

# 低密度ポリエチレンの溶解挙動

岡 部 勝・渋谷 香

## *Solubility Characteristics of Low-Density Polyethylene*

Masaru OKABE and Kaoru SHIBUYA

*Department of Chemical Process Engineering*

### Abstract

In the past, solution properties of polyethylene (PE) have been seriously handicapped because of the inherent difficulty of dissolving PE at the vicinity of room temperature.

In the present paper, the solubility characteristics of low-density polyethylene (LDPE), particularly the solubility relations of the ternary systems were examined, using triangular diagrams. Ternary systems are as follows. Cyclohexane-trichloroethylene-LDPE, cyclohexane-carbon disulfide-LDPE, cyclohexane-cyclohexanone-LDPE, and decalin-carbon disulfide-LDPE. These cosolvent pairs dissolve LDPE at much lower temperature. Then the correlation among solubility parameters of cosolvent pair and LDPE of each system was compared with the relationship given by G. Gee. Furthermore, optimum solvent composition of each system, which corresponds to the composition at a minimum temperature on the solubility curve of LDPE, was experimentally determined and discussed with the aid of the theoretical equation derived by P.C. Deb and S.R. Palit.

**KEY WORDS** Low-Density Polyethylene / Ternary System / Cosolvent Pair / Solubility Parameter / Optimum Solvent Composition / Cosolvency/Solubility Curve /

### 1. 緒 言

ポリエチレン (PE) はビニル型高分子物質中で最も簡単な分子構造をとると考えられているが、最近の分光学的研究<sup>1)</sup>(短鎖分岐定量) および溶液論的研究<sup>2)</sup>(長鎖分岐定量) から分岐構造がかなり明らかにされ、意外に複雑な構造をもつことがわかってきた。PE に分岐のあることが判明したのは、赤外線吸収スペクトルから求めた末端メチル基の数が PE 分子の末端に存在すべき値よりはるかに多いことから推定したのが最初<sup>1)</sup>とされている。

従来 PE は耐薬品性に優れ、100°C 前後でようやく有機溶媒に溶解するものと思われていた。この性質は PE の優れた特性であると同時に、また PE の物性研究における大きな障害でもあった。ところが最近、低密度ポリエチレン (LDPE) が室温近傍で、二、三の混合溶媒に溶解するという報告<sup>3)</sup>が Nita Das らによってな

れた。実験に使用された試料は ICI 社 (India) の未分別 LDPE 三種および分別された LDPE 一系列五種である。また混合溶媒は二硫化炭素 (CS<sub>2</sub>) ~ キシレン、シクロヘキサン ~ CS<sub>2</sub>、シクロヘキサン ~ トリクロロエチレン (TCE)、シクロヘキサン ~ シクロヘキサノンの四種類である。報告内容は各混合溶媒系について溶媒組成の異なった濃度 0.2% の PE 溶液を作り、濃度一定で温度を変化させながら溶液の曇点 (cloud temperature) の測定を行なったものである。いずれの系でも混合溶媒にすれば曇点は下がり、言わゆるコソルベンシー (cosolvency) の現象が表われている。しかしながら測定に用いた試料の分子量、分子量分布、メチル基の数等の物性値は不明であり、しかも溶液濃度が単に 0.2% の一濃度であるのは問題であろう。

また最近 CS<sub>2</sub> とシクロヘキサンの混合溶媒に LDPE を溶解した溶液をある一定温度以下に保つとゲルを形成し、しかもこのゾル-ゲル変化は熱可逆的であるという報告<sup>4,5)</sup>もなされている。現在 polyvinyl alcohol (PVA), methyl cellulose, ethylene-vinyl acetate copolymer のよう

な結晶性高分子が希薄溶液から熱可逆ゲルを形成する<sup>6)</sup>ことは知られているが、LDPE がゲル化するということは新現象である。

本研究はこうした実験事実を基に、LDPE の溶解現象を探る第一段階として混合溶媒と LDPE との三成分系の溶解度曲線を作成し、いかなる条件の時に cosolvency の現象が起こるのかを調べた。また混合溶媒の溶解力が最大となる時の溶媒組成(最適溶媒組成, optimum solvent composition)を実測し、計算値<sup>7)</sup>と比較検討を行ったので報告する。

## 2. 実験方法

### 2.1 試料 PE

実験に使用した試料はイギリスの RAPRA (Rubber and Plastics Research Association) 社の未分別 LDPE 一種類で、その物性値を Table I に示した。

Table I. Physical properties\*1 of LDPE

Density (g/cc)	$M_w \times 10^{-4}$	$CH_3/1000C$
0.920	17.0	24.5

\*1 Density was measured following JISK 6760-1971. Weight-average molecular weight ( $M_w$ ) was obtained from the gel-permeation chromatography (GPC) method and content of methyl groups per 1000 carbon atoms ( $CH_3/1000C$ ) was determined by infrared spectrum.

密度は JISK 6760-1971 に従って測定し、重量平均分子量 ( $M_w$ ) は gel-permeation chromatography (GPC) 法より分子量分布を測定し、その分布から算出したものである。また炭素 1000 個当たりのメチル基の数  $CH_3/1000C$  (分岐度) は赤外線吸収スペクトルで測定<sup>8)</sup>したものである。

### 2.2 試料 PE の精製

ペレット状の LDPE 2g を 50ml の精製したキシレン (濃度 4%) にその沸点で還流しながら溶解させた後、熱溶液のまま激しく攪拌しながら 1l の水冷した精製メタノール (沈澱剤) 中に徐々に注ぎ入れて沈澱させ、濾過・減圧乾燥後実験に使用した。

### 2.3 溶媒

シクロヘキサン (bp 81°C), シクロヘキサノン (bp 155°C),  $CS_2$  (bp 46.5°C), デカリン (bp 190°C) は関東化学 (株) 製の試薬特級を、TCE (bp 87°C) は和光

純薬工業 (株) の試薬特級をそのまま使用した。キシレン (bp 138°C) およびメタノール (bp 63.8°C) は関東化学 (株) 製の試薬一般を常法により精製して用いた。

## 2.4 溶解組成 (透明点) の測定

### 2.4.1 三成分系の溶解度曲線

用いた溶媒系はシクロヘキサン ~ TCE, シクロヘキサン ~  $CS_2$ , シクロヘキサン ~ シクロヘキサノンの三種類<sup>\*2</sup>である。

なお透明点の測定は全て  $\pm 0.03^\circ C$  の恒温槽中で行なった。

#### 2.4.1.1 シクロヘキサン ~ TCE ~ LDPE

測定は 65°C, 70°C の二点について行なった。実験方法を以下に示す。

容積 50ml のすり合わせ封管に所定濃度のシクロヘキサン ~ LDPE 溶液を調製し、溶媒の蒸発を防ぐためにパラフィンフィルムで封管のすり合わせ部分をシールする。次に封管内の試料を一旦 80°C の湯浴中で完全に溶解させた後、65°C の恒温槽中に 30 分間放置し白濁させる。そしてビュレットから TCE を滴下させ、滴下後 10 分間程度封管を振りながら溶液の色の変化を観察する。溶液が透明になるまでこの操作を繰り返し、その時の三成分の組成を重量比で決定しグラフにプロットする。なお TCE の一回の滴下量は 0.3ml で、溶液の透明の判定は対照液と比較しながら行なった。同様な操作を仕込み濃度が異なる数個の試料について行ない、それぞれの透明点を測定した。

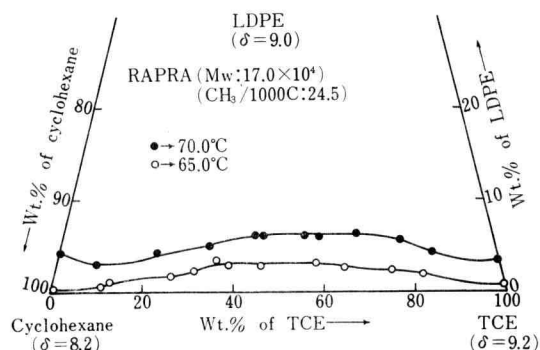


Fig. 1. Phase diagram for the system cyclohexane-TCE-LDPE: closed circles, at 70.0°C; open circles, at 65.0°C.

\*2 これらの他にキシレン ~  $CS_2$  系についても測定を行なったが、混合溶媒の組成変化に対して、溶解力に明確な変化が表われなかったので省略した。

更に所定濃度の TCE~LDPE 溶液を封管内に調製し、シクロヘキサンを滴下しながら透明点の組成を決定した。70°C についても 65°C の場合と全く同様にして測定した。以上の測定から得られたシクロヘキサン~TCE~LDPE 系の溶解度曲線を Fig. 1 に示した。

#### 2.4.1.2 シクロヘキサン~CS<sub>2</sub>~LDPE

測定温度は 60°C で透明点の測定は前の系と同様にして行なった。結果を Fig. 2 に示した。

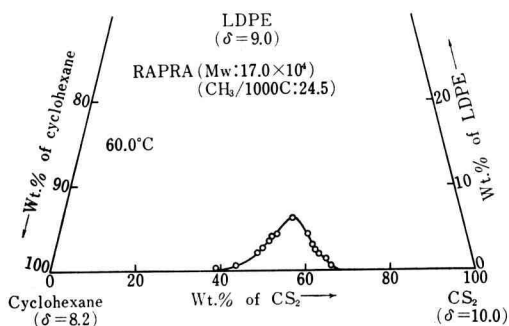


Fig. 2. Phase diagram for the system cyclohexane-CS<sub>2</sub>-LDPE at 60.0°C.

#### 2.4.1.3 シクロヘキサン~シクロヘキサノン~LDPE

この系についても前の系と同様にして 70°C, 75°C の二点について測定し、結果を Fig. 3 に示した。

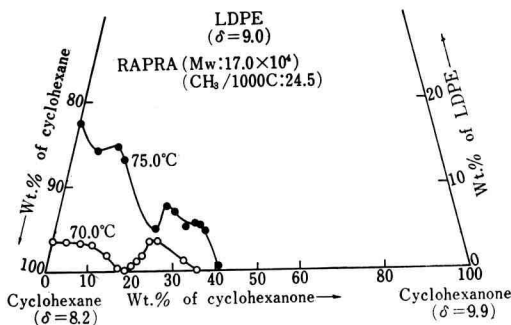


Fig. 3. Phase diagram for the system cyclohexane-cyclohexanone-LDPE: closed circles, at 75.0°C; open circles, at 70.0°C.

#### 2.4.2 最適溶媒組成の測定

測定はデカリン~CS<sub>2</sub>, シクロヘキサン~CS<sub>2</sub>, シクロヘキサン~TCE の三種類の溶媒系について行なった。

各系について溶媒組成の異なる 0.5% の濃度をもつ LDPE 溶液を作り封管し、80°C で完全に溶解させた後冷却し白濁させる。次に 55°C に保った恒温槽中に一時間放置した後、20 分間毎に恒温槽の温度を 0.2°C ずつ上げ、溶液が透明になる温度を測定した。各系の測定結果をまとめて Fig. 4 に示した。

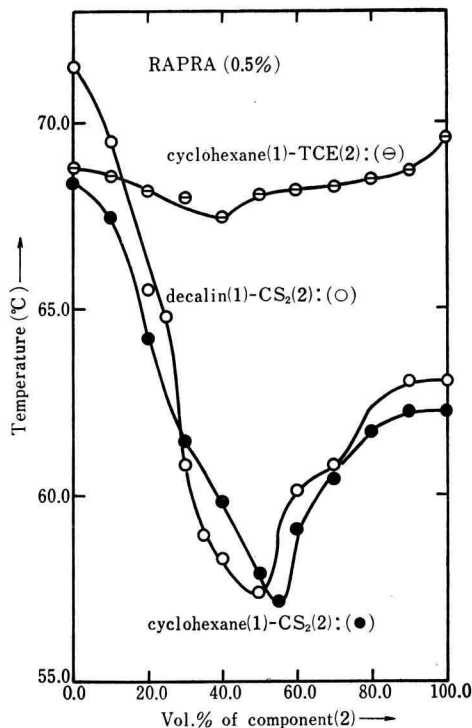


Fig. 4. A plot of clear temperature of LDPE solution (0.5%) vs. cosolvent composition for each system.

### 3. 結果および考察

#### 3.1 三成分系の溶解度曲線

##### 3.1.1 シクロヘキサン~TCE~LDPE

この系の溶解度曲線のピーク位置における溶媒組成は体積比ではほぼ 1 対 1 付近にあり、曲線は二本ともほぼ左右対称となった (Fig. 1 参照)。しかし曲線を見る限り混合溶媒の溶解力は単一溶媒と比較すればあまり変化がなく、しかも混合溶媒の組成変化に対しても著しくない。従ってこの系は LDPE に対して良い溶媒系とは言えないであろう。

この系は無極性溶媒 (シクロヘキサン), 極性溶媒

(TCE), 無極性物質 (LDPE) の組み合わせで溶解性パラメーター (solubility parameter),  $\delta$ , の値は次の大小関係<sup>9-12)</sup>を満たしている。

$$\begin{aligned}\delta(\text{シクロヘキサン}) &= 8.2 < \delta(\text{LDPE}) \\ &= 9.0 < \delta(\text{TCE}) = 9.2\end{aligned}\quad (1)$$

### 3.1.2 シクロヘキサン～CS<sub>2</sub>～LDPE

この系は他の二つの系と比較すれば混合溶媒の組成変化に対する溶解力が CS<sub>2</sub> の増加とともに急激に上昇し (Fig. 2 参照), 特にシクロヘキサン対 CS<sub>2</sub> の重量比が 37 対 63 (この値は体積比で 50 対 50 に相当している。) 付近で最大となっている。そしてピーク位置での LDPE の濃度は 6% にも達している。曲線の型はほぼ左右対称で, cosolvency の現象が顕著に表われている。前の曲線と比較した場合, 曲線のピーク位置における溶媒組成はほぼ一致しているが, 山の型が非常にシャープであり, CS<sub>2</sub> が LDPE を溶解させるのに有効な溶媒であることがわかる。

この系は無極性物質同士の組み合わせであり,  $\delta$  は次の大小関係を満たしている。

$$\begin{aligned}\delta(\text{シクロヘキサン}) &= 8.2 < \delta(\text{LDPE}) \\ &= 9.0 < \delta(\text{CS}_2) = 10.0\end{aligned}\quad (2)$$

### 3.1.3 シクロヘキサン～シクロヘキサノン～LDPE

この系は単一溶媒 (シクロヘキサン) の方が混合溶媒よりも溶解力は強く, しかもシクロヘキサノン側では 75°C の高温でも LDPE はほとんど不溶である (Fig. 3 参照)。従ってこの系もシクロヘキサン～TCE 系と同様に LDPE に対して良い溶媒系とは言えない。

なお溶媒は無極性溶媒 (シクロヘキサン) と極性溶媒 (シクロヘキサノン) との組み合わせで,  $\delta$  は次の大小関係を満たしている。

$$\begin{aligned}\delta(\text{シクロヘキサン}) &= 8.2 < \delta(\text{LDPE}) \\ &= 9.0 < \delta(\text{シクロヘキサノン}) = 9.9\end{aligned}\quad (3)$$

### 3.2 最適溶媒組成

シクロヘキサン～TCE～LDPE, シクロヘキサン～CS<sub>2</sub>～LDPE, デカリン～CS<sub>2</sub>～LDPE の各系<sup>\*3</sup>について実験的に最適溶媒組成 (Fig. 4 で溶解温度の最小値における溶媒組成) を求め, 計算値との比較検討を行なった。デカリン～CS<sub>2</sub> 系は我々の研究室で新しく見つけた混合溶媒系で, この系についても次の関係が成り立っている。

$$\begin{aligned}\delta(\text{デカリン}) &= 8.7 < \delta(\text{LDPE}) \\ &= 9.0 < \delta(\text{CS}_2) = 10.0\end{aligned}\quad (4)$$

なおデカリン, CS<sub>2</sub> は共に無極性溶媒である。最適溶媒組成の計算値は次式<sup>7)</sup>に従って求めた。

$$\begin{aligned}(\delta_1 - \delta_3)^2 V_1 - (\delta_2 - \delta_3)^2 V_2 - (\delta_1 - \delta_2)^2 \\ \{ (V_1 - V_2) \Phi_1^2 - 2 V_1 \Phi_1 + V_1 \} = 0\end{aligned}\quad (5)$$

ここで

$$\left\{ \begin{array}{l} \delta; \text{溶解性パラメーター (solubility parameter, (cal/cm}^3)^{1/2}) \\ V; \text{溶媒のモル容積 (molar volume of the solvent, (cm}^3/\text{mole))} \\ \Phi; \text{最適溶媒組成 (optimum solvent composition, (volume fraction))} \end{array} \right.$$

添字 1, 2 はそれぞれ二つの溶媒 (ただし  $\delta_2 < \delta_1$ ), 3 は LDPE を示している。Fig. 4 から求めた実測値および (5) 式から求めた計算値をまとめて Table II に示した。なお溶媒のモル容積 V はピークノメーターにより各溶媒の最適溶媒組成温度における密度を測定して求めた。

結果を見るとデカリン～CS<sub>2</sub> 系における計算値と実測値のずれは大きい, シクロヘキサン～CS<sub>2</sub> 系は非常によく一致している。デカリン (高沸点溶媒) と CS<sub>2</sub> (低

Table II. Solubility parameter and optimum solvent composition of each system

	Cyclohexane	TCE	Cyclohexane	CS <sub>2</sub>	Decalin	CS <sub>2</sub>
$\delta$ (cal/cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup>	8.2	9.2	8.2	10.0	8.7	10.0
V (cm <sup>3</sup> /mole)	114.96	95.12	114.96	93.38	88.89	93.38
Calculated $\Phi^{*4}$	80.0	20.0	44.0	56.0	22.0	78.0
Observed	60.0	40.0	45.0	55.0	50.0	50.0
Temp. <sup>*5</sup> (°C)	67.4		57.2		57.4	

<sup>\*4</sup> Volume percent (%).

<sup>\*5</sup> Minimum temperature on the solubility curve (Fig. 4).

<sup>\*3</sup> シクロヘキサン～シクロヘキサノン～LDPE の系については Fig. 3 の結果から判断して良い溶媒系とは言えないので測定から除いた。

沸点溶媒)は沸点差が大きく、試料溶液を作る際に組成に変化が起り易いこと、更に両溶媒は屈折率が大きく透明点の判定に誤差が生ずるなどの測定誤差は考えられるが、(5)式を用いた理論的な考察は現段階ではできない。この問題は溶解温度の濃度依存性とも関連させて検討する必要があると思われる。

しかし  $CS_2$  は  $LDPE$  の溶解温度を低下させるのに有効な溶媒であること、更にシクロヘキサン $\sim CS_2$ 系およびデカリン $\sim CS_2$ 系は  $LDPE$  に対して強い溶解力を示し、しかも両混合溶媒系は体積比ではほぼ1対1付近で最大の溶解力を示すことは注目すべき点であると思われる。

#### 4. 結 論

(1) 一般に溶解性パラメーター,  $\delta$ , の値が似ている物質同士は溶け易いことが知られているが,  $LDPE$  の溶解には更に次の関係が成り立つ。

$$\delta(\text{溶媒}) < \delta(LDPE) < \delta(\text{溶媒}) \quad (6)$$

(2) シクロヘキサン $\sim CS_2$ 系およびデカリン $\sim CS_2$ 系のように共に無極性溶媒の組み合わせは  $LDPE$  (無極性物質) を比較的良く溶かし、しかも  $CS_2$  は溶解温度を低下させるのに有効な溶媒であると言える。(従来無極性物質は無極性溶媒に溶け易いことが知られているが、このことは混合溶媒系についても言える。)

(3) 上記 (1), (2) の条件を同時に満たすような溶媒が  $LDPE$  に対して良い溶媒となり、著しい cosolvency の現象が起る。

付記 本研究を遂行するに当たり、助言をいただいた信州大学松田英臣先生ならびに実験に協力された本大学卒研究生の宗方史君、吉田英成君、米原 晴君に感謝の意を表します。

#### 文 献

- 1) J.J. Fox and A.E. Martin, *Proc. Roy. Soc.*, **A175**, 208 (1940).
- 2) F.W. Billmeyer, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 6118 (1953).
- 3) Nita Das and S.R. Palit, *J. Polym. Sci., Chem. Ed.*, **11**, 1025 (1973).
- 4) H. Matsuda, K. Araki, M. Yamada, and S. Kuroiwa, *Rept. Progr. Polym. Phys. Jpn.*, **20**, 69 (1977).
- 5) H. Matsuda, K. Araki, and S. Kuroiwa, *Polym. Preps. Jpn.*, **27**, No. 8, G2E11 (1978).
- 6) A. Takahashi, T. Nakamura, and I. Kagawa, *Polym. J.*, **3**, 207 (1972).
- 7) P.C. Deb and S.R. Palit, *Makromol. Chem.*, **128**, 123 (1969).
- 8) M. Takeda et al., *Polym. Preps. Jpn.*, **25**, No. 2, 1H03 (1976).
- 9) G. Gee, *Trans. Faraday Soc.*, **40**, 468 (1944).
- 10) 例えば、篠田耕三, “溶液と溶解度”, 丸善, (1974).
- 11) 篠田耕三, “合成と溶解のための溶媒”, 丸善, (1969).
- 12) 松田種光, 箱島 勝, 鎌刈藤行, “溶剤ハンドブック”, 産業図書, (1962).