高 粘 性 分 散 相 の 挙 動*

溝 口 健 作***・大 島 栄 次**

井 上 博 愛**

東京大学工学部 化学工学科**

結 言

懸濁重合においては、反応速度は塊状重合のそれに従うと考えられるので、実用的観点からは、製品ポリマービーズの粒径制御が重要な問題となる。反応器内でポリマー滴は分裂と合一を繰り返しており、滴径はそのバランスで決定されるが、重合の進行に伴う分散相の物性、特に粘度の時間的変化が著しく、反応中滴径は次第に増大し、場合によっては集塊現象を起こす。そのために安定剤が添加されたりするが、合理的な条件下（所要動力小、分散相分率大、安定剤少 etc.）で、あらかじめ設定した粒径を持つポリマー粒子を得ることは容易ではない。

懸濁重合系での分散液滴に関する研究としては、最終

粒径と操作条件との関係を求めた Hopff らの報告¹⁾、重合中の滴径変化を追跡した広瀬ら²⁾、高尾ら¹³⁾の報告がある。一方、通常の液液分散系での定常滴径に関する報告や、合一頻度に関する報告は数多くなされているので、これらの知見を懸濁重合系に適用できれば、滴径制御に大いに役立つであろう。著者らは、以上二つの研究を結びつけることを目的とし、連続相に安定剤（ポリビニルアルコール）が含まれ、分散相粘度が高い場合（ポリスチレンのスチレン溶液）の定常液滴径を測定し、操作条件、粘性との関係を実験的に求め、既往の懸濁重合系のデータと比較した。また翼径を変えた場合の影響についても検討した。それらの結果を以下に報告する。

1. 実験装置および条件

実験装置を Fig. 1 に示す。撹拌槽は恒温槽内に設置し、高温でスチレン分散相を扱うので重合を防ぐために、窒素ガスを送入する。

撹拌槽はガラス製平底円筒型、撹拌翼は6枚羽根平板タービン、真鍮クロムメッキ製で、液中心におかれ、邪魔板は相互に直角に4枚、幅は $D_T/10$ ($\approx 14\text{mm}$)。

実験条件（予備実験 2・1 を除く）

連続相：イオン交換水

安定剤 PVA（市販、重合度 1,400）

分散相：ポリスチレンのスチレン溶液、ポリスチレンは分子量 30 万および 20 万で $[\eta]$ (30°C , トルエン) = 1.1 および 0.9 のもの、スチレンは減圧蒸留して使用した。

温度： $80 \pm 1^\circ\text{C}$ 。懸濁重合と対応させるため高温にした。

液量：連続相 1,800 cc, 分散相 200 cc, 分散相分率 0.1
翼径：3, 4.5, 6.2, 9 cm, 主に 6.2 cm

回転数： $D_t = 6.2\text{cm}$ で 300~700 rpm。この時撹拌 Re 数は 18,000~42,000 で、槽内は完全乱流域とみなせる。他の翼径の場合にも $Re > 10^4$ となるようにした。

界面張力： 80°C での界面張力を測定することは困難であった。 71.5°C でキャピラリー法で実測した結果を

Fig. 1 Agitated vessel

* <Characteristics of Dispersion of Viscous Liquid in an Agitated Vessel>

Received on April 13, 1973

化学工学協会第 33 年会（京都、1968 年 4 月 2 日）にて一部発表

** Eiji O'Shima (正会員) and Hakui Inoue (正会員) Dept. of Chem. Eng., Univ. of Tokyo, Tokyo, Japan

*** Kensaku Mizoguchi (正会員) 工業技術院 繊維高分子材料研究所 Research Inst. for Polymers and Textiles, Yokohama, Japan

Fig. 2 Comparison of droplet size distributions at different positions in the agitated vessel: CCl_4 + Toluene-Water system

Fig. 3 Comparison of droplet size distributions at different positions in the agitated vessel: Toluene-Water system

Table 1 Interfacial tension between PSt solution and PVA containing water		
PSt Conc.[wt%]	σ [dyne/cm]	
PVA 0.1%	0	25.8
71.5°C	10	26.6
	20	28.2

Table 1 に示す。

分散相粘度：広瀬らの提出した式を用いて計算¹⁾。0.4 ~ 1,500 cp。

2. 予備的実験

攪拌開始後、液滴径が定常に達するまでどのくらいの時間を要するか、また槽内で平均滴径は均一とみなしうるかどうか、これらを実験的に検証した。

2.1 槽内位置による滴径の相異

本実験のみ、トルエン-水、トルエン+ CCl_4 -水 ($\rho_d = \rho_c$)、PVA 0.05%、温度 30°C、分散相分率 0.2 の系を用い、滴径は攪拌開始の 6~7 時間後に顕微鏡写真を撮り、約 800 個測定して求めた。

二つの系での滴径分布を Figs. 2, 3 に示す。サンプリング点 A, B, C は壁ぎわで邪魔板の中間にあり、それぞれ表面から 1cm、底から 1cm、中心高さ付近の点を表す。D は攪拌軸に沿って翼上端から 0.5~1cm 上の点である。再現性を考慮しつつ Table 2, Figs. 2, 3 をみると、分裂が顕著と思われる点 C と、合一が顕著と思われる点, A, D とではほとんど差が認められない。Table 2 には、 $\rho_d = \rho_c$ の系で、定常後数十分ごとに測定した平均径を示す。分散相密度が小さい系 (Fig. 3) でも同じような結果が得られるので、これらの系および類似のステレン分散系では、槽内は滴径に関して均一とみなすことができる。

Fig. 4 Change of droplet diameter in the course of time

Table 2 d_v at different positions			
Position	255 min [mm]	380 min [mm]	415 min [mm]
A	0.100	—	—
B	—	0.105	—
C	0.097	0.099	0.108
D	0.103	0.102	0.102
E	0.098	0.108	—

2.2 定常性の検証

Fig. 4 に平均滴径の時間的变化を示した。これから、約 30 分で系内は定常に達することがわかる。早川らが乳化剤を添加した系で、乳化剤濃度がふえるに従って定常に達するまでの時間がかかる (20 min ~ 3 hr) ことを報告¹²⁾しているし、他に数十時間を要するという報告もある¹⁴⁾が、著者らの結果は一般の懸濁重合反応の対象となる時間領域では成立するといえる。

3. 実験方法

予備実験の結果を踏まえ、以下の実験は次の手順に従って行った。攪拌槽には、まず安定剤の含まれた水を入れ、80°C に達せしめた後分散相を投入する。次に N_2

Fig. 5 Effect of PVA concentration on the droplet size distribution

Fig. 6 Effect of PVA concentration on the average droplet diameter

ガスで系内を充分置換し、撹拌を開始する。約 45 ごとに回転数を切り替えて槽内液をサンプリングした。サンプリング位置による差異はないことが明らかにされたが、以下の実験では、サンプリングは点 A にて行った。液はメスビュレットを改造したスポイト式サンプラーで 1 cc サンプリングし、シャーレに移して接写する。シャーレにはあらかじめ安定剤の 3% 溶液を用意しておく。写真は 22 倍に拡大し、滴径をスケールで 200 個測定してデータとした。平均径としては体積平均径を用いた。

4. 実験結果および考察

4.1 安定剤濃度の影響

分散相が純スチレンの場合の PVA 濃度の影響を、Figs. 5, 6 に示す。安定剤の微量な添加で定常滴径は顕著に減少するが、0.05% でその効果は飽和し、濃度が高くなると逆に、わずかに滴径は大きくなる傾向がみられ

Fig. 7 Effect of PSt concentration on the droplet size distribution

る。 $\phi=0.1$ の懸濁重合系で、PVA 濃度が 0.1% 以上ではポリマー滴はほとんど安定成長することが報告されているが²⁾、上の結果からもこのことがある程度予測される。滴径分布は単峰性であって、安定剤の添加により、最小径はほとんど不変であるが、大径滴は消滅し、径の小さい方へ移行する。

4.2 分散相内ポリマー濃度の影響

同一回転数で分散相内の PSt 濃度を変えた時の定常滴径分布を Fig. 7 に示す。分布には二つの山がみられ、PSt 濃度が高くなるほどその傾向は顕著である。左方の山は 30~50 μ ではほぼ一定しており、右方の山は PSt 濃度に従って大きな径の方に移動する。2 峰性分布は Ward ら¹⁶⁾ が高粘性分散相の管内液液分散系で観察しており、また高尾らは懸濁重合系について認めている¹⁷⁾。微小滴のピーク位置は両者とも著者らの実験結果より若干小さい。

4.3 回転数の影響

同一 PSt 濃度に対し、回転数を変えた場合の分布の変化を Fig. 8 に示す。回転数の大小は Fig. 7 における PSt 濃度と逆の対応があり、回転数の増加に伴って分布は左方の山に吸収され、回転数が減少すると微小滴（以後 Micro-dispersion と呼ぶ）は消滅する傾向がある。Fig. 9 には、分散相内 PSt 濃度をパラメータとし、体積平均径を回転数に対してプロットした結果を示す。PSt 25% になると Micro-dispersion が非常に多く、測定不能となるので、分布の右側の山の平均値を採用した。回転数が増すと、山口らの報告と同様に滴径は次第に一定値に達する¹⁷⁾。Vermeulen ら¹⁵⁾ は $d_{av} \propto n_r^{-1.2}$ なる関係を報告しているが、彼らの場合でも、曲線は下に凸となっており、著者らの結果と定性的に一致する。このような傾向はあるが、かなり広い範囲で、

$$d_v \propto n_r^{-0.75}$$

Fig. 8 Effect of agitating speed on the droplet size distribution

として整理することができる。これは従来の報告では等方性乱流理論を基礎とした合一支配の式に一致するが、分裂、合一のバランスの結果としてこの形となると考えた方がよいと思われる⁷⁾。

4・4 分散相粘度の影響

広瀬らの提出した粘度式を用いて、ポリスチレンのステレン溶液粘度を計算し、これに対する定常液滴径をプロットした。Fig. 10にみられるように、回転数のいかにかわらず、

$$\begin{aligned} \mu_d < 200 \text{ cp} & \quad d_o \propto \mu_d^{0.14} \\ \mu_d > 200 \text{ cp} & \quad d_o \propto \mu_d^{0.34} \end{aligned}$$

でかなり良い整理をすることができる。分散相粘度は分裂に対して強い効果を持つから、200 cp 付近で急激に分裂しにくくなることを示唆している。Rushton らは $d_{o0} \propto (\nu_d/\nu_c)^{0.2}$ としており、著者らの結果に近い⁹⁾。

4・5 翼径の影響

$D_i = 0.2 \sim 0.5 D_T$ の攪拌槽で、完全邪魔板条件下の乱流域においては、単位質量あたりのエネルギー消散に対し、 $\varepsilon \propto n_r^3 D_i^5 / (\rho_{av} V) \propto n_r^3 D_i^5$ なる関係がある¹⁰⁾。通常は ε がスケールアップ基準として用いられることが多いので、高粘性分散相への適合性を検証する目的で、翼径を変えた実験を行った。翼径 3, 4.5, 6.2, 9 cm (幾何学的形状は相似で、 D_i/D_T はそれぞれ 0.21, 0.32, 0.44, 0.64) の翼に対し、PSt 濃度 13% の系での比較結果を Fig. 11 に示す。横軸 ε には、系全体が水 ($\rho_{av} = 1$) であると考えて計算した値をとった。

明らかに翼径の影響が現れており、翼径が小さいほど、同じ ε に対し滴径は小さくなっている。翼径が小さいと翼近傍でのエネルギー消散の全体に対する割合が著しく大きい¹¹⁾、という報告を考慮すると、Fig. 11 には、この効果が現れていると思われる。著者らは先に、翼近傍で液滴の分裂が顕著であることを報告した⁶⁾ が、Fig. 11 の結果はその報告を裏づけている。以上のように、

Fig. 9 Dependence of average droplet diameter on agitating speed

Fig. 10 Effect of viscosity of dispersed phase

Fig. 11 Effect of impeller diameter

エネルギー消散すなわち滴の分裂機構が偏在しているので、槽全体の平均の ε をスケールアップ基準として選ぶことは適当でないことがわかる。

なお同一翼径については、 d_o と ε とは、ほぼ

$$d_o \propto \varepsilon^{-(0.25 \sim 0.3)}$$

で関連される。

大木らは希薄分散相の懸濁重合系で上の考察と同様な結果を報告⁶⁾ しているが、 d_{max} に関しては、

$$d_{max} \propto \varepsilon^{-2/5}$$

なる結果を得ている。

4・6 懸濁重合系との比較

実際に同一条件で懸濁重合を行い、滴径に最も影響す

Fig. 12 Comparison of the steady state droplet diameter with that of the polymerization system

Fig. 13 Change of droplet size distribution in the course of time

と思われる粘度に関して、定常滴径と重合中の滴径変化とを比較した (Fig. 12)。開始剤としては AIBN 0.05 mol/l を用いた。ポリマー滴の粘度は、Schultz らの固有粘度式⁴⁾ および広瀬らの粘度式を用いて計算した。比較のため広瀬の結果 (70°C, 液量 1,200 cc, PVA 0.05 %, 570 rpm, ε では著者らの系の 675 rpm に相当する) も示してある。粘度が低い間は、重合系は、定常系とほぼ同じ挙動を示すが、Fig. 10 においても特性に変化が生じている 200 cp 付近で、定常滴径の方が大きくなって来る。したがってこのあたりから、分裂、合一速度が反応速度に追従できなくなっていると思われる。著者らの実験条件下では、これは、反応率 40%, 反応時間 80 分の点に対応している。すなわち懸濁重合操作において滴径に関しては、この付近での攪拌条件が、最終ポリマー粒径を決定するのに重要な役目をもっていると思われる。

4・7 滴径分布の 2 峰性について

著者らの実験では、

30°C での水 (PVA)-トルエンおよびトルエン

+CCl₄ の系 (case-1)

80°C での水 (PVA)-PS_t 溶液系 (case-2)

で、滴径分布に二つの山が観察された。80°C 水-純スチレン系では、二つの山ははっきりとは現れない (case-3)。高粘性分散相では、明らかに分裂時に微小滴が派生している。case-3 での山の位置が、約 80 μ であるのに対し、case-1 の Micro-dispersion の山は約 30 μ , case-2 では 30~60 μ である。case-2 の測定精度が case-1 より低いことを考慮すると、cases-1, 2 の Micro-dispersion のピーク位置は同じであるとみなすことができる。したがって、cases-1, 2 では滴分裂時に、くびれの部分から、Micro-dispersion が派生していると推定される。実際水 (PVA)-トルエンの系での分裂速度を測定した結果では、Micro-dispersion の派生が認められた⁵⁾。実際の分裂パターン、case-3 との相違については、よりミクロな観察が必要である。

なお、広瀬の重合実験では、Micro-dispersion は観察されていないが、今回の実験では、顕微鏡写真で測定したところ、Fig. 13 に示すように、単峰性から 2 峰性を経て幅広い分布状態へ移行することが認められた。

結 言

連続相に安定剤が含まれる場合の高粘性分散相の定常滴径を測定して、スチレンの懸濁重合系の場合と比較し、次の結果を得た。

- 1) 本実験条件および方法のもとで、槽内は約 30 分で定常に達し、平均滴径は槽内一定とみなしうる。
- 2) 特に高粘性分散相に対し、滴径分布は 2 峰性となる。
- 3) 純スチレン系に対し、安定剤 PVA の効果は、0.05% 以上で飽和する。
- 4) 体積平均径に関し、 $d_v \propto n_r^{-0.75}$ で整理できる。
- 5) 本実験系では、分散相粘度 200 cp が一つの臨界値となっており、これ以上では滴径は著しく大きくなる。
- 6) 翼径を変えた実験から、 ε をスケールアップ基準とすることは正しくないことが明らかにされた。
- 7) 懸濁重合系と定常分散系を比較し、200 cp (反応率 40%) 以上で、重合系の方がむしろ安定であり、これ以前の反応率範囲の操作条件は、最終製品ビーズの粒径に余り大きく影響しない。

Nomenclature

D_i = impeller diameter
 D_r = vessel diameter
 d_v = volume average droplet diameter
 N = total droplet number

[cm]
 [cm]
 [mm]
 [1/cc]

n = number of droplets whose size is $d \sim d + \Delta d$ [1/cc]
 n_r = agitating speed [rpm]
 V = total liquid volume [cc]

ε	= energy dissipation by turbulence per unit of mass [cm ² /sec ³]	μ_d	= viscosity of dispersed phase [cp]
ϕ	= fraction of dispersed phase [-]	ν	= kinematic viscosity [cm ² /sec]
		ρ_{av}	= average density of two liquid [g/cm ³]

Literature cited

- 1) Hirose, M., E. O'Shima and H. Inoue: *J. App. Polymer Sci.*, **12**, 9 (1968)
- 2) Hirose, M. and E. O'Shima: *Kagaku Kōgaku*, **34**, 181 (1970)
- 3) Hopff, V.H., H. Lussi and P. Gerspacher: *Makromol. Chem.*, **78**, 24 (1964)
- 4) Marzolph, H. and G.V. Schultz: *Makromol. Chem.*, **13**, 120 (1954)
- 5) Mizoguchi, K. and E. O'Shima: Preprints of Tohoku Meeting of the Soc. of Chem. Engrs., Japan, A-06, Yonezawa (1970)
- 6) Mizoguchi, K., E. O'Shima and H. Inoue: *Kagaku Kōgaku*, **37**, 530 (1973)
- 7) Mizoguchi, K., E. O'Shima, H. Inoue and I. Inoue: *Kagaku Kōgaku*, **37**, 521 (1973)
- 8) Ohki, K., K. Ando, M. Kamiwano and K. Yamamoto: Preprints of 33rd Annual Meeting of the Soc. of Chem. Engrs., Japan, C-109, Kyoto (1968)
- 9) Rodger, W.A., V.G. Trice and J.H. Rushton: *Chem. Eng. Prog.*, **52**, 515 (1956)
- 10) Rushton, J.H., E.W. Costich and H.J. Everett: *Chem. Eng. Prog.*, **48**, 395 (1950)
- 11) Sato, K., M. Mitoma, M. Kamiwano and K. Yamamoto: Preprints of 33rd Annual Meeting of the Soc. of Chem. Engrs., Japan, C-206, Kyoto (1968)
- 12) Shigeta, M., T. Hayakawa and S. Fujita: *Kagaku Kōgaku*, **36**, 211 (1972)
- 13) Takao, M., S. Matsunari and T. Imoto: *Kobunshi Kagaku*, **29**, 811 (1972)
- 14) Takashima, I., S. Tsukiyama, N. Sugai, K. Fujita and S. Banno: Preprints of 32nd Annual Meeting of the Soc. of Chem. Engrs., Japan, No. 364, Tokyo (1967)
- 15) Vermeulen, T., G.M. Williams and G.E. Langlois: *Chem. Eng. Prog.*, **51**, 85 F (1955)
- 16) Ward, J.P. and J.G. Knudsen: *AIChE J.*, **13**, 356 (1967)
- 17) Yamaguchi, I., S. Yabuta and S. Nagata: *Kagaku Kōgaku (Chem. Eng., Japan)*, **29**, 576 (1963)

攪拌翼面上の圧力分布と流速分布¹⁾

望 月 雅 文²⁾・(故) 高 嶋 巖³⁾

東京理科大学工学部 工業化学科

緒 言

攪拌槽内の流れと混合、分散など諸操作との結びつきはきわめて深く、槽内の流れに関する多くの研究がなされている。その一方で流れを起こすインペラの作用についての研究^{4,7)}は重要な問題にもかかわらず、ほとんど行われていない。

攪拌機では規制の少ない空間内を3次元の形状の翼が回転しており、機内の流れは複雑である。そのためポンプなどのターボ機械のように巨視的2次元の取り扱い¹⁾

ではその作用と流れの関係をつかむことはできず、微視的観察によらねばならない。このような観点からここでは攪拌翼面上の圧力測定を行い、翼面上の流速分布、伝達動力分布を算定する。またこれらの結果に基づき、前報⁵⁾で提案したインペラ近傍の流動モデルを証明する。

1. 実 験

1.1 実験装置

装置の概略をFig. 1に示す。4枚邪魔板付き円筒攪拌槽の中心に、圧力測定用の2本のマノメータを取り付けた攪拌軸が設定されている。使用するインペラは5種類、いずれも径150φ、翼幅34mmの8枚翼ファンタービンで翼取り付け角 β が30, 60, 90, 120, 150°と異なる。槽、インペラは透明アクリル製である。

¹⁾ <Distribution of Pressure and Velocity on the Surface of Agitator Blade>

Received on May 11, 1973

化学工学協会第32年会(東京, 1967年4月6日), 第33年会(東京, 1968年4月3日)および第1回秋季大会(大阪, 1967年10月14日)にて研究発表

²⁾ Masafumi Mochizuki(正会員) and the late Iwao Takashima
Faculty of Eng., Science Univ. of Tokyo, Tokyo, Japan