

ビニルモノマーの塊状または溶液重合を想定した窒素および酸素溶解度測定

日大生産工(院) ○大矢浩平 日大生産工 保科貴亮 辻 智也 日秋俊彦

【緒言】酸素はビニルモノマーのラジカルと過酸化物を生成し、成長反応を阻害することから、重合禁止剤、停止剤として知られている。しかし、モノマーや溶媒に対する溶解度は経験的であり、使用に際してアルゴンや窒素を吹込んで除去するなど、必ずしも定量化が十分でない。そこで、本研究では相平衡データを用いた反応プロセス最適化を試み、溶媒としてベンゼン、モノマーとしてスチレンをモデル物質とした窒素および酸素溶解度を293.15~313.15 Kにおいて測定し、原料の貯蔵、輸送および反応プロセスに対する考察を行った。

【実験】図1に測定に用いた装置をしめした。装置はシンセチック型のものであり、主たる原理や操作方法は既報¹⁾で述べている。セルは耐圧7.5 MPa、内容積43 cm³のガラス製であり、攪拌のためのスターラチップが封入されており、正確な内容積は0.01 cm³まで検定されている。測定では、はじめに気体試料を充填し、温度と圧力から封入量を決定する。次

にスチレンをHPLCポンプを用いて圧入し、重量法により充填組成を決定した。次にセルを装置内に接続し、設定温度からの変動が0.01 K以内になるように制御し、エクストルダを用いて気相が消失するまで水銀をセル内に圧入する。この際、すみやかに窒素または酸素を溶解させるために、先端に希土類磁石を備えた電動機を用いてスターラチップを懸吊しながら回転させ、気液界面を十分に攪拌する。z軸スライダにより水銀レベルを調整し、均一相を呈した後は、スターラチップを沈降させ、セル内を徐々に減圧し、再び気泡が発生する際の沸点圧力を20 MPa圧力センサにより、0.001 MPaまで測定した。実験に用いたベンゼンおよびスチレンは和光純薬工業製の純度99.0および99.5%の特級試薬をそのまま使用した。また、窒素および酸素は高千穂化学工業製の純度99.99および99.9%のP-Gradeガスである。

【結果と考察】はじめに303.01 Kにおいて溶媒であるベンゼンの窒素溶解度を測定した。

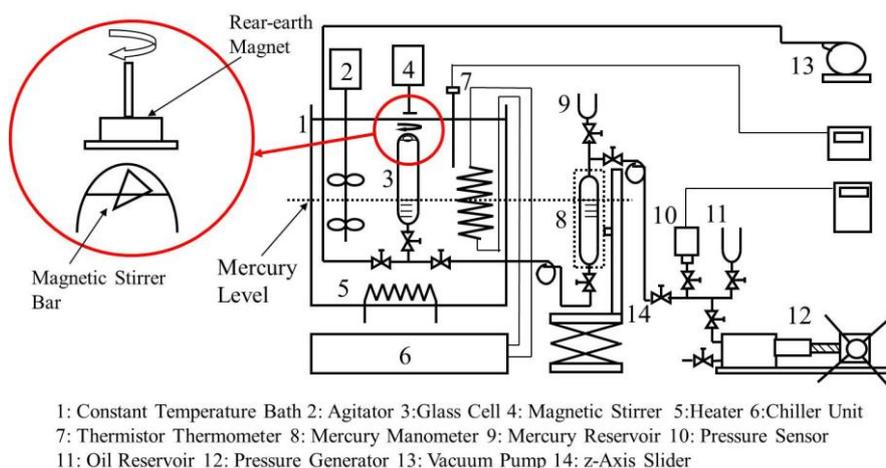


図1 シンセチック型溶解度測定装置

Measurement of N₂ and O₂ Solubility in some Liquids assuming Bulk / Solution
Polymerization of Vinyl Monomer

Kohei OHYA, Taka-aki HOSHINA, Tomoya TSUJI and Toshihiko HIAKI

図2に測定結果をしめす。なお、図中には303.01 Kにおける Jabloniec らの文献値²⁾も併記した。図より、実測値は Henry 型の溶解度をしめし、文献値とよく一致している。これより、本装置から得られるデータは健全であるとみなした。さらに、図には303.22 Kにおけるスチレンへの窒素溶解度の測定結果も併記した。図より、ベンゼンおよびスチレンへの窒素溶解度はほぼ合致しており、vinyl 基は窒素溶解度に寄与していないことがわかる。また、スチレンに対する Henry 定数は293.18、303.02、313.20 K おいて、それぞれ253.62、242.16、230.68 MPa であり測定範囲では温度上昇により、むしろ10%溶解度が増大した。なお、このように窒素溶解度が芳香環数のみに依存すれば、ベンゼンを溶媒とした溶液重合系とスチレンのみの塊状重合系で同一の Henry 定数を使用することができる。さらにジビニルベンゼンなどの架橋剤を含む場合の重合系やスチレン重合進行時の窒素溶解度も予測可能となる。一方、図3には293.18、303.21、313.19 K におけるスチレンへ酸素溶解度をしめした。窒素と同様に Henry 則に従うが、溶解量はやや大きく303 K 近傍で同一

圧力における窒素の約1.8倍となる。さらに293.18、303.21、313.19 K における Henry 定数は134.46、132.02、129.05 MPa であり、窒素に比べて溶解量が増大は5%程度にとどまる。これより、重合時の酸素の影響を少なくするには、脱気が効果的であり、その際のあまり加熱は必要ないことがわかる。また、大気組成が窒素：酸素=4：1 とすると、大気圧下のスチレンに溶解している窒素：酸素の物質質量比は2:1 であり、酸素の濃縮が起こる。重合系で大気の窒素：酸素物質質量比にするには、Henry 定数を考えると、窒素でさらに1気圧加圧する必要がある。講演では図2および3に併記した次式の Peng-Robinson(PR)状態方程式と van der Waals1 流体混合則を用いた定量化についても言及する予定である。

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b)+b(v-b)} \quad (1)$$

$$a = \sum_i \sum_j (1-k_{ij}) (a_i a_j)^{0.5} x_i x_j \quad (2)$$

$$b = \sum_i \sum_j \frac{b_i + b_j}{2} x_i x_j \quad (3)$$

【文献】1)Tsuji et al., *Fluid Phase Equilibria*, 228-229C, 499(2005) 2) Jabloniec et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46, 4654(2007)

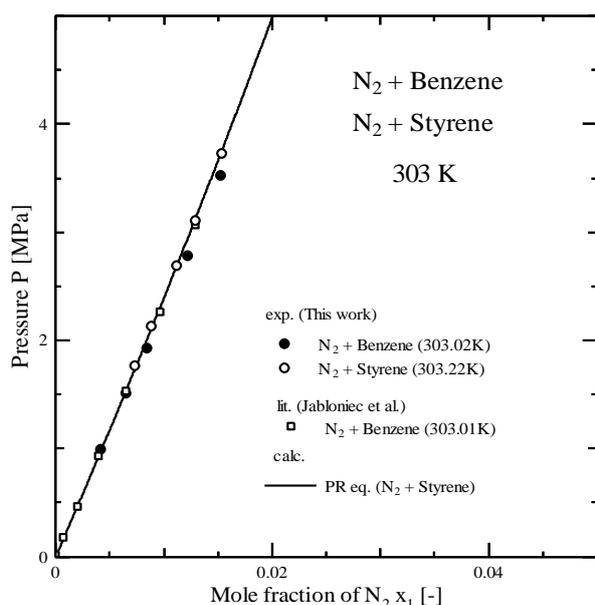


図2 ベンゼンおよびスチレンへの窒素溶解度 (303 K)

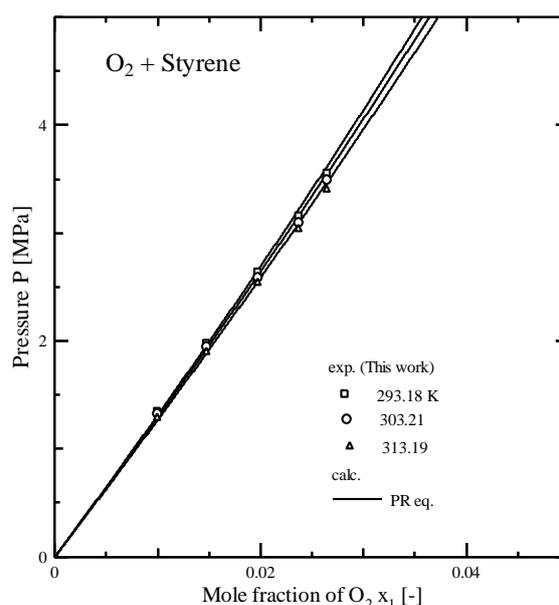


図3 スチレンへの酸素溶解度 (293.18、303.21、313.19 K)