデカン	5.01 "	1-デセン	14.3 "
		1-テトラデセン	18.8 "

つぎに、n-デカンを用いて連鎖移動定数の反応圧力および温度依存性について研究し、式(8)の結果を得た。

$$C_s = 2.943 \times \exp(-2.06 \times P / R_1 \times T) \times \exp(-3.100 / R \times T)$$

$$R_1 = 8.205 \text{ atm} / \text{O.K.} \cdot \text{mol}$$

$$R = 1.987 \text{ Cal} / \text{O.K.} \cdot \text{mol}$$

$$\text{適用範囲} ; 1200 \leq P \leq 1600 \text{ atm}, 423 \leq T \leq 463 \text{ } ^\circ\text{K} \quad (8)$$

## 2.6 2重結合の生成について

ポリエチレン中の2重結合の生成数は、反応圧力および温度によって決定される。末端ビニル、トランスビニレンおよびビニリデン結合のうち、特にビニリデン結合は圧力および温度の影響を受け易い。

また、分別物中の2重結合数を調べると、ポリエチレン1分子当りの2重結合数は分子量によらず一定であるため、見かけ上ポリエチレン中の2重結合数は低分子側ほど多くなる。

エチレンに $\alpha$ -オレフィンを添加して重合したポリマーでは、末端ビニルやトランスビニレン結合が増加する。

さらに2重結合数より、それぞれの結合がポリマーの生成反応に関係があるとして、式(9)にて分子量を計算すると、実測値とよく一致した。この結果から、ポリマー生成機構について検討した。

$$\frac{1}{\text{DP}} = \frac{\text{末端ビニル数} + 2 \times (\text{トランスビニレン数}) + \text{ビニリデン数}}{\text{単位ポリエチレン鎖中のエチレンモル数}} \quad (9)$$

## 第3章 共重合によるポリエチレンの改質

### 3.1 $\alpha$ -オレフィンとの共重合

生成したコポリマー中の分岐数から単量体反応性比を求め、表2に示した。

表2 エチレンの単量体反応性比

反 応 条 件 $\alpha$ -オレフィン	エチレン分圧1400atm	
	189℃	150℃
プロピレン	3.68	—
1-ブテン	6.29	—
1-ヘキセン	2.16	2.68
1-デセン	1.59	—
1-テトラデセン	1.09	2.22

共重合によってポリマー鎖に入る分岐がポリマーの密度を変え、それが降伏強度に関係してくるのでポリエチレンの改質を行なう1つの方法として共重合が用いられる。

### 3.2 酢酸ビニルとの共重合

生成したコポリマー中の酢酸ビニル(VAcと略す)濃度は、元素分析およびケン化反応を利用した容量分析で測定した。

エチレンおよびVAcの単量体反応性比は、1400atc, 200~220℃において、共に1.0であった。

コポリマー密度は、VAc含有量が20%までは低下し、それ以上になるとVAcの重量が大となるため増大する。

コポリマー中のVAc濃度が大となるにつれて結晶化度が低下してポリマーが軟くなる反面、降伏強度が低下する。

破断強度はVAcの含有量が20%までは、VAc含有量と共に増大する。また衝撃強度は、VAc含有量10%までは強度の増大がみられるが、それ以上ではむしろ低下する。

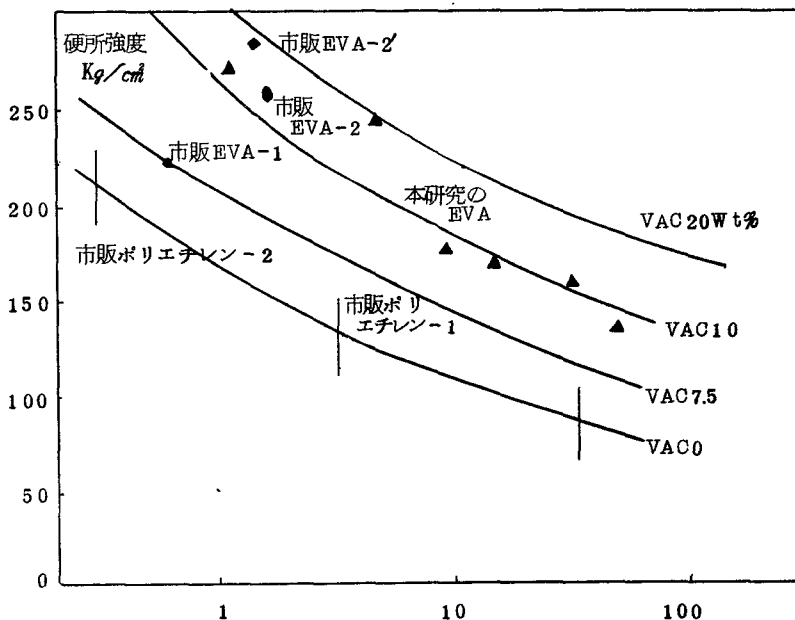


図. 6 エチレン-酢酸ビニル共重合体のVAc含有率と破断強度との関係

## 第4章 結 論

### 4.1 数式化された測定結果のまとめ

#### (1) 反応速度

$$r = 7.410 \times 10^{-3} \times C^{0.674} \times P^{2.644} \times \exp(-2.0850/R \times T)$$

#### (2) 短鎖分岐

$$CH_3/100C = 4.194 \times 10^{-5} \times C^{0.0597} \times P^{-0.941} \times \exp(-4.887/R \times T)$$

#### (3) 密度と分岐

$$d = 0.9424 - 0.01239 \times (CH_3/100C)$$

#### (4) 密度と降伏値

$$\text{降伏値} = -3.428 \times 10^{-3} + 3.873 \times 10^{-3} \times d$$

#### (5) 長鎖分岐

$$\text{長鎖分岐}/1000C = 0.706 - 7.09 \times 10^{-4} \times P + 2.03 \times 10^{-3} \times t + 1.69 \times 10^{-3} \times Y$$

#### (6) 破断強度

$$\text{破断強度} = 240 - 35 / ([\eta] - 0.40)$$

#### (7) 衝撃強度

$$\text{衝撃強度} = 1.478 \times 10^4 - 1.027 \times 10^2 \log MI - 1.5936 \times 10^4 \times d$$

#### (8) 連鎖移動定数

$$C_S = 2.943 \times \exp(20.6 \times P/R_1 \times T) \times \exp(-3.100/R \times T)$$

#### (9) メルトインデックス

$$MI = 6.06 \times 10^{-2.7} \times M_w^{-5.84} \times g\eta^{-9.82}$$

#### (10) エチレン-酢酸ビニル熱重合

$$r = 1.50 \times 10^{-2} \times P^{1.97} \times V^{0.276} \times \exp(-1.9410/R \times T)$$

### 4.2 本研寄のポリエチレン工業への応用

ポリエチレンの物性として、密度、MLおよび衝撃強度がもっとも重要視される。要求されるこれらの物性を与える重合条件は、上記の関係式より求めることができる。



## 審 査 結 果 の 要 旨

ポリエチレンの製造工業は近年著しい発展をとげてきた。現在ポリエチレンの製造法は高圧法，中圧法，低圧法の3法に大別される。高圧法により得られるポリエチレンは分子中に多くの分岐を有し，比重0.91～0.93で低密度ポリエチレン，低圧法より得られるものは重合度分布は広いが，分岐が殆んどなく，結晶化度も高く比重0.94～0.97で高密度ポリエチレンとそれぞれ呼ばれている。中圧法より得られるポリエチレンは両者の中間的，或いは低圧法に近い性質を有している。本論文は高圧法によるエチレンの製造に関するもので，ポリマー主鎖中の分岐構造等とエチレンの重合条件との関係および得られたポリマーの分岐の数および長短とその諸物性との関係につき詳細に検討を行なったものであり，全編4章よりなる。

第1章は緒言である。

第2章は本論文の中心をなすものである。

まず重合装置の試作と重合反応を解明するために必要とする高圧下におけるエチレンの挙動につき検討した。ついでエチレン分圧，反応温度等の重合諸条件が重合速度におよぼす影響，ポリマー中の短鎖分岐および長鎖分岐の生成条件，低分子炭化水素を共存せしめた場合，それに対する連鎖移動反応およびポリマー主鎖中に存在する二重結合であるビニリデン結合，末端ビニル結合およびトランスビニレン結合の生成機構について検討した。このようにして得られたポリエチレンについて，その分子構造とメルトインデックス，密度，力学的諸性質などとの関係を明らかにした。従来高圧法ポリエチレンについては長鎖分岐の存在は確認されていなかったものであり，長鎖分岐がポリエチレンの破断強度および衝撃強度に大きく寄与することを見出した。

第3章は前章において得られた多くの基礎的知見に基づき，エチレンと $\alpha$ -オレフィン類および酢酸ビニルとの共重合反応を行ない，高圧法ポリエチレンの改質を目的としたものである。 $\alpha$ -オレフィン類との共重合においては，その炭素数の大小がポリマー鎖に入る分岐の長短の差となり，それがポリマーの密度，降伏強度にも影響を与える。酢酸ビニルとの共重合においては，前章に述べた長鎖分岐の確認に対する論拠を得ると共に，コポリマー中の酢酸ビニル量の諸物性におよぼす影響を検討した。

第4章は総括である。

以上要するに本論文は高圧法によるポリエチレンの製造に際し，その製造条件と生成ポリエチレンの構造との関係，更にポリマーの構造と物性との関係を明らかにしたものであり，高分子化学に新たな知見を与え，高分子化学工業に寄与するところが少なくない。

よって，本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。