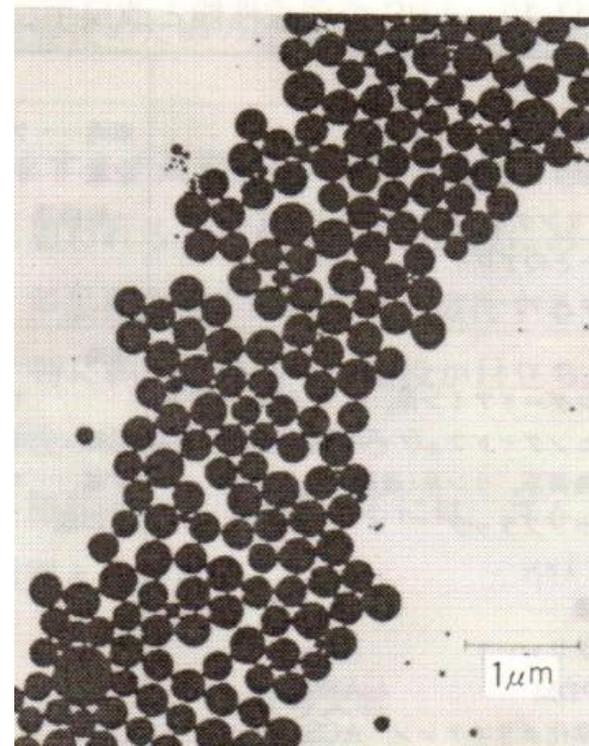
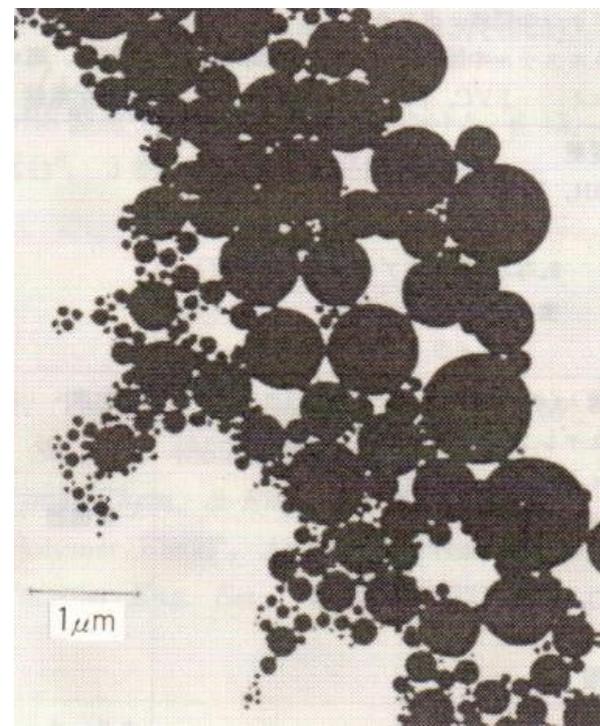


ラジカル重合による物造り

理論・技術・経験を活かして
問題解決を支援

(株)三重ティーエルオー
25.Feb.2021

木村次雄



コンテンツ

1. ラジカル重合による物造り

2. 溶液重合

- 1) ラジカル重合のメカニズムと速度論
- 2) シミュレーション上の問題点
- 3) 検討事例
 - ・ $[M]$, $[I]$ 、重合度(分子量)
 - ・ 共重合組成
 - ・ スケールアップ(徐熱)
 - ・ トラブル

3. 乳化重合

- 1) 乳化重合の風景
- 2) 乳化重合の挙動(バッチ)
- 3) 乳化重合の理論 (Smith-Ewart)
- 4) セミ・バッチ挙動と特性
- 5) 粒子径制御
- 6) 重合中およびラテックスの安定性
- 7) 最近の乳化重合理論

ラジカル重合による様々な方式

ラジカル重合

(一般)ラジカル重合

リビングラジカル重合

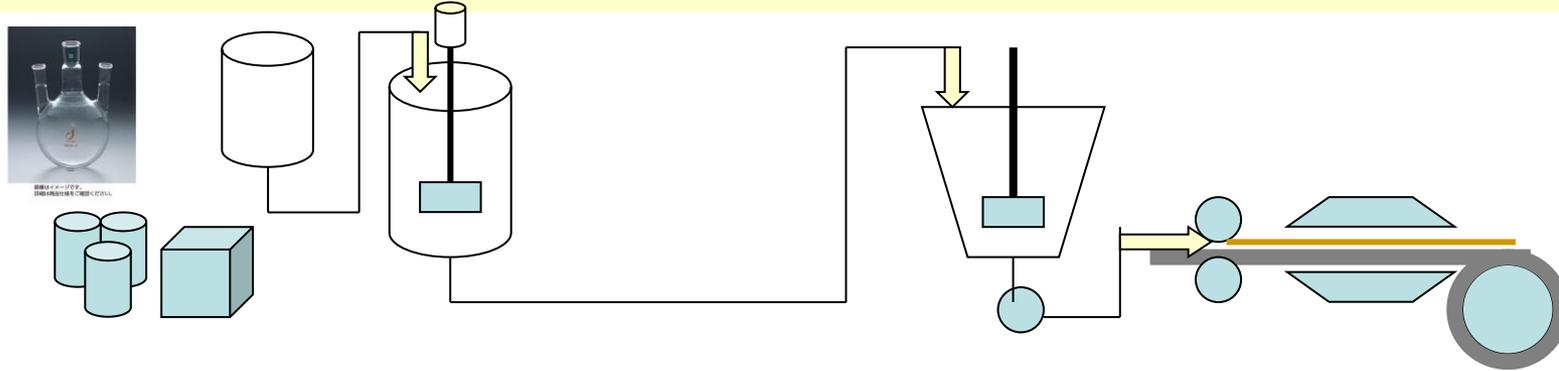
経験なし

注:赤字 木村支援可能

		重合方法	媒体	安定剤	製品	
均一系重合		塊状重合	無			
		溶液重合	水 水／有機溶剤 有機溶剤		高粘性溶液	
不均一系重合	一般	懸濁重合	水	分散剤	球状粒子	
		沈殿重合	貧溶剤	無	不定形粒子	
		乳化重合 含コア／シェル	水	乳化剤	ラテックス 球状微粒子 複合粒子	
	ミクロスフェア	二段膨潤法		乳化剤＋膨潤剤	球状大粒子	
		ミニエマルジョン法		乳化剤＋共乳化剤 乳化剤＋特殊乳化機	球状中粒子	
		分散重合	水／親水性溶剤	グラフト／ブロック ポリマー * in-situ	球状大粒子	

ポリマー製品の企画・開発・重合から最終製品まで

企画・設計 ⇒ 重合 ⇒ ポリマー製品 ⇒ 配合 ⇒ 加工 ⇒ 最終商品



原料	⇒	重合	⇒	樹脂	⇒	配合	⇒	加工	⇒	最終製品
種類		重合方式		組成分布		+		流す		要求機能
・モノマー		重合条件		分子量		架橋剤		形にする		・主要項目
・開始剤		・仕込方法		粒子特性		安定剤		固める		・副次項目
・溶剤等		温度・攪拌						・装置		弊害項目
								・条件		耐久性

ポリマー設計 重合操作設計 樹脂特性

スケールアップ

樹脂	: 重合	フラスコ	小型反応器	実反応器
メーカー	: 評価	代替評価	代替評価	同左

ユーザー	: 評価	代替評価	ラボ試験機 / 実機
------	------	------	------------

溶液重合

自らの発想や顧客の要求する機能のポリマー商品を開発するためには、機能を **ポリマー設計** に落とし込み、**顧客の望む価格** で提供する。

ポリマー組成

分子量と分子量分布

さらに、それを実現させるために重合条件 **重合操作設計** を行う。

開始剤、溶剤他の種類や量

重合温度や原料の仕込み

また、これを工業的に実施するために、以下の検討が必要です。

スケールアップ(徐熱・攪拌)

安全性(反応暴走・事故)

品質のバラツキ抑制

@ (バッチサイクル)

溶液重合の背後には「**ラジカル重合の理論**」が存在する。

研究者・技術者で実際の研究活動に利用している人は極めて稀、「調理師」感覚で日々の活動を行っています。

ラジカル重合理論をベースにした **シミュレーション** を利用すれば、フラスコ(反応器)内部で進行している **反応の「見える化」** が可能で

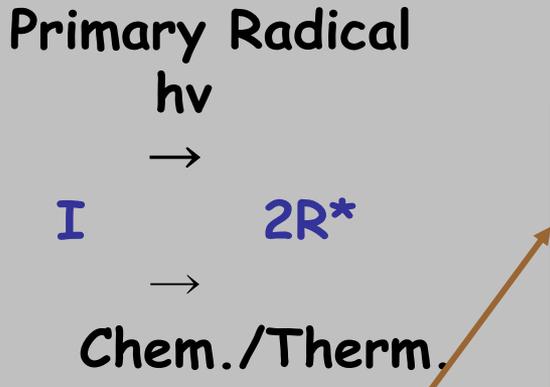
新たな発想

事前の問題発生(開発の効率化や期間短縮)

改良・改善

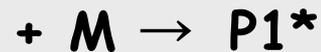
私(木村)は企業に在籍中から **実験／シミュレーション** を併用し、上述した問題解決にあたり、その **有効性を実証** してきました。

ラジカル重合のメカニズム

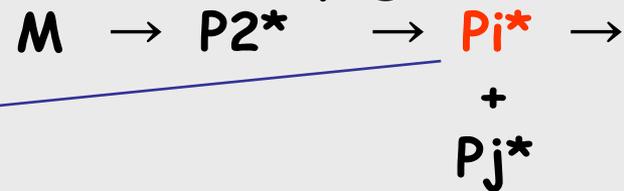


重合禁止剤／酸素(空気)は重合禁止

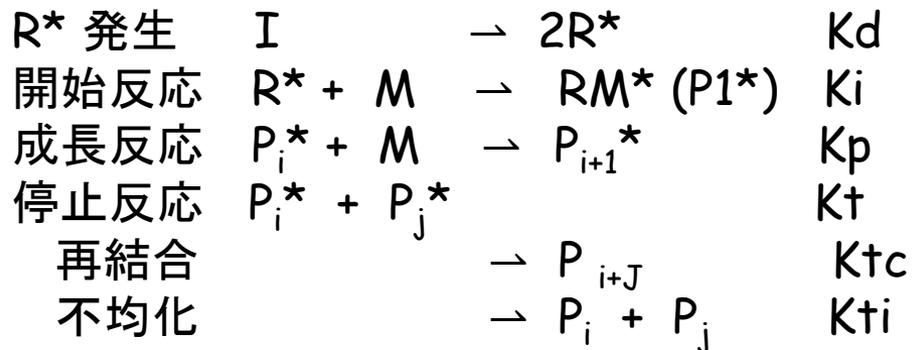
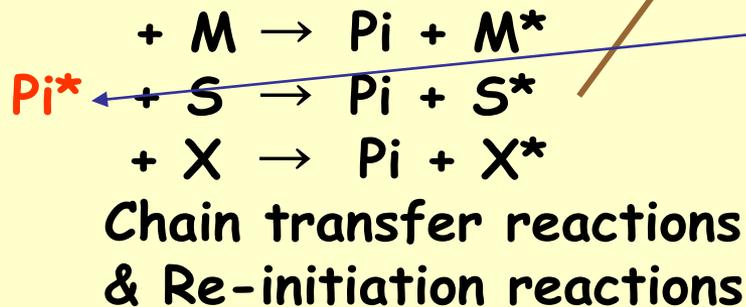
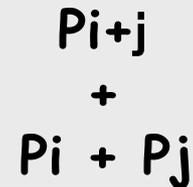
Initiation



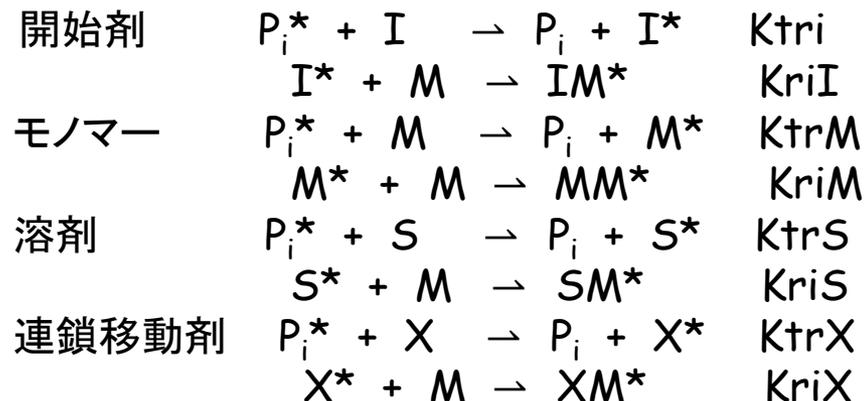
Propagation



Termination

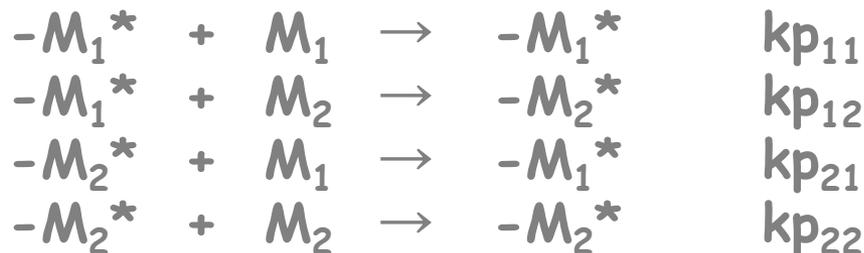


連鎖移動と再開始



共重合組成

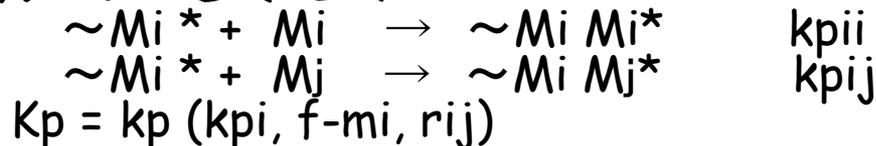
Mayo-Lewis (Sakurada)-eq. for Terminal-model



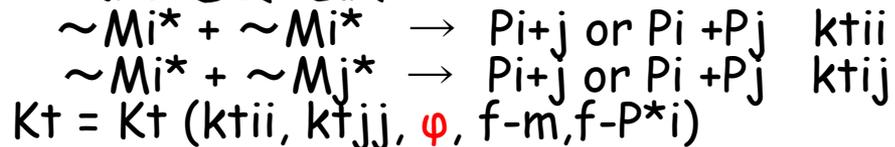
$$\begin{aligned}
 d[M_1]/d[M_2] &= ([dP_1]/[dP_2]) \\
 &= (r_1[M_1] + [M_2]) / ([M_1] + r_2[M_2]) \times [M_1]/[M_2] \\
 r_1/r_2 &= r_1 = kp_{11}/kp_{12} \\
 &= r_2 = kp_{22}/kp_{21} \\
 Q-e \rightarrow r_1/r_2 &= r_1 = Q_1/Q_2 \text{Exp}\{-e_1(e_1 - e_2)\} \\
 &= r_2 = Q_2/Q_1 \text{Exp}\{-e_2(e_2 - e_1)\}
 \end{aligned}$$

参考: 多元共重合

成長反応速度定数



停止反応速度定数



φ : 交差速度定数

重合速度・重合度の基礎式

開始剤の分解

$$\text{開始剤開始: } -d[I]/dt = K_d [I]$$

$$\begin{aligned} \text{Redox開始: } -d[I]/dt &= K_d [I] + K_{dred}[I][Red] \\ &\doteq K_{dred} [I][Red] \end{aligned}$$

$$\text{重合速度: } R_p = -d[M]/dt = (2fK_d)^{1/2} k_p/k_t^{1/2} \cdot [I]^{1/2} \cdot [M]$$

参考: 多元共重合の場合には総括速度定数を適用

$$\begin{aligned} \text{数平均重合度: } 1/P_n &= (2fK_d)^{1/2} / (k_p/k_t^{1/2}) \cdot [I]^{1/2} / [M] \\ &+ C_m + C_i[I]/[M] + C_s[S]/[M] + \end{aligned}$$

$$\text{重合による発熱: } Q_r = R_p \times H_p \times V_r$$

これらの式を解いて; $[M]$, $[I]$ の変化

共重合組成(モノマー、ポリマー)変化

重合度 (p_n , p_w , P_N , P_W) 変化

Q_r と T_j 変化

などが求まる → 最適重合条件探索、スケールアップ検討

注) 実際の重合(組成、仕込方法、温度が様々に変化)について式の解くには、多元微分方程式を数値計算(コンピュータ)する。

シミュレーション上の問題点

1. 物理モデル

1) モノマーに関する反応次数

* 一次? $-d[M]/dt = K [M]^n [I]^{1/2}$

多くのデータは $n \neq 1.0$ (≈ 1.5) \Rightarrow n をパラメータとして扱う
 \Rightarrow 木村 新説発表 (2019年)

2) 溶剤効果

3) 交差定数 (φ) $\varphi \neq$ 一定

4) ゲル効果

* K_p, K_t が時間(粘度)の関数

粘度上昇 K_p, K_t 減少 $\rightarrow K_p/K_t^{1/2}$ 増大 \rightarrow 加速

2. パラメータ

1) 文献データ: 信頼性 ?

2) 未知データ: 如何にして求めるか? (常法 No)

・ 実験: 全反応領域をカバー ?

時間と @ ?

\Rightarrow 実プロセスと類似な重合法 + シミュレータ

・ 推算: $r_1 - r_2 \leftarrow Q-e$

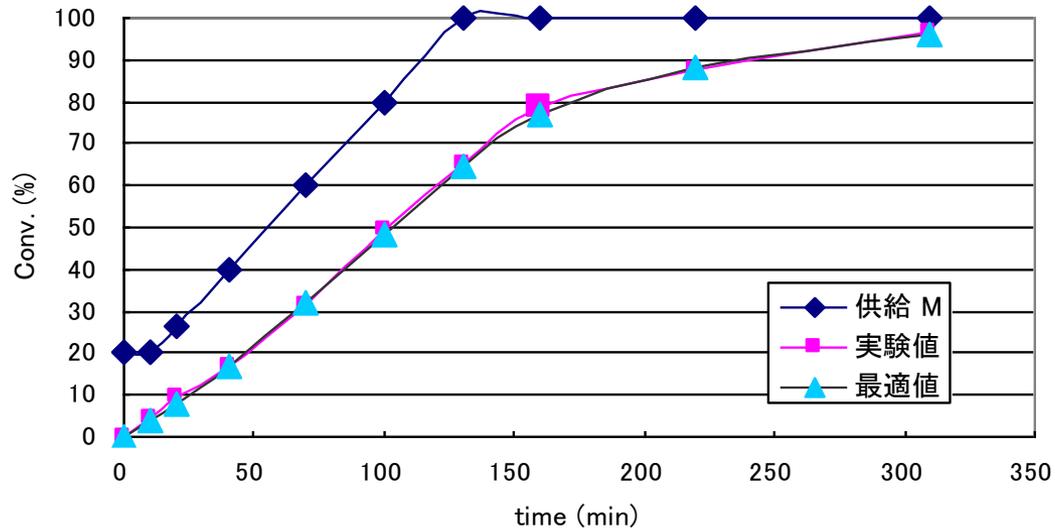
分子軌道法の適用(今後の課題)

3. 実際の重合

1) 多様な原料と組み合わせに対応

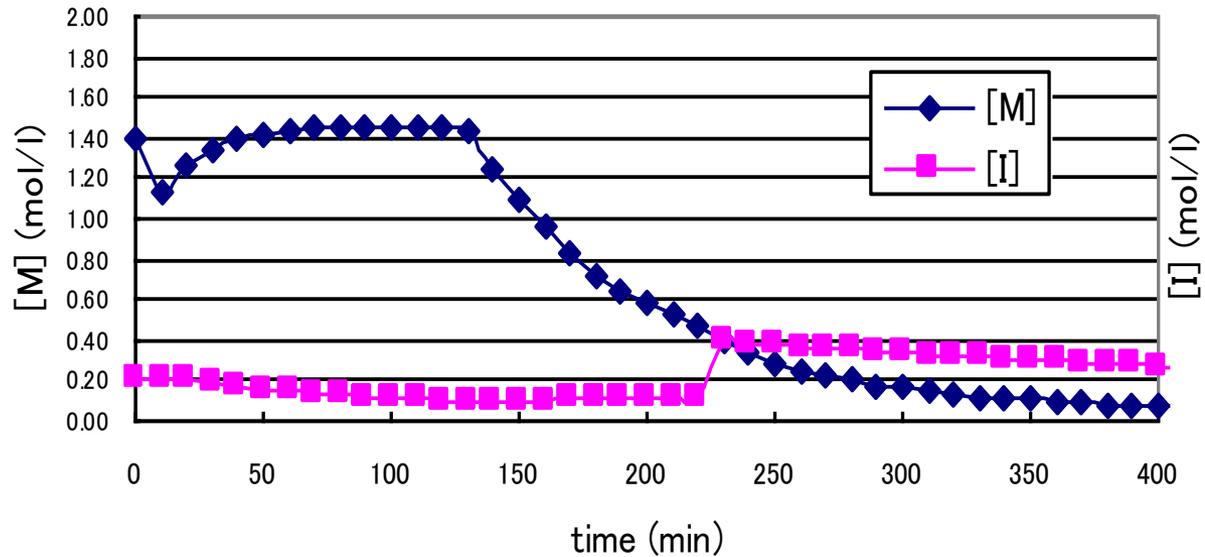
2) 多様な重合条件と操作に対応

実験と計算比較: [M], [I], 重合度



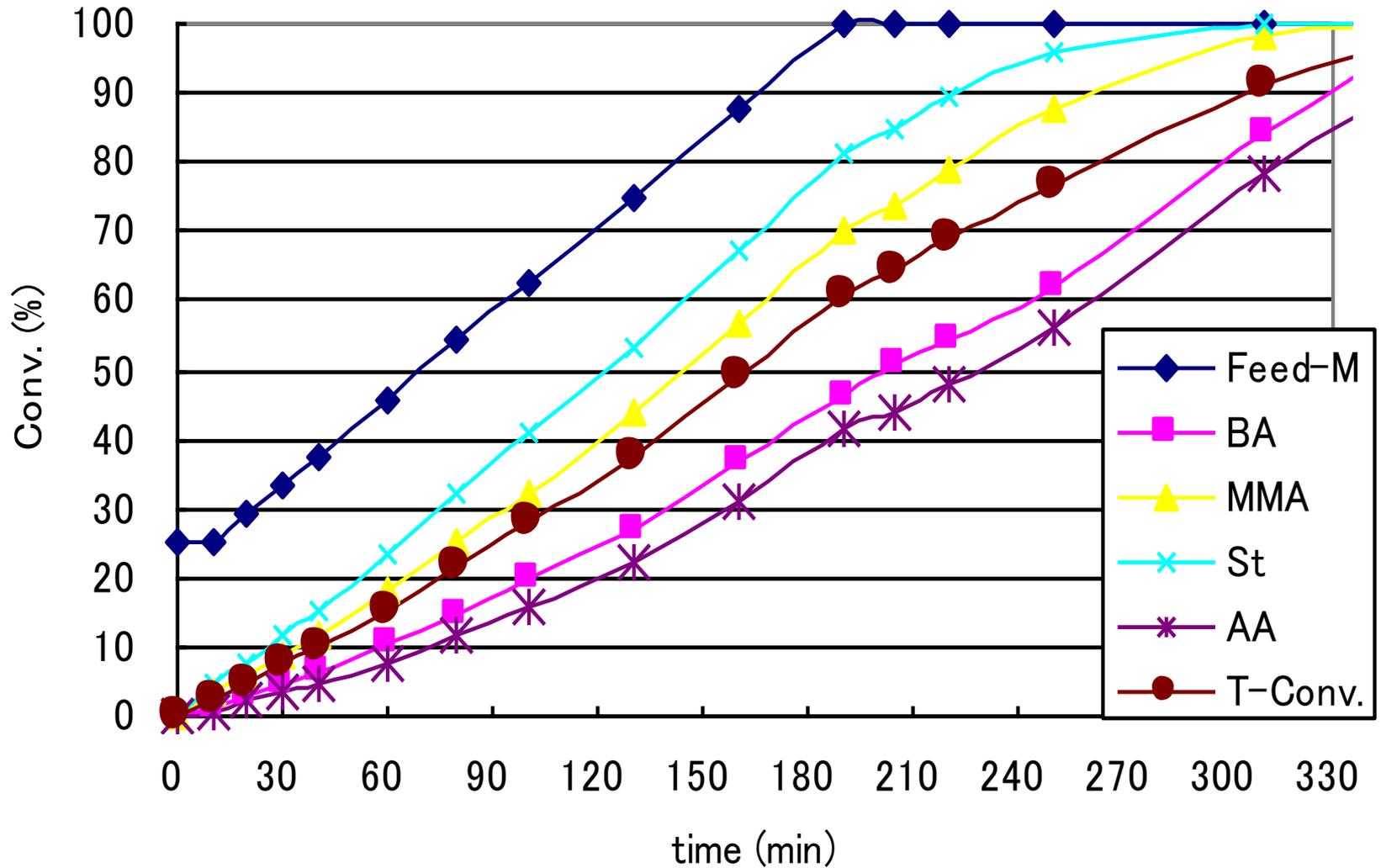
Pw ex = 4129
Pw cal = 4138

Time ~ [M] and [I]



実験と計算の比較: 共重合組成

実験結果 Time ~ Conv.

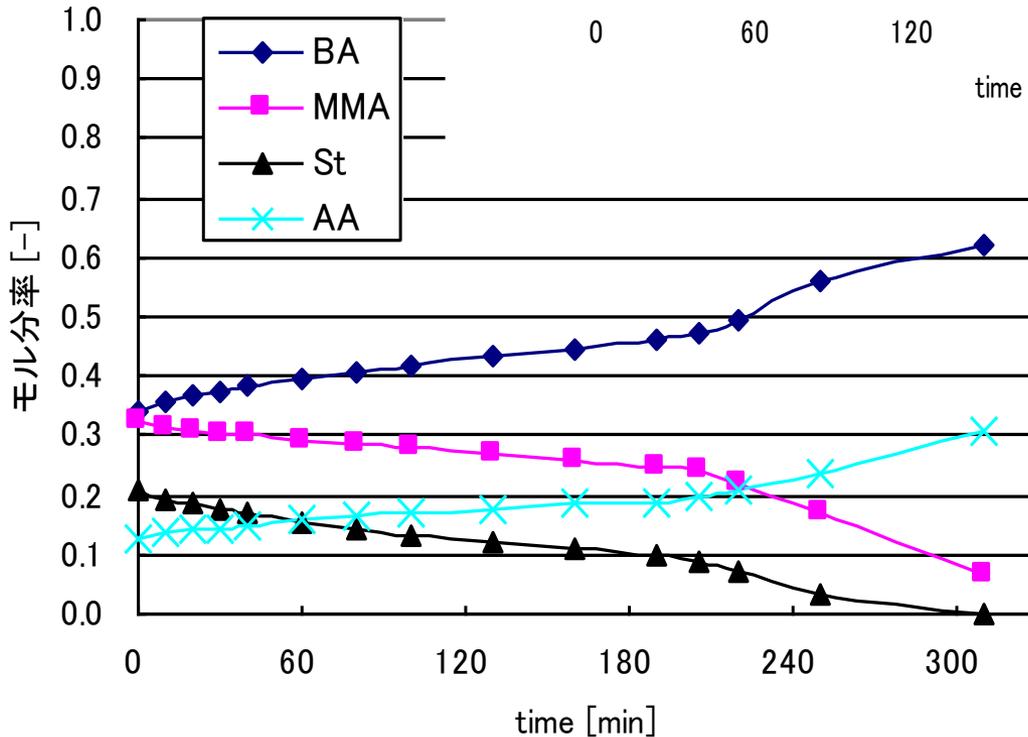
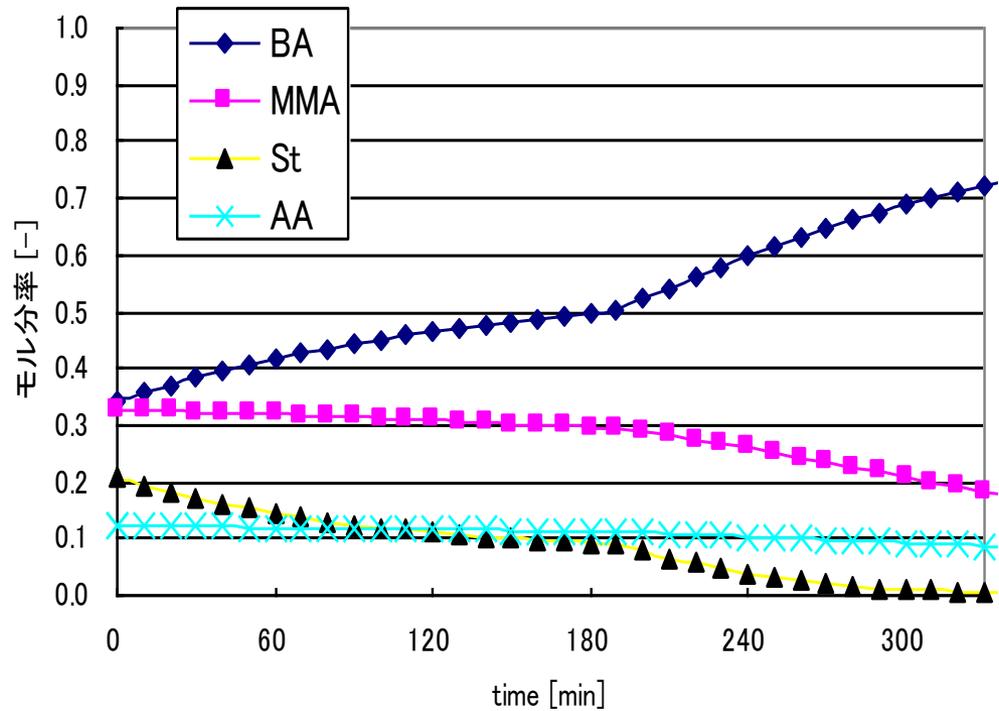


共重合組成変化

AA の挙動が
一致しない

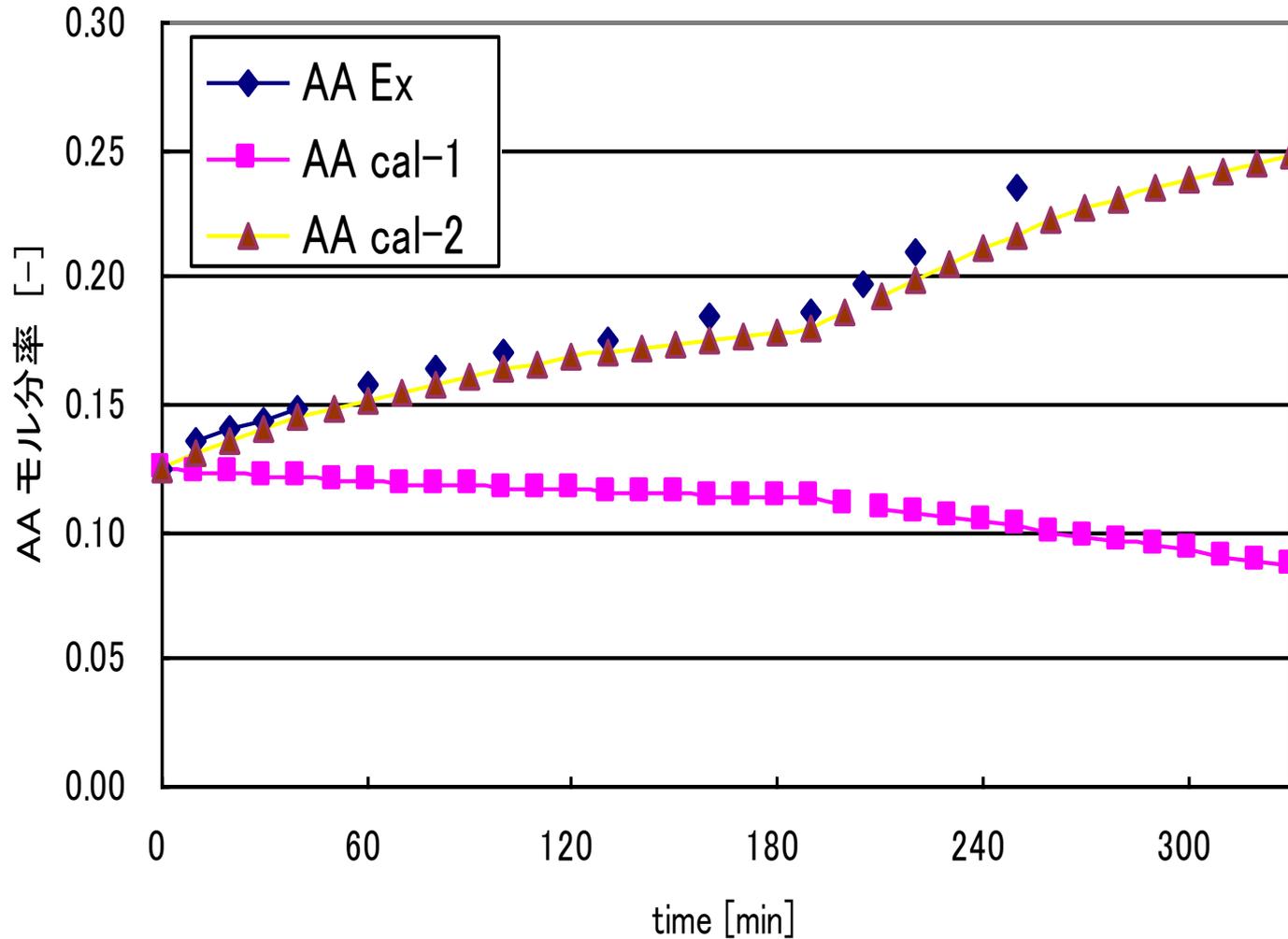
最初の計算 →

実験結果



AA の r_{ij} 推定と再計算

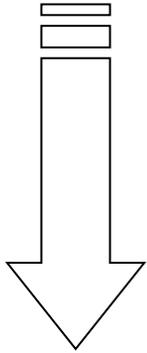
Cal-1:文献値、 Cal-2:推定 AA $Q/e = BA$



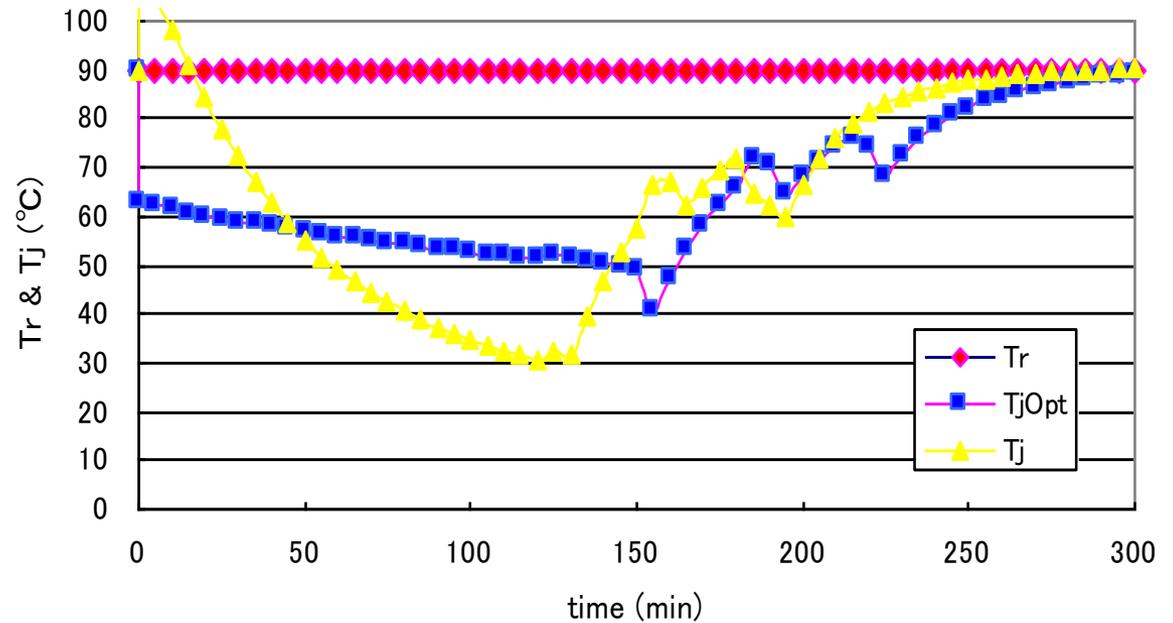
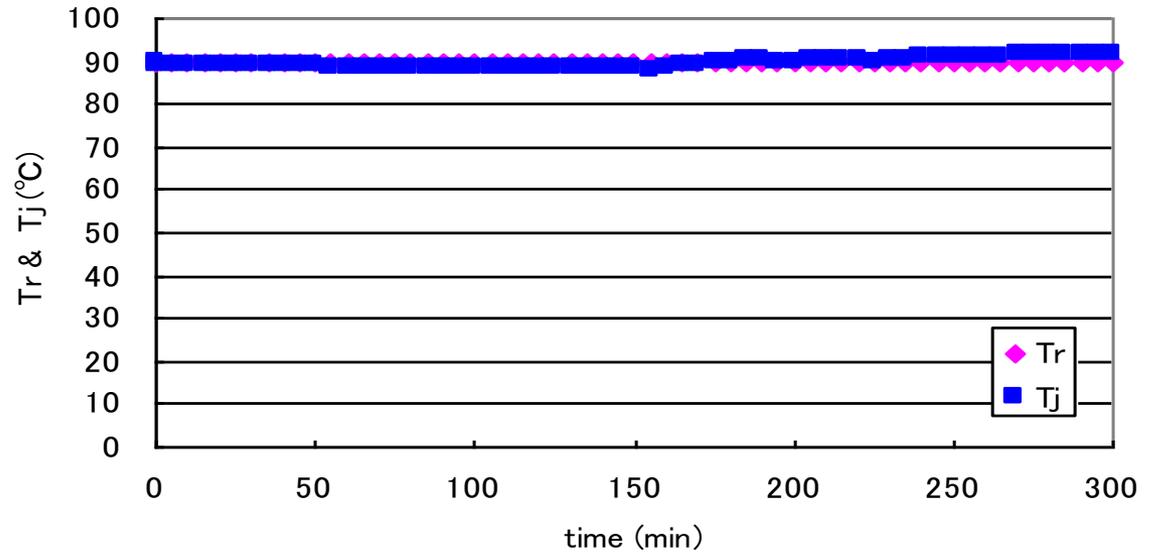
Scale-up

Temp. control

Flask: 3L



Reactor: 6,000L



溶液重合のトラブル

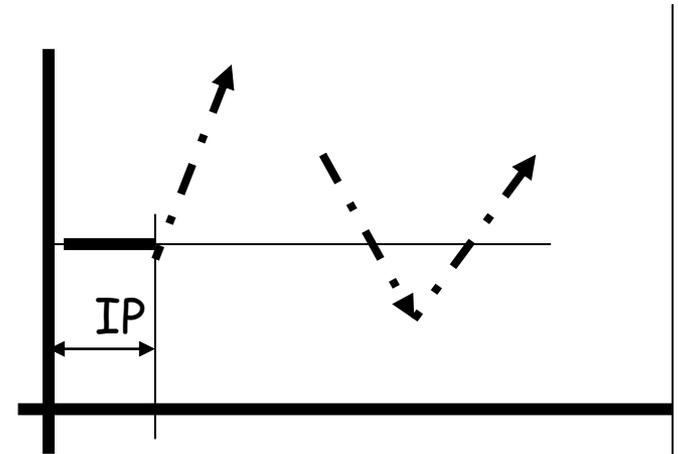
1. 反応不安定: 反応しない ／不安定

阻害因子:

- ・重合禁止(防止)剤
- ・酸素(空気)

阻害／加速因子: ラジカル発生

- ・温度(T_r) $2f K_d [I]$
- ・重合開始剤 $K_d = \text{Exp}(-E_d/RT_r)$



2. 温度制御不調: 反応暴走

冷却能力不足
モノマー蓄積



発熱過大
冷却タイミング遅れ

$$Q_r - Q_j > 0$$

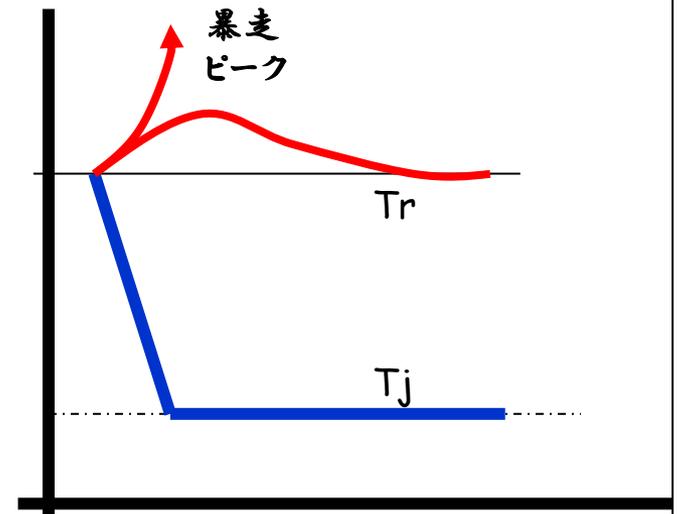
$$Q_r = R_p \cdot V_r \cdot H_p$$

$$Q_j = U A (T_r - T_j)$$

$Q_r \propto$ 反応器容量

A: 単位体積当り
容量10倍 \rightarrow 1/2

U: $T_j \downarrow \Rightarrow U \downarrow$



乳化重合

乳化重合製品は水に数 μ 以下の微粒子(基本は球形)が分散している。
溶液重合品にくらべ、安全(火災・毒性)、低コスト(媒体が水)のため多様されています。
さらに、高分子ミクロスフェアとして(電気・電子・情報・医用)への利用も進んでいます。
微粒子であるため、溶液重合の分子設計にくわえ **粒子の構造設計** が必要です。

組成と分布、分子量と分布

多層構造(コア/シェル粒子)、表面制御

粒子内架橋

レオロジー(非ニュートン性)

他方、エマルジョンとラテックスは本質的に **熱力学的に不安定** であり

重合安定性(凝集物の発生、や凝固)

貯蔵安定性(含む凍融安定性)

化学的安定性、機械的安定性

乳化重合に必須の「乳化剤」は最終製品の品質に対してはマイナスであり

乳化剤の使用低減や無乳化剤

が求められている。

様々な問題解決には、「**乳化重合理論**」をある程度マスターする必要がありますが、
そのためには、相当な努力が必要であり、日本国内では世界の潮流から外れた
「**Smith-Ewart 理論**」に偏り過ぎています。

私(木村)は多年、以下の活動を実施しています

乳化重合の理論・応用・トラブル解決に関する著作や講演

発生する様々な問題への解決のアドバイス

確からしい「乳化重合理論」の研究

乳化重合の風景

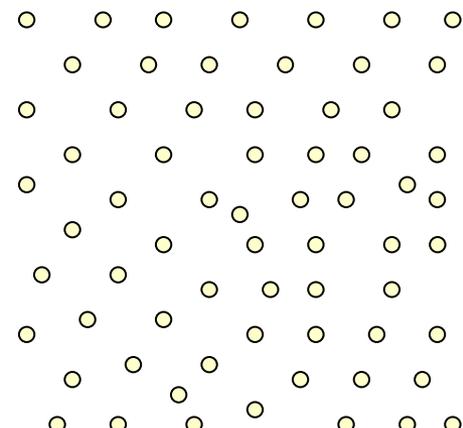
モノマー可溶化
ミセル 0.01 μm

乳化重合は
 ・何処で(反応場)
 ・どのようにして(メカニズム)
 起こるのか?
 重合速度と分子量大
 ・何故か?

ポリマー粒子
0.1 μm

水相
 開始剤 KPS
 ↓
 開始ラジカル R*
 * S-E 理論では
 水相のモノマー
 は考慮しない

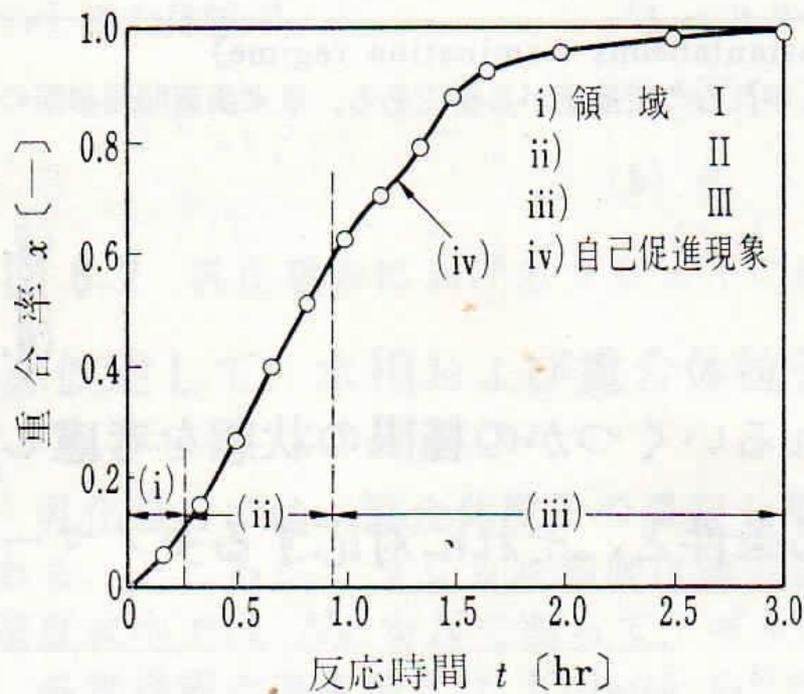
モノマー滴
10 μm



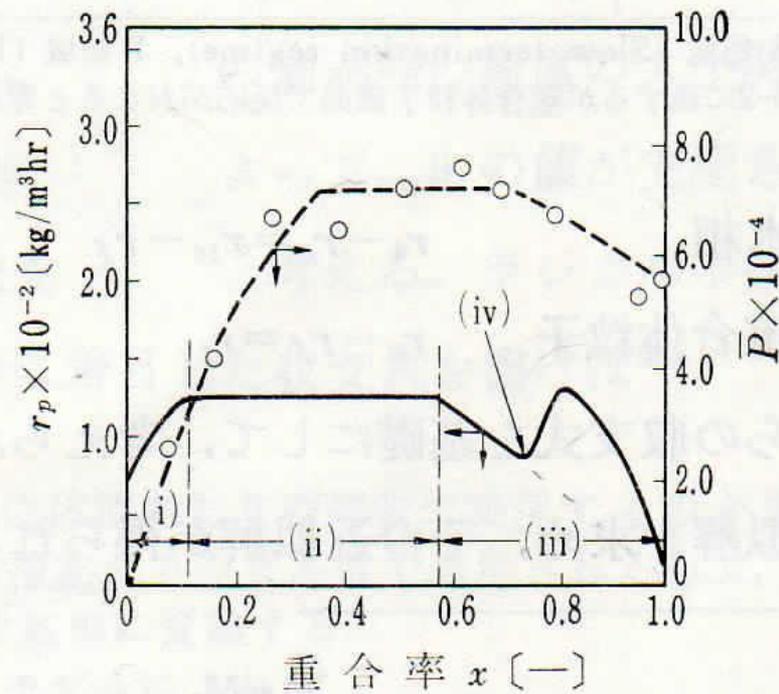
		重合前			重合後
		水相	ミセル	モノマー滴	ポリマー粒子
粒子径	[μm]		0.01	10	0.1
粒子数	[個/cc]		3.2E+16	7.0E+08	6.0E+14
乳化剤	[分子]	4.8E+18	1.0E+20	2.2E+19	
全表面積	[\AA^2]		7.8E+20	2.2E+19	1.9E+21
表面積比	[%]		97.3	2.1	100
体積比	[%]				
表面被覆率	[%]		(100)	100	55.3

<参考>
 化学的方法
 機械的方法
 ↓
 重合前モノマー滴
 小 (ex. 数 μm)
 ↓
 ミセル なし
 ↓
 モノマー滴内で
 直接重合

St バッチ乳化重合の挙動



(a)



(b)

領域		モノマー滴	ミセル	M/P 粒子	水相 (開始剤)
		M 補給庫	粒子形成 / セツケン補給	主たる反応場	R* 発生
ゼロ期	ミセル数	有	有	無	
I 期	粒子発生	有	有: 減少	有: 数増加	R* 発生
II 期	主反応	有: 減少	無	有: $R_p = \text{一定}$ 粒子径 増加	同上
III 期	熟成	無	無	有: $[M]_{M/P}$ 減	同上

Smith-Ewart の定量的理論

乳化重合の基礎式 (溶液重合と比較)

項目	乳化重合	溶液重合
ラジカル発生	$2fk_d[I]_w$ 水相で R* 生成 $I \rightarrow 2R^*$ $R^* \Rightarrow$ ミセル、M/P 粒子に進入	$2fk_d [I]$
粒子数 (N_T)	$0.37 (\rho/\mu)^{0.4} (a_s S_m)^{0.6}$ $\propto (k_d [I])^{0.4} [E]^{0.6}$ 新粒子: ミセルから発生 発生に寄与するミセルは僅か	
重合速度 (R_p)	$(n_{av}/N_A) k_p [M]_p N_T$ $n_{av} = \frac{1}{2}$ 理想条件 主たる重合の場: M/P 粒子	$\{(k_p/k_t^{1/2})/(2fk_d)^{1/2}\}[M][I]^{1/2}$
重合度 (P_n)	$(n_{av}/N_A) k_p [M]_p N_T / (\rho/2 + C)$ $C = k_{trm}[M]_p n_{av} N_T$ if $\rho/2 \gg C$ $\rho \doteq 2fk_d [I]_w$ $\propto (k_p/k_d) N_T [M]_p / [I]$	$\{(k_p/k_t^{1/2})/(2fk_d)^{1/2}\}[M] / [I]^{1/2}$
特徴	重合速度と分子量 \rightarrow 独立に制御可 * 通常重合: ρ は N_T に影響 乳化重合の本質: 高々1個のラジカル \leftarrow 反応場細分化	重合速度大 \rightarrow 分子量低下

注) N_A アナログ/デジタルの橋渡し: 記載されていない本が多い、計算には必用

セミ・バッチ乳化重合の特性と特異性

添加速度と反応率の関係

反応律速

$$R_p = n_{av} N_T k_p [M]_{MPmax}$$

↓

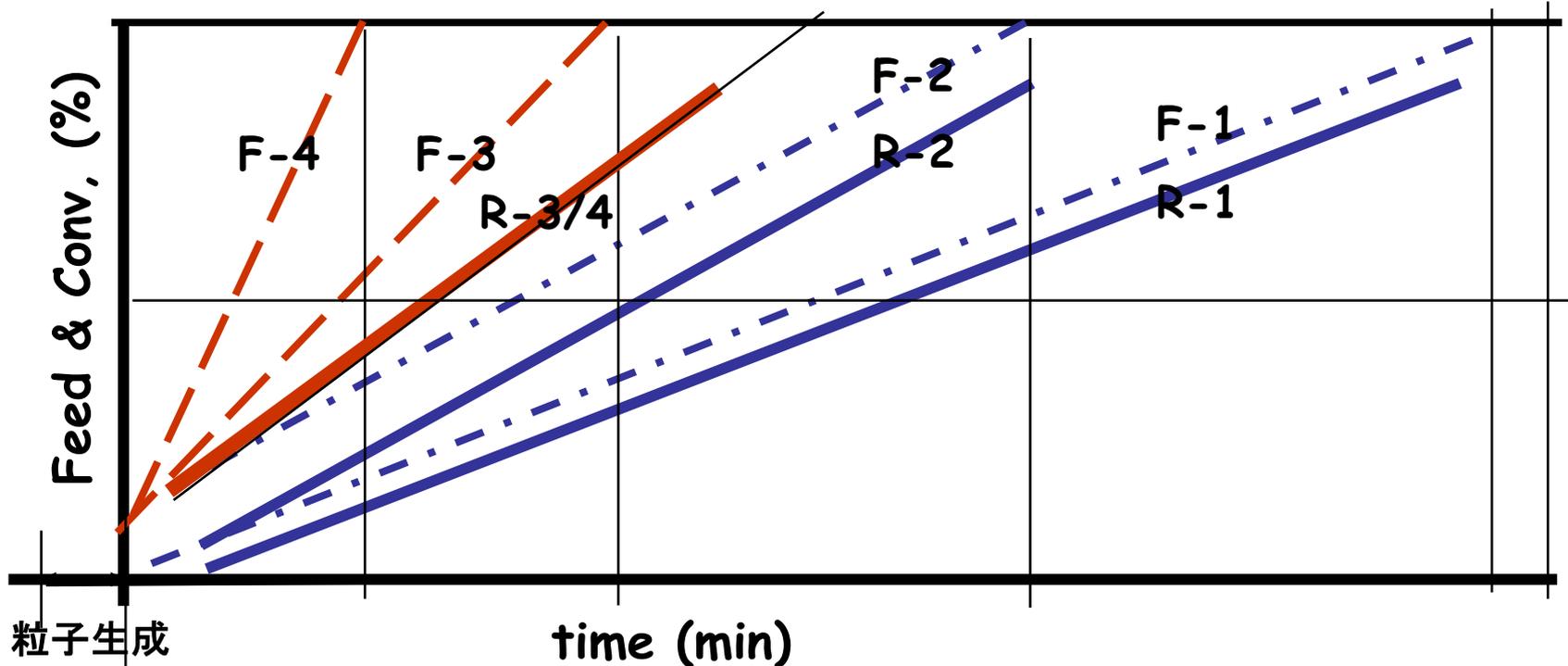
$$= n_{av} N_T k_p [M]_{sat}$$

供給律速

Monomer starved condition

$$R_p = n_{av} N_T k_p [M]_{MP}$$

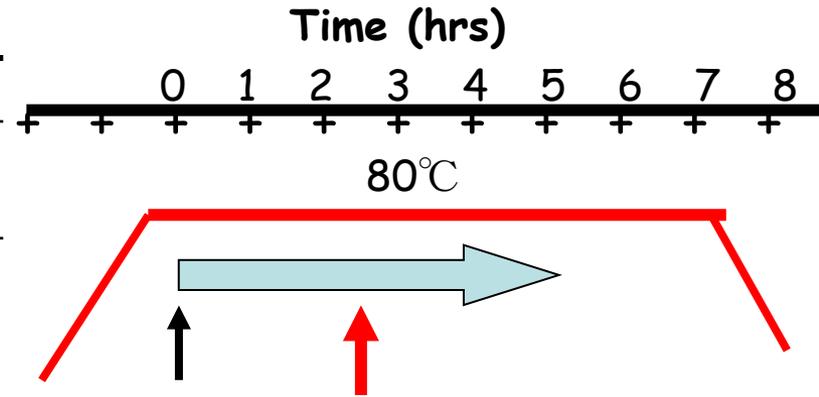
供給 M組成 ≡ 生成 P組成
≠ 反応器内 M組成



粒子径と分布制御: 高濃度EM 重合処方例

粒度分布を広げ → 低粘度化 → 高濃度化

分類	原料名	組成比	仕込み方法		
			初期	連続 P-EM	仕込中 添加
モノマー	St	50.0		50.0	
	HA	49.0		49.0	
	AA	1.0		1.0	
	小計	100.0		100.0	
乳化剤	SDS	0.6		0.3	0.3
開始剤	APS 10%	6.0 (0.6)	1.0 (0.1)		5.0 (0.5)
媒体	水	43.0	25	18.0	
	合計	149.6	26.0	118.3	5.3
Temp.			80	80	80
Time	[hrs]	67%	17.4%	5hrs	at 2.5



重合結果 NV = 67% BV = 500cP PH = 2.5
 Dv = 756 [nm] small 170-200 (20%) Large 690-1170(80%)
 HA/MMA/MAA = 80/18/2 の例有り

注) 乳化剤の仕込中添加がなければ
 分布の狭い一山分布になる

重合 & ラテックスの安定性

エマルジョン／ラテックス **熱力学的には不安定**
凝集物(グリッド・コアグラム)発生、最終的に固化も
重合から最終使用まで **いかに安定化させるか**

粒子安定化 静電反発 アニオン乳化剤 負電荷
カルボキシル化等
立体障害 ノニオン乳化剤

乳化剤選択(種類・量、組合せ)

昔: 乳化剤選択が最初のステップ
封管実験(必ずしも適切ではない)
ノニオン乳化剤 HLB が指標
今: 様々な情報(ノウハウ、特許例)
良い乳化剤が開発された

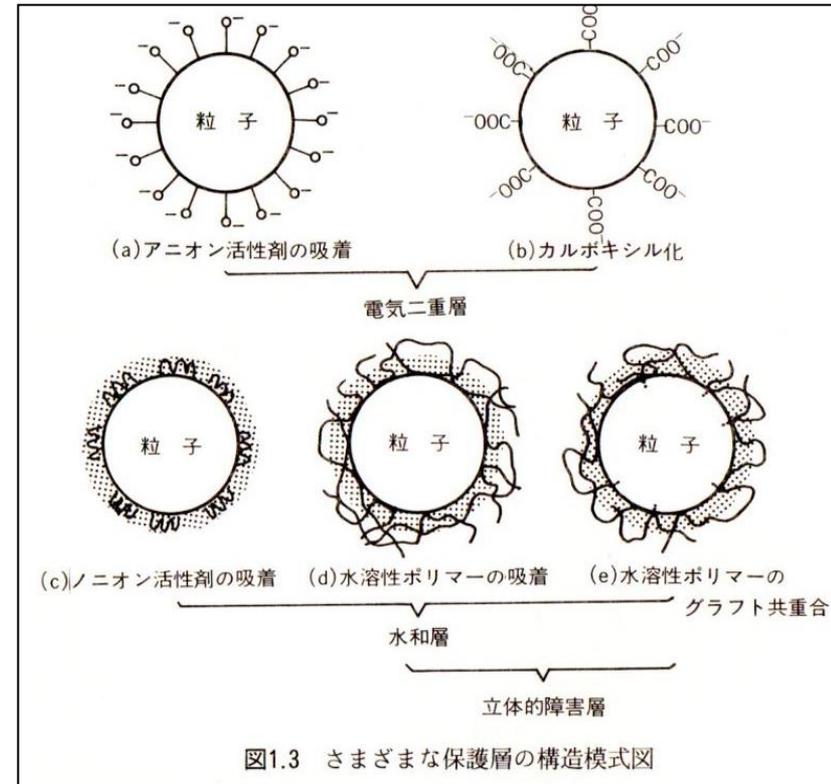
表面被覆率(乳化剤量／粒子径)影響大

バッチ重合 粒子径制業 自由度 小
セミ・バッチ 粒子径制業 自由度 大

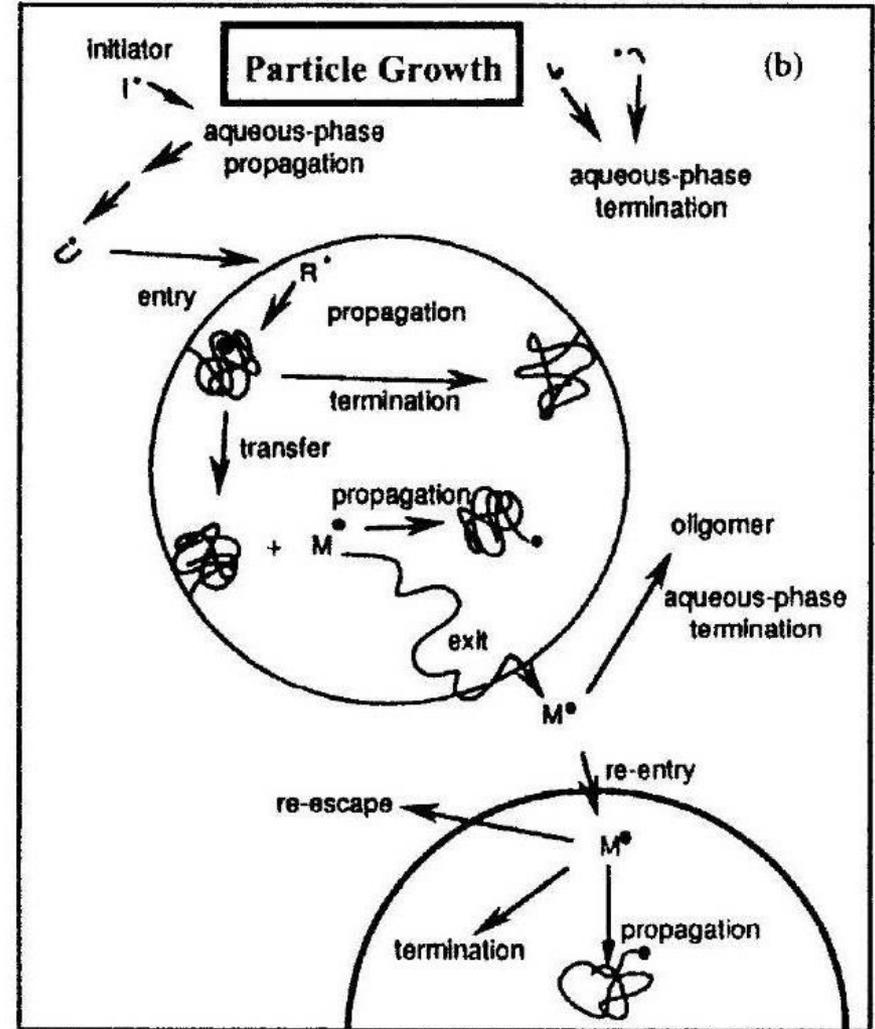
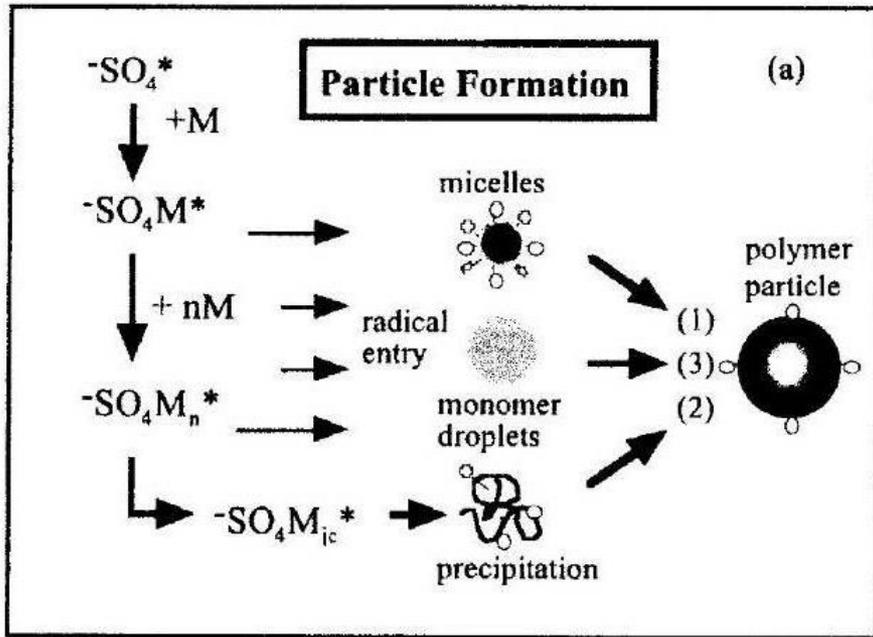
トレードオフ(乳化剤 粒子径／安定性／物性*)

* 乳化剤 フィルムの耐水性低下
官能性モノマー使用 → 表面電荷
例: COOH AA or MAA (昔 MAA、今?)
反応性乳化剤

室井「高分子ラテックス」 高分子刊行会 1988



最近の乳化重合の概念図



粒子発生？

- 上：ミセル発生
- 中：モノマー滴発生
(ミニエマルジョン重合)
- 下：均(一)相発生

ミセル/M/P粒子に進化するラジカル？

一次ラジカル R^*

界面活性オリゴラジカル $R-MM..M^*$

S-E 理論

Maxwel, Gilbert, etc.

T. Kimura

水相で発生

Cross-creation 仮説

The End