

乳化共重合反応のシミュレーション

高分子材料研究所 第二研究グループ 松崎英男

基本的な乳化重合は、水、乳化剤、水溶性開始剤、及びモノマーの4成分から構成される複雑な異相系ラジカル重合である。工業的にはさらに成分が多様化し、益々複雑さを極めることになる。従って、その動力学的挙動を定量的に解析することは容易ではない。しかし、その複雑さ故に、定量的に重合プロセスを解析することは工業的にも極めて重要である。

本研究の目的は、乳化共重合動力学理論に基づいたシミュレーションシステムを作成してその妥当性を検証するとともに工業的な利用を可能とすることにある。

本研究で用いた埜村らの提唱する乳化共重合動力学理論は、スチレン-メタクリル酸メチル共重合系でその妥当性が詳細に検証されており、精度及び実用性の両面で高く評価されている。今回、この動力学理論により反応性比が極端に異なる酢酸ビニル-メタクリル酸メチル共重合系についても重合挙動及び粒子生成挙動を正確に予測できることを確認し、同理論の有効性を明らかにした。さらにゲル効果を考慮して反応速度定数を取り扱うことで計算精度を向上できることを確認した。また、この取り扱いが工業的な利用の面でも重要であることをセミバッチプロセスの除熱挙動予測から明らかにした。

1 緒言

乳化重合反応は、水中に分散した微小な粒子を主要な重合場とする異相系のラジカル重合反応である。水相-粒子間でのモノマー及びラジカル種の移動を考慮する必要があり、その動力学は均相系に比べ極めて複雑となる。単独乳化共重合の動力学については有名なSmith-Ewartの研究¹⁾を始めとして数多くの研究が報告されている。埜村らもスチレン(St) 酢酸ビニル(VAc) 及びメタクリル酸メチル(MMA)などの単独乳化重合系について実験的、理論的に詳細な検討を行い、実用的かつ高精度な動力学理論を確立している^{2), 3), 4)}。さらに埜村らは、単独系での理論を共重合系に拡張し、St-MMAの乳化共重合反応を詳細に解析して、その妥当性を確認している^{5), 6), 7), 8)}。本研究では、モノマー反応性比が極端に異なるVAc-MMAの2元回分乳化共重合反応について、同理論でのシミュレーションを行い、計算結果と実験値を比較して理論の妥当性を検証した。また、停止反応速度定数を粒子内ポリマー濃度、即ち反応率の関数として取り扱うことがシミュレーション精度向上に有効であることを確認した。さらに工業的な乳化重合プロセスへの適用を目的として、本シミュレーションシステムをセミバッチ(半回分)プロセスに拡張した。計算によりラテックス製造時の除熱挙動が予測可能で、正確な予測のためには特にゲル効果の取り扱いが重要であることがわかった。

2 乳化共重合反応の動力学理論

本研究で使用した回分(バッチ)二元乳化共重合反応の動力学理論について説明する。理論式の導出と評価は既報にて詳細に議論されているので^{4), 5), 6)}、ここでは本研究で用いた理論式の概説に留める。

2.1 乳化共重合反応速度

乳化共重合反応に用いられるA、B各モノマーの重合反応速度 r_{pa} 、 r_{pb} 、及び全重合速度 r_{pt} [g/cm³-w・sec](w:water)は、粒子濃度 N_T [particles/cm³-w]、粒子内のA、Bモノマーを活性末端とするA、Bラジカルの平均個数 \bar{n}_a 、 \bar{n}_b [molecules/particles]、粒子内のA、Bモノマー濃度 $[M_a]_p$ 、 $[M_b]_p$ [mol/dm³-p](p:particle)を用いて次式で表すことが出来る。

$$r_{pa} = -\frac{dM_a}{dt} = (k_{pa} [M_a]_p n_a + k_{pba} [M_a]_p n_b) N_T M_{ga} / N_a \quad (1)$$

$$r_{pb} = -\frac{dM_b}{dt} = (k_{pbb} [M_b]_p n_b + k_{pab} [M_b]_p n_a) N_T M_{gb} / N_a \quad (2)$$

$$r_{pt} = r_{pa} + r_{pb} \quad (3)$$

ここで、 M_a は水1cm³当りの未反応モノマー重量[g/cm³-w]、 k_{pba} はB-ラジカルのA-モノマーに対する成長反応速度定数[dm³/mol・sec]、 M_{ga} はA-モノマーの分子量[g/mol]、 N_a はアボガドロ数[molecules/mol]である。上式が示すように、乳化共重合反応を予測するためには、(1)粒子濃度、(2)粒子内の各ラジカルの平均個数、(3)粒子内の各モノマー濃度が定量的に把握されなければならない。

2.2 粒子内の各ラジカルの平均個数について

2.2.1 粒子内平均ラジカル個数の理論計算

粒子内のラジカル個数を増減させる要因は、ラジカルの侵入、脱出、及び粒子内での停止反応である。従って、A-ラジカルを n_a 個、B-ラジカルを n_b 個、合計で n 個のラジカルを保有する粒子1個に注目すると、 n_a 、 n_b 、及び n は以下の式を満足する。

$$n_a + n_b = n \quad (4)$$

$$\frac{dn_a}{dt} = \left(\frac{e}{N_T} \right) - k_{tpaa} \left(\frac{n_a^2}{V_p} \right) - k_{tpab} \left(\frac{n_a \cdot n_b}{V_p} \right) - k_{fa} n_a - (k_{pab} + k_{mab}) [M_b]_p n_a + (k_{pba} + k_{mba}) [M_a]_p n_b \approx 0 \quad (5)$$

$$\frac{dn}{dt} = \left(\frac{e}{N_T} \right) - k_{tpaa} \left(\frac{n_a^2}{V_p} \right) - 2k_{tpab} \left(\frac{n_a \cdot n_b}{V_p} \right) - k_{tpbb} \left(\frac{n_b^2}{V_p} \right) - (k_{fa} \cdot n_a + k_{fb} \cdot n_b) \approx 0 \quad (6)$$

ここで e は水相内ラジカルの粒子への侵入速度、 a は水相からポリマー粒子内へ侵入したラジカルの内A-ラジカルとなる割合、 k_{tp} は粒子内でのラジカル相互停止反応速度定数、 k_f はラジカル脱出速度定数、 k_m はモノマーへの連鎖移動反応速度定数、 V_p は粒子体積を表す。一般的な乳化重合条件において定常状態では式(5)は良い精度で次式により近似できる。

$$(k_{pab} + k_{mab}) [M_b]_p n_a = (k_{pba} + k_{mba}) [M_a]_p n_b \quad (7)$$

さらに $k_p \gg k_m$ であることを考慮し、式(7)を用いてパラメーター P_a を次式で定義する。

$$P_a = \frac{n_a}{n} = \frac{k_{pbb} \cdot a \cdot [M_a]_p}{k_{pbb} \cdot a \cdot [M_a]_p + k_{paa} \cdot b \cdot [M_b]_p} \quad (8)$$

ただし α はモノマーの反応性比を表す。(8)式より、

$$P_b = 1 - P_a, \quad n_a = P_a \cdot n, \quad n_b = P_b \cdot n \quad (9)$$

次に系に存在する全粒子について注目し、その粒子1個に存在するA、B-ラジカルの平均個数を \bar{n}_a 、 \bar{n}_b 、またその和即ち粒子内平均全ラジカル数を \bar{n}_t で表すと、

$$\bar{n}_t = \frac{n \cdot n N_n / N_T}{n \cdot (n_a + n_b) N_n / N_T} = \bar{n}_a + \bar{n}_b \quad (10)$$

N_n [particles/cm³·w] は n 個のラジカルを保有する粒子の数。従って、(9)(10)式から

$$\bar{n}_a = \frac{n \cdot n_a N_n / N_T}{n \cdot n N_n / N_T} = P_a \cdot \bar{n}_t \quad (11)$$

$$\bar{n}_b = \frac{n \cdot n_b N_n / N_T}{n \cdot n N_n / N_T} = P_b \cdot \bar{n}_t \quad (12)$$

以上から、 \bar{n}_t の値が予測できれば \bar{n}_a 、 \bar{n}_b の値が予測できることになる。

この \bar{n}_t は、共重合系でも単独系同様、粒子内に n 個のラジカルを保有する粒子についての収支式と、水相内ラジカルに関する収支式を連立させて求めることが出来る。ただし共重合系では異種のラジカルが共存することになるので、先の収支式には平均反応速度係数法により定義(2.2.2参照)される、平均ラジカル脱出速度係数 (\bar{k}_f)、平均ラジカル停止反応速度係数 (\bar{k}_{tp})、平均ラジカル侵入速度係数 (\bar{k}_a)、水相内平均ラジカル停止反応速度係数 (\bar{k}_{tw}) を使用する。

まず、 n 個のラジカルを保有する粒子数 N_n の収支式(侵入、脱出、停止によるラジカル数増減の収支)は、平均反応速度係数を用いて、以下の通り記述できる。

$$\frac{dN_n}{dt} = \left(\frac{e}{N_T} \right) N_{n-1} + \bar{k}_f (n+1) N_{n+1} + \frac{\bar{k}_{tp}}{2} \left[\frac{(n+2)(n+1)}{V_p} \right] N_{n+2} - \left(\frac{e}{N_T} \right) N_n + \bar{k}_f n N_n + \frac{\bar{k}_{tp}}{2} \left[\frac{n(n-1)}{V_p} \right] N_n \quad (13)$$

同様に、水相内のラジカル濃度についての収支式は、

$$\frac{d[R^*]_w}{dt} = r_{iw} + \sum_{i=1} \bar{k}_f i N_n - 2 \bar{k}_{tw} [R^*]_w^2 - e \quad (14)$$

となる。 $[R^*]_w$ は水相内の全ラジカル濃度を表し、粒子の表面積を a_p とすると、 e と以下の関係になる。

$$e = \bar{k}_a a_p [R^*]_w N_T \quad (15)$$

(13)(14)式に定常状態近似 ($dN_n/dt=0, d[R^*]_w/dt=0$) を適用し、それぞれ、整理、無次元化すると以下の通り書き換えることが出来る。

$$\begin{aligned} N_{n-1} + m(n+1)N_{n+1} + (n+2)(n+1)N_{n+2} \\ = N_n + mnN_n + n(n+1)N_n \\ = (1+m\bar{n}_t + Y) N_n \end{aligned} \quad (16)$$

(16)(17)式中の各無次元パラメーターは、各平均反応速度係数及び r_i 、 V_p (後述) から以下の通り定義するものである。

$$m = \left(\frac{2eV_p}{\bar{k}_{tp}N_T} \right), \quad Y = \left(\frac{2r_iV_p}{\bar{k}_{tp}N_T} \right), \quad m = \left(\frac{\bar{k}_fV_p}{\bar{k}_{tp}} \right), \quad Y = \left(\frac{\bar{k}_{tw}\bar{k}_{tp}}{\bar{k}_a^2N_TV_p} \right) \quad (18)$$

(18)の中で、 Y は予測困難な e を含むため、(16)と(17)を連立させて Y を消去し、 \bar{n}_t を m 、 Y より求めることが検討され、 \bar{n}_t は解析解としては得られないが、数値解として求められている。シミュレーションに際しては数値解では現実的ではない。そこで多くの近似解が報告されているが、埜村らの見出した $Y=0$ での近似式(19)は数値解との誤差が極めて小さいことが確認されている。

$$\bar{n}_t = \frac{1}{2} \left[\left\{ \left(1 + \frac{m}{\alpha} \right)^2 + 2 \left(1 + \frac{m}{\alpha} \right) \right\}^{1/2} - \left(1 + \frac{m}{\alpha} \right) \right] + \left(\frac{1}{4} + \frac{m}{\alpha} \right)^{1/2} - \frac{1}{2} \quad (19)$$

Fig.1に(19)式を用いた場合の \bar{n}_t と α の関係を示す。通常の乳化重合反応条件では水相中でのラジカル停止反応は近似的に無視できるので $Y=0$ が成立する。本研究ではすべて(19)式より \bar{n}_t を算出する。

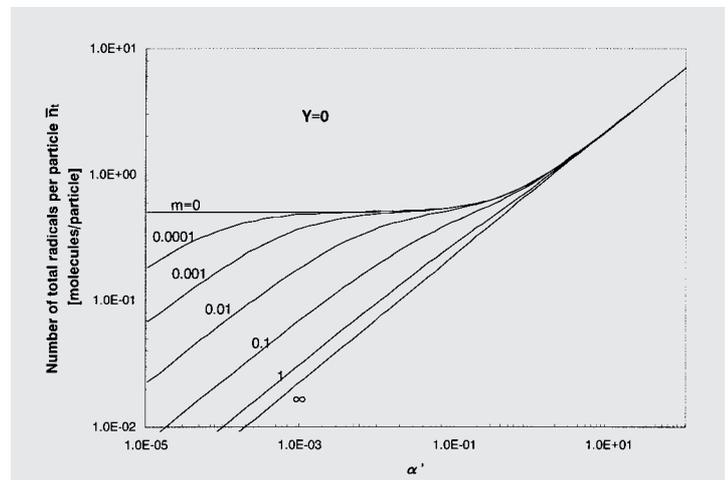


Fig.1 Average number of total radicals per particle \bar{n}_t , as a function of the parameters, α and m at $Y=0$ (calculated by eq.19)

2.2.2 平均反応速度係数の定義

(19)式より、 \bar{n}_t を算出する場合、平均反応速度係数、 \bar{k}_t 及び \bar{k}_{tp} が必要となる。以下に \bar{k}_t 、 \bar{k}_{tp} の定義を示す。

* 平均ラジカル脱出速度係数： \bar{k}_t

\bar{k}_t は次式で定義され、(12)式を代入した(21)式によって計算される。

$$\bar{k}_t n N_n = (k_{ta} n_a + k_{tb} n_b) N_n \quad (20) \quad \bar{k}_t = P_a \cdot k_{ta} + P_b \cdot k_{tb} \quad (21)$$

ここで k_{ta} は粒子からのA-ラジカルの脱出速度係数であり、次式で与えられる。

$$k_{ta} = K_{0a} \left[\frac{a \cdot C_{maa} \cdot [M_a]_p + C_{mba} \cdot [M_b]_p}{a \cdot ([M_a]_p + K_{0a} \bar{n}_t / K_{paa}) + [M_b]_p} \right] \quad (22)$$

C_{mba} はB-ラジカルのA-モノマーへの連鎖移動定数であり、 K_{0a} は(23)式で表される脱出ラジカルに関する物質移動係数である。なお、(23)式中の m_{da} はA-ラジカルのうち粒子から脱出可能なラジカルの水相と粒子相関の分配係数を、 d_p は粒子径を、 D_{wa} は各々水相内、粒子内における脱出可能なA-ラジカルの拡散係数を表す。また a は粒子内のA-ラジカルの脱出過程における全拡散移動抵抗に対する水相側拡散抵抗の割合を表すもので(24)式で表される。

$$K_{0a} = \frac{12 D_{wa} a}{m_{da} d_p^2} \quad (23) \quad a = \left(1 + \frac{D_{wa}}{m_{da} D_{pa}} \right) \quad (24)$$

* 粒子内平均ラジカル停止反応速度係数： \bar{k}_{tp}

粒子内での停止反応について \bar{k}_{tp} は次式で定義される。

$$\bar{k}_{tp} = k_{tpaa} \cdot P_a^2 + 2k_{tpab} \cdot P_a \cdot P_b + k_{tpbb} \cdot P_b^2 \quad (25)$$

2.2.3 その他のパラメータ

n_t を計算するために必要なその他のパラメータについては以下の通り取り扱う。

水相内のラジカル発生速度 n については、開始剤仕込み濃度が I_0 [g/dm³-w]の場合、時間 t での残存開始剤濃度 I [molecules/cm³-w]を変数として次式で表される。

$$I = 2k_d f I_0 \quad (26) \quad I = \frac{I_0 N_a}{1000 M_{gi}} \exp(-k_d t) \quad (27)$$

ここで、 k_d は開始剤の分解速度定数、 f は開始剤効率、 M_{gi} は開始剤の分子量を表す。

次に、粒子体積 V_p 、粒子直径 d_p はその分布を無視して以下の平均値を用いる。(M、：2.3参照)

$$V_p = \left(\frac{M_{ap}}{a} + \frac{M_{bp}}{b} + \frac{M_{0t} X_{Mt} + SE}{\rho} \right) / N_t \quad (28) \quad d_p = \left(\frac{6V_p}{\pi} \right)^{1/3} \quad (29)$$

2.3 粒子内モノマー濃度の予測

(1)(2)式より、共重合反応の進行過程をシミュレーションするためには粒子内のポリマー濃度を反応率の関数として表すことが必要である。本研究では、すでにSt-MMA系でその精度及び有効性が確認されている経験的手法を採用する。その手法の概要を以下に説明する。

ある重合率 X_a, X_b の時点で、A-モノマーの仕込み濃度 M_{0a} 、モノマー滴内の存在量 M_{ad} 、粒子内の存在量 M_{ap} 、ポリマーへの転化量 $M_{ad} X_a$ 、初期シード粒子濃度 SE (いずれも[g/cm³-w])の間には以下の関係が成立する。

$$M_{0a} = M_{0a} X_a + M_{ad} + M_{ap} \quad (30)$$

粒子内の各モノマー、ポリマーの容積について加成性が成立すると仮定すると、粒子内のモノマー濃度は次式で与えられる。

$$[M_a]_p = \left(\frac{M_{ap}}{M_{ap} / a + M_{bp} / b + (M_{0t} X_{Mt} + SE) / \rho} \right) \left(\frac{10^3}{M_{ga}} \right) \quad (31)$$

ここで、 a はA-モノマーの密度、 ρ は共重合ポリマーの平均密度であり、 $[M_a]_p$ の単位は[mol/dm³-p]である。

粒子内モノマー濃度を予測する場合、水相内にモノマー滴が存在する場合としない場合でその取り扱いが異なる。まず、水相内にモノマー滴が存在する領域については、適当なシードラテックスに吸収されるモノマー量を実測する経験的手法を用いる。この手法では粒子内の各モノマー濃度は実験誤差の範囲内でモノマー滴内のモノマー重量分率 F_{ad} (or F_{bd})により一義的に表されることがわかっている。VAc(a)-MMA(b)系の場合については、以下の平衡関係式が確認されている⁹⁾。

$$[M_a]_p = 8.95 \left(\frac{1 - F_{bd}}{1 + F_{bd}} \right) \quad (32) \quad [M_b]_p = 6.9 F_{bd} \quad (33)$$

また粒子内に吸蔵されているモノマー中のA-モノマーの分率 F_{ap} は F_{ad} に等しいと近似できるので((34)式)粒子内の各モノマー濃度をその時点の重合率の関数として表現できる。

$$F_{ad} \approx \frac{M_{ad} + M_{ap}}{M_{ad} + M_{bd} + M_{ap} + M_{bp}} = \frac{M_{0a} (1 - X_a)}{M_{0t} (1 - X_{Mt})} \quad (34)$$

次に、水相からモノマー滴が消失した後の領域については、残留するモノマーはすべて粒子内に存在するので、(30)式は以下のように変形される。

$$M_{ap} = M_{0a} (1 - X_a) \quad (35)$$

これを(31)式に代入すれば、この領域での $[M_a]_p$ が得られる。

2.4 ポリマー粒子数の予測

最後に水単位体積当たりの全ポリマー粒子数 N_T について、本研究での取り扱いについて説明する。

重合中、新粒子の発生がないシード乳化重合系では、仕込みシード粒子数のまま一定であり N_T は定数値として与えられる。一方、重合中新粒子が発生する系では N_T の変化を重合率の関数として表現する必要がある。

新粒子の発生機構は、大きくミセル発生と均相発生の2つに分けられる。粒子形成期の乳化剤濃度が臨界ミセル濃度(CMC)以上である系では、新粒子の発生はミセル発生が主となる。本研究のノンシード系はCMC以上の領域を対象とする。

2.4.1 粒子発生速度

ミセル発生系では、水相中の各種ラジカルが、モノマーで膨潤したミセルに侵入することによって新粒子が発生する。従ってその発生速度は次式で与えられる。

$$\frac{dN_T}{dt} = k_{1j}[I^*]_w m_e + k_{1a}[M_a^*]_w m_e + k_{1b}[M_b^*]_w m_e \quad (36)$$

ここで、 k_{1j} は見かけの各種ラジカルのミセルへの侵入速度定数で、 $j=l, a, b$ (順に、開始剤、A、B-モノマーを意味する)である。なお、同様にポリマー粒子への各ラジカルの侵入速度定数は k_{2j} とする。また m_e は乳化剤ミセル濃度、 $[I^*]_w$ は末端に開始剤切片を持つチャージラジカルの水相内濃度、 $[M_a^*]_w, [M_b^*]_w$ は連鎖移動によって生成するノンチャージのA、B末端ラジカルの水相内濃度を表す。この各水相内ラジカル濃度は水相での停止反応は無視できるので、粒子内でのラジカル濃度と関係づけて、(36)式は(37)式に書き換えられる⁸⁾。なお、 N_{*l} は開始剤ラジカルを保有するポリマー粒子の数、 N_{*a} 、 N_{*b} はそれぞれA、B-ラジカルを持つ粒子の数と定義する。

$$\frac{dN_T}{dt} = \frac{iS_M(r_i + k_{1l}N_{*l})}{iS_M + N_T} + \frac{aS_M k_{1a} N_{*a}}{aS_M + N_T} + \frac{bS_M k_{1b} N_{*b}}{bS_M + N_T} \quad (37)$$

ここで、 $S_M = A_n m_e$ 、 $j = k_{1j}/k_{2j} \cdot A_n$ ($j=l, a, b$) の関係があり、

S_M はミセルを形成している乳化剤の濃度、 A_n はミセル1個当たりの乳化剤分子の数、 j はj種ラジカルについてのポリマー粒子に対するミセルのラジカル捕獲係数を示すパラメーター(ラジカルがミセルに捕獲される確率を示すパラメーター)である。ここで、開始ラジカルではその高い反応性と、静電反発から、ミセル内での重合成長反応が脱出よりも優先するため $k_{1l}N_{*l}$ の項は無視できる。さらに $N_{*l} \ll N_{*a} + N_{*b}$ となるため、ラジカルを保有するポリマー粒子の数 N^* について、 $N^* = N_{*l} + N_{*a} + N_{*b} \approx N_{*a} + N_{*b}$ とできる。さらに簡略化のために a は b にほぼ等しい($a \approx b$)と仮定すると、2.2.2で定義した平均ラジカル脱出速度係数を用いて、(37)式は以下の通り簡略化することが出来る。

$$\frac{dN_T}{dt} = r_i \left(\frac{iS_M}{iS_M + N_T} \right) + \left(\frac{iS_M}{iS_M + N_T} \right) k_i N^* \quad (38)$$

この関係から、 N_T の計算値は、初期開始剤濃度が極端に高い領域では r_i にのみ依存し、逆に極端に低い領域では k_i のみ依存するとみなすことができる。この数学的特徴から r_i は実験的にもとめることが可能である^{2), 4), 8)}。実験的求めた値を検証することにより、仮定 $a \approx b$ が妥当であることも確認されている⁸⁾。

2.4.2 ミセルを形成する乳化剤の収支

(38)式に含まれる、ミセルを形成している乳化剤の濃度 S_M は、粒子吸着への移行のために粒子表面積とともに変化する。従って、 S_M は粒子の生成及び成長との関係を求めなければ

ならない。一般的には乳化剤分子に関する定常状態収支式は以下の通り成立する。

$$S_M = A_n \cdot m_e = S_0 - S_{CMC} (36 V_p^2 / \bar{a}^3)^{1/3} N_T^{1/3} \quad (39)$$

ここで、 S_0 は乳化剤初期仕込み濃度、 S_{CMC} は臨界ミセル濃度、 V_p は水単位体積当たりのポリマー粒子全体積を表し、(28)式の V_p と $V_p = V_p N_T$ の関係にある。

さらに、(39)式中の \bar{a} は乳化剤分子のコポリマー粒子表面上での吸着面積を表し、モノマーで膨潤した粒子の表面でのA-モノマーユニットのモル分率を a とすると、

$$\bar{a} = a a_a + a b (1 - a) \quad (40)$$

また a は以下の式で計算できる。

$$a = \frac{(M_{ap} + M_{0a} X_a) / M_{ga}}{(M_{ap} + M_{0a} X_a) / M_{ga} + (M_{bp} + M_{0b} X_b) / M_{gb}} \quad (41)$$

3 シミュレーション結果と実験値の比較 (VAc-MMA回分乳化共重合反応系)

3.1 実験方法

3.1.1 重合方法

各モノマーは市販品を常法により精製し使用した。開始剤の過硫酸カリウム(KPS)及び乳化剤のラウリル硫酸ナトリウム(SLS)は市販の特級試薬をそのまま用いた。水はイオン交換水を蒸留したものを使用した。重合反応に用いた反応器は内径、 $D=100\text{mm}$ の底面皿形円筒ガラス槽で、 $D/10$ の幅を持つ邪魔板4枚を壁面に接して90度の位置に設置した。攪拌翼は直径、 $D/2$ 、幅、 $D/10$ のパドル型4枚バネのもので攪拌槽の中心部に設置した。反応は、反応器に水、各モノマー、SLS、そしてシード系ではシード粒子を所定量仕込み、 N_2 ガス(純度99.995%以上)を30分バブリングした後、 N_2 置換した開始剤水溶液を投入して開始した。重合は終始 50 ± 0.5 、 N_2 雰囲気下によって行った。攪拌速度は400rpm一定とした。

なお、シード系で使用するシード粒子には、あらかじめMMAの単独乳化重合により作成し、残存する開始剤等不純物を分子濾過装置を用いて洗浄除去したポリMMA粒子を使用した。このポリMMAシード粒子の平均粒子径は24nmである。

3.1.2 分析

反応率は、重量法、及び残存モノマーの内部標準GC分析法により決定した。ポリマー粒子数は電子顕微鏡写真により粒子径を測定し、次式を用いて決定した。

$$\bar{d}_p^3 = \frac{n_i d_{pi}^3}{n_i}, \quad N_T = \frac{6 M_0 X_{M_i}}{\bar{d}_p^3 - p} \quad (42)$$

3.2 シミュレーションに用いた定数値

VAc-MMA系の乳化共重合反応シミュレーションに用いた各定数値をTable 1に示す。

Table 1 Numerical values of constants (50) used for VAc/MMA system.

Constant	Unit	(a) VAc	(b) MMA
k_p	$\text{dm}^3/\text{mol}\cdot\text{sec}$	3300	650
γ	-	0.015	18
δ	-	1.0	0.5
C_m	-	$C_{maa}=2.0\text{E-}4$	$C_{mbb}=2.0\text{E-}5$
		$C_{mba}=2.0\text{E-}5$	$C_{mab}=4.0\text{E-}4$
D_w	cm^2/sec	$1.86\text{E-}05$	$1.70\text{E-}05$
m_d	-	27.1	49.3
k_{tp}	$\text{dm}^3/\text{mol}\cdot\text{sec}$	$1.20\text{E+}06$	$1.80\text{E+}05$
		$k_{tpab}=\quad$	$1.25\text{E-}12$
$k_d \cdot f$	$1/\text{sec}$	$1.50\text{E-}05$	(KPS)

3.3 シード系での比較結果

先に述べたように、理想的なシード系では重合中新粒子の発生がなく、粒子数 N_T を仕込みシード粒子数で与えられる定数値として取り扱うことができる。本研究におけるシード系の比較実験では仕込みシード粒子数と、重合終了後の粒子数が等しく、新粒子の発生がないことを電子顕微鏡により確認している。

まず、Fig.2に仕込みモノマー濃度 M_{0v} (VAc)= M_{0m} (MMA) = $0.1\text{g}/\text{cm}^3\text{-w}$ 、粒子数 $N_T=2.1 \times 10^{14}$ particles/ $\text{cm}^3\text{-w}$ 、仕込み開始剤濃度 $I_0=3.0\text{g}/\text{dm}^3\text{-w}$ 、での反応時間に対する反応率の変化を示す。はVAcの反応率実験値、はMMAの反応率実験値、

は全反応率実験値を示す。この実験値から明らかのように反応性比が大きく異なるVAc-MMA系では、まずMMAが優先的に重合し、MMAの重合がほとんど完結すると同時に残存VAcの急激な単独重合が起こる。従って反応時間に対する全反応率曲線は屈曲することになるが、実線で示した計算結果もこの挙動を見事に予測している。またポリマー粒子内平均ラジカル個数 \bar{n}_t の計算結果を破線で示すが、重合中ほぼ0.5に近い値であると予測される。

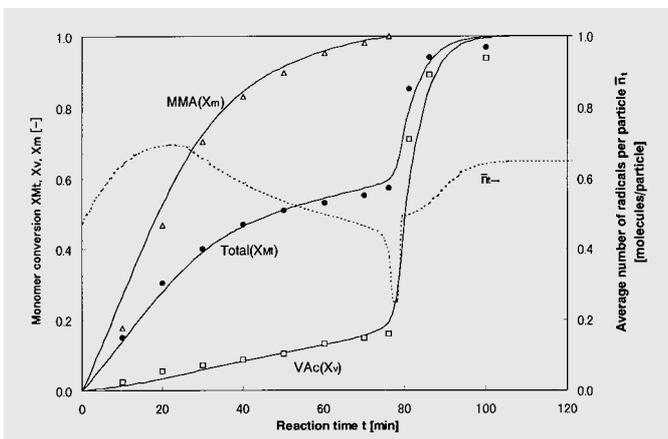


Fig.2 The seeded emulsion copolymerization of VAc-MMA at 50 .The lines show the predicted values. Condition: $N_T=2.1\text{e}14$ particles/ $\text{cm}^3\text{-w}$, $I_0=3.0\text{g}/\text{dm}^3\text{-w}$, $M_{0v}=M_{0m}=0.10\text{g}/\text{cm}^3\text{-w}$

さらに、Fig.3に $M_{0v}=M_{0m}=0.10\text{g}/\text{cm}^3\text{-w}$ の条件下、 N_T を $2.1 \times 10^{14} \sim 8.4 \times 10^{14}$ [particles/ $\text{cm}^3\text{-w}$]、 I_0 を $0.089 \sim 2.0$ [g/ $\text{dm}^3\text{-w}$]の範囲で変えた系での、重合時間に対する全反応率変化の実験値(各点)と計算結果(実線)を示す。いずれの系でも計算結果は実験値をよく予測している。

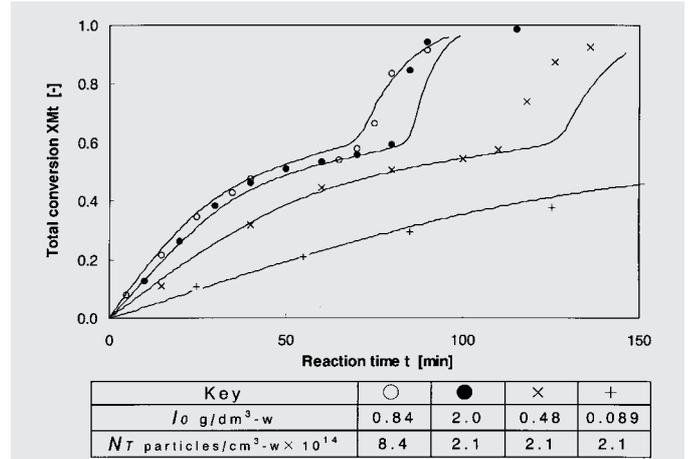


Fig.3 The seeded emulsion copolymerization of VAc-MMA at 50 .Comparison between the experimental and predicted total conversion versus time curves obtained when N_T and I_0 are varied. Condition: $M_{0v}=M_{0m}=0.10\text{g}/\text{cm}^3\text{-w}$

3.4 ラジカル停止反応速度係数の影響

粒子内のラジカル停止反応速度係数 k_{tp} は、厳密には粒子内のポリマー/モノマー比、即ち粒子内の粘度に応じて変化する(ゲル効果)しかし3.3で比較検討したシミュレーションでは k_{tp} は重合中一定で変化しないとして取り扱っている。 k_{tp} 一定と仮定しても、計算結果が実験値と良く一致しているのは、3.3で比較検討した重合反応がすべて、Fig.2での結果から明らかのように、 $\bar{n}_t < 0.5$ を満足していることにある。 k_{tp} は粒子内で2個以上のラジカルが共存している時間を決めるパラメーターである。従って $\bar{n}_t < 0.5$ ということは、ラジカルが粒子内へ侵入する時間間隔に比べて共存時間が圧倒的に短い。つまり単位時間当たりの共存時間の占める割合は十分に小さく、 k_{tp} の多少の誤差は無視できることになる。しかし、 $\bar{n}_t > 0.5$ となる系、即ち粒子数に対するラジカル発生が極端に大きな系では、ラジカルの侵入間隔が短く、単位時間当たりのラジカル共存時間の占める割合が大きくなる。従って k_{tp} によって決まる共存時間の誤差は無視できなくなり、 k_{tp} 一定の取り扱いではシミュレーションの精度が低下すると考えられる。

実際に、 $\bar{n}_t > 0.5$ となる系での、計算結果と実験値の比較結果をFig.4に示す。この系の重合条件は $N_T=2.8 \times 10^{13}$ particles/ $\text{cm}^3\text{-w}$ 、 $I_0=2.0\text{g}/\text{dm}^3\text{-w}$ 、 $M_{0v}=M_{0m}=0.10\text{g}/\text{cm}^3\text{-w}$ である。 k_{tp} を一定とした場合の計算結果を破線で示すが、各点で示す実験結果との誤差が大きい。この系では $\bar{n}_t > 2$ と計算され、上述の理由により計算誤差が生じていると考えられる。そこでシミュレーション精度を向上させるために、 k_{tp} をゲル効果を考慮して変化させることを試みる。単独乳化重合系では、

VAc、MMAともに、 k_{tp} が粒子内ポリマー重量分率の関数として表現できることが報告されている^{2), 4)}。単独系での結果を参考に、VAc-MMA共重合系について、 k_{tp} (k_{tp} を単位[$\text{cm}^3\text{-p/molecules} \cdot \text{sec}$]に変換)との関係を以下の通り導入する。

$$K_{tpv} = 8.00 \times 10^{-14} \exp(-8.3) \quad (43)$$

$$K_{tpm} = 1.25 \times 10^{-14} \exp(-8.3) \quad (44)$$

$$K_{tpm} = 2600 \times (K_{tpv} \times K_{tpm})^{1/2} \quad (45)$$

なお共重合系では、粒子内ポリマー重量分率は以下のように、反応率の関数として表せるので、 k_{tp} も反応率の関数として計算可能となる。

$$= \frac{M_{0t} X_{Mt} + SE}{SE + M_{0t} X_{Mt} + M_{ap} + M_{bp}} \quad (46)$$

(43) ~ (46) の関係を導入した場合の計算結果をFig.4に実線で示す。 k_{tp} を一定とした場合(破線)に比べて、実験値と良く一致している。

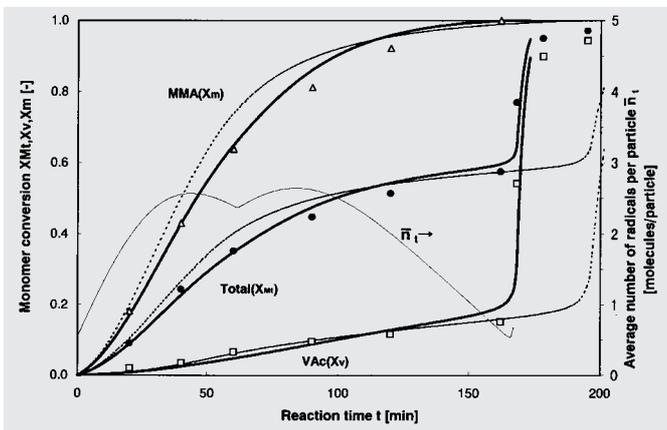


Fig.4 The seeded emulsion copolymerization of VAc-MMA at 50°C. Comparison between the experimental and predicted monomer conversion versus time curves. Solid and broken lines are predicted values; the former is obtained when k_{tp} is carries with the weight fraction of polymer in the polymer particles(), and the latter is obtained when k_{tp} is constant. Condition: $N_t = 2.8 \times 10^{14} \text{ particles/cm}^3\text{-w}$, $I_0 = 2.0 \text{ g/dm}^3\text{-w}$, $M_{0v} = M_{0m} = 0.10 \text{ g/cm}^3\text{-w}$

3.5 ノンシード-ミセル発生系での比較

これまで、重合中粒子数が変化しない理想的なシード重合系について比較検証してきた。ここでは、重合開始時には粒子が存在せず、重合の進行とともに粒子が生成するノンシード系について検討する。乳化剤にSLSを使用し、その初期仕込み濃度はCMC以上となる条件で重合を行った。従って、本重合の動力学は2.4に示した理論に従うと予測される。なお、VAc-MMA共重合系でのパラメーターは、VAc、MMA各単独系での結果^{2), 4)}を参考に以下の値を使用した。

$$i = 7.3 \times 10^{-7}, \quad \theta = 0 \quad (47)$$

条件、 $S_0 = 1.5 \text{ g/dm}^3\text{-w}$ (CMC以上)、 $I_0 = 1.25 \text{ g/dm}^3\text{-w}$ 、 $M_{0v} = M_{0m} = 0.10 \text{ g/cm}^3\text{-w}$ でのノンシード系について、計算結果と実験結果の比較をFig.5に示す。

実線で示す反応率シミュレーション結果と、点(○、△、□)で示す実験値には、誘導期と見られるズレがある。ノンシ

ード系は反応の極初期は極端に粒子数が少なく非常に反応速度が遅いため誘導期が出ることが多い。Fig.5の結果は、実験値を誘導期分ずらせば計算結果と良く一致する。つまり反応速度の変化は良くシミュレーションされているといえる。 N_t の計算結果からは、新粒子の生成は反応の極初期に終了していることがわかる。さらに、生成粒子数の計算値(破線)は、実験値(×)と良く一致することも確認できた。つまり本系は主にミセル発生説に従って粒子が生成していると考えられる。

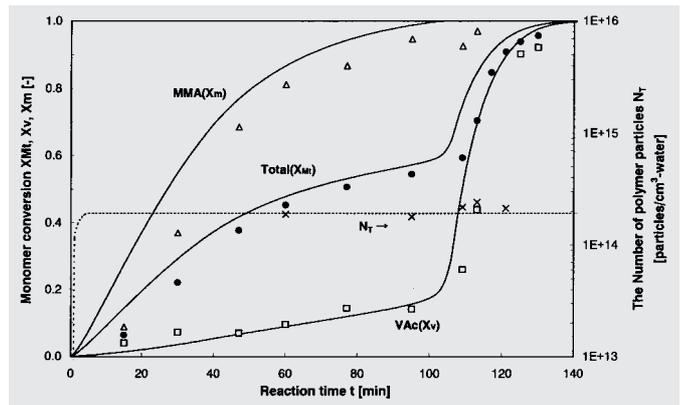


Fig.5 The non-seeded emulsion copolymerization of VAc-MMA at 50°C. The lines show the predicted values. Condition: $I_0 = 2.0 \text{ g/dm}^3\text{-w}$, $S_0 = 1.5 \text{ g/dm}^3\text{-w} (> \text{CMC})$, $M_{0v} = M_{0m} = 0.10 \text{ g/cm}^3\text{-w}$

4 セミバッチプロセスへの拡張

回分乳重合系でその精度を検証した動力学モデルを工業的に利用することを目的に、工業的な乳重合プロセスで一般的なセミバッチ(半回分)乳重合プロセスの挙動をシミュレーションすることを検討した。セミバッチプロセスでの重合挙動を予測し、工業生産において極めて重要となる発熱(除熱)挙動について計算した結果の概要を報告する。

4.1 セミバッチ乳重合プロセスの動力学

セミバッチプロセスでは、逐次、モノマー、開始剤、乳化剤、水の各成分が反応器にフィードされるために、各成分濃度をフィード分も考慮して計算することになる。モノマー濃度を例に説明する。

A-モノマーの重合速度 $r_{pa} [\text{g/cm}^3\text{-w} \cdot \text{sec}]$ 、未反応モノマー $M_a [\text{g/cm}^3\text{-w}]$ との関係に、水単位体積当りのA-モノマーの反応器への供給速度 $M_{fa} [\text{g/cm}^3\text{-w} \cdot \text{sec}]$ がプラスされて以下の取り扱いが必要となる。

$$r_{pa} = (K_{pa} [M_a]^{p_{na}} + K_{pba} [M_a]^{p_{nb}}) N_t M_{ga} / N_a \quad (48)$$

$$- \frac{dM_a}{dt} = M_{fa} - r_{pa} \quad (49)$$

他モノマー、開始剤、乳化剤さらに水についても同様に供給のパラメータを導入して取り扱う。

ここで、(48)式から計算される r_{pa} 、 r_{pb} を用いて、次式により重合熱 $QH [\text{cal/sec}]$ を計算することが出来る。

$$QH = (r_{pa} \cdot Q_a + r_{pb} \cdot Q_b) \cdot W_t \quad (50)$$

Q_a, Q_b [cal/g]は各モノマーの重合熱、 W [g]は反応器内全水量である。さらに重合熱 QH は、各成分の供給による単位時間当りの顕熱 QF [cal/sec]及び伝熱量 QT と、放熱及び反応器熱容量が無視できる場合、以下の関係にある。

$$QH - QF - QT = 0 \quad (51)$$

ここで、 QT は反応温度 T []及びジャケット温度 TJ []と、

$$QT = U \cdot A \cdot (T - TJ) \quad (52)$$

の関係がある。ここで、 U [cal/m²・sec]は伝熱係数であり今回は水運転及び類似製品での実績から予測される値を使用した。また A [m²]は伝熱面積であり、時間 t での総仕込み体積と反応器形状から計算される。従って(52)式よりジャケット温度(除熱挙動)を予測することが可能となる。

4.2 セミバッチプロセスの除熱挙動

セミバッチ乳化共重合プロセスでの除熱挙動を予測した一例をFig.6に示す。これはスチレン(St)-アクリル酸ブチル(BA)=45/55(wt比)をモノマーエマルジョンとして5hrで反応器にフィードするセミバッチ重合反応を予測した結果である。重合温度は80、反応器サイズは1m³である。

Fig.6に示すように、1m³反応器での実製造の結果(太い実線)に対して、ゲル効果を考慮せず、ラジカル停止反応速度係数 k_{tp} を一定とした場合に計算されるジャケット温度(細い破線)は大きく挙動が異なる。一方、3.4同様、ゲル効果を考慮して、 k_{tp} を粒子内ポリマー重量分率の関数として取り扱った場合の計算結果(細い実線)は実際の挙動をよく再現している。Fig.7に各モノマーのポリマー粒子内濃度 $[M]_p$ 及び重合速度 r_p の計算結果を示す。本系はモノマー濃度変化(特にフィード前半)が大きい、即ちの変化が大きいため、正確な予測のためにはゲル効果を考慮することが必要と考えられる。以上より、ゲル効果を考慮した本研究での動力学モデルは、セミバッチ乳化重合プロセスの挙動解析にも有効であると言える。

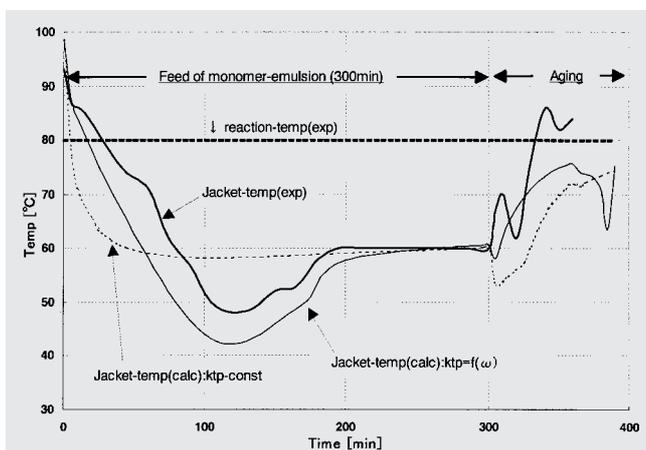


Fig.6 The semi batch emulsion copolymerization of St-BA. Comparison between the experimental and predicted Jacket-temp. Solid and broken lines are predicted values; the former is obtained when k_{tp} is varies with w , and the latter is obtained when k_{tp} is constant. Condition: ST/BA=45/55(wt), feed-time=300min, reaction temp=80, reactor-size=1m³

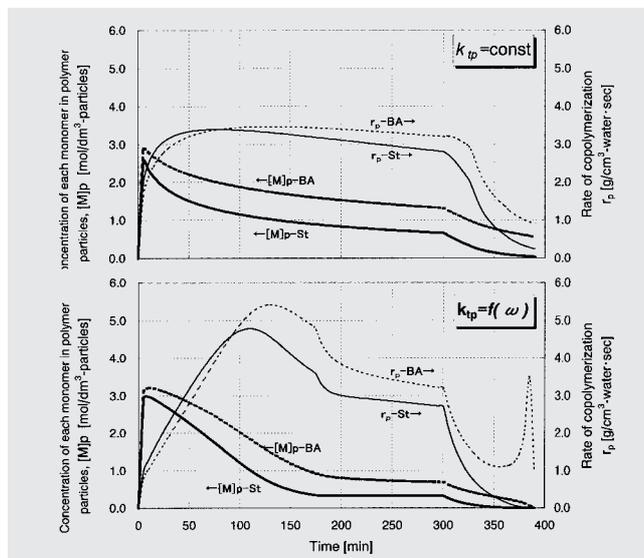


Fig.7 The semi batch emulsion copolymerization of St-BA. Reaction time versus predicted $[M]_p$ and r_p . Solid and broken lines are predicted values of St and BA respectively. Condition:=Fig6

5 結言

本研究での乳化共重合動力学モデルについて、以下のことを確認し、その有効性を明らかにした。

- 1) 反応性比が大きく異なるVAc-MMA二元系について、粒子生成を伴わないシード系については、精度よく重合挙動を予測することが出来る。
- 2) また粒子生成を伴う、ノンシード系についても、パラメータを最適化することで、生成粒子数、及び重合挙動を予測可能である。
- 3) ゲル効果を考慮してラジカル停止反応速度を粒子内ポリマー重量分率の関数として取り扱うことが、シミュレーション精度向上に有効である。
- 4) 本動力学モデルは工業的に多用されるセミバッチ乳化共重合プロセスにも適用することが可能で、工業的利用の一つとしてラテックス製造時の除熱挙動が予測可能であることを確認した。セミバッチ系でもゲル効果を考慮することは極めて重要である。

なお、本報3.に記載した内容は、第9回高分子ミクロスフェア討論会(1996)にて発表したものである¹⁰⁾。

謝辞

本研究にあたりご指導賜りました福井大学工学部埜村教授に深く感謝致します。

引用文献

- 1) W.V.Smith and R.H.Ewart, *J.Chem.Phys.*,16,592 (1948).
- 2) M.Nomura, M.Harada, W.Eguti and S.Nagata, *ACS Symp. Ser.*,24,102,Amer.Chem.Soc (1976).
- 3) 埜村守,高分子,36(9),684(1987).

-
- 4) M.Nomura, and K.Fujita, *Polym.React.Eng.*,2 (4) ,317 (1994) .
 - 5) I.Piirma ed "Emulsion Polymerization" Academic Press., New York (1982) .
 - 6) M.Nomura, K.Yamamoto, I.Horie, K.Fujita, *J.Appl.Polym.Sci.*,27,2483 (1982) .
 - 7) M.Nomura, M.Kubo, K.Fujita, *J.Appl.Polym.Sci.*,28,2767 (1983) .
 - 8) M.Nomura,, I.Horie, M.Kubo,K.Fujita, *J.Appl.Polym.Sci.*, 37,1029 (1989) .
 - 9) 市村伸一,福井大学工学部工業化学科卒業論文 (1981) .
 - 10) 松崎英男,太田博之,埜村守,第9回高分子ミクロスフェア討論会講 演要旨集,7 (1996) .