

連続懸濁重合攪拌槽反応器における分散液滴の 合一再分散頻度

幡手泰雄・黒川洋一*・大坪正仁**
濱田 浩・碓 醇・中塩文行***
(受理 昭和59年5月31日)

COALESCENCE AND RE-DISPERSION FREQUENCY OF DISPERSED DROPLETS IN A CONTINUOUS SUSPENSION POLYMERIZATION STIRRED TANK REACTOR

Yasuo HATATE, Yoichi KUROKAWA, Masatoshi OTSUBO,
Hiroshi HAMADA, Atsushi IKARI and Fumiyuki NAKASHIO

To explore the possibility of semi-continuous operations and polymer particle size controllings in the suspension polymerization, it is important to clarify the behavior of swarms of droplets in the continuous stirred tank reactor in a comparatively low polymerization region.

In this study the following three experiments were carried out:

[Exp. I] (1) Two separate flows having the same flow rate; one was a styrene flow with no initiator, and the other was a toluene flow involving a certain amount of initiator, were supplied as dispersion phase. At 360 to 1000 rpm the yield and degree of polymerization were measured in the continuous suspension polymerization.

(2) Equi-volume mixture of styrene and toluene was fed as dispersion phase, and the same experiment as mentioned above was carried out.

[Exp. II] A colored and a colorless dispersion flow were fed, and the degree of color for each droplet at the effluent was determined by a microscopic photo analysis.

[Exp. III] The mixing degree and the effective volume fraction of the dispersed phase in the heterogeneous continuous stirred tank reactor were determined from the tracer response test of the dispersion phase.

The following results were obtained;

- (1) In a heterogeneous continuous operation, the effective volume fraction of the dispersion phase might be reduced when the dispersion phase is lighter than the continuous phase.
- (2) The effects of revolution rate on coalescence and re-dispersion frequency per droplet were negligible although a marked effect was predicted.
- (3) Polyvinylalcohol (PVA), a stabilizer for droplets in the suspension polymerization, has a decreasing effect on droplet size. However, no effect from PVA was detected on the coalescence and re-dispersion frequency of the droplets in the low polymerization region.
- (4) The frequency per droplet of coalescence and re-dispersion was estimated to be about 0.01 min^{-1} from simulation of the polymerization results using the Monte Carlo method.

*栗田工業(株) **古河鋳業(株) ***九州大学工学部

緒言

懸濁重合は、温度制御やポリマーの分離が容易であり、不純物をほとんど含まない高品質のポリマーを得る事ができるというすぐれた特徴を持っているため、現在、工業的に大規模に採用されている重合法である¹⁾。しかしながら、懸濁重合は、操作中に生じる粘稠なポリマーの器壁等への付着現象や集塊現象のため、その連続化には問題を残している。このような問題に対する一つの対応策として、ある一定の重合率までは、連続的に攪拌槽で反応を行わせ、槽からの排出液について、回分操作により重合を完結させる半連続的重合法が考えられる。この方法等により、生成するポリマービーズの大きさを制御できる可能性がある²⁾。このような重合操作を理解するためには、連続攪拌槽中の分散液滴群の挙動についての詳細な検討が必要である。

そこで、本研究では以下に述べるような3通りの実験を行い、連続攪拌槽における分散液滴群に及ぼす操作条件の影響を多角的に検討した。

1. 実験法及び整理法

1.1 実験 I

連続攪拌槽中の分散液滴群の挙動、特に分散液滴同志の分散合一頻度に及ぼす操作条件の影響を検討するために、1.1.2で示す2通りの分散相供給法を用いて実験を行った。すなわち、種々の回転速度で、連続的に分散安定剤としてのPVA(ポリビニルアルコール)を含む場合と含まない場合の重合率、重合度及び平均液滴径の測定を行った。

1.1.1 試薬及び精製法

本実験に使用した試薬の精製法は次の通りである。重合開始剤 α, α' -アゾビスイソブチロニトリル(以下AIBNと略記)は、市販特級試薬を市販特級メタノールで再結晶し、 -25°C で保存し、使用した。スチレンモノマーは、市販品を10%チオ硫酸ナトリウム水溶液で洗浄後水洗し、10%水酸化ナトリウム水溶液で洗浄後水洗し、塩化カルシウム上で2~3昼夜乾燥後、窒素気流中で約20mmHgの減圧蒸留を行い、 -25°C で保存し、実験時にもう一度同様の減圧蒸留を行い、使用した。トルエンは、市販特級試薬を2%希硫酸で洗浄後水洗し、塩化カルシウム上で一昼夜

乾燥し、窒素気流中で約20mmHgの減圧蒸留を行ったものを -25°C で保存し、使用した。水は、蒸留水を2回イオン交換したイオン交換水を窒素気流中で減圧蒸留したものを使用した。PVA水溶液は、前記の水に窒素気流中で市販PVA(重合度:1500)を所定量加え、0.1wt%に調整して使用した。重合禁止剤 t -ブチルヒドロキシトルエンは、市販特級試薬を乳鉢で粉末状にして使用した。Table 1にスチレン、トルエンの操作温度 70°C における物性を示す。ここで、密度はピクノメーターで、粘度は落下球式粘度計(Höppler式)を用い、また界面張力は滴重法により求めた値である。

Table 1 Physical properties of reagents

Reagent	Density [g/cm ³]	Viscosity [cp]	Interfacial tension*	
			no PVA [dyn/cm]	0.1 wt% PVA [dyn/cm]
Styrene	0.8640	0.461	30.9	10.3
Toluene	0.8205	0.438	30.7	10.5

* Interfacial tension between the organic reagent listed in the first column and water involving no PVA or 0.1 wt% PVA.

1.1.2 分散相供給法

1) 液滴間の相互作用によって極端に反応成績が変化すると予想される供給法 一方の流れは開始剤を含まないスチレンモノマー流、もう一方の流れは開始剤AIBNを含むトルエン流という2つの分散相流れを流入させる供給法。

2) 液滴間の相互作用によってあまり反応成績がかわらないと予想される供給法 スチレン、トルエン、開始剤AIBNをあらかじめ混合し、1つの流れとして槽内へ供給する方法。

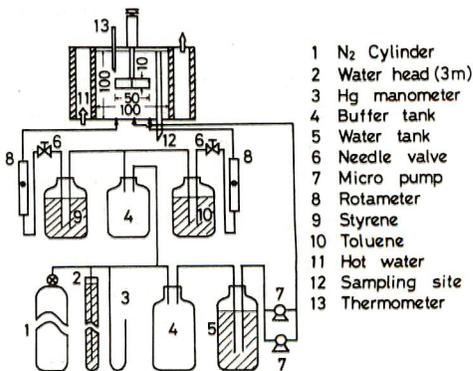


Fig. 1 Experimental apparatus

1.1.3 実験装置及び操作

本実験で使用した装置の概略を Fig. 1 に示す。攪拌槽本体は、上下面がステンレス板の二重円筒ガラス製で、外側の恒温ジャケットで攪拌槽内を 70℃ に保つようになっている。槽中央にはバドル型 4 枚羽根の攪拌翼が設けてあり、槽内壁に沿って槽径比 1/10 の邪魔板が 4 枚取り付けられている。

反応操作の手順は次の通りである。まず各々の流入経路に連続相（水又は 0.1wt % PVA 水溶液）、及び分散相試料（分散相供給法 1）、2）を参照）を接続し、攪拌槽内及び経路内をすべて窒素置換する。連続相及び分散相を各々所定流量で攪拌槽内へ供給する。液の流入後、所定の回転速度に調節し、液がサンプリング口よりオーバーフローして流出した時を反応開始点とする。サンプリングは、平均滞留時間（ $\theta=120$ min）の 2~3 倍運転した後から行った。

1.1.4 分析法

スチレンの懸濁重合反応は、採取したポリマー重量より重合率を求めたものが多いが、器壁等への付着のおそれがあり、残留モノマーの定量もあわせて行う必要がある。本研究では、残留モノマー及び生成ポリマーの両方の測定より重合率を求めた。

$$\text{重合率} = \frac{\text{生成ポリマー重量}}{\text{残留モノマー重量} + \text{生成ポリマー重量}} \quad (1)$$

生成ポリマーの定量は沈殿法により行い、残留モノマーの定量は、既知量のエチルベンゼンを内部標準物質として、ガスクロマトグラフィーで行った。但し、連続相として 0.1 wt % PVA 水溶液を使用した場合は、液が乳化してガスクロマトグラフィーにかけられない場合があり、その場合には次式よりサンプル中の残留モノマー重量を推定した。

$$\text{残留モノマー重量} = 0.0413 \times \text{サンプル重量} - \text{ポリマー重量} \quad (2)$$

式中の数値 0.0413 は、供給時のスチレンの質量分率を示す。生成ポリマーの分子量分布の測定は、GPC 法（Gel Permeation Chromatography）により行った。高速液体クロマトグラフは東洋ソーダ（株）製、HLC-802UR を使用した。溶媒として THF（テトラヒドロフラン）を用い、検量線は標準スチレンポリマーを用い、作成した。Fig. 2 に検量線の代表例を示す。

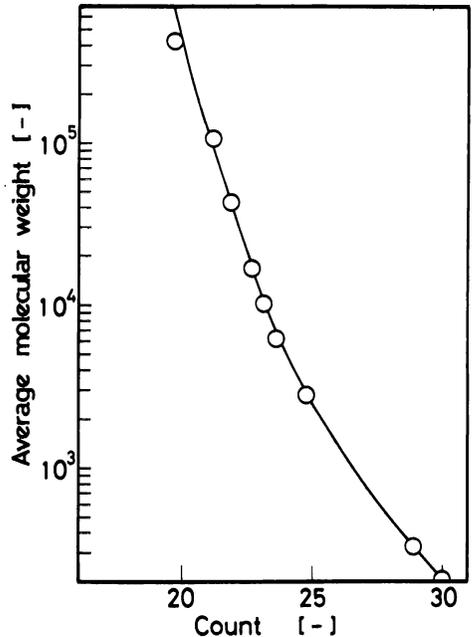


Fig. 2 Calibration curve for GPC

1.1.5 平均液滴径の測定

平均液滴径の測定の手順は次の通りである。液滴間の合一を防ぐために 5 % の濃厚 PVA 水溶液を入れたシャーレ上に、反応器出口から少量の反応液を素早くサンプリングし、直接写真撮影と顕微鏡による写真撮影を並行して行った。前者の撮影法による最終倍率は 20~30 倍であり、後者の場合は約 170 倍であった。この様にして得られた写真より、個々の液滴径を直接物指で測定し、次式より Sauter 平均径を求めた。

$$\bar{d}_{ps2} = \frac{\sum n_i d_{pi}^3}{\sum n_i d_{pi}^2} / (\text{倍率}) \quad (3)$$

1.2 実験 II

連続攪拌槽内の液滴群の分散合一頻度を調べるために、種々の回転速度で、連続相に PVA を含む場合と含まない場合について、無着色のトルエン流の外に着色したトルエン流を 1/10 の供給速度で流入させ、液滴群の着色の程度をカラー写真撮影によって求めた。

1.2.1 試薬及び精製法

本実験で使用した試薬は次の通りである。トルエンは市販特級試薬をそのまま使用した。着色トルエン

(青色)は市販特級試薬に市販の油性インクを 1/10 vol % の割合で加えたものを使用した。水は蒸留水を用い、PVA 水溶液を使用する場合は蒸留水に市販の PVA を所定量加え、0.1 wt % に調製し、使用した。

1. 2. 2 実験装置及び操作

実験 I と同様の装置を使用した。実験操作の手順は次の通りである。連続相として水、又は 0.1wt % PVA 水溶液、分散相としてトルエン及び着色トルエンを各々所定の流量で 70 °C の攪拌槽内へ供給する。液の流入後所定の回転速度に調節し、サンプリング口より液がオーバーフローして流れた時から平均滞留時間 ($\theta=12.4$ min) の 3~4 倍運転を行って定常状態に達せしめた後、サンプリングを行った。カラーフィルムを用いて直接写真撮影と顕微鏡による写真撮影を行い、以下に述べる解析法で液滴群の分散一頻度等を推定した。

1. 2. 3 解析法

上記のようにして得られた写真とネガを観察し、液滴をその染色の程度によって 4 種類に分類する。すなわち、ほぼ原液に近いものを deep, わずかに着色の程度を認められるものを thin, その中間のものを intermediate と呼び、その他のものは着色がないものと判定する。そして、それらの各々を個数分率で示し、同時に Sauter 平均径を求めた。

1. 3 実験 III

本研究における反応は、連続攪拌槽における異相系の反応であり、分散相有効容積を知る必要がある。そこで、パルス応答実験により槽内の巨視的な混合状態を検討した。

1. 3. 1 試薬及び精製法

試薬は、実験 II で用いたものと同様である。ここで、0.1 vol % の着色トルエンはトレーサーとして用いた。

1. 3. 2 実験装置及び操作

実験 I で用いた装置をそのまま使用した。実験操作の手順は次の通りである。連続相として水、又は 0.1

wt % PVA 水溶液、分散相としてトルエンを各々所定の流量で 70 °C 攪拌槽内へ供給する。液の流入後、所定の回転速度に調節し、サンプリング口より液がオーバーフローした時点から平均滞留時間 ($\theta=120$ min) の 2.5 倍、すなわち、ちょうど 5 時間経過した時にトレーサー 1 ml を槽下部より注射器で注入する。その後、所定の時間ごとにサンプリングを行い、各サンプルのトレーサー濃度を定量した。応答実験終了後、全体の実容積 V_R を測定した。

1. 3. 3 分析法

トレーサー濃度はサンプルの分散相のみを分離採取後、適量のトルエンで希釈し、吸光光度法で決定した。

1. 3. 4 整理法

体積 V [l] の連続攪拌槽において、流体が体積流量 v [l/min] で流れ、完全混合が達せられていると仮定する。今、時刻 $t=0$ で微量のトレーサー w [kg] を反応器入り口に瞬間的に注入した場合の、時間 t における反応器出口のトレーサー濃度 $C_t(t)$ を測定する場合を考える。トレーサーについての物質収支及び初期条件は次式のようになる。

$$0 - vC(t) = V(dC(t)/dt) \quad (4)$$

$$C(0) = w/V = C_0 \quad (5)$$

(4), (5)式より

$$C(t) = C_0 e^{-t/\theta} \quad (6)$$

すなわち、 $\ln \{C(t)/C_0\} = -(t/\theta)$ (7)

したがって、槽内が完全混合であれば、規格化された分散相トレーサー濃度 $C(t)/C_0$ の対数を縦軸に、無次元時間 t/θ を横軸にとれば、傾きが -1 の直線関係が得られることがわかる。各実験条件について、 $\ln \{C(t)/C_0\}$ 対 t/θ の関係をプロットし、混合状態及び有効容積率を推定する。

2. 実験結果及び考察

2. 1 実験結果

実験 I Table 2a 及び 2b にそれぞれ、分散相供給法 1) 及び 2) についての反応条件を示す。Fig. 3 に重合率及び重量平均分子量の経時変化の代表的な実験結果を示す。この図から、重合率及び重量平均分子量が平均滞留時間の 3 倍程度の運転でほぼ定常状

Table 2 a Experimental conditions at 70°C for Exp. I

Run No.	Rev. rate [min ⁻¹]	Con. flow rate [ml/min]	Phase PVA conc. [wt%]	Dis. Phase Styrene [ml/min]	Dis. Phase Toluene [ml/min]
1	360	6.00	0	0.30	0.30
7	1000				
8	360				
9	660				
10	1000				
11	360				
12	660				
13	1000				
14	360				
15	1000				
16	660				
17	1000				

$C_{I,f}^T = 0.08 \text{ mol/l}$, $C_{I,f}^S = 0.0 \text{ mol/l}$

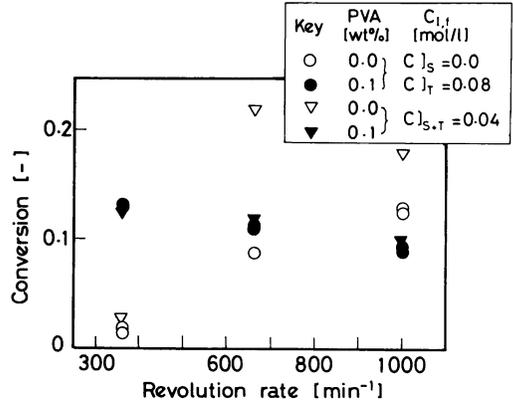


Fig. 4 Effect of operating parameters on monomer conversion

Table 2 b Experimental conditions at 70°C for Exp. I

Run No.	Rev. rate [min ⁻¹]	Phase PVA conc. [wt%]	Con. flow rate [ml/min]	Dis. flow rate [ml/min]
22	360	0	6.0	0.6
23	1000			
24	360	0.1		
25	1000			
26	660	0		
30	660			

$C_{I,f}^{T+S} = 0.04 \text{ mol/l}$

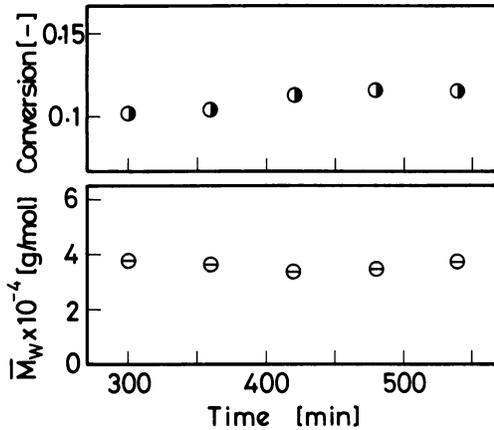


Fig. 3 Experimental data for Run No. 10

態に達する事がわかる。ここでは、測定上の誤差を考慮し、平均滞留時間の5倍程度の運転を行い、定常状態が認められた後の測定値の平均を実験値として採用した。Fig. 4に重合率に及ぼす回転速度の影響を示す。この図から、以下の事がわかる。

(i) PVA を含まない場合 分散相の供給方法の違いによって、攪拌速度の増加に伴う転化率の増減の傾向に大きな差が認められる。分散相として、スチレン流及びトルエン流の2つの別々の流れで供給し、トルエン流のみに開始剤が含まれる場合(分散相供給法(1))には、回転速度の増加と共に転化率が增大し、見掛け上、攪拌速度の増加が分散液滴群の相互作用を増大させている事を示している。一方、スチレンとトルエンをあらかじめ混合し、分散相として1つの流れで供給した場合(分散相供給法(2))には、攪拌速度が360から660 rpmに増加するに従い、転化率が2.6から21.5%と増加するが、攪拌速度1000 rpmでは転化率は18.2%となり、必ずしも攪拌速度と共に転化率は増大していない事がわかる。

(ii) PVA を含む場合 分散相供給法(1)及び(2)で転化率に差は認められず、この場合には、分散相の供給方法の違いは分散液滴群の挙動に影響を与えない事を示している。また、回転速度と共に転化率が減少していくという極めて特異な現象も示している。

Fig. 5に生成ポリマーの重量平均分子量に及ぼす回転速度の影響を示す。この図から以下の事がわかる。

(i) PVA を含まない場合 生成ポリマーの平均分子量と回転数との関係は、転化率の場合と同様、分散相の供給方法によって明らかに差異が認められる。分散相供給法(1)では、回転数と共に生成ポリマーの平均分子量が増大しているのに対し、分散相供給法(2)では回転数によらず、生成ポリマーの平均分子量は一定値を示している。また、いずれの回転数においても、供給法(1)の方が供給法(2)よりも、より高い分子量のポリ

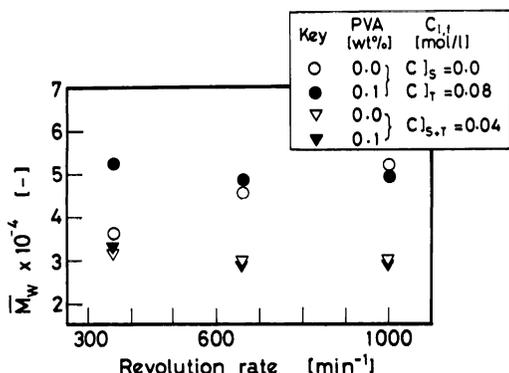


Fig. 5 Effect of operating parameters on weight average molecular weight of produced polymer.

マーを生ずる事がわかる。

(ii) PVA を含む場合 転化率の場合と異なり、分散相の供給方法の違いによって、生成するポリマーの分子量が異なる事を示している。また、生成ポリマーの重量平均分子量は回転数によらず、ほぼ一定となり、分散相供給法(1)では約5万、分散相供給法(2)では約3万となる。

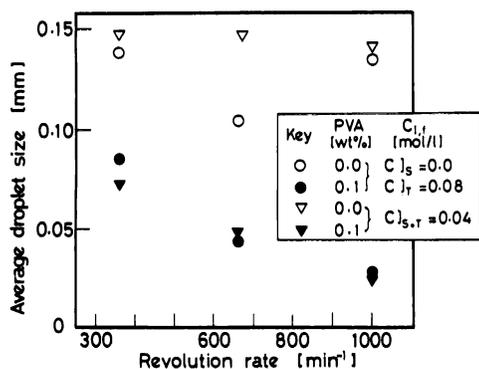


Fig. 6 Effect of operating parameters on average droplet size

Fig. 6 に平均液滴径に及ぼす回転速度の影響を示す。この図から以下の事がわかる。

(i) PVA を含まない場合 分散相の供給方法によって平均液滴径が異なる事及び平均液滴径は回転数の増加に伴って小さくならない場合がある事がわかる。分散相供給法(1)では、平均液滴径は回転速度の増加に伴いある程度までは減少するが、高回転速度側で再び増大することを示している。分散相供給法(2)では、回転速度の影響はほとんど存在せず、回転数の増加と共にわずかに平均径が減少するのが認められる。

(ii) PVA を含む場合 平均液滴径は分散相供給法の違いの影響を受けず、また回転速度の増加に伴い、減少して行くことを示している。

実験 II 分散相の流れを流量で 1:10 の 2 つの流れとし、少ない流量の 1/11 の流れの方を着色しておき、反応器出口の液滴群の着色の程度を観察した。

Table 3 Experimental conditions at 70°C for Exp. II

Run No.	Rev. rate [min ⁻¹]	Con. flow rate [ml/min]	Phase PVA conc. [wt%]	Dis. Phase Toluene [ml/min]	Colored Toluene [ml/min]
18	360, 660, 1000	60	0	3.0	0.3
19					
20			0.1		
21					

Table 3 に実験 II の操作条件を示す。Figs. 7 及び 8 に、それぞれ PVA を含まない場合及び PVA を含む場合について、着色液滴数の割合と回転数との関係を示す。一般に、回転速度の上昇に伴い、原液に近い液滴群 (deep) が減少し、着色した液滴群 (intermediate 又は thin) が増加することが予想される。このような傾向は、PVA を含まない場合の Fig. 7 の方に典型的にあらわれている。しかしながら、PVA を含む Fig. 8 の場合には、回転数 660 rpm と 1000 rpm では着色液滴の割合は余りかわらない事がわかる。これは液滴径が小さい為と考えられる。Fig. 9 に、実

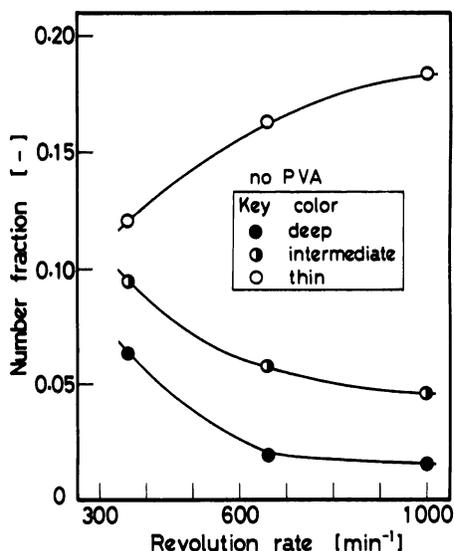


Fig. 7 Effect of revolution rate on coalescence using colored droplets

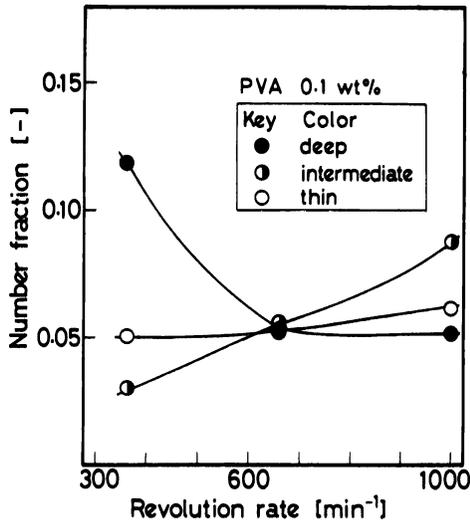


Fig. 8 Effect of revolution rate on coalescence using colored droplets

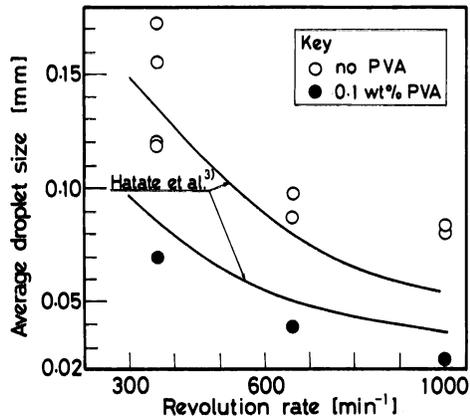


Fig. 9 Effect of revolution rate on average droplet size in the case of no polymerization

験Ⅱの場合についての平均液滴径に及ぼす回転速度の影響を示す。予測通り、平均液滴径 (Sauter 平均径) は、PVA の添加の有無によらず、回転速度の上昇に伴い減少し、また PVA 添加の場合には界面張力が著しく低下するため、かなり液滴径は小さくなる事がわかる。図中の実線は、幡手ら³⁾による実験式からの計算値を示しているが、良い一致が認められる。

実験Ⅲ 定常状態で、パルス状に着色トルエンを少量注入し、トレーサー応答実験を行った。Table 4 に実験Ⅲの操作条件を示す。Figs. 10 及び 11 に、

Table 4 Experimental conditions at 70°C for Exp. Ⅲ

Run No.	Rev. rate [min ⁻¹]	Phase PVA conc. [wt%]	Con. flow rate [ml/min]	Dis. flow rate [ml/min]
27	360	0	6.0	0.6
28	660			
29	1000			
31	360	0.1	6.0	0.6
32	660			

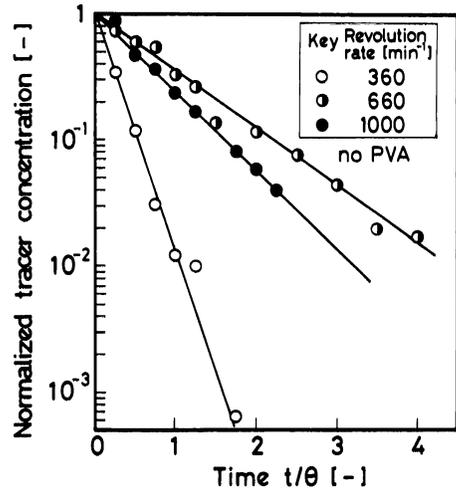


Fig. 10 Tracer response test

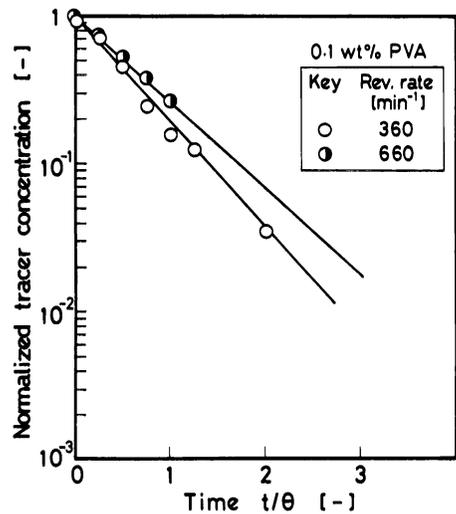


Fig. 11 Tracer response test

それぞれ PVA を含まない場合及び PVA を含む場合のトレーサー応答実験の結果を示す。これらの図より、

(1)いずれの場合も濃度と時間の関係は直線で充分良く近似されており、PVAの添加の有無にかかわらず、各々の回転速度において巨視的な完全混合が達せられている事、しかしながら、(2)これらの直線の傾きは660 rpmの実験を除いて-1ではない事がわかる。すなわち、360及び1000 rpmの実験では、完全混合は達成されているが供給分散相容積分率と反応器内における実際の分散相の有効容積分率との間に差があ

Table 5 Effective volume of reactor at 70°C

PVA [wt%]	Rev. rate [min ⁻¹]	V _R /V ₀ * [-]	φ _{DR} /φ _{D0} ** from Figs. 10 11
0	360	0.997	0.231
	660	0.953	0.962
	1000	0.819	0.813
0.1	360	0.921	0.621
	660	0.786	0.744
	1000	0.478	-

* From direct measurements, where V₀ = 0.780 l at 343 K

** φ_{D0} = 0.10 [-]

る事がわかる。Table 5に、Figs. 10及び11の傾きから反応器内の有機相有効容積分率と供給口の有機相分率との比を計算し、操作条件と共に示す。ここで、φ_{DR}は反応器内の実際の分散相容積分率を表わし、φ_{D0}は流入基準の分散相容積分率を表わす。また、気泡の巻き込み等による全体の実容積の減少を検討するために、各々の回転速度における実際の実容積V_Rと液を反応器に完全に満した場合の容積V₀との比V_R/V₀をTable 5にあわせて示した。これらの値より、PVAを含まない360 rpmでは、全体の実容積は変化しておらず、分散相の有効容積が減少している事がわかる。また、660 rpmでは、これら2つの値はほぼ等しく1に近い値を示しており、反応器が極めて有効に使われた事を示している。1000 rpmでは、約2割の実容積の減少が認められる。PVAを含む場合も同様の傾向が認められるが、PVAを含まない場合に比べてかなり大きな実容積の減少が存在する。これは、PVAによって引き起こされる泡立ち(乳化)の為である。

2. 2 実験結果の考察

実験Ⅰ、Ⅱ、Ⅲの結果より得られた知見に基き、総合的な考察を行う。

巨視的混合状態の影響 懸濁重合のような2相を形成する系の連続攪拌槽操作においては、見掛け

上完全混合が達成されているような回転速度においても著しい分散相の有効容積の減少が存在するので注意を要する。また、装置によっては、本研究で確かめられたように、回転速度の増加に伴い気泡の巻き込みが生じ、全体の実容積が減少し、見掛け上の平均滞留時間よりもかなり小さい平均滞留時間で操作するような事もある。気泡の巻き込みは安定剤として添加したPVAによってさらに強められる。この場合、高回転数では溶液はほとんど乳化しており、連続相と分散相の分離が極めて困難になる。

分散合一頻度の推定 モンテカルロ法を用いて実験結果のシミュレーションを行い、分散液滴同志の分散合一頻度の推定を行った。

モンテカルロ法の手順を以下に示す。この場合、(1)槽内の液滴数及び滴の大きさは変化せず、一定であり、(2)液滴同志の合一は2個の滴のみで起こり、(3)合一の瞬間に濃度は均一になり、全く同じ2個の滴として再分散する、(4)合一再分散の頻度は一定であり、かつ、各液滴の合一の機会はすべての滴について同じであるという仮定をおく。槽内の滴数がN個であるとして、これに各々1~Nの番号をつける。〈流入流出〉1からNまでの乱数表により1個の乱数R₁を発生させ、R₁に相当する識別番号の滴は槽外に流出したものととして、この番号に新たに供給口の状態を設定する。〈合一、再分散〉同様に、I個の対の乱数、すなわち、2I個の乱数を発生させ、それらの対の識別番号に相当する滴が合一再分散するとし、各々の濃度の平均値を各々の滴の濃度とする。〈反応〉各液滴について、時間Δtだけ反応を行わせる。ここでΔtとは、1個の滴が槽内に入ってから次の滴が入るまでの時間であり、言い換えると平均滞留時間θを全液滴数Nで割ったものである。以上のような流入流出、合一分散、反応という操作を繰り返し、各々の平均濃度が定常状態になるまで続ける。

モンテカルロ法によるシミュレーションの計算結果をFigs. 12及び13に示す。Fig. 12は分散合一頻度ω_iと重合率の関係を、Fig. 13はω_iと重量平均分子量との関係を示す。ここで、ω_iは単位時間あたりの液滴1個に関する分散合一頻度を表わし、次式で示される⁴⁾。

$$\omega_i = 2I/\theta \quad (8)$$

実験Ⅲの結果より、PVAを含まない660 rpmの場合のみが、実容積及び有効分散相分率の減少が存在しないことがわかっている。そこで、この場合の実験

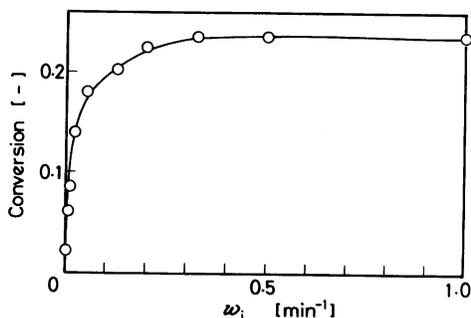


Fig. 12 Calculation of conversion against ω_i by Monte Carlo method

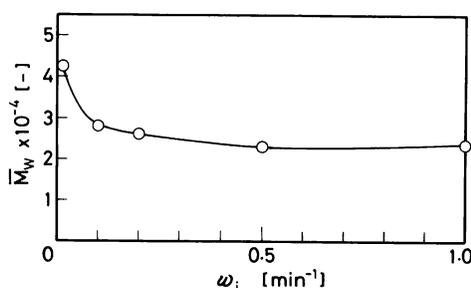


Fig. 13 Calculation of weight average molecular weight against ω_i by Monte Carlo method

結果とモンテカルロ法によるシミュレーションの計算結果を比較検討することによって、 $\omega_i = 0.01 \text{ min}^{-1}$ という推定結果を得た。次に、実験Ⅲの結果より得られた有効実容積 V_R 及び有効分散相分率 ϕ_{DR} より、各実験条件に対する実際の平均滞留時間を推算した。

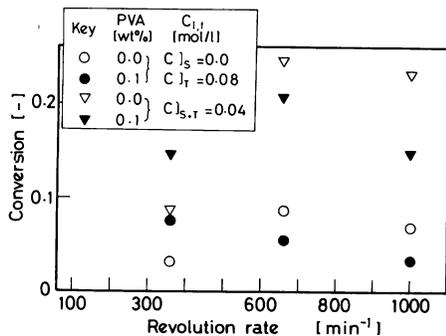


Fig. 14 Calculation results of conversion for operating conditions by Monte Carlo method

Figs. 14 及び 15 に、これらの値に基づいて、 $\omega_i = 0.01 \text{ min}^{-1}$ としてモンテカルロ法により、それぞれ重合率及び重量平均分子量を計算した結果を示す。これらの図と実験Ⅰの結果 (Figs. 4 及び 5) とと比較することにより、PVA を含む場合の分散相供給法

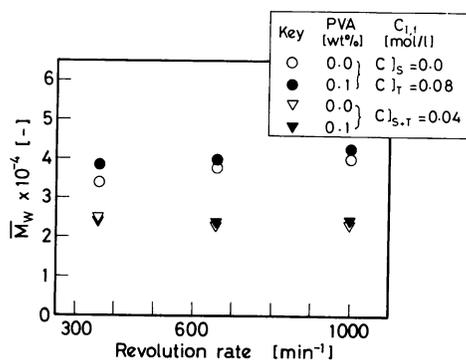


Fig. 15 Calculation results of weight average molecular weight for operating conditions by Monte Carlo Method

(2)の重合率の計算結果を除いて、モンテカルロ法による計算値と実測値は比較的良く一致している。これらの結果を総括すると、分散液滴同志の分散合一頻度は、回転数 360~1000 rpm の範囲では $\omega_i = 0.01 \text{ min}^{-1}$ 程度で、ほとんど一定であり、攪拌速度の増大に伴う液滴群の分散合一頻度の増大は認められなかった。この点については、さらに詳細な検討を加える必要があると思われる⁵⁾。また、本研究で得られるような 25% 以下の低重合率範囲—実際の懸濁重合の場合では、トルエンを除いて考える必要があり、この値の半分 12% 以下の重合率範囲—では、PVA の添加の有無によって分散合一頻度に差は生じないことがわかった。

結 言

懸濁重合の連続化又は半連続化の可能性を知るために、連続攪拌槽における分散液滴群の挙動に及ぼす操作条件の影響を検討した。その結果、以下のことがわかった。

- (1) 本研究のような連続攪拌槽における異相系操作では、分散相の有効容積について注意する必要がある。本研究では、PVA を含まない場合で低回転速度の実験においては、著しく分散相の容積が減少しており、ほとんど反応が進行しない原因となった。
- (2) 本研究で使用した反応器は、回転速度の増加に伴わない、気泡の巻き込みを引き起こし、全体の実容積が減少し、平均滞留時間の減少が観測された。
- (3) 回転速度の増加は、液滴群の分散合一頻度を促進すると考えられるが⁵⁾、本研究の S₂ 懸濁重合ではほとんどその傾向がないことがわかった。
- (4) PVA の添加は、界面張力を低下させ、液滴径を

小さくする効果があるが、本研究で得られるような低重合率範囲では分散合一頻度は、無添加の場合と差がないという結果を得た。

(5) モンテカルロ法による本重合結果のシミュレーションより、本重合法における液滴群の分散合一頻度は、 0.01 min^{-1} 程度であることが推定された。

Nomenclature

$C_{i,t}$	= initiator concentration in feed	[mol/l]
$C_{i,t}]_s$	= initiator concentration in feed styrene flow	[mol/l]
$C_{i,t}]_T$	= initiator concentration in feed toluene flow	[mol/l]
$C_{i,t}]_{s+T}$	= initiator concentration in styrene and toluene mixture flow	[mol/l]
C_0	= tracer concentration at $t=0$	[kg/l]
$C(t)$	= tracer concentration at time t	[kg/l]
\bar{d}_{p32}	= Sauter average droplet size	[mm]
I	= number of coalescence and re-dispersion during each feed interval of droplet	[-]
\bar{M}_w	= weight average molecular weight of produced polymer	[-]
N	= number of droplets for Monte Carlo method	[-]
PVA	= polyvinyl alcohol or its concentration in continuous phase	[wt %]
t	= time	[min]

Δt	= feed interval for each droplet ($=\theta/N$)	[min]
V	= reactor volume	[l]
V_0	= nominal reactor volume ($=0.780 \text{ l}$)	[l]
V_R	= actual reactor volume	[l]
v	= volume flow rate	[l/min]
w	= mass of tracer for response test	[kg]
θ	= average residence time	[min]
ϕ_{D0}	= nominal volume fraction of dispersion phase ($=0.1$ [-])	[-]
ϕ_{DR}	= actual volume fraction of dispersion phase	[-]
ω_i	= coalescence and re-dispersion frequency per droplet	[min ⁻¹]

Literature cited

- 1) 佐伯康治 “ポリマー製造プロセス” 工業調査会 (1971)
- 2) 田中真人, 伊積 孝, 化学工学協会第49年会講演要旨集, I 314 (1984)
- 3) 幡手泰雄, 山口伸二, 碓 醇, 化学工学協会鹿児島大会講演要旨集, A 15 (1977)
- 4) Y. Hatate, A. Ikari, K. Kondo, F. Nakashio, *J. Chem. Eng. Japan*, 17 (3) (1984)
- 5) 駒沢 勲, 化学工学協会編, “化学機会技術22” pp.1-24 丸善 (1970)