連続乳化重合における最適インクレメント操作*

谷 山 巖**・佐 藤 忠 正***

日本合成ゴム(株) 計算機制御委員会**

はじめに

合成ゴム(特にSBR)製造技術の分野でインクレメント法¹⁾とよばれる操作法——分子量調節剤を重合開始時と開始後の適当な時期との2回にわたり添加する方法——が注目されていること、およびその利点・実施法について前報²⁾で述べた。

本報では、先に設定したインクレメント法のモデルを適用し連続操作におけるインクレメント法の諸特性を検討すると同時に、製品重合体の加工性を初期法のそれに最も近づけるという意味での最適操作条件の探索を行なった。

1. システム方程式

重合はFig. 1に示すように10基の重合槽を用いて連続操作で行なう。重合槽はすべて完全混合状態にあり、同一温度で一定に保たれているものとする。第1槽には開始剤、せっけん水溶液、モノマー、分子量調節剤(以下、初期調節剤とよぶ)が供給され、途中の重合槽(Fig. 1においては第6槽)にインクレメント調節剤を添加する。

1.1 反 応 率

反応率についてすでに著者らの解析があるが、せっけんミセルについての収支式を改め²⁾ Table 1の諸式が得られる。ここで重合体粒子のほとんどすべてが第1槽

で生成し、第2槽以後で生成する数は無視できると仮定している。したがって全重合体粒子数はすべての重合槽において等しい。しかし不活性粒子数と活性粒子数が等しいという仮定を本報ではもうけない。第 n 槽における反応率 $X_{c,n}$ は次式で定義される。

$$X_{c,n} = 1 - \frac{M_n}{M_0} \quad (1)$$

Table 1より第1槽においては $N_T = N_1 + N_1^*$ を考慮するとつぎの関係が得られる。

$$N_1 = \frac{k_i T_R R_1^*}{1 + k_i T_R R_1^* + k_i T_R R_1^*} N_T \quad (2)$$

$$N_1^* = \frac{1 + k_i T_R R_1^*}{1 + k_i T_R R_1^* + k_i T_R R_1^*} N_T \quad (3)$$

$$m_1 = m_0 - k_d (k_{pm} T_R M_m)^{2/3} N_1^{*2/3} N_T^{1/3} \quad (4)$$

$$N_T = k_i T_R R_1^* m_1 \quad (5)$$

Eq. (4)にEqs. (3), (5)を代入すれば

$$N_T = \frac{k_i T_R R_1^* m_0}{1 + k_i T_R R_1^* + k_i \left(\frac{k_{pm} T_R M_m (1 + k_i T_R R_1^*)}{1 + k_i T_R R_1^* + k_i T_R R_1^*} \right)^{2/3}} \quad (6)$$

と N_T と R_1^* の関係が得られる。Eq. (6)をEqs. (2)~(4)に代入すれば m_1 , N_1 , N_1^* が R_1^* の関数として求まるからTable 1の第1槽に関する第2式に代入して試行計算により R_1^* を求める。 R_1^* が求まれば上記の諸式よりそれぞれの濃度が求まり、Table 1の諸式とEq. (1)より反応率が計算できる。

第2槽以後も N_T は一定でTable 1より

Table 1 Equations for the calculation of monomer conversion

	1st reactor	n -th reactor ($n \geq 2$)
Initiator	$I_0 - I_1 - k_d T_R I_1 = 0$	$I_{n-1} - I_n - k_d T_R I_n = 0$
Initiator radical	$-R_1^* + k_d F T_R I_1 - k_i T_R R_1^* m_1 - k_i T_R R_1^* N_1 - k_i T_R R_1^* N_1^* = 0$	$R_{n-1}^* - R_n^* + k_d F T_R I_n - k_i T_R R_n^* N_n - k_i T_R R_n^* N_n^* = 0$
Micelle	$m_0 - m_1 - k_d (M_0 - M_1)^{2/3} (N_1 + N_1^*)^{1/3} = 0$	
Inactive particle	$-N_1 - k_i T_R R_1^* N_1 + k_i T_R R_1^* N_1^* = 0$	$N_{n-1} - N_n - k_i T_R R_n^* N_n + k_i T_R R_n^* N_n^* = 0$
Active particle	$-N_1^* + k_i T_R R_1^* m_1 + k_i T_R R_1^* N_1 - k_i T_R R_1^* N_1^* = 0$	$N_{n-1}^* - N_n^* + k_i T_R R_n^* N_n - k_i T_R R_n^* N_n^* = 0$
Monomer	$M_0 - M_1 - k_{pm} T_R M_m N_1^* = 0$	$M_{n-1} - M_n - k_{pm} T_R M_m N_n^* = 0$ (before depletion of monomer droplets) $M_{n-1} - M_n - k_p T_R M_m N_n^* = 0$ (after depletion of monomer droplets)

* <The Optimum Operating [Conditions of the Incremental Modifier Method in the Continuous Emulsion Polymerization]

Received on October 4, 1967

** Iwao Taniyama (Japan Synthetic Rubber Co. Ltd., Computer Control Committee, Yokkaichi, Japan)

*** Tadamasa Sato (明治大学工学部 Faculty of Technology, Meiji University, Kawasaki, Japan)

*1) インクレメント法に対し重合開始時にだけ分子量調節剤を供給する方法を初期法という。

*2) くわしくは補遺1に述べた。

Table 2 Equations for the calculation of modifier concentration when the initial modifier method

Before depletion of monomer droplet	Monomer droplet	$v_d C_{d,n-1} - v_d C_{d,n} - k_{fd} a_d T_R (K_c C_{d,n} - C_{w,n}) = 0$
	Water phase	$v_w C_{w,n-1} - v_w C_{w,n} + k_{fd} a_d T_R (K_c C_{d,n} - C_{w,n}) - k_{fma} T_R (C_{w,n} - K_c C_{m,n}) = 0$
After depletion of monomer droplet	Monomer-polymer particle	$v_m C_{m,n-1} - v_m C_{m,n} + k_{fma} T_R (C_{w,n} - K_c C_{m,n}) - k_{trm} T_R C_{m,n} N_n^* = 0$
	Monomer-polymer particle	$v_m C_{m,n-1} - v_m C_{m,n} - k_{trm} T_R C_{m,n} N_n^* = 0$

Table 3 Equations for the calculation of modifier concentration when the incremental modifier method

Before depletion of monomer droplet	Monomer droplet	$v_d C_{d,n-1} - v_d C_{d,n} - k_{fd} a_d T_R (K_c C_{d,n} - C_{w,n}) = 0$
	Water phase	$v_w C_{w,n-1} - v_w C_{w,n} + k_{fd} a_d T_R (K_c C_{d,n} - C_{w,n}) - k_{fma} T_R (C_{w,n} - K_c C_{m,n}) = 0$
After addition of incremental modifier	Monomer-polymer particle	$v_m C_{m,n-1} - v_m C_{m,n} + k_{fma} T_R (C_{w,n} - K_c C_{m,n}) - k_{trm} T_R C_{m,n} N_n^* = 0$
	Monomer droplet	$v_d C_{d,n-1} - v_d C_{d,n} - k_{fd} a_d T_R (K_c C_{d,n} - C_{w,n}) = 0$
Before depletion of monomer droplet	Water phase	$v_w C_{w,n-1} - v_w C_{w,n} + k_{fd} a_d T_R (K_c C_{d,n} - C_{w,n}) + k_{fpa} T_R (K_c C_{p,n} - C_{w,n}) - k_{fma} T_R (C_{w,n} - K_c C_{m,n}) = 0$
	Monomer-polymer particle	$v_m C_{m,n-1} - v_m C_{m,n} + k_{fma} T_R (C_{w,n} - K_c C_{m,n}) - k_{trm} T_R C_{m,n} N_n^* = 0$
After depletion of monomer droplet	Modifier droplet	$v_p C_{p,n-1} - v_p C_{p,n} - k_{fpa} T_R (K_c C_{p,n} - C_{w,n}) = 0$
	Water phase	$v_w C_{w,n-1} - v_w C_{w,n} + k_{fpa} T_R (K_c C_{p,n} - C_{w,n}) - k_{fma} T_R (C_{w,n} - K_c C_{m,n}) = 0$
After depletion of monomer droplet	Monomer-polymer particle	$v_m C_{m,n-1} - v_m C_{m,n} + k_{fma} T_R (C_{w,n} - K_c C_{m,n}) - k_{trm} T_R C_{m,n} N_n^* = 0$
	Modifier droplet	$v_p C_{p,n-1} - v_p C_{p,n} - k_{fpa} T_R (K_c C_{p,n} - C_{w,n}) = 0$

$$N_n = \frac{(k_i T_R R_n^* N_T + N_{n-1})}{1 + k_i T_R R_n^* + k_i T_R R_n^*} \quad (7)$$

$$N_n^* = \frac{(k_i T_R R_n^* N_T + N_{n-1}^*)}{1 + k_i T_R R_n^* + k_i T_R R_n^*} \quad (8)$$

Fig. 1 Emulsion polymerization reactor train

これらの2式を Table 1 の第 n 槽に關する第2式に代入し、試行計算により

R_n^* を求め、 N_n 、 N_n^* 、 $X_{c,n}$ が計算される。

1・2 調節剤濃度

初期法およびインクレメント法における各滴中濃度を求める方程式はそれぞれ Table 2 と 3 の通り与えられる。これらの諸式は先に設定した回分モデル⁵⁾をそのまま連続操作に適用したものであり、調節剤が各滴表面の境膜を通して拡散するという移動過程にもとづいている。計算を実行するにあたっての注意と仮定は前報⁵⁾第5章に述べた通りである。インクレメントは調節剤のみとし、その挙動についても前報⁵⁾に述べた通りとする。この場合インクレメント滴濃度 C_p が一定で、インクレメント量 C_i によりその容積分率 v_p が変化する。しかし前報⁵⁾で述べたように調節剤の滴から水相への移動量変化が $v_p C_p$ の変化で表わされるので、逆に容積分率 v_p をインクレメント量についても槽番号についても不変と考えこれを v_p で示すと、

$$v_p C_p = v_p \left(\frac{v_p C_p}{v_p} \right) \quad (9)$$

の関係が得られるから、右辺 ($v_p C_p / v_p$) を Table 3 の C_p に相当すると考えれば C_p は移動量変化を示すことになる。このような考えより Table 3 の諸式で v_p 一定として解を得る。これらの方程式は単なる線型連立方程式であるから容易に解は求まる。

1・3 平均重合度と重合度分布

第 n 槽における0次と2次モーメントは次式で与えられる³⁾。

$$P_n^0 = \sum_{n=1}^n (k_i T_R R_n^* + k_{trm} T_R C_{m,n}) N_n^* \quad (10)$$

$$P_n^2 = \sum_{n=1}^n \frac{(k_i T_R R_n^* + k_{trm} T_R C_{m,n}) (k_p T_R M_n)^2}{(k_i T_R R_n^* + k_{trm} T_R C_{m,n})^2} \times 2 N_n^* \quad (11)$$

第 n 槽の数平均および重量平均重合度は次式で求まる。

$$P_{N,n} = (M_0 - M_n) / P_n^0 \quad (12)$$

$$P_{W,n} = P_n^2 / (M_0 - M_n) \quad (13)$$

また第 n 槽における r 量体濃度は

$$M_{r,n} = \sum_{n=1}^n \left(1 + \frac{k_i R_n^* + k_{trm} C_{m,n}}{k_p M_n} \right)^{-r} \frac{(k_i T_R R_n^* + k_{trm} T_R C_{m,n}) (k_i T_R R_n^* + k_{trm} T_R C_{m,n}) N_n^*}{k_p T_R M_n} \quad (14)$$

であるから、その重量分率は

$$p_{W,n}(r) = r M_{r,n} / (M_0 - M_n) \quad (15)$$

で計算される。上記の諸式においてモノマー滴のある期間では k_p 、 M_n のかわりに k_{pm} 、 M_m を用いる。

1・4 ムーニー粘度

ゴムの加工性と重合度分布の関係についての研究¹⁾を進展させ、ムーニー粘度^{4)(*)}を物理的特性値で記述することが安田ら⁶⁾により行なわれた。それによればムーニ

*3) ムーニー粘度については補遺2で述べた。

Table 4 Physical properties and rate constants

Rate constants		
Decomposition	$k_d = 10^{-2}$	[1/hr]
Initiation	$k_i = 10^5$	[l/gr-mole·hr]
Termination	$k_t = 10^5$	[l/gr-mole·hr]
Propagation (in particle)	$k_{pm} = 10^5$	[l-particle/gr-mole·hr]
Propagation	$k_p = 2.86 \times 10^5$	[l/gr-mole·hr]
Chain transfer (in particle)	$k_{trm} = 5 \times 10^5$	[l-particle/gr-mole·hr]
Micelle consumption	$k_a = 0.979 \times 10^{-1}$	
Mass transfer coefficient		
Monomer droplet	$k_{fd}a_d = 200$	[1/hr]
Modifier droplet	$k_{fda_p} = 0.114$	[1/hr]
Monomer-polymer particle	$k_{fma_m} = 200$	[1/hr]
Soap		
Surface area	$A = 2.6 \times 10^9$	[cm ² /gr-mole]
Aggregation number	$s = 25$	
Monomer		
Molecular weight	$M_w = 100$	[gr/gr-mole]
Density	$\rho_M = 1$	[gr/cm ³]
Concentration in monomer-polymer particle	$M_m = 5$	[gr-mole/l-particle]
Modifier		
Equilibrium constants	$K_e = 10^{-3}$	
Molecular weight	$M_c = 200$	[gr/gr-mole]
Polymer		
Density	$\rho_p = 1$	[gr/cm ³]
Volume fraction		
Monomer droplet	$v_d = 0.175$	
Water phase	$v_w = 0.750$	
Monomer-polymer particle	$v_m = 0.175$	
Modifier droplet	$v_p = 10^{-4}$

Fig. 2 Changes of active particle concentration and conversion

一粘度は数平均重合度 P_N とある特定の重合度 r_s を持つ重合体の重量分率 $p_w(r_s)$ に比例する。すなわち

$$ML_1 = B \cdot P_N \cdot p_w(r_s) \quad (16)$$

であり、 r_s は SBR について

Table 5 Feed concentrations

Feed concentration		
Initiator	$I_0 = 10^{-3}$	[gr-mole/l]
Soap	$S_0 = 10^{-2}$	[gr-mole/l]
Micelle	$m_0 = S_0/s = 4 \times 10^{-4}$	[gr-mole/l]
Monomer	$M_0 = 3.5$	[gr-mole/l]
Mean residence time of a reactor	$T_R = 1$ [hr]	

$$r_s = 8.22 \times 10^5 / M_w \quad (17)$$

と与えられている。本報では r_s として 8500 を用いる。

2. システムの挙動

速度定数および物性定数は前報⁵⁾ と同一の Table 4 の値を用いる。一槽あたりの平均滞留時間は 1 時間とする。

2.1 反応率

第 1 槽への供給濃度は Table 5 に示す値とする。結果は Fig. 2 に示すが、先に行なった連続操作の解析³⁾ と異なる点は活性重合体粒子濃度が第 1 槽において最大で槽数とともに減少し定常値に達することである。このため見かけ上反応速度は第 1 槽で最大となる。全重合体粒子数のせっけん・開始剤濃度依存性および平均滞留時間との関係は前報³⁾ に述べたと同一である。

2.2 平均重合度

調節剤供給濃度は Table 6 に示す。これらは前報⁵⁾ の回分操作における同一の値であり、インクレメントは第 6 槽に添加した。重量平均重合度の変化を Fig. 3 に示す。図は前報⁵⁾ の Fig. 3 に対応し、インクレメント

Table 6 Feed modifier concentration

Initial modifier method		
Initial (feed to 1st reactor)	$C_0 = 2 \times 10^{-3}$	[gr-mole/l]
Monomer droplet	$C_{d,0} = 0.572 \times 10^{-3}$	[gr-mole/l-parti.]
Water phase	$C_{w,0} = 0.572 \times 10^{-5}$	[gr-mole/l]
Monomer-polymer particle	$C_{m,0} = 0.572 \times 10^{-3}$	[gr-mole/l-parti.]
Incremental modifier method		
Initial (feed to 1st reactor)	$C_0 = 1.061 \times 10^{-3}$	[gr-mole/l]
Monomer droplet	$C_{d,0} = 0.3048 \times 10^{-3}$	[gr-mole/l-parti.]
Water phase	$C_{w,0} = 0.3048 \times 10^{-5}$	[gr-mole/l]
Monomer-polymer particle	$C_{m,0} = 0.3048 \times 10^{-3}$	[gr-mole/l-parti.]
Incremental (feed to 6th reactor)	$C_i = 0.533 \times 10^{-3}$	[gr-mole/l]
Modifier droplets	$C_{p,0} = 5.0$	[gr-mole/l-parti.]
Total	$C_T = 1.6 \times 10^{-3}$	[gr-mole/l]

法では重合度がインクレメント添加後いったん減少し、再び増大する。これは回分操作の場合と同一である。

2・3 初期法で得られた重合体の特性値

現在工業的に実施されているのは初期法であり、それによって得られた重合体の諸特性値が他の操作法を採用する場合の規準となる。本報でも Table 5 と 6 の条件で初期法により得られた重合体、すなわち Table 7 と Fig. 6 の曲線 A で示す特性を持つ重合体を最終製品の規準と考える。

3. 最適操作条件

インクレメント法を採用するにあたって、最大の問題はインクレメント法により得られる重合体の加工性が初期法のそれとどの程度同一であるかということである。もちろん重合度分布が同じであれば加工性も同一と考えられる¹⁾が、これを実現するには調節剤のみでなく他の成分たとえば開始剤やせっけんの濃度を変更することが要求されよう。本報では調節剤濃度のみを変化させて加工性の第 1 の指標であるムーニー粘度を同一に保つような操作条件を求めた。

3・1 目的関数

したがって目的関数は初期法による最終（第 10 槽の）ムーニー粘度からの差の自乗として

$$F = (ML_{10} - ML_{10,i})^2 \quad (18)$$

を定義し、 F を最小とする条件を探索する。また最終重合体の重合度分布の偏差としてつぎの値を定義する。

$$D^2 = \sum_r (p_w(r) - p_{w,i}(r))^2 \quad (19)$$

ここに $p_{w,i}(r)$ は初期法により得られた重合体のうち r 量体の重量分率を示す。(19) 式の和は重合度 1500 から 500 おきに 8500 までの 15 個の重合度の重量分率について行なう。上限と下限をこのように定めたのはこの間の重合度分布が加工性に一番大きな影響を持つと考えられるからである。

3・2 計算手順

まずインクレメントを加える重合槽をきめる。つぎに

Fig. 3 Changes of the weight-average degree of polymerization

初期（第 1 槽に供給する）調節剤量を定め、最終ムーニー粘度についての Eq. (18) を最小とするようにインクレメント調節剤量を決定する。この場合、変数がインクレメント量のみであるから単なる試行計算であるが、収斂を早めるため最急傾斜法（たとえば Rosenbrock ら²⁾）を用いた。このようにしてインクレメント量が求まれば、最終重合体の重合度が計算され Eq. (19) の偏差も求まる。

3・3 最適操作条件

初期調節剤量を 0.6×10^{-3} [gr-mole/l] より 0.2×10^{-3} きさまで 1.8×10^{-3} まで変化させ、インクレメントを加える重合槽として第 1~7 槽をえらんだ。なお第 1 槽にインクレメントするということは現実の操作では考えられないが、本報では形式的に計算を行なった。なおこの場合もインクレメント滴は初期調節剤を含むモノマー滴とは独立して分散していると仮定している。

第 4 および 6 槽にインクレメントした場合の結果を Fig. 4 に示す。横軸は初期量であり、たて軸は下から調

Fig. 4 Total modifier concentration and characteristics of polymer by the incremental modifier method

Table 7 Physical properties of polymer in 10 th reactor obtained by the initial modifier method

Number average degree of poly.	$P_N = 1.09 \times 10^3$
Weight average degree of poly.	$P_W = 4.21 \times 10^3$
Ratio of weight average to number average	$P_W/P_N = 3.88$
Mooney viscosity	$ML = 56.2$
Distribution of degree of poly.	Curve A in Fig. 6
Degree of poly.	Weight fraction
1500	$1.924 (\times 10^{-3})$
2000	1.526
2500	1.250
3000	1.061
3500	0.900
4000	0.781
4500	0.684
5000	0.604
5500	0.536
6000	0.478
6500	0.428
7000	0.384
7500	0.346
8000	0.311
8500	0.281

節剤の全使用量、数平均重合度、不均一度（重量平均と数平均の比）そして重合度分布の偏差である。まず図は全使用量が初期法での必要量 2.0×10^{-3} より小さくなる条件のあること、そしてその最小値は初期量が $1.0 \sim 1.20 \times 10^{-3}$ 付近で到達されることを示している。インクレメントする重合槽をかえてもほぼ同様の傾向が得られた。数平均重合度は初期法とあまり変わらず、初期法の

Fig. 5 Total modifier concentration and characteristics of polymer when $C_0/C_i = 2/1$

1.09×10^3 に対しせいぜい 1.5×10^3 になる程度である。不均一度は操作条件により大きく変動し、特に重合初期にインクレメントすると初期法における値 3.88 に対し最大 6.6、最小 3.0 の幅をもって変化する。不均一度が初期法のそれと異なることは偏差が大きいことを意味し、実際 Fig. 4 に示す通り偏差の曲線は不均一度の曲線と対称的な変化を示している。

さて Fig. 4 の調節剤全使用量が最小となるのは初期量とインクレメント量の比を 2:1 とした場合と考えてもよさそうである。この条件下における値を Fig. 4 より読みとりプロットしたのが Fig. 5 である。横軸はインクレメントを加える重合槽番号である。全使用量は第 3 槽（反応率 21.0%）にインクレメントする場合が最小で、前報⁵⁾ Fig. 4 の実線とほぼ同一結果である。数平均重合度はインクレメントする槽によりほとんど変わらない。また不均一度はインクレメントする重合槽がうしろになるほど急激に減少する。この図より使用量は第 1 槽から第 4 槽までのどの槽にインクレメントしても大差なく、不均一度からは第 3 ないしは第 4 槽にインクレメントすることが望ましいことがわかる。またムーニー粘度制御という立場からはあまり重合初期にインクレメントすると本来の意義を失うおそれがある。これらのこと

を総合的に判断すれば本報の状況では第4槽にインクレメントするのが最適であると思われる。得られた重合体の重合度分布は Fig. 6 に示す通りで、初期法のそれよりややせまい。

おわりに

連続乳重合におけるインクレメント法について検討し、初期法と同一のムーニー粘度を持つ重合体を得るための最適条件を探索した。なおここに求めた条件は数学的に得られた最適唯一解というわけではなく、その他の操作上の問題を考慮した上で判断したものである。本報の条件では総合的に判断して調節剤の初期量とインクレメント量の比を2:1とし、第4槽(反応率26.6%)にインクレメントした場合が最適操作条件と思われる。この場合調節剤の全使用量は初期法とくらべて約20%減となり、得られた重合体は初期法によるそれと同一のムーニー粘度を持ち、重合度分布はややせまいけれど、最も似かかった加工性を持つものと思われる。

〔補遺 1〕 せっけんミセルの物質収支式

前報では生成した重合体粒子に吸着され系外に排出されるミセル数を回分操作での重合体粒子の体積増加によるミセル消失速度から計算した。しかし定常連続操作においては重合槽から排出される重合体粒子の表面積を求め、それに付着しているミセルの個数を数えた方がより厳密であろうと思われる。このミセル数は

$$m_s = k_s N_T^{1/2} (M_0 - M_1)^{3/2}$$

$$k_s = \frac{4.83 N_A^{1/2}}{A_s} \left(\frac{M_w}{\rho_p} \right)^{2/3} \left(1 - \frac{M_w M_m}{10^3 \rho_M} \right)^{-2/3}$$

で与えられるから、

$$\text{第1槽への供給量} = F m_0$$

$$\text{第1槽からの排出量} = F(m_1 + m_s)$$

となり、 $T_R = V_R/F$ の関係より Table 1 の式となる。

〔補遺 2〕 ムーニー粘度

ムーニー粘度はゴムの製品規格のなかで最も重要なものの一つで、未加硫状態における加工性の指標である。ムーニー粘度はムーニー粘度計とよばれる回転円板式粘度計の指示値であ

Fig. 6 Distribution of the degree of polymerization

る。この粘度計は回転円板に作用しているトルクを差動式にとり出し指示する機構になっているからムーニー粘度はトルクの指示値である。SBR のムーニー粘度は品種によりちがうが、たとえば #1500 では52 という規格になっている。なおムーニー粘度計の諸寸法、検定方法、測定方法等については ASTM 等で標準化されており、くわしくは文献4) に述べられている。さて、このムーニー粘度を粘弾性的に記述することについて詳細は原報1) と6) を参照して頂くとして概要は次の通りである。すなわちムーニー粘度は

$$ML_A = \frac{\pi b c G_0}{2 k_s} \cdot P_N \cdot \frac{\rho_w(r_s)}{3.4} = B \cdot P_N \cdot \rho_w(r_s)$$

$$r_s = \left(\frac{G_0 c}{K \dot{\gamma}} \right)^{1/3.4} \frac{1}{M_w}, \quad B = \frac{\pi b c G_0}{(2)(3.4) k_s}$$

と表わされる。ここに G_0 および K はそれぞれゴムの剛性率および定常流粘度に関する3・4乗則における比例定数である。 $\dot{\gamma}$ はムーニー粘度計の平均剪断速度、 k_s はムーニー粘度計指示値を力の単位に変換する係数である。 b は回転開始4分後の指示値と無限大時間後の指示値の比であり、 c は定常流粘度と動的粘度の実数部を関連づけるため剪断速度と角周波数の間に定められた比例関係の定数である。

Nomenclature

A: surface area occupied by soap molecule
[cm²/gr·mole]
B: constant in Eq.(16) [—]
 C_T : total modifier concentration [gr·mole/l]
 C_0 : initial (feed into 1st reactor) modifier concentration [gr·mol/l]
 C_i : incremental modifier concentration [gr·mole/l]
 C_d : modifier concentration in monomer droplet

[gr·mole/l·particle]
 C_p : modifier concentration in modifier droplet [gr·mole/l·particle]
 C_w : modifier concentration in water phase [gr·mole/l·water]
 C_m : modifier concentration in monomer-polymer particle [gr·mol/l·particle]
 D^2 : deviation of molecular weight distribution

defined by Eq.(19)	[—]	N^* : active monomer-polymer particle	[gr-mole/l]
F : deviation of Mooney viscosity defined by Eq. (18)	[—]	N : inactive monomer-polymer particle	[gr-mole/l]
f : initiator efficiency	[—]	P^0 : 0-th order moment $\left(=\sum_{r=2}^{\infty} M_r\right)$	
I : initiator concentration	[gr-mole/l]	P^2 : 2-nd order moment $\left(=\sum_{r=2}^{\infty} r^2 M_r\right)$	
k_d : decomposition rate constant	[1/hr]	P_N : number average degree of polymerization	
k_i : initiation rate constant	[l/gr-mole·hr]	P_W : weight average degree of polymerization	
k_t : termination rate constant	[l/gr-mole·hr]	$p_w(r)$: weight fraction of dead r 'th polymer	
k_{pm} : propagation rate constant in monomer-polymer particle	[l-particle/gr-mole·hr]	R^* : initiator radical concentration	[gr-mole/l]
k_p : propagation rate constant	[l/gr-mole·hr]	r_s : degree of polymerization corresponding to the rate of shear in Mooney viscometer defined by Eq.(17)	
k_{trm} : chain transfer rate constant in monomer-polymer particle	[l-particle/gr-mole·hr]	r : degree of polymerization	
k_s : constant		S : soap concentration	[gr-mole/l]
	$\left\{=\frac{4.83 N_A^{1/3}}{A_s} \left(\frac{M_w}{\rho_p}\right)^{2/3} \left(1 - \frac{M_w M_m}{10^3 \rho_M}\right)^{-2/3}\right\}$	s : aggregation number	
k_{fsd} : mass transfer capacity coefficient around monomer droplet	[1/hr]	T_R : mean residence time in a reactor	[hr]
k_{fsp} : mass transfer capacity coefficient around modifier droplet	[1/hr]	v : volume fraction	
k_{fma} : mass transfer capacity coefficient around monomer-polymer particle	[1/hr]	X_c : conversion of monomer	
K_c : equilibrium constant	[—]	ρ_M : density of monomer	[gr/cm ³]
M : monomer concentration	[gr-mole/l]	ρ_p : density of polymer	[gr/cm ³]
M_m : monomer concentration in monomer-polymer particle	[gr-mole/l-particle]		
M_w : molecular weight of monomer	[gr/gr-mole]		
M_c : molecular weight of modifier	[gr/gr-mole]		
ML_A : Mooney viscosity	[Mooney unit]		
m : soap micelle concentration	[gr-mole/l]		
N_A : Avogadro's number	[—]		

Subscript

d : monomer droplet
m : monomer-polymer particle
p : modifier droplet
w : water phase
o : initial (feed to 1st reactor) condition
n : n 'th reactor
s : obtained by the initial modifier method

Literature cited

- 1) Ninomiya, K. and Yasuda, G.: *J. Soc. Rubber Industry, Japan*, **30**, 168 (1966)
- 2) Rosenbrock, H.H. and Storey, C.: "Computational Techniques for Chemical Engineers" Pergamon Press (1966)
- 3) Sato, T. and Taniyama, I.: *Kogyo Kagaku Zasshi*, **68**, 106 (1965)
- 4) Soc. Rubber Industry, Japan, edited: "Gomu Shiken Ho (Testing Method of Rubber)" Soc. Rubber Industry, Japan (1963)
- 5) Taniyama, I. and Sato, T.: *Kagaku Kōgaku*, **31**, 1232 (1967)
- 6) Yasuda, G. and Ninomiya, K.: *J. Soc. Rubber Industry, Japan*, **30**, 911 (1966)

本 号 の 研 究 論 文 要 旨

直角流拡散炎の安定化 (宮島博・佐藤一雄, 化学工学, 32, 675~680 (1968)) 主流に空気を流し, 多孔質壁面から燃料を主流に垂直に送り出した時にできる拡散炎の吹きとびの実験を, 壁面が平面であり外から火炎の観察を行なえるバーナと, 多孔質円管内で火炎を作るバーナとで行なった。火炎および壁面から外界への熱損失を少なくする燃焼器形状をとり, 同時に主流の空気を予熱して壁面の温度を上げることによって保炎の範囲を広げることが可能である。

単滴からの物質移動 (村田芳治, 化学工学, 32, 681~687 (1968)) 液滴捕集時の移動量を無視できる実験装置で, 自然上昇初期および液滴を射出した場合の物質移動速度を検討した。自然上昇初期の総括物質移動係数 K_{DR} は従来測定された値より大きく, かつ本実験範囲では一定値を示すことが認められた。液滴を射出した場合の総括物質移動係数 K_{DR} はさらに大きく, K_{DR} の5~10倍に達した。

物質移動係数の表面反応速度に対する依存性について (城塚正・佐野正道, 化学工学, 32, 687~695 (1968)) 表面反応を伴う物質移動を層流境界層理論により解析した。表面反応を伴う場合と伴わない場合の物質移動係数の比として定義される反応係数を導入した。くさび形モデルについて可逆, 逐次, 並列の各1次反応および不可逆 n 次反応の各反応系の反応物質に対する反応係数を求めた。物質移動係数の表面反応速度に対する依存性および物質移動係数が表面反応速度に無関係であると仮定した場合に物質移動速度に生じる誤差を検討した。

固相において大きな気孔率変化を伴う移動現象 (鬼頭正和・小野寺輝之・杉山幸男, 化学工学, 32, 695~702 (1968)) 固相において大きな気孔率変化を伴う場合の移動効果を明らかにする目的で, 昇華物質が混入された多孔質固体を試料とし, 固相について Fig. 1 のようなモデルが考えられた。

理論式 Eqs. (1)~(5) が誘導され, 昇華速度は Eq. (12) のように与えられた。

粒子内昇華率分布および温度分布について電子計算機により数値解析が行なわれ, 実験結果と比較検討した。

解析結果は Figs. 4~6 に示すように, 実験結果とかなりよく一致し, かかる場合気孔率変化を考慮することにより, 移動効果をよく説明している。

これらの実際的な例は特殊な耐熱断熱煉瓦の焼成凍結乾燥などがあげられる。

一次反応に対する流動層攪拌効果について (岩崎光彦, 古田勝久, 越後谷悦郎, 化学工学, 32, 703~707 (1968)) 3 インチ管流動層において攪拌効果を研究し, 流体の滞留時間分布 $E(t)$ および流体・粉体間の接触時間分布 $C(t)$ を求めた結果, $E(t)$ は完全混合槽の並列または直列モデルで表現され, また $C(t)$ は完全混合槽の並列モデルで表現された。攪拌効果は層高が比較的大きい場合, 顕著に認められた。つぎに, $C(t)$ より不均一系一次反応転化率を推算した結果, 層高 8 cm の場合のクメンの接触分解反応実験結果をよく説明した。

連続乳重合における最適インクレメント操作 (谷山嶺・佐藤忠正, 化学工学, 32, 708~714 (1968)) 連続乳重合において初期法と同一のムーニー粘度の重合体を得るインクレメント法の操作について検討した。インクレメント法により, 初期量2に対しインクレメント量1の割合で第4槽 (反応率26.6%) にインクレメントすれば, 調節剤の全使用量が初期法にくらべて約20%減となり, しかも重合度分布はややせまいとはいえ, 初期法による重合体と最もよく似た加工性を持つ最終製品が得られる。

< 寄 書 >

混合気体のエネルギー適応係数 (三神尚, 化学工学, 32, 715~716 (1968)) 混合気体のエネルギー適応係数 α_{mix} は次式で表現されることを示し, Aihara らの二成分気体の実験結果もかなりよく説明できることを示した。

$$\alpha_{mix} = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{x_i}{\sqrt{M_i}} \alpha_i}{\sum_{i=1}^n \frac{x_i}{\sqrt{M_i}}}$$

ここで x_i , M_i , α_i はそれぞれ i 成分の適応係数, 分子量, モル分率である。

多孔性イオン交換樹脂の粒内拡散係数 (河添邦太郎, 竹内雍, 武口幸彦, 化学工学, 32, 716~717 (1968)) 市販の多孔性のイオン交換樹脂について, 粒内拡散係数を求めた。すなわち前に報告した方法を用い, ガラス球充填層に多孔性樹脂の標識単粒子を置き, NaCl 液を通じて Na^{22}Na 交換を行ない, 残留 ^{22}Na 量の時間的変化から粒内拡散係数を求めた。また Carberry 式と良く一致する境膜物質移動係数が得られた。

水平円形オリフィスからの粉粒体の自然流出速度 (五十嵐平太郎, 化学工学, 32, 718~719 (1968)) 水平な円形オリフィスから自然流出する非付着性粉粒体の流出速度式を自由落下モデルから導き, 次の半実験式を得た。

$$W = C \rho A \sqrt{g D_0} \exp \{-3.6 (D_0/D_p)^{-0.70}\} \quad (1)$$

$$C = 0.67 - 0.27 \tan \phi_r \quad (2)$$

ここに W は流出速度, ρ および D_p はそれぞれ粒子の密度および平均径, A および D_0 はそれぞれオリフィスの面積および直径, ϕ_r は粉粒体の安息角である。定数 C を流出実験から求める場合は約 $\pm 3\%$, Eq. (2) から求める場合は約 $\pm 7\%$ の精度で流出速度を推定することができる。