

氏 名	あら い まさ ひこ 荒 井 正 彦
授 与 学 位	工 学 博 士
学位授与年月日	昭和 54 年 3 月 27 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 1 項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 化学工学専攻
学 位 論 文 題 目	異相系重合反応のシミュレーションに関する研究
指 導 教 官	東北大学教授 斎藤正三郎
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 斎藤正三郎 東北大学教授 山口 格 東北大学教授 只木 楨力 東北大学教授 松田 実 東北大学助教授 鈴木 睦

論 文 内 容 要 旨

第 1 章 緒 論

有機高分子は工業材料としてはもとより日常生活においても様々な用途に利用されている。このような有機高分子は種々の重合方法により合成されているが、その合成法を大別すると均相重合と異相重合の 2 つになる。前者は重合反応全過程を通じて系全体が均相として取扱える場合であり、後者は重合反応のはじめまたは途中から系が 2 相以上の異なる相からなる場合である。

ところで、これらの重合反応の工業化に際して反応器設計や製品物性制御のために速度論的解析が十分なされている必要があることはいうまでもない。しかしながら、上記重合反応のうちで異相重合の、その中でも析出重合の速度論的研究はたち遅れている。これは通常の化学反応に加えて、異相重合では各相間の物質移動も考慮しなければならず反応機構がより複雑になり、解析が困難になるためと思われる。

しかしながら、異相重合は従来からのポリマーラテックスや合成ゴムの製造に加えて、更に近年発達がめざましい有機高分子を一素材とする複合材料の製造などに応用が期待されるため、その重合反応の定量的解析は工業上重要な問題である。

そこで、本研究では反応工学の立場から析出重合を解析し、その重合反応速度並びにポリマー物性の重要な因子である分子量の定量化を目的とした。

第2章 異相系重合反応の動力学に関する既往の研究

異相重合の動力学的研究はHarkins, Smith-Ewartらの乳化重合の研究に始まり, その後の研究は彼らの取扱いを基礎として進展して来たといえる。ところで, 乳化重合・析出重合のように水中に分散したモノマーで膨潤されたポリマー粒子が生長反応の主要な場と考えられる異相重合の速度論的解析のためには, 次の2点について十分な解析がなされなければならない。

- ① 生長反応の場であるポリマー粒子の生成機構を明らかにし, その粒子生成数と反応操作条件との定量的関係を求めること。
- ② ポリマー粒子1個当りの重合速度を求めるために, 粒子内のモノマー濃度及びラジカル濃度を決定する諸因子を明らかにし, その定量化をはかること。

まずはじめにポリマー粒子内モノマー濃度についてMortonらの膨潤平衡の考え方を示し, 更に過硫酸カリウムを開始剤としたメタクリル酸メチルの水系析出重合における神戸ら, 山崎らの実験結果を示した。膨潤平衡が仮定できる場合でもポリマー粒子内の平衡モノマー濃度は, 厳密には粒子の大きさや粒子-水界面の界面張力の関数であるが, 彼らの実験結果によればモノマー油滴が存在する限り粒子内モノマー濃度は近似的にはほぼ一定と見做せる。また油滴消失後は重合率にほぼ比例して粒子内モノマー濃度は減少する。

次いでポリマー粒子内ラジカル濃度についてSmith-Ewart, Stockmayerらの取扱いを述べた。乳化重合のようにポリマー粒子体積が十分小さければ粒子内平均ラジカル数は $\frac{1}{2}$ で反応中殆ど一定であるが, 析出重合のように粒子体積が大きくなるにつれて $\frac{1}{2}$ から大きく偏倚する。その場合粒子内平均ラジカル数は, ポリマー粒子体積・ラジカル供給速度・停止反応速度定数の関数となるので, 反応に伴うその変化を求めるためには上記3因子の変化を知る必要がある。

ポリマー粒子の生成機構について乳化重合ではHarkins, Smith-Ewartらの理論が広く認められている。これに対して析出重合ではそれに関する研究は少ないが, ここではFitchらの取扱いを述べた。しかしながら, 彼らの取扱いは未だ不十分であり実験結果を定量的に説明できるまでには到っていないことを示した。

最後に, 析出重合におけるポリマー粒子内ラジカル濃度を求めるためには, 前述したように反応に伴う速度定数の変化を知る必要があるので, 均相ラジカル重合に対する新井らの動力学モデルを述べた。

第3章 析出重合反応のシミュレーションモデル

本章では析出重合の速度論的解析を行った。

まず生長反応の場であるポリマー粒子中のモノマー濃度を, 粒子内モノマー消費速度に比較して水相からのモノマー拡散速度は十分速いと仮定し, 前章で示した実験結果から重合率のみの関数として表わした。

次いでポリマー粒子内ラジカル濃度を, 開始ラジカルが生長反応の場である粒子の外部から供給されることを考慮して, 粒子全体積・ラジカル供給速度・停止反応速度定数・ポリマー粒子数の関数として求めた。

析出重合におけるポリマー粒子の生成機構として、1分子が1粒子核を形成する self-nucleation 機構及び多数個の分子が1粒子核を形成するとする aggregative nucleation 機構を考察し、両機構に基づいて粒子生成過程を解析した。すなわち、self-nucleation 機構では1個の粒子核を定めるパラメータは粒子核を形成し得る最小の分子の大きさ（限界鎖長）だけであり、粒子核を形成する化学種として限界鎖長以上の生長ラジカルと死ポリマーを考えた。この仮定に基づいてポリマー粒子生成過程を定量化し、過硫酸カリウムを開始剤としたメタクリル酸メチルの水系析出重合に適用し以下に示す結果を得た。通常用いられる水相中のモノマー濃度・開始剤濃度においては、ポリマー粒子生成速度は極めて大きく反応開始数秒以内で粒子数は一定となる。水相中のモノマー濃度が増加するにつれて、その最終ポリマー粒子数は大きくなる。開始剤濃度と最終粒子数の関係もある濃度までは同様であるが、開始剤濃度がある程度以上に増加しても最終粒子数はあまり大きくなり、減少するようになる。

一方 aggregative nucleation 機構ではいくつかのオリゴマーが凝集して粒子核が形成される。ここでは、凝集オリゴマーの鎖長の総和が限界鎖長以上であればそのオリゴマー凝集体は粒子核を形成すると考えた。更に、その凝集過程は水相中の生長・停止反応などとともに速度過程として扱うべきであるが、ポリマー粒子生成に対する aggregative nucleation の影響を定性的にみるためにオリゴマー凝集による粒子核生成は極めて速いとし、水相の限界鎖長以下のオリゴマー濃度がある濃度（CMC）以上になると速やかに粒子核が形成されると仮定した。この仮定に基づいてポリマー粒子生成過程を定量化し、上記のメタクリル酸メチルの水系析出重合に適用し、self-nucleation 機構のみに基づいた計算結果と比較した。その結果、前述した self-nucleation ではポリマー粒子数が殆ど増加しない比較的高い開始剤濃度範囲でも、aggregative nucleation によれば粒子数は増加することを示した。

以上の考察から、ポリマー粒子生成は開始速度が小さい場合には主として self-nucleation 機構に従い、開始速度が大きくなるにつれて aggregative nucleation が重要になって来るものと推察した。

第4章 析出重合反応の実験装置及び方法

本章では、本研究で用いた実験装置の概略を示し、実験方法・試薬について述べた。またポリマー粒子数の実験結果の一部を示し、そのバラツキの原因について考察を加えた。

第5章 メタクリル酸メチルの水系析出重合へのシミュレーションモデルの適用

本章では、過硫酸カリウムを開始剤としたメタクリル酸メチルの水系析出重合に対して、第3章で述べた解析の適用を試みた。

その結果、ポリマー粒子数については50°Cにおける本実験結果、60°Cにおける山崎らの実験結果及び65°Cにおける岩崎らの実験結果を、self-nucleation 機構によってほぼ定量的に表わすことができることを示した。

また、反応中期から均相重合と同様にゲル効果が顕著となる重合速度と、重合率とともに大き

く増加する平均分子量についても、定量的に取扱い得ることを示した。

第6章 亜硫酸カルシウム固体粉末存在下のメタクリル酸メチルの水系析出重合

析出重合の工業的利用として興味ある無機物と有機高分子から成る複合材料製造法としての無機固体存在下の析出重合を、亜硫酸カルシウム-過硫酸カリウム-メタクリル酸メチル-水系を例にとり検討した。

亜硫酸カルシウム量が飽和溶解度以下の場合には固体は存在しないので、前章で示した水系析出重合と本質的に変わりはなく、ただ開始反応機構が異なる。この場合、過硫酸イオンと亜硫酸カルシウムの溶解で生じた亜硫酸水素イオン等のレドックス反応で開始ラジカルが生成され、開始速度はかなり大きくなる。そのため第3章で述べたように、ポリマー粒子数はself-nucleation機構から予想されるよりも大きく、粒子生成は主に aggregative nucleation によるものと推察した。また、開始反応に対して上述のレドックス反応を仮定し、その条件下の重合速度を定量的に表わし得ることを示した。但し、aggregative nucleation機構に基づいてポリマー粒子数の実験結果を定量的に説明できるまでには到らなかったため、ここでは粒子数として実験結果をそのまま用いた。

亜硫酸カルシウム量が飽和溶解度以上の場合、反応のはじめから固相が存在し上記の系に比較して複雑になるが、本重合実験より以下に示す結果が得られた。すなわち、重合速度は亜硫酸カルシウム固体量が増加するほど大きくなり、平均分子量は固体が存在する場合いずれも固体存在下のそれよりも小さくなるが、固体量にはあまり関係しない。また、重合速度は反応の進行に伴い若干大きくなるが、水系析出重合でみられた反応中期のゲル効果による重合速度の急激な増加は現われず、逆に減少する傾向がみられた。平均分子量は水系析出重合と同様に重合率とともに増加するが、水系析出重合ほどその変化は小さくなく、重合速度の結果とも併せて固体存在下の重合反応の様相は乳化重合のそれに類似していると思われる。

以上示した亜硫酸カルシウム固体存在下のメタクリル酸メチルの水系析出重合の実験結果を基礎に、その重合反応における固体粉末の役割について定性的に考察を加えた。

第7章 総括及び今後の課題

本章では本研究の総括及び今後の課題について述べた。

審査結果の要旨

有機高分子は工業材料として重要な位置を占め、種々の重合方法により合成されている。ところで、その合成法を大別すると均相重合と異相重合の2つになるが、前者に比較して後者の、その中でも特に析出重合の速度論的研究はかなりたち遅れている。そこで、本研究では反応工学の立場から析出重合を解析し、その重合反応速度並びにポリマー物性の重要な因子である分子量の定量化を目的とした。本論文はその研究結果をまとめたもので、全編7章よりなる。

第1章では、異相重合の工業的な重要性を示し、本研究の背景と目的を述べた。

第2章では、異相重合の動力学に関する既往の研究を述べ、それらに未だ未解決の問題点のあることを示した。

第3章では、析出重合の速度論的解析を行った。まず析出重合の生長反応の場であるポリマー粒子内のモノマー濃度を、粒子内モノマー消費速度に比較して水相からのモノマー拡散速度は十分速いと仮定し、実験値に基づいて、重合率のみの関数として表わした。次いで粒子内のラジカル濃度を、開始ラジカルが粒子の外部から供給されることを考慮して、粒子体積、ラジカル供給速度などの関数として求めた。また、ポリマー粒子の生成機構として self-nucleation 機構及び aggregative nucleation 機構を考察し、両機構に基づいて粒子生成過程を解析した。

第4章では、本研究で使用した実験装置を示し、実験方法を述べた。

第5章では、過硫酸カリウムを開始剤としたメタクリル酸メチルの水系析出重合に対して、第3章で述べた解析の適用を試み、その結果、ポリマー粒子数は self-nucleation 機構によってほぼ定量的に表わすことができ、また重合速度・平均分子量も定量的に取扱えることを示した。

第6章では、析出重合の工業的利用として興味ある無機固体存在下の析出重合を、亜硫酸カルシウム-過硫酸カリウム-メタクリル酸メチル-水系を例にとり、前章までに得られた結果と比較しつつ検討した。亜硫酸カルシウム量が飽和溶解度以下の場合、開始速度が大きくなるため粒子生成は aggregative nucleation によると推察し、その条件下の重合速度を定量的に表わし得ることを示した。飽和溶解度以上の場合については、その重合実験結果を示し、固体の存在しない場合の実験結果と比較して、固体粉末の役割について考察した。

第7章は本研究の総括である。

以上要するに、本論文は析出重合の機構を実験及び理論の両面より検討し、一般性のある重合速度の定量化の方法を示したもので、反応工学並びに高分子化学工業の発展に寄与するところ少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。