

JAERI-M  
9917

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 (IX)

(EPF-49~55の運転)

1982年2月

渡辺 博正・伊藤 政幸・町 末男<sup>\*</sup>・岡本 次郎

日本原子力研究所  
Japan Atomic Energy Research Institute

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 山田軽印刷所

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

(EPF-49~55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<sup>+</sup>

町 末男<sup>\*</sup>・岡本 次郎<sup>+</sup>

(1982年1月4日受理)

圧力  $30 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G}$ ，温度  $40^\circ\text{C}$ ，線量率が  $4.9 \times 10^5 \text{ rad/h}$  の一定条件下で，管型反応器を有する連続重合反応装置を用いて，種々の気相モノマー組成下におけるジ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行った。

ラテックスのポリマー濃度は，気相モノマーのプロピレン分率が 0.25 の時は反応時間とともに直線的に，プロピレン分率が 0.1 以下の時は加速的に増大した。ポリマー濃度が  $150 \text{ g/l-H}_2\text{O}$  における重合速度は，プロピレン分率が 0.01，0.05，0.1 および 0.25 のときそれぞれ 36，60，57，および  $46 \text{ g/h} \cdot \text{l-H}_2\text{O}$  であった。

反応の最終に得られたポリマーのフッ素含有量は，気相モノマーのプロピレン分率が 0.1 と 0.25 のときは 53.8 wt % で，プロピレン分率が 0.01 へ減少すると 56.5 wt % まで増加した。プロピレン分率が 0.01 のときに得られたポリマーでテトラヒドロフランに不溶のものでは，フッ素含有量は 61.3 wt % で，この値はテトラフルオルエチレンとプロピレンのモノマーエニットの比が 1.8 対 1 に相当する。

プロピレン分率が 0.01 のような高テトラフルオルエチレン領域の重合では，この系に特有な交互配列が崩れテトラフルオルエチレンが過剰のポリマーが得られること，および重合速度が低下することが明らかとなった。これは，粒子中のプロピレン濃度が極端に低いため，テトラフルオルエチレンポリマーラジカルにプロピレンが付加する反応が律則になっていることによる。

+ 開発試験場

\* IAEA

Radiation-Induced Emulsion Copolymerization of  
Tetrafluoroethylene with Propylene in Flow System, IX  
(Operation of Run EPF-49 to 55)

Hiromasa WATANABE, Masayuki ITO<sup>+</sup>, Sueo MACHI<sup>\*</sup>  
and Jiro OKAMOTO<sup>+</sup>

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/cm<sup>2</sup>, a temperature of 40 °C, a dose rate of  $4.9 \times 10^5$  rad/h, and at various monomer compositions.

Polymer concentration in latex increases linearly at propylene fraction of 0.25 and accelerately at the fraction below 0.1 with reaction time. The polymerization rates are 36, 60, 57, and 46 g/h·l-H<sub>2</sub>O at propylene fractions of 0.01, 0.05, 0.1, and 0.25, respectively. Fluorine content of the polymer obtained at the end of polymerization is 53.8 wt% at propylene fractions of 0.25 and 0.1, and is 56.5 wt% at the fraction of 0.01. For the insoluble polymer in tetrahydrofuran produced at the fraction of 0.01, the fluorine content is 61.3 wt%. This indicates that monomer unit ratio of tetrafluoroethylene and propylene is 1.8/1.

In the polymerization at a region of high tetrafluoroethylene content in monomer gas, it was elucidated that alternative arrangement of copolymer being characteristic in this system is broken down to produce tetrafluoroethylene rich polymer, and polymerization rate is reduced. This is explained by that addition of propylene monomer to tetrafluoroethylene polymer radical becomes rate-determining step due to the extremely poor propylene concentration in polymer particles.

Keywords: Radiation, Copolymerization, Tetrafluoroethylene, Propylene, Flow System, Latex, Polymerization Rate, Fluorine Content, Alternative, Rate-determining Step, Polymer Particle

---

<sup>+</sup>) Pilot Scale Research Station, Takasaki Radiation Chemistry Research Establishment, JAERI

<sup>\*</sup>) IAEA, Vienna, Austria

## 目 次

1. はじめに .....	1
2. 実 驗 .....	2
3. 運転と運転結果 .....	2
3.1 EPF-49, 50 の運転 .....	2
3.1.1 運転の目的 .....	2
3.1.2 運転の概要 .....	2
3.1.3 運転準備 .....	2
3.1.4 運転状況 .....	3
3.1.5 運転結果 .....	3
3.2 EPF-51 の運転 .....	9
3.2.1 運転の目的 .....	9
3.2.2 運転の概要 .....	9
3.2.3 運転準備 .....	9
3.2.4 運転状況 .....	9
3.2.5 運転結果 .....	10
3.3 EPF-52, 53 の運転 .....	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 運転状況 .....	18
3.3.5 運転結果 .....	18
3.4 EPF-54 の運転 .....	26
3.4.1 運転の目的 .....	26
3.4.2 運転の概要 .....	26
3.4.3 運転準備 .....	26
3.4.4 運転状況 .....	27
3.4.5 運転結果 .....	27
3.5 EPF-55 の運転 .....	33
3.5.1 運転の目的 .....	33
3.5.2 運転の概要 .....	33
3.5.3 運転準備 .....	33
3.5.4 運転状況 .....	34
3.5.5 運転結果 .....	34

4. 結果と考察 .....	40
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 .....	40
4.2 ポリマー粒子中のモノマー量, モノマー組成, 転化率 .....	41
4.3 重合速度, 共重合体組成 .....	42
4.3.1 重合速度とポリマー濃度との関係 .....	42
4.3.2 重合速度と気相モノマー組成との関係 .....	43
4.3.3 共重合体組成と気相モノマー組成との関係 .....	44
4.4 加速現象について .....	45
引用文献 .....	46

## CONTENTS

1. INTRODUCTION .....	1
2. EXPERIMENTAL .....	2
3. OPERATION AND ITS RESULTS .....	2
3.1 Operation of Run EPF-49 and 50 .....	2
3.1.1 Purpose .....	2
3.1.2 Outline of operation .....	2
3.1.3 Operational preparation .....	2
3.1.4 Operation conditions .....	3
3.1.5 Operational results .....	3
3.2 Operation of Run EPF-51 .....	9
3.2.1 Purpose .....	9
3.2.2 Outline of operation .....	9
3.2.3 Operational preparation .....	9
3.2.4 Operation conditions .....	9
3.2.5 Operational results .....	10
3.3 Operation of Run EPF-52 and 53 .....	17
3.3.1 Purpose .....	17
3.3.2 Outline of operation .....	17
3.3.3 Operational preparation .....	17
3.3.4 Operation conditions .....	18
3.3.5 Operational results .....	18
3.4 Operation of Run EPF-54 .....	26
3.4.1 Purpose .....	26
3.4.2 Outline of operation .....	26
3.4.3 Operational preparation .....	26
3.4.4 Operation conditions .....	27
3.4.5 Operational results .....	27
3.5 Operation of Run EPF-55 .....	33
3.5.1 Purpose .....	33
3.5.2 Outline of operation .....	33
3.5.3 Operational preparation .....	33
3.5.4 Operation conditions .....	34
3.5.5 Operational results .....	34

4. RESULTS AND DISCUSSION .....	40
4.1 Amounts of Dissolved Monomer and its Composition in Latex .....	40
4.2 Monomer Concentration and Composition, and One Through Conversion of Monomer in Particles .....	41
4.3 Polymerization Rate and Composition of Polymer.....	42
4.3.1 Effect of polymer concentration on polymerization rate.....	42
4.3.2 Effect of gaseous monomer composition on polymerization rate .....	43
4.3.3 Relation between copolymer composition and gaseous monomer composition .....	44
4.4 Acceleration .....	45
REFERENCES .....	46

## 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<sup>1~6)</sup> の最終段階として、連続重合反応装置<sup>7~9)</sup>による実験を行なってきた。<sup>10~12)</sup>

当初、乳化剤水溶液-モノマー系から出発する重合方法で実験を行なったが(EPF-1~17)<sup>10)</sup>、ポリマー粒子径が小さい反応初期に泡立ちが生じること、粒子形成期の反応条件が同一であっても必ずしも同一の粒子数にはならず再現性のある結果が得られないこと、などの問題が明らかとなった。

その後、これらの問題点を解決するためシード重合法による運転を行なってきたが、EPF-18~43の運転の結果<sup>11)</sup>、シード重合法でも再現性のある結果は得られなかった。この原因は主とし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」が生じることに起因しているものと考えられた。

加速が生じる原因を明らかにするため、EPF-44~47の運転では種々の線量率下での長時間運転を試みた<sup>12)</sup>。その結果、線量率が $9.9 \times 10^4 \sim 9.5 \times 10^5 \text{ rad/hr}$ の範囲ではいずれも加速現象がみられ、線量率が低くなるほど加速現象が顕著になることが明らかとなった。また、重合速度とポリマー濃度との関係では、重合速度はポリマー濃度の増加とともに増大するが、その増加率はポリマー濃度の増加とともに小さくなる傾向を示し、線量率が高い条件下ではポリマー濃度が $100 \text{ g/l-H}_2\text{O}$ を越えると重合速度はほぼ一定になることが明らかとなった。

一定の重合速度で反応が進行するいわゆる「定常反応」の成立に要する時間は線量率が高いほど短いことから、加速現象は生長鎖ラジカル濃度の非定常性によるものと推察されるが、これは単に運転時間のみに依存するのかポリマー粒子の大きさにも依存するのかは明らかではない。

本報告は、ポリマー濃度が約10.5wt%( $117 \text{ g/l-H}_2\text{O}$ )のシードラテックスを用いて、加速現象とポリマー濃度(ポリマーの粒子径)との関係を明らかにするとともに、さらに、気相モノマー組成の加速現象および重合速度におよぼす影響、特に当初の研究目的の一つである高テトラフルオルエチレン領域における反応を明らかにすることを目的として実験を行ない、その結果をまとめたものである。

## 2. 実験

実験装置は前報<sup>12)</sup>と同様に連続重合反応装置<sup>7~9)</sup>を用い、反応器は管型反応器<sup>11)</sup>を用いた。シードラテックスの製造のためのEPF-49, 50の運転では、内容積30ℓの攪拌槽型反応器<sup>11)</sup>を用いた。

実験方法、手順については前報<sup>10~12)</sup>および運転マニュアル<sup>9)</sup>に述べたとおりであり、種々の測定・分析法についても前報<sup>12)</sup>と同様である。

EPF-51~55の運転で用いたシードラテックスはEPF-49, 50の運転で製造したもので、ラテックスのポリマー濃度は約117 g/ℓ-H<sub>2</sub>Oであった。シードラテックス以外の試料については前報<sup>12)</sup>と同じものを使用した。

## 3. 運転と運転結果

### 3.1 EPF-49, 50の運転（1976年9月9日, 10日）

#### 3.1.1 運転の目的

ラテックスのポリマー濃度が約10 wt %のシード用ラテックスを30 ℓ反応器を用いて製造する。

#### 3.1.2 運転の概要

EPF-49の運転を9月9日に8時間行ない、翌日には、反応器内のラテックスを貯槽に移したのち、EPF-50の運転を8時間行なった。

EPF-49, 50の反応条件は、圧力30 kg/cm<sup>2</sup>·G, 温度40°C, 気相モノマー組成75/25, 線量率1.4~10<sup>5</sup> rad/hに設定した。反応は定圧仕込み法による半回分法で行なったので、気相モノマー組成は設定値と若干異り、気相モノマーのプロピレン濃度はEPF-49では平均16.0 %, EPF-50では平均27.5 %であった。また、EPF-49, 50とともに、8時間の照射で所定のポリマー濃度のラテックスが得られた。

#### 3.1.3 運転準備

##### (1) ラインの変更

追加仕込用のモノマーをガス混合槽（V-7）を通さずに供給するため、図3.1.1に示すようなラインの変更を行なった。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はEPF-48で新設したものを用いたが<sup>12)</sup>、反応圧力を正確に知るため、ラテックスサンプリングラインの末端に50 kg/cm<sup>2</sup>·Gの圧力計を取り付けた。

## 2. 実験

実験装置は前報<sup>12)</sup>と同様に連続重合反応装置<sup>7~9)</sup>を用い、反応器は管型反応器<sup>11)</sup>を用いた。シードラテックスの製造のためのEPF-49, 50の運転では、内容積30ℓの攪拌槽型反応器<sup>11)</sup>を用いた。

実験方法、手順については前報<sup>10~12)</sup>および運転マニュアル<sup>9)</sup>に述べたとおりであり、種々の測定・分析法についても前報<sup>12)</sup>と同様である。

EPF-51~55の運転で用いたシードラテックスはEPF-49, 50の運転で製造したもので、ラテックスのポリマー濃度は約117 g/ℓ-H<sub>2</sub>Oであった。シードラテックス以外の試料については前報<sup>12)</sup>と同じものを使用した。

## 3. 運転と運転結果

### 3.1 EPF-49, 50の運転（1976年9月9日, 10日）

#### 3.1.1 運転の目的

ラテックスのポリマー濃度が約10 wt %のシード用ラテックスを30 ℓ反応器を用いて製造する。

#### 3.1.2 運転の概要

EPF-49の運転を9月9日に8時間行ない、翌日には、反応器内のラテックスを貯槽に移したのち、EPF-50の運転を8時間行なった。

EPF-49, 50の反応条件は、圧力30 kg/cm<sup>2</sup>·G, 温度40°C, 気相モノマー組成75/25, 線量率1.4 10<sup>5</sup> rad/hに設定した。反応は定圧仕込み法による半回分法で行なったので、気相モノマー組成は設定値と若干異り、気相モノマーのプロピレン濃度はEPF-49では平均16.0 %, EPF-50では平均27.5 %であった。また、EPF-49, 50とともに、8時間の照射で所定のポリマー濃度のラテックスが得られた。

#### 3.1.3 運転準備

##### (1) ラインの変更

追加仕功用のモノマーをガス混合槽（V-7）を通さずに供給するため、図3.1.1に示すようなラインの変更を行なった。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はEPF-48で新設したものを用いたが<sup>12)</sup>、反応圧力を正確に知るため、ラテックスサンプリングラインの末端に50 kg/cm<sup>2</sup>·Gの圧力計を取り付けた。

## (2) その他の準備

その他の準備作業は、表 3.1.1 および表 3.1.2 にまとめて示した。

## 3.1.4 運転状況

圧力コントロールは PRCA-1～PCV-1 で行ない、図 3.1.2 および図 3.1.3 に示すようにほぼ  $\pm 0.3 \text{ kg/cm}^2$  の精度で制御された。反応温度は約  $35^\circ\text{C}$  の温水を反応器ジャケットに循環して制御したが、設定値の  $40^\circ\text{C}$  より高めであった。

また、組成の制御は、EPF-49, 50 共に 50/50 の組成のモノマーを圧力減少分のみ補充して行なったが、図 3.1.2 および図 3.1.3 に示したように、EPF-49, 50 共に所定の 75/25 からずれてしまい、定圧仕込法による気相モノマー組成の一定保持は難かしいことが明らかとなつた。

## 3.1.5 運転結果

EPF-49, 50 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 3.1.4 に示した。

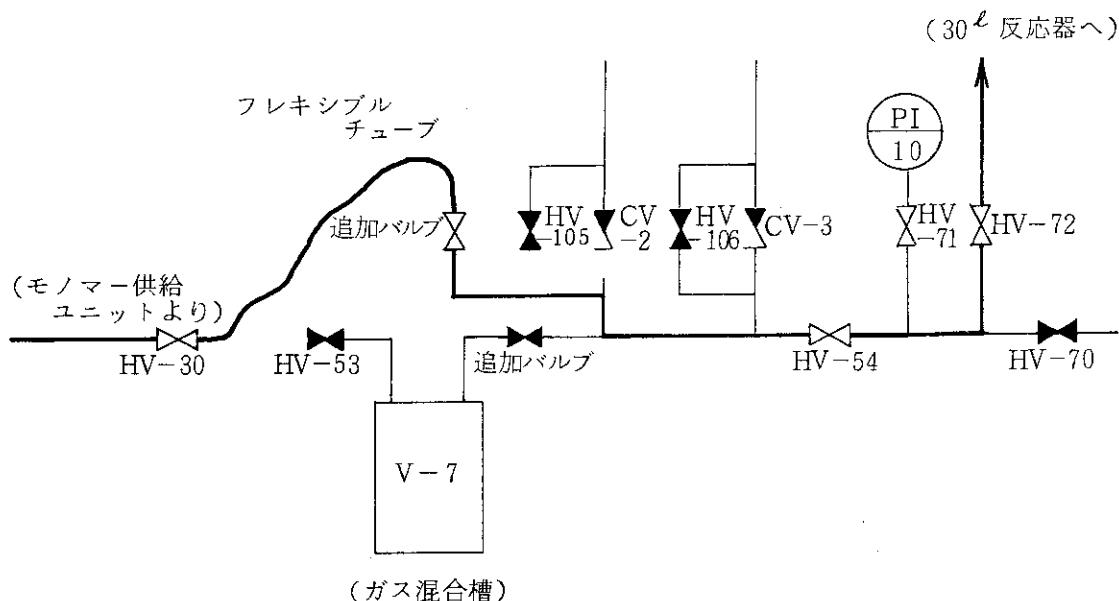


図 3.1.1 モノマー供給ラインの変更図（主要部のみ）

表 3.1.1 運転準備作業一覧表 (E P F - 49)

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	°C	反応器のみ 精製水で洗滌	
	フロン(R-113)	ℓ	hr	ℓ/hr	°C		
真空脱氣	系 内 の 温 度	脱気時間	備 考				
	R T °C	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 <sub>2</sub> F <sub>4</sub> /C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> )	備 考	
	V - 1	C <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	1088 g	1508 g	2596 g	気相側 50.5/49.5 液相側 48.9/51.1	
		C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	257 g	614 g	871 g		
		total	1345 g	2122 g	3467 g		
	V - 2	C <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	1862 g	635 g	2497 g	気相側 55.2/44.8 液相側 56.2/43.8	
		C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	543 g	329 g	872 g		
		total	2405 g	964 g	3369 g		
	V - 3	C <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	2520 g	521 g	3041 g	気相側 74.7/25.3 液相側 74.8/25.2	
		C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	118 g	300 g	418 g		
		total	2638 g	821 g	3459 g		
	No 3	C <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	g	g	2190 g		
		C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	g	g	765 g		
		total	g	g	2955 g		
	V - 6	C <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	g	g	g	V - 5, V - 6 は前回のまま	
		C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	g	g	g		
		total	g	g	g		
漏洩テスト	テ 斯 ト ガ ス	テ 斯 ト 壓 力	放 置 時 間	異 常 の 有 無	備 考		
	N <sub>2</sub>	30 kg/cm <sup>2</sup> · G	20 hr	無			
スシードラーテック仕込ク	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	約 22 ℓ*	* 精製水		
	全 液 系	ℓ	ℓ	ℓ			

表 3.1.2 運転作業準備一覧表 (E P F - 50)

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	°C	反応器のみ 精製水で洗滌
	フロン(R-113)	l	hr	l/hr	°C	
真空脱氣	系内の温度	脱気時間	備考			
	RT °C	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 <sub>2</sub> F <sub>4</sub> /C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> )	備考
	V-1 C <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	g	g	2190 g	60°Cに加温 気相側 49.7/50.3	* ページ No.3ポンベより移籍さらに C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> を155 g追加
	V-1 C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	g	155 g	920 g		
	V-1 total	503*g	g	3110 g		
	V-2 C <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	g	g	g		
	V-2 C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	g	g	g		
	V-2 total	g	g	g		
	V-3 C <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	1332 g	1734 g	3066 g	60°Cに加温 気相側 73.9/26.1	
	V-3 C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	188 g	260 g	448 g		
	V-3 total	1520 g	1994 g	3514 g		
漏洩テスト	V-5 C <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	g	g	g		前回のまま
	V-5 C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	g	g	g		
	V-5 total	g	g	g		
	V-6 C <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	g	g	g		前回のまま
	V-6 C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	g	g	g		
	V-6 total	g	g	g		
スシードラ仕掛け	テストガス	テスト圧力	放置時間	異常の有無	備考	
		kg/cm <sup>2</sup> · G	hr			
	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	約 22 l*	* 精製水	
	全液系	l	l	l		

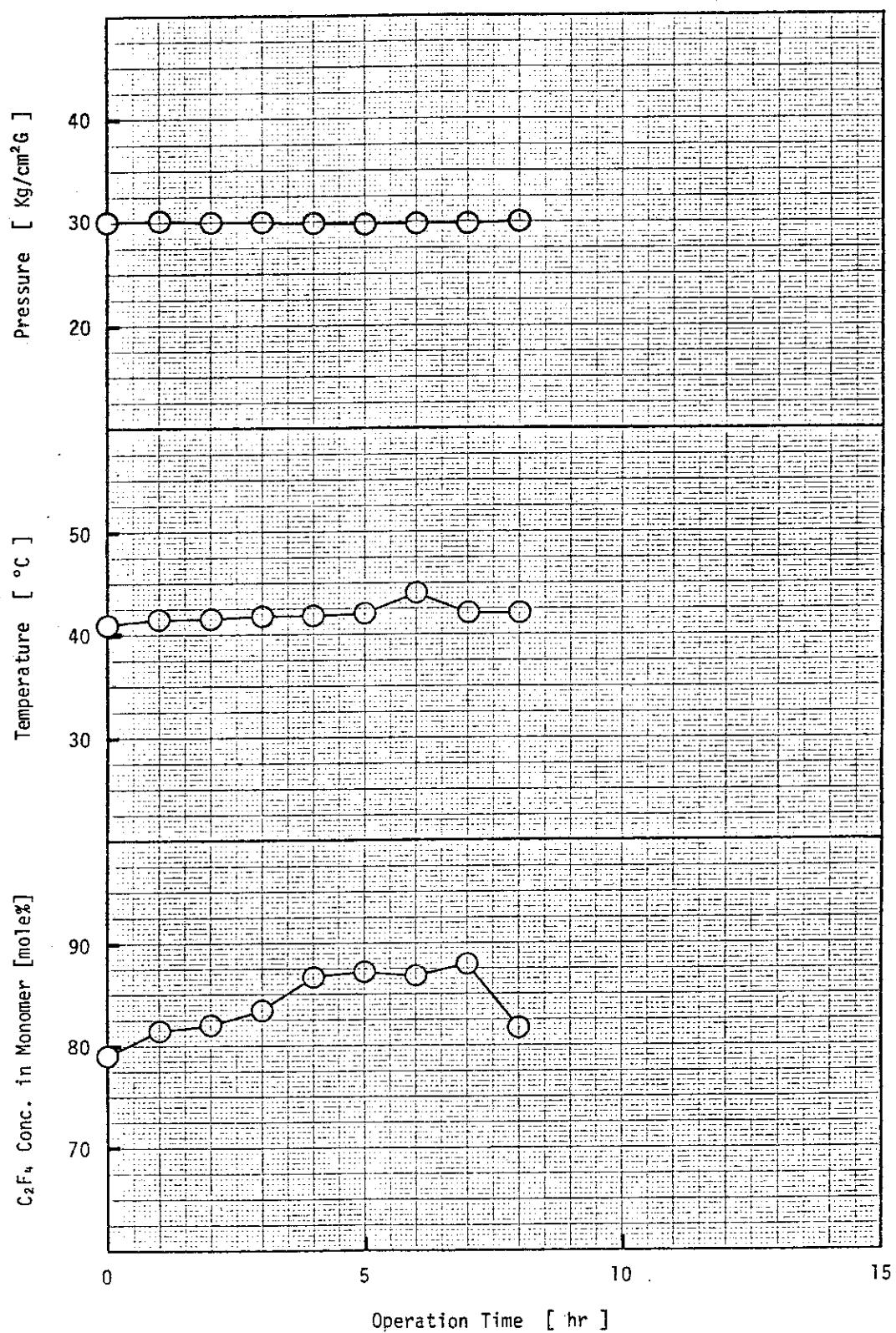


図 3.1.2 EPF-49 の運転データ

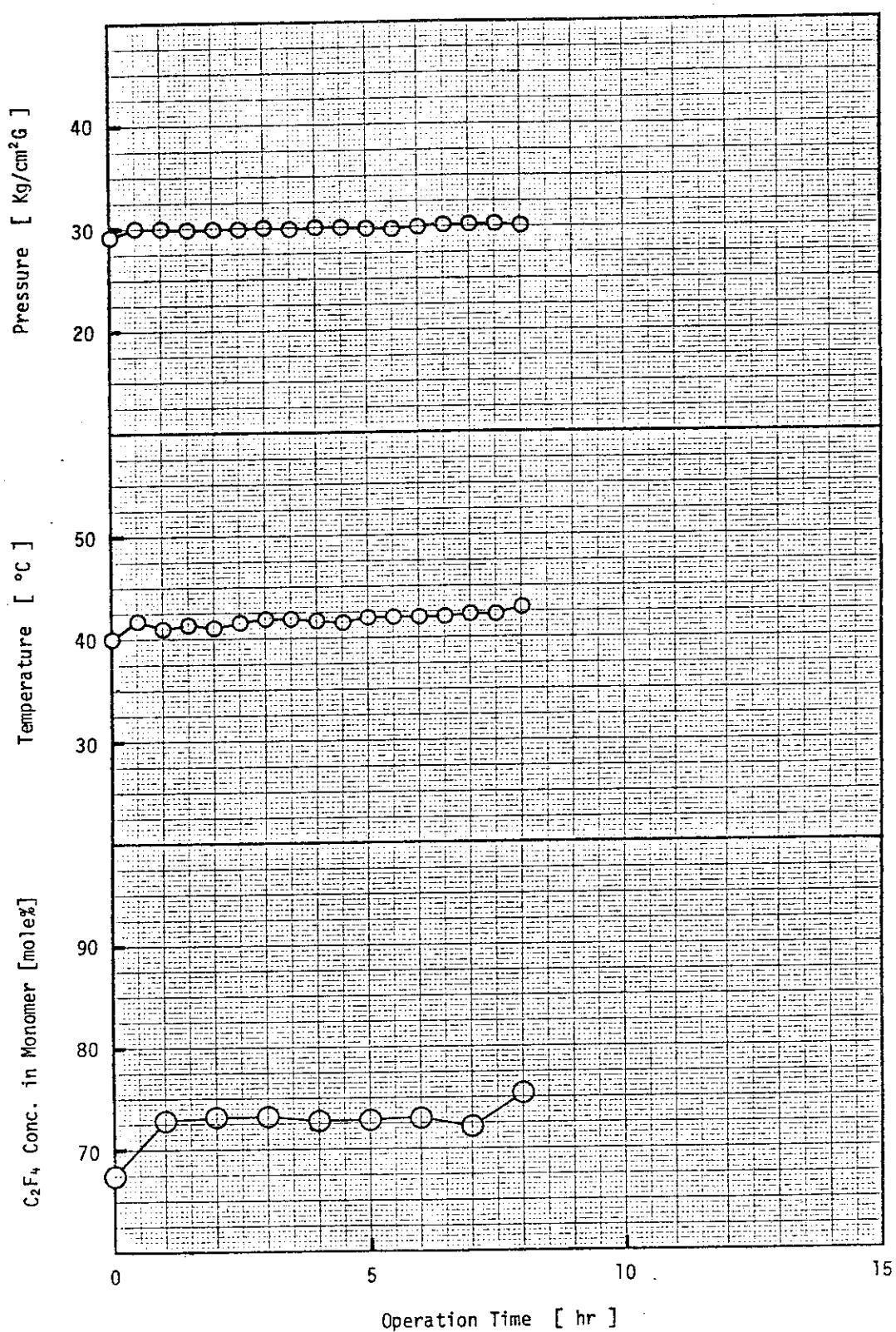


図 3.1.3 EPF-50 の運転データ

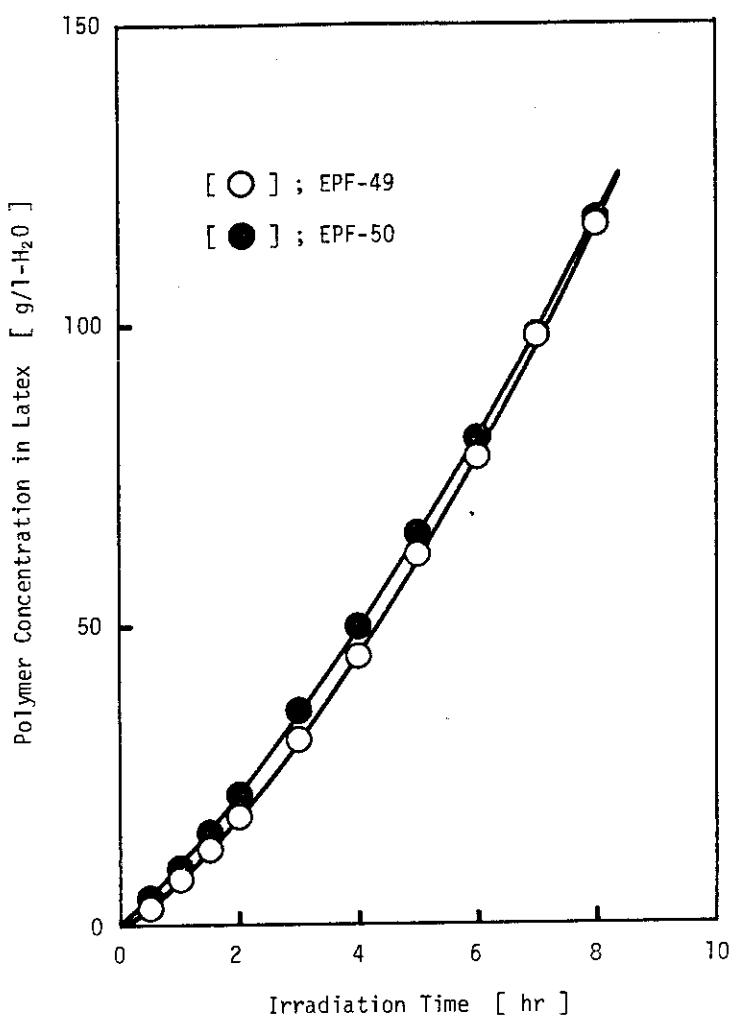


図 3.1.4 ポリマー濃度の経時変化 (EPF-49, 50)

### 3.2 EPF-51 の運転 (1976年10月1日)

#### 3.2.1 運転の目的

粒子形成による誘導期を除去するためシート重合法を採用し、約3wt%のシードラテックスから出発する長時間の運転をEPF-44～47で行なった結果、ポリマー濃度の経時変化曲線に加速現象がみられ、特に線量率が低いほどこの現象は顕著であった。加速の原因としては、ポリマー濃度(粒子径)に起因するものと重合法(ラテックスの循環)に起因するものと考えられた。

そこで、今回はポリマー濃度が約10wt%のシードラテックスを用いて標準条件下での運転を行ない、ポリマーの粒子径が大きい条件下でも加速が生じるかどうかを明らかにする。

#### 3.2.2 運転の概要

運転条件は標準条件で、シードラテックスとしてはEPF-49, 50で製造した約10wt%のラテックスを用い、管型反応器で12時間の連続運転を行なった。

溶存モノマー量の測定は2時間毎に、また気相モノマー組成の確認を1時間毎にガス混合槽(V-7)ドレン弁からサンプリングして行なった。

ガス循環ポンプグランド部から僅かに漏洩が生じ、このため気相モノマー組成の制御が困難となつたが、これ以外は特にトラブルも無く、順調に運転された。

#### 3.2.3 運転準備

今回は運転に先立ちTHF(テトラヒドロフラン)を用いて系内の洗滌を実施した。THFによる洗滌はガス循環ラインと液循環ラインを別々とし、それぞれガス循環ポンプ(P-8)、液循環ポンプ(P-9)でTHFを循環して行なった。室温下で約5時間循環したのち一晩放置し、さらに翌日、約3時間循環し、THFを抜き出した。ガス循環ラインに用いたTHFは、ガス循環ポンプのグランド材(テフロン、カーボン、ルーロン)でやや黒色に着色していたが、液循環ラインに用いたものはかなり清浄であった。

THFを抜出したのち、約70°Cの加温下で真空引きを5時間行なった。その後窒素で加圧したところ、気液接触槽の接続部から漏洩が生じたので、漏洩部のOリングを交換した。さらに、室温下で約2時間真空引きしたのち、再度窒素加圧を行なったところ、気液分離槽から漏洩が発見された。THFによる洗滌でOリング(バイトン)が損傷したためと考えられたので、その後、気液接触槽と気液分離槽のOリングを全て交換した。

その他の運転準備はほぼ従来どおり行ない、表3.2.1にまとめて示した。

#### 3.2.4 運転状況

##### (1) 圧力、温度の制御

圧力、温度のコントロールは通常の方法で行ない、図3.2.1に示すように良好に制御された。

##### (2) 気相モノマー組成の制御

追加仕込用モノマーは当初55/45の組成のモノマー(V-1)を使用したが、気相モノマー

のプロピレン濃度が増加する傾向を示したので、58/48の組成のモノマー(V-2)に切替えた。しかし、それでもプロピレン過剰になりがちで、初期仕込モノマー(90/10)や組成制御モノマー(97/3)を供給して組成が所定値になるように努めたが、図3.2.1に示したように、気相モノマー組成は大きく変動した。原因はガス循環ポンプグランド部から気相モノマーが漏洩したためと思われる。

今回、ガスクロのピーク高が不安定で、気相モノマー組成の変動が良くわからなかったので、ガス混合槽(V-7)ドレン弁からガスのサンプリングを1時間毎に行ない、別置のガスクロ(日立073型)でガス分析を行なった。ピーク高が不安定であった原因は、オートインジェクターの8方コックに漏れが生じたため、サンプルガスがキャリヤーガスとともに1部流出していたためであった。

### (3) その他の制御

図3.2.1に示したように、気相モノマーの循環量はほぼ一定で、その平均値は106 counts/hr(FS-2)であった。

また、気液分離槽の液面は17cm前後ではほぼ一定に保たれた。

### 3.2.5 運転結果

#### (1) 系内のラテックス量

EPF-51の運転終了後、系内から抜出されたラテックス量は6.10ℓ(6.466kg,  $\rho = 1.060\text{g}/\text{mL}$ )であった。抜出されたラテックス量が少めであるのは、ラテックスが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抜出さなかつたためである。

反応中に抜出したラテックス量はおおよそ次のとおりである。

0 ~ 2 hr	110 mL
3 ~ 5 hr	50 mL
6 ~ 8 hr	60 mL
9 ~ 11 hr	60 mL
12 hr	22 mL

また、系内から抜出されずに残ったラテックス量(水量換算)は次のとおりである。

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	12.7 g/ℓ-H <sub>2</sub> O
系内の残存ポリマー量	114.3 g
系内の残存水量(推算)	0.57 ℓ

#### (2) 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

循環ラテックス中の溶存モノマー量および溶存モノマー組成の測定を通常の方法で測定し、その結果を表3.2.2および図3.2.2に示した。今回はシードとして約10wt%のポリマー濃度のラテックスを使用したが、それ以外の反応条件が同一であるEPF-45の測定結果と比較すると、図3.2.2で明らかなように、顕著な差が生じた。すなわち、同一のポリマー濃度において、溶存モノマー量の若干の増加と溶存モノマー中のプロピレン濃度の増加がみられた。しかし、これらの値は反応の進行とともにEPF-45での測定値に近づき、これらの時間変化は

EPF-45 とほぼ同様の挙動を示した。

また、今回の測定の結果、粒子径（ポリマー濃度）が増大した場合でも、一度モノマーが逸散した粒子をモノマーで加圧すると、再び粒子中にモノマーが十分に取り込まれることが明らかとなった。

### (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（乳化剤約 10 g/l-H<sub>2</sub>O を含む）の経時変化を EPF-45 の結果とあわせて図 3.2.3 に示した。図 3.2.3 で明らかなように、ポリマー濃度の測定値にかなりのばらつきがみられ、特に乳化剤除去後ではポリマーの析出不良のためか、ばらつきとともに濃度の低下がみられた。

ポリマー濃度のばらつきの原因としては、反応条件（気相モノマー組成）の変動、測定誤差、サンプリング時の乳化破壊などが考えられるが、照射時間が 10 時間以降のポリマー濃度の低下は乳化破壊によるものと考えられる。これは、反応終了後乳化破壊することなく系内から取出されたラテックスのポリマー濃度（○）がサンプリングしたラテックスのポリマー濃度よりも高いことからも明らかである。

これらのこと考慮すると、EPF-51 におけるポリマー濃度の経時変化は図 3.2.3 の実線で示され、反応条件が同一の EPF-45 と比較するとカーブの形状はよく一致する。すなわち、粒径の大きなシードラテックスを用いても、ポリマー濃度の経時変化に同様の加速現象がみられ、加速現象は粒径の変化に起因するものではなさそうである。

ラテックス中の溶存モノマー組成はポリマー濃度には依存せず、初期組成およびモノマーの供給と消費のバランスで変化するため、むしろ反応時間に依存するような傾向を示した。したがって、加速現象が生じる原因としては、ラテックスの循環効果の他に、粒子中のモノマー組成の変化にも注目する必要がある。

ポリマー濃度にはばらつきがあるため、重合速度を求めるることは困難であったが、ポリマー濃度が図 3.2.3 の実線で表わされると仮定して算出した結果を表 3.2.3 に示した。

表 3.2.1 運転準備作業一覧表 (E P F - 51)

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 テトラヒドロフラン(THF)	9 ℥	2 hr	100ℓ/hr	RT °C	RT °C			
	7 ℥	8 hr	100ℓ/hr	RT °C				
真空脱氣	系 内 の 温 度	脱 気 時 間	備 考					
	70 °C	5 hr	さらに 40°C で 8 hr 脱気					
モノマリの調整	ポンベNa	残存モノマー量	追加・調整量	全充填量	モノマー組成 (C <sub>2</sub> F <sub>4</sub> /C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> )	備 考		
	V - 1	C <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	g	g	60°Cに加温 気相側 55.3/44.7	* パージ		
		C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	g	g	液相側 54.9/45.1			
		total	556*g	g	3195g			
	V - 2	C <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	1173 g	1471 g	60°Cに加温 気相側 58.5/41.5			
		C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	387 g	304 g	液相側 58.3/41.7			
		total	1560 g	1775 g	3335 g			
	V - 3	C <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	g	g	50°Cに加温 気相側 84.9/15.1			
		C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	g	g	239 g			
		total	g	g	3760 g			
	V - 5	C <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	g	g	g			
		C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	g	g	g			
		total	g	g	g			
	V - 6	C <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	g	g	g			
		C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	g	g	g			
		total	g	g	g			
漏洩テスト	テ 斯 ト ガ ス	テ 斯 ト 壓 力	放 置 時 間	異 常 の 有 無	備 考			
	N <sub>2</sub>	50 kg/cm <sup>2</sup> ·G	2 hr	無	p-8グランドより 多少漏れあり			
スシードラ仕込	仕 込 み 系	貯槽・仕込前液槽	貯槽・仕込後液量	仕 込 量	備 考			
	反 応 器 系	44.4 ℥	42.8 ℥	1.6 ℥				
	全 液 系	44.4 ℥	37.4 ℥	7.0 ℥				

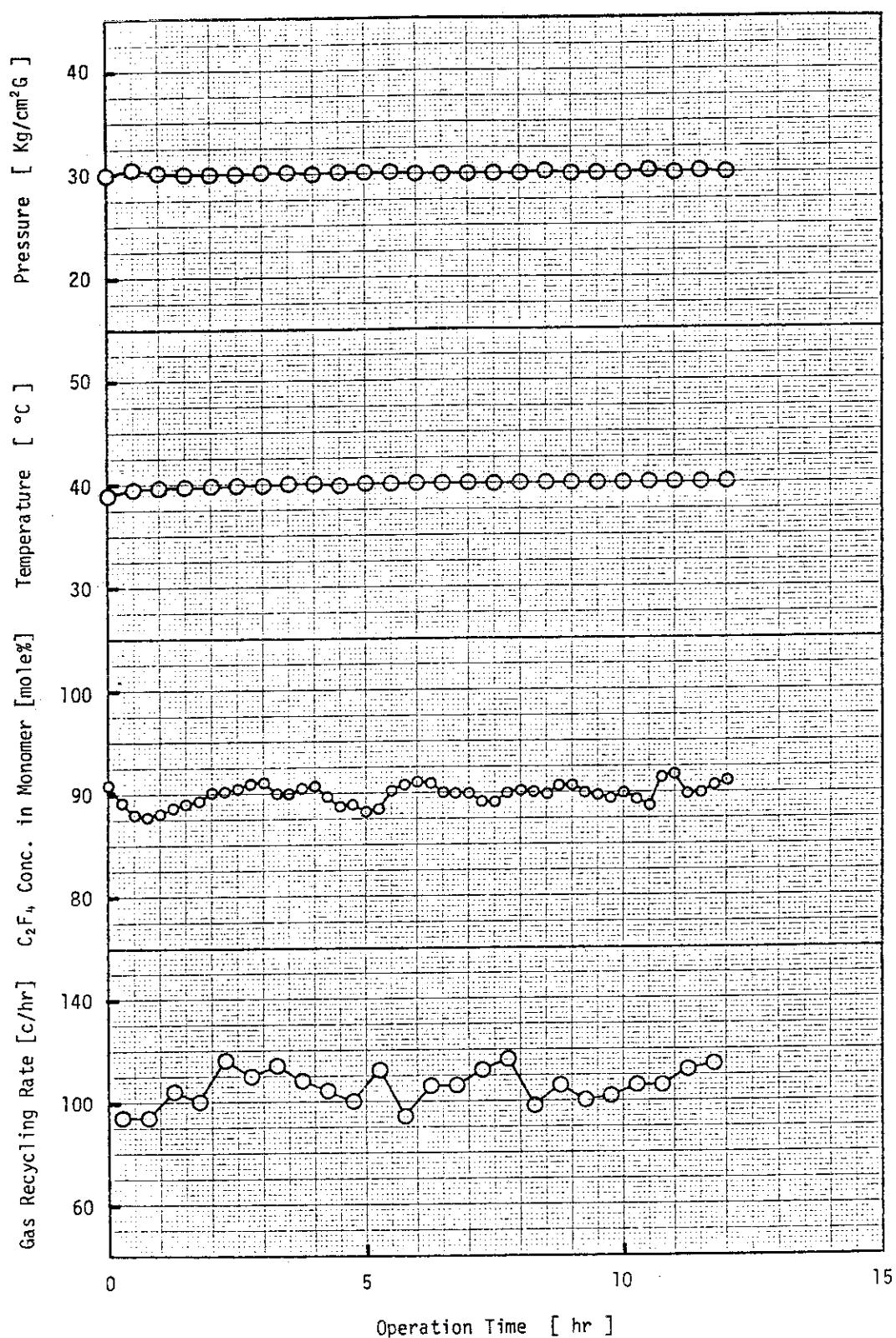


図 3.2.1 EPF-51 の運転データ

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	サンプリング EPF-	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 )	気相モノマー組成 ( C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> モル% )	ポリマー濃度 ( wt % )	その他の 値	考 観	
						C <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>						
51	10:1	10:30	0.0	作動中	11.6	58.4	79.8	20.2	2.09 × 10 <sup>-4</sup>	1.85 × 10 <sup>-2</sup>	10.2	10.2	* 概その他
		11:30	1.0	"	11.8	60.2	78.6	21.4	2.12 × 10 <sup>-4</sup>	1.86 × 10 <sup>-2</sup>	11.6	10.5	
		12:30	2.0	"	12.0	58.0	81.4	18.6	2.01 × 10 <sup>-4</sup>	1.79 × 10 <sup>-2</sup>	9.82	10.9	
		14:30	4.0	"	11.4	58.8	82.6	17.4	2.15 × 10 <sup>-4</sup>	1.93 × 10 <sup>-2</sup>	11.02	12.0	
		16:30	6.0	"	11.3	62.0	84.5	15.5	2.28 × 10 <sup>-4</sup>	2.08 × 10 <sup>-2</sup>	9.27	13.0	
		18:30	8.0	"	11.0	59.6	83.9	16.1	2.25 × 10 <sup>-4</sup>	1.89 × 10 <sup>-2</sup>	10.4	14.0	
		20:30	10.0	"	10.5	61.8	84.5	15.5	2.45 × 10 <sup>-4</sup>	2.23 × 10 <sup>-2</sup>	10.3	15.1	
		22:30	12.0	"	9.5	60.5	86.5	13.4	2.65 × 10 <sup>-4</sup>	2.44 × 10 <sup>-2</sup>	10.1	16.8	

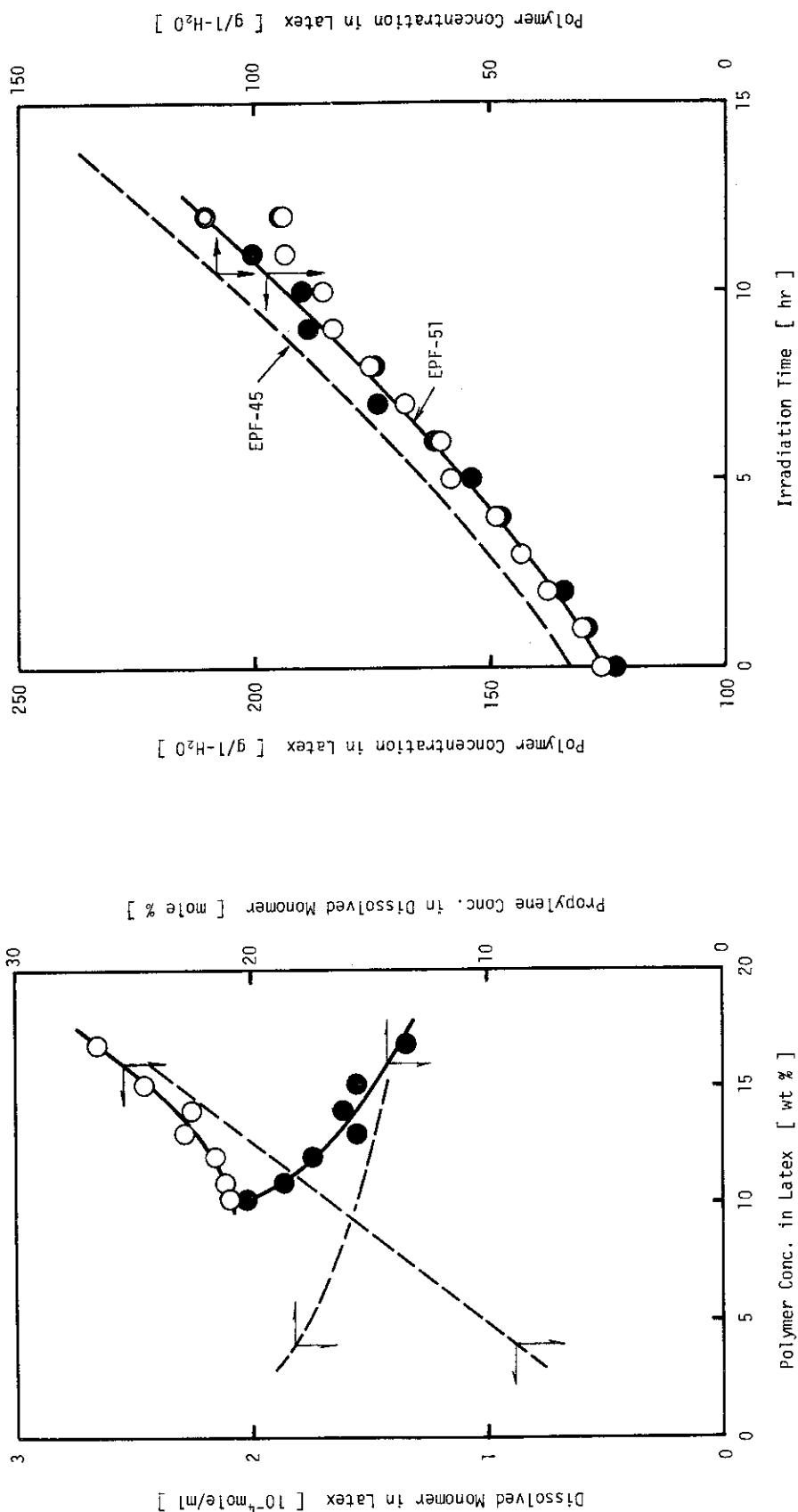


図3.2.2 ラテックス中の溶存モノマー量、溶存モノノマー組成と  
ポリマー濃度との関係 (EPF-51)  
(---tはEPF-45での測定結果<sup>12</sup>を示す)

図3.2.3 ポリマー濃度の経時変化 (EPF-51)  
(---tはEPF-45の結果を示す)

表 3.2.3 E P F - 51 の実験結果

照射時間 (hr)	ポリマー濃度*	系内水量 (ℓ)	系内のポリマー量 (g)	重合速度 (g/ℓ. hr)
0.0	127.0	6.26	795.0	39.9
3.0	142.5	6.15	876.4	54.8
6.0	162.0	6.10	988.2	58.9
9.0	183.5	6.04	1108.3	69.4
12.0	209.0	5.98	1249.8	

\* 図 3.2.3 のスムースカーブから求めた値 (乳化剤約 10g/ℓ-H<sub>2</sub>O を含む)

### 3.3 EPF-52, 53の運転（1976年12月1日，2日）

#### 3.3.1 運転の目的

EPF-51の運転の結果、ポリマー濃度の加速現象はポリマーの粒子径にはよらず、むしろ粒子中のモノマー組成に依存するような現象を示した。今回は粒子中のモノマー組成が生成するポリマー組成とほぼ同一な条件下で反応を行ない、粒子中のモノマー組成が一定下においても加速現象が生じるかどうかを明らかにする。また、同時に気相モノマー組成の重合速度におよぼす効果も調べる。

#### 3.3.2 運転の概要

粒子中のプロピレン濃度を40～50%にするため、気相モノマーのプロピレン濃度を25%に選定した。運転に先立ち、粒子中のプロピレン濃度を確認するため、反応条件と同一の条件下で約3時間反応を伴わない空運転を行ない、粒子中のプロピレン濃度を測定した。その結果、溶存モノマーのプロピレン濃度は約40%であった。

EPF-52は、気相モノマー組成を75/25とした以外は標準条件とし、10時間連続して運転を行なった。EPF-52の運転終了後、機器を停止してそのまま翌朝まで放置した。再びEPF-52と同一条件に設定したのち、EPF-53の運転を開始し、10時間後に終了した。EPF-52ではEPF-49, 50で製造した約10wt%のシードラテックスを用いたが、EPF-53では、EPF-52で生成したラテックスをそのまま用いた。

溶存モノマー量および溶存モノマー組成の測定および気相モノマー組成の確認を2時間毎に行なった

#### 3.3.3 運転準備

##### (1) 機器の修理

前回の運転では、ガス循環ポンプグランド部からの漏洩のため気相モノマー組成の制御が困難だったので、ガス循環ポンプのグランド交換およびプランジャーの交換（左右共）を行なった。また、オートインジェクターの漏洩も8方コックのローター部を交換して修理した。

前回のTHF洗滌でほとんどのOリングが損傷し交換したが、この時交換しなかったガス混合槽（V-7）上部のOリング部からの漏洩が圧テストの結果発見され、新品と交換した。

##### (2) 系内の洗滌

EPF-51の運転終了後、乳化水溶液（0.5wt%）で系内を洗滌中、反応器内で閉塞が生じたので、反応器内部のみTHFを圧入し、閉塞ポリマーを膨潤させたのち、窒素ガスでバージし閉塞ポリマーを除去した。

また、気液接触槽（V-8）の目皿を点検したところ、乳化破壊したポリマーが確認されたので、系内をフロン（R-113）で洗滌した。

##### (3) 気液分離槽液面計の保溫

気液分離槽（V-9）の液面計の保溫が不十分のため、液面計内部でモノマーが液化し、正確な液面を検出できないことが明らかになつたので、液面計をリボンヒーターで加熱し約60°C

の温度を保つようにした。また、温度上昇防止のため、ヒーター部の温度を検出し、記録計（TR-11）に記録するようにした。

#### (4) その他

モノマーの調整、系内洗滌、脱気等の準備作業は、表3.3.1に示したように通常どおりの方で行なった。

#### 3.3.4 運転状況

圧力、温度、気相モノマー組成および気相モノマーの循環量の経時変化をEPF-52および53について、それぞれ図3.3.1、図3.3.2に示した。

EPF-52、53共に温度が若干変動したが、これは、温水タンクの液面低下により、温水の温度検出が不正確になったためと思われる。また、EPF-52の後半に気相モノマー組成が変動したが、これは8時間目にガス混合槽（V-7）ドレン弁より気相モノマーをサンプリングした際、ドレン弁が完全に閉じていなかったため、気相モノマーの漏洩に伴い追加仕込用モノマー（55/45）が多めに供給されたためである。

#### 3.3.5 運転結果

##### (1) 系内のラテックス量

EPF-53の運転終了後、系内から抜出されたラテックス量は $6.56\text{ l}$  ( $7.007\text{ kg}$ ,  $\rho = 1.068\text{ g/ml}$ )であった。また反応中に抜出したラテックス量はおおよそ次のとおりである。

	(EPF-52)	(EPF-53)
0 hr	—— 15 ml	0 hr —— 17 ml
2 hr	—— 20 ml	2 hr —— 20 ml
4 hr	—— 20 ml	4 hr —— 20 ml
6 hr	—— 20 ml	6 hr —— 20 ml
8 hr	—— 20 ml	8 hr —— 20 ml
10 hr	—— 20 ml	10 hr —— 20 ml

また、抜出されずに系内に残ったラテックス量（水量換算）は次のように推定された。

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	9.4 g/l-H <sub>2</sub> O
系内の残存ポリマー量	84.6 g
系内の残存水量	0.37 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3.3.2に、またEPF-51の結果と比較して図3.3.3、図3.3.4に示した。

図3.3.3で明らかなように、ラテックス中の溶存モノマー量はラテックスのポリマー濃度に比例して増大し、また同一ポリマー濃度では、気相モノマー組成が90/10の場合（EPF-51）より溶存モノマー量は増加している。一方、溶存モノマー中のプロピレン濃度は、図3.3.4で明らかなようにポリマー濃度によらずほぼ一定で、その値は約40.5%であった。また、溶存モ

ノマー組成と気相モノマー組成との間には、図3.3.5に示すような相関がみられ、溶存モノマー組成のばらつきは気相モノマー組成の変動に起因していること、および、気相モノマー組成の変動による溶存モノマー組成の応答が比較的速いことが推察される。

### (3) ラテックスのポリマー濃度、重合速度

EPF-52, 53におけるラテックスのポリマー濃度(約 $10\text{ g}/\ell\text{-H}_2\text{O}$ の乳化剤を含む)の経時変化を図3.3.6に示した。図3.3.6から明らかなように、ポリマー濃度は照射時間とともに直線的に増加し、加速現象はみられなかった。

しかしながら、EPF-52において、8時間目から10時間目にかけては気相モノマーのプロピレン濃度が高いため重合速度が低下していること、および、EPF-53の反応開始直後にプロピレン濃度が低めで重合速度が増加していることを考慮すると、EPF-52, 53共にポリマー濃度の経時変化曲線が下に凸のカーブをしていることが注目される。今回の実験結果のように、溶存モノマー組成がラテックスのポリマー濃度および運転時間に対してほぼ一定という条件下においても加速現象が生じるならば、それはラテックスを循環する重合方法では反応の非定常部分が比較的長く存在することを意味しているものと言えよう。

実測したポリマー濃度(乳化剤を含む)と系内の水量とから求めた重合速度を表3.3.3に示した。また、ポリマー濃度の経時変化が図3.3.6の直線で示されるものとすると、重合速度は約 $46.5\text{ g}/\ell\cdot\text{hr}$ となる。

表 3.3.1 運転作業一覧表 (EPF-52, 53)

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 ℥	1 hr	100 ℥/hr	RT °C		
	フロン(R-113)	9 ℥	3 hr	100 ℥/hr	60 °C	
真 空 脱 気	系 内 の 温 度	脱 気 時 間	備 考			
	50 °C	5 hr				
モ ノ マ リ 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 <sub>2</sub> F <sub>4</sub> /C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> )	備 考
	V - 1	C <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	g	g	50°Cに加温 気相側	* パージ 新規調整
		C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	g	g	54.8/45.2 液相側	
		total	2612*g	g	54.9/45.1	
	V - 2	C <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	g	g	50°Cに加温 気相側	* パージ Na5ポンベよ り移し替え, C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> を323g 追加
		C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	g	323 g	73.4/26.6 液相側	
		total	2499*g	g	73.0/27.0	
	V - 3	C <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	g	309 g	50°Cに加温 気相側	* パージ No.1ポンベよ り移し替え, C <sub>2</sub> F <sub>4</sub> を309g 追加
		C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	g	g	89.3/10.7 液相側	
		total	2490*g	g	89.5/10.5	
	V - 5	C <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	g	g		新規調整
		C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	g	1100 g		
		total	g	1100 g		
	V - 6	C <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	g	g	40°Cに加温 気相側	新規調整
		C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	g	17 g	94.6/5.4	
		total	g	1367 g		
漏 洩 テ スト	テ 斯 ト ガ ス	テ 斯 ト 壓 力	放 置 時 間	異 常 の 有 無	備 考	
	N <sub>2</sub>	50 kg/cm <sup>2</sup> ·G	20 hr	無		
ス シ ー ド 仕 込 ク	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	37.0 ℥	35.5 ℥	1.5 ℥		
	全 液 系	37.0 ℥	30.0 ℥	7.0 ℥		

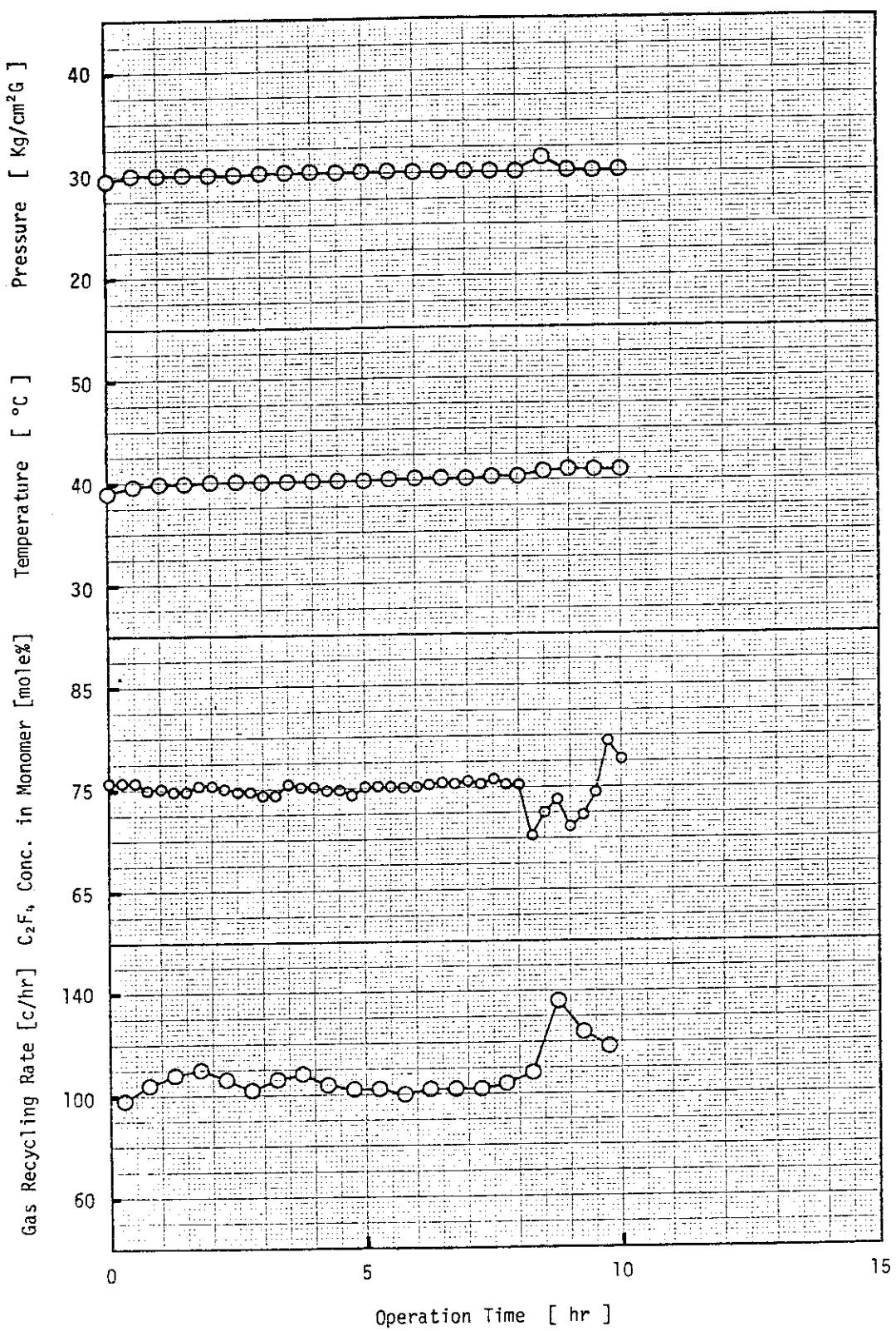


図 3.3.1 EPF-52 の運転データ

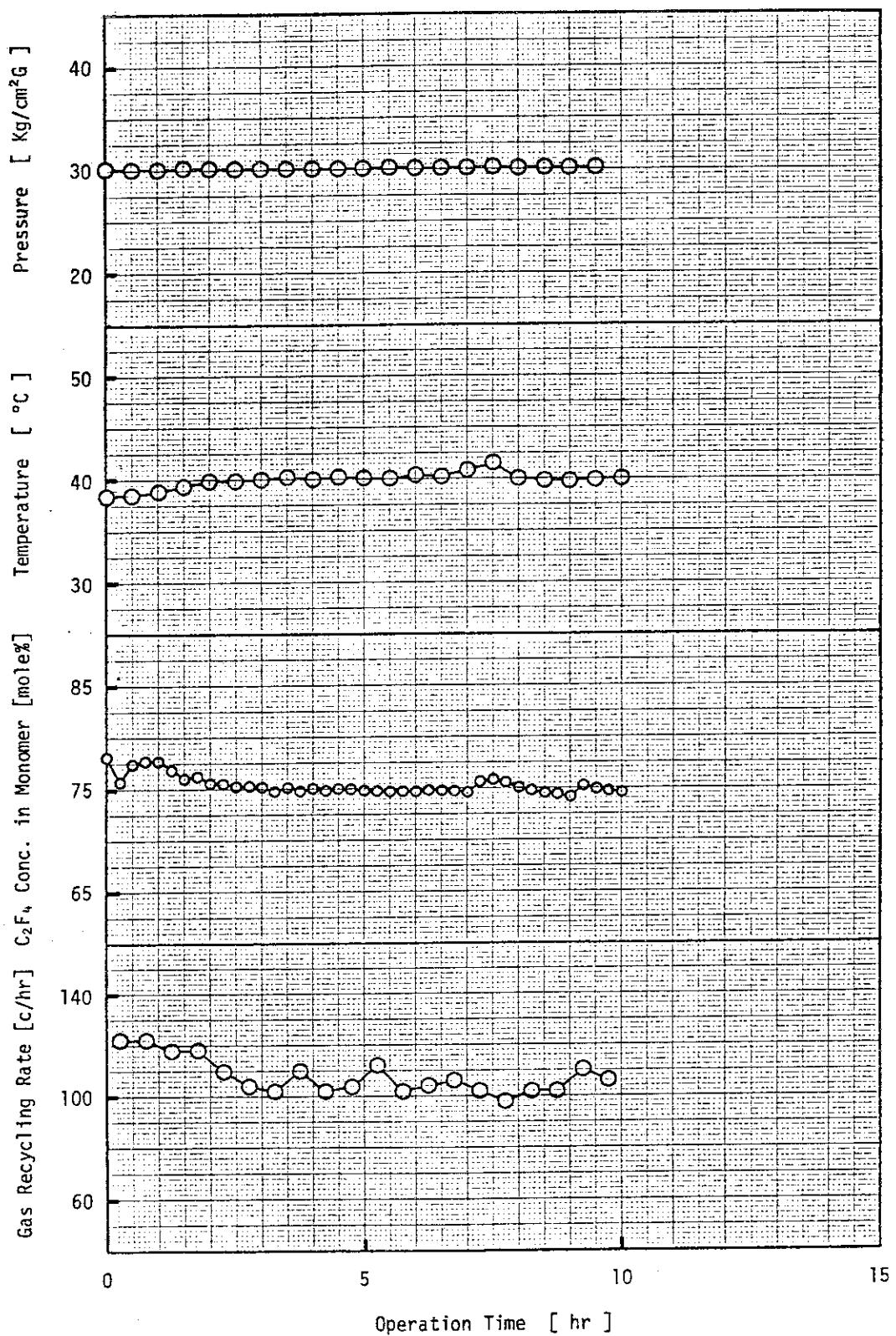


図 3.3.2 EPF-53 の運転データ

表 3.3.2 循環ラテックス中の溶存モノマー量、溶存モノマー組成

Run No. EPR-	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%)	単位液当りの溶存モノマー量		備 考			
							C <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>				
52	11:30	18:30	0.0	作動中	11.6	68.4	61.3	38.7	2.45 × 10 <sup>-4</sup> (—)*	1.90 × 10 <sup>-2</sup> (—)*	25.1 (—)*	* ( )は付属 スクロード
	12:1	10:30	0.0	"	11.6	68.4	59.7	40.3	2.45 × 10 <sup>-4</sup> (21.6)	1.88 × 10 <sup>-2</sup> (21.6)	24.2 (21.6)	10.30
	11:30	0.0	"	11.4	68.6	59.6	40.4	2.50 × 10 <sup>-4</sup> (24.3)	1.92 × 10 <sup>-2</sup> (24.3)	24.0 (24.3)		
	12:30	0.0	"	10.3	59.7	59.4	40.6	2.41 × 10 <sup>-4</sup> (24.2)	1.84 × 10 <sup>-2</sup> (24.2)	24.3 (24.2)	9.85	
	14:30	2.0	"	11.2	69.0	59.6	40.4	2.56 × 10 <sup>-4</sup> (24.6)	1.96 × 10 <sup>-2</sup> (24.6)	24.2 (24.6)	10.81	
	16:30	4.0	"	11.6	76.4	59.5	40.5	2.74 × 10 <sup>-4</sup> (24.8)	2.10 × 10 <sup>-2</sup> (24.8)	24.5 (24.8)	11.53	
	18:30	6.0	"	10.3	69.7	59.4	40.6	2.81 × 10 <sup>-4</sup> (24.9)	2.15 × 10 <sup>-2</sup> (24.9)	25.3 (24.9)	12.54	
	20:30	8.0	"	9.8	72.2	57.0	43.0	3.06 × 10 <sup>-4</sup> (24.8)	2.30 × 10 <sup>-2</sup> (24.8)	28.5 (24.8)	13.57	
	22:30	10.0	"	9.5	70.5	62.1	37.9	3.09 × 10 <sup>-4</sup> (22.4)	2.41 × 10 <sup>-2</sup> (22.4)	22.7 (22.4)	14.01	
	12:2	10:30	0.0	"	9.4	70.6	60.5	39.5	3.12 × 10 <sup>-4</sup> (21.8)*	2.41 × 10 <sup>-2</sup> (21.8)*	22.5 (21.8)*	14.05
53	12:30	2.0	"	9.1	73.4	60.5	39.5	3.36 × 10 <sup>-4</sup> (24.5)	2.59 × 10 <sup>-2</sup> (24.5)	24.4 (24.5)	14.94	
	14:30	4.0	"	8.7	73.5	58.6	41.4	3.51 × 10 <sup>-4</sup> (25.0)	2.67 × 10 <sup>-2</sup> (25.0)	25.0 (25.0)	15.52	
	16:30	6.0	"	8.3	73.3	59.5	40.5	3.67 × 10 <sup>-4</sup> (25.4)	2.81 × 10 <sup>-2</sup> (25.4)	25.3 (25.4)	16.15	
	18:30	8.0	"	8.1	73.9	59.3	40.7	3.78 × 10 <sup>-4</sup> (25.0)	2.90 × 10 <sup>-2</sup> (25.0)	25.3 (25.0)	16.89	
	20:30	10.0	"	7.9	74.1	59.6	40.4	3.90 × 10 <sup>-4</sup> (25.5)	2.99 × 10 <sup>-2</sup> (25.5)	24.9 (25.5)	17.55	

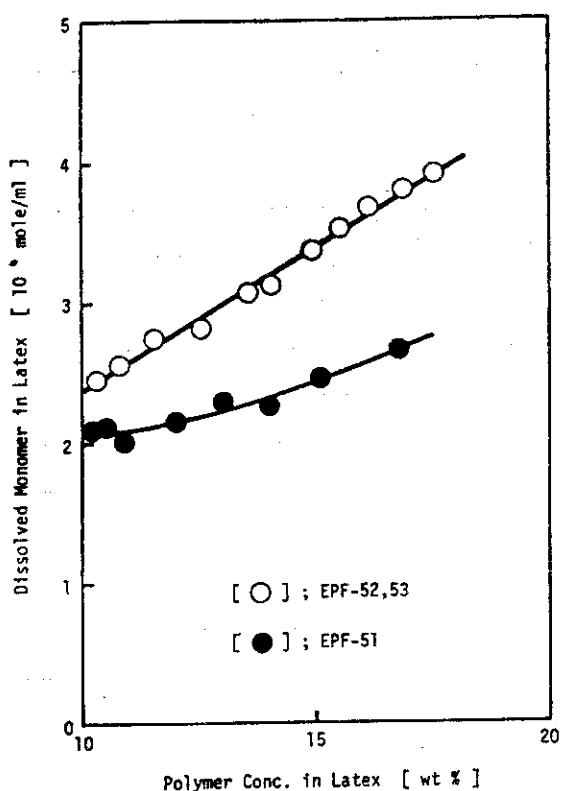


図 3.3.3 溶存モノマー量とポリマー濃度との関係

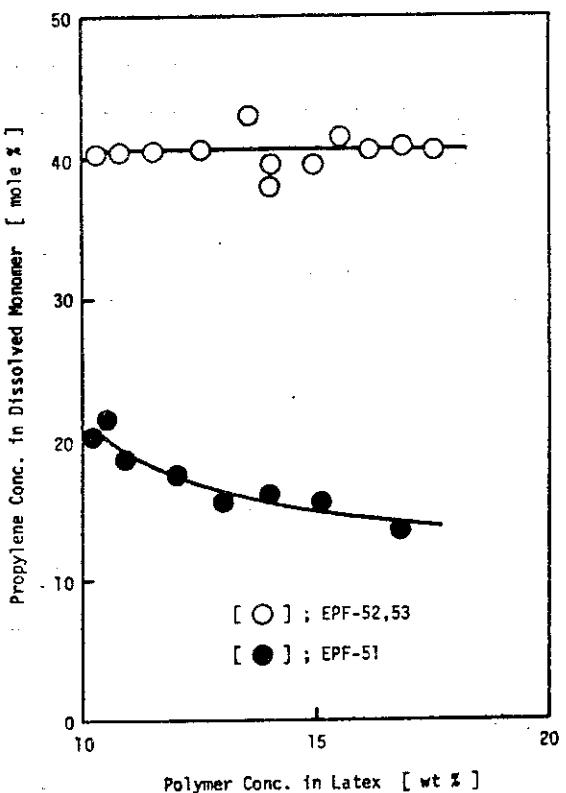


図 3.3.4 溶存モノマーのプロピレン濃度とポリマー濃度との関係

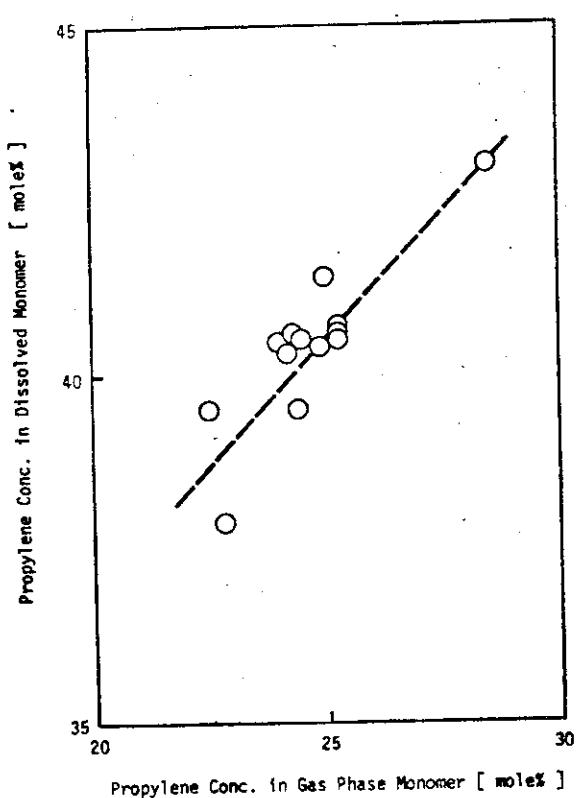


図 3.3.5 気相モノマー組成と溶存モノマー組成との関係

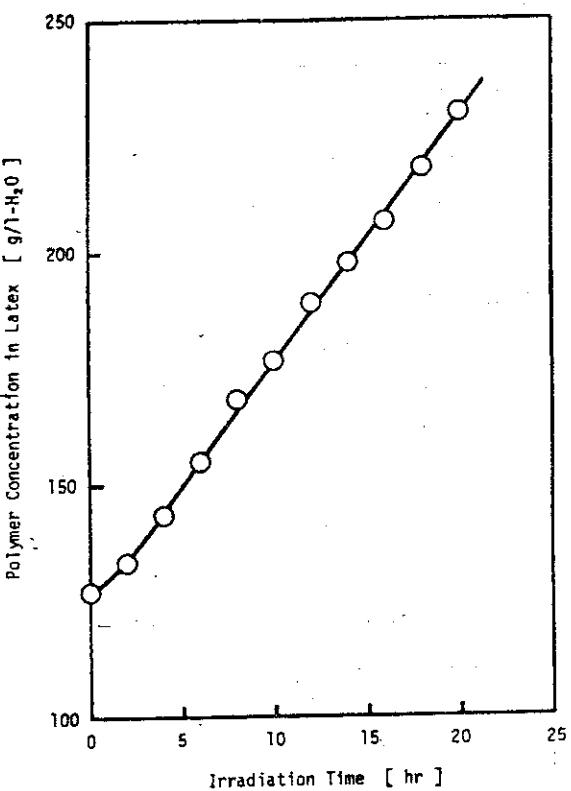


図 3.3.6 ポリマー濃度の経時変化  
(EPF-52,53)

表 3.3.3 E P F - 52, 53 の実験結果

照射時間 (hr)	ポリマー濃度* (g/ℓ-H <sub>2</sub> 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	124.7	6.39	796.8	41.8
4.0	143.4	6.35	910.6	55.4
8.0	168.2	6.31	1061.3	43.9
12.0	188.9	6.25	1180.6	37.6
16.0	206.6	6.21	1283.0	49.8
20.0	229.9	6.17	1418.5	

\* 実測値 (但し乳化剤約 10 g / ℓ-H<sub>2</sub>O を含む)

### 3.4 EPF-54の運転(1977年1月18日)

#### 3.4.1 運転の目的

EPF-41～43の運転で<sup>12)</sup>ポリマー濃度の経時変化に加速現象があることが明らかになり、以来、加速が生じる原因を調べてきた。現在のところ、①ポリマー粒子中の溶存モノマーの組成変化、②ラテックスの循環による後効果重合のどちらかに起因していると考えられるが、溶解度等のデータ不足もあってどちらとも断定できない状況にある。

バッチ重合の結果では、気相プロピレン濃度が10%以下では、プロピレン濃度の低下につれて重合速度も低下する。一方、粒子中のプロピレン濃度は運転時間の経過につれて低下することが予想されるので、加速現象の原因が①と仮定した場合、重合速度は運転時間の経過につれて低下することが、②と仮定した場合は逆に増大することが予想される。

今回は本装置製作の目的でもあり、また、加速現象の原因究明を兼ねて、高テトラフルオルエチレン気相モノマーア下における反応を行なう。

#### 3.4.2 運転の概要

EPF-54の運転条件は気相モノマー組成以外は標準条件で、管型反応器および約10wt%のシードラテックスを用いて運転を行なった。気相モノマーのプロピレン濃度は当初2%で計画したが、反応開始とともにその濃度は低下し、約1.2%前後でほぼ一定になったので、その後はこの一定値に保つように組成を制御した。運転時間は12時間の予定で反応を開始したが終了直前に液循環ポンプが停止したので、直ちに線源を降下し、運転を終了した。液循環ポンプ(P-9)の停止は、反応器内で析出ポリマーによる閉塞が生じたためであった。なお、このポリマーは白色、顆粒状のザラザラとした固体で、懸濁状態で生成したテトラフルオルエチレン過剰のポリマーではないかと推定される。

今回の運転は、ポリマーによる閉塞以外はトラブルも無く、また、気相モノマー組成の制御も良好で、極めて順調であった。

#### 3.4.3 運転準備

##### (1) 系内の洗滌

乳化水溶液で系内を洗滌したのち、気液接触槽(V-8)内を点検したところ、ガス吹出部の目皿の上に直径10mm程の破壊ポリマーが5～6個粒状で残存していた。乳化破壊したポリマーが配管内で塊状となり、圧力でガス混合槽内へ押出されたものと思われる。それでフロン(R-113)で系内の洗滌を実施した。

##### (2) その他の準備

モノマーの調整、系内の洗滌、脱気等の準備作業は通常の方法で行ない、表3.4.1にまとめて示した。

また、今回は前回(EPF-52, 53)と同様、反応条件下で3時間の反応を伴わない空運転を行ない、平衡時における気相モノマー組成の確認を行なった。

### 3.4.4 運転状況

圧力、温度、気相モノマー組成および気相モノマーの循環量の経時変化を図3.4.1に示した。気相モノマーのプロピレン濃度は反応開始時には約2%であったが、反応開始とともに低下し、1.5時間後では約1.2%でほぼ一定になった。その後は75/25の組成の追加仕込用モノマーも順調に供給されるようになり、ハンチングしながらも±0.3%の変動幅で組成は良好に制御され、本装置の制御性の良さを実証した。

反応圧力は反応器出口ラインに取付けてある圧力計(PI-12)の指示値で示してあるので、ラテックス循環ポンプ(P-9)が停止時の圧力は図3.4.1には記録されていないが、ラテックス循環ポンプ(P-9)出口に設置してあるストレインゲージ型圧力計(PRA-2)の記録では、ポンプ停止時の15分程前から圧力のゆるやかな上昇が検知された。

### 3.4.5 運転結果

#### (1) 系内のラテックス量

EPF-54の運転終了後、系内から抜出されたラテックス量は5.88ℓ( $6.210\text{kg } \rho = 1.056\text{ g/mL}$ )であった。今回は反応器内で閉塞が生じたため、反応器内のラテックス(約0.7ℓ)を抜出すことができなかった。

また、反応中に抜出したラテックス量はおおよそ次のとおりである。

0 ~ 1 hr	45 mL
2 ~ 3 hr	47 mL
4 ~ 5 hr	56 mL
6 ~ 7 hr	76 mL
8 ~ 9 hr	51 mL
10 ~ 11 hr	48 mL
12 hr	38 mL

また、抜出されずに系内に残ったラテックス量(水量換算)は次のように推定された。

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	4.18 g/ℓ-H <sub>2</sub> O
系内の残存ポリマー量	37.6 g
系内の残存水量(推算値)	0.24 ℓ

系内水量の変化はこれらのラテックス抜出量から推算でき、反応開始時の水量は6.56ℓである。一方、初期仕込みのシードラテックス量は貯槽液面計の測定で7.0ℓであり、密度が1.037 g/mL、ラテックス濃度が10.2 wt%であるので、反応開始時の水量は約6.52ℓとなり、両者はよく一致している。

#### (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の測定結果を表3.4.2に示した。

溶存モノマー量はポリマー濃度の増加にもかかわらず、減少する傾向を示し、溶存モノマーのプロピレン濃度も反応開始時の4.9%から急激に低下した。これらの結果から、今回の運転では粒子に対するモノマー、主としてプロピレンの供給が不十分であったものと思われる。

## (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(約10g/ $\ell$ -H<sub>2</sub>Oの乳化剤を含む)の経時変化を図3.4.2に示した。また表3.4.3に重合速度の算出結果を示した。

図3.4.2から明らかなように、ポリマー濃度の測定値にはばらつきがみられるものの、気相モノマーのプロピレン濃度が約1.3%の高テトラフルオルエチレン組成領域においても加速現象がみられた。表3.4.3に示した重合速度はポリマー濃度が図3.4.2の実線で示されたとしたときの値である。

表 3.4.1 運転準備作業一覧表 (E P F - 54)

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 ℥	2 hr	100 ℥/hr	R T °C	
	フロン(R-113)	9 ℥	4 hr	100 ℥/hr	50 °C	
真 空 脱 気	系 内 の 温 度	脱気時間	備 考			
	50~70°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 <sub>2</sub> F <sub>4</sub> /C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> )	備 考
	V-1 C <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	3045 g	g	3045 g	50°C, 4.5 hr 加温 気相側	* No 5 ボン ベ(89/11) より移し替 え
	V-1 C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	155 g	278 g	433 g	74.5/25.5 液相側	
	V-1 total	3200* g	g	3478 g	74.5/25.5	
	V-2 C <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	g	g	3425 g	38°C, 5 hr 加温 気相側	96.9/3.1 液相側
	V-2 C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	g	g	35 g	97.0/3.0	
	V-2 total	g	g	3460 g		
	Na 5 C <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	g	g	3262 g	98.9/1.0	V-3, V-5, V-6は 前回のまま
	Na 5 C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	g	g	4 g		
	Na 5 total	g	g	3266 g		
	V-5 C <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	g	g	g		
	V-5 C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	g	g	g		
	V-5 total	g	g	g		
	V-6 C <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	g	g	g		
	V-6 C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	g	g	g		
	V-6 total	g	g	g		
漏洩 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 <sub>2</sub>	50 kg/cm <sup>2</sup> · G	1 hr	無		
ス シ ー の ド ラ 仕 テ ック	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	29.7 ℥	28.0 ℥	1.7 ℥		
	全 液 系	29.7 ℥	22.7 ℥	7.0 ℥		

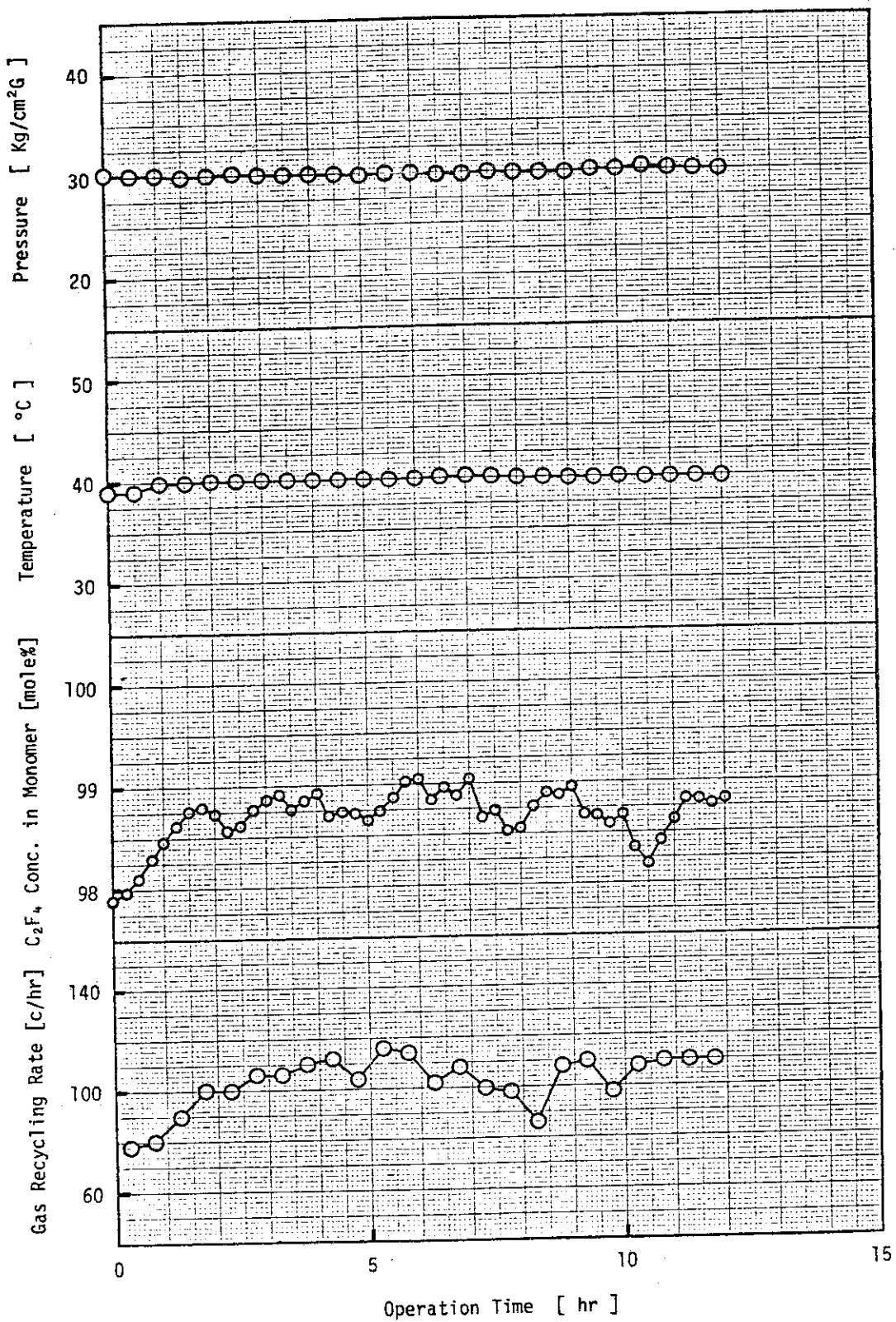


図 3.4.1 E P F - 54 の運転データ

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	サンプリング EPF-	時 刻	照射時間 ( hr )	採取液量 (mℓ)	採取ガス量 (mℓ)	室温 (°C)	採取ガス組成(モル%)	単位液量当たりの溶存モノマー量 (g/mℓ)	備 考	
									気相モノマー組成 (C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> mole%)	ポリマー濃度 (wt %)
54	1/18 10:30	0.0	16.6	74.4	14.0	95.06	4.94	$2.26 \times 10^{-4}$	$2.15 \times 10^{-2}$ ( 2.11 )*	10.24
		2.0	20.2	80.8	16.5	97.65	2.35	$2.06 \times 10^{-4}$	$2.03 \times 10^{-2}$ ( 1.27 )	1.49 10.57
		4.0	17.8	82.7	16.5	98.05	1.95	$1.96 \times 10^{-4}$	$1.93 \times 10^{-2}$ ( 1.08 )	1.20 10.94
		6.0	19.2	80.8	15.5	98.56	1.44	$1.78 \times 10^{-4}$	$1.76 \times 10^{-2}$ ( 0.956 )	1.13 11.48
		8.0	20.2	83.3	10.8	98.32	1.68	$1.77 \times 10^{-4}$	$1.75 \times 10^{-2}$ ( 1.45 )	1.35 12.02
		10.0	20.1	82.0	10.0	98.84	1.16	$1.76 \times 10^{-4}$	$1.75 \times 10^{-2}$ ( 1.32 )	1.51 12.46
		12.0	29.6	72.0	10.0	98.64	1.36	$1.05 \times 10^{-4}$	$1.04 \times 10^{-2}$ ( 1.18 )	1.53 P-9 停止中 13.39

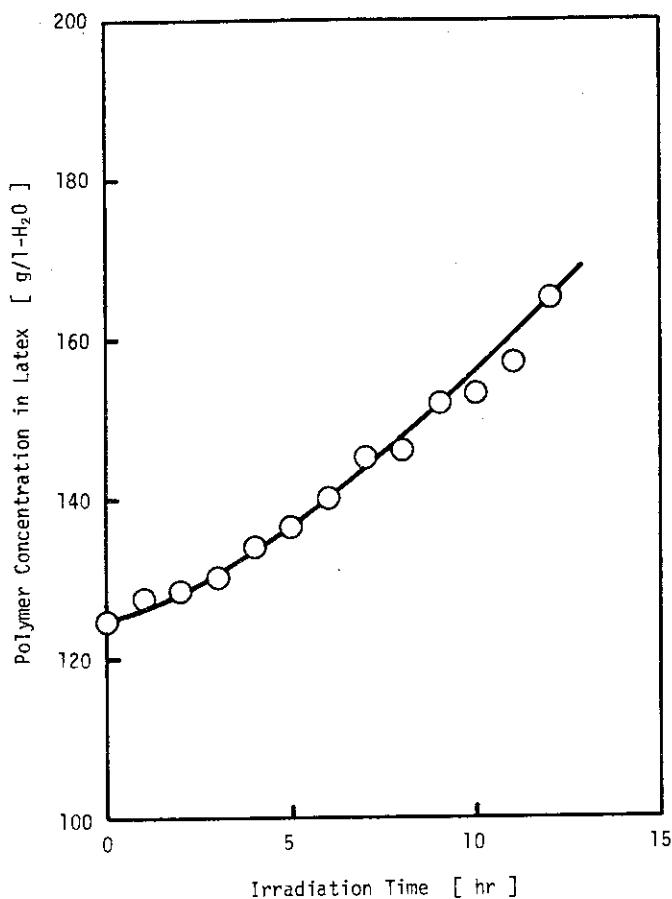


図 3.4.2 ポリマー濃度の経時変化 (E P F - 54)

表 3.4.3 EPP-54 の実験結果

照 射 時 間 (hr)	ポリマー濃度 <sup>*</sup> (g/ℓ-H <sub>2</sub> 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	124.0	6.56	813.4	15.8
2.0	128.0	6.52	834.6	21.3
4.0	133.2	6.48	863.1	25.7
6.0	139.6	6.43	897.6	29.3
8.0	147.5	6.35	936.6	32.9
10.0	155.7	6.30	980.9	36.2
12.0	165.0	6.24	1029.6	

\* 図 3.4.2 のスムースカーブから求めた値 (乳化剤約 10 g/ℓ-H<sub>2</sub>Oを含む)

### 3.5 EPF-55の運転（1977年2月3日）

#### 3.5.1 運転の目的

EPF-51, EPF-52, 53, EPF-54では、プロピレン濃度がそれぞれ10.2%, 25.1%, 1.3%の気相モノマー組成下での一連の反応を実施した。今回は引き続きプロピレン濃度が5%の気相モノマー組成下における運転を行ない、気相モノマー組成の反応におよぼす効果を明らかにする。

#### 3.5.2 運転の概要

運転条件は気相モノマー組成以外はEPF-51～54と同様の標準条件で、管型反応器および約10wt%のシードラテックスを用いて運転を行なった。

気相モノマーのプロピレン濃度は5%を目標にしたが、反応開始後の2時間は平均4.3%でやや低めであった。しかし、その後はほぼ目標どおりの組成を維持することができた。

運転時間は当初12時間を予定して反応を開始したが、約9.8時間後に反応器内で閉塞が生じ、液循環ポンプ(P-9)が停止したので、運転を中止した。なお、閉塞の原因となった析出ポリマーは、EPF-54での閉塞原因となったポリマーとほぼ同一の性状であった。

#### 3.5.3 運転準備

##### (1) 反応器内閉塞ポリマーの除去

EPF-54の運転では反応器内で析出ポリマーによる閉塞が生じた。反応器を分解し、閉塞状況を調べた結果、閉塞個所は2ヶ所で、顆粒状ポリマーがブリッジングを起こしていた。この閉塞個所は液圧で加圧されたためか、簡単には除去できず、手製の長軸ドリルで切削して除去した。また、閉塞個所以外でも多量の顆粒状ポリマーが管壁に付着し、曲りの部分等にもやわらかく沈殿していた。

反応器本体、継手、熱電対取付口等の閉塞および付着ポリマーを完全に除去したのち、水洗を行なった。

##### (2) 気液接解槽、気液分離槽の点検

乳化水溶液で系内を十分に洗滌したのち、気液接觸槽(V-8), 気液分離槽(V-9)の上下の蓋をはずし、内部の点検を行なった。

その結果、気液接觸槽の下蓋には多量の顆粒状ポリマーが沈積し、また、器壁にも付着していた。これらのポリマーのうち半分程度回収し、水洗、乾燥後秤量したところ、約44gであった。これらの顆粒状ポリマーは、気液分離槽内にはほとんど残存していなかったことから、気液接觸槽で捕集され、浮上していたものと思われる。

##### (3) その他の準備作業

モノマーの調整、系内のフロン洗滌、脱気等の準備作業は通常の方法で行ない、表3.5.1にその内容をまとめて示した。

### 3.5.4 運転状況

圧力、温度、気相モノマー組成および気相モノマーの循環量の経時変化を図3.5.1に示した。気相モノマーのプロピレン濃度は反応開始からの2時間は約4.3%と目標値より低めであった。これは、追加仕込用モノマー(V-1)のプロピレン濃度が約26.3%と低めであることに起因していると思われたので、直ちに、プロピレン濃度が40.6%の追加仕込用モノマーをV-2のモノマーボンベに調整し、反応開始2時間後より使用した。この結果、気相モノマーのプロピレン濃度は設定値である5%で一定に保たれるようになった。

反応開始後約9.8時間目に反応器内で閉塞を生じたので運転を中止したが、これ以外は特にトラブルも無く運転は順調に行なわれた。

### 3.5.5 運転結果

#### (1) 系内のラテックス量

今回も前回と同様、反応器内で閉塞が生じたため、反応器内のラテックスを完全に抜出すことができなかった。系内から回収できたラテックス量は6.40ℓ(6.826kg,  $\rho = 1.067\text{ g/ml}$ )であった。また、反応中に抜出したラテックス量はおおよそ次のとおりである。

0 ~ 1 hr	——	55 ml
2 ~ 3 hr	——	40 ml
4 ~ 5 hr	——	40 ml
6 ~ 7 hr	——	45 ml
8 ~ 9 hr	——	50 ml

また、抜出されずに系内に残ったラテックス量(水量換算)は、次のように推算された。

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	2.54 g/ℓ-H <sub>2</sub> O
系内の残存ポリマー量	22.9 g
系内の残存水量	0.13 ℓ

#### (2) 系内水量の変化

今回は回収できなかったラテックスがあり、また、系内に残存したラテックス量も不正確と思われる所以、初期に仕込んだラテックス量(ラテックス量7.1ℓ, 密度1.037g/ml, ラテックス濃度10.2wt%, 初期水量6.61ℓ)から系内水量の経時変化を推定し、その結果を表3.5.3にポリマー濃度等と共に示した。

#### (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の測定結果を表3.5.2に示した。溶存モノマーのプロピレン濃度はEPF-54と同様、ポリマー濃度の増加(運転時間)について急激に低下したが、溶存モノマー量は低下することなく若干増加する傾向を示した。

#### (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(約10g/ℓ-H<sub>2</sub>Oの乳化剤を含む)の経時変化を図3.5.2に示した。ポリマー濃度の測定結果にはばらつきがみられるが、これはラテックスのサンプリング時に生じる乳化破壊のためと考えられる。また、図3.5.2で明らかなように、前回と同様、ポリマ

一濃度の時間変化に加速がみられた。

ポリマー濃度が図 3.5.2 の実線で示されたときの重合速度の算出結果を、系内水量の変化とともに表 3.5.3 に示した。

表 3.5.1 運転準備作業一覧表 (E P F - 55)

系内洗滌	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 hr	100 ℥/hr	R T °C	
	フロン (R-113)	10 ℥	5 hr	100 ℥/hr	50 °C	
真空脱氣	系 内 の 温 度	脱 気 時 間	備 考			
	50 °C	5 hr				
モーマー調整	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 <sub>2</sub> F <sub>4</sub> /C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> )	備 考
	V - 1	C <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	1808 g	1134 g	2942 g	50°C, 4.5h 加温 気相側 73.6/26.4 液相側 73.9/26.1
		C <sub>8</sub> H <sub>6</sub>	260 g	170 g	420 g	
		total	2068 g	1304 g	3362 g	
	V - 2	C <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	1283 g	1556 g	2839 g	液相側 59.4/40.6 *概その値 V-2(97/3, 1.6 kg)から約0.3kg ページ後, No.5ボ ンベから約2.2 kg追加
		C <sub>8</sub> H <sub>6</sub>	17 g	646 g	663 g	
		total	1300 *g	2202 *g	3502 *g	
	V - 3	C <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	g	g	3883 g	気相側 94.7/5.3 液相側 94.3/5.7
		C <sub>8</sub> H <sub>6</sub>	g	g	90 g	
		total	865 *g	g	3973 g	
	No 5	C <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	g	g	2746 g	
		C <sub>8</sub> H <sub>6</sub>	g	g	1140 g	
		total	g	g	3886 g	
	V - 6	C <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	g	g	g	
		C <sub>8</sub> H <sub>6</sub>	g	g	g	
		total	g	g	g	
漏洩テスト	テ 斯 ト ガ ス	テ 斯 ト 壓 力	放 置 時 間	異 常 の 有 無	備 考	
	N <sub>2</sub>	50 kg/cm <sup>2</sup> ·G	1.5 hr	無		
スシードラ仕込	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	22.2 ℥	20.8 ℥	1.4 ℥		
	全 液 系	22.2 ℥	15.1 ℥	7.1 ℥		

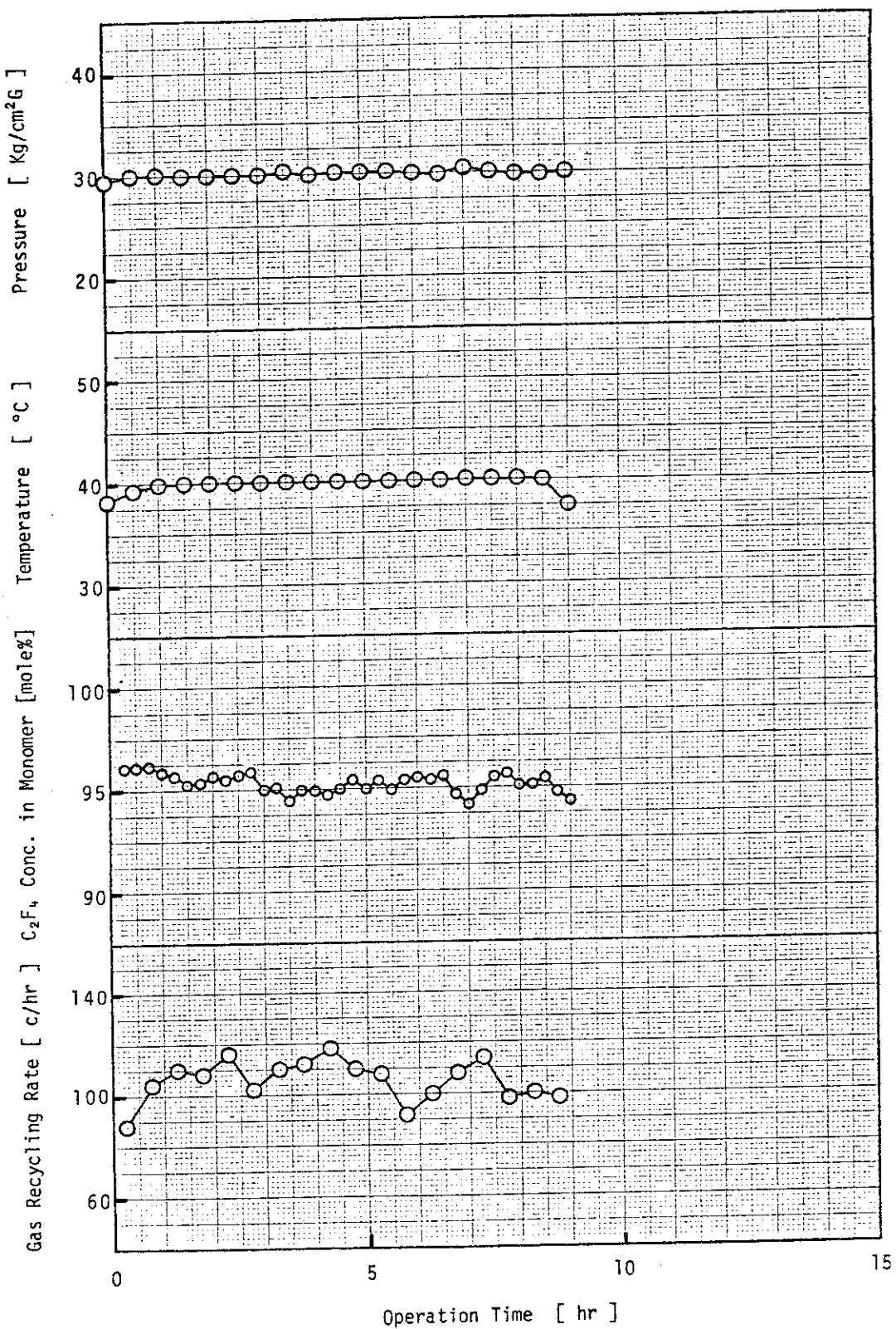


図 3.5.1 E P F - 55 の運転データ

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. E.P.F.	サンプリング 時 刻	照射時間 ( hr )	採取液量 ( ml )	採取ガス量 ( ml )	室温 ( °C )	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 <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	(mole/ml)	
55	2/3 10:00	0.0	21.5	86.5	15.0	90.1	9.89	1.70 × 10 <sup>-4</sup>	1.60 × 10 <sup>-2</sup>	5.62	10.19
	12:00	2.0	18.3	74.2	15.5	93.0	7.03	1.71 × 10 <sup>-4</sup>	1.64 × 10 <sup>-2</sup>	5.16	10.90
	14:00	4.0	17.2	73.3	16.8	92.4	7.56	1.79 × 10 <sup>-4</sup>	1.71 × 10 <sup>-2</sup>	5.98	11.79
	16:00	6.0	16.7	74.3	17.0	93.9	6.14	1.87 × 10 <sup>-4</sup>	1.80 × 10 <sup>-2</sup>	5.41	12.58
	18:00	8.0	20.1	89.9	11.0	94.1	5.87	1.92 × 10 <sup>-4</sup>	1.85 × 10 <sup>-2</sup>	5.32	13.81

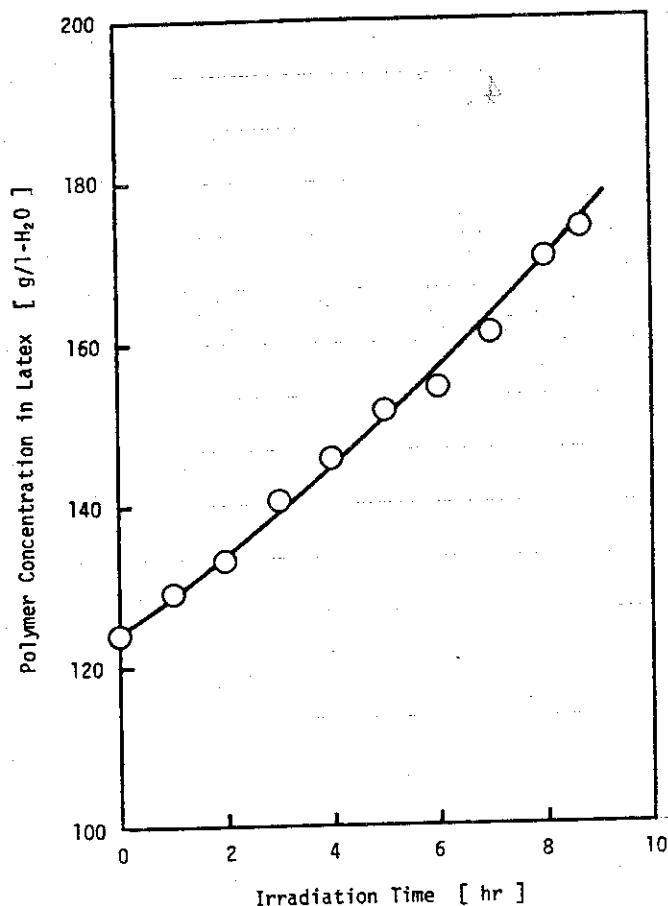


図 3.5.2 ポリマー濃度の経時変化 (E P F - 55)

図 3.5.3 E P F - 55 の実験結果

照射時間 (hr)	ポリマー濃度* (g/ℓ-H <sub>2</sub> 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	124.4	6.57	817.3	41.3
2.0	133.7	6.53	873.1	48.4
4.0	144.6	6.49	938.5	53.5
6.0	156.7	6.45	1010.7	61.9
8.0	171.0	6.40	1094.4	

\* 図 3.5.2 のスムースラインから求めた値 (乳化剤約 10 g/ℓ-H<sub>2</sub>O を含む)

## 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-51～55の運転で実測した循環ラテックス中の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。

ラテックス中の溶存モノマー量は、図4.1で明らかなように、EPF-52, 53 (●), EPF-51(○)およびEPF-55 (●)ではポリマー濃度の増加に伴って増大するのに対して、気相モノマーのプロピレン濃度が約1.3%のEPF-54 (●)ではポリマー濃度の増加にもかかわらず逆に低下する傾向を示した。また、同一ポリマー濃度における溶存モノマー量は、気相モノマーのプロピレン濃度が最も高い(約25.1%)EPF-52, 53での測定値(●)が最も大きく、気相モノマーのプロピレン濃度が低下するにつれて減少する傾向を示した。この傾向は、静的平衡状態における気相モノマー組成と溶存モノマー量との関係<sup>13)</sup>と一致する。しかし、ラテックスのポリマー濃度が16.8 wt %の静的平衡状態における溶存モノマー量は、気相モノマーのプロピレン濃度がEPF-54, EPF-55, EPF-51およびEPF-52, 53に相当する1.3%, 5.0%, 10.2%および25.1%では、それぞれ $3.2 \times 10^{-4}$ ,  $3.3 \times 10^{-4}$ ,  $3.5 \times 10^{-4}$ および $5.1 \times 10^{-4}$  mole/mlであり<sup>13)</sup>、また、ポリマー濃度が10 wt %の場合には、それぞれ $1.9 \times 10^{-4}$ ,  $2.2 \times 10^{-4}$ および $3.2 \times 10^{-4}$  mole/mlと推定されることから、EPF-51～55で実測されたラテックス中の溶存モノマー量は、いずれの場合も静的平衡量よりも低く、その差は反応の進行とともに増大する傾向を示した。

一方、溶存モノマーのプロピレン濃度は、図4.2で明らかなように、気相モノマーのプロピレン濃度が25.1%のEPF-52, 53 (●)ではポリマー濃度によらずほぼ一定であるのに対して、気相モノマーのプロピレン濃度が10%以下のEPF-51(○), EPF-54 (●), EPF-55 (●)ではいずれもポリマー濃度の増加(反応の進行)とともに減少した。また、静的平衡状態における溶存モノマーのプロピレン濃度と気相モノマーのプロピレン濃度との関係<sup>13)</sup>で明らかなように、溶存モノマー組成は気相モノマー組成に大きく依存し、気相モノマーのプロピレン濃度がEPF-54, EPF-55, EPF-51およびEPF-52, 53に相当する1.3%, 5.0%, 10.2%および25.1%では、溶存モノマーのプロピレン濃度はそれぞれ2.5%, 9.5%, 18.5%および42%であり、これらの濃度はポリマー濃度が10 wt %以上の高い領域ではポリマー濃度には依存せずほぼ一定である。これらの静的平衡状態における溶存モノマーのプロピレン濃度とEPF-51～55の反応中に測定された値を比較すると、反応開始時(ポリマー濃度が約10.2%)では溶存モノマーのプロピレン濃度はいずれの場合も静的平衡濃度とほぼ等しいが、EPF-52, 53の場合を除いては、反応の進行とともに静的平衡濃度よりも低下し、ポリマー粒子中のプロピレンの消費速度がテトラフルオルエチレンよりも大きいことを示唆している。一方、気相モノマーのプロピレン濃度が25.1%のEPF-52, 53では、反応が進行して溶存モノマー量が静的平衡量より低下しているにもかかわらず、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40.5%で一定であった。これは、ポリマー粒子中のモノマー組成が重合反応によって消費されるモノマー組成(約50/50)とほぼ等しいので、溶存モノマー量が静的平衡量より減少しても溶存モノマー組成には影響しないことによるものと考えられる。

#### 4.2 ポリマー粒子中のモノマー量、モノマー組成、転化率

4.1では、ラテックス中に溶存するモノマー量およびモノマー組成と、ラテックスのポリマー濃度や気相モノマー組成との関係を明らかにしたが、重合反応への影響について考察する場合には、反応の場であるポリマー粒子中のモノマー量やモノマー組成をもって比較・検討することが望ましい。

ラテックス中に溶存するモノマー量は、水に溶解しているモノマーとポリマー粒子中に存在しているモノマーの総和として実測されているので、水に溶解しているモノマー量を差引くことにより、ポリマー粒子中のモノマー量を求めることが可能である。

種々の気相モノマー組成での静的平衡状態における水へのモノマーの溶解度および溶解モノマー組成の測定結果<sup>13)</sup>を用いて、EPF-51～55の運転中におけるポリマー粒子中のモノマー量およびモノマー中のプロピレン濃度を求め、その結果を表4.1に示した。また、表4.1には、ポリマー粒子中のテトラフルオルエチレンおよびプロピレンと静的平衡量との比、およびラテックスが反応器内を通過するまでに重合より消費される割合(転化率)を併せて示した。

ポリマー粒子中のモノマー量およびモノマー組成の経時変化や気相モノマー組成による影響は、ラテックス中における場合とその挙動において大差がない。これは、ラテックスのポリマー濃度が10wt%以上であるため、水へのモノマーの溶解量はポリマー粒子中に溶存するモノマー量に比べて少いことによる。

ポリマー粒子中のテトラフルオルエチレン量と静的平衡量との比は、反応の進行や気相モノマー組成によらず70～80%でほぼ一定であるのに対して、ポリマー粒子中のプロピレン量と静的平衡量との比は、反応の進行とともに減少する傾向を示し、この傾向は気相モノマーのプロピレン濃度が小さいほど顕著であった。これは、気相モノマーのプロピレン濃度が低いほど水中に溶解するモノマー中のプロピレン濃度も低く、水中とポリマー粒子中のプロピレン濃度に十分な濃度差が無いため、ポリマー粒子中でのプロピレンの消費速度が同じであったとしても、気相モノマーのプロピレン濃度が低い場合には水中から粒子中へのプロピレンの移動速度が小さく、粒子中の消費に見合うだけのプロピレンの供給が得られないことによるものと考えられる。

ラテックスが反応器を通過する間に消費される粒子中のテトラフルオルエチレンおよびプロピレンの割合(転化率)を求めた。その結果、表4.1に示したように、テトラフルオルエチレンの転化率は運転時間や気相モノマー組成にはほとんど依存せず1%前後であるのに対して、プロピレンの転化率は運転時間と気相モノマー組成に大きく影響されることが明らかとなった。すなわち、気相モノマーのプロピレン濃度が25.1%のEPF-52, 53では、ポリマー粒子の生長とともに粒子中のプロピレン量は増大し、かつ重合速度が一定であるため、プロピレンの転化率は反応の進行とともに2.5から1.6%まで低下したが、気相モノマーのプロピレン濃度が

EPF-52, 53 よりも低いEPF-51, 54, 55では、プロピレンの転化率はいずれも反応の進行とともに増大する傾向を示し、この傾向は気相モノマーのプロピレン濃度が低いほど顕著であった。

気相モノマーのプロピレン濃度が約 1.3 % の EPF-54 では、プロピレンの転化率は 100 % を越える場合もあることを示した。これは理論上はあり得ない事であるが、転化率の計算に際しては、①反応は反応器内のみで起る、②テトラフルオルエチレンとプロピレンが 1 : 1 の割合でモノマーが消費される（交互共重合）、③反応の場はポリマー粒子内だけである、という仮定に基づいているため、この仮定を満足しない場合には転化率が 100 % を越えることもあり得る。したがって、EPF-54 でプロピレンの転化率が計算の上で 100 % を越えたということは、ポリマー粒子内の生長鎖ラジカルが反応器から出た後もある程度生長を続けるか、生成した共重合体の交互性が崩れてテトラフルオルエチレンが過剰のポリマー組成となっているか、あるいは、ポリマー粒子内での反応の他に水中においても懸濁状態で重合反応が起っている、などの可能性を示唆している。事実、後述するように、EPF-54 で生成したポリマーの組成はプロピレン 1 ユニットに対してテトラフルオルエチレンユニットが約 1.8 ユニットで、明らかにテトラフルオルエチレンが過剰のポリマー組成となっている。また、反応器の閉塞の原因となったポリマーは顆粒状のザラザラしたポリマーで、懸濁状態で生成したテトラフルオルエチレン過剰の共重合体と推定される。

#### 4.3 重合速度、共重合体組成

EPF-49～55 の運転結果を反応条件とともに一覧表にして表 4.2 に示した。

##### 4.3.1 重合速度とポリマー濃度との関係

EPF-51～55 の実験で得られた重合速度をそれぞれポリマー濃度に対してプロットし図 4.3 に示した。

気相モノマーのプロピレン濃度が 25.1 % の EPF-52, 53 (●) では、ポリマー濃度（反応の進行）によらず重合速度がほぼ一定であるのに対して、気相モノマーのプロピレン濃度がそれぞれ 10.2 %, 5.0 %, 1.3 % の EPF-51 (○), EPF-55 (●), EPF-54 (●) では、いずれもポリマー濃度の増加（反応の進行）とともに重合速度は増大し、気相モノマーのプロピレン濃度が 10 % 以下ではいずれも加速現象がみられた。しかし、気相モノマーのプロピレン濃度が約 25 % では顕著な加速現象はみられず、気相モノマー組成が加速現象を生じる一つの原因になっていることが明らかとなった。

EPF-44～47 の実験の結果<sup>12)</sup>、気相モノマーのプロピレン濃度が約 10 % の条件下では、ラテックスの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ふいわゆる「加速現象」がみられ、線量率が低いほど加速が顕著であったが、線量率が比較的高い EPF-44, 45 の場合には、ポリマー濃度が 10 % を越えると加速現象は無くなり、重合速度がほぼ一定になる傾向を示した。しかし、今回の実験の結果では、図 4.3 で明らかなように、気相モノマーのプロピレン濃度が 10 % 以下の条件では、ポリマー濃度が 10 % 以上であっても加速が生じ、かつ、

本実験条件範囲では、ポリマー濃度が増大しても重合速度は一定にならず、重合速度の変化をポリマー濃度で整理することは適当でないことが明らかとなった。

これまで加速が生ずる原因について種々の検討を行なってきたが<sup>11,12)</sup> ポリマー濃度（ポリマー粒子の大きさ）の変化が加速に関与するかどうか明らかではなかった。この点を明らかにするため、EPF-51の運転ではEPF-45と同一条件で、シードラテックスのみを約3wt%のポリマー濃度のものから約10wt%の高濃度のものに替えて実験を行なった。その結果、既に図3.2.3に示したように、ポリマー濃度の経時変化はEPF-45の場合と全く同様の傾向を示し、加速現象はポリマー濃度（ポリマー粒子の大きさ）には依存せず、他の反応条件が同一であれば、反応時間のみに依存するものと考えられる。

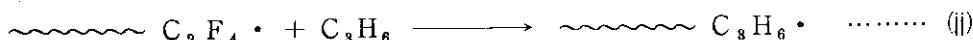
#### 4.3.2 重合速度と気相モノマー組成との関係

重合速度をポリマー濃度と対応させて評価するのは適当でないことを指摘したが、ここでは便宜的に、図4.3に示した重合速度とポリマー濃度との関係から、種々のポリマー濃度（反応時間にはほぼ対応する）における重合速度を求め、図4.4に示すように気相モノマーのプロピレン濃度との関係を求めた。

この結果、反応時間が短いとき（ポリマー濃度が120g/l-H<sub>2</sub>O）には、気相モノマーのプロピレン濃度が5～25%の範囲では重合速度はほぼ一定で、5%以下になると重合速度が急激に低下する傾向を示したが、反応が進行した時点での重合速度は、気相モノマーのプロピレン濃度が5～10%の間で最大となることが明らかとなった。

回分法による基礎実験の結果<sup>1)</sup>、気相モノマーのプロピレン濃度が5～100%の範囲では、重合速度は気相モノマーのプロピレン濃度の低下とともに増大することが明らかにされていて、本実験結果はその傾向において基礎実験結果と一致する。さらに本実験では、気相モノマーのプロピレン濃度が5%以下になると重合速度は逆に低下することが明らかとなった。

テトラフルオルエチレンとプロピレンの共重合反応における生長の素反応は次式で示される。<sup>3)</sup>



塊状重合のモノマー反応性比から、生長プロピレンラジカルは生長テトラフルオルエチレンラジカルよりも安定であるので<sup>3)</sup>、ポリマー粒子中のプロピレン濃度が十分なときは(i)の反応が生長反応の律則となっているものと考えられる。したがって、気相モノマーのプロピレン濃度の低下によりポリマー粒子中のテトラフルオルエチレンの割合が増加すると、(i)の反応速度が増大する一方、プロピレンへの退化性連鎖移動<sup>3)</sup>による停止反応が抑制されるので、気相モノマーのプロピレン濃度の低下とともに重合速度は増大する。

気相モノマーのプロピレン濃度が5%以下になると逆に重合速度の低下がみられたが、これはポリマー粒子中のプロピレン濃度の極端な低下により、(ii)の反応が生長反応の律則となっていることを示していると考えられる。ポリマー粒子中のプロピレン濃度の極端な低下は、プロピレンへの退化性連鎖移動による1分子停止反応が抑制されるが、この場合には生長鎖ラジカルと開始ラジカルとの再結合による停止反応支配的になるので、生長鎖ラジカルの寿命はそれ

ほど延びず、重合速度の顕著な増加には結びつかないものと考えられる。したがって、最高の重合速度が得られるのは(i)と(ii)の反応速度がほぼ同じになる場合であり、この条件を満す気相モノマーのプロピレン濃度は5～10%の範囲で、ポリマー粒子中のモノマーのプロピレンの割合では5～15%であるものと考えられる。

#### 4.3.3 共重合体組成と気相モノマー組成との関係

テトラフルオルエチレンとプロピレンの共重合反応は、モノマー組成の広い範囲にわたって交互共重合反応が成立する。回分法による乳化重合で生成した共重合体は、初期仕込みのモノマー組成比( $C_2F_4/C_3H_6$ モル比)が0.1から9.0の範囲で、テトラフルオルエチレン単位とプロピレン単位が1:1の組成を有することが明らかにされている<sup>1)</sup>。

表4.3にEPF-51～55で生成した共重合体の元素分析結果を示した。表4.3の注釈に示したように、試料の共重合体にはシードポリマーが含まれているため、必ずしもEPF-51～55の反応条件下で生成した共重合体の結果のみを表わしてはいないが、概その傾向を把握することは可能である。

テトラフルオルエチレン単位とプロピレン単位が1:1の共重合体のフッ素(F)、水素(H)、炭素(C)の割合(wt%)は、それぞれ53.5%，4.23%，42.3%である。

気相モノマーのプロピレン濃度がそれぞれ10.2%および25.1%の条件下で生成したEPF-51およびEPF-52, 53の最終ポリマーは、そのF含有量がいずれも53.8%で共重合体組成( $C_2F_4/C_3H_6$ モル比)が1:1のF含有量と良く一致していることから、ほぼ1:1の組成になっているものと考えられる。これに対して、気相モノマーのプロピレン濃度がそれぞれ5%および1.3%の条件下で生成したEPF-55およびEPF-54の最終ポリマーは、そのF含有量がそれぞれ54.4%および56.5%と1:1の組成のF含有量よりも若干多くなっていて、共重合体組成がテトラフルオルエチレン過剰になっていることを示している。これらのF含有量はシードポリマーの寄与を含んだものであり、実際に生成した共重合体は元素分析に用いた試料の30%前後であることを考慮すると、実際に生成した共重合体のF含有量はさらに大きな値になるはずである。

EPF-54の最終ポリマーをテトラヒドロフラン(THF)に長時間侵漬し、THFに溶けたポリマーとTHFに膨潤はするが完全には溶解しないポリマーとに沪別し、それぞれの元素分析を試みた結果、表4.3に示したように、F, H, Cの含有量に大きな差が生じた。FとHの含有割合から共重合体組成を計算した結果、THFに溶解したポリマーはほぼ1:1の組成を有するのに対して、THFに不溶だったポリマーは約1.8:1の組成を有することが明らかとなった。

THFに不溶だったポリマーの大部分はEPF-54の反応で生成したものと考えられ、気相モノマー組成のプロピレン濃度が1.3%という極端な条件下では、テトラフルオルエチレンが過剰の組成の共重合体が得られ、交互性が崩れることが明らかとなった。

#### 4.4 加速現象について

EPF-41～43 の重合速度におよぼす気相モノマーの循環効果に関する実験で<sup>11)</sup>、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ふいわゆる「加速現象」の存在が顕著化して以来、加速が生じる原因を明らかにするため種々の実験を行なってきた。これまでの実験の結果、加速現象に関して明らかになった事実を列記すると、

- ①シード重合法においても加速が生じる。
- ②線量率が低いほど加速は顕著でかつ長時間続く。
- ③気相モノマーのプロピレン濃度が 10 %以下では加速が生じるが、25 %では顕著な加速はみられない。
- ④加速の有無はポリマー濃度(粒子の大きさ)には依存しない。

などであり、ポリマー粒子中のモノマー量、モノマー組成に関しては、

- ⑤気相モノマー組成が 75/25 の場合には、粒子中のモノマー組成は反応時間によらずほぼ一定であるが、気相モノマーのプロピレン濃度が 10 %以下の場合は、反応の進行とともに粒子中のプロピレンの割合が低下し、気相モノマーのプロピレン濃度が低いほどこの傾向は強い。
- ⑥気相モノマー組成が 90/10 の場合には、粒子中のプロピレンの割合が反応時間とともに若干低下するが、粒子中のモノマーに占めるプロピレンの割合は線量率によらず 12%前後で一定である。

などの知見を得た。

これらの知見を総合して判断すると、加速の原因は粒子数の増加によるものではなく、また、ポリマー粒子径の増大や粒子中のモノマー濃度、モノマー組成の変化等も加速の主たる原因ではないと考えられる。加速は気相モノマーのプロピレン濃度が低いときにのみ生じ、また、線量率が低いほど加速が顕著でかつ長時間続くことから、加速の原因は主として生長鎖ラジカル濃度の時間的な増加にあるものと考えられる。

一般にスチレン等の乳化重合においては、ポリマー粒子は 1 個のラジカルを保有しているか全く保有していないかのどちらかであり、粒子全体を平均すると 0.5 個のラジカルを保有していると言われる。これは、生成ポリマーがモノマーに完全に溶解する均一系の場合であり、均一系ではポリマーのモビリティが高く、生長鎖ラジカルを保有する粒子に開始種が侵入すると直ちに再結合停止反応が起こるためと考えられている。

これに対して、テトラフルオルエチレンとプロピレンの共重合体はモノマーには溶けず単に膨潤するのみであるから、ポリマー粒子中のモノマー濃度が低くポリマーのモビリティも均一系に比べると極めて低いものと考えられる。したがって、ポリマー粒子中のプロピレン濃度が低く退化性連鎖移動による 1 分子停止反応が抑制されるような条件下では、生長鎖ラジカルを保有する粒子に開始種が侵入した場合、生長鎖ラジカルと開始種の粒子内の位置関係やラジカルを持つポリマーのモビリティによっては、再結合停止反応を起こさず独自に生長を続けることもあり得るであろう。

本実験のように、ラテックスが反応器中に一定時間滞留したのち再び放射線の照射を受けな

い場へ戻るラテックス循環法による重合方法では、生長鎖ラジカルは反応器外へ出てからもある程度の寿命をもって生長しつづけることも考えられる。このような場合には、反応器出口におけるラジカル濃度の僅かな増加でも、重合速度の増加につながる可能性がある。

現段階では、生長鎖ラジカル濃度の非定常性とラテックス循環法による重合方法とが相乗して加速を生ずる原因となっていると考えられるが、生長鎖ラジカルの平均寿命が粒子中のプロピレン濃度によってどの程度変化するのかは明らかではなく、さらに反応速度論的な検討が必要であろう。

## 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, 伊藤, 町, 岡本 : JAERI-M 9916 (1982年2月)
- 13) 渡辺, 岡本 : JAERI-M 7548 (1978年3月)

い場へ戻るラテックス循環法による重合方法では、生長鎖ラジカルは反応器外へ出てからもある程度の寿命をもって生長しつづけることも考えられる。このような場合には、反応器出口におけるラジカル濃度の僅かな増加でも、重合速度の増加につながる可能性がある。

現段階では、生長鎖ラジカル濃度の非定常性とラテックス循環法による重合方法とが相乗して加速を生ずる原因となっていると考えられるが、生長鎖ラジカルの平均寿命が粒子中のプロピレン濃度によってどの程度変化するのかは明らかではなく、さらに反応速度論的な検討が必要であろう。

## 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, 伊藤, 町, 岡本 : JAERI-M 9916 (1982年2月)
- 13) 渡辺, 岡本 : JAERI-M 7548 (1978年3月)

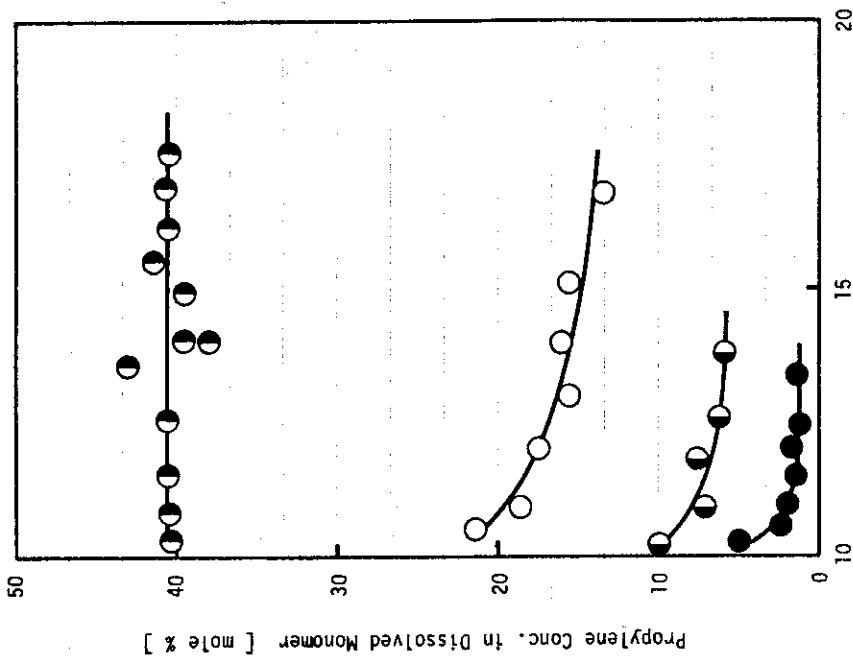


図 4.2 溶存モノマーのプロピレン濃度と  
ポリマー濃度との関係  
(Symbols は図 4.1 と同じ)

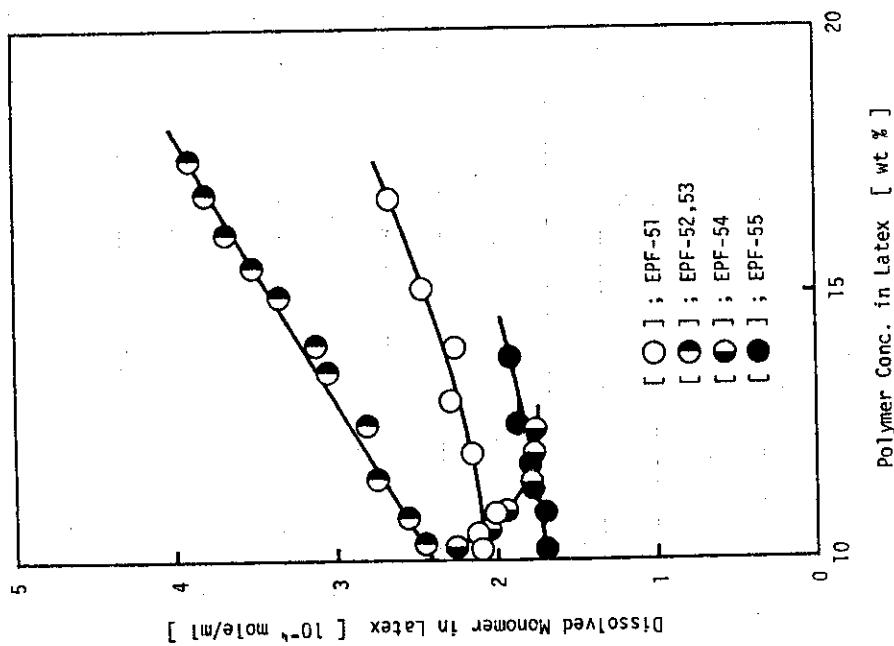


図 4.1 ラテックス中の溶存モノマー量と  
ポリマー濃度との関係

表 4.1 ポリマー粒子中のモノマー量, モノマー組成, 転化率

Run No E P F-(時間)	ラテックス1ℓ当りのポリマー粒子中の C <sub>2</sub> F <sub>4</sub> 量 C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> 量 C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> 濃度 (mole/ℓ) (mole/ℓ) (mole %)			静的平衡量との比 C <sub>2</sub> F <sub>4</sub> C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> (%) (%)		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 <sub>2</sub> F <sub>4</sub> C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> (%) (%)	
51 (1.0 hr)	0.1526	0.0386	20.3	86.5	89.7	38.5	0.41	1.2	4.8
51 (2.0 hr)	0.1493	0.0316	17.5	81.3	85.4	43.0	"	1.4	6.5
51 (4.0 hr)	0.1635	0.0309	16.0	80.6	64.2	50.0	"	1.5	7.8
51 (6.0 hr)	0.1783	0.0298	14.4	81.0	74.2	57.0	"	1.5	9.2
51 (8.0 hr)	0.1746	0.0301	14.9	73.3	56.3	63.0	"	1.7	10.1
51 (10.0 hr)	0.1928	0.0320	14.4	74.7	56.8	69.0	"	1.7	10.4
51 (12.0 hr)	0.2152	0.0296	12.3	74.8	51.6	72.0	"	1.6	11.7
52 (2.0 hr)	0.1406	0.0887	38.8	77.4	70.2	46.5	0.41	1.6	2.5
52 (4.0 hr)	0.1510	0.0961	39.0	77.8	69.4	"	"	1.5	2.3
52 (6.0 hr)	0.1549	0.0993	39.2	72.9	61.3	"	"	1.4	2.3
52 (8.0 hr)	0.1624	0.1137	41.3	70.9	54.9	"	"	1.4	2.0
52 (10.0 hr)	0.1806	0.1034	36.7	75.3	68.4	"	"	1.2	2.2
53 (2.0 hr)	0.1914	0.1176	38.2	75.1	64.7	46.5	0.41	1.2	1.9
53 (4.0 hr)	0.1938	0.1300	40.3	73.1	66.4	"	"	1.2	1.7
53 (6.0 hr)	0.2066	0.1332	39.4	74.7	63.7	"	"	1.1	1.7
53 (8.0 hr)	0.2129	0.1389	39.7	73.3	63.3	"	"	1.1	1.6
53 (10.0 hr)	0.2205	0.1424	39.4	73.0	64.4	"	"	1.0	1.6
54 (2.0 hr)	0.1951	0.0039	2.10	104	77.3	19.0	0.41	0.47	23.4
54 (4.0 hr)	0.1760	0.0031	1.77	95.2	82.4	23.5	"	0.64	36.5
54 (6.0 hr)	0.1592	0.0019	1.23	82.1	50.5	27.5	"	0.83	69.7
54 (8.0 hr)	0.1579	0.0022	1.42	77.6	45.6	31.0	"	0.94	67.8
54 (10.0 hr)	0.1579	0.0011	0.75	74.6	21.3	34.5	"	1.1	150
54 (12.0 hr)	0.0875	0.0005	0.67	38.6	9.6	37.5	"	2.1	361
55 (2.0 hr)	0.1438	0.0090	5.97	78.4	50.7	45.0	0.41	1.5	24.1
55 (4.0 hr)	0.1504	0.0100	6.36	75.5	44.0	52.0	"	1.7	25.0
55 (6.0 hr)	0.1603	0.0083	5.05	75.2	40.8	58.0	"	1.7	33.6
55 (8.0 hr)	0.1655	0.0081	4.79	70.6	36.1	64.0	"	1.9	38.0

表 4.2 運転結果一覧表 (EPF-49 ~ 55)

Run №	照射時間 EPF- ( hr )	反応圧力 ( kg/cm <sup>2</sup> ·G )	反応温度 ( °C )	平均線量率 rad/hr	気相モノマー組成 ( C <sub>2</sub> F <sub>4</sub> /C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> )	乳化剤濃度 ( wt % )	平均滞留時間 ( min )	反応容積 ( ℥ )	ガス循環量 ( counts/h )	重合速度 ( g/ℓ·hr )	分子量 ( 10 <sup>4</sup> )	備 考
49	8.0	30.0	42.0	1.5×10 <sup>5</sup>	84.0 / 16.0	1.0	—	22 *	—	19.4	* 30ℓ 反応器に 22ℓ の乳化水溶液	
50	8.0	30.0	41.5	1.5×10 <sup>5</sup>	72.5 / 27.5	1.0	—	22 *	—	18.2	* 30ℓ 反応器に 22ℓ の乳化水溶液	
51	0 ~ 3 3 ~ 6 6 ~ 9 9 ~ 12	30.1 30.2 30.0 30.0	39.7 40.0 40.0 40.0	4.9×10 <sup>5</sup> " " " " " " " " "	89.5 / 10.5 89.7 / 10.3 90.0 / 10.0 90.1 / 9.9	seed(1.0)* " " " " " "	0.41 " " " " " "	0.68** " " " " " "	103 105 107	39.9 54.8 58.9	* EPF-49, 50 で製造したラテックス ** 管型反応器	
52	0 ~ 4 4 ~ 8 8 ~ 12 12 ~ 16 16 ~ 20	30.0 30.1 30.2 30.1 30.1	39.8 40.2 40.0 40.0 40.0	4.9×10 <sup>5</sup> " " " " " " " " " " " "	75.1 / 24.9 75.2 / 24.8 75.3 / 24.7 75.0 / 25.0 74.8 / 25.2	seed(1.0)* " " " " " " " "	0.41 " " " " " " " "	0.68 " " " " " " " "	105 102 121 106 104	41.8 55.4 43.9 37.6 49.8	* EPF-49, 50 で製造したラテックス	
53	0 ~ 2 2 ~ 4 4 ~ 6 6 ~ 8 8 ~ 10 10 ~ 12	30.0 30.0 30.0 29.9 30.0 30.1	39.8 40.0 40.0 40.1 39.9 39.9	4.9×10 <sup>5</sup> " " " " " " " " " " " " " " "	98.4 / 1.6 98.8 / 1.2 98.8 / 1.2 98.8 / 1.2 98.7 / 1.3 98.6 / 1.4	seed(1.0)* " " " " " " " " " "	0.41 " " " " " " " " " "	0.68 " " " " " " " " " "	87 106 112 102 101 110	15.8 21.3 25.7 29.3 32.9 36.2	* EPF-49, 50 で製造したラテックス	
54	0 ~ 2 2 ~ 4 4 ~ 6 6 ~ 8 8 ~ 10 10 ~ 12	30.0 30.0 30.0 29.9 30.0 30.1	39.8 40.0 40.0 40.1 39.9 39.9	4.9×10 <sup>5</sup> " " " " " " " " " " " " " " "	95.7 / 4.3 95.3 / 4.7 95.1 / 4.9 95.1 / 4.9	seed(1.0)* " " " " " "	0.41 " " " " " "	0.68 " " " " " "	103 110 107 105	41.3 48.4 53.5 61.9	* EPF-49, 50 で製造したラテックス	
55	0 ~ 2 2 ~ 4 4 ~ 6 6 ~ 8	30.0 30.0 30.2 30.0	39.8 40.0 40.0 40.0	4.9×10 <sup>5</sup> " " " " " " " " "	95.7 / 4.3 95.3 / 4.7 95.1 / 4.9 95.1 / 4.9	seed(1.0)* " " " " " "	0.41 " " " " " "	0.68 " " " " " "	103 110 107 105	41.3 48.4 53.5 61.9	* EPF-49, 50 で製造したラテックス	

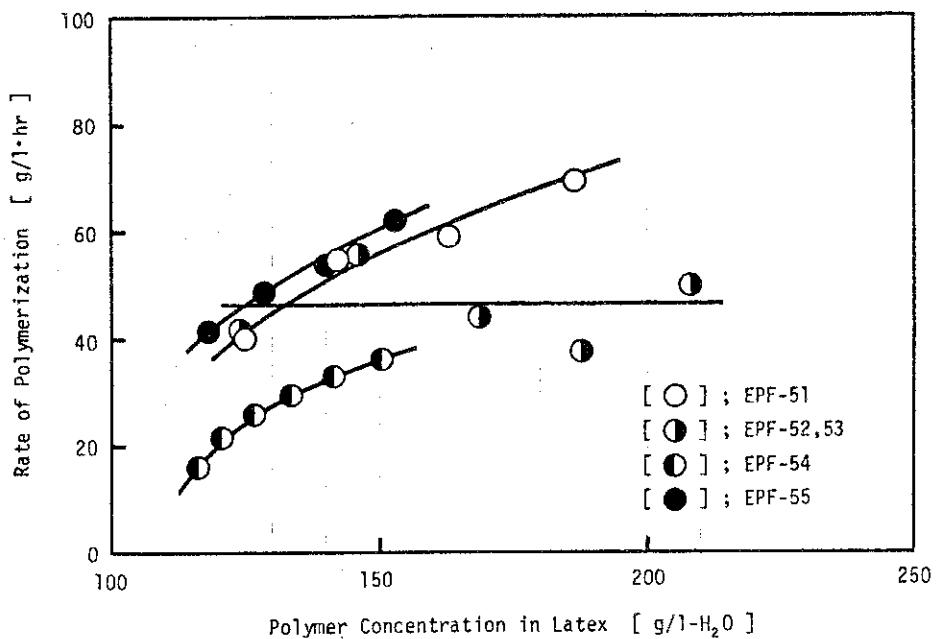


図 4.3 重合速度とポリマー濃度との関係

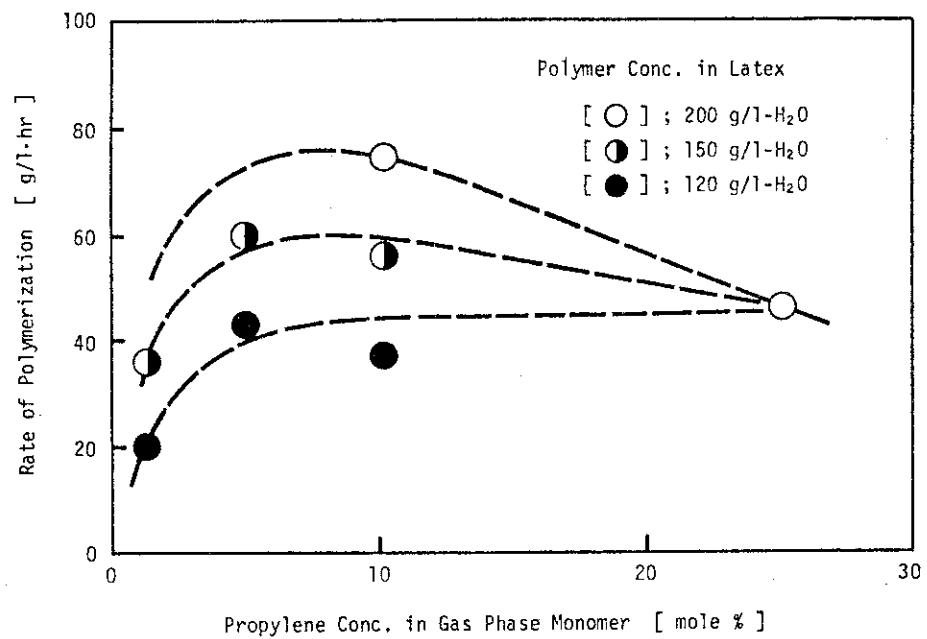


図 4.4 重合速度と気相モノマー組成との関係

表4.3 生成共重合体の元素分析結果

試 料 名	ポリマーを構成している元素の割合 (wt%)		
	F	H	C
E P F - 51 の 最 終 ポ リ マ ー *	5 3 . 8	—	—
E P F - 52, 53 の 最 終 ポ リ マ ー *	5 3 . 8	—	—
E P F - 54 の 最 終 ポ リ マ ー	全 体 *	5 6 . 5	3 . 7 5
	T H F 可 溶 部	5 3 . 1	4 . 3 7
	T H F 不 溶 部	5 1 . 3	2 . 7 4
E P F - 55 の 最 終 ポ リ マ ー *	5 4 . 4	4 . 1 1	4 1 . 1

\* シードポリマーを含む

—未測定