

JAERI-M

9918

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 (X)  
(EPF-56~65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。  
入手の問い合わせは、日本原子力研究所技術情報部情報資料課（〒319-11茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-11茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費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 刷 (株)高野高速印刷

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

(EPF-56~65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)

連続操作によるテトラフルオルエチレンとプロピレンの放射線乳化共重合反応を、槽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  $40^\circ\text{C}$ 、気相モノマーのプロピレン分率が  $0.1$  の一定条件下で行った。

ラテックスのポリマー濃度は、ラテックスの反応器での平均滞留時間の2倍の運転時間で定常濃度になった。このポリマーの定常濃度は、平均滞留時間の増加とともに加速的に増大した。平均滞留時間が  $0.94$ 、 $1.75$ 、 $3.31$  時間における定常濃度および重合速度は、それぞれ  $33$ 、 $70$ 、 $164 \text{ g/l-H}_2\text{O}$  および  $35.1$ 、 $40.0$ 、 $49.5 \text{ g/h} \cdot \text{l-H}_2\text{O}$  であった。これらの実験結果は、同一反応条件における半回分操作時の結果とよく一致する。

ラテックス中の溶存モノマー量は、平均滞留時間が短くなるほど低下する傾向を示した。これは、ラテックスの滞留時間が短いときには、気相からポリマー粒子へのモノマーの拡散による供給が不十分であることを示している。

---

+ 開発試験場

\* IAEA

Radiation-Induced Emulsion Copolymerization of  
Tetrafluoroethylene with Propylene in Flow System, X  
(Operation of Run EPF-56 to 65)

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)

Radiation-induced emulsion copolymerization of tetrafluoroethylene with propylene by continuous operation was carried out using a flow apparatus with tank type reactor of 5 liter under a constant pressure of 30 kg/cm<sup>2</sup>, a temperature of 40 °C, and a propylene fraction in monomer gas of 0.1.

The polymer concentration in latex reaches to steady value after two times longer operation than mean residence time of latex in the reactor. The steady polymer concentration increases accelerately with increase of the mean residence time. The polymer concentrations and the polymerization rates are 33, 70, 164 g/l-H<sub>2</sub>O and 35.1, 40.0, 49.5 g/h·l-H<sub>2</sub>O, respectively, obtained at the mean residence times of 0.94, 1.75 and 3.31 hour. The results are consistent with those in semi-batch operation under the same reaction conditions.

The amounts of dissolved monomer in latex tends to decrease with decreasing the mean residence time. This shows that monomer supply by diffusion from gas phase to latex is not enough in shorter residence time of latex in the reactor.

Keywords: Radiation, Emulsion, Copolymerization, Tetrafluoroethylene, Propylene, Continuous Operation, Tank Type Reactor, Polymer Concentration, Mean Residence Time, Steady State, Latex, Polymerization Rate, Dissolved Monomer, Monomer Supply, Diffusion

---

+) 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 実験装置および実験方法 .....	2
2.2 試 料 .....	3
2.3 測定・分析 .....	3
3. 運転と運転結果 .....	5
3.1 EPF-56, 57の運転 .....	5
3.1.1 運転の目的 .....	5
3.1.2 実験計画 .....	5
3.1.3 運転の概要 .....	7
3.1.4 運転準備 .....	8
3.1.5 運転状況 .....	8
3.1.6 運転結果 .....	9
3.2 EPF-58~60の運転 .....	20
3.2.1 運転の目的 .....	20
3.2.2 運転の概要 .....	20
3.2.3 運転準備 .....	20
3.2.4 運転状況 .....	20
3.2.5 運転結果 .....	20
3.3 EPF-61の運転 .....	24
3.3.1 運転の目的 .....	24
3.3.2 装置の改造 .....	24
3.3.3 運転の概要 .....	24
3.3.4 運転準備 .....	24
3.3.5 運転状況 .....	25
3.3.6 運転結果 .....	25
3.4 EPF-62の運転 .....	31
3.4.1 運転の目的 .....	31
3.4.2 装置の改造 .....	31
3.4.3 運転の概要 .....	31
3.4.4 運転準備 .....	31
3.4.5 運転状況 .....	32
3.4.6 運転結果 .....	32
3.5 EPF-63の運転 .....	38
3.5.1 運転の目的 .....	38

3.5.2	運転の概要	38
3.5.3	運転準備	38
3.5.4	運転状況	39
3.5.5	運転結果	39
3.6	EPF-64の運転	46
3.6.1	運転の目的	46
3.6.2	運転の概要	46
3.6.3	運転準備	46
3.6.4	運転状況	46
3.6.5	運転結果	47
3.7	EPF-65の運転	52
3.7.1	運転の目的	52
3.7.2	運転の概要	52
3.7.3	運転準備	52
3.7.4	運転状況	52
3.7.5	運転結果	52
4.	結果と考察	58
4.1	連続操作におけるポリマー粒子数の変化	58
4.2	連続操作時のラテックス中の溶存モノマー量	58
4.3	連続操作時における定常ポリマー濃度と平均滞留時間との関係	59
	引用文献	63

## CONTENTS

1. INTRODUCTION .....	1
2. EXPERIMENTAL .....	2
2.1 Experimental Apparatus and Procedure .....	2
2.2 Materials .....	3
2.3 Measurement and Analysis .....	3
3. OPERATION AND ITS RESULTS .....	5
3.1 Operation of Run EPF-56 and 57 .....	5
3.1.1 Purpose .....	5
3.1.2 Intention of experiment .....	5
3.1.3 Outline of operation .....	7
3.1.4 Operational preparation .....	8
3.1.5 Operation conditions .....	8
3.1.6 Operational results .....	9
3.2 Operation of Run EPF-58 to 60 .....	20
3.2.1 Purpose .....	20
3.2.2 Outline of operation .....	20
3.2.3 Operational preparation .....	20
3.2.4 Operation conditions .....	20
3.2.5 Operational results .....	20
3.3 Operation of Run EPF-61 .....	24
3.3.1 Purpose .....	24
3.3.2 Modification of apparatus .....	24
3.3.3 Outline of operation .....	24
3.3.4 Operational preparation .....	24
3.3.5 Operation conditions .....	25
3.3.6 Operational results .....	25
3.4 Operation of Run EPF-62 .....	31
3.4.1 Purpose .....	31
3.4.2 Modification of apparatus .....	31
3.4.3 Outline of operation .....	31
3.4.4 Operational preparation .....	31
3.4.5 Operation conditions .....	32
3.4.6 Operational results .....	32

3.5	Operation of Run EPF-63 .....	38
3.5.1	Purpose .....	38
3.5.2	Outline of operation .....	38
3.5.3	Operational preparation .....	38
3.5.4	Operation conditions .....	39
3.5.5	Operational results .....	39
3.6	Operation of Run EPF-64 .....	46
3.6.1	Purpose .....	46
3.6.2	Outline of operation .....	46
3.6.3	Operational preparation .....	46
3.6.4	Operation conditions .....	46
3.6.5	Operational results .....	47
3.7	Operation of Run EPF-65 .....	52
3.7.1	Purpose .....	52
3.7.2	Outline of operation .....	52
3.7.3	Operational preparation .....	52
3.7.4	Operation conditions .....	52
3.7.5	Operational results .....	52
4.	RESULTS AND DISCUSSION .....	58
4.1	Change in Number of Polymer Particles by Continuous Operation .....	58
4.2	Amounts of Dissolved Monomer in Latex .....	58
4.3	Effect of Mean Residence Time on Polymer Concentration at Steady State .....	59
	REFERENCES .....	63



## 1. はじめに

テトラフルオルエチレン-プロピレン放射線共重合に関する基礎的研究の結果、得られた共重合体の性質、反応速度、反応操作性および安全性の点で、水を分散媒体とする放射線乳化共重合法が優れた反応プロセスであることを明らかにした。<sup>1-6)</sup> さらに、本研究の最終段階として、高線量率下における反応や高テトラフルオルエチレン組成領域における反応を試み最適反応条件の探索を行なうとともに、ラテックスの連続抽出など従来の回分式反応では行ない得なかった工学的研究を行なうことなどを目的として、連続重合反応装置を設計・製作し、<sup>7-10)</sup> これまで多くの実験を行なってきた。<sup>12-15)</sup>

EPF-1~17の運転の結果<sup>12)</sup> 乳化水溶液-モノマー系から出発する重合方法では、ラテックスの循環および気相モノマーの循環により系内が気液混相状態になってしまういわゆる「泡立ち」の現象が生じること、実験結果に再現性が無いこと、などの問題点が明らかとなった。

EPF-19~43の運転<sup>13)</sup> では、シード重合法を採用することによりこれらの問題点が改善されたが、ラテックスのポリマー濃度の増加速度が運転時間とともに増大するといういわゆる「加速現象」が生じることが判明した。

そこで、EPF-44~47の運転では、種々の線量率下での長時間運転を実施した結果、<sup>14)</sup> 線量率が低いほど加速現象は顕著でかつ長時間続くこと、重合速度の線量率依存性はポリマー濃度（運転時間）の影響を受けること、ポリマー濃度が50~150 g/l-H<sub>2</sub>O の範囲では、重合速度の線量率依存指数はポリマー濃度の増加に伴い0.6から0.4まで低下すること、などが明らかとなった。

EPF-49~55の運転では、高ポリマー濃度のシードラテックスを用いて種々の気相モノマー組成下での運転を実施した結果、気相モノマーのテトラフルオルエチレン濃度が75%のときには加速現象は生じないが、90%以上では加速現象が生じること、加速現象はポリマー濃度（ポリマー粒子径）には依存しないこと、重合速度は気相モノマーのテトラフルオルエチレン濃度が90~95%のときに最大となり、95%を越えると逆に低下すること、気相モノマーが約99%の高テトラフルオルエチレン組成下で生成した共重合体は、交互性が崩れたテトラフルオルエチレン過剰のポリマー組成となっていること、などの知見を得た。

以上のように、これまでは系内のラテックスの一部を反応器へ送り込み反応せしめるいわゆる「ラテックス循環方式」による半回分操作で、高線量率下の反応や高テトラフルオルエチレン組成下の反応を行ない、反応におよぼす線量率効果や気相モノマー組成による効果を明らかにした。

本報告は、連続重合反応装置による研究目的の一つである「連続操作」による反応を行ない、主として系内の粒子数の変化、重合速度と平均滞留時間との関係等について検討した結果をまとめたもので、これまでの報告<sup>12-15)</sup> 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、若干の考察を加えたものである。

## 2. 実 験

### 2.1 実験装置および実験方法

本実験では実験目的に応じて装置および運転方法を変更した。装置の変更および運転方法については第3章でも述べるので、ここではその概要のみを記す。

E P F - 5 6, 5 7では図2.1に示す連続重合反応装置を用いて運転を行なった。反応器は4基から構成されている槽型反応器<sup>9,12)</sup> (反応容積1.64ℓ)を用いた。E P F - 5 6では乳化水溶液-モノマー系から出発し、これまでと同様、<sup>12~15)</sup>ラテックス循環法による半回分操作(モノマーのみを追加補給)で実験を行なった。E P F - 5 7では図2.1に示したラテックス抽出・水送入ユニットを用い、E P F - 5 6での操作に加えてラテックスの連続抽出および乳化水溶液(乳化剤濃度1wt%)の連続送入を行なった。ラテックスの抽出速度は系外に抽出されたラテックス量を15分毎に秤量して求め、過不足がある場合にはラテックス抽出ポンプ(P-10A)のストローク長を調節し、抽出速度が一定となるように制御した。乳化水溶液の送入速度は水貯槽の液面の低下速度から求め、ラテックス抽出速度の場合と同様、水送入ポンプ(P-10B)のストローク長を調節して送入速度を制御した。圧力、温度、気相モノマー組成、モノマーガス循環量およびラテックス循環量等の制御方法は、これまでと同様の方法<sup>15)</sup>で行なった。

E P F - 5 8~60では、シードラテックスを製造するため、30ℓの攪拌槽型反応器<sup>13)</sup>を用いて、モノマーのみを追加供給する半回分法で実験を行なった。実験方法はこれまでに実施したシードラテックスの製造方法<sup>15)</sup>と同じである。

E P F - 6 1, 6 2では、新たに5ℓの攪拌槽型反応器を既設の反応器架台に設置して用い、モノマーのみを供給する半回分操作で実験を行なった。実験方法は、シードラテックスの製造法と同様、ラテックスの循環を行わずに反応器中で気液の接触を行なう通常の乳化重合法であるが、気相モノマー組成の連続分析および制御を行なうため、E P F - 6 1ではガス循環ポンプ(P-8)による反応器-ガス混合槽(V-7)-ガス循環ポンプ(P-8)-反応器への気相モノマーの循環を行ない、E P F - 6 2では、ガス循環ポンプ(P-8)の替りに液循環ポンプ(P-9)を用いて気相モノマーの循環を行なった。E P F - 6 1では追加仕込用モノマーをガス混合槽へ供給したが、反応器内気相モノマー組成の応答が遅いことが判明したため、E P F - 6 2では追加仕込用モノマーおよび初期仕込用モノマーを直接反応器内に供給する方法を採った。気相モノマーの組成制御は、追加仕込用モノマーの供給停止または過剰供給および初期仕込用モノマーの供給により行なった。また、圧力、温度、およびモノマーガス循環量の制御はこれまでと同じ方法<sup>15)</sup>で行なった。

E P F - 6 3~65では、E P F - 6 2での操作に加えて、E P F - 5 7と同様にラテックス抽出・水送入ユニットを用い、ラテックスの連続抽出および乳化水溶液の連続送入という連続操作を行なった。ラテックスの抽出しにあたっては、反応器から出たラテックスを気液分離槽(V-9)に導き、気液分離槽で気液の分離をはかった後、ラテックス抽出ラインから一定速度でラテックスを抽出した。ラテックス抽出速度および乳化水溶液の送入速度は、E P F - 5 7の場合と同様の方法で制御した。圧力、温度、気相モノマー組成およびモノマーガス循環量の制御は、E P F - 6 2の場合と同様の方

法で行なった。

EPF-61~65の実験で用いた反応器は、内径150mm、内容積約5ℓ、耐圧30kg/cm<sup>2</sup>・Gのステンレス製の槽型反応器で、攪拌機、ジャケット、破裂板式安全弁およびノズル等が付属している。反応器内の平均線量率と線源からの距離との関係および線量率分布は別報<sup>11)</sup>のとおりである。

## 2.2 試料

テトラフルオルエチレン、プロピレン、水および乳化剤は前報<sup>14,15)</sup>と同じものを用いた。

EPF-61~65で使用したシード用ラテックスは、EPF-60の運転(3.2参照)で製造したもので、ラテックスのポリマー濃度は約48g/ℓ-H<sub>2</sub>Oであった。

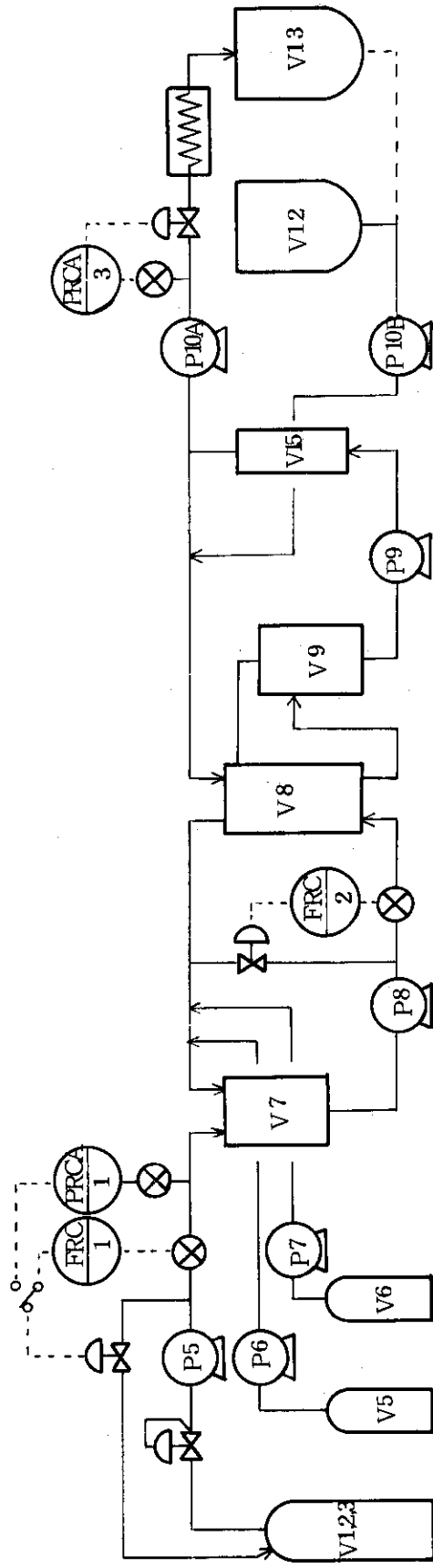
EPF-57およびEPF-63~65の運転で用いた連続送入用の乳化水溶液は、あらかじめ窒素バブリングにより十分に脱気したもので、その乳化剤濃度はEPF-65では0.5wt%であった以外は全て1.0wt%である。

## 2.3 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等の測定・分析法は、とくにことわりが無い限りこれまでの方法<sup>12~15)</sup>と同じである。

EPF-62~65の運転におけるラテックス中の溶存モノマー量の測定では、フリーピストン型のラテックスサンプリング管で気液の分離をはかったが、詳細は3.4で述べる。

モノマー供給ユニット → ガス循環・液循環ユニット → 反応ユニット → ラテックス抽出・水送入ユニット →



V-1,2,3 モノマーポンプ V-5,6 細成制御用ポンプ V-7 ガス混合槽 V-8 気液分離槽 V-9 気液分離槽 V-15 反応器 V-12 水貯槽 V-13 ラテックス貯槽

P-5 モノマー供給ポンプ P-6,7 細成制御用ポンプ P-8 ガス循環ポンプ P-9 液循環ポンプ P-10A ラテックス抽出ポンプ P-10B 水送入ポンプ

図 2.1 連続重合反応装置・概略フローシート

### 3. 運転と運転結果

#### 3.1 EPF-56, 57の運転(1977年3月3日, 4日)

##### 3.1.1 運転の目的

連続重合反応装置の製作目的<sup>7)</sup>の一つである連続取出しの実験を行なう。

乳化水溶液の連続供給, ラテックスの連続抽出という乳化重合の連続操作では, ①粒子数の経時変化, ②粒子径分布の経時変化, ③物質収支および制御性, ④装置特性と定常性, ⑤ラテックスの安定性, などが問題となるが, 今回は主として粒子数の経時変化に着目して実験を行なう。

##### 3.1.2 実験計画

乳化水溶液を連続的に供給し, ラテックスを連続的に抽出する連続操作では, 系内の粒子数が運転時間の経過とともに変化することが予想されるが, どのように変化するか明らかではない。

テトラフルオロエチレン-プロピレン系の放射線乳化共重合では, これまでの「加速現象」に対する考察でも触れたように,<sup>14, 15)</sup> 気相モノマーのプロピレン濃度が10%以下の場合には, 1個のポリマー粒子中に複数個のラジカルが存在し得る可能性がある。

しかし, ここでは一般の乳化重合の場合と同様に, テトラフルオロエチレン-プロピレン系の乳化重合においても, 1個のポリマー粒子が保有し得るラジカル数は1個か0個であると仮定すると, 同一反応条件下では重合速度は粒子数に比例するはずであり, 重合速度の経時変化を測定することにより粒子数の変化を推測することが可能と考えられる。

ここでは, ①連続操作の開始前後において粒子数に変化が無い場合, と②連続操作開始後には新たに粒子が生成しない場合, の2通りについてポリマー濃度の経時変化を推算する。

##### (1) ラテックスの流れモデル

槽型反応器を用い, ラテックス循環を伴った連続操作時のラテックスの流れは, 図3.1.1(A)に示したように, 気液接触槽(V-8)および気液分離槽(V-9)ではほぼ完全混合流れ, 槽型反応器内ではほぼ押し出し流れと考えられるが, ラテックス循環速度( $F_r$ )が乳化水溶液の供給速度およびラテックスの抽出速度( $F$ )に比べて極めて大きいときは, 図3.1.1(B)に示した一つの完全混合流れと仮定しても大きな誤りは無いと考えられる。

##### (2) ポリマー濃度の推算式

##### (A) 新たに粒子が生成しない場合

(粒子数の変化)

$$F_i \cdot N_i = F \cdot N + \frac{dN \cdot V}{dt}$$

$t = 0$  のとき  $N = N_0$  とすると,  $N_i = 0$ ,  $V$  は一定であるから,

$$N = N_0 \exp(-t/\theta) \dots\dots\dots (i)$$

(ポリマー濃度の変化)

重合速度を  $R_p$  , 反応容積を  $V_r$  とすると,

$$F_i \cdot C_i + R_p \cdot V_r = F \cdot C + \frac{dC \cdot V}{dt}$$

$t = 0$  のとき  $C = C_0$  とすると,  $C_i = 0$  ,  $V$  は一定,  $R_p = K_p \cdot N$  であるから,

$$\frac{dC}{dt} + \frac{C}{\theta} = \frac{K_p \cdot N \cdot V_r}{V} \dots\dots\dots (ii)$$

$K_p \cdot V_r / V = K$  とすると, (i), (ii)式から次式が得られる。

$$C = \exp\left(-\frac{t}{\theta}\right) (C_0 + K \cdot N_0 \cdot t) \dots\dots\dots (iii)$$

(B) 粒子数に変化が無い場合

(ii)式において  $N$  が一定 ( $N_0$ ) であるから,  $K_p \cdot N \cdot V_r / V = K'$  とすると次式が得られる。

$$C = \exp\left(-\frac{t}{\theta}\right) \left[ K' \theta \left\{ \exp\left(\frac{t}{\theta}\right) - 1 \right\} + C_0 \right] \dots\dots\dots (iv)$$

(iii)式において  $t = \infty$  のとき  $C_\infty = K' \theta$  (定常濃度) であるから,  $C_0 = K' \theta$  に設定するとポリマー濃度は運転時間によらず一定となる。

(3) ポリマー濃度の経時変化 (推算結果)

半回分操作で槽型反応器を用いたときの重合速度 ( $R_p$ ) は, 標準条件で線量率が  $3.1 \times 10^5$  rad/hr および  $85 \text{ g} / \ell \cdot \text{hr}$  である。<sup>13)</sup>

ポリマー濃度の経時変化を調べるためには, 定常濃度ができるだけ高く, また一方では平均滞留時間ができるだけ短いことが望ましい。そこで,  $R_p = 65 \text{ g} / \ell \cdot \text{hr}$  ,  $F = 1 \ell / \text{hr}$  ,  $V = 7 \ell$  の条件 (Case 1) と,  $R_p = 85 \text{ g} / \ell \cdot \text{hr}$  ,  $F = 2 \ell / \text{hr}$  ,  $V = 7 \ell$  の条件 (Case 2) で, 新たに粒子が生成しない場合と粒子数に変化が無い場合とについて, (iii)式および(iv)式からポリマー濃度の経時変化を計算し, その結果を図 3.1.2 (A), (B) に示した。ここで, 図 3.1.2 (A) は Case 1 の条件で, 図 3.1.2 (B) は Case 2 の条件で推算した結果である。

Case 2 の条件では, Case 1 の場合と比べて得られるラテックスのポリマー濃度はやや低いものの, 新たに粒子が生成しない場合と粒子数に変化が無い場合とにおけるポリマー濃度に, 顕著な差が生じるまでの時間が比較的短かく, 長時間の運転を要しない。また, 必要な運転時間に関しては, 最初から連続操作を行なった場合でも, ポリマー濃度が連続操作時の定常濃度に達したときに連続操作を開始する場合でもそれほど差は無いが, 最初から連続操作を行なった場合には, 推算過程では  $t = 0$  のときに  $N_0$  個の粒子数が存在するという無理な仮定があるため, 推算結果と全く異った結果にな

ることも予想される。

そこで、今回はCase 2の条件で、定常濃度に達した時に連続操作を開始する方法を採用する。6時間の運転を行えば、新たに粒子数が生成しない場合と粒子数に変化が無い場合とで、ポリマー濃度が2倍異なるので、実験誤差を考慮しても、実験目的に達することができるものと考えられる。

#### (4) 追加仕込用モノマー組成と所要量

ラテックスの連続抽出に伴い、ラテックスに溶存しているモノマーが系外に排出されるので、モノマーに関する物質収支をとる必要があり、特に気相モノマー組成を一定に保つうえで追加仕込用モノマー組成の選択が重要である。

気相モノマー組成が90/10<sup>(注)</sup>でラテックスのポリマー濃度が70 g/ℓ-H<sub>2</sub>O, 圧力30 kg/cm<sup>2</sup>・G, 温度40℃の条件下では、ラテックス中の溶存モノマー量は約 $1.2 \times 10^{-4}$  mole/ml, このときの溶存モノマーの組成は約85/15である。

ラテックスの抽出速度(F)が2 ℓ/hr, 重合速度を85 g/ℓ・hr とすると

$$\text{排出モノマー量} = 0.24 \text{ mole/hr} = 2.2 \text{ g/hr} \quad \begin{cases} \text{C}_2\text{F}_4 = 2.04 \text{ g/hr} \\ \text{C}_3\text{H}_6 = 1.5 \text{ g/hr} \end{cases}$$

$$\text{重合モノマー量} = 85 \times 1.64 = 139.4 \text{ g/hr} \quad \begin{cases} \text{C}_2\text{F}_4 = 98.2 \text{ g/hr} \\ \text{C}_3\text{H}_6 = 41.2 \text{ g/hr} \end{cases}$$

$$\text{サンプリングモノマー量等} = 2.0 \text{ g/hr} \quad \begin{cases} \text{C}_2\text{F}_4 = 1.91 \text{ g/hr} \\ \text{C}_3\text{H}_6 = 0.9 \text{ g/hr} \end{cases}$$

となり、 $\text{C}_2\text{F}_4 = 133.7 \text{ g/hr} = 1.34 \text{ mole/hr}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6 = 43.6 \text{ g/hr} = 1.04 \text{ mole/hr}$ の供給が必要である。したがって、運転時間が8時間の場合は、57/43の組成の追加仕込用モノマーが最低1.5 kg必要となる。

### 3.1.3 運転の概要

EPF-56, 57の運転では、単位時間当りのポリマー生成量をできるだけ多くする必要があるため、反応器は槽型反応器(反応容積1.64 ℓ)を用いることとし、線量率はとりうる最高の $5.4 \times 10^5 \text{ rad/hr}$ とした。これ以外の重合条件は標準の条件で、圧力30 kg/cm<sup>2</sup>・G, 温度40℃, 気相モノマー組成90/10, ラテックス循環量100 ℓ/hrの条件で実験を行なった。

EPF-56ではラテックスの抽出しを行なわない半回分操作で、乳化水溶液(1 wt%)から約70 g/ℓ-H<sub>2</sub>Oのポリマー濃度のラテックスを得ることを目的として運転を行なった。4時間の運転時間の予定で反応を開始したが、ポリマー濃度が予想したほど増加せず、3.5時間目で約30 g/ℓ-H<sub>2</sub>O, 4.5時間目で40 g/ℓ-H<sub>2</sub>O程度であったので、運転時間を6時間まで延長した。

EPF-56の6時間目(最終)のポリマー濃度を測定した結果、約60 g/ℓ-H<sub>2</sub>Oと予定した濃度より低く、また、4時間目から6時間目までの2時間の平均重合速度が約60 g/ℓ・hrと推定されたので、EPF-57の実験条件の設定を変更した。すなわち、重合速度が60 g/ℓ・hr

注) テトラフルオールエチレンとプロピレンの割合が90:10(モル比)であることを示す。以下同じ。

のとき、EPF-56の最終ポリマー濃度(約 $60\text{ g}/\ell\text{-H}_2\text{O}$ )が連続操作においても粒子数に変化が無いと仮定したときの定常濃度となるように、乳化水溶液の送入速度およびラテックスの抜出速度を当初の計画の $2\ell/\text{hr}$ から $1.6\ell/\text{hr}$ に変更した。

EPF-57の運転では、EPF-56と同じ反応条件で8時間の連続操作を実施したが、特にトラブルも無く運転は極めて順調であった。

### 3.1.4 運転準備

#### (1) 槽型反応器内の点検・清掃

槽型反応器は長期間使用されていなかったため、蓋開けを行ない内部を点検した。反応器中には乳化水溶液を入れておいたが、液面上に茶褐色の液状の異物が少量浮いていた以外には特に異常は無かった。

乳化水溶液を抽出した後、内部をテトラヒドロフラン(THF)で洗滌し、蓋締め後には十分に真空脱気を行なってTHFを除去した。また、熱電対座のシールテープが劣化していたので交換した。

#### (2) 気液接触槽、気液分離槽の点検

気液接触槽(V-8)、気液分離槽(V-9)の蓋を開けて内部を点検したが、ポリマーの付着や残留はほとんど無く、異常は認められなかった。

#### (3) ラテックス抽出・水送入ポンプの点検・修理

ラテックス抽出・水送入ポンプ(P-10)の作動テストを行なったところ、水送入ポンプ(P-10B)側が $10\text{ kg}/\text{cm}^2\cdot\text{G}$ までしか圧縮しなかったため、ポンプ部を分解して点検した。その結果、テフロン製ダイヤフラムに凹みがあり穴があきそうであったが、破れてはいなかった。ダイヤフラムを新品と交換して修復したところ、ポンプは正常に作動するようになった。原因はオイル量が少なくなっていたか、オイルの空気抜きが不十分だったことによるものと考えられる。

水送入ポンプ(P-10B)の吐出量を正確に知るため、吸入圧 $1\text{ kg}/\text{cm}^2\cdot\text{G}$ 、吐出圧 $30\text{ kg}/\text{cm}^2\cdot\text{G}$ で水の吐出量とプランジャーのストローク目盛との関係を調べた。今回は低吐出量領域のみで測定しその結果を図3.1.3に示した。

#### (4) ラテックス抽出ライン、水送入ラインの洗滌

窒素パージによりラテックス抽出ラインに閉塞が無いことを確認したのち、乳化水溶液を貯槽～水送入ポンプ～水送入ライン～ラテックス抽出ライン～貯槽の順序で循環し、ラテックス抽出ラインおよび水送入ラインの洗滌を行なった。

#### (5) その他の準備作業

その他の準備作業を通常どおり実施し、<sup>12~15)</sup>その結果を表3.1.1にまとめて示した。

### 3.1.5 運転状況

EPF-56, 57の運転における反応圧力、反応温度および気相モノマー組成の経時変化を図3.1.4(A)に、また、モノマーガス循環量、乳化水溶液の送入速度およびラテックスの抜出速度の経時変化を図3.1.4(B)にそれぞれ示した。

EPF-56の運転における圧力、温度、気相モノマー組成およびガス循環量の制御方法は通常の半回分法<sup>15)</sup>と同じで、制御状況も図3.1.4(A), (B)に示したように良好であった。ただし、ガス循環量は乳化水溶液の泡立防止のため、通常より低めに設定した。なお、気相モノマーの循環に伴いガス混合



槽 (V-7) へ同伴したラテックス量は、反応開始までに約 300 ml あったが、反応開始後はガス循環量を減少させたこともあって、最初の 1 時間は 40 ml 程度となり、その後は極めて僅かな量であった。

EPF-57 の運転においても、圧力、温度、気相モノマー組成およびガス循環量は極めて良好に制御された。ラテックスの抽出、乳化水溶液の送入という連続操作を行なったにもかかわらず、気相モノマー組成の変動が少なくほぼ一定に保たれたのは、乳化水溶液の送入速度とラテックスの抽出速度とのバランスが良好だったことと、追加仕込用モノマーの組成が適切だったことによるものと考えられる。

乳化水溶液の送入速度は貯槽 (V-13) 液面計の液面差から求めたので、図 3.1.4 (B) のプロットには若干の変動がみられるが、乳化水溶液は定量ポンプで圧入しているため、実際には一定速度で送入されていたものと考えられる。ラテックスの抽出速度はラテックス抽出ポンプ (P-10A) のストローク長を調節して一定に保った。また、抽出速度は 15 分間毎に抽出されたラテックス量を台秤 (max 2 kg) で秤量して求めた。ラテックスの抽出量が時々低下したが、ラテックス抽出ポンプのストローク長を一時的に大きくすることにより、再び一定速度で抽出することができるようになった。このことから、ラテックス抽出量の低下はポンプ中への気相モノマーの混入が原因と考えられる。

ラテックスの自然流出を防ぐため、ラテックス抽出ポンプの吐出側圧力は圧力調節器 (PICA-3) と圧力調節弁 (PCV-5) で吸入圧力 (反応圧力) よりも高くなるように設定してあるが、その圧力は  $38 \sim 40 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G}$  で一定であった。

### 3.1.6 運転結果

#### (1) 系内のラテックス量

EPF-57 の運転終了後、系内から抽出されたラテックス量は  $7.51 \text{ kg}$  ( $7.31 \ell$ ,  $\rho = 1.028 \text{ g/ml}$ ) であり、そのうち水相当分は  $6.87 \ell$  であった。

反応中にサンプリング等で抽出したラテックス量は、EPF-56 では約 300 ml、EPF-57 では約 220 ml であった。

また、EPF-57 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 (水量換算) は、洗滌用乳化水溶液の量と洗滌液のポリマー濃度から次のように推算された。

洗滌用乳化水溶液の量	9.0 $\ell$
洗滌後の乳化水溶液のポリマー濃度	1.70 $\text{g}/\ell - \text{H}_2\text{O}$
系内の残存ポリマー量	15.3 $\text{g}$
系内の残存水量 (推算値)	0.19 $\ell$

#### (2) 系内水量の変化

初期に仕込んだ乳化水溶液の量は貯槽 (V-13B) 液面計で約 7  $\ell$  であったが、液面計の精度が悪く正確な値ではない。また、EPF-57 では乳化水溶液の送入とラテックスの抽出を行なっているので、系内のラテックス量 (水量) は正確にはわからない。しかし、EPF-57 の運転終了時の系内水量は約 7.06  $\ell$  と推算されたことから、反応開始から終了まで系内水量は 7  $\ell$  前後で一定だったものと考えられる。

#### (3) ラテックス中の溶存モノマー量、溶存モノマー組成

循環ラテックス中の溶存モノマー量および溶存モノマー組成を通常の方法<sup>14, 15)</sup> で測定し、その結果を

表 3.1.2 に示した。また、これらの測定結果とラテックスのポリマー濃度との関係を図 3.1.5 に示した。

溶存モノマー量は、図 3.1.5 に示したように、EPF-56 の反応開始後に若干低下したが、その後はポリマー濃度の増加とともに増大し、連続操作を開始してからはほぼ一定になるような傾向を示した。

溶存モノマー量および溶存モノマー組成におよぼす連続操作の影響はそれほど顕著ではないが、ポリマー濃度の増加にもかかわらず溶存モノマーは増加せず、むしろ減少気味であること、溶存モノマーのプロピレン濃度が連続操作の開始とともに低下し、気相モノマー組成とほぼ等しくなったこと、などが特徴的である。これらの現象は、連続操作によりモノマーが溶存しているラテックスが抽出され、新たにモノマーが全く溶存していない乳化水溶液が供給されるので、これまでの半回分操作に比べるとさらに溶解平衡に達するのが困難になっていることによるものであろう。

#### (4) ポリマー濃度、重合速度

EPF-56, 57 の運転中における系内ラテックスのポリマー濃度を測定し、その経時変化を図 3.1.6 に示した。また、EPF-57 で連続的に系外へ抽出されたラテックスのポリマー濃度を測定し、図 3.1.6 に(●)で示した。なお、この値は 15 分の間に抽出されたラテックスの平均ポリマー濃度である。

図 3.1.6 で明らかなように、系内のラテックスのポリマー濃度(○)と抽出されたラテックスのポリマー濃度(●)とは良く一致していることから、実験計画の項で流れモデルとして完全混合を仮定したことに大きな誤りは無かったと言える。また、連続操作を行ってもポリマー濃度の低下はみられず、むしろ増大する傾向を示した。

この実験結果は、連続操作においても粒子数は減少しないことを示しているが、現段階ではまだポリマー粒子の平均径および粒径分布に関するデータが得られていないため、本当に粒子数に変化が無いのか、あるいは 1 個のポリマー粒子が保有しうる平均ラジカル数が 0.5 個という仮定が正しくなく、実際にはさらに多くのラジカルを保有することが可能であるため、粒子数の低下にもかかわらず生長鎖ラジカル濃度は減少しないことによるのかは明らかではない。また、連続操作においてポリマー濃度が時間とともに若干増大したが、これは、①EPF-56 の最後の 2 時間から求めた重合速度が定常値ではなかったため、か②粒子数が時間とともに増加したため、か③連続操作においても加速現象<sup>14,15)</sup>が生じるため、なのかはまだ明らかではない。

系内ラテックスのポリマー濃度およびラテックス抽出速度から EPF-56, 57 における重合速度を求め表 3.1.3 に示した。また、重合速度の経時変化を図 3.1.7 に示した。

重合速度の算出に際しては、系内の水量が 7 ℓ で一定であるとし、またラテックスの抽出速度が 1.53 kg/hr で一定であるとした。

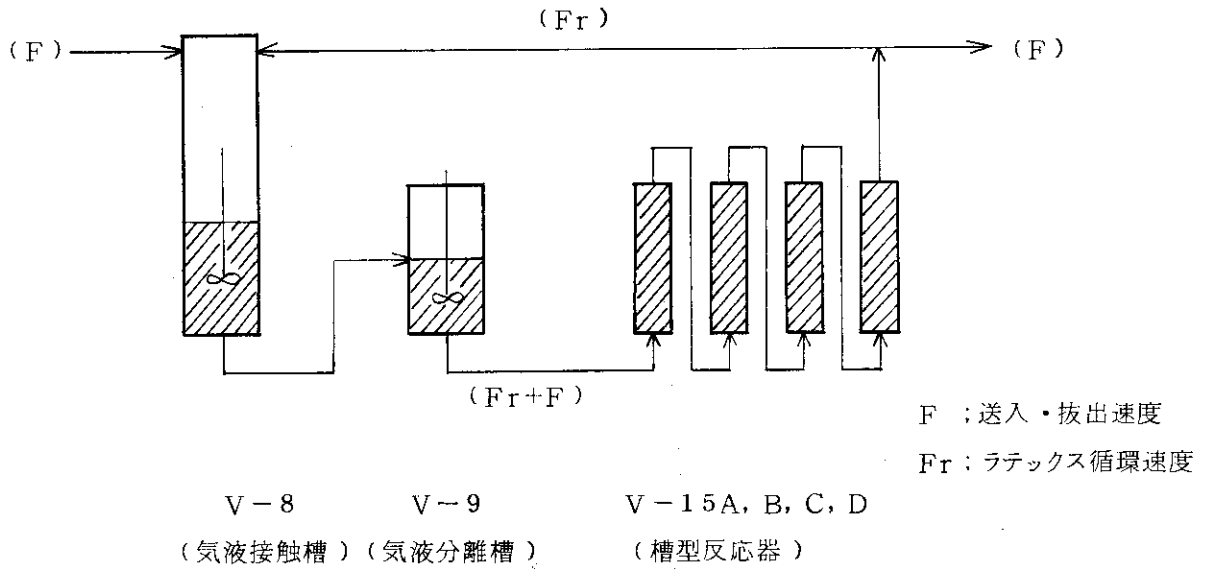


図 3.1.1 ( A ) ラテックスの実際の流れ図

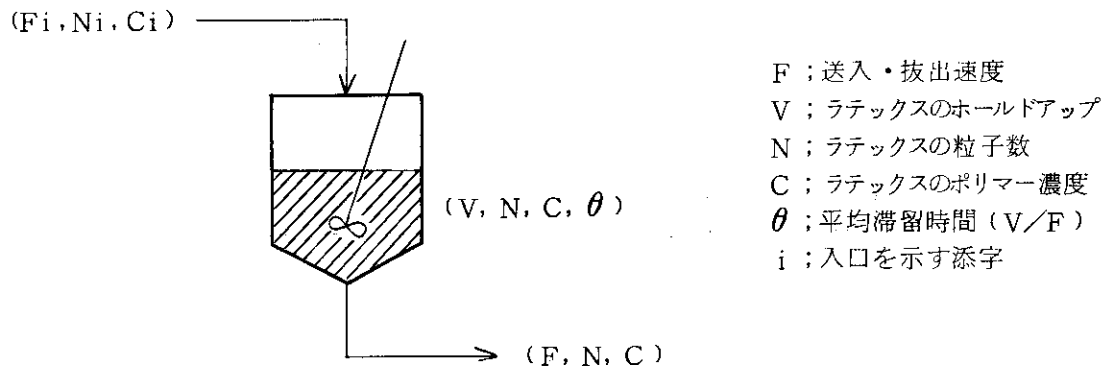
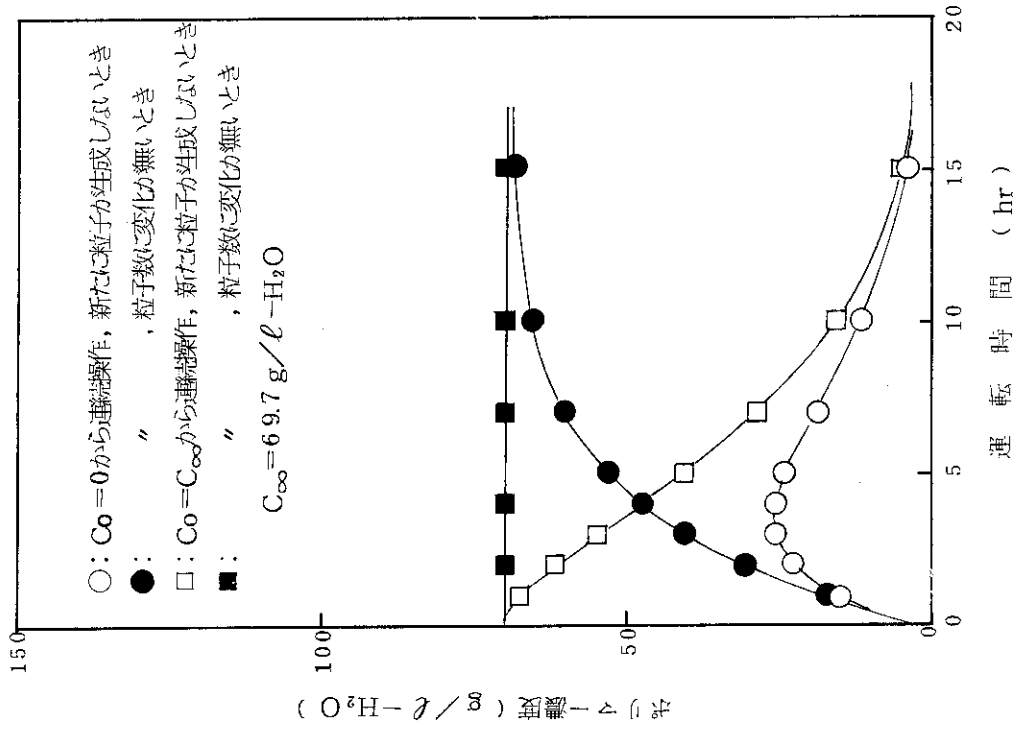
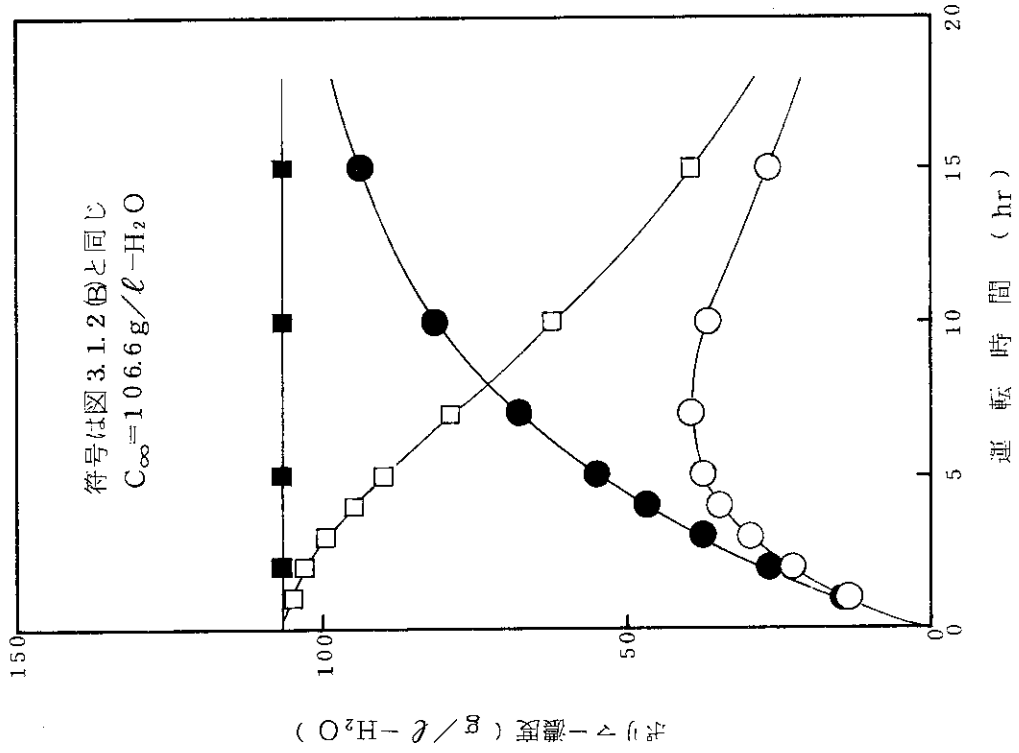


図 3.1.1 ( B ) 推算に用いた流れモデル



(B) Case 2 ( $R_p = 85, F = 2, V = 7$ )



(A) Case 1 ( $R_p = 65, F = 1, V = 7$ )

図 3.1.2 連続操作時のポリマー濃度の経時変化 (推算結果)

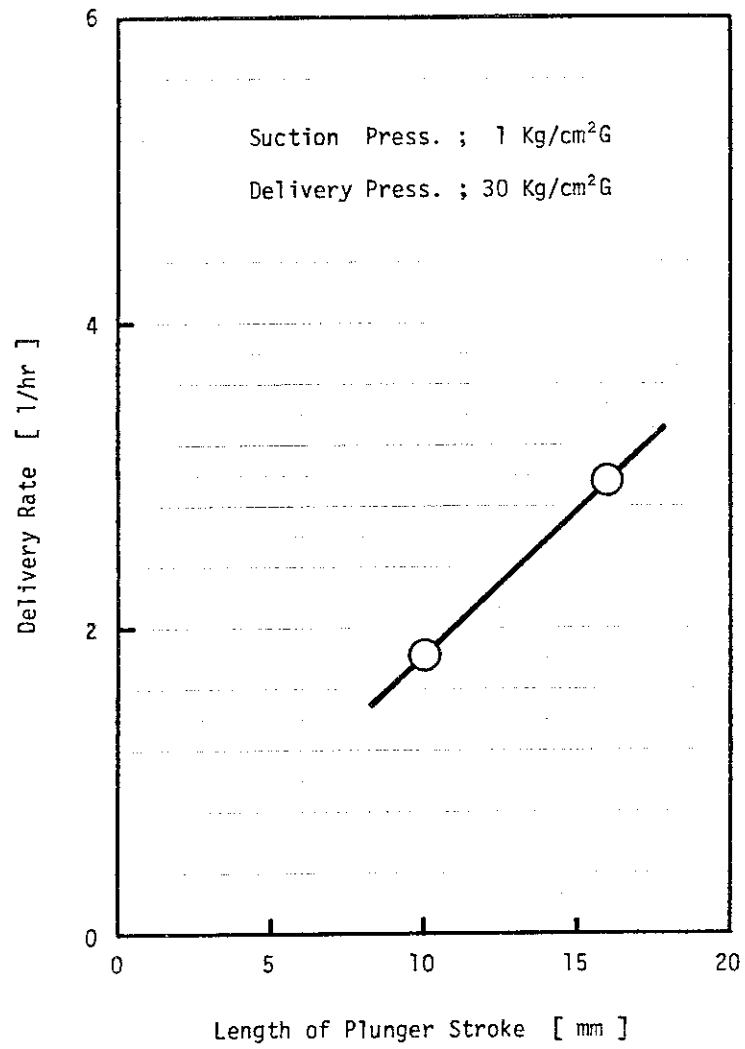


図 3.1.3 水送込ポンプ ( P-10B ) の吐出量

表 3.1.1 運転準備作業一覧表 (EPF-56, 57)

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 フロン(R-113)	9 ℓ 9 ℓ	2 hr 5 hr	100ℓ/hr 100ℓ/hr	25℃ 60℃	槽型反応器はT HFで洗滌	
真空脱気	系内の温度	脱気時間	備考				
	70℃	4 hr	槽型反応器は別に70℃, 2hrの真空脱気				
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>	2299g	g	2299g	50℃, 3hr 加温	
		C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	345g	482g	827g	気相側 56.7/43.3	
		total	2644g	g	3126g	液相側 53.2/46.8	
	V-2	C <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	2233g	g	g	50℃, 4hr 加温	
		C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	638g	g	g	気相側 56.9/43.1	
		total	2871g	588g	3459g	液相側 57.0/43.0	
	V-3	C <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	2255g	g	g	40℃, 5hr 加温	
		C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	55g	g	g	気相側 90.0/10.0	
		total	2310g	1275g	3585g	液相側 89.8/10.2	
	V-1	C <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	1578g	1294g	2872g	50℃, 8hr	EPF-56終了後, No.1ポンベ(90/10)からV-1へモノマーを移替え
		C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	542g	60g	602g	液相側 63.0/37.0	
		total	2120g	1354g	3474g		
	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>	50kg/cm <sup>2</sup> ・G	5 hr	無			
乳液の仕込	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	ℓ	乳化剤濃度1.0wt%		
	全液系	ℓ	ℓ	7.0 ℓ			

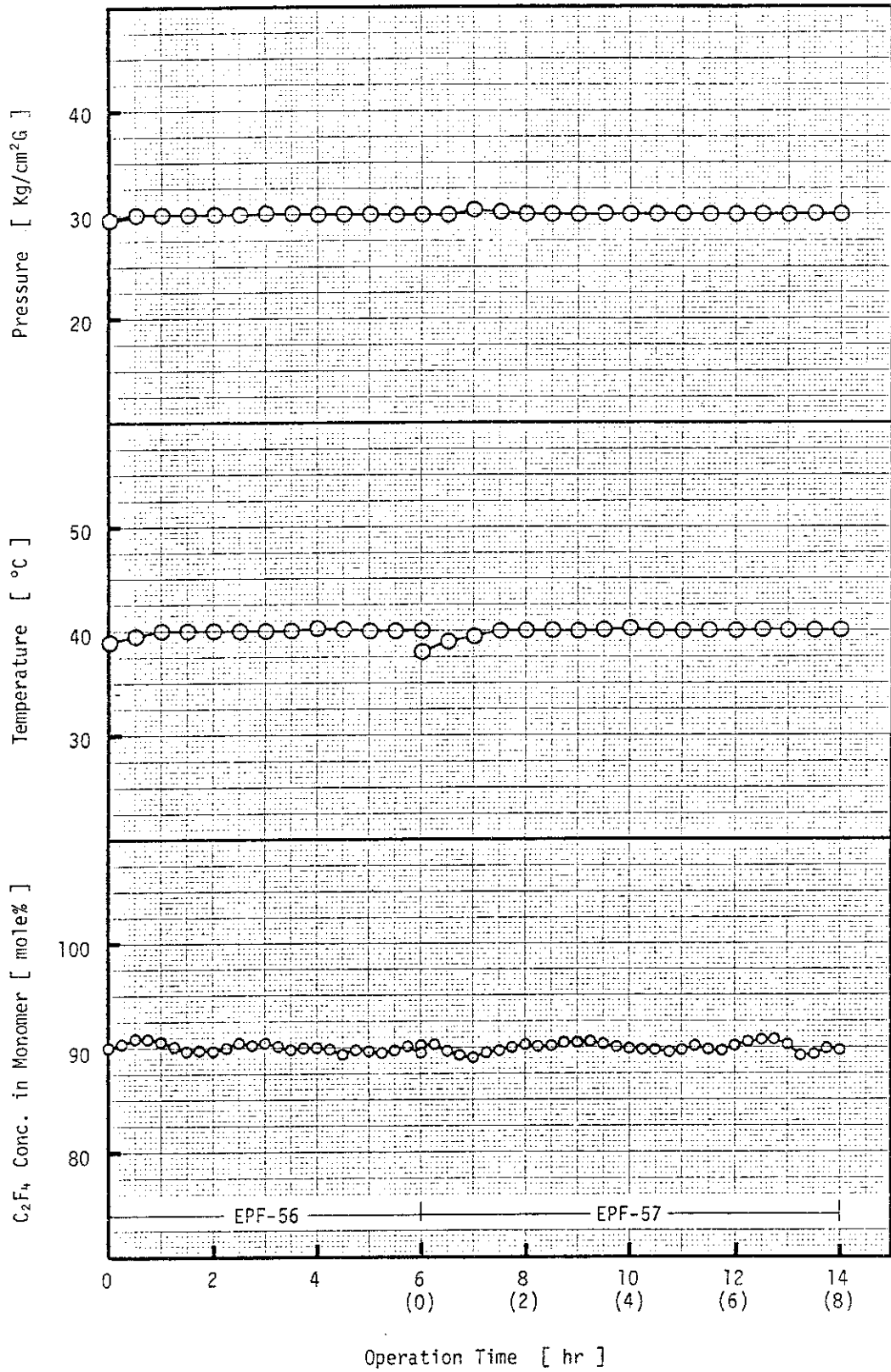


図 3.1.4 (A) EPF-56, 57の運転データ(1)

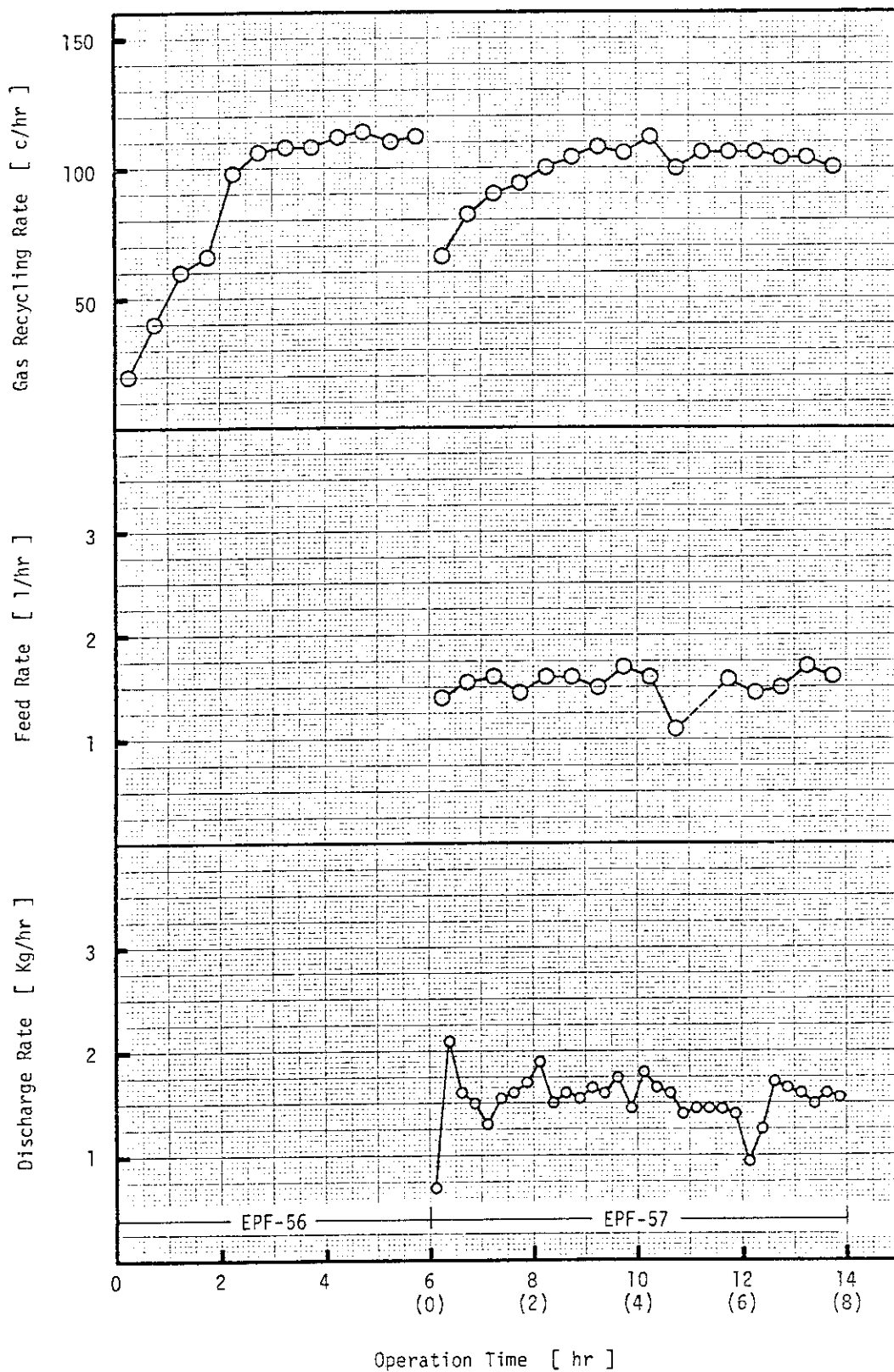


図 3.1.4 (B) EPF-56, 57 の運転データ(2)



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 (EPPF-56, 57)

Run No EPPF-	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		備 考		
						C <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> F <sub>6</sub>	(mole/ml)	(g/ml)	気相モノマー組成 (C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> モル%)	ラテックス濃度 (wt%)	そ の 他
56	3/3 10:30	0.0	38.0	36.5	19.0	80.5	19.5	$4.01 \times 10^{-5}$	$3.56 \times 10^{-3}$	9.91	0.0	
	12:30	2.0	39.0	28.2	19.5	82.9	17.1	$3.01 \times 10^{-5}$	$2.71 \times 10^{-3}$	10.3	1.11	
	14:30	4.0	29.7	38.5	19.2	85.6	14.4	$5.41 \times 10^{-5}$	$4.96 \times 10^{-3}$	10.0	3.00	
	16:30	6.0	23.5	45.0	18.5	86.4	13.6	$8.01 \times 10^{-5}$	$7.37 \times 10^{-3}$	10.5	5.45	
57	3/4 11:00	0.0	18.0	51.6	18.0	83.3	16.7	$1.20 \times 10^{-4}$	$1.08 \times 10^{-2}$	9.76	5.53	
	13:00	2.0	21.5	45.2	19.0	89.8	10.2	$8.77 \times 10^{-5}$	$8.26 \times 10^{-3}$	9.64	5.83	
	15:00	4.0	21.7	43.3	19.0	90.1	9.94	$8.33 \times 10^{-5}$	$7.85 \times 10^{-3}$	10.1	6.27	
	17:00	6.0	21.3	40.2	14.2	91.5	8.46	$8.01 \times 10^{-5}$	$7.61 \times 10^{-3}$	9.94	6.90	
	19:00	8.0	17.6	43.4	13.0	86.8	13.2	$1.05 \times 10^{-4}$	$9.70 \times 10^{-3}$	10.4	7.62	

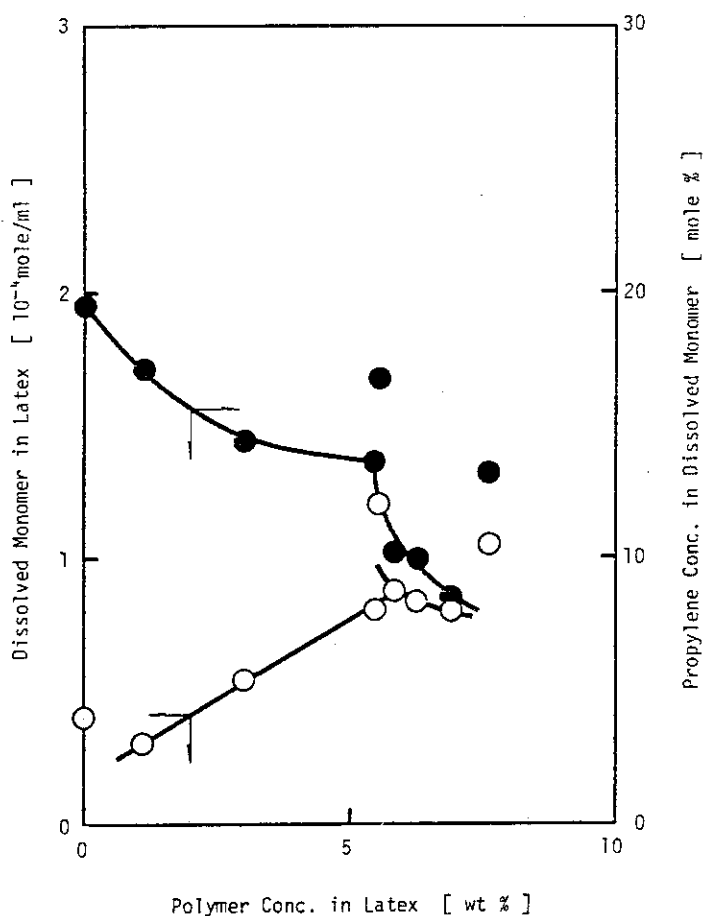


図 3.1.5 ラテックス中の溶存モノマー量，溶存モノマー組成とポリマー濃度との関係 (EPF-56, 57)

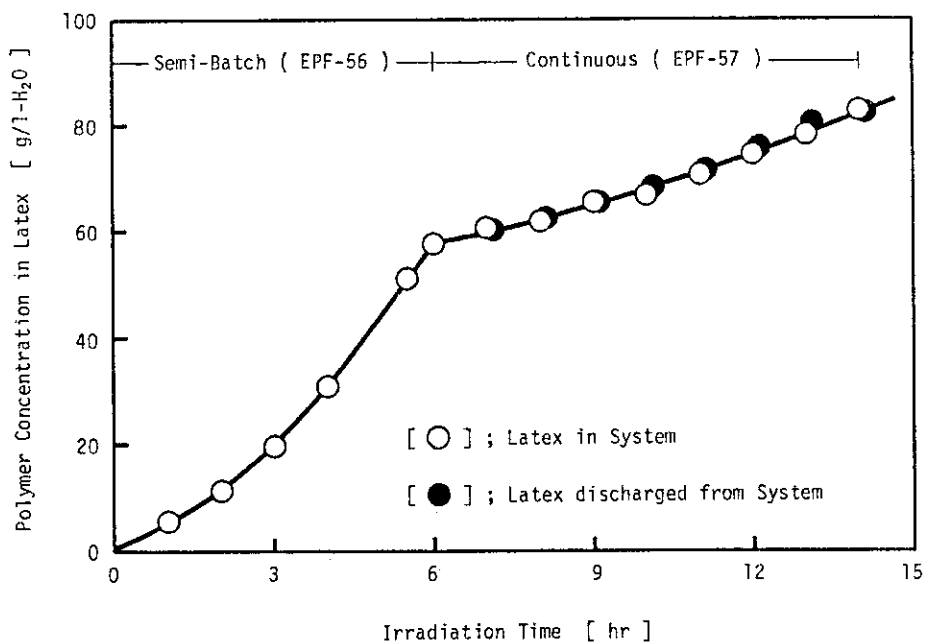


図 3.1.6 ポリマー濃度の経時変化 (EPF-56, 57)

表 3.1.3 重合速度の算出結果 (EPF-56, 57)

照射時間 (hr)	系内ポリマー濃度 (g/l-H <sub>2</sub> O)	系内ポリマー生成量 (g/hr)	抽出ポリマー量 (g/hr)	全生成ポリマー量 (g/hr)	重合速度 (g/l·hr)
0.0	0.0	39.2	0.0	32.2	23.9
2.0	1.2	69.1	0.0	69.1	42.1
4.0	11.0	93.4	0.0	93.4	56.9
6.0	37.6	11.7	87.2	98.8	60.3
8.0	51.9	17.4	93.9	111.3	67.9
10.0	66.9	25.4	100.8	126.2	77.0
12.0	74.1	29.2	110.6	140.0	85.2
14.0	82.5				

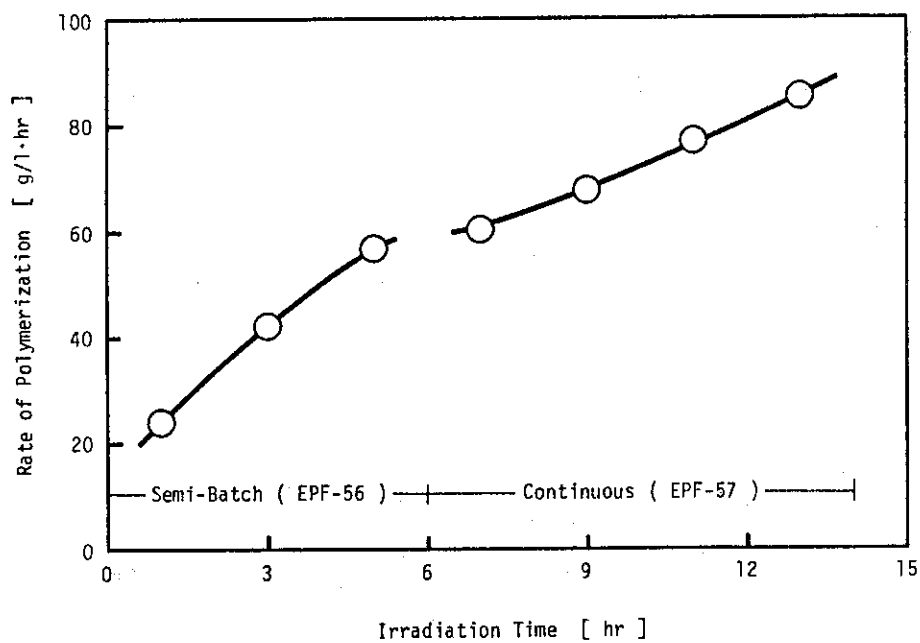


図 3.1.7 重合速度の経時変化 (EPF-56, 57)

### 3.2 EPF-58~60の運転(1977年3月14日~16日)

#### 3.2.1 運転の目的

30ℓ反応器を用いて、ポリマー濃度が約3wt%のシードラテックスを製造する。

#### 3.2.2 運転の概要

反応圧力 $30\text{kg/cm}^2\cdot\text{G}$ 、反応温度 $40^\circ\text{C}$ 、気相モノマー組成75/25、平均線量率 $1.5 \times 10^5$  rad/hr、反応時間3時間の条件で、30ℓ攪拌槽型反応器を用い、モノマーのみを追加供給する半回分法により、EPF-58~60の運転を行なった。

その結果、EPF-58、59の運転ではポリマー濃度が3.3wt%のラテックスがそれぞれ24.2ℓおよび24.6ℓ得られたが、EPF-60の運転では、初期に仕込んだ乳化水溶液量が多かったことおよび追加仕込用モノマーの組成が適切でなかったことにより、反応の進行とともに気相モノマーのプロピレン濃度が低下し重合速度が増大したため、得られたラテックスは予定のポリマー濃度より高く、その濃度は4.6wt%でラテックス量は26.0ℓであった。

#### 3.2.3 運転準備

##### (1) モノマー供給ラインの新設

EPF-49、50の運転では、<sup>15)</sup>追加仕込用モノマーをガス混合槽(V-7)を通さずに直接反応器へ供給するため、モノマー供給ラインを一時的に変更して使用したが、これを恒久化するため新たにラインを新設した。

##### (2) その他の準備作業

その他の準備作業を表3.2.1にまとめて示した。

なお、今回のシードラテックスの製造に当っては、新たに購入した乳化剤(FC-143、メーカーはこれまでと同じ<sup>12)</sup>)を使用した。

#### 3.2.4 運転状況

EPF-58~60における圧力、温度および気相モノマー組成の制御は、EPF-49、50<sup>15)</sup>と同様の方法で行ない、これらの経時変化を図3.2.1に示した。

図3.2.2に示したように、EPF-58、59では気相モノマーのプロピレン濃度が25%前後でほぼ一定であったが、EPF-60では初期仕込用モノマーおよび追加仕込用モノマーのプロピレン濃度が所定値よりも若干低く、また初期仕込みの乳化水溶液量も多かったため、気相モノマーのプロピレン濃度は反応開始時の21.6%から9.3%まで大きく変動した。この結果、EPF-58、59の運転ではほぼ予定通りのポリマー濃度のラテックスが得られたのに対して、EPF-60の運転では4.6wt%と予定よりかなり高いポリマー濃度のラテックスを得た。このため、EPF-60で製造されたラテックスは、EPF-58、59で製造されたラテックスとは一緒にせず別の貯槽に保管した。

#### 3.2.5 運転結果

EPF-58~60におけるポリマー濃度の経時変化を図3.2.2に示した。

表 3.2.1 運転準備作業一覧表 (EPF-58~60)

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	20 ℓ	2 hr	- ℓ/hr	25 °C	30 ℓ反応器のみ	
フロン(R-113)	ℓ	hr	ℓ/hr	°C			
真露脱気	系内の温度	脱気時間	備考				
	40 °C	2 hr	各 Run 毎, 30 ℓ反応器のみ				
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 <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>	1676 g	925 g	2601 g	気相側 56.1/43.9 液相側 56.1/43.9	
		C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	413 g	430 g	843 g		
		total	2089 g	1355 g	3444 g		
	V-2	C <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	2568 g	g	2568 g	気相側 54.2/46.8 液相側 54.2/46.8	
		C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	814 g	143 g	957 g		
		total	3382 g	g	3525 g		
	V-3	C <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	1692 g	1688 g	3380 g	気相側 73.8/26.2 液相側 74.1/25.9	
		C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	79 g	410 g	489 g		
		total	1771 g	2098 g	3869 g		
	No. 1	C <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	g	g	3155 g	気相側 81.2/18.8	混合不十分のおそれあり
		C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	g	g	432 g		
total		g	g	3587 g			
V-3	C <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	g	g	g	気相側 74.4/25.6	No.1のモノマーをV-3へ移替EPF-60で使用	
	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	g	g	g			
	total	561 g	2602 g	3163 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 <sub>2</sub>	30 kg/cm <sup>2</sup> ・G	2 hr	無			
乳液の仕込	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	約 25 ℓ	乳化剤濃度1.0wt%各Run毎に約25ℓを反応器内へ仕込み		
	全液系	ℓ	ℓ	ℓ			

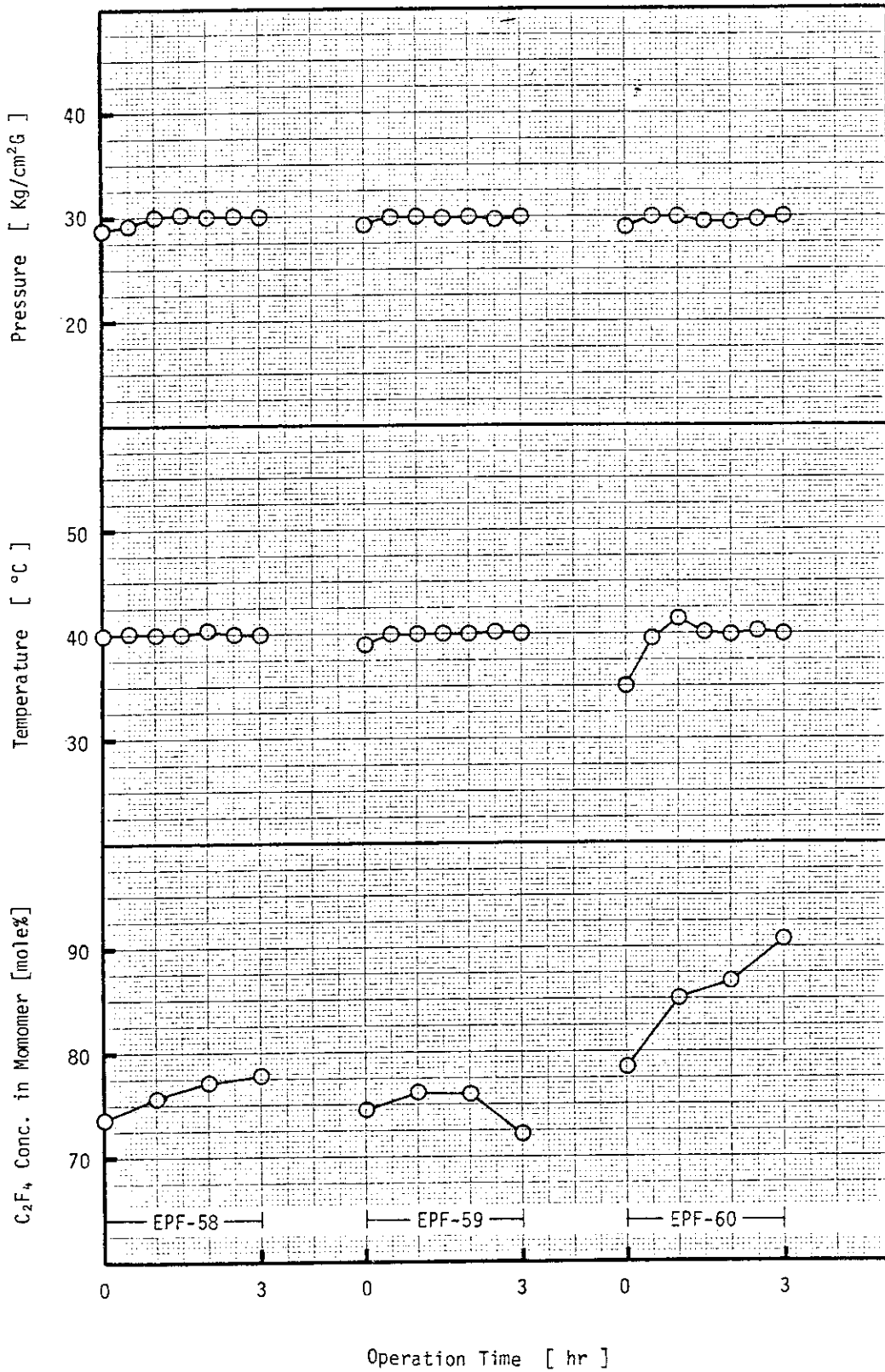


図 3.2.1 EPF-58~60の運転データ

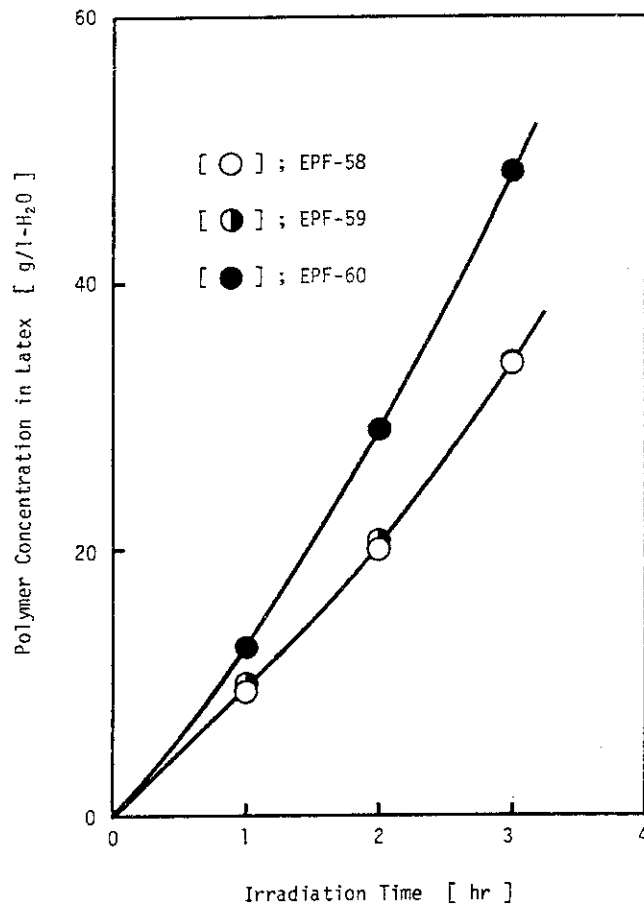


図 3.2.2 ポリマー濃度の経時変化 (EPF-58~60)

### 3.3 EPF-61の運転(1977年5月13日)

#### 3.3.1 運転の目的

乳化水溶液を連続的に供給しラテックスを連続的に抜出すという連続操作による乳化重合反応では、ラテックスのポリマー濃度が一定にならない非定常領域において、ポリマー粒子数や粒径分布がどのように変化するかは興味ある点であるが、一方、ポリマー濃度が一定になる定常領域でのこれらの挙動や定常ポリマー濃度と平均滞留時間との関係等を明らかにすることも重要である。

EPF-57ではラテックスの循環を伴った連続操作を試みたが、この方法では、系全体に存在するラテックス量(約7ℓ)に比べて反応容積(1.64ℓ)が小さいため、平均滞留時間を可能な限り長くしてもポリマー濃度の定常値はたかだか100g/ℓ-H<sub>2</sub>O程度にしかならない。

ポリマーの粒子径を電子顕微鏡法<sup>16)</sup>で測定するためにはある程度の大きさが必要であり、このためにはラテックスのポリマー濃度を高くする必要がある。一方、ポリマー濃度を高くするため平均滞留時間を増大させると、定常に達するまでに長時間を要するという問題がある。

これらの問題点を解決するため、新たに5ℓ攪拌槽型反応器(図2.2参照)を用いて連続操作ができるように装置およびラインの改造を行なった。

今回は改造後の装置が予定どおり正常に作動するのかどうか、半回分法で運転を行なってその性能を確認する。

#### 3.3.2 装置の改造

改造の主要な点は、①反応器を5ℓ攪拌槽型反応器に変更したこと、②反応器内の気相モノマー組成を連続的に分析できるように気相モノマーの循環ラインを設けたこと、③乳化水溶液の送込およびラテックス抽出ラインの一部変更、および、④ラテックスサンプリングラインの新設、などである。

改造後の主要部のフローを図3.3.1に示した。

#### 3.3.3 運転の概要

EPF-60で製造したラテックスをシードとして用いて実験を行なった。反応条件は、シードラテックス量(反応器内ホールドアップ)3ℓ、攪拌速度400rpm(錨型羽根)、モノマーガス循環量100counts/hr(FS-2)、平均線量率<sup>11)</sup> $1.9 \times 10^5$ rad/hrで、その他は標準条件(P=30kg/cm<sup>2</sup>・G, T=40°C, C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>=90/10)である。

反応開始後1時間の間でガス混合槽(V-7)に混入したラテックス量は530mlに達し、気液分離塔を設けたにもかかわらず、気液の分離が不十分であることが判明した。

ラテックス中に溶存するモノマーのプロピレン濃度は、反応開始時には約16%であったものが反応の進行とともに急激に低下し、反応開始後4時間目では約2%であった。また、ガス混合槽に混入した多量のラテックスを抽出したため、気相モノマー組成は大きく変動した。

#### 3.3.4 運転準備

##### (1) 装置改造に伴う作業

下記の項目についての作業を実施した。

- 5ℓ反応器用の架台の製作および既設架台への取付



- 反応器，気液分離塔の据付，保温，清掃等
- 反応器まわりのプロセス配管，温水配管の施工
- 攪拌モーター，回転指示計，熱電対等の設置，配線，較正等
- 乳化水溶液の送入ライン，ラテックス抽出ライン等の配管の一部変更
- 反応器安全弁用のパージラインの新設

#### (2) その他の準備作業

乳化水溶液と窒素ガスとを用いて，改造後の装置の作動テストを行なったところ，気液の分離は良好であった。

モノマーの調整等の通常の準備作業を表 3.3.1 にまとめて示した。

### 3.3.5 運転状況

E P F - 6 1 における圧力，温度，気相モノマー組成およびガス循環量の制御は通常の方法で行ない，これらの経時変化を図 3.3.2 に示した。

圧力および温度はほぼ良好に制御されたが，図 3.3.2 に示したように，気相モノマー組成に若干の変動があった。これは，主としてガス混合槽に混入したラテックスを抽出したことによるものである。

### 3.3.6 運転結果

#### (1) ラテックス中の溶存モノマー量，溶存モノマー組成

気相モノマーの混入を避けるため，攪拌機を停止してから 2～3 分後に反応器内ラテックスのサンプリングを行ない，通常の方法で溶存モノマー量および溶存モノマー組成の測定を行なった。表 3.3.2 に測定結果を示した。また，図 3.3.3 に溶存モノマー量，溶存モノマー組成とポリマー濃度との関係を示したが，溶存モノマー量はポリマー濃度の増加とともに増大したのに対して，溶存モノマーのプロピレン濃度は反応の進行につれて急激に低下し，ポリマー粒子に対するモノマーの供給，特にプロピレンの供給が不十分であることが明らかとなった。

#### (2) ポリマー濃度の経時変化

ポリマー濃度の経時変化を図 3.3.4 に示した。この図から明らかなように，ポリマー濃度は S 字型のカーブを示して増加したが，これは溶存モノマーのプロピレン濃度の急激な変化に起因しているものと考えられる。

#### (3) 装置の機能について

E P F - 6 1 の運転を行なった結果，次のことが明らかとなった。

- 内径 5 cm，高さ 50 cm，内容積約 1 ℓ の気液分離塔を設けて気液の分離をはかったが，今回の実験条件下では気液は十分には分離されず，気液分離塔は有効ではなかった。
- 400 rpm の攪拌速度では，ポリマー粒子に対するモノマーの供給は不十分である。
- 追加仕込用モノマーをガス混合槽へ供給する方法は気相モノマーの組成制御上適切ではない。
- ラテックス中の溶存モノマー量を測定する際に，気相モノマーの混入をさけるため攪拌を一時停止するが，このために正確な溶存モノマー量および溶存モノマー組成を知ることが困難となる。

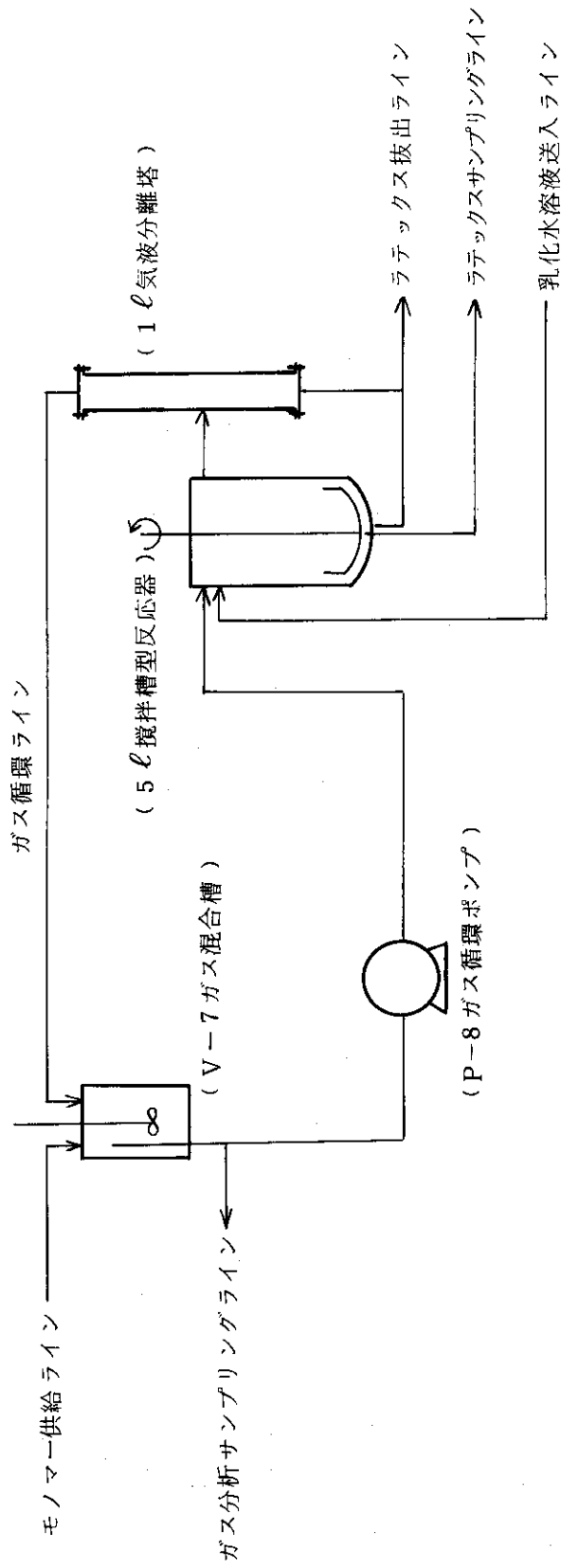


図 3.3.1 装置改造後のフロー（主要部のみ）

表 3.3.1 運転準備作業一覧表 (EPF-61)

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	3 ℓ	2 hr	- ℓ/hr	25 °C	5ℓ反応器のみ	
	フロン(R-113)	6 ℓ	5 hr	- ℓ/hr	25 °C	ガス循環	
真空脱気	系内の温度	脱気時間	備考				
	60 °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>	1297g	1351g	2648g	50°C, 7hr 加温	
		C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	426g	460g	886g	気相側 54.9/45.1	
		total	1723g	1811g	3534g	液相側 54.7/45.3	
	V-2	C <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	1754g	1345g	3099g	50°C, 7hr 加温	残モノマー(623g)をV-3の残モノマー(200g)に移替
		C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	254g	455g	709g	気相側 62.4/37.6	
		total	2008g	1800g	3808g	液相側 62.6/37.4	
	V-3	C <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	g	g	3365g	40°C, 7hr 加温	
		C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	g	g	155g	気相側 88.3/11.7	
		total	g	g	3520g	液相側 88.4/11.6	
	No 1	C <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	g	g	2776g	50°C, 7hr 加温	No1の残モノマー(75/25, 890g)をNo3ポンベに移替, No3ポンベにC <sub>2</sub> F <sub>4</sub> を追加
		C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	g	g	781g	気相側 58.9/41.1	
		total	g	g	3551g		
	No 2	C <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	g	g	3351g	40°C, 7hr 加温	
		C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	g	g	147g	気相側 89.4/10.6	
total		g	g	3498g			
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 <sub>2</sub>	30 kg/cm <sup>2</sup> ・G	2 hr	無			
シードフラットの仕込	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	3.0 ℓ	シード:EPF-60		
	全液系	ℓ	ℓ	ℓ			

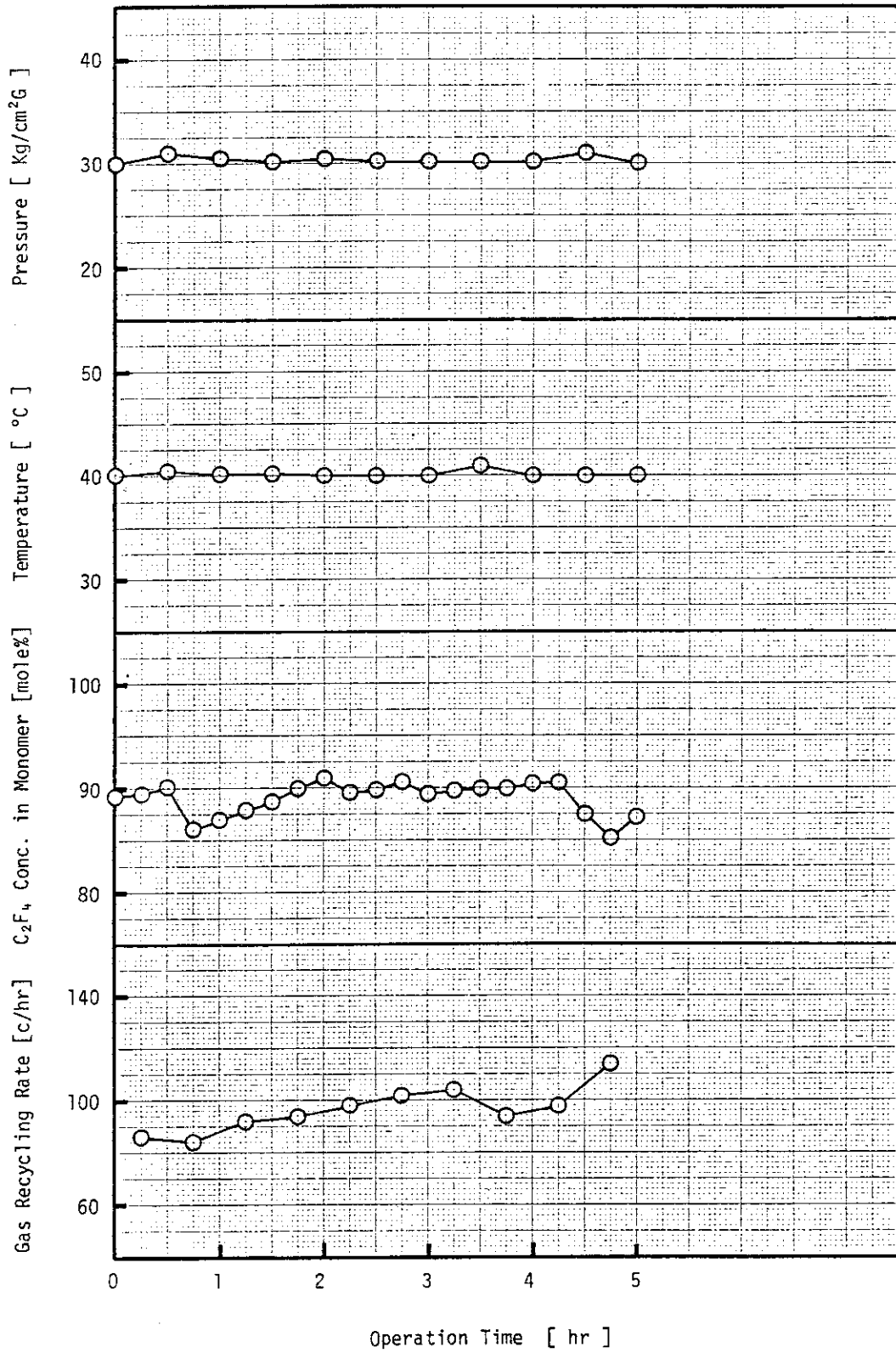


図 3.3.2 EPF-61 の運転データ

表 3.3.2 ラテックス中の溶存モノマー量・モノマー組成 (EPF-61)

Run No	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		備考		
						C <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	(mole/ml)	(g/ml)	気相モノマー組成 (C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> -モル%)	ラテックス濃度 (wt%)	その他
61	5/13 10:30	0.0	12.7	61.3	21.0	84.2	15.8	$2.00 \times 10^{-4}$	$1.82 \times 10^{-2}$	10.76*	4.61	*本体付属ガスクロ
	12:30	2.0	17.7	67.8	21.7	92.5	7.5	$1.58 \times 10^{-4}$	$1.52 \times 10^{-2}$	9.07	9.26	
	13:30	3.0	15.5	87.5	22.0	95.8	4.2	$2.33 \times 10^{-4}$	$2.28 \times 10^{-2}$	10.62	15.91	
	14:30	4.0	15.7	119.5	22.4	97.7	2.3	$3.14 \times 10^{-4}$	$3.10 \times 10^{-2}$	9.62	20.72	
	15:30	5.0	13.0	124.5	22.7	90.2	9.8	$3.95 \times 10^{-4}$	$3.72 \times 10^{-2}$	12.93	24.07	

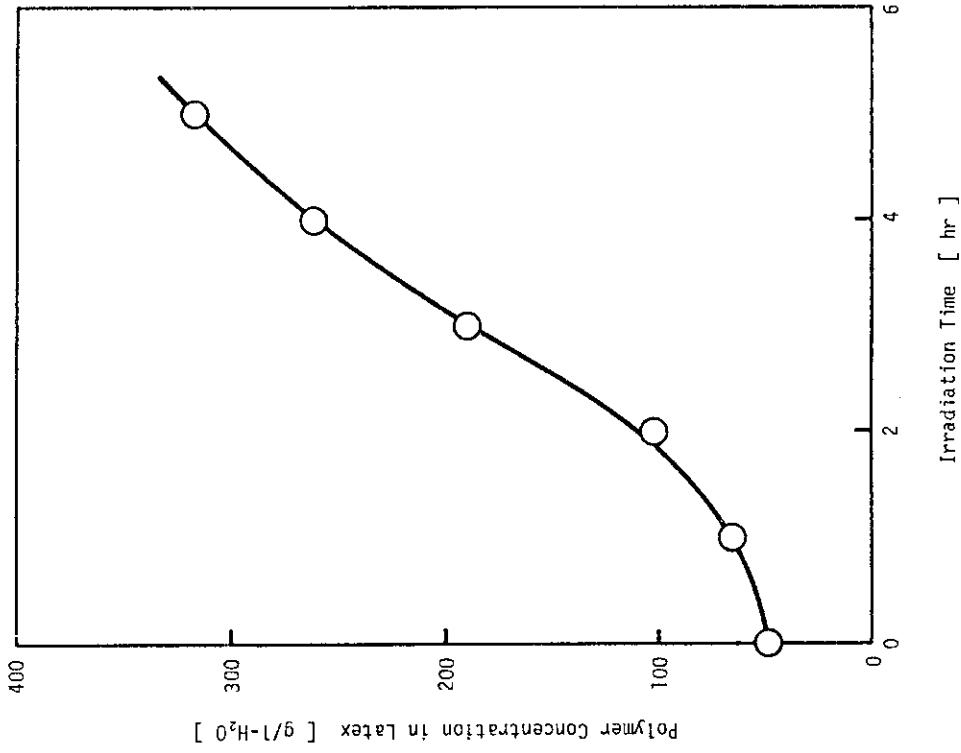


図 3.3.4 ポリマー濃度の経時変化 (E P F - 6 I)

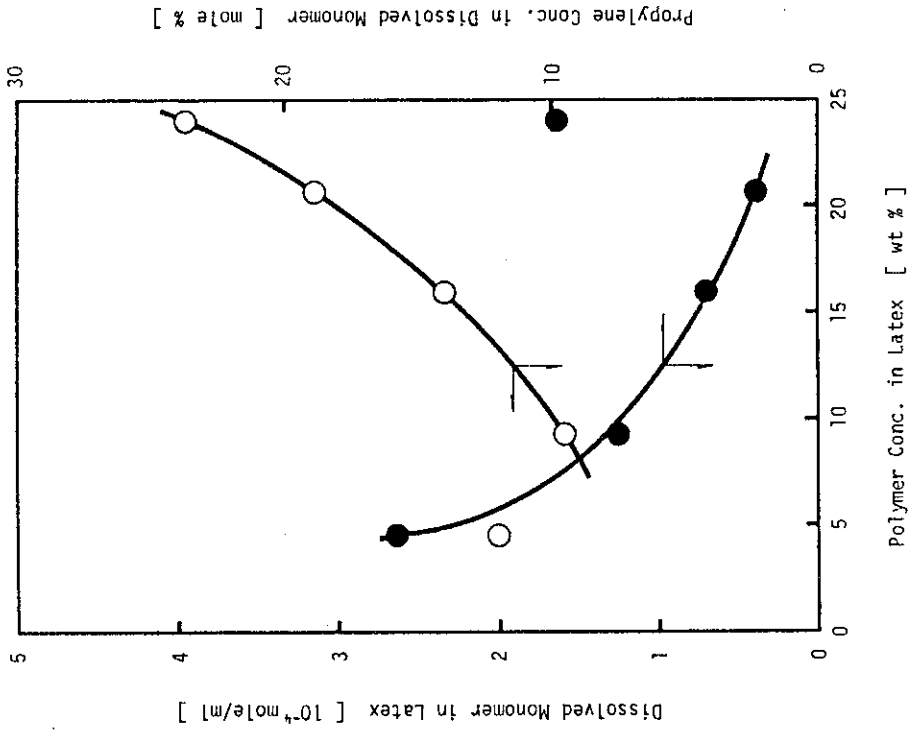


図 3.3.3 ラテックス中の溶解モノマー量, 溶解モノマー組成と  
ポリマー濃度との関係 (E P F - 6 I)

### 3.4 EPF-62の運転(1977年5月31日)

#### 3.4.1 運転の目的

EPF-61の運転では、反応器を5ℓ攪拌槽型反応器に変更し、装置改造後の装置の機能に関する試験を行なったが、この結果、ガス循環系へのラテックスの混入、ポリマー粒子に対するモノマーの供給不足、などの問題点が明らかとなった。

そこで、これらの問題点を改善するため、ガス循環方法の変更、バッフルの取付、溶存モノマーの測定法の改良など装置の手直しを行ない、再度装置の機能試験を実施するとともに、攪拌槽型反応器による半回分法のデータを取得する。

#### 3.4.2 装置の改造

ラテックス中へのモノマーの供給を十分に行なうために攪拌回転数を増大させると、ガス循環系へのラテックスの混入を避けられず、気相モノマー組成の分析に支障が生じる。そこで、ガス循環系にラテックスが混入しても直ちに反応器へ戻すことができるように、ガス循環のためのポンプとしてダイヤフラム型のポンプ(P-9液循環ポンプ)を使用することにして、必要なガス循環ラインの変更を行なった。また、気液分離塔は期待した効果が得られないので撤去した。

反応器内での気液接触を十分に行なわせるため、反応器壁面に幅15mm、長さ250mmのバッフルを4枚取付けた。

追加仕込用モノマーを直接反応器内へ供給できるようにラインを変更した。また、ラテックスの連続抽出を行なう場合、一度静置して気液の分離を行なう必要があるため、反応器からのラテックスを一度気液分離槽(V-9)に通してから抽出するようにラインを改造した。

ガス循環方法の変更に伴い、ガス混合槽(V-7)のガス出口ノズルを上方から最下部へ、またガスサンプリングノズルをガス混合槽の上部フランジへそれぞれ変更した。

溶存モノマーの測定するとき、反応器内の攪拌を停止することなく測定できるように、フリーピストン型分離器を介して測定する方法に変更し、測定装置を改造した。

これらの改造後の主要なフローを図3.4.1に示した。

#### 3.4.3 運転の概要

EPF-62では、圧力 $30\text{ kg/cm}^2\cdot\text{G}$ 、温度 $40^\circ\text{C}$ 、気相モノマー組成 $90/10$ 、平均線量率 $3.8 \times 10^5\text{ rad/hr}$ 、攪拌速度 $400\text{ rpm}$ (錨型羽根)、ガス循環量 $100\text{ l/hr}$ (バイエル目盛 $0.72$ )の条件下で運転を行なった。シードラテックスは、EPF-61のときと同様、EPF-60で製造したラテックスを $3\text{ l}$ 用いた。

ガス循環系へのラテックスの混入は無く運転は順調であったが、反応器にバッフルを取付けたにもかかわらず、溶存モノマーのプロピレン濃度はEPF-60の場合と同様に反応の開始とともに急激に低下した。また、生成したポリマーはテトラヒドロフラン(THF)にほとんど溶けなかった。

#### 3.4.4 運転準備

##### (1) 装置改造に伴う作業

○ガス循環ライン、ラテックス抽出ライン、モノマー供給ライン、ガスサンプリングラインの変更

- バッフルの製作と取付
- 溶存モノマーの測定装置の改造

## (2) その他の準備作業

その他通常の運転準備作業に関しては表 3.4.1 にまとめて示した。

## 3.4.5 運転状況

E P F - 6 2 の運転は極めて順調で、ガス循環ラインへのラテックスの混入もみられなかった。

図 3.4.2 に圧力、温度および気相モノマー組成の経時変化を示した。

## 3.4.6 運転結果

## (1) ラテックス中の溶存モノマー量、溶存モノマー組成

今回は、反応器内のラテックスを一旦フリーピストン型分離器に採取し、20～30分間静置して気液の分離をはかったのち、通常の方法で溶存モノマー量および溶存モノマー組成の測定を行ない、その結果を表 3.4.2 に示した。

図 3.4.3 に示したように、溶存モノマー量は、同一ポリマー濃度における静的平衡量<sup>17)</sup> (鎖線) よりもやや大きめの値を示したが、溶存モノマーのプロピレン濃度は予想される値よりかなり低めの値を示した。これは、フリーピストン型分離器を用いたラテックスのサンプリング法に問題があるのか、反応器内の気液接触が不十分なことによるのか、あるいはプロピレンの水への溶解速度が遅いことによるのかは、現在のところ明らかではない。

## (2) ポリマー濃度の経時変化

図 3.4.4 にポリマー濃度の経時変化を示した。

ポリマー濃度の増加速度から重合速度を求めると、反応開始後 1.5 時間位までは約  $50 \text{ g} / \ell \cdot \text{hr}$  の重合速度ではほぼ一定であるが、その後、重合速度は増加し、反応終了時では約  $100 \text{ g} / \ell \cdot \text{hr}$  と反応開始直後の約 2 倍の重合速度を示した。この重合速度の増加は、主としてポリマー粒子中のプロピレン濃度の低下に起因しているものと考えられる。

E P F - 6 2 の運転で得られたポリマーはテトラヒドロフラン (THF) にはほとんど溶けず白濁するのであった。このことから、ポリマー粒子中のプロピレン濃度はかなり低下していたものと考えられる。

## (3) 装置の機能について

ラテックス中の溶存モノマーのプロピレン濃度が予想よりかなり低下したこと、および生成したポリマーはテトラヒドロフランに不溶であったことから、反応器中の気液の接触がまだ不十分であり、検討を要する。

ダイヤフラム型ポンプ (P-9) による気相モノマーの循環法は良好で、ガス循環系へのラテックスの混入はほとんどみられず、また、気相モノマー組成の連続分析においても支障はみられなかった。



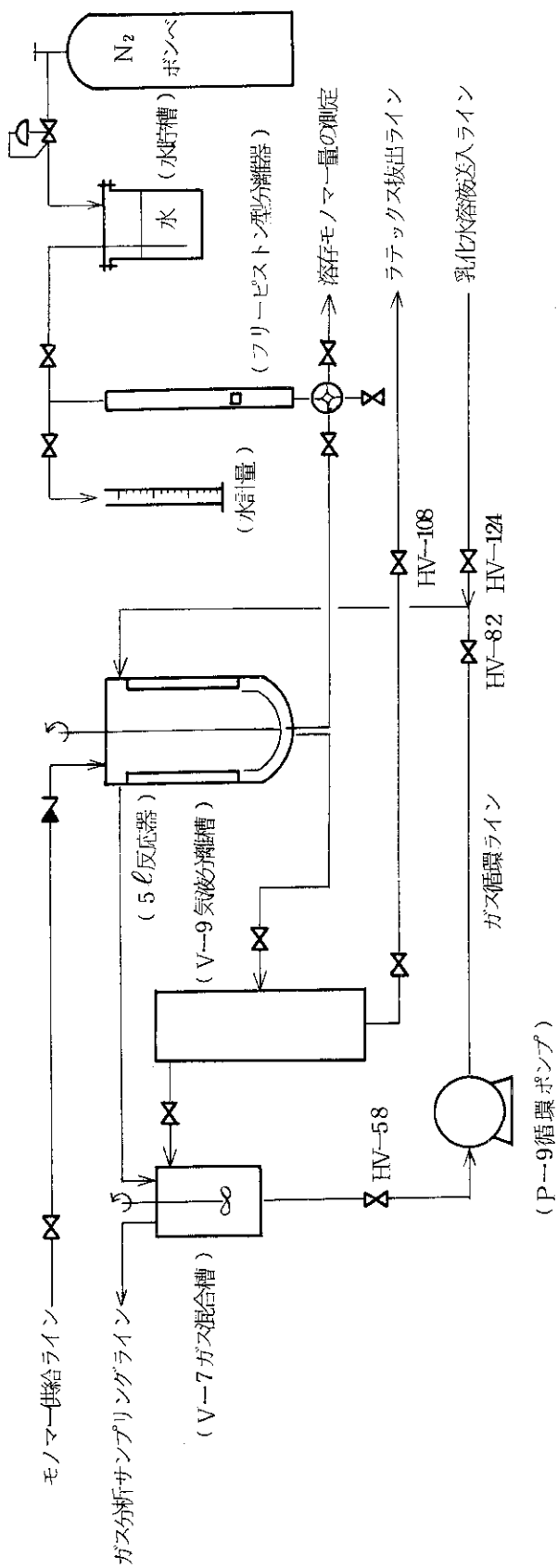


図 3.4.1 再改造後のフロー (主要部のみ)

表 3.4.1 運転準備作業一覧表 (EPF-62)

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	℃		
	フロン (R-113)	6 ℓ	3 hr	- ℓ/hr	60℃		
真空脱気	系内の温度	脱気時間	備考				
	60℃	5 hr					
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 <sub>2</sub> F <sub>4</sub> /C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> )		
	V-1	C <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	g	g	g	87.7/12.3	前回のまま
		C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	g	g	g		
		total	g	g	g		
	V-2	C <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	g	g	g	87.7/12.3	前回のまま
		C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	g	g	g		
		total	g	g	g		
	V-3	C <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	702g	3165g	3867g	87.7/12.3	前回のまま
		C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	39g	132g	171g		
		total	741g	3297g	4038g		
	V-5	C <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	g	g	g	87.7/12.3	前回のまま
		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	87.7/12.3	前回のまま
		C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	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 <sub>2</sub>	30 kg/cm <sup>2</sup> ・G	2 hr	無		
シースの仕込	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	3.0 ℓ	反応器内のみ シード; EPF-60		
	全液系	ℓ	ℓ	ℓ			

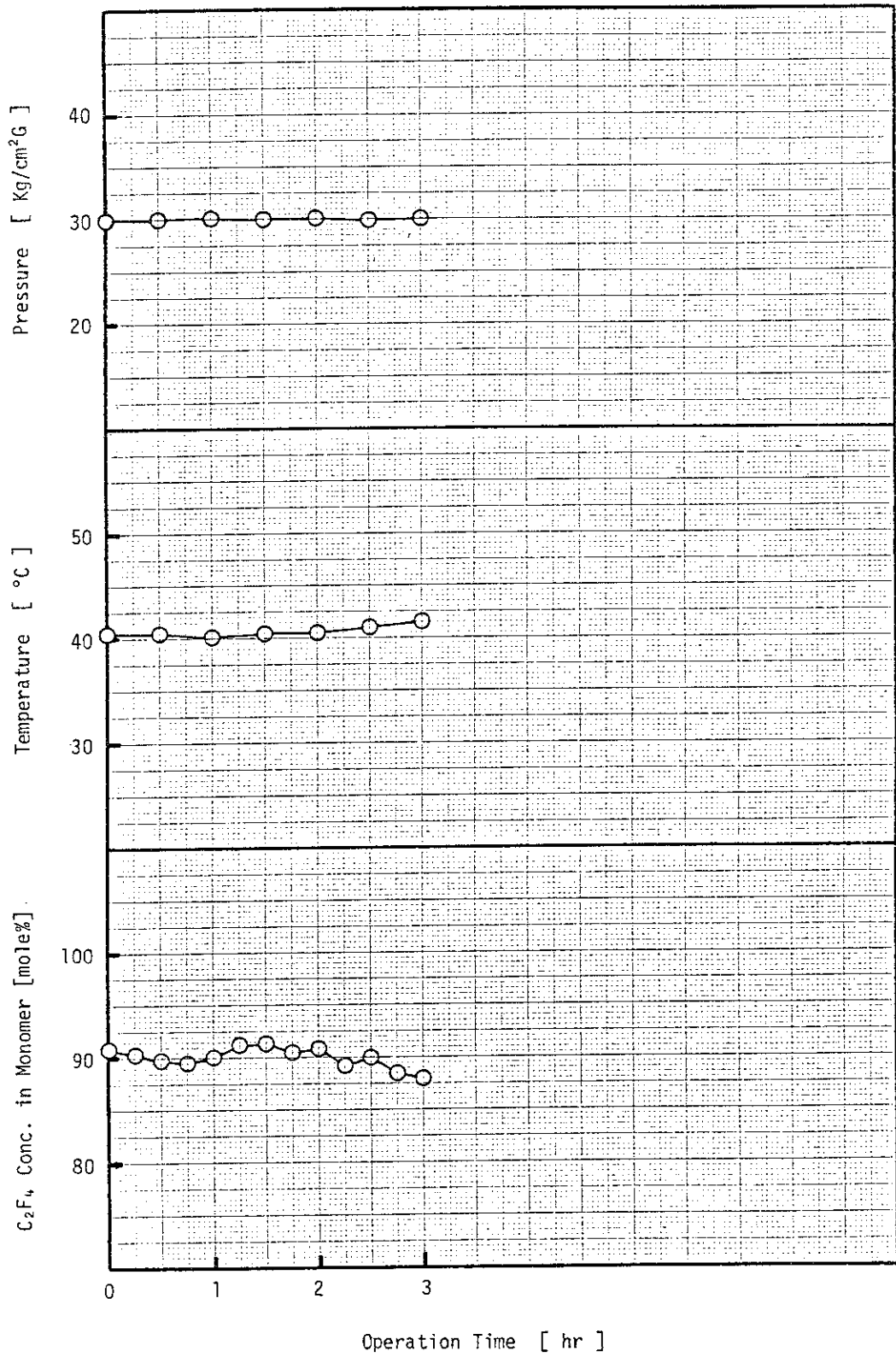


図 3.4.2 EPF-62 の運転データ

表 3.4.2 ラテックス中の溶存モノマー量・モノマー組成 (EPF-62)

Run No EPF-	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		備		考 そ の 他
						C <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	(mole/ml)	(g/ml)	気相モノマー組成 (C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> モル%)	ラテックス濃度 (wt%)	
62	5/31 14:30	0.0	16.6	58.9	22.5	83.1	16.9	$1.46 \times 10^{-4}$	$1.32 \times 10^{-2}$	( 9.25 ) 9.93	4.68	*本体附属ガスクロ
	15:30	1.0	14.5	85.5	22.7	97.2	2.8	$2.43 \times 10^{-4}$	$2.39 \times 10^{-2}$	( 9.95 ) 6.71	8.98	
	16:30	2.0	13.5	106.5	22.8	98.1	1.9	$3.25 \times 10^{-4}$	$3.21 \times 10^{-2}$	( 9.14 ) 8.66	13.55	
	17:30	3.0	11.0	114.0	22.5	95.7	4.3	$4.27 \times 10^{-4}$	$4.17 \times 10^{-2}$	( 12.05 ) 12.52	19.62	
	18:00	3.0	14.0	111.0	23.0	94.2	5.8	$3.26 \times 10^{-4}$	$3.15 \times 10^{-2}$		19.36	

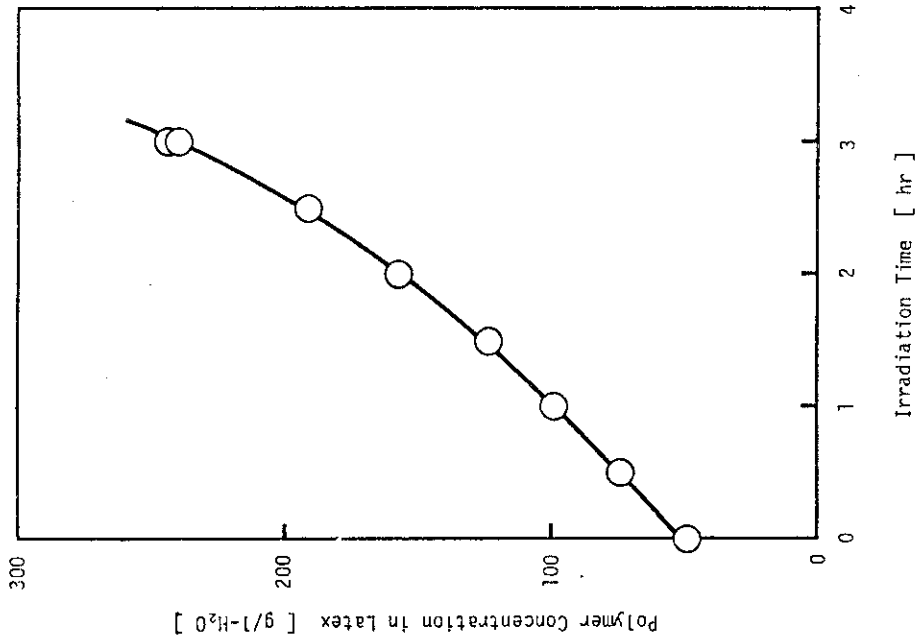


図3.4.4 ポリマー濃度の経時変化 (EPF-62)

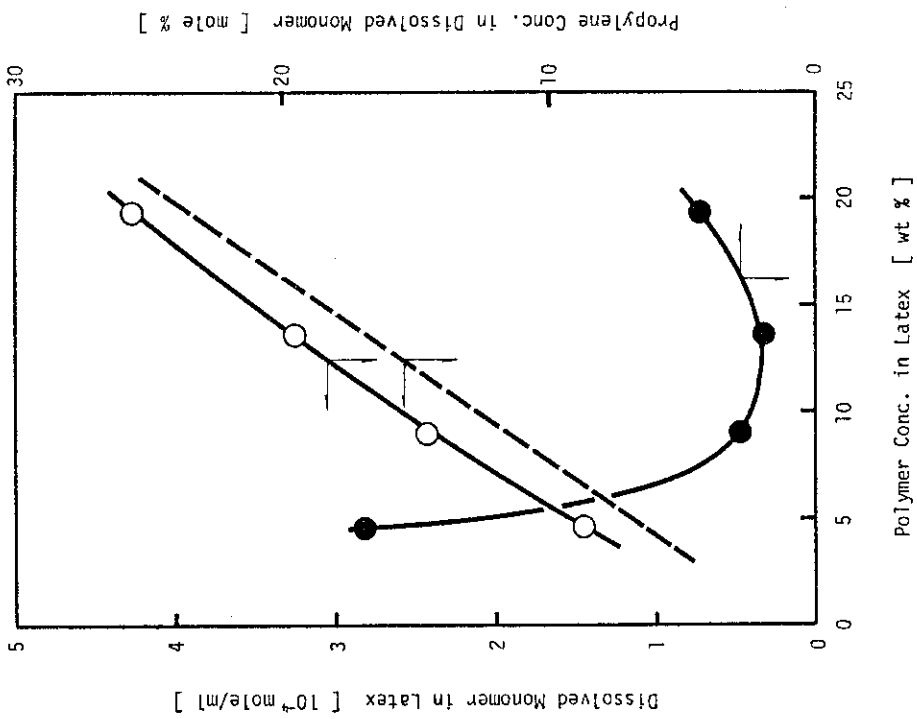


図3.4.3 ラテックス中の溶存モノマー量, 溶存モノマー組成とポリマー濃度との関係 (EPF-62)

### 3.5 EPF-63の運転(1977年6月2日)

#### 3.5.1 運転の目的

5ℓ攪拌槽型反応器を用いて、乳化水溶液の連続送込およびラテックスの連続抽出という連続操作による重合反応を行ない、半回分法との比較を行なう。

今回は、ラテックスの反応器内における平均滞留時間が約2時間の条件での運転を試みる。

#### 3.5.2 運転の概要

反応条件は、圧力 $30\text{ kg/cm}^2\cdot\text{G}$ 、温度 $40^\circ\text{C}$ 、気相モノマー組成 $90/10$ 、平均線量率 $3.8 \times 10^5\text{ rad/hr}$ 、攪拌速度 $400\text{ rpm}$ 、モノマーガス循環量 $100\text{ l/hr}$ (バイエル目盛 $0.72$ )、平均滞留時間 $2\text{ hr}$ (反応器内ラテックス量 $3\text{ l}$ 、抽出・送込速度 $1.5\text{ l/hr}$ )の予定で運転を行なった。ラテックスの抽出速度と乳化水溶液の送込速度以外の反応条件はEPF-62の場合と同じである。また、実験装置は、反応器バッフルの長さを変更した以外はEPF-62で用いたものと同じで、図3.4.1に示したとおりである。

シードラテックスはEPF-60で製造したものを、あらかじめ反応器内に $3\text{ l}$ 、気液分離槽(V-9)および反応器～気液分離槽間のラインに約 $1.5\text{ l}$ のシードラテックスを入れておき、反応の開始と同時に乳化水溶液の送込とラテックスの抽出を開始した。乳化水溶液は乳化剤濃度が $1\text{ wt}\%$ のもので、窒素ガスで一晩バブリングしたものをを用いた。

反応開始後運転は比較的順調であったが、4時間目頃から泡立ちが顕著になり、ラテックス抽出ポンプ(P-10A)によるラテックスの連続抽出が困難となった。そこで、反応開始5時間目にラテックス抽出ポンプを停止し、圧力調節計(PICA-3)による圧力調節弁(PCV-5)の開度調節を手動で行ないラテックス抽出量をコントロールする方法に切替えた。また、気相モノマーの組成分析のためのガスサンプリングラインにもラテックスが混入するようになり、反応開始5.5時間後には組成分析ができなくなった。

運転時間は当初 $10$ 時間を予定していたが、手違いにより $6.5$ 時間で線源が降下し反応が停止してしまった。しかし、照射停止に気付かずさらに $1.5$ 時間運転は継続された。

#### 3.5.3 運転準備

##### (1) 反応器内の攪拌状態の確認

EPF-62の運転の結果、反応器内での気液の接触が不十分であると考えられたので、今回の運転に先立ち、反応器の蓋を開いた状態で、攪拌回転数およびバッフルの位置・形状と混合状態について調べた。

この結果、図3.5.1に示すように、バッフルが無い場合(EPF-61に相当)には、水は壁面にそって盛上がるがガスの巻き込みはみられない。また、EPF-62の場合のように、高さ $25\text{ cm}$ のバッフル(4枚)を入れたときには、水面とバッフルとの接触部で若干のガスの巻き込みがみられるが、バッフルを入れた効果は生じていないことが明らかとなった。そこで、バッフルの取付位置を反応器の上半分のみにしてみると、図3.5.1(c)に示したように、壁面にそって盛上がった水がバッフルに当たり、ガスを巻き込みながら反応器中心部へ戻り、気液の接触が良好になることが判明した。

EPF-63では、バッフルの長さを $12.5\text{ cm}$ にして、反応器上部の半分のみに取り付けて反応を行

なうことにした。

(2) その他の準備作業

乳化剤濃度 1 wt % の乳化水溶液を 3 基の貯槽 (V-12B, V-13A, B) にそれぞれ 9 ℓ ずつ調整し、高純度窒素ガスで一晩バブリングを行なった。

反応器内の攪拌状態を確認して蓋締めを行なったのち、反応器内に約 3 ℓ のフロン (R-113) を入れ、約 60 °C の加温下で 3 時間攪拌し、反応器内部の洗滌を行なった。その後 60 °C の加温下で 3 時間真空脱気を行なって十分にフロンを除去した。

反応器内に窒素ガスを  $30 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G}$  の圧力となるまで導入し 2 時間放置したが、圧力の低下はなかった。

前回調整したモノマーが十分に残っていたので、今回はモノマーの調整は行なわなかった。

### 3.5.4 運転状況

(1) 圧力、温度、気相モノマー組成の制御

圧力、温度および気相モノマー組成の経時変化を図 3.5.2 (A) に示した。

図 3.5.2 (A) から明らかなように、気相モノマーの循環ポンプ (P-9) の前後において約  $5 \text{ kg/cm}^2$  の圧力差が生じた。これは、反応器内の泡立ちによりガス循環系にラテックスが混入したためではないかと考えられる。反応器へ直結しているモノマー供給ラインの圧力は約  $30 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G}$  ではほぼ一定であったことから、反応器内の圧力も  $30 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G}$  で一定していたものと思われる。

反応開始後 3.5 時間の間では、反応温度は設定値よりやや高めであったが、これは、温水タンク (M-6) の液面がやや低く温度計が温水に十分浸っていなかったため、温水の温度が設定より高めになったためである。

気相モノマー組成は良好に制御されたが、反応開始 5.5 時間目頃にガスサンプリングラインにラテックスが混入し、ガス分析が不能となった。その後は手動でガス分析を行なった。

(2) 送入・拔出速度および気液分離槽内の液量

乳化水溶液の送入速度、ラテックスの拔出速度および気液分離槽 (V-9) 内のラテックス量の経時変化を図 3.5.2 (B) に示した。

乳化水溶液の送入速度は貯槽液面計の読みから求めた値であるが、目標値である  $1.5 \text{ ℓ/hr}$  前後ではほぼ一定で、水送入ポンプ (P-10B) の定量性が良いことを示している。

ラテックスの拔出速度は 30 分間に拔出されたラテックスの重量を秤量して求めたもので、反応開始後の 4 時間はほぼ目標値で一定していたが、その後泡立ちによりラテックス拔出ポンプ (P-10A) の作動が不良となったため、拔出速度は目標値より低下した。ラテックス拔出ポンプのストローク長を増大させても拔出速度は増加しなかったため、5 時間目にはポンプを停止し手動調節に切替えたため、ラテックスの拔出速度は大きく変動した。

気液分離槽 (V-9) 内のラテックス量を約 1 ℓ に保つようにしたが、ラテックスの拔出速度が低下したときは、気液分離槽内のラテックス量を増大させ、反応器内のラテックス量 (ホールドアップ) をできるだけ一定に保つようにした。

### 3.5.5 運転結果

(1) ラテックス中の溶存モノマー量、溶存モノマー組成

EPF-62における測定法と同様の方法で、ラテックス中の溶存モノマー量および溶存モノマー組成を測定し、その結果を表3.5.1に示した。

反応開始後2時間を経てからは、溶存モノマー量および溶存モノマーのプロピレン濃度はそれぞれ  $2.3 \times 10^{-4} \sim 2.6 \times 10^{-4}$  mole/ml および15~20%でほぼ一定であった。これはポリマー濃度が  $70 \text{ g}/\ell \text{ -H}_2\text{O}$  前後でほぼ一定であったことによるものであろう。

### (2) 反応器内ラテックス量の経時変化

反応器中におけるラテックスの平均滞留時間の算出にあたっては、反応器内のラテックス量(ホールドアップ)が重要である。

反応器内のラテックス量は次のようにして求めた。

ある30分間に送入された乳化水溶液量を  $F_1$ 、拔出されたラテックス中に含まれる水の量を  $F_2$ 、サンプリングされたラテックス量を  $F_3$ 、気液分離槽内のラテックスの増加量を  $\Delta V_1$  とすると、反応器内の水の増加量  $\Delta V$  は近似的に次式で与えられる。

$$\Delta V = F_1 - F_2 - F_3 - \Delta V_1$$

上式により反応器内の水の増加量が推算できるので、このときの反応器内の水の全量を  $V_w$  ( $\ell$ )、ポリマー濃度を  $C_1$  (wt%)、ラテックスの密度を  $\rho_1$  ( $\text{g}/\text{ml}$ )、水の密度を  $\rho_w$  ( $\text{g}/\text{ml}$ ) とすると、反応器内でラテックスの占める容積  $V_1$  ( $\ell$ ) は次式から求められる。

$$V_1 = V_w \cdot \rho_w / \rho_1 (100 - C_1)$$

ここでは、常圧下におけるラテックス密度とポリマー濃度との関係から求めた  $\rho_1$  を用い、 $\rho_w = 1$  として  $V_1$  を求めた。このようにして得られた反応器内ラテックス量の経時変化を図3.5.2(B)に併せて示した。

### (3) ポリマー濃度の経時変化

反応器内ラテックスのポリマー濃度および気液分離槽を通して系外に拔出されたラテックスのポリマー濃度の経時変化を図3.5.3に示した。

図から明らかなように、反応開始後約3時間でポリマー濃度は一定に達し、その定常濃度は約  $70 \text{ g}/\ell \cdot \text{H}_2\text{O}$  であった。

反応開始直後に拔出されたラテックスのポリマー濃度がシードラテックスの濃度より低いのは、気液分離槽の下流のラテックス拔出ラインに水が残っていたためと考えられる。



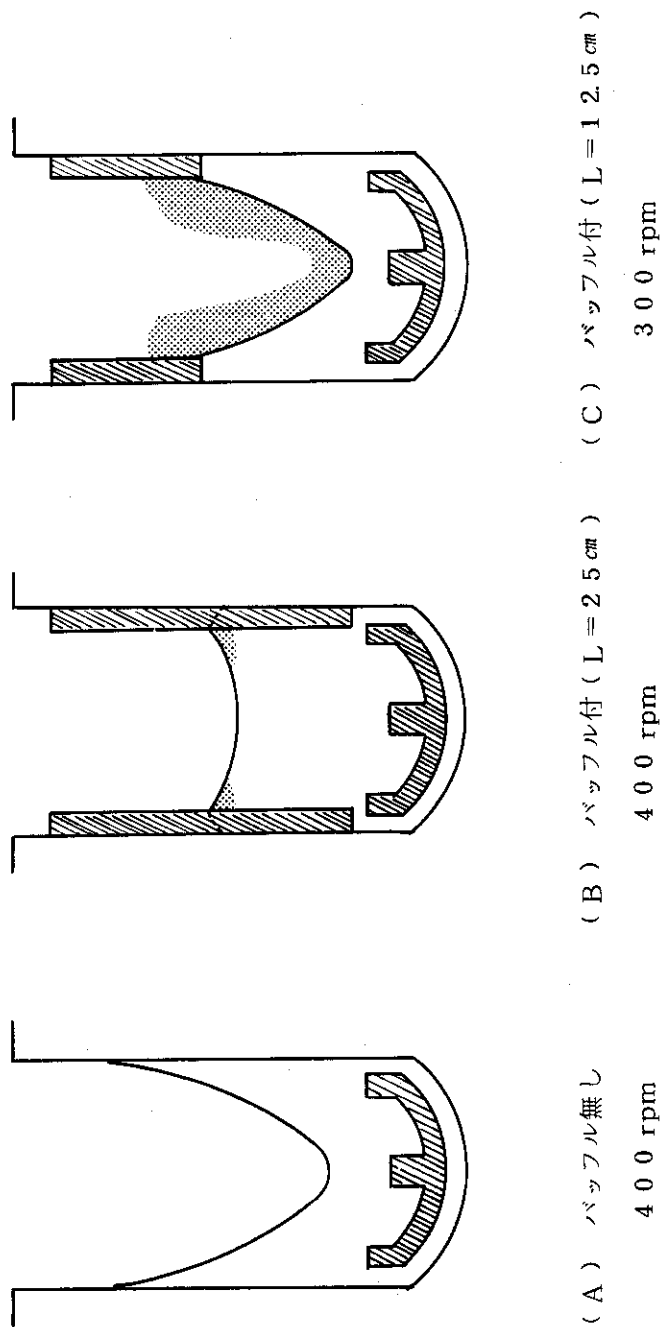


図 3.5.1 反応器内の攪拌状態

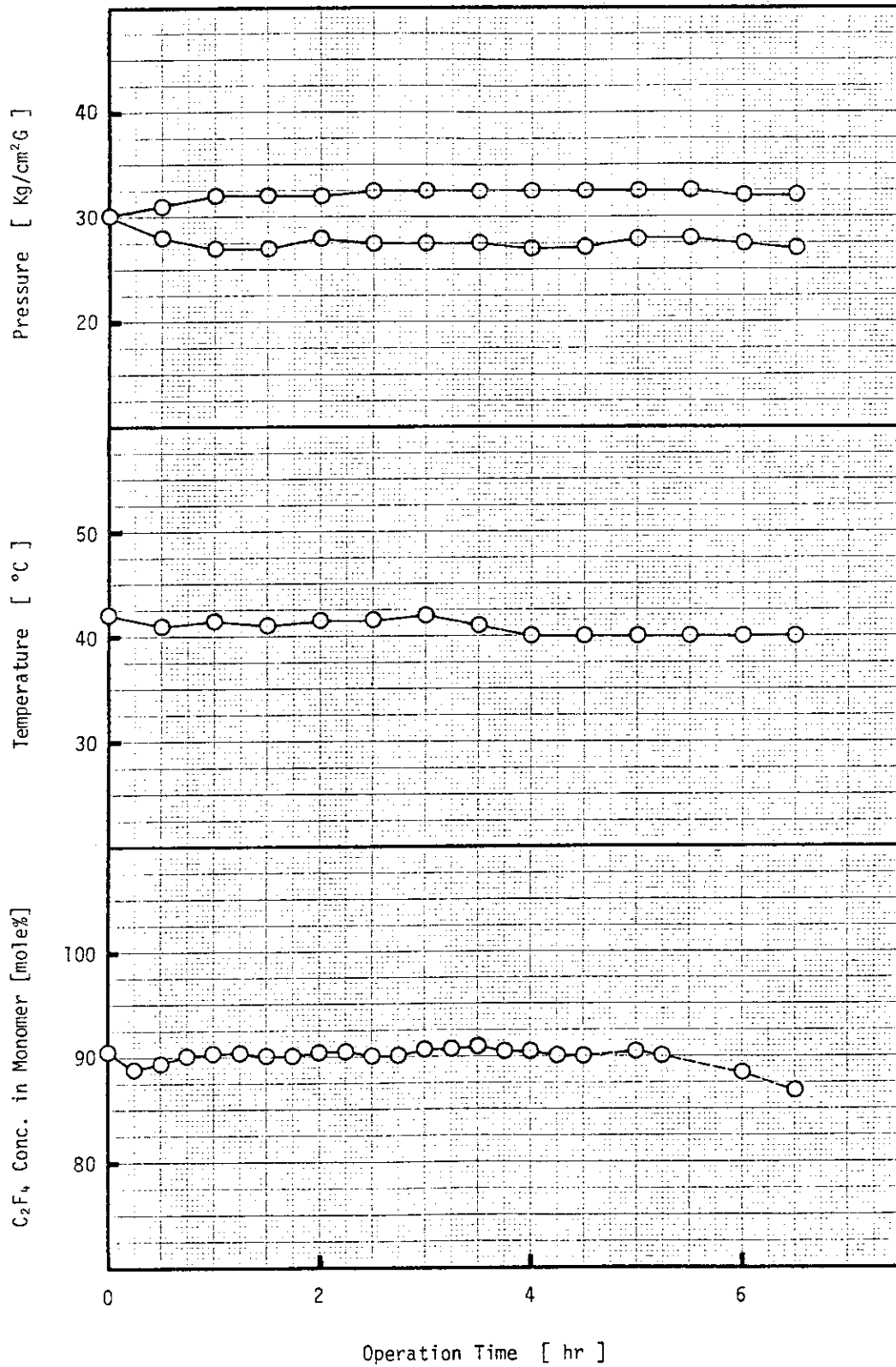


図 3.5.2 (A) EPF-63 の運転データ(1)

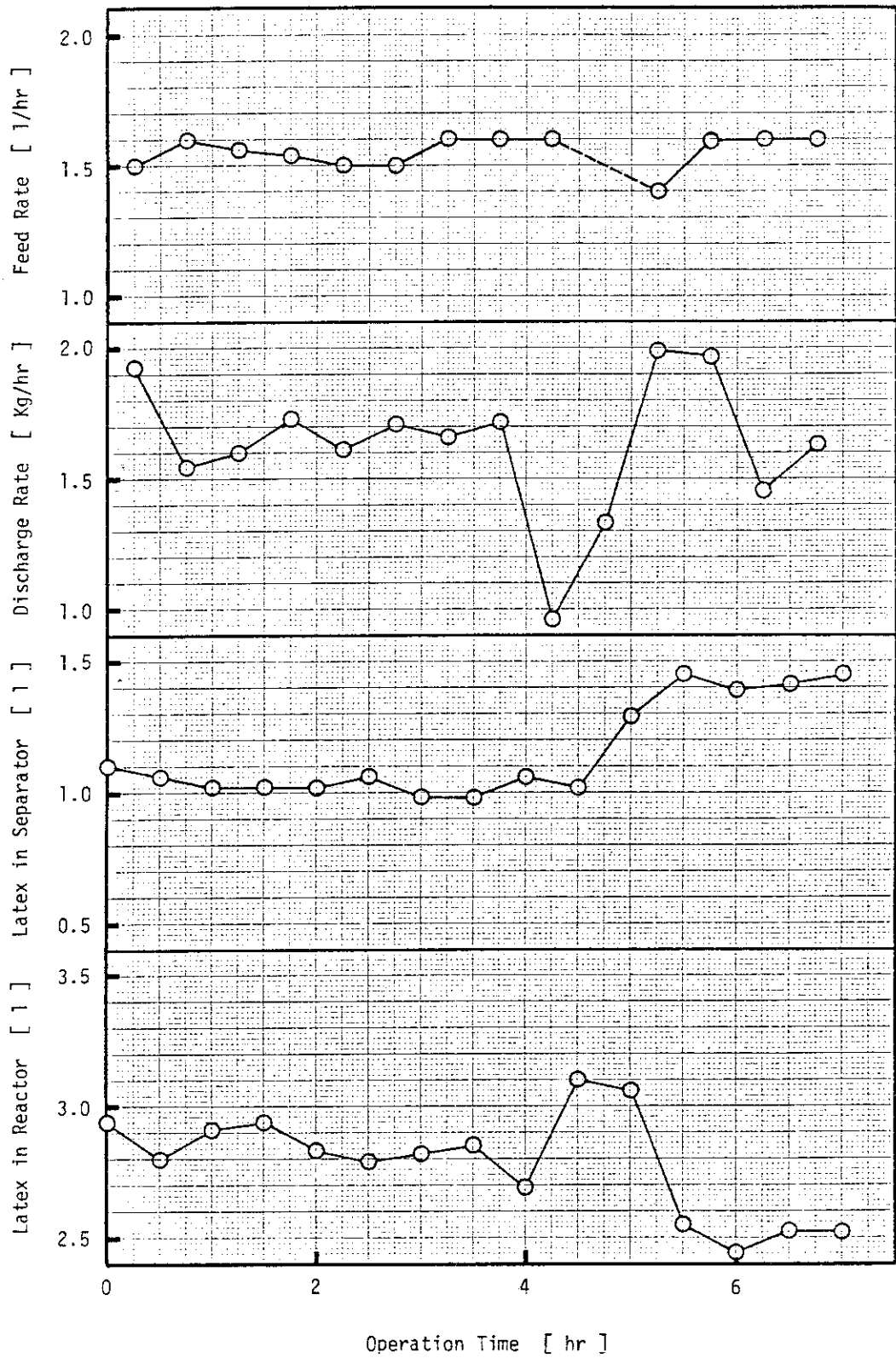


図 3.5.2(B) EPF-63 の運転データ(2)

表 3.5.1 ラテックス中の溶存モノマー量・モノマー組成 (EPF-63)

Run No	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		備考		
						C <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	(mole/ml)	(g/ml)	気相モノマー組成 (C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> モル%)	ラテックス濃度 (wt%)	その他
63	11:30	0.0	31.0	83.0	22	87.1	12.9	$1.11 \times 10^{-4}$	$1.02 \times 10^{-2}$	9.62*	5.39	*本体附属ガスクロ
	13:30	2.0	11.0	61.0	22	81.2	18.8	$2.29 \times 10^{-4}$	$2.04 \times 10^{-2}$	9.50	6.48	
	15:30	4.0	10.1	57.9	22	85.0	15.0	$2.37 \times 10^{-4}$	$2.16 \times 10^{-2}$	9.40	6.75	
	17:30	6.0	9.0	56.9	22	79.6	20.4	$2.61 \times 10^{-4}$	$2.30 \times 10^{-2}$	11.7	6.65	

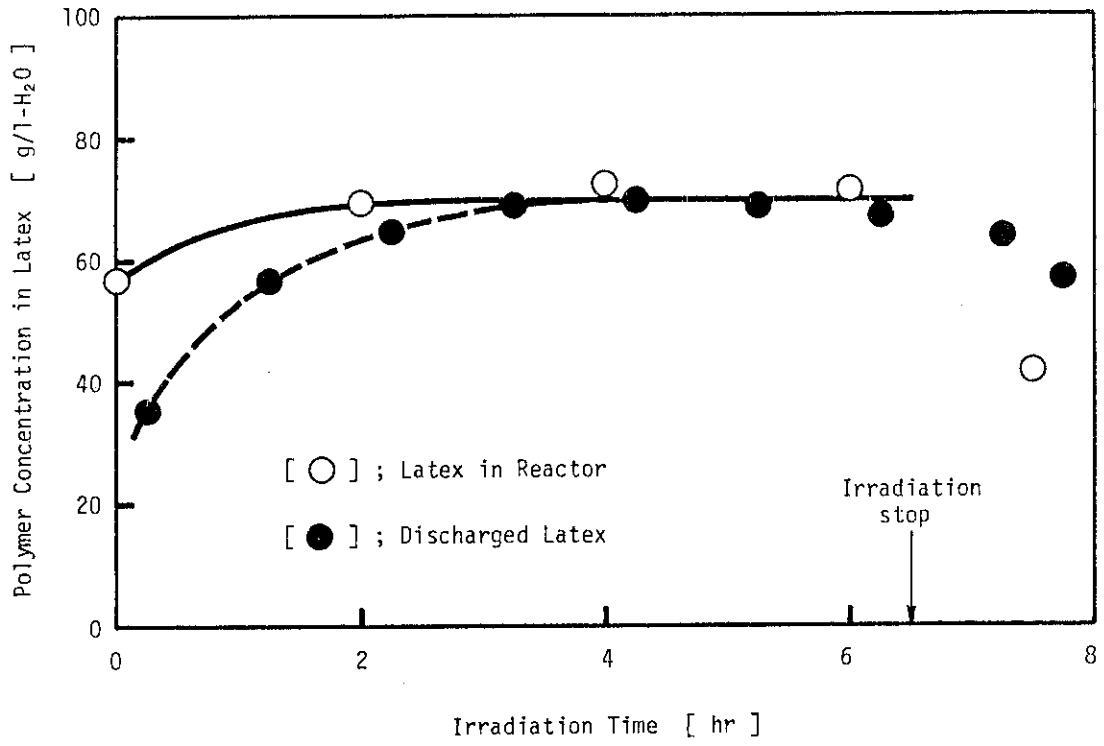


図 3.5.3 ポリマー濃度の経時変化 (EPF-63)

### 3.6 EPF-64の運転(1977年6月9日)

#### 3.6.1 運転の目的

EPF-63と同様、5ℓ攪拌槽型反応器を用いて連続操作による重合反応を行なう。  
今回はラテックスの反応器中における平均滞留時間が3時間の条件で運転する。

#### 3.6.2 運転の概要

反応条件は、攪拌速度を300 rpmに変更した以外は、EPF-63の場合と同じである。ただし、平均滞留時間を3時間にするため、乳化水溶液の送込速度を1ℓ/hr、ラテックスの抽出速度を1.1 kg/hrに設定した。

シードラテックスは、EPF-63の場合と同様に、EPF-60で製造したラテックスを用い、シードラテックスの初期仕込みおよび乳化水溶液の調整に関しても、EPF-63と同様の方法で行なった。

運転時間は12時間の予定で反応を開始したが、反応開始11.5時間後に攪拌機が停止したため、直ちに線源を降下し運転を終了した。攪拌機の停止以外には特にトラブルも無く、運転は極めて順調であった。

#### 3.6.3 運転準備

##### (1) ラテックス抽出ポンプの修理

ラテックス抽出ポンプ(P-10A)の作動が不良だったので分解して点検したところ、一段目のダイヤフラムが損傷していた。ダイヤフラムを交換し、中間封入液を油から水に変更して、修理を完了した。

##### (2) 循環ポンプ逆止弁の点検・清掃

EPF-63の運転では、ガス循環ラインにラテックスが混入したので、循環ポンプ(P-9)の逆止弁を取はずし点検した。その結果、弁部に乳化破壊したポリマーが付着し弁の作動をさまたげられている逆止弁があったので、全ての逆止弁をテトラヒドロフラン(THF)に浸漬してポリマーを除去した。

##### (3) その他の準備作業

その他の通常の準備作業を表3.6.1にまとめて示した。

#### 3.6.4 運転状況

##### (1) 圧力、温度、気相モノマー組成の制御

圧力、温度および気相モノマー組成の制御は、EPF-63と同様、通常の方法で行ない、図3.6.1(A)に示すようにほぼ良好に制御された。反応開始後11.5時間目における反応温度の上昇は、攪拌の停止によるものである。また、気相モノマー組成はハンチングしたが、その原因は明らかではない。

##### (2) 送込・抽出速度および気液分離槽内のラテックス量

乳化水溶液の送込速度、ラテックスの抽出速度および気液分離槽(V-9)内のラテックス量の経時変化を図3.6.1(B)に示した。

今回の運転では、ラテックス抽出ポンプ（P-10A）の作動は良好で、ほぼ所定値の送入速度、抽出速度であった。

### 3.6.5 運転結果

#### (1) ラテックス中の溶存モノマー量、溶存モノマー組成

EPF-62, 63と同様の方法で、反応器内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測定し、その結果を表3.6.2に示した。

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増大したが、溶存モノマーのプロピレン濃度は5~17%と大きく変動した。

#### (2) 反応器内ラテックス量の経時変化

EPF-63のときと同様の方法で反応器内ラテックス量を推算し、その経時変化を図3.6.1(B)に併せて示した。

図3.6.1(B)で明らかなように、ラテックスの抽出速度が若干低めであったため、反応器内のラテックス量は時間とともに増大した。

#### (3) ポリマー濃度の経時変化

反応器内ラテックスおよび抽出ラテックスのポリマー濃度を測定し、それらの経時変化を図3.6.2に示した。

反応器内ラテックスのポリマー濃度は、反応開始とともに直線的に増加し、約6時間ではほぼ定常濃度に達した。

連続的に抽出されたラテックスでは、そのポリマー濃度の増加に遅れがみられるが、これは気液分離槽を通して抽出しているためで、その遅れは気液分離槽での滞留時間に相当する約1時間であった。

表 3.6.1 運転準備作業一覧表 (EPF-64)

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	℃	反応器のみ	
	フロン(R-113)	4 ℓ	3 hr	- ℓ/hr	60℃		
真空脱気	系内の温度	脱気時間	備考				
	60℃	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>	1185g	1720g	2905g	50℃, 10hr加温	
		C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	411g	365g	776g	気相側 60.3/39.7	
		total	1596g	2085g	3681g	液相側 60.3/39.7	
	V-2	C <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	g	g	g	50℃, 10hr加温	残モノマーをV-1へ移替 No1ポンベより移替
		C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	g	g	g	気相側 58.3/41.7	
		total	g	g	3530g	液相側 58.0/42.0	
	V-3	C <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	1222g	2217g	3439g	45℃, 8hr加温	
		C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	67g	95g	162g	気相側 89.1/10.9	
		total	1289g	2312g	3601g	液相側 89.8/10.2	
	No 1	C <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	g	g	2759g	45℃, 10hr加温	
		C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	g	g	578g	気相側 70.9/29.1	
		total	g	g	3337g		
	V-5 V-6	C <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	g	g	g		前回のまま
		C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	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 <sub>2</sub>	30kg/cm <sup>2</sup> ・G	3 hr	無			
シード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	ℓ	ℓ	3.0 ℓ	シード:EPF-60		
	全液系	ℓ	ℓ	4.5 ℓ			



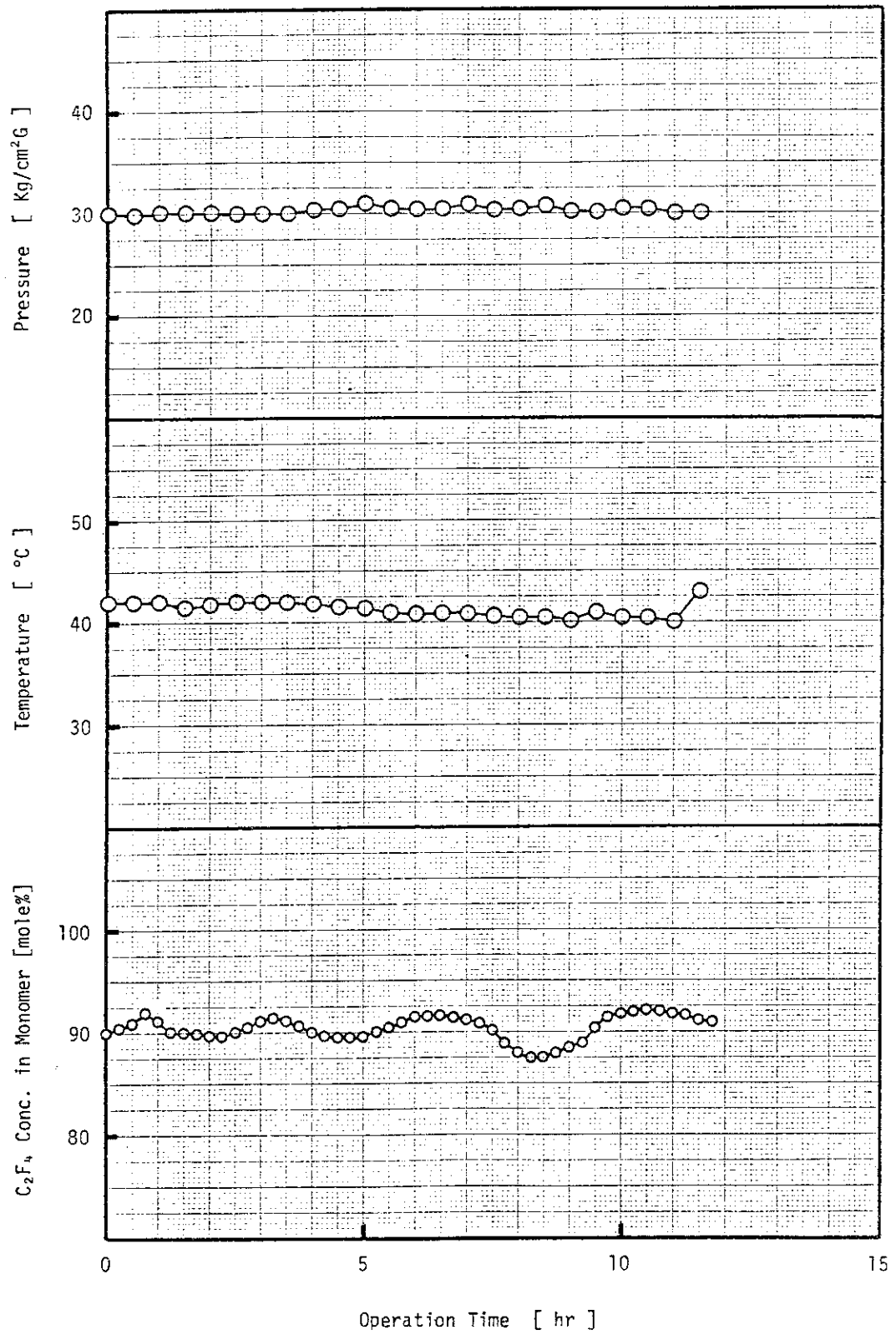


図 3.6.1(A) EPF-64 の運転データ(1)

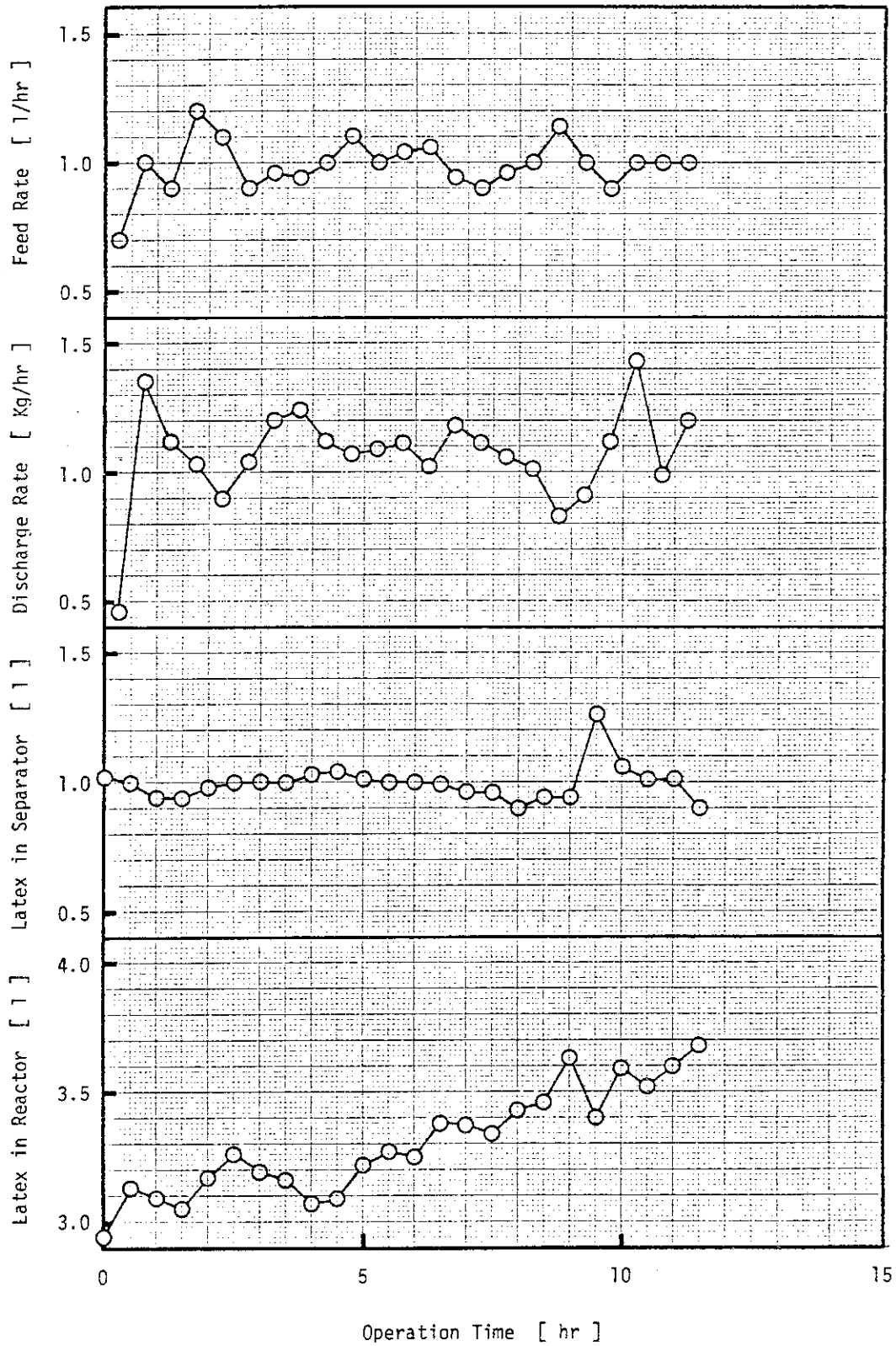


図 3.6.1(B) EPF-64 の運転データ(2)

表 3.6.2 ラテックス中の溶存モノマー量・モノマー組成 (E P F - 6 4)

Run No	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		備 考	
						C <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	(mole/ml)	(g/ml)	気相モノマー組成 (C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> モル%)	ラテックス濃度 (wt %)
64	10:30	0.0	13.6	63.9	25	82.9	17.1	1.92 × 10 <sup>-4</sup>	1.73 × 10 <sup>-2</sup>	9.75*	4.86	*本体付属ガスクロ
	13:30	3.0	10.0	67.5	25	95.0	5.0	2.76 × 10 <sup>-4</sup>	2.68 × 10 <sup>-2</sup>	8.82	11.01	
	16:30	6.0	6.8	63.2	25	90.5	9.5	3.80 × 10 <sup>-4</sup>	3.59 × 10 <sup>-2</sup>	8.64	13.63	
	19:30	9.0	7.6	77.4	25	86.0	14.0	4.17 × 10 <sup>-4</sup>	3.83 × 10 <sup>-2</sup>	12.05	(14.0) 12.81	

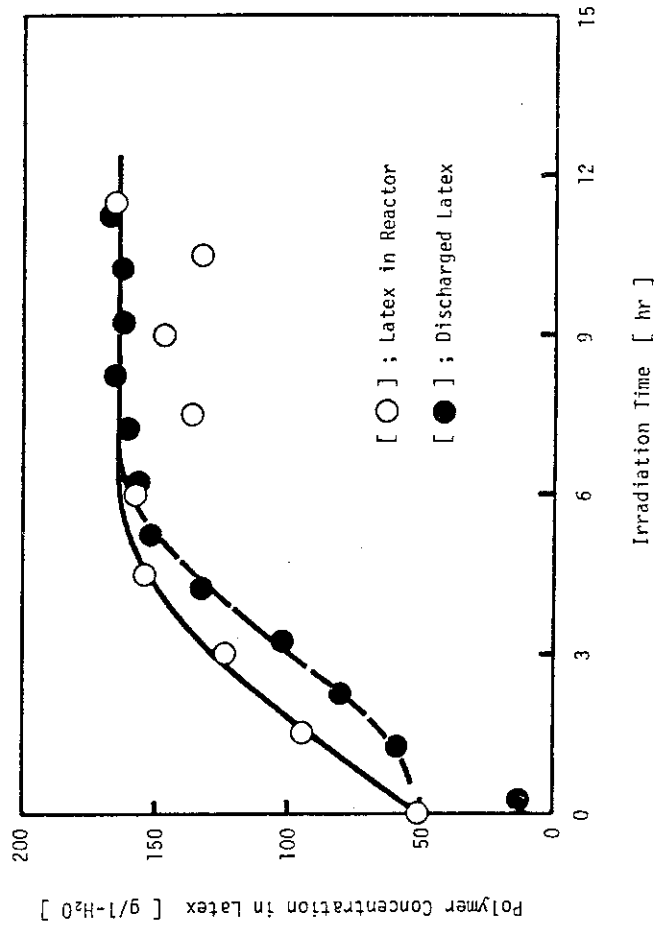


図 3.6.2 ポリマー濃度の経時変化 (E P F - 6 4)

### 3.7 EPF-65の運転(1977年6月14日)

#### 3.7.1 運転の目的

EPF-63, 64と同様に, 5ℓ攪拌槽型反応器を用いて, 連続操作による重合反応を行なう。今回はラテックスの反応器中における平均滞留時間が1時間の条件で運転する。

#### 3.7.2 運転の概要

乳化水溶液の送入速度を3ℓ/hr, ラテックスの拔出速度を約3kg/hrに設定した以外は, EPF-64の反応条件と同一の条件で運転を行なった。今回の条件では反応器内での泡立ちが予想されたため, 送入する乳化水溶液の乳化剤濃度が0.5wt%のものを用いた。

5時間の運転時間の予定で反応を開始し, 運転は順調に進行していたが, 反応を開始してから2時間20分を経たとき突然全系の圧力が大気圧まで降下してしまった。直ちに反応を停止し, 反応器を点検したところ, 反応器に付属している破裂板式安全弁が作動していた。破裂板が作動する直前には圧力の上昇は記録されていないので, 繰返し応力による疲労で破裂板が破裂してしまったものと考えられる。

#### 3.7.3 運転準備

今回は通常の準備作業のみで, 表3.7.1に示したとおりである。

#### 3.7.4 運転状況

##### (1) 圧力, 温度, 気相モノマー組成の制御

圧力, 温度および気相モノマー組成を通常の方法で制御した。追加仕込用モノマーとしてプロピレン濃度が39.6%のものを使用したが, 気相モノマーのプロピレン濃度はやや高めに推移した。

これらの運転データを図3.7.1(A)に示した。

##### (2) 送入・拔出速度および気液分離槽内のラテックス量

乳化水溶液の送入速度, ラテックスの拔出速度および気液分離槽内のラテックス量の経時変化を図3.7.1(B)に示した。

図3.7.1(B)に示した乳化水溶液の送入速度にばらつきがみられるが, これは貯槽液面計の15分間の液面低下量から求めているためであり, 実際には一定速度で送入されているものと考えられる。今回は反応器内での泡立ちもそれほど激しくなかったためか, ラテックスはほぼ所定値の一定速度で拔出された。

#### 3.7.5 運転結果

##### (1) ラテックス中の溶存モノマー量, 溶存モノマー組成

反応器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3.7.2に示した。測定方法はEPF-62~64の場合と同様である。

##### (2) 反応器内ラテックス量の経時変化

EPF-63, 64と同様の方法で反応器内のラテックス量を推算し, その経時変化を図3.7.1(B)に併せて示した。

## (3) ポリマー濃度の経時変化

反応器内ラテックスおよび抽出ラテックスのポリマー濃度の経時変化を図3.7.2に示した。

反応器内ラテックスのポリマー濃度は反応の進行とともに低下し、反応開始2時間後にはほぼ一定濃度となった。EPF-63, 64の運転では、平均滞留時間の2倍程度の運転時間で、反応器内ラテックスのポリマー濃度が定常に達しているので、EPF-65においても、2時間目以降ではほぼ定常に達しているものと考えられる。

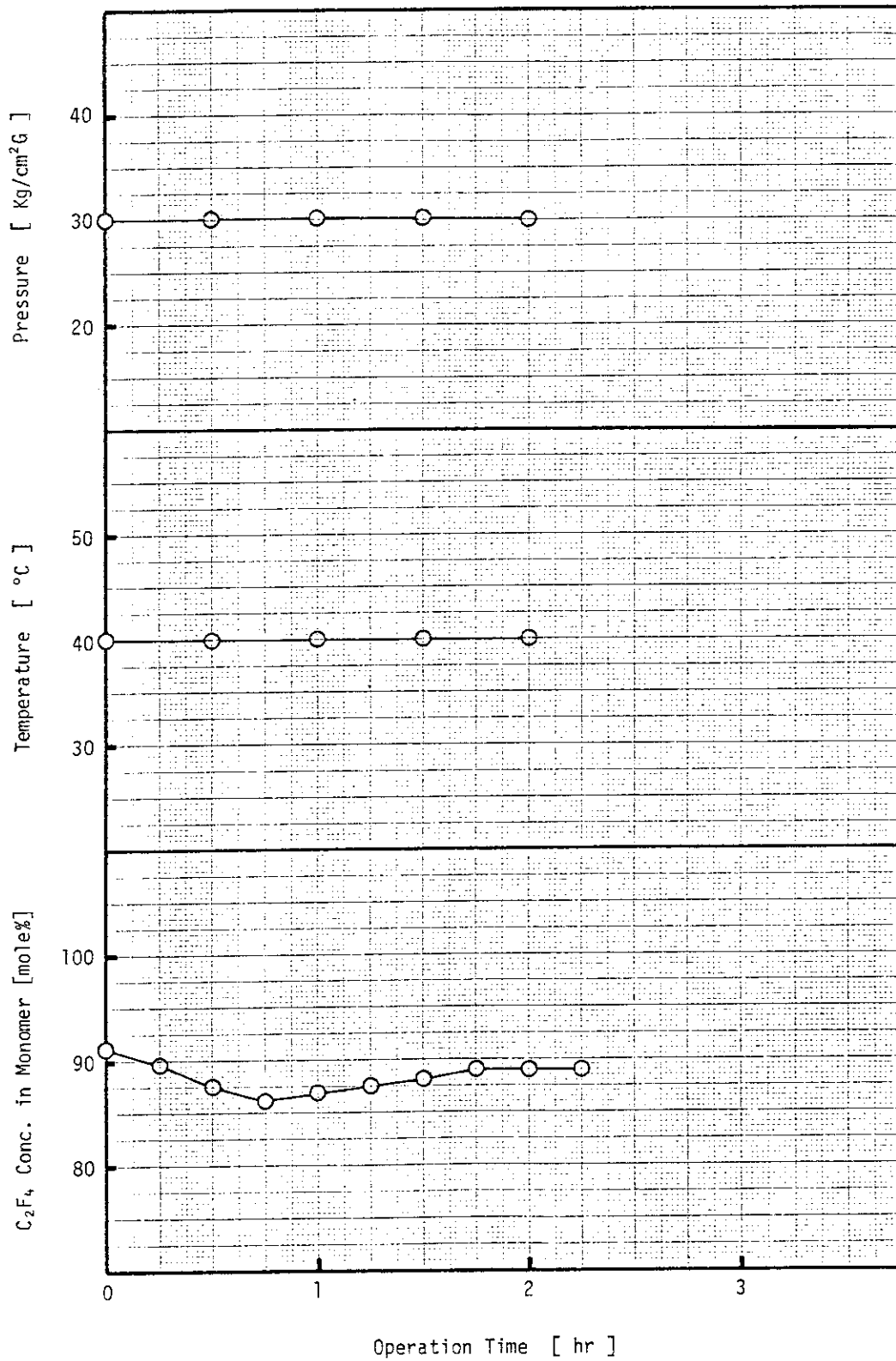


図 3.7.1(A) EPF-65 の運転データ(1)

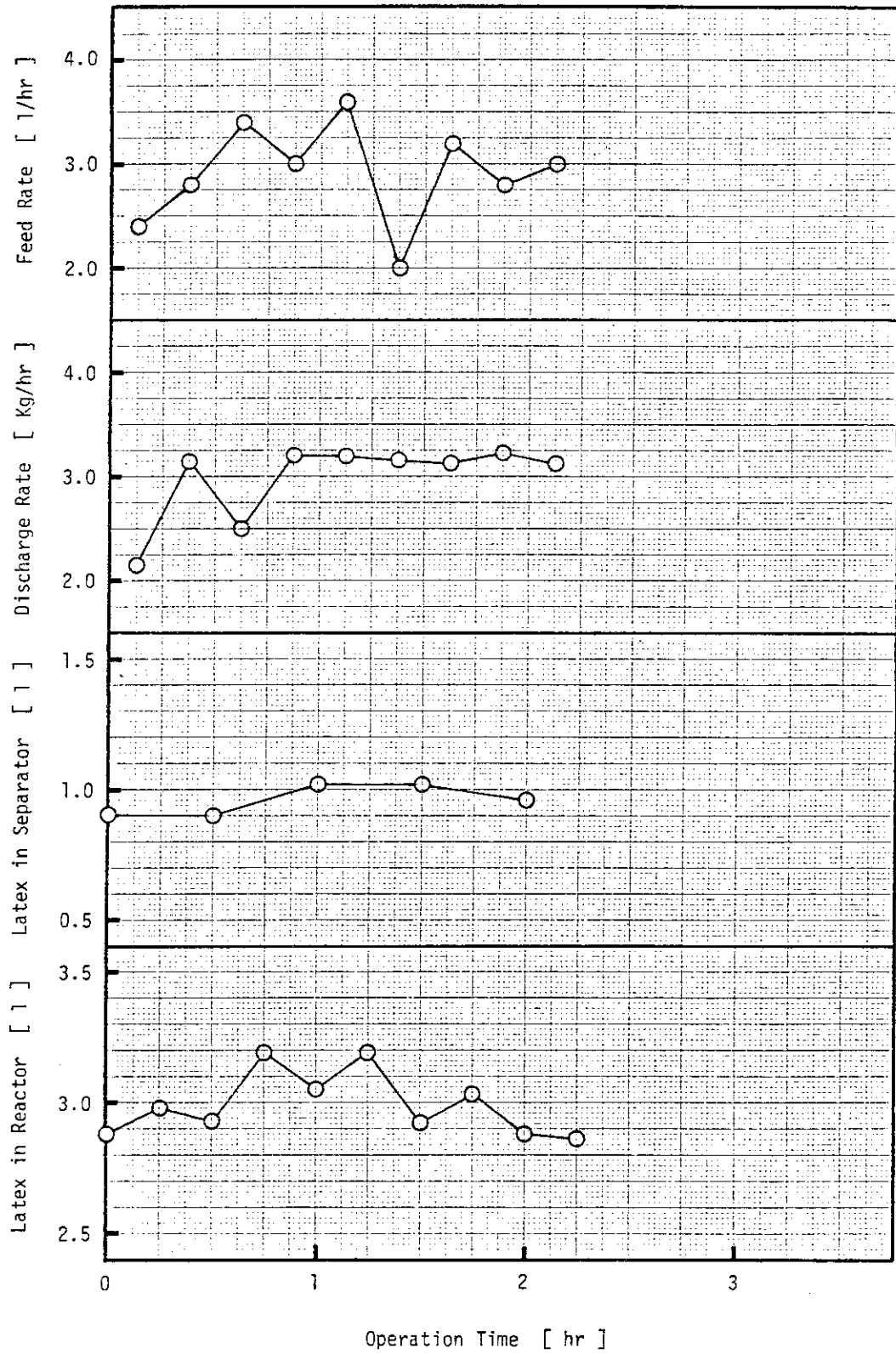


図 3.7.1 (B) EPF-65 の運転データ(2)

表 3.7.1 運転準備作業一覧表 (EPF-65)

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	℃		
	フロン(R-113)	8 ℓ	5 hr	- ℓ/hr	60℃	反応器および抜出ライン	
真空脱気	系内の温度	脱気時間	備考				
	60℃	5 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	g	50℃, 3hr 加温	V-2残モノマーの一部を追加
		C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	g	g	g	気相側 60.4/39.6	
		total	3094g	562g	3656g	液相側 60.4/39.6	
	V-2	C <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	g	g	g	50℃, 3hr 加温	No.1のモノマーを追加
		C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	g	g	g	気相側 63.2/36.8	
		total	270g	3337g	3607g	液相側 63.4/36.6	
	V-3	C <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	1498g	1790g	3288g	40℃, 2hr 加温	
		C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	75g	74g	149g	気相側 89.8/10.2	
		total	1573g	1864g	3437g	液相側 89.1/10.9	
	No. 3	C <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	2765g	g	g		残モノマー量のチェックのみ
		C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	184g	g	g		
		total	2949g	g	g		
	V-5	C <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	g	g	g		前回のまま
		C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	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 <sub>2</sub>	30kg/cm <sup>2</sup> ・G	1 hr	無		
シッパードストラの仕	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	3.0 ℓ	シード; EPF-60		
	全液系	ℓ	ℓ	4.5 ℓ			



表 3.7.2 ラテックス中の溶存モノマー量・モノマー組成 (E P F - 6 5)

Run No EPF	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>		気相モノマー組成 (C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> モル%)	ラテックス濃度 (wt.%)	
65	11:50	0.0	1.24	70.1	25	76.6	23.4	$2.31 \times 10^{-4}$	$2.00 \times 10^{-2}$	8.70	4.65
	11:30	0.0	1.46	73.9	25	83.7	16.3	$2.07 \times 10^{-4}$	$1.87 \times 10^{-2}$	8.78	4.65
	12:30	1.0	--*	--	25	82.7	17.3	--	--	13.21	4.07
	13:30	2.0	1.48	84.2	25	86.2	13.8	$2.33 \times 10^{-4}$	$2.14 \times 10^{-2}$	10.90	3.29

\*液量測定せず

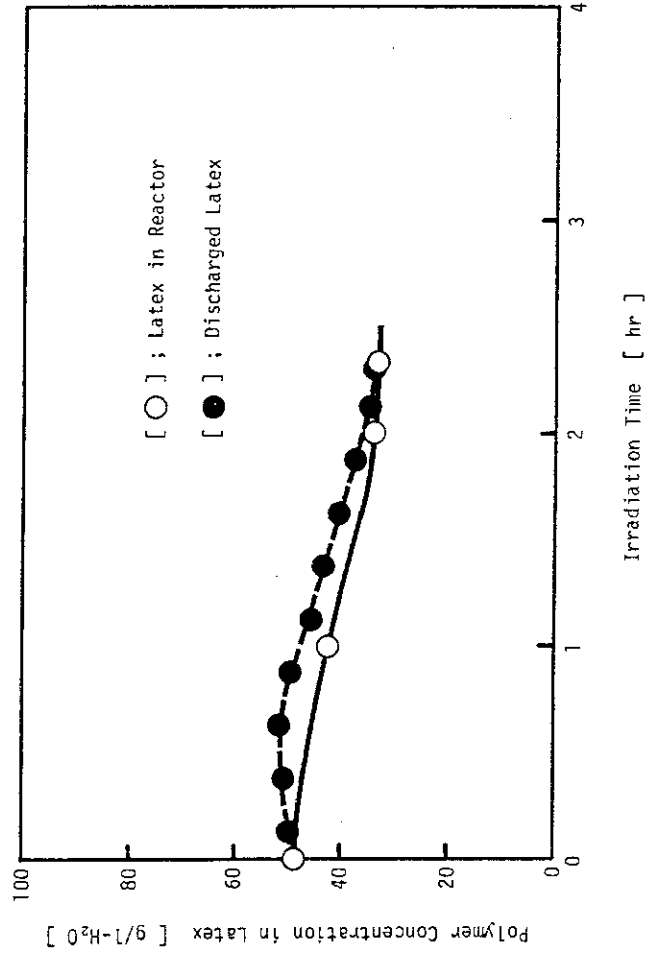


図 3.7.2 ポリマー濃度の経時変化 (E P F - 6 5)

## 4. 結果と考察

### 4.1 連続操作におけるポリマー粒子数の変化

乳化重合反応において、乳化水溶液の連続送込およびラテックスの連続抜出という連続操作を行なった場合、単位ラテックス当りのポリマー粒子数がどのように変化するのは重要な問題である。それは、粒子数の増減が重合速度およびポリマーの重合度に大きく影響すると考えられるからである。

一般に、乳化重合の連続操作は直列多段攪拌槽を用いて行なわれ、セッケンミセルからのポリマー粒子の生成は第1槽で完結されるようになっているため、第2槽以降では粒子数が一定の条件で反応が進行するようになっている。

1槽の攪拌槽型反応器で連続操作を行なった場合には、種々の大きさのポリマー粒子が存在する反応器中に乳化水溶液が供給されるので、ミセルからポリマー粒子を生成する粒子形成の条件はポリマー粒子が存在しない場合と大きく異なっているものと考えられる。すなわち、粒子径が大きく、粒子表面の乳化剤の多くはポリマー粒子表面に取込まれるため、新たに粒子が生成する確率は低いものと予想される。反対に、粒子径が小さいポリマー粒子が多く存在する場合には、粒子表面の乳化剤は既に密であるため、供給された乳化剤の多くは粒子生成のために寄与するものと考えられる。

このような観点から、EPF-56, 57の運転では粒子数の変化に着目して、連続操作による重合実験を実施した。重合速度は粒子数に比例すると仮定し、定常のポリマー濃度に達したときに連続操作を開始するとした場合、①連続操作の開始前後において粒子数が変化しないときは、ポリマー濃度は定常濃度のまま一定値を保つ、②連続操作を開始後は新たに粒子が生成しないときは、ポリマー濃度は運転時間とともに低下する、ということが予測された。

EPF-57で連続操作による実験を行なった結果、ポリマー濃度の低下はみられず、むしろ連続操作開始時の濃度よりも増大する傾向を示した。この実験結果は連続操作を行なっても粒子数は減少しないことを示すことになるが、この実験条件下ではポリマーの粒子径が小さいために粒子数が減少しないのか、あるいは、この反応系では粒子中に複数個のラジカルが存在し得るため、粒子数の減少にもかかわらず重合速度が低下しないことによるのかは、現在、粒子数の測定結果が得られていないので明らかではない。

### 4.2 連続操作時のラテックス中の溶存モノマー量

EPF-62~65の運転中に実測したラテックス中の溶存モノマー量および溶存モノマーのプロピレン濃度とポリマー濃度との関係を、それぞれ図4.1および図4.2に示した。

図4.1から明らかなように、半回分法(EPF-62)と連続法(EPF-63~65)とにおいて溶存モノマー量に差は無く、いずれもポリマー濃度の増加に比例して増大する傾向を示した。しかしながら、これらの溶存モノマー量は同一ポリマー濃度における静的平衡溶存量<sup>17)</sup>よりも大きく、これまでの半回分法における測定結果やEPF-56, 57における測定結果とは異った挙動を示している。これは、EPF-62以降においては、フリーピストン型分離器にラテックスをサンプリングし、

しばらく放置して気液の分離をはかった後に溶存モノマー量を測定する方法に変更したので、フリーピストン型分離器内でラテックスの温度が低下し(分離器は40℃に加温されていない)、ラテックス中の溶存モノマー量が増加したのではないかと考えられる。したがって、溶存モノマーのプロピレン濃度も実際の濃度とは異っていることが予想され、これらのデータに基づいて連続操作時の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が半回分法の場合とどのように異なるかを議論するのは危険である。

EPF-56, 57の運転では、既に図3.1.5に示したように、ラテックス中の溶存モノマー量は、ポリマー濃度の増加にもかかわらず、連続操作の開始によって若干低下する傾向を示した。また、溶存モノマーのプロピレン濃度も連続操作の開始によって低下した。

これらの結果から、連続操作ではモノマーを全く溶解していない乳化水溶液が常に供給されているため、半回分操作時に比べると溶解平衡に達するのがさらに困難になるものと考えられる。

#### 4.3 連続操作時における定常ポリマー濃度と平均滞留時間との関係

ラテックスの反応器中における平均滞留時間は、反応器中のラテックス量(ホールドアップ)とラテックスの拔出速度に依存するため、正確な評価が困難である。

EPF-63~65の定常領域において、比較的変動の少ない領域における反応器中のラテックス量とラテックスの拔出速度から平均滞留時間を求め、ポリマー濃度の定常値とともに表4.1に示した。

ラテックスの反応器中での平均滞留時間と定常ポリマー濃度との関係(●)を図4.3に示した。また図4.3には、比較のためEPF-62の半回分法の結果(○)を併せて示した。

図4.3から明らかなように、連続操作を行なった場合でも、半回分法の反応時間に相当する平均滞留時間の増加とともに定常ポリマー濃度は増大することが明らかとなった。また、同一反応時間におけるポリマー濃度は、半回分法に比べて連続法の方が若干低い値を示しているが、ポリマー濃度と反応時間との関係はその傾向において良く一致している。

連続操作を行なった場合、ポリマー濃度に関しては定常が成立することが判明したが、この定常領域において、ポリマー粒子数、粒子径分布、分子量および分子量分布についても定常が成り立っているのかどうかは非常に興味があるところであるが、現在のところこれらに関するデータがまだ得られていない。データが得られ次第、別に報告する予定である。

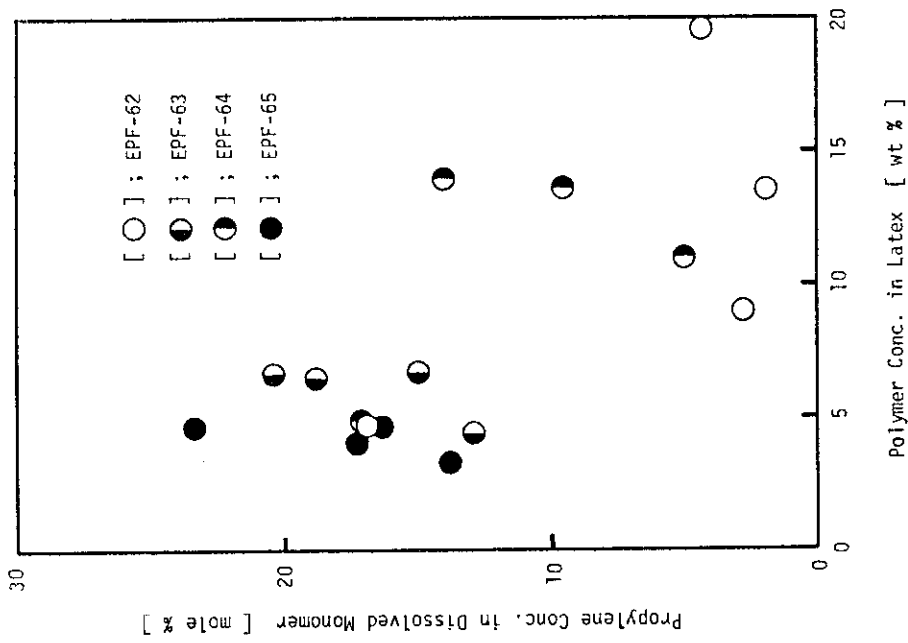


図 4.2 溶解モノマーのプロピレン濃度とポリマー濃度との関係 (EPF-62~65)

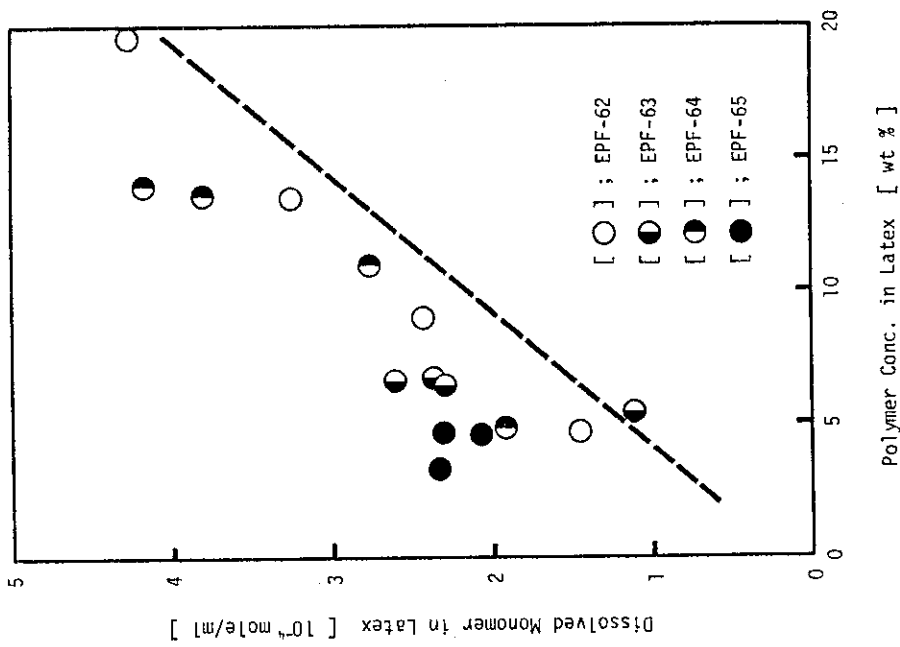


図 4.1 ラテックス中の溶解モノマー量とポリマー濃度との関係 (EPF-62~65)

表 4.1 EPF-63~65 の運転結果

Run No.	データの取得領域 (運転時間・hr)	反応器内ラテックス量 (平均値・ℓ)	ラテックスの排出速度 (平均値)		平均滞留時間 (hr)	定常ポリマー濃度 (g/ℓ-H <sub>2</sub> O)
			(ℓ/hr)	(kg/hr)		
EPF-63	3~5	2.90	1.66	1.70	1.75	70
EPF-64	9~11.5	3.57	1.08	1.13	3.31	164
EPF-65	1.5~2.2	2.93	3.12	3.12	0.94	33

反応条件 反応圧力 : 30 kg/cm<sup>2</sup>・G

反応温度 : 40 °C

平均線量率 : 3.8 × 10<sup>5</sup> 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> = 90/10

攪拌速度 : 400 rpm

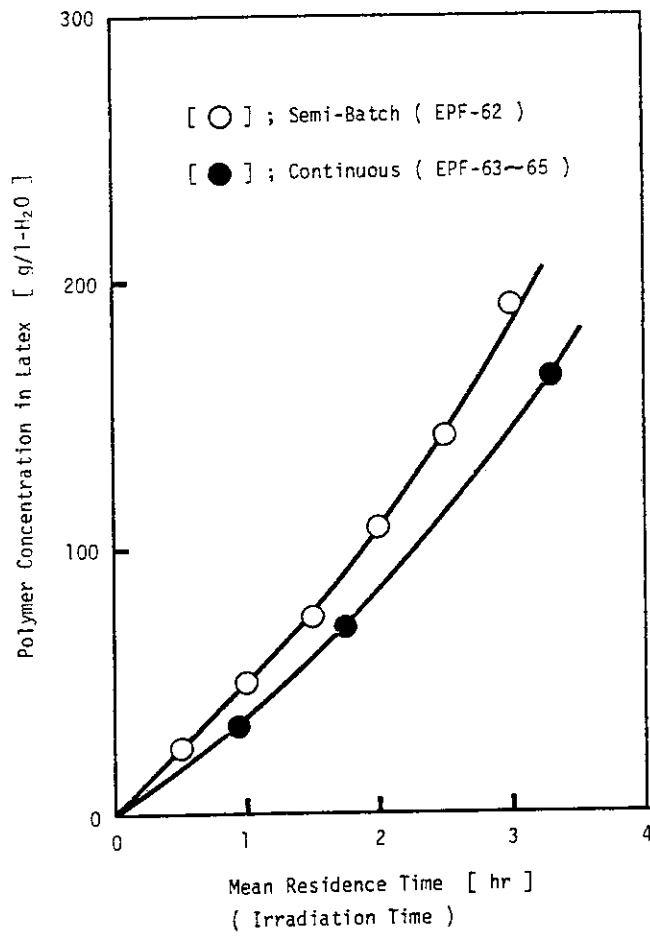


図 4.3 定常ポリマー濃度と平均滞留時間との関係  
(半回分法(○)と連続法(●)との対比)

## 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) 岡本, 渡辺, 松田, 町 ; JAERI-M 7496 (1978年1月)
- 9) 渡辺, 岡本 ; JAERI-M 7497 (1978年2月)
- 10) 渡辺, 岡本, 松田, 町 ; JAERI-M 7498 (1978年2月)
- 11) 渡辺, 松田, 岡本 ; JAERI-M 7593 (1978年3月)
- 12) 渡辺, 松田, 町, 岡本 ; JAERI-M 7834 (1978年9月)
- 13) 渡辺, 町, 岡本 ; JAERI-M 9915 (1982年2月)
- 14) 渡辺, 伊藤, 町, 岡本 ; JAERI-M 9916 (1982年2月)
- 15) 渡辺, 伊藤, 町, 岡本 ; JAERI-M 9917 (1982年2月)
- 16) 松田, 瀬口, 岡本 ; 高分子年次大会発表 京都 (1973)
- 17) 渡辺, 岡本 ; JAERI-M 7548 (1978年3月)