部分照射型光増感重合反応装置の解析

城 塚 正・須 藤 雅 夫

早稲田大学理工学部 応用化学科*

光開始連鎖反応に与える不均一光強度分布の影響を検討する目的で、部分照射撹拌槽を用いて、撹拌速度ならびに照射体積を変えてメチルメタアクリレート光増感重合反応を行った。循環モデルに基づく照射領域ならびに暗領域での無次元化基礎式を用いて理論的解析を行った。低重合率における実験結果（重合初速度、数平均重合度、ならびに分子量分布）に対する考察から光反応装置の循環時間分布を用いた計算法の有効性が論じられ、光照射部分が小さい場合よりむしろ大きい場合によく一致することがわかった。

緒 言

光反応装置は、ガラスのような材料強度的に弱い光透過物質を装置全体に用いることは不可能である。したがって、装置の一部分に光透過物質を使用した部分照射型装置が装置構造上からも重要となる¹⁾。また、装置の規模が増大すると共に、部分照射の影響は無視できない。高い光学密度で現出した不均一光強度分布^{18,19)}が指数減衰分布だったのに比較し、部分照射はステップ状分布であり、光開始速度が空間分布をもつ系である。特に部分照射を光重合に利用した場合、光の照射された部分でのみ開始反応が起こるので、生成ポリマーの重合度および分子量分布を制御する手段として用いることができる。

Muller ら¹¹⁾は、照射面積と重合度の関連について検討し、Mendiratta ら¹⁰⁾は、光増感重合における重合初速度に対する混合の影響を示している。さらに、川上ら^{7,8)}は、放射線を用い、その強度、照射時間を制御して、部分照射と同様の効果を出し、分子量分布を理論的に導出し解析を加えている。

そこで本研究では、底面より平行光線が入射する撹拌槽でメチルメタアクリレート（以下 MMA と略す）の光増感塊状重合反応を行い、部分照射割合ならびに撹拌速度を変化させ、重合初速度、数平均重合度、重合度分布を低重合率で求めた。そして、撹拌槽内の循環時間分布に基づいた理論的解析から実験結果について考察した。

1. 実験装置および方法

1・1 実験装置

Fig. 1 に実験装置の概要を示す。①窒素ボンベ、②ア

ルカリピロガロール溶液、③空瓶、④蜂の巣状 CaCl₂ 管、⑤撹拌器、⑥安定化電源、⑦ランプハウス、⑧水循環ポンプ、⑨ 16°C 恒温槽。Fig. 2 に反応器の概要を示す。①温度計、②パイレックス管 (3B)、③ステンレスバップル、④ 遮蔽板、⑤ サンプル口、⑥ 両面磨き石英板 (3 mm 厚)、⑦石英ガラス反射鏡。光源は超高圧水銀灯 (USHIO-USH500) を使用し、撹拌槽は標準仕様になるよう設計した。撹拌翼はガラス製 2 枚平羽根パドル、邪魔板は 4 枚である。寸法は Fig. 3 に示す。

1・2 実験方法

入射光強度測定、光増感重合反応、生成ポリマーの粘度測定、GPC による分子量分布測定の 4 操作を本実験で行った。入射光強度は、トリオキザラート鉄 (III) カリウム光量計¹⁰⁾より求めた。重合反応系には、モノマーとして MMA を、光増感剤としてアゾビスイソブチロニトリル（以下 AIBN と略す）を用いた。MMA は通常の洗浄を行い、減圧蒸留で精製した¹⁰⁾。精製窒素雰囲気中で反応器に 345 cm³ 仕込み、精製 AIBN を 3.28 g 溶解し、窒素雰囲気を保ちながら光を照射する。一定時間ごとに少量採取し、メタノール析出法で重合率を求める。この重合率と時間の関係より、重合初速度は求める。また、生成ポリマーの重合度は、溶媒にベンゼン（特級）を用い、オストワルド粘度計による粘度法から求めた。さらに、GPC (Waters Model 200) により重合度分布曲線を得た**。

2. 理論解析

2・1 基礎式

Fig. 4 に示すように、光の照射されている部分を V_L (Light zone)、光の照射されていない部分を V_D (Dark zone) とし、循環流量を G とする循環モデルを想定する。各部分では完全混合とする。以下に示す重合反応機構より、各成分の物質収支式を考える。

* 〒160 新宿区大久保 3-4-1

** Elution count とポリマー分子量の関係は標準ポリスチレン（東曹製）より得たものを使用した。この関係を用い重量基準分子量分布を計算することができる²⁰⁾。

Fig. 1 Schematic diagram of apparatus

ただし、 S は増感剤、 S^0 は増感剤ラジカル、 M はモノマー、 R は活性ポリマーラジカル、 P は不活性ポリマー、 i, j は重合度を示す。

<Light zone>

$$-\frac{dS}{dt} = \phi \bar{Q}_S + \frac{G}{V_L}(S^L - S^D) \quad (1 \cdot a)$$

$$\frac{dS^{0L}}{dt} = 2\phi \bar{Q}_S - k_i S^{0L} M^L + \frac{G}{V_L}(S^{0D} - S^{0L}) \quad (1 \cdot b)$$

$$\begin{aligned}
 -\frac{dM^M}{dt} &= k_i S^{0L} M^L + (k_p + k_{trm}) \sum R_j^L M^L \\
 &\quad + \frac{G}{V_L}(M^L - M^D) \quad (1 \cdot c)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \frac{dR_1^L}{dt} &= k_i S^{0L} M^L + k_{trm} \sum R_j^L M^L - (k_p + k_{trm}) R_1^L M^L \\
 &\quad - (k_{tc} + k_{td}) R_1^L \sum R_j^L + \frac{G}{V_L}(R_1^D - R_1^L) \quad (1 \cdot d)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \frac{dR_j^L}{dt} &= k_p R_{j-1}^L M^L - (k_p + k_{trm}) R_j^L M^L \\
 &\quad - (k_{tc} + k_{td}) R_j^L \sum R_j^L + \frac{G}{V_L}(R_j^D - R_j^L) \quad (1 \cdot e)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \frac{d \sum R_j^L}{dt} &= k_i S^{0L} M^L - (k_{tc} + k_{td}) (\sum R_j^L)^2 \\
 &\quad + \frac{G}{V_L} (\sum R_j^D - \sum R_j^L) \quad (1 \cdot f)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \frac{dP_j^L}{dt} &= k_{trm} R_j^L M^L + k_{td} R_j^L \sum R_j^L \\
 &\quad + \frac{1}{2} k_{tc} \sum_{m=1}^{j-1} R_m^L R_{j-m}^L + \frac{G}{V_L} (P_j^D - P_j^L) \quad (1 \cdot g)
 \end{aligned}$$

<Dark zone>

$$-\frac{dS^D}{dt} = \frac{G}{V_L}(S^D - S^L) \quad (2 \cdot a)$$

Fig. 2 Schematic diagram of photoreactor

$$\begin{aligned}
 Z/D &= 1, C/D = 1/2, d/D = 1/3 \\
 b/D &= 1/5, B/D = 1/10, n_p = 2 \\
 n_B &= 4, D = 76 \text{ mm}
 \end{aligned}$$

Fig. 3 Reactor configuration

Fig. 4 Recirculation model

$$\frac{dS^{0D}}{dt} = -k_i S^{0D} M^D + \frac{G}{V_D}(S^{0L} - S^{0D}) \quad (2 \cdot b)$$

さらに、 $M^D, R_1^D, R_j^D, \sum R_j^D, P_j^D$ については、Eq. (1) 群の上付き添字 L を D および D を L とした基礎式が与えられる (以下省略)。ここで、 $\bar{Q}_S$ は照射液 V_L での平均光吸収速度である。また、照射体積比 σ と平均循環時間 $\bar{t}_r$ は次のように定義される。

$$\sigma = (V_L + V_D)/V_L \quad (3)$$

$$\bar{t}_r = (V_L + V_D)/G \quad (4)$$

仮定 1: 増感剤ラジカル S^0 に定常状態を考え、 $k_i S^{0L} M^L$

$=2\phi\bar{Q}_s$, ならびに $S^{0D}=0$ とする.

仮定 2: ポリマーラジカル R_j に定常状態が適用できる^{3,4)}.

仮定 3: 増感剤濃度, モノマー濃度は, $S^L=S^D=\bar{S}$ ならびに, $M^L=M^D=\bar{M}$ とする.

仮定 4: 光吸収速度に単波長近似式を適用する.

光完全吸収時の定常ポリマーラジカル濃度の総和 ΣR_j を A とすると, 次式で与えられる.

$$A=\{2\phi I_{W,tot}/(k_{te}+k_{td})I\}^{1/2} \quad (5)$$

上記の仮定を用い, A を基準として無次元化基礎式が得られる.

$$\bar{s}=\ln[1-\{1-\exp(\tau)\}\cdot\exp(-\alpha\delta\tau/2\sigma)]/\tau \quad (\text{Appendix 1 参照}) \quad (6)$$

$$\phi=1-\exp(-\tau\bar{s}) \quad (7)$$

$$-\frac{d\bar{m}}{d\theta}=\frac{\alpha}{\sigma}\phi+\bar{m}\left\{\frac{\gamma_{sum}^L}{\sigma}+\frac{(\sigma-1)\gamma_{sum}^D}{\sigma}\right\} \quad (8)$$

$$\gamma_{sum}^L=\frac{-\sigma}{2q\bar{\theta}_r}+\left\{\left(\frac{\sigma}{2q\bar{\theta}_r}\right)^2+\phi+\frac{\sigma\gamma_{sum}^D}{q\bar{\theta}_r}\right\}^{1/2} \quad (9)$$

$$\gamma_{sum}^D=\frac{-\sigma}{2q(\sigma-1)\bar{\theta}_r}+\left\{\left(\frac{\sigma}{2q(\sigma-1)\bar{\theta}_r}\right)^2+\frac{\sigma\gamma_{sum}^L}{q(\sigma-1)\bar{\theta}_r}\right\}^{1/2} \quad (10)$$

$$q\phi+p\beta\bar{m}\gamma_{sum}^L+\frac{\sigma}{\bar{\theta}_r}\gamma_1^D=\left(\beta\bar{m}+q\gamma_{sum}^L+\frac{\sigma}{\bar{\theta}_r}\right)\gamma_1^L \quad (11)$$

$$p\beta\bar{m}\gamma_{sum}^D+\frac{\sigma}{(\sigma-1)\bar{\theta}_r}\gamma_1^L \\ =\left(\beta\bar{m}+q\gamma_{sum}^D+\frac{\sigma}{(\sigma-1)\bar{\theta}_r}\right)\gamma_1^D \quad (12)$$

$$(1-p)\beta\bar{m}\gamma_{j-1}^L-\left(\beta\bar{m}+q\gamma_{sum}^L+\frac{\sigma}{\bar{\theta}_r}\right)\gamma_j^L+\frac{\sigma}{\bar{\theta}_r}\gamma_j^D=0 \quad (13)$$

$$(1-p)\beta\bar{m}\gamma_{j-1}^D-\left\{\beta\bar{m}+q\gamma_{sum}^D+\frac{\sigma}{(\sigma-1)\bar{\theta}_r}\right\}\gamma_j^D \\ +\frac{\sigma}{(\sigma-1)\bar{\theta}_r}\gamma_j^L=0 \quad (14)$$

$$\frac{d\omega_j^L}{d\theta}=gq\gamma_j^L\gamma_{sum}^L+p\beta\bar{m}\gamma_j^L+\frac{1}{2}(1-g)q\sum_{m=1}^{j-1}\gamma_{j-m}^L\gamma_m^L \\ +\frac{\sigma}{\bar{\theta}_r}(\omega_j^D-\omega_j^L) \quad (15)$$

$$\frac{d\omega_j^D}{d\theta}=gq\gamma_j^D\gamma_{sum}^D+p\beta\bar{m}\gamma_j^D+\frac{1}{2}(1-g)q\sum_{m=1}^{j-1}\gamma_{j-1}^D\gamma_m^D \\ +\frac{\sigma}{(\sigma-1)\bar{\theta}_r}(\omega_j^L-\omega_j^D) \quad (16)$$

ただし, $\theta=(k_p+k_{trm})At$, $\bar{\theta}_r=(k_p+k_{trm})A\bar{t}_r$, $s=S/S$, $\bar{m}=M/M_0$, $\gamma_{sum}=\Sigma R_j/A$, $\gamma_1=R_1/A$, $\gamma_j=R_j/A$, $\omega_j=P_j/A$, $\alpha=Aq/M_0$, $\beta=M_0/A$, $\delta=M_0/S_0$, $g=k_{td}/(k_{te}+k_{td})$, $p=k_{trm}/(k_p+k_{trm})$, $q=(k_{te}+k_{td})/(k_p+k_{trm})$, $\tau=\bar{s}S_0I$ である.

2.2 数値解析

Eqs. (11), (12) から γ_1^L , γ_1^D が求まり, さらに Eqs. (13), (14) から γ_j^L , γ_j^D は次のように求められる (Ap-

pendix 2 参照).

$$\gamma_j=\frac{\gamma_2-\gamma_1}{\zeta-\eta}\zeta^{j-1}-\frac{\gamma_2-\zeta\gamma_1}{\zeta-\eta}\gamma^{j-1} \quad (17)$$

ただし,

$$\zeta=\frac{b_2b_4+b_1b_5}{2(b_2b_5-b_3b_6)}+\left[\left\{\frac{b_2b_4+b_1b_5}{2(b_2b_5-b_3b_6)}\right\}^2-\frac{b_1b_4}{b_2b_5-b_3b_6}\right]^{1/2} \quad (18)$$

$$\eta=\frac{b_2b_4+b_1b_5}{2(b_2b_5-b_3b_6)}-\left[\left\{\frac{b_2b_4+b_1b_5}{2(b_2b_5-b_3b_6)}\right\}^2-\frac{b_1b_4}{b_2b_5-b_3b_6}\right]^{1/2} \quad (19)$$

$$\gamma_2^L=\frac{b_1b_5\gamma_1^L+b_3b_6\gamma_1^D}{b_2b_5-b_3b_6}, \quad \gamma_2^D=\frac{b_1b_6\gamma_1^D+b_2b_4\gamma_1^L}{b_2b_5-b_3b_6} \quad (20)$$

$$\gamma_1^L=\frac{a_1a_6+a_2a_4}{a_3a_6-a_2a_5}, \quad \gamma_1^D=\frac{a_1a_5+a_3a_4}{a_3a_6-a_2a_5} \quad (21)$$

$$b_1=b_4=(1-p)\beta\bar{m}, \quad b_2=\beta\bar{m}+q\gamma_{sum}^L+\sigma/\bar{\theta}_r, \quad b_3=\sigma/\bar{\theta}_r \\ b_5=\beta\bar{m}+q\gamma_{sum}^D+\sigma/\{(\sigma-1)\bar{\theta}_r\}, \quad b_6=\sigma/\{(\sigma-1)\bar{\theta}_r\} \quad (22)$$

$$\left. \begin{aligned} a_1 &= q\phi + p\beta\bar{m}\gamma_{sum}^L, & a_2 &= \sigma/\bar{\theta}_r, \\ a_3 &= \beta\bar{m} + q\gamma_{sum}^L + \sigma/\bar{\theta}_r, \\ a_4 &= p\beta\bar{m}\gamma_{sum}^D, & a_5 &= \sigma/\{(\sigma-1)\bar{\theta}_r\}, \\ a_6 &= \beta\bar{m} + q\gamma_{sum}^D + \sigma/\{(\sigma-1)\bar{\theta}_r\} \end{aligned} \right\} \quad (23)$$

したがって, Eqs. (15), (16), (17) より $\bar{\omega}_j(\theta)$ は次式で与えられる. ただし,

$$\bar{\omega}_j(\theta)=\frac{1}{\sigma}\int_0^\theta\left\{gq\gamma_j^L\gamma_{sum}^L+p\beta\bar{m}\gamma_j^L\right. \\ +\frac{1}{2}(1-g)q(A^2\zeta^{j-2}+B^2\gamma^{j-2})(j-1) \\ \left.-(1-g)qAB\frac{\zeta^{j-1}-\eta^{j-1}}{\zeta-\eta}\right\}d\theta+\frac{\sigma-1}{\sigma}\int_0^\theta \\ \times\left\{gq\gamma_j^D\gamma_{sum}^D+p\beta\bar{m}\gamma_j^D+\frac{1}{2}(1-g)q\right. \\ \times(A'^2\zeta^{j-2}+B'^2\gamma^{j-2})(j-1)-(1-g)qA'B' \\ \left.\times\frac{\zeta^{j-1}-\eta^{j-1}}{\zeta-\eta}\right\}d\theta \quad (24)$$

ただし,

$$\left. \begin{aligned} A &= \frac{\gamma_2^L-\eta\gamma_1^L}{\zeta-\eta}, & B &= \frac{\gamma_2^L-\zeta\gamma_1^L}{\zeta-\eta} \\ A' &= \frac{\gamma_2^D-\eta\gamma_1^D}{\zeta-\eta}, & B' &= \frac{\gamma_2^D-\zeta\gamma_1^D}{\zeta-\eta} \end{aligned} \right\} \quad (25)$$

Eq. (24) において, $\Delta\theta=0.01$ とし, 重合度 j を $1\sim 10^7$ まで, Δj は 1 桁を対数で 8 等分し, 逐次計算を行い $\bar{\omega}_j(\theta)$ を算出した. さらに, 重量基準分子量分布 ϕ_w ならびに数平均重合度 $\bar{P}_n$, 重量平均重合度 $\bar{P}_w$ は次式より求めた.

$$\phi_w(\theta)=j\bar{\omega}_j(\theta)/\Sigma j\bar{\omega}_j(\theta) \quad (26)$$

$$\bar{P}_n(\theta)=\Sigma j\bar{\omega}_j(\theta)/\Sigma \bar{\omega}_j(\theta) \quad (27\cdot a)$$

$$\bar{P}_w(\theta)=\Sigma j^2\bar{\omega}_j(\theta)/\Sigma j\bar{\omega}_j(\theta) \quad (27\cdot b)$$

2.3 計算結果

基礎となる反応速度定数は, $k_p=6.6\times 10^8\exp(-4,700/RT)^{1)}$, $k_{te}+k_{td}=4.9\times 10^{10}\exp(-400/RT)^{1)}$, $k_{trm}=2.75\times 10^8\exp(-12,280/RT)^{2)}$ を用い, k_{td}/k_{te} は文献値²⁾を最

Fig. 5 $\bar{r}_r$ vs. γ_{sum}^L , γ_{sum}^D and $\bar{r}_{sum}$

Fig. 6 Effects of $\bar{r}_r$ on the relations between $\bar{r}_{sum}/\bar{r}_{sum}^{PM}$ and σ

小2乗法で結び、 $2.06(16^\circ\text{C})$ を得た。したがって、 $p=7.71 \times 10^{-6}$, $q=1.32 \times 10^5$, $g=0.673$ である。また仕込みから、 $\delta=188$, $\tau=4.91$ である。 ϕ は正確には $\phi_0 f$ と開始剤効率を含めた形で表される。 ϕ_0 は、 $0.31^{(9)}$, f は $0.259^{(12)}$ を用いて、 $2\phi=2\phi_0 f=0.161$ とした。 α , β は $I_{W,tot}$ により決定され、さらに $\alpha\beta=q$ の関係がある。

Eqs. (9), (10)において初期状態 $\phi=1-\exp(-\tau)$ での平均循環時間 $\bar{t}_r$ を変化した時の γ_{sum}^L , γ_{sum}^D ならびに $\bar{r}_{sum}$ の σ をパラメータとした計算値をFig. 5に示す。 $\bar{t}_r$ が大きくなると、 γ_{sum}^L と γ_{sum}^D の値の差が広がり、両領域でのポリマーラジカルの濃度差が大きくなることを示している。 $\bar{t}_r \rightarrow 0$ での $\bar{r}_{sum}$ を $\bar{r}_{sum}^{PM}$ として、 $\bar{r}_{sum}/\bar{r}_{sum}^{PM}$ と σ の関係を示すのがFig. 6である。同一の $\bar{t}_r$ では σ の増加にしたがって完全混合状態に近づく傾向があるが、Eqs. (9), (10)で定数部分を除き $\bar{\theta}_r$ あるいは $\bar{t}_r$ が小さくなることと σ が増大することは同一の効果を生み、みかけ上活性ポリマーラジカルの混合がよくなるためである。 $\bar{t}_r = \infty$ は理論的な無混合状態で、 $\bar{r}_{sum}/\bar{r}_{sum}^{PM} = \sigma^{-1/2}$ の曲線である(Appendix 3 参照)。

Fig. 7に完全混合時の重量基準分子量分布 ϕ_w の σ による変化を示す。 σ を大きくするにしたがい、ピーク重合度が高くなることがわかる。

Figs. 8(1), 8(2)に $\bar{t}_r$ を変えた時の ϕ_w の計算値の一例を示す。Fig. 5からわかるように、 $\bar{t}_r$ を増大すると、 γ_{sum}^L , γ_{sum}^D の差が大きくなり、両領域での重合挙動は

Fig. 7 Molecular weight distribution calculated in perfect mixing; $\alpha=4.19 \times 10^{-8}$, $\beta=3.15 \times 10^7$, $\theta=0.5$

(1)

(2)

Fig. 8 Effects of $\bar{t}_r$ on MWD, ϕ_w ; α, β, θ is the same as Fig. 7

大きく相異し、低重合度側に照射領域のピーク、高重合度側に暗領域のピークをもつ重合度分布曲線が形成される。

Fig. 9に $\bar{P}_w/\bar{P}_n$ と $\bar{t}_r$ の関係を示す。 $\bar{t}_r$ を増大するにしたがい平均重合度の分散 $\bar{P}_w/\bar{P}_n$ は大きくなるが、同一の $\bar{t}_r$ では、 σ が大きい方が $\bar{P}_w/\bar{P}_n$ は小さいことがわかる。これは、Fig. 5で示した γ_{sum}^L , γ_{sum}^D の差の結果が影響していると考えられる。

3. 実験結果および考察

3・1 光学系

Fig. 10にAIBNのモル吸収係数 ϵ_2 と光源出力 δ_2 を示す。また、光量計の光還元速度 Ω_{act} から入射光強度 $I_{W,tot}$ は次式を用いて $1.025 \times 10^{-7} \text{ ein/cm}^2 \cdot \text{sec}$ を得た。 $I_{W,tot} = \Omega_{act} \sigma \cdot I / \sum \phi_{act, \lambda} \delta_{\lambda} \{1 - \exp(-\epsilon_{act, \lambda} C_{act} l)\}$ (28)

Fig. 9 Effects of σ on the relations between $\bar{P}_w/\bar{P}_n$ and $\bar{t}_r$; α, β, θ is the same as Fig. 8

Fig. 10 Molar absorption coefficient, ϵ_λ of AIBN and UV lamp output, δ_λ

3・2 重合反応初速度

Figs. 11(1), 11(2) に重合率 f_p 対時間曲線の一例を示す。 $\sigma=5.8$ では、 $f_p \approx 0.15$ 、 $\sigma=175$ では $f_p \approx 0.075$ から自己加速効果¹³⁾を生じているが、それ以上では重合率は時間に対し直線と与えられ、この傾きから重合初速度を求めた。前述の解析から重合初速度 $\Omega_{p,0}$ は次式で表せる。

$$\Omega_{p,0} = \sigma^{-1/2} (k_p + k_{trm}) A \phi^{1/2} M_0 \bar{\gamma}_{sum} / \bar{\gamma}_{sum}^{PM} \quad (29)$$

そこで、 $\Omega_{p,0} / (k_p + k_{trm}) A \phi^{1/2} M_0$ と σ の関係で整理したのが Fig. 12 である。一方、循環時間分布はトレーサ法⁵⁾によりトレーサ粒子循環時間を 500~2,000 回観測し求めた。

Fig. 13 に 60 rpm, 1,000 rpm の循環時間分布を示す。得られた循環時間分布から平均循環時間 $\bar{t}_r$ を求め、この時の Fig. 6 で示した $\bar{\gamma}_{sum} / \bar{\gamma}_{sum}^{PM}$ と σ の関係から、 $\sigma^{-1/2} \bar{\gamma}_{sum} / \bar{\gamma}_{sum}^{PM}$ を実線で示した。重合初速度の部分照射による影響が $\bar{t}_r$ を用いて説明できることがわかった。

3・3 重合度(分子量)分布曲線

Figs. 14(1), (2) に循環時間分布を用いて重合度分布を

Fig. 11 Experimental curve of polymerization-conversion; dotted lines indicate initial rates of polymerization

シミュレーションした結果を示す。循環時間分布を考慮した ϕ_w は、次式のようにある循環時間 t_r での ϕ_w に頻度関数 $g(t_r)$ を乗じた重みつき平均分布として求めた。

$$\phi_w = \sum \phi_w(t_r) \cdot g(t_r) \quad (30)$$

実線の GPC 結果の実験値に対し、一点鎖線の計算値で、 ϕ_w のオーダー、ピーク位置の傾向を大略説明できる。MMA ポリマーの GPC 分析はポリスチレンほど確立していない。また、部分照射で得られた分子量分布は広い分布を有していて、高分子側のテーリングが ϕ_w に相当支配的に関与していることなど、まだ問題が残されている。しかし、得られた結果からみると、本解析法は満足な結果を与えることがわかった。

3・4 平均重合度

極限粘度 $[\eta]$ と数平均重合度 $\bar{P}_n$ の相関を示す Eq. (31) を用いた実験値と Eq. (27-a) による計算値の比較を Fig. 15 に示す。

$$\bar{P}_n = 2.22 \times 10^3 [\eta]^{1/0.78} \quad (31)$$

Fig. 12 Relation between initial polymerization rate, $Q_{p,0}$ and σ

Fig. 13 Circulation time distribution

60 rpm の実験値は計算値より大きくなったが、これは V_L が小さい場合に攪拌棒に当たる光量が無視できなくなるためか、広い分子量を有するポリマーに対し、Eq. (31) が適用できないのかと思われるが詳細はわからない。一方、1,000 rpm では、特に σ が小さい場合ほど、実験値と計算値はよく一致している。

以上、光反応装置で不可避なテーマである不均一光強度分布と混合操作が与える影響を光増感重合反応を用いて検討した。本報告は遮蔽型光反応槽での解析であるが、集光型式で一部分に強力な光を照射し高濃度の開始ラジカルを形成しようとする試みに応用でき、特に長寿命ラジカルを利用した場合に期待できるだろう。

結 言

MMA 光増感塊状重合反応を部分照射型攪拌槽を用いて行った。部分照射による明、暗反応領域に対し循環モデルを想定し、 A を基準とした無次元基礎式から理論的解析を行った。重合初速度、重量基準分子量分布ならびに数平均重合度における検討から、低重合率の条件下で本計算法の有効性が論じられ、光照射部が比較的大きい時によく一致することがわかった。

Appendix

[1] Eqs. (1), (2) の S に関する式を本文に従い無次元化すると次式となる。

$$-\frac{as^L}{d\theta} = \frac{1}{2}a\delta\phi + \frac{\sigma}{\theta_r}(s^L - s^D) \quad (\text{A-1})$$

$$-\frac{ds^D}{d\theta} = \frac{\sigma}{(\sigma-1)\theta_r}(s^D - s^L) \quad (\text{A-2})$$

Fig. 14 Comparison between theoretical and experimental MWD, ϕ_w

Fig. 15 Comparison between theoretical and experimental $\bar{P}_n$

これを系全体で平均すると次のようになる。

$$-\frac{ds}{d\theta} = \frac{1}{\sigma} \left(-\frac{ds^L}{d\theta} \right) + \frac{\sigma-1}{\sigma} \left(-\frac{ds^D}{d\theta} \right) = \frac{1}{2\sigma} a\delta\phi \quad (\text{A-3})$$

これに仮定 3 を適用し積分すると Eq. (6) となる。 m についても同様にして、Eq. (8) となる。

[2] Eqs. (13), (14) の係数を Eq. (22) で置くと次のような連立漸化式となる。

$$\left. \begin{aligned} b_1 \tilde{r}_{j-1}^L - b_2 \tilde{r}_j^L + b_3 \tilde{r}_j^D &= 0 \\ b_4 \tilde{r}_{j-1}^D - b_5 \tilde{r}_j^D + b_6 \tilde{r}_j^L &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (\text{A-4})$$

これを $\tilde{r}_j^L, \tilde{r}_j^D$ について整理し、Eqs. (18), (19) を用いると $\tilde{r}_j - (\zeta + \eta) \tilde{r}_{j-1} + \zeta \eta \tilde{r}_{j-2} = 0$ (A-5)

となる。また、Eqs. (11), (12) より $\tilde{r}_1$ を、Eq. (A-4) と $\tilde{r}_1$ より $\tilde{r}_2$ を求めておけば、Eq. (A-5) を解くことより Eq. (17) となる。

[3] Eqs. (9), (10) が誘導される前の諸式は、Eq. (1.f) を無次元化した次式である。

$$q\psi - q(\gamma^L_{sum})^2 - \frac{\sigma}{\theta_r}(\gamma^D_{sum} - \gamma^L_{sum}) = 0 \quad (A-6)$$

$$-q(\gamma^D_{sum})^2 - \frac{\sigma}{(\sigma-1)\theta_r}(\gamma^L_{sum} - \gamma^D_{sum}) = 0 \quad (A-7)$$

完全混合を仮定すると, $\gamma^L_{sum} = \gamma^D_{sum} = \bar{\gamma}^{PM}_{sum}$, $\theta_r \rightarrow 0$ である. Eq. (A-6) に代入すると 0/0 の不定形となるため θ_r を Eq. (A-7) から代入すると次のようになる.

$$q\psi - q\bar{\gamma}^{PM}_{sum})^2 - (\sigma-1)q(\bar{\gamma}^{PM}_{sum})^2 = 0 \quad (A-8)$$

したがって,

$$\bar{\gamma}^{PM}_{sum} = (\psi/\sigma)^{1/2} \quad (A-9)$$

無混合状態を仮定すると, $\theta_r \rightarrow \infty$ から $1/\theta_r \rightarrow 0$ として

$$\gamma^L_{sum} = \psi^{1/2}, \quad \gamma^D_{sum} = 0 \quad (A-10)$$

$$\bar{\gamma}^{NM}_{sum} = \psi^{1/2}/\sigma \quad (A-11)$$

したがって,

$$\bar{\gamma}^{NM}_{sum}/\bar{\gamma}^{PM}_{sum} = \sigma^{-1/2} \quad (A-12)$$

[付 記] 本研究には, 玉井良介氏 (現在(株)ダウケミカル・ジャパン), 藤井進一氏 (現在早大 大学院) の実験協力を得た. さらに, 分子量分布測定に際し, 工技院鐵高研 一条久夫氏, (株)東洋曹達開発室 鳥巢英樹氏, 科学計測課 坂根建一氏に多大のご援助を賜った. 記して深く感謝いたします.

Nomenclature

A, A'	= value defined by Eq. (25)
$a_1, a_2, a_3, a_4, a_5, a_6$	= value defined by Eq. (23)
B, B'	= value defined by Eq. (25)
$b_1, b_2, b_3, b_4, b_5, b_6$	= value defined by Eq. (22)
C	= concentration [mol/cm ³]
f	= efficiency of primary radical [—]
f_p	= conversion of polymerization [—]
G	= recirculation flow rate [cm ³ /sec]
g	= $k_{td}/(k_{tc} + k_{td})$ [—]
$g(t_r)$	= circulation time distribution [—]
I	= light intensity [ein/cm ² ·sec]
$I_{W, tot}$	= total light intensity at incident wall [ein/cm ² ·sec]
$k_i, k_p, k_{tc}, k_{td}, k_{trm}$	= reaction rate constant [cm ³ /mol·sec]
l	= optical path length, i.e., reactor depth [cm]
M	= MMA monomer and its concentration [mol/cm ³]
m	= M/M_0 , dimensionless concentration of MMA monomer [—]
P	= non-active polymer and its concentration [mol/cm ³]
$\bar{P}_n$	= number average degree of polymerization [—]
$\bar{P}_w$	= weight average degree of polymerization [—]
p	= $k_{trm}/(k_p + k_{trm})$ [—]
$\bar{Q}_s$	= light absorption rate in illuminated volume [ein/cm ³ ·sec]
q	= $(k_{tc} + k_{td})/(k_p + k_{trm})$ [—]
R	= active polymer radical and its concentration [mol/cm ³]
S	= photosensitizer and its concentration [mol/cm ³]

S^0	= primary radical produced by photo-decomposition and its concentration [mol/cm ³]
s	= S/S_0 , dimensionless concentration of photosensitizer [—]
t	= reaction time [sec], [hr]
t_r	= recirculation time [sec]
V_D	= volume of dark zone [cm ³]
V_L	= volume of light zone [cm ³]
α	= Aq/M_0 , dimensionless parameter [—]
β	= M_0/A , dimensionless parameter [—]
γ_j	= R_j/A , dimensionless concentration of active polymer radical with j -mer [—]
γ_{sum}	= R_j/A , dimensionless concentration of the summation of active polymer radicals [—]
δ	= M_0/S_0 [—]
δ_λ	= UV lamp output [—]
ε_λ	= molar absorption coefficient [cm ² /mol]
ϕ	= $\phi_0 f$ [mol/ein]
ϕ_0	= primary quantum yield [mol/ein]
ϕ_w	= molecular weight distribution based on the j -mer weight [—]
ψ	= value to indicate the proportion of light absorption, defined by Eq. (7) [—]
A	= $\{2\phi I_{W, tot}/(k_{tc} + k_{td})l\}^{1/2}$, summation of active polymer radical concentration in the steady state at perfect absorption of light [mol/cm ³]
η	= value defined by Eq. (19)
$[\eta]$	= intrinsic viscosity [—]
ζ	= value defined by Eq. (18)
σ	= $(V_L + V_D)/V_L$, reciprocal of volume fraction of reactor illuminated [—]
θ	= $(k_p + k_{trm})At$, dimensionless reaction time [—]
θ_r	= $(k_p + k_{trm})At_r$, dimensionless recirculation time [—]
τ	= optical density of photosensitizer [—]
ω_j	= P_j/A , dimensionless concentration of nonactive polymer with j -mer [—]
Ω	= reaction rate [mol/cm ³ ·sec]
<Subscripts>	
act	= actinometer
λ	= wavelength
i, j	= monomer unit
0	= initial value
<Superscripts>	
D	= dark zone
L	= light zone
$-$	= value averaged in total reaction volume
PM	= perfect mixing

Literature cited

- 1) Bagdasarian, K. S.: "Theory of Radical Polymerization":

- Imoto, M. and S. Futami, translated edition, "Rajikaru Jugo no Riron", Asakura Shoten (1964)
- 2) Bevenction, J. C., H. W. Melville and R. P. Taylor: *J. Poly. Sci.*, **12**, 449 (1952); *idem*, **14**, 463 (1954)
 - 3) Duerksen, J. H., A. E. Hamielec and J. W. Hodgins: *AIChE J.*, **13**, 1081 (1967)
 - 4) Hamielec, A. E., J. W. Hodgins and K. Tobbens: *ibid.*, **13**, 1087 (1967)
 - 5) Inoue, I. and K. Sato: *Kagaku Kōgaku*, **30**, 922 (1966)
 - 6) Jain, R. L., W. W. Graessley and J. S. Dranoff: *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.*, **10**, 293 (1971)
 - 7) Kawakami, W., S. Hashimoto and T. Akehata: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.*, **15**, 244, 549 (1976)
 - 8) Kawakami, W. and S. Machi: *AIChE J.*, **19**, 94 (1973)
 - 9) Matherson, M. S., E. E. Aver, E. B. Bevilacqua and E. J. Hart: *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 2610 (1949)
 - 10) Mendiratta, S. K., R. M. Felder and F. B. Hill: *AIChE J.*, **21**, 1115 (1975)
 - 11) Muller, A. C., J. C. Eichacker and F. B. Hill: BNL-16455 (1971)
 - 12) Nitta, H.: Master Thesis in Waseda Univ. (1972)
 - 13) North, A. M. and G. A. Reed: *Trans. Faraday Soc.*, **57**, 859 (1961)
 - 14) O'Brien, J. L. and F. Gornick: *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 4757 (1955)
 - 15) Ohtsu, T. and K. Takemoto: "Biniru Jugo Jikkenho", Kyoritsu Shuppan (1960)
 - 16) Parker, C. A.: *Proc. Roy. Soc.*, **220A**, 104 (1953)
 - 17) Shirushiba, J. and H. Ishimoto: Japan Patent, 6237 (1960)
 - 18) Shiotsuka, T. and M. Sudoh: *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **3**, 622 (1977)
 - 19) Shiotsuka, T., M. Sudoh and H. Nishiumi: *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **3**, 231 (1977)
 - 20) "Jugo Hanno Kogaku Enshu", p. 20, Baifukan (1974)
- (1977 年 6 月 28 日受理: 化学工学協会第 10 回秋季大会 (名古屋, 1976 年 10 月) および同第 42 年会 (広島, 1977 年 4 月) にて発表)

An Analysis of Partially Illuminated Photoreactor with Photosensitized Polymerization

Tadashi Shiotsuka and Masao Sudoh

Chem. Eng. Course, Dept. of Applied Chem., Waseda Univ., Tokyo 160

To discuss the influence of non-uniform distribution of light-induced chain reaction, experiments were carried out on photosensitized polymerization of methyl methacrylate in a partially illuminated photoreactor with different stirring speeds and different illuminated volumes. Theoretical analysis was made by a dimensionless formula of light zone and dark zone with the recirculation model proposed. From analyses of the experimental results of initial polymerization rate, number average degree of polymerization and molecular weight distribution in low polymerization-conversion, the effectiveness of a calculation formula using the circulation time distribution in a photoreactor is discussed. The experimental values agreed relatively better with the predicted ones in larger illuminated areas.