

JAERI-M

7495

連続重合反応装置によるテトラフルオルエチ
レン-プロピレンの放射線乳化共重合 (I)

(装置の概念設計)

1978年1月

渡辺博正・岡本次郎・松田 修・
中島隼人・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.

連続重合反応装置によるテトラフルオルエチレン-
プロピレンの放射線乳化共重合 (I)
(装置の概念設計)

日本原子力研究所高崎研究所開発試験場

渡辺 博正・岡本 次郎・松田 修

中島 隼人⁺・町 末男

(1977年12月12日受理)

テトラフルオルエチレン-プロピレン放射線乳化共重合反応法の工業化へのアプローチとして、最適プロセスの開発を行うためには化学工学的研究を行うことが必要である、そこで連続重合反応装置による化学工学的研究を行うため本装置を設計製作した。

設計に当っては、すでに得られたデータを基にし、物質収支、最適滞留時間、重合速度の推算を行うとともにモノマー組成制御および乳化破壊に対する対策等を考慮し最終的な設計条件として次の五項目を設定した。

- ① 設計圧力： 10^{-3} mmHg \sim 100 Kg/cm²・G
- ② 設計温度：-196℃ \sim 80℃
- ③ ポリマー生成量：0.1 Kg \sim 1 Kg/運転
- ④ 重合速度：10 g \sim 600 g/l・h
- ⑤ 材 質：接液・接ガス部；SUS304又は316

本装置はモノマー供給、水、乳化剤供給、ラテックス抜き出し、気液接触、ガス循環、液循環、温度コントロール、ガス組成分析、および反応の各ユニットに機能別に分割され操作性、安全性に優れ、かつ省力化が可能なように設計された。

Radiation-Induced Emulsion Copolymerization of
Tetrafluoroethylene with Propylene in Flow System 1

Conceptual Apparatus Design

Hiromasa WATANABE, Jiro OKAMOTO, Osamu MATSUDA,
Hayato NAKAJIMA[†] and Sueo MACHI

Pilot Scale Research Station,
Takasaki Radiation Chemistry Research Establishment,
JAERI

(Received December 27, 1977)

For industrial radiation-induced emulsion copolymerization of tetrafluoroethylene with propylene, engineering study is necessary to find the optimum process.

Flow apparatus was thus designed for the purpose.

In the design, material balance, optimum residence time and polymerization rate were estimated from the data. And the methods to control the monomer composition and prevent the deemulsification were also considered.

The conditions finally determined are:

pressure, 10^{-3} mm Hg \sim 100 Kg/cm²G;

temperature, $-196^{\circ}\text{C} \sim 80^{\circ}\text{C}$;

polymer yield, 0.1 Kg \sim 1.0 Kg/run;

polymerization, 10 g \sim 600 g/l.hr; and

structural material, 304 or 316 SUS.

The apparatus consists of six units, i.e. continuous monomer feed, emulsifier-water solution feed and latex discharge, gases and solution recycle, reaction, gas analysis, and temperature control.

It is so designed as to give operation and labor saving, and also operational safety.

Keywords: Tetrafluoroethylene, Propylene, Copolymerization, Radiation Effects, Flow Apparatus, Conceptual Design, Optimization, Safety

[†] Division of Research, Takasaki, JAERI

目 次

1. はじめに	1
2. 装置製作上の前提	1
2.1 製作目的および研究計画	1
2.2 設計の基本方針	2
2.3 実験条件範囲の設定と重合速度の推定	3
3. 概念設計	6
3.1 設計条件	6
3.2 反応器型式と重合方式の検討	6
3.3 プロセスの構成	7
3.4 気液接触法と組成の検出法の検討	7
3.5 物質収支と制御方法の検討	9
3.6 ラテックス循環速度と最適滞留時間	12
3.7 装置各ユニットの概念設計	14
引用文献	21

CONTENTS

1. INTRODUCTION.....	1
2. REQUISITE FOR CONSTRUCTION OF APPARATUS	1
2.1 Purpose of construction and planning.....	1
2.2 Fundamental idea for design.....	2
2.3 Experimental conditions and polymerization rate.....	3
3. CONCEPTIONAL DESIGN.....	6
3.1 Conditions for design.....	6
3.2 Type of reactor and polymerization method.....	6
3.3 Components of process.....	7
3.4 Gas-liquid contact and detection of monomer composition.....	7
3.5 Mass balance and control methods.....	9
3.6 Recycling rate and optimum residence time of latex.....	12
3.7 Conceptual design of units.....	14
4. REFERENCES.....	21

1. はじめに

テトラフルオルエチレン-プロピレン放射線共重合反応の重合様式，すなわち，塊状重合^{1,13)}，溶液重合^{2,13)}，乳化重合^{3~13)}などに関し工業化に必要な基礎的研究を行ってきた。

その結果，放射線乳化重合は，①開始剤としての触媒を必要としないこと，②開始反応は温度に依存しないこと，③粒子間ラジカルの隔離により高重合度の重合体を得ることができること，④水を媒体としているため粘度の上昇が少なく，熱除去が容易であり反応のコントロールがし易いことなどの特徴を有し，得られた共重合体の性質，反応速度，操作性，安全性の点から優れた方法であることを明らかにした。

上記の基礎的研究は研究部で実施された。テトラフルオルエチレン-プロピレン放射線乳化共重合反応の工業化を目ざし48年10月に本テーマを第二開発室の主テーマとするために移行した。ここでは従来の回分式反応装置では行いえなかった工学的研究，および高テトラフルオルエチレン組成領域での反応など残された問題点の解決，さらに最適プロセスの確立とコスト試算など工業化の可能性の検討を目的として連続重合反応装置を設計製作することになった。

この報告は設計製作に関する基本的な考え方をまとめたものである。

2. 装置製作上の前提

2.1 製作目的および研究計画

テトラフルオルエチレン-プロピレンの放射線共重合に関する研究は，従来回分式^{3-9,11~13)}あるいは半回分式装置¹⁰⁾を用いて行なわれ，有用な共重合体を得られることを明らかにしたが，コストと物性向上のためさらに高い重合速度と分子量の増大化が要求されている。また，本研究の最終段階として，最適プロセスの設計やコスト試算など，工業化の可能性についての検討が必要であり，このためには種々の反応工学的研究が不可欠となった。

本装置はこれらの残された問題点の解決や反応工学的研究を行なうことを目的に製作するもので，具体的には主として次の項目についての研究を行なうものである。

(1) 重合速度と分子量の増大化をはかるため，テトラフルオルエチレンが過剰なモノマー組成下における反応と，高モノマー濃度下における反応を行なう。これらの反応は，モノマー組成の制御，暴走反応の防止，高い反応圧力などの点で，従来の反応装置では行ないえなかったものである。また，分子量の増加は期待できないが，さらに高い線量率下での反応を試み，高線量率下における重合速度の線量率依存性についても明らかにする。

1. はじめに

テトラフルオルエチレン-プロピレン放射線共重合反応の重合様式，すなわち，塊状重合^{1,13)}，溶液重合^{2,13)}，乳化重合^{3~13)}などに関し工業化に必要な基礎的研究を行ってきた。

その結果，放射線乳化重合は，①開始剤としての触媒を必要としないこと，②開始反応は温度に依存しないこと，③粒子間ラジカルの隔離により高重合度の重合体を得ることができること，④水を媒体としているため粘度の上昇が少なく，熱除去が容易であり反応のコントロールがし易いことなどの特徴を有し，得られた共重合体の性質，反応速度，操作性，安全性の点から優れた方法であることを明らかにした。

上記の基礎的研究は研究部で実施された。テトラフルオルエチレン-プロピレン放射線乳化共重合反応の工業化を目ざし48年10月に本テーマを第二開発室の主テーマとするために移行した。ここでは従来の回分式反応装置では行いえなかった工学的研究，および高テトラフルオルエチレン組成領域での反応など残された問題点の解決，さらに最適プロセスの確立とコスト試算など工業化の可能性の検討を目的として連続重合反応装置を設計製作することになった。

この報告は設計製作に関する基本的な考え方をまとめたものである。

2. 装置製作上の前提

2.1 製作目的および研究計画

テトラフルオルエチレン-プロピレンの放射線共重合に関する研究は，従来回分式^{3-9,11~13)}あるいは半回分式装置¹⁰⁾を用いて行なわれ，有用な共重合体を得られることを明らかにしたが，コストと物性向上のためさらに高い重合速度と分子量の増大化が要求されている。また，本研究の最終段階として，最適プロセスの設計やコスト試算など，工業化の可能性についての検討が必要であり，このためには種々の反応工学的研究が不可欠となった。

本装置はこれらの残された問題点の解決や反応工学的研究を行なうことを目的に製作するもので，具体的には主として次の項目についての研究を行なうものである。

(1) 重合速度と分子量の増大化をはかるため，テトラフルオルエチレンが過剰なモノマー組成下における反応と，高モノマー濃度下における反応を行なう。これらの反応は，モノマー組成の制御，暴走反応の防止，高い反応圧力などの点で，従来の反応装置では行ないえなかったものである。また，分子量の増加は期待できないが，さらに高い線量率下での反応を試み，高線量率下における重合速度の線量率依存性についても明らかにする。

(2) 連続法による反応を行ない、従来の回分法による反応と比較し、工業化に際しての最適プロセスを明確にするとともに、反応器の最適設計、気液の接触方法、線量率分布や滞留時間分布と共重合体の諸物性、共重合体の連続取出し、モノマー組成の制御法、高い重合速度領域における反応制御法などの工学的研究を行ない、重合プロセスの最適設計やコスト試算に必要な工学的データを取得する。

(3) 放射線重合法では間けつ照射等により分子量の増加をはかることができる。この反応系においても反応条件によっては後効果重合が期待できるので、この観点から本反応系における放射線プロセスとしての特徴を明らかにする。

以上がテトラフルオールエチレン-プロピレンを反応系とする当面の研究目標であるが、さらに本研究テーマが終了した後は、他の反応系での気液相放射線重合に関する研究のうち、主として反応の速度論的解析、反応制御重合条件の最適化など反応工学的な研究を行ない、放射線重合反応のプロセス的な特徴を明らかにする研究を行なうものとする。

2.2 設計の基本方針

本装置の設計にあたっては、前節に示した製作目的に合致しかつ研究計画が満足に遂行されるよう、下記の項目を設計の基本方針とした。

(1) 反応系

テトラフルオールエチレン-プロピレンを反応系として設計するが、他の気液相の反応も行なえるように配慮する。

(2) 重合様式

重合法としては乳化重合法を前提とするが、懸濁重合および溶液重合も行なえるように考慮する。

(3) 操作形式

反応装置の操作形式は連続式とするが、半回分操作も可能な装置とする。

(4) 運転時間

スタートアップ、反応、シャットダウンを含めて、1回当りの運転時間は6～7時間とする。

(5) 装置規模

必要なデータが得られる範囲内で、装置規模はできるかぎり小さくする。また、2名で運転が行なえるように省力化を重視し、自動制御を大幅に取入れ、かつ単純で操作が容易な装置とする。

(6) 装置の構造

反応器型式を変えたり、反応系が変わっても装置を容易に組替えられるように、供給系、循環系、反応系、抜出し系、温度制御系などのように、装置をそれぞれの機能別にユニット化する。

(7) 安全性

各種法令や安全基準に適合するだけでなく、暴走反応の防止を確実に行なえるよう反応制御を十分考慮するとともに、人間工学的な配慮を行ない、誤操作を起さないような使用しやすい装置とする。

(8) 経済性

本装置の製作にあたり、見積り金額が予算の範囲を越えるような場合には、(i)機器の転用支給、(ii)次年度に単体として購入しても実験遂行上支障が無いもののスペックダウン、(iii)規模の縮小の順に対策をたて、省力化機器や安全装置の削減は原則として行なわない。

(9) その他

各ユニット間および本装置と既設の装置間の互換性（配管、継手、バルブ等）を考慮する。また、保守や掃除のしやすさを重視する。

2.3 実験条件範囲の設定と重合速度の推定

反応系としては種々の気液相の系を想定しているが、ここでは当面の研究課題であるテトラフルオールエチレン-プロピレンの乳化共重合反応について、実験条件の範囲を設定し、予想される重合速度の各種反応条件依存性を基にして重合速度の推定を行なう。

(1) 反応圧力

重合速度の圧力依存性は不明であるが、圧力の増加に伴いモノマー濃度が増大するので、重合速度は反応圧力のほぼ1乗に比例して増加するものと思われる。また、テトラフルオールエチレン-プロピレン系の臨界温度以上では、圧力はいくらか高くすることが可能であると思われるが、他の反応系を考えた場合、モノマーの一成分としてエチレンを用いる場合の他はそれほど高い圧力は必要とせず、また装置製作費の面からも制約を受けるので、反応圧力としては $20 \sim 100 \text{ Kg/cm}^2 \cdot \text{G}$ が適当と思われる。

(2) 反応温度

反応温度を増加させると生長反応速度は増大するものの、停止の反応速度も増大するので重合速度の温度依存性はほとんど無いものと思われる。ラテックスに対するモノマーの溶解性の面では温度が低い方が有利であると思われるが、反応圧力の増大させるためには反応系を臨界温度以上にすることが必要である。テトラフルオールエチレンとプロピレンのモル比が1:1の組成では、その臨界温度は $60 \sim 65^\circ\text{C}$ と推定されるので¹⁴⁾、これらのことから、反応温度とし

では20～80℃の範囲が適当と思われる。

(3) 気相のモノマー組成

気相モノマーのプロピレン濃度が低下すると重合速度も分子量も増大することが知られている。^{1~4,13)} 重合速度の組成依存性は定量的には明らかではないが、今までのデータからプロピレン濃度が5～25モル%の範囲では、重合速度はプロピレン濃度の約0.5乗に比例しそうである。^{1~4)} 気相のモノマー組成としては、従来の回分式によるデータと比較する上からも、テトラフルオロエチレン濃度が75～99モル%の範囲が適当と思われる。

(4) 平均線量率

重合速度は線量率の0.7乗に比例することが知られているが、^{3~5)} モノマーのプロピレン濃度が低下すると再結合による停止が支配的になるため、線量率依存指数が低下することが予想される。この傾向は高線量率になるほど大きく、最終的には0.5乗程度になるものと思われる。一方、分子量は線量率にほとんど依存しないので高線量率の方が有利であるが、^{3,4,6)} コバルト60を線源とし外部から照射する方式では、とりうる線量率としては 10^6 rad/hr が限度と思われる。したがって、線量率範囲としては $10^5 \sim 10^6$ rad/hrを設定する。

(5) 乳化剤濃度

重合速度は乳化剤濃度に依存し、c.m.c.以上ではその0.24乗に比例して増大する。⁶⁾ 乳化剤濃度は経済性や後処理の面ではできるだけ低いことが望ましいが、重合速度や分子量の増加およびラテックスの安定性の点では高い方が良い。これらの点から、乳化剤濃度範囲としては0.1～1%が適当と思われる。

(6) ラテックスのポリマー濃度

ポリマー濃度が高いほどラテックス中に溶解するモノマー量は増大するので、供給律則になりやすく有利であるが、ラテックスの安定性とのかねあいで最高30wt%位が適当であろう。実験条件によっては高いポリマー濃度を得ることが困難な場合もあるが、高ポリマー濃度にはこだわらない。

(7) 重合速度の推定

本装置では、今まではあまり詳細に検討されていなかったテトラフルオロエチレンが過剰のモノマー組成下における反応、高モノマー濃度下における反応および高線量率下における反応をも行なうが、これらの反応領域における重合速度は明らかではない。

本装置の概念設計にあたり、一番多く実験が行なわれると予想される標準条件下および最高の重合速度が予想される条件下での重合速度を、(1)～(5)で述べた重合速度の各条件依存性を用いて推定した。

圧力、温度、モノマーのプロピレン濃度、平均線量率および乳化剤濃度をそれぞれ P ($\text{kg}/\text{cm}^2 \cdot \text{G}$)、 T ($^{\circ}\text{C}$)、 C_p (モル%)、 I (R/hr)、 C_s (wt%)とすると、重合速度

R_p ($g/l \cdot hr$) は概略次式で表わされる。

$$R_p \propto P^{1.0} \cdot T^{0.0} \cdot C_p^{-0.5} \cdot I^{0.5} \cdot C_s^{0.24}$$

すなわち、表1に示したように、標準条件および最高の重合速度を与える条件を設定すると、従来の条件下で得られる重合速度を1としたときの重合速度(比重合速度)は標準条件で10、最高の条件で30となり、重合速度ではそれぞれ150 $g/l \cdot hr$ および450 $g/l \cdot hr$ が予想される。

表1 反応条件と重合速度の推算

反応条件の種類	重合速度の依存性	従来の条件		標準の条件		最高の条件	
		反応条件	比重合速度	反応条件	比重合速度	反応条件	比重合速度
圧力 ($Kg/cm^2 \cdot G$)	$R_p \propto P^{1.0}$	30	1	70	23	100	33
温度 ($^{\circ}C$)	$R_p \propto T^{0.0}$	25	1	40	1	40	1
モノマー組成 ($\frac{C_2F_4}{C_3H_6}$)	$R_p \propto C_p^{-0.5}$	90/10	1	95/5	22	99/1	32
平均線電率 (R/hr)	$R_p \propto I^{0.5}$	1.4×10^5	1	5×10^5	20	1×10^6	27
乳化剤濃度 (%)	$R_p \propto C_s^{0.24}$	1.0	1	1.0	1	1.0	1
比重合速度 (-)			1		10		30
重合速度 ($g/l \cdot hr$)			15		150		450

3. 概念設計

3.1 設計条件

設計条件は次のとおりである。

- | | |
|-------------|--|
| (1) 設計圧力 | 10^{-3} mm Hg \sim 1.00 kg/cm ² · G |
| (2) 設計温度 | 20 \sim 80 °C (一部は -180 °C) |
| (3) 反応系 | テトラフルオルエチレン-プロピレン |
| (4) 重合様式 | 乳化共重合 |
| (5) 操作形式 | 連続操作 (半回分操作も可) |
| (6) 重合速度 | 1.0 \sim 4.50 g/l · hr |
| (7) ポリマー生成量 | 0.1 \sim 1 Kg |
| (8) 照射方式 | Co-60 による外部照射 |
| (9) 材 料 | 主要部は SUS 304 又は SUS 316 |

3.2 反応器型式と重合方式の検討

乳化重合は一般に攪拌槽型反応器を用いた回分操作あるいは半回分操作で行なわれる。また、乳化重合の連続操作が工業的に実施されている代表例としてはスチレン-ブタジエンゴム (SBR) の製造プロセスがあり、このプロセスでは多段攪拌槽型反応装置が用いられている。¹⁵⁾

このように乳化重合プロセスでは、反応の場である粒子中に常にモノマーを供給しなければならないため、操作形式によらず攪拌槽型反応器が用いられている。

本装置の反応器型式の選択に際しては、まず第一に多段攪拌槽型反応器をとりあげ検討した結果、次のような問題点があることが判明した。

① 反応器内に多量の気相モノマーが存在するため、高テトラフルオルエチレン組成領域における反応では、気相モノマー組成の制御を確実に行なわないと、反応によるプロピレン消失のためテトラフルオルエチレンの単独重合が起り、反応が暴走してしまうおそれがある。

② テトラフルオルエチレンの単独重合による暴走反応を確実に防止しうる適当な制御方法が無い。

③ 反応器は照射室内に設置されるので、反応器内におけるラテックスのホールドアップを検出し制御することが困難である。

④ 反応器内でモノマーが液化するとバルグ重合が起り、^{3,11)} 生成した比較的低分子量の共重合体は器壁に付着したり配管を閉塞するなど、プロセス上好ましくない現象が生じる。

これらの問題点の多くは反応器内に多量のモノマーが存在することに起因していることから、あらかじめモノマーを十分に溶かし込んだラテックスのみを反応器へ送り込み反応させるという方式 (以下「ラテックス循環法」と呼ぶ) を採れば、これらの問題点の多くは解決するとの

結論に達した。

3.3 プロセスの構成

攪拌槽型反応器による乳化重合では、反応はポリマー粒子中で進行し、モノマーは攪拌により水相を通してポリマー粒子中へ常に供給されている。すなわち、反応器中ではモノマーの供給と反応とが同時に行なわれているが、これに対しラテックス循環法はモノマーの供給と反応とを切り離して行なおうというものである。したがって、ラテックス循環法では反応器の他に、ポリマー粒子にモノマーを供給するための気液接触装置とラテックスを循環させる装置が必要である。

また、本装置は連続操作を行なうことが前提条件であるから、モノマーと乳化水溶液を供給するための装置とラテックスを抜き出すための装置が必要である。

さらに、気相モノマー組成を一定に保つため、気相モノマー組成を検出する装置と組成を一定に制御する装置が必要である。

ラテックス循環法による放射線乳化重合プロセスの概念をブロックダイアグラムとして図1に示した。

このラテックス循環プロセスでは、反応器1通過当りの転化率（以下単に「転化率」と略す）を低くおさえる必要があること、装置的にやや複雑になることなどの欠点を有するが、高テトラフルオルエチレン組成領域での反応が安全に行なえること、反応器まわりを単純化できること、放射線重合法の特徴を生かす可能性があることなど、その利点は大きい。

3.4 気液接触法と組成の検出法の検討

ラテックス中にモノマーを溶し込むための気液接触装置として、充填塔、段塔、濡壁塔、気泡塔、攪拌槽などが考えられるが、広く一般的に用いられていること、製作や保守が容易であること、ラテックス量に対する気相モノマー量が多いため組成の変化が少いこと、などの点から、充填塔が最も適していると判断した。

また、気相モノマー組成を検出する場合、加圧下でかつ気液混相の状態で測定できる方法が無い場合、気液の分離が必要となり、充填塔はこの点においても優れているものと思われる。

気相モノマー組成の検出方法としては、赤外線ガス分析計とガスクロマトグラフによる方法を検討した。赤外線ガス分析計では、特殊な高圧セルを使用すればサンプリングせずに直接高圧下で測定することが可能であり、また測定時間が短くてすむなどの大きな利点を有しているが、高価であること、圧力や温度の変動や水分の影響が不明であること、標準品は低い圧力でしか使用できず特注品の製作は無理であることなど、実際に使用することは困難であることが判明した。

一方、ガスクロマトグラフでは、ガスのサンプリングが必要で分析時間がかかるという欠点があるが、使用実績があり、条件を選らべば2分程度で分析が可能になることが明らかになり、ガスクロマトグラフによる分析でも実用上問題は無いとの結論に達した。

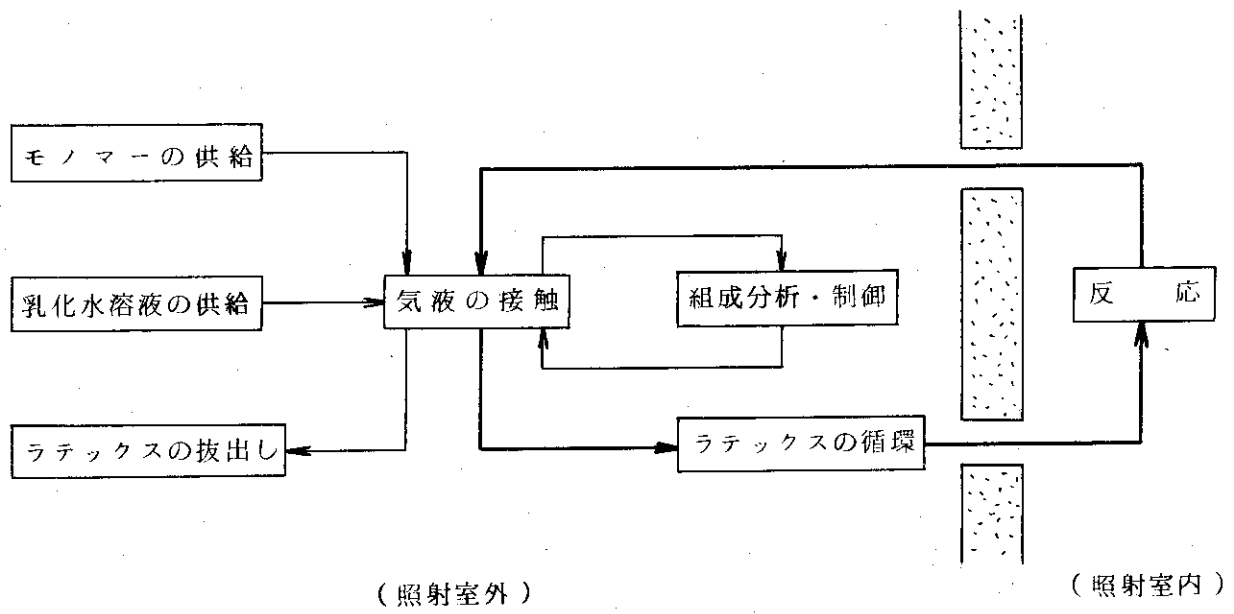


図1 ラテックス循環法による乳化重合プロセスの概念図

3.5 物質収支と制御方法の検討

(1) 物質収支式

反応系および循環系の総容積 (V) に占める気相モノマー, 溶存モノマー, 共重合体および乳化水溶液の割合を, 図2に示すように, それぞれ V_G, V_s, V_p, V_w とし, これらの密度およびテトラフルオルエチレンの割合をそれぞれ $\rho_G, \rho_s, \rho_p, \rho_w$ および C_G, C_s, C_p とする。また, 送入されるモノマー (テトラフルオルエチレンの割合は C_M) および乳化水溶液の送入速度をそれぞれ F_M, F_w とし, 拔出される気相モノマー, 溶存モノマー, 共重合体および乳化水溶液の拔出し速度をそれぞれ W_G, W_s, W_p, W_w とすると, 次に示す物質収支が成り立つ。

(テトラフルオルエチレンに関して)

$$F_M \cdot C_M = \Delta V_G \cdot \rho_G \cdot C_G + \Delta V_s \cdot \rho_s \cdot C_s + R_p \cdot V_R \cdot C_p + W_G \cdot C_G + W_s \cdot C_s \quad \text{①}$$

(モノマー全体に関して)

$$F_M = \Delta V_G \cdot \rho_G + \Delta V_s \cdot \rho_s + R_p \cdot V_R + W_G + W_s \quad \text{②}$$

(共重合体に関して)

$$R_p \cdot V_R = \Delta V_p \cdot \rho_p + W_p \quad \text{③}$$

(乳化水溶液に関して)

$$F_w = \Delta V_w \cdot \rho_w + W_w \quad \text{④}$$

ここで ΔV は容積の増加速度, R_p は重合速度, V_R は反応容積を表わしている。

①~④式から, それぞれの容積増加速度は次のように示される。

$$\Delta V_G = \frac{F_M(C_M - C_s)}{\rho_G(C_G - C_s)} - \frac{R_p \cdot V_R(C_p - C_G)}{\rho_G(C_G - C_s)} - \frac{W_G}{\rho_G} \quad \text{⑤}$$

$$\Delta V_s = \frac{F_M(C_M - C_G)}{\rho_s(C_s - C_G)} - \frac{R_p \cdot V_R(C_p - C_G)}{\rho_s(C_s - C_G)} - \frac{W_s}{\rho_s} \quad \text{⑥}$$

$$\Delta V_p = \frac{R_p \cdot V_R - W_p}{\rho_p} \quad \text{⑦}$$

$$\Delta V_w = \frac{F_w - W_w}{\rho_w} \quad \text{⑧}$$

ここで, 系全体の容積は一定 (V) であるから, ⑤~⑧式は次式の条件を満たさなければならない。

$$V_G + V_s + V_p + V_w = V \quad \text{⑨}$$

$$\Delta V_G + \Delta V_s + \Delta V_p + \Delta V_w = 0 \quad \text{⑩}$$

(2) 半回分操作における制御方法

消費されるモノマーのみを補給する半回分操作では、

$$F_w = W_s = W_p = W_w = 0$$

であるから、物質収支式は次式で示される。

$$\begin{aligned} & \Delta V_G + \Delta V_s + \Delta V_p + \Delta V_w \\ = & \frac{F_M(C_M - C_s)}{\rho_G(C_G - C_s)} - \frac{R_p \cdot V_R(C_p - C_s)}{\rho_G(C_G - C_s)} - \frac{W_G}{\rho_G} \\ & + \frac{F_M(C_M - C_G)}{\rho_s(C_s - C_G)} - \frac{R_p \cdot V_R(C_p - C_G)}{\rho_s(C_s - C_G)} + \frac{R_p \cdot V_R}{\rho_p} = 0 \quad \text{⑪} \end{aligned}$$

ここで

$$\frac{W_G}{\rho_G} \approx \frac{R_p \cdot V_R}{\rho_p}$$

であるか、又は

$$\int \frac{W_G}{\rho_G} dt \ll V$$

$$\int \frac{R_p \cdot V_R}{\rho_p} \ll V$$

が仮定できれば $C_M = C_p$, $F_M = R_p \cdot V_R$ とすることで⑪式の物質収支が成立つ。

すなわち、気相モノマーのサンプリングによる減少量と共重合体の生成による増加量がほぼ等しいか、または、これらの増減量が系全体の容積に比べて無視できるほど小さいときは、生成する共重合体の組成と等しい組成のモノマーを、共重合体の生成速度と同じ速度で供給するような制御方法を採用すればよいことがわかる。

(3) 連続操作における制御方法

連続操作における制御方法は半回分操作よりも原理的には容易である。すなわち、乳化水溶液の送入速度と抜出速度を一定 ($F_w = W_w$, $\Delta V_w = 0$) に設定すると、定常状態が成立し系内のポリマー濃度は一定となる ($\Delta V_p = 0$) ので、圧力が一定となるように ($\Delta V_G + \Delta V_s = 0$) 適当な組成のモノマーを供給すればよい。

具体的な制御方法としては

(A) 乳化水溶液の送入速度 (F_w) とラテックスの抜出し速度 ($W_p + W_s + W_w$) を一定に保ち、圧力減少分のみ適当な組成のモノマーを供給する。

(B) 乳化水溶液の送入速度 (F_w) とモノマーの供給速度 (F_M) を一定に保ち、圧力増加分としてラテックスを抜出す。

(C) ラテックスを一定速度 ($W_p + W_s + W_w$) で抜出し、圧減少分だけモノマーと乳化水溶液を供給する。

などが考えられるが、(C) は実際上不可能であり、また、(B) の方法ではモノマーの供給速度は重合速度に依存するので、モノマーの組成や供給速度を決めることが困難である。(A) の方法は乳化水溶液の送入速度と抜出し速度を同一にするための流量制御が比較的難かしいが、物質収支をとるうえでは最も適した制御方法と考えられる。

以上の検討の結果、次に示す事項が明らかとなった。

(a) モノマーの供給は圧力減少分のみ補給する方法が最適である。

(b) 乳化水溶液の送入速度と同一の速度でラテックス (厳密にはラテックス中の水) を抜出す必要がある。この場合、どちらか一方の速度を一定にしておき、系内の液量が常に一定になるように液面コントロールする方法もあるが、気液接触を行なわす所では気液は混相状態であるため、液面コントロールによる流量制御は困難である。

(c) 気相モノマーの組成を分析するために要するサンプリング量 (W_G) はできるだけ少くする必要がある。

(d) (a)~(c) の方法を確実に行ったとしても、正確な物質収支はとれず、また水の送入と抜出速度に僅かな差が生じてモノマーの供給速度に大きな影響を与え、気相モノマーの組成に変化が生じる。このため、気相モノマー組成の連続的測定となんらかの組成制御が必要となる。

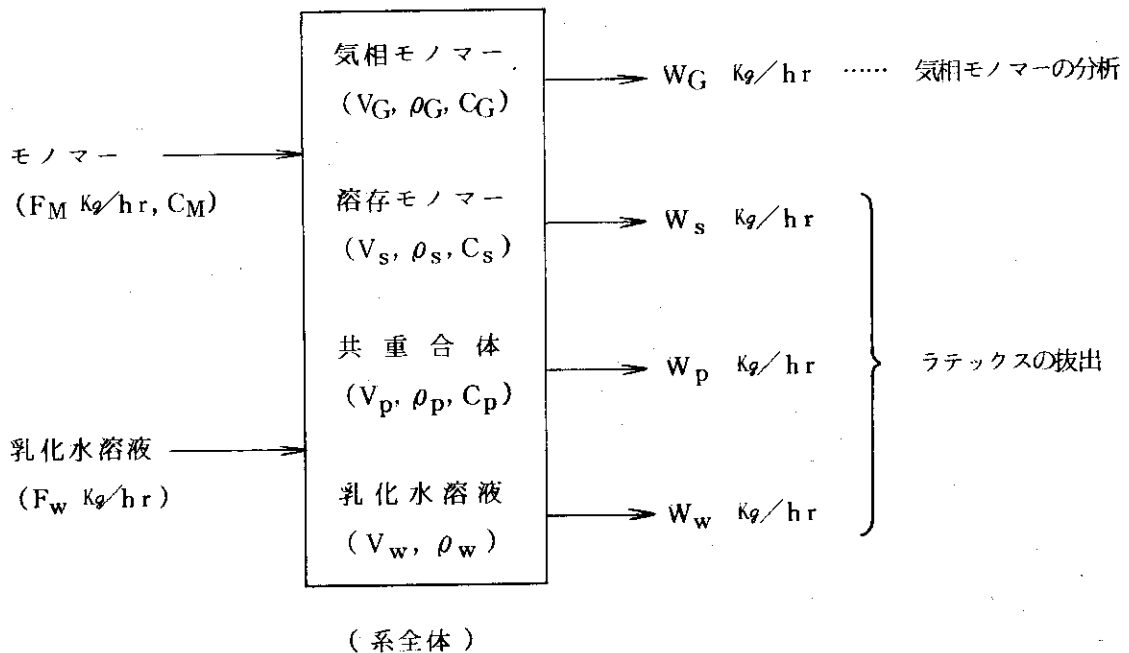


図2 物質収支のための参考図

3.6 ラテックス循環速度と最適滞留時間

本装置で採用することになった「ラテックス循環法」では、反応器中でのモノマーの供給が行なわれないため、反応の進行に伴ない粒子中のモノマー濃度の低下およびモノマー組成の変化が起こる。モノマー濃度や組成の極端な変化は重合速度や分子量に大きな影響を与えるため、反応解析上有用なデータを得るためには転化率をできるだけ低くおさえる必要がある。

転化率はラテックス中に溶存しているモノマー量、ラテックスの反応器中における滞留時間および重合速度によって決まる。ここでは、許容される転化率を20%と仮定し、30ℓ反応器を用いた半回分法の実験(MG-8)で得られたラテックスのポリマー濃度とラテックスに溶存するモノマー量との関係を用い、この溶存モノマー量の20%が重合するまでの反応時間を重合速度(STY)が15, 150, 450 g/ℓ・hrの場合について求め、この結果を表2に示した。

表2から明らかなように、転化率が20%になるまでの反応時間はラテックスのポリマー濃度と重合速度に大きく依存する。ラテックス循環法では、反応時間はラテックスの反応器での平均滞留時間に相当するので、転化率を20%におさえるためにはラテックスのポリマー濃度および重合速度に応じて適当な滞留時間を選定しなければならない。

平均滞留時間は反応容積とラテックスの循環量によって決まる。表3は、反応容積が0.2, 1.0, 5.0, 10.0ℓのそれぞれの場合に必要なラテックスの循環量を種々の重合速度に対して求めたもので、この結果、ラテックスのポリマー濃度および重合速度に応じて、適当な反応容積とラテックス循環量との組合せを選ぶことにより、広い実験条件下で転化率を20%以下とすることが可能である。

表2 転化率が20%になるまでの反応時間

ラテックスのポリ マー濃度 (wt%)	ラテックス中のモノマー溶存量		転化率が20%になるまでの反応時間 (min)		
	(mol e/l-latex)	(g/l-latex)	STY=15のとき	STY=150のとき	STY=450のとき
0	0.05	4.5	3.6	0.4	0.1
5	0.13	11.7	9.6	1.0	0.3
10	0.24	21.6	18	1.8	0.6
15	0.33	29.7	24	2.4	0.8
20	0.42	37.8	30	3.0	1.0
30	0.60	54.0	43	4.3	1.4

表3 転化率を20%以下にするためのラテックス
の所要循環量

反応容積 (l)	転化率を20%以下にするためのラテックスの所要循環量 (l/hr)		
	STY=15のとき	STY=150のとき	STY=450のとき
0.2	0.28 ~ 3.3	2.8 ~ 3.3	8.6 ~ 100
1.0	1.4 ~ 16.7	14 ~ 167	43 ~ 500
5.0	7.0 ~ 83.3	70 ~ 833	215 ~ 2500
10.0	14.0 ~ 167	140 ~ 1670	430 ~ 5000

3.7 装置各ユニットの概念設計

装置の汎用化をはかるため機能別にユニット化することが設計方針の一つである。図1に示した概念図では、モノマーの供給、乳化水溶液の供給、ラテックスの抜出し、気液の接触、ラテックスの循環、反応および組成分析・制御の7種類の機能に分類して表示したが、乳化水溶液の供給とラテックスの抜出しおよび気液の接触とラテックスの循環は同一ユニット内に組合わせた方が便利である。そこで、ここでは①モノマー供給ユニット、②ガス循環・液循環ユニット、③ラテックス抜出・水送入ユニット、④組成制御ユニット、⑤反応ユニットの5種類のユニットについての概念設計を行なう。

(1) モノマー供給ユニット

モノマーの供給方法としては

- (A) ガス状(加熱, 反応圧力より大)——定圧弁
- (B) ガス状(臨界温度以上, 反応圧力以下)——圧縮機——圧力コントロールバルブ
- (C) 液状(室温, 反応圧力以下)——圧縮機——恒温槽——圧力コントロールバルブ

の三種類の方法が考えられるが、(A)は反応圧力が高い場合には困難であり、またモノマーの減少に伴う圧力低下が著しい。(B)の方法はラインおよび圧縮機を臨界温度以上に保たなければならない。(C)の方法は圧縮機の能力が小さくてすみ、反応圧力が高い場合には適当と思われる。したがって図3の概念図に示したように、広い圧力範囲(20~100 kg/cm²・G)を考慮して(A)と(C)を併用したモノマー供給方法が最適と考えられる。

図3に示した機器の能力および容量は概そ次のとおりである。

圧縮機の能力——ポリマー生成速度の最大値は概そ1 kg/hrと予想されるので、圧縮器の能力としてはこれに見合う程度のものでよい。

初期仕込用モノマーポンベの容量(V_1)—— V_1 は次式で与えられる。

$$V_1 = \frac{\text{全系に占める気相の容積} \times \text{気相の密度}}{\text{初期仕込用モノマーの密度}} + \alpha$$

追加仕込用モノマーポンベの容量(V_2)—— V_2 は次式で与えられる。

$$V_2 = \frac{1 \text{ 運転当りの最大ポリマー生成量}}{\text{追加仕込用モノマーの密度}} + \beta$$

(2) ガス循環・液循環ユニット

ガス循環・液循環ユニットに要求される主たる機能は、気液接触槽でラテックス中にモノマーを十分に溶解せしめることとこのラテックスを反応器へ送り込むことであり、図4にその概念図を示した。

ラテックス循環量——3.6で検討したように、ラテックスの所要循環量は反応容積に依存す

る(表3参照)。後で述べるように、1運転当り最低0.1 Kgのポリマーを得る必要性から反応容積は0.5~2 ℓの範囲のものを選択すればよいので、ラテックスの循環量としては最大250 ℓ/hrのもの(STY=450 g/ℓ・hrのとき)が必要である。循環ポンプの型式としては、100 Kg/cm²・Gの加圧下で250 ℓ/hrの流量が得られ、かつ乳化破壊を防止できるものが要求される。

ガス循環量——気相モノマー(ガス)の所要循環量は気液接触槽の性能との関連があるため正確にはわからないが、ラテックス循環量と同等か2倍程度の循環量があれば良いものと考えられる。ガス循環ポンプとしては、100 Kg/cm²・G以上の耐圧があり大流量が得られるもの、たとえばキャンドモーター型のポンプ等が適当と思われる。

ガス混合槽の容量——ガス混合槽の動きは循環する気相モノマーと追加供給されるモノマーを十分に混合させることであり、この点においてはそれほど大きな容量は必要としない。一方、全系に占める気相モノマーの割合が大きいほど気相モノマーの組成変動が小さく、組成制御が容易となる。また、組成分析のために採取するガス中にラテックスが混入するのは望ましくないため、ガス混合槽には気液分離の動きも要求され、ある程度の大きさは必要である。

気液接触槽の容量——気液接触槽では気相モノマーとラテックスの間に完全な溶解平衡が成立することが望ましいが、ラテックスの循環量が大きいため接触時間を十分にとることは無理であり、完全な溶解平衡は望めない。むしろ、反応で消費された分だけ確実に補給され、擬似的な平衡状態が保たれば良いと考えるべきであろう。

気液接触槽の性能は、気液の接触面積、接触時間、物質移動係数等で決まるが、物質移動係数等不明な点が多く計算で求めることは困難である。したがって、気液接触槽はその容量を可変できるように設計し、また充填物種類や充填層の高さを変えられるようにすべきである。

気液分離槽の容量——ラテックスと気相モノマーが混相状態で反応器に送られると、反応器内でのラテックスのホールドアップを一定に保つことが難しく、また液循環ポンプの吐出量が一定せずラテックスの循環量変動するので好ましくない。気液分離槽は気液を分離しラテックスのみを反応器へ送り込むために設置するもので、気液分離槽の容量は分離速度と滞留時間で決まる。

気液の分離は1分程度の滞留時間で十分と考えられるので、気液分離槽の容量は4 ℓ程度で良いものと思われる。

(3) ラテックス拔出・水送入ユニット

このユニットは、高圧下のラテックスを一定速度で常圧下に拔出することと、常圧下の乳化水溶液を高圧の系に送り込む2種類の機能が必要である。また、この操作においては、物質収支をとり安定した運転を行なうためにラテックスの拔出速度と乳化水溶液の送入速度とのバランスをとることと、乳化破壊を起さないようにラテックスを拔出することが重要である。

図5に概念図を示した。

送入・拔出速度、貯槽の容量——乳化水溶液の送入速度、ラテックスの拔出速度どれ位にしたらよいかは、ポリマーの生成速度と定常濃度および定常に達するまでの時間等によって決まる。

今、系内のラテックスに関して完全混合を仮定し、送入・拔出速度を F (ℓ/hr)、ポリマー濃度を C (g/ℓ)、系内のラテックス量を V (ℓ)、ポリマーの生成速度を W (g/hr)、運転時間を t (hr) とすると

$$\frac{dC}{dt} + FC = W$$

であるから、ポリマー濃度 C は次式で示される。

$$C = \exp\left(-\frac{F}{V}t\right) \times \left\{ \frac{W}{F} \exp\left(\frac{F}{V}t\right) + A \right\}$$

$t = 0$ のとき $C = 0$ とすると $A = -W/F$ であるから

$$C = \frac{W}{F} \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{F}{V}t\right) \right\}$$

となる。

5時間の運転時間でポリマー濃度が定常濃度 (W/F) の90%に達するために必要な送入速度は、次式に示すように系内のラテックス量で決まる。

$$F = 0.46V$$

また5時間の運転に必要な乳化水溶液量 $V_{\text{H}_2\text{O}}$ (ℓ) は

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = 5F + \alpha \approx 3V$$

で表わされるので、貯槽の容量はこれで決まる。

ラテックス拔出方法——乳化水溶液の送入は定量ポンプを用いることにより一定速度で送入することが可能である。一方、ラテックスの拔出しは流量調整弁を用いて拔出することもできるが、この場合、流量の正確な測定が困難であり流量制御は極めて難しい。

ここでは、ラテックスの拔出しを一定速度で行なうには定量ポンプを用いることが最適との結論に達した。なお、定量ポンプを用いるためにはポンプの吐出側の圧力を吸入側の圧力より高くしておく必要があるので、ポンプ吐出側には圧力調整弁が必要となる。

(4) 反応ユニット

反応ユニットは他のユニットとは異なり照射室内に設置されるもので、反応器と架台で構成される。

ラテックス循環方式で用いる反応器としての要件は、反応容積を適当に変えられることであり、図6のCase 1に示したように、槽型の反応器を何基かシリーズに継いだものが適当であろう。

装置をユニット化する利点として、反応器のみを変えるだけで種々の重合方法、操作方法を選択することができる。たとえば図6のCase 2に示したように、気相モノマーを循環しながら反応を行なう半回分法や、Case 3のように気相モノマーを循環してモノマーを供給しながら、乳化水溶液を供給してラテックスを拔出す連続操作などが可能である。

反応器の容量——ここではラテックス循環法で用いる Case 1 の反応器容量について検討する。

ポリマー生成量の条件は 1 運転当り 0.1 ~ 1 kg である。重合速度が $15 \text{ g} / \ell \cdot \text{hr}$ のとき、5 時間の運転で 0.1 kg のポリマーを得るためには 1.3 ℓ の反応容積が必要である。一方、反応器があまり大きすぎると重合速度が大きい場合には転化率が 20% を越えてしまうおそれがあるので、反応器の容量が小さいものも必要である。したがって、反応ユニットとしては、内容積 0.5 ℓ の 4 基の反応器を組合わせて使用するのが適当と思われる。またこの方法では、2 ℓ の反応器を 1 基用いる場合に比べて高い線量率が得られること、および線量率分布が小さいなどの利点が生じる。

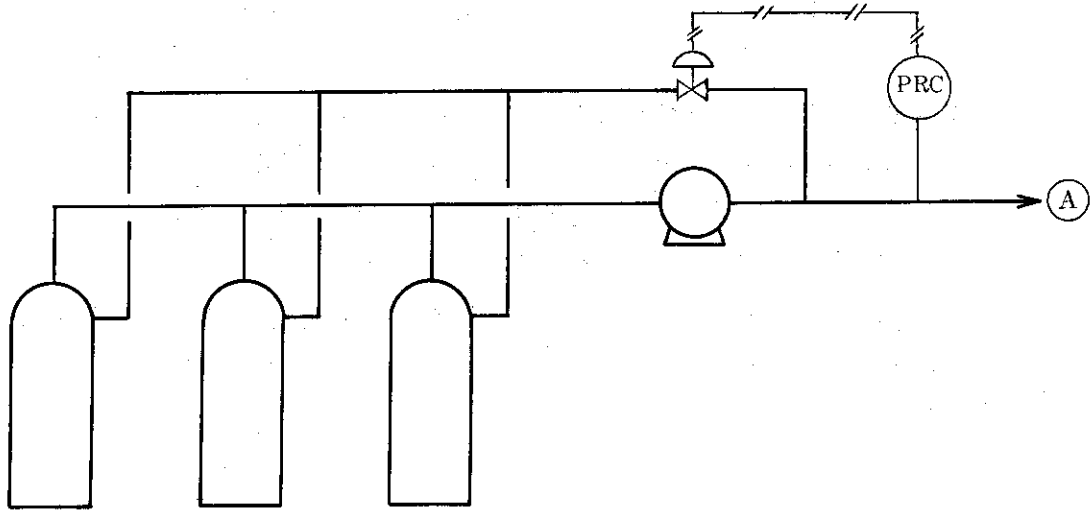
(5) 組成制御ユニット

組成制御ユニットの機能は気相モノマーの組成を迅速に分析し、組成に偏りがあれば設定値に修正することである。

図 7 にこの概念図を示したが、気相モノマーの組成分析はガスクロマトグラフで行ない、その結果組成に偏りがあれば組成制御用ポンプを作動して不足している成分を一定量供給する。組成制御用モノマーの供給方法については(1)で述べたモノマーの供給方法に準じる。

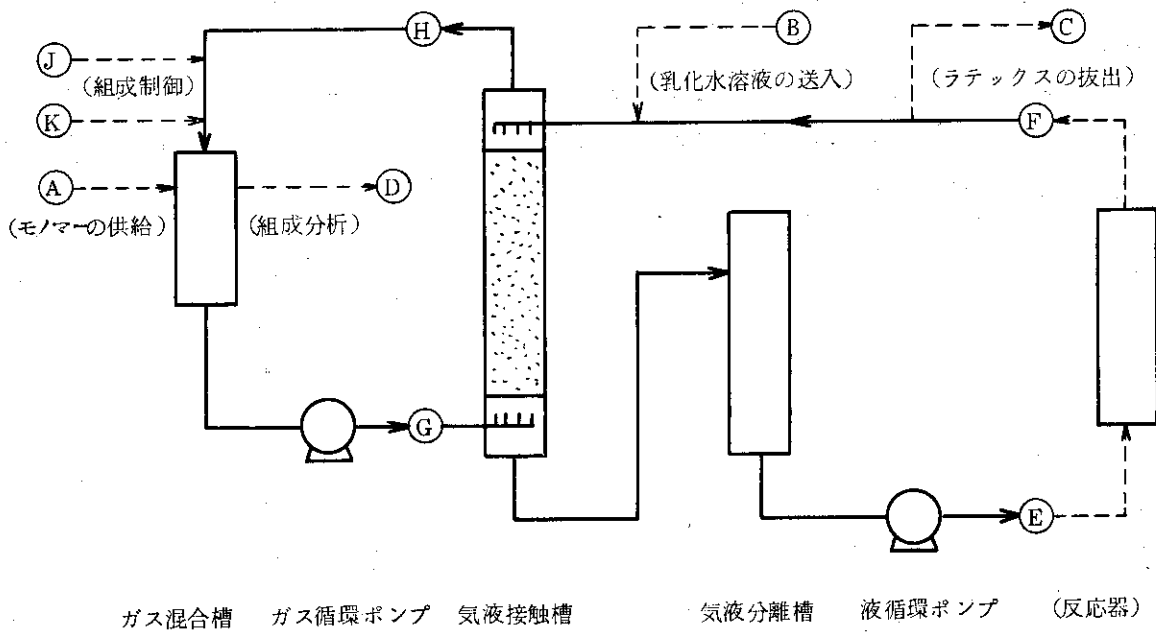
モノマー組成の判定および組成制御用モノマーの供給は自動的に行なわれるのが望ましい。組成の判定法としては、テトラフルオルエチレンとプロピレンのピーク面積をインテグレーターで測定し、そのピーク比が設定範囲にあるかどうかをミニコンで判定させる方法と、接点付の記録計を用いて一成分のピーク高が設定範囲にあるかどうかを判定する方法とが考えられる。また、組成制御用モノマーの供給は、判定結果をポンプにフィードバックし、ポンプのモーターを駆動する方法が良いものと思われる。

ポンプの能力、ポンベの容量 組成制御用ポンプおよび組成制御用モノマーポンベの容量は、モノマー供給ユニットで示した圧縮器能力の $1/10$ およびモノマーポンベ容量の $1/10$ 程度で良いものと思われる。



初期仕込用モノマーポンベ 追加仕込用モノマーポンベ 圧縮機

図3 モノマー供給ユニットの概念図



ガス混合槽 ガス循環ポンプ 気液接触槽 気液分離槽 液循環ポンプ (反応器)

図4 ガス循環・液循環ユニットの概念図

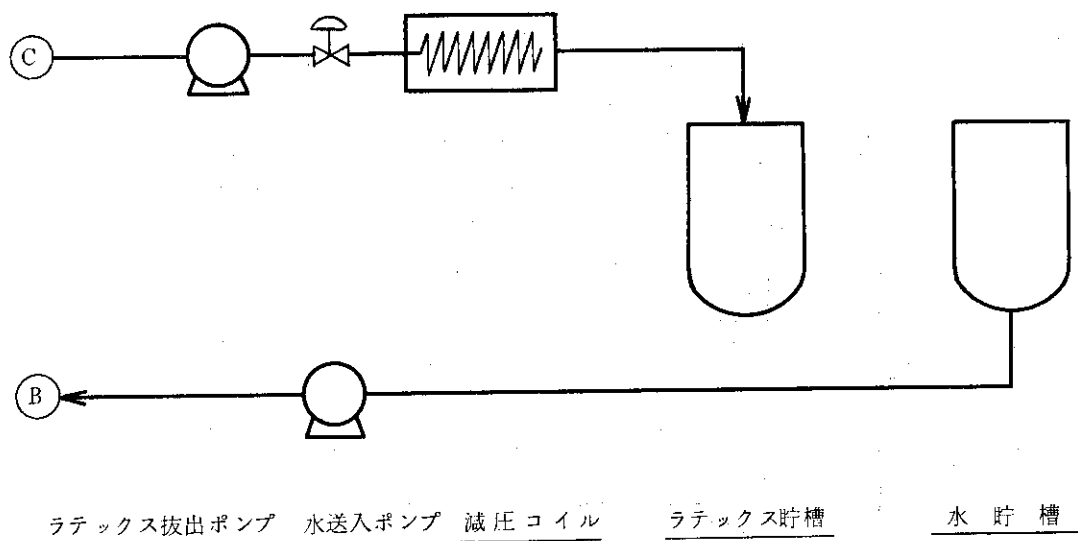


図5 ラテックス抽出・水送込ユニットの概念図

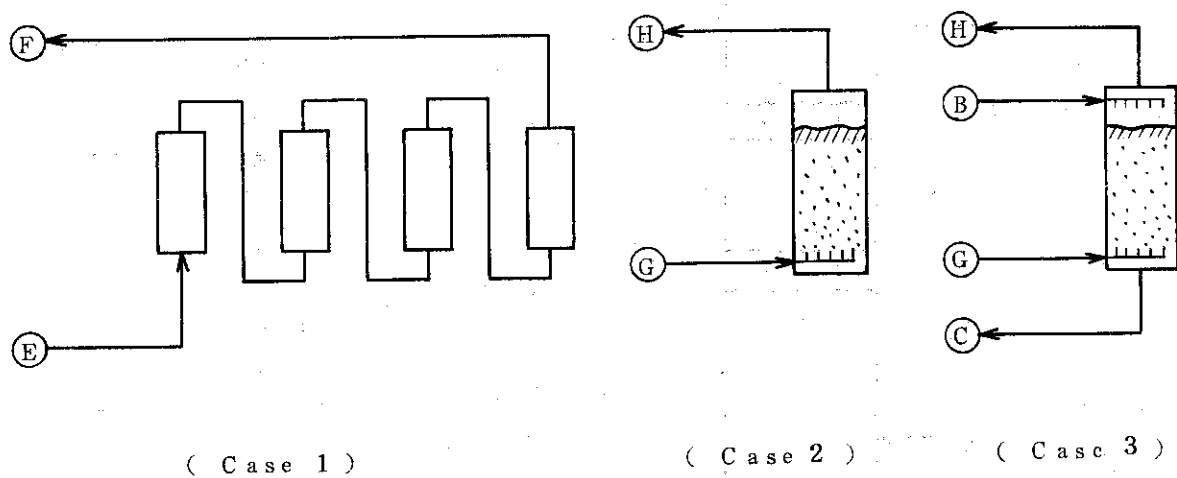
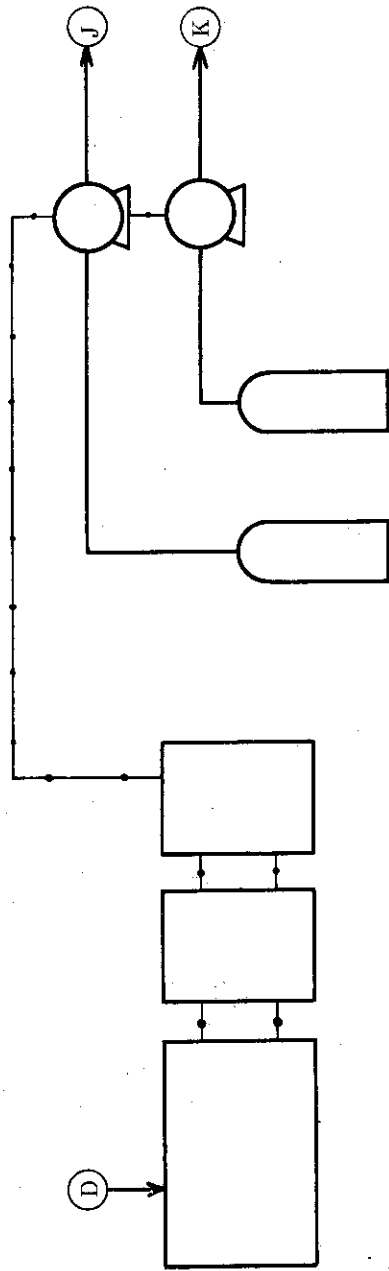


図6 反応ユニットの概念図



プロセスガスクロ インテグレター 記録計 組成制御モノマーポンプ 組成制御ポンプ

図7 組成制御ユニットの概念図

引用文献

- 1) G.Kojima and Y.Tabata, J.Macromol.Sci.Chem., A-6, 417(1972).
- 2) G.Kojima and Y.Tabata, *ibid.*, A-7 783(1973)
- 3) O.Matsuda, J.Okamoto, N.Suzuki, M.Ito and Y.Tabata, *ibid.*, A-8 775
(1974)
- 4) N.Suzuki, O.Matsuda and J.Okamoto, *ibid.*, A-8, 793(1974)
- 5) N.Suzuki, O.Matsuda and J.Okamoto, J.Polym.Sci., 12, 2045(1974)
- 6) O.Matsuda, J.Okamoto, N.Suzuki, M.Ito and A.Danno, *ibid.*, 12, 1871
(1974)
- 7) N.Suzuki, O.Matsuda and J.Okamoto, J.Appl.Polym.Sci., 18, 2457(1974)
- 8) N.Suzuki, and J.Okamoto J.Polym.Sci., 12, 2693(1974)
- 9) N.Suzuki and J.Okamoto J.Macromol.Sci.Chem., A-9 285(1975)
- 10) O.Matsuda, J.Okamoto, Y.Tabata and S.Machi J.Polym.Sci., 14, 2307
(1976)
- 11) 松田, 伊藤, 鈴木, 岡本, 団野, 田畑 JAERI-M 5071(1974年1月)
- 12) 松田, 鈴木, 伊藤, 岡本, JAERI-M 5501(1974年1月)
- 13) 岡本, 松田, 鈴木, 伊藤 JAERI-M 5994(1975年2月)
- 14) 渡辺, 岡本 JAERI-M 7492(1978年1月)
- 15) 例えばG.S.Whitby, Synthetic Rubber (1954)