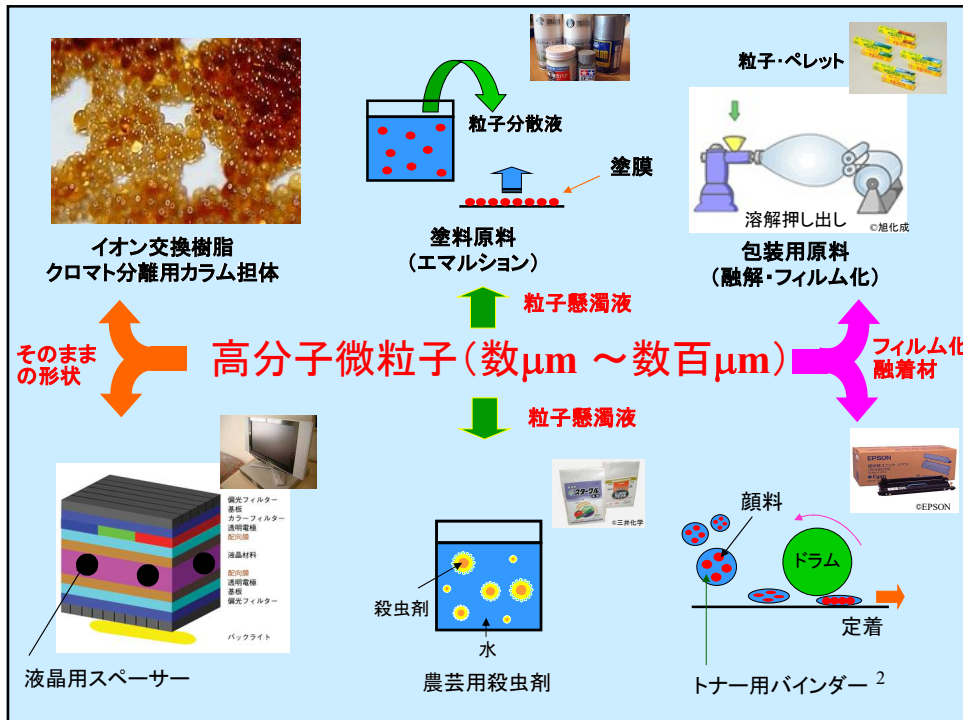


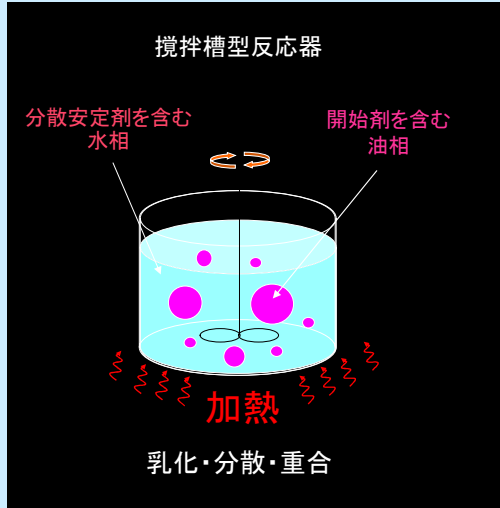
連続懸濁重合プロセスの開発

大阪公立大学大学院工学研究科
物質化学生命系専攻 化学工学分野
安田 昌弘

Osaka Metropolitan University



懸濁重合法



利点

- 設備投資が低コスト
- 高い汎用性
- スケールアップが容易
- 高重合度のポリマーが生成
- 迅速なポリマー回収
- 少量多品種の生産に対応

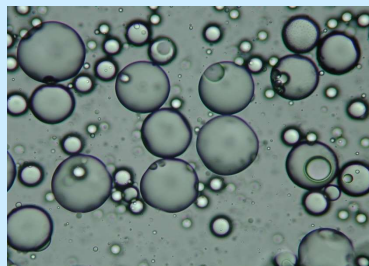


©住友化学

多くの工業プロセスに適用

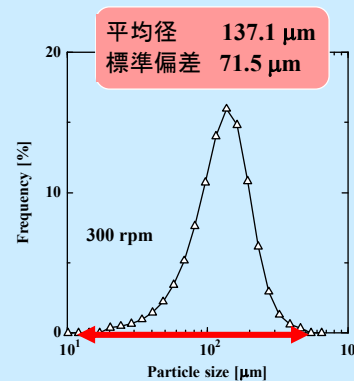
3

懸濁重合で作製される高分子粒子



ポリスチレン粒子 100 μm

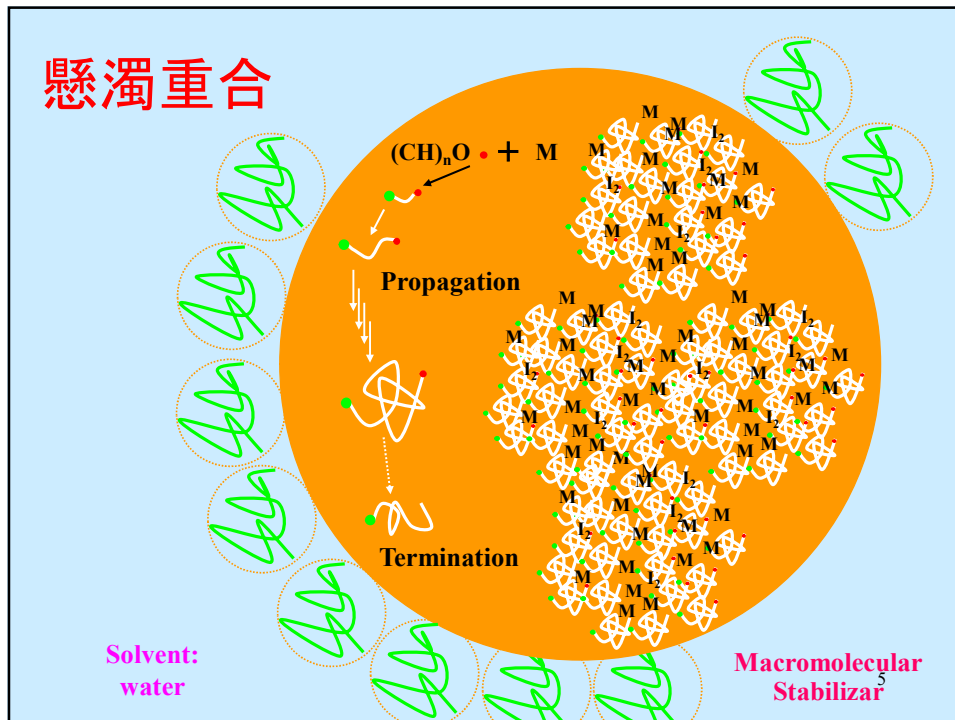
Agitation speed : 300 rpm
 Temperature : 80 °C
 Reaction time : 3 h



幅広い粒径分布

- 機械的剪断力に応じた粒径分布
- 液滴の分散・合一が確率的に起こるため粒径分布が正規分布

懸濁重合



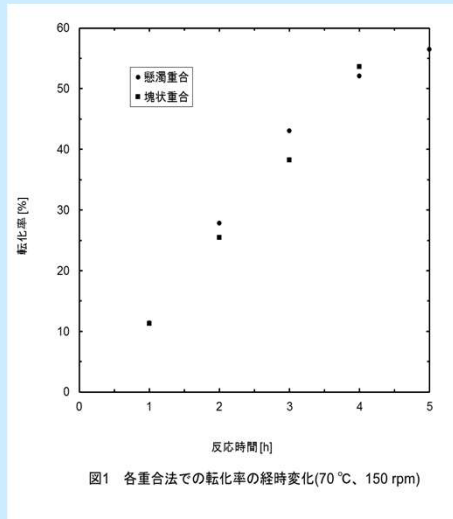
懸濁重合の動力学

塊状重合反応と同じ(粒子内では)!

$$[M\bullet] = \left(\frac{f k_d [I]}{k_t} \right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{f k_d}{k_t} \right)^{\frac{1}{2}} [I]^{\frac{1}{2}}$$

$$\therefore R_p = k_p \left(\frac{f k_d}{k_t} \right)^{\frac{1}{2}} [M] [I]^{\frac{1}{2}}$$

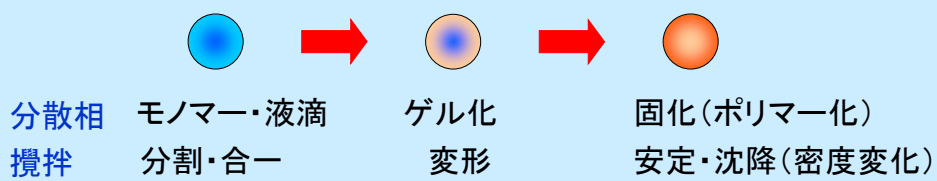
重合転化率



7

懸濁重合プロセス

油相の乳化・分散と重合反応が同時進行

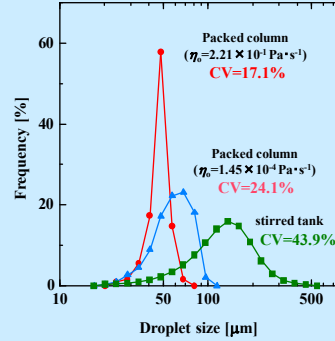
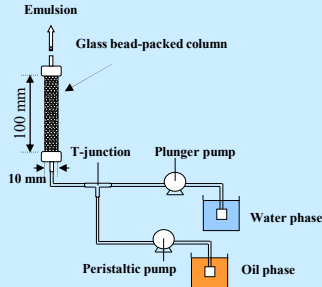


複雑な現象が同時進行

- 幅広い粒径分布
- 攪拌・乳化が不均一
- 生成ポリマーの攪拌翼・反応器への付着

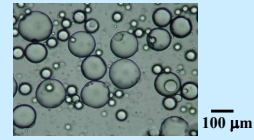
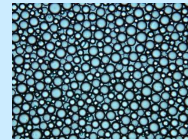
8

ガラス球充填層を用いた液滴の乳化



生成液滴の粒径分布に及ぼす影響

	low	high
乳化剤濃度 [wt%]	good, ○	×
水油質量流量比 [-]	No effect	
水相線流速 [m·s ⁻¹]	No effect	
水油粘度比 [-]	×	Excellent, ○

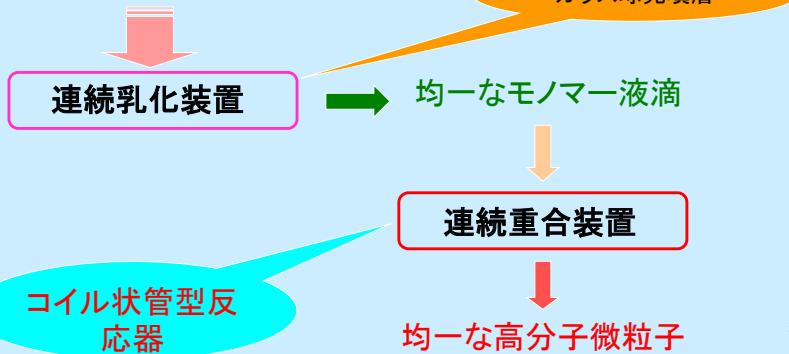


モノマー液滴の作製機構の解析および連続重合装置の検討を行っていない

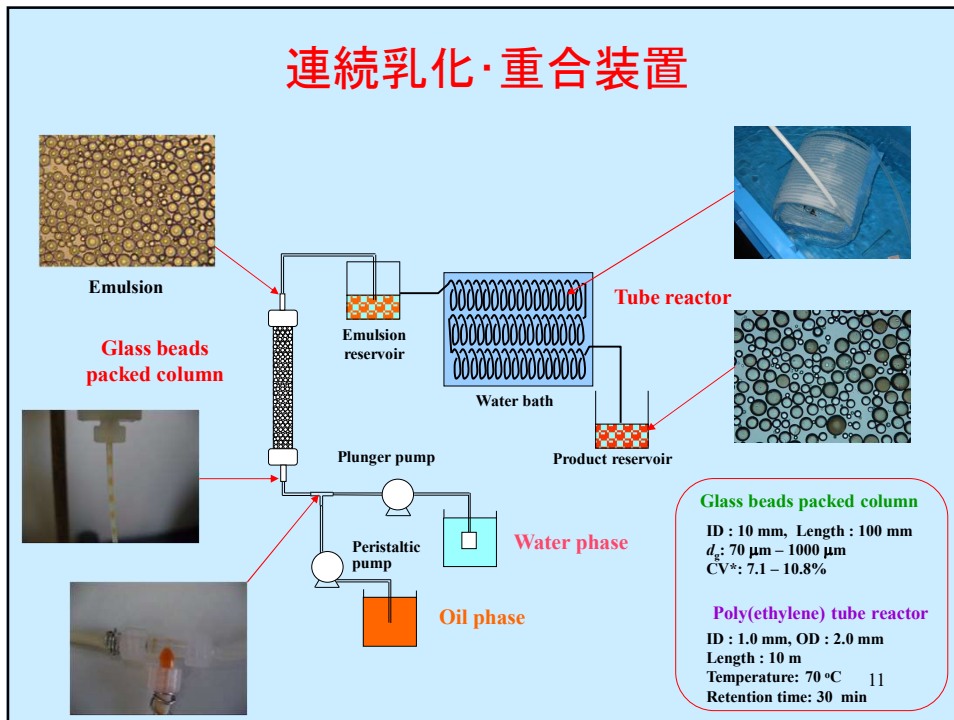
狙い

粒径分布の比較的狭い高分子微粒子を連続的に合成できる新しい懸濁重合法の開発

モノマー液 + 乳化剤



連続乳化・重合装置



乳化・分散条件

Run	C_{PVA} [wt%]	d_g [μm]	$F_{\text{water}}/F_{\text{oil}}$ [-]	$u_{\text{water}} \times 10^4$ [$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$]	$\eta_{\text{oil}} \times 10^3$ [$\text{Pa} \cdot \text{s}$]
1	3-10	400	5	2.81	1.45
2	5	70-1000	5	2.81	1.45
3	5	200	3-10	2.81	1.45
4	5	200	5	1.41-2.81	1.45
5	5	200	5	2.81	1.45-221

C_{PVA} : PVA concentration in water phase, d_g : Diameter of glass particle; $F_{\text{water}}/F_{\text{oil}}$: Ratio of mass flow of water phase to that of oil phase, u_{water} : Linear velocity of water phase, η_{oil} : Viscosity of oil phase

その他の実験条件

■ 水相

Solvent Distilled water
Emulsifier Poly(vinyl alcohol)(重合度500, 完全けん化型)

■ 油相

Monomer Glycidyl methacrylate
Cross-linker Ethylene glycol dimethacrylate
Initiator 2,2'-Azobis(2,4-dimethyl valeronitrile)
Diluent Toluene

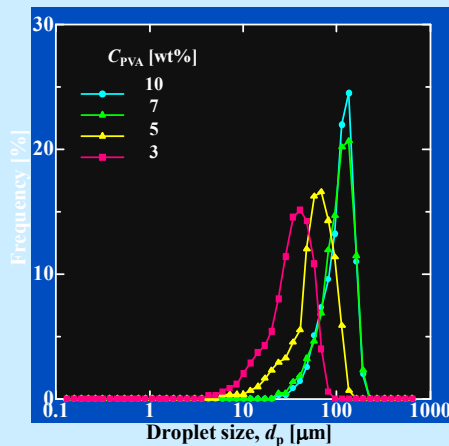
■ 充填したガラス球

	Glass particle size, d_g [μm]				
	70	100	200	400	1000
$d_{g,\text{mean}}$ [μm]	77.3	110.8	200.8	380.6	998.3
SD [μm]	9.7	13.3	24.7	43.7	110.1
CV [%]	12.5	12.0	12.3	11.5	13.8

$$CV = \frac{SD}{d_{g,\text{mean}}} \times 100$$

13

水相のPVA濃度が液滴径とその分布におよぼす影響



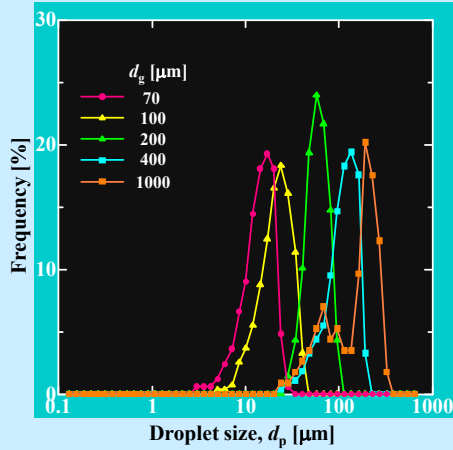
	PVA concentration, C_{PVA} [wt%]			
	3	5	7	10
$d_{p,\text{mean}}$ [μm]	110.8	108.0	65.8	35.6
SD [μm]	39.3	40.7	29.6	17.3
CV [%]	35.5	37.7	45.0	48.6

$d_g = 400 \mu\text{m}$ $u_{\text{water}} = 2.81 \times 10^{-4} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$
 $F_{\text{water}}/F_{\text{oil}} = 5$ $\eta_{\text{oil}} = 1.45 \times 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$

水相の粘度 $9.14 \times 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ (5 wt%) \rightarrow $1.78 \times 10^{-2} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ (7 wt%)

14

充填粒子径が液滴径とその分布に及ぼす影響

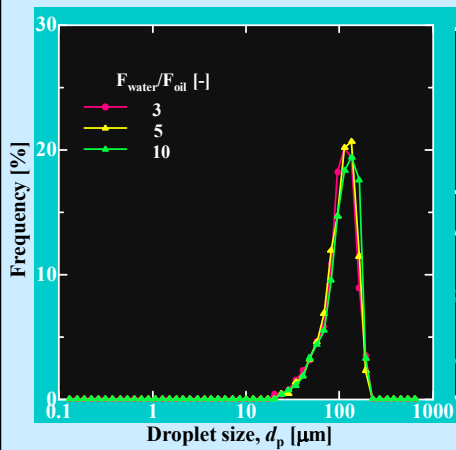


	Glass particle size, d_g [μm]				
	70	100	200	400	1000
$d_{p,\text{mean}}$ [μm]	14.6	22.3	59.9	107.9	162.9
SD [μm]	5.6	8.9	17.9	40.7	86.7
CV [%]	38.0	39.7	29.8	37.7	53.2

$C_{\text{PVA}}=5 \text{ wt\%}$ $\eta_{\text{oil}}=1.45 \times 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$
 $u_{\text{water}}=2.81 \times 10^{-4} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ $F_{\text{water}}/F_{\text{oil}}=5$

15

水相と油相の質量流量比が液滴径とその分布におよぼす影響

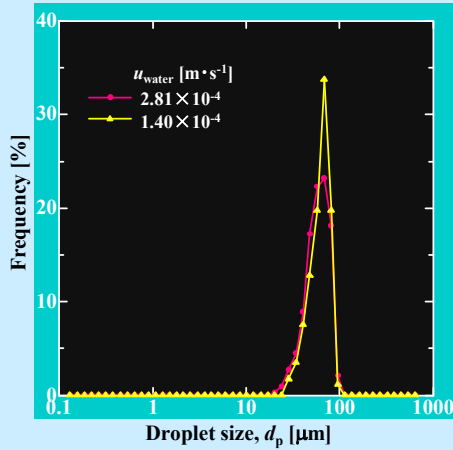


	Ratio of mass flow, $F_{\text{water}}/F_{\text{oil}}$ [-]		
	3	5	10
$d_{p,\text{mean}}$ [μm]	107.0	107.9	113.4
SD [μm]	41.6	40.7	43.3
CV [%]	38.9	37.7	38.2

$d_g=200 \mu\text{m}$ $\eta_{\text{oil}}=1.45 \times 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$
 $u_{\text{water}}=2.81 \times 10^{-4} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ $C_{\text{PVA}}=5 \text{ wt\%}$

16

水相の線流速が液滴径とその分布におよぼす影響

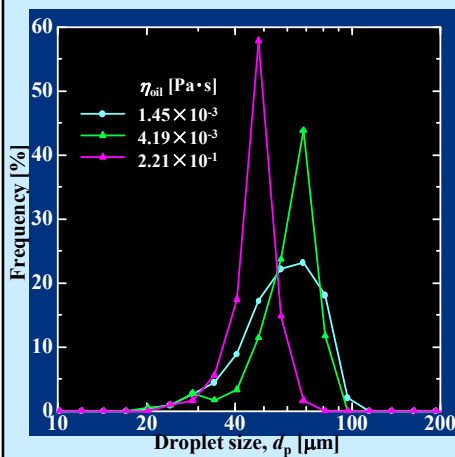


	Linear velocity, $u_{\text{water}} \times 10^4$ [$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$]	
	1.40	2.81
$d_{p,\text{mean}}$ [μm]	59.9	62.3
SD [μm]	17.9	16.6
CV [%]	29.8	26.6

$d_g = 200 \mu\text{m}$ $C_{\text{PVA}} = 5 \text{ wt}\%$
 $F_{\text{water}}/F_{\text{oil}} = 5$ $\eta_{\text{oil}} = 1.45 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$

17

油相の粘度が液滴径とその分布に及ぼす影響



	Viscosity of oil phase, $\eta_{\text{oil}} \times 10^3$ [$\text{Pa} \cdot \text{s}$]		
	1.45	4.19	221
$d_{p,\text{mean}}$ [μm]	59.6	61.5	47.2
SD [μm]	18.1	15.0	8.8
CV [%]	30.3	24.4	18.6

$d_g = 200 \mu\text{m}$ $C_{\text{PVA}} = 5 \text{ wt}\%$
 $u_{\text{water}} = 1.40 \times 10^{-4} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ $F_{\text{water}}/F_{\text{oil}} = 5$

増粘剤 ポリスチレン(重合度45,000)

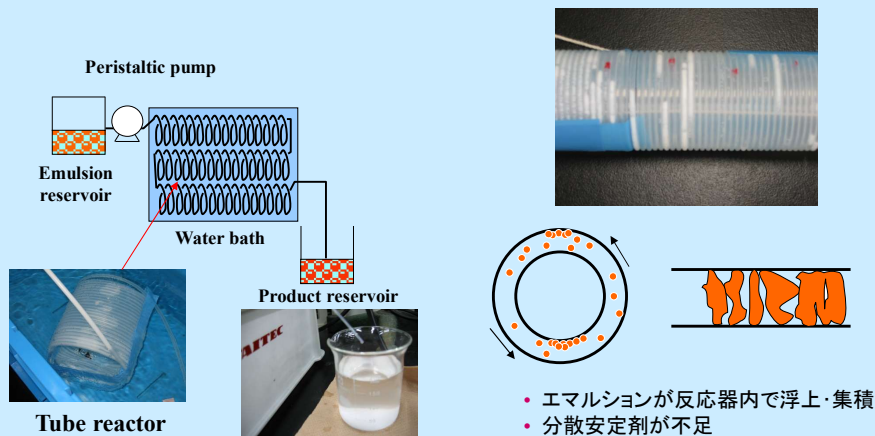
水相の粘度 $9.14 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$

200 μm ガラス球のCV値 12.3%

18

管型反応器を用いた連続重合(1)

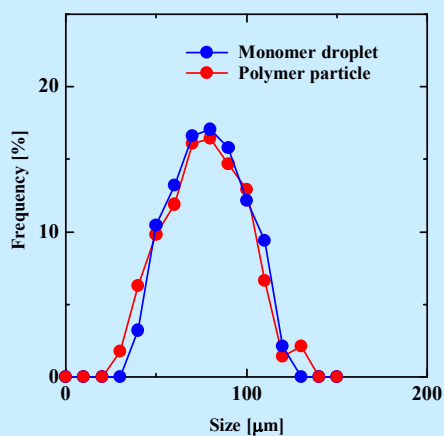
- PVA濃度が低い場合 (<5 wt%)
- 線流速が遅い場合 (< $8.53 \times 10^{-3} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$)



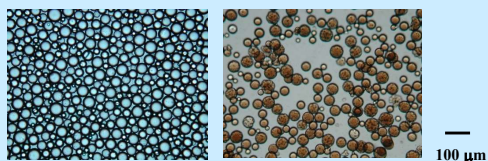
- エマルションが反応器内で浮上・集積
- 分散安定剤が不足

反応器内で凝集体が形成

管型反応器を用いた連続重合(2)



PVA濃度: $\geq 5 \text{ wt}\%$
線流速: $> 8.53 \times 10^{-5} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$



	Droplet	Particle
平均径 [μm]	74.0	72.0
CV [%]	26.9	27.9

ほぼ変化なし

モノマー液滴の均一性を保持したまま、連続的に高分子微粒子を作製できた。

20