乳 化 重 合 の 連 続 化†

(昭和 39 年 8 月 27 日 受 理)

佐 藤 忠 正・谷 山 巖*

前報で提案したモデルを n 個の直列完全混合槽による連続操作に適用した。連続操作の重合体粒子はほとんど第 1 槽で生成し、第 2 槽以後に生成する粒子数は無視できる。そしてこの重合体粒子数は開始剤濃度に無関係で、供給セッケン濃度の 1 乗、平均滞留時間の $-2/3$ 乗に比例する。従って回分操作における重合体粒子数の開始剤・セッケン濃度に対する依存性は連続操作において全く成立しない。また普通の工場操作条件では連続操作における重合体粒子濃度は回分操作のそれより小さくなる。第 n 槽における反応率は近似的に供給セッケン濃度の 1 乗と平均滞留時間の $1/3$ 乗に比例する。重量平均重合度の変化は連鎖移動の有無により異なるが、連鎖移動のない場合は重合の進行と共に減少し、優勢な連鎖移動のある場合は重合の進行と共に増大する。第 n 槽における重量平均重合度は、前者の場合セッケン濃度に比例し、開始剤濃度に反比例する。また後者の場合セッケン濃度に比例し、連鎖移動剤濃度に反比例する。

1 緒 言

連続乳重合では回分反応からは予想できない、また反応工学の常識と違った実験結果の得られることがある。たとえば、重合速度の開始剤濃度に対する依存性は回分反応におけるそれよりはるかに小さく、しかも条件によっては、その依存性が全くなくなったり、平均滞留時間の変化が最終反応槽における反応率におよぼす影響は、一般の 0 次、1 次反応の場合にくらべてはるかに小さい。この特異な現象は反応がセッケンミセルから始まるという乳重合の特質と密接な関係があることが予想される。

最近 Gershberg ら¹⁾ は直列多段完全混合槽における連続乳重合の理論的解析を行ない、これらの特異現象を実験的にも証明した。彼らは供給セッケンミセルは第 1 槽ですべて消費され、重合体粒子は第 1 槽でのみ形成されると仮定した。そして生成した重合体粒子の第 1 槽における滞留時間分布を考慮することにより、活性粒子濃度の定常性が成り立つ範囲において重合体粒子数は供給開始剤濃度に無関係で、供給セッケン濃度の 1 乗と平均滞留時間の $-2/3$ 乗に比例するという結論を得た。これらの結論は実験結果ともよく一致するが、仮定の妥当性に対する証明はないし、広範な条件に対する適用が無理であろうと考えられる。

著者らは前報²⁾で提案したモデルを連続操作に適用した。その際 Gershberg らの行なった仮定は全く用いなかった。その結果、活性粒子濃度の定常性が成立する範囲では、重合体粒子数の供給開始剤、セッケン濃度および平均滞留時間に対する依存性は Gershberg らの結論と一致することが明らかとなった。また、このような条件では第 1 槽におけるミセル濃度は供給ミセル濃度にくらべてはるかに小さいから、Gershberg らの仮定——重合体粒子は第 1 槽でのみ生成する——は妥当であることが証明された。著者らの解析では Gershberg らの行なった仮定を用いていないから活性粒子濃度の定常性の成立しない条件にも使用でき、その意味でより一般性があると思われる。また連続操作においても平均

重合度・重合度分布を動力学的に推算できるという著者らのモデルの特徴はそのまま生かされる。

2 重合体粒子数

定常連続操作を行なっている n 個の直列完全混合槽を考えるのであるが、重合体粒子数を求めるため第 1 槽に着目する。なお乳重合は異相系反応であるから厳密には滞留時間分布を考慮すべきであるが、問題が非常に複雑であるから、ここでは滞留時間分布を考えないことにする。前報²⁾の表 2 に示した重合体粒子濃度を求めるための速度式より次式が得られる。前報²⁾でも述べた通り、これらの式は連鎖移動の有無にかかわらず成立し、また活性粒子中のモノマー平均濃度も回分操作と同様にモノマー滴の存在する限り一定と考えられる。

$$I_0 - I_1 - K_d I_1 = 0 \quad (1)$$

$$-R_1^* + K_d f I_1 - K_i R_1^* m_1 - K_t R_1^* N_1 - K_t R_1^* N_1^* = 0 \quad (2)$$

$$m_0 - m_1 - K_i R_1^* m_1 - K_v (M_0 - M)^{-1/3} N_{T,1}^{1/3} N_1^* = 0 \quad (3)$$

$$-N_1 - K_i R_1^* N_1 + K_t R_1^* N_1^* = 0 \quad (4)$$

$$-N_1^* + K_i R_1^* m_1 + K_i R_1^* N_1 - K_t R_1^* N_1^* = 0 \quad (5)$$

$$M_0 - M_1 - K_{pm} M_m N_1^* = 0 \quad (6)$$

ここに $K_d = k_d \theta_R$, $K_i = k_i \theta_R$, $K_t = k_t \theta_R$, $K_{pm} = k_{pm} \theta_R$ であり、 θ_R は一つの槽における平均滞留時間である。また K_v は

$$K_v = k_v \theta_R = \frac{3.22 k_{pm} M_m \theta_R N_A^{1/3}}{as} \left(\frac{M_w}{\rho_p} \right)^{2/3} \left(1 - \frac{M_w M_m}{10^3 \rho_m} \right)^{-2/3} \quad (7)$$

である。

なお添字“1”はすべて第 1 槽における濃度を表わす。その他の使用記号は前報の通りである。

開始剤ラジカル濃度は (1), (2) 式より

$$R_1^* = \frac{K_d I_0}{(1 + K_d)(1 + K_i m_1 + K_i N_1 + K_t N_1^*)} \quad (8)$$

また (4) 式より活性粒子濃度と不活性粒子濃度の間には次の関係がある。

$$N_1 = \frac{K_t R_1^*}{1 + K_i R_1^*} N_1^* \quad (9)$$

重合体粒子濃度は活性粒子濃度と不活性粒子濃度の和であるから

$$N_{T,1} = N_1 + N_1^* \quad (10)$$

の関係があり、(9)式とから活性・不活性粒子濃度を重合体粒子濃度で表わせれば

† 本報を「乳重合の動力学 (第 2 報)」とする。

* Tadamasato SATO, Iwao TANIYAMA, 日本合成ゴム四日市研究所: 三重県四日市市川尻町。

1) D. B. Gershberg, J. E. Longfield, Symposium on Polymerization Kinetics and Catalyst System, I (1961.12. New York).

2) 佐藤, 谷山, 工化 68, 67 (1965).

$$N_1 = \frac{K_1 R_1^*}{1 + K_1 R_1^* + K_t R_1^*} N_{T,1} \quad (11)$$

$$N_1^* = \frac{1 + K_1 R_1^*}{1 + K_1 R_1^* + K_t R_1^*} N_{T,1} \quad (12)$$

(12) 式と (6) 式の関係を用いて (3) 式を書きなおすとミセル濃度が求まる。

$$m_1 = \frac{1}{1 + K_1 R_1^*} \left\{ m_0 - \frac{K_v N_{T,1} (1 + K_1 R_1^*)}{1 + K_1 R_1^* + K_t R_1^*} \right. \\ \left. \times \left(\frac{K_{pm} M_m (1 + K_1 R_1^*)}{1 + K_1 R_1^* + K_t R_1^*} \right)^{-1/3} \right\} \quad (13)$$

(11), (12), (13) 式を (5) 式に代入すれば重合体粒子濃度は

$$N_{T,1} = \frac{K_1 R_1^* m_0 (1 + K_1 R_1^* + K_t R_1^*)}{(1 + K_1 R_1^*) \left\{ 1 + K_1 R_1^* + K_t R_1^* + K_1 K_v R_1^* \right.} \\ \left. \times \left(\frac{K_{pm} M_m (1 + K_1 R_1^*)}{1 + K_1 R_1^* + K_t R_1^*} \right)^{-1/3} \right\}} \quad (14)$$

となる。(14) 式を (13) 式に代入して

$$m_1 = \frac{(1 + K_1 R_1^* + K_t R_1^*) m_0}{(1 + K_1 R_1^*) \left\{ 1 + K_1 R_1^* + K_t R_1^* + K_1 K_v R_1^* \right.} \\ \left. \times \left(\frac{K_{pm} M_m (1 + K_1 R_1^*)}{1 + K_1 R_1^* + K_t R_1^*} \right)^{-1/3} \right\}} \quad (15)$$

K_v の値は非常に大きいから、重合体粒子濃度もミセル濃度も供給ミセル濃度にくらべてはるかに小さい値となる。すなわち、供給ミセルのほとんどが第1槽で消費されてしまい、重合体粒子のほとんど全部が第1槽で形成され、第2槽以後で生成する重合体粒子は無視できる。このことは Gershberg らの仮定¹⁾と一致する。今後 $N_{T,1}$ の添字“1”をのぞき N_T とのみ書き表す。

そして $K_1 R_1^*$, $K_t R_1^*$ が共に1より十分大きいときは $k_1 = k_t$ であるから²⁾, (11), (12) 式より

$$N_1 = N_1^* = \frac{1}{2} N_T \quad (16)$$

が得られ活性粒子濃度の定常性を仮定した場合と同一となり、この状態では (7) 式を考慮すると (14) 式より

$$N_T = 0.497 a S_0 N_A^{-1/3} (K_{pm} M_m)^{-2/3} \left(\frac{M_w}{\rho_p} \right)^{-2/3} \left(1 - \frac{M_w M_m}{10^3 \rho_m} \right)^{2/3} \quad (17)$$

が得られる。なお s は会合数であったから $S_0 = s m_0$ である。(17) 式より明らかなように重合体粒子濃度は開始剤濃度に関係なく、供給セッケン濃度の1乗と平均滞留時間の $-2/3$ 乗に比例する。この関係は Gershberg ら¹⁾の得た結論と同じである。

活性粒子濃度の定常性が成立しない場合は (8), (14) 式を用いて (12) 式を通して試行的に重合体粒子濃度を求めればよいが、おのおのの因子の影響は次のようである。重合体粒子濃度は供給セッケン濃度に比例する。このことは活性粒子濃度の定常性と関係なく常に成立する。供給開始剤濃度、平均滞留時間がゼロであれば、(14)式より重合体粒子濃度もゼロとなるから、これらがある程度大きくなって (17) 式が成立する。図1, 2はこの関係を示したものである。なお速度定数・物性定数は前報表3の値を用いた。

(17) 式より求める重合体粒子濃度を回分操作の値と比較すれば、普通の工場操作では平均滞留時間は比較的長い (0.5~1 時間) から、連続操作での粒子濃度は回分操作のそれより低くなる。図1の条件では回分操作の約半分である²⁾。このことは実験によっても確かめられており、結果的には重合速度が小さくなる※1。

図1 重合体粒子濃度と開始剤濃度の関係

図2 重合体粒子濃度と平均滞留時間の関係

反応率の変化については後にくわしく述べることにする。

なお、今後は活性粒子濃度の定常性が成立している条件のみにについて議論することになれば、(16)式より活性粒子・不活性粒子濃度はすべての槽で一定となる。従って N_1 , N_1^* の添字を除き、 N , N^* で活性粒子・不活性粒子濃度を表わすことにする。

3 反応率および開始剤・連鎖移動剤濃度

第 n 槽における開始剤、そのラジカル、モノマー、連鎖移動剤について物質収支をとれば次式をうる。

$$I_{n-1} - I_n - K_d I_n = 0 \quad (18)$$

$$R_{n-1}^* - R_n^* + K_d f I_n - (K_1 + K_t) \frac{R_n^* N_T}{2} = 0 \quad (19)$$

$$M_{n-1} - M_n - K_{pm} M_m \frac{N_T}{2} = 0 \quad (20)$$

$$C_{n-1} - C_n - K_{trm} C_m \frac{N_T}{2} = 0 \quad (21)$$

ここで $K_{pm} M_m$, $K_{trm} C_m$ は回分操作の場合と全く同様にモノマー滴の有無により異なる。連続操作ではモノマー滴の存在する槽と存在しない槽とで取り扱いを変えればよいわけで、表1のようになる。

ここに $K_r = k_r \theta_R$, $K_{tr} = k_{tr} \theta_R$ であるが、 k_r , k_{tr} の定義は前

表1 重合体粒子中のモノマー、連鎖移動剤平均濃度

モノマー滴のある槽		モノマー滴のない槽
$K_{pm} M_m$	$K_{pm} M_m$ (一定)	$K_p M_n$
$K_{trm} C_m$	$K_{tr} \frac{C_m}{M_n}$	$K_{tr} C_n$

※1 連続操作での重合速度は第1槽に対し $(M_1 - M_0)/\theta_R = k_{pm} M_m N^*$ であり、 $k_{pm} M_m$ は回分操作でも同じ値である。従って N^* の違いがそのまま重合速度の違いとなる。なお、一般の0次反応では、回分・連続操作の速度は等しくなる。

報²⁾に述べた通りである。

まず(18), (19)式より第 n 槽における開始剤ラジカル濃度は次式の通り求まる。

$$R_n^* = \sum_{j=1}^n \frac{K_d I_0}{(1+K_d)^{n-j+1} \left\{ 1 + (K_i + K_t) \frac{N_T}{2} \right\}^j} \quad (22)$$

モノマー濃度はモノマー滴の有無により異なり、第 $(l+1)$ 槽でモノマー滴がなくなったとすれば

$$M_n = M_0 - \frac{n K_{pm} M_m N_T}{2} \quad (n \leq l) \quad (23)$$

$$M_n = \frac{1}{\left(1 + \frac{K_p N_T}{2}\right)^{n-l}} \left(M_0 - \frac{l K_{pm} M_m N_T}{2} \right) \quad (n > l) \quad (24)$$

であるから反応率を x_n で表わせれば

$$x_n = \frac{M_0 - M_n}{M_0} = \frac{n K_{pm} M_m N_T}{2 M_0} \quad (n \leq l) \quad (25)$$

$$x_n = \frac{M_0 - M_n}{M_0} = 1 - \frac{1}{\left(1 + \frac{K_p N_T}{2}\right)^{n-l}} \left(1 - \frac{l K_{pm} M_m N_T}{2 M_0} \right) \quad (n > l) \quad (26)$$

を得る。前報と同じ定数を用いて行なった計算例が図3である。

図3 反応率の変化, 平均滞留時間の影響

$S_0 = 10^{-2}$ g-mol/l, $I_0 = 2 \times 10^{-3}$ g-mol/l, $M_0 = 3.5$ g-mol/l

平均滞留時間の異なる変化を示したが、モノマー滴のある槽での反応率は(25)式より $N_T \propto \theta_R^{-2/3}$ を考慮して

$$x_n \propto \theta_R^{1/3} \quad (27)$$

となる。モノマー滴のなくなった槽では(27)式のような明確な関係は得られない。定性的には(26)式右辺第2項分母は平均滞留時間と共に大きくなるから、平均滞留時間の長い場合ほどモノマー滴のなくなった後の反応率の変化はゆるやかになる。従って、第6槽などでの反応率の平均滞留時間に対する依存性は(27)式より小さくなる。すなわち

$$x_n \propto \theta_R^\alpha, \quad \alpha < \frac{1}{3} \quad (28)$$

で条件によっては $\alpha \cong 0.1$ 程度にもなる。

連鎖移動剤濃度についても同様にして

$$C_n = \frac{C_0}{\prod_{i=1}^n \left(1 + \frac{K_r N_T}{2} \right)} \quad (n \leq l) \quad (29)$$

$$C_n = \frac{C_0}{\left(1 + \frac{K_r N_T}{2} \right)^{n-l} \prod_{i=1}^l \left(1 + \frac{K_r N_T}{2} \right)} \quad (n > l) \quad (30)$$

が成立する。前と同じ定数を用いた結果は図4である。回分操作

図4 連鎖移動剤濃度変化

$S_0 = 10^{-2}$ g-mol/l, $I_0 = 2 \times 10^{-3}$ g-mol/l, $M_0 = 3.5$ g-mol/l, $C_0 = 10^{-3}$ g-mol/l, $\theta_R = 1$ hr

と同様に $k_r/k_{pm}M_m$ の比により変化の様子が異なる。

4 平均重合度と重合度分布

次に各反応槽からの生成物の平均重合度と重合度分布を求める。活性粒子濃度の定常性が保たれているなら、活性 r 量体濃度についても定常性が保たれていると仮定すれば

$$M_{r,n}^* = \left(\frac{K_{pm} M_m}{K_{pm} M_m + K_t R_n^* + K_{trm} C_m} \right)^r \frac{K_i R_n^* + K_{trm} C_m}{K_{pm} M_m} \frac{N_T}{2} \quad (31)$$

一方、不活性 r 量体の第 n 槽における物質収支より

$$M_{r,n-1} - M_{r,n} + (K_i R_n^* + K_{trm} C_m) M_{r,n}^* = 0 \quad (32)$$

であるから(31)式を(32)式に代入して

$$M_{r,n} = \sum_{i=1}^n \left(\frac{K_{pm} M_m}{K_{pm} M_m + K_t R_n^* + K_{trm} C_m} \right)^r \times \frac{(K_i R_n^* + K_{trm} C_m) (K_t R_n^* + K_{trm} C_m) N_T}{K_{pm} M_m} \frac{1}{2} \quad (33)$$

なお、これらの式中での $K_{pm} M_m$, $K_{trm} C_m$ については表1に述べたと同じ取り扱いをすればよい。また

$$\sum_{r=2}^{\infty} r^2 M_{r,n} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(K_i R_n^* + K_{trm} C_m) (K_{pm} M_m)^2 N_T}{(K_t R_n^* + K_{trm} C_m)^2} \quad (34)$$

であり、重量平均重合度および重量基準重合度分布は次式で定義される。

$$\bar{P}_{w,n} = \frac{\sum_{r=2}^{\infty} r^2 M_{r,n}}{M_0 - M_n} \quad (35)$$

$$p_{w,n} = \frac{r M_{r,n}}{M_0 - M_n} \quad (36)$$

(35)式により重量平均重合度を計算すれば図5となる。図5から明らかなように、連鎖移動のない場合、あるいは極めて弱い連鎖移動の場合、重量平均重合度は重合の進行と共に減少する。これに対し、連鎖移動が非常に優勢な場合は、重合の進行と共に増加する。

重量平均重合度のセッケン・開始剤・連鎖移動剤濃度に関する依存性は極めて複雑で一般的傾向を把握し難い。しかし(23), (24), (34)式より次の定性的傾向は推察できる。まず連鎖移動のない場合は開始剤ラジカル濃度の逆数に支配されるから、重量平均重合度は(22)式よりセッケン濃度と共に大きくなり、開始剤濃度の増加で減少する。また優勢な連鎖移動のある場合はセッケン濃度と共に増加し、連鎖移動剤濃度の増加により減少する。こ

図5 重量平均重合度の変化

$S_0=10^{-2}$ g-mol/l, $I_0=2 \times 10^{-3}$ g-mol/l, $M_0=3.5$ g-mol/l,
 $C_0=10^{-3}$ g-mol/l, $\theta_R=1$ hr

これらの傾向を定量的に表現するには比較の基準をたとえば槽数・反応率一定,あるいは槽数・平均滞留時間一定というように固定した上で議論しなければならないし,その定量的関係も速度定数によっても異なるであろうから,ここではくわしい議論はしないことにする。

重量基準重合度分布曲線の一例は図6である。これらの曲線は第6槽におけるものであるが,ピークの槽数による移動の様子は図5で示した重量平均重合度の変化に従う。

図6 第6槽における重合物の重量分率

$S_0=10^{-2}$ g-mol/l, $I_0=2 \times 10^{-3}$ g-mol/l, $M_0=3.5$ g-mol/l,
 $C_0=10^{-3}$ g-mol/l, $\theta_R=1$ hr

5 結 論

著者らの提案したモデルを n 個の直列完全混合槽における定常

連続操作に適用し, Gershberg らの方法より広い範囲に適用できる結論を得た。活性粒子濃度の定常性が成立する操作領域について考察を行なった結果, まず重合体粒子は第1槽においてほとんどすべて形成され, 第2槽以後で形成される重合体粒子の数は無視できることがわかった。そして重合体粒子濃度は供給開始剤濃度に関係なく, 供給セッケン濃度の1乗, 平均滞留時間の $-2/3$ 乗に比例するという Gershberg らの結論と同じとなった。従って第 n 槽における反応率は供給開始剤濃度と関係なく, 供給セッケン濃度の1乗, 平均滞留時間の $1/3$ 乗あるいはそれ以下のべき乗に比例する。次に重量平均重合度と重量基準重合度分布を求めた。重量平均重合度は連鎖移動のない場合重合の進行と共に減少し, 優勢な連鎖移動の起こる場合, 重合の進行と共に増加することが明らかとなった。またどの場合も, 重量平均重合度は供給セッケン濃度と共に大きくなり, 前者の場合は供給開始剤濃度, 後者の場合は供給連鎖移動剤濃度の増加につれ減少する。

付記：報文作製のためにいろいろ御教示頂き, 議論して頂いた当社開発研究所, 隈部博秀, 日高隆および製造第2部杉原喜四郎, 林田健の諸氏に深謝します。

使用記号

α : セッケン分子占有面積	[cm ² /g-mol]
C_n : 第 n 槽における連鎖移動剤濃度	[g-mol/l]
f : 開始剤効率	
I_n : 第 n 槽における開始剤濃度	[g-mol/l]
$K_d = k_d \theta_R$	[—]
$K_i = k_i \theta_R$	[l/g-mol]
$K_{pm} = k_{pm} \theta_R$	[l-重合体粒子/mol]※2
$K_t = k_t \theta_R$	[l/g-mol]
$K_{tr} = k_{tr} \theta_R$	[l/g-mol]
$K_r = k_r \theta_R$	[—]
$K_v = k_v \theta_R$ ((7)式)	[—]
k_d : 分解反応速度定数	[1/hr]
k_i : 開始反応速度定数	[l/g-mol·hr]
k_{pm} : 生長反応速度定数	[l-重合体粒子/g-mol·hr]
k_t : 停止反応速度定数	[l/g-mol·hr]
k_{tr} : 連鎖移動速度定数	[l/g-mol·hr]
k_r : 拡散反応速度定数	[1/hr]
M_n : 第 n 槽におけるモノマー濃度	[g-mol/l]
$M_{r,n}$: 第 n 槽における活性 r 量体濃度	[g-mol/l]
$M_{r,n}$: 第 n 槽における不活性 r 量体濃度	[g-mol/l]
M_w : モノマー分子量	[g/g-mol]
m_n : 第 n 槽におけるミセル濃度	[g-mol/l]
N_A : アボガドロ数	[particles/g-mol]
N^* : 活性粒子濃度	[g-mol/l]
N : 不活性粒子濃度	[g-mol/l]
N_T : 重合体粒子濃度	[g-mol/l]
$\bar{P}_{w,n}$: 重量平均重合度	
$p_{w,n}$: 重量基準重合度分布	
R_n^* : 第 n 槽における開始剤ラジカル濃度	[g-mol/l]
r : 重合度	
s : 会合数	
x_n : 第 n 槽における反応率	
ρ : 密度	[g/cm ³]
θ_R : 一つの槽における平均滞留時間	[hr]
下つき記号	
l : モノマー滴の存在する最後の反応槽	
o : 供給濃度	
m : 重合体粒子中の平均濃度	
M : モノマー	
P : 重合体	

※2 単に“ l ”とした時は全重合系容積を表わすことにした。