

氏 名	桒 村 守 の むら まもる
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	論 工 博 第 866 号
学位授与の日付	昭 和 51 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学位論文題目	乳化重合反応の反応工学的研究

論文調査委員 (主 査) 教 授 江 口 彌 教 授 橋 本 健 治 教 授 岡 村 誠 三

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は不均一系重合反応の一種である乳化重合反応について、その反応を行うための反応装置及び反応操作法の合理的設計指針を確立するために行った反応工学的研究をまとめている。

論文は6章から構成されており、1章から3章では乳化重合の動力学的研究を中心に論じ、4章から6章では乳化重合反応装置及び操作法の設計とそれらの改善について検討し、あわせて新しい乳化重合操作法、反応装置の選定基準を提案している。

1章では、Smith-Ewart 理論を始めとする従来の理論では取扱いがあいまいであった重合体粒子内ラジカルの粒子外への脱出過程が乳化重合の速度論的挙動を特徴づける大きな要因の一つであることに着目して、ラジカルの脱出速度を単量体の物性、反応性および反応場の環境条件の関数として表現することを試みると共に、重合体粒子1個に保有される時間平均ラジカル数とラジカルの粒子外への脱出速度との関係を理論的に考察している。そして、多くの他の研究者らによって報告されている種類の単量体の乳化重合系における重合体粒子の役割が著者の考え方により十分説明できることを明らかにしている。つづいて、乳化剤ミセルに侵入したラジカルがミセルを重合体粒子に転化させることなく水相へ脱出するという、従来の研究では考慮されていない過程が重合体粒子の発生過程に重要な役割を果していることを指摘して、この効果を評価するパラメータを導入した新しい重合体粒子発生モデルを提案している。そして、以上の考えを総合して新たな乳化重合反応モデルを提出している。

2章では、1章で提出した反応モデルを代表的な疎水性単量体であるスチレンの回分乳化重合反応に適用して、その速度論的挙動の説明を試みている。この反応系では重合体粒子発生段階における乳化剤ミセルからのラジカルの脱出を考慮すれば、重合体粒子からのラジカルの脱出を無視して、本乳化重合反応の諸特性が著者のモデルによって矛盾なく説明できるとしている。

3章では、スチレンと対照的な親水性単量体の代表として酢酸ビニルを選び、酢酸ビニルの回分乳化重合反応の速度論的挙動の説明を試みている。この反応系では、乳化剤ミセル及び重合体粒子からのラジカ

ルの脱出過程が共に重要な因子であり、両過程の影響を評価することによって本反応系の特異な挙動が説明できることを示している。

4章から6章では、1章で提出した乳化重合反応モデルを用いることにより、乳化重合反応装置、操作法の設計あるいは改善のための検討が可能であることを、理論的並びに実験的に例証し、併せて新しい乳化重合操作法、反応装置の選定基準について幾つかの提案を行っている。

4章では、乳化重合反応操作において攪拌がいかなる段階で効果的影響を及ぼすかを主として実験的に明らかにして、攪拌は単量体の重合体粒子への物質移動過程が律速段階とならない限りの緩慢な強さが適していると結論している。

5章では、流通多段攪拌槽型反応器によるスチレンの連続乳化重合反応操作の非定常及び定常特性を解析して、実験結果と比較している。1章で提出された反応モデルは従来のモデルによるよりも乳化重合反応の非定常特性を含む諸現象を適確に表現することを明らかにしている。また、流通多段反応器をスチレンの連続乳化重合反応操作に使用すると、第1段反応器は主として重合体粒子発生器として機能することを理論的、実験的に明らかにして、第1段反応器に全反応器系の容積効率を最大にする最適条件があることを指摘している。そして、第1段反応器の最適容積決定法を提案すると共に、この方法の妥当性を実験的に確認している。

6章では、生成重合体に対して不純物となる乳化剤及び開始剤をできる限り減少させるという観点から、従来法に比較して乳化剤ミセルをより効率よく重合体粒子に転化させる操作法について考察し、新しく単量体分割供給操作法を提案して、その有用性を論じている。

論文審査の結果の要旨

不均一系重合反応に使用される反応装置、あるいは重合操作法に関する工学的解析は十分に行われていない現状である。本論文は、不均一系重合反応の一種であり、工業的にも重要な乳化重合反応操作に用いられる反応装置、反応操作法の合理的な設計原理を確立することを目的とした研究の成果をまとめたものである。

本研究で得られた有用な成果の主なものは次の通りである。

(1) 疎水性単量体のみならず、広範囲の単量体の乳化重合系に適用可能な乳化重合動力学モデルを提出することに努め、それに成功している。Smith-Ewart理論が、スチレン等のごく一部の疎水性単量体の乳化重合挙動を説明できるに過ぎないのに比較して、著者の提出したモデルの適合性は広く格段に優れている。

(2) 従来、取扱いがあいまいであった乳化重合における重合体粒子の役割が、重合体粒子からのラジカルの脱出過程を定量的に考慮した著者の動力学モデルによって一般的に説明できる。

(3) 乳化剤ミセルからのラジカルの脱出過程が重合体粒子形成に重要な役割を果しているとする考えによって、乳化重合系における重合体粒子発生過程を一般的、かつ定量的に説明している。著者の提出した乳化重合反応速度式には実験的に決定しなければならない1個のパラメーターが含まれているが、重合体粒子発生過程を定量的に説明し得たことと、先に述べた重合体粒子の役割を明らかにしたことにより、広

範囲にわたる乳化重合速度が定量的に予測可能となったことは高く評価できる。

(4) 乳化重合反応における攪拌の作用機構を系統的に実験し、攪拌が効果的に影響する過程を明らかにして、攪拌条件選定のための具体的基礎を与えている。

(5) 流通多段攪拌槽反応器による連続乳化重合操作では、ある適当な体積の反応器を前置反応器として第一段に利用することにより、発生重合体粒子数が最大になることが経験的に知られている。著者はこの現象に理論的根拠を与えると共に、前置反応器の最適体積決定法を提案して、実験的な確証を与えている。

(6) 従来の反応操作法と比較して乳化剤ミセルをより有効に重合体粒子に転化させ、乳化剤使用量を減じながら十分な重合速度を保つ重合操作法の提案を行っている。この操作法は生産コストの低減と生成重合体に混入する不純物の低減の両面から優れた新しい方法である。

以上を要するに、本論文は複雑な反応機構をもつ乳化重合反応の動力学に新しい解釈を与えることによって、広く適用可能な乳化重合動力学モデルを提出して、その適用性を実験的に確証すると共に、乳化重合反応操作法及びそれに用いる反応装置についても多くの価値ある知見を与え、有用な提案を行っている。学術上はもとより工業上も寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。