

JAERI-M

7834

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反応(VI)

(EPF-1~17の運転)

1978年9月

渡辺博正・松田修・町末男・岡本次郎

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反応 (VI)
(EPF-1~17 の運転)

日本原子力研究所高崎研究所開発試験場
渡辺博正・松田 修・町 末男・岡本次郎

(1978年8月4日受理)

槽型反応器による連続重合反応装置の運転は1974年7月から10月にかけて17回行なわれた。反応は乳化水溶液-モノマー系で行なわれ、ラテックス中のモノマー組成とその濃度、ラテックス循環量および照射時間などの反応条件と重合速度、分子量の関係を明らかにすることを目的とした。

連続重合反応装置の操作特性を、温度、圧力、モノマーガスおよびラテックスの循環、モノマー組成等の制御の面から評価した。

装置の運転は、いくつかのトラブルを伴ったが、適切な処置により円滑に行なうことができた。装置の性能は設計時のそれを満足させるものであり、今後の定常的な運転が期待できる。

JAERI-M 7834

Radiation-Induced Emulsion Copolymerization of
Tetrafluoroethylene with Propylene in Flow System VI
Operation of Run EPF-1~17

Hiromasa WATANABE, Osamu MATSUDA, Sueo MACHI and
Jiro OKAMOTO

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

(Received August 4, 1978)

The flow apparatus with tank type reactor was operated in 17 runs from July to October 1974.

The reaction was made in water containing emulsifier-monomer system to examine polymerization rate and molecular weight of the resulting copolymer depending on the reaction conditions, such as monomer composition and its concentration in latex, rate of latex circulation and reaction time.

Operational characteristics of the flow apparatus was evaluated under controls of temperature, pressure, monomer gas and latex circulation rate, monomer composition, etc.

Operation was satisfactory, except some troubles dealt with suitable measure. Performance of the flow apparatus satisfied the design characteristics, steady operation in the future is expected.

Keywords: Flow Apparatus, Tank Type Reactor, Emulsifier, Monomer, Polymerization Rate, Molecular Weight, Rate of Latex Circulation, Operational Performance

目 次

1. はじめに	1
2. 実 験	1
2.1 反応装置(連続重合反応装置)	1
2.1.1 反応装置の概要	1
2.1.2 反応器	2
2.1.3 物質の流れ	2
2.2 試 料	3
2.3 運 転	3
2.3.1 運転準備	3
2.3.2 運転開始	4
2.3.3 制御方法	4
2.4 測定・分析	5
2.4.1 気相モノマー組成の分析	6
2.4.2 ラテックスのポリマー濃度の測定	6
2.4.3 ラテックス中の溶存モノマー量, モノマー組成の測定	6
2.4.4 ポリマーの分子量および分子量分布の測定	6
2.4.5 ポリマー粒子数の測定	6
2.4.6 重合速度の算出	7
3. 運転と運転結果	13
3.1 使用前検査と整備	13
3.1.1 装置まわりの整備, 手直し	13
3.1.2 機器の点検・調整	14
3.1.3 計器類の検量・校正	14
3.1.4 装置系内の洗滌	16
3.2 EPF - 1, 2 の運転	18
3.2.1 運転の目的	18
3.2.2 運転の概要	18
3.2.3 運転状況	18
3.2.4 運転結果	19
3.3 EPF - 3, 4 の運転	22
3.3.1 運転の目的	22
3.3.2 運転の概要	22
3.3.3 装置の手直し	22
3.3.4 運転準備	23

3.3.5	運転状況	23
3.3.6	運転結果	24
3.4	EPF - 5, 6 の運転	31
3.4.1	運転の目的	31
3.4.2	運転の概要	31
3.4.3	運転準備	32
3.4.4	運転状況	32
3.4.5	運転結果	33
3.5	EPF - 7 ~ 10 の運転	37
3.5.1	運転の目的	37
3.5.2	運転の概要	37
3.5.3	運転準備	38
3.5.4	運転状況	39
3.5.5	運転結果	41
3.6	EPF - 11, 12 の運転	48
3.6.1	運転の目的	48
3.6.2	運転の概要	48
3.6.3	運転準備	48
3.6.4	運転状況	49
3.6.5	運転結果	51
3.7	EPF - 13 ~ 16 の運転	57
3.7.1	運転の目的	57
3.7.2	運転の概要	57
3.7.3	運転準備	57
3.7.4	運転状況	58
3.7.5	運転結果	59
3.8	EPF - 17 の運転	66
3.8.1	運転の目的	66
3.8.2	運転の概要	66
3.8.3	運転準備	66
3.8.4	運転状況	68
3.8.5	運転結果	69
4	結果と考察	74
4.1	初期トラブル, 主として泡立ちについて	74
4.2	圧力, 温度, 循環流量, 組成等の制御	75
4.3	ラテックス中の溶存モノマー量と溶存モノマー組成	76
4.4	重合速度, 分子量	77
4.4.1	ラテックス循環量の影響	77

4.4.2 気相モノマー組成の影響	77
引用文献	83

CONTENTS

1.	INTRODUCTION	1
2.	EXPERIMENTAL	1
2.1	Apparatus	1
2.1.1.	Outline of apparatus	1
2.1.2.	Reactor	2
2.1.3.	Material flow	2
2.2	Sample	3
2.3	Operation	3
2.3.1	Operational preparation	3
2.3.2	Start up	4
2.3.3	Control method	4
2.4	Measurement and analysis	5
2.4.1	Analysis of monomer gas composition	6
2.4.2	Measurement of polymer concentration in latex	6
2.4.3	Measurement of monomer concentration and its composition	6
2.4.4	Measurement of molecular weight and its distribution.	6
2.4.5	Measurement of number of polymer particle	6
2.4.6	Calculation of polymerization rate	7
3.	OPERATION AND ITS RESULTS	13
3.1	Check and equipment prior to operation	13
3.1.1	Equipment and adjustment of apparatus	13
3.1.2	Check and adjustment of instruments	14
3.1.3	Calibration of instruments	14
3.1.4	Cleaning of process line	16
3.2	Operation of run No. EPF-1,2	18
3.2.1	Purpose	18
3.2.2	Outline of operation	18
3.2.3	Operation conditions	18
3.2.4	Results	19
3.3	Operation of run No. EPF-3,4	22
3.3.1	Purpose	22
3.3.2	Outline of operation	22
3.3.3	Adjustment of apparatus	22
3.3.4	Operational preparation	23
3.3.5	Operation conditions	23
3.3.6	Results	24

3.4 Operation of run No. EPF-5,6	31
3.4.1 Purpose	31
3.4.2 Outline of operation	31
3.4.3 Operational preparation	32
3.4.4 Operation conditions	32
3.4.5 Results	33
3.5 Operation of run No. EPF-7,8,9,10	37
3.5.1 Purpose	37
3.5.2 Outline of operation	37
3.5.3 Operational preparation	38
3.5.4 Operation conditions	39
3.5.5 Results	41
3.6 Operation of run No. EPF-11,12	48
3.6.1 Purpose	48
3.6.2 Outline of operation	48
3.6.3 Operational preparation	48
3.6.4 Operation conditions	49
3.6.5 Results	51
3.7 Operation of run No. EPF-17	57
3.7.1 Purpose	57
3.7.2 Outline of operation	57
3.7.3 Operational preparation	57
3.7.4 Operation conditions	58
3.7.5 Results	59
4. RESULTS AND DISCUSSION	74
4.1 Initial troubles, especially about behavior of bubbles	74
4.2 Control of pressure, temperature, recycling volume of latex and monomer gas	75
4.3 Monomer concentration and its composition in latex	76
4.4 Polymerization rate and molecular weight	77
4.4.1 Effect of latex recycling	77
4.4.2 Effect of monomer composition in gaseous phase	77
REFERENCES	83

1. はじめに

テトラフルオロエチレン-プロピレン放射線共重合に関する基礎的研究の結果、得られた共重合体の性質、反応速度、反応操作性および安全性の点で、水を分散媒とする放射線乳化共重合法が優れた反応プロセスであることを明らかにした。^{1) 6)}

これらの研究の最終段階として、高線量率下における反応や高テトラフルオロエチレン組成領域における反応等を試み最適重合条件の探索を行なうとともに、ラテックスの連続取出しなど従来の回分式反応では行ない得なかった工学的研究を行ない、本乳化共重合プロセスの工業化の可能性を検討するために連続重合反応装置を設計製作した。^{7) 8)}

連続重合反応装置は昭和50年6月に完成し、以来多くの実験を行なってきた。本報告は連続重合反応装置による実験のうち、槽型反応器を用いたラテックス循環方式による実験結果をまとめたもので、運転目的、運転の状況、運転結果等の主として運転記録に主体をおき、さらに結果の比較検討と現時点における若干の考察を加えたものである。

2. 実 験

2.1 反応装置(連続重合反応装置)

2.1.1 反応装置の概要

連続重合反応装置は図2.1, 図2.2に示すように、モノマー供給ユニット、ガス循環・液循環ユニット、反応ユニット、ラテックス拔出・水送入ユニットと、気相モノマー組成の分析、判定を行なう組成制御ユニットおよび反応温度を制御するための温水ユニットの計6ユニットから構成されていて、反応ユニットのみが照射室内に設置されている。

モノマー供給ユニットは、初期仕込用モノマーの系内への仕込み、反応に伴って消費されるモノマーの補充および気相モノマーの組成を調節するための組成制御用モノマーの送入など、所定の組成のモノマーを一定流量または一定圧力に制御して系内に供給する機能を有している。

ガス循環・液循環ユニットはガス混合槽(V-7)から気液接触槽(V-8)へと気相モノマーを循環し、また気液分離槽(V-9)から反応器(V-15)を通して気液接触槽へとラテックスを循環する機能と気液接触槽で循環ラテックスと循環気相モノマーとを接触させ、ラテックス中にモノマーを供給する機能を有している。

気液分離槽で気液が分離され、モノマーを溶存したラテックスのみが反応器へ送られる。反応器ではコバルト-60の γ 線の照射を受け、ポリマー粒子中のモノマーの一部が反応し再び気液接触槽に戻ってモノマーの補給を受けるようになっている。

ラテックス拔出・水送入ユニットはラテックスの取出しを伴う連続操作のときに使用されるもので、十分に脱気された乳化水溶液の送人と、高圧下のラテックスを乳化破壊させることなく

1. はじめに

テトラフルオールエチレン-プロピレン放射線共重合に関する基礎的研究の結果、得られた共重合体の性質、反応速度、反応操作性および安全性の点で、水を分散媒とする放射線乳化共重合法が優れた反応プロセスであることを明らかにした。^{1) 6)}

これらの研究の最終段階として、高線量率下における反応や高テトラフルオールエチレン組成領域における反応等を試み最適重合条件の探索を行なうとともに、ラテックスの連続取出しなど従来の回分式反応では行ない得なかった工学的研究を行ない、本乳化共重合プロセスの工業化の可能性を検討するために連続重合反応装置を設計製作した。^{7, 8)}

連続重合反応装置は昭和50年6月に完成し、以来多くの実験を行なってきた。本報告は連続重合反応装置による実験のうち、槽型反応器を用いたラテックス循環方式による実験結果をまとめたもので、運転目的、運転の状況、運転結果等の主として運転記録に主体をおき、さらに結果の比較検討と現時点における若干の考察を加えたものである。

2. 実 験

2.1 反応装置(連続重合反応装置)

2.1.1 反応装置の概要

連続重合反応装置は図2.1、図2.2に示すように、モノマー供給ユニット、ガス循環・液循環ユニット、反応ユニット、ラテックス拔出・水送入ユニットと、気相モノマー組成の分析、判定を行なう組成制御ユニットおよび反応温度を制御するための温水ユニットの計6ユニットから構成されていて、反応ユニットのみが照射室内に設置されている。

モノマー供給ユニットは、初期仕込用モノマーの系内への仕込み、反応に伴って消費されるモノマーの補充および気相モノマーの組成を調節するための組成制御用モノマーの送入など、所定の組成のモノマーを一定流量または一定圧力に制御して系内に供給する機能を有している。

ガス循環・液循環ユニットはガス混合槽(V-7)から気液接触槽(V-8)へと気相モノマーを循環し、また気液分離槽(V-9)から反応器(V-15)を通して気液接触槽へとラテックスを循環する機能と気液接触槽で循環ラテックスと循環気相モノマーとを接触させ、ラテックス中にモノマーを供給する機能を有している。

気液分離槽で気液が分離され、モノマーを溶存したラテックスのみが反応器へ送られる。反応器ではコバルト-60の γ 線の照射を受け、ポリマー粒子中のモノマーの一部が反応し再び気液接触槽に戻ってモノマーの補給を受けるようになっている。

ラテックス拔出・水送入ユニットはラテックスの取出しを伴う連続操作のときに使用されるもので、十分に脱気された乳化水溶液の送入と、高圧下のラテックスを乳化破壊させることなく

大気圧下まで抜き出す機能を有して、マスバランスを保つように送入速度と拔出速度とが調節できるようになっている。

なお、装置の機能や機器の仕様等については別に報告⁸⁾したので、詳細については省略する。

2.1.2 反応器

本実験に用いた反応器は図 2.3 に示すように V-15 A ~ 15 D と 4 基の槽型反応器から構成されていて、反応容積を変えられるようになっている。反応器 V-15 A と V-15 B は同一の仕様になっていて、図 2.4 に示すように内径 40 mm ϕ 、高さ 200 mm、内容積 0.25 ℓ のステンレス製オートクレーブで、取りはずしができるジャケットが付属している。また、液の出入口およびガスの出入口の計 4 個のノズルが付属しているが、本実験ではガスの出入口は盲プラグとし使用しなかった。反応器 V-15 C と V-15 D とは同一の仕様で、内径が 56 mm ϕ で内容積が 0.5 ℓ である以外は V-15 A, B とほぼ同一の仕様、構造となっている。

図 2.3 に示したように、4 基の反応器は前後にスライドできる架台に設置されていて、線源からの距離を変えることによって反応器内の線量率を自由に定めることができるようになっている。なお、反応器と線源の位置関係および反応器内の線量率や線量率分布については別に報告⁹⁾したとおりである。

2.1.3 物質の流れ

あらかじめ所定の組成に調整されたモノマーポンベ (V-1 ~ 3) のテトラフルオロエチレンとプロピレンの混合モノマーは、2 次圧調節弁で反応圧力に減圧されたのち、反応やサンプリング等による系の圧力減少分だけガス混合槽 (V-7) に供給される。ガス混合槽では、気液接触槽 (V-8) から戻った循環気相モノマーと供給されたモノマーとが十分に混合され、一部が気相モノマーの組成分析のためにサンプリングされたのち、ガス循環ポンプ (P-8) で再び気液接触槽に送り込まれる。

一方、ポリマー粒子の分散媒体である乳化水溶液は、あらかじめ水貯槽 (V-12 A, B) で窒素バブリングにより十分脱気されたのち、水送入ポンプ (P-10 B) で系内に圧入される。送入された乳化水溶液と反応器 (V-15) から戻ったラテックスとはラテックス戻りラインで一緒になったのち、気液接触槽で循環気相モノマーと向流接触し、ラテックス中にモノマーが補給される。気相モノマーを一部含んだラテックスは、一旦気液分離槽 (V-9) に入り気相モノマーを分離したのち、液循環ポンプ (P-9) で再び反応器へ送られる。

反応器内に一定時間滞留したラテックスは再び気液接触槽に戻るが、このうちの一部はラテックス拔出ポンプ (P-10 A) により一定速度で拔出され、急激な圧力変化によるラテックスの乳化破壊を防止するため減圧コイルで徐々にその圧力を減じたのち、ラテックス貯槽 (V-13) に貯蔵される。

ラテックスの反応器 1 回通過の平均滞留時間は、反応器容積 (反応器内ラテックスのホールドアップ) とラテックスの循環速度で決まる。また、系内におけるラテックスの平均滞留時間は、系内に存在するラテックス量とラテックス拔出速度から求められる。^{注)}

注) 本報において、単に平均滞留時間と記している場合は、ラテックスの反応器 1 通過の平均滞留時間を示すものとする。

半回分法による操作では、乳化水溶液の送入とラテックスの抽出を行なわないだけで、これ以外の物質の流れについては同一である。

2.2 試料

使用したテトラフルオールエチレンは旭硝子(株)製のもので、重合禁止剤は含まれていない。このためテトラフルオールエチレンは $2 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G}$ 以下の圧力のガス状または -30°C 以下の液状で貯蔵し保管した。

プロピレンは市販の研究用高純度(99.7%)のものをそのまま使用した。乳化剤はパーフルオロオクタン酸アンモニウム ($\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COONH}_4$) を主成分とする米国スリーエム社製の乳化剤 (FC-143) をそのまま用いた。また水は蒸留により精製した市販の精製水をそのまま使用した。

2.3 運転

運転の詳細な操作手順については別に報告¹⁰⁾したので、ここでは主要な手順についてのみ記述する。また、連続操作による運転は回数が少ないので、ここでは半回分操作についてのみ述べる。運転条件によっては手順等が異なる場合もあるが、その場合は個々の運転について記述した第3章で触れるのでここでは省略し、一般的な事項についてのみ述べることにする。

2.3.1 運転準備

(1) 乳化水溶液の調整

所定量の乳化剤 (FC-143) を秤量し、精製水を加えてペースト状にしたのち水貯槽 (V-12, 13) 内に注入する。さらに所定量の精製水を加えて一定量としたのちバルブを閉じ、一晩窒素ガスでバブリングして溶存酸素を除去した。窒素ガスは高純度のものを用い、またバブリングは泡立ち防止のため約 $2 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G}$ の加圧下で行なった。

(2) モノマーの調整

反応に用いるモノマーとしては①気相モノマー組成とほぼ同一組成の初期仕込用モノマー、②共重合体の生成に伴うモノマー消費分を補うための、共重合体組成とほぼ同一組成の追加仕込用モノマー、③プロピレン濃度が1~3%の高テトラフルオールエチレン組成の組成制御用モノマー、④プロピレンのみの組成制御用モノマーの4種類が必要である。

これらのモノマーの調整は図2.5に示したモノマー調整ラインを用いて行なう。まずモノマーポンベ (V-1~5) をフレキシブルチューブでバルブMV-2に接続し、ポンベおよびラインを真空ポンプで十分に脱気したのち液体窒素で冷却する。次にプロピレンポンベ (SPB) に貯蔵されているプロピレンをガス状で所定の圧力になるまで計量容器 (RPB) に移しバルブMV-10を閉じたのち、MV-3を開いて所定量のプロピレンをモノマーポンベに冷却捕集した。プロピレンの捕集量のおおよその値は圧力計 (MP-3) の指示の変化から知ることができ、圧力低下 1 kg/cm^2 につき捕集されるプロピレン量は約41gであった。捕集されたプロピレン量を秤量で確認したのち、さらに同様の手順でテトラフルオールエチレンを捕集し、秤量により充填量を確認した。

テトラフルオルエチレンはガス状で容器 (SFB - 1 ~ 10) に貯蔵されていて、容器 1 本の圧力低下が 1 kg/cm^2 につき約 180 g のテトラフルオルエチレンが捕集される。

テトラフルオルエチレンとプロピレンを所定量捕集したのち、溶融、固化、脱気を繰返して混入のおそれのある空気を除去した。捕集された混合モノマーの組成はそれぞれの捕集量から知ることができるが、さらに混合モノマーの臨界温度以上にモノマーを加温したのち一部を採取し、ガスクロマトグラフで分析し組成の確認を行なった。

(3) 乳化水溶液およびモノマーの仕込み

装置の洗滌、組立が完了したのち予定される反応圧力よりも高い窒素圧で漏洩テストを実施し、系に漏洩が無いことを確認した。系内を窒素ガスまたは、モノマーガスで数回置換し、さらに系内を真空脱気を行なったのち、水貯槽 (V - 12, 13) で十分に酸素除去された乳化水溶液を所定量系内に導入した。乳化水溶液は初め反応器 (V - 15) 内に導入し、反応器内が乳化水溶液で十分に満たされたのち気液接触槽 (V - 8) および気液分離槽 (V - 9) へ導入する方法を採った。

乳化水溶液の仕込みが完了したのち、直ちに初期仕込用モノマーを反応圧力より若干低めの圧力となるまで導入した。初期仕込用モノマーの導入に際しては、あらかじめモノマーポンペを臨界温度以上に加温してモノマーの組成が均一になるようにした。また、ガス循環系、液循環系および反応系のラインおよび機器は、あらかじめ温水で暖めておきモノマーの液化を防止するようにした。

2.3.2 運転開始

乳化水溶液およびモノマーの仕込みが完了し、気液分離槽 (V - 9) の液面が適正であることを確認したのち、液循環ポンプ (P - 9) およびガス循環ポンプ (P - 8) をそれぞれ起動し、乳化水溶液および気相モノマーを所定の流量で循環した。

反応器 (V - 15) が所定の位置に設置されていること、圧力、温度、気相モノマー組成、循環量、液面等が設定値どおりであることおよび機器の作動が正常であることをチェックリストで確認したのち、線源をプールから照射室内に上昇させて反応を開始した。

反応開始後は供給するモノマーを初期仕込用から追加仕込用に切り替え、系の圧減少分に見合うだけ追加仕込用モノマーが自動的に供給されるように 2 次圧調節弁を設定した。

反応中はパネル監視を常時行なうほか、圧力、温度、気相モノマー組成、循環量等のチェックおよび機器の作動状況の点検等を 30 分毎に行ない所定の記録用紙に記録した。また、ラテックス試料のサンプリングおよびラテックス中に溶存するモノマー量の測定等を一定時間毎に行なった。

2.3.3 制御方法

(1) 圧力の制御

このシリーズでの実験では、反応圧力は $30 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G}$ で追加仕込用モノマーの臨界圧力よりも低いため、モノマー供給ポンプ (P - 5) を使用する必要は無かった。したがって圧力の制御は当初予定していた PRCA - 1 ~ PCV - 1 によるバイパス制御ではなく、自力式の 2 次圧調節弁 (PCV - 2) を用いて行なった。この調節弁は 2 次圧力が設定圧力より低下すると弁が開く機構の

もので、反応圧力に設定しておくとも自動的にモノマーが供給され反応圧力を保つようになっている。

(2) 温度の制御

温水タンクで一定温度に制御された温水を、機器のジャケットに流して温度のコントロールを行なった。ガス循環ラインは2重管になっていて、外側に温水を流すことにより気相モノマーの液化を防止することができる。また温水ユニットからの温水は反応ユニット、ガス循環・液循環ユニットおよびラテックス抽出・水送入ユニットの3ユニットに分配されて循環するようになっていて、各ユニットへの循環量を調節することにより、各ユニット間の温度のバランスをとることができる。

主要な機器およびラインには熱電対がそう入されていて、内部の温度を記録計に記録した。

(3) 循環量の制御

液循環ポンプ(P-9)はダイヤフラム型のプランジャーポンプで定量性に優れている。また吐出量はポンプの回転数で変えることができる。したがって、ラテックスの循環量はバイエル無段変速機の設定で決まるので、特に流量制御は行なわなかった。ただし、ラテックス中にガスが混入すると正規の流量が出ないので、気液分離槽(V-9)で気液の分離を十分に行なうようにした。

ガス循環ポンプ(P-8)はプランジャー型の定量ポンプであるが、吐出量の調節機構は付属していないので、FRC-2~FCV-2によるバイパス制御で循環流量を制御する方式とした。

気相モノマーの循環量が少くバイパス量が多い場合には、流量調節弁(FCV-2)の容量が小さく十分に制御しきれないので、気液接触槽(V-8)入口バルブ(HV-67)の開度を調節して循環流量を制御した。気相モノマーの循環量はDPセルで測定し記録したほか、流量積算計(FS-2)の単位時間当たりの積算量で循環流量の確認を行なった。

(4) 気相モノマー組成の制御

気相モノマーはガス混合槽(V-7)出口ラインから一定時間毎に自動的にサンプリングされ、組成制御ユニットでその組成分析および組成の適否の判定がなされる。この結果、組成に偏りがあると組成制御用ポンプ(P-6,7)が作動し組成制御用モノマーが系内に送入され、組成の偏りが修復されるようになっている。

しかし、実際には、組成制御用モノマーが系内に送入されても、気相モノマーの組成が均一になるまでに若干の時間を要するため応答が遅く、不必要に組成制御用モノマーが送入されてしまうので、本実験では気相モノマー組成の変化の推移をみて、必要に応じて手動で組成制御用モノマーを系内に導入し、気相モノマー組成の制御を行なった。また、組成の変動幅が小さいときには追加仕込用モノマーの過剰供給または供給停止などの操作を行ない、気相モノマー組成の調節をはかった。

気相モノマー組成はガスクロマトグラフによるプロピレンのピーク高さで判定されるが、同時にテトラフルオールエチレンとプロピレンのそれぞれのピーク面積をインテグレーターで測定し、ピーク面積の割合から正確な組成を確認した。

2.4 測定・分析

2.4.1 気相モノマー組成の分析

気相モノマーの組成分析は、ガス混合槽 (V-7) 出口ラインに取付けたサンプリングラインから電磁弁 (MV-1.2) の作動で一定量 (加圧下で約 5 ml) のガスを採取し、組成制御ユニットのガスクロマトグラフによる約 5 分周期の自動分析で行なった。ガスクロマトグラフの分析条件を表 2.1 に示した。

2.4.2 ラテックスのポリマー濃度の測定

気液分離槽 (V-9) から液循環ポンプ (P-9) へのラインに取付けたサンプリング弁から、一定時間毎にラテックスのサンプリングを行なった。運転終了後、ラテックスを一定量秤量し、約 100°C の熱風乾燥器あるいはエアバス中で蒸発乾固させ乳化破壊した。固形分をテトラヒドロフランで完全に溶かしたのちメタノールを加えポリマーのみを析出、沈澱したポリマーを再度メタノールで洗滌したのち乾燥し、放冷後秤量してポリマー濃度を求めた。

2.4.3 ラテックス中の溶存モノマー量、モノマー組成の測定

気液を分離し、ラテックスを捕集するためのトラップと溶存モノマー量を測定するためのガスビュレットから成る装置を用いて、循環ラテックス中に溶存するモノマー量の測定を行なった。

ポリマー濃度測定用のラテックスサンプリング弁を用いて、一定時間毎にラテックスを拔出し、拔出されたラテックス量をメスシリンダーで、またモノマーガスをガスビュレットでそれぞれ測定し、単位ラテックス量当りの溶存モノマーのモル数を求めた。なお測定は大気圧および室温下で行なった。

溶存モノマーの組成の分析は、トラップ中に捕集されたモノマーガスを採取し、別置のガスクロマトグラフ (日立 073 型) で行なった。分析条件を表 2.1 に示した。

2.4.4 ポリマーの分子量および分子量分布の測定

分子量および分子量分布の測定には、一定時間毎に拔出したラテックスを乳化破壊し十分に乳化剤を除去した試料を用いた。

ポリマーのテトラヒドロフラン溶液の粘度を 30°C の一定温度下でウベローデ粘度計で測定し、極限粘度 ($[\eta]$) を求め、次式²⁾に示す粘度式からポリマーの数平均分子量 (\bar{M}_n) を得た。

$$[\eta] = 2.46 \times 10^{-4} \bar{M}_n^{0.70}$$

分子量の測定に用いたものと同じ試料をテトラヒドロフランに溶かし、高速液体クロマトグラフ (WATERS ACOSIATES 製) でポリマーの分子量分布を測定した。得られた分子量分布曲線を解析し数平均分子量 (\bar{M}_n)、重量平均分子量 (\bar{M}_w) および \bar{M}_w/\bar{M}_n を求めた。分子量分布の測定および解析については別に報告¹⁾する。

2.4.5 ポリマー粒子数の測定

電子顕微鏡法¹²⁾によってポリマーの平均粒子径を測定した。ポリマーの密度を 1.45 g/cm³ とし、1 個当りのポリマー粒子の平均重量を求め、ラテックスのポリマー濃度とポリマー粒子の平均重量から単位液量当りのポリマー粒子数を算出した。

2.4.6 重合速度の算出

本装置による重合方式は、反応器内を通過するラテックスのみが照射を受けて反応を開始するラテックス循環方式であるため、反応容積や重合速度が同一であっても、系内に存在するラテックス量によってポリマー濃度の増加速度は異なる。

ラテックスのポリマー濃度を水 1 ℓ 中に存在するポリマー重量で表わすと、ポリマー濃度の増加速度と系内に存在する水量の積は、単位時間当りに生成するポリマー重量に等しい。

本実験では、系内の水量は初期に仕込んだ乳化水溶液量で決まり、サンプリング等による系内水量の若干の減少を考慮すると、一定時間内における系内の平均水量を知ることができる。本報における重合速度は、ポリマー濃度の増加速度と平均水量の積を反応容積で除して求めたものである。

表 2.1 Conditions of Gas Chromatograph Measurement

	Gas Chromatograph (process)	Gas Chromatograph (ordinary)
Type	SHIMAZU GC-3BT	HITACHI 073
Column	PORAPAK-Q 1 m	PORAPAK-Q 1 m
Column Temp.	100 °C	68 °C
Detector Temp.	110 °C	80 °C
Carrier Gas	He	He
Flow Rate	50 ml/min	30 ml/min
Current	100 mA	100 mA

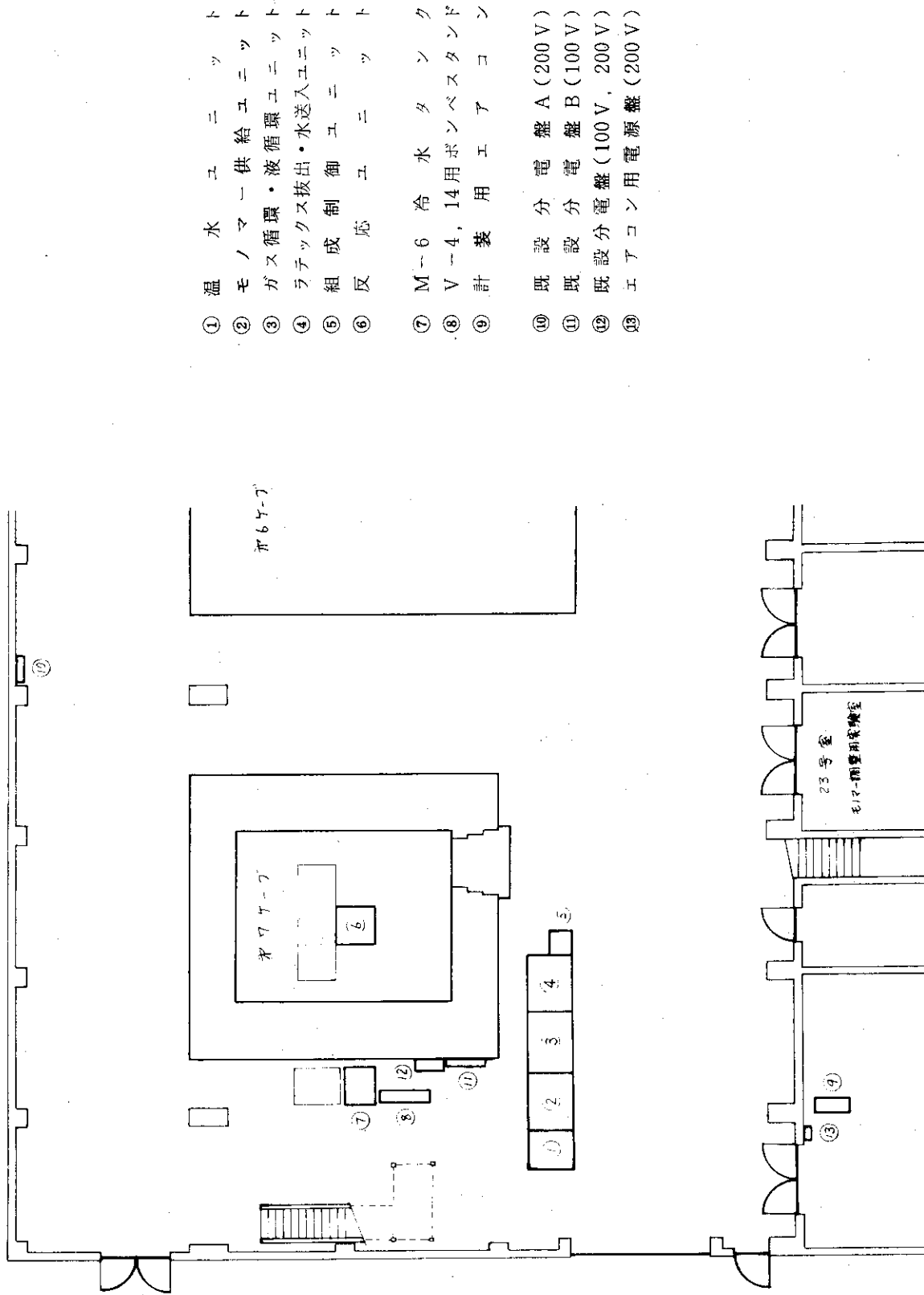
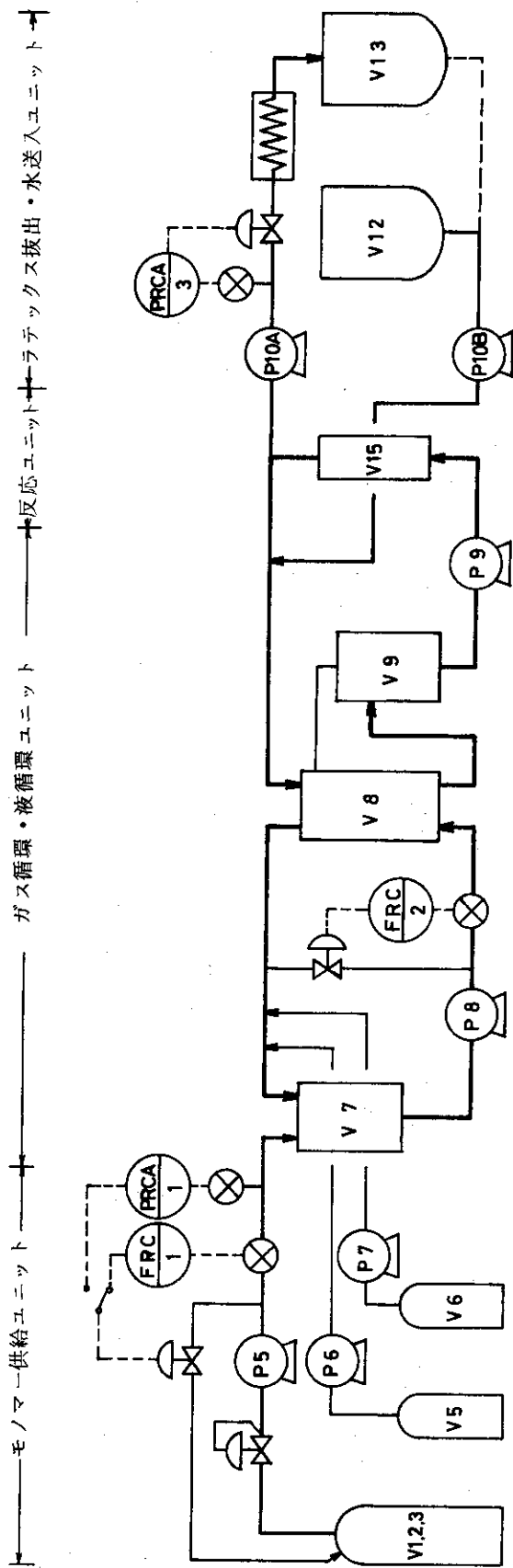


図 2.1 連続重合反応装置配置図



V-1,2,3モノマーポンベ V-5,6組成制御用ポンベ V-7ガス混合槽 V-8気液接触槽 V-9気液分離槽 V-15反応器 V-12水貯槽 V-13ラテックス貯槽
 P-5モノマー供給ポンプ P-6,7組成制御用ポンプ P-8ガス循環ポンプ P-9液循環ポンプ P-10Aラテックス抽出ポンプ P-10B水送入ポンプ

図 2.2 連続重合反応装置・概略フローシート

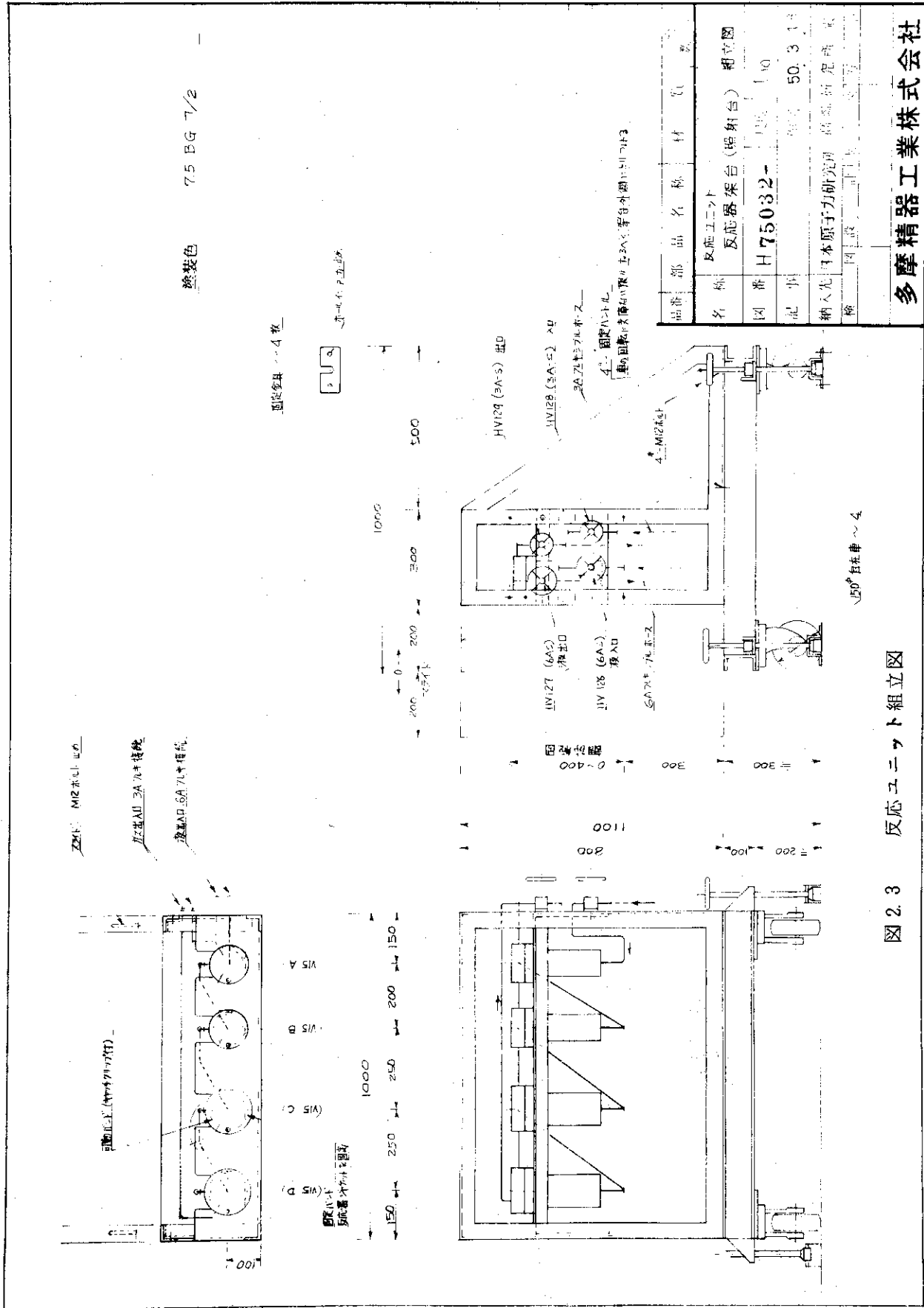


図 2.3 反応ユニット組立図

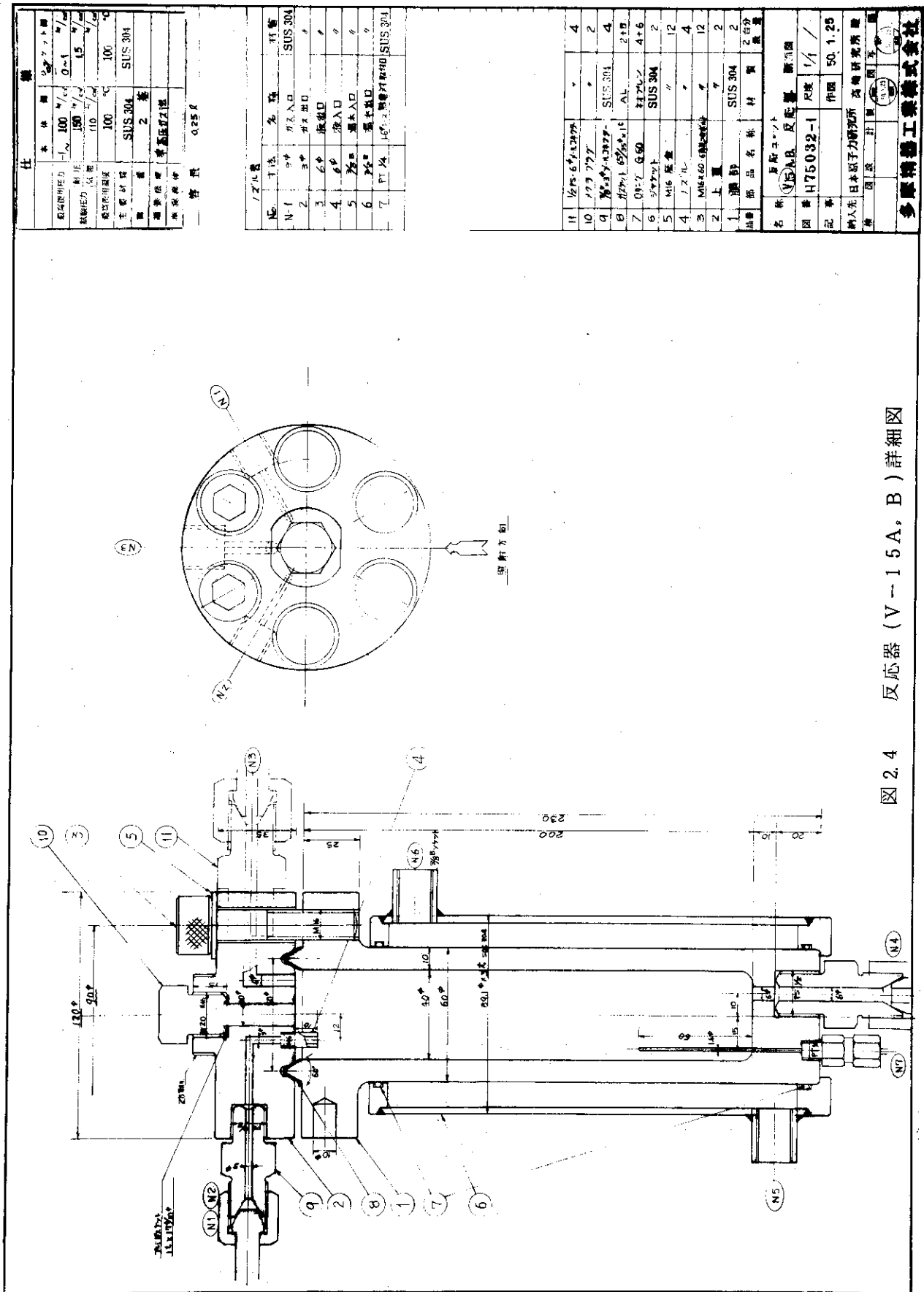


図 2.4 反応器 (V-15A, B) 詳細図

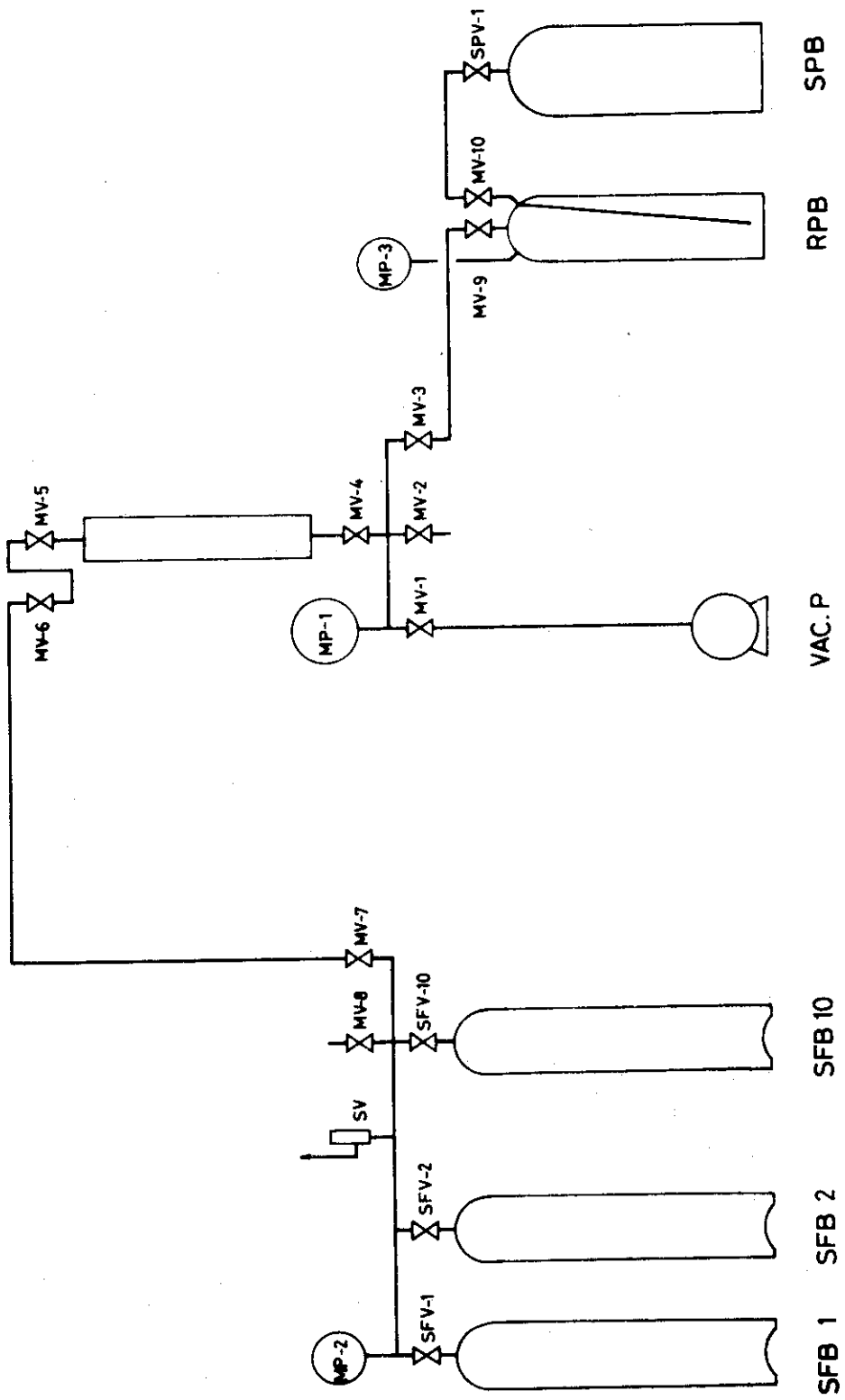


図 2.5 モノマ-調整ライン

3. 運転と運転結果

3.1 使用前検査と整備

3.1.1 装置まわりの整備, 手直し

(1) 可燃ガス検知器の設置

従来使用していた理研製のガス検知器を使用するため, ガス導入管の配管を実施した。吸引口は反応ユニット南側下部に設け, 電源は既設分電盤Bを使用した(図2.1参照)。なお, 警報はプロピレンの爆発下限界の1/5に設定し, 作動テストを行なった。

(2) モノマー調整ラインの整備

モノマー調整ラインは既設ラインのバルブ等を用いて, 新たに作る計画であったが, Co-23号室のラインを改造してモノマーの調整ができるので, 現在のところ, このラインを使用する(図2.5参照)。

(3) コントロールバルブグランド部の改造

空気式圧力コントロールバルブ(PCV-1.5)のグランドはテフロン製であるため, 弁の作動が円滑でなく, 2次圧力が高い場合には漏洩のおそれもあるので, O-リング(バイトン)を主体としたグランドに改造した。

(4) DPセル(FRC-1,2)のオリフィス交換

支給したDPセルのインテグラルオリフィスの径が不相当だったので, 交換した。交換の際, DPセル内部がよごれていたので, フロン(R-113)で洗滌した。なお, DPセルのオリフィス径およびレンジの設定は次のとおりである。

計器番号	オリフィス径	レンジ(低レンジカプセル)
FT-1 (FRC-1)	0.508 mm	3000 mm H ₂ O
FT-2 (FRC-2)	2.527 mm	5000 mm H ₂ O

(5) 流量計(FI-1~4)出口の逆止弁取付

貯槽(V-12,13)内で酸素除去のための窒素バブリングを行なっているとき, 他の貯槽に窒素ガスを流そうとすると一瞬逆圧がかかり, 流量計内に水が逆流することがある。この逆流は流量計の流量調節用バルブの操作で防ぐことができるが, 万一逆圧がかかっても水が逆流しないように, 流量計出口に黄銅製耐圧10kg/cm²の逆止弁を取り付けた。

(6) ラテックス抽出ポンプ(P-10A)脈動防止用バッファの取付

窒素ガスと水を用いた抽出試験の結果, ラテックス抽出ポンプ出口からコントロールバルブまでの配管容積が小さいため, 極めて大きな脈動が生じた。この動脈はコントロールバルブの応答速度を上げてても応じきれず, ポンプ出口にアキュームレーターまたはバッファが必要であることが判明した。

試みに, 内径20mmφ内容積約130mℓのステンレス容器をポンプ出口に取付け, あらかじめ窒素ガスを内部に満したのち抽出しを行なうとほとんど脈動は生じなかった。配管等の変更を図

3.1.1 に示した。

(7) 液循環ポンプ (P-9) へのプレッシャースイッチの取付

液循環ポンプの吐出圧力が増大した場合、吐出圧力をストレインゲージ (PRA-2) で検出し、記録計の警報接点の作動によりポンプが停止する機構になっているが、この機構では配管の閉塞などによる急激な圧力上昇には対応できない。そこで、図 3.1.2 に示すようにポンプ吐出ラインにプレッシャースイッチの作動でもポンプが停止する機構に変更した。

(8) 温水ポンプ (P-11) の交換

支給した温水ポンプは試験の結果、駆動軸のメカニカルシールから激しく水が漏洩することが判明したので、ポンプ部のみを同型のポンプに交換した。交換したポンプは、あらかじめ分解し、点検整備を行なった。交換後圧力 $5 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G}$ の条件で試験した結果水の漏洩はなかった。

3.1.2 機器の点検・調整

(1) 熱電対検出端の点検

熱電対検出端が正規の状態に取り付けられているかどうかテスターで点検した。その結果 4 ~ 5ヶ所の不適正箇所が発見され正規の状態に直した。

(2) 真空ポンプ (P-4) の点検

支給品である真空ポンプを起動したところ、電流が規定値を越え、過負荷の状態であることが判明した。

オイル (ネオパック) を交換し、手まわしでならし運転したのち起動したところ、徐々に電流値が下がり、正常になった。

(3) 温水ポンプ逃し弁 (SV-10) の吹出圧力の調整

温水ポンプ吐出側に付属する逃し弁の吹出圧力は $3 \sim 9 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G}$ (スプリング径 $3.5 \text{ mm } \phi$) に設定されてあったが、スプリングを線径 $3 \text{ mm } \phi$ のものと交換し、吹出圧力を $1.8 \sim 4.7 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G}$ の範囲で可変できるように調整した。

(4) 貯槽逃し弁 (SV-6 ~ 9) の吹出圧力の調整

貯槽逃し弁には線径 $2 \text{ mm } \phi$ のスプリングが組込まれていて $2.5 \sim 10 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G}$ の範囲で吹出圧力を可変できるようになっていたが、吹出圧力を低く設定できるようにスプリングを $1.5 \text{ mm } \phi$ の径ものと交換し、 $0.5 \sim 3.4 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G}$ の範囲で可変できるようにした。現在 $2 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G}$ で吹出すようにセットされているが、 $0.5 \text{ wt}\%$ の乳化水溶液を窒素ガスでバブリングしても逃し弁出口には泡はでてこないことが確認された。

(5) 温水温度指示計 (TI-27 ~ 29) の点検・修理

温度指示計 (TI-27 ~ 29) の指示が出ず、作動不良であったが、点検の結果、結線に誤りがあり修理した。

(6) 温度記録調節計の接点の確認

温度記録調節計の接点の接続を点検したところ、記録計の警報接点 (TRC-1 ~ 3, 4, 14 ~ 18) は NC であるべきところ、全て NO になっていたため、結線を変更した。

3.1.3 計器類の検量・校正

(1) 貯槽液面計 (LI - 1 ~ 4) の検量

貯槽 (V - 12 A, B, V - 13 A, B) を空にしたのち、精製水をメスシリンダーで計り採り、1 ℓ ずつ貯槽へ入れて液面計の液面を読みとった。その結果次の事項が明らかになった。

- (i) 液面計までの配管が長いため、応答が極めて悪い。
- (ii) 液面の検出範囲は 2 ~ 9 ℓ である。
- (iii) 液量 1 ℓ で液面の上昇は約 3 cm である。
- (iv) 窒素圧の変動で液面計の指示が変わることがある。

(2) 流量記録調節計 (FRC - 1, 2) の検量

オリフィスによる流量測定では、容積流量 (V) または質量流量 (G) は次式に示すように概そ差圧と流体密度の関数として表わされる。

$$V = \alpha \cdot \epsilon \cdot A_0 \sqrt{2gc (P_1 - P_2) / \rho} \quad \alpha : \text{流出係数}$$

$$G = \alpha \cdot \epsilon \cdot A_0 \sqrt{2gc \rho (P_1 - P_2)} \quad \epsilon : \text{膨張補正係数}$$

(非圧縮性 $\epsilon = 1$)

ρ : 密度

$P_1 - P_2$: 差圧

現在まだ検量をしていないが、ポンプの定量性を仮定すれば概その検量を行なうことができる。

(3) ストレインゲージ型圧力計の較正・検量

ストレインゲージの直流電源としては既設のものを用いているが、長時間使用していると零点が変動し信頼性に乏しい。0 kg/cm².G で温度目盛 0 °C、100 kg/cm².G で 100 °C になるように、零点およびスパンを調整した。

(4) ボンベ類の容量および重量の測定

ボンベ内を水で満たしたのち、真空吸引して取り出した水の量からボンベ容量を求めた。ボンベ重量は 20 kg 台秤で測定した。V - 1 ~ 3 のモノマーボンベは 20 kg を越え測定できない。

	容 量	重 量
V - 1	5.34 ₄ ℓ	> 20 kg
V - 2	5.48 ₉ ℓ	> 20 kg
V - 3	5.53 ₈ ℓ	> 20 kg
V - 4	2.44 ₉ ℓ	12.124 kg (ボンベに表示)
V - 5	2.44 ₆ ℓ	11.995 kg (ボンベに表示)

(5) 反応器熱電対 (TR - 19 ~ 22) の較正

反応器熱電対の較正を行なった。0 °C (氷水温度) では記録計目盛と一致したが、高温域になると、記録計目盛の指示は実際の温度より若干高めになる傾向を示した。

(6) 圧力警報の設定

圧力の警報を次のように設定した。窒素圧による作動テストを行なった結果ほぼ設定の圧力で警報が作動した。

PRCA - 1	—————	105 kg/cm ² .G
PICA - 3	—————	110 kg/cm ² .G

PIS	- 1	——	105 kg/cm ² .G
PIS	- 2	——	105 kg/cm ² .G
PRA	- 2	——	設定可変
PS	- 3	——	105 kg/cm ² .G

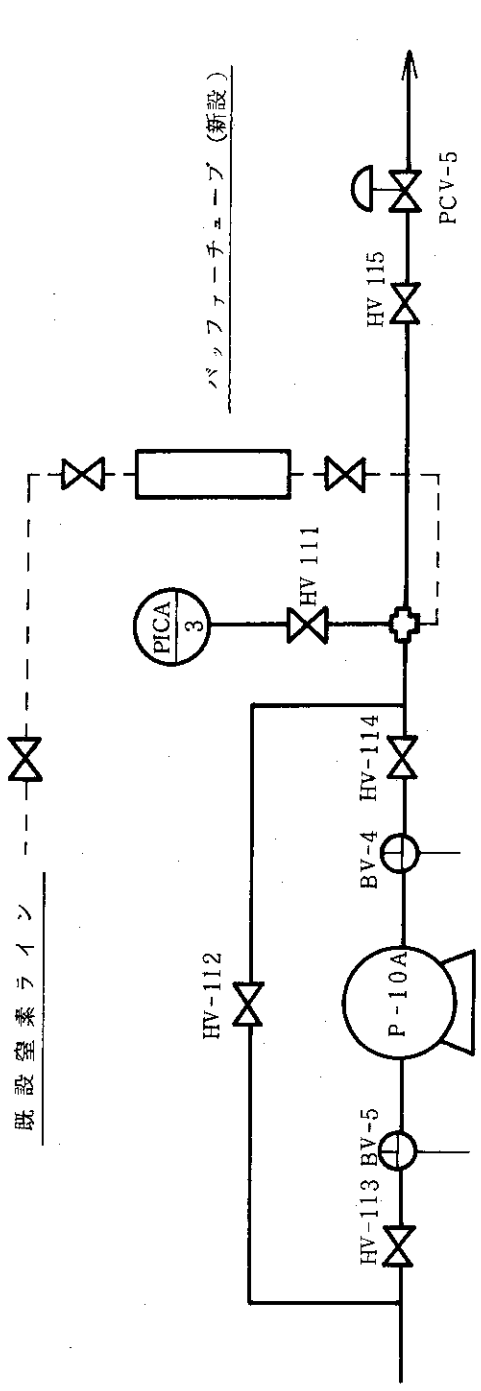
3.1.4 装置系内の洗滌

(1) モノマーボンベ等 (V-1~5) の洗滌

ボンベ内をフロン (R-113) で洗滌し、さらにアセトンで洗滌した後、加温下 (温水 80℃) で真空引きを行なった。

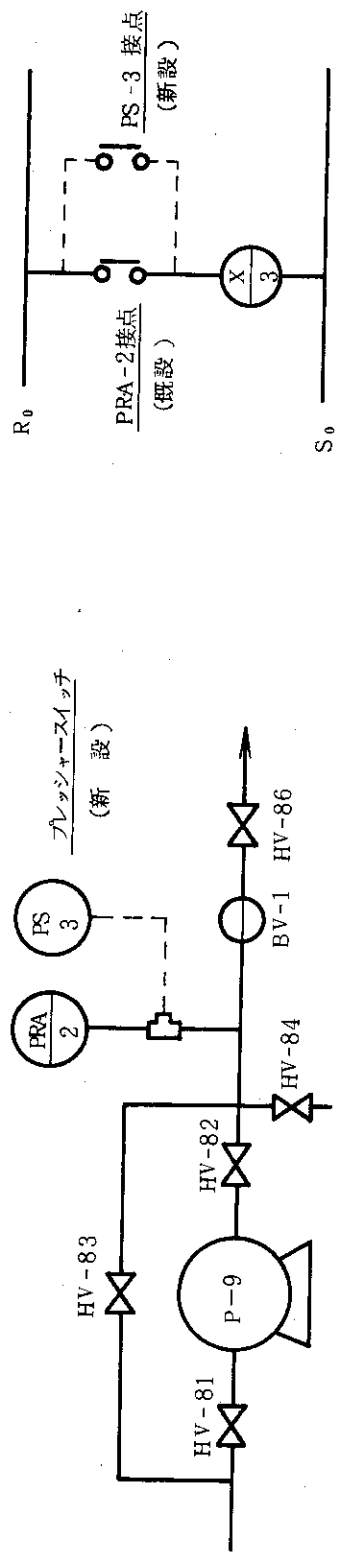
(2) 系内の洗滌

ガス系ラインは、加温できる部分は加温して真空引きを行なった。液系ラインは、0.5 wt % 乳化水溶液を循環して洗滌した。しかし、反応器の蓋をはずしてみたところ、油状付着物がかなりあった。この油状付着物はフロンに溶解することが判明したので、全ての反応器 (V-15)、ガス混合槽 (V-7)、気液接触槽 (V-8)、気液分離槽 (V-9) を分解し、フロンで洗滌した。組立後再度フロンを循環し全液系を洗滌した。フロン洗滌後十分に窒素パージを行なってフロンを除去したのち、さらに 0.5 wt % 乳化水溶液を循環して系内の洗滌を行なった。最後に取出した乳化水溶液はほとんど汚れていなかった。



ラテックス抽出ポンプ

図 3.1.1 脈動防止用のバッファチューブの取付図



主循環ポンプ

(配管系の変更)

図 3.1.2 プレッシュャースイッチの取付図

(シーケンスの変更)

3.2 EPF - 1, 2 の運転 (1975年7月2~4日)

3.2.1 運転の目的

連続重合反応装置の納入後、種々の使用前検査を行ないほぼ完了したので、7月2日~4日の予定で運転を行なうことにした。

まず最初に機器の作動状態の確認、運転操作の習熟を目的として、EPF - 1の運転条件と同一の条件で照射は伴わない試運転を行なう。EPF - 1では比較的安いでかつ従来の半回分式のデータとの比較が可能である圧力 $30 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G}$ 、温度 30°C 、気相モノマー組成^{注)} $\text{C}_2\text{F}_4/\text{C}_3\text{H}_6 = 75/25$ 、乳化剤濃度 $1.0 \text{ wt } \%$ 、ラテックス循環量 100 l/hr の条件で運転を行なうこととした。また、EPF - 2では乳化水溶液の連続送入、ラテックスの連続抽出しを行なってみることにした。

3.2.2 運転の概要

7月2日、予定通りの条件で照射を伴わない運転を約3時間行なったが、機器の作動は全て順調であった。

7月3日、EPF - 1の反応を開始し、予定より1時間長い6時間の運転を行なった。翌7月4日、一晩放置中に系の圧力低下があったので、99/1の組成制御用モノマーを追加したのち、EPF - 1と同じ条件でEPF - 2の反応を開始した。反応開始1.5時間後に乳化水溶液の送入およびラテックスの抽出しを開始したが、約2時間後に急激な圧力の低下が起り、乳化水溶液の送入およびラテックスの抽出しを中止した。圧力低下の原因はガス循環ポンプ(P - 8)グランド部からの漏洩と判明し、グランドの増締めを行なったが、追加仕込用のモノマーが無くなり、反応圧力が低下してしまったので、予定より早く運転を終了した。

3.2.3 運転状況

(1) 圧力制御

圧力のコントロールは2次圧調節弁(PCV - 2)で行なったが、EPF - 1ではPCV - 1の作動があまり良く無く途中から手動によるモノマーの供給を行ない圧力を制御した。EPF - 2では、PCV - 2の作動が比較的良好で、2次圧の設定を調節することで反応圧力は比較的良く一定に保たれた。しかし、ガス循環ポンプグランド部からの漏洩による急激な圧力低下に対しては全く対応しきれなかった。

EPF - 1, 2の反応圧力の経時変化を図3.2.1に示した。

(2) 温度制御

EPF - 1, 2共に約 30°C の温度に制御された温水を、各ユニットに循環して温度制御を行なった。しかし、図3.2.1に示したように、反応温度は 30°C より高めとなり、徐々に増加する傾向を示した。

(3) 組成制御

気相モノマー組成の制御はEPF - 1, 2共に手動で行なった。

注)モノマー組成の表示は、ことわりがない限り以下同様にテトラフルオロエチレンとプロピレンのモル比で表わすことにする。

図 3.2.1 に気相モノマー組成の経時変化を示した。EPF-1 ではプロピレン濃度が 24%~28% と比較的良くコントロールされたが、EPF-2 ではガスの漏洩に伴い、55/45 の追加仕込用モノマーが多量に入ったため、プロピレン濃度は約 36% まで上昇した。また、EPF-1, 2 共に、組成制御用のモノマーを供給してから気相モノマー組成が変化するまで、かなりの遅れがあった。これは、組成制御ラインからガス循環ラインに入る部分にかなり大きなデッドスペースがあることが原因と思われる。

(4) 系内ラテックス量の調節

ラテックス抽出・水送込ユニットは、ラテックスの抽出速度と乳化水溶液の送込速度を同一にして系内ラテックス量を一定に保つように設計されているが、水送込ポンプとラテックス抽出ポンプ (P-10A, B) のストローク長を両方とも 20 mm に設定して運転したところ、乳化水溶液の送込速度は 1.8~2.0 l/hr の範囲ではほぼ一定であったが、ラテックスの抽出速度は 0.3~1.8 l/hr と大きくばらついた。これはラテックス中に含まれているモノマーガスに起因しているのではないかと思われる。

3.2.4 運転結果

(1) 系内のラテックス量

乳化水溶液の初期仕込量は約 7.0 l であった。反応の開始とともに、サンプリング等で系内のラテックス量は多少減少したものであるが、ラテックス抽出開始後は、抽出されたラテックス量は送込された乳化水溶液の量よりも少く、系内のラテックス量はかなり増加したものである。

運転終了後、抜き出されたラテックス量は次のとおりであった。

反 応 器	2.1 l
気液接触槽	3.0 l
気液分離槽	2.25 l
合 計	7.35 l

(2) ラテックスのポリマー濃度、重合速度、分子量

ラテックスのポリマー濃度と数平均分子量の測定結果を表 3.2.1 に示した。

ポリマー濃度は、約 1 時間の誘導期を経たのち、反応時間に比例して増大し、ラテックスの抽出、乳化水溶液の送込開始と同時にやや低下する傾向を示した。ポリマー濃度の低下は乳化水溶液の送込速度がやや大きかったためと思われる。

ラテックス抽出開始前の直線の勾配と系内のラテックス量 (7 l として) から重合速度として、37.4 g/l·hr を得た。

また、分子量は反応開始とともに増大し、7.5 時間後にほぼ一定となった。しかし、予想される分子量より極端に小さく最高で 1.6 万であった。

表 3.2.1 Results of EPF-1 and 2

Run No.	Irradiation Time [hr]	Polymer Concentration		Molecular Weight [10^4]
		[wt%]	[g/l-H ₂ O]	
EPF-1	1.0	0.35	3.51	1.1
	2.0	0.87	8.78	
	3.0	1.68	17.09	
	4.0	2.52	25.85	1.2
	5.0	3.03	31.25	
	6.0	3.89	40.47	
	7.0	4.57	47.89	
EPF-2	7.5	5.02	52.85	1.6
	8.0	4.83	50.75	1.6
	9.0	4.35	45.48	
	10.5	4.55	47.67	

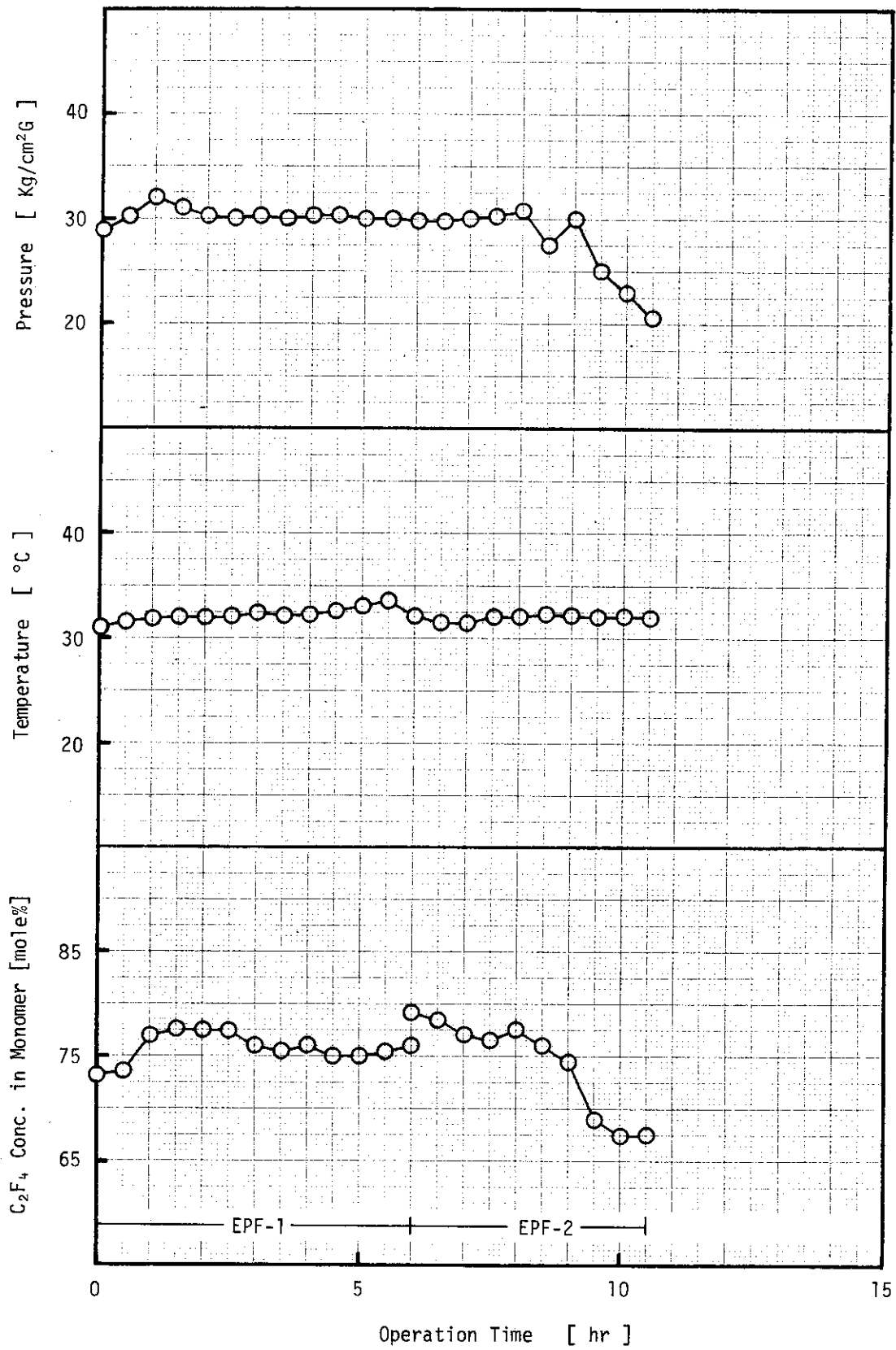


図 3.2.1 EPF-1, 2 の運転データ

3.3 EPF-3, 4の運転 (1975年7月31日～8月1日)

3.3.1 運転の目的

前回のEPF-1, 2の運転結果, 従来の半回分式の実験結果と比較して, 重合速度は同程度であるが, 分子量が1.6万と極端に小さいことが明らかになった。

この原因を検討した結果, 油, フロン(R-113), 酸素等の不純物の混入による影響やポリマー粒子(又はミセル)中のモノマー組成の偏りなどがその原因として考えられた。

今回は, 分子量低下の原因を明らかにすることを目的に, 次の項目に留意して, 主として前回(EPF-1, 2)の再現実験を行なう。

(1) 酸素の除去

- (i) 前回の残りのモノマーは使用せず, 新しいものを用いる。
- (ii) 系内の脱気, 窒素置換を十分に行なう。
- (iii) 乳化水溶液の窒素バブリングは前日から行なって十分に溶存酸素を除去する。

(2) 溶存モノマー量および溶存モノマー組成の測定分析

- (i) 乳化水溶液およびモノマーの仕込んだ後, 反応開始前にガス循環, 液循環開始直後からのモノマーの溶存量および, 溶存モノマー組成の変化を追跡する。(溶解平衡到達時間)
- (ii) 反応中には, 一定時間毎にラテックスのサンプリングを行ない, ラテックスのポリマー濃度と溶存モノマー量および溶存モノマー組成の関係を明らかにする。また, 溶存モノマー組成がプロピレン過剰になっている場合には, 液循環量を低下させてみる必要もある。

3.3.2 運転の概要

7月29日, 窒素ガスによる漏洩テストを行なったところ, ガス混合槽(V-7)周辺から漏洩があり, 点検したが漏洩箇所は不明であった。このため, 7月30日からの運転計画を変更し, 7月30日には, 循環ユニットの電源計装パネルを取りはずし, 再度漏洩箇所の点検修復を行なった。7月31日, 乳化水溶液およびモノマーの初期仕込みを行ない, EPF-3の運転を実施した。8月1日には, 反応温度を40℃としたのち, EPF-4の運転を5時間行なった。なお, EPF-3, 4の運転条件はEPF-1と同じである。

3.3.3 装置の手直し

EPF-1, 2の運転の結果, ガス循環ポンプ(P-8)グランド部からのガス漏洩等, 装置上の問題点がいくつか明らかとなったので, これらの点を改善するため装置の手直しを行なった。

(1) ガス循環ポンプ(P-8)の手直し

ガス循環ポンプのグランドパッキングの材質をカーベスト#112からカーボンに, ネックブッシュをテフロンからルーロンに変更した。また, パッキング材の形状を一まわり小さくし, SUS 316製のパッキンケースをそう入した。

グランド部からのガス漏洩はパッキングの材質, 形状だけでなく, プランジャーの過熱にも原因があると考えられたので, プランジャーの冷却方法を従来の水溜浸漬法からプランジャーに水を滴下する方法に変更した。なお, モノマー供給ポンプ(P-5)にもこの冷却方法を採用し,

安全を期した。

(2) ガス循環ラインの手直し

組成制御用モノマーの送入ラインのデッドスペースを小さくし、気相モノマー組成の応答速度を高めるため、ガス循環ラインの一部を図 3.3.1 に示すように変更し、組成制御用モノマーが配管内に滞留するのを防ぐように手直した。

(3) 反応器熱電対 (TR-19~22) のシール方法の変更

反応器内にそう入されているシース熱電対をシールするため、テフロン製のコンプレッションフィッティングが用いられていたが、放射線照射による損傷をさけるためステンレス製のコンプレッションフィッティングに変更した。

3.3.4 運転準備

(1) モノマーの調整

モノマーの調整を次のとおり行なった。

V-1	55/45 の追加仕込用モノマー	3.47 kg
V-2	75/25 の初期仕込用モノマー	4.17 kg
V-5	0/100 の組成制御用モノマー	1.13 kg
V-6	99/1 の組成制御用モノマー	1.84 kg

(2) 乳化水溶液の調整

乳化水溶液の調整を次のとおり行なった。また、窒素バブリングを一晩行ない溶存酸素を十分に除去した。

V-13 A	0.5 wt % 乳化水溶液 (洗滌用)	9 ℓ
V-13 B	1.0 wt % " (初期仕込用)	9 ℓ

(3) 溶存モノマー量の測定のための準備

溶解度測定のためのサンプリング口および測定装置を図 3.3.2 に示すように作製した。なお、測定方法は 2.4.4 に示したとおりである。

(4) 精密圧力計の取付

気液の溶解平衡到達時間を測定する目的で、ガス混合槽 (V-7) 出口ラインに精密圧力計を取り付けた。

(5) 漏洩テスト

7月29日、窒素ガスによる漏洩テストを行なったところ、表 3.3.1 に示したように、PI-8 および PIS-1 の圧低下が激しかった。点検の結果、PIS-1 の圧低下は組成制御用ポンプ (P-6) グランドからの漏れによることが判明したが、PI-8 の圧低下の原因は不明であった。

7月30日、循環ユニットの電源計装パネルを取りはずし、再度、石けん水による点検を綿密に行なったが、漏洩箇所は発見できなかった。さらにバルブのたてもれを調べたところ、ガス放出弁 (HV-88) にたてもれが発見された。強くしめると HV-88 のたてもれは止まった。

EPF-3 の運転後、主要なバルブを全て閉じて、一晩放置したが、圧力の低下は全く無かった。

3.3.5 運転状況

(1) 圧力制御

EPF - 3, 4における圧力制御はPCV - 2の2次圧調節弁で行なった。

EPF - 3では、モノマー供給ラインを55/45のモノマーで置換したのち、反応開始1時間後に、PCV - 2の2次圧を反応圧力に設定した。

EPF - 4では、温度を40°Cまで上げたため、系内の圧力は32.0 kg/cm².Gまで上昇した。このため、圧力が30 kg/cm².Gに低下するまで、モノマーの供給は行なわなかった。反応開始1.5時間後にPCV - 2の2次圧を30 kg/cm².Gに調整したが、反応圧力の方がまた高く、モノマーの追加供給はなされなかったものと思われる。EPF - 3, 4の反応圧力の経時変化を図3.3.3に示した。

(2) 温度調節

EPF - 3では、温水の循環を反応開始1時間後に停止したが、反応温度は図3.3.3に示すように33~34°Cで一定に保たれていた。EPF - 4では約40°Cの温水を循環して反応温度を制御したが、反応終了の1時間程前から若干温度の上昇がみられた。

(3) 組成制御

EPF - 3では、気相モノマー組成の変化がほとんどなく、制御する必要がなかった。

EPF - 4では、図3.3.3に示したように反応開始1時間後あたりからプロピレン濃度が低下しはじめたので、PCV - 2の調節により、55/45のモノマーを供給しはじめたが、実際には供給されていなかったらしく、その後もプロピレン濃度が低下しつづけた。反応開始後1.5時間目から2時間目にかけて、組成制御用のプロピレンを少量ずつ供給した。

3.3.6 運転結果

(1) ラテックス中の溶存モノマー量および組成

EPF - 3, 4の運転を通して、6回の測定を行なった。EPF - 3の反応開始前の測定では、サンプリング量が多すぎたため、ガス量を測定することができなかった。測定結果を表3.3.2に示した。この結果から明らかなように、循環ポンプ(P - 8, 9)の作動中における溶存モノマー量は停止中の値の約3倍であり、また溶存モノマー組成は気相モノマー組成と等しいことから、循環ポンプの作動中においては、ラテックス中に気相モノマーを多量に巻き込んでいることが予想される。

EPF - 4でのラテックス中の溶存モノマー量はEPF - 3より多くなっているが、温度の上昇による影響か、ラテックスのポリマー濃度の違いによるものか、明らかではない。

(2) ラテックスのポリマー濃度、分子量、重合速度

ラテックスのポリマー濃度およびポリマーの数平均分子量の測定結果を表3.3.3に示した。またEPF - 1におけるラテックス濃度との比較を図3.3.4に示したが、EPF - 3では誘導期がほとんど無い点が異なるだけで、重合速度はよく一致し、再現性のあるデータが得られた。しかし、分子量はEPF - 1では、1.6万程度であったのに対し、EPF - 3では4.2万に増大した。EPF - 1で製造されたポリマーの分子量が低い原因は、酸素あるいは不純物によるものと推定され、運転を重ねる毎に分子量が大きくなるものと考えられる。

表 3.3.1 Results of Leak Test

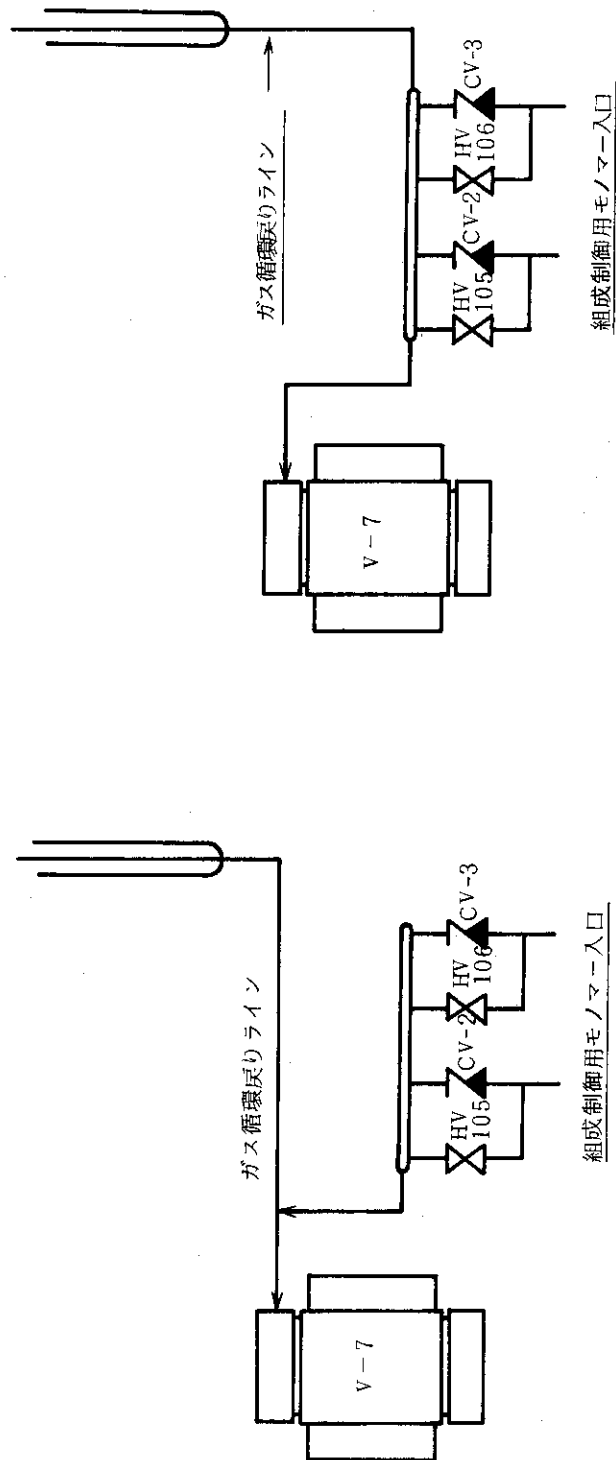
Pressure Gauge	Section in System	7/29 16:30	16:45	17:00	17:30	7/30 9:00
PI-4A	HV-7 ~ HV-15	50.5	50.2	50.2	50.2	49.0
PI-5	HV-15 ~ HV-53	51.0	50.5	50.5	50.5	50.5
PIS-1	HV-42 ~ HV-74	49.0	46.5	45.0	40.0	13.0
PIS-2	HV-43 ~ HV-73	50.5	50.5	50.5	50.5	50.5
PI-8	HV-53 ~ V-7 < HV-70 HV-58	51.5	50.0	49.5	45.5	15.5
PI-9	HV-59 < HV-67 HV-66	50.5	50.5	50.5	50.5	50.5
PI-11	HV-70 > V-8 ~ V-9 < HV-130 HV-67 > HV-80	49.0	48.0	48.0	47.5	37.0
PI-12	HV-80 ~ V-15 < HV-93 HV-130	50.5	50.5	50.5	50.5	50.5

表 3.3.3 Results of EPF-3 and 4

Run No.	Irradiation Time [hr]	Polymer Concentration		Molecular Weight [10 ⁴]
		[wt%]	[g/l-H ₂ O]	
EPF-3	1.0	0.67	6.75	3.4
	3.0	2.07	21.14	
	5.0	3.47	35.95	
EPF-4	6.0	4.24	44.28	4.4
	8.0	5.84	62.02	
	10.0	7.49	80.96	

表 3.3.2 循環ラテックス中の溶存モノマー量, 溶存モノマー組成 (EPF-3.4)

Run No. EPF-	サンプリング時	照射時間 (Hr)	循環ポンプ (P-8.9)	採取液量 (mL)	採取ガス量 (mL)	採取ガス組成 (モル%)		単位液量当りの溶存モノマー量		備考
						C ₂ F ₄	C ₃ H ₆	(モル/mL)	(g/mL)	
3	7/31 14:00	2.0	作動中	8.5	69.8	74.4	25.6	3.31×10 ⁻⁴	2.81×10 ⁻²	ガス組成 (C ₃ H ₆ モル%) 24.9
								3.47×10 ⁻⁴	2.95×10 ⁻²	24.9
	8/1 9:30	5.0	"	10.0	86.3	74.1	25.9	1.11×10 ⁻⁴	8.1×10 ⁻³	25.0
4	8/1 15:30	10.0	作動中	7.0	75.6	73.8	26.2	4.35×10 ⁻⁴	3.69×10 ⁻²	24.2
								1.58×10 ⁻⁴	1.09×10 ⁻²	24.2
	16:30	10.0	停止中	16.0	62.9	46.9	53.1			



(変 更 後)

(変 更 前)

図 3.3.1 ガス循環戻りラインの変更図

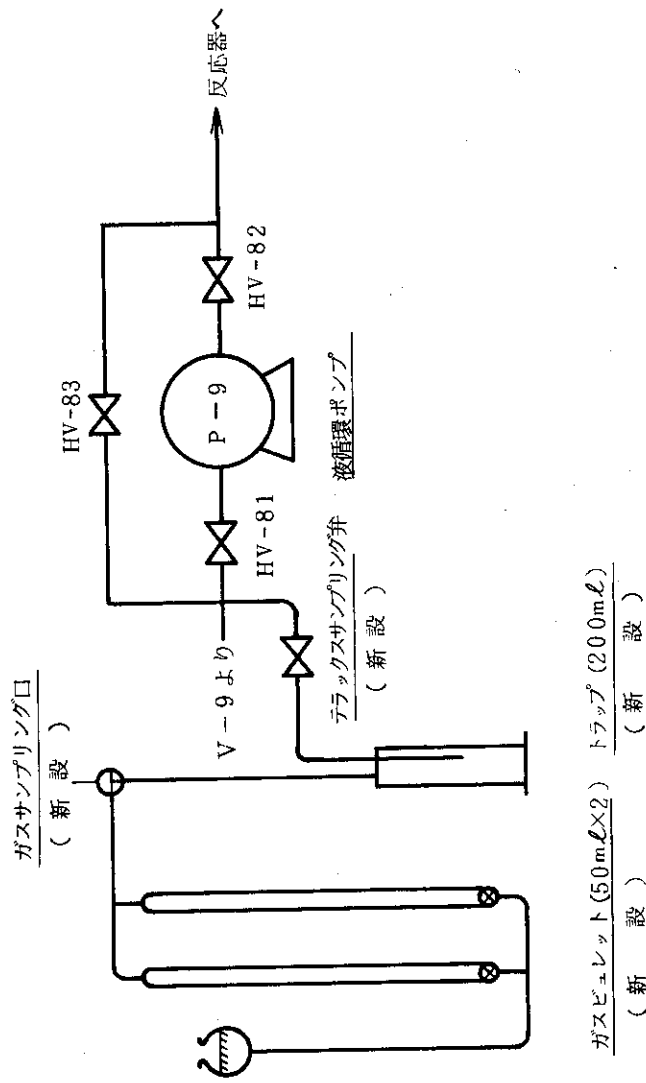


図 3.3.2 溶存モノマー量の測定装置

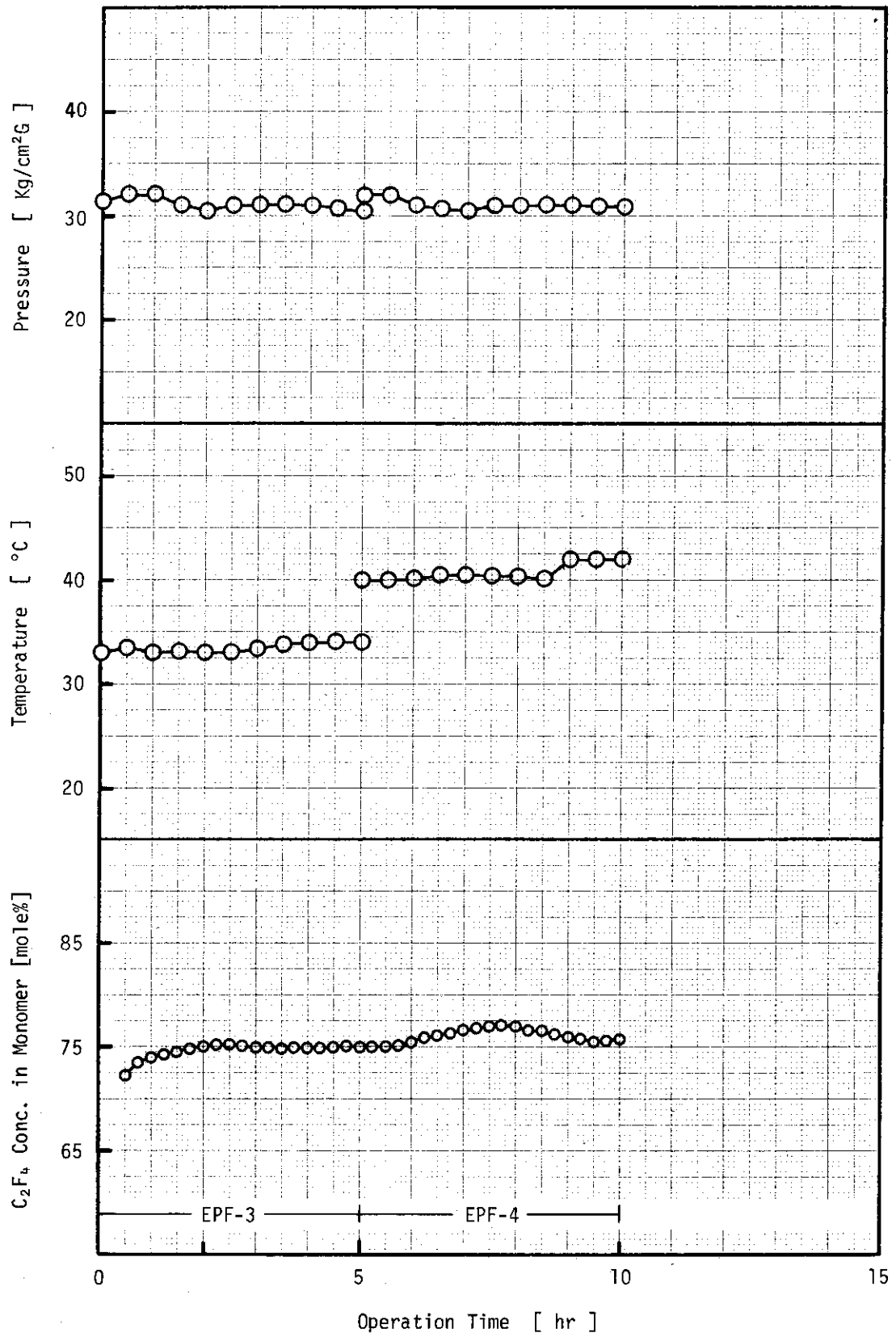


図 3. 3. 3 EPF - 3, 4 の運転データ

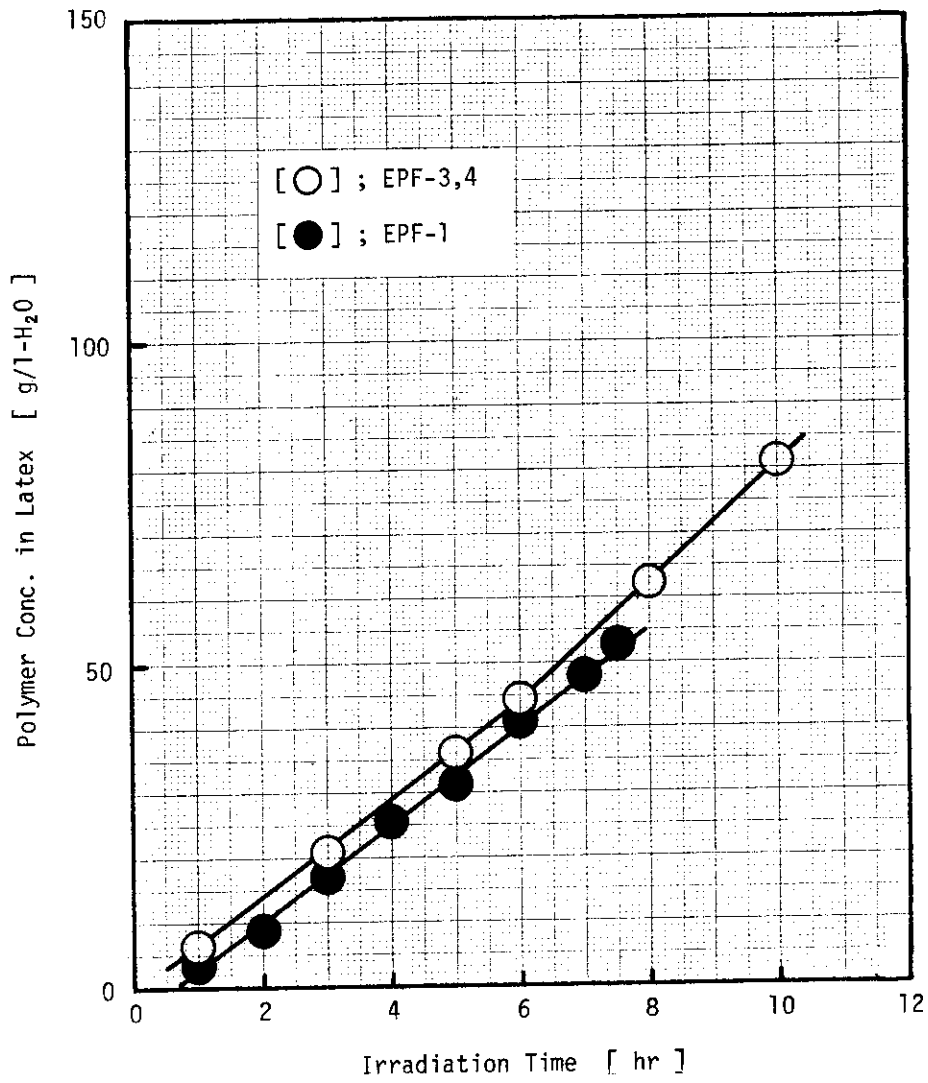


図 3.3.4 ポリマー濃度の経時変化 (EPF-1, 3, 4)

3.4 EPF-5, 6の運転 (1975年8月20日~21日)

3.4.1 運転の目的

今まで主として運転操作の習熟, 初期トラブルの発見, 従来の半回分法との比較, データの再現性のチェック等を目的として, 気相モノマー組成が75/25の比較的緩やかな反応条件下での運転を行ってきた。EPF-1~4の運転の結果, これらの目的は一応達したと思われるので, 今回は気相モノマー組成が90/10の条件下での運転を試みる。なお, 気相モノマー組成以外の反応条件はEPF-4と同一で, 反応圧力 $30 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G}$, 反応温度 40°C , 平均線量率 $3.1 \times 10^5 \text{ rad/hr}$, 乳化剤濃度 1 wt %, ラテックス循環量 100 l/hr である。

3.4.2 運転の概要

(1) EPF-5の概要

8月20日, 前日仕込んだ乳化水溶液を約15分間 (100 l/hr) 循環した。その後90/10の初期仕込用モノマーを $28 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G}$ の圧まで仕込んだのち, ガス循環ポンプ (P-8), 液循環ポンプ (P-9) を起動した。このとき, FRC-2の流量指示が異常に大きく, ガス循環系に乳化水溶液が混入しているものと思われた。ガス混合槽 (V-7) のドレン弁を開いたところクリーム状の液体が多量に出てきたので, ガス循環ポンプ, 液循環ポンプおよび攪拌機 (RI-1) を停止した。約30分間放置したのち, 再びガス混合槽からドレンを抜いたところ, 最初少量の液が抽出されたがその後は泡しか出てこなかった。放置とドレン抜きを繰り返してガス混合槽に混入した乳化水溶液を除去したのち, 90/10のモノマーを $30 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G}$ になるまで追加し, 反応を開始した。このときガス混合槽から抽出された液量の合計は約1 lであった。

反応開始1時間後, ラテックス戻りラインのサンプリング口 (HV-91) からラテックスのサンプリングをしたところ, 液が抜き出されず泡ばかりであった。そこで, 気液接触槽 (V-8) および気液分離槽 (V-9) のドレン弁からラテックスを抜き出してみたところ, サンプリング口と同様に泡しか出てこなかった。さらに反応開始1時間後にはガスクロのカラム中にラテックスが混入しガス分析が不可能になったので, 反応開始後2時間で照射を中止した。その後, 主要なバルブを閉じ運転を中止した。

(2) EPF-6の概要

系内の泡立ちの原因について検討したが, 結論は得られず, ガス循環量を少なくして, EPF-5と同じ条件で再実験することにした。ガス混合槽からドレンを抜き (一晩放置したので, ほとんどが液状であった。約0.8 l), 乳化水溶液を約1 l追加したのち照射を開始した。ガス循環ポンプのバイパス流量を多くして循環ガス量を低下させたが, FRC-2の流量指示の異常から, ガス循環系にラテックスが混入しているのが判明した。また, 反応開始1時間後のサンプリングではラテックスがほとんど出ず, 系内はEPF-5の場合と同様かなり泡立っているものと思われた。

気相モノマー組成の分析は, ガスサンプリングラインに脱水管を設け, 脱水管に充填した脱脂綿を定期的に交換することで, 順調に作動していたが, 反応開始3.5時間後には脱脂綿交換直前に水が混入し分析不能になった。しかし, 55/45のモノマー供給が順調で気相モノマー組成が比較的安定していたので, 反応を続行し, 5時間後に運転を終了した。

なお、翌8月22日にも、運転を予定していたが、追加仕込用モノマーが不足したこと、泡立ちの原因がはっきりしないことから運転をとりやめた。

3.4.3 運転準備

(1) 組成制御用ポンプ(P-6,7)スイッチの点検・修理

前回の運転では組成制御用ポンプは手動スイッチでは起動しなかったので、原因を調査したところ、プレッシャースイッチ(PIS-1,2)からコネクターがはずれているのが判明した。しかし自動スイッチではポンプは作動したことからスイッチが、「自動」のときはプレッシャースイッチが作動しない回路になっていることが判明し、「自動」のときでもプレッシャースイッチが作動するように回路を修正した。

(2) 乳化水溶液の調整

2基の貯槽(V-13A,B)に1wt%の乳化水溶液をそれぞれ9ℓずつ調整し、24時間以上窒素バブリングを実施した。

(3) 反応器(V-15)の蓋開け、点検

4基の反応器のうち1基(V-15D)の蓋開けを行ない内部を点検したところ、ラテックスの残留は無くまた器壁へのポリマーの付着も見られなかった。他の3基の反応器(V-15A~C)については下部の配管をはずし、ラテックスの有無を調べたが、ラテックスは完全に拔出されていた。

4基の反応器は内径6mmφの液ラインでシリーズに接続されているが、この他にパラレルに接続している内径3mmφのガスラインが付属しているので、ガスラインの両端がバルブで閉じられていても、循環ラテックスはこのガスラインから反応器をバイパスして流れることも予想される。そこで、反応器とガスラインの接続部に盲板を入れてバイパス流れを防止し、ラテックスの滞留時間分布が小さくなるように改造した。

(4) 漏洩テスト

窒素圧50kg/cm².Gで漏洩テストを行なった結果、異常は認められなかった。

(5) 溶解度測定装置の改良

EPF-3,4におけるラテックス中の溶存モノマー量測定の結果、予想以上に溶存モノマー量が多かった。測定精度の向上をめざし、液トラップを200mℓのメスシリンダーから50mℓのメスシリンダーに、50mℓガスビュレット2本を100mℓと150mℓのガスビュレット2本に、それぞれ変更し、測定装置を改良した。測定方法は前回と同様である。

(6) 窒素置換、脱気、仕込み

高純度窒素ガスで、20kg/cm².Gの圧張り、放圧を各系毎に4回以上行なって系内を窒素ガスで置換したのち、系内を十分に真空脱気し、貯槽(V-13B)の脱酸素済乳化水溶液6.5ℓを系内に送入した。その後90/10の初期仕込用モノマーを10kg/cm².Gの圧力となるまで系内に仕込んだ。

3.4.4 運転状況

(1) 圧力制御

圧力制御はEPF-5, 6共にPCV-2の2次圧調節弁で行なった。EPF-5では反応開始後15分から、EPF-6では反応開始後1.5時間目から55/45の追加仕込用モノマーの供給を開始した。反応圧力は図3.4.1に示すようにEPF-5, 6共に良好に制御された。

(2) 温度制御

EPF-5, 6共に、約40°Cに制御した温水を反応ユニットと循環ユニットに循環した。反応器内の温度は図3.4.1に示したように、EPF-5では38.0~40°C、EPF-6では39.0~39.5°Cの範囲でほぼ一定であった。

(3) 組成制御

EPF-5では気相モノマーの組成分析値がばらついたが、プロピレンのピーク高さは、ほぼ一定しており、インテグレーターがノイズ等により影響を受けたものと思われる。EPF-5では反応開始後1時間目に、ガスクロのカラム中に水が入りこみ、分析不能となったが、組成の調節は行なわずにその後1時間反応を続行した。

EPF-6では、EPF-5と同様、反応開始後3.5時間で気相モノマー組成の分析が不能となった。気相モノマーの組成は反応開始後1時間目頃からプロピレン濃度が低下する傾向にあったので、系内の気相モノマーを少量パーズし、55/45のモノマーの追加供給を計って気相モノマー組成の調整を行なった。反応終了の間際に気相モノマー組成の分析を2回試みたところ、プロピレンピークは他の不明ピークのショルダー上に出て、正確なピーク面積および組成は得られなかったが、ショルダー上のプロピレンピーク高から気相モノマーのプロピレン濃度は反応終了時には約9%程度と推定され、EPF-6では、反応開始から終了まで気相モノマー組成は88/12~91/9でほぼ一定していたものと思われる。

(4) ガス循環量

EPF-5, 6共に、循環ガスラインにラテックスが混入したため、FRC-2の流量指示は見かけ上かなり大きな値を示した。

EPF-6では、バイパス量を多くして、ガス循環量の低下を計ったが、流量積算計(FS-2)のカウント数で比較すると、EPF-6のガス循環量はEPF-5の1/4~1/10位であったものと思われる。

(5) ラテックス循環量

EPF-5, 6共にラテックスの循環量が100ℓ/hrとなるように液循環ポンプ(P-9)のバイエルを0.35に設定した。反応器(V-15)ガスラインに盲板を入れたので、反応器でのラテックスのバイパスフローは無くなったものと思われる。しかし、循環ラテックス中への気相モノマーの混入がかなりあったので、実際のラテックス循環量は設定値より少なかったものと考えられる。

3.4.5 運転結果

(1) ラテックス中の溶存モノマー量、モノマー組成

前回(EPF-3.4)と同様の方法で、循環ラテックス中の溶存モノマー量の測定および溶存モノマー組成の分析を行ないその結果を表3.4.1に示した。循環ポンプ停止時の溶存モノマー量はEPF-3.4とはほぼ同じであったが、循環ポンプ作動時の溶存モノマー量は停止時の6~8倍と極

めて多く、多量の気相モノマーがラテックスと混相状態で循環していたものと思われる。また、溶存モノマー組成は気相のモノマー組成とほぼ同じであり、この推定を裏付けている。

(2) 各槽のラテックスのポリマー濃度

EPF-6の運転後、ガス混合槽(V-7)から約800mℓのラテックスが抜き出された。各槽および反応器等から抽出したラテックスとともにラテックスのポリマー濃度を測定したところ、表3.4.2に示したように、ガス混合槽から抽出したラテックスも他の槽等から抽出したラテックスと同等の濃度のポリマーを含んでいることが判明した。この結果から、EPF-5,6では気液は完全な混相状態になり、ガス循環系、液循環系共に同一の気液混相流が循環していたものと判断された。

(3) ラテックスのポリマー濃度、重合速度、分子量

EPF-5,6におけるラテックスのポリマー濃度および分子量の測定結果を表3.4.3に示した。

反応容積を1.5ℓとしたときのEPF-6の重合速度は約32g/ℓ.hrとなり、気相モノマーのテトラフルオールエチレン濃度が75%から90%増加したにもかかわらず、EPF-4とほぼ同じ速度であった。しかし、今回の運転では、反応器中の気相モノマーの占める割合が多く反応器から抽出されたラテックス量および溶存モノマー量の測定結果から反応器中のラテックス量は反応器容積の半分程度に減少していたものと推定される。反応容積を0.8ℓと仮定した場合の重合速度は約60g/ℓ.hrになる。得られたポリマーの分子量は、 $3.2 \sim 4.8 \times 10^4$ とEPF-3,4で製造されたポリマーとほとんど変わらない結果を得た。

表 3.4.1 循環ラテックス中の溶解モノマー量, 溶解モノマー組成 (EPF-5.6)

Run No.	サンプリング時刻	照射時間 (Hr)	循環ポンプ	採取液量 (mL)	採取ガス量 (mL)	採取ガス組成 (モル%)		単位液量当りの溶解モノマー量		備考	
						C ₂ F ₄	C ₃ H ₆	(モル/mL)	(g/mL)	ガス組成 (C ₃ H ₆ モル%)	その他
5	11:30	0.0	(P-8.9) 停止中	12.5	54.5	90.8 (86.2)	9.2 (13.3)	1.75 × 10 ⁻⁴	1.66 × 10 ⁻²	10.0 ?	()内はインテグレーターによる値
6	12:00	3.0	作動中	4.0	110.0	90.8 (88.4)	9.2 (11.6)	1.11 × 10 ⁻³	1.04 × 10 ⁻¹	12.2	
	14:30	5.0	"	4.0	133.0	91.4 (89.9)	8.6 (10.1)	1.34 × 10 ⁻³	1.27 × 10 ⁻¹	9.7	

表 3.4.2 Polymer Concentration in Vessels

	Polymer Concentration [wt%]	Polymer Concentration [g/l-H ₂ O]
Gas Mixing Tank (V-7)	4.62	48.44
Gas-Liquid Contactor (V-8)	4.74	49.76
Gas-Liquid Separator (V-9)	4.76	49.87
Reactor (V-15)	4.43	46.35

表 3.4.3 Results of EPF-5 and 6

Run No.	Irradiation Time [hr]	Polymer Concentration [wt%]	Polymer Concentration [g/l-H ₂ O]	Molecular Weight [10 ⁴]
EPF-5	2.0	1.06	10.71	
EPF-6	2.0	0.91	9.18	3.2
	3.0	1.82	18.54	
	5.0	3.52	36.48	
	7.0	4.76	49.98	4.8

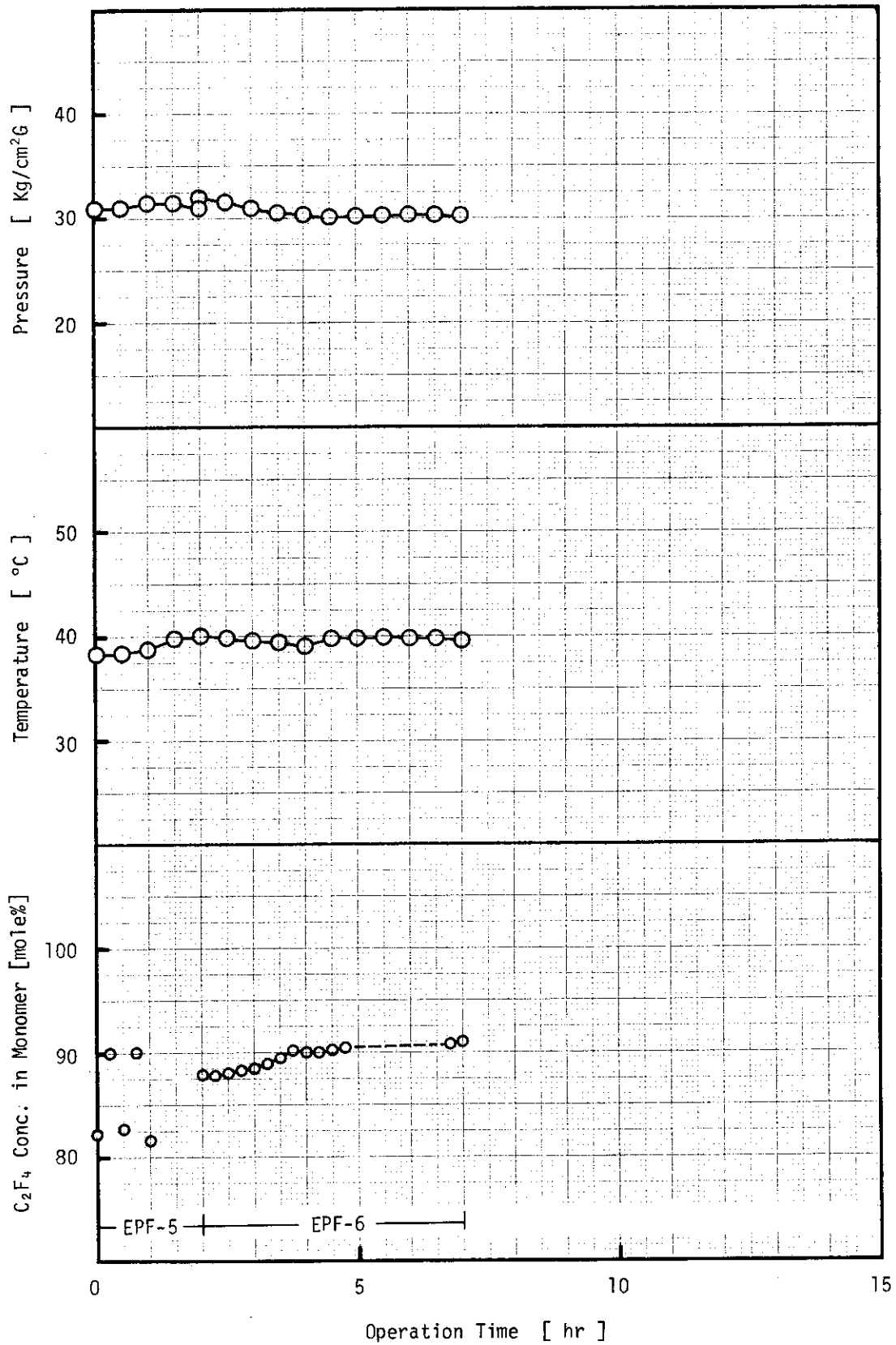


図 3.4.1 EPF - 5, 6 の運転データ

3.5 EPF-7~10の運転 (1975年9月2~5日)

3.5.1 運転の目的

EPF-5,6の運転では、ガス循環系に泡状の液体が混入したり、また液循環系では気相モノマーの巻込みが激しく、正常な運転が困難であった。EPF-1~4の運転では、泡立ちはそれほど問題にならず、EPF-5,6の運転で変わった点と言えば、①反応器ガスラインに盲板を入れたこと、②気相モノマー組成が90/10になったこと、の2点である。泡立ちの原因として、この2つの変更点を中心に検討したが、まだ結論を得るに至っていない。

とりあえず、気液接触槽の改良、気液分離槽液面計の取付、ガス分析サンプリングラインにトラップの取付等の処置を行ない、液循環量と泡立ちとの関係を明らかにすること、および、ラテックスの反応器1通過の平均滞留時間と重合速度、分子量との関係を明らかにすることを目的に運転を行なう。

3.5.2 運転の概要

EPF-7~10の運転は、反応圧力 $30 \text{ kg/cm}^2\text{-G}$ 、反応温度 40°C 、気相モノマー組成 90/10、平均線量率 $3.1 \times 10^5 \text{ rad/hr}$ 、乳化剤濃度 1 wt % の一定条件下で、ラテックス循環量をそれぞれ 20 l/hr 、 50 l/hr 、 100 l/hr および 200 l/hr と変えて行なった。

EPF-8はEPF-7の運転で得られたラテックスをそのまま用いて運転を行なったが、EPF-9では、EPF-7,8で製造されたラテックスを系内から拔出し、新たに乳化水溶液を系内に送入して運転を行なった。また、EPF-10はEPF-9の運転で得られたラテックスを引継ぎ使用して運転を行なった。

(1) EPF-7,8の概要

9月2日、前回 (EPF-5,6) の運転用に調整した乳化水溶液を約 6 l 通常の方法で系内に仕込んだのち、90/10のモノマーを仕込み、温度がほぼ一定になってから、反応を開始した。EPF-7は、 20 l/hr のラテックス循環量で5時間の運転を行なった。

翌9月3日、テトラフルオールエチレンを少量補給して系内の気相モノマー組成を調節したのち、EPF-8の反応を開始し、 50 l/hr のラテックス循環量で5時間の運転を行なった。反応終了後機器を停止して約30分間放置したのち、加圧下の状態でラテックスのみを系内から拔出した。

EPF-7,8の運転では、インテグレーターが不調だった他は、特にトラブルもなく、順調であった。

(2) EPF-9,10の概要

前日調整し、一晚窒素バブリングした乳化水溶液、約 6.2 l を水送入ポンプ (P-10B) で系内に圧入し、温度がほぼ一定になったのち、EPF-9の反応を開始した。反応開始後の1時間は泡立ちを防ぐ目的でラテックス循環量を 50 l/hr とした。その後 100 l/hr のラテックス循環量で5時間運転を行なった。

9月5日、ラテックス循環量を 200 l/hr にして、EPF-10の運転を開始し、5時間後に終了した。その後、系内のラテックスを拔出し、気相モノマーを放圧したのち、系内の窒素置換および乳化水溶液による系内の洗滌を行なった。

EPF-7でインテグレーターが不調だったので、従来の溶解度の測定の他に、気相モノマー組成の分析を別置のガスクロ（日立 073 型）でも行なった。

3.5.3 運転準備

(1) ガス循環ポンプ (P-8) の整備

前回 (EPF-5,6) の運転終了後、系内を乳化水溶液で洗滌していた時に、ガス循環ポンプの作動が不良だったので、ガス循環ポンプの吸入弁、吐出弁を取りはずし点検した。

その結果、吸入弁、吐出弁共に乳化破壊したポリマーのつまりで弁の作動が困難になっていることが明らかになった。そこで、弁および吸入・吐出配管をフロン (R-113) に一昼夜浸漬し、洗滌してポリマーを除去したのち再び組立てた。また、プランジャーとグランドパッキン間にもポリマーが付着していたので、フロンで洗滌して除去した。

このポンプの分解点検時に、ポンプの両側の吸入弁に気液接触槽に充填してある磁製のラシヒリングの破片がそれぞれ1個ずつ混入しているのが発見された。また、配管、弁はポリマーの他に、グランドパッキンのくずがかなり付着していた。

(2) 気液接触槽 (V-8)、ガス混合槽 (V-7) の清掃と改良

前項で述べたようにガス循環ポンプの吸入弁からラシヒリングの破片が発見されたので、気液接触槽 (V-8) を分解し内部の点検を行なった。

その結果、気液接触槽の器壁にはポリマーの付着、汚れはほとんど無く、ラシヒリングもほとんど破損していなかった。しかし、ガス吹出部の焼結板がふくらんで変形し、ガス吹出部の内部にはパッキングのくずと思われる多量のゴミがあった。

ガス循環ラインに泡状液体が混入するのを防止するため、次の改良を行なった。

(i) ガス吹出部の改良と取付位置の変更

ガス吹出部の焼結板 (100 μ) に替えて、図 3.5.1 に示すように、1.2 ϕ の穴を 37 個あけた厚さ 3 mm、直径 80 mm ϕ のアルミ板を製作し取り付けた。また、ガス吹出部の位置が低すぎると思われたので、図 3.5.1 に示したようにアダプターを入れ吹出口の位置を従来の位置より約 7 cm 上方に変更した。

(ii) ガス混合槽 (V-7) ガス出口ノズルの改良

従来のガス出口ノズルはガス混合槽 (V-7) の底部から約 30 mm 上方の位置にあったが、ラテックスが気液接触槽からガス混合槽に混入したとしても、気相モノマーのサンプリングラインおよびガス循環ポンプの吸入ラインまでラテックスが混入することを防止するため、ガス混合槽のガス出口ノズルを底部より約 180 mm の上方に変更した。

(iii) ラシヒリングの除去

気液の接触を良好にするために、気液分離性槽内には全体の容積の 1/4 程のラシヒリングが充填されている。しかし、今迄の運転の結果、ラシヒリングが泡立ちの原因になっていることが予想され、またラシヒリングが無くても現在のような重合速度では、気相モノマーによるバブリングのみでポリマー粒子中へのモノマーの供給が十分に行なわれるものと考えられたので、気液接触槽からラシヒリング、金網および目皿を取りはずした。

(3) 高圧液面計の取付け

気液分離槽(V-9)には液面を確認するためのサイトグラス(SG-1,2)を取付けてあるが、サイトグラスの透視部分は直径5mm ϕ と小さく、液面を確認することは困難であった。

循環ラテックス中への気相モノマーの巻込みの原因として、気液分離槽におけるラテックスの滞留時間が短いことも予想されるので、気液分離槽内のラテックス量を確認し、一定量に保つことが重要である。

そこで、高圧の透視型液面計(耐圧100kg/cm².G, 可視部10mm \times 200mm, sus 27製)を新規に製作し、サイトグラスに代え気液分離槽に取付けた。

(4) ガスサンプリングラインへのトラップの付加

系内の泡立ちにより、気相モノマーのサンプリングラインにラテックスが混入すると、気相モノマーとともに水も一緒にカラム中へインジェクトされ、水が完全に流出してしまうまでガス分析は不可能となる。そこで、今までは脱脂綿を充填した水吸収管を取付けて水の混入を防止してきたが、それでも防ぎきれない場合が生じたので、水吸収管の後に水捕集用のトラップを付け加えた。なお、トラップの内容積はできるだけ小さくして、内部のガスが容易に置換されるようにした。

(5) モノマーの調整

次に示すようにモノマーの調整を行なった。また、V-2, V-5, V-6のモノマーボンベには前回使用した残りが十分にあるので、そのまま使用する。

V-1 55/45の追加仕込用モノマー 約3.5kg 充填

V-3 90/10の初期仕込用モノマー 約3.3kg 充填

(6) 漏洩テスト

約70kg/cm².Gの窒素圧で漏洩テストを行った結果、ガス循環ラインに圧力の低下があった。点検の結果、ガス循環ポンプ(P-8)グランド部からの漏洩と判明し、グランドの増締めを行なったところ、ガスの漏洩は無くなった。また、この漏洩テスト時に、新規に取付けた気液分離槽液面計の漏洩についても点検したが、75kg/cm².Gの窒素加圧下で漏洩はなかった。

(7) 乳化水溶液およびモノマーの初期仕込み

通常の方法で系内を窒素ガスで置換し、さらに真空脱気したのち、前回の運転用に調整した1wt%の乳化水溶液約6 ℓ を系内に仕込んだ。

次に、前回使用した残りの初期仕込用モノマー(V-2)を送入したが、系内の圧力は15kg/cm².Gまでにしか達しなかったため、さらに新たに調整したモノマー(V-3)を30kg/cm².Gの圧力となるまで送入了。

3.5.4 運転状況

(1) 圧力制御

EPF-7~10の圧力制御は全てPCV-2の2次圧調節弁で行なった。追加仕込用モノマーの供給(圧力設定)は、EPF-7,9では反応開始直後から、EPF-8,10では反応開始1時間後からそれぞれ開始した。反応圧力はEPF-7~10を通して全て良好に制御された。EPF-7,8およびEPF-9,10の運転における圧力の経時変化をそれぞれ図3.5.2, 図3.5.3に示した。

(2) 温度制御

EPF-7~10の運転では、従来の方法と同様、約40℃の温水を反応ユニットと循環ユニットに循環して、温度制御を行なった。反応器内の温度は図3.5.2および図3.5.3に示したように、全て39.0~40.5℃の範囲内でほぼ一定に保たれた。

(3) 組成制御

EPF-7~10の運転では、前回と同様に55/45の追加仕込用モノマーの供給を行なうだけで気相モノマーの組成はほとんど一定していたため、P-6、P-7の組成制御ポンプを用いた自動制御は行なわなかった。

今回の運転では、EPF-5の運転でみられたように、インテグレーターの作動が不良で、記録計上で同一のピーク高であっても積分値が極端に異なるという現象を示した。このため、EPF-8の運転からは、別に気相モノマーをサンプリングし、別置の日立073型ガスクロを用いた分析を1時間毎に行なった。

本体付属ガスクロのピーク高から求めた気相モノマーのプロピレン濃度は図3.5.2に示したように、EPF-7では、9.4~10.6%、EPF-8では、9.4~11.5%、また図3.5.3に示したようにEPF-9では、9.2~11.7%、EPF-10では、9.7~11.9%とほぼ一定であった。

(4) ガス循環量

今回の運転では、EPF-6の運転と同様にガス循環ポンプ(P-8)のバイパス流量を多くして、気液接触槽への循環量を低下させた。循環量の絶対値は不明であるが、流量積算計(FS-2)の1時間当りの平均カウント数は、EPF-7で約16、EPF-8で約30、EPF-9で約18、EPF-10で約36であった。

なお、今回の運転では、ガス循環ラインに液(気泡)が全く混入しなかったため、これらの積算値は正確である。

(5) ラテックス循環量

液循環ポンプ(P-9)のバイエルは、EPF-7では0.06、EPF-8では0.175、EPF-9では0.35(最初の1時間は0.175)、EPF-10では0.72にそれぞれ設定し、液循環量を20、50、100、200ℓ/hr.と順番に増大させて実験を行なった。

EPF-7,8では、サンプリングしたときほとんど液状のラテックスを得たが、EPF-9,10ではやや気泡を持込んでいる感じであった。特にEPF-10の後半では、かなり泡立っているような印象を受けた。

(6) 気液分離槽の液面の変化

EPF-7の反応開始前に液循環ポンプ(P-9)を起動して乳化水溶液の循環を開始したところ気液分離槽(V-9)の液面が低下しはじめた。これは気液接触槽(V-8)と気液分離槽(V-9)を結ぶガスラインの閉止バルブ(HV-87)が開いていたため、気液接触槽内の気相モノマーがこのガスラインを通して気液分離槽内に流入したためと思われた。そこでバルブHV-87を閉じて運転を開始したところ気液分離槽の液面はほとんど変化しなかった。

しかし、EPF-8で液循環量を50ℓ/hrにしたところ、今度は液面が上昇する傾向を示した。EPF-9では、液循環量を100ℓ/hrに増加したため液面の上昇速度はさらに速く、EPF-10の200ℓ/hrの循環量では急激な上昇を示した。

この液面の上昇速度はEPF-7で0cm/30分、EPF-8では約1cm/30分、EPF-9では3

～5 cm/30分であった。EPF-8.9では時々HV-87を開けて液面の低下をはかった。EPF-10では液面上昇が急激なので、HV-87を少量開けて、液面が一定になるように調節した。

3.5.5 運転結果

(1) ラテックスの抽出量

EPF-8の運転終了後、系内から抽出されたラテックス量は4.84ℓであり、EPF-7.8の運転中にサンプルとして抽出した量(0.46ℓ)を考慮しても、最初に仕込んだ乳化水溶液量の6ℓよりも0.7ℓ程少なかった。

一方、EPF-10の運転終了後に抽出されたラテックス量は6.6ℓで、EPF-9.10の運転中にサンプルとして抽出した量(0.36ℓ)を加えると、最初に仕込んだ乳化水溶液量の6.2ℓよりも0.8ℓ程多くなった。

EPF-7.8における仕込量と抽出量の不一致の原因として、水貯槽液面計の不正確さが考えられたので、EPF-9の乳化水溶液の仕込時に再チェックしたが、異常はみられなかった。

EPF-8の連続終了後のラテックスの抽出しに際しては、気相モノマーは放圧せずラテックスのみを抽出したので、抽出後の圧力は約20 kg/cm².Gであった。このため、気相モノマー中に泡等の状態で存在するラテックスまでは完全に抽出されず、系内に残ってしまったためと考えられる。

(2) ラテックス中の溶存モノマー量、モノマー組成の測定

前回と同様の方法で、ラテックス中の溶存モノマー量および、溶存モノマー組成の測定を行ないその結果を表3.5.1に示した。

単位液量当りの溶存モノマー量は、ラテックス循環量の増加につれて増大する傾向を示し、ラテックス循環量が200ℓ/hrのときの溶存モノマー量は20ℓ/hrのときの約10倍であった。しかし、100ℓ/hrのラテックス循環量のときの溶存モノマー量は、EPF-5.6のときの約1/10、またEPF-3.4のときの約1/3と、従来の値に比べて小さい値をしめした。

溶存モノマーの組成は、ラテックス循環量が同一でもサンプリング時刻の違いにより多少ばらついているが、単純平均値を各運転毎に比較してみると、EPF-7～10では、それぞれ78.4/21.6、87.4/12.6、84.5/15.5、86.5/13.5となりラテックス循環量との相関はみられない。また気相モノマー組成による影響とも考えられず、現在のところこの組成の違いが何に起因しているのか明らかではない。

今回の測定においても循環ポンプ(P-8.9)の停止時における溶存モノマー量を測定したが、特に稼動中との差はみられなかった。しかし溶存モノマーの組成は、停止中の方がプロピレン濃度がやや高い傾向を示した。

(3) ラテックスの観察

EPF-1～6の運転で得られたラテックスは、1ℓおよび30ℓ反応器による半回分法で得られたラテックスと比較すると白濁しているのが特徴であったが、EPF-7.8で得られたラテックスは、従来の半回分法で得られたラテックスと同様に極めて透明であった。しかし、EPF-9.10では、まだポリマーが生成していない反応開始前のラテックス(EPF-7.8のポリマーが多少残ってはいる可能性があるが)でも白濁しており、その後のラテックスは全て白濁していた。

また、EPF-10では、サンプリングしたラテックス上に黄褐色でゴム状の物体が浮いていた。反応後系内から抽出したラテックスをさらしでこしてみるとさらし上に白色不透明の粘性の高い液体が残った。

(4) ラテックスのポリマー濃度、重合速度、分子量

同時刻にサンプリングしたラテックスでもラテックスの取出口により、そのポリマー濃度が異なる現象がEPF-7~10で見られ、溶存モノマー量測定のため抽出したラテックスの方がラテックス濃度測定用に抽出したサンプルよりも、高いポリマー濃度を示す傾向にあった。ラテックス濃度測定用サンプリング口は反応器出口ラインにあり、溶存モノマー量測定用サンプリング口は反応器入口ラインにあることを考えると、サンプリング口の位置(反応器の前後)によるものではなく、サンプリング時の時間差もしくは、配管内ラテックスの置換の良否に起因しているのではないかと考えられる。

EPF-7~10の運転では、ラテックス循環速度(平均滞留時間)による反応への影響について実験を行ったが、重合速度はEPF-7~10でそれぞれ14.5(20 ℓ/hr.)*、54.5(50 ℓ/hr.)*、32.6(100 ℓ/hr.)*、42.9g/ℓ·hr(200 ℓ/hr.)*で、ラテックス循環量が50 ℓ/hr. のとき重合速度が最大となった。しかし、EPF-9の運転前にラテックスを抽出し、新たな乳化水溶液を仕込んだことから、乳化水溶液の脱酸素の状態あるいはポリマー粒子数に差異があることが考えられ、EPF-7,8とEPF-9,10の結果を直接比較することには無理があるものと思われる。

分子量測定のため乾燥ポリマーを30℃のテトラヒドロフランに浸漬し、長時間振とうしたが、EPF-10で得られたサンプル以外は膨潤するのみでほとんど溶解せず、分子量の測定は困難であった。

* ()内はラテックスの循環量を示す。

表 3.5.1 循環ラテックス中の溶存モノマー量, 溶存モノマー組成 (EPF-7~10)

Run No. EPF-	サンプリング時刻	照射時間 (Hr)	循環ポンプ (P-8,9)	採取液量 (ml)	採取ガス量 (ml)	採取ガス組成 (モル%)		単位液量当りの溶存モノマー量		備考		
						C ₂ F ₄	C ₃ H ₆	(モル/ml)	(g/ml)	ガス組成 (C ₃ H ₆ モル%)	液循環量 (L/hr)	その他
7	13:40	1.7	作動中	32.5	17.3			2.14 × 10 ⁻⁵		9.72	20	
	15:00	3.0	"	36.0	22.4	80.5	19.5	2.50 × 10 ⁻⁵	2.22 × 10 ⁻³	9.43	"	
	17:00	5.0	"	34.5	23.5	76.3	23.7	2.73 × 10 ⁻⁵	2.35 × 10 ⁻³	10.4	"	
8	11:30	6.0	"	25.0	30.2	88.3	11.7	4.85 × 10 ⁻⁵	4.52 × 10 ⁻³	9.42	50	
	13:30	8.0	"	25.5	29.9	87.3	12.7	4.71 × 10 ⁻⁵	4.36 × 10 ⁻³	10.3	"	
	15:30	10.0	"	20.6	28.8	86.7	13.3	5.62 × 10 ⁻⁵	5.19 × 10 ⁻³	10.5	"	
	16:20	10.0	停止中	21.0	36.2	85.4	14.6	6.93 × 10 ⁻⁵	6.34 × 10 ⁻³		0	
9	16:00	2.0	作動中	22.0	25.6	81.4	18.6	4.68 × 10 ⁻⁵	4.18 × 10 ⁻³	10.0	100	
	18:00	4.0	"	13.0	36.6	84.5	15.5	1.13 × 10 ⁻⁴	1.03 × 10 ⁻²	11.9	"	
	20:00	6.0	"	14.0	37.3	87.6	12.4	1.07 × 10 ⁻⁴	9.93 × 10 ⁻³	9.2	"	
10	% 9:30	6.0	停止中	16.0	35.8	84.0	16.0	8.99 × 10 ⁻⁵	8.16 × 10 ⁻³		0	
	11:00	7.0	作動中	6.5	43.5	85.9	14.1	2.69 × 10 ⁻⁴	2.47 × 10 ⁻²	10.3	200	
	13:00	9.0	"	6.2	43.8	86.5	13.5	2.84 × 10 ⁻⁴	2.62 × 10 ⁻²	10.2	"	
	15:00	11.0	"	7.8	72.2	87.1	12.9	3.72 × 10 ⁻⁴	3.44 × 10 ⁻²	10.5	"	

表 3.5.2 Results of EPF-7 ~ 10

Run No.	Irradiation Time [hr]	Polymer Concentration		Molecular Weight [10^4]
		[wt%]	[g/1-H ₂ O]	
EPF-7	1.0	0.35	3.48	
	1.7	0.54	5.43	
	3.0	1.04	10.47	
	5.0	1.94	19.78	
EPF-8	5.0	1.86	18.95	
	6.0	3.47	35.95	
	8.0	6.06	64.51	
	10.0	9.09	99.99	
EPF-9	0.0	0.80	8.06	
	1.0	1.18	11.93	
	2.0	1.01	19.47	
	4.0	3.43	35.52	
	6.0	4.96	52.17	
EPF-10	6.0	5.12	53.96	
	7.0	5.81	61.69	
	9.0	8.05	87.60	
	11.0	9.26	102.1	

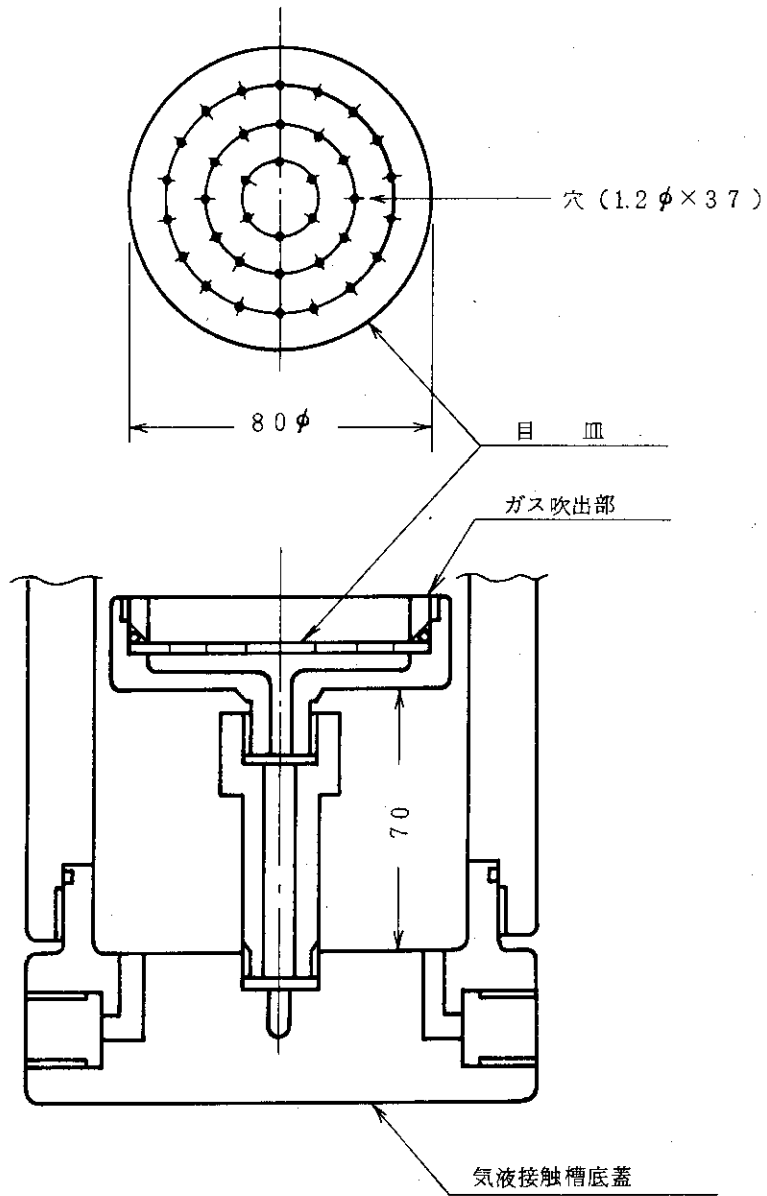


図3.5.1 気液接触槽・ガス吹出部の改良

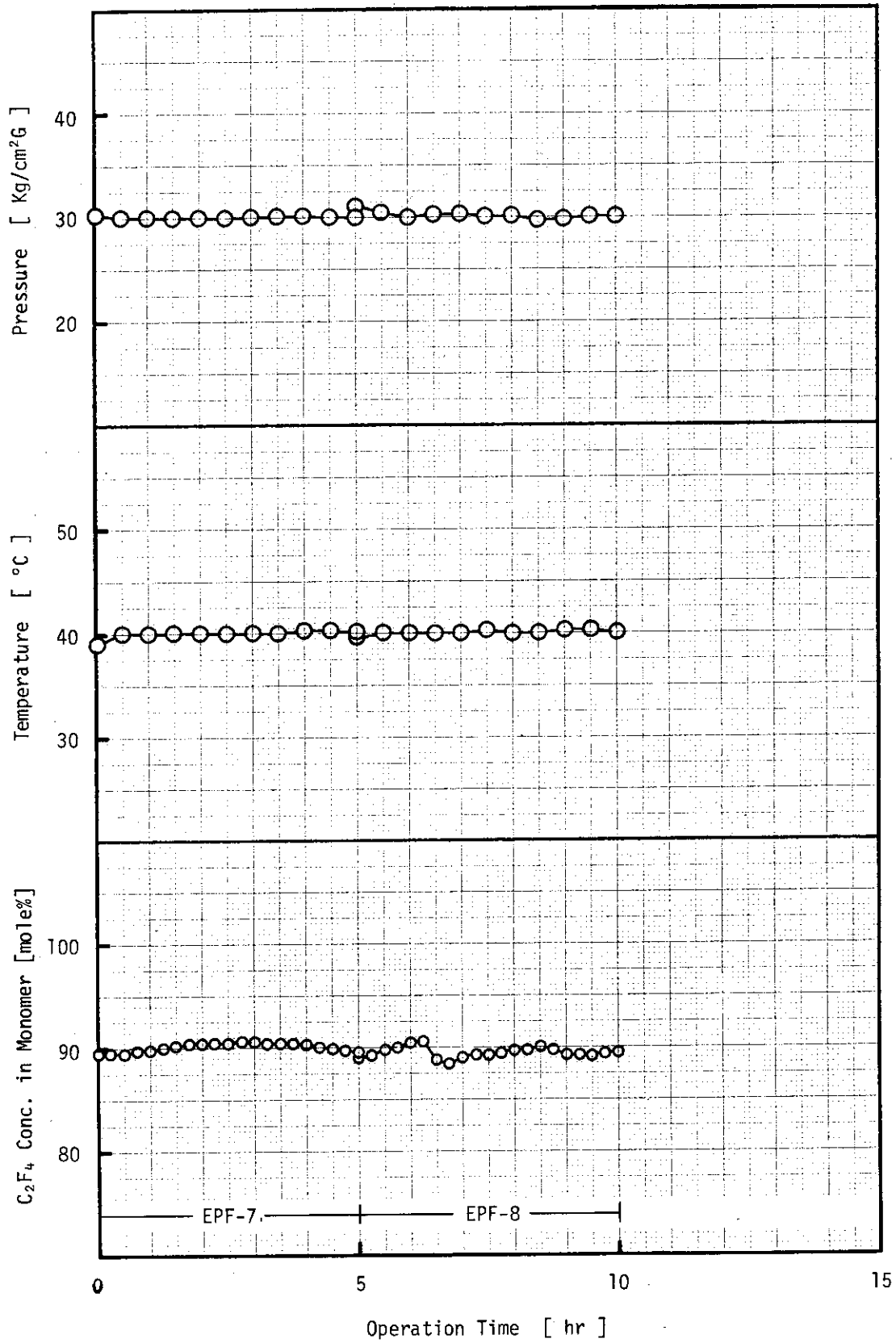


図 3.5.2 EPF-7, 8 の運転データ

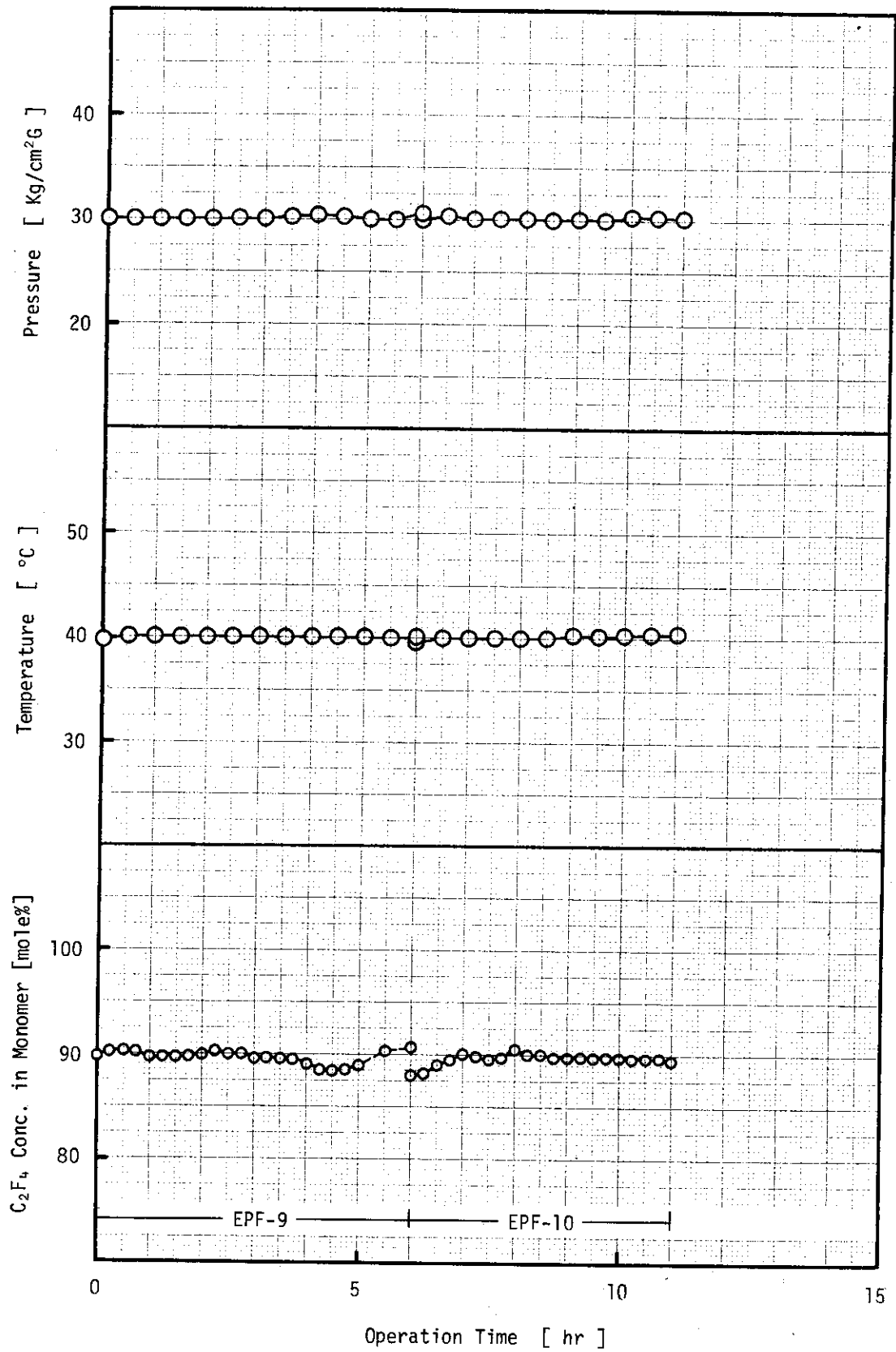


図 3.5.3 EPF - 9, 10 の運転データ

3.6 EPF-11, 12の運転 (1975年9月18日, 19日)

3.6.1 運転の目的

前回の運転 (EPF-7~10) では、気相モノマー組成が 90/10 の一定条件下でラテックス循環量を変化させ、反応におよぼす平均滞留時間の影響を調べた。

今回は本装置の製作目的の一つである高テトラフルオルエチレン組成領域での反応を目的として運転を行なう。半回分法による重合実験の結果では、気相モノマーのテトラフルオルエチレン濃度が 90% を越えると重合速度は逆に低下することが明らかにされている。モノマーの供給律則が重合速度低下の原因の一つとして考えられているので、今回の運転では反応圧力 $30 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$ 、反応温度 40°C 、平均線量率 $3.1 \times 10^5 \text{ rad/hr}$ 、気相モノマー組成が 95/5 の一定条件でラテックス循環量が 100 l/hr と 200 l/hr の場合についての反応を行なう。

運転はほぼ順調に進行し、特にトラブルも無かったが、EPF-12 ではサンプリング時に乳化破壊を起しやすいこと、泡切れが良好だった点が特徴的であった。

3.6.2 運転の概要

(1) EPF-11 の概要

9月18日、約 95/5 の初期仕込用モノマーを仕込み、系の温度がほぼ一定になった後反応を開始した。反応開始後の 30 分間は、系内での泡立ちを防止する目的で、ラテックス循環量を 50 l/hr で運転し、その後 100 l/hr とした。追加仕込用モノマーの供給は反応開始 30 分後から開始したが、気相モノマー組成はプロピレン過剰になる傾向を示したので、追加仕込用モノマーの供給停止および 99/1 の組成制御用モノマーの供給を行なって気相モノマー組成を制御した。運転は順調に進行し、5 時間の反応を行ない運転を終了した。

(2) EPF-12 の概要

9月19日、EPF-11 で製造されたラテックスをそのまま用いて EPF-12 の運転を行なった。前日の EPF-11 の運転では、53/47 の追加仕込用モノマーではプロピレン過剰になり、気相モノマー組成の制御が困難だったので、追加仕込用モノマーの組成を 60/40 に変更して用いた。しかし、今度はテトラフルオルエチレン過剰気味となり、組成制御用プロピレンの供給が必要であった。

組成制御を除いては運転は順調で、5 時間後に反応を終了した。その後、加圧下における液循環ポンプ (P-9) のバイエル目盛と吐出量との関係を調べた。

3.6.3 運転準備

(1) インテグレーターの修理

EPF-7~10 の運転では、ガスクロ用インテグレーターの積分値に再現性が無く、作動不良であった。修理を依頼したところ、故障の原因はオートレンジアンプの発振で、アンプを交換した。修理後約 3 時間作動テストを行なったが、正常に作動した。

(2) 乳化水溶液の調整

従来どおりの方法で、1 wt % の乳化水溶液を約 9 l 、水貯槽 (V-13B) に調整した。窒素

バブリングは9月16日から開始し、翌17日まで約28時間行なった。

(3) 反応器内の点検・洗滌

反応器(V-15)の蓋をあけ、内部を点検したところ、フランジ面および底部に乳化破壊したポリマーが付着していたので、フロン(R-113)を用いて全ての反応器を洗滌した。洗滌後は高純度窒素の導入、パージを繰返しフロンを除去した。

EPF-5,6の運転前にそう入した盲板は、点検の結果、正常であった。

(4) 漏洩テスト

従来どおりの方法で漏洩テストを行なったが、窒素圧 $50\text{ kg/cm}^2\text{G}$ で異常は無かった。

(5) モノマーの調整と組成のチェック

次に示すようにモノマーの調整を行なった。なお、V-3には90/10のモノマーが約3.7kg残っていたのでそのままとした。

(i) V-1 追加仕込用モノマー

V-1には55/45の追加仕込用モノマーが約1.8kg残っていたので、これにテトラフルオルエチレンを1.18kg、プロピレンを0.40kg追加し、全量を3.38kgとした。このときのモノマー組成はガスクロで測定した結果53.5/46.5であった。EPF-11の運転ではこれを追加仕込用モノマーとして使用したところ、気相モノマー組成はプロピレン過剰になったので、EPF-12の運転では、新たにテトラフルオルエチレンを加えてモノマー組成を59.6/40.4にしたものを用いた。

(ii) V-2 初期仕込用モノマー

V-2の残モノマー量は僅かであったので全量をパージし、新たに95/5の初期仕込用モノマーを4.13kg調整した。ガスクロでモノマー組成を分析した結果、プロピレン濃度は5.3%であった。

(iii) 組成制御用モノマー

V-5のプロピレン残量が0.23kgであったので、新たに1.02kg追加し、全量を1.25kgとした。

V-6のテトラフルオルエチレン過剰の組成制御用モノマーの残量は1.3kgであったが、新たにテトラフルオルエチレン0.6kg、プロピレンを約2g追加した。

(6) 乳化水溶液およびモノマーの初期仕込み

系内を十分に窒素で置換したのち、水貯槽内の乳化水溶液をまず反応器(V-15)に満たし、その後気液接触槽(V-8)、気液分離槽(V-9)へ送入した。乳化水溶液の全仕込量は約6.2ℓであった。

乳化水溶液の仕込み後、94.7/5.3のV-2内の初期仕込用モノマーを、系内の圧力が $30\text{ kg/cm}^2\text{G}$ となるまで送入した。

3.6.4 運転状況

(1) 圧力制御

EPF-11,12共に、圧力制御はPCV-2の2次圧調節弁で行なった。追加仕込用モノマーの供給は、EPF-11では反応開始30分後から、EPF-12では反応開始と同時に行なった。EPF-

11.12での反応圧力は図3.6.1に示すように、PCV-2の作動により、良好に制御されたが、EPF-11では気相モノマー組成を調節するため、追加仕込用モノマーの供給と停止を繰返した。

(2) 温度制御

温度制御は従来の方法と同様、約40℃にコントロールした温水を反応ユニットと循環ユニットに循環して行なった。図3.6.1に示したように、EPF-11では、反応温度は40.0~40.2とほぼ一定であったが、EPF-12では反応開始2.5時間頃から反応温度の上昇が目立ち、反応終了時には40.9℃であった。

(3) 組成制御

EPF-11で用いた追加仕込用モノマーの組成は、 $C_2F_4/C_3H_6 = 53.5/46.5$ であったが、追加仕込用モノマーの供給だけでは気相の組成はプロピレン過剰になる傾向を示したので、追加仕込用モノマーの供給停止、99/1の組成制御用モノマーの供給を行ない気相モノマーの組成を調節した。

EPF-12では、追加仕込用モノマーの組成を59.6/40.4に変更して用いた。反応開始後の2時間は、追加仕込用モノマーの供給のみで気相のモノマー組成は95/5でほぼ一定に保たれていたが、反応開始2時間目頃から、プロピレン濃度の低下が始まった。このため2度にわたり組成制御用のプロピレンを供給したが、プロピレン濃度の急激な低下はおさまらず、さらに、反応開始2.5時間後から30分にわたりプロピレンを少量ずつ供給した。この結果、反応開始後3時間目の3.72%を最低にして、プロピレン濃度は急激に増加した。このため反応開始3.5時間後には99/1の組成制御用モノマーを供給したところ再びプロピレン濃度の急激な低下が起り、気相モノマー組成が大きく変動した。この変動の大きな原因は、組成制御用モノマーの供給を行なってから、気相モノマー組成の変化がガスクロに検知されるまでに約20分程度の時間を要することに起因しているものと考えられる。

EPF-12の運転で、最初に生じたプロピレン濃度の低下と反応温度の上昇とは、図3.6.1で明らかのように、ほぼ時間的に一致する。追加仕込用モノマーは流量積算計(FS-1)のカウンタ数で80~160 counts/hrであり、ほぼ一定速度で供給されていたので、気相モノマーのプロピレン濃度の低下は、追加仕込用モノマーの供給不良によるものではないと考えられる。

(4) ガス循環量

EPF-11,12の運転では、前回と同様にバイパス流量を多くして、気液接触槽(V-8)への気相モノマーの循環量を低下させた。流量積算計(FS-2)の1時間当りの平均カウンタ数は、EPF-11では25.0、EPF-12では39.4であった。今回も前回の運転と同様、ガス循環系へのラテックスの混入はほとんど無く、EPF-12の運転では、反応開始30分後にガス混合槽(V-7)からドレンを抜いてみたところ、ラテックスは僅か(70 ml)であった。

(5) ラテックス循環量

EPF-11では、反応初期において粒子が形成されるまでの間、泡立ちを防止するため、反応開始後の1時間は50 l/hrの流量で乳化水溶液を循環し、その後100 l/hrの条件に設定した。

EPF-12では、最初から200 l/hrの流量でラテックスを循環した。なお、後述するようにEPF-12の反応終了後ラテックスの循環量をチェックしてみたところ、ほぼ設定どおりに循環していることが確認された。

(6) 気液分離槽 (V-9) の液面

前回のEPF-7 ~ 10 の運転では、気液接触槽 (V-8) と気液分離槽 (V-9) 間のガスラインのバルブ (HV-87) を閉じておくと、ラテックス循環量の増大に伴い気液分離槽液面上昇速度が増加する傾向を示したが、EPF-11 (100 ℓ/hr.) の運転では、HV-87 を閉じておいても、ある液面に達した後は、それ以上の液面上昇はゆるやかであった。これは、気液分離槽のラテックス流入ノズルが、丁度、液面 10 cm^{注)}に相当する位置にあるため、液面が 10 cm を越えるとラテックスが気液分離槽へ逆流して、液面上昇速度が低下するのではないかと考えられる。

EPF-11 ではサンプリング等によるラテックスの拔出量が多く系内の液量が減少していることを考慮して、EPF-12 では気液分離槽の液面を 6 ~ 10 になるように、HV-87 の開度を調節して液面をコントロールした。

3.6.5 運転結果

(1) ラテックス循環量の測定

液循環ポンプ (P-9) の吐出量とバイエル目盛との関係は、水を用いた試験で明らかにされていて性能曲線としてまとめられている。今迄の実験ではこの性能曲線を用いてラテックス循環量を設定してきたが、気相モノマーの加圧下におけるラテックスの場合についての実証は行なわれていない。

EPF-12 の反応終了後、圧力および温度をそのまま保ち、液循環ポンプを一定時間作動させて、この時に減少した気液分離槽内のラテックス量を液面計の読みから求めた。

測定結果を性能曲線と共に図 3.6.2 に示したが、ほぼ予想されていた流量がでていることが明らかになった。

しかし、バイエル目盛が大きくなるにつれて、実測された吐出量は吐出圧 100 kg/cm².G (吸入 0 kg/cm².G) のときの性能曲線よりも低い値を示しポンプ効率が低下する傾向を示した。

これは、吸入圧と吐出圧にほとんど差圧が無いため、逆止弁に若干の作動遅れを生じ、液の一部が吸入側に逆流するからではないかと思われる。EPF-7 ~ 12 で観測された気液分離槽の液面上昇も、これが原因ではないかと推定される。

(2) 系内のラテックス量

EPF-12 の運転終了後、系内から拔出されたラテックス量は次のとおりであった。

V-15	反応器	2.02 ℓ	
V-8	気液接触槽	3.62	
V-9	気液分離槽	1.15	(液面 5 cm)
合 計		6.79 ℓ	

気液分離槽の液面は拔出前は 5.0 cm であったので、計算上は 1.30 ℓ の液が存在するはずであるが、実際にはこれよりやや少い 1.15 ℓ であった。また、反応器 (出入口ラインを含む) からの拔出量は前回よりも少いが、これは気液分離槽出口から液循環ポンプ出口までのラインを含んでいないこと、およびラテックス中に気相モノマーを多く含んでいたためと思われる。

注) 気液分離槽 (V-9) に付属する透視型液面計の可視部は 20 cm で、この数値は可視部の最低部から液面までの距離を示す。なお、液面計の中心 (10 cm) と気槽分離の中心とはほぼ一致する。

サンプリング、溶存モノマー量測定のために抽出したラテックス量はEPF-11では合計486 ml、EPF-12では合計187 mlであった。

このようにEPF-11, 12におけるサンプル等としてのラテックスの抽出量の合計は約0.7ℓであり、運転終了後に抽出したラテックス量と合わせると約7.46ℓになる。

ラテックスの抽出量には生成したポリマーによる増加分も含まれてはいるが、運転開始前に仕込んだ乳化水溶液の量が予定した量よりもかなり多かったものと思われる。

(3) 気相モノマー組成の分析

EPF-11, 12の運転を通して気相モノマー組成の分析は良好で、インテグレーターも正常に作動したが、溶存モノマー量の測定時に気相モノマーのサンプリングを行ない別置の日立073型ガスクロで組成の確認を行なった。

その結果、同時刻に採取された気相モノマーでも、日立073型ガスクロによる分析値の方がプロピレン濃度が若干高めであった。この原因はインテグレーターの設置条件の違いによるものと思われる。

(4) ラテックス中の溶存モノマー量、溶存モノマー組成

前回と同様の方法で、ラテックス中の溶存モノマー量および溶存モノマー組成の測定を行ない、その結果を表3.6.1に示した。また今回は、従来のガスサンプリング方法で溶存モノマーガスの組成が正確に得られているかどうか確認するため、100 mlの注射器(ガラス製)にラテックスを採り気液を分離したのち、注射器中のガスを分析する方法も同時に行なった。その結果、表3.6.1に示したように、両者の方法によるガス分析値は良く一致し、従来のガスサンプリング方法でも十分正確な値が得られていることが明らかになった。また、EPF-11のように溶存モノマー量が少ない場合には、注射器目盛で液とガスの量を読みとることができ、この方法による溶存モノマー量の測定結果は従来の方法による測定結果と良い一致を示した。

EPF-11における単位液量当りの溶存モノマー量は、EPF-9における値の約1/4と少なく、気相モノマー組成の影響と考えられる。EPF-12ではEPF-10よりやや多く、ガスの巻きみやすさを示しているものと思われる。これは、溶存モノマーのプロピレン濃度がEPF-11よりも低くはば気相モノマー組成に近いことから裏付けられる。

(5) ラテックスの観察

EPF-11の反応開始前に乳化水溶液をビーカーに抽出してみたところ、照射開始前にもかかわらず、液は白濁していた。EPF-11では反応開始後もラテックスは白濁していたが、EPF-12になると、反応時間の経過とともにだんだん透明になった。また、EPF-12では、サンプリングしたラテックスに乳化破壊して析出したポリマーが多かったこと、また、泡切れが非常に良かったことが特徴的である。

EPF-12の運転終了後のラテックス抽出時には、ラテックスを極めてゆっくり抽出したにもかかわらず、ラテックスは乳化破壊を起した。

(6) ラテックスのポリマー濃度・重合速度

EPF-11, 12の各反応時間毎に得られたラテックスのポリマー濃度を測定し、その結果を表3.6.2に示した。ラテックス中のポリマー濃度はEPF-11の反応開始後の誘導期を経たのち、ほぼ直線的に増加し、EPF-12の反応終了時には約12 wt%の濃度に達した。EPF-11と12で

は重合速度はほとんど変わらず，反応器中でのラテックスの滞留時間の影響はみられなかった。しかし，重合速度は約 $63 \text{ g/l}\cdot\text{hr}$ と今までの実験で最も高い値を示した。これは，気相モノマー組成のテトラフルオールエチレン濃度が 90% を越えると重合速度が急激に低下するという半回分法の結果と一致しないが，この原因がモノマーの供給状態の差異によるのか，後重合の効果なのか今のところはまだ明らかではない。

EPF-11, 12 で得られたポリマーは従来のもものと異り， 30°C のテトラヒドロフランにはほとんど溶けず，僅かに膨張するのみであった。

表 3.6.2 Results of EPF-11 and 12

Run No.	Irradiation Time [hr]	Polymer Concentration		Molecular Weight [10^4]
		[wt%]	[g/l-H ₂ O]	
EPF-11	0.0	0.06	0.57	
	1.0	0.56	5.63	
	3.0	2.69	27.63	
	5.0	5.46	57.77	
EPF-12	6.0	6.94	74.59	
	8.0	9.53	105.3	
	10.0	12.03	136.8	

表 3.6.1 循環ラテックス中の溶存モノマー量, 溶存モノマー組成 (EPF-11, 12)

Run No. EPF-	サンプリング時刻	照射時間 (Hr)	循環ポンプ	採取液量 (mL)	採取ガス量 (mL)	採取ガス組成 (モル%)		単位液量当りの溶存モノマー量		備考			
						C ₂ F ₄	C ₃ H ₆	(モル/mL)	(g/mL)	ガス組成 (C ₃ H ₆ モル%)	液循環量 (L/hr)	その他	
11	12:00	1.0	作動中	26.5	14.7	87.5	12.5	$2.2_3 \times 10^{-5}$	$2.0_7 \times 10^{-3}$	6.4	100		
	"	"	"	39.0	21.0			$2.1_6 \times 10^{-5}$		"	"	注射器による測定	
	14:00	3.0	"	34.0	21.6	92.2	7.8	$2.5_5 \times 10^{-5}$	$2.4_3 \times 10^{-3}$	5.8	"		
	"	"	"	37.0	25.0	92.3	7.7	$2.7_1 \times 10^{-5}$	$2.5_9 \times 10^{-3}$	"	"	"	注射器による測定
	16:00	5.0	"	33.5	19.9	92.2	7.8	$2.3_8 \times 10^{-5}$	$2.2_7 \times 10^{-3}$	5.1	"		
	"	"	"	37.0	24.0	93.9	6.1	$2.6_0 \times 10^{-5}$	$2.5_1 \times 10^{-3}$	"	"	"	注射器による測定
12	11:30	6.0	"	8.5	78.1	95.8	4.2	$3.7_0 \times 10^{-4}$	$3.6_1 \times 10^{-2}$	4.8	200	注射器中のガスでは C ₃ H ₆ = 4.1%	
	13:30	8.0	"	7.5	68.1	96.1	3.9	$3.6_5 \times 10^{-4}$	$3.5_7 \times 10^{-2}$	4.0	"		
	15:30	10.0	"	7.8	78.7	96.9	3.1	$4.0_6 \times 10^{-4}$	$3.9_9 \times 10^{-2}$	5.0	"		

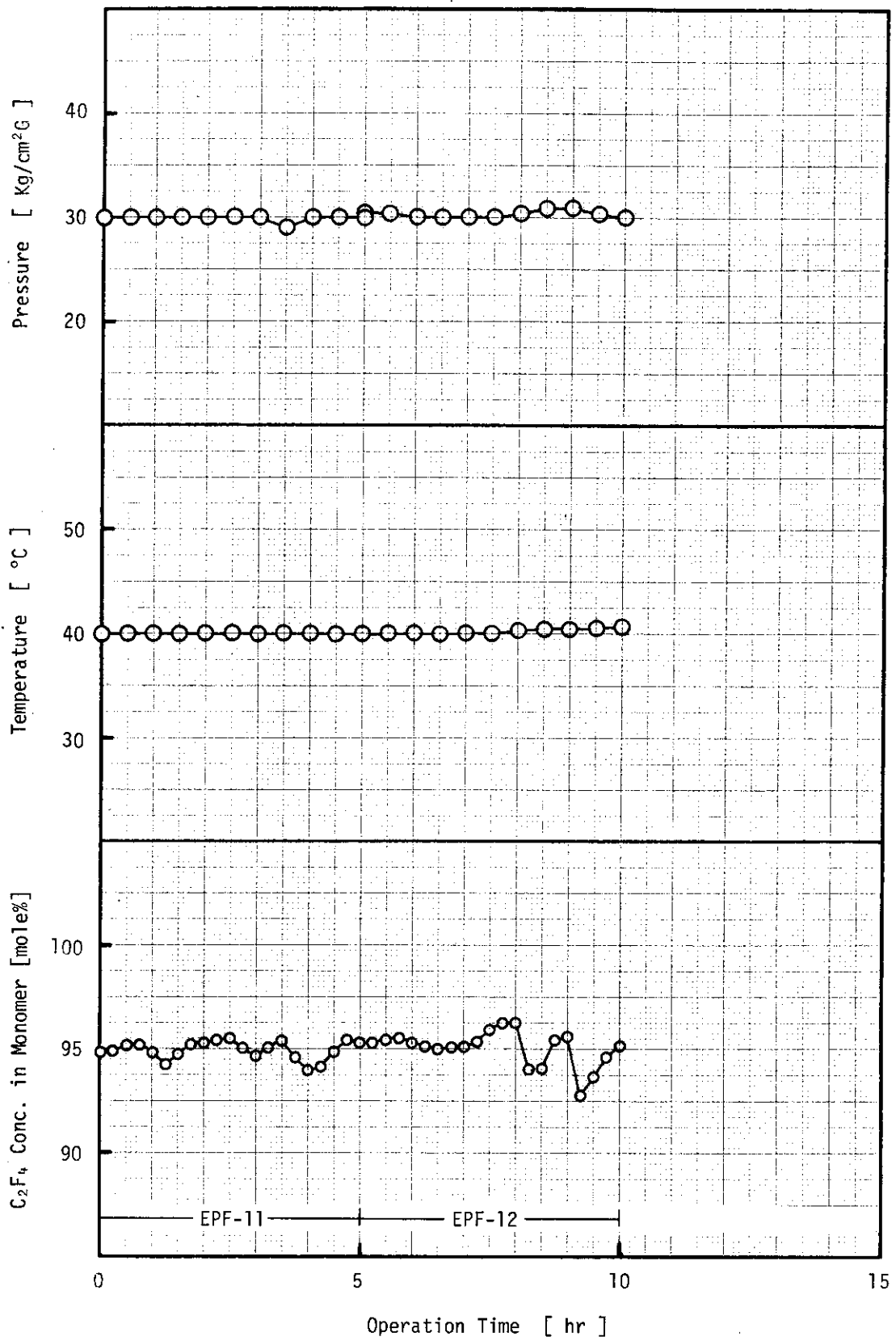


図 3. 6. 1 EPF - 11, 12 の運転データ

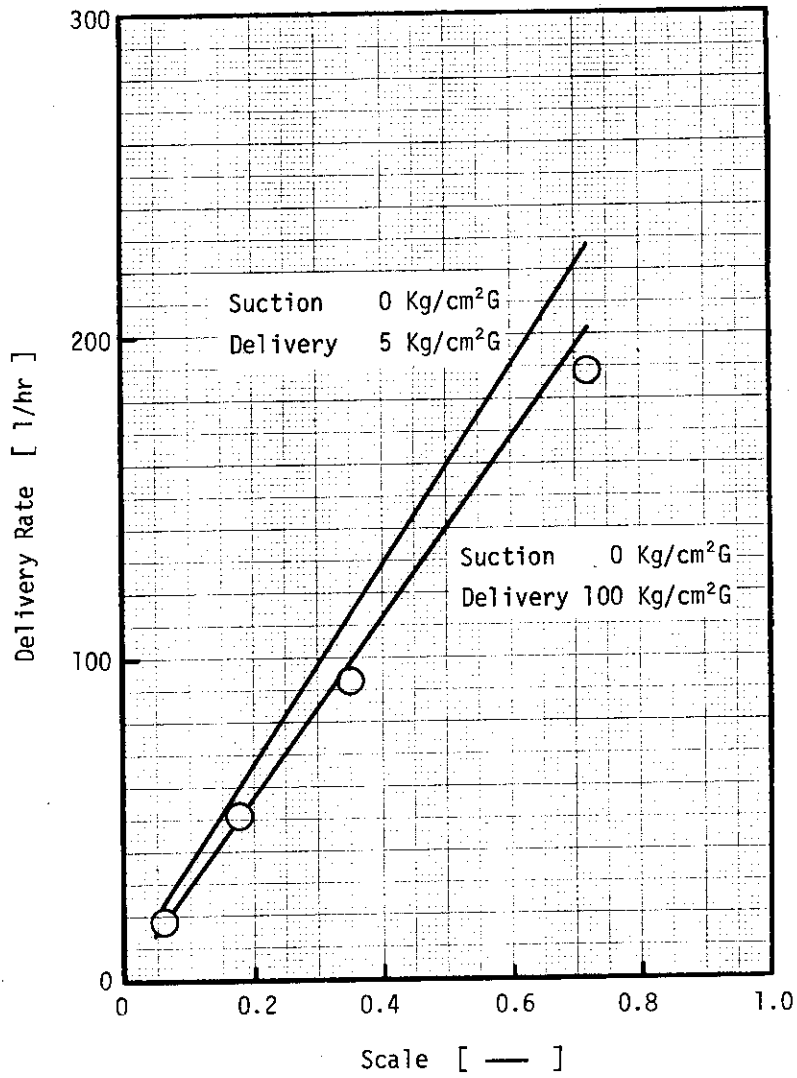


図 3.6.2 液循環ポンプ (P-9) のバイエル目盛と吐出量との関係

3.7 EPF-13~16の運転

3.7.1 運転の目的

EPF-7~10の運転では、ラテックス循環量を変化させ反応におよぼす平均滞留時間の影響を調べた結果、重合速度はラテックス循環量がある値までは変わらず、それ以上になると増大するだろうという予測に反し、50 ℓ/hrのラテックス循環量で重合速度は最大値を示した。

ラテックス循環量が100 ℓ/hr, 200 ℓ/hrで予想より低い重合速度を得たのは、EPF-8の反応終了後にラテックスを抜き新たに乳化水溶液を送入したので、乳化水溶液の脱酸素が不十分だったか、あるいはEPF-7,8のラテックスを完全に抜出すことができなかったため、EPF-9,10では粒子数が低下してしまったのが原因と考えられた。また、ラテックス循環量が20 ℓ/hrのときの重合速度が50 ℓ/hrのときの値の約1/4と極端に低い値を示したのは、ポリマーの粒子径がまだ小さくモノマーの溶容量が少いうえに滞留時間が長かったため、ポリマー粒子へのモノマーの供給が不十分だったのが原因と考えられた。

そこで、今回の運転では、これらの点を明確にするため、同一のラテックスで、100 ℓ/hr, 50 ℓ/hr, 200 ℓ/hr, 20 ℓ/hrの順にラテックス循環量を変化させ、平均滞留時間による影響を再び調べてみることにした。

3.7.2 運転の概要

10月15日にEPF-13の運転を4時間行なった。今回は粒子形成期の運転条件として反応開始後の1時間は50 ℓ/hrのラテックス循環量で運転し、その後EPF-13の条件である100 ℓ/hrのラテックス循環量に変更した。

翌10月16日、ラテックス循環量50 ℓ/hrでEPF-14の運転を3時間行なったのち反応を一時中断した。次の運転条件であるラテックス循環量200 ℓ/hrに条件設定を変更し、約1時間の空運転を行なったのち反応を再開してEPF-15の運転に入り、3時間後に運転を終了した。

翌10月17日、ラテックス循環量20 ℓ/hrの条件で約1時間の空運転を行なったのち、EPF-16の運転を開始し、3時間後に運転を終了した。

今回の運転では、一条件につき3時間の運転を予定したので、ラテックスのポリマー濃度の測定は30分毎に実施した。EPF-13~16の運転では、気相モノマーの組成制御にやや難点があった以外には、特にトラブルは無く、極めて順調であった。

3.7.3 運転準備

(1) 乳化水溶液の調整

従来と同様の方法で、乳化剤濃度1 wt %の乳化水溶液を水貯槽(V-13B)に10 ℓ調整し、約30時間窒素バブリングを実施した。また別の貯槽(V-13A)には、0.5 wt %の洗滌用乳化水溶液を10 ℓ調整した。

(2) 乳化水溶液による系内の洗滌

EPF-12の運転後に用いた洗滌用乳化水溶液で再度系内を洗滌した。洗滌は100 ℓ/hrの循環量で1時間行なった。

洗滌後に乳化水溶液を抽出したが、反応器中(HV-90~V-15~HV-82)の乳化水溶液量は2.64 ℓであった。

(3) フロンによる系内の洗滌

乳化水溶液による洗滌を行なったのち、気液分離槽(V-9)の予備ノズルから、約8 ℓのフロン(R-113)を入れ、100 ℓ/hrの循環量で約3時間系内の洗滌を実施した。抽出したフロンはかなりよごれていて静置するとフロン界面上にラテックスおよび乳化破壊して析出したポリマーと思われる浮遊物が層を成して浮いた。

窒素パージで系内の残存フロンを除去したのち、反応器の蓋を開けて点検したが、内部は極めて良く洗滌されていた。

(4) 真空脱気

系内に残存するフロンを完全に除去するため、真空脱気を約3時間行なった。本体に付属する真空ポンプ(P-4)による脱気他に液循環ポンプ出口ドレン弁から別の真空ポンプ(100 ℓ/min)で脱気した。トラップには、主として水、析出ポリマーが補集された。なお、真空脱気時には、約80℃の温水を循環ユニットと反応ユニットに循環し、系の温度を70~80℃に昇温した。

(5) 漏洩テスト

窒素圧50 kg/cm².Gで、従来通りの方法で漏洩テストを行なったが、特に異常は無かった。

(6) モノマーの調整

初期仕込用モノマーは、EPF-13のときの使用残りがV-3のモノマーポンベに3.6 kgあるので、これをそのまま使用する。

追加仕込用モノマーは、前回の残りでは不十分なので、V-1のモノマーポンベにテトラフルオロエチレンを667 g、プロピレンを339 g追加し、全量を3.6 kg、組成が55/45になるように調整した。

(7) モノマーの組成チェック

追加仕込用モノマー(V-1)の組成をガスクロで分析したところ、63/37という結果を得た。翌朝まで放置したのち分析したところ、前日の測定結果とあまり違わなかったため、今度は、容器を振って十分に混合したのちサンプリングし分析した結果、組成は53.8/46.2であった。

この結果、モノマーを調整後は単に放置するだけでなく、振とうするなどして、積極的に混合する必要があることが明らかとなった。

モノマー供給ライン、組成制御ラインは、窒素置換後モノマーによる置換を行なった。

(8) 乳化水溶液、モノマーの初期仕込み

系内を真空脱気したのち、高純度窒素の導入とパージを繰返して系内の置換を行なった。その後、従来の方法と同様にして1 wt %の乳化水溶液を約8 ℓ系内に導入した。今回はモノマーの仕込前に真空ポンプで500 mm Hg程度まで脱気を行ない、その後、初期仕込用モノマーを約10 kg/cm².Gの圧力になるまで導入した。翌日、反応開始前にさらに初期仕込用モノマーを30 kg/cm².Gの圧力になるまで導入した。

3.7.4 運転状況

(1) 圧力制御

EPF-13~16の運転における圧力制御は、従来通りPCV-2の2次圧調節弁で行ない、図3.7.1に示すように反応圧力はほぼ一定に保たれた。

(2) 温度制御

温度制御も従来の方法と同様、約40℃の温度に制御された温水を反応ユニットと循環ユニットに循環して行なった。

反応器内の温度は図3.7.1に示したように、EPF-13~16では約40℃とほぼ一定であったが、ラテックス循環量が少ないときには4基の反応器に温度差が生じた。EPF-16のラテックス循環量が20ℓ/hrのときでは、V-15A~39.2℃、V-15B~40.0℃、V-15C~40.5℃、V-15D~40.0℃であった。

(3) 組成制御

今回の運転でも、気相モノマーの組成制御にやや難点があった。特にEPF-13では図3.7.1に示したように、気相モノマーのプロピレン濃度が8.5%から11.4%まで大きくハンチングした。EPF-14以降では、ハンチングに注意しすぎたため、設定組成からややずれた組成で一定値を保つ結果となってしまった。

プロピレン濃度の平均値は、EPF-13では10.4%、EPF-14では10.2%、EPF-15では9.5%、EPF-16では10.6%であった。

(4) ガス循環量

前回と同様にして、気相モノマーの循環量を少くして運転した。その結果、ガス循環ラインへのラテックスの混入はなかった。流量積算計(FS-2)の1時間当りのカウント数の平均値は、EPF-13では27.2、EPF-14では29.0、EPF-15では39.4、EPF-16では32.4であった。

(5) ラテックス循環量

EPF-13の反応開始後の1時間は、ラテックス循環量を50ℓ/hrとして運転を行ない、粒子形成期における条件をEPF-11.12の運転と同一とした。EPF-13~16ではラテックス循環量をそれぞれ100ℓ/hr(バイエル目盛0.35)、50ℓ/hr(0.175)、200ℓ/hr(0.72)、20ℓ/hr(0.06)として予定どおりの運転を行なった。

(6) 気液分離槽の液面

気液分離槽の液面は、ラテックス循環量が200ℓ/hrのEPF-15の運転以外では気液接触槽と気液分離槽間のガスラインのバルブ(HV-87)を全閉にしておく、ほぼ一定値を保った。EPF-15では液面が上昇する傾向にあったので、HV-87の開度を調節して一定値に保つようにした。

EPF-13~16の運転では、気液分離槽の液面は全て15~17cmでほぼ一定値に保たれていた。

3.7.5 運転結果

(1) 系内のラテックス量

EPF-16の運転終了後、系内から拔出されたラテックス量は次のとおりであった。

V-15 反 応 器 2.56 ℓ

V-8	気液接触槽	3.60 ℓ
V-9	気液分離槽	2.12 ℓ
合計		8.28 ℓ

また、EPF-13～16の運転中にサンプリング等で抽出したラテックス量はそれぞれ165 mℓ, 110 mℓ, 90 mℓ, 105 mℓであった。

(2) 系内水量の変化

最後に抽出したラテックスの密度は約 1.069 g/mℓ, ラテックス濃度は約 17 wt%であったので、

$$\text{ラテックス全体の重量} \quad 8.28 \times 1.069 = 8.851 \text{ kg}$$

$$\text{ポリマーの重量} \quad 8.851 \times 0.17 = 1.505 \text{ kg}$$

$$\text{水の重量} \quad 8.851 - 1.505 = 7.346 \text{ kg}$$

となり、水の密度を 1.0 g/mℓ とすると、最終ラテックス中の水量は約 7.35 ℓ と推定される。運転中サンプリング等で抽出したラテックス量とそのラテックス中に含まれる水量はほぼ等しいとすると、各運転における系内の水量の平均値は次のようになる。

$$\text{EPF-16} \sim 7.40 \text{ ℓ}, \text{ EPF-15} \sim 7.50 \text{ ℓ}, \text{ EPF-14} \sim 7.61 \text{ ℓ}, \text{ EPF-13} \sim 7.76 \text{ ℓ}$$

(3) ラテックス中の溶存モノマー量および溶存モノマー組成

EPF-13～16の運転中に従来どおりの方法で、循環ラテックス中の溶存モノマー量および溶存モノマー組成の測定を行ない、その結果を表 3.7.1 に示した。EPF-7～10における溶存モノマー量の測定結果では、ラテックス循環量の増加に伴い、溶存モノマー量が増加するものと考えていたが、今回の測定結果ではそのような傾向は無く、図 3.7.2 に示したように、ラテックス循環量が 100 ℓ/hr 以下では、ラテックスのポリマー濃度に比例して溶存モノマー量が増加する傾向を示した。このことは、100 ℓ/hr 以下のラテックス循環量では、ラテックス中への気相モノマーの巻き込みは無く、測定された溶存モノマーはほとんど粒子中に溶存しているものであることを示している。

液循環ポンプ停止時に測定したときの溶存モノマー量は、従来の測定結果と異り、ポンプ稼動中における溶存モノマー量より大きい値を示した。これは、液循環ポンプ停止時のデータは、いずれも一晩放置した後に測定したものであり、この間にポリマー粒子に対するモノマー供給が十分に行なわれ溶解平衡に達していたものと考えられる。

一方、ポンプ稼動時の反応中では、ポリマー粒子中へのモノマーの供給速度と消費速度のバランスで、ポリマー粒子中に溶存するモノマー量は静的平衡値より少なくなっているのではないかと思われる。

図 3.7.3 に、溶存モノマーのプロピレン濃度とラテックス濃度との関係を示した。この図で明らかのように、粒子が小さい反応初期ではプロピレン濃度が高く、ラテックスのポリマー濃度の増加に伴いプロピレン濃度は低下し、あるポリマー濃度以上になると一定のプロピレン濃度になる傾向を示した。これに対し、ラテックス循環量が 200 ℓ/hr のときは、溶存モノマー中のプロピレン濃度は気相モノマーのプロピレン濃度とほぼ同一で、気相のモノマーがラテックス中に巻き込まれていることを示している。

(4) ラテックスのポリマー濃度と重合速度

今回は運転と並行してラテックスのポリマー濃度の測定を行なった。測定方法は従来と同じであるが、ラテックスの乾燥にはエアバスを用い、100～120℃の温度で乾燥させた。

ラテックスのポリマー濃度の測定結果を表 3.7.2 に示した。また、ポリマー濃度の増加速度と系内の平均水量から重合速度を求め、その結果を表 3.7.3 に示した。

表 3.7.1 循環ラテックス中の溶存モノマー量, 溶存モノマー組成 (EPF-13~16)

Run No. EPF-	サンプリング時刻	照射時間 (Hr)	循環ポンプ (P-89)	採取液量 (mL)	採取ガス量 (mL)	採取ガス組成 (モル%)		単位液量当りの溶存モノマー量		備 考		
						C ₂ F ₄	C ₃ H ₆	(mole/mL)	(g/mL)	ガス組成 (C ₂ H ₄ モル%)	液循環量 (L/hr)	そ の 他
13	¹⁰ / ₁₅ 11:40	0.17	作動中	35.0	19.2	62.7	38.0	2.24 × 10 ⁻⁵	1.76 × 10 ⁻³	89.5	50	
	12:30	1.0	"	34.0	20.3	73.1	26.9	2.44 × 10 ⁻⁵	2.06 × 10 ⁻³	90.4	100	
	13:30	2.0	"	27.0	23.4	70.7	29.3	3.54 × 10 ⁻⁵	2.94 × 10 ⁻³	89.5	"	
	15:30	4.0	"	23.7	31.7	85.8	14.2	5.47 × 10 ⁻⁵	5.02 × 10 ⁻³	89.4	"	
14	¹⁰ / ₁₆ 9:20	4.0	停止中	21.0	33.8	78.8	21.2	6.58 × 10 ⁻⁵	5.77 × 10 ⁻³		0	
	¹⁰ / ₁₆ 10:30	4.0	作動中	17.5	34.3	76.9	23.1	8.02 × 10 ⁻⁵	6.94 × 10 ⁻³	90.3	50	
	13:30	7.0	"	19.3	31.3	88.2	11.8	6.63 × 10 ⁻⁵	6.18 × 10 ⁻³	90.0	"	
15	14:40	7.17	"	10.0	41.0	81.4	18.6	1.68 × 10 ⁻⁴	1.50 × 10 ⁻²	89.8	200	
	16:00	8.5	"	11.5	44.1	90.5	9.5	1.57 × 10 ⁻⁴	1.48 × 10 ⁻²	90.8	"	
	17:30	10.0	"	8.0	42.2	90.2	9.8	2.16 × 10 ⁻⁴	2.03 × 10 ⁻²	91.2	"	
	¹⁹ / ₁₇ 10:10	10.0	停止中	9.5	53.3	89.5	10.5	2.29 × 10 ⁻⁴	2.15 × 10 ⁻²		0	
16	¹⁰ / ₁₇ 11:00	10.0	作動中	10.3	52.9	85.7	14.3	2.10 × 10 ⁻⁴	1.93 × 10 ⁻²	90.5	20	
	14:00	13.0	"	15.7	49.1	85.2	14.8	1.28 × 10 ⁻⁴	1.17 × 10 ⁻²	89.1	20	

表 3.7.2 Results of EPF-13 ~ 16

Run No.	Irradiation Time [hr]	Polymer Concentration		Molecular Weight [10 ⁴]	
		[wt%]	[g/l-H ₂ O]		
EPF-13	1.0	0.65	6.49	6.6	
	2.0	1.72	17.5		
	2.5	2.13	21.7		
	3.0	2.91	29.9		
	3.5	3.29	34.0		
	4.0	3.94	41.0		
EPF-14	4.0	3.47	36.0	6.6	
	4.5	4.19	43.7		
	5.0	5.01	52.8		
	5.5	5.58	59.1		
	6.0	6.15	65.6		
	6.5	6.86	73.7		
	7.0	7.58	82.0		
EPF-15	7.2	7.81	84.7	6.1	
	7.5	8.57	93.7		
	8.0	9.39	103.0		
	8.5	10.08	112.1		
	9.0	11.18	125.9		
	9.5	12.13	138.1		
EPF-16	10.0	13.03	149.8	8.1	
	10.0	13.10	150.7		8.8
	11.0	14.33	167.2		
	12.0	15.70	186.2		
	13.0	16.98	204.5	5.2	

表 3.7.3 EPF-13 ~ 16 の重合速度

RunNo. EPF -	ラテックス循環量 (l/hr)	水 1 l 当りのポリマー の生成速度 ($g/l-H_2O/hr$)	系内の平均水量 (l)	系全体でのポリマー の生成速度 (g/hr)	重合速度 ($g/l.hr$)
13	100	12	7.76	93.1	56.8
14	50	15	7.61	114.2	69.6
15	200	23	7.50	172.5	105.2
16	20	18	7.40	133.2	81.2

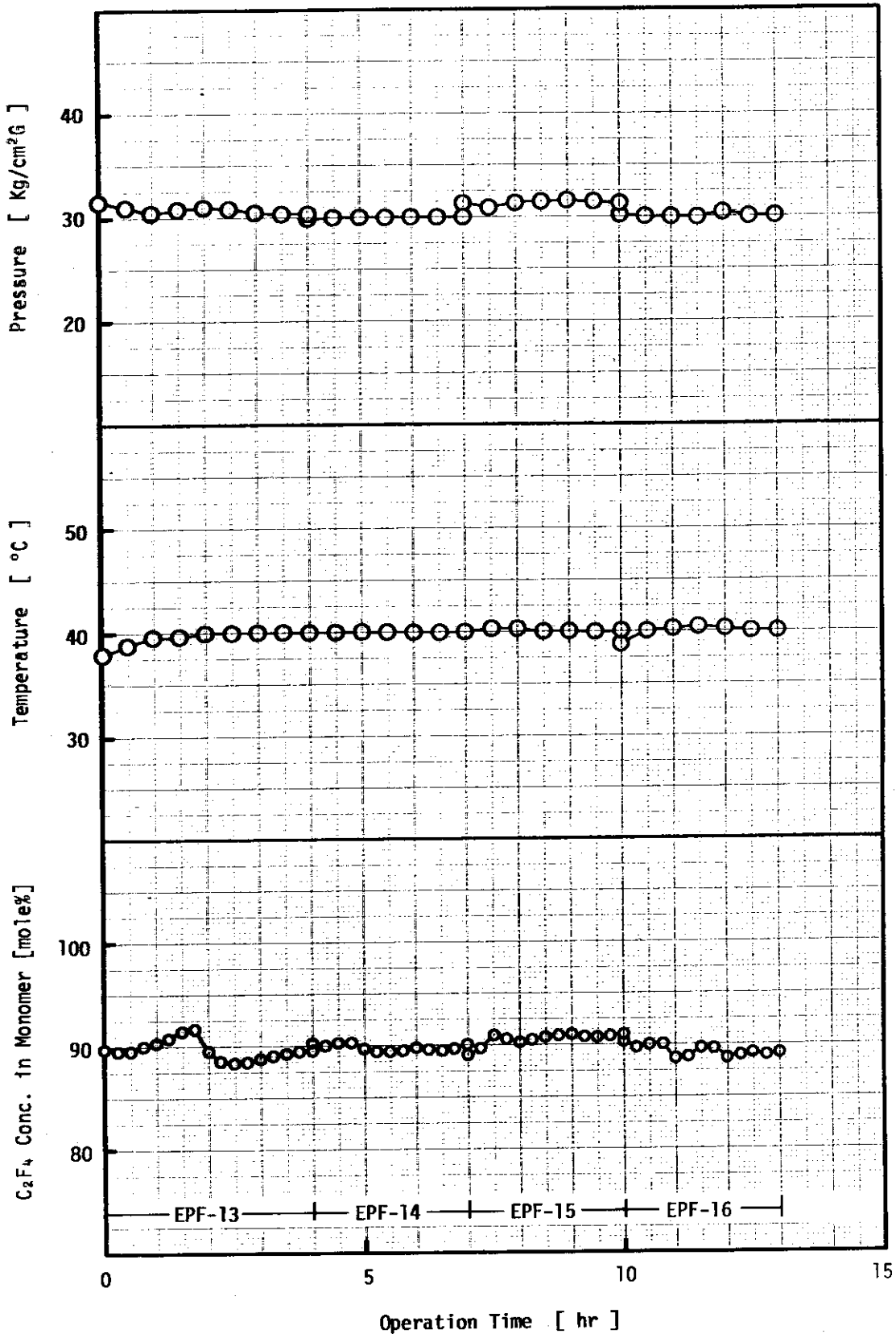


図 3.7.1 EPF - 13 ~ 16 の運転データ

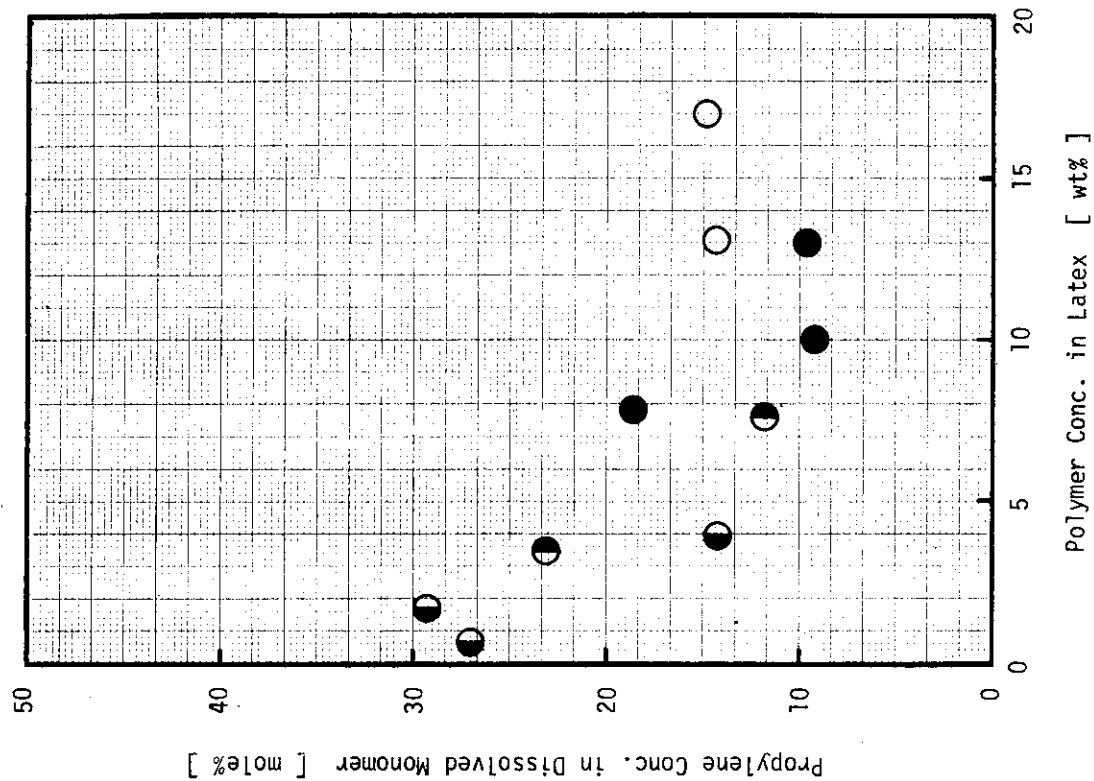


図 3.7.3 溶解モノマー組成とポリマー濃度との関係 (EPF-13~16)
(符号は図 3.7.2 と同じ)

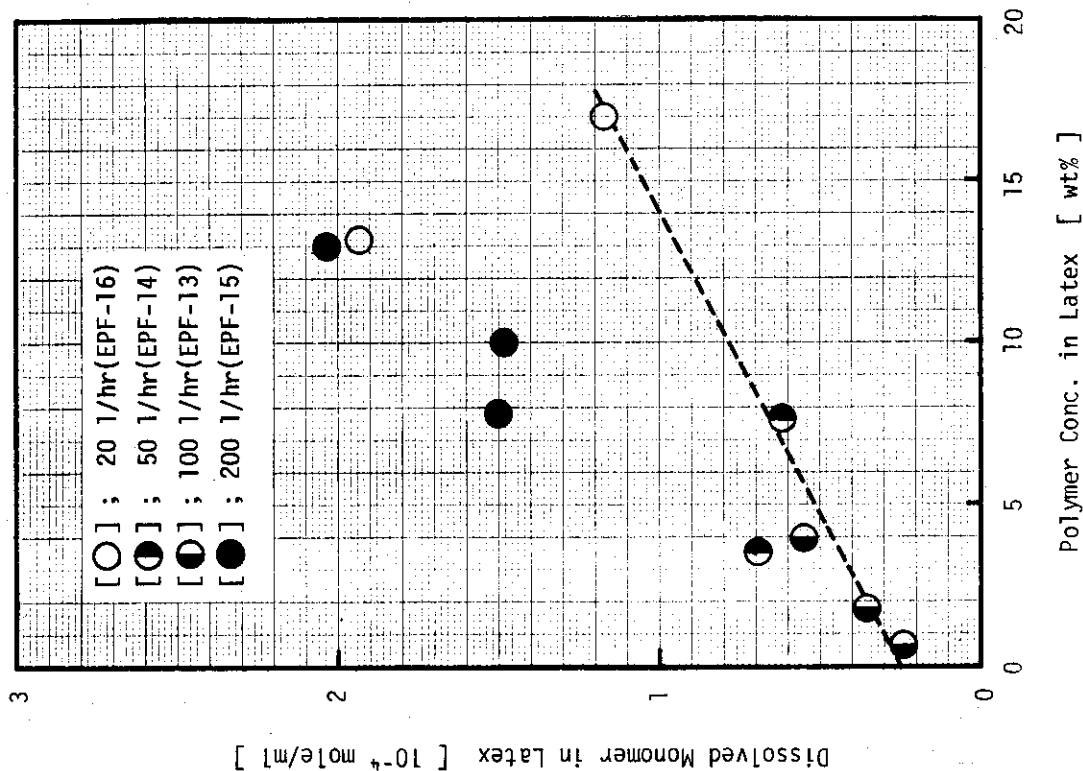


図 3.7.2 溶解モノマー量とポリマー濃度との関係 (EPF-13~16)

3.8 EPF-17の運転 (1975年10月30日, 31日)

3.8.1 運転の目的

今までの運転では、同一反応条件であっても重合速度に差が生じ、再現性のあるデータを得ることは困難であった。この原因として、

- (i) 乳化水溶液の脱酸素が不十分
- (ii) 系内の泡立ちによる反応容積の変化
- (iii) 系内のよごれと洗滌の効果
- (iv) モノマーの供給が不十分、ポリマー組成の偏り
- (v) 粒子形成期の運転条件による粒子数の変化

などが考えられる。

これまでの運転の結果

- (i) 乳化水溶液の窒素バブリングは24時間以上行なえば十分である。
- (ii) 系内の泡立ちは装置上の改良によりほぼ改善された。
- (iii) 系内をフロンでよく洗滌し、真空脱気を行なった後の運転では、比較的高い重合速度が得られ、かつきれいなラテックスが得られているので系内はときどき洗滌した方がよい。
- (iv) ラテックスの循環量によっては反応の初期にモノマーの供給が不十分となり重合速度を低下させる。

などのことが明らかとなった。

重合速度に大きく影響するものとして粒子数がある。今回の運転では、粒子形成期の運転条件が同じなら定常時において同一の粒子数が得られるかどうか、また、同一の運転条件で運転を行なった場合、重合速度が一定になる定常領域があるのか、あるとすれば定常状態に達するまでに要する運転時間はどれ位かを明らかにすることを目的に、同一条件での長時間運転を試みる。

3.8.2 運転の概要

前回の運転 (EPF-13 ~ 16) と同一条件とするため、前回と同様にして系内をフロン (R-113) で洗滌し、真空脱気を十分に行なった。運転は10月29日、30日の2日間を予定していたが、10月29日の反応開始前にガス循環ラインにラテックスが混合し、系内が泡立ったことが判明したので、29日の運転を中止し、系内の乳化水溶液およびモノマーを抜き出し、系内の窒素置換とガス循環ラインの真空脱気を再び行ない、翌30日、新たな乳化水溶液の仕込み、モノマーの初期仕込みを行ない、30日、31日の2日間、運転を行なった。

10月30日、前回の運転と同様まず50 ℓ/hrのラテックス循環量で1時間反応を行なったのち、ラテックス循環量を100 ℓ/hrとしてその後5時間運転を行なった。(EPF-17-1)。翌31日にも引き続き100 ℓ/hrのラテックス循環量で6時間の運転を行なった。(EPF-17-2)。

ラテックスのポリマー濃度の測定は、1時間毎に行ない、前回と同様運転と並行して測定した。

3.8.3 運転準備

- (1) 乳化水溶液の調整

従来の方法と同様にして水貯槽 (V-13B) に 1 wt% の乳化水溶液を 8 ℓ 調整し、窒素バブリングを約 24 時間行なった。29 日の反応開始前に系内が泡立ち乳化水溶液を抽出したので、新たに 1 wt% の乳化水溶液を 8 ℓ 調整し、いつもより多めの窒素流量で約 20 時間窒素バブリングした。

(2) 乳化水溶液による系内の洗滌と反応容積の測定

前回の運転後に用いた洗滌用乳化水溶液で、再び系内の洗滌を 100 ℓ/hr の循環量で約 1 時間行なった。その後、循環量を 50 ℓ/hr としてさらに 30 分間循環させたのち、反応器前後のバルブ (HV-126, 127) を閉じ、反応器以外の乳化水溶液を放出したのち、反応器内 (HV-126 ~ V-15 A, B, C, D ~ HV-127 間) の乳化水溶液量をメスシリンダーで測定した。その結果、反応容積は計算値よりやや多い 1.64 ℓ であることが明らかとなった。

(3) 漏洩テスト

窒素圧 50 kg/cm².G で漏洩テストを行なった。その結果特に異常は認められなかった。

(4) フロンによる系内の洗滌

前回と同様の方法で、系内に約 8 ℓ のフロン (R-113) を入れ 100 ℓ/hr の循環量、系の温度 80 °C で約 3 時間系内の洗滌を行なった。洗滌後抽出したフロンは前回と異りほとんどよごれていなかった。

フロンを抽出した後、窒素パージを行ない、系内のフロンを除去した後、前回と同様の方法で真空脱気を行なった。真空脱気は 80 °C で約 2 時間実施した。

(5) 残存モノマー量の測定とモノマーの調整

追加仕込用モノマー (V-1) (55/45) の残存量 0.95 kg

初期仕込用モノマー (V-3) (90/10) の残存量 1.9 kg

であったので、次のようにモノマーの追加充填を行なった。

V-1 C₂F₄ = 1870 gr, C₃F₆ = 643 gr 計 2513 gr 追加

V-3 C₂F₄ = 1624 gr, C₃F₆ = 76 gr 計 1700 gr 追加

また、追加充填を行なったのち、それぞれのモノマー組成をガスクロで分析した結果次のとおりであった。

V-3 初期仕込用モノマー 液相 C₂F₄ / C₃F₆ = 88.7/11.3

ガス相 C₂F₄ / C₃F₆ = 88.9/11.1

V-1 追加仕込用モノマー 液相 C₂F₄ / C₃F₆ = 47.6/52.4

ガス相 C₂F₄ / C₃F₆ = 49.1/50.9

(6) 乳化水溶液、モノマーの初期仕込み

系内を真空脱気したのち、高純度窒素およびモノマーで従来の方法と同様の方法で全系の置換を行なった。その後、前回と同様の方法で乳化水溶液約 8 ℓ を系内に仕込んだのち、初期仕込用モノマーを 10 kg/cm².G の圧になるまで系内に導入した。

(7) 乳化水溶液の交換に伴う準備

系内の乳化水溶液およびモノマーを放出し、再び系内を窒素置換し、乳化水溶液の再仕込みを行なった。

初期仕込モノマーは残りのものを使用したか、系の圧が約 18 kg/cm².G までしか上がらなかつ

たので、95/5 のモノマーおよび組成制御用のプロピレンを仕込み、気相モノマー組成が 90/10 になるように調整した。

また、追加仕込モノマーの組成がプロピレン過剰だったので、V-1 のモノマーボンベから約 650 g のモノマーをパージし、新たにテトラフルオルエチレンを 650 g 追加充填した。組成調整後にモノマー組成をガスクロで分析したところ、液相およびガス相の組成はそれぞれ 50.0/45.0, 55.3/44.7 であった。

10月31日には前日の運転 (EPF-17-1) で組成制御用の 99/1 のモノマーが不足になったので (残量 322 g), 新たにテトラフルオルエチレンを 1236 g, プロピレンを 6.4 g 追加して使用した。

3.8.4 運転状況

(1) 圧力制御

EPF-17 の圧力制御は従来どおり PCV-2 の 2 次圧調節弁で行ない、図 3.8.1 に示すように反応圧力は一定に保たれた。

(2) 温度制御

従来と同様に、約 40°C に温度を制御した温水を反応ユニットおよび循環ユニットに循環して温度コントロールを行なった。反応温度は図 3.8.1 に示したように約 40°C で一定であった。

(3) 組成制御

10月30日および31日の反応開始直後の気相モノマー組成が、それぞれプロピレン過剰およびテトラフルオルエチレン過剰となり、設定値からのずれが生じたが、その後は順調に制御され、図 3.8.1 に示したように、EPF-17-1 (30日) では気相モノマーのプロピレン濃度が約 10.6%, EPF-17-2 (31日) では 9.7% で一定組成に保たれた。これは、追加仕込モノマーの組成が 55.0/45.0 であったので、特に組成制御用モノマーを供給しなくても気相モノマー組成が変動しなかったことによるものである。

(4) ガス循環量

前回と同様の方法で、気相モノマーの循環量を調節した。流量積算計 (FS-2) の 1 時間当りのカウント数は EPF-17-1 では平均 19.6, EPF-17-2 では平均 32.6 であった。

(5) ラテックス循環量

EPF-17-1 (30日) の反応開始から 1 時間は、50 l/hr. (バイエル目盛 0.175) のラテックス循環量で運転を行ない、その後は 100 l/hr (バイエル目盛 0.35) の一定条件で運転を行なった。

(6) 気液分離槽の液面

気液分離槽の液面は前回の運転時と同様、HV-87 を全閉にしておくとはほとんど一定値を保ち EPF-17-1 ~ 17-2 の運転をとおして液面は 15 ~ 17 cm の範囲で一定であった。

なお、10月29日の反応開始前の泡立ちは、HV-87 が完全に閉じていなかったため、気液分離槽の液面が低下、これに伴い、気液接触槽の液面が上昇してしまったため、乳化水溶液がガス循環ラインに混入したためと推定された。

3.8.5 運転結果

(1) 系内のラテックス量

EPF-17-2の運転終了後、系内から抽出されたラテックス量は次のとおりであった。

V-15	反応器	2.64 ℓ	2.736 kg	$\rho = 1.036$
V-8	気液接触槽	2.57 ℓ	2.669 kg	$\rho = 1.039$
V-9	気液分離槽	2.59 ℓ	2.680 kg	$\rho = 1.035$
合計		7.80 ℓ	8.085 kg	$\rho = 1.037$

また、EPF-17-1および17-2の運転中にサンプリング等で抽出したラテックス量はそれぞれ224 mℓ、115 mℓであった。

(2) 系内水量

EPF-13～16の運転で述べた方法で系内の水量を推算した結果、EPF-17-2における最後の4時間の平均水量は7.09 ℓであり、また、EPF-17全体の平均水量は7.16 ℓであった。

(3) ラテックス中の溶存モノマー量、溶存モノマー組成

EPF-17では溶存モノマー量の測定を8回行ない、その結果を表3.8.1に示した。また、前回と同様、ラテックスのポリマー濃度と溶存モノマー量との関係をプロットしたところ、EPF-13～16の場合と同様に、溶存モノマー量とポリマー濃度との間に直線関係が得られた。10月31日11時に測定したときの溶存モノマー量はこの直線関係からずれているが、このデータは一晩放置したのちに測定したもので、十分に溶解平衡に達しているため大きな値を示したものである。

溶存モノマーのプロピレン濃度とラテックスのポリマー濃度との関係はEPF-13～16の場合と同様の傾向を示し、反応開始後ポリマー濃度の増加とともにプロピレン濃度は低下し、ポリマー濃度が10 wt%以上になるとプロピレン濃度は約10%で一定となった。

(4) ラテックスのポリマー濃度と重合速度

ラテックスのポリマー濃度の測定結果を表3.8.2に、またポリマー濃度の経時変化を図3.8.2に示した。図3.8.2で明らかなように、ラテックスのポリマー濃度は、反応開始後7～8時間までは加速的に上昇し、それ以降では一定速度で増加した。ポリマー濃度が加速的に上昇する非定常領域が生じるのは、粒子数が増加し続けているためによるものか、モノマーの供給が不十分のため粒子中のモノマー組成がテトラフルオールエチレン過剰となることによるのかは、現段階では不明であり今後の検討を要する。

定常領域における重合速度はポリマー濃度の増加速度(16.6 g/ℓ-H₂O/hr)と系内の平均水量(7.09 ℓ)および反応容積(1.64 ℓ)から71.8 g/ℓ・hrという値が得られた。この重合速度はEPF-14と同程度であるが、EPF-13の56.8 g/ℓ・hrより大きくEPF-16の81.2 g/ℓ・hrより小さい。

今、仮に反応開始後の時間領域がEPF-13, 14に相当する部分をEPF-17-a, 17-bとして重合速度を求めてみると、反応開始後1時間目から4時間目までのEPF-17-aでは38.0 g/ℓ・hr、4時間目から7時間目のEPF-17-bでは55.4 g/ℓ・hrとなり、EPF-17-aはEPF-13よりも、またEPF-17-bはEPF-14よりも低い重合速度を示し一致しない。すなわち、同じ反応時間領域の重合速度で比較すると今回の結果は前回(EPF-13～16)に比べて低く、粒子形成

表 3.8.1 循環ラテックス中の溶解モノマー量、溶解モノマー組成 (EPF-17)

Run No. EPF-	サンプリング時刻	照射時間 (Hr)	循環ポンプ (P-8,9)	採取液量 (ml)	採取ガス量 (ml)	採取ガス組成 (モル%)		単位液量当りの溶解モノマー量 (g/ml)	備考			
						C ₂ F ₄	C ₃ H ₆		ガス組成 (C ₂ F ₄ mole%)	ラテックス濃度 (wt%)	その他	
17	19/30 12:05	0.08	作動中	38.7	19.5	60.4	39.6	2.10×10^{-5}	1.61×10^{-3}	89.0	0.08	
	13:00	1.0	"	36.7	0.5	71.2	28.8			88.0	0.42	
	15:00	3.0	"	30.5	30.5	75.6	24.4	4.16×10^{-5}	3.59×10^{-3}	89.5	2.20	
	17:00	5.0	"	23.5	31.7	74.6	25.4	5.61×10^{-5}	4.78×10^{-3}	89.3	4.24	
	10/31 11:00	6.0	"	17.5	47.5	78.7	21.3	1.13×10^{-4}	9.90×10^{-3}	88.9	5.37	
	13:00	8.0	"	17.5	39.9	88.0	12.0	9.48×10^{-5}	8.82×10^{-3}	90.5	7.67	
	15:00	10.0	"	14.5	41.5	89.9	10.1	1.19×10^{-4}	1.12×10^{-2}	90.3	10.39	
	17:00	12.0	"	12.0	43.0	90.0	10.0	1.49×10^{-4}	1.40×10^{-2}	90.3	12.99	

期の条件を同一にしても、同一の粒子数にはなっていないことを示唆するものであろう。

表 3.8.2 Results of EPF-17

Run No.	Irradiation Time [hr]	Polymer Concentration		Molecular Weight [10 ⁴]
		[wt%]	[g/l-H ₂ O]	
EPF-17-1	0.1	0.08	0.75	
	0.5	0.22	2.22	
	1.0	0.42	4.21	
	2.0	1.15	11.6	
	3.0	2.20	22.5	3.2
	4.0	2.91	30.0	
	5.0	4.24	44.3	7.1
EPF-17-2	6.0	5.39	57.0	
	6.0	5.37	56.7	
	7.0	6.39	68.2	
	8.0	7.67	83.1	6.4
	9.0	9.10	100.1	
	10.0	10.39	115.9	7.2
	11.0	11.74	133.0	
	12.0	12.99	149.2	7.7

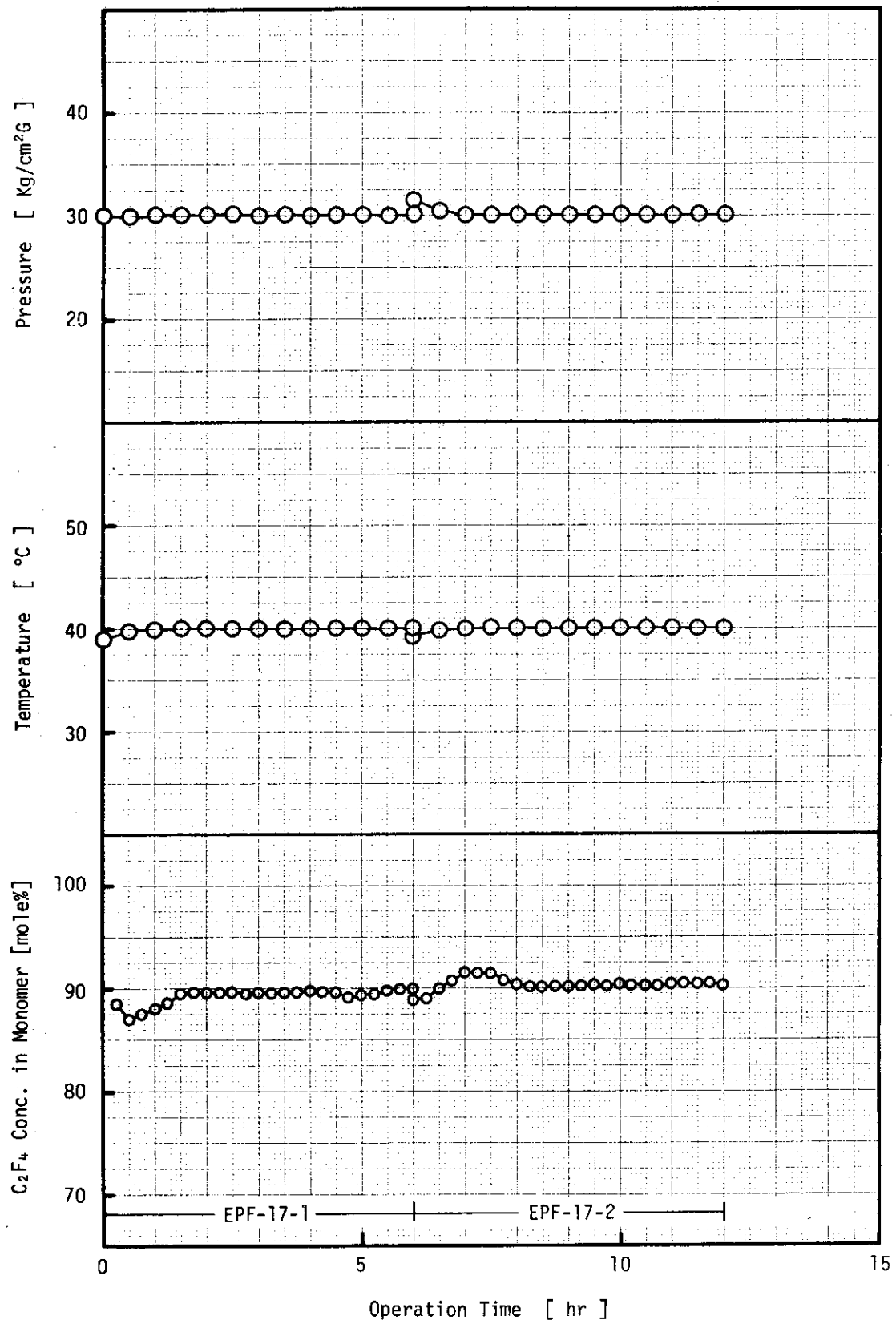


図 3.8.1 EPF-17 の運転データ

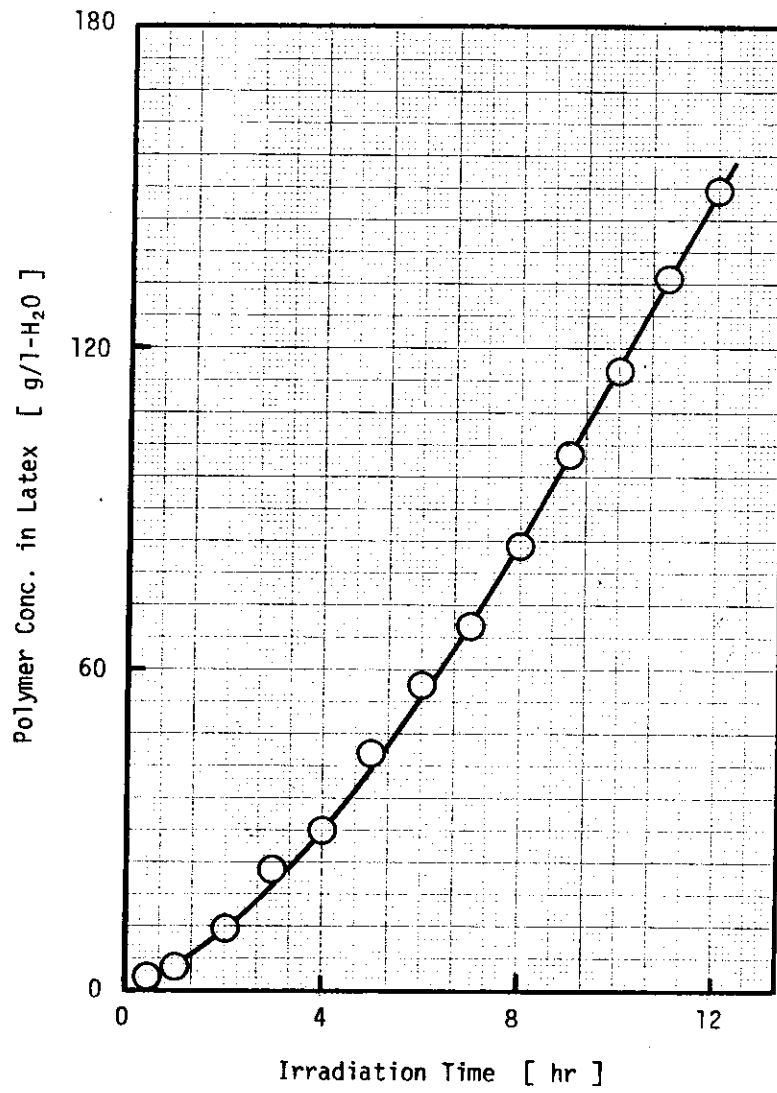


図 3.8.2 ポリマー濃度の経時変化 (EPF-17)

4. 結果と考察

第3章では、運転目的、運転状況および運転の結果得られた生データを中心として述べた。このシリーズの実験は連続重合反応装置を製作してから初めてのものであり、また、ラテックス循環方式による乳化重合法は全く新しい試みであったので、主として装置および操作上の問題が多く、重合反応に関する新しい知見を得るまでには至らなかった。

ここでは、乳化水溶液—モノマー系から出発する場合のラテックス循環方式による乳化重合法の問題点を、装置、操作上の面からと反応解析上の面から考察する。

4.1 初期トラブル、主として泡立ちについて

EPF-1～17の運転の結果、ガス循環ポンプ(P-8)の作動不良およびグランド部からの漏洩、ガスクロ用インテグレーターの作動不良、系内における乳化水溶液の泡立ち、などのトラブルが生じた。

ガスクロ用インテグレーターの作動不良は部品の欠陥によるもので本質的な問題では無かった。また、ガス循環ポンプのグランド部からのガスの漏洩は、グランド材質とプランジャーの冷却方法の変更で改善された。その他配管上の問題など若干の装置の手直しを要したが、装置規模のわりには初期トラブルも少く、乳化水溶液の泡立ちを除いては、機器の作動および装置の機能は全く正常であった。

EPF-1～17の運転で大きな問題となったのは、ガス循環系にラテックスが混入する一方、循環ラテックス中に気相モノマーを多量に巻き込み、系全体が気液混相状態になってしまう、いわゆる泡立ち現象であった。

装置設計時においては、気液の接触および分離について次のように考えていた。

- ① 気液接触槽では気相モノマーとラテックスとは混相状態になるので気液の分離が必要である。
- ② このため、気液分離に必要な滞留時間がとれる分離槽が必要であり、また分離した気相モノマーを気液接触槽に戻すラインが必要である。
- ③ 気液接触槽内のラテックスの保持量(ホールドアップ)は、気液接触槽から気液分離槽へのラテックスラインの高さを変えてラテックスのヘッド差を調節することで一定に保たれる。したがって、乳化水溶液の初期仕込量を適当に選べば、ラテックス循環系の容積は一定なので、気液分離槽内のラテックス(乳化水溶液)量は一定となるはずである。

しかし、気液分離槽に液面計を取付けて観察した結果、EPF-7～10の運転の項で述べたように、③で述べた予想に反し、気液分離槽の液面は液循環の開始とともに低下した。これは気液接触槽から気液分離槽へのラテックスラインの内径が不十分で抵抗が大きいため、気液分離槽へはガスラインを通して気液接触槽の気相モノマーが流入し、ラテックスはほとんど流入しないためと考えられた。この推測は、気液接触槽へのガスラインに付属するバルブ(HV-87)を閉止

すると、気液分離槽の液面が一定に保たれたことで立証された。

EPF-1~6の運転では、このHV-87のバルブを開いてラテックスの循環を行なったので、気液接触槽からのラテックスと気相モノマーの混相流は、気液分離槽に滞留することなく直ちに液循環ポンプで反応器に送られたものと考えられる。一方、気液接触槽内のラテックス量は増加し液面が上昇したため、その一部は気相モノマーに同伴してガス循環ラインに混入したものと考えられる。EPF-1~4の運転で系内の泡立ちが顕著化しなかったのは、4基の反応器の間を結ぶガスラインを通したバイパス流があったため、反応器内で気液の分離が行なわれたためと考えられる。

系内での泡成ちは、①気液分離槽内のラテックス量を一定に保ち、②気液接触槽内の気相モノマーの吹出部を底部から7 cm 上の位置に引上げ、気液接触槽の下部においても気液の分離をはかり、③気液接触槽内に充填してあったラシヒリングを取除く、ということではほぼ防止できるようになった。

しかし、乳化水溶液-モノマー系から出発する反応方式では、反応を開始してからポリマー粒子がある大きさになるまではフリーの乳化剤が多いため、気相モノマーの循環量やラテックスの循環量を増大させた場合には、系内の泡成ちを完全には防止しきれず、今後の問題として残された。

4.2 圧力、温度、循環流量、組成等の制御

EPF-1~17の運転では、反応圧力は $30 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G}$ でモノマーボンベ内の圧力より低かったので、モノマー供給ユニットの2次圧調節弁(PCV-2)で反応圧力を制御した。2次圧調節弁はブルドン管型の直動式のもので若干の応答遅れがあったが、反応圧力はほぼ設定どおりに保たれた。

反応器および気液接触槽等の槽類のジャケットに、一定温度に制御された温水を多量に循環する方法で温度制御を行なったが、設計時の予想どおり系の温度は一定に保たれた。また、ガス循環ラインは2重管を採用したので、モノマーの液化等によるトラブルは無かった。

気相モノマーの循環量は、流量記録調節計(FRC-2)と流量調節弁(FCV-2)で制御するように設計した。しかし、EPF-1~17の反応圧力は設計時に想定した圧力より低く、気相モノマー密度が小さいこと、循環流量を予定より低く設定しなければならなかったことで、設置したDPセルの差圧が小さく、流量記録調節計(FRC-2)による流量制御が困難であった。このため、気液接触槽の入口バルブ(HV-67)およびガス循環ポンプ吐出側からガス混合槽へのバイパスバルブ(HNV-2)の手動調節で気相モノマーの循環量を調節し、流量積算計でその循環量の確認を行なったが、流量の安定性および操作上特に問題は無かった。

ラテックスの循環量は、液循環ポンプの回転数を変えて調節した。反応中におけるラテックス循環量の測定は行っていないが、3.5.6(1)で述べたように、反応中と同一条件下でのラテックスの循環量を気液分離槽の液面低下から調べ、ほぼ設定値どおりの流量がでていることを確認した。

気相モノマーの組成制御方法として、ガス混合槽出口から一定時間毎にサンプリングを行ない、

ガスクロで組成を分析し、分析結果の判定により必要に応じて組成制御用モノマーを供給するという、全自動的な組成制御法を開発し、本装置にこの方法を採用した。実際に運転を行なった結果、気相モノマーの自動採取、自動分析および自動判定は予想どおり正常に機能した。しかし、組成制御用モノマーを供給してもすぐには組成の変化は検知されず、組成の応答に20分程度の時間を要するため、組成制御用モノマーを自動的に供給するとかえって組成の変動を大きくすることが明らかとなった。

気相モノマー組成の僅かな偏りを修正する場合には、追加仕込用モノマーの過剰供給もしくは供給停止による方法が適切な組成制御方法であり、操作上特に問題は生じなかった。また、追加仕込用モノマーの組成を気相モノマー組成、重合速度等に応じて適当に撰択すれば、組成制御を頻繁に行なわなくても組成は一定に保たれた。

4.3 ラテックス中の溶存モノマー量と溶存モノマー組成

EPF-7~17における循環ラテックス中の溶存モノマー量および溶存モノマーのプロピレン濃度の測定結果をラテックスのポリマー濃度に対してプロットし、それぞれ図4.1および図4.2に示した。

ラテックスに溶存するモノマーは、水に溶解しているモノマーとポリマー粒子中に溶存しているモノマーの総和として観測される。ポリマー粒子中に溶存するモノマー量はポリマー量に比例して増大するものと考えられるので、ラテックス中の溶存モノマー量はポリマー濃度に比例して増大することが予想される。

図4.1で明らかなように、ラテックス循環量が100 ℓ/hrの一定条件下で運転を行なったEPF-17では、溶存モノマー量はポリマー濃度に比例して増大したが、EPF-17以外での溶存モノマー量は、ラテックス循環量が200 ℓ/hrで急激に増大する傾向を示した。これは、ラテックス循環量が200 ℓ/hrでは気液分離槽における気液の分離が不十分のため、循環ラテックス中にはラテックスに溶存しているモノマーの他に気相のモノマーが混入しているためと考えられる。

図4.2に示したように、溶存モノマーのプロピレン濃度はラテックスのポリマー濃度の増加とともに低下する傾向を示した。また、溶存モノマーのプロピレン濃度は気相モノマーのプロピレン濃度の影響を受け、気相モノマー組成が95/5のEPF-11,12における溶存モノマーのプロピレン濃度は、気相モノマー組成が90/10の他の測定値よりもかなり低い値を示した。しかし、一般的には溶存モノマーのプロピレン濃度は気相モノマーのそれよりも高いと言える。

EPF-12における溶存モノマーのプロピレン濃度(●)は、表3.6.1に示したように、いずれも気相モノマーのプロピレン濃度よりも低い値を示した。これは、ポリマー粒子中のモノマーはテトラフルオールエチレン過剰組成であるのに対して生成するポリマーはほぼ等モル組成であるため、ポリマー粒子中でのプロピレンの消費割合が大きいことによるものと考えられる。

このように、反応中におけるラテックス中の溶存モノマー量と溶存モノマー組成は、反応による消費速度とモノマーの供給速度のバランスで決まるものと考えられるので、気液接触の良否、重合速度、反応器中におけるラテックスの滞留時間等が、ラテックス中の溶存モノマー量や溶存モノマー組成に大きく影響するものと推察され、今後の詳細な検討が重要である。

4.4 重合速度, 分子量

EPF-1 ~ 17 までの運転結果を反応条件とともに一覧表にして表 4.1 に示した。

第 3 章で詳しく述べたように, これらの実験では運転操作上の問題, 装置上の問題, 条件設定上の問題など種々の問題があり, またデータの再現性も良くなかったが, ラテックス循環量と気相モノマー組成の反応への影響について考察し, 問題点を明らかにしたい。

4.4.1 ラテックス循環量の影響

ラテックス循環量の増加は反応器 1 通過のラテックスの平均滞留時間を減少させる。

図 4.3 に平均滞留時間と重合速度, 分子量との関係をプロットした。その結果, 同一滞留時間でも EPF-7~10 の運転で得られた重合速度と EPF-13~16 で得られた結果とは一致せず, 現段階では重合速度におよぼす平均滞留時間の影響は明らかではない。

ラテックス循環量の増減は, 反応器中でのラテックスの平均滞留時間の変化だけでなく, 気液の接触状態の良否によるポリマー粒子へのモノマーの供給速度の変化や, ラテックス中への気相モノマーの巻き込みによる反応容積の減少など, 複雑な効果を生じることが予想される。また, ポリマー粒子が小さい反応初期では, ポリマー粒子中に含まれるモノマー量が少いため, 平均滞留時間が大きい場合には, ポリマー粒子中のモノマー濃度の低下やモノマー組成の変化などが予想される。

これらの現象については現段階では明らかではなく, 今後の重要な検討課題である。

4.4.2 気相モノマー組成の影響

回分法および半回分法による実験の結果, 気相モノマーのテトラフルオールエチレン濃度の増加とともに重合速度が増大することが明らかにされている。また最近の実験では, 気相モノマーのテトラフルオールエチレン濃度が 90% を越えると重合速度は逆に低下するというデータが得られている。

ラテックス循環法による本実験の結果, 図 4.4 に示すように, 気相モノマー組成が 75/25~95/5 の実験範囲では, 重合速度および分子量は気相モノマーのプロピレン濃度の減少とともに増加する傾向を示し, 回分法および半回分法の結果とその傾向は同一であった。

しかし, 気相モノマー組成が 90/10 の同一組成であっても重合速度, 分子量に大きなばらつきが生じている。これは, ラテックス循環量による影響の項でも述べたように, 本連続重合反応装置による重合方式は全く新しい試みであり, 種々の検討すべき問題点が残されていることによる。

その一つとして粒子数の問題がある。乳化重合における反応の場はミセルおよびポリマー粒子中であり, ミセルが消失した後は, 一般的には重合速度は粒子数に比例する。粒子数はラジカルの発生速度や乳化剤濃度に依存すると考えられるが, 本実験の結果, 粒子形成期における条件が同一であっても必ずしも重合速度は一致せず, 粒子数が実験毎に異っている可能性がある。

現在のところ, 粒子数に関するデータは得られていないが, 今後は重合速度や分子量に大きな影響をおよぼす粒子数についての検討が必要であろう。

表 4. 1 運転結果一覧表 (EPF-1~17)

Run No. EPF-	運転時間 (hr)	反応圧力 (kg/cm ² G)	反応温度 (°C)	ラテックス循環量 (ℓ/hr)	気相モノマー組成 (C ₂ F ₄ /C ₃ H ₆)	ガス循環量 (counts/hr)	重合速度 (g/ℓ.hr)	分子量 (10 ⁴)	備 考
1	6.0	30.0	32.0	100	73~78/27~22	Max*	37.4	1.6	* 250 ℓ/hr
2	4.5	30.0	32.0	100	79~67/21~33	Max*	37.4	1.6	* 250 ℓ/hr
3	5.0	31.0	33.5	100	75/25	Max*	29.0	4.2	* 250 ℓ/hr
4	5.0	31.0	41.0	100	76/24	Max*	35.0	4.8	* 250 ℓ/hr
5	2.0	31.0	39.0	100	90/10	1040*		3.8	泡立ちのため2時間で中止 * 250 ℓ/hr
6	5.0	30.5	39.5	100	88~91/12~9	200*	32**	4.8	*泡立ちで気液混相,FS値大 **VR=0.8ℓと仮定すると60
7	5.0	30.1	40.2	20	90/10	16.0	14.5		
8	5.0	30.0	40.2	50	89.5/10.5	30.0	54.5		
9	6.0	30.0	40.2	100	89.5/10.5	18.0	32.6		
10	5.0	30.2	40.2	200	89.5/10.5	36.0	42.9		
11	5.0	30.0	40.2	100	94.9/5.1	25.0	63.0		
12	5.0	30.0	40.2	200	95.1/4.9	39.4	63.0		
13	4.0	30.5	40.0	100	89.6/10.4	27.2	56.8	6.6	
14	3.0	30.0	40.0	50	89.8/10.2	29.0	69.6	6.1	
15	3.0	31.5	40.0	200	90.5/9.5	39.4	105.2	8.1	
16	3.0	30.0	40.5	20	89.4/10.6	32.0	81.2		
17	12.0	30.3	40.0	100	89.8/10.2	26.1	71.8	7.7	

その他の条件：平均線量率 3.1×10^5 rad/hr

乳化剤濃度 1.0 wt%

反応容積 1.64 ℓ

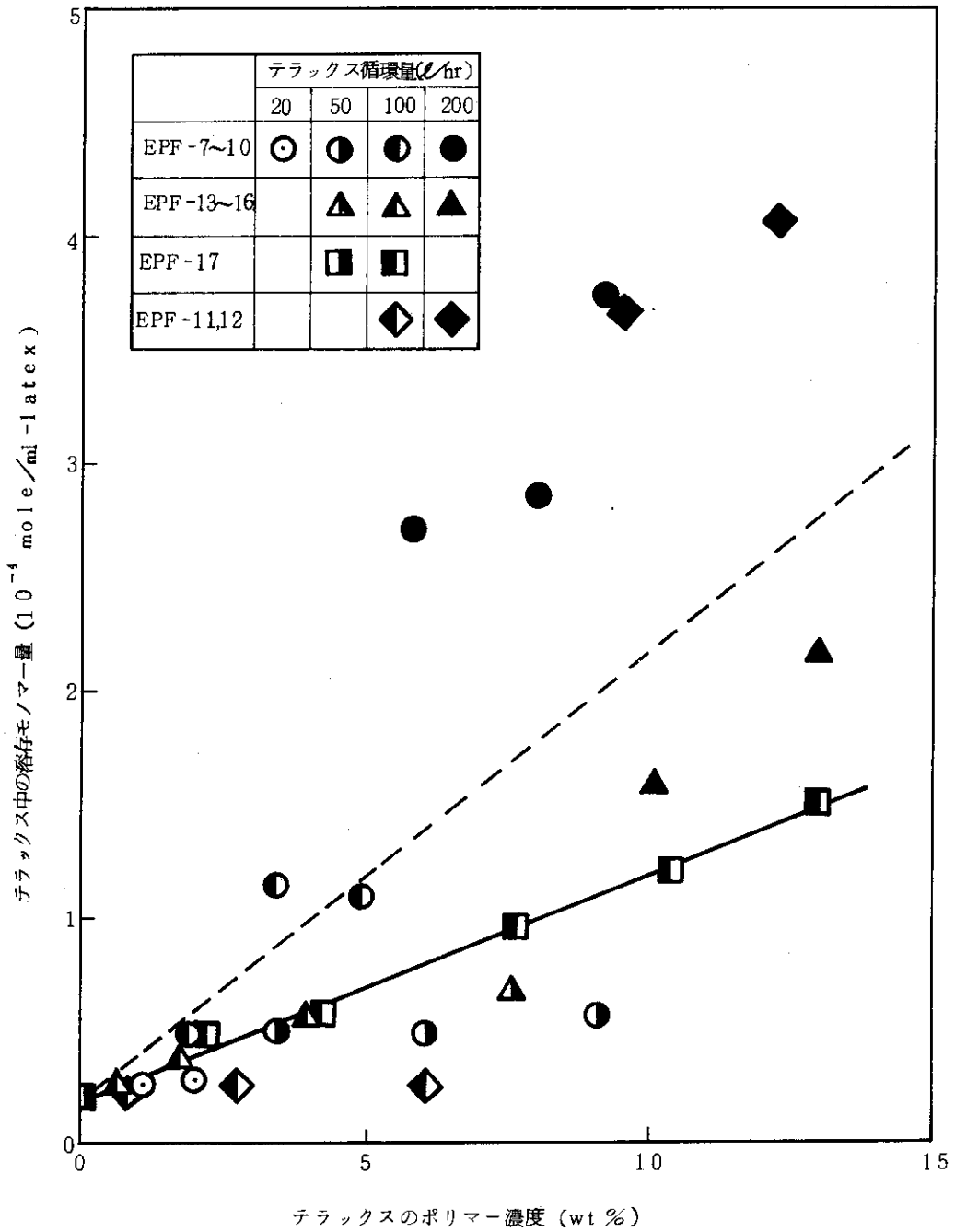


図4.1 溶存モノマー量とポリマー濃度との関係 (EPF-7~17)

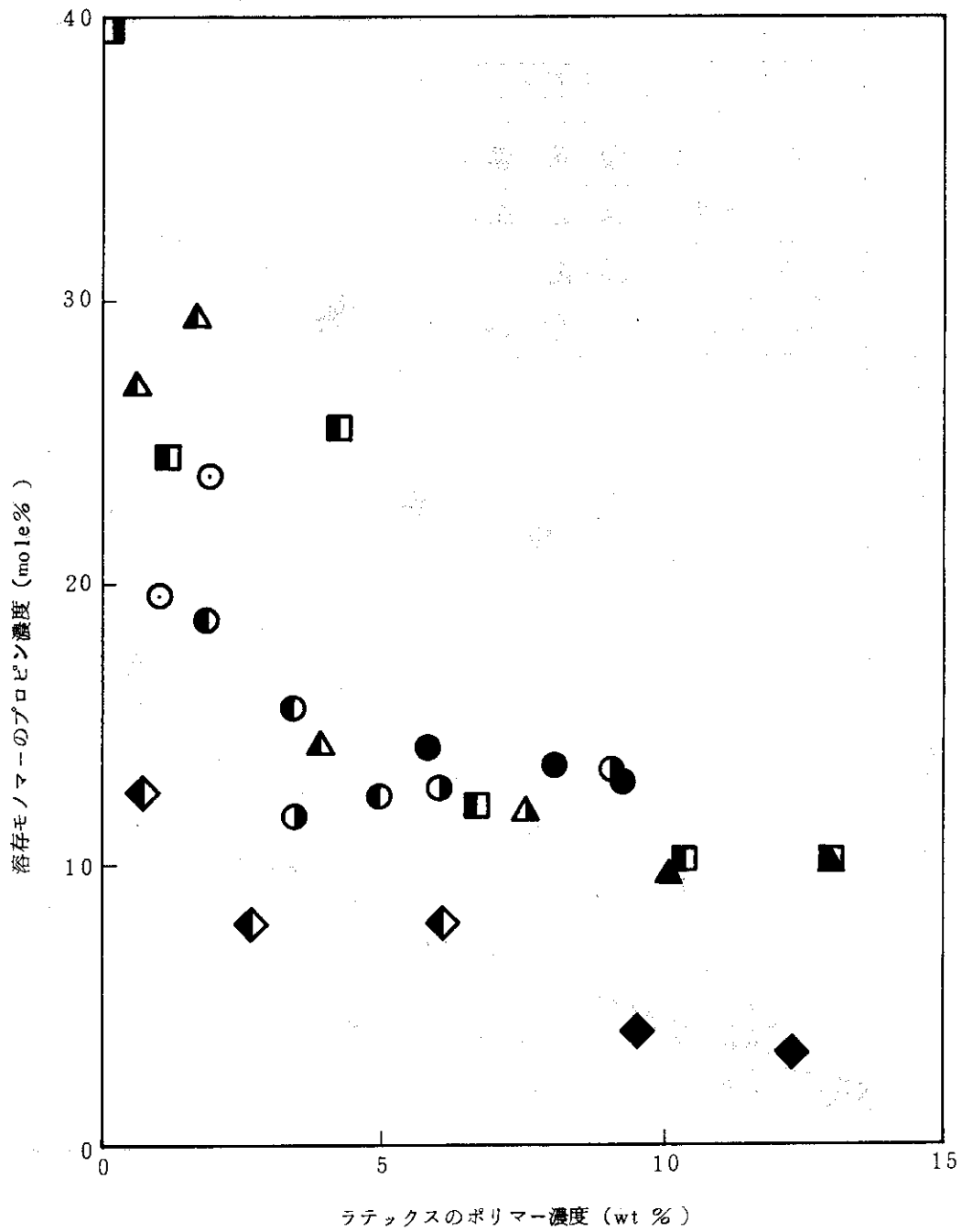


図 4.2 溶存モノマー組成とポリマー濃度との関係 (EPF-7~17)
 (Symbols は図 4.1 と同じ)

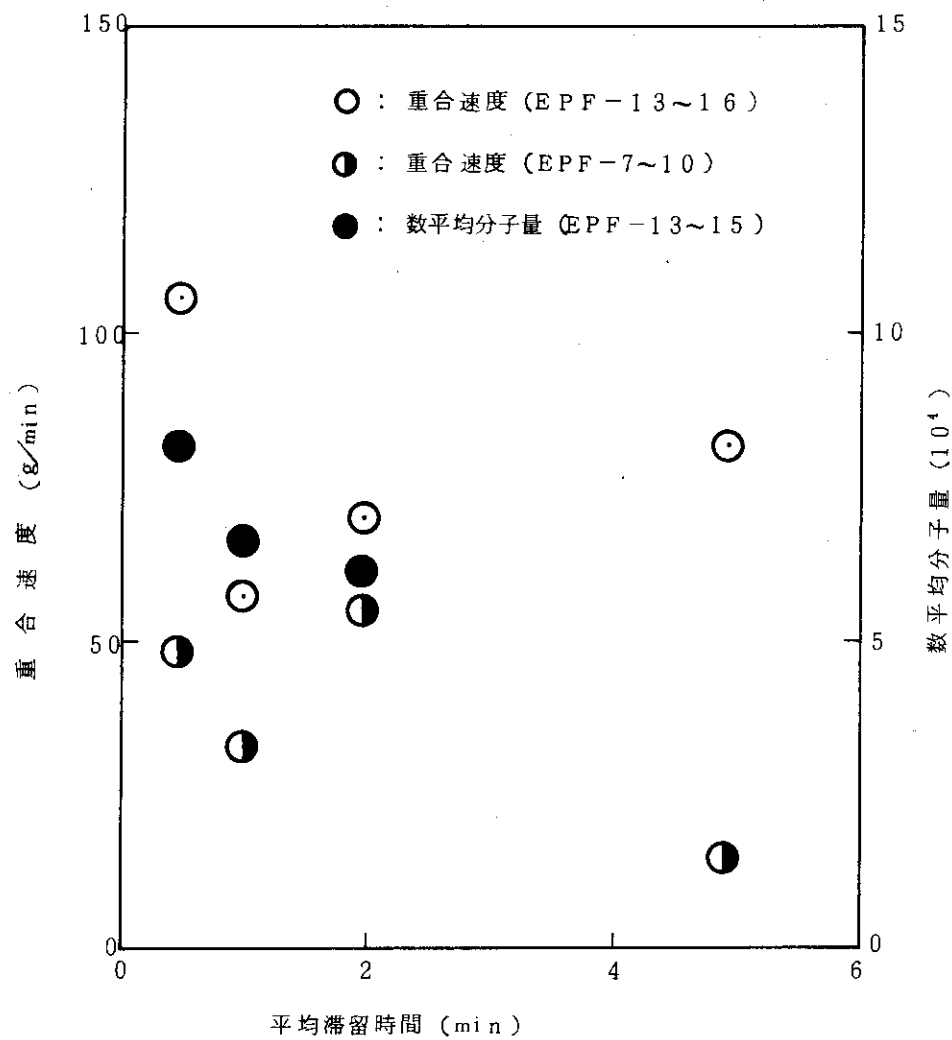


図 4.3 重合速度、分子量と平均滞留時間との関係

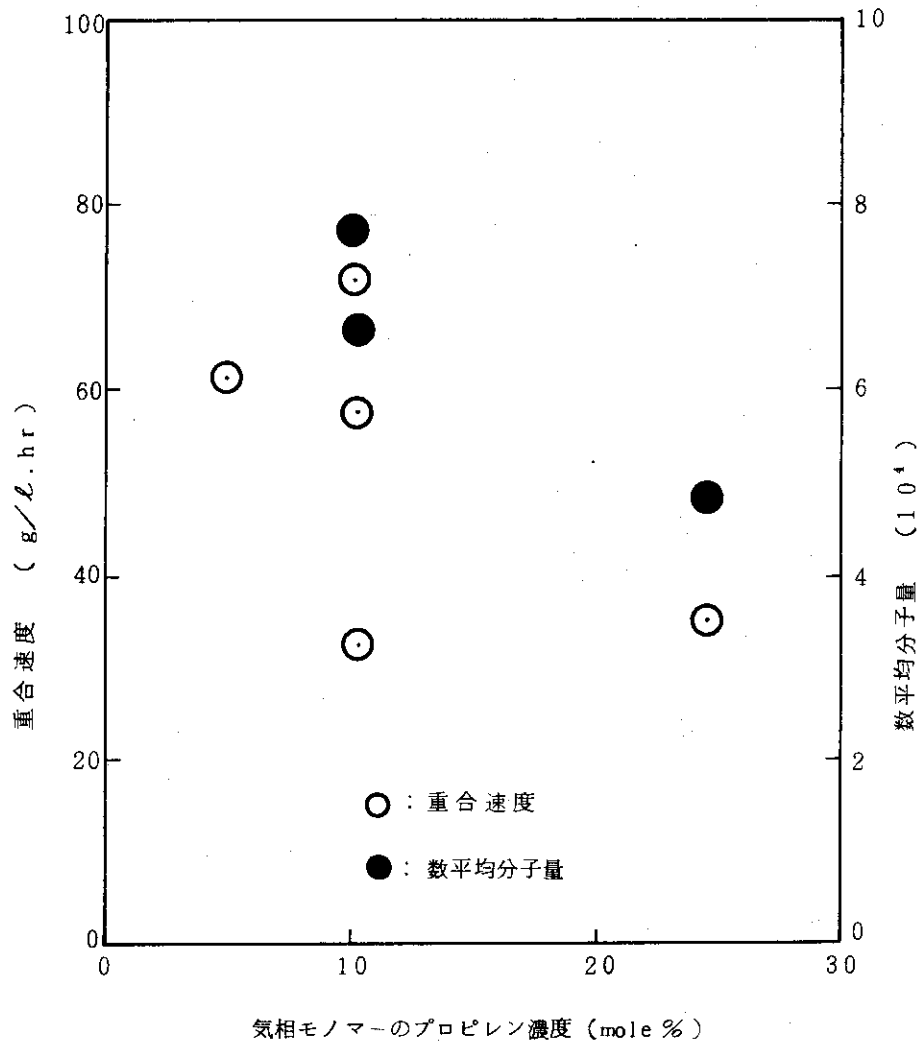


図 4.4 重合速度, 分子量と気相モノマー組成との関係

引用文献

- (1) O. Matsuda, J. Okamoto, N. Suzuki, M. Ito, and Y. Tabata ; J. Macromol. Sci -Chem., A 8(4), 775 (1974)
- (2) N. Suzuki, O. Matsuda, and J. Okamoto ; *ibid.*, A 8(4), 793 (1974)
- (3) N. Suzuki, O. Matsuda, and J. Okamoto ; J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 12, 2045 (1974)
- (4) O. Matsuda, J. Okamoto, N. Suzuki, M. Ito, and A. Danno ; *ibid.*, 12, 1871 (1974)
- (5) N. Suzuki, O. Matsuda, and J. Okamoto ; J. Appl. Polym. Sci., 18, 2457 (1974)
- (6) O. Matsuda, J. Okamoto, Y. Tabata, and S. Machi ; J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 14, 2307 (1976)
- (7) 渡辺, 岡本, 松田, 中島, 町 ; JAERI -M 7495 (1978年1月)
- (8) 渡辺, 岡本 ; JAERI -M 7497 (1978年1月)
- (9) 渡辺, 松田, 岡本 ; JAERI -M 7593 (1978年3月)
- (10) 渡辺, 岡本, 松田, 町 ; JAERI -M 7498 (1978年1月)
- (11) 渡辺, 山口, 岡本 ; JAERI -M 7621 (1978年4月)
- (12) 松田, 瀬口, 岡本 ; 高分子年次大会発表 京都 (1973)