

JAERI-M  
5 5 2 5

槽型ミゼット装置によるエチレンの放射線  
重合反応

1974年1月

川上和市郎・萩原 幸・中島隼人  
保崎吉彦\*・元田 庸\*\*・町 末男

この報告書は、日本原子力研究所が JAERI-M レポートとして、不定期に刊行している研究報告書です。入手、複製などのお問い合わせは、日本原子力研究所技術情報部（茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしてください。

JAERI-M reports, issued irregularly, describe the results of research works carried out in JAERI. Inquiries about the availability of reports and their reproduction should be addressed to Division of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken, Japan.

槽型ミゼット装置によるエチレンの放射線重合反応

日本原子力研究所高崎研究所開発試験場

川上和市郎<sup>+</sup>・萩原 幸・中島 隼人  
保崎 吉彦<sup>\*</sup>・元田 庸<sup>\*\*</sup>・町 末男

(1973年12月25日受理)

放射線によるポリエチレン製造プロセスに関する技術的知見を得る目的で、Co-60 54,000 キュリーを用いて回分および流通方式でγ線によるエチレンの重合反応を、圧力200~400 kg/cm<sup>2</sup>、温度30~90℃、流量300~3,000 ml/hr、線量率 $9 \times 10^2 \sim 3.8 \times 10^4$  rad/hrの種々の反応条件下で研究した。

重合反応におよぼす攪拌の影響を検討した結果、30℃では重合速度および生成ポリマーの重合度は攪拌速度を増すと一旦急激に低下し無攪拌時の約半分になるが、さらに攪拌速度を増すと次第に回復することが見出された。これは主として生長反応が攪拌の影響を受けるためであることが速度論的検討から明らかになった。またこのような攪拌効果は90℃では見出されない。

流通型反応器内でポリマーとエチレンガスとは同一挙動しておらず、双方の間にスリップが存在することが見出された。スリップ比の値はガスの滞留時間に依存するが、反応器の大きさにはよらないことが明らかになった。反応器設計上重要な反応速度式はガスの滞留時間、スリップ比および反応速度定数の関数として導かれた。

+ 現在日本原子力研究所高崎研究所研究部

\* 外来研究員 昭和電工株式会社

\*\* " 三菱化成株式会社

Radiation-Induced Polymerization of Ethylene  
in a Bench-Scale Tank Reactor

Waichiro KAWAKAMI, Miyuki HAGIWARA,  
Hayato NAKAJIMA, Yoshihiko HOSAKI\*,  
Yoh MOTODA\*\* and Sueo MACHI

Division of Pilot Scale Research Station, Takasaki, JAERI  
(Received December 25, 1973)

Radiation-induced polymerization of ethylene with  $\gamma$ -rays has been studied in both batch and flow system in a stirred tank-reactor to obtain the technological information for the process under various conditions of pressure 200 - 400 kg/cm<sup>2</sup>, temperature 30° ~ 90°C, flow rate 300 ~ 3000 nℓ/hr, and dose rate  $9 \times 10^2 \sim 3.8 \times 10^5$  rad/hr with 54,000 c. of Co-60.

The effect of agitation in polymerization was investigated. At 30°C, the rate and the molecular weight both decrease rapidly with increase of the agitation speed to about half the value without agitation, but then increase gradually with further increase of the agitation speed. Kinetic consideration of the results show that the decrease is mainly due to the decrease in the propagation rate. These phenomena are not observed at 90°C.

In the flow system, slip occurs between polymer and ethylene gas in the reactor, the slip ratio depends on the residence time of gas, independent of the reactor size. An empirical rate equation as a function of the residence time, slip ratio and rate constants is also presented.

\* Showa Denko Co.

\*\* Mitsubishi Chemical Industry Ltd.

## 目 次

1. 緒 論	1
2. エチレンの放射線重合反応におよぼす攪拌の効果	3
2.1 実験装置および実験方法	3
2.2 速度定数の算出	4
2.3 実験結果ならびに考察	5
2.4 結 言	7
3. 流通式槽型反応器によるエチレンの放射線重合反応	16
3.1 実験装置および実験方法	16
3.2 ポリマー収量, 平均重合度およびポリマー鎖数の算出	16
3.3 実験結果ならびに考察	18
3.4 結 言	19
文 献	
謝 辞	20

## 1. 緒 論

日本原子力研究所高崎研究所におけるエチレンの放射線重合反応によるポリエチレン製造に関するプロジェクト研究は昭和37年に発足した。まず、それまでになされた研究の調査とともに38年より一連の基礎研究が開始された。

その後、反応容積1ℓの流通式槽型重合装置（ミゼット装置）および10ℓの中間規模装置の設計建設が行われ、40年に完成し、以後、基礎研究、ミゼット装置および中間規模装置による研究、生成ポリマーの物性研究が並行して行われてきた。

本報告では、このエチレンプロジェクト研究の一環として進められた回分式および流通式槽型反応器（ミゼット装置）による研究結果をまとめるとともに、そこで得られたエチレンの放射線重合反応について反応操作上の問題、あるいは同プロセスのスケールアップならびに連続化に伴う問題に関する基礎的知見を述べる。

同プロジェクト研究における一連の基礎的研究は内容積100ccのオートクレーブを用いて、圧力70~400気圧、温度30~100℃、線量率 $2.5 \times 10^4 \sim 5.0 \times 10^5 \text{ rad/hr}$ の条件下で回分法で行われた。以下これらの結果を要約し、後述する実験結果の解析の基礎とする。

全重合反応速度およびポリマーの重合度<sup>1)</sup> 原料エチレン中の酸素濃度が3 ppm程度以下においては、重合禁止期間は観測されない。反応温度30℃では、ポリマー収量は反応時間の2乗に比例して増加する。

すなわち、重合速度、重合度ともに著しく増大する。以上の結果をまとめると、実験的重合速度式およびポリマーの重合度式は、次のように表わされる。

$$r = k_1 f_M^2 \rho_M t^{0.5} \quad (1)$$

$$\bar{D}_n = k_2 f_M^2 t \quad (2)$$

ここで $r$ は重合速度、 $f_M$ はエチレンのフィジィンティ、 $\rho_M$ はエチレンの密度、 $t$ は反応時間、 $\bar{D}_n$ は数平均重合度、 $k_1$ 、 $k_2$ は定数である。

長寿命ラジカルの存在と生長反応<sup>2)</sup> 前述したように、30℃では重合速度およびポリマーの重合度は反応時間とともに増大するが、これは停止反応速度が非常に小さく、生長鎖ラジカルの寿命が長いためである。長寿命ラジカルの存在を確かめるために2段照射重合法による重合が行われた。すなわち、高線量率（例えば $2.5 \times 10^4 \text{ rad/hr}$ ）で重合を行なった（前段）後、きわめて低い線量率（例えば300 rad/hr）で照射を行なう（後段）と、後段で起こる重合の速度は、常に最初から300 rad/hrで照射して行なう重合の速度に比べてはるかに大きいのである。後段の重合速度は、前段の全線量に比例する。これらの事実から、後段の重合は前段で生成した生長鎖ラジカルの生長反応によるものと結論された。しかし、後段で全く照射を行わない場合は生長反応は起こらない。

さて2線照射重合の後段では、開始反応はほとんど起こっていないので、生長反応速度を分離して測定することが出来る。この方法で生長反応を調べた結果、生長速度はエチレンのフィジティの2乗に比例すること、生長反応の活性化エネルギーは $-9 \text{ kcal/mol}$ であること、および生長反応速度の線量率依存性は小さいことが明らかにされた。これらから生長鎖ラジカルにエチレンが付加するとき、エチレンは2分子会合した2量体として反応すると推論した。

開始反応<sup>3)</sup> ポリマー鎖数は照射時間に比例して増加すること、連鎖移動反応が起こっていないことが示されているので、開始反応速度 $R_i$ は次式で表わされることがわかった。

$$R_i = k_i \rho_M I \quad (3)$$

ここで $k_i$ は定数である。

停止反応<sup>4)</sup>  $30^\circ\text{C}$ 、近傍での重合においては停止反応はほとんど起こっていない。しかし、反応温度が上昇するにつれて一次停止反応速度は増大し、 $100^\circ\text{C}$ では重合の加速現象は認められなくなる。

移動反応<sup>1)</sup>  $30 \sim 60^\circ\text{C}$ では移動反応はほとんど起っていない。

以上の結果を総括して、エチレンの放射線重合反応の素過程とその速度式はTable 1に示したようになると結論された。ここで $M$ はエチレンモノマー、 $R_i$ は開始ラジカル、 $M^*$ は励起モノマー、 $M_2^*$ は励起2量体、 $R_n \cdot$ は $n$ 個のモノマーからなる生長鎖ラジカル、 $Z$ は停止反応を起こす物質、 $Y$ は移動反応を起こす物質、 $[ ]$ は濃度を示す。 $k_i$ 、 $k_p$ 、 $k_t$ および $k'_{tr}$ は開始、生長、停止および移動反応の速度定数、 $k_e$ は励起2量体の平衡定数である。 $k_p$ 、 $k_t$ および $k_{tr}$ は $f_{M_2^*}$ 、 $Z$ および $Y$ を一定とみなしたみかけの速度定数である。

## 2. エチレンの放射線重合反応におよぼす攪拌の影響

前述した一連の基礎研究においては、反応は無攪拌で行なわれ、50℃近傍では重合度の充分高いポリマーが得られるが、ポリマーは比較的粘りけのあるかたまりとなっていることが観測されていた。このことは100 mlの実験では問題にならなかったが、より大きな反応器を用いる場合には、反応器内に不均一な温度分布が生じ、ポリマーの物性に悪い影響を与えること、また流通系で重合を行なう場合には、ポリマーの反応器外への移動がスムーズに行なわれないうえを暗示しており、本プロセスのスケールアップのために重大な障害になることは必至であった。

そこでこの問題に対処するため、反応器として攪拌槽型を採用することとした。本章では、攪拌がこの重合反応にどのような影響を与えるかを検討する。<sup>5)</sup>

### 2.1 実験装置および実験方法

Fig. 1 に実験装置のフローシートを示した。反応槽は Fig. 2 に示すごとく内径80 mm、容積1,000 mlのステンレス(SUS-27)製であり、電磁駆動方式の攪拌機が設置されている。攪拌速度は0から1,000 rpmまで変えられる。攪拌翼としては、いかり形とスクリーパー形を用いた。また反応槽にはジャケットが設けてあり、熱媒体(ダウサム)はジャケット内とダウサムタンクとを循環して反応槽の温度を制御している。モノマーの送入用の圧縮機はダイヤフラム型であり能力は6 NM<sup>3</sup>/hrである。吐出圧力は最高410 kg/cm<sup>2</sup>である。γ線源としては、Co-60 54,000キュリーを用いた。照射は反応槽の両側に平行に板状線源を(線源格納用プールから上昇させ)置いて行なわれる。各板状線源は長さ30 cmのペンシル形線源15本で構成される。各ペンシルは1,800 ciである。

実験に先立ち、全系を窒素ガスで反応圧力(400 kg/cm<sup>2</sup>)まで昇圧して、リークテストを行なう。ついで反応器を110℃に加熱し、かつ全系を0.1 mm Hgに減圧し1時間その圧力に保つ。つぎに全系を20 kg/cm<sup>2</sup>のエチレンガスで充たし、ついで放出するという直換操作を4回繰返し、系内の酸素を除く。以上のような前処理を終えてから、圧縮機によりエチレンガスを系内に導入し、反応圧力まで昇圧する。そして反応器内温度が決められた反応温度に達したら、線源を所定の位置まで上昇させて反応を開始する。反応の進行につれてエチレンが消費されるが、エチレンガスは圧縮機で常に補給されており、反応圧力は一定に保たれている。所定の反応時間後、線源は格納され反応系内の未反応ガスは屋外に放出される。そして反応器を開け、生成ポリマーを取り出して秤量する。また生成ポリマーの分子量( $\bar{M}_n$ )は130℃のテトラリン溶液の極限粘度( $\eta$ )を測定し、次の Tung<sup>6)</sup>の式より算出した。

$$[\eta] = 5.10 \times 10^{-4} \bar{M}_n^{0.725}$$



## 2.2 速度定数の算出

実験結果の解析に先立ち、本節で反応速度定数の決定手法を述べる。

Table 1 に示したエチレンの重合反応機構に基づいて回分法における反応器内のポリマー鎖の濃度  $N_p$ 、生長鎖ラジカルの濃度  $n$  およびポリマーの濃度  $M_p$  の時間変化を考える。時間  $t$  におけるポリマー鎖 (living polymer + dead polymer) の濃度  $N_p$  の増加率は放射線によってラジカルが生まれる速度  $R_i$  と移動反応によってラジカルが生まれる速度  $k_{tr}n$  との和と考えられる。この場合、停止反応は一次反応のみを仮定する。したがって停止反応はポリマー数の増減には関係しない。よって次式が得られる。

$$dN_p/dt = R_i + k_{tr}n \quad (4)$$

ここに

$$n = \sum_{n=1}^{\infty} [Rn^*] \quad (5)$$

次に生長鎖ラジカルの濃度  $n$  の増加速度は放射線によって新しく生成する速度  $R_i$  と停止反応によって消滅する速度  $k_t n$  との差に等しい。生長反応は  $n$  の増減には関係しない。したがって

$$dn/dt = R_i - k_t n \quad (6)$$

一方、ポリマーの濃度  $M_p$  (重合したエチレンのモル数) の増加速度は、エチレンモノマーが生長鎖ラジカルに付加する速度  $k_p n$  と、エチレンに放射線が作用して開始ラジカルを生成する速度  $R_i$  との和に等しい。

したがって

$$dM_p/dt = k_p n + (R_i) \quad (7)$$

ただし、 $R_i \ll k_p n$  である。これは大きな分子量のポリマーが得られていることから正しい。 $k_p$  はみかけの反応速度定数であり、叫らの反応機構によれば、生長反応速度定数  $k_p'$  と活性二量体の濃度との積である。また一般の重合反応と同様に考えれば  $k_p'$  とモノマーの濃度との積である。いずれにしても、本実験は圧力は一定で行なわれているので  $k_p$  は一定と考えよう。

(4), (6) および (7) 式より、次の2式を導くことができる。<sup>7)</sup>

$$\left[ \frac{M_p}{\int_0^t M_p d\tau} \right] = \frac{1}{2} k_p R_i \left[ \frac{t^2}{\int_0^t M_p d\tau} \right] - k_t \quad (8)$$

$$\left[ \frac{1}{M_n} \right] = R_i \left[ \frac{t}{M_p} \right] + k_{tr}/k_p \quad (9)$$

ここに  $\bar{M}_n$  は数平均重合度で次のように定義する。

$$\bar{M}_n \equiv M_p / N_p \quad (10)$$

回分実験において各反応時間に対するポリマー収量および重合度を測定し、その結果を(8)および(9)式に基づいて、それぞれ  $[M_p / \int_0^t M_p dt]$  VS.  $[t^2 / \int_0^t M_p dt]$ 、および  $[1/\bar{M}_n]$  VS.  $[t/M_p]$  をプロットすれば、前述の反応機構の仮定が正しいときには直線関係が得られる筈である。また、それら直線の勾配および切片の値から、 $R_i, k_p, k_t$  および  $k_{tr}$  の値が算出できる。

### 2.3 実験結果ならびに考察

実験結果は Table 2 および 3 に示した。Table 2 で明らかなように無攪拌状態では重合熱のため温度上昇が激しく、温度制御が満足には行なわれなかった。Fig. 3 および 4 にポリマー収量と反応時間の関係を示した。30℃では著しい反応の加速現象がみられる。しかし、反応温度が増すにつれて、加速現象はみとめられなくなり定常重合に近づく。また30℃では攪拌がある場合でも、ない場合でも加速現象が見られるが、攪拌すると反応速度が無攪拌の場合に比較して約半分に減少している。

Fig. 5 および 6 に重合度と反応時間との関係を示した。これから、攪拌は重合度を減らしていることがわかる。

つぎに、重合速度および重合度の攪拌による影響をみるために(11)および(12)式で定義した  $\epsilon_{M_p}$  および  $\epsilon_{\bar{M}_n}$  と攪拌速度とをプロットしたのが Fig. 7 である。

$$\epsilon_{M_p} = \frac{\text{攪拌下のポリマー収量}}{\text{無攪拌下のポリマー収量}} \quad (11)$$

$$\epsilon_{\bar{M}_n} = \frac{\text{攪拌下の生成ポリマーの重合度}}{\text{無攪拌下の生成ポリマーの重合度}} \quad (12)$$

同図から明らかなように、30℃では  $\epsilon_{M_p}$  および  $\epsilon_{\bar{M}_n}$  は攪拌速度を増すと一旦急激に減少し、100~200 rpm で最低値を示し、その後は次第に回復している。またポリマー収量の変化と重合度の変化は全く対応していることがわかる。一方、反応温度が90℃では攪拌の効果は殆んど認められない。

停止反応に対する攪拌の影響 ミゼット装置による実験結果を(8)式に基づいて整理した結果を Fig. 8 および 9 に示した。30℃においては攪拌速度が0の場合と200 rpm あるいは500 rpm の場合とでは、勾配は異なるが切片の同じ2つの直線が得られた。これから停止反応は攪拌の影響を受けていないことがわかる。切片の値から停止反応速度定数は  $1.4 \text{ hr}^{-1}$  と求められる。また75℃および90℃では、 $k_t$  はそれぞれ3.5および7.8  $\text{hr}^{-1}$  と算出される。この値は町<sup>6)</sup>らの値に比べて若干低い。

開始反応および移動反応に対する攪拌効果 (9)式に基づいて  $[1/\bar{M}_n]$  と  $[\tau/M_p]$  との関係を示したのが Fig. 10 である。原点を通る直線を与えていることがわかる。同図において 30°C では攪拌の有無によって若干異なる勾配の直線を与えているが、攪拌は開始反応には殆んど影響を与えていないとみなせる。この直線の勾配は開始反応速度を与えるが、同図より 30°C, 75°C および 90°C でそれぞれ  $1.5 \times 10^{-4}$ , 2.9 および  $5.5 \times 10^{-4} \text{ mol/l, hr}$  と算出される。また直線の縦軸との切片は  $k_{tr}/k_p$  を与える筈であるが、原点を通ることから移動反応は起っていないことがわかる。

生長反応に対する攪拌の効果 Fig. 8 において直線の勾配が攪拌の有無によって異なることは前述した。すなわち、同図の勾配の値から 30°C においては  $k_p R_i$  は 0 rpm では 1.22, 200 ~ 500 rpm では  $0.65 \text{ mol/l, hr}^2$  とそれぞれ算出される。一方、開始反応速度  $R_i$  は攪拌に影響されず、その値は  $1.5 \times 10^{-4} \text{ mol/l, hr}$  であることは前述した通りである。したがって、生長反応速度定数の値は攪拌の有無によって 30°C において  $k_p = 1.6 \times 10^4 \text{ hr}^{-1}$  (0 rpm),  $k_p = 8.7 \times 10^3 \text{ hr}^{-1}$  (200 ~ 500 rpm) となることが示される。75°C および 90°C では、 $k_p = 6.3 \times 10^3$  および  $5.1 \times 10^3 \text{ hr}^{-1}$  と算出される。

以上から 30°C 近傍においては、重合速度および生成ポリマーの重合度が攪拌によって著しく影響を受けることがわかった。特に 100 ~ 200 rpm において著しい。攪拌は停止反応、開始反応には余り影響を与えず、生長反応だけが攪拌によって著しく阻害されることがわかった。また 90°C の場合のように比較的高い濃度では、Fig. 4 あるいは 7 からわかるように攪拌の影響はない。

さて、問題はどのような機構で生長反応が攪拌によって影響を与えるかである。これについては、まだ正確な機構を明らかにできるだけの実験的事実が得られていないので、ここではこの攪拌効果に関係すると思われる実験事実および推論を列挙するとどめる。

- (1) 豊田<sup>9)</sup>、栗山<sup>10)</sup> および細井<sup>11)</sup> らは生成ポリマーの形態を観察し、無攪拌状態で生成したポリマーは塊状構造のものが主であるが、攪拌速度が速くなるにつれて、繊維状構造のものが、より多くなると報告している。
- (2) 生成ポリマーの比表面積を BET 法により測定した結果、Fig. 11 に示したように重合速度にみられた傾向と類似の攪拌効果がみられると報告している。
- (3) ポリエチレン比表面積が大きいことは Dauphin<sup>12)</sup>、武久<sup>15)</sup> らによっても報告されている。
- (4) この反応は析出系重合であるから攪拌によってポリマーが合体し、活性点が表面に出にくくなることが考えられ、攪拌は反応速度に影響すると思われる。
- (5) この反応は気体中で開始され、次第に大きな分子に成長していくわけであるから、ある時点でポリマーは析出する筈である。この析出を始める分子の大きさは流体の乱れの影響を受けるとされる。また析出しながら生成ポリマーは結晶化していくとすれば、その段階でポリマーの形態は流体の乱れ、あるいは剪断の影響を受けるとされる。さらにポリマーの形態はモノマーと活性点との反応速度に影響を与えよう。

(6) 攪拌下でポリマーが繊維状になるのは、剪断下の活性ポリマーが、流れの方向に配向されて生長するためと考え、側鎖の数が攪拌の影響を受けるかと予想される。しかし、Table 4 からわかるように側鎖の数と攪拌数との間には相関関係はない。

(7) 栗山<sup>10)</sup>らは形態的観察および融解挙動から攪拌の効果は生成ポリマーが結晶化する過程では殆んど効いていないことおよび室温のような低温での重合過程では結晶化速度が極めて大であることからむしろ重合結晶化したあとで攪拌によって分子鎖が引き出されたと考えている。

## 2.4 結 言

本章ではエチレンプロセスのスケールアップのために不可欠の反応熱の除去、生成ポリマーの反応器からの取り出しに関するデータを得るため、重合反応器として攪拌槽型を採用して実験を行ない、まず反応に対する攪拌の影響を反応速度論的立場から調べ、次の事項を明らかにした。

1. 攪拌を施すことにより生成ポリエチレンは微粉末状で得られる。90℃では無攪拌でも微粉末状で得られる。
2. 攪拌することにより反応熱の除去は円滑に行われた。
3. 本重合反応は攪拌によって著しく影響を受け、攪拌速度が増すと重合速度および生成ポリマーの重合度は、一旦急激に減少し、約100rpmで無攪拌の場合の値の約半分に低下する。さらに高速すると、次第に回復する。
4. 開始反応および停止反応は、攪拌の影響を受けない。生長反応が主として影響を受ける。
5. 各反応速度定数はTable 5のように決定された。
6. 攪拌によって生長反応が阻害されるという特異な現象を見出したがその機構は不明であるがこれは析出系重合にみられる現象と予想されるが、今後この問題に対するより深い研究が望まれ、かつ興味深い課題であると考えられる。

Table 1 Reaction Scheme for the  $\gamma$ -ray Induced Polymerization of Ethylene at Normal Temperature <sup>1)</sup>

Initiation	Rate
$M \xrightarrow{k_1} R_1$	$k_i \rho_{MI} \equiv R_i$
Ethylene Excitation	
$M \rightleftharpoons M^*$	
$M + M^* \xrightleftharpoons{K_e} M_2^*$	$f_{M_2^*} = K_e f_M^*$
Propagation	
$R_1 \cdot + M_2^* \xrightarrow{k_p'} R_3 \cdot$	$k_p'(R_1 \cdot) f_{M_2^*} \equiv k_p(R_1 \cdot)$
-----	
$R_{n-2} \cdot + M_2^* \xrightarrow{k_p'} R_n \cdot$	$k_p(R_{n-2} \cdot)$
---	
Termination	
$R_n \cdot + z \xrightarrow{k_t'} P_n$	$k_t'(R_n \cdot)(z) \equiv k_t(R_n \cdot)$
Transfer	
$R_n \cdot + Y \xrightarrow{k_{tr}'} R_1 \cdot + P_n$	$k_{tr}'(R_n \cdot)(Y) \equiv k_{tr}(R_n \cdot)$

Table 2  
Effects of Reaction Temperature on Radiation-Induced  
Polymerization of Ethylene

Run no.	Reactn. time hr.	Reactn. temp. °C	Stirring speed rpm	Polymer yield g.	Degree of polym. $\times 10^{-3}$	Type impeller
29	0.33	30-40	0	4.8	2.61	--
21	0.6	30-45	0	12.4	4.65	--
27	1.2	30-45	0	38.1	6.79	--
13	2.0	30-74	0	83.4	4.85	--
23	0.6	30	200	5.2	2.43	anchor
24	1.2	30	200	15.3	3.14	anchor
25	2.0	30	200	42.9	5.46	
36	0.6	30	500	5.7	1.92	screw
60	0.6	30	500	11.0	2.72	screw
40	1.2	30	500	19.5	3.92	screw
43	1.2	30	500	21.1	3.92	screw
45	1.2	30	500	21.7	4.21	screw
48	1.2	30	500	17.6	3.75	screw
47	1.2	30	500	12.3	1.96	screw
61	2.0	30	500	57.4	6.81	screw
87	0.5	50	500	4.3	1.82	screw
88	0.9	50	500	12.8	3.68	screw
89	1.2	50	500	18.6	3.36	screw
80	0.5	60	500	3.7	0.98	screw
79	1.0	60	500	7.8	1.03	screw
85	1.0	60	500	11.3	2.28	screw
77	1.5	60	500	24.2	3.0	screw
84	1.5	60	500	26.1	3.43	screw
92	0.28	75	500	2.1	0.90	screw
86	0.5	75	500	4.2	0.70	screw
83	1.0	75	500	11.3	1.03	screw
81	1.5	75	500	23.2	1.88	screw
93	1.75	75	500	22.0	1.63	screw
94	1.83	75	500	32.5	2.49	screw
99	0.67	90	500	5.5	0.60	screw
98	1.5	90	500	15.7	0.63	screw
100	2.5	90	500	35.1	0.97	screw

Table 3 Effect of Stirring Speed on the Radiation  
Induced Polymerization of Ethylene

Run No.	Reaction Time hr	Reaction Temp °C	Stirring Speed rpm	Polymer Yield %	Molecular Weight $\times 10^{-3}$	Type of Impeller
21	0.6	30-45	0	12.4	4.65	—
28	0.6	30	10	8.0	3.32	anchor
26	0.6	30	50	5.8	2.07	anchor
23	0.6	30	200	5.2	2.43	anchor
30	0.6	30	500	6.6	2.28	screw
22	0.6	30	800	6.8	2.82	anchor
31	1.2	90	0	12.6	0.46	anchor
34	1.2	90	200	12.9	0.50	anchor
98	1.5	90	500	15.7	0.63	screw

Table 4 Effect of Agitation on the Number of Chain Branching of the Polymer

Reaction Time hr	Reaction Temp °C	Stirring Speed rpm	No. of CH <sub>3</sub> Group CH <sub>3</sub> /1000C
0.6	30-34	0	0.8
0.6	30	10	1.0
0.6	30	50	0
0.6	30	200	1.0
0.6	30	500	0.8
0.6	30	800	0.75

Table 5 Rate Constants for the Radiation Induced Polymerization of Ethylene

Reaction Temp °C	k <sub>p</sub> (1/hr)	k <sub>t</sub> (1/hr)	Ri (mol/l, hr)*
30	1.6 × 10 <sup>4</sup> (orpm)	1.4	1.5 × 10 <sup>-4</sup>
62 **	8.7 × 10 <sup>3</sup> (200~500, rpm)	2.8	
70 **		6.1	
75		3.5	2.9
90	5.1	7.8	5.5

\* Initiation Rate at 3.8 × 10<sup>5</sup> rad/hr

\*\* Values by Machi et al.<sup>8)</sup>



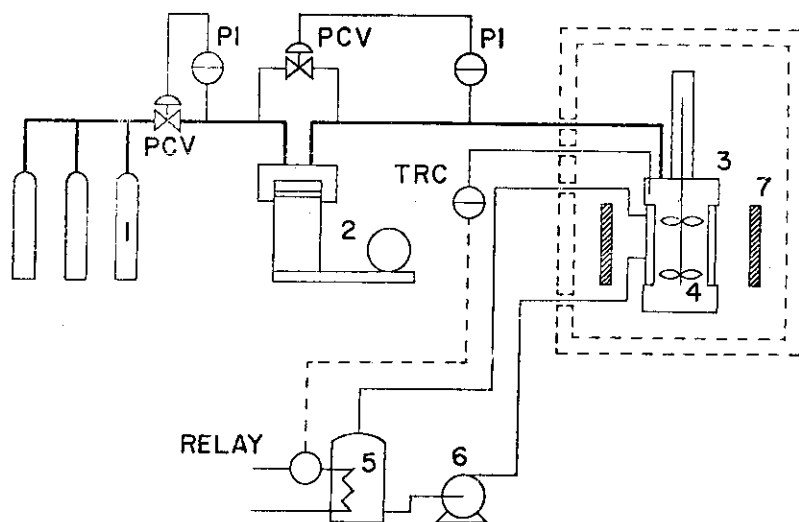


FIGURE 1. SCHEMATIC DIAGRAM OF EXPERIMENTAL APPARATUS

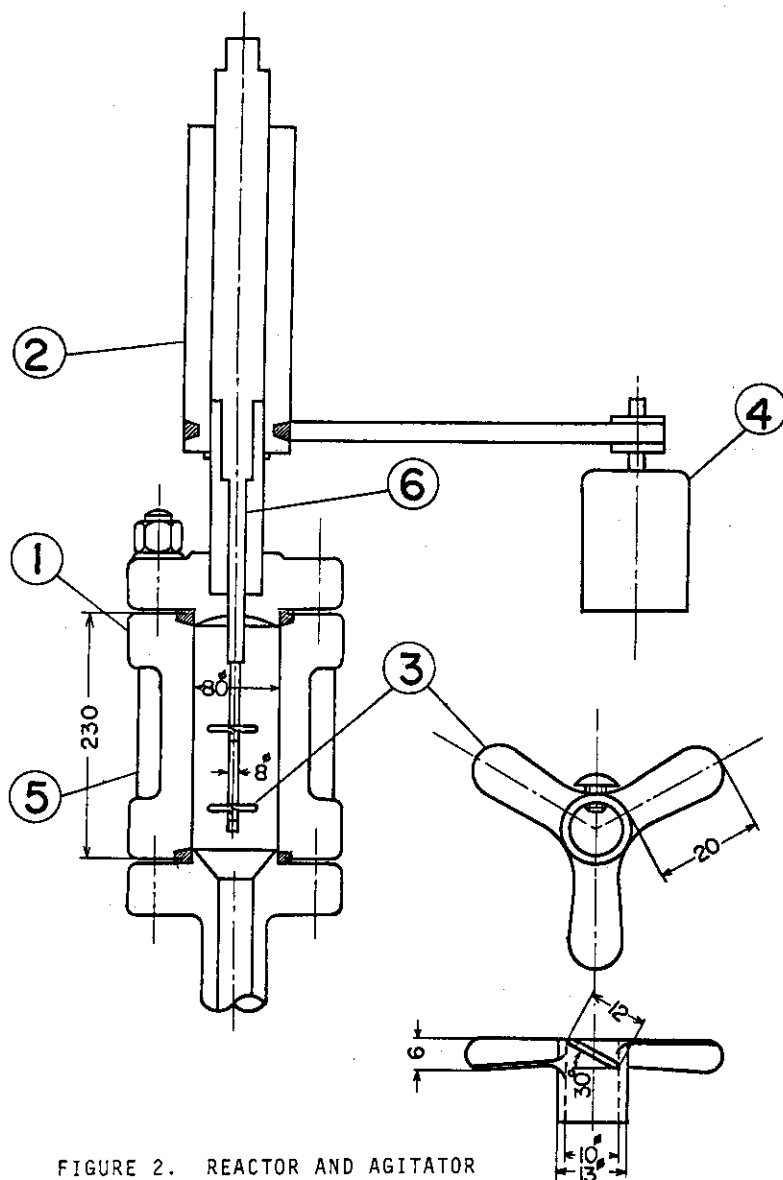


FIGURE 2. REACTOR AND AGITATOR

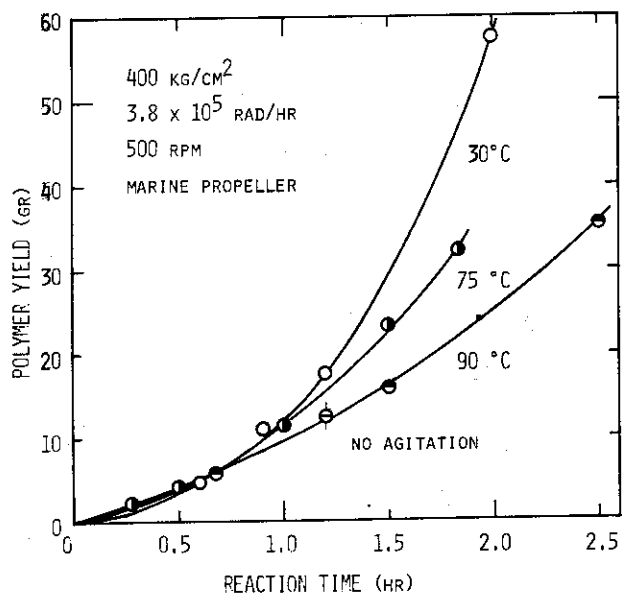


FIGURE 3. EFFECT OF TEMPERATURE ON POLYMERIZATION

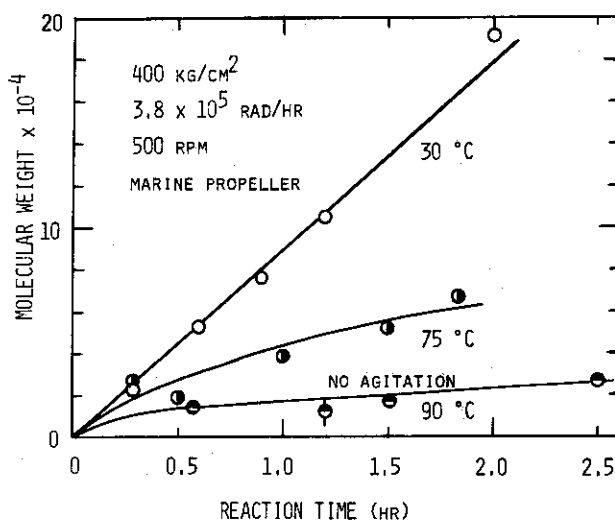


FIGURE 5. EFFECT OF TEMPERATURE ON MOLECULAR WEIGHT

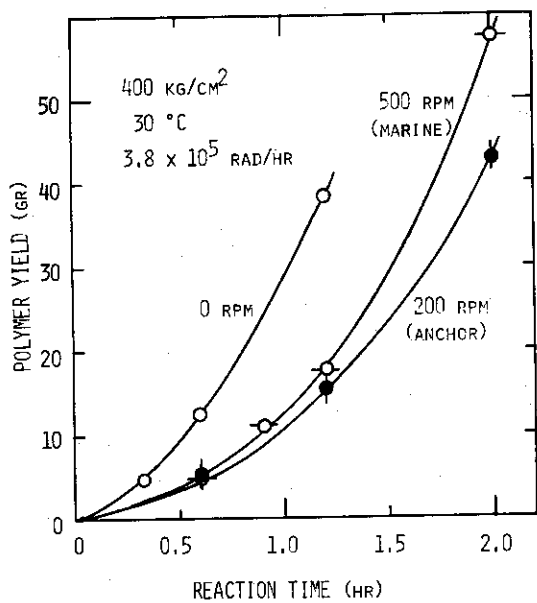


FIGURE 4. EFFECT OF AGITATION ON POLYMERIZATION

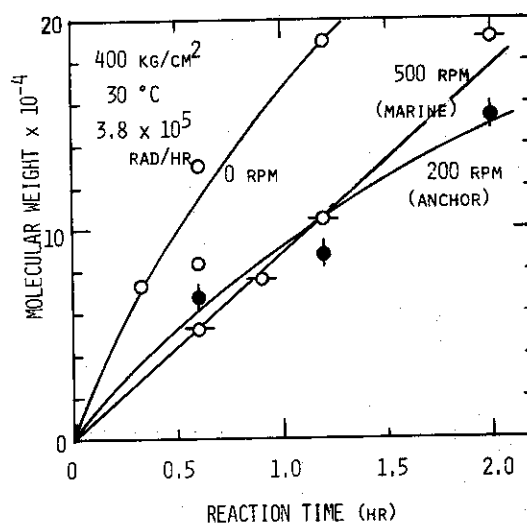


FIGURE 6. EFFECT OF AGITATION ON MOLECULAR WEIGHT

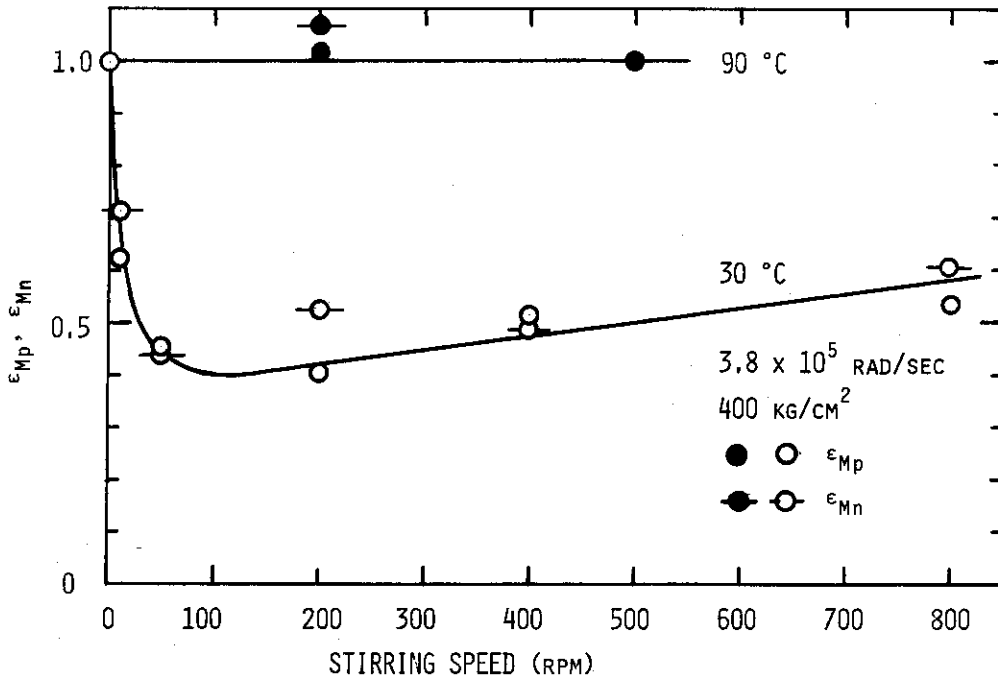


FIGURE 7.  $\epsilon_{Mp}$  AND  $\epsilon_{Mn}$  VS. STIRRING SPEED

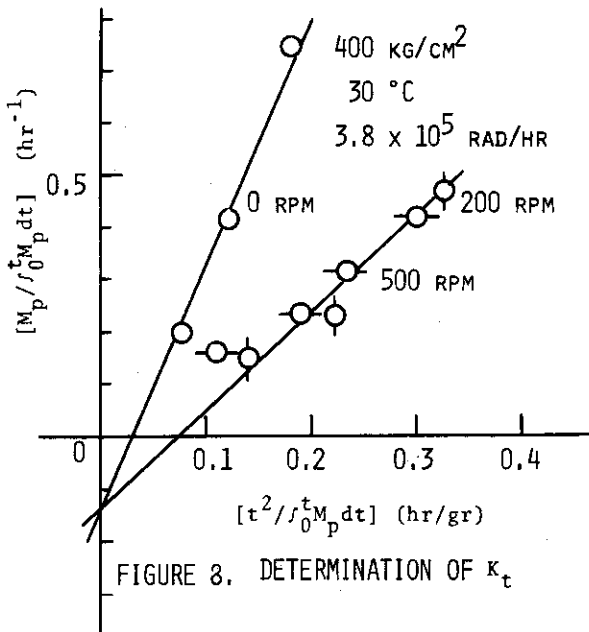


FIGURE 8. DETERMINATION OF  $k_t$

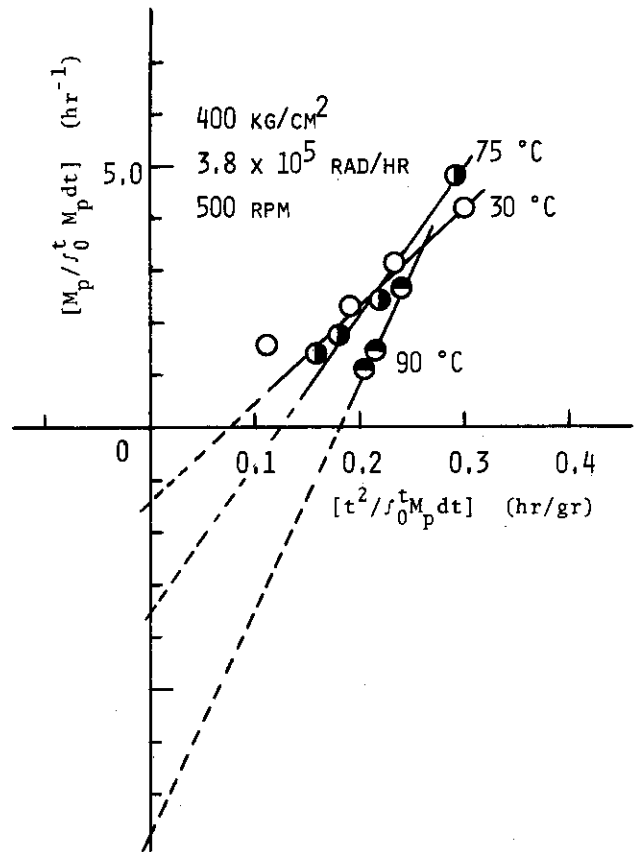


FIGURE 9. DETERMINATION OF  $k_t$

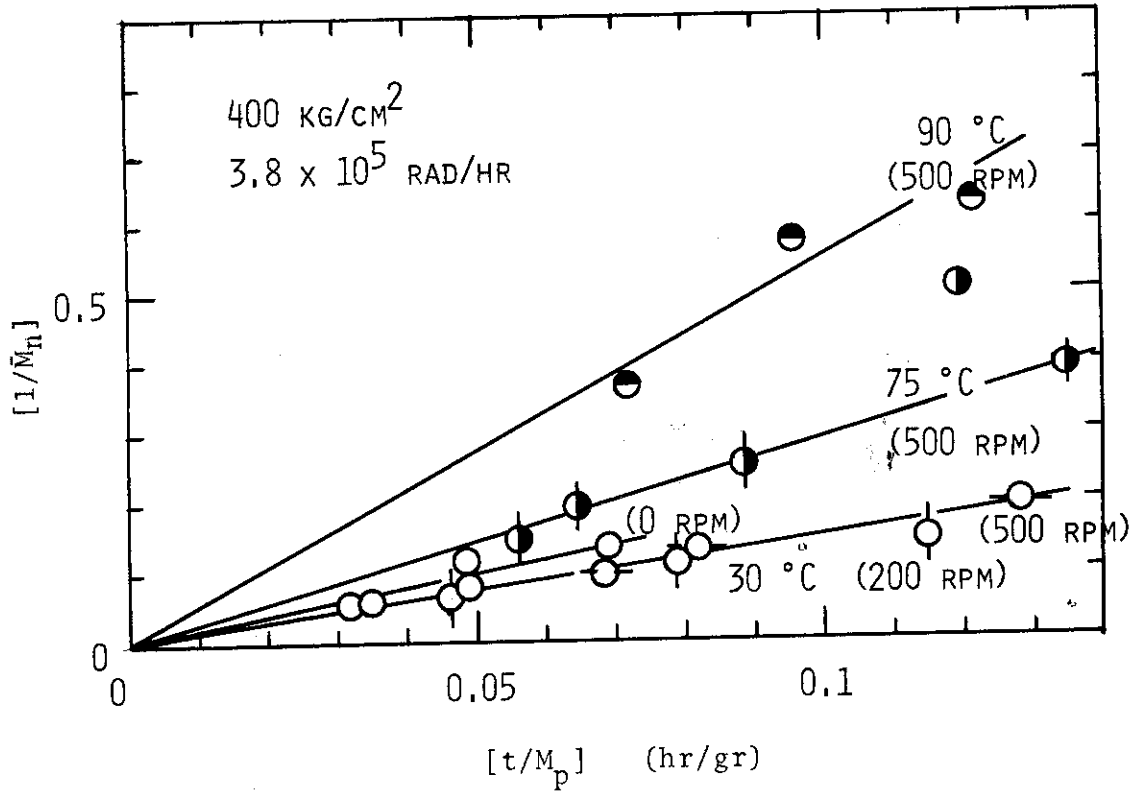


FIGURE 10. DETERMINATION OF  $k_{tr}/k_p$

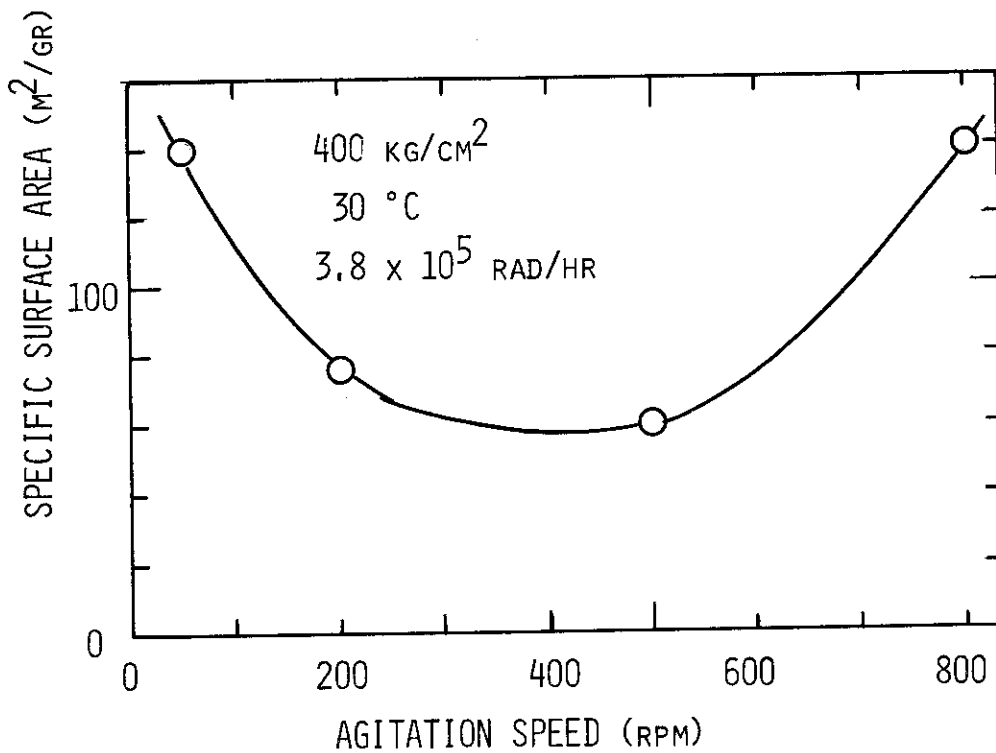


FIGURE 11. EFFECT OF AGITATION ON SPECIFIC SURFACE AREA OF POLYMER

### 3. 流通式槽型反応器によるエチレンの放射線重合反応

前章においてエチレンの放射線重合反応を回分方式で行ない、攪拌の効果を調べた。その結果、低温では攪拌は開始反応および停止反応には影響を与えないが、生長反応を阻害すること、高温では攪拌は反応に殆んど影響を与えなくなることを示した。また攪拌することによって生成ポリマーは微粉末状態で得られるという本プロセスの特徴を述べた。本章では、本プロセスの連続化に伴う問題点を実験的に検討することを目的として、流通式槽型反応器を用いエチレン<sup>14)</sup>の放射線重合反応を研究する。

#### 3.1 実験装置および実験方法

実験装置のフローシートを Fig. 12 に示したが、ポリマーの分離器、流量調節弁 (FCV) および流量計 (ロータリーメーター) を除いて、他は第 2 章で用いたものと全く同じである。分離器内で、反応を起こらせないために反応器と分離器の間に鉛遮蔽が置かれている。流通実験では、反応器内で生成したポリマーは未反応エチレンガスとともに分離器に移送され、ポリマーはそのまま分離器に留まるが、未反応ガスは流量調節弁および流量計を経て、一定流量で屋外へ放出される。実験は前述したと同じ方法で前処理した後、圧縮機によりエチレンガスを系内に導入し、昇圧する。また同時にダウサムヒーターおよびポンプを作動し昇温する。所定の圧力および温度に達したら、FCV を用いて流量計の指示に合わせてエチレンガスの流通を始め、線源を所定の位置に上昇させ重合を開始する。

いくつかの実験は反応器の底部にフィルターを置いてポリマーは反応器内に留め、ガスだけ流通させるという半回分方式で行なった。

用いたエチレンガスは日本石油 K.V. 製の重合グレードのもので酸素およびアセチレンの含有量は 5 および 10 p.p.m. である。

#### 3.2 ポリマー収量、平均重合度およびポリマー鎖長の算出

流通式槽型反応器での重合反応を理論的に解析するために前述した反応機構および回分式の実験結果に基づいて、さらに (1) 反応器内のポリマーおよびモノマーは同一に挙動し完全混合されている。(2) 反応器の入口および出口における反応系の密度および流量の変化は無視出来ると仮定し、反応器内のポリマー鎖、生長鎖ラジカルおよびポリマーの濃度に関して物質収支を考えると次式が得られる。

$$dN_p / d\tau = R_i - N_p / \tau \quad (13)$$

$$dn / d\tau = R_i - k_t n - n / \tau \quad (14)$$

$$dM_p / d\tau = k_p n - M_p / \tau \quad (15)$$

ここで、 $\tau$  は平均滞留時、すなわち反応条件下のエチレンの流量を  $F$ 、反応器容積を  $V$  とす

ると

$$\tau = V/F \quad (16)$$

で与えられる。

生成したポリマーは未反応ガスとともに分離器に移動するか、時間 $\tau$ までに分離器内に貯えられているポリマーの量は $\int_0^{\tau} FM_p d\tau$ で与えられる。反応終了とともに反応器内のポリマーも分離器に移るので、実際にポリマー収量として測定されるポリマー量すなわち全生成ポリマーの量 $W$ は

$$W = VM_p + \int_0^{\tau} FM_p d\tau \quad (17)$$

で与えられる。

またそのポリマー数平均重合度は、その定義に従って

$$\bar{M}_n = \frac{W}{VN_p + \int_0^{\tau} FM_p d\tau} \quad (18)$$

で表わされる。

$N_p = n = M_p = 0$  at  $\tau = 0$ なる初期条件のもとで(13)~(15)式を解くと、ポリマー数量および数平均重合度はおのおの次式で表わされる。

$$\left[ \frac{W}{V} \right] = k_p R_i \left[ \frac{\tau^2}{1 + \tau k_t} \phi \right] \quad (19)$$

$$\bar{M}_n = k_p \left[ \frac{\tau}{1 + \tau k_t} \phi \right] \quad (20)$$

ここで

$$\phi = 1 - \frac{1}{(1 + \tau k_t) x} \left[ 1 - e^{-(1 + \tau k_t) x} \right] \quad (21)$$

$$x = \tau / \tau \quad (22)$$

また生成した全ポリマー鎖数 $m$ は

$$\left[ \frac{m}{V} \right] = \frac{W}{V \bar{M}_n} = R_i \tau \quad (23)$$

で与えられる。ここで $\tau$ を無限大とすると(19), (20)および(23)は、

$$\left[\frac{W_b}{V}\right] = k_p R_i \left[\frac{\tau}{k_t} \phi_b\right] \quad (24)$$

$$(\bar{M}_n)_b = k_p \left[\frac{1}{k_t} \phi_b\right] \quad (25)$$

$$\left[\frac{m_b}{V}\right] = R_i \tau \quad (26)$$

となり、これは回分反応におけるポリマー量、数平均重合度およびポリマー鎖数を与える。  
ただし、

$$\phi_b = 1 - \frac{1}{k_t \tau} [1 - e^{-k_t \tau}] \quad (27)$$

### 3.3 実験結果ならびに考察

Table 6 に回分および半回分実験の結果を比較した。これから重合速度および重合度は回分と半回分方式とで差がないことがわかる。Table 7 および 8 には流通系の実験結果を示した。#74 の実験はフィルターなしで流量 0 で行なった結果であり、回分方式の同一条件（#48）の結果に比べて重合速度および重合度は小さい。前節で述べた方法を用いて実験結果を解析する。

ただし、Table 8 に示したデータは分離器が槽型のもので、生成ポリマーの分離器への移行が円滑に行なわれぬ場合が多い。特に低温度の場合に多いので、その場合のデータは解析には用いていない。

流量の影響 Fig. 13, 14 および 15 に(19)式に基づいて流通実験の結果をプロットした。ここで一次停止反応の速度定数として前章で得られた値  $k_t = 1.4$  (30°C), 3.5 (75°C) および 7.8 (90°C)  $\text{hr}^{-1}$  を用いた。同図から明らかなごとく流量によって異なる勾配を持つ直線群が得られた。(19)式によれば、この勾配は  $k_p R_i$  である。したがって開始反応か生長反応あるいは双方が流量に影響されるかのようである。Fig. 13 において、900  $\text{ml/hr}$  のデータと batch (with plate) すなわち回分のデータとは同一直線にあるとみなした。また同図で 0  $\text{ml/hr}$  は流量は 0 で plate (反応器と分離器の間の仕切板) がない場合である。

この流量の効果を明らかにするために、30°C においてポリマーは反応器内にとどめ、ガスだけ流通させる半回分実験を行ない、反応に及ぼすガス流量の影響を調べた。回分実験と半回分実験との比較を Fig. 16 および 17 に示した。同図で点線は前章で求めた回分方式の実験結果である。△, ◇印が本章で求めた半回分式実験の結果である。ポリマー収量および重合度について両者の間に何らの差も認められない。これはガスが流通していることは反応に何らの影響を与えないことを示している。これはさらに次の解析からも裏付けられる。(23)および(26)式に

基づいて30℃の場合について $n_p/V$  VS.  $\tau$  をプロットすると、Fig. 18に示すように、撹拌の有無、回分、流通実験の区別なくすべての点は1つの線上にある。これは開始反応はガスの流通あるいは撹拌の影響を受けないことを示している。

以上述べた事実から、ガスが流通していること、いいかえれば反応器にガスの出入があることはなんら反応に影響を持たないと考えられる。これはFig. 13, 14 および15 から予想された $k_p$  あるいは $R_i$  あるいは双方が流量の影響を受けているとの推測と矛盾する。

この矛盾は流通系の解析で、ポリマーとガスは同一挙動するとした仮定に起因するものと推論した。そこで、ポリマーラジカルの滞留時間はガスの滞留時間 $\tau$  ( $=V/F$ ) とは異なるものと考え、これを $\tau_p$  で表わすと(19)~(22)式においては $\tau$ の代わりに $\tau_p$  を用いなければならない。その場合(19)式に基づく $[W/V]$  VS.  $\tau_p \tau \phi_p / (1 + \tau_p K t)$  はガス流量に無関係に勾配 $k_p R_i$  の原点を通る直線を与え、かつ回分実験に基づく(24)式による $[W_b/V]$  VS.  $[\tau \phi_b / k_t]$  の直線と一致しなければならない。

このようにして求めた $\tau_p$  と $\tau$ との比がガス流量に対して点綴したのがFig. 19である。

Fig. 19からわかるように流量が30℃では900 nl/hr より大きいと $\tau_p$  は $\tau$ より大きく、ポリマーは反応器内に留まり易く、ガスだけポリマーより速く反応器から出てしまうと考えられる。逆に900 nl/hrより小さいとポリマーの滞留時間はガスのそれより小さい。これは低流量ではポリマーの沈降速度がエチレンガスの流速より大きくなり、ポリマーがガスより先に反応系外に出てしまうためと思われる。この推論は流量0でのフィルターなしの実験(#74)のポリマー収量が回分実験のそれより小さいという事実、またスクリュウ型撹拌翼のひねりをこれまでと逆に下向き(#75)にすると、上回(#63)に比べて収量が減るという実験事実と一致する。

ポリマーの滞留時間 $\tau_p$  を用いて(19)および(24)式に基づいて流通実験および回分実験を整理した結果をFig. 20に示した。このポリマーとガスの流動のslip比は、この型の重合装置設計上、非常に重要な意味を持つと考えられる。高崎研におけるエチレンの重合のプロジェクト研究において本装置の10倍の同型反応器(中間規模試験装置)による研究も行なわれたが、ここでもこのslipの存在が明らかにされている。その結果をFig. 21に示した。すなわち、スリップ化とガスの平均滞留時間との関係を示した。同図からミセット装置と中試装置との間に差はない。すなわち消費動力が同じならスリップにscale effectはないことがわかる。

ポリマー反応器壁への付着、次に反応器壁および撹拌翼へのポリマーの付着の様子を調べるため、600 nl/hr, 30℃の実験で反応時間とポリマーの付着量の関係をFig. 22に示した。反応時間とともに急速に付着量が増すことがわかる。これは本プロセスの開発上の重要な技術的問題点となる。

### 3.4 結 言

放射線プロセスによるポリエチレン製造法の連続化に伴う問題点を評価することを目的に、流通式槽型反応器を用いてエチレンの放射線重合実験を行なった。その結果、次の点が明らかになった。



- (1) 攪拌下の実験では反応に対する流量の影響はない。
- (2) 反応速度定数は、回分方式で得られた値をそのまま利用出来る。
- (3) 反応器の流動状態について、ポリマーとガスとが同一挙動はしていない。その slip の値は、反応器の大きさによらずガスの滞留時間の関数である。
- (4) 反応器から分離器へのポリマーの移行は、生成ポリマーが粉末状で得られるため、比較的良好である。
- (5) 反応器壁へのポリマーの付着は、反応時間とともに増大する方向にあり、本プロセス開発の上で最大の難点の一つとなる。

## 謝 辞

本研究は高崎研究所のエチレンプロジェクトの一環として進められたものであり、本研究を遂行するに当り、御援助、御指導いただいた京都大学鍵谷勤教授、沢柳正一元高崎研究所長、比奈地忠平元第2開発室長、武久正昭前第2開発長に感謝致します。

また、討論に参加されて、有益な御助言をいただいた第2開発室員の方々に御礼申し上げます。

- (1) 攪拌下の実験では反応に対する流量の影響はない。
- (2) 反応速度定数は、回分方式で得られた値をそのまま利用出来る。
- (3) 反応器の流動状態について、ポリマーとガスとが同一挙動はしていない。その slip の値は、反応器の大きさによらずガスの滞留時間の関数である。
- (4) 反応器から分離器へのポリマーの移行は、生成ポリマーが粉末状で得られるため、比較的良好である。
- (5) 反応器壁へのポリマーの付着は、反応時間とともに増大する方向にあり、本プロセス開発の上で最大の難点の一つとなる。

## 謝 辞

本研究は高崎研究所のエチレンプロジェクトの一環として進められたものであり、本研究を遂行するに当り、御援助、御指導いただいた京都大学鍵谷勤教授、沢柳正一元高崎研究所長、比奈地忠平元第2開発室長、武久正昭前第2開発長に感謝致します。

また、討論に参加されて、有益な御助言をいただいた第2開発室員の方々に御礼申し上げます。

NOMENCLATURE

F	= flow rate of ethylene at operation condition, liter/hr
$f_M$	= fugacity of ethylene
$f_{M_2}^*$	= fugacity of ethylene dimer
I	= dose rate
$K_e$	= equilibrium constant
$k_1, k_2$	= constant
$k_i$	= rate constant of initiation
$k_p, k_t, k_{tr}$	= apparent rate constants of propagation, termination and transfer reaction, $hr^{-1}$
$k_p', k_t', k_{tr}'$	= rate constants of propagation, termination and transfer reaction, liter/(mol,hr)
M	= ethylene
$M^*$	= active ethylene
$\bar{M}_n$	= number average molecular weight
$(\bar{M}_n)_b$	= number average molecular weight in batch system
$M_p$	= concentration of polymer, ethylene mole/liter
m	= total number of polymer chain, mole
$m_b$	= total number of polymer chain in batch system, mole
$N_p$	= concentration of polymer chain, mole/liter
n	= concentration of total radical, mole/liter
$n_b$	= concentration of radical in batch system, mole/liter
$P_n$	= dead n-mer

$R_i$	= initiation rate, mole/liter-hr
$R_i \cdot$	= active i-mer
$r$	= polymerization rate, mole/liter-hr
$t$	= reaction time, hr
$V$	= reaction volume, liter
$W$	= polymer yield, mole
$W_b$	= polymer yield in batch system, mole
$x$	= $t/\tau$
$Y$	= substance to which activity of radical transfer
$Z$	= substance with which radical terminate
$\epsilon_{M_p}$	= defined by Eq. (11)
$\epsilon_{M_p}$	= defined by Eq. (12)
$\eta$	= intrinsic viscosity
$\rho$	= density of ethylene at reaction condition
$\phi$	= defined by Eq. (21)
$\phi_b$	= defined by Eq. (27)
$\tau$	= residence time, hr

REFERENCES

- 1) S.Machi , et al, Bull. Chem. Soc., Japan, 39, 675(1966)
- 2) S.Machi, et al, J. Polymer Sci., A3, 2931(1965)
- 3) S.Machi, et al, J. Polymer Sci., A1, 4, 1517(1966)
- 4) S.Machi, et al, J. POLYMER Sci., A3, 3029(1965), Bull Chem. Soc., Japan, 39, 2696(1966)
- 5) W.Kawakami, et al, Bull. Chem. Soc., Japan, 46, 2668(1967)
- 6) L.H.Tung, J. Polymer Sci., 24, 333(1957)
- 7) T.Kagiya, et al, 14th Polymer Symposium, Kyoto, Japan, Oct. 5-7,(1965)
- 8) S.Machi, PhD thesis, Kyoto Univ.(1967)
- 9) N.Toyota, S.Machi, J. Polymer Sci., A2,153(1969)
- 10) I.Kuriyama and M.Hosoi, JAERI-memo 4324
- 11) M.Hosoi, PhD thesis, Tokyo Institute of Technology(1971)
- 12) J.Dauphin, J.Grosmagin and C.Petit, Int. J. Appl. Radiation Isotopes, 18, 285(1967)
- 13) M.Takehisa, et al, the 9th Japan Conference on Radioisotope, B/(6)-5, Tokyo, 1969
- 14) W.Kawakami, et al, I&EC, Process Design and Development, 6, 302(1967)
- 15) M.Takehisa, et al, the 8th Japan Conference on Radioisotopes, A/RC-6, Tokyo, 1967
- 16) C.Hinaji, et al, JAERI-memo 2712

Table 6 Results of Batch and Semibatch Runs

Temperature, 30 °C  
 Pressure, 400 kg/sq. cm.  
 Dose rate,  $3.8 \times 10^5$  rad/hr.

Run	Reaction Time, Hr.	Stirring Speed, rpm	Flow Rate, nℓ/hr	Polymer Yield, Mole C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> /L.	Degree of Polymerization × 10 <sup>-3</sup>	Moles of Polymer × 10 <sup>4</sup>	G Value <sup>a</sup> × 10 <sup>-3</sup>
29	0.33	0	0	0.17	2.6	0.66	2.89
21	0.6	0	0	0.44	3.0	1.48	4.16
27	1.2	0	0	1.36	6.8	2.01	6.38
35 <sup>b</sup>	0.6	0	3000	0.45	4.1	1.1	4.25
60	0.6	500	0	0.17	1.9	0.9	1.58
62	0.9	500	0	0.39	2.7	1.45	2.46
48	1.2	500	0	0.63	3.8	1.68	2.95
25 <sup>b</sup>	2.0	500	0	1.53	5.5	2.91	4.3
19 <sup>b</sup>	2.17	500	600	1.87	6.8	2.74	4.86
20 <sup>b</sup>	2.17	500	3000	1.74	3.9	4.43	4.51

a No. of molecules of ethylene polymerized per 100 ev

b Semibatch runs.

Table 7 Experimental Results of the Radiation Induced Polymerization of Ethylene in Flow System (j)

Run No.	Reaction Temp. °C	Flow Rate ml/hr	Reaction Time hr	Polymer Yield %	Molecular Weight $\times 10^{-4}$	Stirring Speed rpm	Type of Impeller
49	30	600	0.67	5.7 ( 0.2)*	3.95	500	screw
50	30	600	1.33	12.0 ( 0.2)	5.4	500	screw
51	30	600	2.0	21.1 ( 0.3)	6.1	500	screw
110	30	600	3.0	29.0	5.8	500	screw
52	30	600	3.33	32.9 ( 1.7)	5.9	500	screw
47	30	600	5.0	60.2 ( 4.4)	8.0	500	screw
14	30	600	5.0	54.7 ( 6.8)	6.7	100	anchor
41	30	600	5.0	55.2 ( 8.6)	6.4	500	ribbon
44	30	600	5.0	63.8 (12.9)	8.8	500	+ ribbon propeller
46	30	600	5.0	54.1 ( 3.9)	7.2	500	turbine
64	30	300	3.33	42.8 ( 1.5)	8.06	500	screw
57	30	900	1.33	11.3 ( 0.2)	4.6	500	screw
70	30	900	3.00	39.4 ( 7.8)	8.0	500	screw
65	30	1500	3.0	26.1 ( 0.4)	5.65	500	screw
56	30	1500	4.25	41.2 ( 4.7)	6.2	500	screw
58	30	3000	1.15	7.74 ( 0.1)	3.3	500	screw
63	30	3000	3.0	23.1 ( 1.4)	3.8	500	screw
59	30	3000	5.8	60.3 (12.0)	8.5	500	screw
53	30	3000	7.33	68.7 ( 9.4)	7.2	500	screw
74	30	0	1.2	12.3	7.5	500 no filter	screw
75	30	3000	3.0	18.5 ( 1.2)	5.5	500	逆 screw
105 <sup>1)</sup>	30	560	6.0	38.9	4.5	500	screw
107	30	560	3.0	41.8 (14.8)	8.9	500	screw
103	30	560	3.0	17.4	3.6	500	screw
106	30	1430	3.0	17.4 ( 1.2)	3.4	500	screw
104 <sup>2)</sup>	30	536	3.0	6.4	0.88	500	screw

Run No.	Reaction Temp °C	Flow Rate ml/hr	Reaction Time hr	Polymer Yield g	Molecular Weight $\times 10^{-4}$	Stirring Speed rpm	Type of Impeller
91	50	1500	30	258 ( 2.1)	3.7	500	screw
90	50	3000	30	258 ( 3.3)	4.3	500	screw
102	60	300	30	278 ( 1.0)	2.45	500	screw
66	60	600	30	295 ( 3.6)	3.45	500	screw
82	60	1500	30	243 ( 2.8)	2.4	500	screw
68	60	3000	30	265 ( 4.4)	1.95	500	screw
69	70	3000	20	217 ( 8.0)	1.3	500	screw
97	75	300	30	321 ( 5.0)	1.83	500	screw
96	75	300	30	312 (25.2)	1.56	500	screw
67	75	600	30	275 ( 3.4)	1.63	500	screw
109	75	1500	10	59 ( 1.6)	1.3	500	screw
108	75	1500	20	175 ( 3.1)	1.64	500	screw
95	75	1500	30	275 ( 3.8)	1.95	500	screw
72	75	3000	30	297 ( 6.2)	2.7	500	screw
101	75	3000	30	288 ( 3.3)	2.04	500	screw
1	90	300	30	328 ( 1.8)	2.3	100	anchor
4	90	300	30	334 (13.9)	1.5	100	anchor
8	90	300	30	296 ( 8.0)	1.4	100	anchor
9	90	300	50	695 (29.0)	1.57	100	anchor
71	90	600	30	345 ( 9.0)	1.5	500	anchor
10	90	600	50	615 (26.7)	1.8	100	anchor
73	90	3000	15	153 ( 4.1)	6.95	500	anchor
18	90	3000	30	335 ( 2.5)	2.1	100	anchor

1) Pressure  $300\text{Kg}/\text{cm}^2$ , 2) Pressure  $200\text{Kg}/\text{cm}^2$

\* Values in parentheses show weights of polymer attached at the reactor wall



Table 8 Experimental Results of the Radiation Induced Polymerization of Ethylene in Flow System (2)  
(the separator is horizontay type<sup>6)</sup>)

Run No.	Reaction Temp C	Flow Rate ml/hr	Reaction Time hr	Polymer Yield g	Molecular Weight $\times 10^{-4}$	Stirring Speed rpm	Type of Impeller
17	30	300	3.0	77.0 (74.6)	— (15.4 / 6.8)	100	anchor
15	30	300	5.0	98.2 (82.8)	8.0 (14.3 / 2.1.8)	100	anchor
14	30	600	5.0	54.7 ( 6.8)	6.7 (14.0)	100	anchor
16	30	900	8.80	102.7 (18.1)	4.5 ( 7.8 / 8.6)	100	anchor
5	30	1,500	5	84.2 (76.5)	4.6 (14.6)	100	anchor
7	30	1,500	5	26.7 ( 5.3)	2.5 (14.5 / 1.8.5)	100	anchor
3	30	3,000	3	13.4 ( 1.4)	1.57 ( 9.5)	100	anchor
11	60	600	3	24.0 ( 0.4)	2.5 (10.6)	100	anchor
12	60	1,200	5	40.9 ( 8.0)	1.8 (15.2)	100	anchor
1	90	300	3	32.8 ( 1.8)	2.3 ( 4.3)	100	anchor
8	90	300	3	29.6 ( 8.0)	1.4 ( 3.0)	100	anchor
9	90	300	5	69.5 (29.0)	1.57 ( 5.9)	100	anchor
4	90	600	3	33.4 (13.9)	1.5 ( 3.1)	100	anchor
10	90	600	5	61.5 (26.7)	1.8 (15.2)	100	anchor
2	90	720	3	34.0 (14.1)	1.4 ( 3.3)	100	anchor
18	90	3,000	3	33.5 ( 2.5)	1.8 ( 4.6)	100	anchor

\* Values in parentheses show weights of polymer attached at the reactor wall

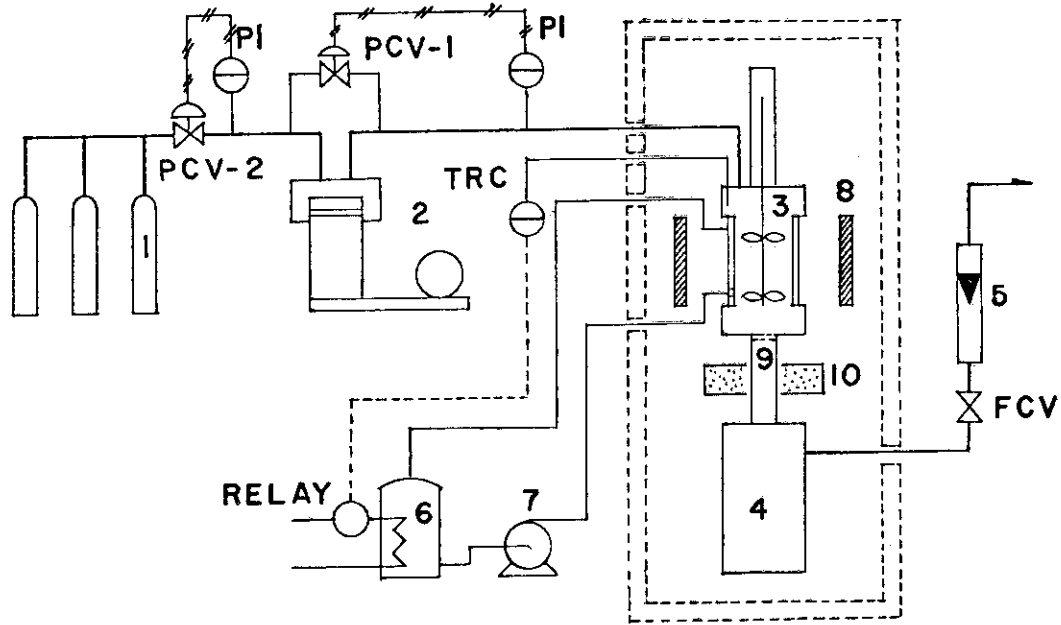


FIGURE 12. SCHEMATIC DIAGRAM OF APPARATUS FOR FLOW EXPERIMENT

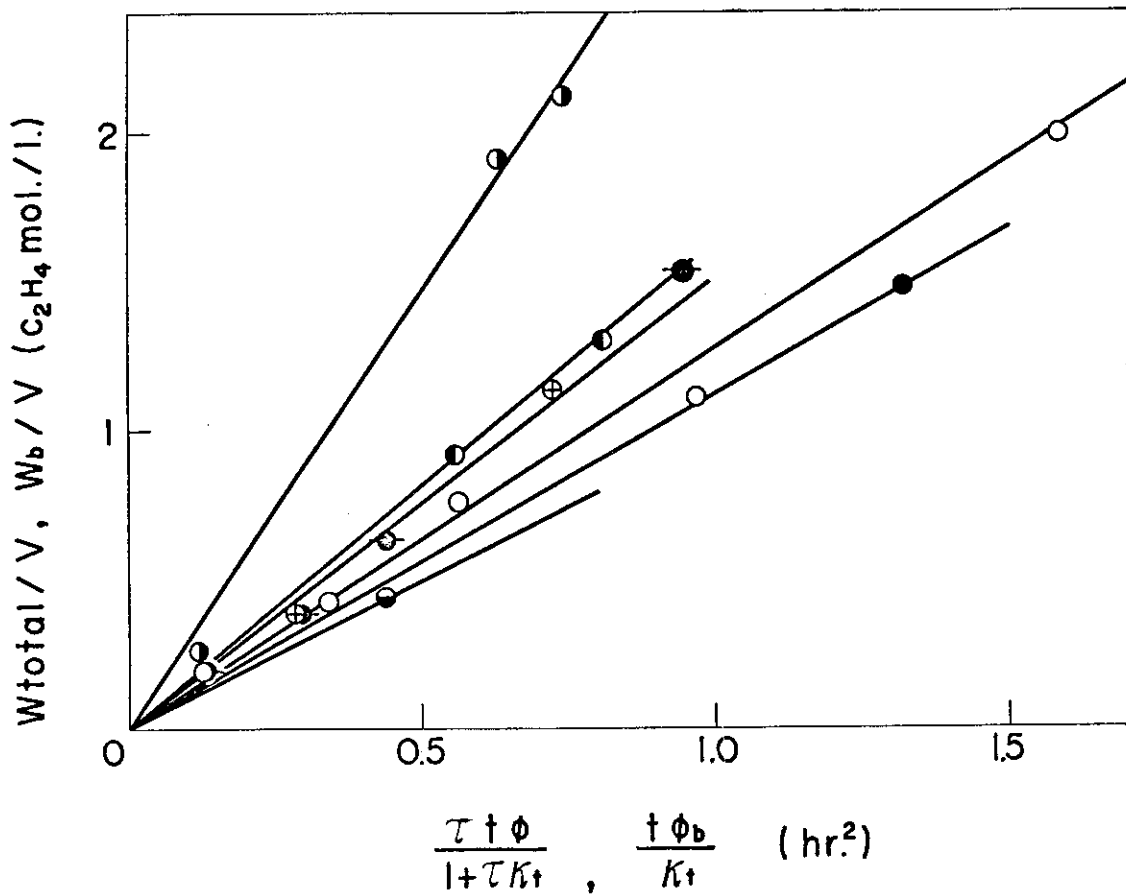


FIGURE 13. PLOT OF  $W/V$  vs.  $\frac{\tau t \phi}{1 + \tau K t}$  FOR FLOW EXPERIMENTS AND  $W_b/V$  vs.  $\frac{t \phi_b}{K t}$  FOR BATCH EXPERIMENTS

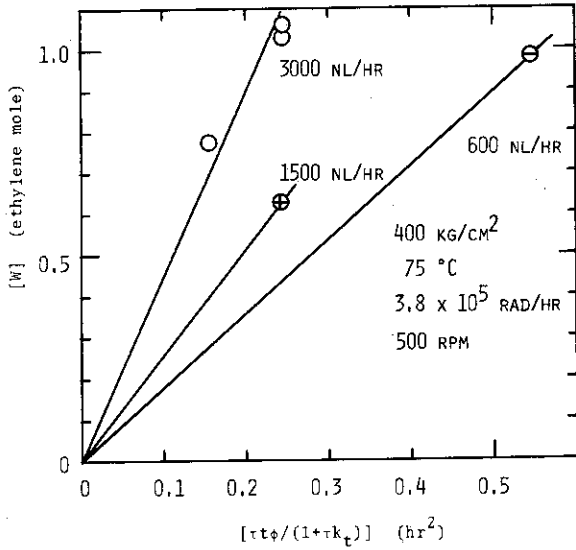


FIGURE 14. EFFECT OF FLOW RATE ON POLYMERIZATION

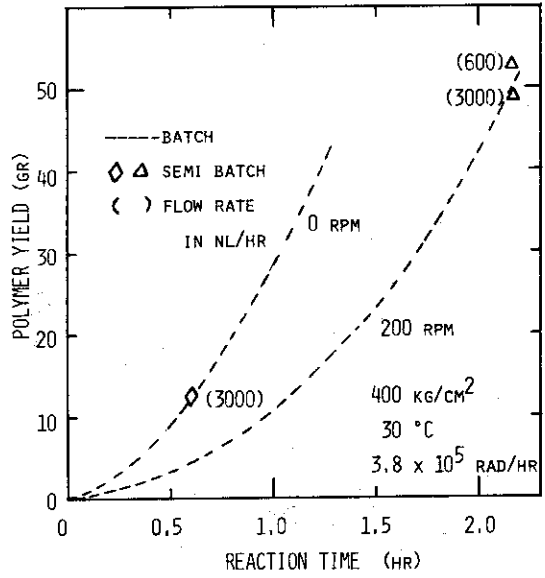


FIGURE 16. POLYMER YIELD IN SEMI BATCH RUNS

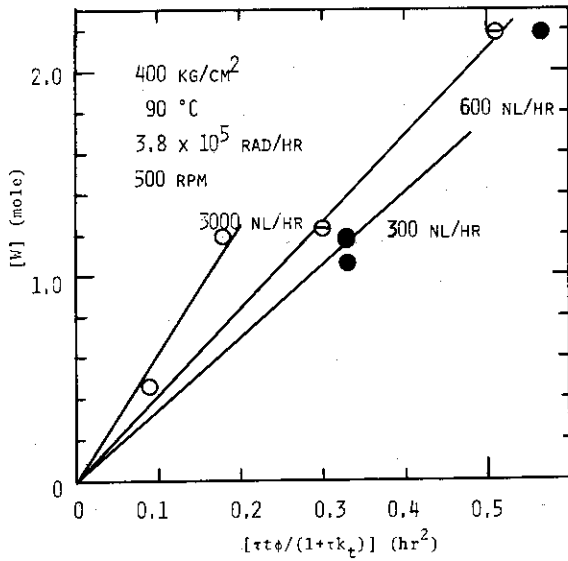


FIGURE 15. EFFECT OF FLOW RATE ON POLYMERIZATION

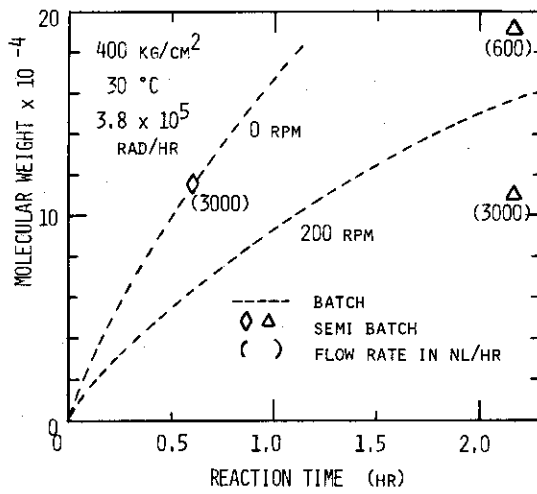


FIGURE 17. MOLECULAR WEIGHT OF POLYMER IN SEMI BATCH RUNS

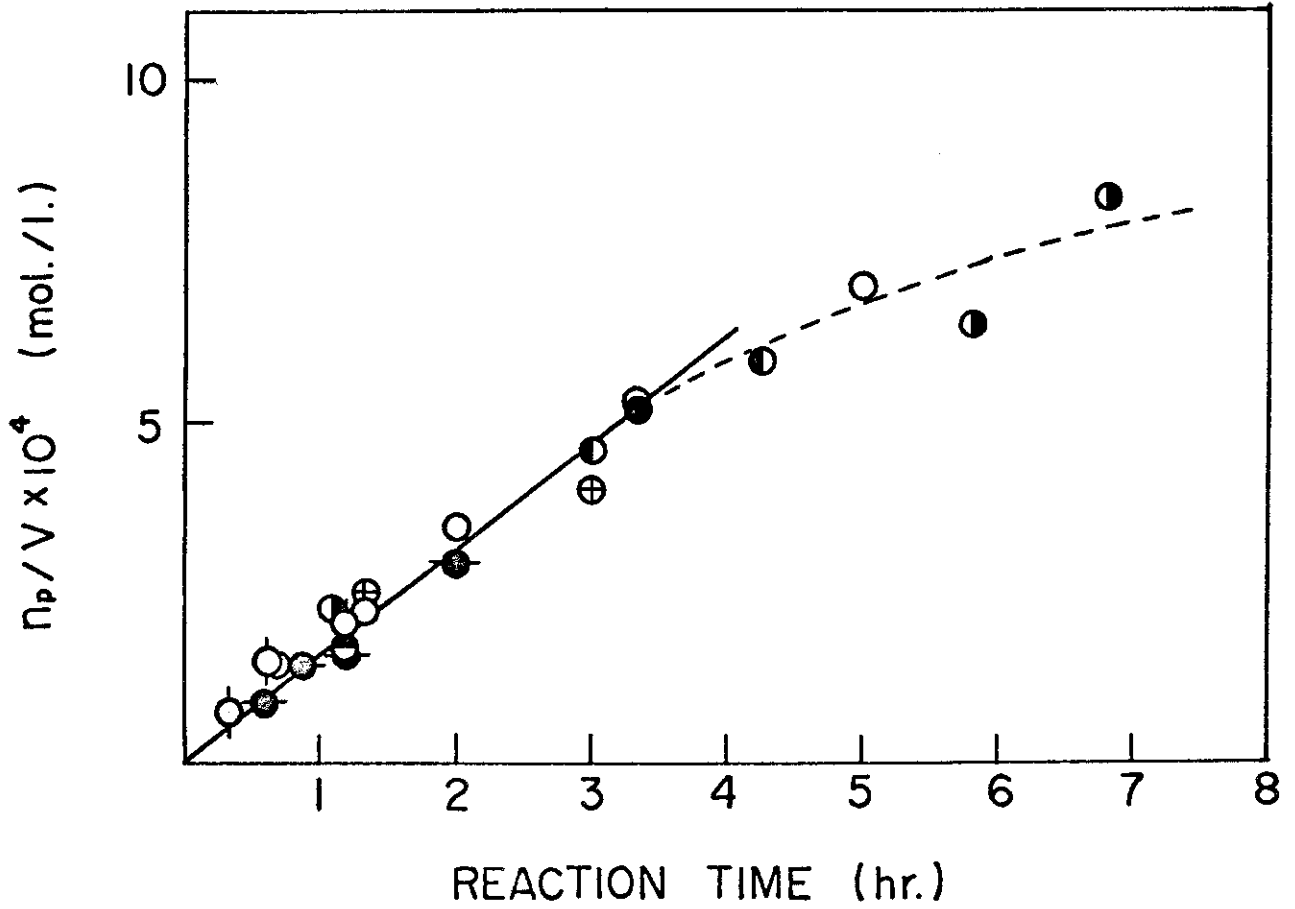


FIGURE 18. NUMBER OF MOLES OF POLYMER CHAINS vs. REACTION TIME FOR FLOW AND BATCH EXPERIMENTS

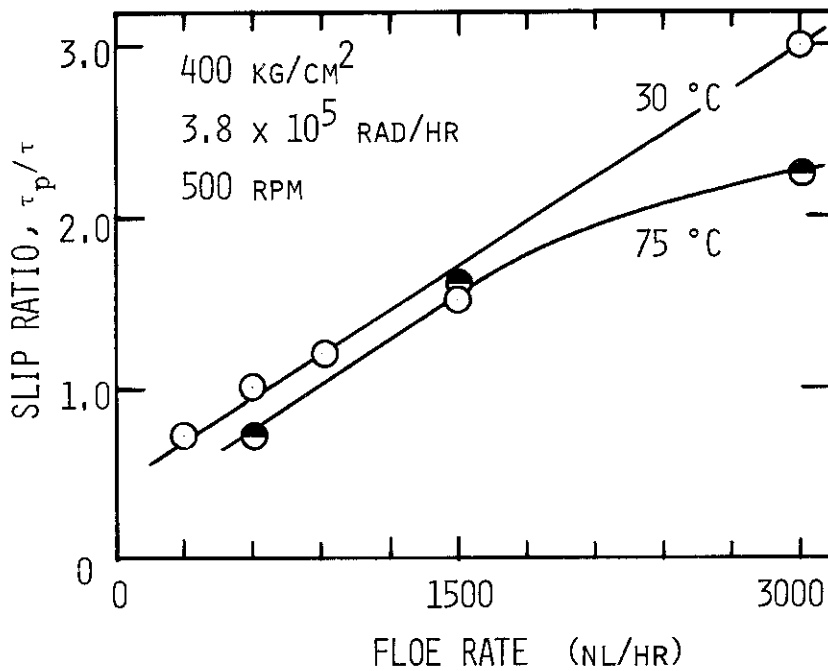


FIGURE 19. SLIP RATIO VS. FLOW RATE

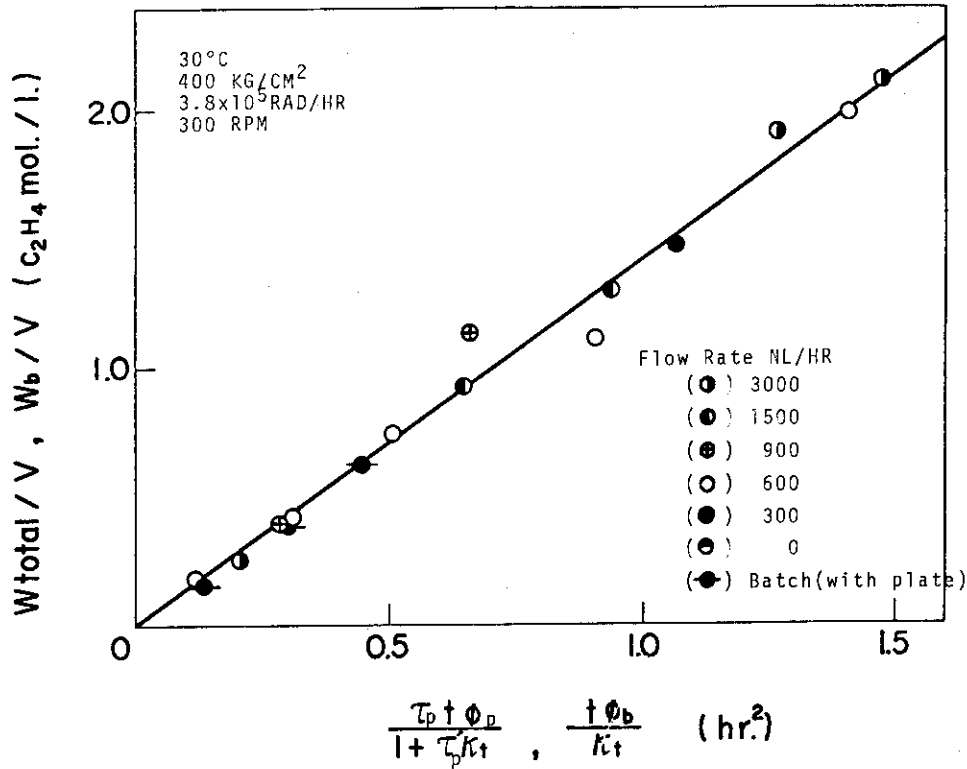


FIGURE 20. PLOT OF W/V vs.  $\tau_p t \phi_p / (1 + \tau_p K_t)$  AND  $W_b/V$  vs.  $t \phi_b / K_t$

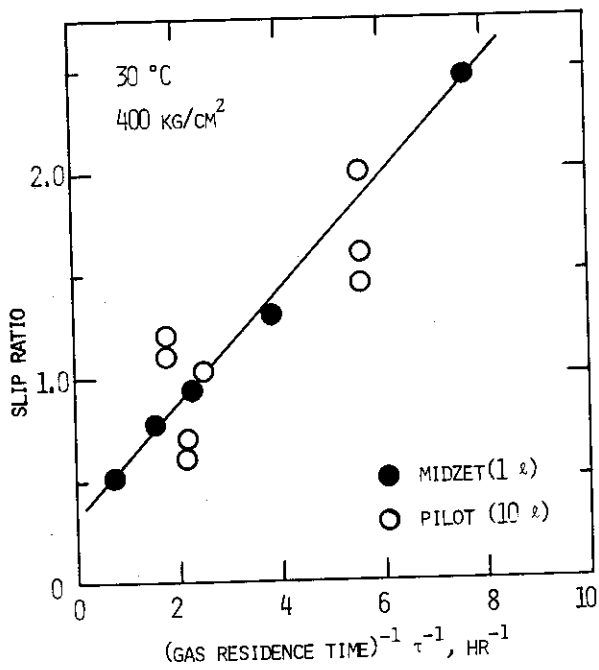


FIGURE 21. EFFECT OF GAS FLOW ON SLIP RATIO

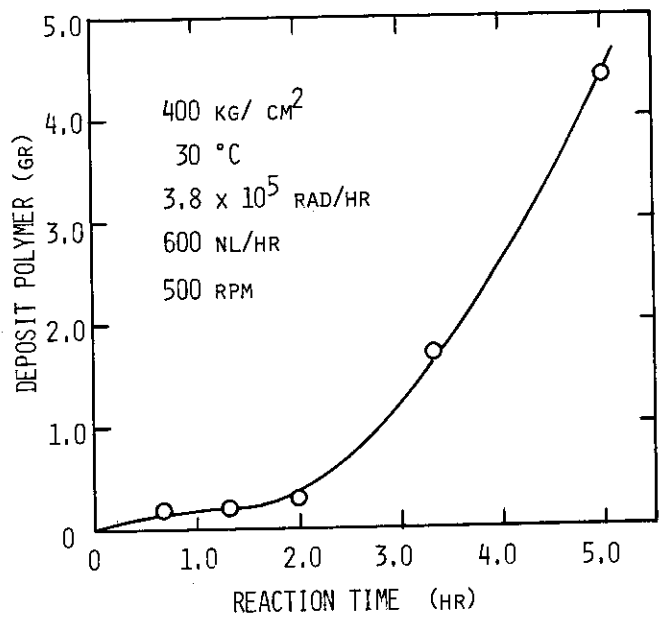


FIGURE 22. POLYMER DEPOSIT ON REACTOR WALL