



連続乳化重合プロセスのダイナミックスの解明と応用に関する研究

矢野, 武史

(Degree)

博士 (工学)

(Date of Degree)

2008-09-25

(Date of Publication)

2012-03-14

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

甲4397

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/D1004397>

※ 当コンテンツは神戸大学の学術成果です。無断複製・不正使用等を禁じます。著作権法で認められている範囲内で、適切にご利用ください。



博士論文

連続乳化重合プロセスのダイナミックスの
解明と応用に関する研究

平成 20 年 7 月

神戸大学大学院 自然科学研究科

矢野 武史

目次

序論

1.	はじめに	1
2.	乳化重合機構	2
2.1.	Harkins の古典的反応機構	2
2.2.	均一相核発生モデル	3
2.3.	凝集核生成モデル	4
3.	分散系の安定性と凝集	4
3.1.	電気二重層 (DLVO 理論)	4
3.2.	ラテックス粒子の凝集	5
4.	連続乳化重合	8
4.1.	連続操作のメリット	8
4.2.	定常操作中の振動現象	9
4.3.	連続乳化重合の研究動向	10
5.	本研究の目的と構成	12
	使用記号	14
	参考文献	15

第 1 章 回分および連続操作による酢酸ビニルの乳化重合のダイナ

ミックス

1.	緒言	18
2.	実験	19
2.1.	回分操作の実験方法	19
2.2.	連続操作の実験方法	20
2.3.	粒子観察と分子量分布測定	21

3.	結果と考察	23
3.1.	回分操作の反応特性	23
3.2.	連続操作の反応特性	26
4.	結論	32
	引用文献	33

第2章 連続乳化重合における粒子径分布の動的挙動の確率モデル

1.	緒言	34
2.	確率モデル	35
3.	結果と考察	38
4.	結論	45
	使用記号	47
	引用文献	48

第3章 多重安定性を利用した平均滞留時間周期操作法による粒子径分布制御

1.	緒言	50
2.	非定常操作法の基本コンセプト	51
3.	実験	53
4.	結果と考察	55
4.1.	定常状態とステップ操作法	55
4.2.	周期操作法	59
5.	結論	66
	使用記号	67
	引用文献	68

第4章 反応温度の周期操作法を用いた連続乳化重合

1.	緒言	69
----	----	----

2.	実験	70
3.	結果と考察	71
3.1.	定常操作によるモノマー転化率の反応温度依存性	71
3.2.	反応温度の周期操作による反応特性	72
4.	結論	76
	使用記号	77
	引用文献	78
第5章 二槽連結型反応装置による酢酸ビニルの連続乳化重合		
1.	緒言	79
2.	実験	80
3.	結果と考察	82
3.1.	攪拌数の影響	82
3.2.	平均滞留時間の影響	85
3.3.	二槽連結による影響	87
4.	結論	88
	使用記号	89
	引用文献	90
	総括	92
	本論文に関する発表論文	97
	謝辞	98

序論

1.はじめに

0.1～1.0 μm 程度の微細なポリマー粒子に保護層が形成されたものをラテックス粒子と呼び、またこれが界面活性剤などを含む希薄水溶液に分散した乳白色の液体をラテックスと呼ぶ。ラテックスには天然（ゴム）ラテックスと合成（工業）ラテックスがあるが、特に工業ラテックスにおいては、その取扱いの容易さと使用上の安全さを最大の特色に、高分子材料として塗料、接着剤、紙塗工、繊維加工など多くの応用分野で有用に利用されている。

普通、ラテックスは乳化重合により製造されるが、対象はラジカル重合で製造可能なポリマーに限定される。現在、連続乳化重合が最も大規模に行われているのは合成ゴム製造の分野であるが、公害防止や省資源の観点から、溶剤型塗料からエマルジョン塗料のような水系塗料への転換がはかられており、高分子ラテックスの需要とその重要性は着実に増加している。なかでも、酢酸ビニルの単独あるいは、他のモノマーとの共重合により合成される酢酸ビニル系樹脂エマルジョンの需要は高くなっている。例えば、酢酸ビニルポリマーについては、これまで使用されていなかった医薬品においても、近年、活性成分の体内での放出制御用基材などとして活用されており^{1), 2)}、今後連続乳化重合による製造が期待されると考えられる。

一方、連続乳化重合プロセスのような化学反応プロセスは、化学ダイナミックスと拡散・混合に関連する流動ダイナミックスがカップリングしており、両ダイナミックスの非線形性が絡んだ非常に複雑かつ不安定なプロセスである。したがって、同一規格のポリマーを大量生産するには適しているが、粒子径分布の制御は困難であり、このようなプロセスを扱うシステムおよび操作の動的設計は大変難しく、その設計方法は一般化されていない。

近年、反応プロセスの持つ非線形ダイナミックスを積極的に利用し、反応収

率の向上、高機能物質の製造などを目指す新しい試みがなされてきている。しかし、このプロセスの持つ強い非線形性や酢酸ビニルのような親水性モノマーの乳化重合系におけるポリマー粒子の発生挙動が未だ定量的に解明されていないため、いまだ制御法の確立は十分とはいえない。

連続乳化重合プロセスで生じるダイナミックスを解明し、このダイナミックスを積極的に応用することで、連続乳化重合における高分子ラテックス粒子の粒子径分布の高度な制御法を開発することを目的として、本章ではまず乳化重合機構を詳しく述べ、連続乳化重合操作の特徴と研究動向を述べた上で、本研究の目的と構成について記述する。

2. 乳化重合機構³⁾

乳化重合は、溶媒の水、セッケン、モノマー、水溶性の開始剤が主要な構成要素であり、重合のごく始めに形成した重合体粒子が主要な反応の場となって重合が進行する。大部分のモノマーは液滴となって反応液中に分散しているが、モノマー液滴内で重合が進行することはまれである。反応装置にはブルマージン翼のような適度なせん断と緩やかな循環流を与える攪拌翼を備えた攪拌槽、または CSTR (Continuous Stirred Tank Reactors) が用いられる。まず Harkins の古典的なモデルにより、大筋の反応機構を示す。

2.1. Harkins の古典的反応機構

Harkins は疎水性モノマー、水溶性開始剤、乳化剤を想定している。一般に、セッケン分子はある限界濃度（臨界ミセル濃度 (CMC)）を超えると、100 程度の分子が会合してセッケンミセルを形成し、内部に難溶性のモノマーを可溶化した状態にある。その大きさは、たかだか 100nm 程度で、その数は $10^{20\sim 21}$ 個/dm³ である。水溶性開始剤が分解して発生した開始ラジカルは水中を拡散してセッケンミセル内に入り、そこで連鎖を開始する。開始ラジカルの進入を受けてポリマー鎖を内蔵するようになったセッケンミセルを重合体粒子と呼ぶ。モノマー滴にも開始剤ラジカルが進入する確率はゼロではないが、セッケンミ

セル（および重合体粒子）とそれぞれの界面積に比例して開始剤ラジカルを受け入れるとすれば、上の数字から、セッケンミセルの界面積はモノマー液滴に比べると $10^3\sim 10^4$ 倍大きいから、圧倒的にセッケンミセルで重合が起こることがわかる。モノマー液滴の役割は、重合進行とともにモノマーが欠乏してくる重合体粒子にモノマーを供給することにある。

セッケンミセルはすべてが重合体粒子に転化するのではなく、成長する重合体粒子の表面にミセル構造を解いたフリーなセッケン分子が吸着する過程でも失われる。モノマーの変化率にして 10%程度の時点で、始めに存在していたミセルは重合体粒子に転化するか、重合体粒子表面に吸着するかによりすべて失われ、その後は重合体粒子数は一定で重合が進行する。反応終了後には 100nm 程度の粒子が $10^{17}\sim 10^{18}$ 個/dm³ ラテックス中に存在するから、おおよそ 1000 個のミセルから 1 個の重合体粒子が生成する。

モノマー液滴と重合体粒子内に存在するモノマーの間には一般に動的な平衡関係が保たれており、モノマー滴が次第にその大きさと数を減らして消滅するまで粒子内モノマー濃度は一定に保たれる。モノマー滴の消滅後は粒子内のモノマーが逐次重合して反応の終結に至る。

2.2. 均一相核発生モデル

Fitch-Tsai のちに Ugelstad-Hansen は酢酸ビニルのようにかなり水溶性のモノマーの乳化重合が疎水性のスチレンモノマーの反応挙動と異なっていることより、水相からの核発生機構を提案した。

乳化重合ではモノマーは水溶性に応じて水相にかなりのモノマーが溶解している。疎水性といわれるスチレンでも 0.05% 程度の溶解度を持つので、 10^{21} mol/dm³ 程度の分子が水相に溶解していることになる。発生した開始ラジカルはまずこれらの分子と反応して水相で連鎖を開始する。この連鎖はモノマーの疎水性が強いほど水相では安定に存在することができずに、5~6 (70℃) の短い鎖長で析出して一次粒子(核)となる。反面 1.5% 程度の溶解度を持つ MMA の析出する臨界鎖長は 10 (80℃) であるという報告がある。これらの一次粒子は互いに凝集するが開始ラジカル末端の電荷や、セッケン分子を吸着して次第

に安定化する。また、そのかわり吸収したモノマーの重合によっても成長し、互いに凝集をせずに独立した粒子として存在できるようになる。セッケン分子が存在しないソープフリー乳化重合の粒子形成機構もこのようなメカニズムによると考えられる。

2.3. 凝集核生成モデル

このモデルは、少なくとも2つの過程を含む。第1段階は均一相核発生モデルと同一の機構で前駆体 (precursor) 粒子が生成する。この粒子は直径が 10nm に満たない微小粒子であり、コロイド粒子としてはきわめて不安定である。これらは吸収したモノマーの重合により成長するのではなく、互いに凝集しあって肥大化し、セッケン分子の吸着、モノマーの吸収が並行して進み、やがて安定に存在できる粒子径に到達する。この限界の粒子径に到達した粒子同士が合一する確率は小さい。安定化粒子数が増加すると、precursor が発生してもヘテロ凝集によって大粒子に取り込まれる確率が precursor レベルの合一よりも圧倒的に大きくなるから粒子数は一定となり、粒子形成期間は終息する。

3.分散系の安定性と凝集

3.1. 電気二重層 (DLVO 理論) ^{4), 5), 6)}

液体中の粒子は電気二重層、すなわち対イオンの雲で覆われている。この電気二重層による静電相互作用は、粒子表面が帯電し、表面電位と反対符号の溶液中のイオン (対イオン) が静電的に引かれる効果とイオンがランダム拡散する効果がバランスして粒子表面に電気二重層をつくり、粒子が接近すると両粒子がもつ電気二重層が重なることで発生する。この作用と van der Waals 力を考慮して、コロイド粒子の凝集や分散を定量的に論じた理論が Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO) 理論である。

電解質溶液の中に分散しているコロイド粒子を考えると、この溶液の中には、粒子の表面電荷と反対符号の電荷を持つ対イオンと同符号の電荷を持つイオン (副イオン) が存在する。粒子表面は、表面に存在する解離基によって帯電し

たり、あるいは溶液からのイオン吸着によって帯電している。したがって、コロイド粒子間の相互作用は、粒子の表面電荷間の単純なクーロン相互作用であると考えがちであるが、これは正しくない。コロイド粒子は裸で存在しているのではなく、その周囲にイオンの雲を着ていることに注意するべきであり、このイオン雲の中には粒子の表面電荷で引きつけられた対イオンが多数存在し、副イオンは遠くへ追いやられる。このように、粒子の表面電荷と対イオンが電気二重層を形成することになるが、この二重層はイオンの熱運動のために対イオン側がぼやけており、このため拡散二重層と呼ばれることが多い。イオン雲の中では、電場の強さは粒子表面から離れるにつれて弱くなり、やがてゼロになる。電場に対応して電位も表面から離れるにつれて値が小さくなり、やがてゼロになる。電気二重層の重畳による静電反発作用で粒子を分散させるには、粒子の表面電位を高めることが重要であるが、表面電位とともに対イオン濃度も上げてしまうと電気二重層が圧縮されて静電反発効果が十分発現しなくなる。逆に凝集をすすめるには表面電位がゼロとなる等電点付近に溶媒状態を設定するか、対イオン濃度を高めて電気二重層を圧縮することで反発作用を弱める方法がある。

3.2. ラテックス粒子の凝集⁷⁾

粒子の運動に起因する凝集現象は、熱運動による Brown 凝集、せん断凝集、乱流場での凝集に分類される。

まず凝集速度式について簡単に説明する。ある基本となる粒子（一次粒子、 $i=1$ ）が k 個凝集してできた k 次粒子の個数（濃度）に関する収支式は次式で与えられる。

$$\frac{dn_k}{d\theta} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{i=k-1} \beta(a_i, a_j) n_i n_j - \sum_{i=1}^{\infty} \beta(a_i, a_k) n_i n_k$$

右辺第 1 項は k より小さい i 次と j 次の粒子が衝突して凝集し、 k 次粒子になる速度の総和で、第 2 項は k 次粒子が他の粒子と衝突して凝集し、 k 次粒子でなくなる速度の総和である。 n_k 、 n_i 、 n_j はそれぞれの粒子の個数である。 $\beta(a_i, a_j)$ は粒子半径が a_i, a_j の粒子間の衝突頻度関数と呼ばれ、凝集理論に対応する粒子

の運動と粒子間力により決定される。

a) Brown 凝集

粒子は熱運動によって凝集する。単分散粒子の凝集速度式は凝集する二つの粒子の拡散速度に等しいとして次式で与えられる。

$$-\frac{d\hat{N}}{d\theta} = 4\pi R \cdot D\hat{N}^2$$

ここで、 R ：凝集半径、 D ：二粒子の拡散係数の和、 \hat{N} ：全粒子数である。

実際の凝集現象と相関する場合には、粒子間に作用する力、すなわち、London-van der Waals 力や流体力学的相互作用などを考慮して D を修正すれば、 $1/\hat{N}$ vs. θ の相関は良好な直線関係を与える。

Lowry *et al.*⁸⁾ は D に Einstein の式を代入した上で、安定係数 (Stability factor) W を導入した式を用いている。

$$-\frac{d\hat{N}}{d\theta} = \frac{4kT}{3\mu W} \hat{N}^2$$

反応中のラテックスそのものに関しては、 W の中身に電気二重層や立体障害による斥力が入ってくると考えられる。

b) せん断凝集

攪拌槽内では当然せん断速度 $\dot{\gamma}$ は局所的に異なる値を持つが、 Re 数の比較的低いところでは、せん断速度は攪拌数 n に直接比例する。

$$\dot{\gamma} = Kn$$

ここで、 K の値として、平羽根タービン翼では 11.5 ± 1.4 、ファンブレードタービン翼では 13.0 ± 2.0 、プロペラ翼では 10.0 ± 0.9 が与えられている。

Lowry *et al.*⁸⁾ は単分散ラテックスの凝集速度式として次式を与えた。

$$-\frac{d\hat{N}}{d\theta} = \frac{4}{\pi W} \dot{\gamma} \phi \hat{N} = \frac{4K}{\pi W} n \phi \hat{N}$$

ここで、 ϕ は粒子相の体積分率で、 $(4\pi/3)R^3\hat{N}_0$ である。

c) 乱流凝集

ラテックス粒子のような微小粒子が乱流場で凝集するときには、粒子は巨視的に流れに乗って運動しており、慣性力は無視できて、粒子径は乱れのスケールよりも充分小さいと考えてよい。この場合には局所等方性の仮定を置くことによってせん断速度の平均値を求め、せん断凝集の場合と同様の手続きで計算される。乱流凝集に対する凝集係数を α_T として、凝集速度は次式で与えられる。

$$J_{Tij} = \beta_T(a_i, a_j) n_i n_j = 1.294 \alpha_T R_{ij}^3 \left(\frac{\varepsilon}{\nu} \right)^{1/2} n_i n_j$$

ここで、添字 T：乱流、 ε ：単位質量あたりの消散エネルギー、 ν ：連続相の運動粘度である。

Lowry *et al.*⁸⁾ は単分散を仮定して次式を与えている。

$$-\frac{d\hat{N}}{d\theta} = \frac{4}{\pi W} \left(\frac{2\varepsilon}{15\nu} \right)^{1/2} \phi \hat{N}$$

d) 表面凝集

表面凝集はコロイド化学の分野において重要な凝集機構であると考えられていて、特に Heller *et al.*⁹⁾ が 1970 年頃に研究報告を行っている。

その機構はコロイド（ラテックス）粒子が気-液の自由界面に単分子吸着して、二分子反応的に凝集するというものである。吸着機構が Langmuir の吸着式に従うとすれば、凝集速度は次式で与えられる。

$$-\frac{d\hat{N}}{d\theta} = \left(\frac{S}{V} \right) \left(\frac{k_1 \hat{N}}{1 + k_2 \hat{N}} \right)^2$$

ここで、 k_1, k_2 ：定数、 S ：気-液界面積、 V ：液体積である。

攪拌槽のような環境では表面が絶えず更新されるので、凝集量は増加する。懸濁重合や乳化重合で槽を満液状態で反応させるという方法は、表面凝集を防ぐという意味でも効果がある。上記式はソリッド含量が多い系では $k_2 \hat{N} \gg 1$ となり、凝集速度は \hat{N} に関して見かけ上 0 次で表現されることを示唆している。

4.連続乳化重合⁷⁾

4.1. 連続操作のメリット

工業的なラテックス粒子の生産は、回分及び半回分反応器が主に用いられている。回分操作はコスト・スケジューリング・生産効率などの点においてデメリットを有するが、連続乳化重合プロセスに比べ粒子の核生成・粒子成長などの反応ステップを調整することが容易であり、小回りが利くといった回分操作などのメリットが重視されたためと考えられる。したがって、一般的に連続操作が持つメリットである大量生産といった点だけを考えると、乳化重合における連続操作のメリットは大きくない。

一方、ラテックス粒子の粒子径分布の制御といった点に注目すると連続操作におけるメリットは非常に興味深く、面白味がある。現在は主に、反応条件が異なる回分操作で得られた平均粒子径の異なる均一な粒子径分布を持った粒子をブレンドすることにより行われているが、連続操作が持つ利点（効率性）を保ちながら、少量でかつ多機能（粒子径のバイモーダル化など）な製品を連続的に製造（多品種少量生産型）する制御法が確立できれば、人員削減・廃棄物の減少、均一な品質といったメリットも得られ、革新的な技術となり得ると考えられる。

また、従来から回分操作が主として利用されてきた医薬品製造においても、PAT（Process Analytical Technology）の発展により、中間製品ならびに最終製品の品質をリアルタイムで評価することが可能となり、連続操作への取り組みが進められており^{10), 11)}、品質試験へサンプルが不要なことによる収率の改善、コスト低下等のメリットを有することから、近年注目を浴びている。このように、連続操作は一般的に有するメリットである効率性だけでなく、各分野において固有の様々なメリットを得る可能性を有しており、今後ますます連続操作が重要視されてくるものと思われる。

4.2. 定常操作中の振動現象¹²⁾

定常振動、自励振動などと呼ばれる現象は、あるシステムが時間的には定常状態にありながら、ある一定値のまわりに一定周期で持続的な振動を繰り返すことを指す。連続乳化重合においても、モノマー転化率が操作時間に対して振動を繰り返す現象が古くから知られている。さらに、連続乳化重合のメカニズムが明らかになるにつれて、この振動現象はモノマー転化率ばかりではなく、重合体粒子数や平均分子量などにも現れることが現在までに確かめられている。

ここで、親水性モノマーの臨界ミセル濃度(CMC)以下におけるモノマー転化率の自励振動発生メカニズムについて簡単に説明する。親水性モノマーは乳化剤濃度がCMC以上では、そのポリマー粒子は均相(水相)発生に加え、ミセルにおいても発生し反応場が増えるため、粒子の発生挙動が複雑である。よって重合速度及びモノマー転化率が不規則に変化すると考えられ、振動の発生機構を解明することは非常に難しい。一方CMC以下では、均相においてのみ発生すると考えられており、モノマー転化率の振動現象は、以下に示すように容易に説明できる。

- [I] 反応開始後、均相発生によりポリマー粒子が大量発生し、反応器内の粒子数が増加していく。さらに、これらの粒子が成長及び凝集することにより、粒子数とともにその表面積が増加していく。したがって、反応速度も大きくなりモノマー転化率も増加する。すると、粒子表面に吸着する乳化剤量も増え、水相中の乳化剤が減少する。
- [II] ある時点で水相中の乳化剤濃度が極めて低くなった時に、均相発生による粒子の発生が極端に抑制される。これにより反応内の粒子数及び表面積が減少し、反応速度が低下するため、モノマー転化率も低下する。さらに水相中の乳化剤濃度が減少し不足すると、既存する粒子表面に吸着している乳化剤が水相側へ逆に脱着し、これにより粒子同士の凝集が起りやすくなり、全体的に粒子が大きくなる。
- [III] 時間の経過とともに乳化剤が反応器内に連続的に供給されているため、水相の乳化剤濃度が高くなり、再び新しい粒子が発生する。これにより反応

器内の粒子数及び表面積が再び増加し、反応速度の上昇に伴いモノマー転化率も増加する。

重合反応はこの[I]～[III]の繰り返しにより進行すると考えられる。

4.3. 連続乳化重合の研究動向

連続乳化重合において生じる定常状態における多重安定性^{13), 14)}や自励振動^{15)~18)}のような非線形現象は、オープンフロー型の反応器において、しばしば生じる現象である。例えば、連続槽型反応器(CSTR)における Belousov-Zhabotinsky 反応は、非平衡系における典型的な非線形化学反応の例として、実験的かつ理論的に広く研究されている^{19), 20)}。また、溶液重合などのプロセスにおいても同じような非線形現象が確認されている^{21), 22)}。このような化学反応における非線形現象は、工業的な大量生産の場において、一定品質の製品を安定生産するためには、避けるべき現象であると考えられており、連続乳化重合においてもこれまで、これらの現象を回避する検討が主として行われてきた²³⁾。Aizpurua *et al.*^{24), 25)} は、CSTR における振動現象を回避する手段として、ミニエマルジョン重合が有効であることを報告している。また、Poehlein *et al.*²⁶⁾ は、CSTR へ続く前反応器として管型反応器(PFR)を使用することにより、CSTR で生じる振動現象の安定化に、非常に効果的であることを見つけた。

また、数学的モデルにより連続乳化重合における動的挙動を解明する研究も多く行われている^{27), 28)}。これまでも多くの研究者がモデルを構築しており、一般的にそれらのモデルは、ポリマー粒子の population balance や重合速度論に基づく微分方程式モデルである。しかしながら、種々の素反応から構成される方程式を数値的に解くことは大変難しく、数値計算は限られた範囲においてしか行うことができない。さらに、凝集プロセスを簡略化するために、凝集を考慮しているほとんどのモデルは、単分散ラテックスにおける2粒子間の衝突のみを仮定している^{28), 29)}。したがって、連続乳化重合における動的挙動を解明するために定性的結果のみが必要であれば、簡易でより効果的なモデルが存在しうる。

一方、プロセスの生産性向上や高機能製品を得るため、反応プロセスの持つ

非線形ダイナミクスを積極的に利用して、反応収率の向上などを目指す新しい試みもなされている。例えば、*Otawara et al.*³⁰⁾ は自動振動反応にフィードバック機能を組み入れることにより、定常状態での最適操作条件の約 50 倍もの収率を縛ることが可能であることを示した。*Ohmura et al.*¹²⁾ の研究においても、酢酸ビニルの連続乳化重合における自励振動現象を利用することにより、ラテックス粒子の粒子径制御を試み、モノマー転化率の自励振動が有用であることを示した。しかしながら、連続乳化重合における自励振動は、再現性に乏しく、振動の周期を制御することが困難なため、粒子径を正確に制御することができず、利用することは非常に難しいのが現状である。

5.本研究の目的と構成

本研究の目的は、連続乳化重合プロセスで生じるダイナミクスに着目し、その解明と応用により、連続乳化重合における高分子ラテックス粒子の粒子径分布の高度な制御法の開発を目指し検討する。本論文は、以下に示すように、5つの章からなる。

第一章および第二章では、連続乳化重合における粒子成長過程のダイナミクスの解明を目的とする。まず第一章では、実験的方法による検証として、同じ原料組成比において回分操作と連続操作で乳化重合反応を行うことにより、モノマー転化率および粒子径分布の時間変動に着目し、それぞれの反応特性を検証し、連続乳化重合における粒子成長過程のダイナミクスのメカニズムを考察する。

次に第二章では、メカニズムを更に検証するために、重合反応とラテックス粒子の凝集の競争的相互作用を考慮した確率モデルを提案し、さらにモデルの有効性を検証するべく、種々の条件下で実施した連続乳化重合実験結果とモデルによるシミュレーション結果の比較検討を行い、粒子成長過程のダイナミクスを解明する。

従来、連続乳化重合で生じる種々の非線形ダイナミクスは、安定性・操作性の観点からネガティブなものとして扱われてきた。一方、非線形ダイナミクスをポジティブに捉え、積極的に応用する試みもなされてきており、これにより新たな発見、さらには画期的技術や高機能製品が開発される可能性を十分に有している。その第一段階として、第一章および第二章では、連続乳化重合における粒子成長過程のダイナミクスに着目し、その解明を目的とし検討した。続く第三章、第四章および第五章では、第一章および第二章で得られた知見を活かし、連続乳化重合プロセスで生じるダイナミクスを積極的に応用することによる酢酸ビニルの連続乳化重合における高分子ラテックス粒子の粒子径分布の高度な制御法の開発を目的とする。

まず、第三章ならびに第四章では連続乳化重合プロセスで生じる非線形ダイナミックスの一つである分岐現象を利用する。連続乳化重合プロセスでは、平均滞留時間や反応温度などの制御パラメータを変化させると反応状態が急激に変化する分岐現象が生じる。この分岐現象を利用し、操作条件を周期的に変化させて人為的に反応状態を変化させることにより、反応器内の現象(粒子発生、粒子成長、凝集)を制御でき、人為的に制御した振動を起こさせることが可能となり、粒子径分布の制御ができると考えた。具体的には、通常の定常操作において高いモノマー転化率を生じる平均滞留時間ならびに反応温度と、低いモノマー転化率を生じる平均滞留時間ならびに反応温度との間で、平均滞留時間ならびに反応温度を周期的に切り換える方法である。第三章では平均滞留時間、第四章では反応温度を操作パラメータとし、検討を行う。本研究では、以下の2点、(1)切り換え条件を変えることによるモノマー転化率の振動の周期および振幅の制御性、(2)モノマー転化率の振動に伴う粒子径分布の変化に着目した。

さらに第五章では、第一章ならびに第二章で観察された粒子径の振動現象をポジティブに捉え、反応器内の滞留時間分布を制御することによる、粒子径分布の制御を試みる。具体的には、連続槽型反応器を二槽連結した反応装置を用いることにより、反応器の攪拌数および平均滞留時間による影響を検討し、粒子径分布の制御の可能性を検証した。

最後に総括において本論文の結論をまとめた。

使用記号

a_i	: radius of i pieces aggregated particles	[m]
a_j	: radius of j pieces aggregated particles	[m]
a_k	: radius of k pieces aggregated particles	[m]
D	: total of the diffusion coefficient of two particles	[-]
i	: number of aggregated particles	[-]
j	: number of aggregated particles	[-]
J	: aggregation rate	[-]
k	: number of aggregated particles	[-]
k_1	: constant	[-]
k_2	: constant	[-]
K	: constant	[-]
n	: rotational speed of the impeller	[1/s]
n_i	: number of i pieces aggregated particles	[-]
n_j	: number of j pieces aggregated particles	[-]
n_k	: number of k pieces aggregated particles	[-]
\hat{N}	: total number of particles	[-]
R	: radius of aggregated particles	[m]
S	: gas-liquid interfacial area	[m ²]
V	: liquid volume	[l]
W	: stability factor	[-]
α	: aggregation factor	[-]
β	: collision frequency function	[-]
$\dot{\gamma}$: shear rate	[1/s]
ε	: dissipated energy per unit mass	[-]
Θ	: time	[s]
ν	: kinetic viscosity of continuous phase	[m ² /s]
ϕ	: volume fraction of particle phase	[-]

参考文献

- 1) Shao, Z. J., L. Morales, Diaz. S and Muhammad. N. A; “Drug Release From Kollicoat SR 30D-Coated Nonpareil Beads: Evaluation of Coating Level, Plasticizer Type, and Curing Condition,” *AAPS Pharm Sci.* 2002; **3**(2)
- 2) Dashevsky, A., K. Kolter and R. Bodmeier ; “Compression of pellets coated with various aqueous polymer dispersion,” *Int. J. Pharm.*, **279**, 19-26 (2004)
- 3) 尾見信三, 佐藤壽彌, 川瀬進 ; 高分子微粒子の最新技術と用途展開, シーエムシー (1997)
- 4) 微粒子の付着・凝集メカニズムと実用系における評価、制御, 技術情報協会 (2000)
- 5) 日本化学会編 ; コロイド科学 I . 基礎および分散・吸着, 東京化学同人 (1995)
- 6) 小石真純, 岩崎隆夫共著 高分子学会編 ; ポリマー粒子をつくる, 共立出版 (1994)
- 7) 尾見信三; 乳化重合反応によるミクロスフェアの合成と設計, アイピーシー (1988)
- 8) Lowry, V., M. S. El-Aasser, J. W. Vanderhoff and A. Klein; “Mechanical coagulation in emulsion polymerizations,” *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 3925-3935 (1984)
- 9) Heller, W and J. Peters; “Mechanical and surface coagulation : IV. Prevention of mechanical coagulation by surface-active additives,” *J. Coll. Interface Sci.*, **35**, 300-307 (1971)
- 10) Werani, J., M. Grunberg, C. Ober and H. Leuenberger ; “Semicontinuous granulation – the process of choice for the production of pharmaceutical granules?,” *Powder. Technology.*, **140**, 163-168 (2004)
- 11) Portillo, P. M., M. G. Ierapetritou and F. J. Muzzio ; “Characterization of continuous convective powder mixing process,” *Powder. Technology.*, **182**, 368-378 (2008)
- 12) Ohmura, N., K. Kataoka, S. Watanabe and M. Okubo ; “Controlling Particle Size

- by Self-Sustained Oscillations in Continuous Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate," *Chem. Eng. Sci.*, **53**, 2129-2135 (1998)
- 13) Badder, E. E and Brooks, B. W.; "Start-Up Procedures for Continuous Flow Emulsion Polymerization Reactors," *Chem. Eng. Sci.*, **39**, 1499 (1984)
 - 14) Brooks, B. W and Raman, G.; "Effects of Different Reactor Start-Up Procedures on the Continuous-Flow Emulsion Polymerization of Methylmethacrylate," *Chem. Eng. Sci.*, **42**, 1439 (1987)
 - 15) Omi, S., Ueda, T and Kubota, H.; "Continuous Operation of Emulsion Polymerization of Styrene," *J. Chem. Eng. Japan.*, **2**,193 (1969)
 - 16) Brooks, B. W., Kropholler, H. W and Purt, S. N.; "Emulsion Polymerization of Styrene in a Continuous Stirred Reactor," *Polymer.*, **19**, 193 (1978)
 - 17) Kiparissides, C., Macgregor, J. F and Hamelec, A. E.; "Continuous Emulsion Polymerization. Modeling Oscillations in Vinyl Acetate Polymerization," *J. Appl. Polym. Sci.*, **23**, 401-418 (1979)
 - 18) Nomura, M., Sasaki, S and Fujita, K.; "Continuous Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate in a Single Continuous Stirred-Tank," *Rep. Asahi Glass Found. Ind. Technol.*, **32**, 301 (1978) (in Japanese)
 - 19) Scott, S. K.; *Chemical Chaos*, Clarendon Press: Oxford (1991)
 - 20) Epstein, I. R and Pojman, J. A.; "An Introduction to Nonlinear Chemical Dynamics," *Oxford University Press*: Oxford (1998)
 - 21) Melo, P. A., J. G. Sampaio, E. C. Biscaia Jr. and J. C. Pinto; "Periodic Oscillations in Continuous Free-radical Solution Polymerization Reactors - A General Approach," *Chem. Eng. Sci.*, **56**, 3469-3482 (2001)
 - 22) Heineken, W., D. Flockerzi, C. Steyer, A. Voigt and K. Sundmacher; "Nonlinear Dynamics of Continuous Precipitation Reactors: A Model Based Analysis," *Chem. Eng. Sci.*, **62**, 4896-4902 (2007)
 - 23) Semino, D and W. H. Ray; "Control of Systems Described by Population Balance Equations- II . Emulsion Polymerization with Constrained Control Action," *Chem. Eng. Sci.*, **50**, 1825-1839 (1995)

- 24) Aizpurua, I and M. J. Barandiaran; "Comparison between Conventional Emulsion and Miniemulsion Polymerization of Vinyl Acetate in a Continuous Stirred Tank Reactor," *Polymer*, **40**, 4105-4115 (1999)
- 25) Aizpurua, I., J. I. Amalvy, J. C. de la Caland and M. J. Barandiaran; "High Solids Content Miniemulsion Polymerization of Vinyl Acetate in a Continuous Stirred Tank Reactor," *Polymer*, **42**, 1417-1427 (2001)
- 26) Poehlein, G. W and Dougherty, D. J.; "Continuous Emulsion Polymerization," *Rubber Chem. Technol.*, **50**, 601 (1977)
- 27) Kiparissides, C., A. Alexopoulos, A. Roussos, G. Dompazis and C. Kotoulas; "Population Balance Modeling of Particulate Polymerization Processes," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **43**, 7290-7302 (2004)
- 28) Mayer, M. J. J., J. Meuldijk and D. Thoenes; "Dynamic Modeling of Limited Particle Coagulation in Emulsion Polymerization," *J. Appl. Poly. Sci.*, **59**, 83-90 (1996)
- 29) Alexopoulos, A. H., A. I. Roussos and C. Kiparissides; "Part I: Dynamic Evolution of the Particle Size Distribution in Particulate Processes Undergoing Combined Particle Growth and Aggregation," *Chem. Eng. Sci.*, **59**, 5751-5769 (2004)
- 30) Otawara. K. and L. T. Fan; "Increasing the Yield of Autocatalytic Reaction Carried Out in a CSTR by Feedback Mechanism," *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **25**, 564- 568 (1999)

第 1 章

回分および連続操作による酢酸ビニルの乳 化重合のダイナミックス

1. 緒言

プロセス・ダイナミックスの観点からは、乳化重合反応は自己触媒的な反応機構を有し、反応速度が自励振動するなど、不安定現象^{1), 2)}が現れやすい複雑反応系である。乳化重合の工業的操作では、コスト高になるが安定で平均粒子径を制御しやすい回分あるいは半回分操作が多い。しかし、実際の回分操作では、1 バッチ毎にラテックスの物性にずれができるため、ブレンドして製品の性質を安定化している。生産量が多い場合、省力化や省エネルギーのためには、連続操作が有利であるはずであるが、連続操作における重合反応のダイナミックスに関する研究は多くない^{3)~7)}。製品の重合粒子の粒子径分布や重合度分布などの機能制御を考える場合、重合粒子の生成するダイナミックスの非線形現象を観察し、そのデータを収集し、装置設計のみでなく、操作・制御を含めた広義の設計法に応用するために、いかなる構造のデータベースを構築するかが重要な問題である。したがって、非線形現象特有の初期条件敏感性、履歴性により再現性も難しいプロセスの機能制御のための操作方法の研究が要請されている⁸⁾。さらに本研究で取り扱う水溶性モノマーである酢酸ビニルの場合、まず連続相の水相で水溶性のモノマーと開始剤ラジカルとの反応により均相核発生が起き、重合反応が進行すると不溶性になって固体重合粒子が析出する。この1次粒子はさらに重合反応によって成長するが、これには限界粒子径があり、これ以上に成長するには、凝集プロセスが絡んでくると考えられる。しかしながら依然として、この2次粒子成長過程のメカニズムは解明されていない。本章では、連続乳化重合における2次粒子の成長過程のメカニズムの解明を目的

とし、まず回分操作と連続操作を同じ原料組成比で行い、粒子成長過程のダイナミックスを調べた。

2. 実験

Fig.1-1 に回分操作、**Fig.1-2** に連続操作の実験装置を示す。反応装置は異なるが、攪拌翼はどちらも翼長 40mm のテフロン製の半月型羽根である。両操作とも同じ組成比の原料を供給した。反応に供した試薬の処方を **Table1-1** に示す。反応場を均相の水相および成長する重合粒子のみに限定するために、乳化剤濃度を臨界ミセル濃度 (CMC) 以下に設定した。いずれの反応器も、一定温度の温水 ($55\pm 0.5^{\circ}\text{C}$) により反応温度を制御しているが、反応開始時の急激に発生する反応熱の除去は困難で、反応初期においてのみ反応温度がオーバーシュートした。

2.1. 回分操作の実験方法

窒素置換した空のフラスコ型反応器 (有効容積 300ml) に、開始剤以外の試薬 (乳化剤, モノマー, 蒸留水) を入れ、窒素置換をしながら攪拌混合してエマルジョンにする。次に所定量の開始剤水溶液を供給して反応を開始した。指定時間間隔で反応液をサンプリングして、重量法で転化率を、遠心沈降式粒度分布計 (粒度計測範囲 $< 0.1\mu\text{m}$) とレーザ回折式粒度分布計 (粒度計測範囲 $> 0.1\mu\text{m}$) でラテックス粒子の粒子径分布を測定した。初期条件感性に関連して、仕込み液のエマルジョンの状態が影響するかを確かめるために、正確にモノマー滴径を測る方法がないが、ホモジナイザーで微粒化したエマルジョンを入れて、比較のための実験も行った。

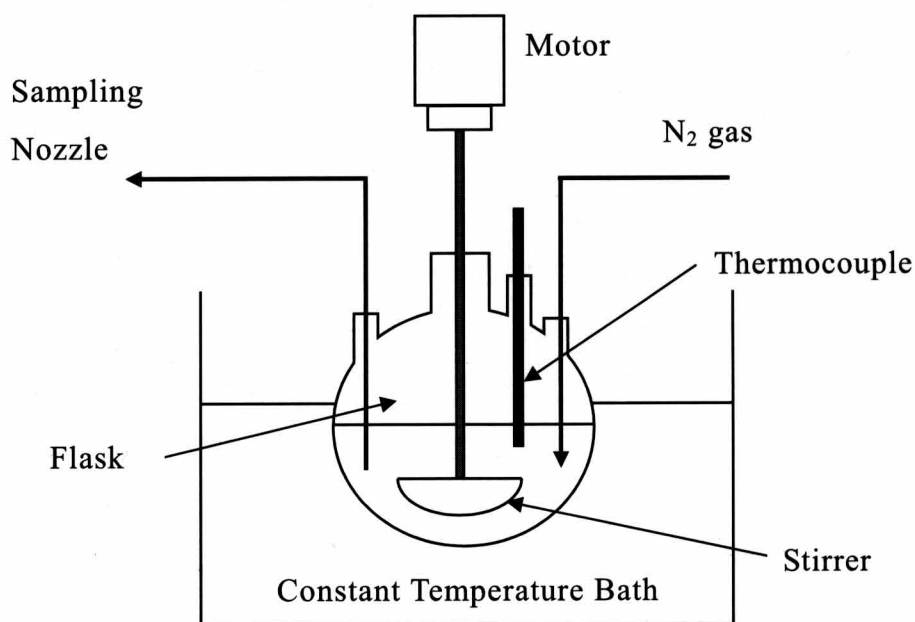


Fig.1-1. Experimental apparatus for batch operation

2.2. 連続操作の実験方法

スタートアップ操作を再現性よく明確にすること⁸⁾に留意し、最初に窒素置換された CSTR (有効面積 196ml) に蒸留水、モノマー、乳化剤の混合物を入れて、エマルジョンにしておき、所定量の開始剤水溶液を加えて、反応を開始すると同時に、Fig.1-2 のタンク 7 の開始剤と乳化剤の水溶液とタンク 6 のモノマーを、別々に体積流量比 8:1 で、ペリスタルティックポンプで連続的に供給した。その実験条件を **Table1-2** に示す。CSTR から排出する反応液を指定時間間隔でサンプリングして、停止剤を加え、レーザ回折式粒度分布計で粒子径分布を測定した。同じサンプリングされたラテックス溶液 10ml に停止剤を入れ、次に凝集剤を加え、濾過・乾燥後、重量法でモノマー転化率を求めた。反応温度は銅 - コンスタント熱電対で測定した。

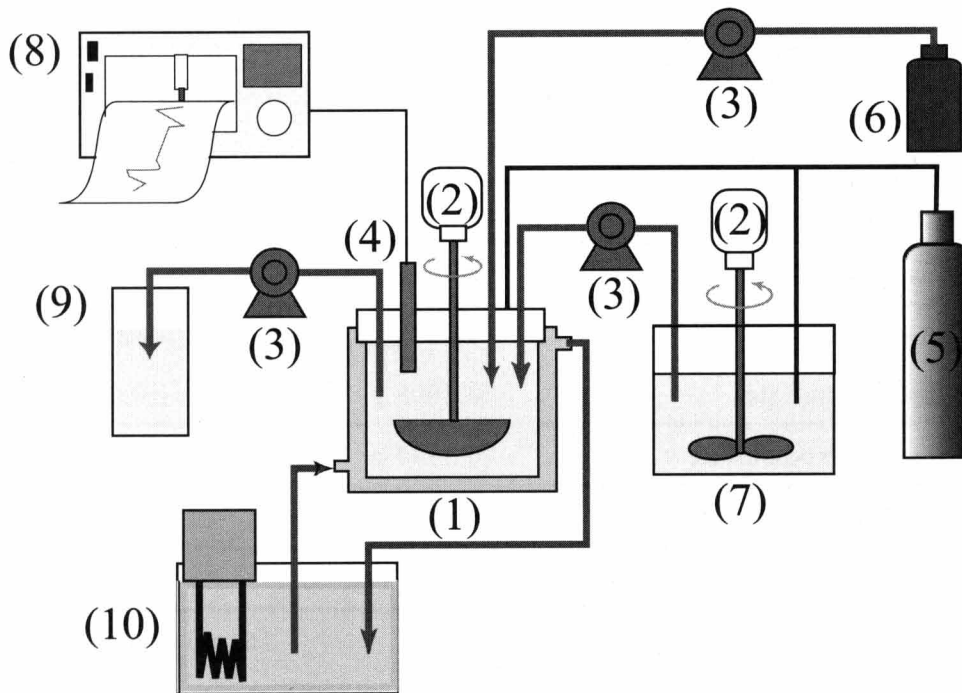


Fig.1-2. Experimental setup for continuous flow operation ; (1) CSTR, (2) stirrer, (3) peristaltic pump, (4) thermocouple, (5) N₂ gas vessel, (6) monomer tank, (7) initiator & emulsifier tank, (8) mV recorder, (9) sampling collector, (10) temperature-controlled water tank

2.3. 粒子観察と分子量分布測定

サンプリングしたラテックス粒子溶液に停止剤を入れて希釈後、支持膜付きグリッド上に滴下して乾燥させ、透過式電子顕微鏡 (TEM) で粒子群の大きさと形状を観察した。また、凝集・洗浄・乾燥させた生成ポリマーをテトラヒドロフランに溶解させて、ゲル透過クロマトグラフィー (GPC) によって、分子量分布を測定した。

Table 1-1 Recipe of emulsion polymerization**(A) Batch operation**

Reagent	Quantity
Distilled water	300 ml
Vinyl acetate monomer	31.45 g (/290ml-emulsified solution)
Sodium dodecyl sulfate	0.2005 g (/290ml-emulsified solution)
Ammonium peroxodisulfate	0.3337 g (/10ml-water)

(B) Continuous flow operation

	Reagent	Quantity
Initial content of CSTR	Distilled water	164 ml
	Vinyl acetate monomer	23 ml
	Sodium dodecyl sulfate	0.138 g
Initiator solution	Ammonium peroxodisulfate	0.218 g (/10ml-water)
Initiator & emulsifier solution tank	Distilled water	4,000 ml
	Vinyl acetate monomer	3.0 g
	Sodium dodecyl sulfate	5.0 g
Monomer tank	Vinyl acetate monomer	500 ml (= 466 g)
Emulsifier concentration in CSTR		0.0026 kmol/m ³ (CMC : 0.008 kmol/m ³)
Anticatalyst	Hydroquinone	1.0 g (/100 ml-water)
Coagulant	Sodium sulfate decahydrate	200 g (/100 ml-water)

Table 1-2 Experimental condition for continuous flow operation

Experimental temperature (at steady state)	55 ± 0.5 °C
Mean residence time	27.2 min
Feed rate of vinyl acetate monomer	0.8 ml/min
Feed rate of aqueous solution of initiator and emulsifier	6.4 ml/min
Stirrer rotational speed for aqueous solution of initiator and emulsifier	200rpm
Temperature of aqueous solution of initiator and emulsifier	55 °C
The rotational speed of the stirrer in CSTR	500rpm, 600rpm, 700rpm, 800rpm

3. 結果と考察

3.1. 回分操作の反応特性

2種類の攪拌数の場合のモノマー転化率と反応温度の時間変化を **Fig.1-3** に示す。いずれも反応温度は反応初期の核発生時にオーバーシュートし、その後、一定になった。モノマーの転化率は反応開始後、約 30min で時間変化しなくなり、この時点で反応が終了したと判断した。反応終了後でも、重量法で測定したモノマー転化率が 100%に達していないが、再度モノマーを水相中に滴下すると重合反応が再開されることを確認した。このことは、反応が終了した水相中には乳化剤と開始剤は残存するが、モノマーは存在していなかったことを示している。これらの結果から、最初の窒素置換時に極少量のモノマーが揮発することに加え、重合粒子内に内包されている未反応モノマーあるいは低分子量のオリゴマーが、反応せず、サンプリングした重合粒子を凝集・濾過後、洗浄や乾燥する際に、溶出あるいは揮発する損失があったためではないかと推測される。攪拌数 600rpm の同じ実験から得られたサンプリングしたものをを用いて、遠心沈降式粒度分布計とレーザ回折式粒度分布計により測定した粒子径分布の

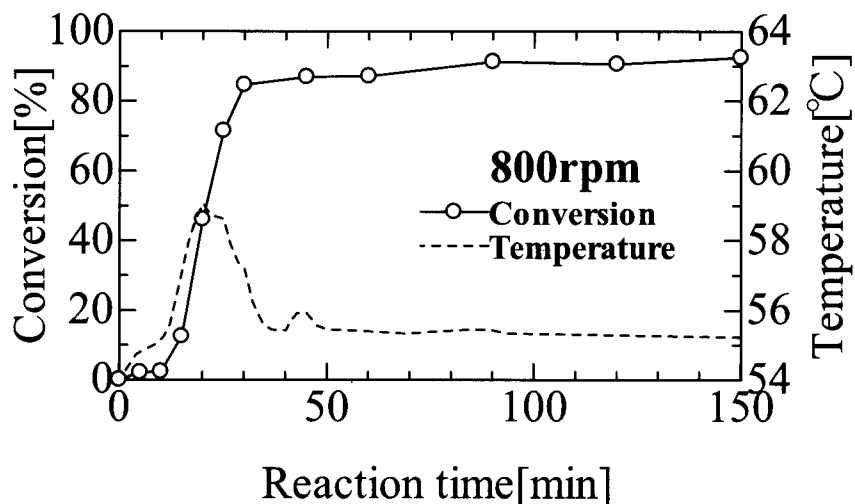
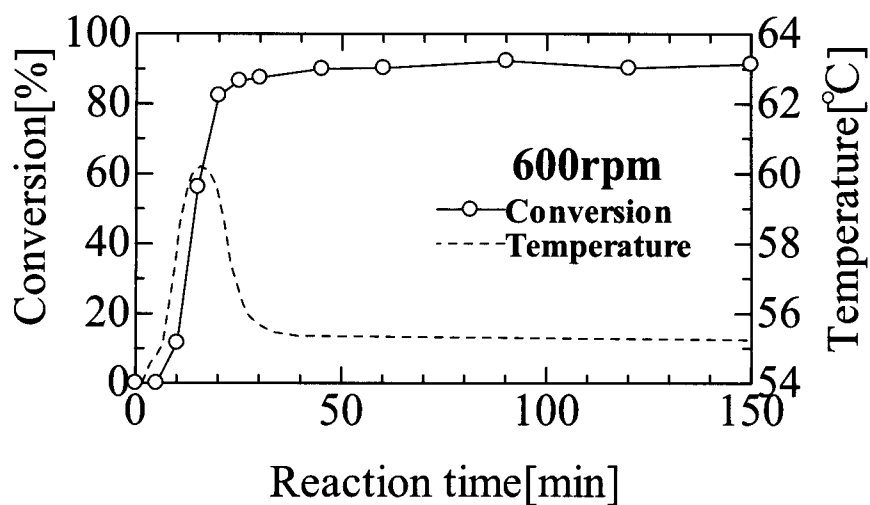


Fig.1-3. Temporal variation of monomer conversion and reaction temperature obtained by batch operation

時間変化を対比して **Fig.1-4** に示す。いずれもほぼ同じ小さな粒子径で揃った 1 次粒子のみが生成したことがわかった。その中心粒子径は、レーザ回折式粒度分布計によれば $0.1\sim 0.2\mu\text{m}$ であり、遠心沈降式粒度分布計によれば $0.06\sim 0.07\mu\text{m}$ となった。この違いの原因は使用した両粒度分布計の測定原理にあり、

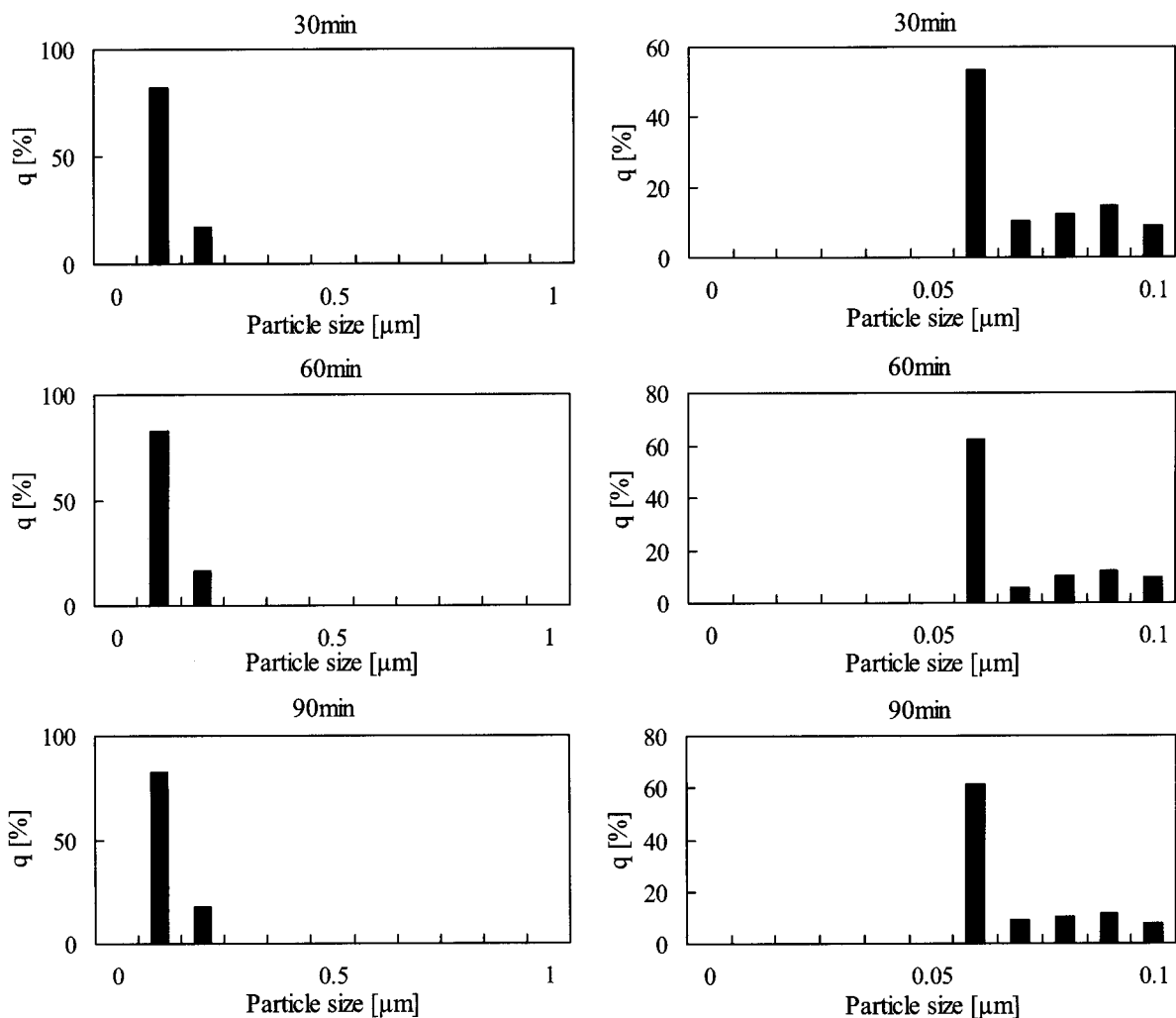


Fig.1-4. Temporal variation of polymer particle size distributions given by a laser-diffraction particle-size analyzer (left column) and a centrifugal particle-size analyzer (right column) . (Batch operation : stirrer = 600rpm, controlled reaction temperature = 55°C)

レーザ回折式粒度分布計の測定下限界が $0.1\mu\text{m}$ である一方、遠心沈降式粒度分布計の測定上限界が $0.1\mu\text{m}$ であることによる。反応が完了しても、乳化剤および開始剤は残存しており、実験終了後、1 時間経過しても分散する 1 次粒子の間での凝集は起きなかった。この場合の最大粒子径が約 $0.2\sim 0.3\mu\text{m}$ で、この粒

子径が、凝集が起きずに成長した1次粒子の限界粒子径と考えられる。600rpmの時の初期条件である平均モノマー滴径 $0.4\mu\text{m}$ との比較のために、ホモジナイザーでもっと微粒化したエマルジョン（平均モノマー滴径は測定できず、レーザ回折式粒度分布計の測定限界以下 $<0.1\mu\text{m}$ であった）を仕込んで、同様の実験を行ったが、ラテックスの粒子径分布はほとんど変わらず、反応速度はかえって少し低下した。これよりモノマー滴から水相中へのモノマーの溶解が律速過程でないことが確認された。

3.2. 連続操作の反応特性

回分操作と同じ配合比の原料を、共通の平均滞留時間（27.2min）で、連続的に供給し、同じ 55°C の反応温度で重合反応を行った結果、攪拌数の違いで、**Fig.1-5** のような結果を得た。攪拌数が高い方がわずかではあるが、転化率が低い結果となり、大きな攪拌数は必要ないことがわかった。また、同じ攪拌数では初期条件のモノマー滴径が小さい方が若干転化率が高くなる傾向が認められる。しかし、小さいモノマー滴径の 700rpm [$2.422\mu\text{m}$] の場合の転化率が、800rpm [$2.712\mu\text{m}$] の場合より下に出ており、傾向が逆転している。攪拌数が 500rpm の場合のレーザ回折式粒度分布計で測定した、粒子径分布の時間変化を **Fig.1-6** に示す。**Fig.1-5** が示すように、重合反応速度がほぼ一定の定常状態であっても、粒子径分布は大きく変化していることがわかる。初期段階の 90min までは、 $0.2\sim 0.3\mu\text{m}$ 以下の狭い粒子径範囲の1次粒子のみが連続的に生成されており、粒子径分布も定常状態といえる。しかし、反応開始後 120min になると、限界粒子径 $0.2\sim 0.3\mu\text{m}$ になった1次粒子を核にして2次粒子の成長が始まる。すなわち、連続的な均相核発生により生成するオリゴマーや不溶性に析出しようとする微粒子が、1次粒子とならずに、選択的に大きな2次粒子表面に析出・凝集する。このために、レーザ回折式粒度分布計で測定した粒子径分布は、粒子径がステップ状に変化するのではなく連続的に変化し、分布の中心が右側にシフトして行き、1次粒子の粒子径範囲には粒子が存在しない。260min になると、2次粒子は $1\mu\text{m}$ 以上の限界粒子径になり、これ以上大きくはならないで凝集過程を終了する。反応器は CSTR であるので、この間、成長過程の2次粒子は連

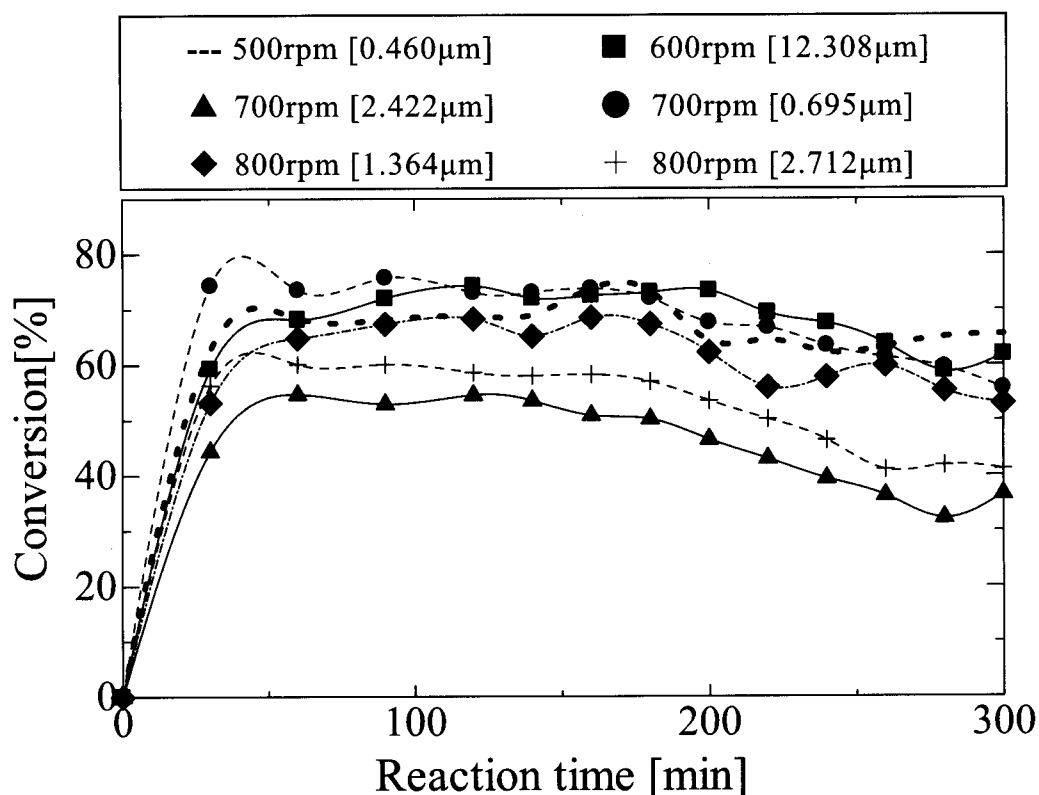


Fig.1-5. Temporal variation of monomer conversion obtained by continuous flow operation for various revolution numbers with the mean diameters of initially emulsified monomer droplets given in the square brackets

続的に排出されて、CSTR 内の 2 次粒子の個数は減少しているはずである。この 260min を過ぎると、すべての最大粒子径となった 2 次粒子が排出されてしまい、280min には、再び凝集を開始した 120min の時と同様の粒子径分布に戻っていることがわかる。300min の時の粒子径分布は、再度凝集過程が繰り返されていることを示しており、定常操作であることを勘案すると、長い周期を持って振動していると推測される。Fig.1-7 に、攪拌数のみを制御パラメータとして変化させた、同様の実験で得られた平均粒子径の時間変化を示す。明らかに攪拌数に関係なく、上記と同様の粒子径分布の時間変化を有するダイナミクスが再現性良く出現しており、第 2 段階である凝集期間がほぼ同じ時間スケール

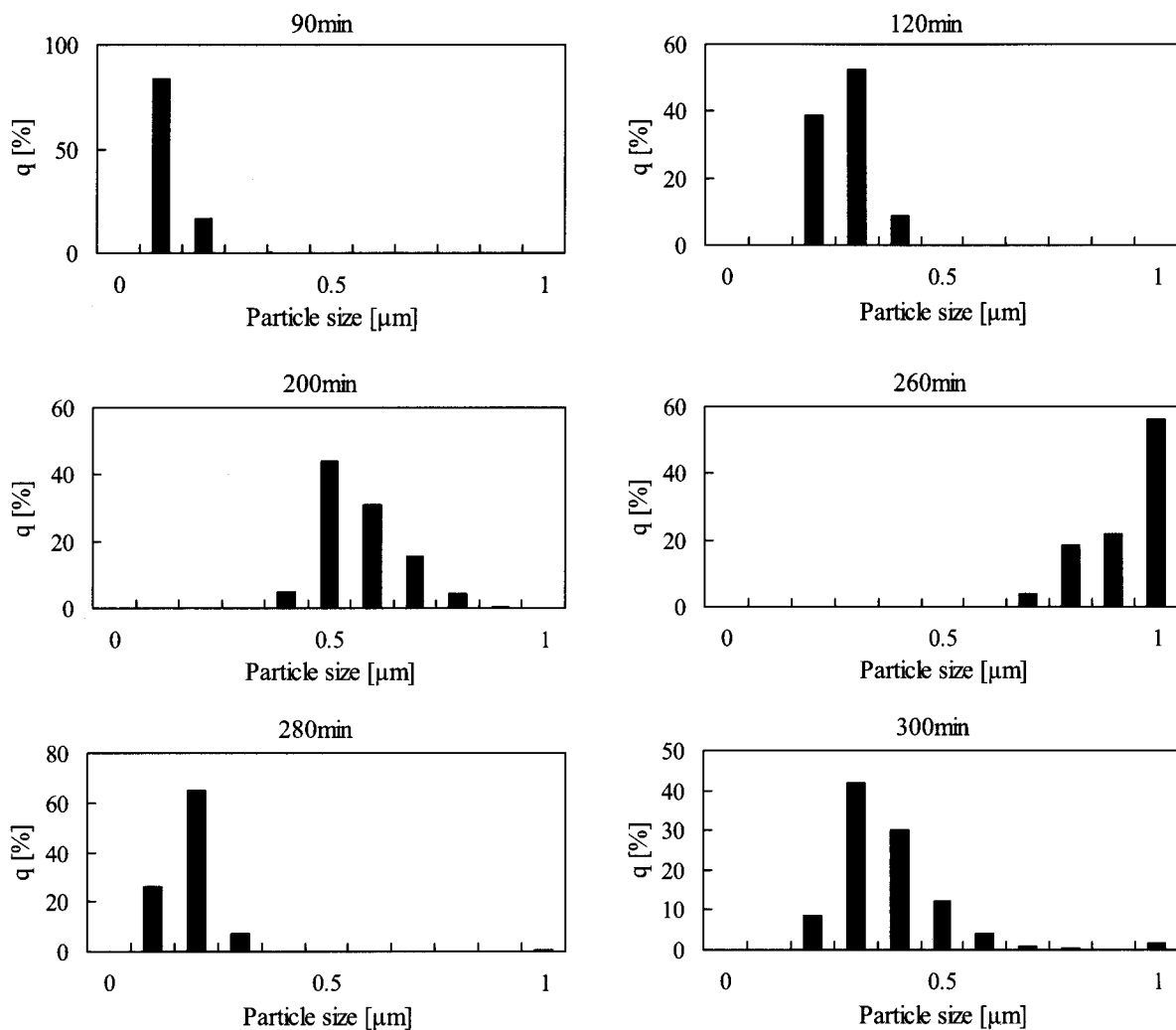


Fig.1-6. Temporal variation of polymer particle size distributions obtained by continuous flow operation measured with a laser-diffraction particle-size analyzer (Experimental condition : stirrer rotation = 500rpm, mean residence time = 27.2min, controlled temperature = 55°C)

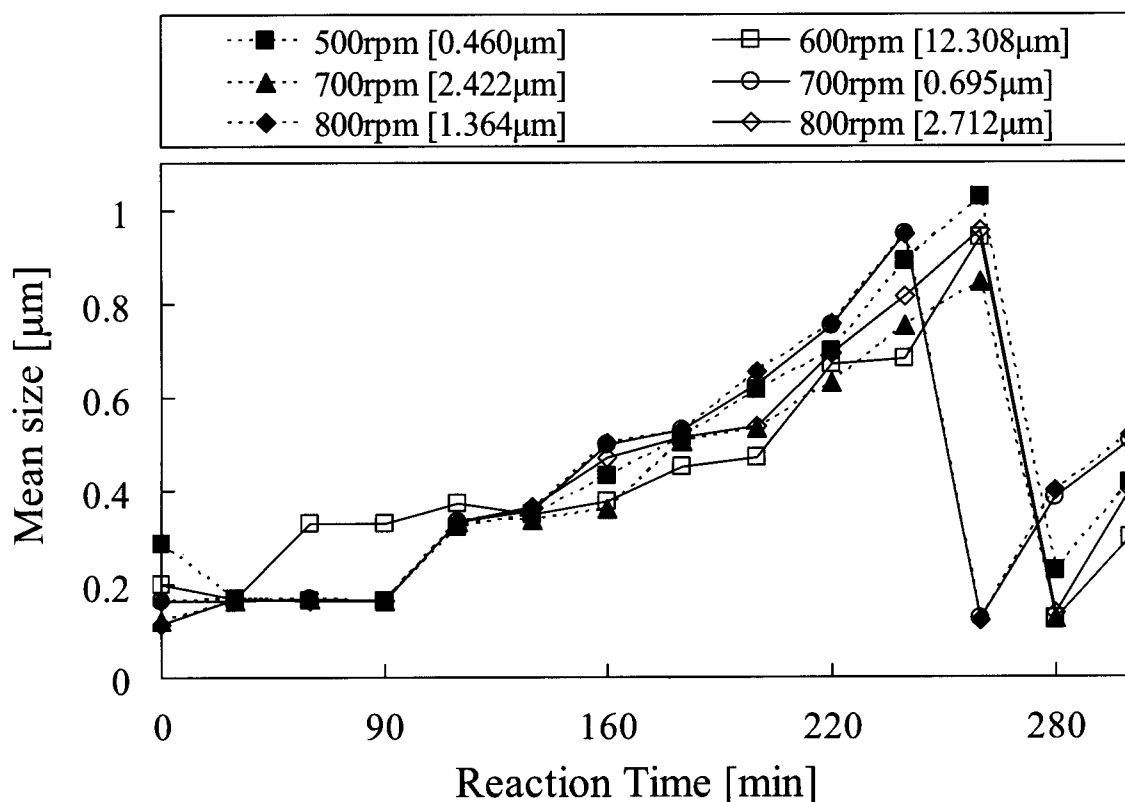


Fig.1-7. Temporal variation of mean size of polymer particles observed at various revolution numbers. The initial mean diameters of emulsified monomer droplets are given in the brackets.

であることもわかった。Fig.1-6に対応する TEM 写真を **Fig.1-8** に示す。120min、160min の TEM 写真からは、明らかに、成長過程の 2 次粒子のみが観察され、粒子径が揃っている。これからも 2 次粒子のみがステップ状ではなく、時間とともに連続的にそろって成長しており、他に成長途中の 1 次粒子が見られないことを確認できた。260min の TEM 写真をみると、凝集が終了して最大になった 2 次粒子と次に始まる凝集の核となるべき 1 次粒子がすでに生成され、共存していることが確認できる。これは凝集により成長する 2 次粒子にも最大となる限界粒径が存在することを示している。以上より「2 次粒子の成長過程においては、連続的な均相核発生により生成するオリゴマーや不溶性になり析出し

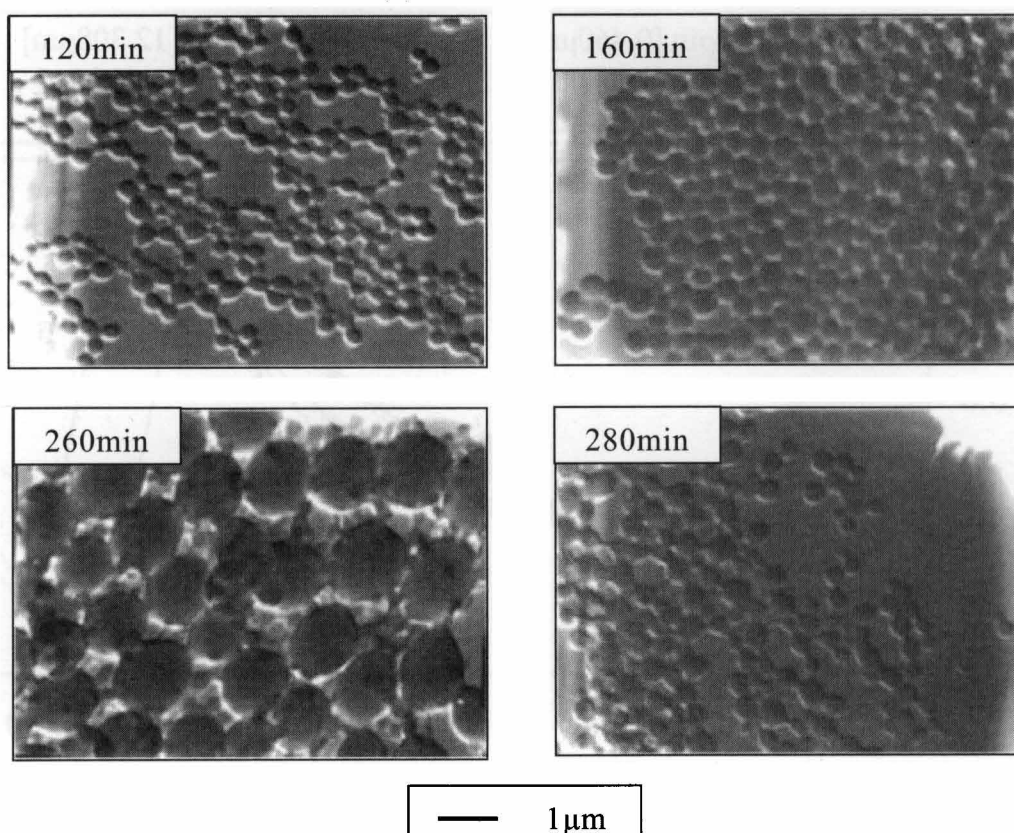


Fig.1-8. TEM microphotographs of polymer particles sampled at 120, 160, 260 and 280 min. The experiment condition is the same as in Fig.1-6. (The scale of 1μm shown can be approximately referred commonly in each photograph.)

ようとする微粒子は、すべて大きな2次粒子表面に選択的に析出・凝集することを確認できた。最後に、この場合の分子量分布の時間変化を **Fig.1-9** に示す。縦軸の数値は最大ピークに対する相対的な値である。いずれの時間の分子量分布のピークもほぼ 10^6 に位置し、シフトしていない。転化率も粒子径分布も変化しない定常状態で、1次粒子のみが生成する初期段階(60min)における分子量分布が、幅が狭くシャープであり、原因はわからないが2個のピークを持っている。第2段階の凝集過程になると、オリゴマーや低分子量の微粒子が2次粒子表面に析出・凝集するために、凝集過程の進行とともに分子量分布が

徐々にブロードとなった。これも前述の凝集メカニズムとは矛盾しない。本研究では原料の組成比、平均滞留時間、反応温度などを一定にした反応操作をしているために、分子量分布が変化しなかったと考えるべきである。

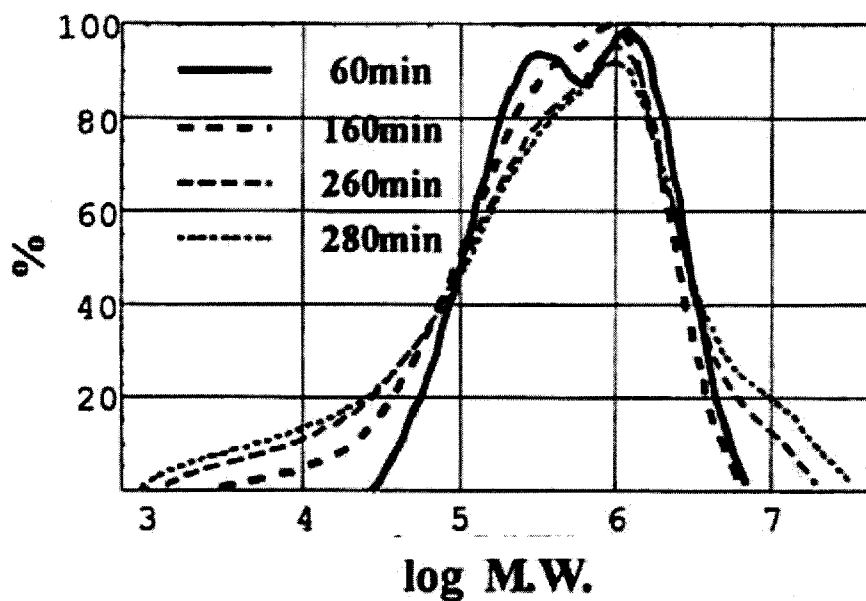


Fig.1-9. Molecular weight distribution of vinyl acetate polymer obtained at reaction time 60, 160, 260 and 280 min. The experimental condition is the same as in Fig.1-6.

4. 結論

酢酸ビニルの乳化重合の回分操作と連続操作の実験により、以下のことがわかった。

- (1) 回分操作では、一気に核発生し、析出してできた 1 次粒子のみが生成・成長して、反応を終了する。1 次粒子間の凝集による 2 次粒子の発生・成長は起きない。
- (2) 連続操作では、連続的に均相核発生が起きるために、モノマー転化率はほぼ定常状態を示す。反応操作の初期段階は、粒子径分布も変化しない定常状態となり、1 次粒子のみの生成・成長過程を示すが、第 2 段階では、第 1 段階末に限界粒子径 $0.2\sim 0.3\mu\text{m}$ まで成長したすべての 1 次粒子が核となってできた 2 次粒子の表面に、連続的に供給されるモノマーから生成するオリゴマーや析出しようとする微粒子が、選択的に析出・凝集するために、2 次粒子のみの成長過程となる。2 次粒子の成長過程が進行中も連続的に 2 次粒子は排出されており、凝集を終了する限界粒子径（約 $1\mu\text{m}$ ）まで進行した時、すべて排出される。2 次粒子が残存しなくなった時点で、凝集開始時点の粒子径分布に戻り、再び凝集過程を繰り返す。
- (3) この第 2 段階の粒子径分布の時間変動のダイナミックスは、分子量分布の時間変化と矛盾することなく、2 次粒子へのオリゴマー等の選択的な析出・凝集により説明できた。

引用文献

- 1) Omi, S., T. Ueda and H. Kubota ; “Continuous Operation of Emulsion Polymerization of Styrene,” *J. Chem. Eng. Japan*, **2**, 193-198 (1969)
- 2) Scott, S. K. ; Chemical Chaos, pp. 31-130, Clarendon PressOxford, New York, U.S.A. (1991)
- 3) Brooks, B. W., H. W. Kropholler and S. N. Purt ; “Emulsion Polymerization of Styrene in a Continuous Stirred Reactor,” *Polymer*, **19**, 193-196 (1978)
- 4) Nomura, M., S. Sasaki and K. Fujita ; “Continuous Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate in a Single Continuous Stirred Tank,” *Rep. Asahi Glass Found. Ind. Technol.*, **32**, 301-313 (1978)
- 5) Kiparissides, C., J. F. MacGregor and A. E. Hamielec ; “Continuous Emulsion Polymerization. Modeling Oscillations in Vinyl Acetate Polymerization,” *J. Appl. Polym. Sci.*, **23**, 401-418 (1979)
- 6) Badder, E. E. and B. W. Brooks ; “Start-Up Procedures for Continuous Flow Emulsion Polymerization Reactors,” *Chem. Eng. Sci.*, **39**, 1499-1509 (1984)
- 7) Ohmura, N., K. Kataoka, S. Watanabe and M. Okubo ; “Controlling Particle Size by Self-Sustained Oscillations in Continuous Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate,” *Chem. Eng. Sci.*, **53**, 2129-2135 (1998)
- 8) Brooks, B. W. and G. Raman ; “Effects of Different Reactor Start-Up Procedures on the Continuous-Flow Emulsion Polymerization of Methylmethacrylate,” *Chem. Eng. Sci.*, **42**, 1439-1449 (1987)

第 2 章

連続乳化重合における粒子径分布の動的挙動の確率モデル

1. 緒言

連続乳化重合において、定常状態における多重安定性¹⁾やモノマー転化率の自励振動^{2)~5)}のような非線形現象にしばしば直面することがある。第 1 章において、定常状態において転化率が一定であるにもかかわらず、ラテックス粒子の粒子径分布が一定時間間隔で変動する現象について述べた^{6), 7)}。同じような現象は、Aizpurua *et al.*⁸⁾による連続ミニエマルジョン重合においても認められている。また、この粒子径分布の変動は、粒子の発生と凝集の競争的な相互作用により発生し、コロイドの安定性によって大きく影響を受けることを提案した。

一方、連続乳化重合における動的挙動を解明する方法として、数値的アプローチも有用な方法である^{9), 10)}。これまでも多くの研究者がモデルを構築しており、一般的に、それらのモデルは、ポリマー粒子の **population balance** や重合速度論に基づく微分方程式モデルである。しかしながら、種々の素反応から構成される方程式を数値的に解くことは大変難しく、数値計算は限られた範囲においてしか行うことができない。さらに、凝集プロセスを簡略化するために、凝集を考慮しているほとんどのモデルは、単分散ラテックスにおける 2 粒子間の衝突のみを仮定している^{10), 11)}。したがって、連続乳化重合における動的挙動を解明するために、定性的結果のみが必要であれば、複雑な系におけるダイナミクスを定性的に研究するための、**cellular automaton** のような確率モデルが大変有効な手段であると考えられる。そこで本章では、前章で認められた粒子径分布の動的挙動をさらに解明するために、重合反応とラテックス粒子の凝集の競争

的相互作用を考慮した確率モデルを提案し、このモデルの有効性を検証した。

2. 確率モデル

本研究で用いるモデルは粒子の重合による成長、粒子の凝集、粒子の排出と新たな発生の3つのステップ (Fig.2-1) から構成されている。

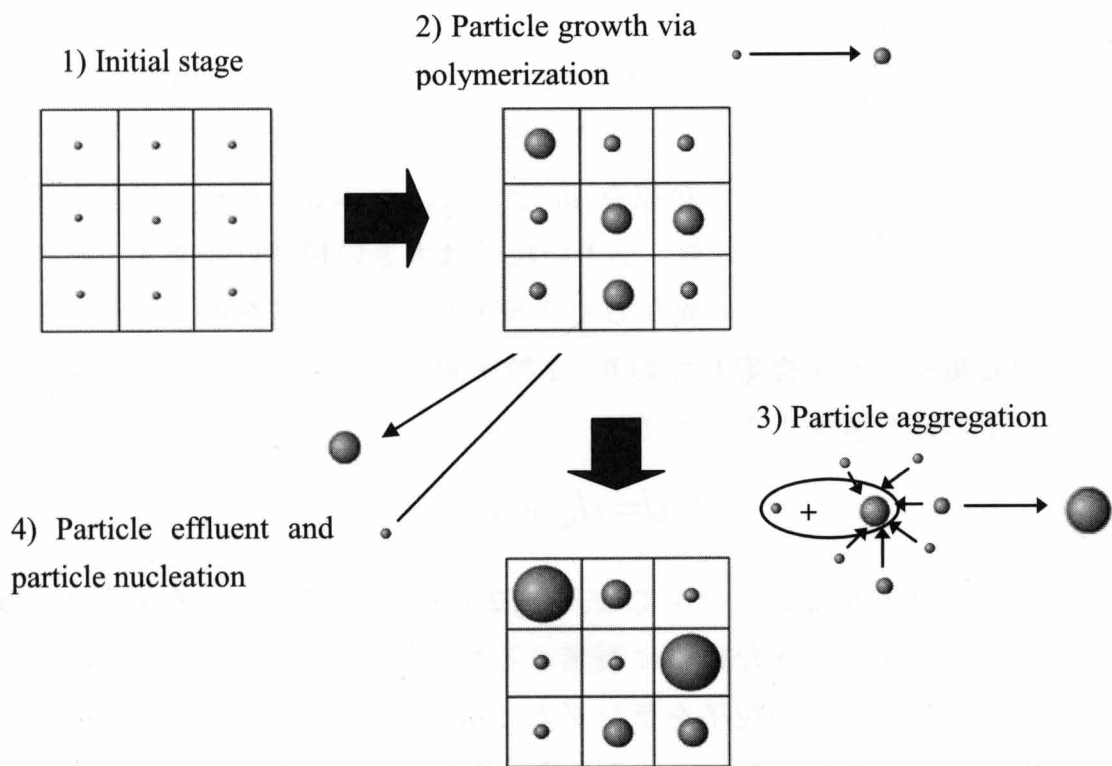


Fig. 2-1. Schematic of stochastic model

- (1) まず初めに、粒子径 1 の大きさを持つ n_{total} 個の粒子を仮想的に空間格子上に配置する。このモデルでは、ある時刻の粒子径分布は反応器のどの場所でも同じである完全混合を前提として、その一部の粒子数を一定とした粒子群を取り出す。また、**Fig.2-1** では 2 次元的な配置のように示しているが、空間的な制約条件はない。さらに、重合反応の誘導期間を設け、その間はすべての粒子は成長せず、粒子径 1 を保つ。

- (2) 誘導期間後、粒子の重合反応による体積増加量を一定と考え、単位時間毎に体積 ΔV だけ成長するものとする。 ΔV は全ての粒子に対して一定の値を任意に与えられる。その結果、粒子径の成長速度 Δd は以下の関数で表される。

$$\Delta d = \left(\frac{6}{\pi} \Delta V + d^3 \right)^{\frac{1}{3}} - d$$

ここで、 d は粒子直径を表す。

- (3) DVLO 理論¹²⁾により、小さな帯電したコロイド粒子は、速やかに大きな粒子に凝集する。代表として2つの粒子をランダムに選び出し、小さい方の粒径を d_s 、大きい方の粒径を d_L とする。この2つの粒子径差が限界凝集粒子径差 Δd_c 以上のとき、小さい粒子は大きい粒子に凝集するものとする。本研究では、2つの異なるモデルとして、2粒子間凝集モデルと多粒子間凝集モデルを提案しており、2粒子間凝集モデルでは、凝集後の粒径は以下の式で表すものとする。

$$d = d_s + d_L$$

一方、多粒子間凝集モデルでは、Fig.2-1-3)で示されているように、多数の微小な粒子が大きな粒子に凝集するものとしている。まず、 d_s と d_L の粒子径をもつ2つの粒子をランダムに選び出して凝集させ、 $d_s + d_L$ の粒子径を持つ大きな粒子になる。その後、多数の微小な粒子が新しい大きな粒子に凝集する。したがって、凝集後の粒子径は、以下の式で表すものとする。

$$d = (d_s + d_L)(C \cdot R + 1)$$

ここで C は凝集のパラメーターであり、微小粒子が吸着することによる粒子の最大成長を表す。また、 R は0から1までの乱数であり、粒子の増大について個体差を確率的に表現したものである。両モデルにおいて、大きい方の粒子は元のセルに残り、小さい方の粒子が配置されていたセルは

凝集後に一度空になり、その粒子径 1 の新しい粒子が配置される。また、凝集後粒子径 d が限界粒子径 d_{\max} を超えるときは、粒子間の凝集は起こらないものとする。さらに、 d_{\max} は粒子表面を占める乳化剤の総量に比例するものとし、以下の式で表す。

$$d_{\max} = k \frac{S}{n_{\text{total}}}$$

ここで、 k は定数、 S は乳化剤の総量、 n_{total} は粒子の総数である。この凝集プロセスは M 回試行され、 M は粒子凝集の頻度を表す。

- (4) 本モデルでは連続操作を想定しているため、排出ステップでは任意に粒子を排出させるが、以下の槽列モデルの滞留時間分布関数にそって排出させるものとする。

$$E(t^*) = \frac{N^n}{(N-1)!} \frac{t^{*N-1}}{\Theta^n} \exp\left(-N \frac{t^*}{\Theta}\right)$$

ここで、 N は槽数であり Θ は滞留時間を示す。よって、 t^* の時間を反応器内に滞在した粒子が排出される確率は、以下の式で表される。

$$P = \frac{\int_{t^*-1}^* E(t^*) dt^*}{1 - \int_0^* E(t^*) dt^*}$$

- (5) 上記の凝集と排出により、減少した粒子の数だけ新たに粒子を発生させる。よって、系内の粒子の数 n_{total} は一定に保たれる。
- (6) (2) から (5) の操作を繰り返し行う。

Table2-1 は本モデルのパラメータを示しており、本章では、平均滞留時間 Θ 、繰り返し数 M をパラメータとして検証を行った。

Table2-1 Value of parameters

Parameter	Value	Parameter	Value
n_{total}	4000	M	12000–40000
θ	50–70	N	1
Δd_C	27	C	6
d_{max}	200		

3. 結果と考察

本研究における酢酸ビニルの連続乳化重合実験で得られた平均粒子径の時間変化を Fig.2-2 に示す。実験は、第 1 章 2.実験の項で述べたものと同様の方法で行った。実験結果より、時間とともに大きくなった平均粒子径が、急激に小さくなり、その後再び大きくなり振動している。また、振動のピーク値が時間とともに減少しているのがわかる。

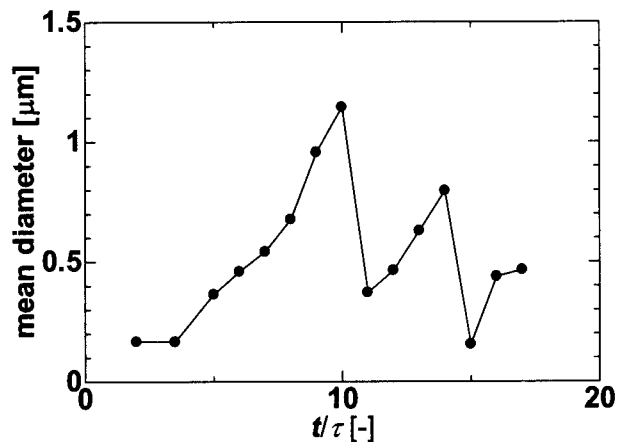


Fig.2-2. Experimentally obtained mean diameter as function of nondimensional time obtained by dividing by mean residence time: rotational speed of impeller 300 rpm: mean residence time 20.0 min

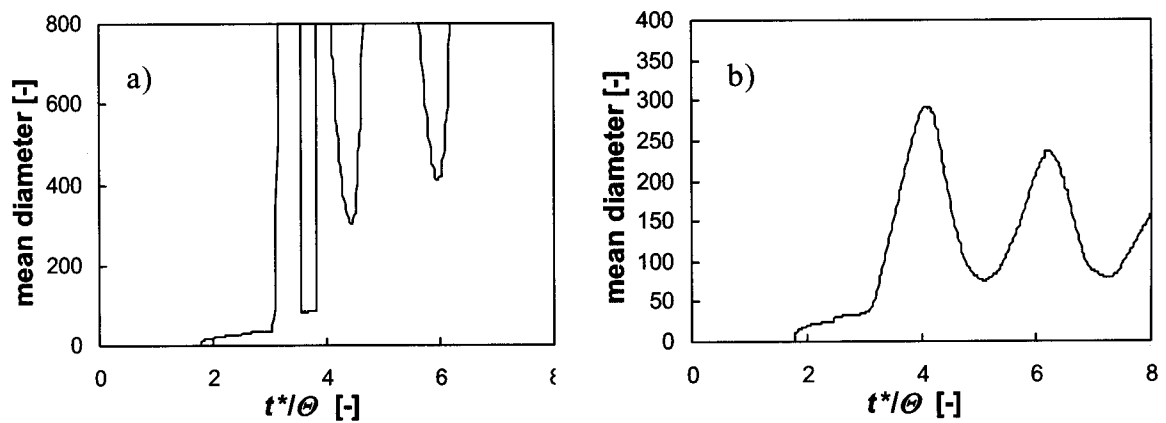


Fig.2-3. Numerically obtained mean diameter as a function of nondimensional time at $\Delta d_C = 27$, $\Theta = 50$, and $M = 40000$; a) two particle collision model and b) multi-particle collision model

Fig.2-3 に本モデルを用いたシミュレーションによる平均粒子径の時間変化を示す。Fig.2-3a)に示すように、2 粒子間凝集モデルの場合は、平均粒子径は不規則に変動し、Fig.2-2 の実験結果とうまく一致しない。一方、Fig.2-3b)に示すように、多粒子間凝集モデルを用いた場合においては、定性的に実験結果と現象がよく一致した。すなわち、平均粒子径の急激な減少や振動のピーク値が時間とともに減少する点など、実験結果と同様の特徴を現している。つまり、この結果から、粒子間の凝集が多粒子間にて発生していると推察される。また、本研究における酢酸ビニルの連続乳化重合実験で得られたラテックス粒子のTEM 写真を Fig.2-4 に示す。この写真からも、多くの微小な粒子が大きな粒子に凝集していることがわかる。以上より、多粒子間凝集モデルが凝集プロセスを定性的にうまく表現していることがわかる。

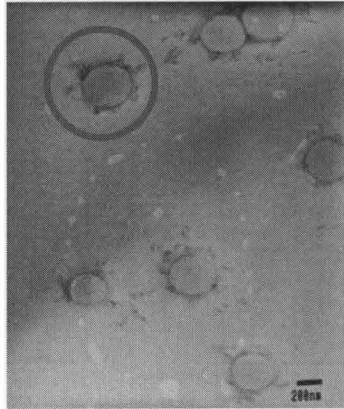


Fig. 2-4. TEM photograph of latex particles of polyvinyl acetate

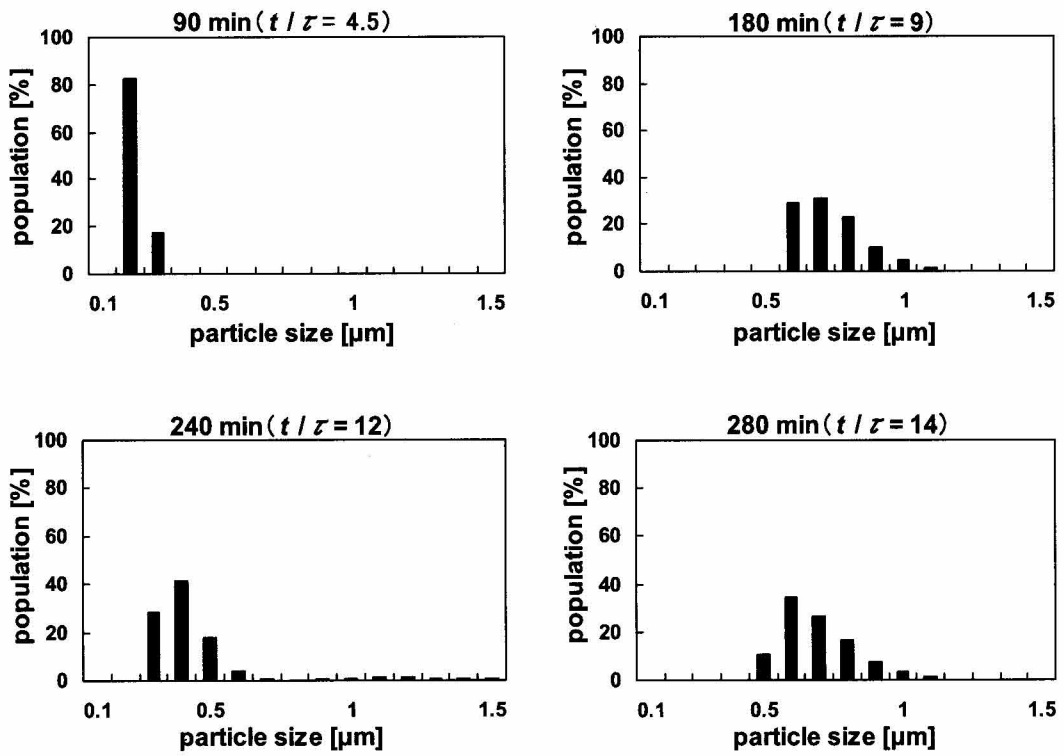


Fig.2-5. Time variation of PSD in experiment of Fig.2-2

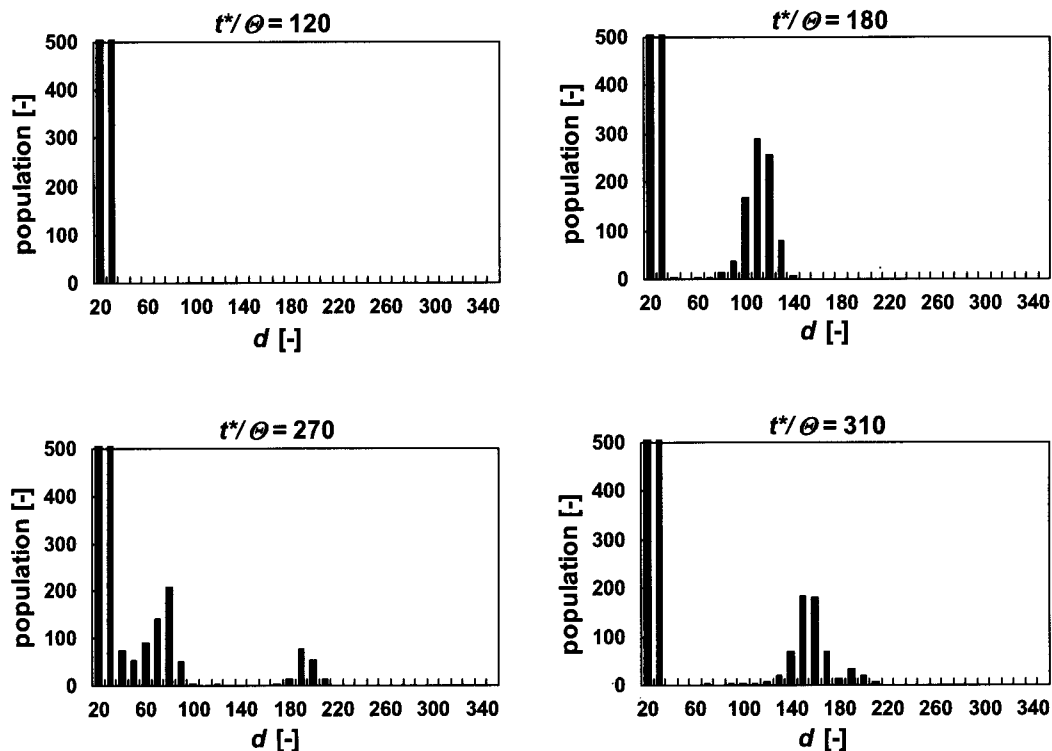


Fig.2-6. Time variation of PSD in numerical result of Fig.2-3

実験及びシミュレーションによって得られた粒子径分布を、それぞれ Fig.2-5 と Fig.2-6 に示す。反応操作開始からの反応時間を、それぞれのグラフの上に表示している。どちらの粒子径分布も大きな時間スケールで変動していることがわかる。実験結果 (Fig.2-5) からわかるように、実験開始後 90min までは、 $0.3\mu\text{m}$ 以下の小さい粒子のみが存在し、180min では小さい粒子は増加せず、大きい粒子の増加が認められた。その後、大きな粒子は減少し、小さい粒子が再び現れ、240min になるとバイモーダルな粒子径分布が得られた。280min にかけて再び粒子は成長し、小さい粒子は存在しなかった。ここで、本実験における粒子径分布の測定は、レーザ回折粒度分布計を用いており、その測定下限界のため $0.1\mu\text{m}$ 以下の小さい粒子は検出できていない。しかし、本実験は連続操作であり、重合反応による莫大な核発生により、 $0.1\mu\text{m}$ 以下の微小粒子は存在するはずである。

シミュレーション結果 (Fig.2-6) においても実験結果と同様の粒子径分布の時間変化を得ることができた。無次元時間 $t^* = 120$ において粒子径 30 以下の小さい粒子のみが存在し、 $t^* = 180$ では粒子の成長が認められ、 $t^* = 270$ では粒子径 40~90 の小さい粒子の割合が再び増加し、粒径 100 以上の大きい粒子の急激な減少が認められた。また、実験結果の 240min と同様に、バイモーダルな粒子径分布を示した。その後、 $t^* = 310$ にかけて再び粒子が徐々に成長する一方で、 $t^* = 270$ における粒子径 160~200 の粒子は排出され、その割合は減少し、粒子径 30 以下の粒子を除くと、粒子径 150 程度の単一ピークを持つ粒子径分布が得られた。以上の結果から、本モデルを用いることで、連続乳化重合の動的挙動を表すことができると言える。

Fig.2-7 に、実験における平均滞留時間が平均粒径の動的挙動に与える影響を示す。Fig.2-2 ($\tau=20\text{min}$) と比較すると、平均滞留時間が長い Fig.2-7 ($\tau=27.2\text{min}$) の方が、振動の周期が長くなっていることがわかる。また、Fig.2-8 には、シミュレーションによって得られた、無次元平均滞留時間が平均粒径の動的挙動に与える影響を示す。

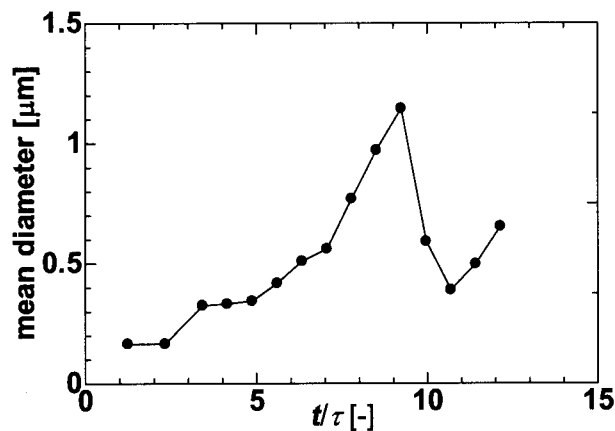


Fig.2-7. Effect of mean residence time ; $\tau = 27$ min

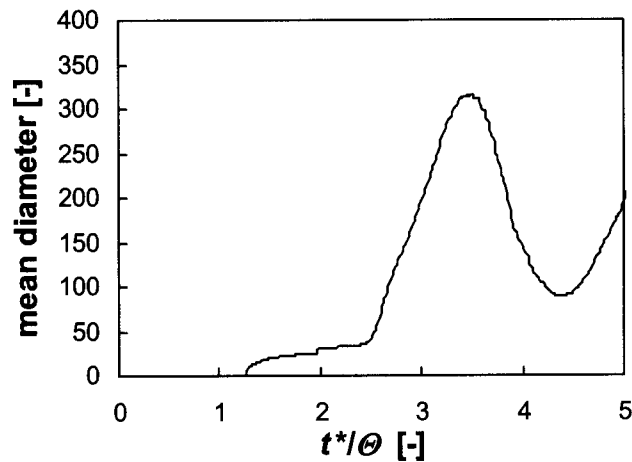


Fig.2-8. Effect of nondimensional mean residence time ; $\Theta = 70$

Fig.2-8、Fig.2-3 からわかるように、無次元平均滞留時間 Θ が大きいほど、振動の周期が長くなっている。小さい Θ は、反応器からのラテックス粒子の排出速度が大きいことを意味している。つまり、大きな粒子の排出が早く行われるため、小さな粒子が早く現れることになる。したがって、小さい Θ ほど、振動の周期は短くなることがわかる。以上より、反応器への供給速度が粒子径分布の動的挙動に影響を与えるということがわかる。

次に、**Fig.2-9** に実験における攪拌数が平均粒子径の動的挙動に与える影響を示す。Fig.2-2 (300rpm) と比較すると、攪拌数が少ない Fig.2-9 (100rpm) の方が、粒子衝突と反応速度の減少により、ラテックス粒子の最大平均粒子径が小さくなっていることがわかる。また、**Fig.2-10** には、シミュレーションによって得られた、攪拌数が平均粒子径の動的挙動に与える影響を示す。Fig.2-10、Fig.2-3 からわかるように、凝集の頻度を表す凝集ステップの試行数 M が大きいほど、粒子の最大平均粒子径が大きくなっている。つまり、大きい M ほど、粒子間の凝集が起こることになる。以上より、凝集の頻度が、振動の振幅に大きな影響を与えていることがわかる。

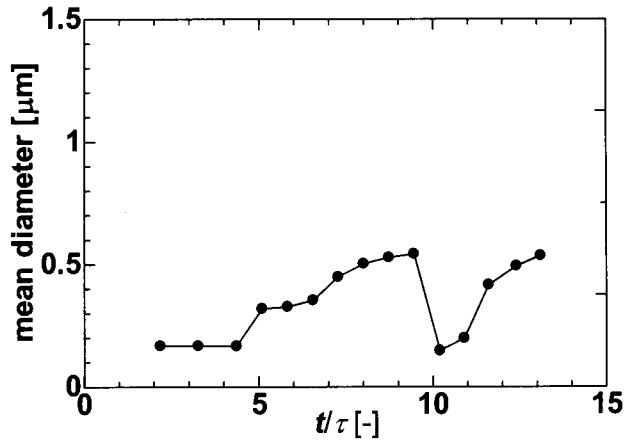


Fig.2-9. Effect of rotational speed of impeller ; 100 rpm

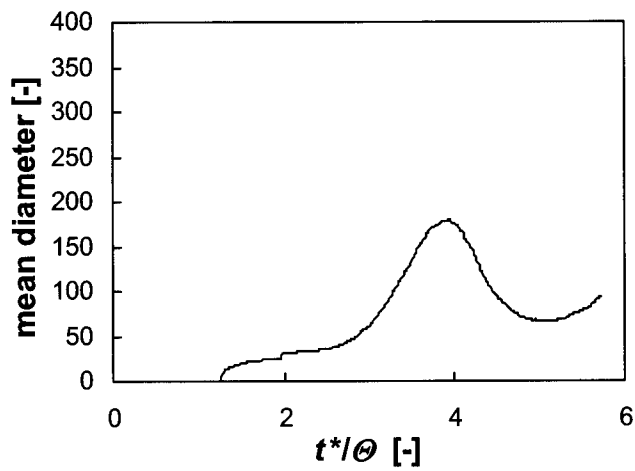


Fig.2-10. Effect of number of repetitions ; $M = 12000$

4. 結論

本章では、前章で認められた粒子径分布の動的挙動をさらに解明するために、重合反応とラテックス粒子の凝集の競争的相互作用を考慮した確率モデルを提案し、さらにモデルの有効性を検証するべく、種々の条件下で実施した酢酸ビニルの連続乳化重合実験結果とモデルによるシミュレーション結果の比較検討を行い、以下のことがわかった。

- (1) 粒子径分布の振動の周期は、平均滞留時間の増加にともない長くなる。
- (2) 粒子の最大平均粒子径は、攪拌数ならびに凝集の頻度を示す凝集ステップの試行数 M の増加にともない、大きくなる。
- (3) 粒子径分布の動的挙動は、ラテックス粒子のコロイド的な安定性と供給速度の影響を受ける。

以上より、モデルによるシミュレーション結果は、定性的に実験結果と現象がよく一致し、モデルの有効性が示された。しかしながら、本モデルは定量的な観点から、重合反応に関して改善の余地を残しており、今後はモノマー転化率をモデルに組み込むなどの検討を考えている。また、本モデルでは、多くのパラメータを用いているが、この粒子径分布の動的挙動に対する各パラメータの効果を明らかにする上で、各パラメータの感度分析も必要ではないかと考えている。

本章の緒言でも述べたが、乳化重合プロセスに対する一般的な数値的アプローチは、**population balance** 式に基づいている。しかしながら、Kiparissides¹³⁾ が指摘しているように、**population balance** 式を数値的に解くことは、数値的な複雑さと、特に本研究で使用した酢酸ビニルのような親水性のモノマーを用いた乳化重合では、反応の動力学、粒子の発生、成長、凝集、分裂のメカニズムは不明な点も多いため、かなりの困難を伴う。また、ポピュレーションバランス方程式は、粒子の体積のドメインを多くの離散要素に分解するため“硬い”方程式となる。したがって、**population balance model** での現象の解析では膨大なシミュレーションを必要とし、新規に見出した動的な現象のメカニズムの理解には適していないと考えられる。一方、本研究で用いた構成論的な確率モデ

ルは、核発生、成長、凝集、排出のような簡単な独立要素から構成されており、定性的という点に限られるが、連続乳化重合における粒子径分布の動的現象を上手く再構成することが可能である。したがって、本研究のような現象解明型の研究には確率モデルが非常に有用であると考えられる。

使用記号

C	: aggregation parameter	[-]
d	: particle diameter	[-]
d_L	: diameter of larger particle	[-]
d_{\max}	: maximum size of particle diameter	[-]
d_S	: diameter of smaller particle	[-]
$E(t)$: residence time distribution	[-]
k	: constant	[-]
M	: number of repetitions	[-]
N	: total number of tanks	[-]
n_{total}	: total number of particles	[-]
P	: probability of discharge of particles	[-]
R	: random number	[-]
S	: total amount of surfactant	[-]
t	: reaction time	[s]
t^*	: reaction time in model	[-]
Δd	: growth rate of particle diameter	[-]
Δd_c	: critical value of particle diameter	[-]
ΔV	: constant volumetric growth rate	[-]
Θ	: mean residence time in model	[-]
τ	: mean residence time in experiment	[s]

引用文献

- 1) Badder, E. E. and B. W. Brooks; "Start-up Procedures for Continuous Flow Emulsion Polymerization Reactors," *Chem. Eng. Sci.*, **39**, 1499–1509 (1984)
- 2) Greene, R. K., R. A. Gonzalez and G. W. Poehlein; "Continuous Emulsion Polymerization – Steady State and Transient Experiments with Vinyl Acetate and Methyl Methacrylate," *Emulsion Polymerization – ACS Symposium Series No. 24*, I. Piirma and J. L. Gardon eds., pp. 341–358, American Chemical Society, Washington, D. C., U.S.A. (1976)
- 3) Brooks, B. W., H. W. Kropholler and S. N. Purt; "Emulsion Polymerization of Styrene in a Continuous Stirred Reactor," *Polymer*, **19**, 193–196 (1978)
- 4) Ohmura, N., K. Kataoka, S. Watanabe and M. Okubo; "Controlling Particle Size By Self-Sustained Oscillation in Continuous Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate," *Chem. Eng. Sci.*, **53**, 2129–2135 (1998)
- 5) Nomura, M., S. Sasaki, W. Xue and K. Fujita; "Continuous Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate. I. Operation in a Single Continuous Stirred Tank Reactor Using Sodium Lauryl Sulfate as Emulsifier," *J. Appl. Poly. Sci.*, **86**, 2748–2754 (2002)
- 6) Ohmura, N., K. Kataoka, T. Yano, S. Matsuzaki and K. Kondo; "Self-Sustained Oscillation of PSD of Latex Particles in Continuous Emulsion Polymerization," *Proc. of 9th APCCChE*, Paper #654, Christchurch, New Zealand (2002)
- 7) Ohmura, N., S. Matsuzaki, K. Kondo and K. Kataoka; "Effect of the Emulsifier on the Dynamic Behavior of Particle Size Distribution in Continuous Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate," *J. Chem. Eng. Japan*, **37**, 461–464 (2004)
- 8) Aizpurua, I., J. I. Amalvy, J. C. de la Caland and M. J. Barandiaran; "High Solids Content Miniemulsion Polymerization of Vinyl Acetate in a Continuous Stirred Tank Reactor," *Polymer*, **42**, 1417–1427 (2001)
- 9) Kiparissides, C., J. F. Macgregor and A. E. Hamielec; "Continuous Emulsion Polymerization. Modeling Oscillations in Vinyl Acetate Polymerization," *J. Appl.*

Poly. Sci., **23**, 401-418 (1979)

- 10) Mayer, M. J. J., J. Meuldijk and D. Thoenes; "Dynamic Modeling of Limited Particle Coagulation in Emulsion Polymerization," *J. Appl. Poly. Sci.*, **59**, 83-90 (1996)
- 11) Alexopoulos, A. H., A. I. Roussos and C. Kiparissides; "Part I: Dynamic Evolution of the Particle Size Distribution in Particulate Processes Undergoing Combined Particle Growth and Aggregation," *Chem. Eng. Sci.*, **59**, 5751-5769 (2004)
- 12) Verwey, E. J. and J. T. G. Overbeek; "Theory of the Stability of Lyophobic Colloids", Elsevier, Amsterdam, the Netherlands (1948)
- 13) Kiparissides, C.; "Challenges in Particulate Polymerization Reactor Modeling and Optimization: A Population Balance Perspective," *J. Process Control*, **16**, 205-224 (2006)

第 3 章

多重安定性を利用した平均滞留時間周期操作法による粒子径分布制御

1. 緒言

多重安定性や自励振動のような非線形現象は、オープンフロー型の反応器において、しばしば生じる現象である。例えば、連続槽型反応器 (CSTR) における Belousov-Zhabotinsky 反応は、非平衡系における典型的な非線形化学反応の例として、実験的かつ理論的に広く研究されている^{1), 2)}。これらの非線形現象は、商業的に重要な化学反応プロセスである連続乳化重合においても、頻繁に確認されており、自励振動^{3)~6)}、多重安定性^{7), 8)}、不安定性⁹⁾に関する多くの研究がなされている。これまで、化学反応における非線形現象は工業的な大量生産の場において、安定生産を行うために避けるべきであると考えられてきた。Poehlein *et al.*¹⁰⁾ は、CSTR へ続く前反応器として管型反応器 (PFR) を使用することにより、CSTR で生じる振動現象の安定化に、非常に効果的であることを見つけた。したがって、単一 CSTR を用いた連続乳化重合プロセスは、限られた製品の生産に使用されてきた。

しかし、近年、プロセスの生産性向上や高機能製品を得るため、非線形現象を積極的に利用しようとする試みがなされてきている。Otagawa and Fan¹¹⁾ は、高収率を得るために、CSTR における振動自己触媒反応を利用したフィードバック制御法を提案した。Ohmura *et al.*¹²⁾ は、酢酸ビニルの連続乳化重合における自励振動現象を利用することにより、ラテックス粒子の粒子径制御を試み、転化率の自励振動が有用であることを示した。しかしながら、連続乳化重合における自励振動は再現性に乏しく、振動の周期を制御することが困難なため、粒子径を正確に制御することができず、利用することは非常に難しい。

そこで、本章では、酢酸ビニルの連続乳化重合において、人為的に制御した振動を引き起こすために、非定常操作方法を試みた。この非定常操作は、通常の定常操作において高い転化率を生じる平均滞留時間と、低い転化率を生じる平均滞留時間の間で、平均滞留時間を完全に切り換える方法である。本研究の目的は、非定常操作法を利用することにより、モノマー転化率に振動状態を生じさせ、乳化重合における粒子径分布を制御することである。また、本研究では、以下の2点に着目し検討を行った。(1)切り換え条件を変えることによるモノマー転化率の振動の周期および振幅の制御性、(2)モノマー転化率の振動に伴う粒子径分布の変化。

2. 非定常操作法の基本コンセプト

Fig.3-1a)のように、連続乳化重合系において、供給フローの平均滞留時間に関して分岐現象のような特性が認められるとすると、定常操作で得られるモノマー転化率は、ある臨界平均滞留時間で急激に変化する。その臨界平均滞留時間を跨いで、滞留時間を周期的に変化させ重合を行うことにより、**Fig.3-1b)**に見られるようなモノマー転化率の周期振動を引き起こすことが可能である。モノマー転化率の振動の周期を、滞留時間の変化周期を変えることにより制御でき、粒子径分布も周期振動に追従して変化させることができるならば、**Fig.3-1c)**のように、異なるポイントで得られる製品を集めることにより、色々な粒子径分布を得ることが可能だと考えられる。さらに、振動の一周期にわたって集められた各製品は、互いに同じ品質の粒子径分布となると考えられる。

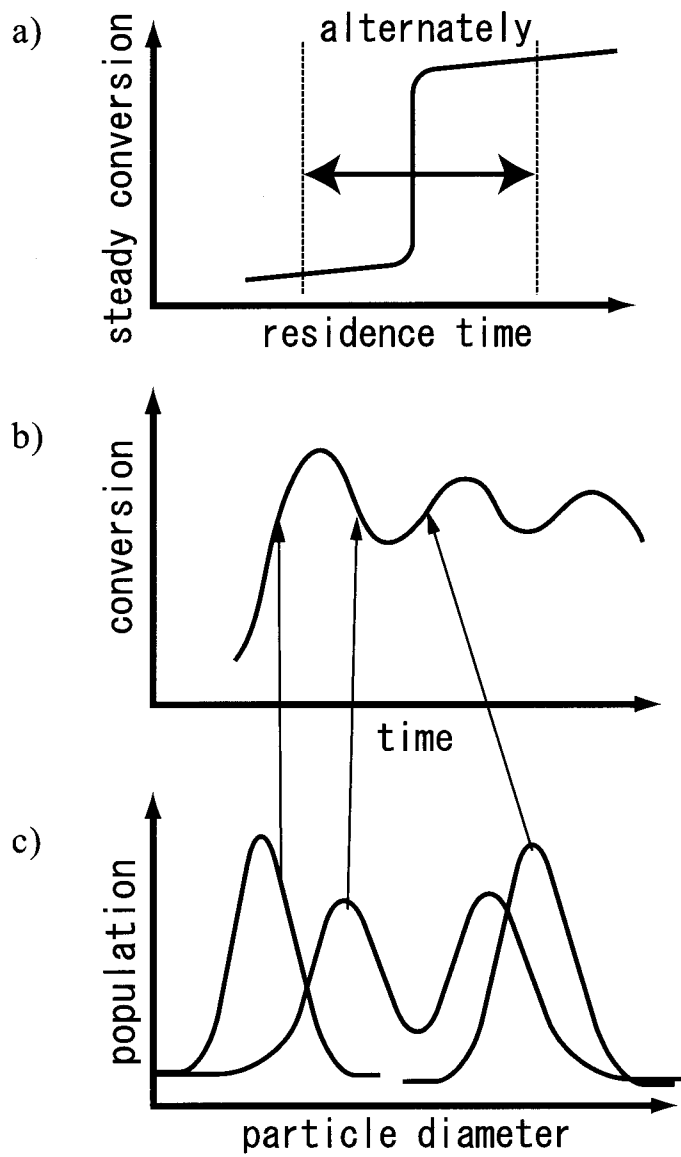


Fig.3-1. Schematic picture of the non-steady-state operation of continuous emulsion polymerization

3. 実験

Fig.3-2 に実験装置を示す。CSTR は有効容積 196mL のウォータージャケット付きガラス製筒型容器で、攪拌羽根はテフロン製のものをを用いた。本章の連続乳化重合反応に供した試薬の処方 Table3-1 に示す。この反応系は、初期条件に非常に敏感な履歴現象の性質を有している。初めに、反応器に乳化剤混合品(A)を充填し、反応器へ開始剤溶液(B)を添加すると同時に反応を開始した。水溶性開始剤であるペルオキシ二硫酸アンモニウムと乳化剤であるラウリル硫酸ナトリウムを予め水に溶解混合し、この混合液(C)と酢酸ビニルモノマー(D)が体積比 8:1 になるように供給速度をコンピュータにより正確に制御し、別々に反応器へ継続的に供給した。本研究における平均滞留時間は、反応器の容積を供給原料の合計供給速度で割ることによって算出した。反応器のウォータージャケットへ供給する水の温度は $55\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ に維持したが、ウォータージャケットから反応器内への熱伝導が限られているため、反応温度は 54°C から 58°C の範囲で変化した。なお、本実験における反応器および供給原料の乳化剤濃度は 0.0026 kmol/m^3 であり、ミセル内での反応の影響を除去するために、臨界ミセル濃度 (0.008 kmol/m^3) よりもかなり低い濃度に設定した。攪拌数は 600rpm で一定として検討を行った。一定時間毎に反応器からの排出液をサンプリング (サンプリング時間 1min 以内) し、停止剤であるヒドロキノンを加え反応を停止後、凝集剤である硫酸ナトリウム (0.12kg/m^3) を加え、凝集したラテックス粒子を乾燥後、重量を測定することによりモノマー転化率を測定した。得られる粒子の形態を透過型電子顕微鏡 (TEM) で観察し、ラテックス粒子の粒子径分布は遠心式粒度分布測定装置を用いて測定した。

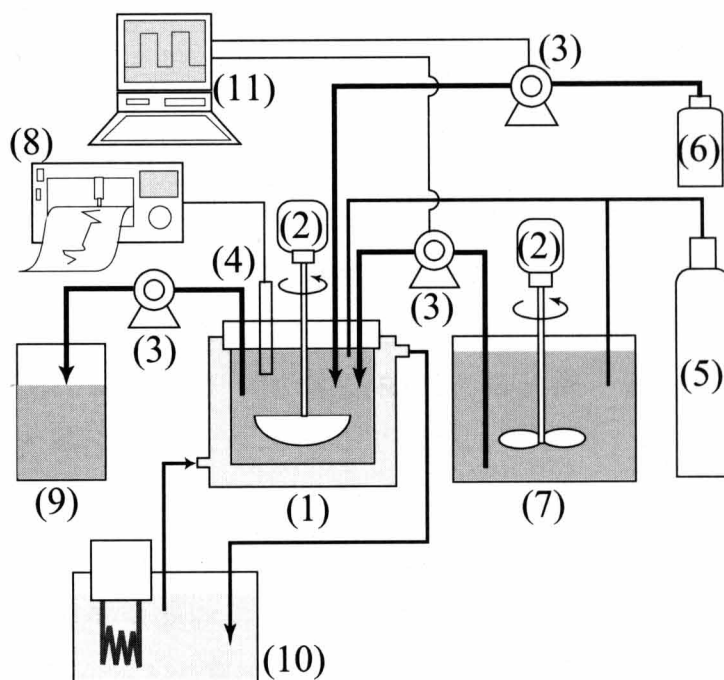


Fig.3-2. Experimental setup ; (1) CSTR, (2) stirrer, (3) peristaltic pump, (4) thermocouple, (5) N₂ gas vessel, (6) monomer tank, (7) initiator & emulsifier tank, (8) mV recorder, (9) sampling collector, (10) temperature-controlled water tank, (11) computer

Table 3-1 Recipe of continuous emulsion polymerization

	Reagent	Quantity
(A)Initial content of CSTR	Distilled water	164 ml
	Vinyl acetate monomer	22 ml
	Sodium dodecyl sulfate	0.131 g
(B)Initiator solution	Ammonium peroxodisulfate	0.218 g (/10ml-water)
(C)Initiator & emulsifier solution tank	Distilled water	4,000 ml
	Vinyl acetate monomer	3 g
	Sodium dodecyl sulfate	5 g
(D)Monomer tank	Vinyl acetate monomer	600 ml

4. 結果と考察

4.1. 定常状態とステップ操作法

Fig.3-3 に平均滞留時間と定常状態でのモノマー転化率の関係を示す。定常操作で得られたモノマー転化率は、CSTR の平均滞留時間 $\tau_{c1}=22\text{min}$ で、ほぼ 0 から 60%以上へ急激な上昇を示している。このことより、ポリマー粒子の核発生は、平均滞留時間が 22min 以下では起こらないことがわかる。また、平均滞留時間に対するモノマー転化率は、シグモイド状の曲線を示している。しかし、平均滞留時間の減少に伴い、高いモノマー転化率を示す定常状態から、低い転化率を示す定常状態へ系が遷移したとき、転化率の曲線は、多重安定現象（平均滞留時間の増加や減少により、ある定常状態から他の定常状態へ遷移する間に生じる履歴現象に起因）のために、正確に同じ軌跡を示さないことがわかった。この現象を確認するために、平均滞留時間を臨界値よりも高い値から臨界値よりも低い値へ段階的に変化させた。

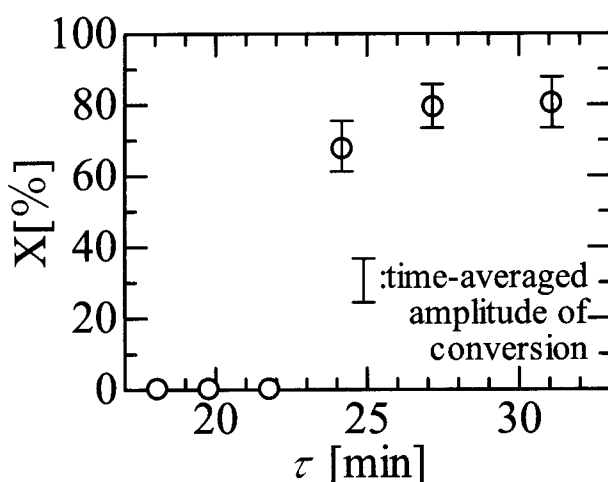


Fig.3-3. Effect of mean residence time on monomer conversion (time-averaged) for steady-state operation

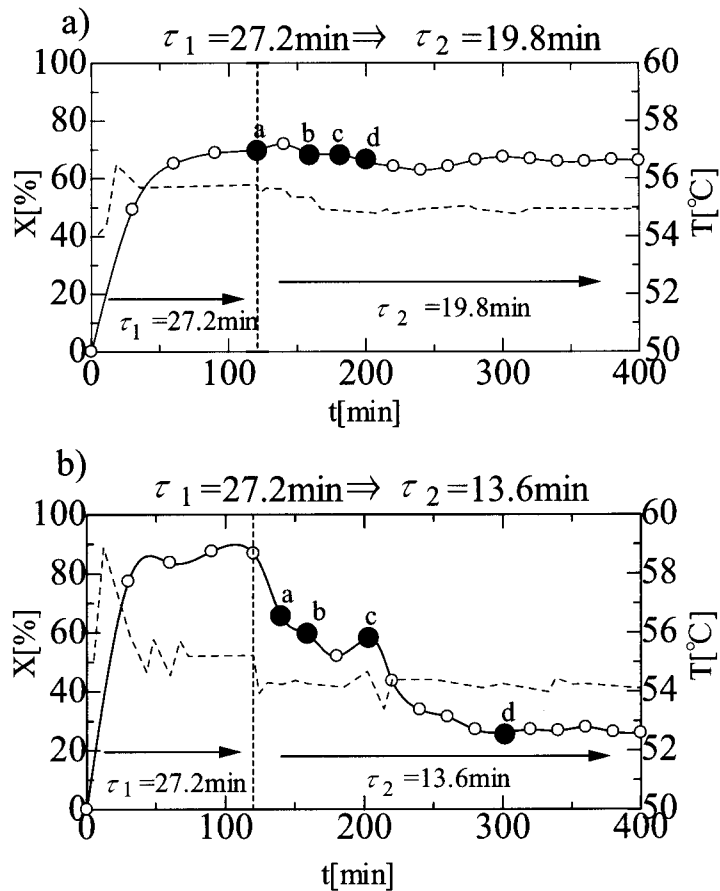


Fig.3-4. Effect of stepwise switching on mean residence time. The shorter vertical dotted lines at 120 min show switching points of the mean residence time, and the longer dotted line shows variation of the reaction temperature. (a) $\tau_1=27.2$ min and $\tau_2=19.8$ min and (b) $\tau_1=27.2$ min and $\tau_2=13.6$ min

平均滞留時間 τ を $\tau_1=27.2 \text{ min}$ から $\tau_2=13.6 \text{ min}$, 19.8 min へステップ的に変化させた場合のモノマー転化率の時間変化を **Fig.3-4** に示す。 19.8 min へ変化させた場合、定常操作では核発生が起こらない条件にもかかわらず、モノマー転化率の減少はわずかにとどまり、高い値を保った。反応温度についても、変化後わずかに低下は認められたが、一定の値を維持した。一方、平均滞留時間を 13.6 min へ変化させた場合、モノマー転化率は約 30% まで減少し、反応温度も急速に低下が認められた。

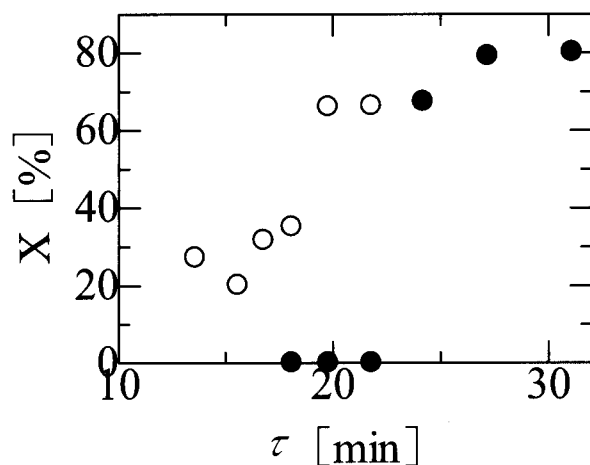


Fig.3-5. Monomer conversion averaged after reaching a steady state in the case of the stepwise switching operation. Black-marked points are the averaged monomer conversions for the steady-state operation shown in Fig.3-2.

Fig.3-5 には、ステップ操作後に定常状態に到達した後の平均モノマー転化率を示す。平均滞留時間が $\tau_{c2}=18\text{min}$ で、モノマー転化率の急激な減少が起こっている。しかし、平均滞留時間が約 10min になってもモノマー転化率は 0% には減少しなかった。したがって、かなり低い平均滞留時間へ変化させた場合においても、核発生が依然として起こっていると推測できる。実験装置上の問題により 10min 以下の平均滞留時間の検討は出来ないため、モノマー転化率が 0% を示すような履歴現象の終点を確認することはできていないが、おそらくこの履歴現象が $\tau_{c1}=22\text{min}$ 以下での核発生を可能にさせていると考えられる。以上より、非定常操作法を用いることによって、定常操作法よりかなり低い平均滞留時間の範囲においても、連続乳化重合反応を効果的に行うことが可能であると言える。言い換えれば、定常操作法よりも非定常操作法を用いることにより、生産速度をかなり上げることが可能である。

a) $\tau_1=27.2\text{min} \Rightarrow \tau_2=19.8\text{min}$

b) $\tau_1=27.2\text{min} \Rightarrow \tau_2=13.6\text{min}$

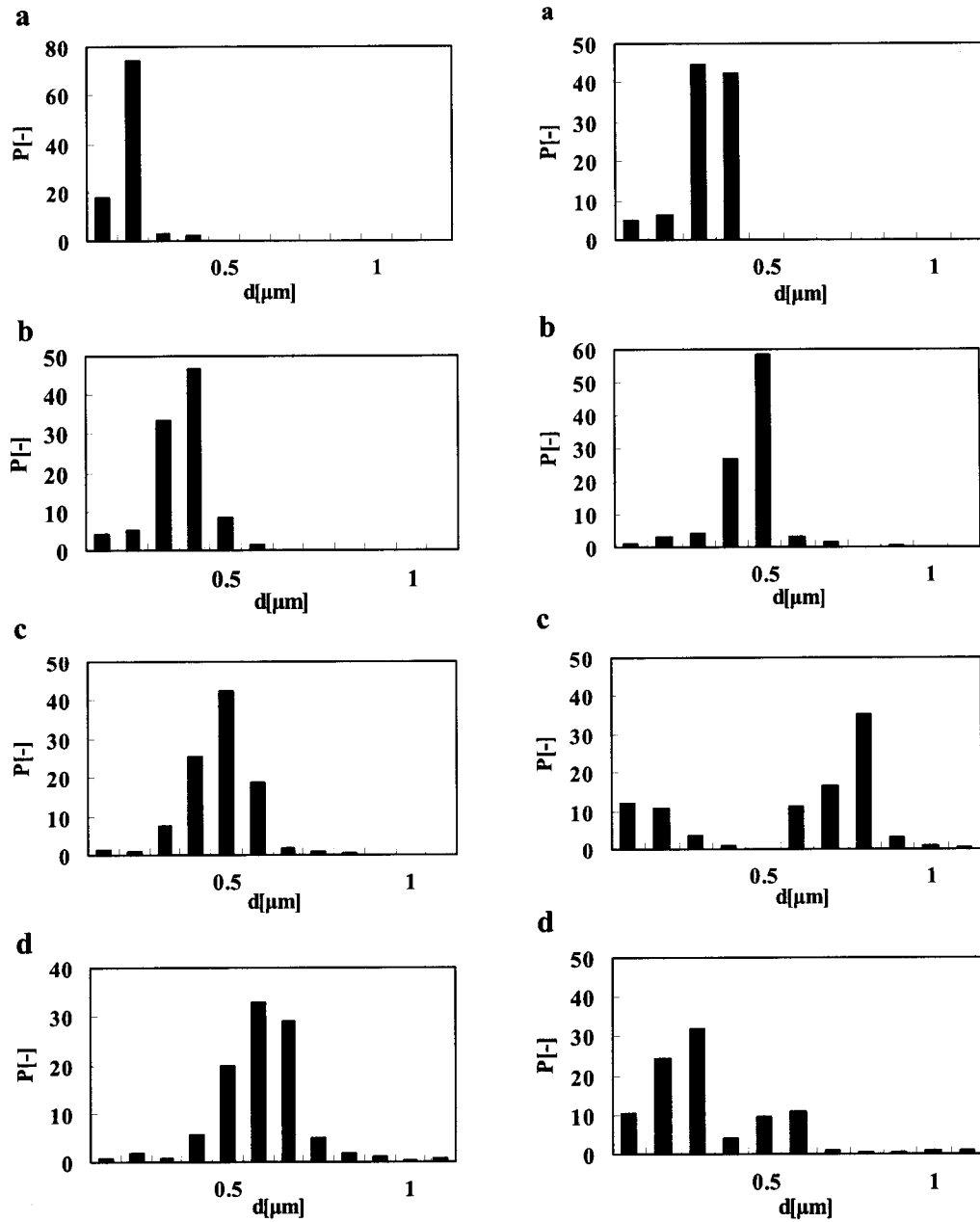


Fig.3-6. Time-dependent PSDs of latex particles obtained by stepwise switching operation. (a) $\tau_1=27.2$ min and $\tau_2=19.8$ min and (b) $\tau_1=27.2$ min and $\tau_2=13.6$ min

Fig.3-6 には、**Fig.3-4** において黒点 (●) で示したサンプリングポイントにおける粒子径分布を示す。平均滞留時間を変化させた直後、最も小さい粒子の割合は非常に少ない。その後、粒子は新たな小さい粒子が現れないまま成長するが、平均滞留時間変化後十分な時間が経過すると、小さな粒子は再び現れ、バイモーダルな粒子径分布となった。さらに時間が経過すると、粒子径分布は再び単分散を示した。このような粒子径分布の変化は、粒子間の凝集が大きな役割を果たしていると考えられる。低い平均滞留時間への変化により、核発生は減少し、新しく発生した粒子は大量の大きな粒子に急速に凝集される。その結果、小さな粒子は粒子径分布内に存在しなくなる。その後、排出により大きな粒子が減少すると、たくさんの新しい粒子が反応器内に現れ、大きな粒子が完全に排出される前に、バイモーダルな粒子径分布となる。さらに十分な時間が経過し、大きな粒子が完全に排出されると、再び単分散な粒子径分布を示すと考えられる。以上のことから、臨界平均滞留時間 τ_{c1} を挟んで、平均滞留時間を変化させることによって、新しい小さな粒子の割合を制御できるのではないかと考えられる。

4.2. 周期操作法

臨界平均滞留時間 τ_{c1} 及び τ_{c2} を跨ぐように、平均滞留時間を周期的に変化させる検討を行った。まず、周期を 60min に固定し、平均滞留時間の変化幅がモノマー転化率の変化に与える影響を検証した。その結果を **Fig.3-7** に示す。平均滞留時間を 27.2min と 18.1min で交互に変化させた場合、モノマー転化率の振動は、比較的小さいものであった。このような小さい振幅の振動となった原因は、低い方の平均滞留時間 18.1min が臨界平均滞留時間 τ_{c2} よりも長いためである。一方、 τ_{c2} 以下の平均滞留時間へ変化させた場合、大きな振幅の振動が認められた。したがって、低い方の平均滞留時間を変えることにより、振動の振幅を制御することが可能である。

次に、変化させる平均滞留時間を 27.2min と 18.1min に固定し、周期がモノマー転化率の変化に与える影響を検証した。その結果を **Fig.3-8** に示す。各モノマー転化率の振動は、必ずしも周期操作の周期と同周期で振動していないよ

うに見える。これは、サンプリング間隔が非常に短いため、振動挙動を正確にとらえることができなかつたとも推察される。しかし、長い平均滞留時間中は短い平均滞留時間中に比べ、高いモノマー転化率が得られている。以上より、モノマー転化率は、周期操作と同周期で周期的に振動していると考えられる。また、最も短い周期 30min の場合には、モノマー転化率の振動に良い再現性は得られず、より長い周期 45min および 60min において良い再現性が得られた。

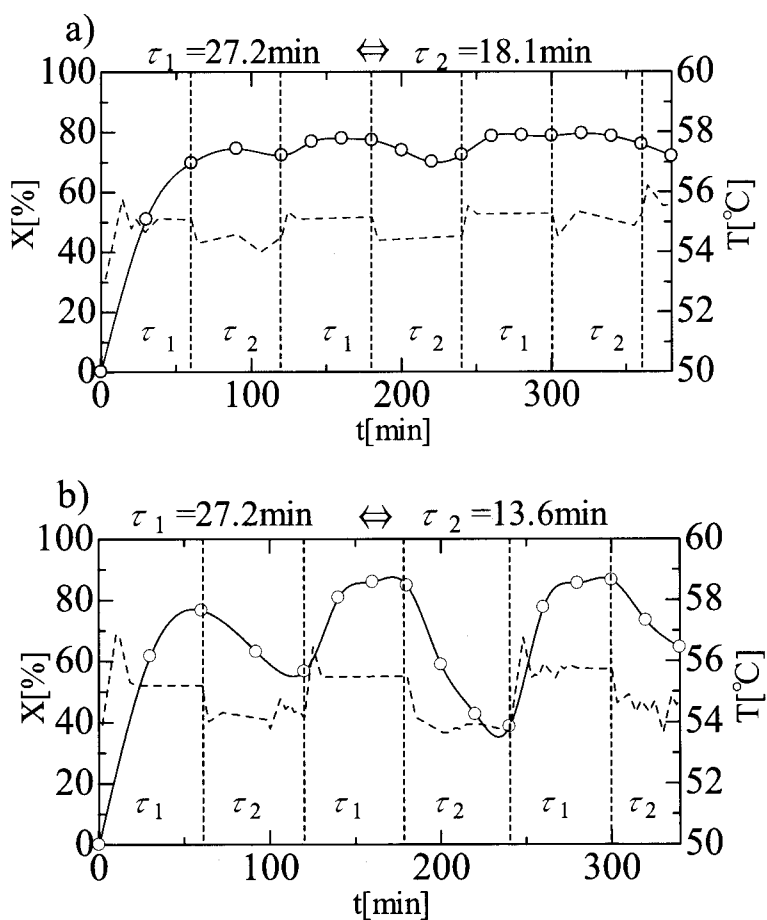


Fig.3-7. Effect of amplitude of switching on the temporal variation of monomer conversion. The shorter vertical dotted lines show switching points of the mean residence time, and the longer dotted line shows variation of the reaction temperature. The switching interval was fixed at 60 min. (a) $\tau_1=27.2$ min and $\tau_2=18.1$ min and (b) $\tau_1=27.2$ min and $\tau_2=13.6$ min

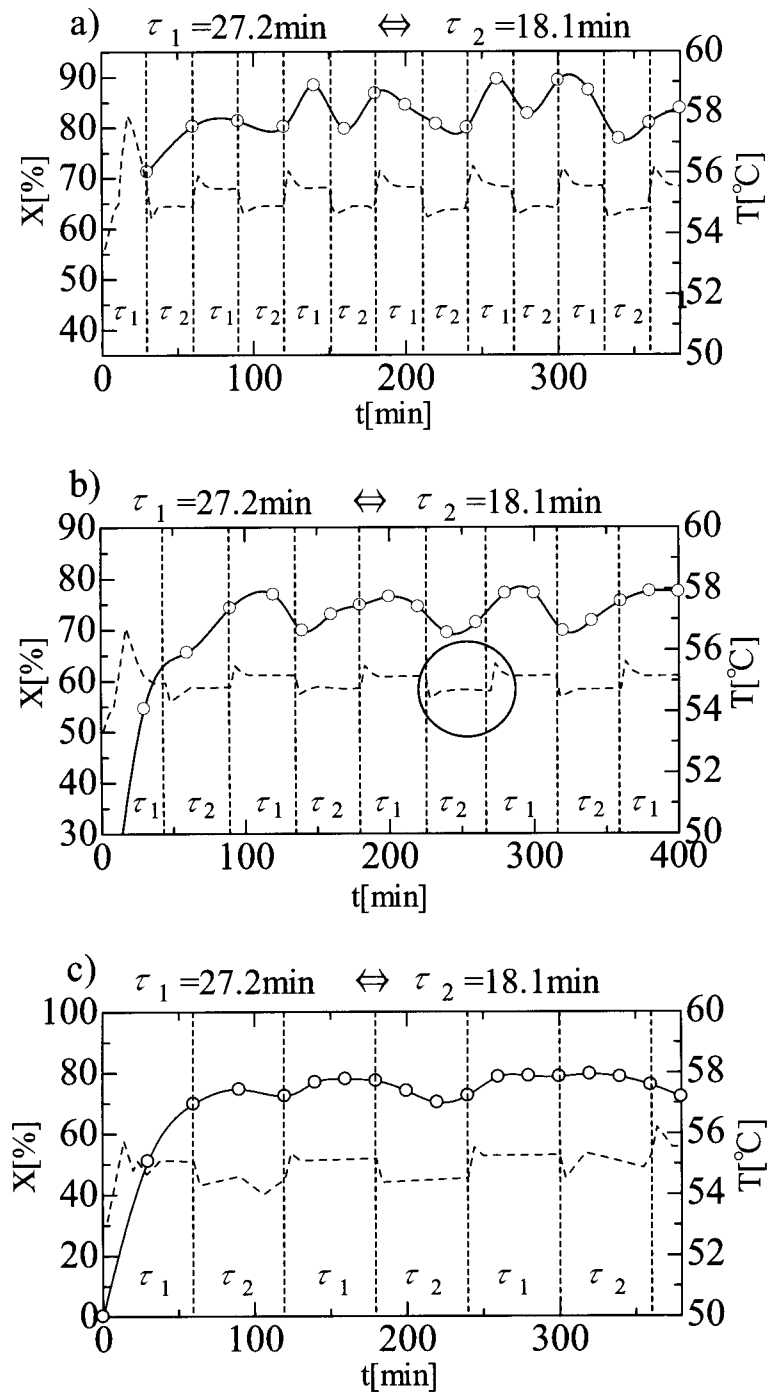


Fig.3-8. Effect of switching time interval on the temporal variation of monomer conversion. The higher and lower mean residence times were fixed at $\tau_1 = 27.2$ min and $\tau_2 = 18.1$ min, respectively. Switching intervals are (a) 30, (b) 45, and (c) 60 min, respectively.

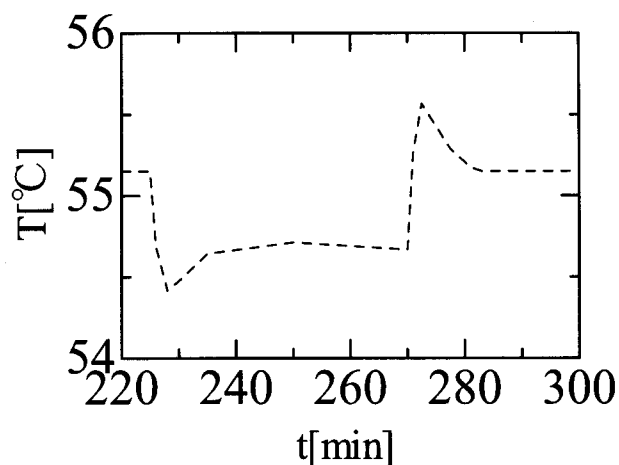


Fig.3-9. Enlarged diagram of reaction-temperature variation in the part circled in Fig. 3-8b)

この周期操作方法において、温度を制御しているにもかかわらず、反応温度も同調して振動が認められた。**Fig.3-9**は、**Fig.3-8b)**の円内に示す反応温度の変化を拡大したものである。本検討において、供給原料の温度が反応器内温度より低いため、平均滞留時間の変化に伴い反応器内温度は変化してしまう。つまり、低い方の平均滞留時間へ変化させた後、反応器内温度よりも低い温度の原料が反応器へ多く供給されることになり、反応器内温度が急速に低下することになる。したがって、短い平均滞留時間だけではなく、低い反応器内温度により、核発生や粒子成長が抑制される。一方、長い平均滞留時間へ変化させた場合には、核発生や粒子成長だけでなく、ウォータージャケットからの熱により反応温度の上昇を増進させることになる。また、**Fig.3-9**において、平均滞留時間を変化させた直後に、反応温度のオーバーシュートが認められる。これは、反応器内のモノマーの過不足により生じると考えられる。

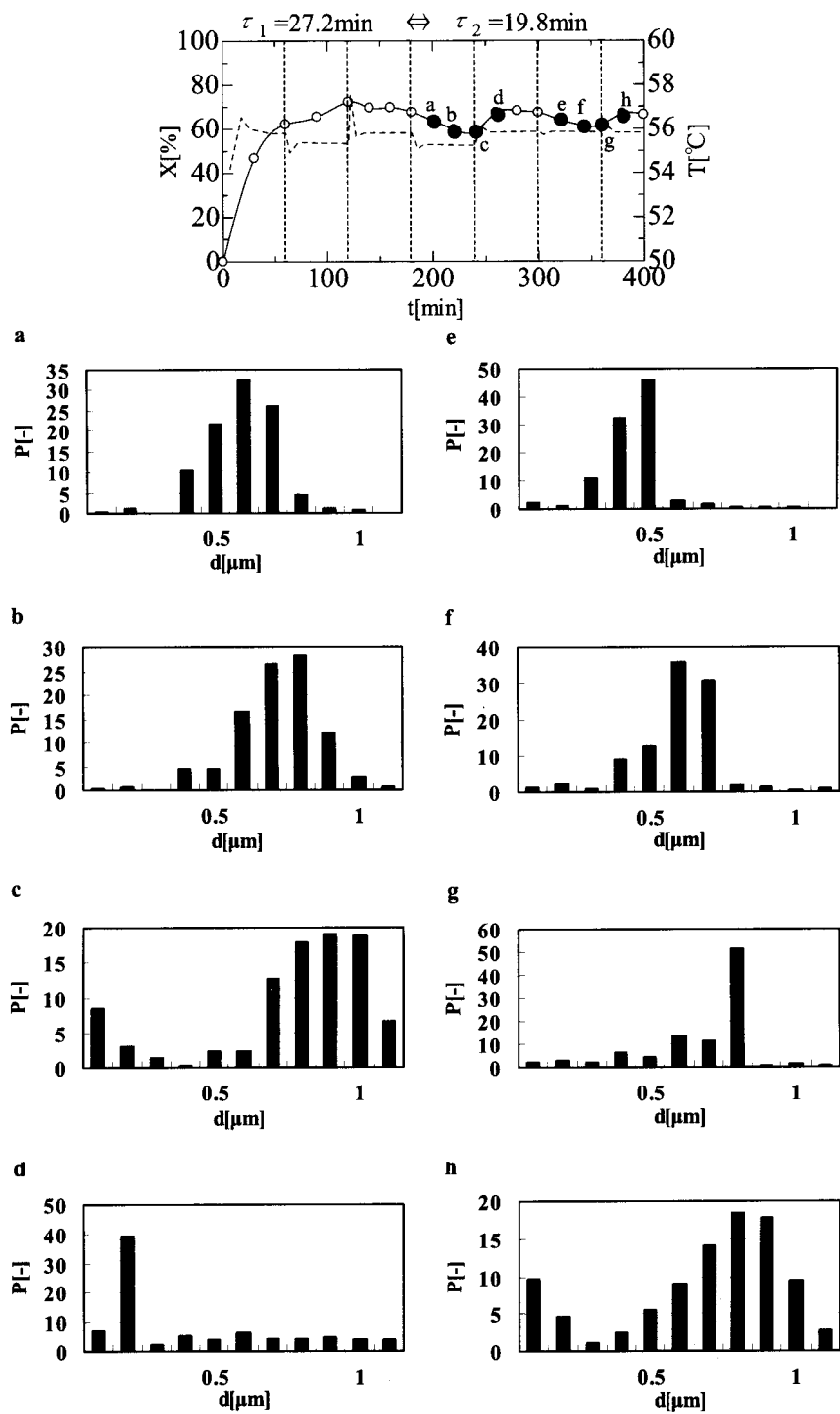


Fig.3-10. Time variation of monomer conversion and time-dependent PSDs of latex particles at black-marked data points. The periodic switching condition was $\tau_1=27.2$ min and $\tau_2=19.8$ min with a constant interval of 60 min.

Fig.3-10 に周期を 60min とし、平均滞留時間を 27.2min と 19.8min で交互に変化させた場合における、モノマー転化率の変化ならびに振動の各ポイント(●)での粒子径分布を示す。また、**Fig.3-11** には **Fig.3-10** において a~d (200min~260min) で示したポイントでの TEM 写真を示す。短い平均滞留時間へ変化させた直後 (200min と 320min)、小さい粒子の割合は非常に少ない。220min および 340min の粒子径分布は、小さな粒子の新たな発生はなく、大きな粒子のみが成長している。**Fig.3-11** の 200min および 220min の TEM 写真からも、小さな粒子はほとんど存在せず、粒子径が比較的単一であることがわかる。240min と 360min の粒子径分布は、振動のほぼ同じようなポイントにもかかわらず、異なる粒子径分布を示している。長い方の平均滞留時間へ変化させる直前、大きな粒子が反応器内に残存していると、新たに発生した小さな粒子は、すぐにそれから大きな粒子に凝集されるため、小さな粒子は現れない。したがって、360min については長い平均滞留時間への変化直前にサンプリングされた可能性が考えられる。逆に、240min については、長い平均滞留時間への変化直後にサンプリングされたと考えられ、急速に促進された核発生により、小さな粒子の割合が増加したため、バイモーダルな粒子径分布になったと考えられる。このバイモーダルな粒子径分布については、**Fig.3-11** における 240min の TEM 写真からも確認することができる。さらに、240min と 360min で認められたサンプリング時間のずれは、次の粒子径分布 (260min および 380min) にも影響を与えている。260min の粒子径分布は、大きな粒子がほぼ排出され、小さな粒子が支配的である。このポイントでの TEM 写真では、多くの小さな粒子と非常にわずかなかなり大きな粒子が共存している。つまり、新しく発生した一次粒子と、反応器内に残された古い大きな粒子が共存している。一方、380min の粒子径分布では、多くの大きな粒子が小さな粒子と共存し、依然として残っている。したがって、260min の方が 380min に比べ、長い平均滞留時間に変化してから、わずかに長く時間が経過していると推察される。おそらくこのわずかな時間のずれは、実験操作の精度によって生じていると思われる。200~260min と 320~380min を比較すると、粒子径分布に関して、比較的高い再現性が確認できる。本実験条件下において、0.5~0.7 μm 程度の単分散な粒子径分布を得たい場合には、短い

平均滞留時間へ変化させた直後にサンプリングすることによって得ることができる。逆に、バイモーダルな粒子径分布を得たい場合には、長い平均滞留時間へ変化させた直後にサンプリングすることによって得ることが可能である。以上より、周期操作における平均滞留時間の変化幅ならびに変化周期を調節することにより、粒子径分布を制御することが可能である。

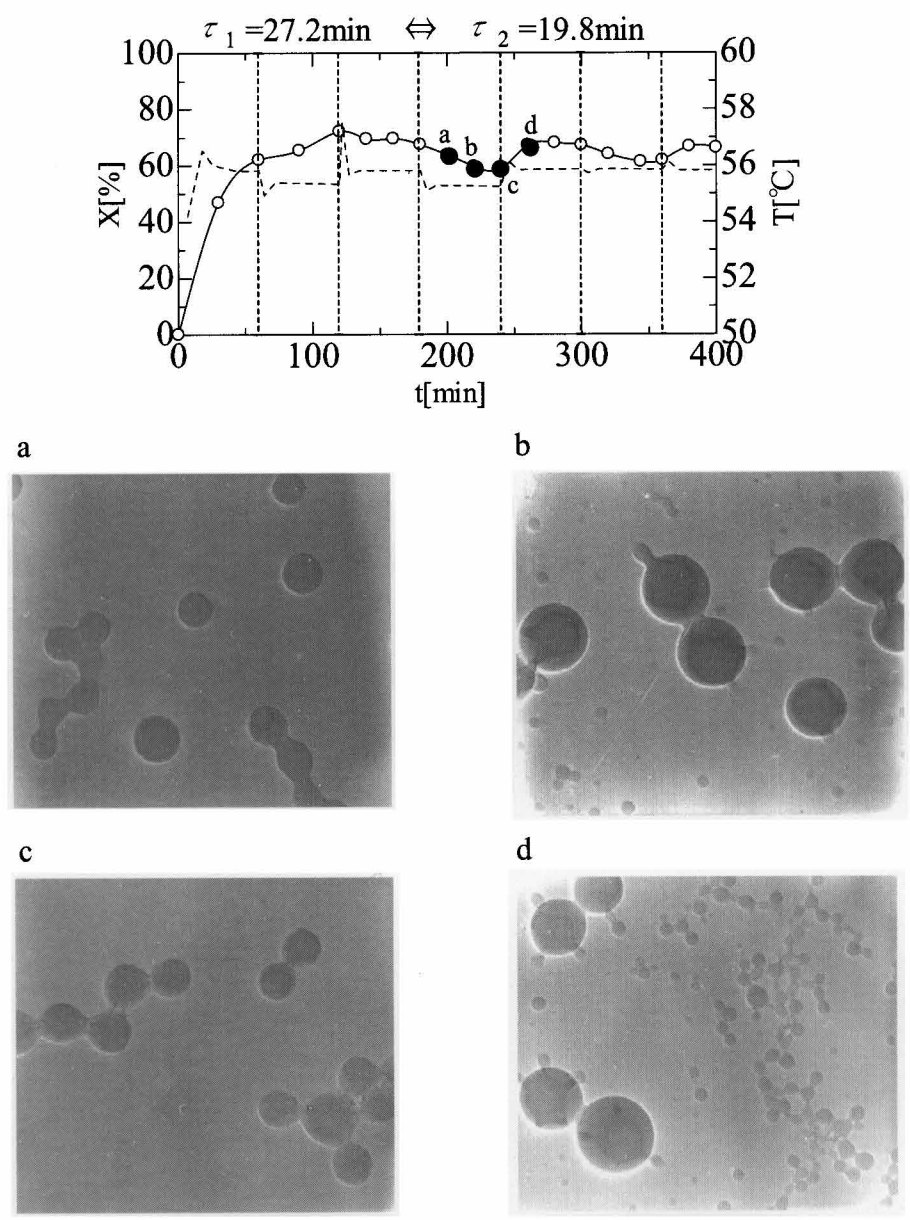


Fig.3-11. TEM photographs of latex particles obtained at the same loci as the PSDs, parts a~d (200~260 min) in Fig.3-10

5. 結論

本章では、酢酸ビニルの連続乳化重合における粒子径分布を制御するために非定常操作法を提案した。この方法の基本コンセプトは、プロセスにおいて生じる非線形性を利用することである。定常操作において得られたモノマー転化率は、平均滞留時間 $\tau_{c1}=22\text{min}$ を境にして、ほぼ0%から約60%へ急激に上昇することがわかった。平均滞留時間を長い方から短い方へステップ的に変化させた場合、定常状態となった後の平均モノマー転化率は、平均滞留時間 $\tau_{c2}=18\text{min}$ を境にして、大きく減少した。しかし、モノマー転化率は、10minのようなかなり短い平均滞留時間へ変化させた場合でさえも、0%には減少しなかった。工業的な観点から見ると、ステップ操作法を行うことにより、通常の間定常操作よりもかなり短い平均滞留時間の範囲において、連続乳化重合を効果的に実施することが可能である。

周期操作法により、モノマー転化率に周期振動を起こすことができた。平均滞留時間よりも十分に長い周期で変化させることにより、粒子径分布はモノマー転化率の振動に追従して変化した。周期操作法により、平均滞留時間の変化幅および周期を正確に調整することによって、粒子径分布を制御できる可能性を見出した。また、粒子間凝集だけでなく核発生が、CMC以下の条件下において粒子径分布に影響を与えることが本研究によりわかった。

使用記号

P	: particle population based on volumetric occupation	[-]
T	: reaction temperature	[K]
t	: reaction time	[s]
X	: monomer conversion	[%]
τ	: mean residence time	[s]
τ_{c1}	: critical mean residence time in the time-independent steady operation	[s]
τ_{c2}	: critical mean residence time in the stepwise switching operation	[s]
τ_1	: higher mean residence time in the periodic switching operation	[s]
τ_2	: lower mean residence time in the periodic switching operation	[s]

引用文献

- 1) Scott, S. K.; *Chemical Chaos, Clarendon Press: Oxford* (1991)
- 2) Epstein, I. R and Pojman, J. A.; “An Introduction to Nonlinear Chemical Dynamics,” *Oxford University Press: Oxford* (1998)
- 3) Omi, S., Ueda, T and Kubota, H.; “Continuous Operation of Emulsion Polymerization of Styrene,” *J. Chem. Eng. Japan.*, **2**,193 (1969)
- 4) Brooks, B. W., Kropholler, H. W and Purt, S. N.; “Emulsion Polymerization of Styrene in a Continuous Stirred Reactor,” *Polymer.*, **19**, 193 (1978)
- 5) Kiparissides, C., Macgregor, J. F and Hamelec, A. E.; “Continuous Emulsion Polymerization. Modeling Oscillations in Vinyl Acetate Polymerization,” *J. Appl. Polym. Sci.*, **23**, 401 (1979)
- 6) Nomura, M., Sasaki, S and Fujita, K.; “Continuous Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate in a Single Continuous Stirred-Tank,” *Rep. Asahi Glass Found. Ind. Technol.*, **32**, 301 (1978) (in Japanese)
- 7) Badder, E. E and Brooks, B. W.; “Start-Up Procedures for Continuous Flow Emulsion Polymerization Reactors,” *Chem. Eng. Sci.*, **39**, 1499 (1984)
- 8) Brooks, B. W and Raman, G.; “Effects of Different Reactor Start-Up Procedures on the Continuous-Flow Emulsion Polymerization of Methylmethacrylate,” *Chem. Eng. Sci.*, **42**, 1439 (1987)
- 9) Rawlings, J. B and Ray, W. H.; “Stability of Continuous Emulsion Polymerization Reactors: A Detailed Model Analysis,” *Chem. Eng. Sci.*, **42**, 2767 (1987)
- 10) Poehlein, G. W and Dougherty, D. J.; “Continuous Emulsion Polymerization,” *Rubber Chem. Technol.*, **50**, 601 (1977)
- 11) Otawara, K and Fan, L. T.; “Enhancing the Performance of Spontaneously Oscillatory Reactions,” *J. Phys. Chem. A.*, **101**, 9678 (1997)
- 12) Ohmura, N., Kataoka, K, Watanabe, S and Okubo, M.; “Controlling Particle Size by Self-Sustained Oscillations in Continuous Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate,” *Chem. Eng. Sci.*, **53**, 2129 (1998)

第4章

反応温度の周期操作法を用いた連続乳化重合

1. 緒言

現在、多くのポリマーが乳化重合法により製造されている。この理由の一つは、一般的にこの重合法では大きい重合速度と高い分子量が得られるからである¹⁾。高分子ラテックスの製造において、得られる微粒子の粒子径のみならず、粒子径の分布も材料の性能に大きく影響を及ぼす。工業的なラテックス粒子の製造の主流は、回分および、半回分反応器を用いたものである²⁾。これは、これらの反応器を用いたプロセスでは、粒子の核生成、粒子成長などの反応ステップを調整することが容易であり、均一な粒子径分布が得られやすいためである。現在、ラテックス粒子の粒子径分布の制御は、主に反応条件が異なる回分操作で得られた平均粒子径の異なる均一な粒子径分布をもった高分子ラテックスをブレンドすることにより行われている。

しかし、一方でバッチ操作はコスト高、スケジューリングの難しさや洗浄等の作業に伴う労働者の衛生などの問題もあり、連続操作による粒子径分布の制御法の確立も望まれている。しかし、攪拌槽を用いた連続乳化重合プロセスにおいて、反応器内のラテックス粒子は滞留時間分布の影響で、幅の広い粒子径分布をもつ。さらに、反応系自体が複雑な素反応過程からなり、強い非線形性を有しているため非常に不安定であり、このため連続プロセスでは線形近似が可能で静的に安定なごく限られた条件で操業されてきた。したがって、従来の連続操作では同一規格のポリマーを大量生産するには適しているが、粒子径分布の制御は困難であった。

近年、反応プロセスの持つ非線形ダイナミクスを積極的に利用して、反応収率の向上などを目指す新しい試みがなされている。例えば、Otagawa and Fan³⁾は自動振動反応にフィードバック機能を組み入れることにより、定常状態での最適操作条件の約50倍もの収率を得ることが可能であることを示した。また、Ohmori *et al.*⁴⁾は同定層触媒反応器の反応器側面温度を軸方向に周期的に設定することで、目的生成物の収率向上を図ることを目指している。前章では、連続乳化重合プロセスにおける非線形ダイナミックであるモノマー転化率の多重安定性を積極的に利用することにより、粒子径分布の制御を試みた⁵⁾。本章では、反応温度を周期的に変化させる動的操作法を用いることで、粒子径分布がどのように時間変化するかを調べるとともに、この操作法による粒子径分布制御の可能性について検討した。

2. 実験

Fig.4-1に実験装置を示す。反応装置は内容積196mlで、テフロン製の攪拌翼を備えたジャケット付きのガラス製円筒容器である。本実験で用いた薬品の処方方は、Table 3-1と同じである。初期条件を一定とするために、反応器内にはあらかじめ蒸留水、乳化剤、酢酸ビニルモノマーを所定の濃度で仕込んで攪拌翼の回転数を600rpmで十分攪拌を行った後に、開始剤を投入することにより反応を開始させた。なお、本実験では乳化剤濃度は臨界ミセル濃度以下になっている。原料供給は開始剤と乳化剤の混合液と酢酸ビニルモノマーを別々に、流量比が8:1になるようにして平均滞留時間24.2minで行った。水温の異なる二種の恒温槽水を一定時間ごとに切り替えてCSTRのジャケットに供給することにより、動的操作を行う操作量として反応温度を周期的に時間変化させた。反応開始後は一定時間ごとにサンプルをとり、重量法により転化率を求めた。また、遠心式粒度分布測定装置で粒子径分布を求めた。さらに、得られる粒子の形態を透過型電子顕微鏡 (TEM) で観察した。

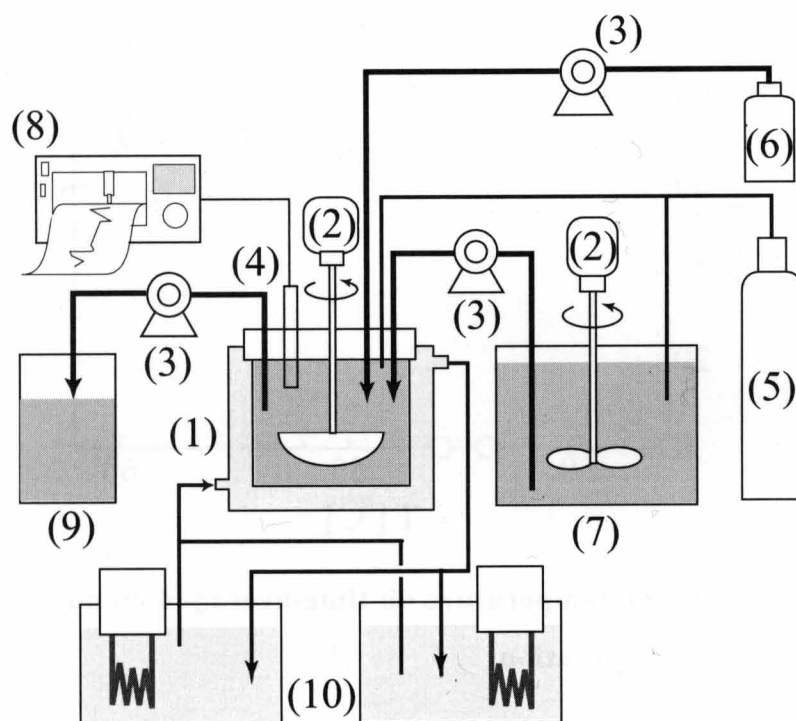


Fig.4-1. Experimental setup ; (1) CSTR, (2) stirrer, (3) peristaltic pump, (4) thermocouple, (5) N₂ gas vessel, (6) monomer tank, (7) initiator & emulsifier tank, (8) mV recorder, (9) sampling collector, (10) temperature-controlled water tank

3. 結果と考察

3.1. 定常操作によるモノマー転化率の反応温度依存性

Fig.4-2に動的操作を行わない定常操作における、定常転化率 (X) の反応温度 (T) に対する依存性を示す。この図から定常操作時において、反応温度が 53°C を境にして転化率が大きく変化することがわかった。このことより、反応温度が 53°C 以下では、温度が低いために核発生が起こらず反応が進行しなかったものと考えられ、重合反応が起こる臨界反応温度 (T_c) が存在することがわかった。

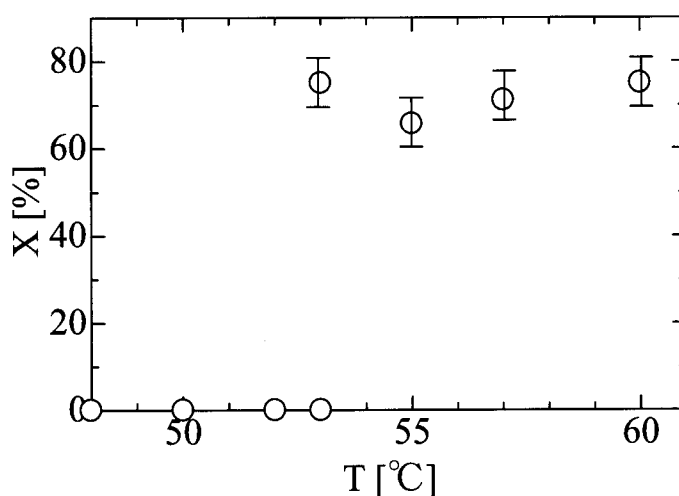


Fig.4-2. Effect of reaction temperature on time-averaged monomer conversion for steady state operation

3. 2. 反応温度の周期操作による反応特性

次に、この臨界反応温度 $T_c = 53^\circ\text{C}$ を挟むように反応温度を 50°C と 60°C の間で周期的に切り替える周期操作を行った。Fig.4-3に転化率と反応器内温度変化の一例を示す。図中の○印と実線は転化率とその変化を示しており、破線は反応器内の温度変化を示している。図から反応温度の切り替え周期と同期して、転化率が振動していることがわかる。さらに、高温側に温度を切り換えた場合、転化率は急激に上昇していることがわかる。このことより、高温側に切り換えると同時に重合反応が再び促進されるものと考えられる。また、全く同じ条件で実験を行ったにもかかわらず、低温側に切り替えた場合に転化率が約40%程度まで大きく低下する場合 (Fig.4-3a) とそれほど低下しない場合 (Fig.4-3b) が観察された。これは、連続乳化重合のもつスタートアップ依存性により、実験誤差による初期条件のわずかな違いか、あるいは低温側温度のわずかな違いから、この反応系の持つ履歴性により生じたものと考えられる⁶⁾。

次に、Fig.4-3a)中に示されたサンプリング点a~dでの粒子数基準の粒子径分布をFig.4-4に示す。低温に切り替えたa~b点にかけて $0.1\mu\text{m}$ 以下の小さい粒子

の割合が70%から60%へ減少しており、低温側では粒子は生成しているものの、粒子の発生率は減少していることがわかる。さらに、 $0.3\mu\text{m}$ 以上の比較的大きな粒子の存在も顕著になっている。これは粒子の発生速度に対して、発生した粒子の既存粒子への凝集速度が無視できず、新たに発生した粒子の多くが既存粒子へ凝集して粒子径が大きくなったと考えられる。次に反応温度を高温側に設定した場合（c, d点）では $0.1\mu\text{m}$ 以下の小さい粒子の割合が80%を越えており、微小粒子が大量に発生することにより数的に圧倒的となり、新たに発生し

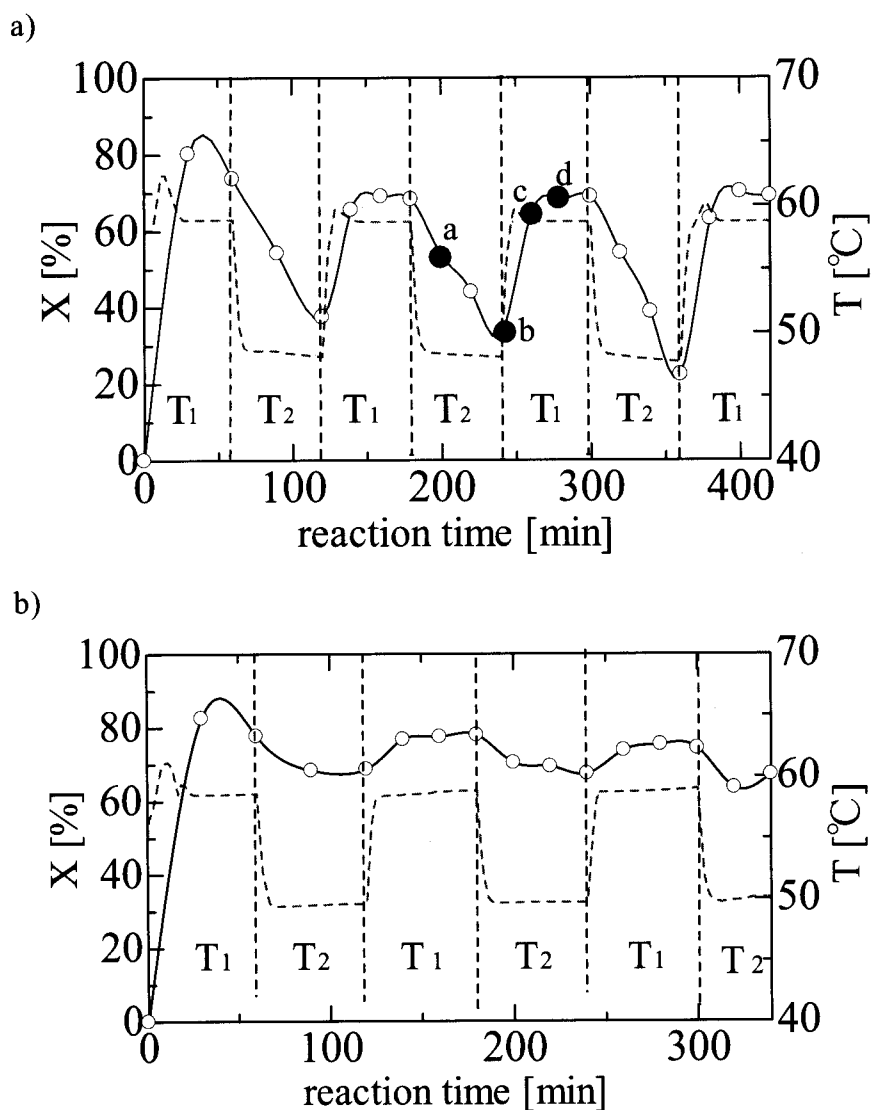


Fig.4-3. Time variations of monomer conversion and reaction temperature

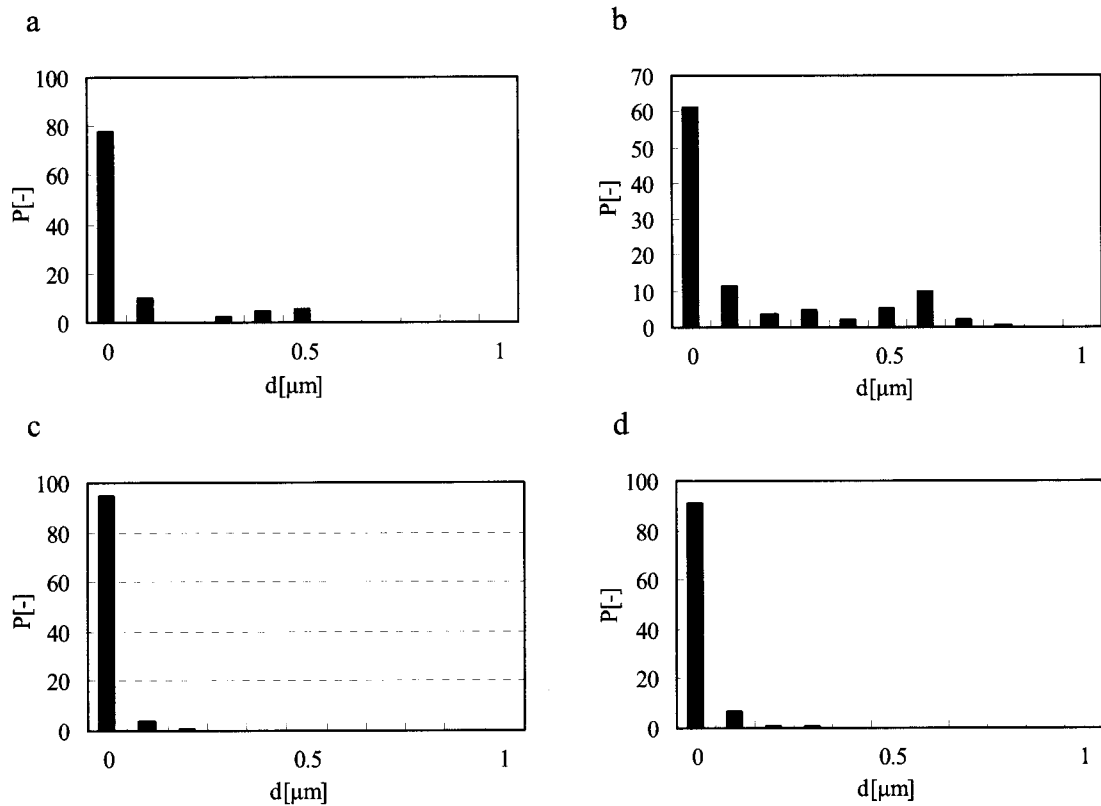


Fig.4-4. Time-dependent PSDs of latex particles at black-marked data point in Fig.4-3a)

たこれら微小粒子に比べて $0.3\mu\text{m}$ 以上の既存粒子は非常に少なくなり、粒子径分布には現れなくなったものと考えられる。これは反応温度が高くなることにより、粒子の発生が促進され、粒子間の凝集による成長よりも粒子発生の方が優位であるためであると考えられる。**Fig.4-5**に**Fig.4-3**のサンプリング点a~dで得られた粒子のTEM写真を示す。反応温度を低温側にしたa, b点では、TEM写真上で確認できる微小な粒子はほとんど見られない。このことは、発生する微小粒子が少ないことに加え、発生した粒子もTEM写真上で確認できるまでに成長する以前に、既存粒子に凝集されるためであると考えられる。またa点で観察される粒子よりもb点で観察される粒子の方が大きくなっている。これらのことより、反応操作温度が低い場合は既存粒子の成長が新しい粒子の発生よりも優

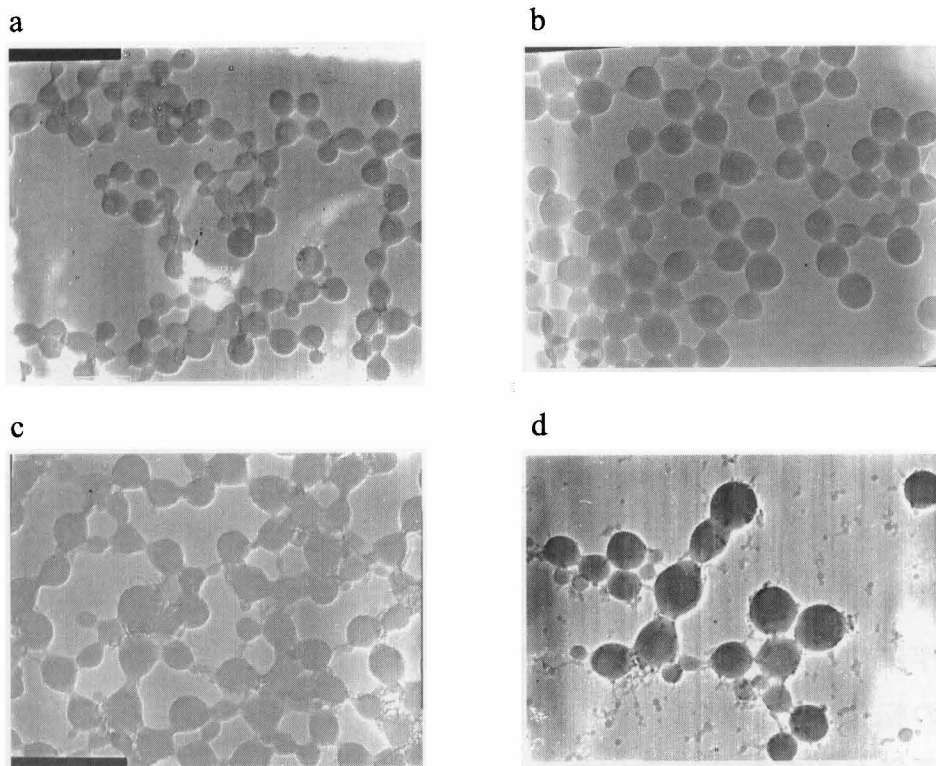


Fig.4-5. TEM photographs of latex particles obtained at the same loci as the PSDs

位であることがTEM画像からもわかる。また、反応温度を高温に切り替えた直後のc点では、既存粒子はさらに成長しているが、その数は反応液の連続的排出により減少しているのがわかる。また、Fig.4-4の粒子径分布で示された多数の微小粒子の発生は、粒子径が非常に小さいことからTEM写真からは確認することは困難である。高温側に切り替えてさらに時間が経過したd点では、排出されずに反応器内に残った既存粒子はさらに成長することにより、非常に粒子径の大きな粒子が少数存在していることがわかる。一方、微小粒子も連続的にかつ大量に発生、成長しており、これら微小粒子のうちある程度成長したものがTEM写真上で多数確認できる。このことは、反応温度を高温に切り換えることで非常に多数の粒子が新たに発生および、成長している一方で、既存の粒子は凝集により成長はしているものの、反応液の連続的な排出により、その個数が

減少しているということを示している。これらの結果より、反応温度を動的に変化させることで粒子の発生速度が変化し、これと既存粒子への凝集との相互作用により、粒子径分布を変化させることが可能であると考えられる。

4. 結論

本章では、連続乳化重合プロセスにおいて、従来不安定で避けるべきものとされてきた転化率の振動や分岐性という非線形ダイナミクスを積極的に利用して粒子径分布を制御するという試みについて述べた。まず、反応温度を一定に保った定常操作において、重合反応が進行する臨界温度が存在することを確認した。次に、この臨界温度を跨ぐように、反応温度を周期的に変化させる周期反応操作により、転化率は反応温度と同期して振動することがわかった。さらに、この転化率の振動に同期して、粒子の発生と既存粒子の凝集の相互作用により粒子径分布が動的に変化することがわかった。したがって、先に述べたとおり、この周期操作法により安定な転化率振動が得られ、この一つの周期分を一つの生産ユニットとして考え、一周期分のラテックス粒子を集めれば、ユニット間の粒子径分布のばらつきは少なく安定な粒子群が得られることが期待される。さらに切り換え周期、切り換え幅を変化させることで、生産ユニットの粒子径分布を多様に変化させることも期待できる。

使用記号

d	: particle diameter	[m]
P	: particle population based on numeric occupation	[-]
T	: reaction temperature	[K]
T_c	: critical reaction temperature	[K]
X	: monomer conversion	[-]

引用文献

- 1) Melis, S., M. Kemmere, J. Meuldijk, G. Storti and M. Morbidelli; “A Model for the Coagulation of Polyvinyl Acetate Particles in Emulsion,” *Chem. Eng. Sci.*, **55**, 3101-3111 (2000)
- 2) Penlidis, A., J. F. MacGregor and A. E. Hamielec; “Continuous Emulsion Polymerization: Design and Control of CSTR Trains,” *Chem. Eng. Sci.*, **44**, 273-281 (1989)
- 3) Otawara, K. and L. T. Fan; “Increasing the Yield of Autocatalytic Reaction Carried Out in a CSTR by Feedback Mechanism,” *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **25**, 564-568 (1999)
- 4) Ohmori, T., M. NakaiwzL, A. Endo, T. Akiya, T. Amemiya and Yamaguchi; “Improvement in Efficiency of a Chemical Reaction System for Converting Method of Light Olefins by Periodic Operation,” *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **27**, 812- 817 (2001)
- 5) Ohmura, N., K. Kitamoto, T. Yano and K. Kataoka ; “Novel Operating-Method for Controlling Latex Particle Size Distribution in Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**, 5177- 5183 (2001)
- 6) Brooks, B. M.; “Why Are Polymerization Reactors Special ?,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 1158-1162 (1997)

第5章

二槽連結型反応装置による酢酸ビニルの連続乳化重合

1. 緒言

高重合速度と高分子量を同時に実現可能であり¹⁾、重要な工業プロセスである乳化重合は、粒子核生成と粒子成長の重要なステップを含んでいる。回分操作や半回分操作の場合には、粒子核生成はたいてい重合の初期に終わるため、粒子核生成と粒子成長は、ほぼ連続したプロセスとなる²⁾。したがって、回分プロセスや半回分プロセスは、通常狭い粒子径分布をもたらすことになる。一方、連続反応器においては、粒子核生成と粒子成長が同時に起こるため、粒子径分布は広がる。よって、工業的なラテックス生産のほとんどは、種々の製品を同じ反応器で生産可能な回分反応器や半回分反応器で行われている^{3), 4)}。

しかし近年、低操業コストや低資本コストだけでなく労働衛生や環境保護を理由に、乳化重合における連続反応器の使用に対し多くの注目が集まってきている。しかしながら、連続反応器は、様々なサイズのラテックス粒子が存在するだけでなく、多重安定性⁵⁾やモノマー転化率の自励振動^{3), 6)~8)}のような非線形現象が生じるために、運転上の諸問題を有している。具体的には、モノマー転化率の自励振動は、粒子径分布がその周期振動に伴い時間変化するようになり、一定品質の製品を生産するためには、回避するべきであると一般的に考えられている。

前章までの研究および我々のこれまでの研究^{9), 10)}において、モノマー転化率は定常状態時に一定を維持するにもかかわらず、ラテックス粒子の粒子径分布が、大きな時間間隔で振動することがわかった。同じような振動現象が、連続

ミニエマルジョン重合において、Aizpurua *et al.*¹¹⁾ によって観察されている。これまでの研究において、このような粒子径分布の振動は、ラテックス粒子の重合反応と粒子間凝集の競争的な相互作用によって起こり、コロイド的安定性によって大きな影響を受けることを明らかにした。DLVO理論¹²⁾によると、小さな粒子と大きな粒子が共存した場合、粒子間の凝集が促進される。したがって、反応器の攪拌数や滞留時間分布が粒子径の振動に影響していると考えられる。

また、このような連続乳化重合プロセスで生じる非線形ダイナミクスを利用し、平均滞留時間及び反応温度を動的に変化させる周期操作法を用いることにより、粒子径分布の制御を試み、その可能性を見出した^{13), 14)}。

そこで、さらに本章では、二槽連結型反応装置を用い、酢酸ビニルの連続乳化重合で生じる振動現象に対する滞留時間分布の影響を検討し、反応器の攪拌数および平均滞留時間による粒子径振動の制御の可能性についても実験を行った。

2. 実験

Fig.5-1 に実験装置を示す。CSTR はともに有効容積 196mL のウォータージャケット付きガラス製筒型容器で、攪拌羽根はテフロン製のものを用いた。本章の連続乳化重合反応に供した試薬の処方を **Table5-1** に示す。この反応系は、初期条件に非常に敏感な履歴現象の性質を有している。初めに、第一槽に乳化剤混合品(A)を充填し、第一槽へ開始剤溶液(B)を添加すると同時に反応を開始した。(第二槽へは初期は何も充填していない。) 水溶性開始剤であるペルオキシ二硫酸アンモニウムと乳化剤であるラウリル硫酸ナトリウムを予め水に溶解混合し、この混合液(C)と酢酸ビニルモノマー(D)が体積比 8:1 になるように供給速度を調整し、別々に第一槽へ継続的に供給した。本研究における平均滞留時間は、2つの反応器の合計容積(392mL)を、2つの供給原料の合計供給速度で割ることによって計算した。反応器のウォータージャケットへ供給する水の温度は、 $58\pm 1.0^{\circ}\text{C}$ に維持した。反応器および供給原料の乳化剤濃度は、 0.0026 kmol/m^3

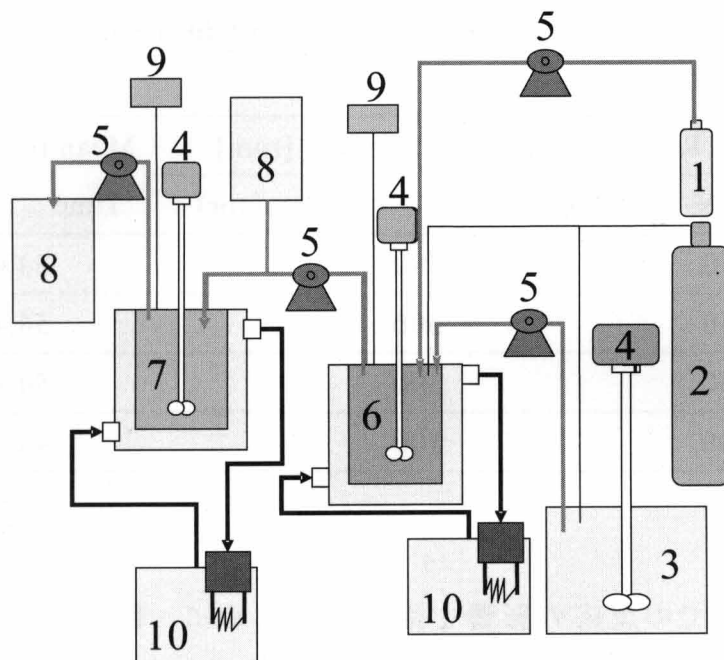


Fig.5-1. Experimental setup ; (1) monomer tank, (2) N₂ gas vessel, (3) initiator & emulsifier tank, (4) stirrer, (5) peristaltic pump, (6) first CSTR, (7) second CSTR, (8) sampling collector, (9) thermocouple, (10) temperature-controlled water tank

Table 5-1 Recipe of continuous emulsion polymerization

	Reagent	Quantity
(A)Initial content of reactor	Distilled water	164 ml
	Vinyl acetate monomer	22 ml
	Sodium dodecyl sulfate	0.131 g
(B)Initiator solution	Ammonium peroxodisulfate	0.218 g (/10ml-water)
(C)Initiator and emulsifier solution tank	Distilled water	4,000 ml
	Vinyl acetate monomer	3 g
	Sodium dodecyl sulfate	5 g
(D)Monomer tank	Vinyl acetate monomer	500 ml

Table 5-2 Summary of the experiment carried out in a continuous stirred tank reactor

Run	Rotational speed of impeller [rpm]		Mean residence Time : τ [min]
	N_1 (1 st reactor)	N_2 (2 nd reactor)	
A	150	190	54.4
B	150	300	54.4
C	300	300	54.4
D	300	300	43.4

であり、ミセル内での反応の影響を除去するために、臨界ミセル濃度 (0.008 kmol/m^3) よりもかなり低い濃度に設定した。一定時間毎に第一槽および第二槽からの排出液をサンプリング (サンプリング時間 1min 以内) し、停止剤であるヒドロキノンを加え反応を停止後、凝集剤である塩化アルミニウム (Ⅲ) 六水和物 (2.5 kg/m^3) を加え、凝集したラテックス粒子を乾燥後、重量を測定することによりモノマー転化率を測定した。ラテックス粒子の粒子径分布はレーザ回折式粒度分布計を用いて測定した。

Table5-2 に示すように、平均滞留時間は 43.4min 及び 54.4min、攪拌数は 150rpm から 300rpm に調整し、実験を行った。

3. 結果と考察

3.1. 攪拌数の影響

Fig.5-2 に、平均滞留時間 54.4min におけるモノマー転化率に対する攪拌数の影響を示す。第一槽の攪拌数が 150rpm、第二槽の攪拌数が 190rpm (Run A) において、第二槽のモノマー転化率は約 40%であった。しかし、攪拌数がともに 300rpm (Run C) の場合には、モノマー転化率は 80%以上に上昇した。同じ反応器を用いた 1 槽のみの連続乳化重合の場合、同じ実験条件下において 150rpm で実験を行った結果、モノマー転化率は約 20%であった。

これらの結果から、反応速度は攪拌数に依存していると考えられ、混合プロセスがこの反応プロセスの律速因子であると見なすことが出来る。

Fig.5-3 には、ラテックス粒子の平均粒子径の時間変化を示す。Run A, B および C において、平均粒子径は時間とともに増加後、急激に減少し、その後再び増加を示した。本実験では、振動の 1 サイクルのみしか確認できなかったが、この振動挙動は持続するものと考えられる。振動の周期は、どの場合においてもほぼ同じ周期であったが、第一槽における平均粒子径のピーク値は、Run C よりも Run A 及び B において小さくなった。本研究では、乳化剤濃度が臨界ミセル濃度よりもかなり低いため、次のようなメカニズムが考えられる。まず水相に溶解したモノマーが水溶性開始剤ラジカルにより重合し、オリゴマーラジカルに成長する。成長したオリゴマーラジカルが疎水性となり析出され、多数の一次粒子が核発生により形成される。この均相核発生と粒子成長が連続的に起こる。帯電した小さなコロイド粒子が大きな粒子と直ちに凝集するように、新しく形成された粒子は反応器に存在する大きな粒子に急速に凝集する。

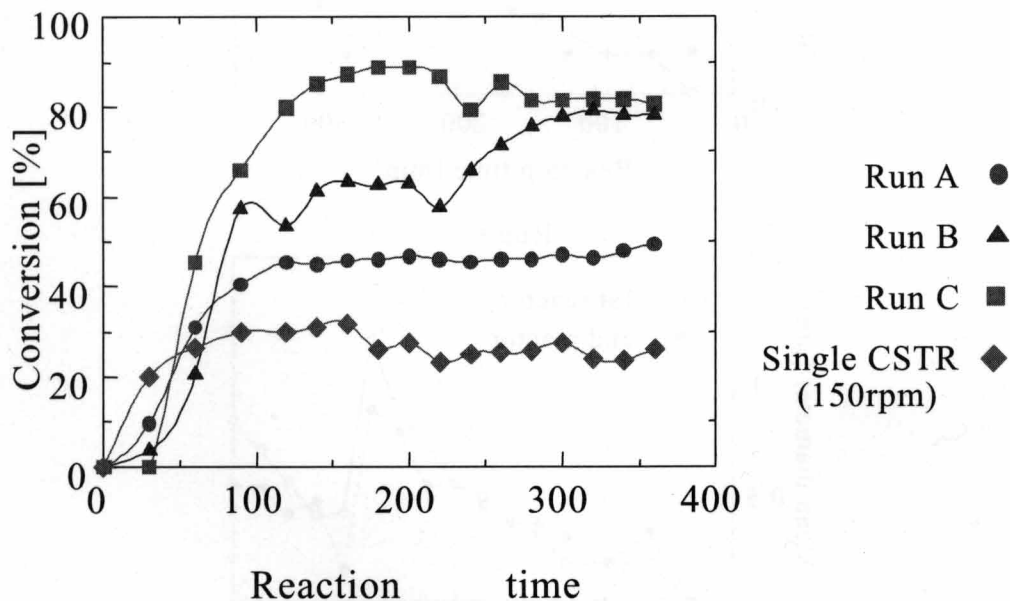


Fig.5-2. Effect of the rotational speed of an impeller on monomer conversion ($\tau = 54.4$ min)

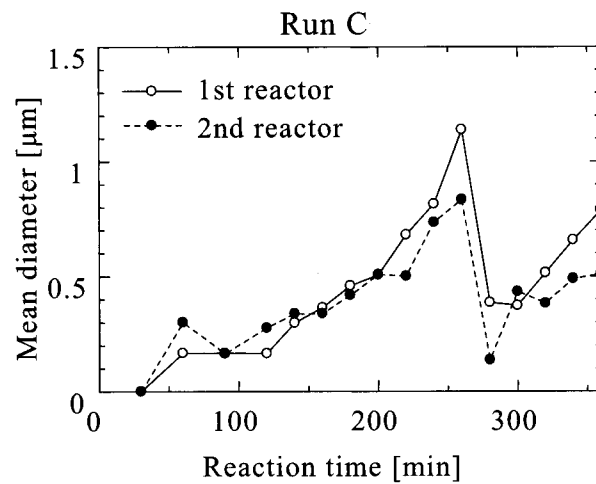
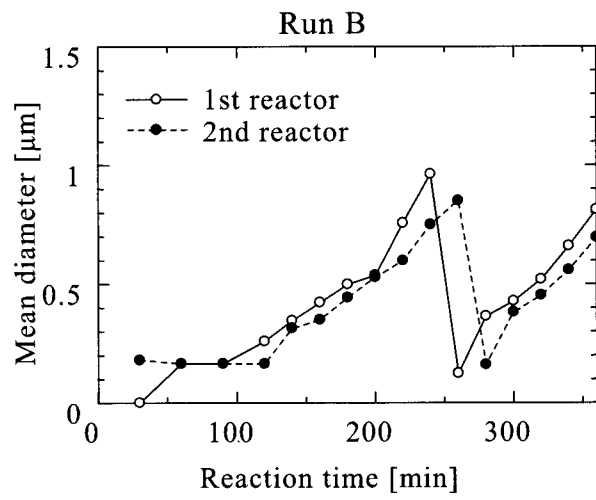
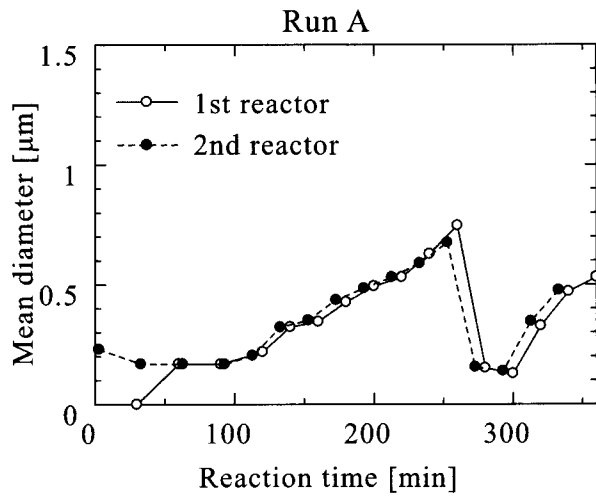


Fig.5-3. Time variation of mean diameter of latex particles ($\tau = 54.4$ min)

前にも述べたように、反応速度は攪拌数に依存しており、第一槽の攪拌数が少ない Run A 及び B は、Run C よりも反応速度が遅いと考えられる。反応速度が遅ければ遅いほど、新しい一次粒子の発生速度も遅くなり、凝集による粒子の成長速度も遅くなる。したがって、ラテックス粒子の最大平均粒子径は Run C よりも Run A において小さくなる。以上より、平均粒子径の振動の振幅は、攪拌数を変えることにより制御することが可能である。

3.2. 平均滞留時間の影響

Fig.5-4 に平均滞留時間 43.4min (Run D) におけるラテックス粒子の平均粒子径の時間変化を示す。Fig.5-3、Fig.5-4 から明らかなように、平均粒子径の振動周期は Run A 及び Run C よりも Run D において短くなった。短い平均滞留時間は反応器からのラテックス粒子の排出が多くなることを意味しており、つまり Run D では排出速度が大きくなるため、反応器内へのラテックス粒子の滞留時間が短くなる。また、大きな粒子の排出が速いほど、小さな一次粒子が早く現れることになる。したがって、Run D では Run A 及び Run C よりも振動の周期が短くなったと考えられる。以上より、平均滞留時間を調節することにより振動の周期を制御することが可能である。

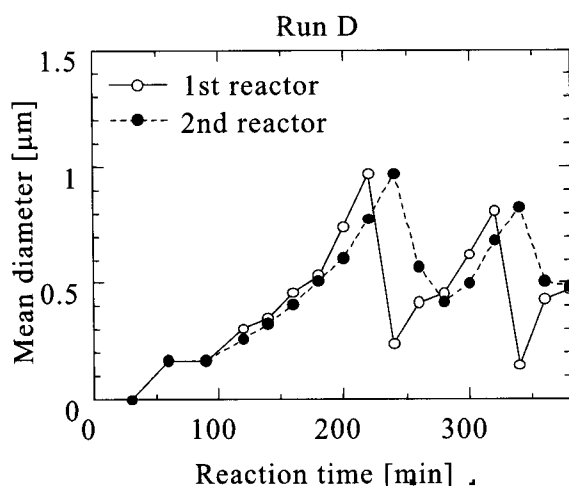


Fig.5-4. Time variation of mean diameter of latex particles ($\tau = 43.4$ min)

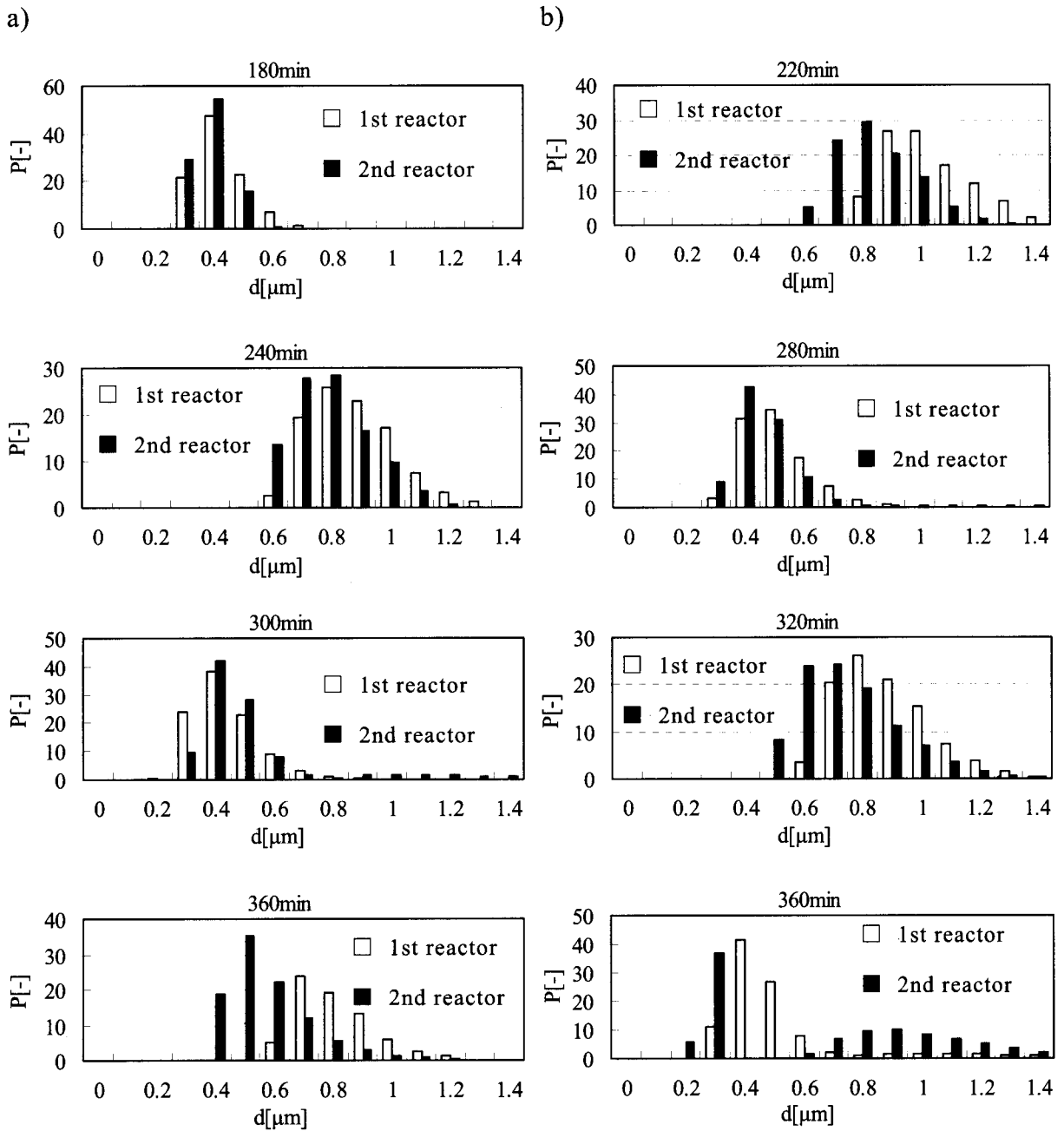


Fig.5-5. Time variation of particle size distribution; a) Run C and b) Run D

3.3. 二槽連結による影響

Fig.5-5 に Run C 及び Run D における粒子径分布の時間変化を示す。Run C, Run D とともに 1 回目の振動後、2 槽目において比較的広い分布が得られた。Fig.5-6 は Run D における粒子径の標準偏差の時間変化を示しており、2 槽目において、より広い分布が得られることを示している。Fig.5-5 からわかるように、Run D の 360min における粒子径分布は、バイモーダルな分布を示している。これは、2 槽目において約 $0.2\sim 0.3\mu\text{m}$ の新しい 2 次粒子が、既存の大きい粒子の排出より前に 1 槽目から新たに供給されていることを示している。つまり、平均滞留時間が 2 槽目の粒子径分布に影響を与えることがわかる。したがって、粒子径が振動現象を生じる場合には、平均滞留時間を制御することにより、2 槽連結型の連続槽型反応器において、種々の多分散なラテックスを得ることが可能であると考えられる。多分散なラテックスは、小さな粒子が大きな粒子の隙間に入り込むことにより、低粘度となり、高固形分濃度を可能にする可能性を有している。よって、本プロセスは高濃度なラテックス粒子の生産に有用であると言える。

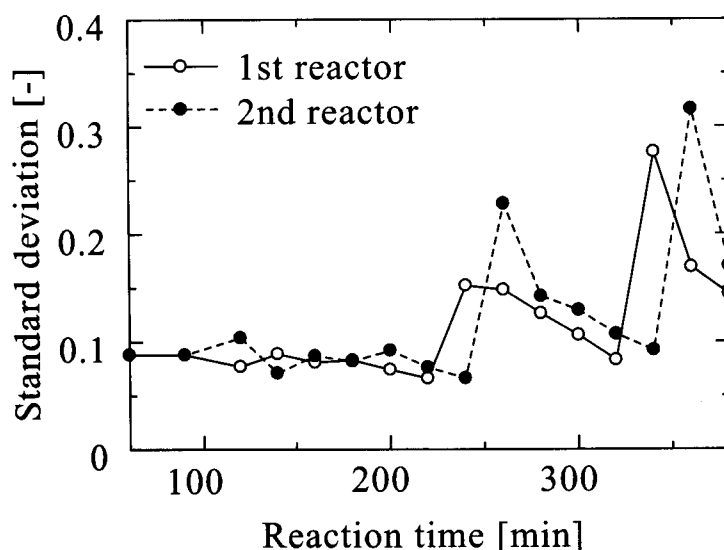


Fig.5-6. Standard deviation of particle size in Run D as a function of time

4. 結論

本章では、化学プロセスにおけるダイナミックスを観察するために CSTR を 2 槽連結した系において酢酸ビニルの乳化重合を行なった。モノマー転化率が定常値を示すにもかかわらず、粒子の平均粒子径や粒子径分布は時間と共に劇的に変化した。この振動挙動は、攪拌翼の回転数や平均滞留時間を変えることにより制御可能である。つまり、攪拌翼の回転数の変化は粒子の成長速度、すなわち平均粒子径の振動の振幅に影響を与え、平均滞留時間は振動の周期に影響を与える。以上、本章の研究により、高固形分濃度や低粘度、低輸送費、乾燥の際の低エネルギーなどの数々の利点を併せ持った色々な多分散ラテックス粒子製造の可能性を見出した。

使用記号

d	: particle diameter	[m]
P	: particle population based on volumetric occupation	[-]
N_1	: rotational speed of the impeller of the first reactor	[1/s]
N_2	: rotational speed of the impeller of the second reactor	[1/s]
τ	: mean residence time	[s]

引用文献

- 1) Melis, S., M. Kemmere, J. Meuldijk, G. Storti and M. Morbidelli; "A Model for the Coagulation of Polyvinyl Acetate Particles in Emulsion," *Chem. Eng. Sci.*, **55**, 3101-3111 (2000)
- 2) Brooks, B. M.; "Why Are Polymerization Reactors Special?," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 1158-1162 (1997)
- 3) Brooks, B. W., Kropholler, H. W and Purt, S. N.; "Emulsion Polymerization of Styrene in a Continuous Stirred Reactor," *Polymer.*, **19**, 193 (1978)
- 4) Penlidis, A., J. F. MacGregor and A. E. Hamielec; "Continuous Emulsion Polymerization: Design and Control of CSTR Trains," *Chem. Eng. Sci.*, **44**, 273-281 (1989)
- 5) Badder, E. E and Brooks, B. W.; "Start-Up Procedures for Continuous Flow Emulsion Polymerization Reactors," *Chem. Eng. Sci.*, **39**, 1499 (1984)
- 6) Greene, R. K., R. A. Gonzalez and G. W. Poehlein; "Continuous Emulsion Polymerization – Steady State and Transient Experiments with Vinyl Acetate and Methyl Methacrylate," *Emulsion Polymerization – ACS Symposium Series No. 24*, I. Piirma and J. L. Gardon eds., pp. 341–358, American Chemical Society, Washington, D. C., U.S.A. (1976)
- 7) Ohmura, N., Kataoka, K, Watanabe, S and Okubo, M.; "Controlling Particle Size by Self-Sustained Oscillations in Continuous Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate," *Chem. Eng. Sci.*, **53**, 2129 (1998)
- 8) Nomura, M., S. Sasaki, W. Xue and K. Fujita; "Continuous Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate. I. Operation in a Single Continuous Stirred Tank Reactor Using Sodium Lauryl Sulfate as Emulsifier," *J. Appl. Poly. Sci.*, **86**, 2748–2754 (2002)
- 9) Ohmura, N., K. Kataoka, T. Yano, S. Matsuzaki and K. Kondo; "Self-Sustained Oscillation of PSD of Latex Particles in Continuous Emulsion Polymerization," *Proc. of 9th APCChE*, Paper #654, Christchurch, New Zealand (2002)

- 10) Ohmura, N., S. Matsuzaki, K. Kondo and K. Kataoka; "Effect of the Emulsifier on the Dynamic Behavior of Particle Size Distribution in Continuous Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate," *J. Chem. Eng. Japan*, **37**, 461-464 (2004)
- 11) Aizpurua, I., J. I. Amalvy, J. C. de la Caland and M. J. Barandiaran; "High Solids Content Miniemulsion Polymerization of Vinyl Acetate in a Continuous Stirred Tank Reactor," *Polymer*, **42**, 1417-1427 (2001)
- 12) Verwey, E. J. and J. T. G. Overbeek; "Theory of the Stability of Lyophobic Colloids", Elsevier, Amsterdam, the Netherlands (1948)
- 13) Ohmura, N., K. Kitamoto, T. Yano and K. Kataoka ; "Novel Operating-Method for Controlling Latex Particle Size Distribution in Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**, 5177- 5183 (2001)
- 14) Ohmura, N., S. Matsuzaki, T. Yano, K. Kitamoto and K. Kataoka; "Continuous Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate with Periodic Alternation of Reaction Temperature," *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **29**, 378-381 (2003)

総括

連続乳化重合は、プロセス・ダイナミックスの観点からは、定常状態における多重安定性やモノマー転化率の自励振動のような非線形現象が現れ易い複雑系である。

本研究の目的は、連続乳化重合プロセスで生じるダイナミックスに着目し、その解明と応用により、連続乳化重合における高分子ラテックス粒子の粒子径分布の高度な制御法の開発とした。まず、水溶性モノマーである酢酸ビニルの連続乳化重合における粒子成長過程のダイナミックスの解明を目的とし、実験的方法により調査を行った。その結果、重合反応は定常状態にもかかわらず粒子径分布が変動することを見出した。さらにその動的挙動を解明するために、確率モデルを提案した。次に、得られた粒子成長過程のダイナミックスに関する知見を活かし、多重安定性を利用した周期操作法を試みることにより、粒子径分布の制御の検討を進めた。また、二槽連結型反応装置を用いることによる粒子径分布の制御の可能性も検証した。以上のアプローチについて、それぞれ得られた知見を以下にまとめる。

第1章では、まず回分操作と連続操作を同じ原料組成比で行い、それぞれの反応特性を検証することにより、粒子成長過程のダイナミックスを調べ、以下のことが明らかになった。

- (1) 回分操作では、一気に核発生し、析出してできた1次粒子のみが生成・成長して、反応を終了する。1次粒子間の凝集による2次粒子の発生・成長は起きない。
- (2) 連続操作では、連続的に均相核発生が起きるために、モノマー転化率はほぼ定常状態を示す。反応操作の初期段階は、粒子径分布も変化しない定常状態となり、1次粒子のみの生成・成長過程を示すが、第2段階

では、第 1 段階末に限界粒子径 $0.2\sim 0.3\mu\text{m}$ まで成長したすべての 1 次粒子が核となってできた 2 次粒子の表面に、連続的に供給されるモノマーから生成するオリゴマーや析出しようとする微粒子が、選択的に析出・凝集するために、2 次粒子のみの成長過程となる。2 次粒子の成長過程が進行中も連続的に 2 次粒子は排出されており、凝集を終了する限界粒子径（約 $1\mu\text{m}$ ）まで進行した時、すべて排出される。2 次粒子が残存しなくなった時点で、凝集開始時点の粒子径分布に戻り、再び凝集過程を繰り返す。

- (3) この第 2 段階の粒子径分布の時間変動のダイナミックスは、分子量分布の時間変化と矛盾することなく、2 次粒子へのオリゴマー等の選択的な析出・凝集により説明できた。

第 2 章では、粒子径分布の動的挙動をさらに解明するために、重合反応とラテックス粒子の凝集の競争的相互作用を考慮した確率モデルを提案し、さらにモデルの有効性を検証するべく、種々の条件下で実施した酢酸ビニルの連続乳化重合実験結果とモデルによるシミュレーション結果の比較検討を行い、以下のことが明らかになった。

- (1) 粒子径分布の振動の周期は、平均滞留時間の増加にともない長くなる。
- (2) 粒子の最大平均粒子径は、攪拌数ならびに凝集の頻度を示す凝集ステップの試行数 M の増加にともない、大きくなる。
- (3) 粒子径分布の動的挙動は、ラテックス粒子のコロイド的な安定性と供給速度の影響を受ける。

以上より、モデルによるシミュレーション結果は、定性的に実験結果と現象がよく一致し、モデルの有効性が示された。

第 3 章、第 4 章では、酢酸ビニルの連続乳化重合における粒子径分布を制御するために、モノマー転化率の多重安定性を利用する周期操作法を提案した。

この方法の基本コンセプトは、プロセスにおいて生じる非線形性を利用し、人為的に制御した振動を引き起こすことにより、粒子径分布を制御することである。具体的には、通常の定常操作において高いモノマー転化率を生じる平均滞留時間ならびに反応温度と、低いモノマー転化率を生じる平均滞留時間ならびに反応温度との間で、平均滞留時間ならびに反応温度を完全に切り換える方法である。また、本研究では、以下の2点に着目し検討を行った。(1)切り換え条件を変えることによるモノマー転化率の振動の周期および振幅の制御性、(2)モノマー転化率の振動に伴う粒子径分布の変化。まず、第3章では平均滞留時間をパラメータとして検討を行い、以下に示す結果が得られた。

- (1) 定常操作において得られたモノマー転化率は、平均滞留時間 $\tau_{c1}=22\text{min}$ を境にして、ほぼ 0% から約 60% へ急激に上昇する。
- (2) 平均滞留時間を長い方から短い方へステップ的に変化させた場合、定常状態となった後の平均モノマー転化率は、平均滞留時間 $\tau_{c2}=18\text{min}$ を境にして、大きく減少した。しかし、モノマー転化率は、10min のようなかなり短い平均滞留時間へ変化させた場合でさえも、0% には減少しない。
- (3) 周期操作法により、モノマー転化率に周期振動を起こすことができ、平均滞留時間よりも十分に長い周期で変化させることにより、粒子径分布はモノマー転化率の振動に追隨して変化した。

工業的な観点から見ると、ステップ操作法を行うことにより、通常の定常操作よりもかなり短い平均滞留時間の範囲において、連続乳化重合を効果的に実施することが可能だと言える。

次に、第4章では反応温度をパラメータとして検討を行い、以下に示す結果が得られた。

- (1) 反応温度を一定に保った定常操作において、重合反応が進行する臨界温

度が存在する。

- (2) 周期操作法により、モノマー転化率は反応温度と同期して振動する。さらに、この転化率の振動に同期して、粒子の発生と既存粒子の凝集の相互作用により粒子径分布が動的に変化する。

最後に第5章では、二槽連結型反応装置を用い、酢酸ビニルの連続乳化重合で生じる振動現象に対する滞留時間分布の影響を検討し、反応器の攪拌数および平均滞留時間による粒子径振動の制御の可能性についても検討を行い、以下のことが明らかになった。

- (1) モノマー転化率が定常値を示すにもかかわらず、粒子の平均粒子径や粒子径分布は時間と共に劇的に変化し、この振動挙動は、攪拌翼の回転数や平均滞留時間を変えることにより制御可能である。
- (2) 攪拌翼の回転数の変化は粒子の成長速度、すなわち平均粒子径の振動の振幅に影響を与え、平均滞留時間は振動の周期に影響を与える。

本研究で用いた構成論的な確率モデルは、核発生、成長、凝集、排出のような簡単な独立要素から構成されており、定性的という点に限られるが、連続乳化重合における粒子径分布の動的現象を上手く再構成することができた。第2章の緒言でも述べたが、乳化重合プロセスに対する一般的な数値的アプローチは、**population balance** 式に基づいている。しかしながら、**population balance** 式を数値的に解くことは、数値的な複雑さと、特に本研究で使用した酢酸ビニルのような親水性のモノマーを用いた乳化重合系では、メカニズムが不明な点も過程も多いため、かなりの困難を伴う。したがって、**population balance model** での現象の解析では膨大なシミュレーションを必要とし、新規に見出した動的な現象のメカニズムの理解には適していないと考えられる。よって、本研究のような現象解明型の研究には本研究で提案した確率モデルが非常に有用であると考えられる。今後、本モデルは定量的な観点から、重合反応に関して改善の余地を残している。さらに、本モデルでは、多くのパラメータを用いているが、

この粒子径分布の動的挙動に対する各パラメータの効果を明らかにする上で、各パラメータの感度分析も必要ではないかと考えており、これらの点を解決することで、さらに有用なモデルとなることが期待される。

本研究の目的であった連続乳化重合における高分子ラテックス粒子の粒子径分布の高度な制御法の開発については、周期操作法ならびに二槽連結型反応装置を用いることにより、可能性を見出せたと言える。周期操作法については、本方法を用いることにより安定な転化率の振動が得られ、この一つの周期分を一つの生産ユニットとして考え、一周期分のラテックス粒子を集めれば、ユニット間の粒子径分布のばらつきは少なく安定な粒子群が得られることが期待される。さらに、切り換え周期、切り換え幅を変化させることで、生産ユニットの粒子径分布を多様に変化させることも期待できる。また、ラテックス粒子の分離技術を開発することにより、転化率振動の特定部分毎に分離可能となれば、連続操作が持つ利点(効率性)を保ちながら、少量でかつ多機能な製品を連続的に製造する生産方法の確立も期待でき、工業的価値が非常に高いと言える。一方、二槽連結型反応装置についても、高濃度かつ低粘度、低輸送費、乾燥の際の低エネルギーなどの数々の利点を併せ持った色々な多分散ラテックス粒子製造の革新的技術となる可能性を有していると期待される。

本論文に関する発表論文

第1章

- (1) 片岡邦夫, 大村直人, 矢野武史, 松崎慈文, 近藤健太郎, “回分および連続操作による酢酸ビニルの乳化重合ダイナミクス”, 化学工学論文集, **29**, 363-367 (2003)

第2章

- (1) Takeshi. Y., K. Endo, M. Nagamitsu, Y. Ando, T. Takigawa and N. Ohmura ; “Stochastic Modeling of Dynamic Behavior of Particle Size Distribution in Continuous Emulsion Polymerization”, *J. Chem. Eng. Japan*, Vol. **40**, 228-234 (2007)

第3章

- (1) Ohmura. N., K. Kitamoto, T. Yano and K. Kataoka ; “Novel Operating-Method for Controlling Latex Particle Size Distribution in Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate” , *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**. 5177- 5183 (2001)

第4章

- (1) 大村直人, 松崎慈文, 矢野武史, 北本圭吾, 片岡邦夫, “反応温度の周期操作を用いた酢酸ビニルの連続乳化重合”, 化学工学論文集, **29**, 378-381 (2003)

第5章

- (1) Ohmura. N., M. Nagamitsu, K. Kondo, T. Yano and H. Usui ; “Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate in a System of Two CSTR in Series” , *J. Chem. Eng. Japan*, Vol. **38**, 722-726 (2005)

謝辞

本研究を遂行するにあたり、暖かいご指導と御教示を賜り、本論文のまとめに導いていただきました神戸大学工学部応用化学科 大村直人教授に心から感謝いたします。

本論文の作成にあたり、親切な御助言と御指導を賜りました神戸大学工学部応用化学科 松山秀人教授、西野孝教授、西山覚教授に深く御礼申し上げます。

また本研究を進めるにあたり、多くの御助言と御指導を賜りました神戸大学名誉教授（現 関西化学機械製作（株））片岡邦夫氏、神戸大学工学部応用化学科 薄井洋基教授に深く感謝いたします。

実験装置の設計および製作、改良に関して御尽力下さいました神戸大学環境管理センター 吉村徳夫氏、神戸大学工学部応用化学科 熊谷宜久技術員に心から御礼申し上げます。

また各章の共同研究者である瀧川悌二氏、北本圭吾氏、松崎慈文氏、近藤健太郎氏、遠藤公高氏、安藤康喜氏、長光学氏に心より感謝いたします。

本論文をまとめるにあたり、暖かい言葉をかけていただき、激励して下さった先輩、後輩、友人諸氏に心より御礼申し上げます。

他多数の方々の御指導と御支援を受け、本書をまとめることが出来ました。この場を借りて深く感謝いたします。

最後に、本研究を遂行するにあたって、常に暖かく強く支援してくれました家族と両親に心から感謝いたします。