

JAERI-M
9916

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 (VIII)

(EPF-44~48の運転)

1982年2月

渡辺 博正・伊藤 政幸・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。

入手の間合わせは、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、お申しこしてください。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）で複写による実費頒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 日立高速印刷株式会社

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 (VIII)
(EPF-44~48の運転)

日本原子力研究所高崎研究所研究部
渡辺 博正・伊藤 政幸⁺・町 末男^{*}・岡本 次郎⁺

(1982年1月4日受理)

管型反応器付の連続重合反応装置を用いて、圧力 $30 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G}$ 、温度 40°C 、気相モノマーのテトラフルオルエチレン濃度が10モル%の一定条件下で、種々の線量率下におけるテトラフルオルエチレンとプロピレンのシード法による放射線乳化共重合反応を行った。

ラテックス中の溶存モノマー量は線量率によらず、ポリマー濃度に比例して増加するが、その量は反応の進行につれて静的平衡量よりも低くなる。溶存モノマーのプロピレン濃度は、線量率によらず皆同じ傾向でポリマー濃度の増加とともに低下した。

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。したがって、重合速度は時間とともに増大するが、高い線量率下でポリマー濃度が $100 \text{ g/l-H}_2\text{O}$ を越えるような場合には、重合速度は一定になる傾向を示した。

ポリマー濃度が $50 \text{ g/l-H}_2\text{O}$ の時は、重合速度は線量率の0.6乗に比例し、ポリマー濃度が100から $150 \text{ g/l-H}_2\text{O}$ まで増加するにつれて、その線量率依存指数は0.46から0.39まで低下した。ポリマーの分子量は線量率の -0.17 乗に比例した。

これらの線量率効果は、プロピレンへの退化的連鎖移動による一次停止と、ラジカルの再結合による二次停止の両方の停止機構により説明される。

+ 開発試験場

* IAEA

Radiation-Induced Emulsion Copolymerization of
Tetrafluoroethylene with Propylene in Flow System, VIII
(Operation of Run EPF-44 to 48)

Hiromasa WATANABE, Masayuki ITO⁺, Sueo MACHI^{*}
and Jiro OKAMOTO⁺

Division of Research,
Takasaki Radiation Chemistry Research Establishment, JAERI
(Received January 4, 1982)

Seeded copolymerization of tetrafluoroethylene with propylene by radiation was carried out in a flow apparatus with pipe reactor at a pressure of 30 kg/cm², a temperature of 40 °C, a propylene fraction in monomer gas of 0.1, and at various dose rates.

Amounts of dissolved monomer in latex increases in proportion to the polymer concentration, however, it becomes lower than that in equilibrium as polymerization proceeds. Propylene fraction in the dissolved monomer decreases with reaction time.

Polymer concentration in latex increases accelerately with reaction time, and polymerization rate increases and tends to level off when the polymer concentration exceeds 100 g/l-H₂O at higher dose rate. Polymerization rate is proportional to the 0.6 power of the dose rate at the polymer concentration of 50 g/l-H₂O, and the power factor decreases from 0.46 to 0.39 with increasing the concentration from 100 to 150 g/l-H₂O. Molecular weight of the polymer is proportional to the -0.17 power of the dose rate. The dose rate effects are explained by considering both first-order termination by degradative chain transfer to propylene and second-order termination by recombination.

Keywords: Radiation, Seeded Copolymerization, Tetrafluoroethylene, Propylene, Flow System, Dose Rate, Dissolved Monomer, Latex, Polymer Concentration, Acceleration, Polymerization Rate, Molecular Weight, Dose Rate Effect, Termination, Degradative Chain Transfer, Recombination

+) 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
2.2 試 料	2
2.3 運 転	2
2.4 測定・分析	2
3. 運転と運転結果	4
3.1 EPF-44 の運転	4
3.1.1 運転の目的	4
3.1.2 運転の概要	4
3.1.3 運転準備	4
3.1.4 運転状況	5
3.1.5 運転結果	5
3.2 EPF-45 の運転	11
3.2.1 運転の目的	11
3.2.2 運転の概要	11
3.2.3 運転準備	11
3.2.4 運転状況	11
3.2.5 運転結果	12
3.3 連続装置による溶存モノマー量の測定	17
3.3.1 運転の目的	17
3.3.2 運転の概要	17
3.3.3 運転準備	17
3.3.4 結 果	18
3.4 EPF-46 の運転	22
3.4.1 運転の目的	22
3.4.2 運転の概要	22
3.4.3 運転準備	22
3.4.4 運転状況	22
3.4.5 運転結果	23
3.5 EPF-47 の運転	30
3.5.1 運転の目的	30
3.5.2 運転の概要	30
3.5.3 運転準備	30
3.5.4 運転状況	30

3.5.5	運転結果	31
3.6	EPF-48の運転	37
3.6.1	運転の目的	37
3.6.2	運転の概要	37
3.6.3	運転準備	37
3.6.4	運転状況	37
3.6.5	運転結果	38
4.	結果と考察	42
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	42
4.2	重合速度, 分子量	42
4.2.1	ポリマー濃度, 重合速度, 分子量の経時変化	43
4.2.2	重合速度, 分子量の線量率依存性	43
4.3	加速現象について	46
	引用文献	47

CONTENTS

1. INTRODUCTION	1
2. EXPERIMENTAL	2
2.1 Apparatus	2
2.2 Materials	2
2.3 Operation Procedure	2
2.4 Measurement and Analysis	2
3. OPERATION AND ITS RESULTS	4
3.1 Operation of Run EPF-44	4
3.1.1 Purpose	4
3.1.2 Outline of operation	4
3.1.3 Operational preparation	4
3.1.4 Operation conditions	5
3.1.5 Operational results	5
3.2 Operation of Run EPF-45	11
3.2.1 Purpose	11
3.2.2 Outline of operation	11
3.2.3 Operational preparation	11
3.2.4 Operation conditions	11
3.2.5 Operational results	12
3.3 Measurement of Amounts of Dissolved Monomer	17
3.3.1 Purpose	17
3.3.2 Outline of operation	17
3.3.3 Operational preparation	17
3.3.4 Results of measurement	18
3.4 Operation of Run EPF-46	22
3.4.1 Purpose	22
3.4.2 Outline of operation	22
3.4.3 Operational preparation	22
3.4.4 Operation conditions	22
3.4.5 Operational results	23
3.5 Operation of Run EPF-47	30
3.5.1 Purpose	30
3.5.2 Outline of operation	30
3.5.3 Operational preparation	30
3.5.4 Operation conditions	30
3.5.5 Operational results	31

3.6	Operation of Run EPF-48	37
3.6.1	Purpose	37
3.6.2	Outline of operation	37
3.6.3	Operational preparation	37
3.6.4	Operation conditions	37
3.6.5	Operational results	38
4.	RESULTS AND DISCUSSION	42
4.1	Amounts of Dissolved Monomer and its Composition in Latex	42
4.2	Polymerization Rate and Molecular Weight	42
4.2.1	Changes of polymer concentration, polymeriza- tion rate and polymer molecular weight	43
4.2.2	Dose rate dependencies of polymerization rate and molecular weight	43
4.3	Acceleration	46
	REFERENCES	47

1. はじめに

テトラフルオルエチレン-プロピレン放射線乳化共重合反応に関する研究^{1~6)}の最終段階として、連続重合反応装置^{7~9)}による実験を行ってきた^{10~11)}。

EPPF-1~17の運転¹⁰⁾では、槽型反応器を用いて、ラテックスのみを反応器へ循環するラテックス循環法で、主として、消費されたモノマーのみを補充する半回分操作による実験を行ない、ラテックス循環量および気相モノマー組成の反応におよぼす影響を調べたが、同一条件下の実験でも得られた重合速度にばらつきが生じ、再現性のある結果が得られなかった。乳化水溶液-モノマー系から出発する方法では、粒子径が小さい反応初期に泡立ちが生じ、循環ラテックス中に多量の気相モノマーが混入するために反応器中のラテックスのホールドアップが一定しないこと、また、粒子形成期の条件が同一であっても必ずしも同一の粒子数にはならないことなどが再現性のある結果が得られない原因として考えられた。

これらの泡立ちおよび再現性の問題はシード重合法で解決できるものと考えられたので、EPPF-19~43の運転¹¹⁾では、乳化水溶液-モノマー系から出発する方法からシード重合法に変更し、槽型反応器および管型反応器を用いて、EPPF-3~17の運転と同様、ラテックス循環法による半回分操作で実験を行ない、ラテックスの循環量（平均滞留時間）、平均線量率および気相モノマーの循環量による反応への影響を調べた。その結果、多くの実験において、重合速度が反応の進行（運転時間）とともに増加する「加速現象」がみられ、重合速度と実験条件との関係を明らかにする上での新たな問題が生じた。

ラテックス中に溶存するモノマー量およびそのモノマー組成の測定値を解析した結果、反応器中でのラテックスの滞留時間が長くかつ重合速度が大きい場合には、ポリマー粒子中のプロピレンの大部分はラテックスが反応器を通過するまでに反応により消失してしまうことが明らかになり、ポリマー粒子中のモノマー濃度の減少およびモノマー組成の変化が、なんらかの形で加速現象の原因となっているものと考えられた。

本報告は、管型反応器を用い、ラテックス循環方式によるシード重合法で、種々の線量率下で長時間連続運転を行ない、加速現象がいつまで続くのか、加速現象は線量率とどのような関係にあるの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^{10,11)}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、加速現象等について考察した。

2. 実 験

実験装置、実験方法については大部分は前報^{10,11)}のとおりである。ここでは、前報と異なっている点を中心に述べる。

2.1 反応装置

反応器は管型反応器（反応容積 0.68ℓ ）¹¹⁾を使用した。また、EPF-48の運転では内容積 30ℓ の攪拌槽型反応器¹¹⁾を使用した。

その他の装置はこれまでと同じく連続重合反応装置^{7~9)}を使用した。すなわち、モノマーの追加供給にはモノマー供給ユニットを、気液の接触、気相モノマーの循環およびラテックスの循環にはガス循環・液循環ユニットを、気相モノマー組成の分析・制御には組成制御ユニットを、また、反応温度を一定に保つためには温水ユニットをそれぞれ用いた。

2.2 試 料

プロピレン、水および乳化剤は前報¹⁰⁾と同じものを用いた。テトラフルオルエチレンはこれまでと同様、旭硝子製のものであるが、今回は重合禁止剤が含まれているガス状のテトラフルオルエチレンを、シリカゲル（ $10 \sim 20$ mesh ビーズゲル）が充填してある禁止剤除去塔を通して、重合禁止剤を除去したものをを使用した。

EPF-44~47で使用したシード用ラテックスは、EPF-18-2~18-4の運転¹¹⁾で製造したもので、ラテックスのポリマー濃度は $32.8 \text{ g}/\ell\text{-H}_2\text{O}$ 、数平均分子量は 5.6×10^4 であった。

2.3 運 転

運転方法、手順等については、前報^{10,11)} および運転マニュアル⁹⁾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¹⁰⁾で述べた方法と同じである。

重合速度の算出方法に関しては、本実験ではポリマー濃度の増加速度が一定せず加速現象がみられたので、次に述べる方法により重合速度を求めた。

2.4.1 重合速度の算出

これまでは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ていたが、加速現象が生じる場合にはポリマー濃度の増加速度を正確に評価することは極めて困難である。

そこで、本報では単位時間、単位反応容積当りに生成したポリマー量をもって重合速度とした。すなわち、反応容積を $V(\ell)$ 、 t_1 および t_2 時間目における系内のポリマー濃度($g/\ell-H_2O$ ；系内の水量(ℓ)をそれぞれ C_1 、 C_2 および W_1 、 W_2 とすると、重合速度 R_p ($g/\ell \cdot hr$)は次式から求められる。

$$R_p = \frac{C_2 W_2 - C_1 W_1}{V(t_2 - t_1)}$$

系内の水量は、初期に仕込んだ乳化水溶液の量または運転終了後に系内から放出されたラテックス量を基準とし、ラテックスの密度、ポリマー濃度および反応中にサンプリング等で系内から放出したラテックス量から、反応中における系内の水量を推算した。また、 t_1 から t_2 時間の間にサンプリング等で系内から抜き出されるポリマー量は微少なので、重合速度の算出に際しては無視できるものとした。

3. 運転と運転結果

3.1 EPF-44の運転（1976年5月20日）

3.1.1 運転の目的

EPF-41~43の運転では、重合速度におよぼす気相モノマーの循環量の影響を調べたが、運転時間が長くなるにつれて重合速度が増大し、気相モノマーの循環量による影響よりも、運転時間の影響の方が顕著であるような結果を得た。¹¹⁾

重合速度と運転時間について乳化水溶液モノマー系から出発するEPF-17の運転¹⁰⁾で検討した結果、ラテックスのポリマー濃度が $70 \text{ g}/\ell\text{-H}_2\text{O}$ 以上では重合速度は一定になり、反応開始後のポリマー濃度の加速的増加がみられる誘導期の存在は粒子形成期によるものと考えた。その後、反応開始後の粒子形成による誘導期を消去し、粒子数が一定の条件下で反応を行なうためシード重合法による実験を行なってきたが、重合速度の滞留時間依存性のデータにばらつきがみられ、同一条件下でも運転時間（あるいはラテックスのポリマー濃度）範囲により重合速度が異なるのではないかとの疑問が生じた。

この点を明らかにするため、同一条件下での長時間運転を試みる。今回は、線量率 $9.5 \times 10^5 \text{ rad/hr}$ で10時間の連続運転を行なう。

3.1.2 運転の概要

管型反応器を用いたシード重合法によりEPF-44の運転を10時間連続して行なった。反応条件は線量率を $9.5 \times 10^5 \text{ rad/hr}$ にした以外は標準条件（ $P = 30 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G}$ ， $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$ ， $\text{C}_2\text{F}_4/\text{C}_3\text{H}_6 = 90/10$ ， $\theta = 0.4 \text{ min}$ ）である。ポリマー濃度測定用のサンプリングは1時間毎に、溶存モノマー量の測定は2時間毎に行なった。運転は極めて順調であった。

3.1.3 運転準備

(1) フロン容器の真空脱気

従来テトラフルオロエチレンは液状で輸送していたが、今回からガス状で輸送することになった。このため、購入したフロン容器（内容積 900ℓ ，設計圧力 $12.6 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G}$ ）の気密テスト、窒素置換、真空脱気等の一連の作業を実施した。

気密テストは高純度窒素ガスを $5.8 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G}$ まで導入し、石けん水で漏洩の有無を点検したが異常は無かった。さらに高純度ガスで置換したのち大型真空ポンプ（ $600 \ell/\text{min}$ ）で真空脱気を7時間行なった。その後、超高純度窒素ガスを約 $2.6 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G}$ まで導入し一晩放置した。この操作を3回繰返して行なった。

(2) 次回運転用モノマーの調整

テトラフルオロエチレンモノマーの輸送の都合上、フロン容器に残存するテトラフルオロエチレンで、次回運転用のモノマーを液状モノマー運搬用ポンプ（各 5ℓ ）に調整した。

- ① No. 1 ボンベ (風袋 13.068 kg)
- | | | |
|--------------------|-------------|-----------------------------|
| $C_2F_4 = 2,938$ g | } 計 3,085 g | $C_2F_4/C_3H_6 = 89.4/10.6$ |
| $C_3H_6 = 147$ g | | |
- ② No. 3 ボンベ (風袋 13.050 kg)
- | | | |
|--------------------|-------------|-----------------------------|
| $C_2F_4 = 2,278$ g | } 計 3,051 g | $C_2F_4/C_3H_6 = 55.3/44.7$ |
| $C_3H_6 = 773$ g | | |

(3) その他の運転準備

その他の運転準備作業については、表 3.1.1 にまとめて示した。

3.1.4 運転状況

圧力、温度は通常の方法で制御し、図 3.1.1 に示すように、一定に保たれた。気相モノマー組成は図 3.1.1 に示したように良好に制御され、その平均値は 90.0/10.0 であった。またガス混合槽 (V-7) ドレン弁よりモノマーガスをサンプリングし、別置の日立 073 型ガスクロで測定した結果、運転開始 30 分前では 90.4/9.6、運転開始 7.5 時間目では 89.3/10.7 で、本体付属のガスクロ分析値とよく一致した。

気相モノマーの循環量の経時変化は図 3.1.1 に示したとおりで、平均 104 counts/hr であった。また、ラテックス循環量は 100 ℓ /hr (P-9 バイエル目盛 0.35) で、気液分離槽 (V-9) 液面も 18~19 cm の間ではほぼ一定であった。

3.1.5 運転結果

(1) 系内のラテックス量

EPF-44 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	1,653 g	1.58 ℓ	$\rho = 1.046$ g/ml
V-8	気液接触槽	3,275 g	3.16 ℓ	$\rho = 1.036$ g/ml
V-9	気液分離槽	2,225 g	2.14 ℓ	$\rho = 1.040$ g/ml
合 計		7,153 g	6.88 ℓ	$\rho = 1.040$ g/ml

また、反応中にサンプリング等で抽出したラテックス量はおよそ次のとおりであった。

0 ~ 1 hr	64 ml
2 ~ 3 hr	35
4 ~ 5 hr	32
6 ~ 7 hr	29
8 ~ 10 hr	50
計	210 ml

また、EPF-44 の運転終了後に抽出されずに系内に残ったラテックス量は次のとおりであった。

洗滌用乳化水溶液の量	9.0 ℓ
洗滌後の乳化水溶液のポリマー濃度	2.52 g/ ℓ -H ₂ O
系内の残存ポリマー量	22.7 g
系内の残存水量 (推算)	≈ 0.16 ℓ

(2) 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 3.1.2 に示した。

(3) ラテックスのポリマー濃度、重合速度

EPF-44 におけるラテックスのポリマー濃度（乳化剤を含む）の測定結果および重合速度の算出結果を表 3.1.3 に示した。

この結果から明らかなように、ポリマー濃度の増加速度は照射開始後 6 時間を経てほぼ一定になった。

表 3.1.1 運転準備作業一覧表 (EPF-44)

系内の洗滌	洗 滌 液		液 量	洗滌時間	循環流量	系内の温度	備 考	
	乳化水溶液		9.0 l	2 hr	100 l/hr	25 °C		
	フロン(R-113)		9.0 l	2 hr	100 l/hr	50 °C		
真空脱気	系内の温度		脱気時間	備 考				
	50 °C		2 hr					
モノマーの調整	ポンベNo		残 存 モノマー量	追 加 調 整 ・ 量	全 充 填 量	モノマー組成 (C ₂ F ₄ /C ₃ H ₆)	備 考	
	V-1	C ₂ F ₄	1834 g	790 g	2624 g	53.5/46.5	追加仕込用	
		C ₃ H ₆	835 g	99 g	934 g			
		total	2669 g	889 g	3558 g			
	V-2	C ₂ F ₄	1235 g	2079 g	3314 g	88.8/11.2	初期仕込用	
		C ₃ H ₆	58 g	95 g	153 g			
		total	1294 g	2174 g	3467 g			
	V-3	C ₂ F ₄	g	g	g		前回のまま	
		C ₃ H ₆	g	g	g			
		total	g	g	g			
	V-5	C ₂ F ₄	g	g	g		前回のまま	
		C ₃ H ₆	g	g	g			
		total	g	g	g			
	V-6	C ₂ F ₄	g	g	g		前回のまま	
		C ₃ H ₆	g	g	g			
		total	g	g	g			
	漏テスト	テストガス		テスト圧力	放置時間	異常の有無	備 考	
		N ₂		50 kg/cm ² ・G	14 hr	無	1晩放置	
シードラテックスの仕込	仕 込 み 系		貯槽・仕込前液量	貯槽・仕込後液量	仕 込 量	備 考		
	反 応 器 系		38.9 l	37.3 l	1.6 l	シードラテックス： EPF-18		
	全 液 系		38.9 l	31.9 l	7.0 l			

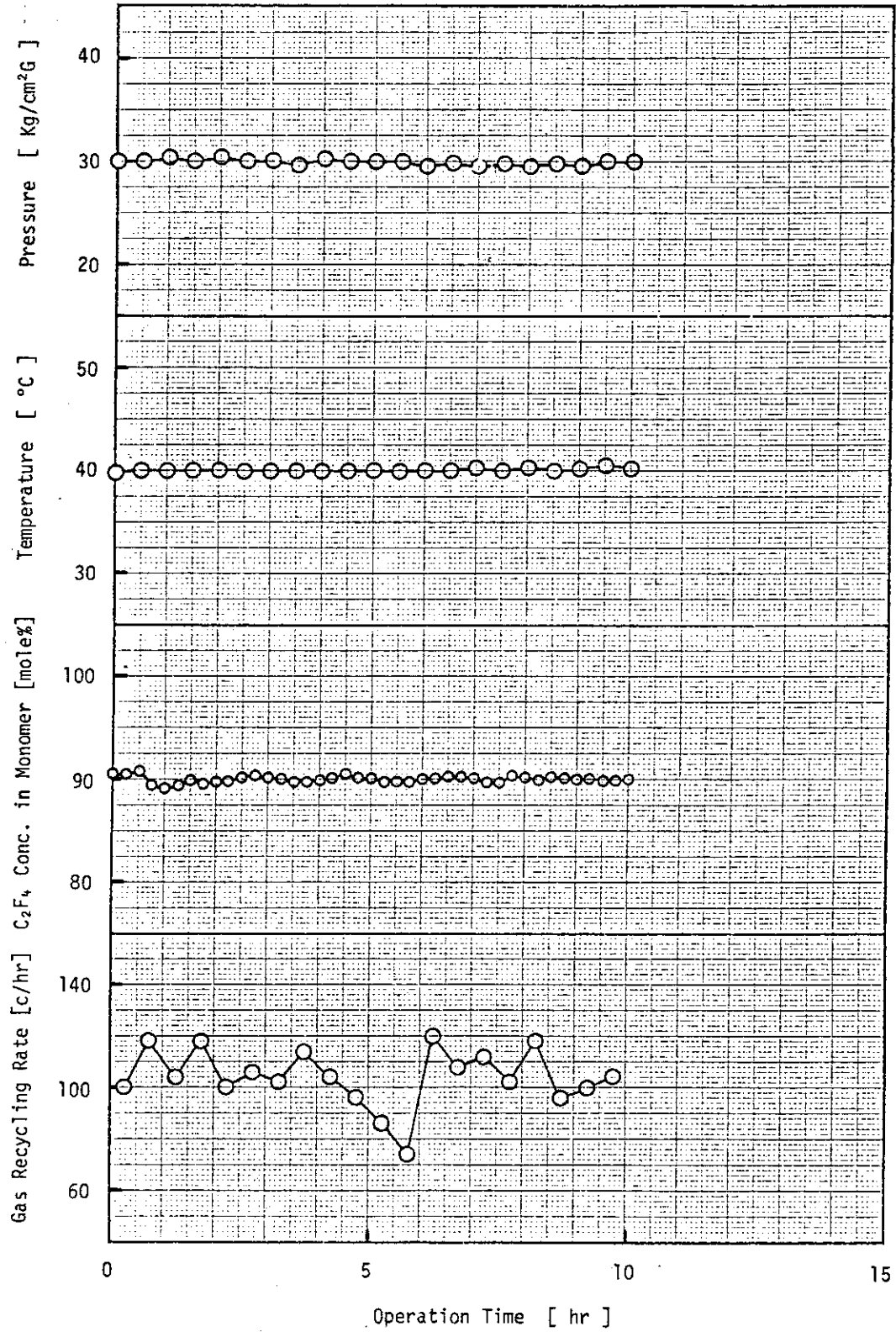


図 3.1.1 EPF-44 の運転データ

表 3.1.2 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 の 他
						C ₂ F ₄	C ₃ H ₆	(mole/ml)	(g/ml)	気相モノマー組成* (C ₃ H ₆ モル%)	ラテックス濃度 (wt%)	
44	11:30	0.0	作動中	19.0	41.0	80.2	19.8	8.99×10^{-5}	7.96×10^{-3}	9.41	3.20	* 本体付属ガスクロによる分析値
	12:35	1.0	"	19.7	41.3	79.0	21.0	8.74×10^{-5}	7.67×10^{-3}	10.8	3.73	
	13:30	2.0	"	18.5	43.0	80.9	19.1	9.68×10^{-5}	8.61×10^{-3}	10.3	4.48	
	15:30	4.0	"	16.5	46.1	83.1	16.9	1.16×10^{-4}	1.05×10^{-2}	10.1	6.02	
	17:30	6.0	"	14.9	45.1	83.2	16.8	1.26×10^{-4}	1.14×10^{-2}	9.9	7.75	
	19:30	8.0	"	12.7	49.1	84.4	15.6	1.61×10^{-4}	1.47×10^{-2}	9.9	9.79	
	20:30	9.0	"	11.5	48.7	84.6	15.4	1.76×10^{-4}	1.61×10^{-2}	10.1	10.67	
	21:30	10.0	"	11.5	50.5	83.0	17.0	1.83×10^{-4}	1.65×10^{-2}	10.0	11.56	

表 3.1.3 E P F - 44 の 実 験 結 果

照 射 時 間 (hr)	平 均 線 量 率 (rad/hr)	ポ リ マ ー 濃 度* (g/l-H ₂ O)	系 内 の 水 量 (l)	系 内 の ポ リ マ ー 量 (g)	重 合 速 度 (g/l·hr)
0.0	9.5×10^5	44.4	6.62	293.9	68.5
2.0	"	59.0	6.56	387.0	81.2
4.0	"	76.3	6.52	497.5	94.2
6.0	"	94.4	6.49	625.6	110.
8.0	"	120.0	6.46	775.2	111.
10.0	"	144.7	6.41	927.5	

* 乳 化 剤 (約 10 g/l-H₂O) を 含 む 値

3.2 EPF-45の運転（1976年6月1日～2日）

3.2.1 運転の目的

EPF-44の運転と同様に、長時間運転による重合速度の変化について調べる。今回は 4.9×10^5 rad/hr の線量率下において20時間の連続運転を試みる。

3.2.2 運転の概要

EPF-45の反応条件は線量率を 4.9×10^5 rad/hr にした以外は標準条件（ $P = 30$ kg/cm²・G, $T = 40$ °C, $C_2F_4/C_3H_6 = 90/10$, $\theta = 0.4$ min）で、前回と同様、管型反応器によるシード重合法で運転を行なった。

ポリマー濃度測定用のラテックスのサンプリングは2時間毎に、溶存モノマー量の測定は4時間毎に行なった。また、今回は反応器から気液分離槽へのラテックスの戻りラインにラテックスサンプリング用の抜出し口を新設し、反応器出口における溶存モノマー量の測定も同時に行なった。さらに、気相モノマー組成の確認のため、ガス混合槽ドレン弁から2時間毎にガスサンプリングを行ない、別置の日立073型ガスクロで組成分析を行なった。

気相モノマー組成が一時変動した以外は運転は順調に進行したが、反応開始後約18時間経過した時に、突然液循環ポンプ（P-9）が停止したので、運転を中止した。

3.2.3 運転準備

前回調整したモノマーが十分残っていたので、今回はモノマーの調整は行なわなかった。その他の準備作業は表3.2.1に示したとおりである。

3.2.4 運転状況

(1) 圧力、温度の制御

圧力、温度の制御は通常の方法で行ない、図3.2.1に示すように良好にコントロールされた。液循環ポンプ出口に設置してあるストレインゲージ型圧力計（PRA-2）では、反応開始後15時間経過した頃からゆるやかな圧力上昇が記録され、約17時間経過した時点では45～50 kg/cm²・Gの圧力を指示していた。反応器からのラテックス戻りラインに設置してある圧力計（PI-12）では異常が無く、PRA-2の圧力指示は電気的な変動と考えていたが、プレッシャースイッチ（PS-3）の作動により、液循環ポンプが停止したことから、反応器内の圧力は、PRA-2の記録どおりに上昇していたものと思われる。なお、運転後の調査の結果、反応器内の一部がポリマーで閉塞していた。これらのポリマーはフィルム状で、反応器管壁に付着していた乳化破壊ポリマーが剥離して閉塞を生じたものと思われる。

(2) 気相モノマー組成の制御

従来と同様の方法で気相モノマーの組成制御を行なったが、図3.2.1に示したように、今回はあまり良く制御できなかった。追加仕込用モノマーのプロピレン濃度が46.5モル%とやや高いうえに、前回より重合速度が低下しているため、気相モノマーのプロピレン濃度が常に増加する傾向にあった。このため追加仕込用モノマーの供給停止、初期仕込用モノマーの追加を繰返したが、十分に制御しきれなかった。

(3) その他の制御

気相モノマーの循環量の経時変化は図 3. 2. 1 に示したとおりほぼ一定値を保ち、その平均値は 107 counts/hr で、ほぼ目標どおりであった。また、気液分離槽の液面は、18~19 cm の間ではほぼ一定値であった。

3. 2. 5 運転結果

(1) 系内のラテックス量

EPF-45 の運転終了後、系内から抜き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	1,509 g	1.47 ℓ	$\rho = 1.025 \text{ g/ml}$
V-8	気液接触槽	2,822 g	2.66 ℓ	$\rho = 1.061 \text{ g/ml}$
V-9	気液分離槽	3,064 g	2.88 ℓ	$\rho = 1.064 \text{ g/ml}$
合計		7,393 g	7.01 ℓ	$\rho = 1.055 \text{ g/ml}$

また、反応中にサンプリング等で抜き出したラテックス量はおよそ次のとおりであった。

0 ~ 2 hr	50 ml
4 ~ 6 hr	50
8 ~ 0 hr	43
12 ~ 14 hr	38
16 ~ 18 hr	70
計	251 ml

また、EPF-45 の運転終了後に抜き出されずに系内に残ったラテックス量は、洗滌用乳化水溶液の量(約 9 ℓ)と洗滌後のポリマー濃度(約 $7.1 \text{ g/ℓ-H}_2\text{O}$)から約 380 g、水量にして約 350 ml と推定された。

(2) 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. 2. 2 に示した。

今回は、従来の反応器入口(液循環ポンプ吸入側)での測定の他に、反応器出口における溶存モノマー量、溶存モノマー組成も併せて測定したが、反応器 1 回通過当りの転化率が小さいためか、その差はほとんどみられなかった。

反応開始後 12 時間目における溶存モノマーのプロピレン濃度および溶存モノマー量が高めになっているが、これは気相モノマーの組成が変動し気相のプロピレン濃度が増大した影響と考えられる。

(3) ラテックスのポリマー濃度、重合速度

EPF-45 におけるラテックスのポリマー濃度(乳化剤を含む)の測定結果および重合速度の算出結果を表 3. 2. 3 に示した。この結果から明らかのように、ポリマー濃度が $100 \text{ g/ℓ-H}_2\text{O}$ を越えると、ポリマー濃度の増加速度はほぼ一定となり、EPF-44 の場合と同様な傾向を示した。

表 3.2.1 運転準備作業一覧表 (EPF-45)

系内の洗滌	洗 滌 液		液 量	洗 滌 時 間	循 環 流 量	系内の温度	備 考
	乳 化 水 溶 液		9.0 l	2 hr	100 l/hr	25 °C	
	フロン(R-113)		9.0 l	2 hr	100 l/hr	50 °C	
真空脱気	系内の温度		脱 気 時 間	備 考			
	50 °C		2 hr				
モ ノ マ ー の 調 整	ポンベNo.		残 存 モノマー量	追 加 調 整 ・ 量	全 充 填 量	モノマー組成 (C ₂ F ₄ /C ₃ H ₆)	備 考
	V-1	C ₂ F ₄	g	g	g		前回のまま
		C ₃ H ₆	g	g	g		
		total	g	g	g		
	V-2	C ₂ F ₄	g	g	g		前回のまま
		C ₃ H ₆	g	g	g		
		total	g	g	g		
	V-3	C ₂ F ₄	g	g	g		前回のまま
		C ₃ H ₆	g	g	g		
		total	g	g	g		
	V-5	C ₂ F ₄	g	g	g		前回のまま
		C ₃ H ₆	g	g	g		
		total	g	g	g		
	V-6	C ₂ F ₄	g	g	g		前回のまま
		C ₃ H ₆	g	g	g		
		total	g	g	g		
	漏テスト 洩ト	テ ス ト ガ ス		テ ス ト 圧 力	放 置 時 間	異 常 の 有 無	備 考
		N ₂		50 kg/cm ² ・G	2 hr	無	
シク ス の 仕 込 ラ テ ッ	仕 込 み 系		貯 槽 ・ 仕 込 前 液 量	貯 槽 ・ 仕 込 後 液 量	仕 込 量	備 考	
	反 応 器 系		31.9 l	30.0 l	1.9* l	*HV-91から200 ml抜出した。したがって実際の仕込量は7.1 l。	
	全 液 系		31.9 l	24.6 l	7.3* l		

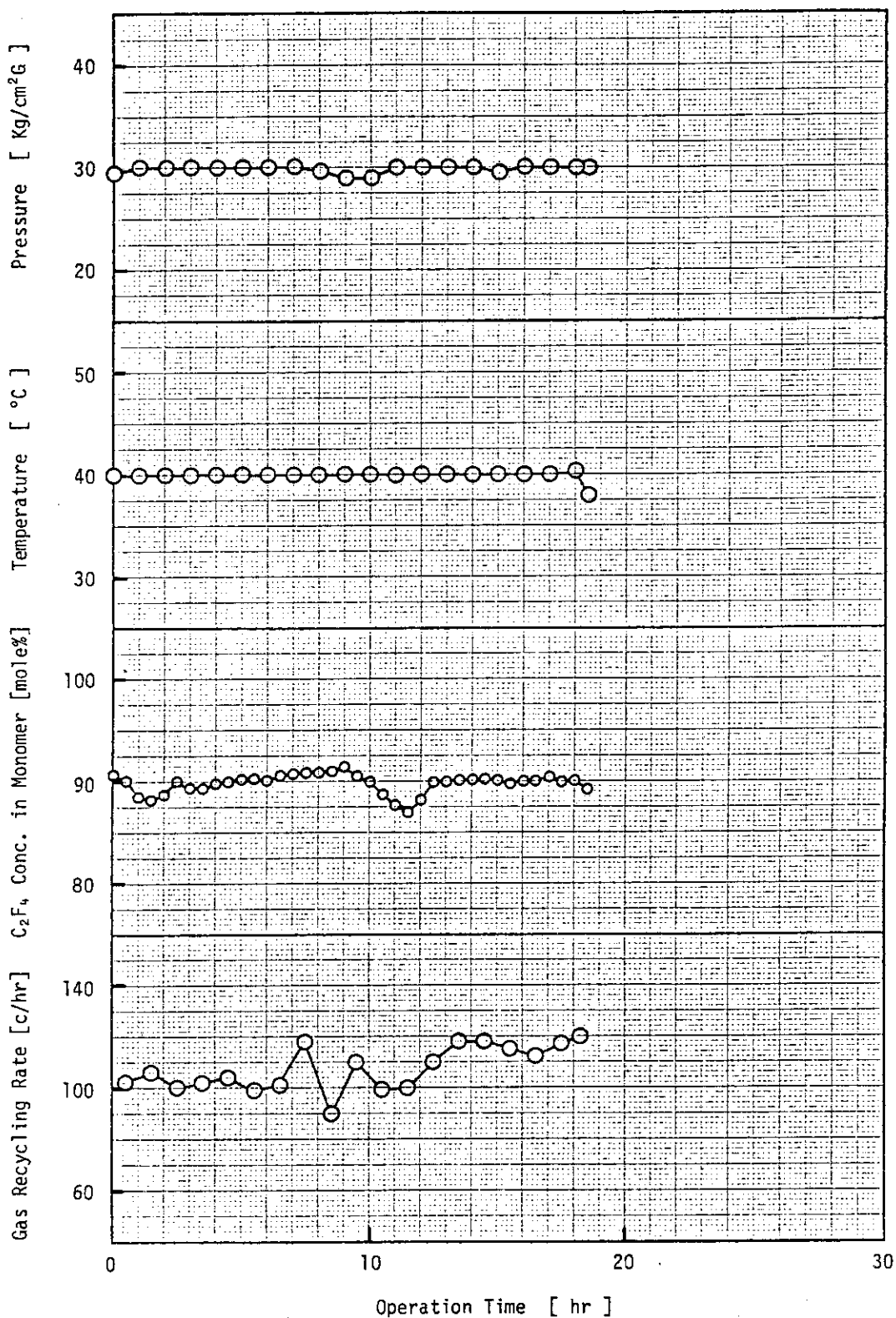


図 3.2.1 EPF-45 の運転データ

表 3.2.2 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
45	6/1 13:30	0.0	作動中	22.2	39.8	81.9	18.1	7.47×10 ⁻⁵	6.69×10 ⁻³	9.31	2.97	A:反応器入口で測定
			"	20.0	39.5	80.7	19.3	8.23×10 ⁻⁵	7.31×10 ⁻³	"	"	B:反応器出口で測定
	17:40	4.0	"	18.0	46.4	82.7	17.3	1.07×10 ⁻⁴	9.66×10 ⁻³	10.6	4.98	A
			"	17.9	42.1	—*	—*	9.80×10 ⁻⁵	8.82×10 ⁻³	"	"	*インテグレータープリント不良 B
	21:40	8.0	"	17.9	44.7	85.8	14.2	1.04×10 ⁻⁴	9.55×10 ⁻³	9.51	7.56	A
			"	15.0	45.0	86.6	13.4	1.25×10 ⁻⁴	1.15×10 ⁻²	"	"	B
	6/2 1:40	12.0	"	11.3	48.7	79.0	21.0	1.80×10 ⁻⁴	1.58×10 ⁻²	11.8	10.51	A
			"	11.5	48.5	79.9	20.1	1.76×10 ⁻⁴	1.55×10 ⁻²	"	"	B
	5:40	16.0	"	10.3	49.7	85.8	14.2	2.01×10 ⁻⁴	1.84×10 ⁻²	10.6	13.23	A
			"	10.5	49.5	86.8	13.2	1.96×10 ⁻⁴	1.81×10 ⁻²	"	"	B
	8:20	**	P-9 停止	20.0	66.2	86.7	13.3	1.38×10 ⁻⁴	1.27×10 ⁻²	"	14.5	A
			P-9 停止	16.7	83.3	88.6	11.4	2.08×10 ⁻⁴	1.94×10 ⁻²	"	"	B

表 3.2.3 EPF-45 の実験結果

照射時間 (hr)	平均線量率 (rad/hr)	ポリマー濃度* (g/l-H ₂ O)	系内の水量 (l)	系内のポリマー量 (g)	重合速度 (g/l·hr)
0.0	4.9×10^5	43.3	6.81	294.9	58.3
4.0	"	66.7	6.80	453.6	74.0
8.0	"	97.0	6.75	654.8	83.9
12.0	"	131.6	6.71	883.0	84.1
16.0	"	166.7	6.67	1111.9	82.1
18.0	"	184.0	6.65	1223.6	

* 乳化剤(約10 g/l-H₂O)を含む値

3.3 連続装置による溶存モノマー量の測定 (1976年6月17日, 18日)

3.3.1 運転の目的

連続重合反応装置を用いて種々の条件下におけ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を行なう。また、溶解平衡に達するまでにどの程度の時間を要するか標準の条件下で調べる。なお、今回は反応は行なわない。

3.3.2 運転の概要

EPP-45の運転で、反応器中で乳化破壊ポリマーによる閉塞が生じたので、測定に先だち閉塞ポリマーの除去を行なった。また通常の運転準備と反様にフロンによる系内の洗滌および真空脱気を行なったのち、反応系(HV-86~反応器~HV-90)以外の系に通常の方法と同様にして約5ℓのシードラテックスを仕込んだ。今回の測定では反応器は用いず、ラテックスは反応器をバイパスして循環した。

圧力が約 $5 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G}$ で系の温度および気相のモノマー組成が一定($\text{C}_2\text{F}_4/\text{C}_3\text{H}_6 = 90/10$)になったのち、モノマーを送入して圧力を $10 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G}$ まで昇圧した。ラテックスの循環および気相モノマーの循環を開始後1時間目、および2時間目に溶存モノマー量の測定を行なった。その後、 $30 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G}$ まで昇圧し、溶存モノマー量、モノマー組成の経時変化を調べた。

ラテックスの循環および気相モノマーの循環を停止し、温水の循環のみを行なって系の温度を一定に保ったまま一晩放置した。

翌日、ラテックスの循環、気相モノマーの循環を再開してから1時間後に、圧力 $30 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G}$ における溶存モノマー量の測定を行なった。

圧力が $60 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G}$ における溶存モノマー量を測定するため、モノマー供給ポンプ(P-5)を作動して、モノマーを圧入したが、系内に約6kgのモノマーが送入されたにもかかわらず、圧力は $55 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G}$ までしか上昇しなかった。その後、気液分離槽の液面が確認できなくなった。また、ラテックスを拔出しても、液はほとんど出ず、ガスばかりであった。このようなことから、系内ではモノマーとラテックスが均一相を形成しているのではないかと考え、連続装置による測定を中止した。

なお、モノマーの放圧後は、ラテックスの液面が現われ、また、ガス混合槽からもかなり多量のラテックスが拔出された。

3.3.3 運転準備

(1) 反応器内の閉塞ポリマーの除去

EPP-45の運転終了後、乳化水溶液で液循環系の洗滌を行なうため液循環ポンプを起動したところ、液循環ポンプはプレッシャースイッチの作動ですぐ停止してしまった。反応器内の閉塞箇所を調べたが、熱電対のそう入箇所にも多少ポリマーが付着しているのみで閉塞箇所はよくわからなかった。熱電対そう入箇所の付着ポリマーを除去したのち、反応器内にテトラヒドロフランを送入したが、50mℓ程度しか入らずまだ閉塞していることが判明した。そこで、窒素圧をかけたところ、ほとんどの閉塞ポリマーを除去することができた。乳化水

溶液による洗滌を開始したところ、再び閉塞が生じ液循環ポンプが停止した。閉塞箇所はHV-132~HV-90の間で、窒素パージにより閉塞ポリマーを除去できた。閉塞の原因は反応器内に残っていたポリマーによるものと思われる。

なお、反応容器から取り出された閉塞ポリマー量は40~80 gであり、EPF-44, 45では反応容積が若干減少していた可能性がある。

(2) その他の運転準備

表3.3.1に示した。

3.3.4 結 果

溶存モノマー量およびモノマー組成の測定結果を表3.3.2にまとめて示した。また、図3.3.1には $10 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G}$ および $30 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G}$ の圧力下における溶存モノマー量およびモノマー組成の経時変化を示した。

溶存モノマーの組成の測定は通常の方法の他に、200 mlのステンレス製のガスサンプラーにラテックスを採取し、ガスサンプラー中の溶存モノマーの組成を分析する方法も併せて行なったが、通常の方法による測定結果と大きな差はみられなかった。

今回の実験の結果、次のことが明らかとなった。

- ① 標準条件下では1.5~2時間ではほぼ溶解平衡に達する。
- ② 溶存モノマーの組成測定方法は通常の方法でも十分である。
- ③ 高密度モノマー下ではモノマーとラテックスが均一相を形成する可能性がある。

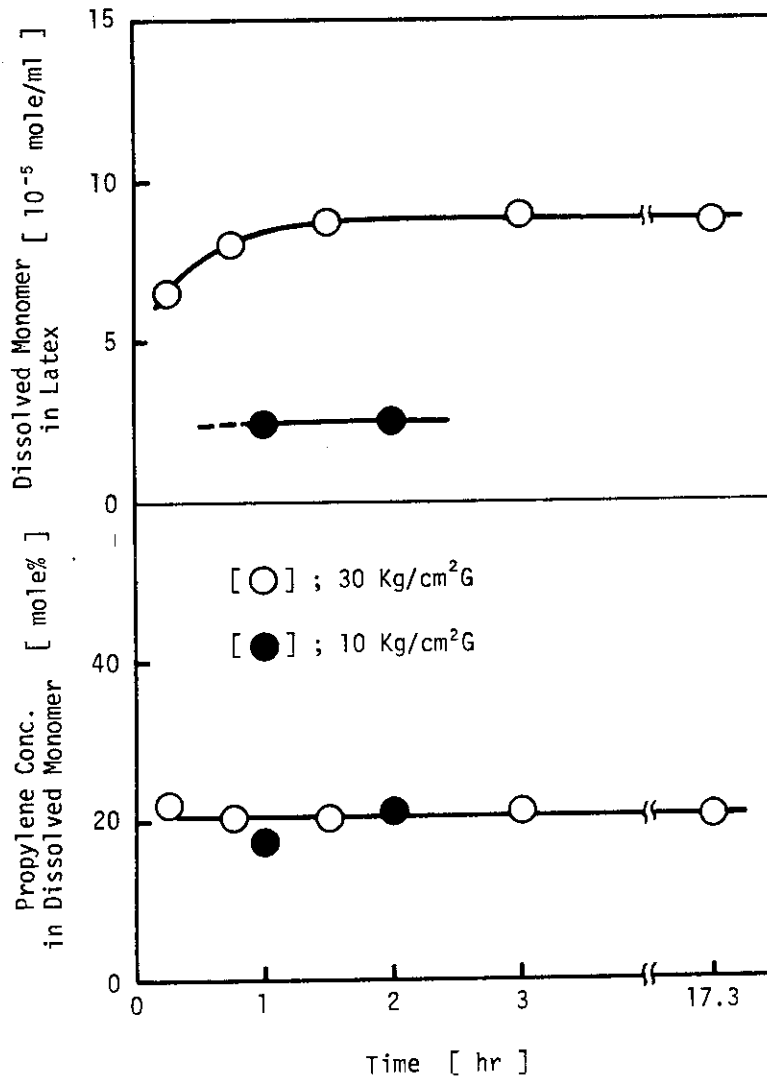


図 3.3.1 溶存モノマー量, 溶存モノマー組成の経時変化

表 3.3.1 運転準備作業一覧表 (溶存モノマー量の測定)

系内の洗滌	洗 滌 液		液 量	洗 滌 時 間	循 環 流 量	系内の温度	備 考
		乳化水溶液		9.0 l	2 hr	100 l/hr	RT °C
	フロン(R-113)		9.0 l	3 hr	100 l/hr	50 °C	
真空脱気	系内の温度		脱 気 時 間		備 考		
	50 °C		4 hr				
モノマーの調整	ポンベNo		残 存 モノマー量	追 加 調 整 量	全 充 填 量	モノマー組成 (C ₂ F ₄ /C ₃ H ₆)	備 考
	V-1	C ₂ F ₄	g	g	3268 g	90.3 / 9.7	初期仕込用 *残モノマーをパ ージ
		C ₃ H ₆	g	g	155 g		
		total	487* g	g	3423 g		
	V-2	C ₂ F ₄	g	g	3362 g	89.3 / 10.7	初期仕込用 *残モノマーをパ ージ
		C ₃ H ₆	g	g	163 g		
		total	570* g	g	3525 g		
	V-3	C ₂ F ₄	g	g	3422 g	90.2 / 9.8	初期仕込用 *残モノマーをパ ージ
		C ₃ H ₆	g	g	158 g		
		total	1020* g	g	3580 g		
	V-5	C ₂ F ₄	g	g	g		前回のまま
		C ₃ H ₆	g	g	g		
		total	g	g	g		
	V-6	C ₂ F ₄	g	g	g		前回のまま
		C ₃ H ₆	g	g	g		
total		g	g	g			
漏テスト	テストガス		テスト圧力		放 置 時 間	異 常 の 有 無	備 考
	N ₂		80 kg/cm ² ・G		2 hr	無	
シクスの仕込	仕 込 み 系		貯 槽 ・ 仕 込 前 液 量	貯 槽 ・ 仕 込 後 液 量	仕 込 量	備 考	
	反 応 器 系		l	l	0 l		
	全 液 系		24.5 l	19.5 l	5.0 l		

表 3.3.2 溶解モノマー量，溶解モノマー組成の測定結果

測定時刻 月/日 時:分	攪拌時間 (hr)	圧力 (kg/cm ² ・g)	温度 (°C)	気相の C ₃ H ₆ 濃度 (mole%)	採取液量 (ml)	採取 ガス 量 (ml)	溶解モノマーの C ₃ H ₆ 濃度		単位液量当りの 溶解モノマー量 (g/ml)	備 考	
							通常 の方 法	ガスサ ン プ ラ ー 法			
6/17 14:30	1.0	10.0	40.0	9.97	38.0	22.0	17.4	20.5	2.41×10^{-5}	2.17×10^{-3}	ラテックス：シードラテックス (約33 g/t-H ₂ O) 以下同じ。
15:30	2.0	"	"	9.50	37.8	22.2	21.4	19.8	2.44×10^{-5}	2.14×10^{-3}	
16:55	0.25	30.0	"	9.51	23.4	36.6	24.1	21.6	6.50×10^{-5}	5.59×10^{-3}	
17:25	0.75	"	"	"	20.5	39.5	21.1	"	8.01×10^{-5}	7.03×10^{-3}	
18:10	1.5	"	"	9.74	19.3	40.7	20.6	20.2	8.77×10^{-5}	7.72×10^{-3}	
19:40	3.0	"	"	9.56	19.1	40.9	21.3	20.1	8.90×10^{-5}	7.80×10^{-3}	
6/18 10:00	1.0 (17.3)	"	"	9.52	19.4	40.6	20.3	20.3	8.70×10^{-5}	7.68×10^{-3}	

3.4 EPF-46の運転(1976年6月30日~7月2日)

3.4.1 運転の目的

EPF-44, 45と同様に、長時間運転による重合速度の変化を調べる。今回は、 9.9×10^4 rad/hrの線量率下で48~50時間の長時間連続運転を試みる。

3.4.2 運転の概要

EPF-46の反応条件は、線量率を 9.9×10^4 rad/hrとした以外は標準条件とし、48時間の連続運転を行なった。重合法は前回と同様、管型反応器によるシード重合法である。

ポリマー濃度測定用のラテックスのサンプリングは4時間毎に、溶存モノマー量の測定は8時間毎に行なった。また、気相モノマー組成を確認するため、ガス混合槽ドレン弁からのガスサンプリングを2時間毎に行ない、別置の日立073型ガスクロで分析した。

運転は特にトラブルも無く、順調に進行した。

3.4.3 運転準備

気相モノマー組成の分析で、テトラフルオルエチレンピークとプロピレンピークの間には不明のピークが検出され、プロピレン濃度の測定の障害となっているが、この不明ピークは系内に残存しているフロン(R-11)によるものではないかと考えられたので、今回は系内の真空脱気を十分に行なった。また、今回の反応条件では重合速度が遅く、ガスサンプリング等で損失する気相モノマー量の割合が大きいことが予想されたので、通常の場合よりテトラフルオルエチレン濃度が高い組成の追加仕込用モノマーを調整した。

その他の運転準備作業は通常どおり行ない、表3.4.1に示した。

3.4.4 運転状況

(1) 圧力、温度の制御

今回の反応条件下では、モノマーの消費速度が小さいことが予想され、PCV-2の2次圧調節弁では精度良く圧力コントロールを行なうことが困難と考えられたので、今回の運転では、PRCA-1~PCV-1を用いて圧力制御を行なった。この結果、図3.4.1に示したように、圧力は良好に制御された。

また、温度制御は通常の方法で行ない、図3.4.1に示したように良好に制御された。

(2) 気相モノマー組成の制御

今回の運転では、64/36の組成のモノマーを追加仕込用として用いたところ、気相モノマー組成はプロピレン濃度が僅かに増加する傾向を示したものの、図3.4.1に示したように、ほぼ設定値どおりに制御された。しかし、僅かな圧力変動でも気相モノマー組成に対する影響は比較的大きく、プロピレン濃度は約±0.5%の変動幅でほぼ1時間周期でハンチングする傾向を示した。反応開始後約24時間経過した時点で、PRCA-1を手動操作に切り替え、PRCA-1の開度を一定に保つ方法を使った。この結果、ハンチング現象は無くなり、組成は一定に保たれたが、重合速度の増大等によるモノマー消費速度の変化や、追加仕込用モノマーの圧力低下等に対応した開度の選択が難しく、反応開始後39時間目頃から若干の組成変

動が生じた。

反応開始後15時間目頃から約7時間にわたり、気相モノマーの自動分析が行なわれなくなったが、これは、何かの拍子にガスクロ検出器(TCD)の電源が切れたためであった。この間、ガス混合槽からのガスサンプリングをこれまでの2時間毎から30分~1時間毎に行ない、別置のガスクロ(日立073型)で組成の分析、確認を行なった。

また、本体付属ガスクロによる分析結果とガス混合槽からサンプリングして日立073型ガスクロで分析した結果とでは、ほぼ±0.3%の誤差範囲で比較的良く一致していた。

気相モノマー組成の分析で今回特徴的なことは、ガスクロでテトラフルオルエチレンピークとプロピレンピークの間に出る不明ピークの面積(インテグレーターカウント数)が図3.4.2に示したように、運転時間が23時間目頃から急激に低下したことである。過去の運転データから不明ピーク面積の経時変過を調べてみると、図3.4.2に示したような傾向があり、EPF-33~40では蓄積、EPF-41~45では初濃度のまま一定、EPF-46では消費と三様の挙動がみられた。EPF-46の場合のような消費型では、この不明物質が重合反応に関与していることも考えられ、さらに検討が必要である。

(3) その他の制御

気相モノマーの循環量の経時変化を図3.4.1に示した。14~24時間の間で循環量はやや増大したが、流量積算計(FS-2)のカウント数の平均値は109.5 counts/hrでほぼ目標どおりであった。

また、気液分離槽の液面は18~19 cmでほぼ一定に保たれた。

3.4.5 運転結果

(1) 系内のラテックス量

EPF-46の運転終了後、系内から抽出されたラテックス量は6984g(6.48ℓ, $\rho = 1.078 \text{ g/ml}$)であった。今回の抽出量はいつもより少ないが、これはラテックスのポリマー濃度が高く乳化破壊を起しやすかったので、反応器内のラテックスを完全には抽出できなかったためである。

また、反応中にサンプリング等で系内から抽出されたラテックス量は、おおよそ次のとおりであった。

0 ~ 4 hr	-	10 ml
8 ~ 12 hr	-	50
16 ~ 20 hr	-	43
24 ~ 28 hr	-	50
32 ~ 36 hr	-	45
40 ~ 44 hr	-	50
48 hr	-	25
計		274 ml

また、抽出されずに系内に残ったラテックス量は洗滌用乳化水溶液の量(9.5ℓ)と洗滌液のポリマー濃度(10 g/ℓ-H₂O)から約470 mlと推定された。

(2) 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 3.4.2 に示した。

今回は、反応器 1 回通過当りの転化率が小さいことから、反応器出口における溶存モノマー量、溶存モノマー組成の測定は行なわなかった。

(3) ラテックスのポリマー濃度、重合速度

EPF-46 におけるラテックスのポリマー濃度の測定結果および重合速度の算出結果を表 3.4.3 に示した。

この結果から明らかなように、運転開始後のポリマー濃度の増加速度は極めて遅く、また、ポリマー濃度が 100 g/l を越えても、ポリマー濃度の増加速度は一定にならず、EPF-44, 45 の結果と異なった挙動を示した。

表 3.4.1 運転準備作業一覧表 (EPF-46)

系内の洗滌	洗滌液	液量	洗滌時間	循環流量	系内の温度	備考	
	乳化水溶液	ℓ	hr	ℓ/hr	℃	ガス循環系もフロンで洗滌	
	フロン(R-113)	9 ℓ	3 hr	100 ℓ/hr	50 ℃		
真空脱気	系内の温度	脱気時間	備考				
	50 ℃	8 hr	P-4の他に100 ℓ/minの真空ポンプを2台使用				
モノマーの調整	ポンベNo	残モノマー量	追加調整量	全充填量	モノマー組成 (C ₂ F ₄ /C ₃ H ₆)	備考	
	V-1	C ₂ F ₄	g	g	2954 g	ガス側 64.9/35.1 液側 63.5/36.5	追加仕込用 * パージ
		C ₃ H ₆	g	g	660 g		
		total	1140* g	g	3614 g		
	V-2	C ₂ F ₄	g	g	2521 g	ガス側 59.6/40.4 液側 59.3/40.7	追加仕込用 * パージ
		C ₃ H ₆	g	g	706 g		
		total	694* g	g	3227 g		
	V-3	C ₂ F ₄	g	g	3214 g	ガス側 88.5/11.5 液側 87.1/12.9	初期仕込用 * パージ
		C ₃ H ₆	g	g	158 g		
		total	656* g	g	3372 g		
	V-5	C ₂ F ₄	g	g	g		前回のまま
		C ₃ H ₆	g	g	g		
		total	g	g	g		
	V-6	C ₂ F ₄	g	g	1627 g	ガス側 97.4/ 2.6	組成制御用 * パージ
		C ₃ H ₆	g	g	20 g		
total		239* g	g	1647 g			
漏テスト	テストガス	テスト圧力	放置時間	異常の有無	備考		
	N ₂	50 kg/cm ² ・G	14 hr	無	P-8 グランドから若干漏れあり。		
シクスの仕込	仕込み系	貯槽・仕込前液量	貯槽・仕込後液量	仕込量	備考		
	反応器系	19.1 ℓ	17.4 ℓ	1.7 ℓ			
	全液系	19.1 ℓ	12.1 ℓ	7.0 ℓ			

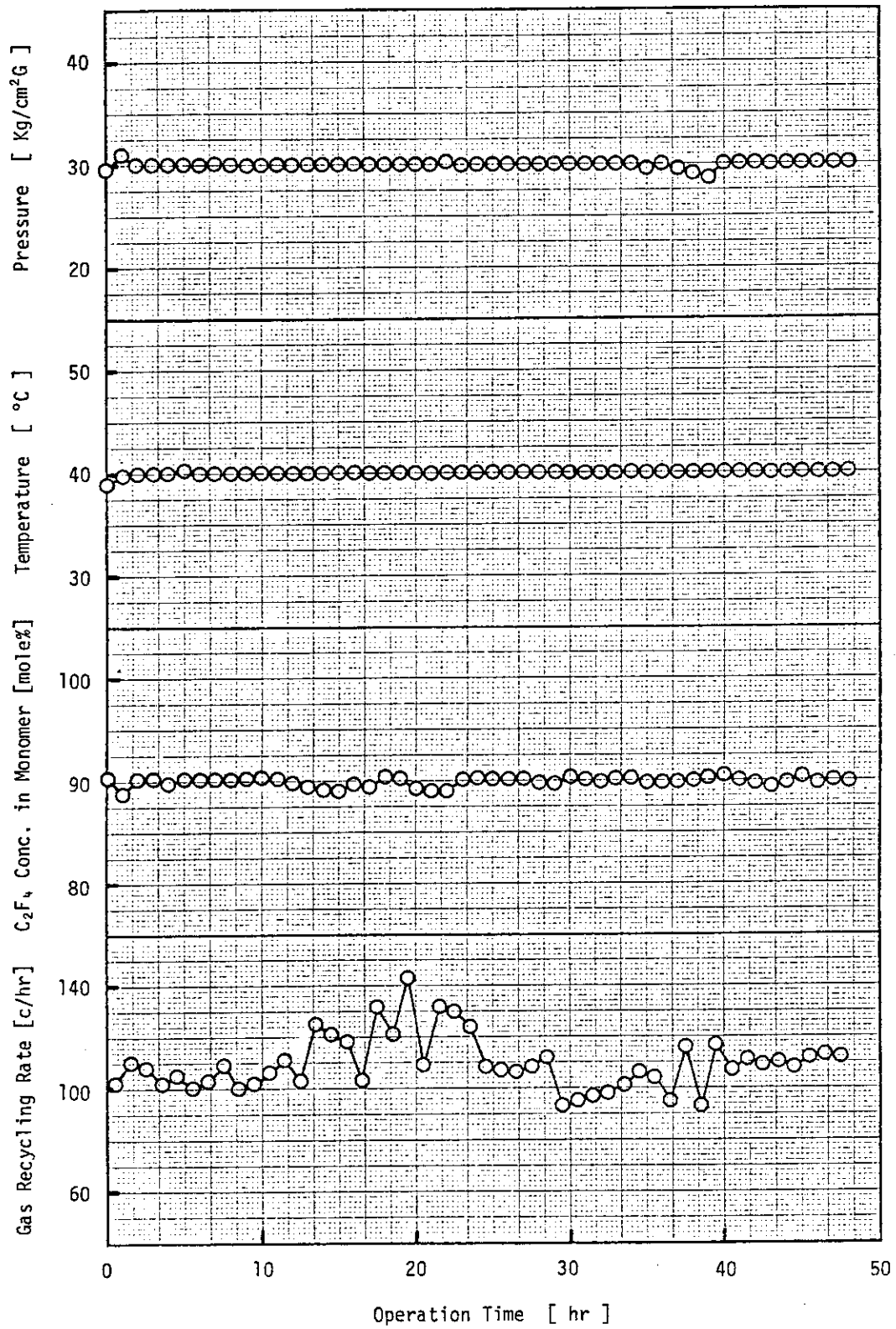


図 3.4.1 EPF-46 の運転データ

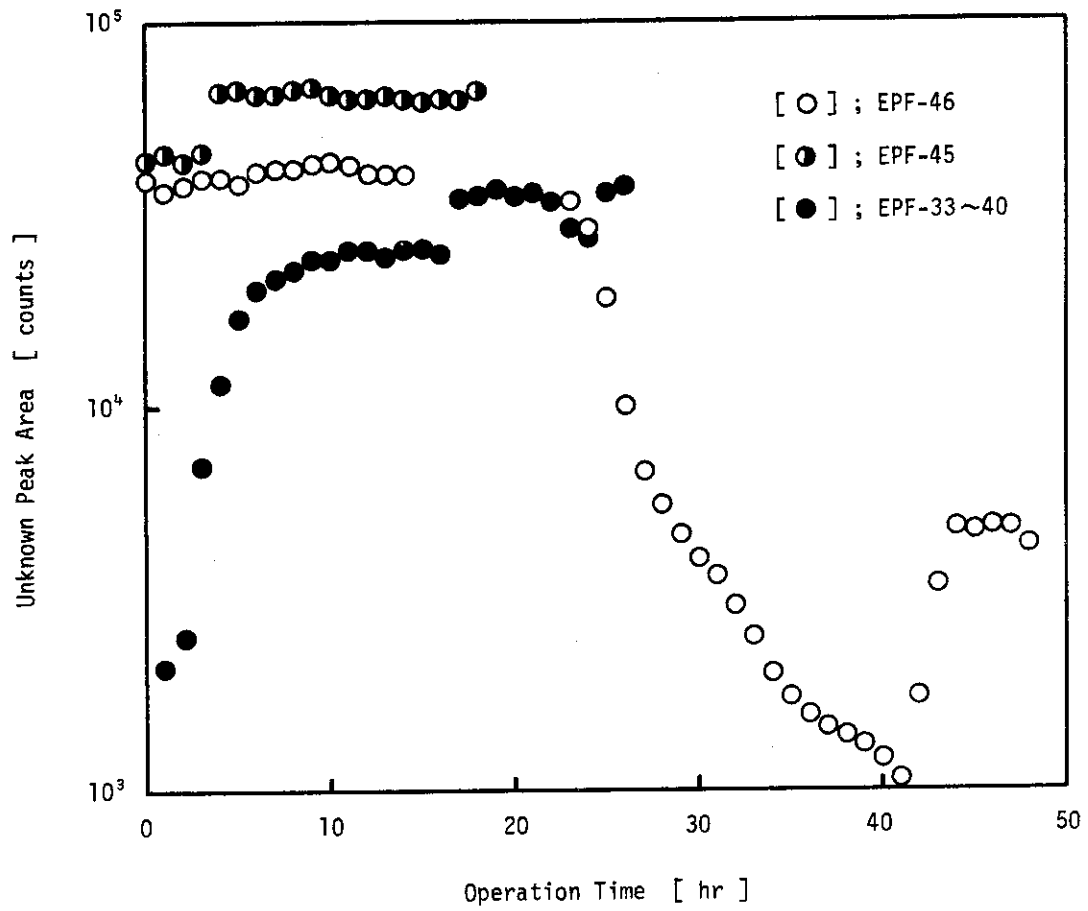


図 3.4.2 不明ピーク面積の経時変化

表 3.4.2 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 その 他
						C ₂ F ₄	C ₃ H ₆	(mole/ml)	(g/ml)	気相モノマー組成 (C ₃ H ₆ モル%)	ラテックス濃度 (wt%)	
46	6/30 11:00	0.0	作動中	23.0	47.0	79.4	20.6	8.50×10^{-5}	7.48×10^{-3}	9.97 (9.71)*	3.28	* () は on line ガスクロ
	19:00	8.0	"	20.5	49.6	80.4	19.6	1.01×10^{-4}	8.92×10^{-3}	9.97 (9.85)	4.39	
	7/1 3:00	16.0	"	17.0	56.0	80.9	19.1	1.37×10^{-4}	1.22×10^{-2}	10.4	6.50	
	7:00	20.0	"	16.0	43.0	81.6	18.4	1.12×10^{-4}	9.98×10^{-3}	10.7	7.71	
	11:00	24.0	"	11.8	48.2	82.7	17.3	1.70×10^{-4}	1.53×10^{-2}	9.62 (9.78)	9.16	
	19:00	32.0	"	11.7	53.7	84.4	15.6	1.91×10^{-4}	1.74×10^{-2}	9.86 (10.2)	12.3	
	7/2 3:00	40.0	"	10.5	61.5	85.9	14.1	2.44×10^{-4}	2.24×10^{-2}	9.71 (9.47)	15.2	
	11:00	48.0	"	9.0	65.0	87.3	12.7	3.00×10^{-4}	2.78×10^{-2}	9.97 (10.2)	18.8	

表 3.4.3 EPF-46 の実験結果

照射時間 (hr)	平均線量率 (rad/hr)	ポリマー濃度* (g/l-H ₂ O)	系内の水量 (l)	系内のポリマー量 (g)	重合速度 (g/l·hr)
0.0	9.9×10^4	43.3	6.36	275.4	14.7
8.0	"	56.0	6.35	355.6	26.8
16.0	"	79.6	6.30	501.5	35.8
24.0	"	111.2	6.26	696.1	42.5
32.0	"	149.3	6.21	927.1	46.4
40.0	"	191.5	6.16	1179.6	54.1
48.0	"	241.2	6.11	1473.7	

* 乳化剤 (約 10 g/l-H₂O) を含む値

3.5 EPF-47の運転（1976年7月15日～16日）

3.5.1 運転の目的

線量率の異なる3回（EPF-44～46）の実験を行なった結果、 9.5×10^5 rad/hrの線量率下では比較的早く重合速度が一定となるが、 9.9×10^4 rad/hrのような線量率下では一定速度に達するまでにはかなりの時間を要することが明らかとなった。長時間運転による重合速度の変化をさらに明らかにすることを目的に、今回は 2.3×10^5 rad/hrの線量率下で32時間の連続運転を試みる。

3.5.2 運転の概要

線量率を 2.3×10^5 rad/hrとして、32時間の連続運転を行なった。また、重合法はEPF-44～46と同様である。

ポリマー濃度測定用のラテックスのサンプリングは2時間毎に、また、溶存モノマー量の測定および気相モノマー組成の確認は4時間毎に行なった。運転は極めて順調であった。

3.5.3 運転準備

EPF-46の運転終了後、反応系配管にポリマーの閉塞が生じたので、液圧で閉塞を除去した。そこで、今回の運転に先立ち、気液接触槽（V-8）および気液分離槽（V-9）の下部フランジを取りはずし、内部の点検を行なった。その結果、気液接触槽では若干の破壊ポリマーがあり、また、ガス吹出部の目皿もやや目づまりしていたが、器壁にはポリマーの付着はみられなかった。気液分離槽では下部フランジ部に若干のポリマーが付着していたが、他の器壁は清浄であった。ガス吹出部の目皿および器壁をフロン（R-113）で洗滌した。

従来（EPF-46を除く）、真空脱気時にはP-4の真空ポンプの他に100 ℓ/minの真空ポンプを用い、ラテックスサンプリング用バルブ部から脱気していたが、今回は気液接触槽（V-8）のドレンバルブ（HV-69）部から脱気した。

窒素圧 $50 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G}$ で2昼夜放置して漏洩テストを行なったところ、気液接触槽、気液分離槽の取りはずし部からの漏洩は無かった。しかし、ガス循環ポンプ（P-8）のグランド部に若干の漏洩がみられ、グランド増締後再テストしたが、漏洩を完全には防止することができなかった。

その他の運転準備作業は通常どおり行ない、表3.5.1に示した。

3.5.4 運転状況

(1) 圧力、温度の制御

今回の運転における圧力制御は、前回と同様、PRCA-1～PCV-1を用いて行ない、ほぼ良好に制御された。また、温度制御は通常の方法で行ない、図3.5.1に示すように良好であった。

(2) 気相モノマー組成の制御

前回と同様、追加仕込用モノマーは65/35の組成のものを用いた。その結果、気相モノマー組成は若干プロピレン過剰になる傾向であったが、1時間毎に初期仕込用モノマーを僅か

追加するだけでほぼ一定組成を保った。しかし、反応開始後14時間目頃からプロピレン過剰になりはじめ、所定の組成に保つため初期仕込用モノマー(90/10)を頻繁に追加する必要が生じたが、28時間の時点でガス循環ポンプ(P-8)のグランド(左側)の増締の後は、追加仕込用モノマーのみで組成が一定に保たれるようになった。気相モノマー組成の経時変化は図3.5.1に示したとおりで、気相モノマーのプロピレン濃度の平均値は10.2%であった。

また、ガス混合槽(V-7)からサンプリングしたモノマー組成は表3.5.2の備考に示したように、本体付属ガスクロによるプロピレン濃度より若干低めであった。

前回の運転で問題になったテトラフルオールエチレンピークとプロピレンピークの間に出る不明のピークは、今回の運転では反応開始とともに減少し始め、5.5時間後には検出されなくなった。また、今回の運転ではプロピレンピークの後にブロードのピークが新たに検出されたが、26時間目以降では検出されなくなった。

(3) その他の制御

気相モノマーの循環量は通常の方法で制御した。流量積算計(FS-2)の1時間当りのカウント数の経時変化は図3.5.1に示したとおりで、その平均値は約106.5 counts/hrであった。

また、気液分離槽の液面は18~19 cmでほぼ一定に保たれた。

3.5.5 運転結果

(1) 系内のラテックス量

EPF-47の運転終了後、系内から拔出されたラテックス量は7208 g(6.75 ℓ, $\rho = 1.068 \text{ g/ml}$)であった。また、反応中に抜き出されたラテックス量はおおよそ次のとおりであった。

0 ~ 2 hr	-	60 mℓ
4 ~ 6 hr	-	60
8 ~ 10 hr	-	50
12 ~ 14 hr	-	45
16 ~ 18 hr	-	40
20 ~ 22 hr	-	45
24 ~ 26 hr	-	43
28 ~ 30 hr	-	45
32 hr	-	20 mℓ

また、拔出されずに系内に残ったラテックス量(水量に換算して)は、洗滌用乳化水溶液の量(9.0 ℓ)と洗滌後の洗滌液のポリマー濃度(約5 g/ℓ-H₂O)から約200 mℓと推定された。

(2) 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3.5.2に示した。

(3) ラテックスのポリマー濃度、重合速度

EPF-47におけるラテックスのポリマー濃度の測定結果および重合速度の算出結果を表

3.5.3 にまとめて示した。

ポリマー濃度の増加速度は、EPF-44~46と同様、反応開始とともに増大し、ポリマー濃度が $100 \sim 180 \text{ g/l-H}_2\text{O}$ の範囲ではEPF-44, 45と同じくその増加速度はほぼ一定となったが、さらにポリマー濃度の増加に伴い再び増加する傾向を示した。EPF-47におけるポリマー濃度の変化はEPF-44, 45とEPF-46との中間的な挙動を示しているようである。

表 3.5.1 運転準備作業一覧表 (EPF-47)

系内の洗滌	洗 滌 液	液 量	洗 滌 時 間	循 環 流 量	系内の温度	備 考	
	乳 化 水 溶 液	9.5 l	5 hr	100 l/hr	RT °C	7/5 11:00~16:00	
フロン(R-113)	9 l	4 hr	100 l/hr	50 °C	7/14 9:50~13:50		
真空脱気	系内の温度	脱 気 時 間	備 考				
	50 ~ 60 °C	4 hr	P-4の他に100 l/minの真空ポンプ1台使用				
モ ノ マ ー の 調 整	ボンベNo.	残 存 モノマー量	追 加 調 整 ・ 量	全 充 填 量	モノマー組成 (C ₂ F ₄ /C ₃ H ₆)	備 考	
	V-1	C ₂ F ₄	g	g	2612 g	加温 (55°C, 10 hr)	追加仕込用 * パージ
		C ₃ H ₆	g	g	582 g	ガス側 64.3/35.7	
		total	646* g	g	3194 g	液 側 64.1/35.9	
	V-2	C ₂ F ₄	g	g	g		前回のまま
		C ₃ H ₆	g	g	g		
		total	g	g	g		
	V-3	C ₂ F ₄	1056 g	2228 g	3284 g	加温 (50°C, 10 hr)	初期仕込用
		C ₃ H ₆	66 g	92 g	158 g	ガス側 89.7/10.3	
		total	1122 g	2320 g	3442 g	液 側 89.4/10.6	
	V-5	C ₂ F ₄	g	g	g		前回のまま
		C ₃ H ₆	g	g	g		
		total	g	g	g		
	V-6	C ₂ F ₄	g	g	g		前回のまま
		C ₃ H ₆	g	g	g		
		total	g	g	g		
	漏テスト	テストガス	テスト圧力	放 置 時 間	異 常 の 有 無	備 考	
		N ₂	50 kg/cm ² ・G	38 hr	無	P-8グラウンド漏れあり増締後再テスト,OK	
シクスの仕込	仕 込 み 系	貯槽・仕込前液量	貯槽・仕込後液量	仕 込 量	備 考		
	反 応 器 系	12.0 l	10.4 l	1.6 l			
	全 液 系	12.0 l	5.0 l	7.0 l			

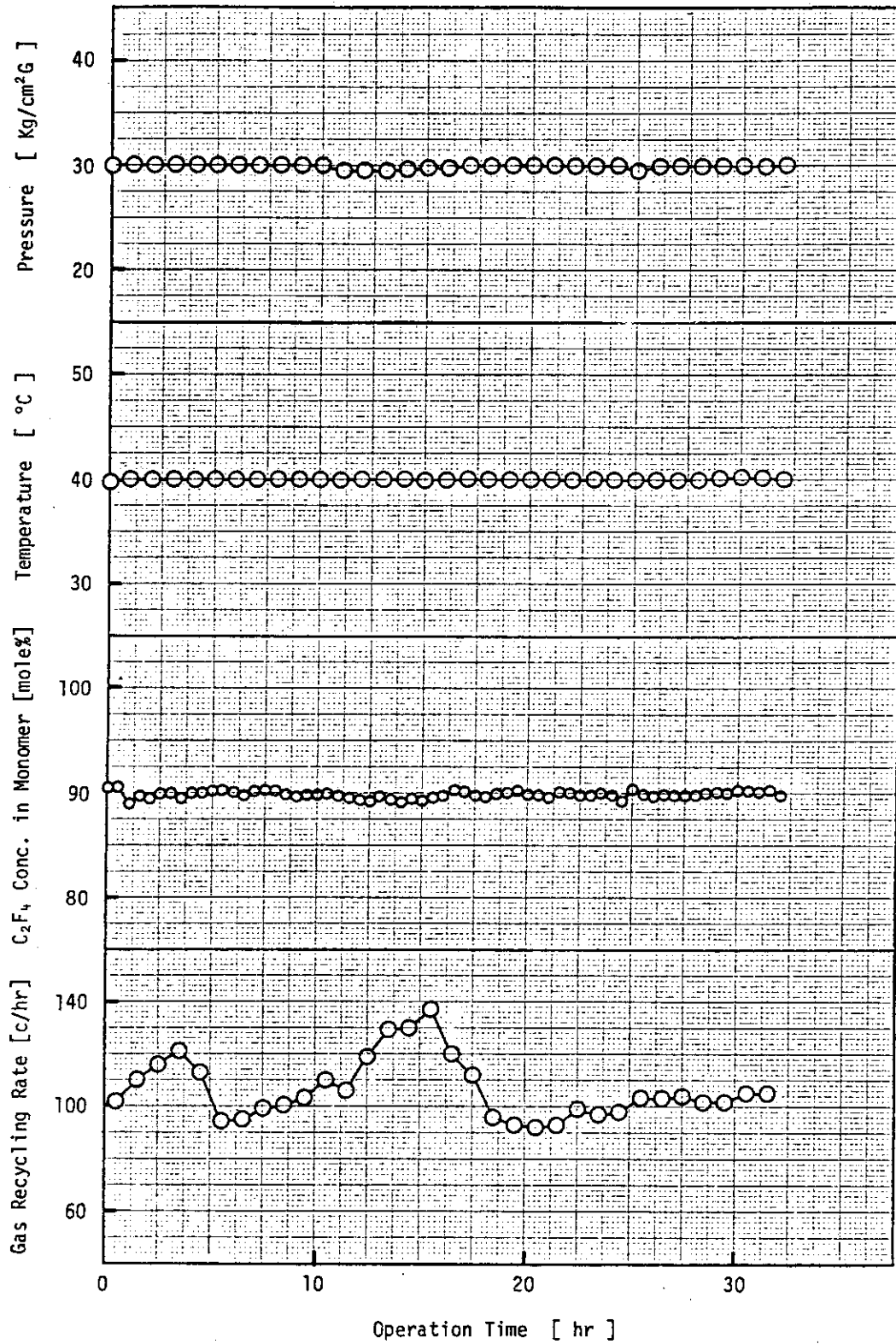


図 3.5.1 EPF-47 の運転データ

表 3.5.2 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 ₃ H ₆ モル%)	ラテックス濃度 (wt%)	その他の
47	7/15 11:00	0.0	作動中	19.0	45.5	80.4	19.6	9.79×10^{-5}	8.68×10^{-3}	(9.44)*	3.28	* ()内は本体付属ガスクロロによる分析値
	15:00	4.0	"	17.5	47.5	82.4	17.6	1.11×10^{-4}	9.97×10^{-3}	9.74 (10.0)	4.32	
	19:00	8.0	"	15.5	50.5	83.5	16.5	1.33×10^{-4}	1.20×10^{-2}	9.65 (9.88)	5.81	
	23:00	12.0	"	14.9	56.1	83.7	16.3	1.54×10^{-4}	1.39×10^{-2}	9.87 (10.7)	7.19	
	7/16 3:00	16.0	"	11.3	51.5	83.8	16.2	1.86×10^{-4}	1.69×10^{-2}	10.30 (10.3)	9.21	
	7:00	20.0	"	11.7	58.7	85.4	14.6	2.05×10^{-4}	1.88×10^{-2}	9.89 (10.1)	11.3	
	11:00	24.0	"	10.0	58.4	85.4	14.6	2.39×10^{-4}	2.19×10^{-2}	9.98 (10.2)	13.3	
	15:00	28.0	"	10.7	70.5	85.9	14.1	2.69×10^{-4}	2.47×10^{-2}	9.88 (10.2)	15.4	
	19:00	32.0	"	9.0	65.0	85.8	14.2	2.95×10^{-4}	2.71×10^{-2}	10.05 (10.2)	17.5	

表 3.5.3 EPF-47 の実験結果

照射時間 (hr)	平均線量率 (rad/hr)	ポリマー濃度* (g/l-H ₂ O)	系内の水量 (l)	系内のポリマー量 (g)	重合速度 (g/l·hr)
0.0	2.3×10^5	42.0	6.57	275.9	26.6
4.0	"	53.5	6.51	348.3	37.7
8.0	"	69.9	6.45	450.9	47.0
12.0	"	90.4	6.40	578.6	55.1
16.0	"	114.7	6.35	728.3	59.3
20.0	"	141.0	6.31	889.7	61.8
24.0	"	169.0	6.26	1057.9	63.8
28.0	"	198.0	6.22	1231.6	66.7
32.0	"	229.0	6.17	1412.9	

* 乳化剤 (約 10 g/l-H₂O) を含む値

3.6 EPF-48の運転(1976年8月5日)

3.6.1 運転の目的

EPF-44~47の運転の結果、ポリマー濃度の経時変化に加速現象があり、線量率が低いほど顕著であることが判明した。この原因の一つとして、ラテックスを循環する重合方法に起因していると考えられたので、30ℓ反応器を用いた定圧仕込法でラテックスの循環を行わない半回分操作による重合を行ない、加速現象が生じるかどうか比較検討する。

3.6.2 運転の概要

反応条件による影響をできるだけ少なくするため、線量率以外は標準条件($P = 30 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G}$, $T = 40^\circ\text{C}$, $C_2F_4/C_3H_6 = 90/10$)で行なった。線量率は30ℓ反応器のとりうる最高の場所($1.4 \times 10^5 \text{ rad/hr}$)とした。また、気相モノマー組成の変動を少なくするため、反応器内の気相部分の容積を大きくとり(乳化水溶液の初期仕込量約10ℓ)、気相モノマーの循環および組成制御を行なえるように配慮した。また、照射中断による影響をさけるため、ガスサンプリングおよびラテックスサンプリングを照射室外でできるようにサンプリングラインを新設し、30分毎にサンプリングおよび分析を行なった。

反応開始直後は反応器内の泡立ちを防止するため、気相モノマー循環を行わず、反応開始2時間後から気相モノマーの循環を開始した。しかし、ガス循環ラインへのラテックスの混入が激しく、気相モノマーの循環は循環開始1時間後に停止した。また、この影響で気相モノマー組成が大きく変動したので、有用な比較データを得るのは困難と判断し、4時間の運転にとどめた。

3.6.3 運転準備

(1) 配管等の新設, 変更

30ℓ反応器内の気相モノマーを循環し、組成を制御するため、ガス循環ライン(HV-66~30ℓ反応器~HV-72)を接続した。また、ガスサンプリングラインおよびラテックスサンプリングラインを新設した。

(2) その他の準備

反応器内を精製水で十分に洗滌して抜出したのち、真空脱気を行なった。半ねり状の乳化剤を反応器内に入れたのち、貯槽(V-13A, B)で十分に脱気した精製水を約10ℓ反応器内へ送入し、約1 wt%の乳化水溶液を調製した。その他の準備作業を表3.6.1に示した。

3.6.4 運転状況

圧力、温度、気相モノマー組成の経時変化を図3.6.1に示す。反応圧力はほぼ一定に保たれたが、反応温度は約38℃の温水を循環したにもかかわらず設定値を越え、約42℃ではぼ一定となった。気相モノマー組成は、ガス循環を開始した直後に急激に変動し、ガス循環を停止してからは徐々に所定値に近づいた。気相モノマー組成の急激な変動は、モノマーの供給がガス混合槽(V-7)を経由して行なわれていること、ガス混合槽から多量のドレン抜きを行なったことなどが原因になっているものと思われる。

3.6.5 運転結果

図 3.6 2 にラテックス濃度の経時変化を示した。この図から明らかなように、反応開始後 2.5 時間はポリマー濃度は加速的に増加したが、2.5 時間以降はポリマー濃度が一定速度で増大する傾向を示した。

反応開始後の加速現象は、乳化水溶液-モノマー系から出発したため、粒子の形成による粒子数の増加によるものと考えられる。

今回の攪拌槽型反応器による実験では、反応開始 2.5 時間以降ではポリマー濃度の増加速度が一定になる傾向を示した。しかし、その重合速度は約 $16 \text{ g/l}\cdot\text{hr}$ で、気相モノマー組成が約 60/40 の EPF-18-2~18-3 で得られた $30 \text{ g/l}\cdot\text{hr}$ よりも小さく、また線量率が $9.9 \times 10^4 \text{ rad/hr}$ でのラテックス循環法 (EPF-46) で得られた重合速度よりも小さい。この原因については明らかではなく、また、気相モノマー組成の変動が大きく反応時間も短いので、この結果をもって攪拌槽型反応器による反応の加速の有無を論じるのは危険であろう。

表 3.6.1 運転準備作業一覧表 (EPF-48)

系内の洗滌	洗 滌 液	液 量	洗 滌 時 間	循 環 流 量	系内の温度	備 考	
	乳 化 水 溶 液	ℓ	hr	ℓ/hr	℃	30 ℓ 反応器内を精製水で洗滌	
フロン(R-113)	ℓ	hr	ℓ/hr	℃			
真空脱気	系内の温度	脱 気 時 間	備 考				
	RT ℃	3 hr					
モノマーの調整	ポンベNo	残 存 モノマー量	追 加 調 整 ・ 量	全 充 填 量	モノマー組成 (C ₂ F ₄ /C ₃ H ₆)	備 考	
	V-1	C ₂ F ₄	g	g	3294 g	89.5/10.5	* パージ
		C ₃ H ₆	g	g	170 g		
		total	688* g	g	3464 g		
	V-2	C ₂ F ₄	g	g	g	90.0/10.0	前回のまま
		C ₃ H ₆	g	g	g		
		total	g	g	g		
	V-3	C ₂ F ₄	1068 g	2376 g	3444 g	90.0/10.0	
		C ₃ H ₆	52 g	108 g	160 g		
		total	1120 g	2484 g	3603 g		
	No-5	C ₂ F ₄	g	g	3275 g	89.3/10.7	5 ℓ モノマー輸送用ポンベ
		C ₃ H ₆	g	g	165 g		
		total	g	g	3440 g		
	No-3	C ₂ F ₄	g	g	1783 g	94.8/ 5.2	5 ℓ モノマー輸送用ポンベ
		C ₃ H ₆	g	g	41 g		
total		g	g	1824 g			
漏テスト	テストガス	テスト圧力	放 置 時 間	異 常 の 有 無	備 考		
	N ₂	30 kg/cm ² ・G	2 hr	無			
シクスの仕込	仕 込 み 系	貯 槽 ・ 仕 込 前 液 量	貯 槽 ・ 仕 込 後 液 量	仕 込 量	備 考		
	反 応 器 系	ℓ	ℓ	10 ℓ*	* 乳化水溶液 (1 wt %)		
	全 液 系	ℓ	ℓ	ℓ			

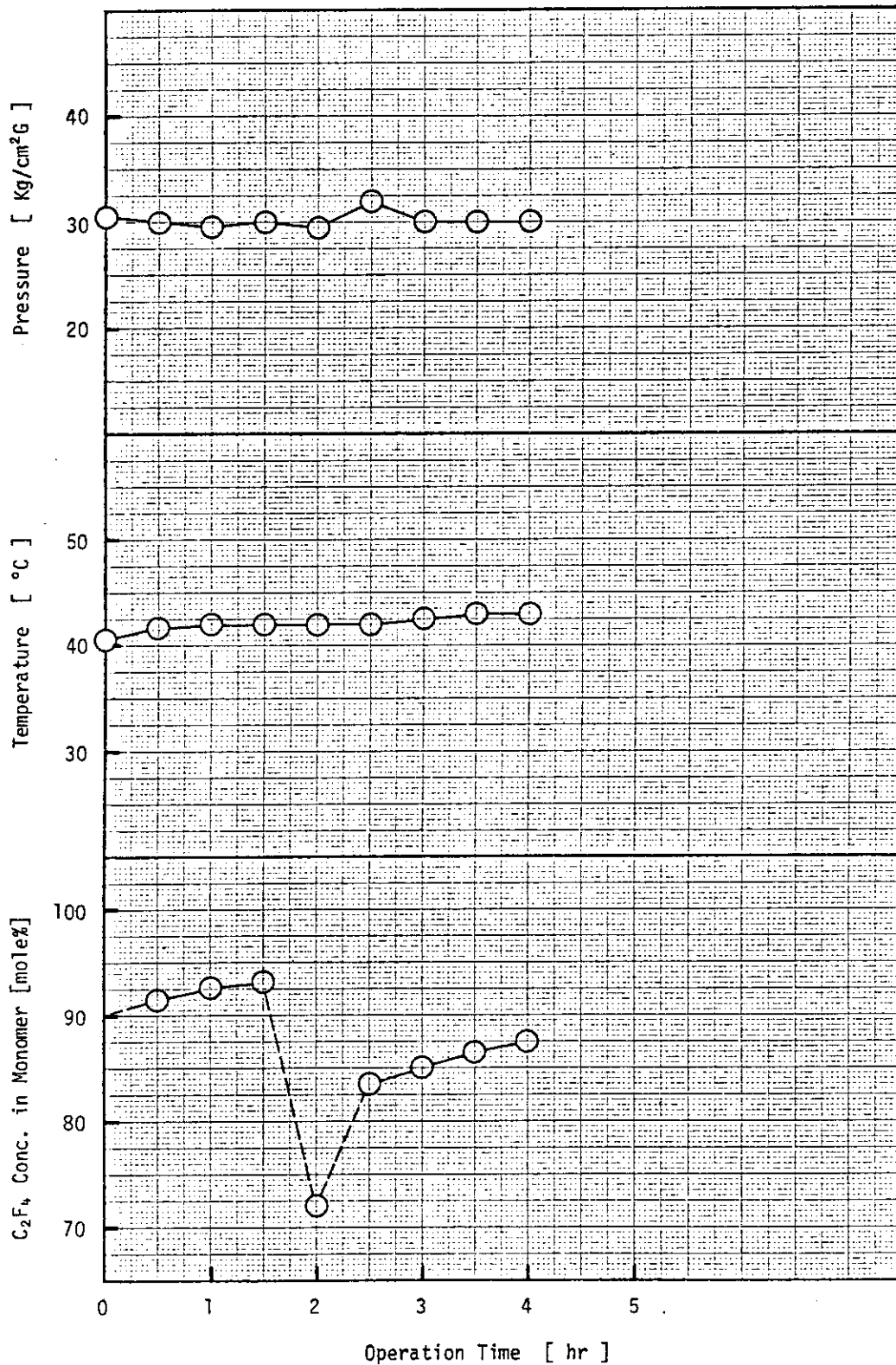


図 3.6.1 EPF-48 の運転データ

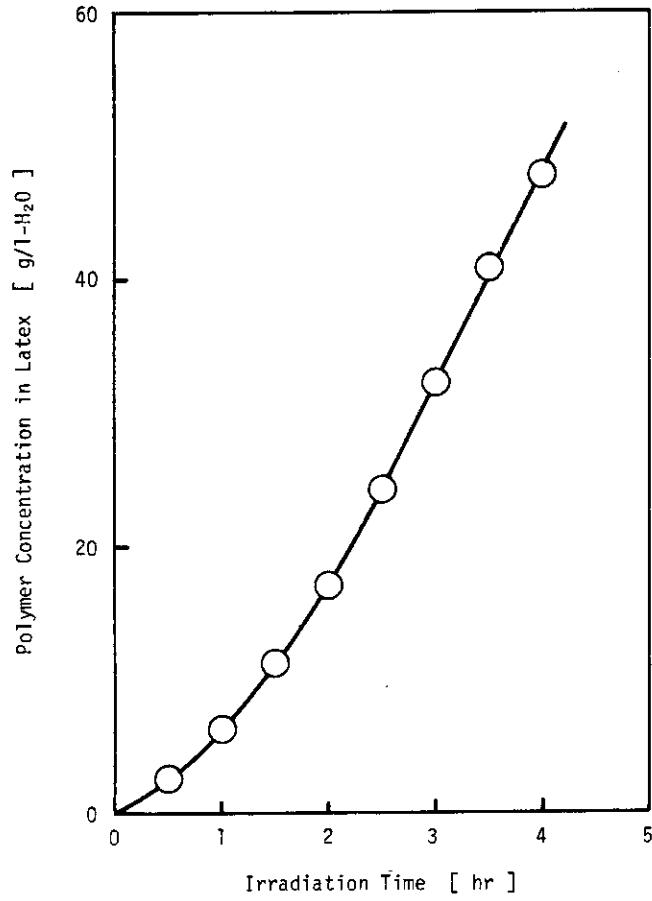


図 3.6.2 ポリマー濃度の経時変化 (EPF-48)

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-44~47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および図4.2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¹²⁾から推算し、この結果を参考のためそれぞれ図4.1および図4.2に破線で示した。

この結果、ラテックス中の溶存モノマー量はポリマー濃度の増加とともに直線的に増大する傾向を示した。しかし、反応開始時(ポリマー濃度約3 wt%)の溶存モノマー量は静的平衡値と良く一致するのに対して、反応の進行(ポリマー濃度の増加)とともに溶存モノマー量は静的平衡値よりも低くなる傾向を示した。

このような傾向は線量率が異なってもほぼ同じであるが、同一ラテックス濃度における溶存モノマー量は、線量率が高くなるにつれて低い値を示し、重合速度による影響が若干でているようである。EPF-46よりも線量率が高いEPF-47での溶存モノマー量が最も高い値を示しているが、これは運転前に気液接触槽のガス吹出部の目皿を掃除したので、気液接触の状態がEPF-46のときよりも良好であったためと考えられる。

一方、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は、図4.2で明らかのように、EPF-44~47で得られたデータは線量率によらずほぼ一つの曲線で表わされた。そして、溶存モノマーのプロピレン濃度は、これまで得られた結果¹¹⁾と同様に、ポリマー濃度の増加とともに減少した。また、溶存モノマー量の場合と同様に、反応開始時における溶存モノマーのプロピレン濃度は静的平衡値とほぼ等しいものの、反応の進行とともに平衡値より低くずれていく傾向を示した。

溶存モノマー量および溶存モノマーのプロピレン濃度が静的平衡値よりも低く、また反応の進行とともにその差が拡大するのは、前報¹¹⁾でも考察したように、反応によるポリマー粒子中のモノマーの消費に対して、ポリマーへのモノマーの供給が必ずしも十分でないためと考えられる。

また、EPF-43の運転¹¹⁾で得られたデータに比べて、今回の測定結果には大きなばらつきはみられなかった。これは、同一条件で長時間の連続運転を行なったので、反応の中断による影響が無かったこと、およびラテックスの循環量、気相モノマーの循環量の条件がほぼ同一で気液の接触状態に変化が無かったことによるものと考えられる。

4.2 重合速度、分子量

EPF-44~48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 ポリマー濃度、重合速度、分子量の経時変化

EPF-44~47の運転におけるラテックスのポリマー濃度の経時変化を図4.3に示した。図から明らかなように、いずれの場合にもポリマー濃度の時間変化に加速がみられた。線量率が高い場合には(EPF-44, 45)、反応開始後に若干の加速がみられるものの、ポリマー濃度が $100 \text{ g/l-H}_2\text{O}$ を越えると、ポリマー濃度の増加速度はほぼ一定となり、定常状態が成立することが明らかとなった。一方、線量率が低い場合(EPF-46, 47)には、ポリマー濃度の増加速度は反応時間とともに増大する傾向を示した。この結果、ポリマー濃度の増加速度が反応時間とともに増大するという「加速現象」は線量率の影響を受け、線量率が低いほど加速現象が長時間続くことが明らかとなった。

この事実は図4.4に示した重合速度とポリマー濃度との関係からも明らかである。図4.4は、便宜上、重合速度をポリマー濃度に対してプロットしたが、重合速度が反応の進行とともに増大する加速現象は、ポリマー濃度の増大(ポリマー粒子径の増大)によるものか、他の因子によるものかは明らかではない。

EPF-44~47の運転中に系内から抽出したラテックスから得られたポリマーの分子量および分子量分布を高速液体クロマトグラフで測定¹³⁾し、その結果を表4.2に示した。図4.5は、このようにして得られた分子量(\bar{M}_n)と分子量分布の広がりを示す \bar{M}_w/\bar{M}_n をポリマー濃度に対してプロットしたもので、ポリマー濃度の増加とともに \bar{M}_n および \bar{M}_w/\bar{M}_n は一定値に近づく傾向を示した。

表4.2および図4.5に示した分子量は、ラテックスが系内からサンプリングされるまでに生成したポリマーとシードラテックスのポリマーとが総合されたポリマーの分子量である。そこで、前報¹¹⁾および別報¹³⁾に示した方法により、ある反応時間内に生成したポリマーの分子量および \bar{M}_w/\bar{M}_n をコンピューターで推算し、その結果を反応条件、ポリマー濃度範囲、重合速度とともに表4.3に示した。この結果、 \bar{M}_w/\bar{M}_n は同一条件下でも若干のばらつきがみられるが、数平均分子量(\bar{M}_n)は線量率が同一であれば反応時間領域によらずほぼ一定であり、また、分子量は線量率の増加とともに減少することが明らかとなった。

4.2.2 重合速度、分子量の線量率依存性

図4.4に示したように、重合速度はポリマー濃度あるいは反応時間とともに増大する。また、線量率が $9.9 \times 10^4 \text{ rad/hr}$ の条件では、ポリマー濃度が $200 \text{ g/l-H}_2\text{O}$ (反応時間にして約42時間)を越えても重合速度は増大する傾向を示している。このため、どのような状態での重合速度をもって線量率との関係を求めるのが妥当なのかが問題となるが、ここでは同一ポリマー濃度における重合速度で比較してみることにする。EPF-44~47では同一のシードラテックスを用いているので粒子数は同じと考えられる。したがって、ラテックスのポリマー濃度が同一であればポリマー粒子の平均径も同一と考えられ、少なくともポリマー粒子の大きさがほぼ同一条件での重合速度の比較が可能となるからである。

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 で、ラテックスのポリマー濃度が $50, 100, 150 \text{ g/l-H}_2\text{O}$ での重合速度と線量率との関係を図4.6に示した。また、表4.3で明らかなように、ある反応時間内に生成したポリマーの分子量はポリマー濃度(あるいは反応時間)による影響が無くほぼ一定であったので、この分

子量と線量率との関係を図 4.6 にあわせて示した。

この結果、重合速度の対数と平均線量率の対数との間には、ポリマー濃度によらずいずれの場合にも直線関係が得られたが、重合速度の線量率依存指数は、ポリマー濃度が 50 g/l-H₂O における重合速度に関しては約 0.6、ポリマー濃度が 100 g/l-H₂O では約 0.46、ポリマー濃度が 150 g/l-H₂O では約 0.39 と、ポリマー濃度の増加に伴い重合速度の線量率依存指数は低下することが明らかとなった。また、数平均分子量の線量率依存指数は約 -0.17 で、分子量は線量率の影響を若干受け線量率の増加とともに低下することが明らかとなった。

前報¹¹⁾では、重合速度の線量率依存指数は線量率が 10⁵ rad/hr 以下の低線量率領域では約 1 であるのに対して、線量率の増加とともにその依存指数は低下し、線量率が 10⁶ rad/hr 以上の高線量率領域では約 0.5 になる傾向を示したことを報告したが、このような傾向を示したのは、ポリマー濃度の時間変化に加速があることを無視し、ポリマー濃度(反応時間)が異なる条件で得られた重合速度で比較したためと考えられる。

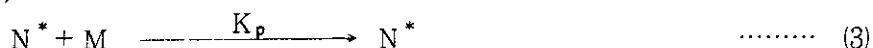
攪拌槽型反応器を用いた回分法による実験では、重合速度および分子量の線量率依存指数は、乳化剤濃度が臨界ミセル濃度(CMC)以上ではそれぞれ 0.7 および 0 という結果を得ていて⁴⁾本実験結果とは一致しない。これは乳化水溶液-モノマー系から出発する重合法とシード重合法との重合法による違いに起因しているものと考えられる。

テトラフルオロエチレン-プロピレン放射線乳化共重合の反応機構は次のように考えられている³⁾

(開始反応)



(生長反応)



(停止反応)



ここで R \cdot は水の放射線分解で生成した開始種、N はラジカルを保有しない粒子、N * はラジカルを保有する粒子、M はモノマー、M₂ はプロピレンを示し、G、K_i、K_p、K_{i1}、K_{i2} はそれぞれの素反応の速度定数を表わす。

この反応の特徴は停止反応にあり、(4)式は生成鎖ラジカルのプロピレンへの退化性移動による 1 分子停止反応で、(5)式は生成鎖ラジカルと開始種との再結合による 2 分子停止反応で、ポリマー粒子中のプロピレン濃度および線量率によってどちらかが支配的に、あるいは並行して起こるものと考えている。

今、開始種の濃度([R \cdot])およびラジカルを保有する粒子数([N *])に定常が仮定できるものとし、線量率、全粒子数、ポリマー粒子中のモノマー濃度、ポリマー粒子中のプロピレン濃度、重合速度、ポリマーの重合度をそれぞれ I、[N_t]、[M]、[M₂]、R_p、 \bar{P} とすると(6)~(9)式が得られる。

$$[R\cdot] = GI/K_i [N_t] \quad \dots\dots (6)$$

$$[N^*] = \frac{K_i [R\cdot] [N_t]}{K_i [R\cdot] + K_{t1} [M_2] + K_{t2} [R\cdot]} \quad \dots\dots (7)$$

$$R_p = K_p [M] [N^*] \quad \dots\dots (8)$$

$$\bar{P} = \frac{K_p [M] [N^*]}{K_i ([N_t] - [N^*]) [R\cdot]} \quad \dots\dots (9)$$

重合速度および重合度と線量率との関係がどのような式で表わされるかを、1分子停止反応が支配的な場合と2分子停止が支配的な場合について検討してみる。

(1分子停止反応が支配的な場合)

1分子停止反応が支配的になる場合は、ポリマー粒子中のプロピレン濃度が高くかつ線量率が低いときであるから、 $K_{t1} [M_2] \gg K_{t2} [R\cdot]$ であり、また $K_i [R\cdot] \gg K_{t1} [M_2]$ と考えられるから、(7)式は次のように表わされる。

$$[N^*] = K_i [R\cdot] [N_t] / K_{t1} [M_2] = GI / K_{t1} [M_2]$$

よって

$$R_p = K_p [M] \cdot GI / K_{t1} [M_2]$$

$$\bar{P} = K_p [M] / K_{t1} [M_2]$$

となり、重合速度はポリマーの粒子数とは無関係に線量率の1乗に比例し、重合度はポリマー粒子数、線量率に依存せず一定になることがわかる。

(2分子停止反応が支配的な場合)

2分子停止反応が支配的になる場合は、ポリマー粒子中のプロピレン濃度が低くかつ線量率が高いときであるから、 $K_{t2} [R\cdot] \gg K_{t1} [M_2]$ である。したがって(7)式は次のように表わされる。

$$[N^*] = K_i [N_t] / (K_i + K_{t2})$$

よって、

$$R_p = K_p [M] \cdot K_i [N_t] / (K_i + K_{t2})$$

$$\bar{P} = K_p [M] \cdot K_i [N_t] / GI \cdot K_{t2}$$

となり、重合速度は線量率に依存せず粒子数の1乗に比例し、重合度は粒子数に比例し線量率に反比例することがわかる。

乳化水溶液から出発する重合法では、一般の場合粒子数は線量率に依存し、線量率の0.4乗に比例すると言われている。今、粒子数が線量率の0.4乗に比例すると仮定すると、乳化

水溶液から出発する重合法では、重合速度は線量率の0.4乗に比例し、重合度は線量率の-0.6乗に比例することになる。

以上のように、1分子停止反応が支配的な場合は、乳化水溶液から出発する重合法でもシード重合法でも重合速度は線量率の1乗に比例し、重合度は線量率に依存しないのに対して、2分子停止反応が支配的な場合はシード重合法と乳化水溶液から出発する重合法とでは、重合速度および重合度の線量率依存性が異なる。すなわち、重合速度および重合度の線量率依存指数は、シード重合法ではそれぞれ0および-1であるのに対して、乳化水溶液から出発する重合法ではそれぞれ0.4および-0.6と考えられる。

停止反応機構が1分子的か2分子的かというのは極端な場合であるが、ポリマー粒子数が線量率の影響を受けないシード重合法では、重合速度および分子量の線量率依存指数は線量率とポリマー粒子中のプロピレン濃度の条件によって大きく変化し、重合速度に関しては0~1、分子量に関しては-1~0の範囲で変りうるということが明らかとなった。

本実験で得られた重合速度および分子量の線量率依存指数は0.39~0.6および-0.17であった。このことは、本実験条件範囲では、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分子停止反応と生長鎖ラジカルと開始種との再結合による2分子停止反応とが並行して起っているものと考えられる。また、重合速度の線量率依存性がポリマー濃度の増加とともに小さくなる傾向を示したが、これは線量率が低い領域では、ポリマー濃度の増加とともに1分子停止反応が抑制されるようになるためではないかと考えられる。

4.3 加速現象について

種々の線量率下での長時間運転を試みた結果、線量率が最も高い条件(9.5×10^5 rad/hr)では、ラテックスのポリマー濃度は反応開始とともに加速的に増加するが、ポリマー濃度が100 g/l-H₂Oを越えるとはほぼ一定速度で増加する傾向を示したのに対して、線量率が最も低い条件(9.9×10^4 rad/hr)では、ポリマー濃度が200 g/l-H₂Oを越えても加速が続き、線量率の低下とともに加速現象が顕著化しかつ長時間続くことが明らかとなった。

前報¹¹⁾では、加速が生じる原因として①ポリマー濃度(粒子径)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、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の解析から、ポリマー粒子中のモノマー濃度、特にプロピレン濃度の低下が著しいことを明らかにした。

EPF-44~47の運転中に測定したラテックス中の溶存モノマー量およびモノマー組成のデータから、前報¹¹⁾と同様にして、ポリマー粒子中のモノマー量、プロピレン濃度および反応器1通過当りの転化率を求め、その結果を表4.4に示した。

この結果から明らかなように、ポリマー粒子中のプロピレンの転化率は線量率が高いほど大きいのが、ポリマー粒子中のモノマーのプロピレン濃度は12モル%前後ではほぼ一定であり、ポリマー粒子中のモノマー組成に線量率による顕著な差はみられない。

同一反応条件下における重合速度の増大は、生長反応速度の増加よりも生長鎖ラジカル濃度の増加に起因しているものと考えられる。この考え方は、線量率が低いほど加速現象が顕

著であるという事実からも推測される。ラジカル濃度の非定常性の原因としては、①ポリマー粒子中のプロピレン濃度の減少による1分子停止反応の抑制、②ポリマーのモビリティの低下による停止反応の抑制、③ラテックスを循環することによる効果、などが考えられるが、どれが主たる原因かは現段階では明らかではなく、さらに検討することが必要であろう。

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, 2459(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, 松田, 町 ; JAERI-M 7498 (1978年2月)
- 10) 渡辺, 松田, 町, 岡本 ; JAERI-M 7834 (1978年9月)
- 11) 渡辺, 町, 岡本 ; JAERI-M 9915 (1982年2月)
- 12) 渡辺, 岡本 ; JAERI-M 7548 (1978年3月)
- 13) 渡辺, 山口, 岡本 ; JAERI-M 7621 (1978年4月)

著であるという事実からも推測される。ラジカル濃度の非定常性の原因としては、①ポリマー粒子中のプロピレン濃度の減少による1分子停止反応の抑制、②ポリマーのモビリティの低下による停止反応の抑制、③ラテックスを循環することによる効果、などが考えられるが、どれが主たる原因かは現段階では明らかではなく、さらに検討することが必要であろう。

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, 2459(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, 松田, 町 ; JAERI-M 7498 (1978年2月)
- 10) 渡辺, 松田, 町, 岡本 ; JAERI-M 7834 (1978年9月)
- 11) 渡辺, 町, 岡本 ; JAERI-M 9915 (1982年2月)
- 12) 渡辺, 岡本 ; JAERI-M 7548 (1978年3月)
- 13) 渡辺, 山口, 岡本 ; JAERI-M 7621 (1978年4月)

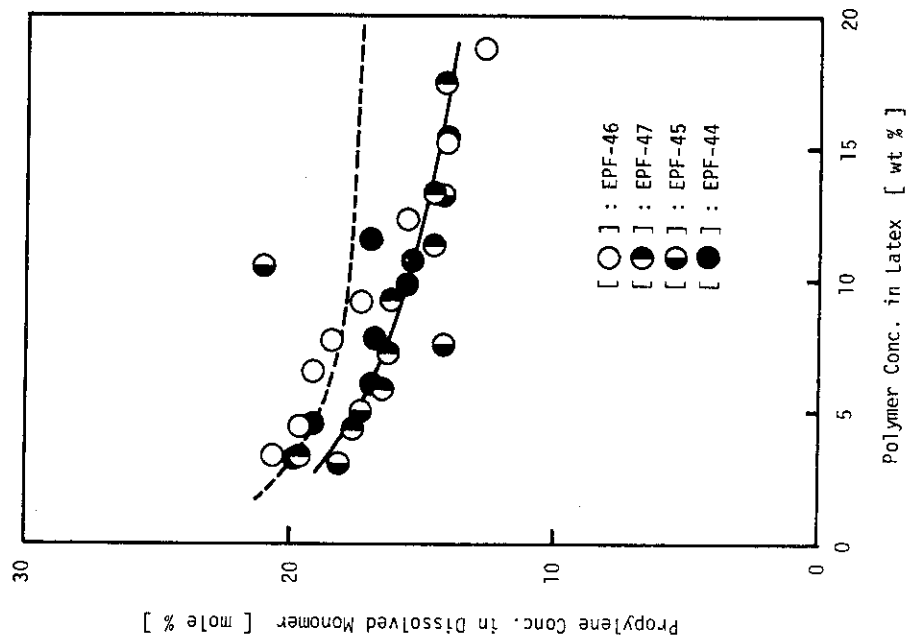


図 4.2 溶解モノマー組成とポリマー濃度との関係

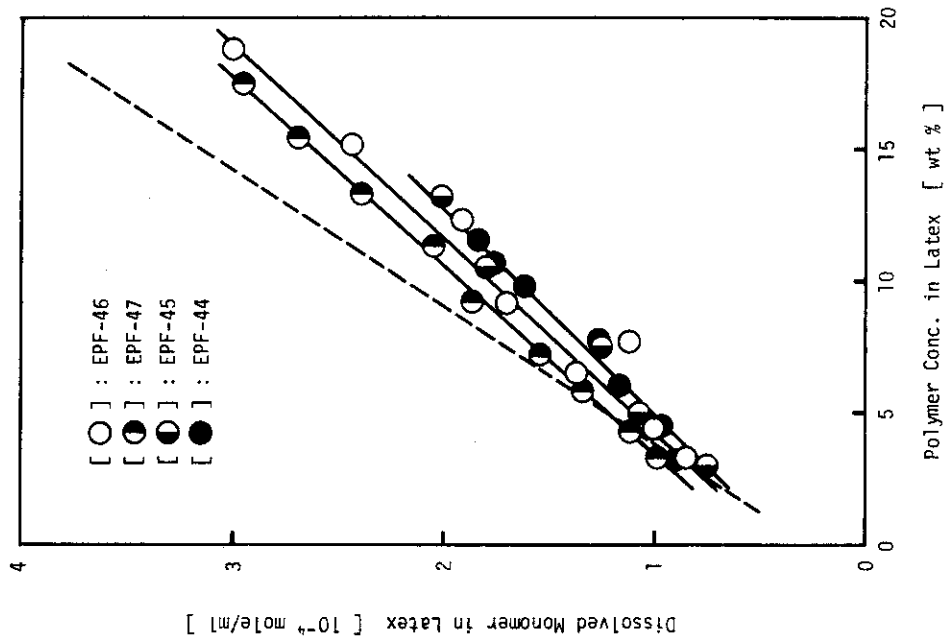


図 4.1 溶解モノマー量とポリマー濃度との関係

表 4.1 運転結果一覽表 (E P F - 44 ~ 48)

Run No EPF-	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%)	平均滞留時間 (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
44	0 ~ 2	30.2	40.0	9.5 × 10 ⁵	89.9 / 10.1	seed (1.0)*	0.41	0.68**	110	68.5	6.8	* EPF-18で製造したラテックス ** 管型反応器
	2 ~ 4	30.0	40.0	"	89.9 / 10.1	"	"	"	106	81.2	5.6	
	4 ~ 6	30.0	40.0	"	90.0 / 10.0	"	"	"	90	94.2	5.5	
	6 ~ 8	29.5	40.0	"	90.0 / 10.0	"	"	"	111	110	5.9	
	8 ~ 10	29.5	40.0	"	90.0 / 10.0	"	"	"	105	111	5.7	
45	0 ~ 4	30.0	40.0	4.9 × 10 ⁵	89.4 / 10.6	seed (1.0)*	0.41	0.68	103	58.3	5.2	* EPF-18で製造したラテックス
	4 ~ 8	30.0	40.0	"	90.2 / 9.8	"	"	"	106	74.0	5.9	
	8 ~ 12	29.5	40.0	"	89.4 / 10.6	"	"	"	102	83.9	6.2	
	12 ~ 16	30.0	40.0	"	90.4 / 9.6	"	"	"	116	84.1	6.5	
	16 ~ 18	30.0	40.0	"	89.8 / 10.2	"	"	"	119	82.1	6.3	
46	0 ~ 8	30.0	40.0	9.9 × 10 ⁴	89.9 / 10.1	seed (1.0)*	0.41	0.68	105	14.7	7.9	* EPF-18で製造したラテックス
	8 ~ 16	30.0	40.0	"	89.7 / 10.3	"	"	"	111	26.8	8.2	
	16 ~ 24	30.0	40.0	"	89.8 / 10.2	"	"	"	124	35.8	7.6	
	24 ~ 32	30.0	40.0	"	90.0 / 10.0	"	"	"	103	42.5	8.1	
	32 ~ 40	29.6	40.0	"	90.0 / 10.0	"	"	"	104	46.4	8.0	
40 ~ 48	30.0	40.0	"	90.0 / 10.0	"	"	"	110	54.1	7.2		
47	0 ~ 4	30.0	40.0	2.3 × 10 ⁵	89.8 / 10.2	seed (1.0)*	0.41	0.68	112	26.6	6.6	* EPF-18で製造したラテックス
	4 ~ 8	30.0	40.0	"	90.1 / 9.9	"	"	"	100	37.7	7.2	
	8 ~ 12	29.8	40.0	"	89.8 / 10.2	"	"	"	105	47.0	8.4	
	12 ~ 16	29.5	40.0	"	89.3 / 10.7	"	"	"	129	55.1	7.4	
	16 ~ 20	30.0	40.0	"	89.9 / 10.1	"	"	"	105	59.3	7.9	
20 ~ 24	30.0	40.0	"	89.8 / 10.2	"	"	"	95	61.8	7.7		
24 ~ 28	30.0	40.0	"	89.8 / 10.2	"	"	"	102	63.8	7.2		
28 ~ 32	30.0	40.0	"	90.0 / 10.0	"	"	"	104	65.5	6.8		
48	4.0	30.0	42.0	1.5 × 10 ⁵	86 / 14	1.0	*	10**	***	16		* ラテックス循環無し ** 30ℓ反応器に10ℓの乳化水溶液 *** 1.75 ~ 2.5 hr ガス循環

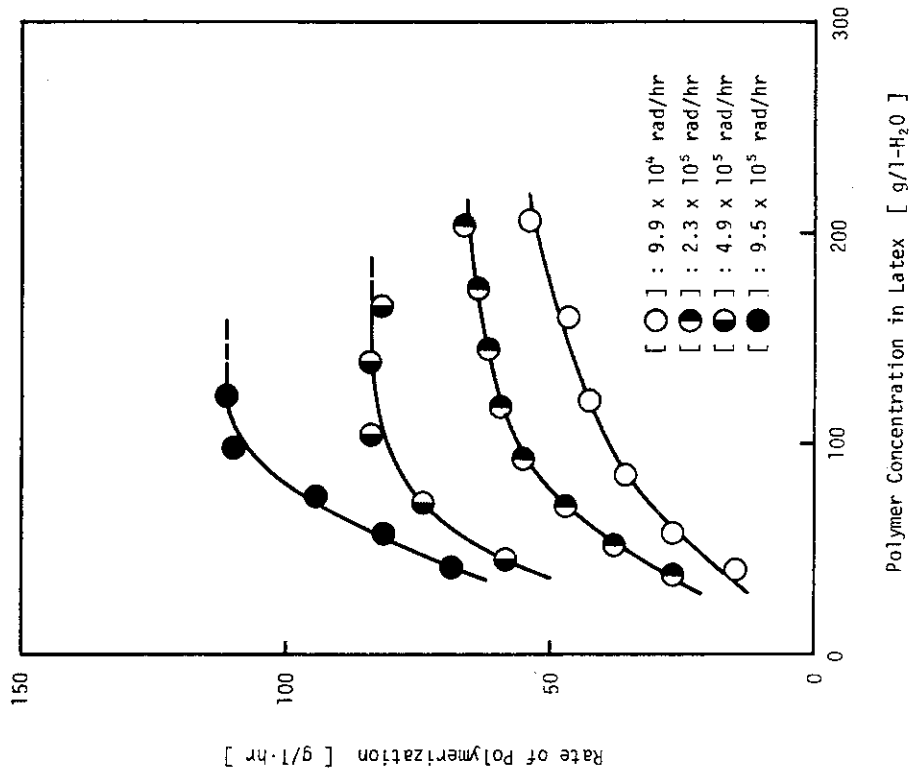


図 4.4 重合速度とポリマー濃度との関係

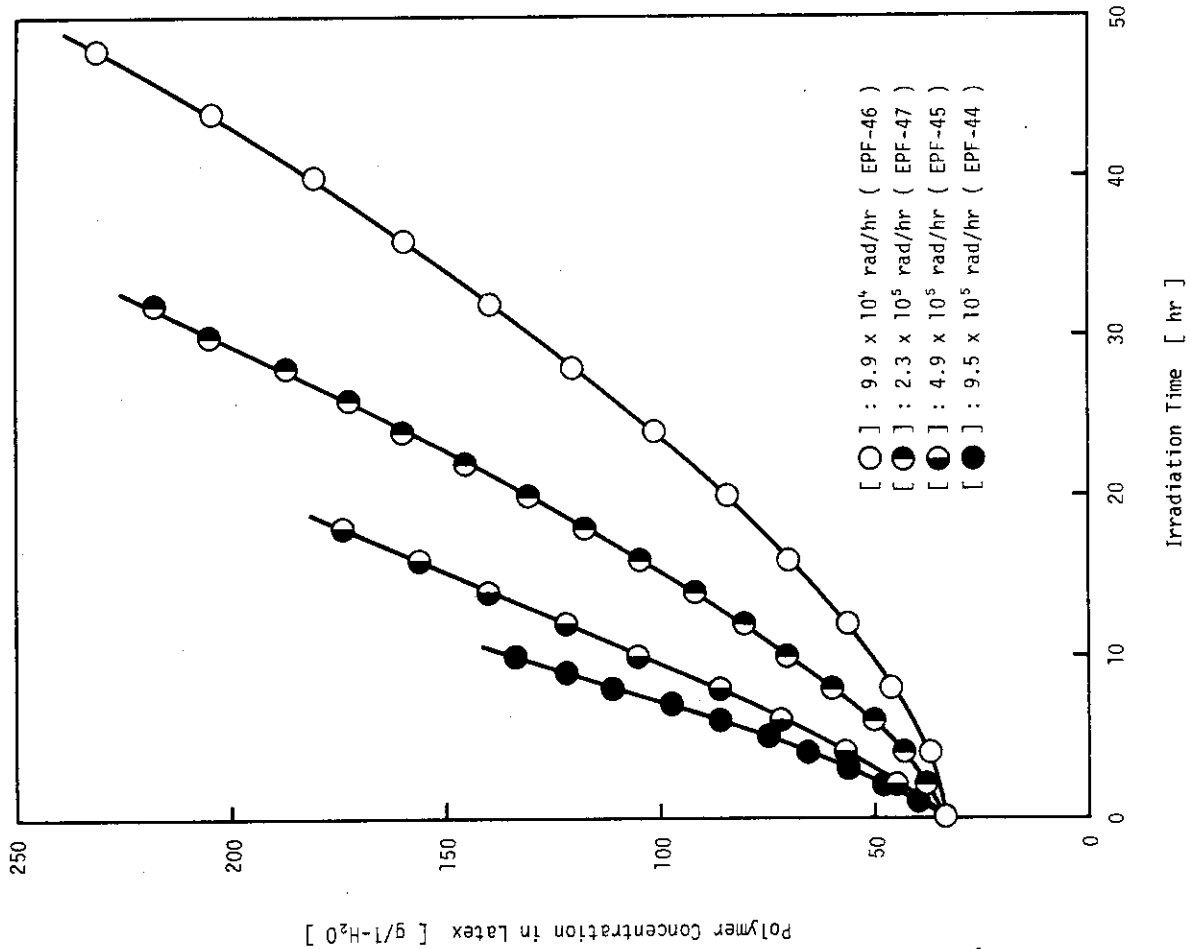


図 4.3 ポリマー濃度の経時変化 (EPF-44~47)

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
114	44(0.0)	9.9	1.0	53.0	11.7	4.24	2.75	
115	44(2.0)	10.1	"	56.4	14.1	4.78	2.94	
116	44(4.0)	10.0	"	57.6	15.1	4.96	3.05	
117	44(6.0)	10.1	"	65.6	16.4	5.09	3.22	
106	44(8.0)	10.1	"	58.2	17.8	5.24	3.40	No.106~107 51.6.9測定
107	44(10.0)	10.1	"	68.2	18.1	5.32	3.40	
108	45(0.0)	9.9	"	51.8	10.4	4.17	2.49	No.108~117 51.6.10測定
109	45(4.0)	10.1	"	60.2	12.0	4.54	2.64	
110	45(8.0)	9.9	"	65.6	15.4	4.93	3.13	
111	45(12.0)	9.9	"	67.0	15.2	5.23	2.91	
112	45(16.0)	10.0	"	65.8	16.8	5.46	3.08	
113	45(最終)	10.1	"	71.2	18.1	5.54	3.27	
119	46(0.0)	10.0	"	47.8	11.1	4.74	2.35	No.119~125 51.7.19測定
120	46(8.0)	10.0	"	55.4	14.6	5.30	2.75	
121	46(16.0)	10.1	"	59.6	18.0	6.02	2.99	
122	46(24.0)	10.0	"	60.2	19.2	6.44	2.99	
123	46(32.0)	10.1	"	64.0	21.1	6.81	3.09	
124	46(40.0)	10.0	"	64.6	21.9	7.04	3.11	
125	46(48.0)	10.0	"	66.4	22.3	7.07	3.16	
130	47(0.0)	9.9	"	59.6	12.6	4.57	2.76	No.130~138 51.7.20測定
131	47(4.0)	10.0	"	54.0	14.7	4.95	2.98	
132	47(8.0)	10.1	"	59.8	17.0	5.43	3.13	
133	47(12.0)	10.0	"	60.0	19.3	5.96	3.23	
134	47(16.0)	10.1	"	65.2	19.5	6.24	3.12	
135	47(20.0)	10.0	"	63.0	20.1	6.51	3.09	
136	47(24.0)	10.0	"	62.6	19.8	6.53	3.04	
137	47(28.0)	10.0	"	63.6	20.8	6.62	3.14	
138	47(32.0)	10.1	"	69.4	21.6	6.65	3.25	

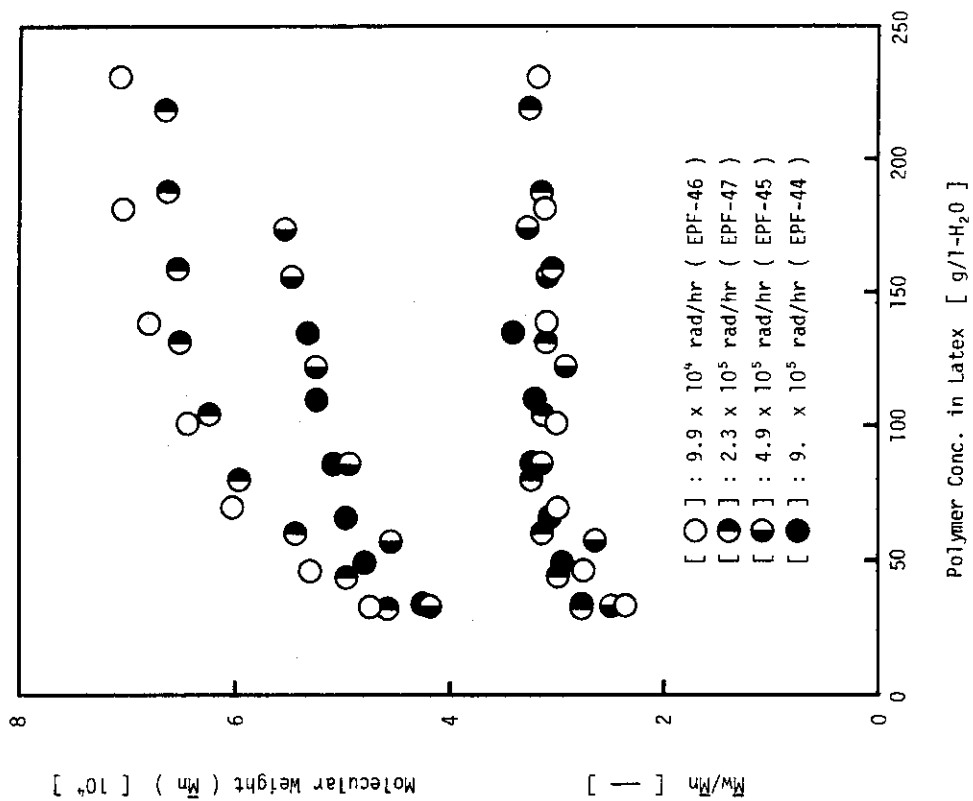


図 4.5 分子量 (\bar{M}_n), \bar{M}_w/\bar{M}_n とポリマー濃度との関係

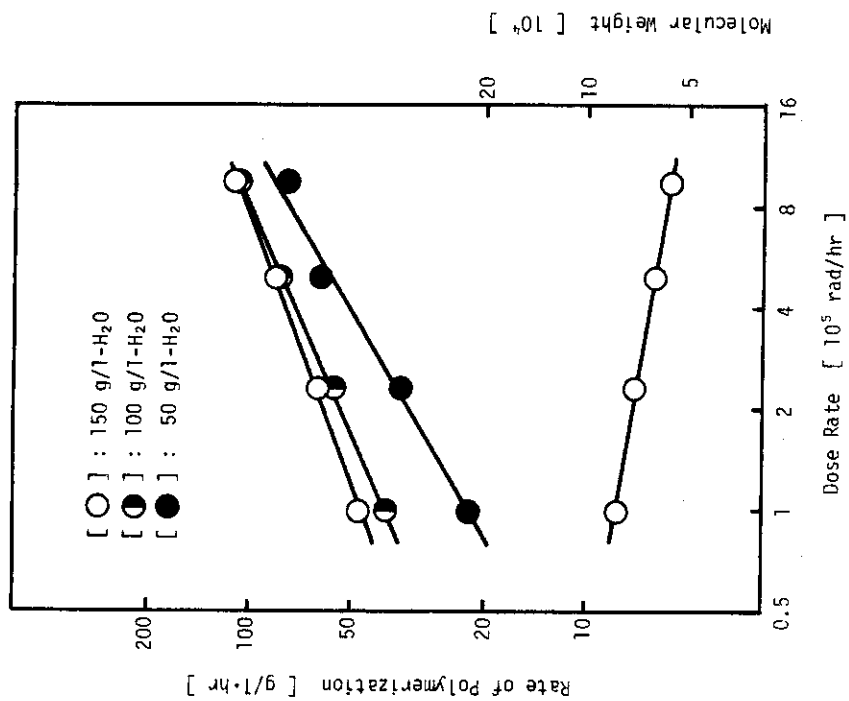


図 4.6 重合速度, 分子量の線量率依存性

表 4.3 各条件下で生成したポリマーの分子量

試料 EPF - (時間)	平均線量率 (10^5rad/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 (-)
44 (0~2hr)	9.5	0.41	34.4~49.0	68.5	19.7	6.84	2.88
44 (2~4hr)	"	"	49.0~66.3	81.2	18.1	5.56	3.27
44 (4~6hr)	"	"	66.3~86.4	94.2	20.4	5.53	3.68
44 (6~8hr)	"	"	86.4~110.0	110.	22.7	5.86	3.87
44 (8~10hr)	"	"	110.0~134.7	111.	19.4	5.74	3.38
45 (0~4hr)	4.9	0.41	33.3~56.7	58.3	14.3	5.20	2.75
45 (4~8hr)	"	"	56.7~87.0	74.0	22.0	5.87	3.74
45 (8~12hr)	"	"	87.0~121.6	83.9	14.8	6.15	2.40
45 (12~16hr)	"	"	121.6~156.7	84.1	22.5	6.49	3.47
45 (16hr~最終)	"	"	156.7~173.4	82.1	27.7	6.25	4.44
46 (0~8hr)	0.99	0.41	33.6~46.0	14.7	24.1	7.85	3.07
46 (8~16hr)	"	"	46.0~69.6	26.8	24.6	8.15	3.02
46 (16~24hr)	"	"	69.6~101.2	35.8	22.0	7.63	2.88
46 (24~32hr)	"	"	101.2~149.3	42.5	26.0	8.05	3.22
46 (32~40hr)	"	"	149.3~180.3	46.4	24.6	7.95	3.10
46 (40~48hr)	"	"	180.3~231.2	54.1	23.8	7.16	3.33
47 (0~4hr)	2.3	0.41	32.0~43.5	26.6	21.0	6.55	3.20
47 (4~8hr)	"	"	43.5~59.9	37.7	22.6	7.18	3.14
47 (8~12hr)	"	"	59.9~80.4	47.0	26.0	8.37	3.10
47 (12~16hr)	"	"	80.4~104.7	55.1	20.1	7.37	2.72
47 (16~20hr)	"	"	104.7~131.0	59.3	22.7	7.87	2.89
47 (20~24hr)	"	"	131.0~159.0	61.8	23.1	7.66	3.01
47 (24~28hr)	"	"	159.0~188.0	63.8	26.6	7.19	3.69
47 (28~32hr)	"	"	188.0~219.0	65.5	26.5	6.84	3.87

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 (%)
44 (1.0 hr)	0.0554	0.0102	15.6	68.5	0.41	5.6	32.3
44 (2.0 hr)	0.0647	0.0104	13.8	75.0	"	5.6	34.7
44 (4.0 hr)	0.0830	0.0116	12.3	90.0	"	5.2	37.4
44 (6.0 hr)	0.0916	0.0133	12.6	105	"	5.5	38.0
44 (8.0 hr)	0.1228	0.0173	12.4	110	"	4.3	30.8
44 (9.0 hr)	0.1359	0.0194	12.5	111	"	3.9	27.6
44 (10.0 hr)	0.1390	0.0234	14.4	111	"	3.8	22.8
45 (4.0 hr)	0.0750	0.0104	12.2	66.0	"	4.2	30.4
45 (8.0 hr)	0.0940	0.0098	9.5	80.5	"	4.1	39.4
45 (12.0 hr)	0.1292	0.0301	18.9	84.0	"	3.1	13.5
45 (16.0 hr)	0.1598	0.0210	11.6	84.0	"	2.5	19.1
45 (18.0 hr)	0.1678	0.0202	10.7	84.0	"	2.4	20.0
46 (8.0 hr)	0.0676	0.0117	14.7	20.0	"	1.4	8.2
46 (16.0 hr)	0.0975	0.0182	15.7	30.5	"	1.5	8.1
46 (24.0 hr)	0.1275	0.0216	14.5	39.5	"	1.5	8.8
46 (32.0 hr)	0.1484	0.0222	13.0	45.5	"	1.5	9.9
46 (40.0 hr)	0.1971	0.0269	12.0	51.0	"	1.2	9.1
46 (48.0 hr)	0.2498	0.0309	11.0	55.0	"	1.1	8.6
47 (4.0 hr)	0.0779	0.0114	12.8	32.0	"	2.0	13.5
47 (8.0 hr)	0.0976	0.0139	12.5	43.0	"	2.1	14.9
47 (12.0 hr)	0.1156	0.0172	12.9	50.5	"	2.1	14.1
47 (16.0 hr)	0.1428	0.0223	13.5	57.0	"	1.9	12.3
47 (20.0 hr)	0.1622	0.0222	12.1	60.5	"	1.8	13.1
47 (24.0 hr)	0.1914	0.0272	12.5	63.0	"	1.6	11.1
47 (28.0 hr)	0.2186	0.0305	12.2	65.2	"	1.4	10.3
47 (32.0 hr)	0.2409	0.0346	12.6	66.0	"	1.3	9.2