(日本化学会誌, 1974, (9), p. 1762~1767)

スチレンの連続乳化重合操作

(1974年2月1日受理)

豊岡 豊*・井本 立也**

スチレンの連続乳化重合を Smith らの考えを基礎にして、重合スタート時から定常状態にいたるまでの非定常領域での重合率、重合体粒子数、平均重合度などの時間変化を定量的に表現した。非定常領域の数平均重合度、および重量平均重合度の経時変化は Katz らの提出したモーメント法を用いて表現した。定常状態での重合度分布は井本らの μ -モデルを用いることにより表現可能となった。

最後に、一段槽型反応器を用いて反応温度 60°C でスチレンの連続重合実験を行なった。その結果、本論文に提出したモデルが妥当であると結論できた。

1 緒 言

乳化重合反応はポリマー製造上よく利用されている重合反応である。その連続重合法もまた回分重合法と同様高分子化学工業では重要な重合操作の一つである。

スチレンの連続乳化重合の非定常状態の解析に関する研究は非常に少ない。尾見¹⁾は Gershberg ら²⁾の考えを基礎にアナログ計算機により解析しており、原田³⁾はスチレンの乳化重合に関する一連の研究のなかで連続系についても解析を行なっている。

定常状態での最適操作については前記の尾見¹⁾、原田³⁾の研究があり最大粒子数を得る重合操作について研究している。

本論文においては、非定常状態における連続乳化重合系を Smith ら⁴⁾の研究を基礎として定量的に表現し、重合率、平均重合度、重合体粒子数について乳化剤濃度などの依存性について検討し、実験データと比較検討した。また平均重合度については Katz ら⁵⁾の用いたモーメント法を適用し、数平均重合度、重量平均重合度の経時変化を表現した。

2 理 論

2.1 物質収支式

スチレンの乳化重合機構を表1にしたがうものとする。表1に

* 三菱レイヨン株式会社横浜研究室, 230 横浜市 鶴見区大黒町

** 大阪市立大学工学部, 558 大阪市住吉区杉本町

1) S. Omi, T. Ueda, H. Kubota, *J. Chem. Eng. Jap.*, 2, 193 (1969).

2) D. B. Gershberg, E. Longfield, A. I. Ch. E. Symposium on Polymerization and Catalyst Systems, Part 1 (1961).

3) M. Nomura, H. Kojima, M. Harada, W. Eguchi, S. Nagata, *J. Appl. Polym. Sci.*, 15, 675 (1971).

4) 原田 誠, 埜村 守, 江口 弥, 永田進治, 高分子化学, 29, 844 (1972).

5) W. V. Smith, R. H. Ewart, *J. Chem. Phys.*, 16, 592 (1948).

6) S. Katz, G. M. Saidel, *A. I. Ch. E. Journal*, 13, 319 (1967).

7) G. M. Saidel, S. Katz, *J. Polym. Sci., Part C*, 27, 149 (1969).

Table 1 Mechanism of emulsion polymerization

Decomposition of initiator	$K \longrightarrow 2K^*$	(2-1-1)
Particle generation from micelle	$K^* + M_0 \longrightarrow N^*$	(2-1-2)
Initiation	$K^* + N \longrightarrow N^*$	(2-1-3)
Termination	$K^* + N^* \longrightarrow N$	(2-1-4)
Propagation	$P_j + M \longrightarrow P_{j+1}$	(2-1-5)
Termination of P_j	$P_j + K^* \longrightarrow M_j$	(2-1-4')

において、 K は開始剤、 K^* は開始剤ラジカル、 N は不活性粒子、 N^* は活性粒子で1個の生長ラジカルを有している。そして P_j は生長 j 量体ポリマーを含む粒子、 M_j は安定 j 量体ポリマーで $j=0$ のその濃度を表わすものとする。また K_0 は仕込開始剤濃度とする。また粒子内モノマー濃度 M は、モノマー滴の存在する場合に一定で $M=M_E$ とする。

つぎに各素反応の反応速度を数式化する。まず開始剤の分解速度 ρ_1 は一次分解反応として、式 (2-1-1) の反応速度は

$$\rho_1 = 2k_d \epsilon K$$

ここで、 k_d は開始剤の分解速度定数、 ϵ は開始剤効率とする。重合体粒子の生成反応は水相に存在するミセルに開始剤ラジカルが侵入し、ミセル内に可溶化されたモノマーと反応することにより起こる。重合体粒子(以下粒子とする)の生成速度 ρ_m は Smith ら⁴⁾の考えによれば

$$\rho_m = \rho_1 \times \{A_m / (A_p + A_m)\}$$

A_m および A_p は単位体積あたりのミセルおよび粒子の全表面積とする。ミセルが水相に存在するかぎり次式が成立し、

$$aS_0 = A_m + A_p$$

$$A_m = aS$$

a は乳化剤分子の占有面積、 S_0 は仕込み(または供給液中の)乳化剤濃度、 S は水相での乳化剤濃度ですべてミセルを形成しているものとする。しかしミセルと粒子とで開始剤ラジカルの侵入速度に差があると考えられるので⁸⁾、粒子生成速度は

$$\rho_m = \rho_1 \cdot f \cdot \frac{S}{S_0} \quad (2-1-6)$$

8) M. Harada, M. Nomura, H. Kojima, W. Eguchi, S. Nagata, *J. Appl. Polym. Sci.*, 16, 811 (1972).

と表わす。ここで、 f は開始剤ラジカルのもセルへの侵入しやすさの程度を示すもので $f=1$ で Smith らの取り扱いと一致する。

水相における乳化剤濃度 S は、重合率 X 、全粒子数 N_T ($N_T = N^* + N$) のとき、

$$S = S_0 - K_2 X^{2/3} N_T^{1/3} \quad (2-1-7)$$

$$K_2 = \left\{ \frac{36 \pi M_0^2 (1+r)^2}{d^3 \rho_w^2} \right\}^{1/3}$$

で表現できる。ここで、 M_0 は仕込みモノマー濃度で単位は (g/l-water) である。また r は粒子内の (ポリマー/モノマー) の重量比であり、モノマー滴の存在する場合は一定である。そして ρ_w はモノマーおよびポリマーを含む粒子の平均密度であり、重合中一定と仮定する。式 (2-1-7) の水相の乳化剤濃度は重合進行とともに消失する。その時点以後は水相に乳化剤が存在しないので式 (2-1-6) による粒子の発生はない。ただし計算上式 (2-1-7) の S が負の値をとることがある。これは粒子の表面積が増大し水相の乳化剤すべてを吸着してもまだ増大する場合、見かけ上 $S < 0$ の状態となる。粒子生成速度を書き換えると、

$$\begin{aligned} \rho_m &= \rho_1 \cdot f \cdot \left(\frac{S}{S_0} \right) & \text{ただし, } S > 0 \\ \rho_m &= 0 & \text{ただし, } S \leq 0 \end{aligned} \quad (2-1-8)$$

発生したラジカルがすべてミセルおよび粒子に侵入すると仮定すると、表 1 の式 (2-1-3) の活性粒子の生成反応の速度はつぎのように求める。発生した開始剤ラジカルのうち粒子に侵入する数は $\rho_1 (1-f \cdot S/S_0)$ で表現できる。粒子に侵入した開始剤ラジカルのうち不活性粒子に侵入して重合を開始する速度は、

$$\begin{aligned} \text{式 (2-1-3) の反応速度} &= \rho_1 \left(1-f \cdot \frac{S}{S_0} \right) \frac{N}{N_T} \\ &= \rho_1 \left(1-f \cdot \frac{S}{S_0} \right) \frac{N_T - N^*}{N_T} \end{aligned} \quad (2-1-9)$$

となる。

表 1 の活性粒子の失活反応 (式 (2-1-4)) は、開始剤ラジカルが粒子に侵入するという意味において、上に述べた式 (2-1-3) の反応速度と同様な反応速度式で表現できるわけだから、

$$\text{式 (2-1-4) の反応速度} = \rho_1 \left(1-f \cdot \frac{S}{S_0} \right) \frac{N^*}{N_T} \quad (2-1-10)$$

となる。

生長反応速度 R_p は k_p を生長速度定数とすると、

$$R_p = k_p M N^*$$

で表わされる。モノマー滴の存在する場合 $M = M_E$ となる。 P_j と N^* は

$$N^* = \sum_{j=1}^{\infty} P_j$$

の関係がある。

表 1 の式 (2-1-4') の安定ポリマー M_j の生成速度は式 (2-1-9) と同様な表現ができる。すなわち N^* を P_j に置き換えることにより得られる。

以上の各素反応速度を数式化したわけであるが、それらを用いて一般槽型反応器の物質収支式を導く。

重合率 X の収支式は、モノマー滴が存在する場合 ($X < X_d$)

$$\frac{dX}{dt} = 2 K_1 N^* - \frac{X}{\theta} \quad (2-1-11)$$

$$K_1 = \frac{k_p M_E M_w}{2 N_A M_0} \quad (2-1-12)$$

ここで、 θ は平均滞留時間、 M_E はモノマー滴が存在する期間での粒子内モノマー濃度で、 M_w はモノマーの分子量、 N_A は Avogadro 数、 M_0 は仕込み (または供給液中の) モノマー濃度 (g/単位体積) である。 X_d をモノマー滴が消失する時点での重合率とすると、モノマー滴が消失した場合 ($X \geq X_d$) の重合率の収支式は

$$\frac{dX}{dt} = \frac{2 K_1}{1-X_d} (1-X) N^* - \frac{X}{\theta} \quad (2-1-13)$$

活性粒子 N^* の収支式は式 (2-1-6)、(2-1-8)、(2-1-9) などから

$$\frac{dN^*}{dt} = \rho_1 \cdot f \cdot \frac{S}{S_0} - \rho_1 \left(1-f \cdot \frac{S}{S_0} \right) \left(\frac{2 N^* - N_T}{N_T} \right) - \frac{N^*}{\theta} \quad (2-1-14)$$

全粒子数 N_T の収支式は式 (2-1-6) の生成項と流出項とから求まり、

$$\frac{dN_T}{dt} = \rho_1 \cdot f \cdot \frac{S}{S_0} - \frac{N_T}{\theta} \quad (2-1-15)$$

生長 j 量体ポリマーを有する粒子数 P_j の収支式はモノマー滴の存在する場合 ($X < X_d$) では、

$$\frac{dP_j}{dt} = K_2 (P_{j-1} - P_j) - \rho_1 \left(1-f \cdot \frac{S}{S_0} \right) \left(\frac{P_j}{N_T} \right) - \frac{P_j}{\theta} \quad (2-1-16)$$

モノマー滴の消失した場合 ($X \geq X_d$) は、

$$\frac{dP_j}{dt} = \frac{K_2}{1-X_d} (1-X) (P_{j-1} - P_j) - \rho_1 \left(1-f \cdot \frac{S}{S_0} \right) \left(\frac{P_j}{N_T} \right) - \frac{P_j}{\theta} \quad (2-1-17)$$

で表わされる。ここで $K_2 = k_p M_E$ である。

つぎに安定 j 量体ポリマー M_j の収支式は

$$\frac{dM_j}{dt} = \rho_1 \left(1-f \cdot \frac{S}{S_0} \right) \left(\frac{P_j}{N_T} \right) - \frac{M_j}{\theta} \quad (2-1-18)$$

となる。

2.2 モーメント法の適用⁷⁾

生長 j 量体ポリマーを含む粒子数 P_j と安定 j 量体ポリマー M_j の k 次モーメント λ_k と μ_k を定義する。

$$\lambda_k = \int_0^{\infty} j^k P_j d_j \quad (2-2-1)$$

$$\mu_k = \int_0^{\infty} j^k M_j d_j \quad (2-2-2)$$

モーメントを用いて、活性ポリマーおよび安定ポリマーの数平均重合度および重量平均重合度を表わすと、

$$\bar{P}_{n,act} = \lambda_1 / \lambda_0 \quad (2-2-3)$$

$$\bar{P}_{w,act} = \lambda_2 / \lambda_1 \quad (2-2-4)$$

$$\bar{P}_n = \mu_1 / \mu_0 \quad (2-2-5)$$

$$\bar{P}_w = \mu_2 / \mu_1 \quad (2-2-6)$$

となる。

P_j および M_j の収支式を式 (2-2-1) と式 (2-2-2) のような k 次モーメントの収支式に変形する。まず各物質収支式の両辺に j^k を掛け $[0 \sim \infty]$ 区間で積分すると、モノマー滴のある場合の P_j の収支式 (2-1-16) は、

$$\frac{d\lambda_k}{dt} = kK_3\lambda_{k-1} - \rho_1\left(1-f\cdot\frac{S}{S_0}\right)\frac{\lambda_k}{N_T} - \frac{\lambda_k}{\theta} \quad (2-2-7)$$

モノマー滴の消失した場合の P_j の収支式 (2-1-17) は、

$$\frac{d\lambda_k}{dt} = k\frac{K_3}{1-X_d}(1-X)\lambda_{k-1} - \rho_1\left(1-f\cdot\frac{S}{S_0}\right)\frac{\lambda_k}{N_T} - \frac{\lambda_k}{\theta} \quad (2-2-8)$$

となる。

安定ポリマー M_j の収支式 (2-1-18) も同様に变形できて、

$$\frac{d\mu_k}{dt} = \rho_1\left(1-f\cdot\frac{S}{S_0}\right)\frac{\lambda_k}{N_T} - \frac{\mu_k}{\theta} \quad (2-2-9)$$

となる。

具体的に 0, 1, 2 次モーメントの収支式を書くと、 $k=0$ の場合 λ_0 は

$$\lambda_0 = \int_0^\infty P_j d_j = N^*$$

であるので、 λ_0 の収支式は式 (2-1-14) と一致することになる。

つぎに μ_0 の収支式は

$$\frac{d\mu_0}{dt} = \rho_1\left(1-f\cdot\frac{S}{S_0}\right)\left(\frac{\lambda_0}{N_T}\right) - \frac{\mu_0}{\theta} \quad (2-2-10)$$

となる。 $k=1$ の場合、モノマー滴のある場合 ($X < X_d$) は

$$\frac{d\lambda_1}{dt} = K_3\lambda_0 - \rho_1\left(1-f\cdot\frac{S}{S_0}\right)\left(\frac{\lambda_1}{N_T}\right) - \frac{\lambda_1}{\theta} \quad (2-2-11)$$

モノマー滴の消失した場合 ($X \geq X_d$) は

$$\frac{d\lambda_1}{dt} = \frac{K_3}{1-X_d}(1-X)\lambda_0 - \rho_1\left(1-f\cdot\frac{S}{S_0}\right)\left(\frac{\lambda_1}{N_T}\right) - \frac{\lambda_1}{\theta} \quad (2-2-12)$$

また安定ポリマーに対しては

$$\frac{d\mu_1}{dt} = \rho_1\left(1-f\cdot\frac{S}{S_0}\right)\left(\frac{\lambda_1}{N_T}\right) - \frac{\mu_1}{\theta} \quad (2-2-13)$$

$k=2$ では、 $X < X_d$ では

$$\frac{d\lambda_2}{dt} = 2K_3\lambda_1 - \rho_1\left(1-f\cdot\frac{S}{S_0}\right)\left(\frac{\lambda_2}{N_T}\right) - \frac{\lambda_2}{\theta} \quad (2-2-14)$$

$X \geq X_d$ では

$$\frac{d\lambda_2}{dt} = \frac{2K_3}{1-X_d}(1-X)\lambda_1 - \rho_1\left(1-f\cdot\frac{S}{S_0}\right)\left(\frac{\lambda_2}{N_T}\right) - \frac{\lambda_2}{\theta} \quad (2-2-15)$$

安定ポリマーに対しては、

$$\frac{d\mu_2}{dt} = \rho_1\left(1-f\cdot\frac{S}{S_0}\right)\left(\frac{\lambda_2}{N_T}\right) - \frac{\mu_2}{\theta} \quad (2-2-16)$$

となる。

以上の各収支式をミセルが存在する場合 ($S > 0$) および消失した場合 ($S \leq 0$) とモノマー滴のある場合 ($X < X_d$) および消失した場合 ($X \geq X_d$) において計算することにより非定常状態での重合率、粒子数、数平均重合度、重量平均重合度の経時変化が求まる。

2.3 定常状態

定常状態では各物質収支式の左辺=0 と置くことができ、定常状態での粒子数は Gersheberg ら⁹⁾ が求めたのと同様な式が求まって

$$N_T = \rho_1 \theta f \left[1 + \frac{\rho_1 f}{S_0} (K_1)^{2/3} K_2 \theta^{5/3} \right] \quad (2-3-1)$$

となる。通常の重合条件では、

$$1 \ll \frac{\rho_1 f}{S_0} (K_1)^{2/3} K_2 \theta^{5/3} \quad (2-3-2)$$

がなり立つので、式 (2-3-1) は

$$N_T = S_0 / (K_1)^{2/3} K_2 \theta^{5/3} \quad (2-3-3)$$

となり、定常状態での粒子数は乳化剤濃度 S_0 の一次、平均滞留時間 θ の $(-2/3)$ 次比例し、開始剤の分解速度 ρ_1 に無関係となる。回分系の場合の S_0 の $(3/5)$ 次、 ρ_1 の $(2/5)$ 次とくらべて異なった依存性を示している。

そして式 (2-3-2) が成立する場合、 $S \approx 0$ となるので、もし多段系の連続操作の場合 2 段目以降の粒子発生はなく、全段で粒子数が一定ということになる。

定常状態での数平均重合度、重量平均重合度および重合度分布¹⁰⁾ は井本らの ν -モデル⁹⁾¹⁰⁾ を適用すると回分系で求めたのと同様な取り扱い¹¹⁾ が可能となる。動力学連鎖長 ν を定義すると、

$$\nu = k_p M N_T / 2 \rho_1 \quad (2-3-4)$$

ここで、モノマー滴の存在する場合は $M = M_E$ とする。そして式 (2-3-4) では $N^* = 1/2 N_T$ としている。式 (2-1-17) において定常状態では、式 (2-3-2) がなり立っている場合 $S = 0$ と置けるので

$$\frac{P_j}{P_{j-1}} = \frac{k_p M}{k_p M + \frac{1}{\theta} + \frac{\rho_1}{N_T}} = \beta \quad (2-3-5)$$

と変形できる。ここで β は生長確率と呼ばれている。以下“ ν -モデル”における常法的な取り扱いをすると、重合度分布関数が求まる。定常状態においては、乳化重合の停止反応機構から活性ポリマーも安定ポリマーも同一の分布をもつことから、数基準および重量基準分布関数は以下ようになる。

$$F(j)_n = \frac{1}{2\nu} \cdot \exp\left(-\frac{j}{2\nu}\right) \quad (2-3-6)$$

$$F(j)_w = \frac{j}{4\nu^2} \cdot \exp\left(-\frac{j}{2\nu}\right) \quad (2-3-7)$$

そして平均重合度も停止反応機構から同様に求まって、

$$\bar{P}_{n,act} = \bar{P}_n = 2\nu \quad (2-3-8)$$

$$\bar{P}_{w,act} = \bar{P}_w = 4\nu \quad (2-3-9)$$

となる。

式 (2-3-4) および式 (2-3-8), (2-3-9) から平均重合度は粒子数に比例し、かつ粒子数は式 (2-3-3) より乳化剤濃度の一次に比例するので、定常状態での数平均重合度、重量平均重合度は乳化剤濃度の一次に比例することがわかる。

2.4 数値計算結果

モノマー滴が存在する領域 ($X < X_d$) では式 (2-1-6), (2-1-11), (2-1-14), (2-1-15), (2-2-3) ~ (2-2-6), (2-2-10), (2-2-11), (2-2-13), (2-2-14), (2-2-16) を連立にして Runge-Kutta-Gill 法によって数値計算を行ない、またモノマー滴が消失した領域 ($X \geq X_d$) では式 (2-1-6), (2-1-13), (2-1-14), (2-1-15), (2-2-3) ~ (2-2-6), (2-2-10), (2-2-12), (2-2-13), (2-2-15), (2-2-16)

9) 岩佐秀典, 李 秀逸, 井本立也, 化学工学, 31, 373(1967).

10) 岩佐秀典, 李 秀逸, 井本立也, 化学工学, 31, 380(1967).

11) 李 秀逸, 豊岡 豊, 井本立也, 化学工学, 31, 511(1967).

を連立にして数値計算を行ない、重合率、粒子数、平均重合度などの経時変化を調べた。

計算にさいし初期条件としては

$$\begin{aligned} t=0 \quad X=0, \quad \lambda_1=\lambda_2=0 \\ N_T=0 \quad \mu_0=\mu_1=\mu_2=0 \\ N^*=\lambda_0=0 \quad S=S_0 \end{aligned}$$

を用いた。また計算に用いた諸数値はつぎのとおりで、

$$\begin{aligned} K_1 &= 6.96 \times 10^{-20} (\text{l/min} \cdot \text{particles}), \\ K_2 &= 6.71 \times 10^{-5} (\text{g/l}^{2/3} \cdot \text{particles}^{1/3}), \quad K_3 = 1.85 \times 10^5 (\text{l/min}), \\ \rho_1 &= 8.0 \times 10^{17} (\text{particles/l} \cdot \text{min}), \quad f = 0.4 (-), \quad \theta = 60 (\text{min}), \\ X_d &= 0.5 (-), \quad M_0 = 230 (\text{g/l}) \end{aligned}$$

ここで、 K_1 , K_2 , K_3 , ρ_1 の値はスチレンモノマー、ラウリル硫酸ナトリウム、過硫酸カリウムを想定し、実験データと計算値の比較から求めた。そして計算に用いた仕込み乳化剤濃度 S_0 としては実際に仕込んだ濃度から、モノマー滴に吸着された乳化剤量や、臨界ミセル濃度およびフリーの乳化剤濃度などの非有効乳化剤量を差し引いた残りの濃度を用いた。すなわち実際に仕込んだ乳化剤濃度を S_F (g/l) とすると、計算に用いた乳化剤濃度 S_0 は、

$$S_0 = S_F - 0.7$$

とし、0.7 g/l を上記の非有効乳化剤濃度とした。この値は実験データから求めた¹²⁾。

計算のステップ幅を1分間隔とし、精度を制御するためにステップ幅を2分にとって計算された値と、ステップ幅を1分として2回くり返して計算された値との差を各方程式ごとに求め、その差の和が入力として与えられている誤差の許容値以下であれば計算は続行され、もし許容値以上であればステップ幅を2等分して計算し、許容値以下となるまでステップ幅を等分していくようにプログラムを組んである。

仕込み乳化剤濃度 $S_0 = 2.3, 5.3, 8.0$ g/l のときの重合率、粒子数および平均重合度の計算結果を図示する。

図2に粒子数の経時変化を示す。図には重合開始時の粒子生成領域を明示することができなかったが、重合開始時に急激な粒子生成が起こりほとんど回分系で得られる粒子数に近い数が生成する。そしてその後水相のミセルが消失すると粒子生成はなくなり、粒子数は排出されることにより減少していく。そして水相におい

Fig. 1 Conversion vs. time

S_0 (g/l) —
1 : 8.0, 2 : 5.3, 3 : 2.3

Fig. 2 Number of polymer particles vs. time

S_0 (g/l) —
1 : 8.0, 2 : 5.3, 3 : 2.3

てミセルが存在しうるほどに粒子数が減少した時点でふたたび水相のミセルより粒子発生がみられ、粒子数はふたたび増加し定常値に漸近的に近づいていく。数値計算を行なったような重合条件では $\theta = 60$ min とかなり大きな値なので重合開始時に生成する粒子数はほとんど回分系の値に一致する。ゆえに重合開始時の粒子数は乳化剤濃度の0.6乗に比例する。そしてさらに述べたように定常状態では粒子数は乳化剤濃度の一乗に比例する。

粒子数の変化に応じて重合率は変化する。そのようすを図1に示す。定常状態では重合率は乳化剤濃度の一乗に比例している。この条件では Gershberg ら²⁾ が観察したような定常状態での重合率の振動現象はみられなかった。

平均重合度について述べると、図3に示すように活性ポリマーの数平均重合度は粒子数とよく似た挙動を示し、重合開始時の急激な粒子生成により活性ポリマーの数平均重合度も重合開始時に急激な増加がみられ、粒子数の減少とともに減少していき、そし

Fig. 3 Average number of degree of polymerization of dead and active polymer $\bar{P}_n$ and $\bar{P}_{n,act}$ vs. time

S_0 (g/l) 1 : 8.0, 3 : 2.3
— : $\bar{P}_n$, - - - : $\bar{P}_{n,act}$

Fig. 4 Average weight of degree of polymerization of dead and active polymer, $\bar{P}_w$ and $\bar{P}_{w,act}$ vs. time

S_0 (g/l) 1: 8.0, 3: 2.3
—: $\bar{P}_w$, ---: $\bar{P}_{w,act}$

てその後の粒子数の増加とともにふたたび活性ポリマーの数平均重合度も増加し、そして定常状態にいたる。また安定ポリマーの数平均重合度も重合開始時に急激に増加し、その後はゆっくりと減少し活性ポリマーの数平均重合度の定常値に漸近的に近づいてゆく。同様に活性および安定ポリマーの重量平均重合度の経時変化を図4に示す。数平均重合度の場合とよく似た挙動をするが定常状態に達する時間に注目すれば、安定ポリマーの場合重量平均重合度は数平均重合度よりも長時間を要することが理解できる。さらに高次の平均重合度の場合はさらに長時間を要するだろうから重合度分布が定常になるには非常に長時間を要するであろうと予想される。

図5に $\nu=5000$ の場合、式 (2-3-6), (2-3-7) から計算した数基準、重量基準重合度分布関数を示す。

3 実験結果との比較

前記の諸数値を用いて計算した値と実験値との比較検討を行なう。実験方法その他は省略する¹²⁾。

Fig. 5 Distribution function
 $\nu=5000$
1: $F(j)_n$, 2: $F(j)_w$

図6は定常状態での数平均重合度(極限粘度法により計算した)の実測値と式 (2-3-3), (2-3-4), (2-3-8) から計算した値との比較である。すなわち乳化剤濃度と定常状態での平均重合度は一次に比例するということが理解できる。

図7は開始剤濃度および平均滞留時間を一定とした場合、乳化剤濃度を変えた場合の重合率～時間曲線で、図中の実線は計算線である。

図8は乳化剤濃度および平均滞留時間を一定とした場合、開始剤濃度が 3.0, 4.5 g/l のときの重合率～時間曲線である。

Fig. 6 Degree of polymerization at steady state vs. soap concn.

Experimental conditions:

$K_0=1.5$ g/l, $\theta=60$ min

—: Calculated ones, using the values of eq. (2-4-1).

Fig. 7 Conversion vs. time

Experimental conditions:

$K_0=1.5$ g/l, $M_0=230$ g/l, $\theta=60$ min

S_F (g/l) $\circ$: 8.0, $\square$: 6.0, $\triangle$: 3.0

—: Calculated ones, using the values of eq. (2-4-1).

Fig. 8 Conversion vs. time

Experimental conditions:

$S_F=2.0$ g/l, $M_0=230$ g/l, $\theta=60$ min

K_0 (g/l) $\circ$: 4.5, $\triangle$: 3.0

—: Calculated ones, using the values of eq. (2-4-1), and $\rho_1=1.6 \times 10^{18}$, $\rho_2=2.4 \times 10^{18}$ (particles/l·min).

Fig. 9 Conversion vs. time

Experimental condition :

$$S_p = 2.0 \text{ g/l}, K_0 = 1.5 \text{ g/l}, M_0 = 230 \text{ g/l}$$

θ (min): $\circ$: 150, $\square$: 120, $\bullet$: 75, $\triangle$: 60

— : Calculated ones, using the values of eq. (2-4-1).

Fig. 10 Number of polymer particles vs. time

Experimental conditions :

$$S_p = 2.0 \text{ g/l}, K_0 = 1.5 \text{ g/l}, M_0 = 230 \text{ g/l}$$

θ (min) $\circ$: 150, $\bullet$: 120

— : Calculated ones, using the values of eq. (2-4-1).

図9は乳化剤濃度および開始剤濃度が一定で、平均滞留時間を変えた場合の重合率～時間曲線である。

図10は粒子数と時間との関係で、図中の実線は計算線である。以上非常によく実験点と計算値が一致しており、計算に用いたモデルおよび諸数値が妥当なものであったといえる。

ただし、実験上の平均滞留時間はその定義として、体積供給速度を反応器の体積で割ったものであるが、その実験上の平均滞留時間と実際に計算に用いた値とはかならずしも一致していない。しかし粒子数の経時変化を測定してある場合は、その減少曲線から平均滞留時間を計算しその値を用いて数値計算した。

4 結 論

スチレンの連続乳化重合を槽型一段反応器で行なった場合の、重合率、粒子数の時間変化を定量的に表現し、実測値と比較し良

好な一致をみた。

非定常状態での平均重合度の時間変化を Katz らの用いたモーメント法で容易に表現できた。

そして定常状態での重合度分布は井本らの μ -モデルを用いて表現できることがわかった。

最後に、数値計算を行なうにあたりいろいろと御助力いただいた日東化学工業株式会社横浜工場の電子計算機室の諸氏に感謝します。

Continuous Emulsion Polymerization of Styrene

Yutaka TOYOOKA* and Tatsuya IMOTO**

* Mitsubishi Rayon Company Ltd, Yokohama Laboratory;
Daikoku-cho, Tsurumi-ku, Yokohama-shi 230 Japan

** Osaka City University Faculty of Engineering;
Sugimoto-cho, Sumiyoshi-ku, Osaka-shi 558 Japan

On the basis of Smith's theory, the continuous emulsion polymerization of styrene was studied; monomer conversion, number of polymer particles and degree of polymerization in nonsteady state region could be quantitatively explained.

The validity of the proposed model was tested by the experiments conducted in a single stirred tank reactor at 60°C.

The degree of polymerization in nonsteady state region could be explained in terms of the moment method proposed by Katz.

The distribution function of degree of polymerization could also be explained in terms of μ -model proposed by Imoto.