連鎖移動反応を伴う重合反応器のモデル化*

李 秀 逸**・高 尾 将 臣**

井 本 立 也**

大阪市立大学工学部 応用化学科

緒 言

高分子物質の分子量分布は、その物質の物性に関して重要な因子だが、工業的には重合操作条件の選定と共に、連鎖移動反応剤の添加などによって分布の調節が行なわれている。本報では著者らが先に報告した重合系の無次元モデル¹⁾に、連鎖移動反応の度合を示す無次元パラメータ γ を導入して、系の重合率、重合度および重合度分布に関する基礎式を求めた。ここで考える重合反応機構は、開始剤分解反応： $K \rightarrow 2K^*$ 、開始反応： $K^* + A \rightarrow P_1$ 、生長反応： $P_j + A \rightarrow P_{j+1}$ 、停止反応： $P_i + P_j \rightarrow M_i + M_j + M_{i+j}$ 、連鎖移動反応： $P_j + S \rightarrow M_j + S^*$ 、再開始反応： $S^* + A \rightarrow P_1$ であって、これ以外の連鎖移動反応は考えないものとする。ここで P_j 、 M_j は各々活性安定ポリマー j 量体、 K は開始剤で K^* はその分解によって生じた活性分子、 S は連鎖移動剤で S^* はその活性分子、 A はモノマーを表わしそれと同時に各濃度も表わすものとする。また各活性分子濃度についての動力学的定常仮定は許されるものとする。

1. 流系操作 等温完全混合槽型反応器における上記反応系の物質収支式は次のようになる。

$$dK/dt = (K_{in} - K)/\theta - k_d K \quad (1)$$

$$dA/dt = (A_{in} - A)/\theta - k_p A \hat{P}_0 (1 + C_1 S/A) \quad (2)$$

$$dP_1/dt = 2k_d K + k_f S \hat{P}_0 - (1/\theta + k_p A + k_t \hat{P}_0 + k_f S) P_1 \quad (3)$$

$$dP_j/dt = k_p A P_{j-1} - (1/\theta + k_p A + k_t \hat{P}_0 + k_f S) P_j \quad (4)$$

$$dM_j/dt = (1/2) k_{tc} \sum_{i=1}^{j-1} P_{j-i} P_i + k_{td} \hat{P}_0 P_j + k_f S P_j - M_j/\theta \quad (5)$$

$$dS/dt = (S_{in} - S)/\theta - k_f S \hat{P}_0 \quad (6)$$

ここで、 $i, j=1, 2, \dots, \infty$ 、さて系が定常状態にあるものとする。モノマー消費は生長反応が主たるものであるとすると、 $C_1 S/A \ll 1$ 、これと活性体濃度の定常近似を用いると、すなわち、 $\theta k_t \hat{P}_0 \gg 1$ 及び $k_{td} A \theta \gg 1$ となると、重合率および連鎖移動剤の反応率は次のようになる。

* <On the Dimensionless Model of Polymerization Reactor with Chain Transfer Reaction>
Received on June 16, 1966

化学工学徳山大会 (1965 年 11 月) にて講演発表

** Swil Rhee, Masaomi Takao, Tatsuuya Imoto (Dept. of Applied Chem., Osaka City University, Osaka, Japan)

$$C_F = \tau / \{2\alpha_F(1+\tau)^{1/2} + \tau\} \quad (7)$$

$$C_{FS} = \tau / \{2\alpha_{FS}(1+\tau)^{1/2} + \tau\} \quad (8)$$

$$\text{ここで } \alpha_F = C_f \cdot \alpha_{FS} = (k_d k_t / 8 k_p^2 \varepsilon K_{in})^{1/2} \quad (9)$$

次に平均重合度および重合度分布を求めるため、活性ポリマーの動力学的鎖長 ν を定義する (文献1の Eq. (28) および Eq. (29) を参照)。

$$1/\nu = 1/\nu^0 + 1/\nu_f \quad (10)$$

$$\text{ここで } \nu^0 = k_p A \hat{P}_0 / 2 k_d \varepsilon K \quad (11a)$$

$$\nu_f = A \alpha_F / \alpha_S \quad (11b)$$

すると一般に活性ポリマーの重合度分布は

$$f(j)_{n \text{ set}} = (1/\nu) \exp(-j/\nu) \quad (12a)$$

$$f(j)_{w \text{ set}} = (j/\nu^2) \exp(-j/\nu) \quad (12b)$$

さて、系の重合率と ν との関係は、Eq. (7)~Eq. (10) から

$$\nu_F / \nu_{Fin} = (\nu_F^0 / \nu_{Fin}^0) (1 + \gamma_{in}) (\nu_F / \nu_F^0) \quad (13)$$

ここで、

$$\nu_F / \nu_F^0 = [1 + \gamma_{in} (\nu_F^0 / \nu_{Fin}^0) / \{(1 - C_F) + C_F \alpha_F / \alpha_{FS}\}]^{-1} \quad (14)$$

$$\nu_F^0 / \nu_{Fin}^0 = 2\alpha_F C_F + (1 - C_F)^2 / [\alpha_F C_F + \{\alpha_F^2 C_F^2 + (1 - C_F)^2\}^{1/2}] \quad (15)$$

また γ_{in} は連鎖移動反応の系への寄与の度合を示す無次元数で一般に次のように定義される。

$$\gamma = k_f S / k_t \hat{P}_0 \quad \therefore \quad \gamma_{in} = (2k_p k_f / k_t k_d) \alpha_F S_{in} \quad (16.a, b)$$

一方 Eq. (12a, b) を Eq. (5) の定常式に代入して、安定ポリマーの平均重合度および重合度分布は次のように求められる。

$$\bar{P}_{nF} = \{2(1+\gamma)/(2+2\gamma-a)\} \nu_F \quad (17)$$

$$\bar{P}_{wF} = \{(2+2\gamma+a)/(1+\gamma)\} \nu_F \quad (18)$$

$$\bar{P}_{wF} / \bar{P}_{nF} = \{4(1+\gamma)^2 - a^2\} / 2(1+\gamma)^2 \quad (19)$$

$$F(j)_n = \{a/(2\gamma+2-a)\} (j/\nu_F^2) \exp(-j/\nu_F) + 2\{(\gamma+1-a)/(2\gamma+2-a)\} (1/\nu_F) \exp(-j/\nu_F) \quad (20)$$

$$F(j)_w = \{a/(1+\gamma)\} (j/2\nu_F^2) \exp(-j/\nu_F) + \{(\gamma+1-a)/(1+\gamma)\} (j/\nu_F^2) \exp(-j/\nu_F) \quad (21)$$

結局系の3つの無次元パラメータ α_F 、 α_{FS} 、 γ と C_F を知れば Eq. (13) から ν_F を計算することができ、 $\bar{P}_n$ お

Fig. 1 $(\nu_P/\nu_{P,in})$ vs. conversion of continuous polymerization reactor with chain transfer reaction ($C_F=2.7$)

Fig. 2 (ν_P/ν_P^0) vs. conversion of continuous polymerization reactor with chain transfer reaction ($C_F=2.7$)

Fig. 3 Weight distribution of continuous polymerization reactor with chain transfer reaction ($a=0.8$)

Fig. 4 Weight distribution of continuous polymerization reactor with chain transfer reaction ($a=0.2$)

Fig. 5 $(\nu_B/\nu_{B,i})$ vs. conversion of batch polymerization reactor with chain transfer reaction ($C_F=2.7$)

Fig. 6 (ν_B/ν_B^0) vs. conversion of batch polymerization reactor with chain transfer reaction ($C_F=2.7$)

よび $F(j)$ を求めることができる。

2) 回分操作 回分系についても同様な計算をする
と C_B , C_{BS} , ν_B および $\bar{P}_{nB}$ についての関係式をうる。

$$1 - C_B = \exp[(-1/\alpha_B)\{1 - \exp(-\tau/2)\}] \quad (22)$$

$$1 - C_{BS} = \exp[(-1/\alpha_{BS})\{1 - \exp(-\tau/2)\}] \quad (23)$$

$$\nu_B/\nu_{B,i} = (\nu_B^0/\nu_{B,i}^0)(1 + \gamma_i)(\nu_B/\nu_B^0) \quad (24)$$

$$\nu_B/\nu_B^0 = \{1 + \gamma_i(1 - C_B)^{C_F-1} \times (\nu_B^0/\nu_{B,i}^0)\}^{-1} \quad (25)$$

$$\nu_B^0/\nu_{B,i}^0 = (1 - C_B)/\{1 + \alpha_B \ln(1 - C_B)\} \quad (26)$$

$$\bar{P}_{nB}/\bar{P}_{nB,i} = \frac{2\alpha_B C_B \{(2-a)\varepsilon K_i + S_i/2\alpha_{BS}\}}{(2-a)\varepsilon K_i(1 - \exp^{\tau}) + S_i C_{BS}} \quad (27)$$

Eq. (13), (14), (21), (24) および (25) の数値計算例を Fig. 1~Fig. 6 に示す。Fig. 1 の縦軸は $a=0$ であると Eq. (17), (18) からわかるように $\nu_F/\nu_{Fin} = \bar{P}_{nF}/\bar{P}_{nFin}$ を表わし、Fig. 5 では瞬時平均重合度を表わす。一般に γ_{in} の増加によって系の重合度は低下するが、その度合は Fig. 2 および Fig. 6 からわかるように α および系の重合率によって異なってくる。Fig. 3, Fig. 4 は流通系の重合度分布を $a=0.8$ および $a=0.2$ の場合について計算したものであるが、 a が小さい程、すなわち不斉化停止の率が大きい程 γ の分布への影響は少ない。また分布のひろがりのインデックスは Eq. (19) からわかるように γ の大きい系ほど、 a の値にかかわらず小さくなる。

Nomenclature

a : $=k_{tc}/k_t=1-b$	[—]
A : monomer concentration	[Kg-mole/m ³]
b : $1-a$	[—]
C : conversion of monomer	[—]
C_f : chain transfer constant ($=k_f/k_p=\alpha_F/\alpha_{FS}$)	[—]
C_s : conversion of chain transfer agent	[—]
$f(j)$: molecular distribution function of active polymer	[—]
$F(j)$: distribution of molecular weight	[—]
k_d : decomposition rate constant of initiator	[m ³ ·hr/Kg-mole]
k_p : propagation rate constant	[m ³ ·hr/Kg-mole]
k_t : over-all termination rate constant ($=k_{tc}+k_{td}$)	[m ³ ·hr/Kg-mole]
k_f : chain transfer rate constant	

	[m ³ ·hr/Kg-mole]
K : initiator concentration	[Kg-mole/m ³]
M_j : dead polymer concentration containing j units	[kg-mole/m ³]
P_j : active polymer concentration containing j units	[kg-mole/m ³]
$\bar{P}_n$: number average degree of polymerization	[—]
$\hat{P}_0$: total concentration of active polymer	[Kg-mole/m ³]
$\bar{P}_w$: weight average degree of polymerization	[—]
S : concentration of chain transfer agent	[Kg-mole/m ³]
α_B : $=k_d/2k_p(k_t/2k_dK_i)^{1/2}$	[—]
α_F : $=k_d/2k_p(k_t/2k_dK_{in})^{1/2}$	[—]
α_{FS} : $=\alpha_F/C_f$	[—]
γ : dimensionless parameter $=k_fS/k_i\hat{P}_0$	[—]
ϵ : efficiency of initiation	[—]
θ : average residence time	[min]
ν : mean kinetic chain length	[—]
τ : $k_d\theta$ or $k_d t$	[—]

Subscript

B : batch polymerization
F : continuous polymerization
f : with chain transfer
j : j -mer
i : initial
in : inlet
0 : without chain transfer

Literature cited

- 1) Iwasa, Y., S. Rhee and T. Imoto: *Kagaku Kōgaku* (Chem. Eng., Japan), **31**, 373 (1967)

高分子溶液における低分子溶質の拡散 (星野定司・佐藤一雄, 化学工学, 31, 961~966(1967)) ポリビニールアルコールおよびポリビニルピロリドン水溶液における食塩およびサツカロースの拡散係数をモビル図形法により測定し, エチレングリコール, グリセリンおよびサツカロース水溶液の場合と比較し, 溶質の拡散係数と溶液の粘度との関係を調べた。

高分子溶液においては, マクロの粘度とミクロの粘度を区別すべきであり, 前者は攪拌に, 後者は拡散に関係し, ストークス, アインシュタイン式中の粘度は後者でなければならない。溶質の拡散係数は溶液がニュートン流体, 非ニュートン流体の別なくマクロの粘度にはほとんど無関係で溶媒の粘度により定まる。

低分子溶液ではミクロの粘度とほぼ等しいので拡散係数はマクロの粘度にはほぼ逆比例する。

Packed-Fluidized Bed 内の流体の挙動について (加藤邦夫・今福克明・久保田宏, 化学工学, 31, 967~973(1967))

流動化粒子に対して非吸着性および吸着性のトレーサースを用いて残余濃度曲線を求め, その結果を粉粒体混合層内での層内の流体の挙動を表わす新しい二相モデルによって解析した。このモデルの特色は稀薄相と濃厚相との間に流体のみならず粒子の交換をも考慮した点にある。次にこのモデルを用いて定常状態でのトレーサースの逆混合のデータを解析すると同時に層内粒子-流体間の移動現象に対しても定性的考察を加えた。

共軸回転円筒内乱流における輸送現象 (水科博郎・伊藤竜彦・中川保・片岡邦夫・横山誠一, 化学工学, 31, 974~980(1967))

共軸円筒間に流体をみだし, 加熱した内円筒を回転し, 冷却した外円筒を静止させた場合のヌセルト数, 流体摩擦係数, 熱および運動量の乱流拡散係数 ϵ_H, ϵ_M を実験により求めた。用いた流体はトルエン, 水銀, プタノールであった。ヌセルト数および摩擦係数は他の研究者の実験結果と大体一致する。 ϵ_H は Ta 数の 1 乗に比例し, Pr 数は関係せず, $\epsilon_H/\nu = 0.065 Ta$ となった。これに対し ϵ_M は, $\epsilon_M/\nu = 0.411 Ta^{0.58}$ となった。

分散系の有効輸送現象 (乙竹直, 化学工学, 31, 980~987(1967)) PMMA および銅粉とゼラチン溶液の混合系に対し, その組成を変化せしめて有効拡散係数を測定した。組成に対する依存性は Maxwell, Bruggeman の式と同傾向にあるものとと思われる。

Dallavalle, Hamilton は不均一系の有効熱伝導度を Maxwell および一部修正した Maxwell の関係で整理し, 一方 Einstein の粘度式は, その粘度依存性について Maxwell と数学的に同形であり, また Brinkman の式は Bruggeman と同形である。これらの諸事実から, 筆者はここに, 輸送定数の分散質濃度に対する依存性をあらわす一般式として次式を導いた。

$$\text{稀薄系に対し: } 1/\epsilon_{sp} = A - B \phi_0 \quad (11 \cdot 5)$$

$$\text{濃厚系に対し: } 1 - M\phi_0 = (\epsilon_r - \epsilon_d)/\epsilon_r N' (1 - \epsilon_d) \quad (10 \cdot 6)$$

実験値の経験的整理をするためには, 次の 1 係数式が便利で, 係数は実験値から求められる。

$$\text{近似式として: } 1 - \phi_0 = (\epsilon_r - \epsilon_d)/\epsilon_r N' (1 - \epsilon_d) \quad (10 \cdot 6)$$

諸文献値および, ここに与えられたデータの整理を Fig. 4, 5, 6・1 および 6・2 に示す。

輻射と伝導の共存する系での熱伝達——とくに高温の 1 次元溶融ガラス内熱伝達——(西村誠・架谷昌信・杉山幸男, 化学工学, 31, 988~994(1967)) 輻射と伝導の共存する系での熱伝達に関して, とくに高温の輻射寄与率の大きい場合について, 試料層の光学的厚さの影響を見るために種々の吸収係数の異なるガラス溶融体を試料として, 一次元定常熱伝達実験を行ないこれと基礎微積分方程式の厳密な数値解ならびに近似解と比較検討し, 近似解の精度, "Optically thick" の仮定などについて考察を加えた。

その結果,
i) 数値解と実験結果とは本実験条件下 (加熱温度: 700~1100°C, 冷却温度: 550~1050°C, τ_0 (光学的厚さ): 1.0~3.0) においてはほぼ満足のいく傾向の類似を示した。

ii) 近似解は伝導と輻射による熱流の相対割合をあらわす量 N ならびに τ_0 がそれぞれ 0.5, 3.0 以上の範囲で数値解と十分精度よく一致した。

iii) "Optically thick" の仮定の成立する範囲は τ_0 の値のみならず, N の値によっても異なる。などの結論をえた。

多成分非理想系蒸留計算法 (山田幾穂・杉江日出澄, 化学工学, 31, 994~1001(1967)) 筆者らは, Acrivos のの方法を拡張し, 摂動理論を適用して多成分非理想系蒸留操作を解析し, 高次逐次近似法および高次摂動法の一般形を示した。そして, 前報に示した収束法を非理想系に発展させた。メタノール-エタノール-水系で与えられた段数のもとに留出および留出組成を求める数値計算例を示し, 平田の示した値²⁾と大略一致をみた。

多成分非理想系の最小還流比について (杉江日出澄・山田幾穂, 化学工学, 31, 1001~1005(1967)) 筆者らは多成分非理想系蒸留における最小還流比について解析し, 非分配成分が存在しない場合, 理想系で同様にピンチポイントが原料段付近にありその組成は原料の液状部分の組成に等しいことを示した。この結果, たとえ非理想系と言えども, 原料液状部分の組成に対する比揮発度を用いれば, 限界成分の与えられた分離比に対する最小還流比は, Underwood の方法によって求めることができ, また与えられた還流比, 留出および留出量に対する末端組成は先に示した筆者らの方法によって求めることができる。

一方, 非分配成分が現われる場合, 原料供給段とピンチポイントの間の解析的表現がえられないために, 最小還流比の計算は煩雑になる。この場合, 逐次段計算法によって計算は可能であるが, 実用的でない。

気泡塔内の固体粒子の挙動——(2) 多段化時の粒子濃度分布—— (宮沼利昌・山西卓郎, 化学工学, 31, 1006~1011(1967))

沈降拡散モデルに基づいて, 多段化気泡塔内の濃度分布を検討した。さらに粒子濃度分布を考慮して, 多段化気泡塔内での接触反応の達成度を解析した。結果は下記の通りである。

(1) 多段化用仕切板付近で粒子濃度分布は段階的に変化する。塔内平均粒子濃度は多段化により減少する。

(2) 固体粒子触媒を用いた反応を行う場合は, 多段化に伴う触媒濃度低下の影響を受け多段化効果は減殺される。

煙霧質粒子による単一円筒捕集効率の実験的検討 (吉岡直哉・江見準・曾根博徳, 化学工学, 31, 1011~1016(1967))

伊豆島集塵において重要な単級捕集機構につき, 実験条件を理論モデルに近づけた状態での実験をおこない, ガゼンシャル流, 慣性支配とみなせる領域で基礎データを集積した。実験結果は, 捕集効率と円筒表面に捕集された粒子の角度による分布の両面から理論値と比較した。実験値はやや高い値を示すが, 傾向は理論とよく一致する。以上の事実より, 単一円筒による粒子の捕集機構は実験的に裏付けられたと考えられる。

ガス-液系攪拌槽におけるタービン攪拌機の所要動力 (永田進治・山口巖・西川正史・和田謙一, 化学工学, 31, 1016~1019(1967))

6枚羽根平板タービンによる液中への空気分散の消費動力を翼長, 液粘度および空気流速を変えて測定した。実験結果はレイノルズ数, フルード数および通気係数を用いて Eq. (6) に示すごとく相関された。

既に指摘されているように, 通気係数は相関に当って重要な項であるが, さらにフルード数を考慮せねばならないこと, およびレイノルズ数は消費動力にはほんの僅かな影響しか与えないことを明らかにした。

多成分系蒸留計算法と収束法について (杉江 日出澄・山田幾穂, 化学工学, 31, 1020~1022(1967)) 従来, 多成分系蒸留計算法に関して数多く報告されているが, 筆者らは, 種々の計算法と原料供給段上での Matching の条件を適用した収束法について検討した。所要試行計算回数, 計算時間比, プログラムステートメント数比に関する結果を表した。

連鎖移動反応を伴う重合反応器のモデル化 (李秀逸・高尾将臣・井本立也, 化学工学, 31, 1022~1024(1967)) 前報で提出した "モデル I" に, 連鎖移動反応の影響を無視す元パラメータ (r) を新たに導入することによって, 槽型および回分型反応器における連鎖移動反応を伴う重合反応生成物の重合度分布および平均重合度を求め, $\bar{w}$ - $\bar{w}_0$ 線図を得た。

有限系 1 次元拡散モデルの固有値の一計算法 (矢野武夫・宮南啓, 化学工学, 31, 1025~1026(1967)) 方程式 $\cot \omega = (\omega/a - \sigma/a)/\sigma$ の正根 ω を任意の σ に対して, 必要な個数だけ順序よく希望する精度で求めるための計算機プログラムを開発した。手法としては, 二分法を採用した。このプログラムでは 1 つの ω を求めるために必要な計算時間は σ に無関係で, 希望する精度で増減する。