

JAERI-M

9915

連続重合反応装置によるテトラフルオロエチレン-
プロピレンの放射線乳化共重合反応(VII)
(EPF-18~43の運転)

1982年2月

渡辺博正・町末男*・岡本次郎

JAERI-Mレポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。
入手の問合わせは、日本原子力研究所技術情報部情報資料課（〒319-11茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-11茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費領布をおこなっております。

JAERI-M reports are issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Information Section, Division of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-11, Japan.

©Japan Atomic Energy Research Institute, 1982

編集兼発行 日本原子力研究所
印刷 ㈱高野高速印刷

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 (VII)

(EPF-18~43の運転)

日本原子力研究所高崎研究所研究部
渡辺 博正・町 末男*・岡本 次郎⁺

(1982年1月4日受理)

乳化重合の反応初期におけるモノマーガスと乳化水溶液とによる泡立ちと、ポリマー粒子数による反応への影響を防止するため、シード法によるテトラフルオルエチレンとプロピレンの放射線共重合反応を、圧力 $30 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G}$ 、温度 40°C の条件下で、槽型あるいは管型反応器を有する連続重合反応装置を用いて行った。

重合速度は線量率の増加とともに増大し、その線量率依存指数は、線量率が 10^5 から 10^6 rad/h へ増加するにつれ1.0から0.5まで変化した。

一連の実験の結果、ラテックスのポリマー濃度は反応時間とともに加速的に増大する傾向にあることが明らかとなった。この加速現象の存在により、重合反応におよぼすラテックスの平均滞留時間および気相モノマーの循環速度の効果については明らかにできなかった。

この加速現象は、反応の進行につれてポリマー粒子中のプロピレン濃度およびポリマーラジカルのモビリティが低下し、停止反応が抑制されることによって生じるのではないかと考えられる。

+) 開発試験場

*) IAEA

Radiation-Induced Emulsion Copolymerization of
Tetrafluoroethylene with Propylene in Flow System, VII
(Operation of Run EPF-18 to 43)

Hiromasa WATANABE, Sueo MACHI* and Jiro OKAMOTO⁺

Division of Research,
Takasaki Radiation Chemistry Research Establishment, JAERI

(Received January 4, 1982)

In order to avoid the effects of number of polymer particles on polymerization and bubbles generated by mixing of gaseous monomer and emulsifier-water solution at the early stage of emulsion polymerization, seeded copolymerization of tetrafluoroethylene with propylene by radiation was studied in flow apparatus equipped with tank and pipe type reactors under a pressure of 30 kg/cm² and a temperature of 40 °C.

The polymerization rate increases with dose rate and its dose rate exponent changes from 1.0 to 0.5 with increase of dose rate from 10⁵ to 10⁶ rad/h. In the series of investigation, it was found that the polymer concentration in latex tended to increase accelerately with reaction time. The effects of mean residence time of latex in the reactor and recycle rate of gaseous monomer on the polymerization could not be elucidated because of the acceleration of polymer concentration in latex.

The acceleration is assumed to be due to repression of termination reaction by decreases of propylene concentration and mobility of polymer radical in particles with proceeding the polymerization.

Keywords: Radiation, Emulsion, Copolymerization, Seed, Tetrafluoroethylene, Propylene, Flow System, Polymerization Rate, Dose Rate Exponent, Acceleration, Latex, Mobility, Polymer Radical, Termination Reaction

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

*) IAEA, Vienna, Austria

目 次

| | |
|------------------------|----|
| 1. はじめに | 1 |
| 2. 実 験 | 2 |
| 2.1 反応装置 | 2 |
| 2.1.1 管型反応器 | 2 |
| 2.1.2 30ℓ反応器 | 2 |
| 2.2 試 料 | 7 |
| 2.3 運 転 | 7 |
| 2.4 測定・分析 | 7 |
| 3. 運転と運転結果 | 8 |
| 3.1 EPF-18の運転 | 8 |
| 3.1.1 運転の目的 | 8 |
| 3.1.2 運転の概要 | 8 |
| 3.1.3 運転準備 | 8 |
| 3.1.4 運転方法 | 9 |
| 3.1.5 運転状況 | 9 |
| 3.1.6 運転結果 | 11 |
| 3.2 EPF-19～22の運転 | 15 |
| 3.2.1 運転の目的 | 15 |
| 3.2.2 運転の概要 | 15 |
| 3.2.3 運転準備 | 15 |
| 3.2.4 運転状況 | 16 |
| 3.2.5 運転結果 | 18 |
| 3.3 EPF-23～27の運転 | 21 |
| 3.3.1 運転の目的 | 21 |
| 3.3.2 運転の概要 | 21 |
| 3.3.3 運転準備 | 21 |
| 3.3.4 運転状況 | 22 |
| 3.3.5 運転結果 | 24 |
| 3.4 EPF-28～32の運転 | 28 |
| 3.4.1 運転の目的 | 28 |
| 3.4.2 運転の概要 | 28 |
| 3.4.3 運転準備 | 28 |
| 3.4.4 運転状況 | 29 |
| 3.4.5 運転結果 | 29 |

| | | |
|-------|-------------------------|----|
| 3.5 | EPF-33~40の運転 | 34 |
| 3.5.1 | 運転の目的 | 34 |
| 3.5.2 | 運転の概要 | 34 |
| 3.5.3 | 運転準備 | 34 |
| 3.5.4 | 運転状況 | 36 |
| 3.5.5 | 運転結果 | 40 |
| 3.6 | EPF-41~43の運転 | 45 |
| 3.6.1 | 運転の目的 | 45 |
| 3.6.2 | 運転の概要 | 45 |
| 3.6.3 | 運転準備 | 45 |
| 3.6.4 | 運転状況 | 46 |
| 3.6.5 | 運転結果 | 48 |
| 4. | 結果と考察 | 52 |
| 4.1 | ラテックス中の溶存モノマー量と溶存モノマー組成 | 52 |
| 4.2 | 重合速度, 分子量 | 56 |
| 4.2.1 | 分子量, 分子量分布 | 56 |
| 4.2.2 | 重合速度におよぼす平均滞留時間の影響 | 56 |
| 4.2.3 | 重合速度の線量率依存性 | 61 |
| 4.2.4 | 重合速度におよぼす気相モノマーの循環量の影響 | 61 |
| 4.3 | 加速現象について | 64 |
| | 引用文献 | 66 |

CONTENTS

| | |
|---|----|
| 1. INTRODUCTION | 1 |
| 2. EXPERIMENTAL | 2 |
| 2.1 Apparatus | 2 |
| 2.1.1 Pipe reactor | 2 |
| 2.1.2 30-liter reactor | 2 |
| 2.2 Materials | 7 |
| 2.3 Operation procedure | 7 |
| 2.4 Measurement and analysis | 7 |
| 3. OPERATION AND ITS RESULTS | 8 |
| 3.1 Operation of run EPF-18 | 8 |
| 3.1.1 Purpose | 8 |
| 3.1.2 Outline of operation | 8 |
| 3.1.3 Operational preparation | 8 |
| 3.1.4 Operation method | 9 |
| 3.1.5 Operation conditions | 9 |
| 3.1.6 Operational results | 11 |
| 3.2 Operation of run EPF-19 to 22 | 15 |
| 3.2.1 Purpose | 15 |
| 3.2.2 Outline of operation | 15 |
| 3.2.3 Operational preparation | 15 |
| 3.2.4 Operation conditions | 16 |
| 3.2.5 Operational results | 18 |
| 3.3 Operation of run EPF-23 to 27 | 21 |
| 3.3.1 Purpose | 21 |
| 3.3.2 Outline of operation | 21 |
| 3.3.3 Operational preparation | 21 |
| 3.3.4 Operation conditions | 22 |
| 3.3.5 Operational results | 24 |
| 3.4 Operation of run EPF-28 to 32 | 28 |
| 3.4.1 Purpose | 28 |
| 3.4.2 Outline of operation | 28 |
| 3.4.3 Operational preparation | 28 |
| 3.4.4 Operation conditions | 29 |
| 3.4.5 Operational results | 29 |

| | | |
|-------|---|----|
| 3.5 | Operation of run EPF-33 to 40 | 34 |
| 3.5.1 | Purpose | 34 |
| 3.5.2 | Outline of operation | 34 |
| 3.5.3 | Operational preparation | 34 |
| 3.5.4 | Operation conditions | 36 |
| 3.5.5 | Operational result | 40 |
| 3.6 | Operation of run EPF-41 to 43 | 45 |
| 3.6.1 | Purpose | 45 |
| 3.6.2 | Outline of operation | 45 |
| 3.6.3 | Operational preparation | 45 |
| 3.6.4 | Operation conditions | 46 |
| 3.6.5 | Operational results | 48 |
| 4. | RESULTS AND DISCUSSION | 52 |
| 4.1 | Monomer concentration and composition in latex | 52 |
| 4.2 | Polymerization rate and molecular weight | 56 |
| 4.2.1 | Molecular weight and its distribution | 56 |
| 4.2.2 | Effect of mean residence time | 56 |
| 4.2.3 | Effect of dose rate | 61 |
| 4.2.4 | Effect of recycling rate of monomer gas | 61 |
| 4.3 | Acceleration in polymer concentration with time | 64 |
| | REFERENCES | 66 |

1. はじめに

テトラフルオールエチレン-プロピレン放射線乳化共重合反応に関する研究^{1~6)}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、本乳化重合のプロセス的検討を行なうことを目的として連続重合反応装置を設計・製作し^{7, 8)}、多くの運転を実施してきた。

これまでのEPF-1~17の運転の結果⁹⁾、乳化水溶液-モノマー系から出発する反応では、ラテックスの循環および気相モノマーの循環により系内が気液混相状態になってしまう、いわゆる「泡立ち」の現象が生じること、実験結果に再現性が無いこと、などが明らかとなった。

泡立ちに関しては、気液分離槽内のラテックス保持量を多くして気液分離時間を大きくしたり、気液接触槽内のガス吹出部を改良した結果、ラテックス循環量が小さい範囲では防止することが可能となったものの、ポリマー粒子が小さい反応初期ではラテックス循環量を増大させることは泡立ち防止の点から困難であった。

同一反応条件で運転を行なっても重合速度や分子量は大きく異り、再現性はあるデータを得ることが困難であった。この原因としては、粒子形成期の条件が同一であっても粒子数は必ずしも同一にはなっていないことによるものと考えられた。

これらの泡立ちおよび再現性の問題は、シード重合法を採用することで解決できるものと考えられた。また、ポリマー粒子中のモノマー濃度やモノマー組成は反応に大きな影響をおよぼすものと考えられたので、反応器1通過当りの転化率をできるだけ小さくし、滞留時間分布を小さくし、かつ高線量率が得られるように管型反応器を製作した。

本報告は、従来の槽型反応器と新規に製作した管型反応器とを用い、ラテックス循環方式によるシード重合法で、線量率と滞留時間とが反応にどのような影響をおよぼすかという点に着目して実験を行なった結果をまとめたもので、前報⁹⁾と同様に、運転目的、運転状況、結果等の主として運転記録に重点をおき、問題点を中心に考察したものである。

2. 実 験

実験装置、実験方法については大部分は前報⁹⁾のとおりである。ここでは、前報と異っている点を中心に述べる。

2.1 反応装置

反応装置は前報⁹⁾と同様連続重合反応装置^{7, 8)}を使用した。今回はラテックスの連続抽出および乳化水溶液の連続供給という連続操作は行なわなかったため、ラテックス抽出・水送込ユニットは使用しなかった。

本装置のフローの概要を参考のため図 2.1 に示した。

2.1.1 管型反応器

反応器内の平均線量率を大きくすること、ラテックスの滞留時間分布を小さくすること、および槽型反応器よりさらに短い滞留時間を得るため、管型反応器を新たに製作した。

管型反応器は、図 2.2 に示すように、10本の反応管から構成されていて、槽型反応器の既設架台前面に取付けられるようになっている。

10本の反応管は同一の仕様で、図 2.3 に示すように、内径 9.8 mm ϕ 、長さ 800 mm のステンレス製で、両端はねじ込つき手および袋ナット・スリーブつき手になっていて、反応器容積を変えることが可能かつ掃除が容易な構造となっている。

反応管は2重管構造になっていて、外管には温度制御用の温水が流れるようになっている。反応器内の温度は、ねじ込つき手に取付けたコンプレッションフィッティング型の I. C 熱電対で検知するようになっている。図 2.2 に示したように、4ヶ所に熱電対がそう入されている。

循環ラテックスは既設のバルブ (HV-126) から最下部の反応管に入り、最上部の反応管から出て既設のバルブ (HV-127) に戻るようになっている。また、温水は既設の温水ラインから最下部の反応管ジャケットに入り、最上部反応管から出て既設の温水ラインに戻るようになっている。

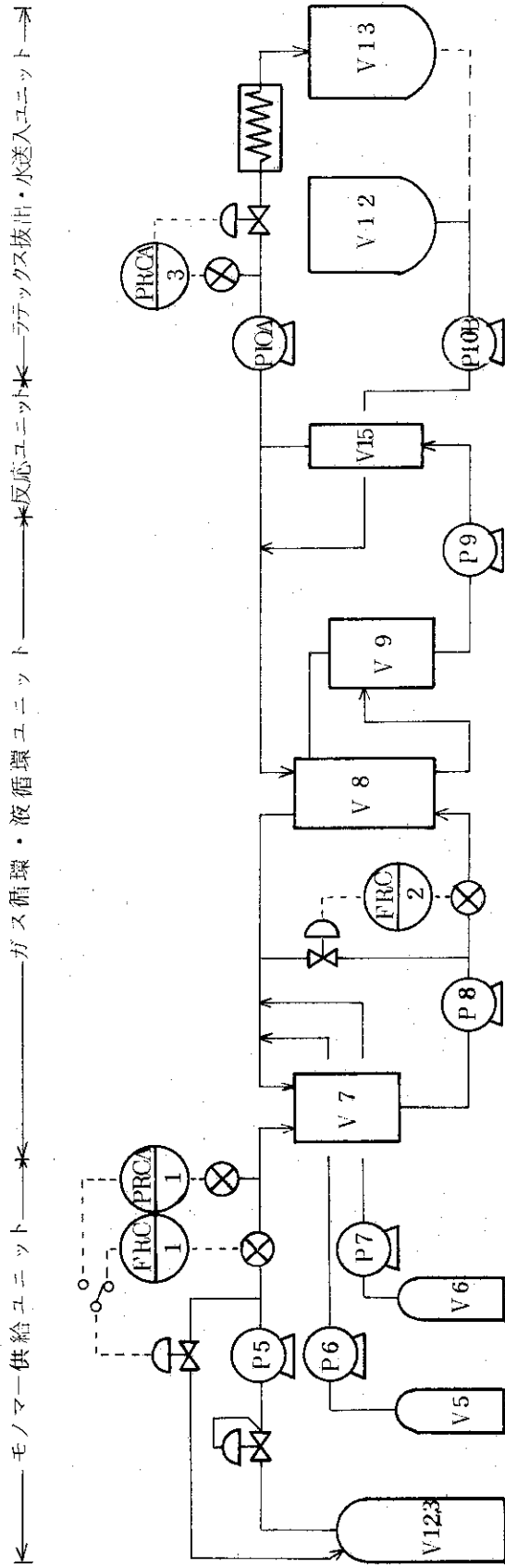
管型反応器は既設架台に取付けて用いたため、槽型反応器の場合と同様に、上部架台を前後にスライドして反応器内の平均線量率¹⁰⁾を自由に変えることができる。

なお、管型反応器の内容積は実測の結果 0.68 ℓ であった。

2.1.2 30 ℓ 反応器

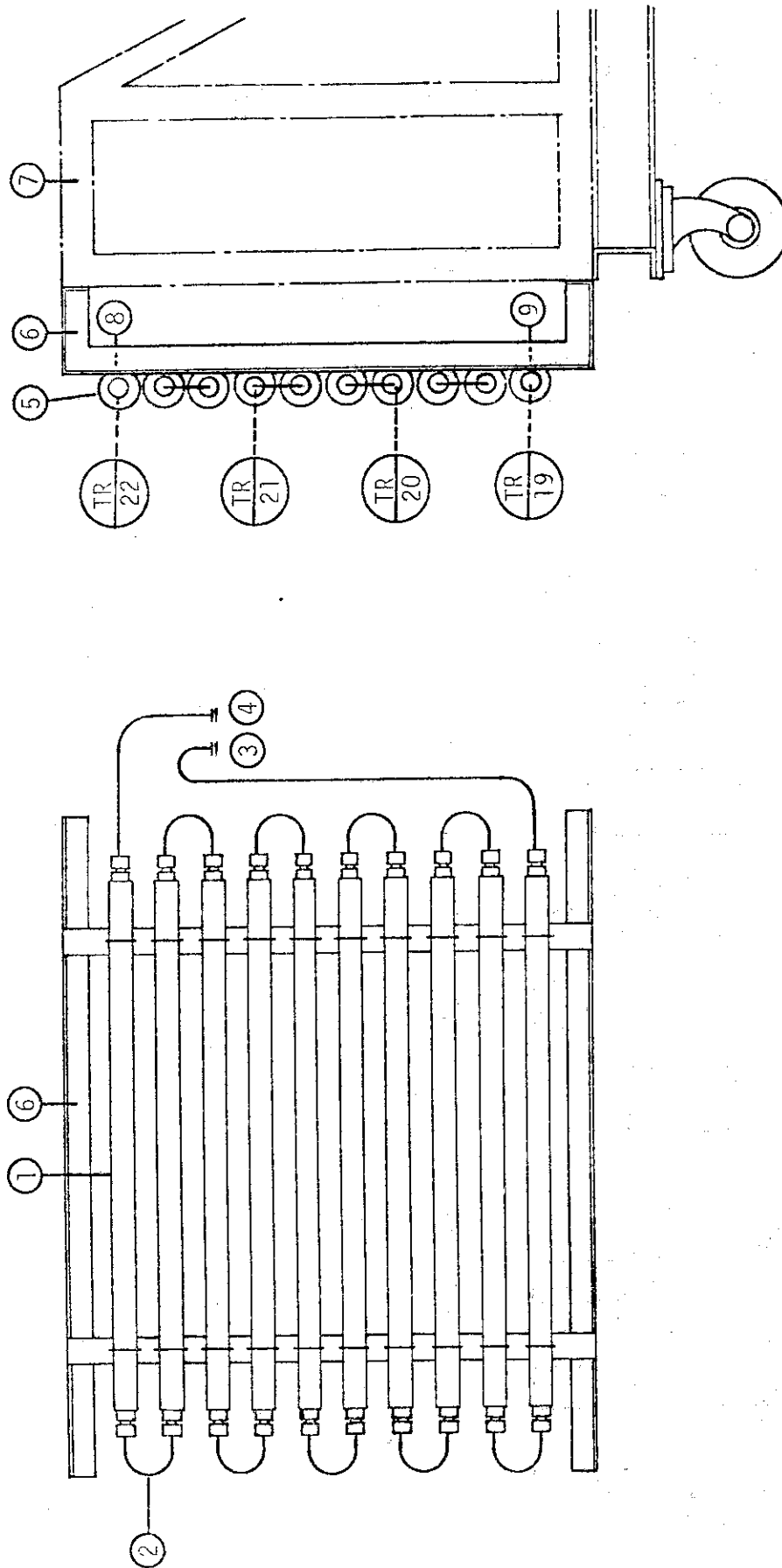
シード用のラテックスを製造するために、内容積 30 ℓ の槽型反応器を用いた。反応方法は消費されたモノマーのみを連続的に補給する定圧仕込法による半回分操作で行ない、モノマーの補給および温度制御には、連続重合反応装置のモノマー供給ユニットおよび温水ユニットを用いた。シード用ラテックスの製造に際しては、配管等を一部変更して用いたが、詳細については 3.1 で述べる。

30 ℓ 反応器は内径 320 mm ϕ 、深さ約 400 mm のステンレス製耐圧容器で、図 2.4 に示すように、①本体、②カバー、③ジャケット、④磁力式攪拌機、⑤架台等から成っていて、内部には錨型攪拌羽



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モノマー供給ポンブ P-6,7組成御用ポンブ P-8ガス循環ポンブ P-9液循環ポンブ P-10A ラテックス抽出ポンブ P-10B水送ポンブ

図 2.1 連続重合反応装置・概略フローシート



① 反応管 (10本) ② 連結管 ③ ラテックス入口 (HV-126) ④ ラテックス出口 (HV-127)
 ⑤ 保温材 ⑥ 取付架台 (新設) ⑦ 既設槽型反応器架台 ⑧ 温水出口 ⑨ 温水入口

図 2.2 管型反応器組立図

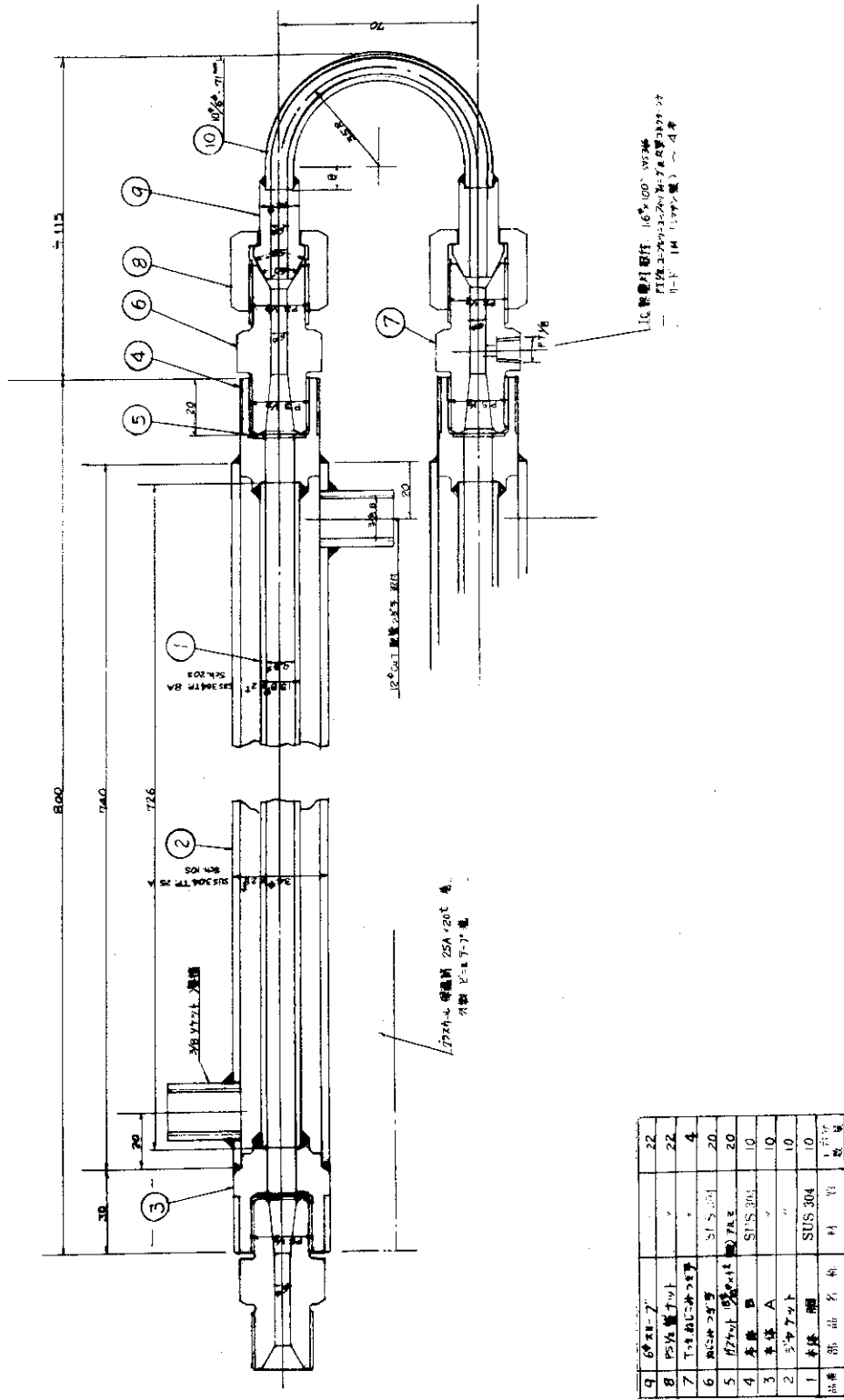


図2.3 管型反応器詳細図

- ① 本 体
- ② カ バ ー
- ③ ジャケット
- ④ 攪 拌 機
- ⑤ 架 台

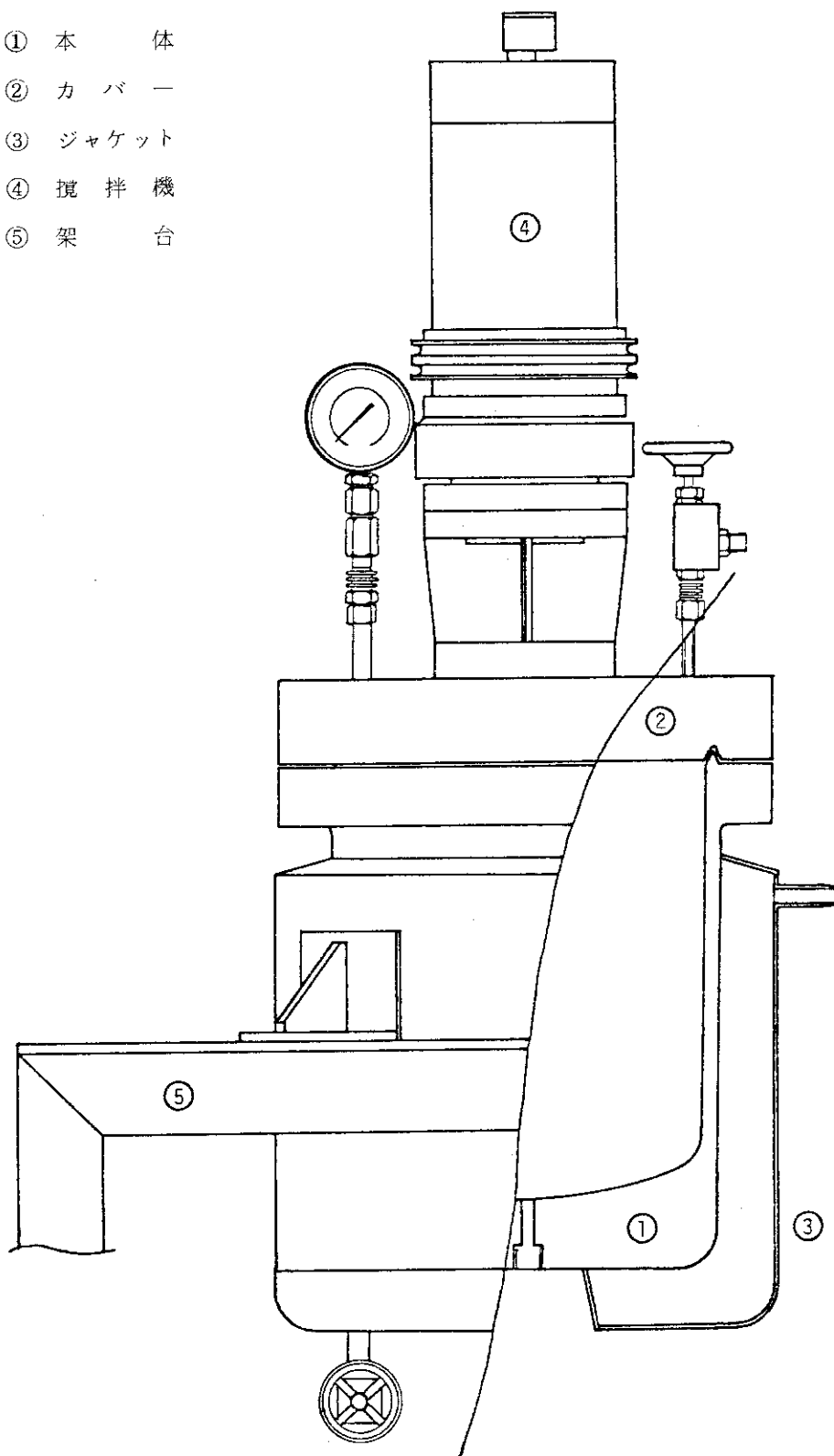


図 24 30ℓ 反応器 (シードラテックス製造用)

根および邪魔板が、カバーにはバルブ、圧力計、温度計座、破裂板式安全弁等が付属している。

2.2 試料

テトラフルオロエチレン、プロピレン、水、および乳化剤は前報⁹⁾と同じものを用いた。

EPF-19~43で使用したシード用ラテックスは、EPF-18-2~18-4の運転(3.1参照)で製造したもので、ラテックスのポリマー濃度が $32.8 \text{ g}/\ell\text{-H}_2\text{O}$ 、数平均分子量が 5.6×10^4 である。

2.3 運転

運転方法、手順等については、シードラテックスの仕込方法を除き、前報⁹⁾および運転マニュアル¹¹⁾に述べたとおりである。

2.4 測定・分析

気相モノマー組成の自動分析、ラテックスのポリマー濃度の測定、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、分子量および分子量分布の測定等の測定・分析法は、前報⁹⁾で述べたと同じ方法である。

3. 運転と運転結果

3.1 EPF-18の運転(1975年11月27, 28日, 12月1, 2日)

3.1.1 運転の目的

EPF-17の運転を行なった結果、反応開始後7~8時間の間は重合速度は増加し続け、8時間以降になってほぼ一定になり定常になった。これは、現在までの乳化水溶液-モノマー系から出発する重合方法では、粒子数が一定になるのにかなりの時間を要することを示しているものと考えられる。また、EPF-17の初期に生成したポリマーはテトラヒドロフランに完全には溶けず、ポリマー組成がテトラフルオールエチレン過剰になっているものと推定されることから、粒子径が小さい反応初期では、モノマーの溶存量が少くモノマーの供給が不十分になっているものと考えられる。

粒子数の変化、モノマー供給の不十分という問題はシード重合によって解決できるので、今回の運転はシード用のラテックスを得るため30ℓ反応器を用いた半回分法による重合を行なう。

3.1.2 運転の概要

11月27日, 28日の2日間で約50ℓのシード用ラテックスを製造する予定で運転を行なったが、最初の運転(EPF-18-1)で得られたラテックスは汚れがひどく、乾燥すると茶褐色に着色し、かつ重合速度もEPF-18-2に比べ遅かった。このためEPF-18-1のラテックスはシード用としては不適當と考えられたので、さらにEPF-18-3, 18-4の運転を行ない合計75ℓのシード用ラテックスを得た。

3.1.3 運転準備

(1) ラテックス貯槽の準備

製造したラテックスを大気に触れさせずに貯蔵するため、100ℓの内容積を有するステンレス製耐圧容器を準備した。

容器内を水洗し、窒素バルブ用ノズルの改良、液面計の取付等を行なったのち、 $3\text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G}$ の窒素ガスで気密テストを行なった。また容器に付属する配管等の取付け、窒素置換等を実施した。

(2) 30ℓ反応器の洗滌

30ℓ反応器内の付着ポリマーの除去、ノズル等の清掃を行なったのち、反応器内をフロン(R-113)で満し、攪拌機を回して洗滌した。洗滌後フロンを抜き反応器内に残存するフロンをふきとった。

(3) 反応器の設置, パージライン, 配管の取付

30ℓ反応器を照射室内に搬入し、所定の位置に設置した。パージラインを既設のラインに継ぎ込み、温水配管, モノマー供給ライン, ラテックス抽出ラインを接続した。また、攪拌機用の電気配線, 熱電対の取付などを実施した。

(4) 漏洩テスト

窒素圧 $3\text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G}$ で漏洩テストを行なったが異常は無かった。

(5) モノマーの調整

V-1のモノマーポンペにテトラフルオールエチレンとプロピレンをそれぞれ1346g, 656gを追加調整し, 50/50のモノマーを約3.6kg調整した。また, EPF-18-3, 4の運転のために, V-1モノマーポンペ内の残モノマーをパージしテトラフルオールエチレンを2641g, プロピレンを907g新たに調整した。

3.1.4 運転方法

(1) 流路の変更

EPF-18の半回分法による運転を行なうためにフローの変更を行ない, その概略を図3.1.1に示した。モノマーの供給は既設のガス循環ラインを, 水の初期仕込みおよびラテックスの抜出しには, ラテックス循環ラインをそのまま用いた。またシードラテックス貯槽(新設, 100ℓ)への配管は耐圧ビニールホースで図3.1.1に示したように接続した。

(2) 乳化剤の仕込み

所定量(250g)の乳化剤を少量の水で溶かしてペースト状にしたものを, EPF-18-1では反応器蓋締め前に反応器中へ, またEPF-18-2~4では, バルブBからステンレス製注射器で反応器中へ仕込んだ。

(3) 水の仕込み

乳化剤を反応器中へ仕込んだのち, 反応器内を十分に真空脱気して乳化剤中の酸素を除去した。その後あらかじめ水貯槽(V-12, 13)で窒素バブリングで十分に溶存酸素を除去した精製水を, P-10~HV-89~HV-107~HV-94~HV-86~バルブE~バルブDの経路で, 反応器内に所定量(約25ℓ)仕込んだ。(図3.1.1参照)

なお, EPF-18-1ではそのまま, EPF-18-2~4では水貯槽(V-12, 13)のヒーターで加熱し, それぞれ, 30℃, 35℃, 40℃の温度としたのち反応器中へ水を仕込んだ。

(4) モノマーの仕込み

水を所定量仕込んだのち, 初期仕込用モノマーをモノマー供給ユニットからガス混合槽(V-7)へ従来通りの経路で, その後はHV-54~HV-72~バルブAの経路で反応器中へ仕込んだ。反応器の攪拌機を200rpmの速度でまわし, 反応器内の温度が所定の温度となったのち, 2次圧調節弁(PCV-2)を設定し所定の圧力に調節した。

3.1.5 運転状況

(1) 圧力制御

反応圧力は2次圧調節弁(PCV-2)で調節した。EPF-18-1~4の圧力は, 図3.1.2, 図3.1.3に示すようにそれぞれ22.6, 22.4, 23.0, 22.7kg/cm²・Gでほぼ一定であった。反応器付属の圧力計の指示はモノマー供給ラインの圧力計(PI-8)より約2.5kg/cm²ほど低く指示したが, ゲージのくるいによるものと思われる。

(2) 温度制御

反応器内の温度は従来と同様の方法で, 一定温度の温水を循環して温度制御を行なった。しかし, EPF-18-1では室温の水を仕込んだため反応器内の温度がなかなか上らず, また反応を開始してからは, 反応器内の反応による発熱のため, 約30℃の温水を循環していたにもかかわらず, 反応

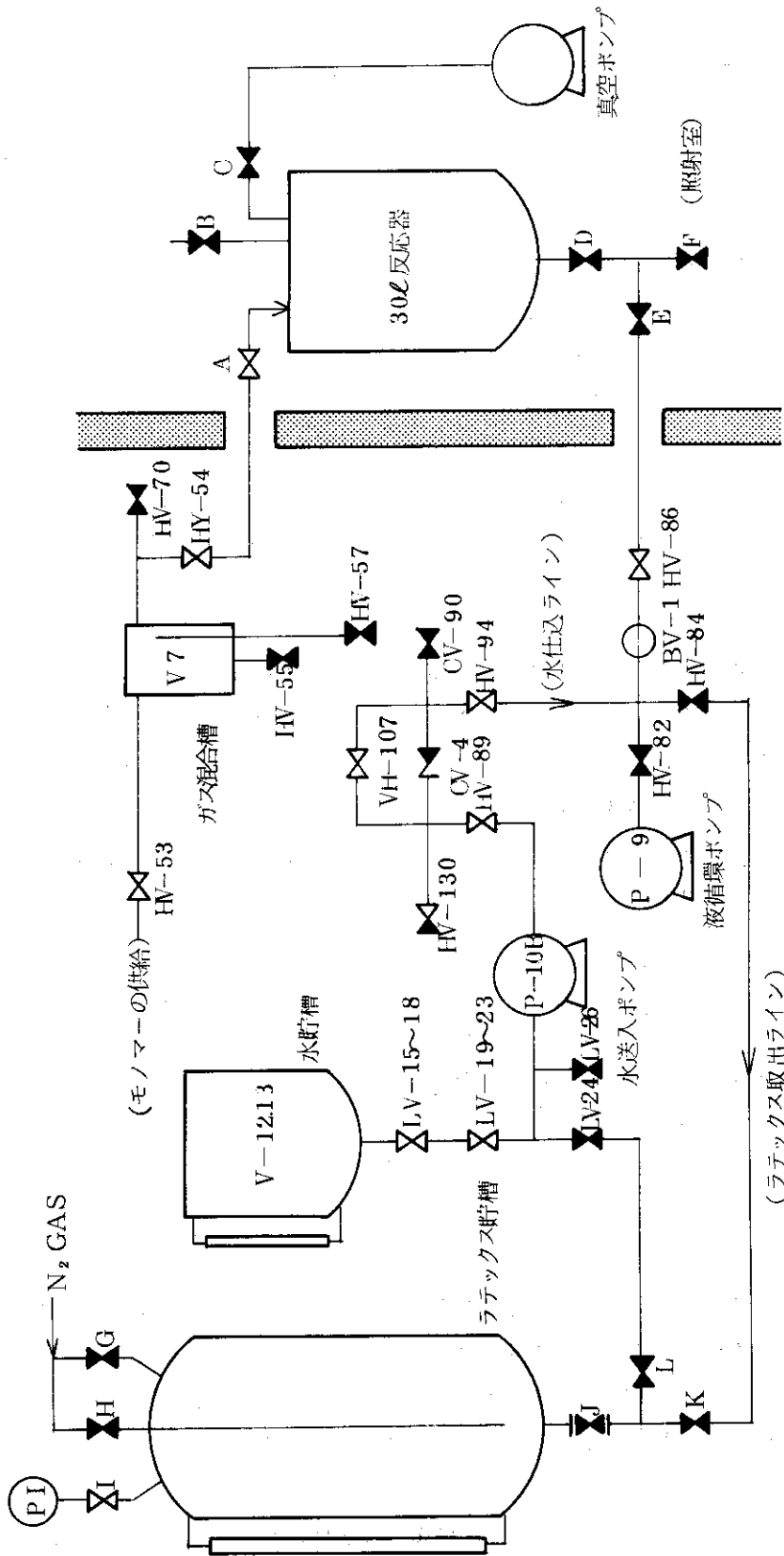


図 3.1.1 シードラテックス製造時のレロー

器内の温度は34℃まで上昇した。そこで、EPF-18-2からは、水を貯槽(V-12, 13)中で予熱して仕込んだところ、反応器内の温度は比較的速く所定の温度に達した。反応時の除熱のため、温水温度を26~27℃にして循環したが、温水温度は徐々に上昇し、反応温度も最終的には設定値の30℃を越え、32~34℃まで上昇した。EPF-18-1~4の反応温度の経時変化を図3.1.2, 図3.1.3に示した。

(3) 組成制御

EPF-18の運転では50/50の気相モノマー組成で反応させる計画であったので、反応器中の気相モノマー組成に変化は無く組成制御は不要と考え実施しなかった。しかし、2時間毎にガスをサンプリングし、分析した結果、EPF-18-1では反応開始直前のテトラフルオルエチレン濃度が63.1%で、その後もテトラフルオルエチレン濃度が上昇し5時間後には81.2%まで上昇した。一方、同じモノマーを使用したにもかかわらず、EPF-18-2ではテトラフルオルエチレン濃度は最初から最後まで約58%でほぼ一定であった。

この気相モノマー組成の変化は、モノマーボンベ中での組成の不均一あるいはボンベ中の組成が予定よりテトラフルオルエチレン過剰になっていたことが原因と考えられた。そこで、EPF-18-3, 4に使用するモノマーを調整後よく混合したのち、組成をあらかじめ分析したところ、液相からサンプリングした試料も、ガス相からサンプリングした試料も、テトラフルオルエチレン濃度はそれぞれ54.2%と54.3%と等しく、良く混合されていることを確認した。しかし、実際に運転してみると、EPF-18-3ではテトラフルオルエチレン濃度が52.2%, 69.4%, 59.3%と変化し、EPF-18-4では77.6%まで上昇した。

これらの結果から、気相モノマー組成の変化の原因はモノマーボンベにあるのではなく、気相で供給されているモノマーが、温度の低い部分で液化し、この液化あるいはガス化の際に組成の変化が起こるのではないかと推定される。

3.1.6 運転結果

EPF-18-1~18-4におけるラテックスのポリマー濃度と分子量の経時変化をそれぞれ図3.1.4, 図3.1.5に示した。EPF-18-1はポリマー濃度の増加速度が遅く、5時間の反応でポリマー濃度は26 g/lまでにしか達しなかった。一方、EPF-18-2~4ではラテックス濃度の経時変化はほぼ同一で、分子量についても良く一致した。

EPF-18-1の反応挙動だけが異ったのは、30 l反応器を洗滌後初めて使用したためであろうと思われる。

EPF-18-2~18-4で製造したラテックスの平均ポリマー濃度と平均分子量は測定の結果、それぞれ32.8 g/lおよび 5.6×10^4 であった。

また、EPF-18-1~18-4で得られたラテックス量はそれぞれ26.0, 26.2, 24.9, 26.3 lであった。

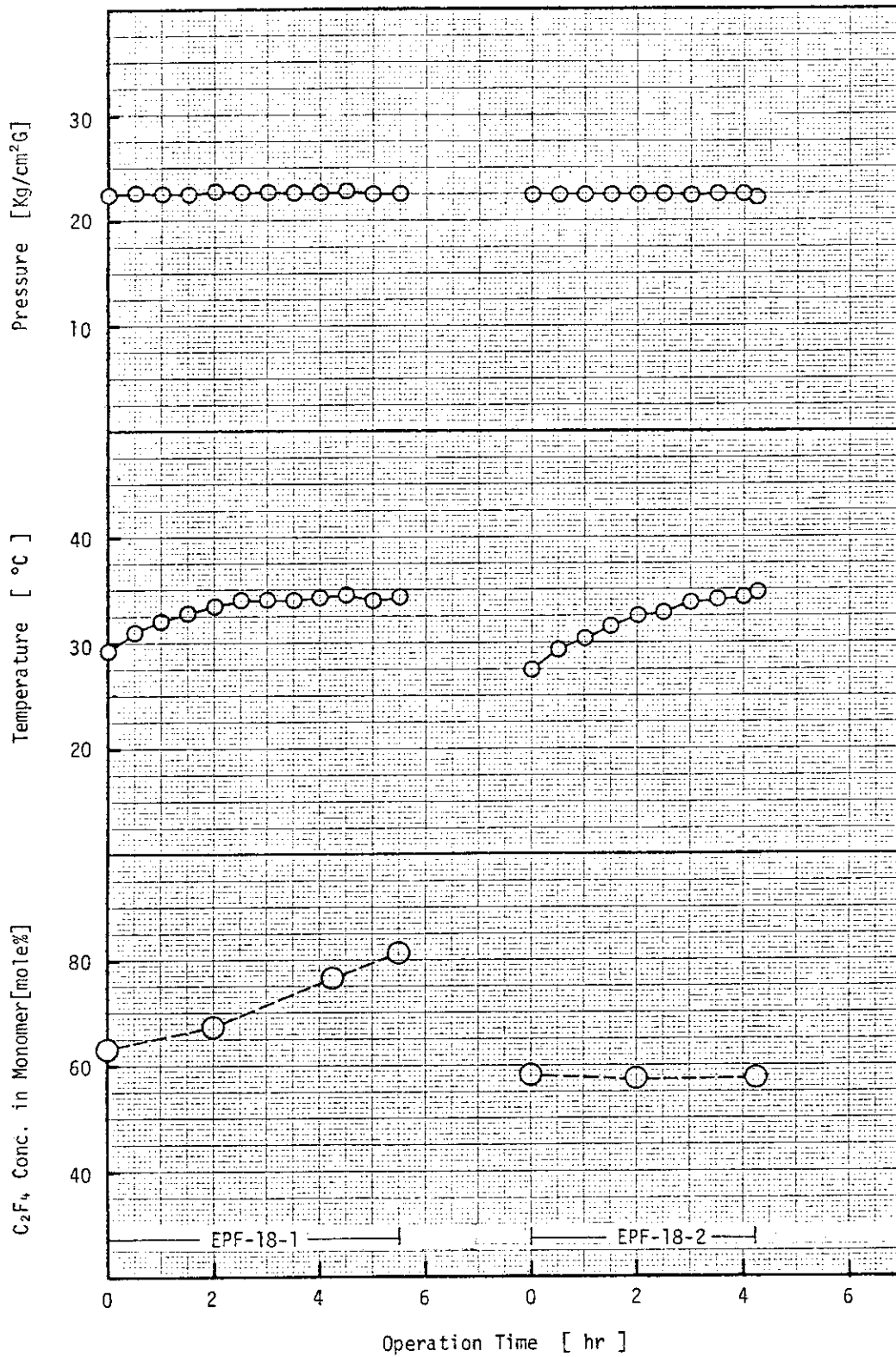


図 3. 1. 2 EPF-18-1, 18-2の運転データ

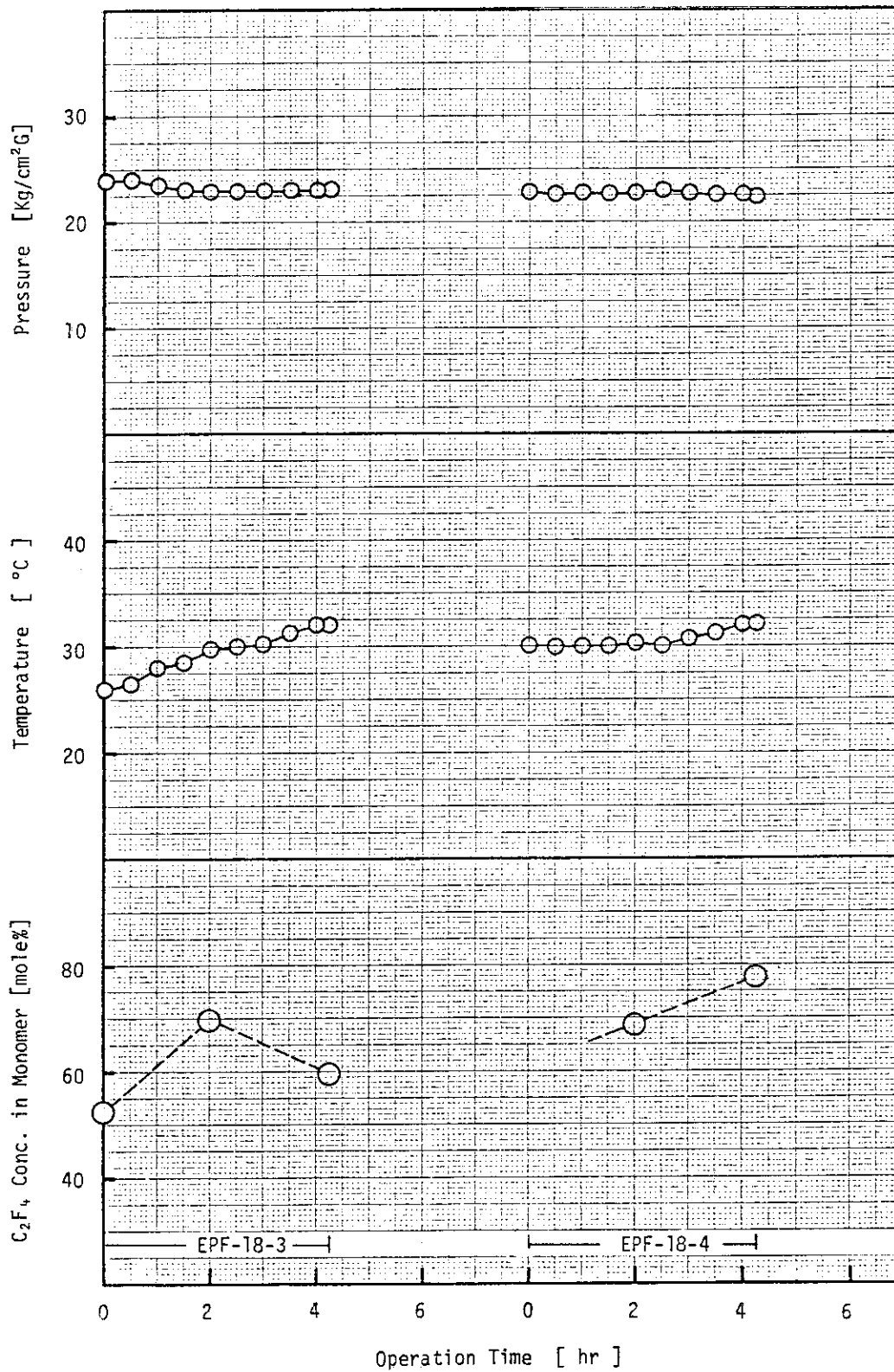


図 3.13 EPF-18-3, 18-4の運転データ

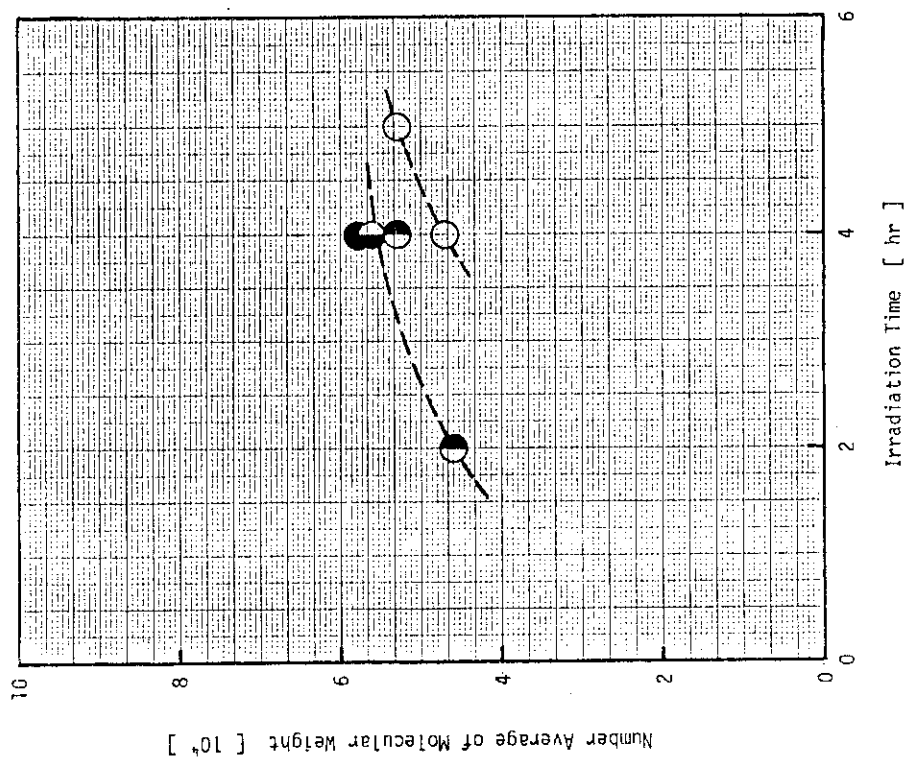


図3.1.5 数平均分子量の経時変化 (EPP-18-1~18-4)
 (○): EPP-18-1, (◐): EPP-18-2, (●): EPP-18-3,
 (●): EPP-18-4

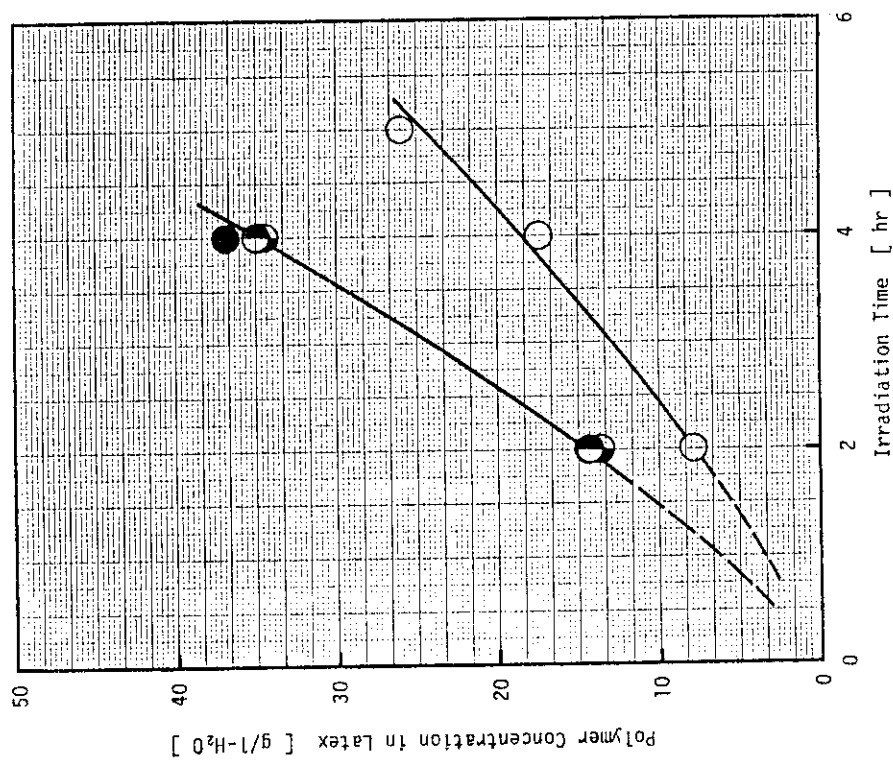


図 3.1.4 ポリマー濃度の経時変化 (EPP-18-1~18-4)
 (○): EPP-18-1, (◐): EPP-18-2, (●): EPP-18-3
 (●): EPP-18-4

3.2 EPF-19~22の運転(1975年12月10日~12日)

3.2.1 運転の目的

回分法による基礎実験では、乳化剤濃度が c. m. c. 以上では重合速度は線量率の0.7乗に比例して増大するという結果を得ているが^{4,12)}、ラテックスを循環して反応させる方法では、ラテックスの反応器中における平均滞留時間、気相モノマー組成、粒子数等の反応条件により、重合速度の線量率依存性が変化することが予想される。

今回は、粒子数、平均滞留時間、モノマー組成が同一の条件下における重合速度の線量率依存性を調べる。

3.2.2 運転の概要

EPF-18で製造したシード用ラテックスを用いて、反応器内線量率が 7.3×10^4 、 2.0×10^5 、 3.1×10^5 および 5.4×10^5 rad/hr のそれぞれの線量率下において実験し、ラテックスのポリマー濃度、分子量、溶存モノマー量の測定を行なった。また、EPF-22の運転終了後にEPF-19の反応器位置における反応器内の線量率をコバルトガラスを用いて測定した¹⁰⁾。

3.2.3 運転準備

(1) 系内の洗滌および真空脱気

従来の方法と同様、系内に約8ℓのフロン(R-113)を入れ、系の温度を約70℃として循環速度100ℓ/hrで約2時間循環し、系内の洗滌を行なった。フロンを拔出し系内を窒素で十分にパージしたのち、約75℃の温度下で約2時間真空脱気を行ないフロンを除去した。

(2) 漏洩テスト

窒素圧50 kg/cm²・Gで2時間放置し、圧力低下の無いことを確認した。

(3) モノマーの調整と組成のチェック

(残存モノマー量)

| | |
|-------------|---------------------------------|
| V-1 (54/46) | 20.4 kg - 19.9 kg = 0.5 kg →パージ |
| V-2 (95/5) | 22.3 kg - 20.2 kg = 2.1 kg |
| V-3 (90/10) | 20.8 kg - 20.2 kg = 0.6 kg →パージ |
| V-4 (0/100) | 13.043 kg - 12.120 = 0.923 kg |
| V-6 (99/1) | 12.967 kg - 11.993 = 0.974 kg |

(追加・調整量)

| | | |
|----------|--|---------------|
| V-1 | C ₂ F ₄ = 2.655 g, C ₃ H ₆ = 912 g | total 3.567 g |
| V-2 | C ₂ F ₄ = 1.371 g, C ₃ H ₆ = 114 g | total 3.585 g |
| V-3 | C ₂ F ₄ = 3.808 g, C ₃ H ₆ = 178 g | total 3.986 g |
| V-5, V-6 | はそのまま | |

(モノマー組成のチェック)

| | | | |
|-----|-----------|-----|--|
| V-1 | 追加仕込用モノマー | 液相側 | C ₂ F ₄ /C ₃ H ₆ = 54.4/45.6 |
| | | 気相側 | C ₂ F ₄ /C ₃ H ₆ = 54.3/45.7 |

V-2 初期仕込用モノマー 液相側 $C_2F_4/C_3H_6 = 85.1/14.9$

気相側 $C_2F_4/C_3H_6 = 88.1/11.9$

V-3 初期仕込用モノマー 液相側 $C_2F_4/C_3H_6 = 87.6/12.4$

気相側 $C_2F_4/C_3H_6 = 87.5/12.5$

(4) シード用ラテックスとモノマーの初期仕込み

系内を高純度窒素ガスおよびモノマーガスで十分置換したのち、貯槽内のシード用ラテックスを約7ℓ（貯槽レベルゲージで）系内に仕込んだ。次に従来と同様の方法で、初期仕込用モノマー（V-2）を系内に仕込んだ。なお、V-2内のモノマー組成がややプロピレン過剰であったので、あらかじめ99/1の組成制御用モノマーを少量仕込んだ。

3.2.4 運転状況

(1) 圧力、温度制御

圧力、温度の制御は、従来通りの方法⁹⁾で行ない図3.2.1に示すように良好にコントロールされた。

(2) 組成制御

EPF-19, 20では、重合速度が遅いこともあって、気相モノマー組成はほぼ一定に制御することができた。EPF-21の最後の30分間に気相モノマー組成がテトラフルオロエチレン過剰になったが、これは、オペレーションミスにより、モノマーの供給を停止しつづけたためである。EPF-22では、モノマーの消費が比較的多く組成の変動が激しかった。組成が激しく変動した原因は、99/1の組成制御用モノマーが不足したため、追加仕込用モノマーの供給停止の繰返しによって組成の修正をはかったためと考えられる。

気相モノマー組成の経時変化を図3.2.1に示した。また、EPF-19~22における気相モノマーのプロピレン濃度の平均値はそれぞれ、10.0, 9.8, 9.4, 10.2%であった。

(3) ガス循環量

気相モノマーの循環量はガス循環ポンプ（P-8）のバイパス流量を調節して行ない、EPF-19では、1時間当りの流量積算計（FS-2）の値は平均で6.2カウントであった。しかし、EPF-20の運転中に、ガス循環ポンプの逆止弁の作動が不良（片側のみ）になり流量が低下したので、ガス循環ポンプのバイパスを閉じ、全量を循環させるようにした。ガス循環ポンプが片肺運転となり脈動が激しかったため、流量積算計（FS-2）はカウントせず、循環流量は不明確になった。

ガス循環ポンプの作動不良および流量積算計（FS-2）の作動停止はEPF-22まで続いたが、溶存モノマー量の測定結果をみる限り、モノマーは十分に供給されていたものと思われる。

(4) ラテックス循環量

ラテックス循環量はEPF-19の最初からEPF-22の最後まで、100ℓ/hr（バイエル目盛0.35）で行なった。

(5) 気液分離槽の液面

気液分離槽の液面は、気液接触槽（V-8）と気液分離槽（V-9）とのガスラインのバルブ（HV-87）を全閉にしておくとはほぼ一定値を保ち、EPF-19~22を通して8~15cmの範囲にあった。

EPF-19の運転時の点検で液面計内の液相が2層に分離していることが判明した。液面計内部の液をパージして、新たに液を入れると従来通りの一層となるが、しばらくすると再び2層になり、

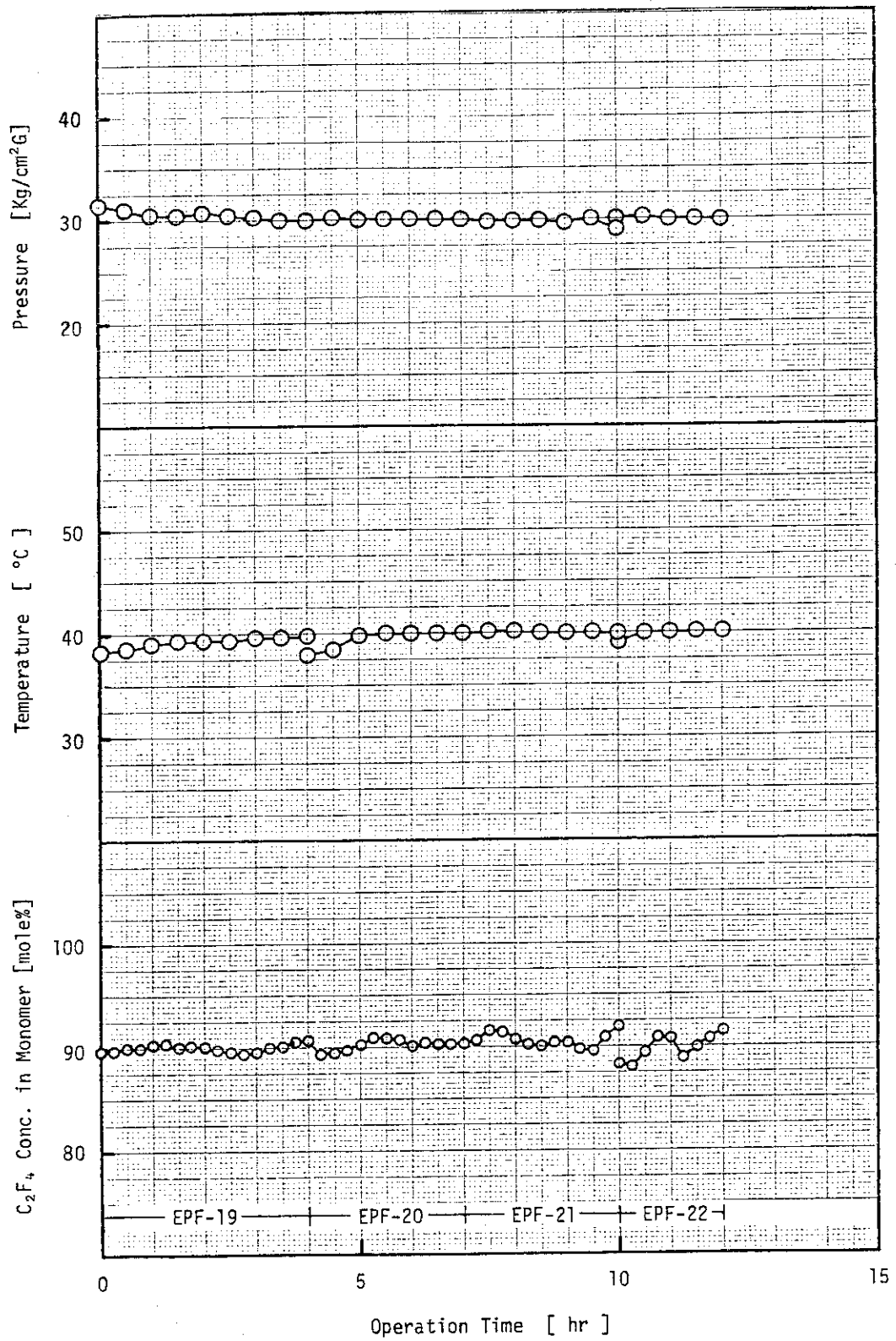


図 3.2.1 EPF-19~22の運転データ

下方から気泡が上昇するのが観察された。液面計の部分は加温されていないので、モノマーが液化して2層を形成したものと考えられる。

3.2.5 運転結果

(1) 系内のラテックス量

EPF-22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 | 1.54 ℓ | 1.636 g | $\rho = 1.062$ |
| V-8 | 気液接触槽 | 2.53 ℓ | 2.682 g | $\rho = 1.060$ |
| V-9 | 気液分離槽 | 2.42 ℓ | 2.568 g | $\rho = 1.061$ |
| | | 6.49 ℓ | 6.886 g | $\rho = 1.061$ |

反応器内のラテックス量が少なかったのは、気相モノマーを先に放出したので、反応器内のラテックスの一部が気液接触槽(V-8)へ流入したためではないかと考えられる。また、EPF-19~22の反応中に抽出したラテックス量はそれぞれ202, 181, 122, 122 mlであった。

(2) ラテックス中の溶存モノマー量, 溶存モノマー組成

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を従来と同様の方法⁹⁾で測定し、その結果を表3.2.1に示した。溶存モノマー量とポリマー濃度との関係は、EPF-17における結果⁹⁾と同様、溶存モノマー量はラテックスのポリマー濃度の増加に比例して増大した。しかし、溶存モノマー量の増加率はEPF-19~22の方がEPF-17より大きく、気相モノマーの循環量、重合速度等他の因子が溶存モノマー量に関係しているものと考えられる。

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では、ポリマー濃度の増加に伴い、プロピレン濃度が低下する傾向はEPF-17の場合⁹⁾と一致するが、今回の結果では、その濃度低下の割合は小さい。

(3) 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分子量の経時変化を図3.2.2に示した。

今回はシード重合を行なったが、乳化水溶液から出発した場合のような誘導期はみられず、ラテックスのポリマー濃度は反応開始とともに直線的に増加した。

シードラックスの数平均分子量は 5.6×10^4 であったが、生成ポリマーの分子量はEPF-19の反応開始とともに急激に増加し、EPF-20, 21, 22でも増加する傾向を示した。EPF-22の最終の分子量は 9.4×10^4 であった。

各線量率における重合速度は表3.2.2に示したとおりである。

表 3.2.1 循環ラテックス中の溶存モノマー量，溶存モノマー組成

| Run No. EPP- | 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 (g/ml) | 備 考 | | | |
|-----------------|---------------|--------------|------------------|--------------|---------------|-------------------------------|-------------------------------|--------------------------|---|-----------------|-------|--|
| | | | | | | C ₂ F ₄ | C ₃ H ₆ | | ガス組成 (C ₂ F ₄ mole%) | フッ素濃度 (wt %) | そ の 他 | |
| 19 | 12/10 13:20 | 00 | 作動中 | 220 | 240 | 785 | 215 | 455×10^{-5} | 398×10^{-3} | 89.7 | 315 | |
| | 15:30 | 20 | " | 194 | 418 | 812 | 188 | 898×10^{-5} | 800×10^{-3} | 89.7 | 397 | |
| | 17:30 | 40 | " | 190 | 440 | 831 | 169 | 965×10^{-5} | 870×10^{-3} | 90.6 | 489 | |
| 20 | 12/11 10:20 | 40 | " | 166 | 456 | 801 | 199 | 1.14×10^{-4} | 1.01×10^{-2} | 90.6 | 494 | |
| | 12:00 | 55 | " | 174 | 434 | 878 | 122 | 1.04×10^{-4} | 9.66×10^{-3} | 90.8 | 625 | |
| | 13:30 | 70 | " | 135 | 533 | 823 | 177 | 1.65×10^{-4} | 1.48×10^{-2} | 90.3 | 774 | |
| 21 | 15:30 | 85 | " | 105 | 501 | 822 | 178 | 1.99×10^{-4} | 1.78×10^{-2} | 90.1 | 102 | |
| | 17:00 | 100 | " | 95 | 506 | 854 | 146 | 2.22×10^{-4} | 2.03×10^{-2} | 92.0 | 124 | |
| 22 | 12/12 11:30 | 100 | " | 90 | 548 | 797 | 203 | 2.54×10^{-4} | 2.24×10^{-2} | 88.3 | 125 | |
| | 12:30 | 110 | " | 84 | 534 | 838 | 162 | 2.65×10^{-4} | 2.40×10^{-2} | 90.7 | 143 | |
| | 13:30 | 120 | " | 83 | 552 | 870 | 130 | 2.77×10^{-4} | 2.56×10^{-2} | 91.5 | 163 | |

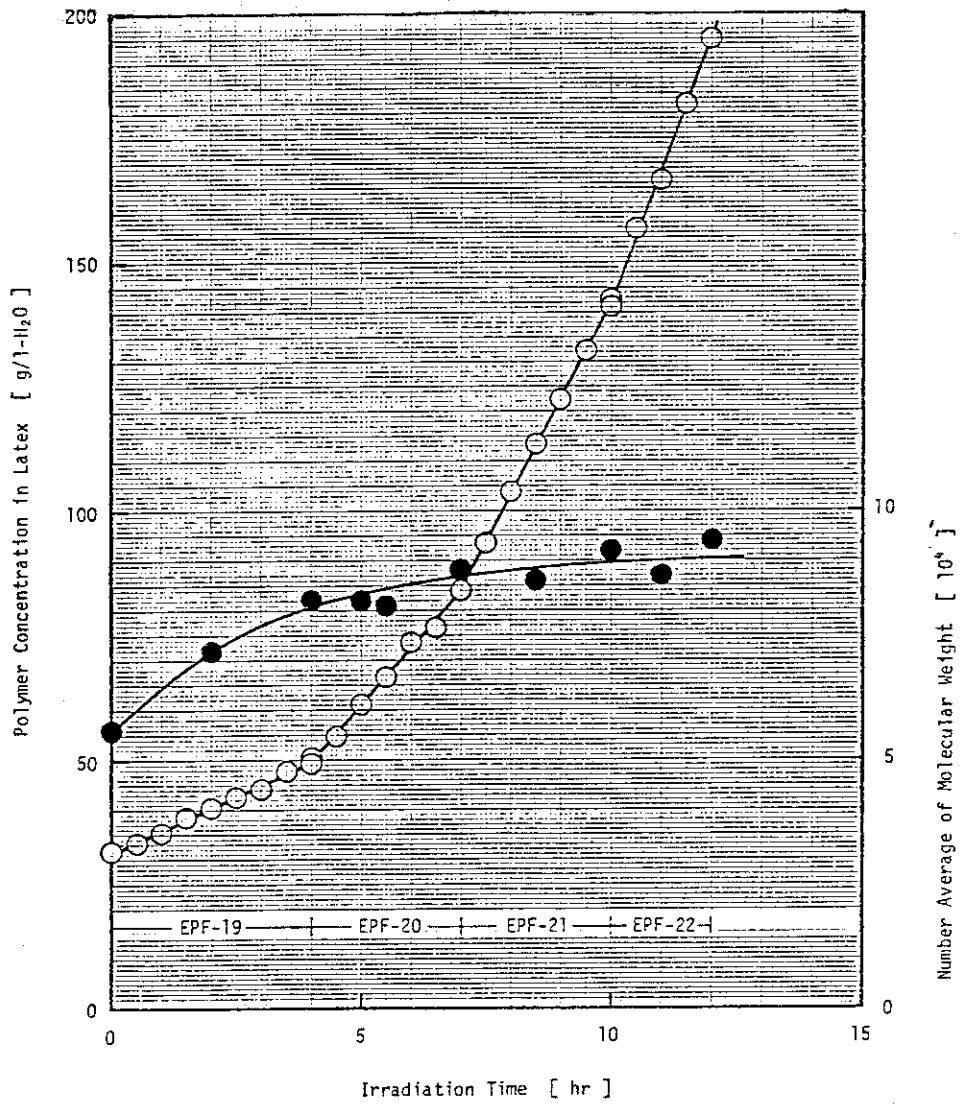


図3.2.2 ポリマー濃度と分子量の経時変化 (EPF-19~22)
 (○) : ポリマー濃度 (●) : 数平均分子量

表 3.2.2 EPF-19~22の重合速度

| Run No | 平均線量率 (10^5 rad/hr) | ポリマー濃度の増加速度 ($\text{g/l-H}_2\text{O/hr}$) | 系内の平均水量 (l) | 重合速度 ($\text{g/l}\cdot\text{hr}$) |
|--------|------------------------------------|--|--------------------|--|
| 19 | 0.73 | 4.40 | 6.28 | 16.8 |
| 20 | 2.0 | 11.6 | 6.09 | 43.1 |
| 21 | 3.1 | 19.0 | 5.94 | 68.8 |
| 22 | 5.4 | 26.0 | 5.84 | 92.6 |

3.3 EPF-23~27の運転（1976年1月12日~14日）

3.3.1 運転の目的

EPF-13~16の運転では、ラテックス循環量が $200 \ell/hr$ の条件下で重合速度の増加が観測された⁹⁾。また、EPF-19~22の運転の結果、高線量率下では重合速度の線量率依存性が低下する傾向を示した。

これらの現象が停止反応機構の違いに起因しているものかどうかを明らかにすることを目的とし、管型反応器を用いて、各種線量率下における重合速度の滞留時間依存性についての一連の実験を計画した。

今回は最も高い線量率下における重合速度の滞留時間依存性を明らかにすることを目的にして実験を行なう。

3.3.2 運転の概要

EPF-18で製造したシード用ラテックスを用い、管型反応器でとり得る最高の線量率下（平均線量率 $9.5 \times 10^5 \text{ rad/hr}$ ）で、ラテックス循環量が $200, 100, 60, 40, 20 \ell/hr$ の各条件下で運転を行なった。また、運転終了後に管型反応器の内容積を測定した。

3.3.3 運転準備

(1) 管型反応器の設置

管型反応器が納入されたので、管型反応器の既設反応器架台への取付、プロセスラインの配管、温水ラインの配管および熱電対の取付等の作業を行なった。また、反応器内に溶接の溶け込みがあったので、ドリルにより除去した。

(2) ガス循環ポンプ（P-8）逆止弁の交換

従来使用していた逆止弁は不良となり当り面に錆がでたので、新たにステンレス製の逆止弁と交換した。また、吐出側の弁部には、かつ色の粉（たぶんルーロンの粉末）が付着しグラウンドの破損片があったので洗滌した。

(3) 系内の洗滌および真空脱気

前回と同様の方法で、系内に約 8ℓ のフロン（R-113）を入れ、系の温度が約 80°C 、循環量 $100 \ell/hr$ で約4.5時間フロンを循環し、系内の洗滌を行なった。また、最後の1時間はガス循環ポンプを起動して窒素ガスとフロンを循環しガス循環ラインの洗滌も行なった。

フロンを抽出したのち、系内を十分に窒素置換を行ない、その後約 80°C の温度下で約2.5時間真空脱気を行なった。

(4) 漏洩テスト

全系を $5.0 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G}$ の窒素圧で漏洩テストを行ない、管型反応器まわりを含めて異常が無いことを確認した。

(5) モノマーの調整と組成のチェック

（残存モノマー量）

$$V-1 (55/45) \quad 21.65 \text{ kg} - 19.9 \text{ kg} = 1.75 \text{ kg}$$

$$V-2 (90/10) \quad 21.3 \text{ kg} - 20.2 \text{ kg} = 1.1 \text{ kg}$$

V-5 (0/100) 12.964 kg - 12.120 kg = 0.844 kg

V-6 (99/1) 12.283 kg - 11.993 kg = 0.290 kg

(追加・調整量)

V-1 $C_2F_4 = 1360$ g, $C_3H_6 = 467$ g, total 3577 g

V-2 $C_2F_4 = 1748$ g, $C_3H_6 = 82$ g, total 2930 g

V-5 $C_3H_6 = 378$ g, total 1222 g

V-6 $C_2F_4 = 1440$ g, $C_3H_6 = 6$ g, total 1736 g

(モノマー組成のチェック)

V-1 追加仕込用モノマー

液相側 $C_2F_4/C_3H_6 = 52.1/47.9$

気相側 $C_2F_4/C_3H_6 = 52.4/47.6$

V-2 初期仕込用モノマー

液相側 $C_2F_4/C_3H_6 = 89.2/10.8$

気相側 $C_2F_4/C_3H_6 = 89.6/10.4$

V-6 組成制御用モノマー

液相側 $C_2F_4/C_3H_6 = 97.3/2.7$

(6) シードラテックスとモノマーの初期仕込み

系内を窒素ガスで十分に置換したのち、貯槽内のシートラテックスを高純度窒素のパブリングで十分に攪拌し、前回と同様の方法で約7.0ℓを系内に仕込んだ。反応器系(HV-82~HV-90)に仕込まれたラテックス量は約1.5ℓであった。

次に従来と同様の方法でV-2の初期仕込用モノマーを系の圧力が10 kg/cm²・Gになるまで仕込み、その後、運転開始前に所定の圧力まで仕込んだ。

3.3.4 運転状況

(1) 圧力・温度の制御

圧力の制御は従来通り2次圧調節弁(PCV-2)で行なった結果、図3.3.1に示すように良好であった。温度制御も従来通り約40℃の温水を循環して行ない、図3.3.1に示したようにほぼ良好であった。反応器内の温度は、槽型反応器の場合ラテックスの入口側の反応器内の温度(TR-19)が低く出口側に行くに従って高くなる傾向を示していたが、管型反応器では特にその傾向が強く、ラテックスの循環量が低下するほどTR-19の温度指示は低下し、ラテックス出口温度(TR-22)との温度差は6~7℃であった。

(2) 組成制御

EPF-23, 25の運転を除いては、気相モノマー組成の制御は良好であった。EPF-23, 25の組成制御は良くなかったが、これは両者とも早朝からの運転であったため、気温の著しい低下によるモノマーの液化に原因があると考えられた。

EPF-23~27の気相モノマーのプロピレン濃度の平均値は、それぞれ、8.8%, 9.9%, 9.4%, 9.7%, 10.0%であった。また各運転における気相モノマー組成の経時変化を図3.3.1に示した。

(3) ガス循環量

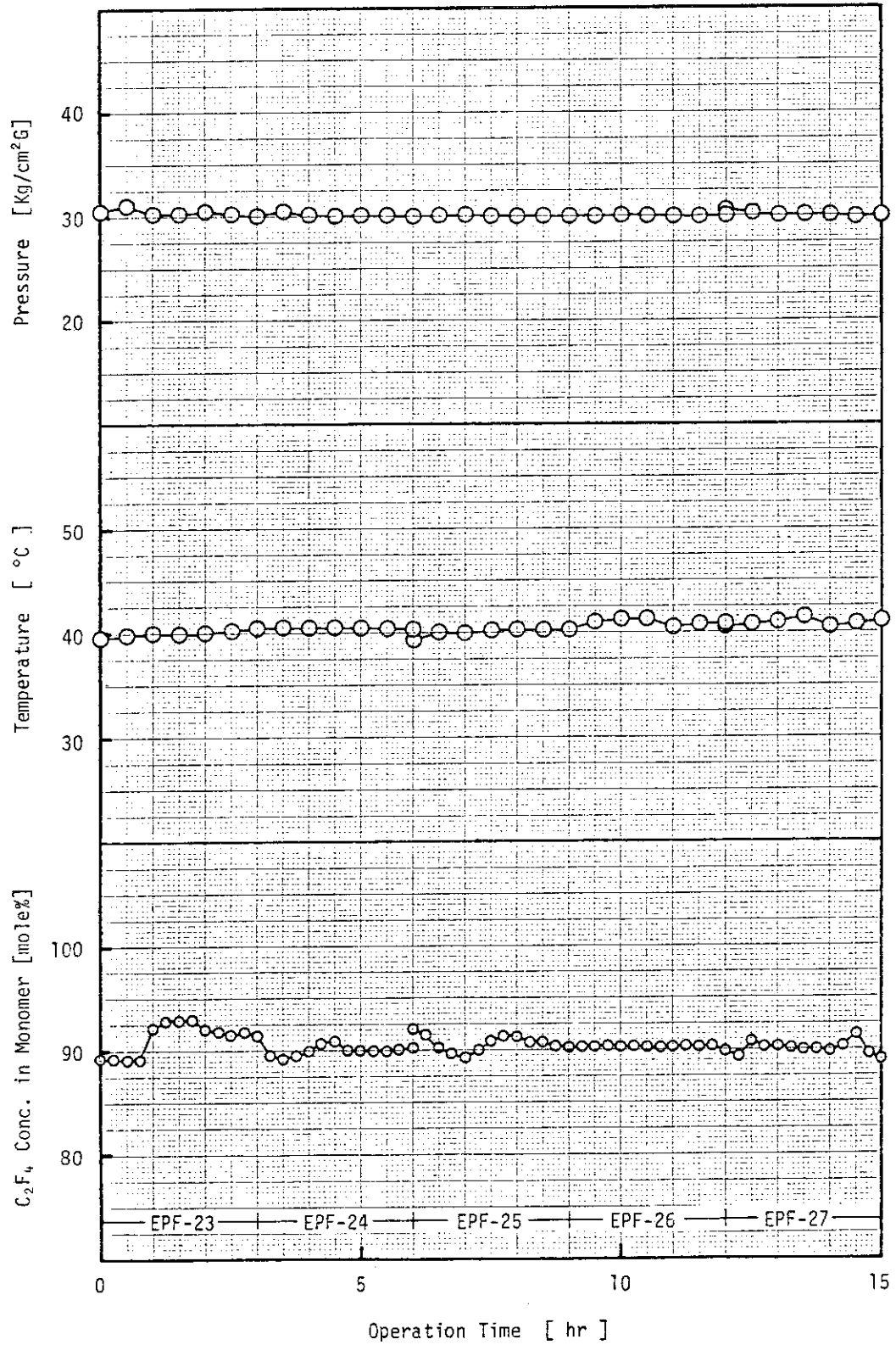


図 3.3.1 EPF-23~27~の運転データ

ガス循環ポンプ(P-8)の作動は、EPF-23の運転開始直後は良好であったが、EPF-23の運転の途中で逆止弁の作動が不良になり、循環流量が低下した。そこで、EPF-24からはガス循環ポンプのバイパスをほとんど閉じた状態で運転を行なった。EPF-23~27の流量積算計(FS-2)の平均値は、それぞれ、15.6, 34.0, 29.3, 41.7, 36.3 counts/hrであった。

(4) ラテックス循環量

液循環ポンプのバイエル目盛はEPF-23~27ではそれぞれ0.72(200 l/hr), 0.35(100 l/hr), 0.21(60 l/hr), 0.14(40 l/hr), 0.06(20 l/hr)に設定し運転を行なった。

(5) 気液分離槽の液面

気液分離槽(V-9)の液面はEPF-23~27を通してほぼ10~15 cmの範囲内にあり、ほとんどが15 cm近辺で一定であった。今回の運転でも前回と同じように、液面計内でモノマーが液化する現象が生じたので、液面を読みとるときだけ元バルブを開け、それ以外は閉じておいた。

(6) 照射時間

EPF-24の反応終了予定の1時間前に線源が降下してしましたが、10分後に再び照射を開始し、予定通り3時間の反応を行なった。

3.3.5 運転結果

(1) 系内のラテックス量

EPF-27の運転終了後系内から抜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 | 1588.5 g | 1.44 l | $\rho = 1.103$ g/ml |
| V-8 | 気液接触槽 | 2617 g | 2.40 l | $\rho = 1.090$ |
| V-9 | 気液分離槽 | 3209.5 g | 2.97 l | $\rho = 1.081$ |
| 合計 | | 7414 g | 6.81 l | $\rho = 1.089$ g/ml |

またEPF-23~27の反応中にサンプリング等で抜出したラテックス量はそれぞれ126, 97, 133, 97, 103 mlであった。

(2) ラテックス中の溶存モノマー量、溶存モノマー組成

循環ラテックス中の溶存モノマー量およびモノマー組成を従来の方法で測定し、その結果を表3.3.1に示した。

この結果、溶存モノマー量および溶存モノマー組成とラテックス濃度との間に、従来のような関係はみられないが、ラテックス循環量の増大に伴う気相モノマーの巻込み、放置時間による影響、反応停止後から測定時までの遅れなどを考慮すると、従来の結果とその傾向において一致する。

(3) ラテックスのポリマー濃度、重合速度

ラテックスのポリマー濃度の経時変化を図3.3.2に示した。図3.3.2で明らかなように、EPF-26, 27のポリマー濃度に大きなばらつきが生じた。同一のラテックス試料について3回のポリマー濃度の測定を行なったが、3回ともほぼ同様の傾向でばらつきが生じたことから、このばらつきの原因は測定誤差によるものではなく、サンプリング時にラテックスの乳化破壊が起きたことが原因と考えられる。また、EPF-27で生成したポリマーはテトラヒドロフランに膨潤するのみで、明らかにゲル化していた。

表 3.3.1 循環ラテックス中の溶存モノマー量，溶存モノマー組成

| 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 | (mole/ml) | (g/ml) | ガス組成 (C ₂ F ₄ モル%) | ラテックス濃度 (wt%) |
| 23 | 1/12 11:00 | 00 | 作動中 | 132 | 456 | 816 | 184 | 1.44×10 ⁻⁴ | 1.28×10 ⁻² | 89.2 | 326 |
| | 12:30 | 15 | " | 90 | 690 | 913 | 87 | 3.19×10 ⁻⁴ | 3.02×10 ⁻² | 92.8 | 475 |
| 24 | 14:00 | 30 | " | 100 | 420 | 860 | 140 | 1.75×10 ⁻⁴ | 1.61×10 ⁻² | 91.4 | 653 |
| | 1/12 15:30 | 45 | " | 145 | 425 | 872 | 128 | 1.22×10 ⁻⁴ | 1.13×10 ⁻² | 90.9 | 836 |
| | 17:10 | 60 | " | 112 | 388 | 858 | 142 | 1.44×10 ⁻⁴ | 1.32×10 ⁻² | 90.3 | 991 |
| 25 | 1/13 10:00 | 60 | " | 106 | 418 | 834 | 166 | 1.64×10 ⁻⁴ | 1.48×10 ⁻² | 92.1 | 996 |
| | 11:30 | 75 | " | 116 | 412 | 880 | 120 | 1.48×10 ⁻⁴ | 1.37×10 ⁻² | 90.9 | 1141 |
| | 13:00 | 90 | " | 106 | 408 | 888 | 112 | 1.60×10 ⁻⁴ | 1.50×10 ⁻² | 90.4 | 1237 |
| 26 | 1/13 14:30 | 105 | " | 120 | 400 | 892 | 108 | 1.39×10 ⁻⁴ | 1.30×10 ⁻² | 90.3 | 1428 |
| | 16:00 | 120 | " | 106 | 498 | 892 | 108 | 1.95×10 ⁻⁴ | 1.83×10 ⁻² | 90.4 | 1580 |
| 27 | 1/14 11:00 | 120 | " | 105 | 748 | 831 | 169 | 2.96×10 ⁻⁴ | 2.67×10 ⁻² | 89.9 | 1713 |
| | 12:30 | 135 | " | 116 | 774 | 868 | 132 | 2.77×10 ⁻⁴ | 2.56×10 ⁻² | 90.0 | 1730 |
| | 14:20 | 150 | " | 105 | 545 | 843 | 157 | 2.16×10 ⁻⁴ | 1.96×10 ⁻² | 89.0 | 1969 |

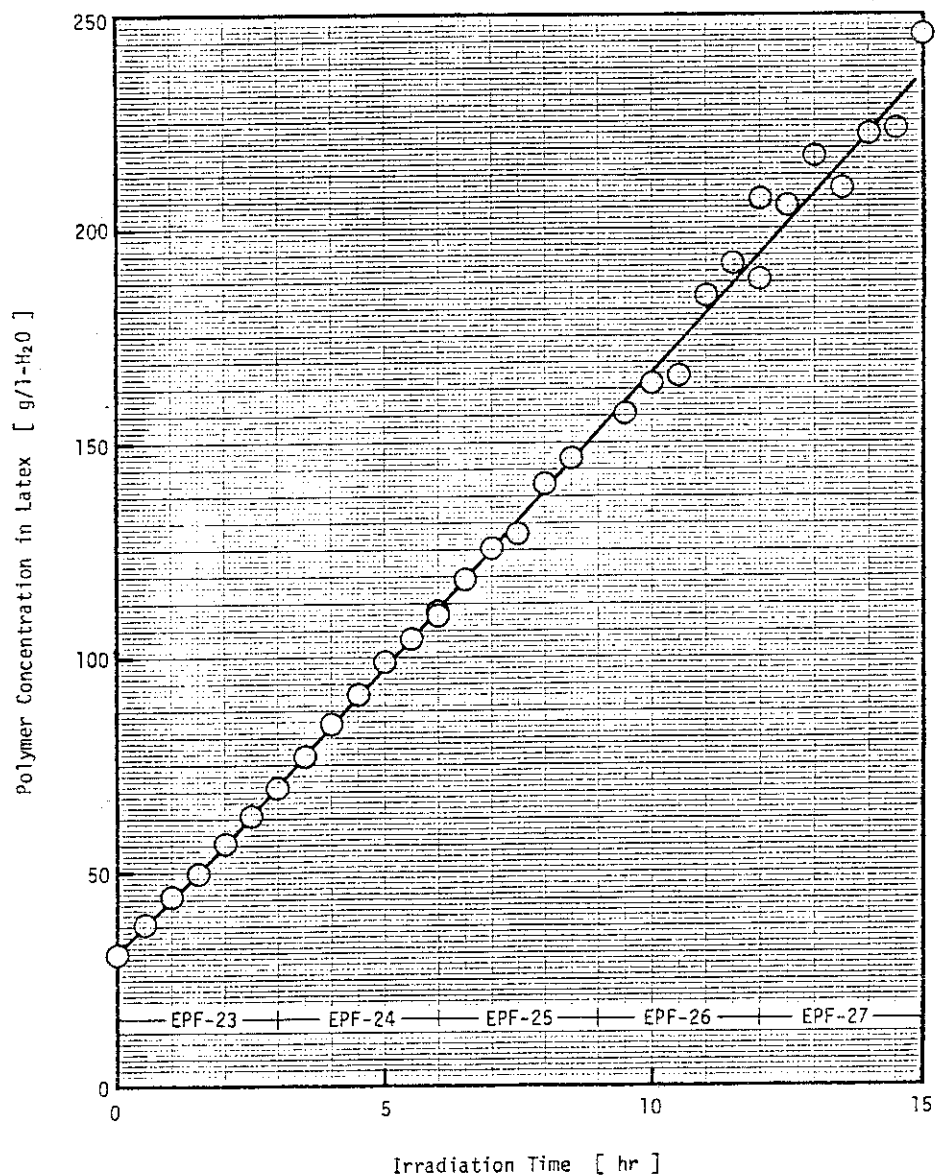


図 3.3.2 ポリマー濃度の経時変化 (EPF-23~27)

表 3.3.2 EPE-23~27の重合速度

| Run No | 平均滞留時間 (min) | ポリマー濃度の増加速度 (g/l-H ₂ O/hr) | 系内の平均水量 (l) | 重合速度 (g/l hr) |
|--------|-----------------|--|----------------|------------------|
| EPF-23 | 0.20 | 13.1 | 6.96 | 134 |
| EPF-24 | 0.41 | 13.8 | 6.85 | 139 |
| EPF-25 | 0.68 | 13.8 | 6.75 | 137 |
| EPF-26 | 1.02 | 13.8 | 6.65 | 135 |
| EPF-27 | 2.04 | 13.8 | 6.55 | 133 |

EPF-26, 27における重合速度は正確には求められないが、ポリマー濃度の経時変化が図3.3.2に示した実線で表わされるとすると、各条件下における重合速度は表3.3.2に示すようになり、ラテックス循環量による重合速度への影響はみられなかった。

(4) 管型反応器の内容積

管型反応器内に乳化水溶液を満し、HV-126～反応器～HV-127間の乳化水溶液を抜出してその量をメスシリンダーで測定した結果、0.68ℓであった。

3.4 EPF-28~32の運転(1976年1月29日, 30日)

3.4.1 運転の目的

前回のEPF-23~27の実験と同じ目的で、 4.9×10^5 rad/hr の線量率下における重合速度と平均滞留時間との関係を明らかにする。

3.4.2 運転の概要

前回の運転と同様、EPF-18で製造したシード用ラテックスを用いて、管型反応器により、標準の線量率下(平均線量率 4.9×10^5 rad/hr)で、ラテックス循環量が200, 100, 60, 40 ℓ/hr の各条件下での運転を行なった。なお、ラテックス循環量が200 ℓ/hr の最初の実験(EPF-28)ではポリマー濃度の時間変化に誘導期がみられたのでEPF-31の実験の後にEPF-28と同じ条件下での再現実験(EPF-32)を試みた。

3.4.3 運転準備

(1) ガス循環ポンプ逆止弁の点検

前回の運転では、ガス循環ポンプの逆止弁の作動が良くなく、十分な流量が出なかったので、逆止弁部をとりはずし点検した。その結果、前回の点検時と同様、吐出側の弁に茶かっ色の粉末の付着とグラウンドの破損片の混入があったので清掃した。

(2) 系内の洗滌および真空脱気

前回の運転では、ラテックスのポリマー濃度が約20 wt% まで上昇し、系内での乳化破壊の心配があったので、従来と同様の方法でフロンで系内を洗滌した。(フロン約8 ℓ, 循環量100 ℓ/hr, 80℃で4時間)。

また、今回は、ガス混合槽(V-7)のガス出口ノズルを取りはずしたのち、気液接触槽(V-8)からフロンをガス循環ラインへ導入し、ガス循環ポンプでフロンを約30分間循環してガス循環ラインの洗滌も行なった。

フロン洗滌後、全系を高純度窒素で置換したのち、約80℃の温度下で真空脱気を2時間行なった。

(3) 漏洩テスト

全系を50 kg/cm²・Gの窒素圧で漏洩テストを行なった。ガス混合槽(V-7)のとりはずしたフランジ部を含め、漏洩が無いことを確認した。

(4) モノマーの調整と組成のチェック

初期仕込用モノマーは未使用のものがV-3のモノマーポンベに、また前回の使用残りがV-2のモノマーポンベにあるので、今回はV-1の追加仕込用モノマーだけを調整した。なお、今回、30 kgまで秤量できる精密天秤が納入されたのでV-1内の残モノマーをパージし、V-1のモノマーポンベの風袋を測定した。

V-1 モノマーポンベ風袋 19,843 g

V-2 モノマー充填量

$C_2F_4 = 2995$ g, $C_3H_6 = 1029$ g 計4024 g

(5) シードラテックスとモノマーの初期仕込み

前回と同様、窒素バブリングにより貯槽内のラテックスを十分に攪拌したのち、系内に約7.2 ℓの

ラテックスを仕込んだ。

その後、前回使用残しのV-2のモノマーポンペ内の初期仕込用モノマーを平衡圧になるまで系内に仕込み、不足分をV-3のモノマーポンペから補給し、所定の圧力とした。

3.4.4 運転状況

(1) 圧力・温度の制御

従来通り2次圧調節弁(PCV-2)で圧力制御を行ない図3.4.1に示すように良好であった。温度制御も従来通り約40℃の温水を循環して行ない図3.4.1に示したように良好であった。前回の運転でみられたように、今回も反応器内の温度分布が観測された。表3.4.1に示すようにラテックスの循環流量の低下に伴い、その温度差は拡大する傾向を示した。これは、気液分離槽から反応器ヘラテックスが輸送される間に温度の低下があること、および、反応器では重合熱および γ 線の吸収による温度上昇があるためである。

(2) 組成制御

気相モノマー組成は図3.4.1に示したようにEPF-28~32をとおして、良好に制御された。また、反応開始前に、ラテックスの循環を十分に行ない温度が一定になるようにしたので、モノマーの液化等に起因する組成のみだれはみられなかった。

EPF-28~32における気相モノマーのプロピレン濃度の平均値はそれぞれ10.2%、10.1%、9.7%、10.3%、10.0%であった。

(3) ガス循環量

ガス循環ポンプ(P-8)は極めて順調に作動した。EPF-28~32における流量積算計(FS-2)の1時間当りの平均カウント数は、それぞれ61.7、80.3、83.0、97.5および96.0であった。なお、今回はモノマーの供給速度による重合速度への影響がでないように気相モノマーの循環量を多くした。

(4) ラテックス循環量

液循環ポンプ(P-9)のバイエル目盛は、EPF-28~32ではそれぞれ0.72(200ℓ/hr)、0.35(100ℓ/hr)、0.21(60ℓ/hr)、0.14(40ℓ/hr)、0.72(200ℓ/hr)に設定して運転を行なった。

(5) 気液分離槽の液面制御

気液分離槽(V-9)の液面は、EPF-28~32をとおして、15~18cm間で一定であった。従来より高めの液面を保ったのは、EPF-28運転開始前の静置時(HV-87、HV-67を開にして一晩放置)の液面が15.0cmであり、ガス循環量を増加させるため、気液接触槽の液面を下げる必要があったからである。

なお、EPF-32の運転終了後一晩放置したときの気液分離槽の液面は16.3cmに増加していた。

3.4.5 運転の結果

(1) 系内のラテックス量

EPF-32の運転終了後、系内から抜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 | 1,645 g | 1.56 ℓ | $\rho = 1.054 \text{ g/ml}$ |
| V-8 | 気液接触槽 | 3,149 g | 3.00 ℓ | $\rho = 1.050$ |

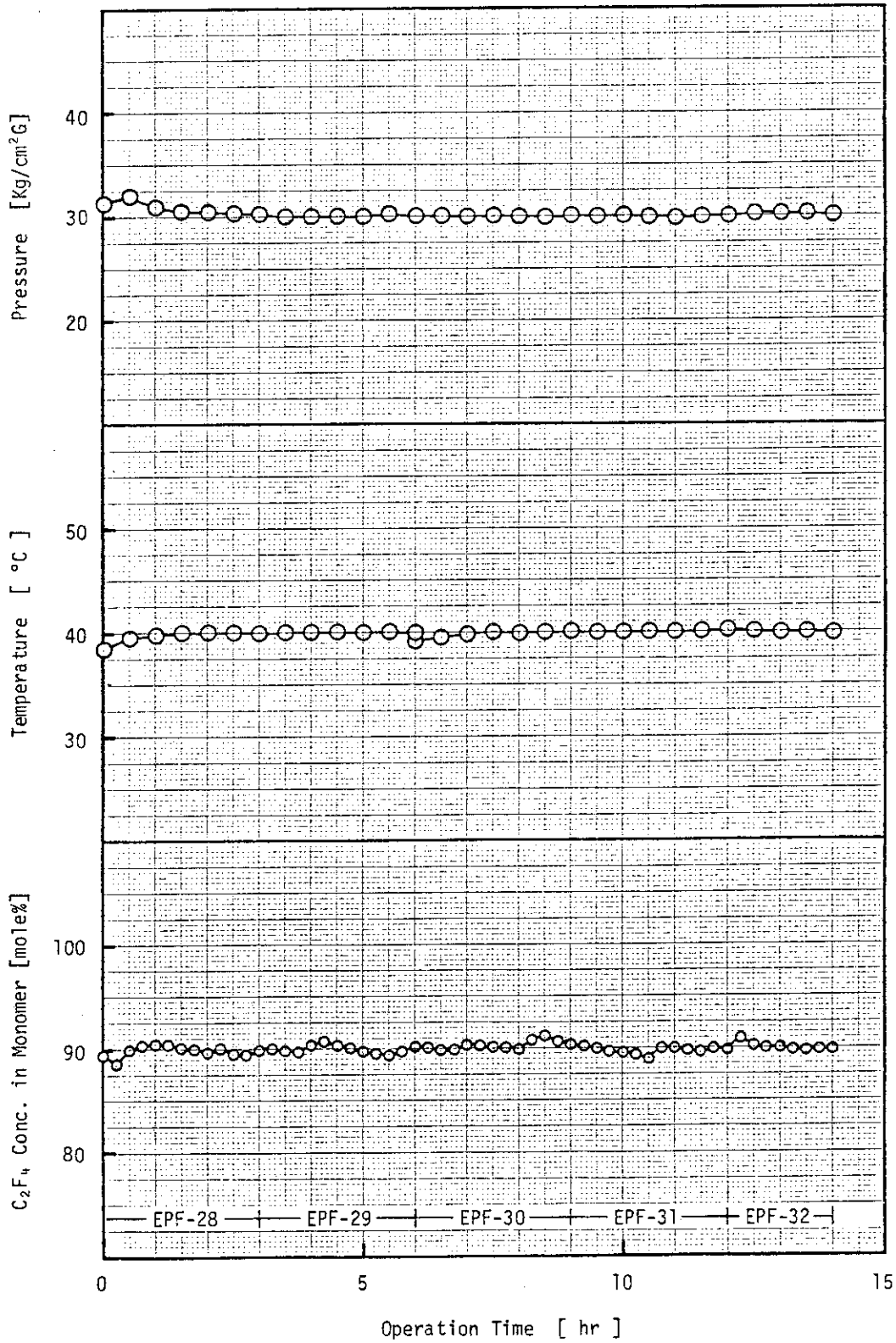


図 3.4.1 EPF-28~32 の運転データ

| | | | | |
|-----|-------|---------|--------|-----------------------------|
| V-9 | 気液分離槽 | 2,599 g | 2.48 ℓ | $\rho = 1.048 \text{ g/ml}$ |
| | 合計 | 7,393 g | 7.04 ℓ | $\rho = 1.050 \text{ g/ml}$ |

また、EPF-28~32の反応中にサンプリング等で抜出したラテックス量はそれぞれ107, 98, 107, 94, 66 mlであった。系内を9ℓの乳化水溶液で洗滌したのち、洗滌液のポリマー濃度を測定した結果4.4 g/ℓであった。このことから系内には39.6 gのポリマーと0.24ℓの水が残存していたことが明らかとなった。

(2) ラテックス中の溶存モノマー量, 溶存モノマー組成

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を従来の方法で測定し、その結果を表3.4.2に示した。また、溶存モノマー量および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では、溶存モノマー量はガス循環量を増加させたにもかかわらず、EPF-23~27の結果と比べ差は無かった。また、溶存モノマー組成も大きく変化することは無く、EPF-23~27でのガス循環量でもモノマーの供給は十分に行なわれていたものと思われる。

(3) ラテックスのポリマー濃度, 重合速度

ラテックスのポリマー濃度の経時変化を図3.4.2に示した。

図3.4.2で明らかのように、EPF-28では、ポリマー濃度の経時変化に若干の加速現象がみられた。今まで行なったシード重合法ではこのような現象は観察されていない。シードラテックスを窒素でバブリングしたためか、系内の脱酸素が不十分だったのか、原因は不明である。

各実験における重合速度はポリマー濃度の増加速度と系内の平均水量とから算出され、その結果を表3.4.3に示した。

表 3.4.1 管型反応器内の温度分布

| Run No (運転時間) EPF- (hr) | ラテックス循環量 (ℓ/hr) | 反応器内の温度 (°C) | | | |
|----------------------------|--------------------|--------------|-------|-------|-------|
| | | TR-19 | TR-20 | TR-21 | TR-22 |
| 29 (6.0) | 100 | 38.2 | 40.0 | 40.0 | 40.3 |
| 30 (9.0) | 60 | 37.2 | 39.8 | 40.0 | 40.2 |
| 31 (11.5) | 40 | 36.3 | 40.0 | 40.0 | 40.6 |
| 32 (13.5) | 200 | 38.9 | 40.0 | 40.0 | 40.1 |

表 3.4.2 循環ラテックス中の溶存モノマー量，溶存モノマー組成

| 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 | C ₄ H ₆ | (mole/ml) | (g/ml) | ガス組成 (C ₂ F ₄ モル%) | ラテックス濃度 (wt%) | そ の 他 |
| 28 | 1/29 11:00 | 0.0 | 作動中 | 165 | 410 | 801 | 199 | | 1.03×10 ⁻⁴ | 9.14×10 ⁻³ | 893 | 345 | |
| | 12:30 | 1.5 | " | 16.0 | 342 | 808 | 192 | | 889×10 ⁻⁵ | 7.90×10 ⁻³ | 900 | | 428 |
| | 14:00 | 3.0 | " | 14.3 | 357 | 796 | 204 | | 1.04×10 ⁻⁴ | 9.16×10 ⁻³ | 899 | | 533 |
| 29 | 15:30 | 4.5 | " | 15.0 | 350 | 843 | 157 | | 9.71×10 ⁻⁵ | 8.82×10 ⁻³ | 903 | | 651 |
| | 17:00 | 6.0 | " | 13.3 | 372 | 850 | 150 | | 1.16×10 ⁻⁴ | 1.06×10 ⁻² | 901 | | 7.76 |
| 30 | 1/30 11:00 | 6.0 | " | 11.2 | 490 | 824 | 176 | | 1.82×10 ⁻⁴ | 1.63×10 ⁻² | 904 | | 7.69 |
| | 12:30 | 7.5 | " | 13.2 | 490 | 867 | 133 | | 1.54×10 ⁻⁴ | 1.42×10 ⁻² | 901 | | 8.88 |
| | 14:00 | 9.0 | " | 12.8 | 414 | 880 | 120 | | 1.35×10 ⁻⁴ | 1.25×10 ⁻² | 904 | | 10.14 |
| 31 | 15:39 | 10.65 | " | 11.3 | 411 | 858 | 142 | | 1.51×10 ⁻⁴ | 1.39×10 ⁻² | 889 | | 11.48 |
| | 17:09 | 12.15 | " | 12.4 | 496 | 868 | 132 | | 1.66×10 ⁻⁴ | 1.54×10 ⁻² | 896 | | 12.59 |
| | 18:09 | 13.15 | " | 12.2 | 580 | 853 | 147 | | 1.98×10 ⁻⁴ | 1.81×10 ⁻² | 900 | | 13.53 |
| 32 | 19:06 | 14.1 | " | 13.5 | 715 | 846 | 154 | | 2.20×10 ⁻⁴ | 2.01×10 ⁻² | 897 | | 14.26 |

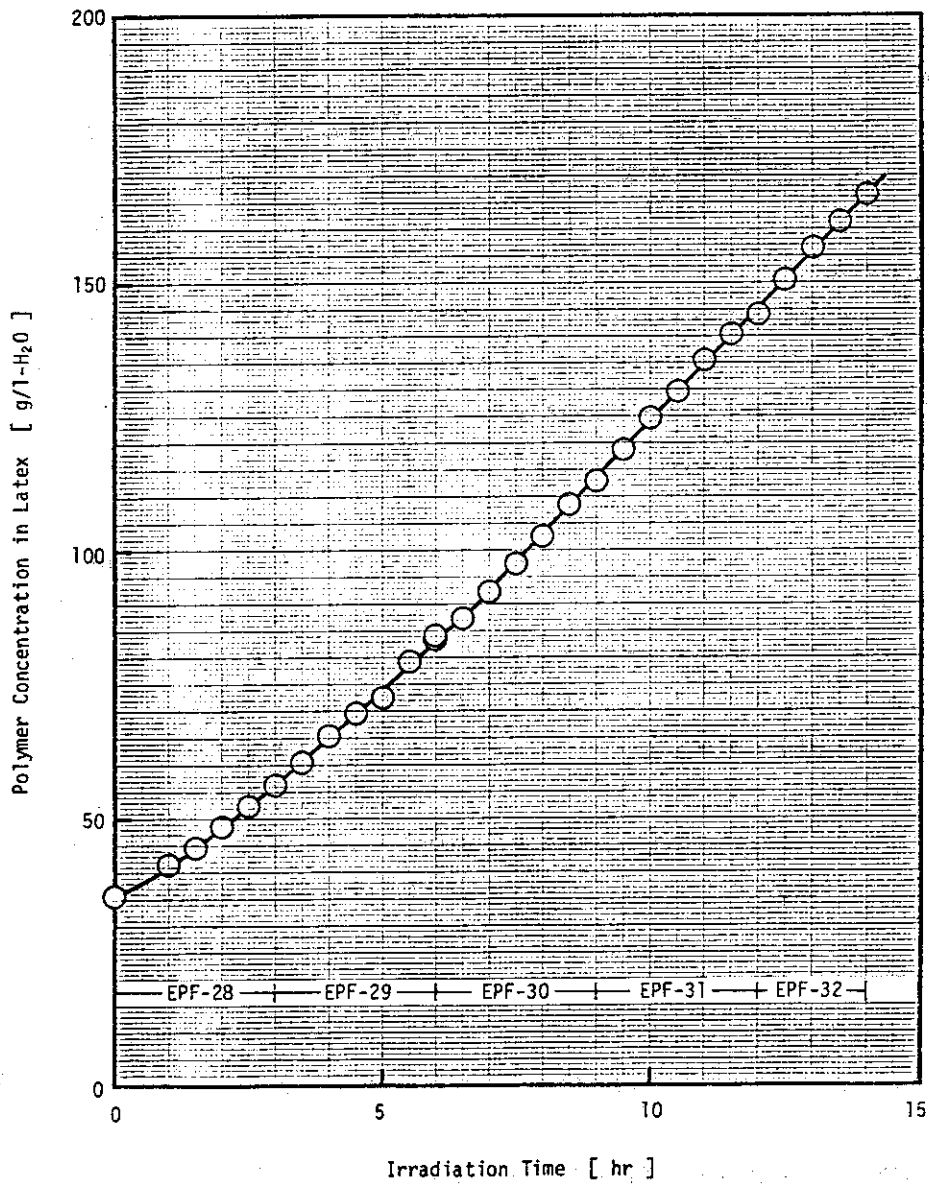


図3.4.2 ポリマー濃度の軽時変化 (EPF-28~32)

表3.4.3 EPF-28~32の重合速度

| Run No | 平均滞留時間 (min) | ポリマー濃度の増加速度 (g/l-H ₂ O/hr) | 系内の平均水量 (l) | 重合速度 (g/l·hr) |
|--------|-----------------|--|----------------|------------------|
| 28 | 0.20 | 7.80 | 6.99 | 80.2 |
| 29 | 0.41 | 8.97 | 6.89 | 90.9 |
| 30 | 0.68 | 9.87 | 6.79 | 98.6 |
| 31 | 1.02 | 10.20 | 6.69 | 100 |
| 32 | 0.20 | 10.53 | 6.59 | 102 |

3.5 EPF-33~40の運転（1976年3月15日~18日）

3.5.1 運転の目的

EPF-23~32の運転と同じ目的で、 2.3×10^5 および 9.9×10^4 rad/hr の線量率下における重合速度と平均滞留時間との関係を明らかにする。

3.5.2 運転の概要

気相モノマーの循環量と重合速度の関係を明らかにすることを目的とした運転を計画した。しかし、運転開始前の点検の結果、前日 $20 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G}$ まで仕込んだモノマー圧が $5 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G}$ まで低下していた。原因説明のため初期仕込用モノマーを追加して $30 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G}$ の圧にしたところ、気液接触槽（V-8）のつなぎ部分からの漏洩が発見されたので照射実験を中止し、気相モノマーの循環量と流量積算計（FS-2）との関係を調べた。

新たに、上記の目的で運転を計画し、EPF-33~37では 2.3×10^5 rad/hr の線量率下でラテックス循環量がそれぞれ100, 60, 40, 20, 200 l/hr の条件で運転を行なった。

EPF-33~40では前回と同様に管型反応器を用い、シード重合法により運転を行なった。EPF-33の運転では、最初ラテックス循環量が 200 l/hr の条件で反応を開始したが、系内の泡立ちによるガス循環系へのラテックスの混入が生じたため、ラテックス循環量を 100 l/hr に条件を変更した。また、EPF-37のラテックス循環量が 200 l/hr の運転においてもガス混合槽（V-7）へのラテックスの混入が生じた。EPF-38の運転開始前にガス循環ポンプ（P-8）のグランドからのガスの漏洩が生じたが、グランドを緩めることで漏洩を防止することができた。

3.5.3 運転準備

(1) 乳化水溶液による系内の洗滌

前回の運転終了後に送入した洗滌用乳化水溶液を 100 l/hr の循環量で約3時間循環し、系内の洗滌を行なった。

(2) ガス循環ポンプ（P-8）逆止弁部のチェック

前回と同様、ガス循環ポンプ逆止弁部を取りはずし、点検した。吸入側の逆止弁は全く汚れていなかったが、吐出側は前回の点検時と同様黒色の粉末が付着していた。弁の作動には支障のない程度であったが吐出弁部をフロンで洗滌した。

(3) 貯槽内シード用ラテックスのモノマー置換

前回の運転では、EPF-28のポリマー濃度の経時変化に若干の加速がみられた。この原因の一つとして、シードラテックスへの不純物の混入が考えられたので、前回の運転で使用残しの初期仕込用モノマー（V-2, 90/10）で貯槽内のガスを置換し、更にモノマーガスでシードラテックスのバブリングを行なった。

(4) 系内の洗滌および真空脱気

洗滌用乳化水溶液を系外に抜き出し、十分に窒素パージを行なったのちラテックス循環ラインに約8 lのフロンを入れ、循環量 100 l/hr 、温度約 80°C でフロンを循環させ、ラテックス循環系の洗滌を行なった。また、前回と同様の方法で、ガス循環系にも約1 lのフロンを入れ、約 80°C の加温下でフロンを循環させ、ガス循環系の洗滌も行なった。洗滌後のフロンはラテックス循環系では

ほとんど汚れていなかったが、ガス循環系では黒色の沈殿物があった。

フロンによる洗滌後、系内を十分に窒素パージしたのち、約80℃の加温下で約2時間真空脱気を行なった。

(5) モノマーの調整の組成のチェック

(残存モノマー量)

V-1 追加仕込用モノマー

$$22.212 \text{ kg} - 19.843 \text{ kg} = 2.369 \text{ kg}$$

V-2 初期仕込用モノマー

シードラテックスのバブリングに使用、残りをパージ

V-5 組成制御用モノマー (C₃H₆)

$$13.109 \text{ kg} - 12.120 = 0.989 \text{ kg}$$

V-6 組成制御用モノマー (99/1)

$$12.255 \text{ kg} - 11.993 \text{ kg} = 0.262 \text{ kg} \rightarrow \text{パージ}$$

なお、V-2, V-6のモノマーポンベの風袋を測定した結果、それぞれ20.191kgおよび12.011kgであった。

また、V-6モノマーポンベの圧力計の作動が不良だったので、圧力計およびノズルヘッダーを取りはずして点検したところ、圧力計のノズルがポリマーで閉塞し、ノズルヘッダー内のノズルおよび液抜きパイプ表面にかなりの量のゴム弾性を有するポリマーが付着していた。これは明らかにポンベ内で緩慢な重合が起き、テトラフルオルエチレンとプロピレンの共重合物が生成したものと思われる。しかし、テトラフルオルエチレンの単独重合物はみあたらなかった。

(追加・調整量)

$$V-1 \quad C_2F_4 = 867 \text{ g} \quad C_3H_6 = 298 \text{ g} \quad \text{total} \quad 3.534 \text{ kg}$$

$$V-2 \quad C_2F_4 = 3,354 \text{ g} \quad C_3H_6 = 1,57 \text{ g} \quad \text{total} \quad 3.511 \text{ kg}$$

$$V-6 \quad C_2F_4 = 587 \text{ g} \quad C_3H_6 = 8 \text{ g} \quad \text{total} \quad 0.595 \text{ kg}$$

(モノマー組成のチェック)

追加仕込用モノマーポンベ (V-1), 初期仕込用モノマーポンベ (V-2), 組成制御用モノマーポンベ (V-6) をそれぞれ55℃, 50℃, 40℃まで加温したのちサンプリングし、モノマーガスの組成を分析した結果、次のとおりであった。

V-1 追加仕込用モノマー

$$\text{気相側} \quad C_2F_4 / C_3H_6 = 5.37 / 4.63$$

$$\text{液相側} \quad C_2F_4 / C_3H_6 = 5.61 / 4.39$$

V-2 初期仕込用モノマー

$$\text{気相側} \quad C_2F_4 / C_3H_6 = 9.01 / 9.9$$

$$\text{液相側} \quad C_2F_4 / C_3H_6 = 9.03 / 9.7$$

V-6 組成制御用モノマー

$$\text{気相側} \quad C_2F_4 / C_3H_6 = 9.78 / 2.2$$

(6) 漏洩の原因と気液接触槽の修理

モノマーのパージ、系内の窒素置換を行なったのち、漏洩の原因を調べるため気液接触槽 (V-8) を分解してみたところ、1段目と2段目の継ぎ部分のOリングが損傷していた。

漏洩テストの時には異常が無かったことから、真空脱気時に、既に損傷していたOリングの位置がずれ漏洩の原因になったものと思われる。

そこで気液接触槽を全て分解し、Oリングの点検を行なった。その結果全てのOリングに傷および変形がみられたので新品と交換した。

また、気液接触槽の内部は、ところどころに僅かにポリマーの付着がみられたので、全ての内壁面、Oリング当り面、ノズル穴をフロンで洗滌し付着ポリマーを除去した。ガス吹出口のアルミ板にはポリマーがフィルム状で薄く付着していたが、ガスの吹出穴は閉塞していなかった。

(7) 気液接触槽ノズルの変更、組立

気液接触槽のラテックス戻りノズルと熱電対取付座とが異なっていたので、前回の分解・組立の際に、中間継手を 180° ずらして組立てた。このため、Oリング溝の位置が少しずれ、Oリングがはみ出しやすい状態になっていたのではないと思われる。そこで、ラテックス戻りノズルと熱電対取付座とを交換し、内部に新たにM8のタップを立て、 $8\text{mm}\phi/5\text{mm}\phi$ のL字型ステンレスノズルを取付けた。

(8) 気液接触槽の漏洩テストと修理

気液接触槽のOリング交換、組立ての後、 $52.5\text{kg}/\text{cm}^2\cdot\text{G}$ の窒素圧をかけ一晩放置したところ、 $40.2\text{kg}/\text{cm}^2\cdot\text{G}$ まで低下していた。漏洩個所の調査の結果、最上段のフラジ部から漏洩していることが判明した。再び最上段部のフランジを取りはずし点検したところ、Oリング当り面に小さな傷があることがわかり、傷の部分を研磨した。Oリングを交換し、フランジを取付けた後、再度 $50\text{kg}/\text{cm}^2\cdot\text{G}$ の窒素圧で漏洩テストを行なったが、一晩放置後も圧力の低下は全く無かった。

(9) 漏洩テスト

管型反応器の線量測定を行ない、反応器の継手を取りはずしたので、系全体の漏洩テストを窒素圧 $50\text{kg}/\text{cm}^2\cdot\text{G}$ で再度行なったが、圧力の低下は無かった。

(10) シードラテックスとモノマーの初期仕込み

系全体を高純度窒素で十分に置換し、ガス循環系、液循環系の真空脱気を行なって窒素ガスを除去したのち、通常の方法でシードラテックスを液循環系に約 9.1ℓ 仕込んだ。このとき反応系(HV-82~V-15~HV-90)に送入されたラテックス量は 1.6ℓ であった。

次に従来と同様の方法により、V-2の初期仕込用モノマーを平衡圧($15\text{kg}/\text{cm}^2\cdot\text{G}$)になるまで仕込み、その後運転開始前にV-3の初期仕込用モノマーを追加し、所定の圧力とした。

3.5.4 運転状況

(1) 圧力・温度の制御

圧力の制御は2次圧調節弁(PCV-2)で行なった。組成制御の項でも述べるが、気相モノマーの組成を調節するため、追加仕込用モノマーの過剰供給あるいは供給停止などの操作を行なったが、図3.5.1、図3.5.2に示すように、圧力の変動はほとんど無かった。

温度の制御は従来通りの方法で行なった。管型反応器を使用するようになってからは、同一温度の温水を循環しても、ガス混合槽、気液接触槽、および気液分離槽内の温度よりも反応器内(特にラテックスの出口側)の温度が高くなる傾向を示していた。これは反応器が、二重管型で熱交換器としての能力がすぐれているためと考えられる。今回もこのような傾向を示し、特にラテックス循環量が少ない場合には、反応器出口での温度上昇および反応器内の温度分布の拡大がみられたので、反応器へ

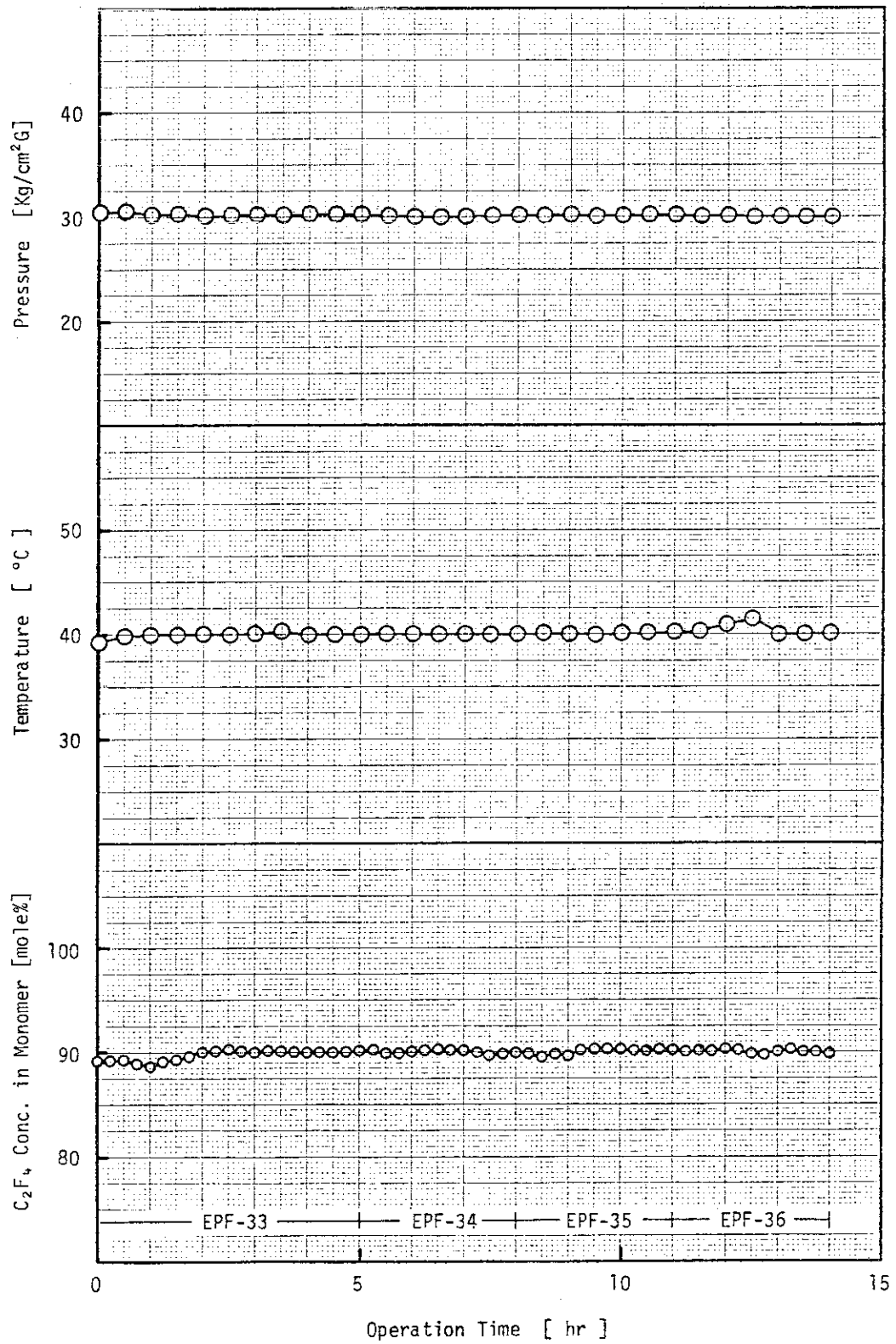


図 3.5.1 EPF-33~36の運転データ

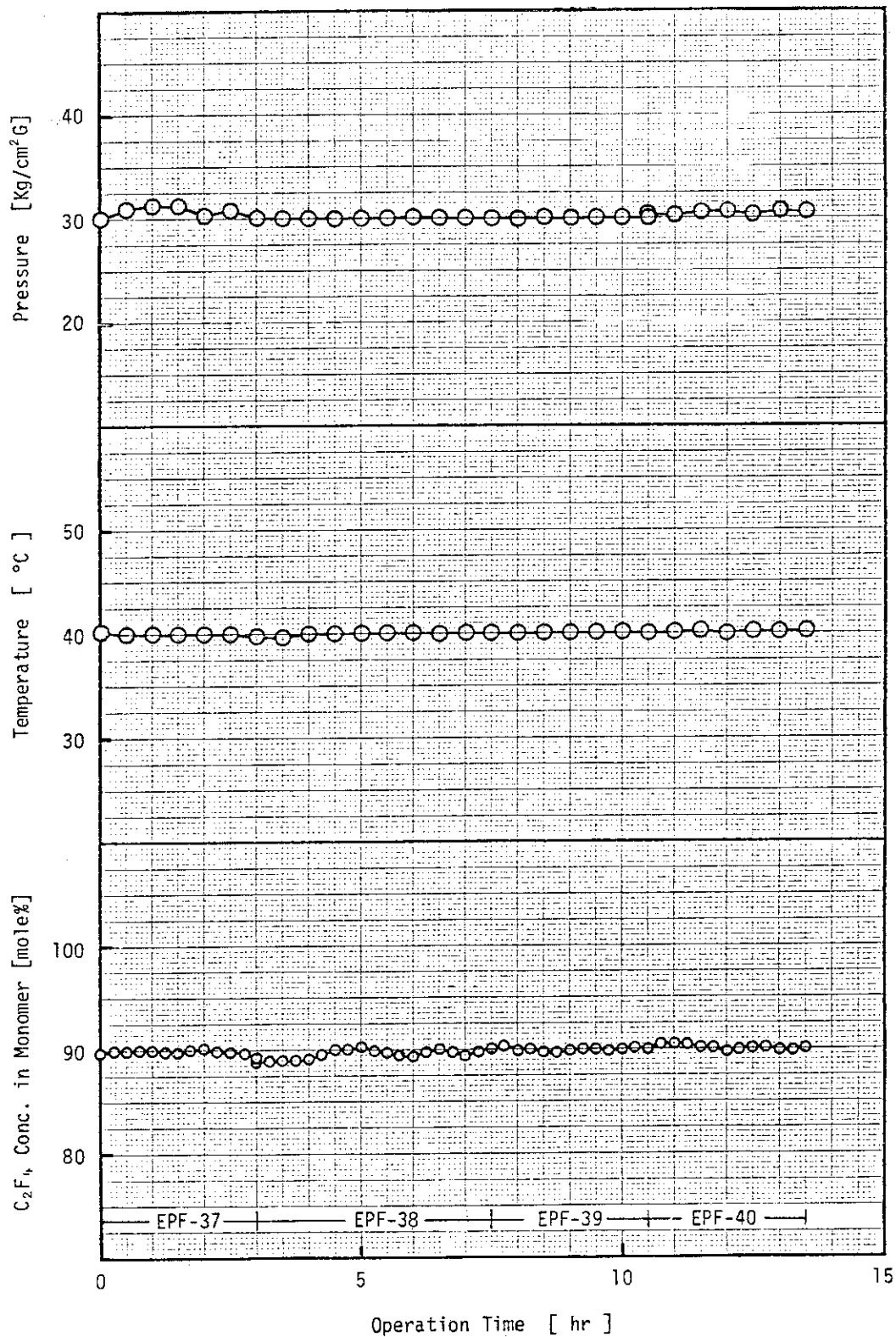


図 3.5.2 EPF-37~40の運転データ

の温水循環量を低下させて温度の調節を計った。

(2) 組成の制御

EPF-33~40の運転では、追加仕込用モノマーの供給停止、過剰供給あるいはV-3の初期仕込用モノマーの供給などの操作により、気相モノマーの組成を調節する方法を採った。今回は重合速度が遅いこともあって、図3.5.1および図3.5.2に示したように、気相モノマー組成の変動はほとんどなく良好に制御され、EPF-33~40における気相中のプロピレン濃度の平均値はそれぞれ9.9% (2~5 hrの平均)、10.0%、10.0%、10.0%、10.2%、10.2% (1.5~4.5 hrの平均)、10.0%および9.9%であった。EPF-33とEPF-38ではガス循環系に混入したラテックスの拔出しによる圧低下およびガス循環ポンプグランドからの漏洩による圧低下のため、初期仕込用モノマー(V-3)を補充したが、このモノマー組成が87.5/12.5であったため、気相モノマー組成がプロピレン過剰になった。正常の組成に戻るまで若干時間を要したので、EPF-33では2時間、EPF-38では1.5時間、予定より余分に運転を行なった。

(3) ガス循環量

今回も前回(EPF-28~32)の運転と同様、できるだけガス循環量を多くするように運転した。しかし、EPF-33の運転でラテックスを200ℓ/hrで循環したとき気相モノマーの循環量が流量積算計(FS-2)の1時間当りのカウント数で約70であったにもかかわらず、ラテックスがガス混合槽へ混入した。また、EPF-37ではラテックスのポリマー濃度が10wt%程度まで増加していたが、それでもガス混合槽へ多量のラテックスが混入した。前回のEPF-28および32の運転では、ラテックス循環量が200ℓ/hrでガス循環量も多かったにもかかわらず、ガス循環系へのラテックスの混入は無かったことから、今回のラテックスのガス循環系への混入は、気液接触槽(V-8)のラテックス戻りノズルの形状を変更したことに起因しているものと考えられる。EPF-40ではガス循環量をやや低下させて運転したため、ガス循環系へのラテックスの混入は全く無かった。

EPF-33~40におけるガス循環量はFS-2の1時間当りの平均カウント数でそれぞれ94.6、98.6、84.6、100.4、98.0、112.6、88.0および61.4であった。

(4) ラテックス循環量

EPF-33のラテックス循環量は当初200ℓ/hrで開始したが、運転開始後30分でラテックスがガス循環系に混入したので、直ちに条件を変更し、ラテックス循環量を100ℓ/hrとした。またEPF-37では、200ℓ/hrで運転を開始したが、約1.5時間後から反応器入口の温度(TR-19)低下および圧力の低下(PI-12)が観測され、ガス巻込みにより液循環ポンプの吐出量が低下したものと考えられる。また、2.5時間後あたりから、ガス混合槽内の温度上昇がありラテックスがガス混合槽内に混入したことが判明したので、気液接触槽の液面低下に努め、ガス循環量を低下させ、約3時間後にはラテックス循環量を200ℓ/hrから60ℓ/hrに低下させた。

(5) 気液分離槽の液面制御

EPF-33では気液分離槽の液面は当初13.8cmの位置にあった。ラテックス循環量が200ℓ/hrの場合は、通常気液分離槽の液面上昇が観測されるが、今回は逆に液面が低下した。これは系内の泡立ちにより、気液分離槽に多量のガスが持ち込まれたためと思われる。その後、EPF-36までは液面は17~18cmの間に保たれた。しかし、EPF-37でガス混合槽へのラテックスの混入が再び起り、ガス混合槽から約1.15ℓのラテックスが拔出されたため、EPF-38~40

では、液面をやや低め（11～14 cm）に保って運転した。

3.5.5 運転結果

(1) 系内のラテックス量

EPF-40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 | 1.350 g | 1.27 ℓ | $\rho = 1.063$ g/ml |
| V-8 気液接触槽 | 1.892 g | 1.78 ℓ | $\rho = 1.063$ |
| V-9 気液分離槽 | 1.902 g | 1.79 ℓ | $\rho = 1.063$ |
| 合計 | 5.144 g | 4.84 ℓ | $\rho = 1.063$ |

また、EPF-33～40の反応中に抽出したラテックス量はそれぞれ148, 79, 99, 68, 61, 119, 61, 72 mlであった。

また、ガス混合槽から抽出したラテックス量およびそのポリマー濃度は次のとおりであった。

| 抽出した時刻 | ラテックス量 | ポリマー濃度 | 水量 |
|------------------|-----------------|----------|---------|
| 3/15 12:30～13:00 | 450ml (=456g) | 3.58wt% | 約440ml |
| 3/17 9:30～9:50 | 1150ml (=1200g) | 10.76wt% | 約1070ml |

また、EPF-40の運転終了後、系内から抽出されずに残ったラテックス量は、洗滌用乳化水溶液のポリマー濃度とその量から約291 mlと推算された。

(2) 系内の水量の変化および平均水量

EPF-40の運転終了後の系内の水量は系内から抽出したラテックス量とポリマー濃度から求めた結果4.54 ℓであった。

したがって、各実験における系内の平均水量はサンプリングで抽出したラテックス量およびガス混合槽から抽出したラテックス量を考慮すると、おおよそ表3.5.2に示すようになる。

シードラテックスの初期仕込量は貯槽目盛から約7.1 ℓであった。この数値からポリマー量を差し引いた水量は約6.87 ℓで、最後に抽出したラテックス量から逆算して得られた値の6.77 ℓとよく一致した。

(3) ラテックス中の溶存モノマー量と溶存モノマー組成

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を従来の方法で測定し、その結果を表3.5.1に示した。また、溶存モノマー量とポリマー濃度との関係では、同一ポリマー濃度における溶存モノマー量は前回（EPF-28～32）の測定結果とほとんど変らなかったが、溶存モノマーのプロピレン濃度はポリマー濃度によらず14～19%の間でほぼ一定のような傾向を示した。これは重合速度が比較的遅くかつ気相モノマーの循環量が多かったためではないかと考えられる。

(4) ラテックスのポリマー濃度、重合速度

ラテックスのポリマー濃度の経時変化を図3.5.3に示した。EPF-33の最初の2時間までは、ポリマー濃度の増加速度が小さいが、これは酸素等の不純物による反応阻害、系内の泡立ちによる反応容積の減少、あるいは気相モノマー組成の変動等によるものかは明らかではない。また、EPF-38においても同様の現象が生じたが、これは気相モノマーのプロピレン濃度が増加したためではないかと考えられる。

EPF-38以降の運転では、ポリマー濃度の測定値にばらつきがみられたが、乳化剤除去前の測定値と除去後の測定値との間に同一の傾向があることがEPF-33～37のデータで明らかなので、

表 3.5.1 循環ラテックス中の溶解モノマー量，溶解モノマー組成

| 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 | | 備 考 | | |
|-----------------|---------------|--------------|------------------|--------------|---------------|-------------------------------|-------------------------------|-----------------------|-----------------------|---|------------------|-----|
| | | | | | | C ₂ F ₄ | C ₃ H ₆ | (mole/ml) | (g/ml) | 気相モノマー組成 (C ₂ F ₄ モル%) | ラテックス濃度 (wt%) | その他 |
| 33 | 3/15 11:30 | 00 | 作動中 | 120 | 401 | 848 | 152 | 1.39×10^{-4} | 1.27×10^{-2} | 893 | 330 | |
| | 13:30 | 20 | " | 116 | 484 | 815 | 185 | 1.74×10^{-4} | 1.55×10^{-2} | 900 | 378 | |
| | 15:00 | 35 | " | 177 | 423 | 819 | 181 | 9.94×10^{-5} | 8.90×10^{-3} | 901 | 443 | |
| | 16:30 | 50 | " | 204 | 496 | 833 | 167 | 1.01×10^{-4} | 9.13×10^{-3} | 902 | 519 | |
| 34 | 18:00 | 65 | " | 151 | 347 | 838 | 162 | 9.56×10^{-5} | 8.66×10^{-3} | 903 | 591 | |
| | 19:30 | 80 | " | 170 | 430 | 823 | 177 | 1.05×10^{-4} | 9.44×10^{-3} | 898 | 652 | |
| | 3/16 10:30 | 80 | " | 125 | 375 | 809 | 191 | 1.25×10^{-4} | 1.11×10^{-2} | 902 | 643 | |
| 35 | 12:00 | 95 | " | 140 | 360 | 846 | 154 | 1.07×10^{-4} | 9.07×10^{-3} | 902 | 729 | |
| | 13:30 | 110 | " | 180 | 527 | 862 | 138 | 1.22×10^{-4} | 1.05×10^{-2} | 902 | 811 | |
| | 15:00 | 125 | " | 129 | 371 | 858 | 142 | 1.20×10^{-4} | 1.10×10^{-2} | 899 | 884 | |
| 36 | 16:30 | 140 | " | 165 | 535 | 863 | 137 | 1.35×10^{-4} | 1.24×10^{-2} | 898 | 966 | |
| | 18:00 | 155 | " | 123 | 579 | 832 | 168 | 1.96×10^{-4} | 1.77×10^{-2} | 897 | 1044 | |
| 37 | 19:30 | 170 | " | 61 | 739 | 862 | 138 | 5.04×10^{-4} | 4.64×10^{-2} | 892 | 1157 | |

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 (つづき)

| 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 | (mole/ml) | (g/ml) | 気相モノマー組成 (C ₂ F ₄ モル%) | ラテックス濃度 (wt%) | そ の 他 |
| 38 | 3/17 11:30 | 17.0 | 作動中 | 131 | 680 | 808 | 192 | 2.16×10^{-4} | 1.92×10^{-2} | 88.6 | 11.57 | |
| | 13:00 | 18.5 | " | 129 | 573 | 838 | 162 | 1.85×10^{-4} | 1.67×10^{-2} | 90.0 | 11.75 | |
| | 14:30 | 20.0 | " | 125 | 575 | 843 | 157 | 1.91×10^{-4} | 1.74×10^{-2} | 89.3 | 12.21 | |
| | 16:00 | 21.5 | " | 125 | 579 | 854 | 146 | 1.93×10^{-4} | 1.76×10^{-2} | 90.1 | 13.02 | |
| 39 | 17:30 | 23.0 | " | 11.0 | 596 | 838 | 162 | 2.25×10^{-4} | 2.04×10^{-2} | 89.8 | 13.58 | |
| | 19:00 | 24.5 | " | 10.5 | 613 | 840 | 160 | 2.43×10^{-4} | 2.20×10^{-2} | 90.0 | 14.64 | |
| 40 | 3/18 10:35 | 24.5 | " | 9.0 | 638 | 843 | 157 | 2.95×10^{-4} | 2.68×10^{-2} | 90.3 | 14.73 | |
| | 12:00 | 26.0 | " | 7.9 | 641 | 840 | 160 | 3.38×10^{-4} | 3.06×10^{-2} | 89.7 | 15.60 | |
| | 13:30 | 27.5 | " | 7.0 | 650 | 848 | 152 | 3.86×10^{-4} | 3.52×10^{-2} | 90.1 | 16.67 | |

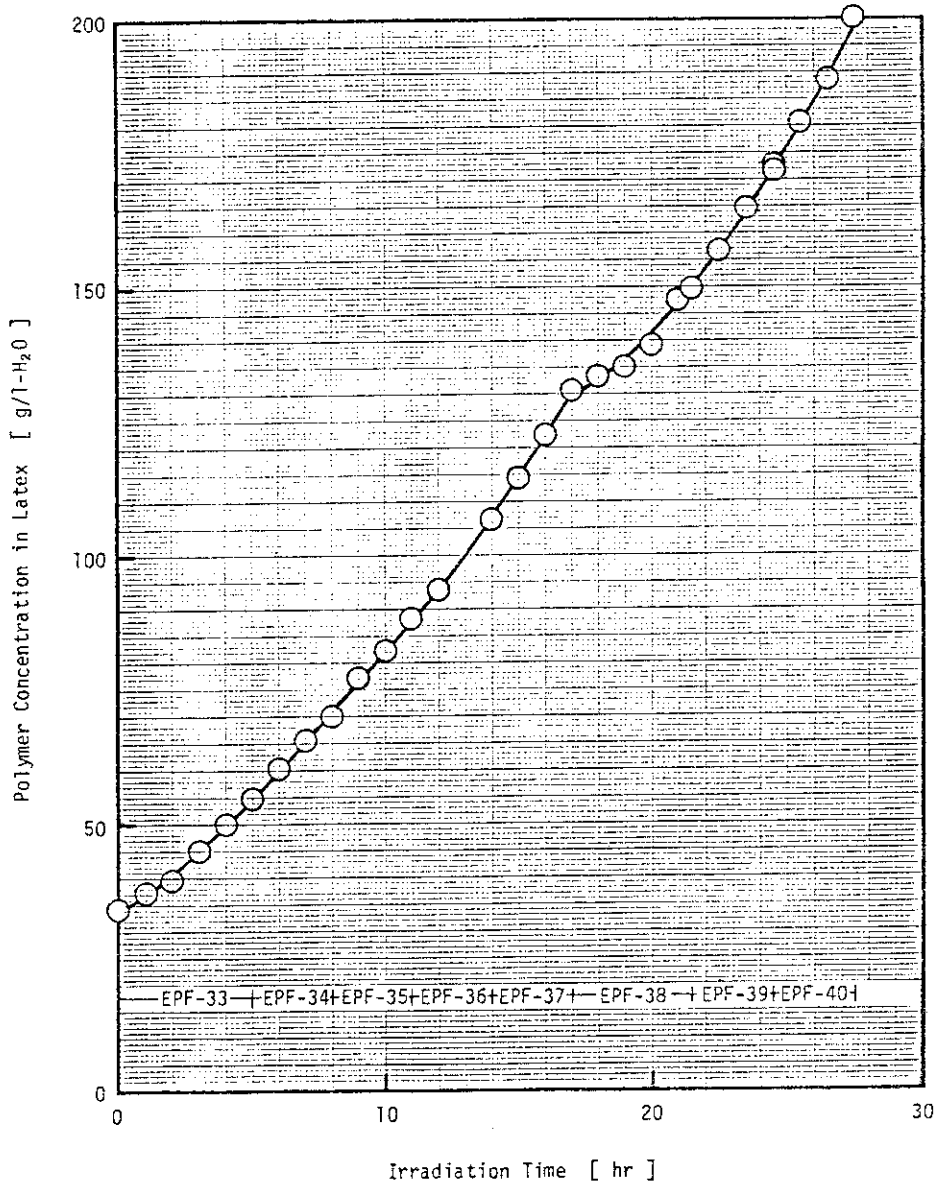


図 3.5.3 ポリマー濃度の経時変化 (EPF-33~40)

表 3.5.2 EPF-33~40の重合速度

| Run No EPF- | 平均線量率 (10^5 rad/hr) | 平均滞留時間 (min) | ポリマー濃度の増加速度 (g/l-H ₂ O/hr) | 系内の平均水量 (l) | 重合速度 (g/l·hr) |
|----------------|---------------------------|-----------------|--|----------------|------------------|
| 33 | 2.3 | 0.41 | 5.17 | 6.24 | 47.4 |
| 34 | " | 0.68 | 5.24 | 6.14 | 47.3 |
| 35 | " | 1.02 | 5.68 | 6.05 | 50.5 |
| 36 | " | 2.04 | 6.30 | 5.97 | 55.3 |
| 37 | " | 0.20 | 7.70 | 5.37 | 60.8 |
| 38 | 0.99 | 1.02 | 5.88 | 4.71 | 40.7 |
| 39 | " | 0.41 | 7.11 | 4.64 | 48.9 |
| 40 | " | 0.20 | 8.27 | 4.58 | 55.7 |

乳化剤除去前の測定値を参考にしてポリマー濃度の増加速度を求めることができる。

各条件下における重合速度は図 3.5.3 から得られるポリマー濃度の増加速度と系内の平均水量から求めその結果を表 3.5.2 に示した。

3.6 EPF-41~43の運転(1976年4月1日, 2日)

3.6.1 運転の目的

今回は気相モノマーの循環量の重合速度におよぼす影響を明らかにすることを目的として運転を行なう。

3.6.2 運転の概要

EPF-41~43の運転を管型反応器を用いてシード重合法により行なった。反応は標準条件($P=30\text{ kg/cm}^2\cdot\text{G}$, $T=40^\circ\text{C}$, $I=4.9\times 10^5\text{ rad/hr}$, $\text{C}_2\text{F}_4/\text{C}_3\text{H}_6=90/10$, ラテックス循環量 100 l/hr)に設定し, 気相モノマーの循環量は, FS-2の流量積算計のカウント数で, EPF-41では 100 c/hr , EPF-42では 200 c/hr , EPF-43では 20 c/hr を目標にした。

EPF-41の運転では, 反応開始後の誘導期の有無を明らかにするため, 反応時間を6時間とし, EPF-43では, 条件変更後の応答に時間を要するものと推定し, 反応時間を4時間とした。

今回の運転では, 気相モノマーの循環量を増大させたにもかかわらず, ガス循環系へのラテックスの混入が全く無く, 気相モノマー組成が多少変動した以外はトラブルも無く順調であった。

3.6.3 運転準備

(1) ガス混合槽(V-7)リングの交換

ガス混合槽の上部フランジ部から漏洩が生じたので, リングを交換した。リングには, 亀裂や局部的なふくらみがあり, かなり損傷していた。

(2) 系内の洗滌および真空脱気

前回の運転終了後に系内へ送入した乳化水溶液で更に循環量 100 l/hr , 常温で2時間, 系内の洗滌を行なった。

その後, 洗滌用乳化水溶液を抜き出し, 系内を十分に窒素パージしたのち, ラテックス循環系に約 9 l のフロンを入れ, 循環量 100 l/hr , 温度約 50°C で2時間循環し, ラテックス循環系の洗滌を行なった。ガス循環系にはフロンを入れなかったが, ガス循環ポンプを作動し窒素ガスとフロン蒸気を循環させた。リング等の劣化, 損傷を防止するため, 今回は系の温度を低くして(約 50°C)行なった。

フロンによる洗滌後, フロン抜出, 窒素パージを行ない, 約 50°C の温度下で, ガス循環系およびラテックス循環系の真空脱気を1時間行なった。

(3) 残存モノマー量の測定とモノマーの調整

(残存モノマー量)

V-1 追加仕込用モノマー $21.401\text{ kg}-19.843\text{ kg}=1.558\text{ kg}$

V-2 初期仕込用モノマー $20.510\text{ kg}-20.191\text{ kg}=0.319\text{ kg}$

(シードラテックスをバブリング後パージ)

V-3 初期仕込用モノマー $21.572\text{ kg}-20.2\text{ kg}=1.37\text{ kg}$

V-6 組成制御用モノマー(97/3) 0 kg

(追加・調整量)

| | | | | | |
|-----|---------------------------|--------------------------|----|-------|--------|
| V-1 | $C_2F_4 = 1762 \text{ g}$ | $C_3H_6 = 606 \text{ g}$ | 追加 | total | 3926 g |
| V-3 | $C_2F_4 = 1865 \text{ g}$ | $C_3H_6 = 67 \text{ g}$ | 追加 | total | 3304 g |
| V-2 | $C_2F_4 = 3066 \text{ g}$ | $C_3H_6 = 139 \text{ g}$ | | total | 3205 g |
| V-6 | $C_2F_4 = 1382 \text{ g}$ | $C_3H_6 = 19 \text{ g}$ | | total | 1401 g |

(4) モノマー組成のチェック

V-1, V-2, V-3, V-6のモノマーボンベを40℃で十分に加温したのち、気相側および液相側からサンプリングし、モノマー組成の分析を行なった。なお、V-1の追加仕込用モノマーボンベはモノマーを充填しすぎたので臨界温度以上に加温することができなかった。

V-1 追加仕込用モノマー組成

気相側 $C_2F_4 / C_3H_6 = 49.5 / 50.5$

液相側 $C_2F_4 / C_3H_6 = 49.1 / 50.9$

V-2 初期仕込用モノマー組成

気相側 $C_2F_4 / C_3H_6 = 88.8 / 11.2$

液相側 $C_2F_4 / C_3H_6 = 88.2 / 11.8$

V-3 初期仕込用モノマー組成

気相側 $C_2F_4 / C_3H_6 = 90.4 / 9.60$

液相側 $C_2F_4 / C_3H_6 = 90.4 / 9.55$

V-6 組成制御用モノマー組成

気相側 $C_2F_4 / C_3H_6 = 95.7 / 4.34$

液相側 $C_2F_4 / C_3H_6 = 95.6 / 4.37$

(5) 漏洩テスト

窒素圧 $50 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G}$ で全系の漏洩テストを行なった。約6時間放置したが圧力の低下は無かった。

(6) シードラテックスとモノマーの初期仕込み

全系を高純度窒素(一部はモノマー)で十分に置換し系内の真空脱気を行なったのち、通常の方法でシードラテックスを液循環系に約7.0ℓ仕込んだ。シードラテックスを系内に仕込む前に90/10のモノマーで十分にバブリングを行ない、混合をはかった。また、反応系(HV-82~反応器~HV-90)に仕込まれたラテックス量は約1.6ℓであった。

次に、今回調整した初期仕込用モノマー(V-2)を系の圧が $20 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G}$ になるまで仕込んだ。このとき、ドレン弁(HV-84)からたて漏れが生じ、約100mlのシードラテックスが流出した。HV-84の下流側に別のバルブを取付け、漏洩を防止した。

さらに、運転開始前に初期仕込用モノマー(V-2)を追加し、所定の圧力とした。

3.6.4 運転状況

(1) 圧力・温度の制御

圧力、温度は従来と同様の方法で行ない図3.6.1に示すように良好に制御された。

(2) 組成制御

追加仕込用モノマーの組成が $49.5 / 50.5$ であるため、気相モノマー組成はプロピレン過剰になりがちであった。このため、追加仕込用モノマーの供給停止によりプロピレン濃度の低下をはかり、圧の低下分を初期仕込用モノマーで補充する操作を繰返して、気相モノマーの組成を調節した。図

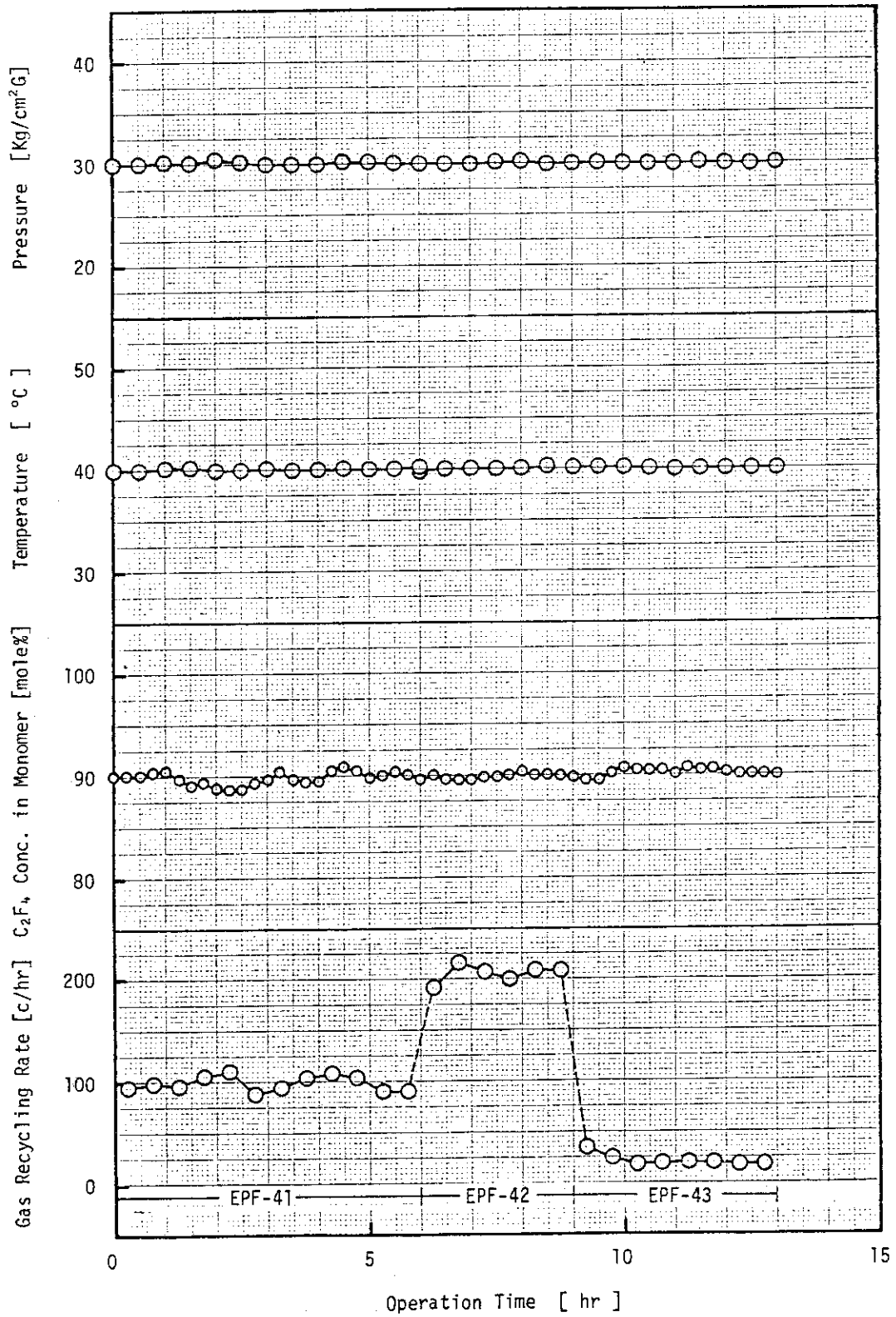


図 3.6.1 EPF-41~43の運転データ

3.6.1 に気相モノマー組成の経時変化を示した。

前回の運転 (EPF-33~40) でも観察されたことであるが、今回の運転でもガスクロの C_2F_4 ピークと C_3H_6 ピークとの間に不明のピークが生じた。このピークはかなり大きく、また C_3H_6 ピーク寄りに出たため、インテグレーターの C_3H_6 ピークの積分値は実際のピーク面積より低くカウントされたようである。

(3) 気相モノマーの循環量

今回の運転では気相モノマーの循環量の影響を調べることを目的としているため、設定値からずれないように配慮した。気相モノマーの循環量の調節は従来通りガス循環ポンプのバイパスバルブ (HV-2) と気液接触槽入口バルブ (HV-67) を操作して行なった。

EPF-41~43 の気相モノマーの循環量は、FS-2 の流量積算計の平均カウント数でそれぞれ、 98.5 c/Hr 、 205.0 c/Hr 、 19.0 c/Hr であり、ほぼ目標どおりに調節された。気相モノマーの循環量の経時変化を図 3.5.1 に示した。

EPF-42 では気相モノマーの循環量増大により、ガス循環系へのラテックスの混入が心配されたので、30分毎にガス混合槽のドレン抜きを行なったが、ラテックスはほとんど出てこなかった。ガス循環系へのラテックスの混入は、ガス循環量の増加よりラテックス循環量の増加 (特に $200 \ell/\text{hr}$) により生じるものと思われる。

(4) ラテックス循環量

EPF-41~43 におけるラテックスの循環量は全て $100 \ell/\text{hr}$ (P-9 バイエル目盛で 0.35) の一定条件下で運転を行なった。

(5) 気液分離槽の液面制御

気液分離槽の液面の変動はほとんど無く、EPF-41~43 を通して $17 \sim 18 \text{ cm}$ の範囲で一定に保たれた。

気液接触槽と気液分離槽とのガスラインのバルブ (HV-87) を開き一晩放置して気液接触槽と気液分離槽の液面を同一にしたときの気液分離槽の液面は、EPF-41 の運転開始前で 11.0 cm 、EPF-42 の運転開始前で 11.5 cm 、EPF-43 の運転開始前では 12.5 cm であった。

3.6.5 運転結果

(1) 系内のラテックス量

EPF-43 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 | 1676 g | 1.60 ℓ | $\rho = 1.048 \text{ g/ml}$ |
| V-8 | 気液接触槽 | 2934 g | 2.80 ℓ | $\rho = 1.048 \text{ g/ml}$ |
| V-9 | 気液分離槽 | 2266 g | 2.16 ℓ | $\rho = 1.049 \text{ g/ml}$ |
| 合計 | | 6876 g | 6.56 ℓ | $\rho = 1.048 \text{ g/ml}$ |

また、EPF-41~43 の反応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 $114, 88, 94 \text{ ml}$ であった。

また、EPF-43 の運転終了後、系外へ抽出されずに系内に残ったラテックス中の水量は洗滌用乳化水溶液の量とそのポリマー濃度から 160 ml と算出された。

(2) 系内の水量の変化

前回と同様にして、各実験における系内の平均水量を算出し、表 3.6.2 に示した。

(3) ラテックス中の溶存モノマー量と溶存モノマー組成

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を通常の方法で測定し、その結果を表 3.6.1 に示した。

この結果から明らかなように、ラテックス中の溶存モノマー量は、ガス循環量が FS-2 の積算値で 200 c/hr の時はより多く溶存する傾向を示したが、100 c/hr と 20 c/hr とでは、単位ポリマー量当りの溶存モノマー量はほぼ同程度で大きな違いは無かった。しかし、溶存モノマーのプロピレン濃度では、ガス循環量が 20 c/hr のときはその濃度は低下する傾向を示し、ラテックス中の溶存モノマー量およびモノマー組成に対するガス循環量の影響が若干出ているように思われる。

(4) ラテックスのポリマー濃度、重合速度

ラテックスのポリマー濃度の経時変化を図 3.6.2 に示した。

乳化剤除去前のポリマー濃度の測定値 (●) にはばらつきが少いが、測定ラテックス量が少ない場合の乳化剤除去後の測定値 (○) は、乳化剤の除去が不十分あるいはポリマーの析出が不十分のため、ばらつきが生じた。しかし、測定ラテックス量が多い場合の測定値 (●) にはばらつきは少なかった。EPF-41 の 5 時間目のポリマー濃度が低いのは、誤まって 4.5 時間目のサンプルを混入させてしまったためである。

EPF-41 ~ 43 における重合速度は図 3.6.2 から得られるポリマー濃度の増加速度と系内の平均水量から求め、表 3.6.2 に示した。

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

| 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 | (mole/ml) | (g/ml) | 気相モノマー組成 (C ₂ F ₄ モル%) | ラテックス濃度 (wt%) |
| 41 | 4/1 11:30 | 00 | 作動中 | 218 | 438 | 794 | 206 | 8.36×10^{-5} | 7.36×10^{-3} | 898 | 344 |
| | 13:00 | 15 | " | 161 | 345 | 780 | 220 | 8.91×10^{-5} | 7.78×10^{-3} | 891 | 418 |
| | 14:30 | 30 | " | 150 | 350 | 803 | 197 | 9.71×10^{-5} | 8.60×10^{-3} | 897 | 510 |
| | 16:00 | 45 | " | 140 | 361 | 834 | 166 | 1.07×10^{-4} | 9.69×10^{-3} | 908 | 620* *推定値 |
| 42 | 17:30 | 60 | " | 127 | 373 | 816 | 184 | 1.22×10^{-4} | 1.09×10^{-2} | 896 | 728 |
| | 4/2 11:00 | 60 | " | 116 | 388 | 820 | 180 | 1.39×10^{-4} | 1.25×10^{-2} | 900 | 726 |
| | 12:30 | 75 | " | 135 | 469 | 833 | 167 | 1.45×10^{-4} | 1.31×10^{-2} | 898 | 850 |
| | 14:00 | 90 | " | 123 | 478 | 835 | 165 | 1.62×10^{-4} | 1.46×10^{-2} | 897 | 978 |
| 43 | 4/2 15:30 | 105 | " | 126 | 477 | 879 | 121 | 1.57×10^{-4} | 1.46×10^{-2} | 905 | 1120 |
| | 17:00 | 120 | " | 119 | 491 | 880 | 120 | 1.72×10^{-4} | 1.60×10^{-2} | 901 | 1265 |
| | 18:00 | 130 | " | 137 | 583 | 893 | 117 | 1.77×10^{-4} | 1.67×10^{-2} | 900 | 1367 |

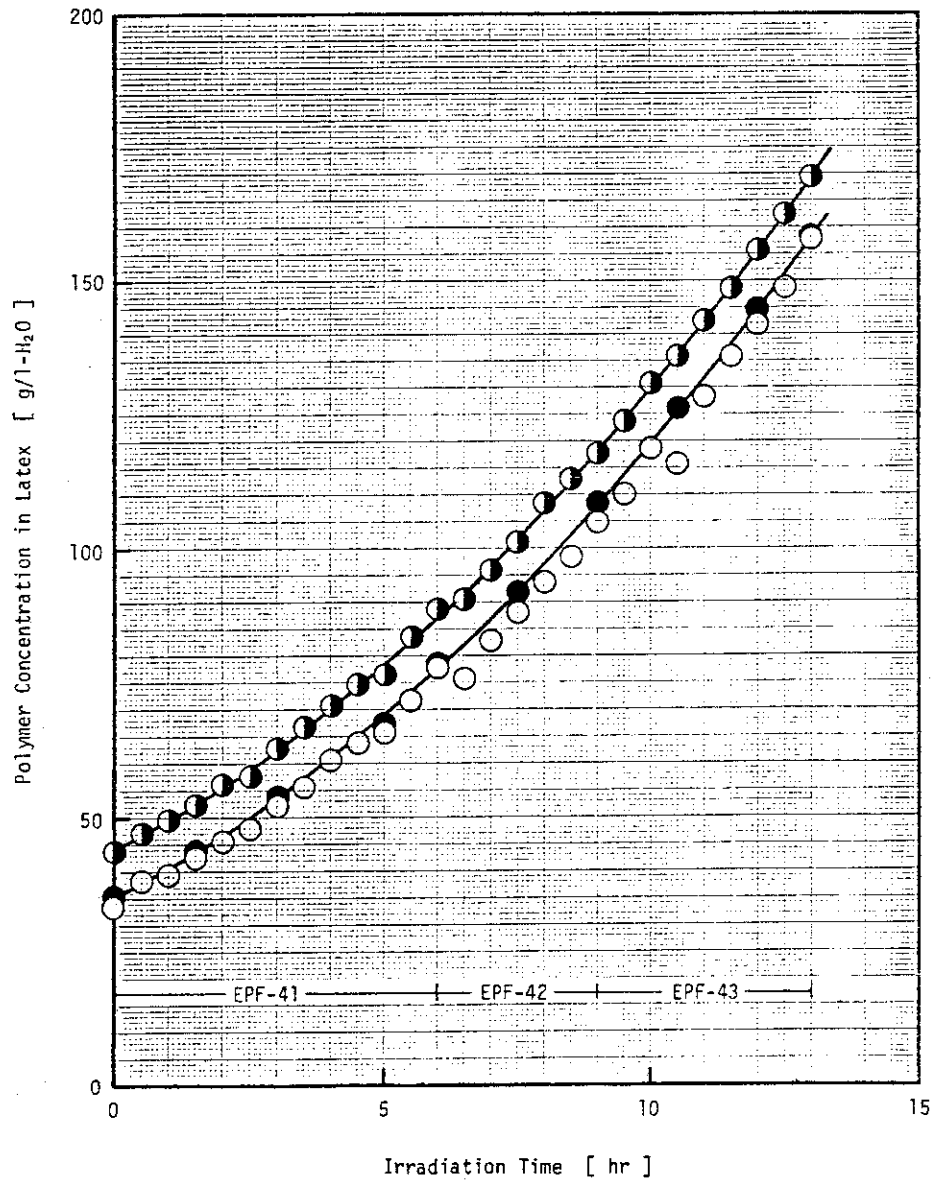


図 3.6.2 ポリマー濃度の経時変化 (EPF-41~43)

(○): 乳化剤除去後 (◐): 乳化剤除去前 (●): 別の測定値 (乳化剤除去後)

表 3.6.2 EPF-41~43の重合速度

| Run No | 気相モノマーの循環量 (FS-2 counts/hr) | ポリマー濃度の増加速度 (g/l-H ₂ O/hr) | 系内の平均水量 (l) | 重合速度 (g/l·hr) |
|--------|--------------------------------|--|----------------|------------------|
| 41 | 98.5 | 8.23 | 6.34 | 76.8 |
| 42 | 205.0 | 10.07 | 6.24 | 92.4 |
| 43 | 19.0 | 12.48 | 6.15 | 113 |

4. 結果と考察

4.1 ラテックス中の溶存モノマー量と溶存モノマー組成

EPF-19~22, EPF-23~27, EPF-28~32, EPF-33~40, およびEPF-41~43の運転で測定した循環ラテックス中の溶存モノマー量(○)と溶存モノマーのプロピレン濃度(●)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, 図4.2, 図4.3, 図4.4および図4.5に示した。また, 圧力 $30 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G}$, 温度 40°C , 気相モノマー組成 $90/10$ の条件下での静的平衡状態におけるラテックス中の溶存モノマー量, 溶存モノマーのプロピレン濃度とポリマー濃度との関係を別報¹³⁾から推算し, この結果を参考のため図4.1~図4.5に実線で示した。

この結果から明らかなように, 運転中に測定した溶存モノマー量はポリマー濃度の増加とともに増大する傾向を示したが, その量は同一ポリマー濃度における静的平衡値よりも少ない。また, 反応開始時における溶存モノマー量は静的平衡値とほぼ一致するのに対し, 反応の進行とともに溶存モノマー量は平衡値よりも低くなる傾向を示した。

溶存モノマーのプロピレン濃度は, 全体的にはポリマー濃度の増加とともに若干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, 溶存モノマー量の場合と同様, 反応開始前では静的平衡濃度とほぼ一致するのに対し, 反応の進行とともに平衡濃度より低くなる傾向を示した。

このような現象は, ポリマー粒子中での重合反応によるモノマーの消費に対して, ポリマー粒子に対するモノマーの供給が十分でないために起るものと考えられる。

気相モノマー組成が $90/10$ におけるポリマー粒子中のモノマー組成は約 $83/17$ である。これに対して, ポリマー粒子中で重合反応で消費するテトラフルオールエチレンとプロピレンの割合は約 $50/50$ であるため, ポリマー粒子に対するモノマーの供給が不十分なときは, ポリマー粒子中のモノマー量の減少とともにプロピレン濃度も減少する。

ラテックス中の溶存モノマーの大部分はポリマー粒子中に存在するモノマーであるから*, ラテックス中の溶存モノマー量, 溶存モノマー組成の変化は, ポリマー粒子中の挙動を表わしていると考えられる。したがって, ラテックス中の溶存モノマー量, 溶存モノマー組成は, ポリマー粒子へのモノマーの供給速度とポリマー粒子中でのモノマーの消費速度によって影響を受けるはずである。

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は気相モノマー組成によって大きく影響されるので,¹³⁾ 図4.1~図4.5ではラテックス循環量, 気相モノマーの循環量, および重合速度による影響は必ずしも顕著ではないが, たとえば図4.1では溶存モノマー量が反応の進行とともに平衡値からずれる様子が, また, 図4.2では重合速度が大きくポリマー粒子中でのモノマーの消費速度が大きい¹³⁾ため, 溶存モノマー量および溶存モノマーのプロピレン濃度がいずれも平衡値より大きく減少している様子が, また, 図4.3, 図4.4ではラテックス循環量が 200 l/hr となると溶存モノマー量の

* 圧力 $30 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G}$, 温度 40°C , 気相モノマー組成 $90/10$ での静的平衡状態におけるポリマー粒子中のモノマー量と水中の溶解モノマー量との比は, ポリマー濃度が $5 \text{ wt}\%$ では約 $5.10 \text{ wt}\%$ では約 11 である。

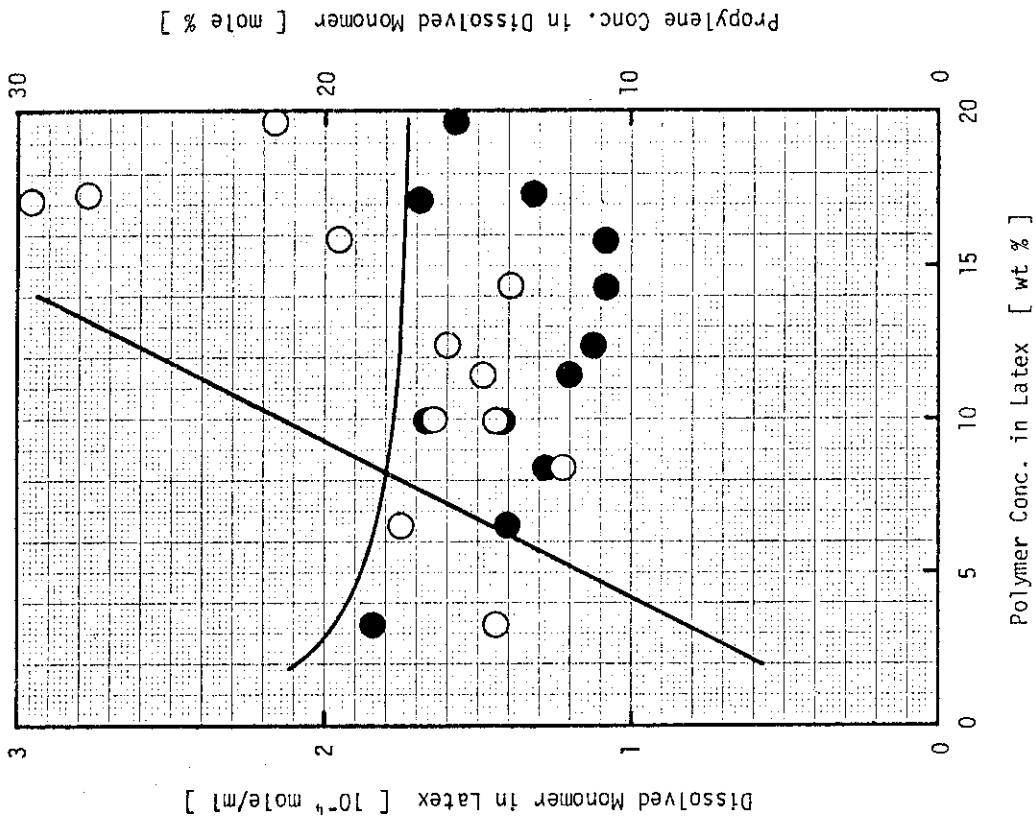


図4.1 溶解モノマー量, 溶解モノマーのプロピレン濃度とポリマー濃度との関係 (E.P.F-19~22) (○): 溶解モノマー量 (●): 溶解モノマーのプロピレン濃度

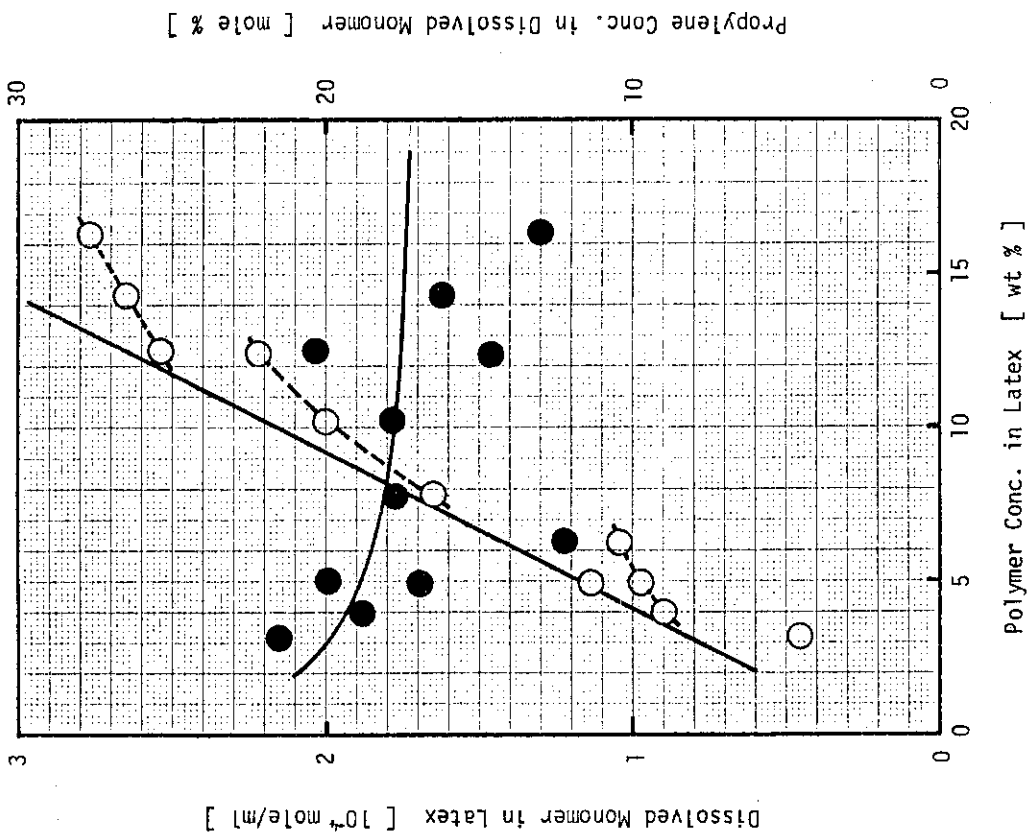


図4.2 溶解モノマー量, 溶解モノマーのプロピレン濃度とポリマー濃度との関係 (E.P.F-23~27) (○): 溶解モノマー量 (●): 溶解モノマーのプロピレン濃度

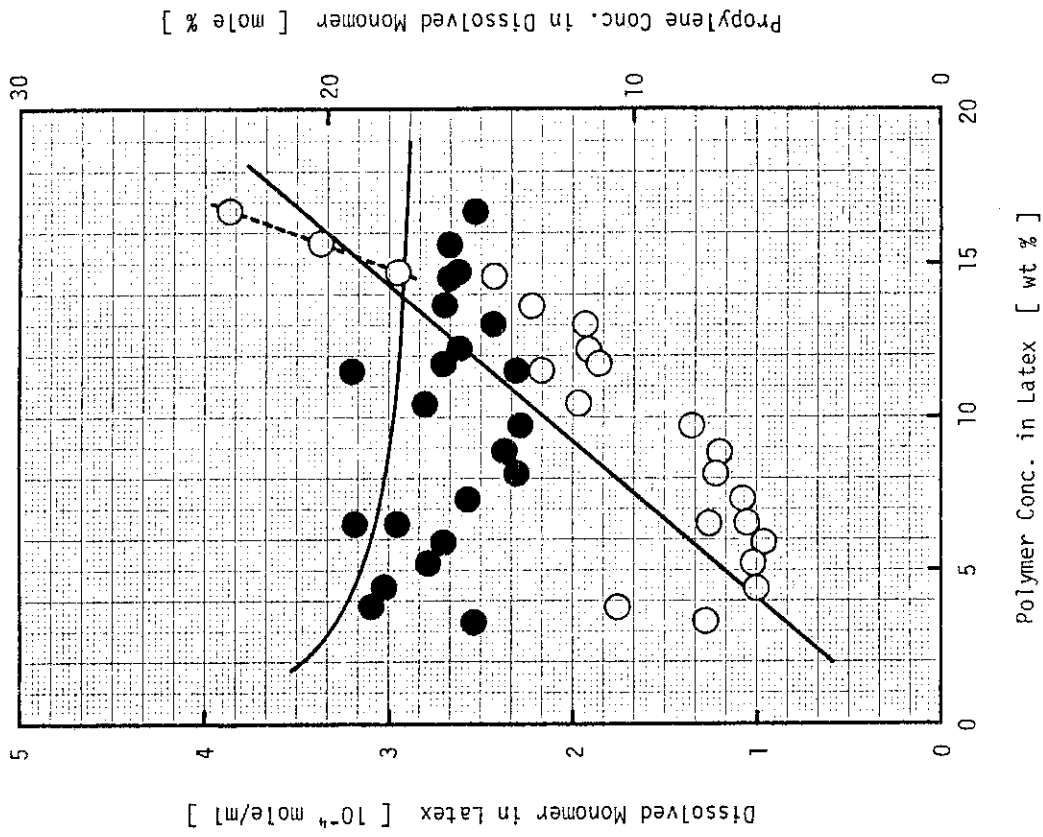


図 4.4 溶解モノマー量, 溶解モノマーのプロピレン濃度と
ポリマー濃度との関係 (EPPF-33~40)
(○): 溶解モノマー量 (●): 溶解モノマーのプロピレン濃度

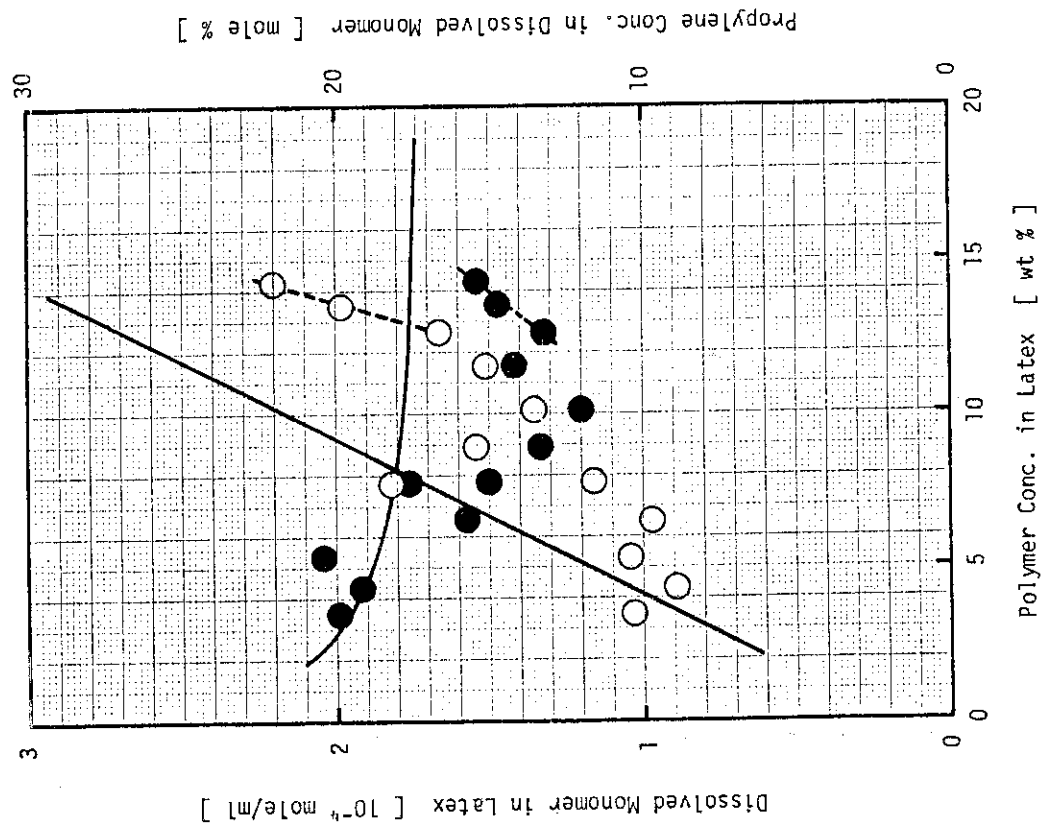


図 4.3 溶解モノマー量, 溶解モノマーのプロピレン濃度と
ポリマー濃度との関係 (EPPF-28~32)
(○): 溶解モノマー量 (●): 溶解モノマーのプロピレン濃度

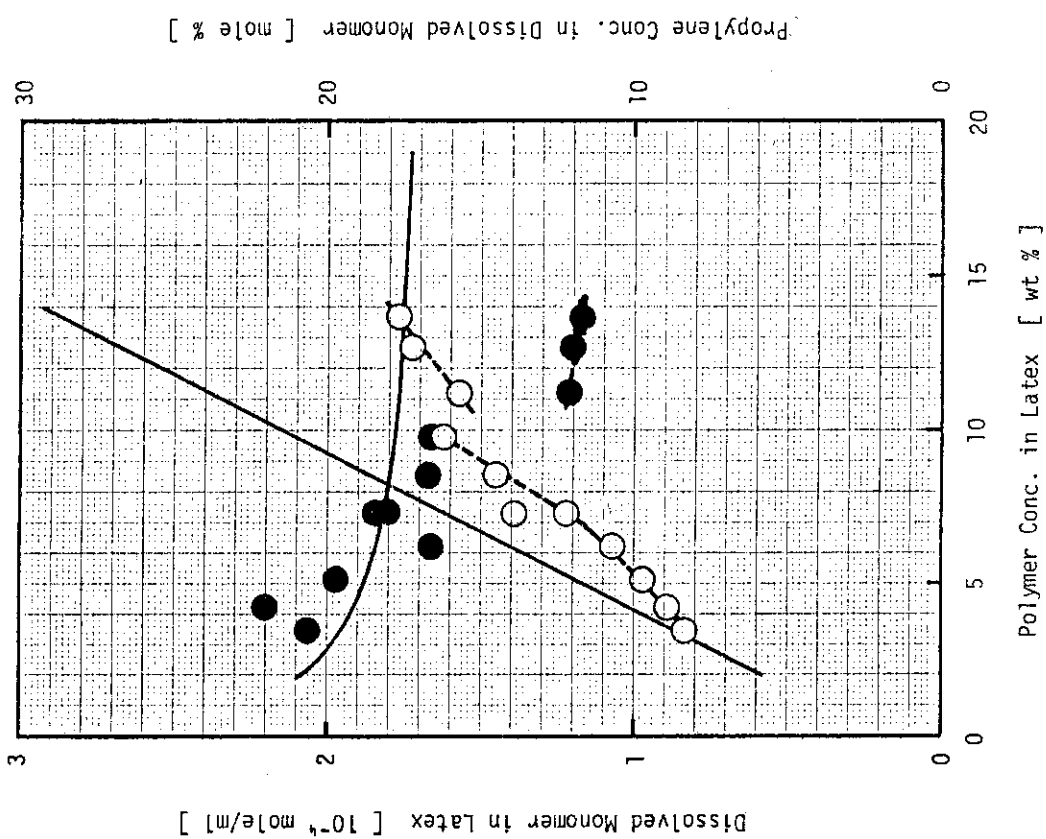


図4.5 溶解モノマー量，溶解モノマーのプロピレン濃度とポリマー濃度との関係 (EPP-41~43)
 (○) : 溶解モノマー量 (●) : 溶解モノマーのプロピレン濃度

増加速度が大きくなる様子が、また、図 4.5 では同一ラテックス循環量でも、気相モノマーの循環量によって溶存モノマー量および溶存モノマー組成が大きく変動する様子が、それぞれ見受けられる。

4.2 重合速度、分子量

EPF-18~43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。

4.2.1 分子量、分子量分布

シード重合法で得られたポリマーは、シードラテックス中のポリマーにその後生成したポリマーが積算されたものであり、また、同一ラテックスを用いて反応条件を変えた場合には、それらの種々の反応条件下で生成したポリマーの集合体として得られるため、粘度法等で得られたこれらのポリマーの分子量を反応条件と対応させても意味がない。

そこで、各反応条件下で生成したポリマーの分子量を推算するため、高速液体クロマトグラフにより各反応時間毎にサンプリングしたポリマーの分子量分布の測定を行ない¹⁴⁾、表 4.2 に示すような結果を得た。表 4.1 に示した EPF-23~43 の運転で得られたポリマーの分子量はこのようにして得たもので、各条件下で生成したポリマーの分子量ではなく、種々の条件下で生成したポリマー集合体の分子量である。また、EPF-18~22 に示した分子量は粘度法で求めたものである。

次に、各条件下で生成したポリマーの分子量および分子量分布の推算を試み¹⁴⁾、その結果を表 4.3 に示した。これは、ある反応条件の前後でサンプリングしたポリマーの分子量分布曲線の面積をポリマー濃度に比例させると、それらの分子量分布曲線の差がその反応条件下で生成したポリマーの分子量分布であるとして求めたもので、計算方法の詳細は別報¹⁴⁾に述べたとおりである。

表 4.3 で明らかのように、各条件下で生成したポリマーの分子量分布の広がり (\bar{M}_w/\bar{M}_n) は、2 以下の小さいものから 7 を越える大きなものまであり、推算結果の信頼性は乏しく、期待したほどの成果は得られなかった。これは、ある反応条件下でのポリマーの濃度増加が小さく分子量分布曲線に十分な差が出ないこと、テトラヒドロフラン溶媒に完全には溶けないポリマーがあること、などが原因と考えられる。

4.2.2 重合速度におよぼす平均滞留時間の影響

テトラフルオールエチレンとプロピレンの放射線乳化共重合反応における停止反応機構として、生長鎖ラジカルと開始ラジカルとの再結合による 2 分子停止反応と、生長鎖ラジカルのプロピレンへの退化性連鎖移動による 1 分子停止反応とが考えられている^{3, 12)}。

回分法による実験結果では、^{4, 12)} 重合速度の線量率依存指数は気相モノマー組成が 50/50 では約 0.9、75/25 では 0.7 で、気相モノマーのプロピレン濃度の減少とともに、停止反応は再結合による 2 分子停止反応が支配的になると考えられている。

一方、ポリマー粒子への開始ラジカルの進入時間間隔は、線量率に比例し粒子数に反比例し、c.m.c 以上の乳化剤濃度では線量率が $10^5 \sim 10^6$ rad/hr の範囲で 100~10 秒と考えられている。

これらの結果から、気相モノマー組成が 90/10 のプロピレン濃度が低い条件下では、線量率の増加により一層再結合による 2 分子停止反応が支配的になるものと考えられるが、本実験のようにラテックスを循環する反応方式では、放射線の照射を受けている時間が短く、開始ラジカルが進入する

表 4.1 運転結果一覧表 (No.1)

| Run No. | 照射時間 (hr) | 反応圧力 (kg/cm ² G) | 反応温度 (°C) | 平均線量率 (rad/hr) | 気相モノマー組成 (C ₂ F ₄ /C ₃ H ₆) | 乳化剤濃度 (wt%) | 滞留時間 (min) | 反応容積 (ℓ) | ガス循環量 (counts/hr) | 重合速度 (g/ℓ·hr) | 分子量 (10 ⁴) | 備考 |
|---------|-----------|-----------------------------|-----------|---------------------|--|-------------|------------|----------|-------------------|---------------|------------------------|---------------------------------|
| 18-1 | 5.0 | 226 | 29~35 | 1.4×10 ⁵ | 63~81/37~19 | 1.0 | - | 25* | - | 18 | 53 | * 30ℓ反応器に乳化水溶液25ℓ |
| 18-2 | 4.0 | 224 | 27~35 | " | 58/42 | " | - | " | - | 30 | 53 | * 同上 |
| 18-3 | 4.0 | 230 | 26~32 | " | 52~69/48~31 | " | - | " | - | 30 | 56 | * 同上 |
| 18-4 | 4.0 | 227 | 30~32 | " | 60~77/40~23 | " | - | " | - | 30 | 58 | * 同上 |
| 19 | 4.0 | 305 | 395 | 7.3×10 ⁴ | 90.0/10.0 | seed (10) | 0.98 | 164 | 62 | 168 | 82 | |
| 20 | 3.0 | 300 | 400 | 2.0×10 ⁵ | 90.2/9.8 | " | " | " | -* | 431 | 88 | * P-8 停止弁作動不良のため, F S-2 はカウンタセテ |
| 21 | 3.0 | 298 | 400 | 3.1×10 ⁵ | 90.6/9.4 | " | " | " | -* | 688 | 92 | * 同上 |
| 22 | 2.0 | 300 | 400 | 5.4×10 ⁵ | 89.8/10.2 | " | " | " | -* | 926 | 94 | * 同上 |
| 23 | 3.0 | 304 | 400 | 9.5×10 ⁵ | 91.2/8.8 | " | 0.20 | 0.68 | 156 | 134 | 50 | |
| 24 | 3.0 | 301 | 404 | " | 90.1/9.9 | " | 0.41 | " | 34.0 | 139 | 52 | |
| 25 | 3.0 | 300 | 401 | " | 90.6/9.4 | " | 0.68 | " | 29.3 | 137* | 52 | * ポリマー濃度測定値にばらつきあり |
| 26 | 3.0 | 300 | 409 | " | 90.3/9.7 | " | 1.02 | " | 41.7 | 135* | 51 | * 同上 |
| 27 | 3.0 | 300 | 409 | " | 90.0/10.0 | " | 2.04 | " | 36.3 | 133* | 42 | * 同上, ポリマーがゲル化している |
| 28 | 3.0 | 308 | 397 | 4.9×10 ⁵ | 89.8/10.2 | " | 0.20 | " | 61.7 | 80.2 | 45 | |
| 29 | 3.0 | 300 | 400 | " | 89.9/10.1 | " | 0.41 | " | 80.3 | 90.9 | 49 | |
| 30 | 3.0 | 300 | 397 | " | 90.3/9.7 | " | 0.68 | " | 83.0 | 98.6 | 51 | |

表 4.1 運転結果一覧表 (No.2)

| Run No | 照射時間 (hr) | 反応圧力 (kg/cm ² G) | 反応温度 (°C) | 平均線量率 (rad/hr) | 気相モノマー組成 (C ₂ F ₄ /C ₈ H ₆) | 乳化剤濃度 (wt %) | 滞留時間 (min) | 反応容積 (ℓ) | ガス循環量 (ccm/hr) | 重合速度 (g/ℓ·hr) | 分子量 (10 ⁴) | 備 考 |
|--------|--------------|--------------------------------|--------------|---------------------|---|-----------------|---------------|-------------|-------------------|------------------|---------------------------|--------|
| 31 | 3.15 | 299 | 400 | 4.9×10 ⁵ | 89.7/10.3 | seed (1.0) | 1.02 | 0.68 | 97.5 | 100 | 5.0 | |
| 32 | 1.93 | 300 | 400 | " | 90.0/10.0 | " | 0.20 | " | 96.0 | 102 | 4.9 | |
| 33 | 5.0 | 302 | 400 | 2.3×10 ⁵ | 90.1/9.9 | " | 0.41 | " | 94.6 | 47.4 | 5.6 | |
| 34 | 3.0 | 301 | 400 | " | 90.0/10.0 | " | 0.68 | " | 98.6 | 47.3 | 5.8 | |
| 35 | 3.0 | 301 | 400 | " | 90.0/10.0 | " | 1.02 | " | 84.6 | 50.5 | 6.0 | |
| 36 | 3.0 | 300 | 40.1 | " | 90.0/10.0 | " | 2.04 | " | 100.4 | 55.3 | 6.4 | |
| 37 | 3.0 | 306 | 400 | " | 89.8/10.2 | " | 0.20 | " | 98.0 | 60.8 | 6.4 | |
| 38 | 4.5 | 300 | 400 | 9.9×10 ⁴ | 89.8/10.2 | " | 1.02 | " | 112.6 | 40.7 | 6.6 | |
| 39 | 3.0 | 300 | 400 | " | 90.0/10.0 | " | 0.41 | " | 88.0 | 48.9 | 6.9 | |
| 40 | 3.0 | 305 | 40.1 | " | 90.1/9.9 | " | 0.20 | " | 61.4 | 55.7 | 7.2 | |
| 41 | 6.0 | 30.1 | 400 | 4.9×10 ⁵ | 90.0/10.0 | " | 0.41 | " | 98.5 | 76.8 | 5.1 | |
| 42 | 3.0 | 300 | 39.9 | " | 89.9/10.1 | " | " | " | 205.0 | 92.4 | 5.5 | |
| 43 | 4.0 | 300 | 40.0 | " | 90.3/9.7 | " | " | " | 19.0 | 11.3 | 5.9 | |

表 4.2 分子量，分子量分布の測定結果

| 測定番号 | 試料 EPF - (hr) | THF溶液の ポリマー濃度 (mg/ml) | 注入量 (ml) | ピーク面積 (cm^2) | \bar{M}_w (10^4) | \bar{M}_n (10^4) | \bar{M}_w/\bar{M}_n (-) | 備考 |
|------|------------------|-----------------------------|-------------|---------------------|---------------------------|---------------------------|------------------------------|---------------------|
| 62 | 23(30) | 10.2 | 1.0 | 738 | 241 | 496 | 485 | No.62~65 5.1.5.10測定 |
| 63 | 24(30) | 10.1 | " | 766 | 253 | 521 | 487 | |
| 64 | 25(30) | 10.1 | " | 85.6 | 26.3 | 520 | 5.06 | |
| 65 | 26(30) | 10.0 | " | 85.0 | 27.9 | 511 | 5.47 | |
| 97 | 28(00) | 9.7 | " | 70.6 | 12.8 | 421 | 3.04 | |
| 32 | 28(30) | 10.3 | " | 72.8 | 19.4 | 453 | 4.28 | |
| 93 | 29(30) | 10.4 | " | 70.0 | 20.2 | 493 | 4.11 | No.93~97 5.1.5.14測定 |
| 94 | 30(30) | 10.2 | " | 80.2 | 22.0 | 506 | 4.34 | |
| 95 | 31(30) | 10.1 | " | 88.4 | 24.3 | 500 | 4.87 | |
| 96 | 32(20) | 10.4 | " | 90.4 | 23.6 | 492 | 4.80 | |
| 69 | 33(20) | 9.3 | " | 68.0 | 25.4 | 529 | 4.80 | No.69~78 5.1.5.11測定 |
| 70 | 33(35) | 10.0 | " | 63.8 | 26.5 | 544 | 4.88 | |
| 71 | 33(50) | 10.0 | " | 63.4 | 24.2 | 564 | 4.30 | |
| 72 | 34(30) | 10.1 | " | 65.4 | 25.6 | 581 | 4.41 | |
| 73 | 35(30) | 10.1 | " | 73.4 | 24.6 | 600 | 4.11 | |
| 74 | 36(30) | 10.0 | " | 70.0 | 28.2 | 635 | 4.44 | |
| 75 | 38(00) | 10.0 | " | 74.8 | 25.7 | 636 | 4.04 | 不溶分あり |
| 76 | 38(30) | 10.0 | " | 69.8 | 26.8 | 661 | 4.06 | |
| 77 | 39(30) | 10.0 | " | 68.6 | 28.9 | 690 | 4.19 | |
| 78 | 40(30) | 10.1 | " | 70.4 | 30.4 | 720 | 4.23 | |
| 79 | 41(00) | 10.1 | " | 54.8 | 11.3 | 408 | 2.78 | No.79~83 5.1.5.12測定 |
| 80 | 41(15) | 10.0 | " | 58.8 | 17.3 | 440 | 3.94 | |
| 81 | 41(30) | 10.1 | " | 61.2 | 19.1 | 474 | 4.03 | |
| 82 | 41(45) | 10.1 | " | 53.2 | 20.1 | 497 | 4.04 | |
| 83 | 41(60) | 10.0 | " | 60.2 | 21.5 | 513 | 4.19 | |
| 85 | 42(30) | 10.0 | " | 72.6 | 24.4 | 549 | 4.45 | No.84~87 5.1.5.13測定 |
| 86 | 43(15) | 10.1 | " | 70.8 | 23.0 | 565 | 4.07 | |
| 87 | 43(40) | 10.1 | " | 71.6 | 25.6 | 587 | 4.35 | |

表 4.3 各条件下で生成したポリマーの分子量，分子量分布

| 試料 EPF-(時間) | 平均線量率 (10^5 rad/hr) | 平均滞留時間 (min) | ラテックスのポリマー濃度 ($\text{g/l-H}_2\text{O}$) | 重合速度 ($\text{g/l}\cdot\text{hr}$) | \bar{M}_w (10^4) | \bar{M}_n (10^4) | \bar{M}_w/\bar{M}_n (-) |
|----------------|------------------------------------|-----------------|--|--|---------------------------|---------------------------|------------------------------|
| 23(0~3 hr) | 95 | 020 | 306~699 | 134 | 326 | 552 | 5.9 |
| 24(0~3 hr) | " | 041 | 699~1117 | 139 | 275 | 569 | 4.8 |
| 25(0~3 hr) | " | 068 | 1117~1530 | 137 | 288 | 519 | 5.6 |
| 26(0~3 hr) | " | 102 | 1530~1950 | 135 | 350 | 473 | 7.4 |
| 27(0~3 hr) | " | 204 | 1950~2360 | 133 | - | - | -- |
| 28(0~3 hr) | 49 | 020 | 330~564 | 802 | 307 | 523 | 5.9 |
| 29(0~3 hr) | " | 041 | 564~833 | 909 | 220 | 600 | 3.7 |
| 30(0~3 hr) | " | 068 | 833~1129 | 986 | 270 | 547 | 4.9 |
| 31(0~3 hr) | " | 102 | 1129~1450 | 100 | 329 | 479 | 6.9 |
| 32(0~2 hr) | " | 020 | 1450~1663 | 102 | 192 | 449 | 4.3 |
| 33(2~35hr) | 23 | 041 | 393~464 | - | 327 | 640 | 5.1 |
| 33(35~5 hr) | " | " | 464~548 | - | 108 | 719 | 1.5 |
| 33(2~5 hr) | " | " | 393~548 | 474 | 212 | 680 | 3.1 |
| 34(0~3 hr) | " | 068 | 548~705 | 473 | 302 | 649 | 4.7 |
| 35(0~3 hr) | " | 102 | 705~882 | 505 | 210 | 686 | 3.1 |
| 36(0~3 hr) | " | 204 | 882~1069 | 553 | 381 | 663 | 5.8 |
| 37(0~3 hr) | " | 020 | 1069~1308 | 608 | 198 | 785 | 2.5 |
| 38(0~3 hr) | 0.99 | 1.02 | 1325~1500 | 40.7 | 350 | 916 | 3.8 |
| 39(0~3 hr) | " | 041 | 1500~1720 | 48.9 | 432 | 102 | 4.2 |
| 40(0~3 hr) | " | 020 | 1720~1975 | 55.7 | 39.7 | 102 | 3.9 |
| 41(0~1.5hr) | 4.9 | 0.41 | 33.2~42.5 | - | 43.7 | 6.76 | 6.5 |
| 41(1.5~3 hr) | " | " | 42.5~53.7 | - | 27.4 | 7.43 | 3.7 |
| 41(3~4.5hr) | " | " | 53.7~63.8 | - | 24.3 | 6.33 | 3.8 |
| 41(4.5~6 hr) | " | " | 63.8~77.6 | - | 28.7 | 6.08 | 4.7 |
| 41(0~3 hr) | " | " | 33.2~53.7 | - | 34.0 | 6.72 | 5.1 |
| 41(3~6 hr) | " | " | 53.7~78.2 | 76.8 | 26.6 | 6.20 | 4.3 |
| 42(0~3 hr) | " | " | 78.2~108.4 | 92.4 | 31.9 | 6.69 | 4.8 |
| 43(0~4 hr) | " | " | 108.4~188.9 | 113 | 28.1 | 6.94 | 4.1 |

前に反応器外に出てさらに生長を続ける粒子の存在確立が高くなるため、常時照射を受けている反応方式の場合より重合速度が増大することが期待される。したがって、ある線量率下では重合速度が増大する平均滞留時間領域があり、この最適滞留時間は線量率や粒子中のプロピレン濃度により異なることが予想される。

管型反応器を用いて、平均線量率が 9.9×10^4 , 2.3×10^5 , 4.9×10^5 , 9.5×10^5 rad/hr の4種類の条件下で、平均滞留時間が0.2～2分の範囲で実験を行なった結果 (EPF-23～40) , 図4.6に示すように、いずれの線量率下においても、重合速度が顕著に増加する滞留時間領域はみられなかった。

また、図4.6で明らかなように、線量率が 9.5×10^5 rad/hr 以外のデータにばらつきが多く、線量率が 4.9×10^5 rad/hr , 平均滞留時間が0.2 min の同一の条件下 (EPF-28とEPF-32) でも重合速度は大きく異なった。表4.1で明らかなように、このシリーズ (EPF-28～32) では重合速度は平均滞留時間には依存せず、むしろ運転時間とともに重合速度が増大する傾向を示した。この傾向はEPF-29～32, およびEPF-33～40のシリーズでもみられることから、平均滞留時間以外の別の因子によって影響を受けていることも考えられ、現段階では重合速度におよぼす平均滞留時間の影響の有無については明らかではない。

4.2.3 重合速度の線量率依存性

圧力 $30 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G}$, 温度 40°C , 気相モノマー組成 $90/10$, 平均滞留時間 1 min の条件下における重合速度と平均線量率との関係を図4.7に示した。(○)は管型反応器による結果で、(●)は槽型反応器による結果 (EPF-19～22) であるが、低線量率でのデータ以外は両者の結果は良く一致し、反応器の形状による影響はみられない。

4.2.2で述べたように、重合速度は運転時間とともに増大する傾向があり、重合速度は平均滞留時間や線量率以外の他の因子の影響を受けている可能性があるため、現段階では断定的なことは言えないが、全体的な傾向としては、線量率が低い領域では重合速度の線量率依存指数は1に近く、線量率の増加とともにその依存指数は小さくなり、高線量率領域では0.5に近くなるようである。

これは、4.2.2で述べたように、低線量率領域ではプロピレンへの退化性連鎖移動による1分子停止反応が支配的であるのに対し、線量率の増加とともにラジカルの再結合による2分子停止反応も並行して起こるようになり、さらに高線量率領域ではラジカルの再結合による2分子停止反応が支配的になるという、停止反応機構の違いによるものと定性的には説明される。

4.2.4 重合速度におよぼす気相モノマーの循環量の影響

圧力 $30 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G}$, 温度 40°C , 気相モノマー組成 $90/10$, 平均滞留時間 0.41 min (ラテックス循環量 100 l/hr , 反応容積 0.68 l) , 平均線量率 4.9×10^5 rad/hr の一定条件下における重合速度と気相モノマーの循環量との関係を調べ (EPF-41～43) , その結果を図4.8に示した。

気相モノマーの循環量は流量積算計 (FS-2) の1時間当りのカウント数で表わしたが、このカウント数は気相モノマーの循環量に比例する値である。

図4.8で明らかなように、重合速度におよぼす気相モノマーの循環量の影響ははっきりしない。EPF-41～43の運転におけるポリマー濃度の経時変化を図3.6.2に既に示したが、この図から明

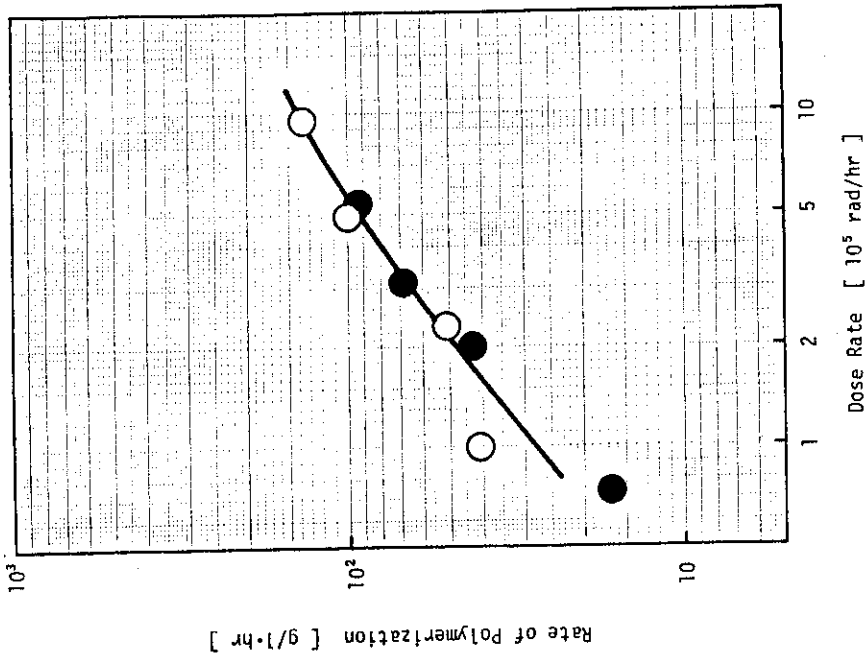


図4.7 重合速度と平均線量率との関係

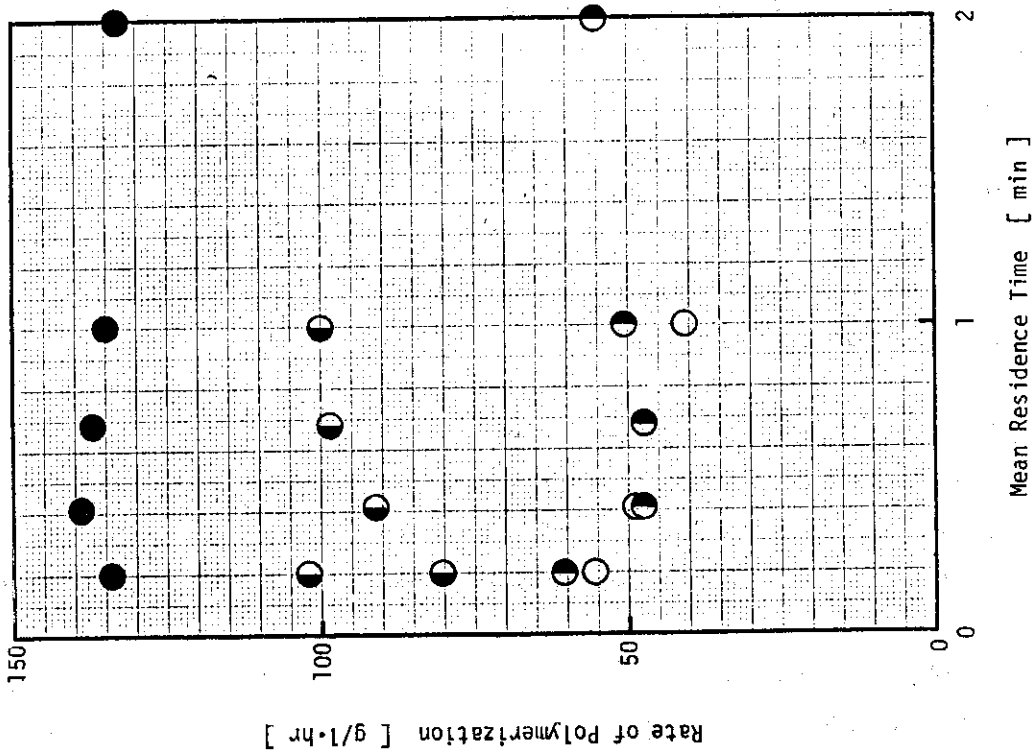


図 4.6 重合速度と平均滞留時間との関係
 (○): 99×10^4 rad/hr (◐): 23×10^5 rad/hr
 (●): 49×10^5 rad/hr (●): 95×10^5 rad/hr

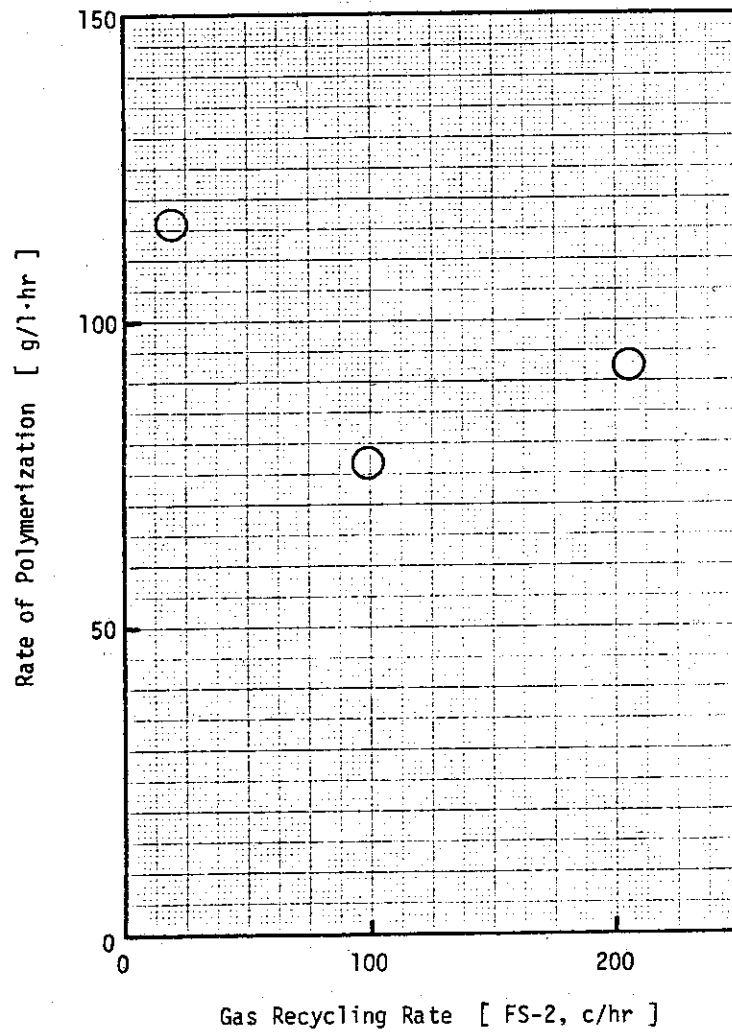


図4.8 重合速度と気相モノマーの循環量との関係

らかなように、ポリマー濃度の増加速度は運転時間とともに増大するという加速現象を示し、重合速度は気相モノマーの循環量によらず運転時間とともに増大する傾向を示した。この現象はEPF-28~32, およびEPF-33~40の運転でもみられており、重合速度を評価するうえでの重要な問題である。

4.3 加速現象について

EPF-1~16の運転の結果、得られた結果に再現性がなく、粒子数の違いがこの原因として考えられた⁹⁾。そこで、EPF-17の運転では同一条件下での長時間運転を試みた結果、反応開始後7~8時間まではポリマーの増加速度が反応時間とともに増大し加速現象を示したが、それ以降ではポリマー濃度の増加速度はほぼ一定となった⁹⁾。

この加速現象は、乳化水溶液-モノマー系から出発する反応ではポリマー粒子数が一定になるのに時間を要するため、あるいは、ポリマー粒子へのモノマーの供給が不十分で、かつポリマーの粒径が小さく粒子中のモノマー濃度が低下するためと考えられた。

シード重合法では粒子数は一定していて、かつポリマーの粒径もある程度大きくなっているのに、加速現象という問題は生じないものと考えていたが、前述したように、シード重合法においても加速現象が認められた。

加速現象は運転(反応)時間と密接な関係があることから、加速が生じる原因としては、①ポリマー濃度(粒径)の増大、②ポリマー粒子中のモノマー濃度、モノマー組成の変化、③生長鎖ラジカル濃度の非定常性、などが考えられる。

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結果から、ポリマー粒子中のモノマー量およびモノマー組成を求め、その結果を表4.4に示した。また、反応器中ではポリマー粒子へのモノマーの供給は無いものとして、得られた重合速度と平均滞留時間から、ラテックスが反応器を1回通過する間に消失(ポリマー化)するモノマーの割合(転化率)を、テトラフルオールエチレンとプロピレンのそれぞれについて計算し、その結果を表4.4に併せて示した。

この結果、反応器に入る前のポリマー粒子中のプロピレン濃度は7.4~16.0モル%で、静的平衡時におけるプロピレン濃度の17モル%¹³⁾よりも低く、また転化率が大きいほど低い濃度を示している。

一方、ポリマー粒子中のテトラフルオールエチレンの反応器1通過当りの転化率は、多くの場合5%以下で大きい場合でも20%以下であるのに対し、プロピレンの転化率は100%を超えるものがある。実際にはプロピレンの転化率が100%を超えることはあり得ないが、この結果で明らかなように、条件によってはポリマー粒子中のプロピレン濃度は大きく減少し、反応器出口ではポリマー粒子中のプロピレンはほとんど消失している場合もあり得る。

このように、反応器出口におけるポリマー粒子中のモノマー濃度は低下し、特にプロピレン濃度の低下が著しいため、粒子中のモノマー濃度の低下によるポリマーラジカルのモビリティの減少やプロピレン濃度の低下によって停止反応が抑制されることが予想され、ポリマー粒子中のモノマーの挙動は重合反応に大きな影響をおよぼしているものと考えられる。

表 4.4 ポリマー粒子中のモノマー量，モノマー組成，転化率

| Run No EPF- (時間) | ラテックス1ℓ当りのポリマー粒子中の | | | 重合速度 (g/ℓ・hr) | 平均 滞留時間 (min) | 反応器1通過当りの転化率 | |
|---------------------|---|---|--|------------------|---------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| | C ₂ F ₄ 量 (mole/ℓ) | C ₃ H ₆ 量 (mole/ℓ) | C ₃ H ₆ 濃度 (mole/%) | | | C ₂ F ₄ (%) | C ₃ H ₆ (%) |
| 19 (40hr) | 0.0667 | 0.0082 | 11.0 | 168 | 0.98 | 29 | 23.6 |
| 20 (30hr) | 0.1225 | 0.0213 | 14.8 | 431 | 0.98 | 40 | 23.3 |
| 21 (30hr) | 0.1768 | 0.0248 | 12.3 | 688 | 0.98 | 45 | 31.9 |
| 22 (20hr) | 0.2286 | 0.0286 | 11.1 | 926 | 0.98 | 47 | 37.2 |
| 23 (30hr) | 0.1371 | 0.0165 | 10.8 | 134 | 0.20 | 23 | 19.1 |
| 24 (30hr) | 0.1105 | 0.0127 | 10.3 | 139 | 0.41 | 6.1 | 52.7 |
| 25 (30hr) | 0.1293 | 0.0103 | 7.4 | 137 | 0.68 | 8.5 | 10.6 |
| 26 (30hr) | 0.1615 | 0.0136 | 7.8 | 135 | 1.02 | 10.0 | 11.9 |
| 27 (30hr) | 0.1701 | 0.0267 | 13.6 | 133 | 2.04 | 18.7 | 11.9 |
| 28 (30hr) | 0.0693 | 0.0132 | 16.0 | 80.2 | 0.20 | 2.7 | 14.3 |
| 29 (30hr) | 0.0854 | 0.0095 | 10.0 | 90.9 | 0.41 | 5.1 | 46.0 |
| 30 (30hr) | 0.1058 | 0.0084 | 7.4 | 98.6 | 0.68 | 7.4 | 93.7 |
| 31 (30hr) | 0.1313 | 0.0143 | 9.8 | 100 | 1.02 | 9.1 | 83.7 |
| 32 (20hr) | 0.1735 | 0.0264 | 13.2 | 10.2 | 0.20 | 1.4 | 9.1 |
| 33 (20hr) | 0.1282 | 0.0240 | 11.1 | 47.4 | 0.41 | 1.8 | 9.5 |
| 33 (50hr) | 0.0706 | 0.0088 | 11.1 | 47.4 | 0.41 | 3.2 | 25.9 |
| 34 (30hr) | 0.0730 | 0.0106 | 12.7 | 47.3 | 0.68 | 5.2 | 35.6 |
| 35 (30hr) | 0.0920 | 0.0089 | 8.9 | 50.5 | 1.02 | 6.6 | 67.9 |
| 36 (30hr) | 0.1034 | 0.0107 | 9.4 | 55.3 | 2.04 | 12.8 | 12.4 |
| 37 (30hr) | 0.4216 | 0.0619 | 12.8 | 60.8 | 0.20 | 0.3 | 2.3 |
| 38 (45hr) | 0.1521 | 0.0206 | 11.9 | 40.7 | 1.02 | 3.2 | 23.7 |
| 39 (30hr) | 0.1916 | 0.0314 | 14.1 | 48.9 | 0.41 | 1.2 | 7.5 |
| 40 (30hr) | 0.3150 | 0.0513 | 14.0 | 55.7 | 0.20 | 0.4 | 2.5 |
| 41 (30hr) | 0.0645 | 0.0111 | 14.7 | 76.8 | 0.41 | 5.7 | 33.2 |
| 41 (60hr) | 0.0863 | 0.0145 | 14.4 | 76.8 | 0.41 | 4.3 | 25.5 |
| 42 (30hr) | 0.1222 | 0.0189 | 13.4 | 92.4 | 0.41 | 3.6 | 23.5 |
| 43 (40hr) | 0.1436 | 0.0132 | 8.4 | 11.3 | 0.41 | 3.8 | 41.2 |

引用文献

- (1) M. Matsuda , J. Okamoto , N. Suzuki , M. Ito , and Y. Tabata ; J. Macromol. Sci. - Chem. , A8(4) , 775 (1974)
- (2) N. Suzuki , O. Matsuda , and J. Okamoto ; *ibid.* , A8(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2月)
- (9) 渡辺, 岡本, 他 ; JAERI-M 7834 (1978年9月)
- (10) 渡辺, 岡本 ; JAERI-M 7593 (1978年3月)
- (11) 渡辺, 岡本, 松田, 町 ; JAERI-M 7498 (1978年2月)
- (12) 松田, 鈴木, 伊藤, 岡本 ; JAERI-M 5501 (1974年1月)
- (13) 渡辺, 岡本 ; JAERI-M 7548 (1978年3月)
- (14) 渡辺, 山口, 岡本 ; JAERI-M 7621 (1978年4月)