

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	乳化重合プロセスにおける超音波間接照射法の適用と動的プロセス操作法の開発
Title(English)	
著者(和文)	小林大祐
Author(English)	Daisuke Kobayashi
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第6796号, 授与年月日:2007年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:
Citation(English)	Degree:Doctor of Engineering, Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第6796号, Conferred date:2007/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

博士（工学）論文

乳化重合プロセスにおける超音波間接照射法の適用と
動的プロセス操作法の開発

東京工業大学大学院 理工学研究科
化学工学専攻

小林 大祐

目次

第1章 緒論	1
1.1 本研究の概要と既往の研究	1
1.1.1 超音波について	1
1.1.2 超音波強度の定量化	6
1.1.3 乳化重合	8
1.1.4 超音波を利用した乳化重合	12
1.2 本研究の目的と論文の構成	16
第2章 超音波間接照射型乳化重合法の検討	18
2.1 スチレン乳化重合	18
2.1.1 実験方法	18
2.1.2 実験結果および考察	22
2.2 本章の結論	29
第3章 超音波反応場の実験的解析	30
3.1 KI 法	30
3.1.1 実験方法	30
3.1.2 実験結果および考察	31
3.2 スチレン乳化重合と KI 法の比較	32
3.2.1 無次元距離の影響	32
3.2.2 周波数の影響	34
3.3 超音波分解実験	35
3.3.1 実験方法	35
3.3.2 実験結果および考察	36
3.4 本章の結論	46
第4章 超音波定常照射下におけるスチレン乳化重合プロセスの挙動	47
4.1 実験方法	47
4.1.1 実験	47
4.1.2 分析方法	48

4.2 実験結果および考察	49
4.2.1 温度および界面活性剤濃度の影響	49
4.2.2 反応器の設置位置が収率におよぼす影響	52
4.2.3 反応器の設置位置が分子量におよぼす影響	53
4.3 超音波照射プロセスの解析	56
4.3.1 反応器の設置位置が生成物特性におよぼす影響	56
4.3.2 超音波照射プロセスのモデル化	58
4.4 重合プロセス挙動への超音波照射の影響	59
4.4.1 超音波重合反応機構	59
4.4.2 転化率の数値計算	62
4.5 本章の結論	72
第5章 超音波非定常照射下におけるスチレン乳化重合プロセスの挙動	73
5.1 実験的検討	73
5.1.1 実験方法	73
5.1.2 操作条件	73
5.1.3 分析方法	79
5.2 実験結果および考察	79
5.2.1 周波数の操作	79
5.2.2 反応器の設置位置の操作	79
5.3 超音波非定常照射によるプロセス強化	90
5.4 本章の結論	98
第6章 結論	99
Nomenclature	102
References	104
謝辞	110

List of Tables

Table 1.1	重合法による高分子微粒子の特徴	8
Table 2.1	試薬調製	21
Table 2.2	重合実験条件	21
Table 2.3	重合反応が進行しにくい条件	28
Table 3.1	重合反応が進行しにくい条件と無次元距離の関係	33
Table 3.2	反応器の設置位置が分解の指標 η におよぼす影響	39
Table 4.1	重合実験条件	47
Table 4.2	反応器の設置位置が KI 法による I_3^- イオンの吸光度、 分解の指標 η 、生成物特性におよぼす影響	58
Table 4.3	一般的なラジカル重合の転化率の数値計算に利用した 速度定数とパラメータ	64
Table 4.4	数値計算に利用した速度定数とパラメータの値	67
Table 4.5	重合実験条件 (直接照射法)	68
Table 4.6	数値計算のために推定した速度定数とパラメータの値 (直接照射法)	69
Table 4.7	数値計算のために推定した速度定数とパラメータの値 (間接照射法)	72
Table 5.1	重合実験条件	74
Table 5.2	重合実験結果 (周波数の二段階操作)	79
Table 5.3	重合実験結果 (反応器の設置位置の三段階操作)	86

List of Figures

Figure 1.1	キャビテーション	2
Figure 1.2	超音波反応場	3
Figure 1.3	ソノケミカルスイッチングの一例	4
Figure 1.4	乳化重合におけるモノマーの所在	10
Figure 1.5	リビングラジカル重合の反応機構	11
Figure 1.6	キャビテーションにより形成される気泡の近傍の概略図	15
Figure 1.7	GPC 溶出曲線の経時変化	15
Figure 1.8	本論文の構成	17
Figure 2.1	振動子上の振動素子と反応器の配置	19
Figure 2.2	実験装置の構成	20
Figure 2.3	スチレンモノマーとポリスチレンの IR スペクトル	23
Figure 2.4	ポリスチレン標準試料と生成ラテックスの IR スペクトル	24
Figure 2.5	スチレンモノマーとポリスチレンの構造	24
Figure 2.6	粒子径分布 ($f = 28 \text{ kHz}$ 、 $l = 20 \text{ mm}$ 、 $V = 10 \times 10^{-6} \text{ m}^3$ 、 $t = 180 \text{ min}$)	26
Figure 2.7	分子量分布 ($f = 28 \text{ kHz}$ 、 $l = 20 \text{ mm}$ 、 $V = 10 \times 10^{-6} \text{ m}^3$ 、 $t = 180 \text{ min}$)	27
Figure 3.1	I_3^- イオンの吸光度と反応器の設置位置の関係	32
Figure 3.2	反応器と振動子の距離	33
Figure 3.3	I_3^- イオンの吸光度と無次元距離の関係	34
Figure 3.4	エマルションの TEM 画像 (a) $f = 28 \text{ kHz}$ 、(b) $f = 45 \text{ kHz}$	35
Figure 3.5	物理的分解過程における重量平均分子量の経時変化におよぼす 反応器の設置位置の影響 ($T = 30$ 、 $M_p = 3110000$ 、 $C_p = 0.01 \text{ w / v } \%$)	38
Figure 3.6	物理的分解過程における数平均分子量の経時変化におよぼす 反応器の設置位置の影響 ($T = 30$ 、 $M_p = 3110000$ 、 $C_p = 0.01 \text{ w / v } \%$)	38

Figure 3.7	物理的分解過程における分子量分布の分散の経時変化におよぼす 反応器の設置位置の影響 ($T = 30$ 、 $M_p = 3110000$ 、 $C_p = 0.01$ w / v %)	39
Figure 3.8	物理的分解過程における重量平均分子量の経時変化におよぼす 初期分子量の影響 ($l = 10$ mm、 $T = 30$ 、 $C_p = 0.01$ w / v %)	40
Figure 3.9	物理的分解過程における数平均分子量の経時変化におよぼす 初期分子量の影響 ($l = 10$ mm、 $T = 30$ 、 $C_p = 0.01$ w / v %)	41
Figure 3.10	物理的分解過程における重量平均分子量におよぼす 初期分子量の影響 ($l = 10$ mm、 $T = 30$ 、 $C_p = 0.01$ w / v %)	42
Figure 3.11	物理的分解過程における数平均分子量におよぼす 初期分子量の影響 ($l = 10$ mm、 $T = 30$ 、 $C_p = 0.01$ w / v %)	42
Figure 3.12	物理的分解過程における分子量分布の経時変化 ($l = 10$ mm、 $T = 30$ 、 $M_p = 3110000$ 、 $C_p = 0.01$ w / v %)	43
Figure 3.13	物理的分解過程における重量平均分子量の経時変化におよぼす ポリスチレン濃度のおよぼす影響 ($l = 10$ mm、 $T = 30$ 、 $M_p = 3110000$)	44
Figure 3.14	物理的分解過程における数平均分子量の経時変化におよぼす ポリスチレン濃度の影響 ($l = 10$ mm、 $T = 30$ 、 $M_p = 3110000$)	44
Figure 3.15	物理的分解過程における重量平均分子量におよぼす ポリスチレン濃度の影響 ($l = 10$ mm、 $T = 30$ 、 $M_p = 3110000$)	45
Figure 3.16	物理的分解過程における数平均分子量におよぼす ポリスチレン濃度の影響 ($l = 10$ mm、 $T = 30$ 、 $M_p = 3110000$)	46
Figure 4.1	収率の経時変化におよぼす温度と界面活性剤濃度の影響 ($l = 10$ mm)	50
Figure 4.2	重量平均分子量の経時変化におよぼす温度と 界面活性剤濃度の影響 ($l = 10$ mm)	51

Figure 4.3	数平均分子量の経時変化におよぼす温度と 界面活性剤濃度の影響 ($l = 10 \text{ mm}$)	51
Figure 4.4	分子量分布の分散の経時変化におよぼす温度と 界面活性剤濃度の影響 ($l = 10 \text{ mm}$)	52
Figure 4.5	収率の経時変化におよぼす反応器の設置位置の影響 ($T = 30$ 、 $C_s = 1.0 \text{ wt\%}$)	53
Figure 4.6	重量平均分子量の経時変化におよぼす反応器の設置位置の影響 ($T = 30$ 、 $C_s = 1.0 \text{ wt\%}$)	54
Figure 4.7	数平均分子量の経時変化におよぼす反応器の設置位置の影響 ($T = 30$ 、 $C_s = 1.0 \text{ wt\%}$)	55
Figure 4.8	分子量分布の分散の経時変化におよぼす反応器の設置位置の影響 ($T = 30$ 、 $C_s = 1.0 \text{ wt\%}$)	55
Figure 4.9	$l = 10 \text{ mm}$ における収率と分子量の経時変化 ($T = 30$ 、 $C_s = 1.0 \text{ wt\%}$)	57
Figure 4.10	$l = 20 \text{ mm}$ における収率と分子量の経時変化 ($T = 30$ 、 $C_s = 1.0 \text{ wt\%}$)	57
Figure 4.11	転化率の数値計算結果 ($T = 30$)	65
Figure 4.12	転化率の数値計算結果 ($T = 50$)	65
Figure 4.13	転化率の数値計算結果 ($T = 80$)	66
Figure 4.14	直接照射法における転化率の経時変化におよぼす 超音波強度の影響 ($T = 25$ 、 $C_s = 1.0 \text{ wt\%}$)	68
Figure 4.15	直接照射法における転化率の経時変化におよぼす 界面活性剤濃度の影響 ($AI = 49.5 \text{ W / cm}^2$ 、 $T = 25$)	69
Figure 4.16	間接照射法における転化率の経時変化におよぼす 反応器の設置位置の影響 ($T = 30$ 、 $C_s = 1.0 \text{ wt\%}$)	71
Figure 4.17	間接照射法における転化率の経時変化におよぼす 界面活性剤濃度の影響 ($l = 10 \text{ mm}$ 、 $T = 30$)	71
Figure 5.1	操作条件 (周波数の二段階操作)	75
Figure 5.2	操作条件 (反応器の設置位置の二段階操作、第一段階の照射時間の影響)	76

Figure 5.3	操作条件 (反応器の設置位置の二段階操作、 第二段階の反応器の設置位置の影響)	77
Figure 5.4	操作条件 (反応器の設置位置の三段階操作)	78
Figure 5.5	収率の経時変化 (反応器の設置位置の二段階操作、第一段階の照射時間の影響)	80
Figure 5.6	重量平均分子量の経時変化 (反応器の設置位置の二段階操作、第一段階の照射時間の影響)	81
Figure 5.7	数平均分子量の経時変化 (反応器の設置位置の二段階操作、第一段階の照射時間の影響)	82
Figure 5.8	分子量分布の分散の経時変化 (反応器の設置位置の二段階操作、第一段階の照射時間の影響)	82
Figure 5.9	収率の経時変化 (反応器の設置位置の二段階操作、 第二段階の反応器の設置位置の影響)	83
Figure 5.10	重量平均分子量の経時変化 (反応器の設置位置の二段階操作、 第二段階の反応器の設置位置の影響)	84
Figure 5.11	数平均分子量の経時変化 (反応器の設置位置の二段階操作、 第二段階の反応器の設置位置の影響)	85
Figure 5.12	分子量分布の分散の経時変化 (反応器の設置位置の二段階操作、 第二段階の反応器の設置位置の影響)	85
Figure 5.13	Run 16 と 18 における収率と分子量の経時変化 ($T = 30$ 、 $C_s = 1.0$ wt%)	88
Figure 5.14	Run 17 と 19 における収率と分子量の経時変化 ($T = 30$ 、 $C_s = 1.0$ wt%)	88
Figure 5.15	ポリスチレンラテックス溶液の状態の経時変化の模式図 (a)Run 16、(b)Run 17	89
Figure 5.16	分子量分布の調製	91
Figure 5.17	定常照射下における生成物特性の調製のための指針	93
Figure 5.18	非定常照射下における生成物特性の調製のための 第一段階照射時間の操作設計指針	95

Figure 5.19	非定常照射下における生成物特性の調製のための 第二段階反応器設置位置の操作設計指針	97
-------------	--	----

第 1 章

緒論

本研究では、超音波を利用した乳化重合プロセスに注目し、超音波間接照射法の適用と動的プロセス操作法の開発を行った。具体的には、超音波間接照射法を利用したスチレン乳化重合プロセスを対象とし、反応器の設置位置や周波数などの照射条件が、分子量などの生成物特性や収率におよぼす影響について実験的検討を行い、超音波による化学的效果や物理的效果のモデル化を試みた。また、超音波照射プロセスを多段階に分けて照射条件を変更させる動的プロセス操作法を開発し、生成物特性の調製についても検討した。

1.1 本研究の概要と既往の研究

1.1.1 超音波について

超音波の概要

一般に人の可聴域である 16 Hz - 16 kHz を超えた、20 kHz よりも高い周波数の音波を超音波と呼ぶ。しかし、工学的な見地からは、“超音波技術とは人が聞くことを目的としない音波の応用に関する技術”と定義されることが近年では多くなっている。超音波として実用されている周波数は数 kHz から数 GHz という広い範囲にわたり、目的に応じて適当な周波数が選択、使用されるが、強力超音波で多く用いられる範囲は数 MHz 以下のものが多い¹⁻³。その発生機構は磁歪振動子、圧電・電歪振動子に磁気、電圧をかけ縦振動を発生させるものである。また、超音波の発生装置として超音波バスと直進型プローブが挙げられ、これらは使用目的などに応じて使い分けられている。

キャビテーションの発生機構とその作用

溶液中に音波を伝播させると波の進行方向に周期的な密度勾配が生じ、Figure 1.1 に示

すように高圧域と低圧域が発生する。キャビテーションは、局所的な負の圧力の発生により生じ、音波だけでなく速い流れの場でも生じる。負の圧力域で発生した気泡は、圧力の変動にともない成長し、ある程度の大きさに成長すると急激に圧壊する。この気泡は過渡的キャビテーションと呼ばれ、この生成・圧壊時には数値計算により数千度、数千気圧の高温・高圧の反応場が形成されると報告されている⁴。反応場は、ホットスポットと呼ばれ、Figure 1.2 のように考えられ、超音波の化学的作用の原因となっている。気泡の周囲から数百 nm 程度離れたところではバルク液体の常温・常圧に近づく。このホットスポットは、非常に短時間で数千度から常温に温度が変化するため気泡界面は 10^{10} K/s 程度的高速急冷場となっている。

水溶液に超音波を照射すると、気泡内および界面において水分子の分解により H ラジカルや OH ラジカルが生成し、過酸化水素などが生成する。さらに、それらのラジカルが溶存気体と反応し、様々な分子種が形成される。空気で飽和された水では生成したラジカルが窒素や酸素と反応し、過酸化水素だけでなく硝酸や亜硝酸などが生成する。これらのラジカルが生成することは、電子スピン共鳴 (ESR) 法で確認されている⁵。

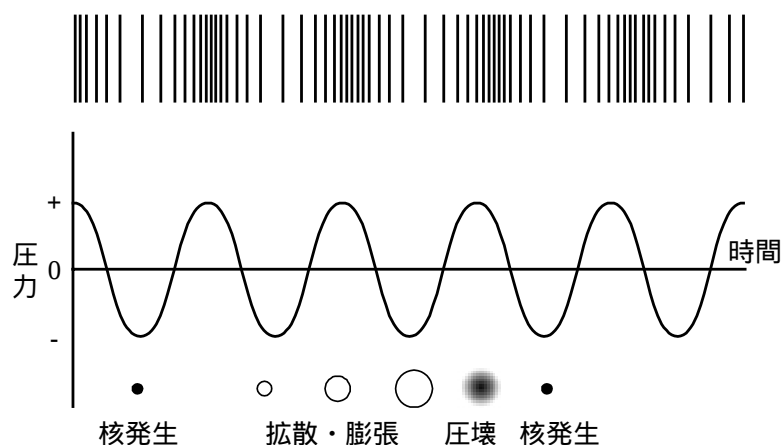


Figure 1.1 キャビテーション

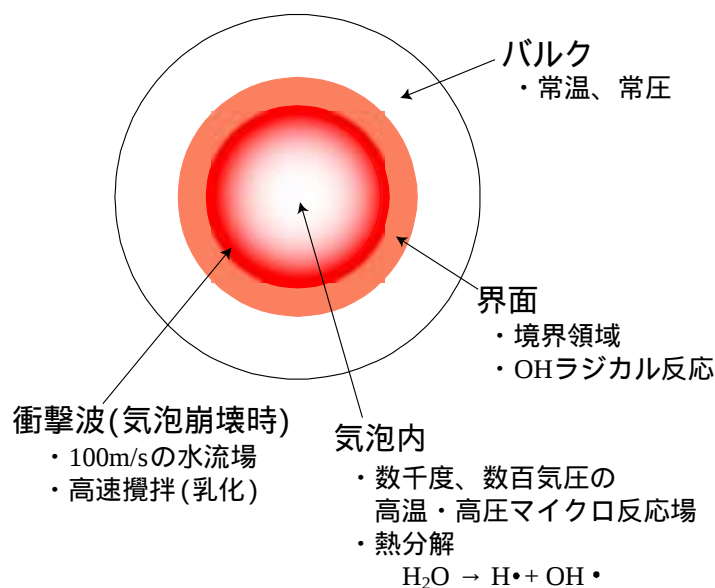


Figure 1.2 超音波反応場

一方、キャビテーションの発生する圧力は、キャビテーション閾値と言われ、液体の物理化学的性質に依存する⁶。キャビテーションは気泡内の蒸気圧が高く、表面張力が高い液体ほど生成しやすく、温度や粘度の影響は蒸気圧、表面張力を通して現れる。一般的には、低温の方がキャビテーションは起こりやすく、また、低粘性溶媒の方が起こりやすいと言われている。さらに、周波数の影響も実験的に検討されており、キャビテーション閾値は周波数の増加とともに急激に高くなり、100 kHz 以上では閾値は指数関数的に増加し、数 MHz 以上では非常に強い音場のもとでしかキャビテーションは生じない。

超音波を利用した化学

各種有機合成反応の反応時間の短縮や収率の向上だけでなく、有機反応の触媒である活性マグネシウム、有機アルミニウム、有機リチウム化合物の調製において、超音波が有効であることはよく知られている^{7,8}。また、Suslick and Schubert により、超音波反応場を利用することで、光や熱による反応場を利用した場合と異なる鉄カルボニル錯体が合成できると報告されている⁹。この報告は、超音波反応場が収率や反応速度の向上だけでなく新しい化合物の合成ルートを創り出すことを示している。さらに、臭化ベンジルとシアン化カリウムの反応をトルエン中アルミナ存在下にて行くと、攪拌下ではトルエ

ンへの Friedel-Crafts 反応生成物が得られるが、超音波照射下では S_N2 反応が起こってシアン化ベンゾイルが得られると報告されている (Figure 1.3)¹⁰。この反応は、超音波照射下ではシアン化カリウムによるアルミナ表面の活性点の失活という固固反応が最も加速されたため、反応の方向が攪拌下とは異なる方向にスイッチされたと考えられている。このように反応経路が超音波によって変更されるものは、ソノケミカルスイッチングと呼ばれている。

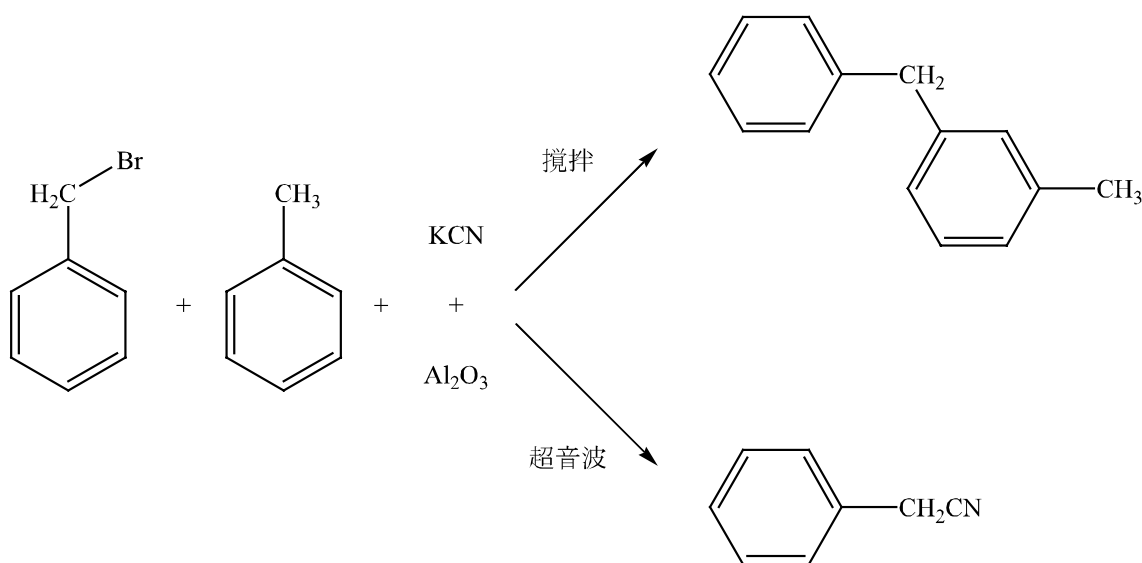


Figure 1.3 ソノケミカルスイッチングの一例

超音波反応場はナノ材料の創製にも利用され、Au や Pd などの貴金属ナノ粒子、Fe や Ni などの遷移金属ナノ粒子、ラテックスなどのポリマー粒子、カーボンナノチューブなどの生成が報告されている。Pd ナノ粒子は平均粒子径が 6.3 nm で、粒子径分布も非常にシャープなものが生成すると報告されている¹¹。

環境ホルモンや環境汚染有機化合物の分解にも超音波は利用されている^{12, 13}。超音波分解では、汚染物質を熱分解やラジカル攻撃により低分子まで分解することが可能なため、無害化が実現する¹⁴。よって、グリーンサステイナブルケミストリーの観点から、超音波分解法は環境汚染物質の有効な処理手法の一つになると期待される。

超音波分解により高分子鎖が切断されることも報告されている¹⁵。本研究では、超音波を利用した重合反応を対象とするが、重合と高分子鎖の切断が同時に起きると考えられる。そこで、超音波による高分子の分解についても検討する。

超音波による高分子鎖の切断

高分子溶液に 20 kHz - 数 MHz の強い強度の超音波を照射すると、高分子の分子量が低下して溶液の粘度が減少する¹⁶⁻¹⁸。近年では、分子量分布の変化が着目され、様々なポリマーの有機溶媒や水溶液中での分解に関する報告がある。

超音波による高分子の分解はキャビテーションによって引き起こされると言われているが、詳細な機構は明らかにされていない。一般的には、気泡の圧壊時に生じる衝撃波やラジカルによる分解が原因であると考えられている。

Glynn *et al.*により、超音波による高分子鎖の切断は、分子鎖の切断がランダムに起こる熱分解とは異なり、高分子の主鎖の中央付近でガウス分布を持った確率で切断されるというモデルが報告されている¹⁹。Koda *et al.*により、プルラン、ポリエチレンオキサイドおよびポリビニルピロリドンの水溶液中での超音波分解が研究され、分解速度が高分子の分子構造や高分子鎖の自由度に依存すると報告されている²⁰。

Glynn により提案されたモデル以外にも、いくつかのモデルが提案されている。Ovenall *et al.*により、Eq. (1.1) に示すようなモデル²¹、El'tsefon and Berlin により、Eq. (1.2) に示すようなモデルが提案されている²²。

$$\ln\left(\frac{1}{M_{\text{lim}}} - \frac{1}{M_t}\right) = \ln\left(\frac{1}{M_{\text{lim}}} - \frac{1}{M_i}\right) - k\left(\frac{M_{\text{lim}}}{cm_0}\right)t \quad (1.1)$$

$$M_t = M_i \left(1 + M_i^2 kt\right)^{-1/2} \quad (1.2)$$

ここで、 M_i は初期分子量、 M_{lim} は最終分子量、 M_t は照射時間が t のときの分子量、 c は溶液濃度、 m_0 はモノマーの分子量、 t は照射時間、 k は分解速度定数を示す。

Price and Smith により、ポリスチレンのトルエン溶液中での超音波分解におよぼす温度、超音波強度、溶存ガスの影響が研究されている²³。さらに、Ovenall のモデルを適用すると、短い照射時間では一致するが、長時間照射するとモデルと実験値が外れていくのに対し、Berlin のモデルを適用すると、良好に一致すると報告されている。

初期分子量や溶媒が超音波による分解におよぼす影響も研究されている²⁴。照射条件が同じときには、長時間照射すると初期分子量によらず同じ最終分子量に近づくと報告されている。また、溶媒が高分子鎖の切断におよぼす効果は、使用する溶媒におけるキャビテーションの起き易さと関係があると報告されている。

本研究で対象とする超音波を利用した重合反応においても、反応器の設置位置が分解におよぼす影響を考慮する必要があるため、超音波を利用した高分子の分解実験により

定量的な検討を行うことにした。その詳細については、第 3 章で述べることにする。

1.1.2 超音波強度の定量化

超音波の化学的作用を利用した研究においては、実験結果の再現性が乏しいなどの問題点が多い。キャビテーションに由来する反応場の解析が十分ではないことが原因として挙げられる。周波数、超音波強度、入力電圧が一定でも、反応容器の形状が異なると、形成される音場に差が生じ、試料容器内の音圧分布や強度に差が現れる。現在では、化学反応を利用した定量測定法などがいくつか実験室レベルにおいて検討されている²⁵。

音圧分布の測定

Soudagar and Samant により、PPIMP (Piezoelectric Pressure Intensity Measurement Probe) を利用した超音波洗浄器内の圧力分布に関する実験的研究が報告されている²⁶。また、Dähnke and Keil により、超音波洗浄器内の圧力分布が、波動方程式の数値計算により三次元的に解析されている²⁷。さらに、Dähnke *et al.* は数値計算結果と Soudagar and Samant による実験結果と比較検討している^{28, 29}。これらの研究により、超音波を利用した間接照射法において、反応器の設置位置と圧力の関係を推測することは可能である。しかし、反応器内部の圧力と反応性の関係は明らかにされていない。反応器の設置位置と超音波による化学的効果の関係を定量的に検討することが必要である。以下に、現在までに報告されている化学的定量法を示す。

KI oxidation dosimetry³⁰

KI 水溶液 (0.1 M) に超音波を照射すると、遊離した Γ イオンは、Eq. (1.3) のように OH ラジカルにより酸化されて I_2 が生成する。 I_2 は水に難溶で、 Γ イオンを含む溶液では I_3^- イオンが生成する。この I_3^- イオン生成量を測定することで超音波の化学的定量が行える。



*Fricke dosimetry*³¹

フリッケ溶液 (1 mM FeSO₄ + 1 mM NaCl + 0.8 N H₂SO₄) は OH ラジカル³¹の化学的定量法の一つであり、放射線量の化学的定量に利用されている。フリッケ溶液に超音波を照射すると、Fe²⁺イオンは、Eq. (1.4) のように OH ラジカルにより酸化されて Fe³⁺が生成する。この Fe³⁺イオン生成量を測定することで超音波の化学的定量が行える。

*TPPS dosimetry (decomposition of porphyrin derivatives)*^{32, 33}

5, 10, 15, 20-テトラキス (4-スルホナトフェニル) ポルフィリン (H₂TPPS⁴⁻、以下「TPPS」と略す) 溶液 (1.68 × 10⁻⁴ M) に超音波を照射すると TPPS は分解される。分解されなかった TPPS を測定することで、Eq. (1.5) のようにして分解速度、1 - R_{TPPS} を求めることができる。

$$1 - R_{\text{TPPS}} = 1 - \frac{C_{\text{TPPS}}}{C_{\text{TPPS}}^0} \quad (1.5)$$

ここで、C_{TPPS}⁰ と C_{TPPS} は超音波照射前と照射後の TPPS 濃度を示す。

各種定量法の比較

Koda *et al.*により、上述の化学的定量法を比較した結果が報告されている³⁰。KI 法から得られた I₃⁻イオン濃度を、フリッケ法から得られた Fe³⁺イオン濃度や TPPS の分解から得られた分解速度と比較すると、ほぼ線形の関係になっている。よって、超音波により引き起こされる化学的作用の効率はどの化学的定量法を利用しても測定でき、定量的な議論が可能であると考えられる。

本研究では、反応器の設置位置が超音波による化学的作用の効率におよぼす影響を検討することに注目しており、測定が容易な化学的定量法の一つの KI 法を利用して定量的な検討を行うことにした。その詳細については、第 3 章で述べることにする。

1.1.3 乳化重合

O/W または W/O 分散系を用いてポリマーの微粒子を合成する重合法は、大別して乳化重合法と懸濁重合法に分類することができる。これらに分類される重合法と、それぞれの粒子径、特徴などを Table 1.1 に示す³⁴。

Table 1.1 重合法による高分子微粒子の特徴

重合法	粒子の大きさ	重合法の特徴
マイクロエマルジョン重合	5 - 50 nm	透明または青白色を呈する可溶系に近い
逆相乳化重合	50 - 300 nm	非水溶液中のミセルが母体
乳化重合	0.1 - 0.5 μm	重合法の原典、水中のミセルが母体
ミニエマルジョン重合	< 0.1 - 0.5 μm	サブミクロンサイズのモノマー滴、 界面活性剤を併用する
マイクロサスペンション重合	0.1 - 数 μm	用途上から多分散性が必要、 PVC ペースト向け重合法
ソープレス乳化重合	0.5 - 1 μm	きれいな界面、界面活性剤を兼ねる開始剤、 モノマーなどを併用するケースが 増えている
沈殿重合	数 μm	分散重合との違いは特に分散安定剤を 用いないことにある 微粒子が生成するとは限らない
非水系分散重合	1 - 10 μm	両親媒性高分子が分散安定剤、 生成機構はソープレス乳化重合と類似
懸濁重合	0.1 - 1 mm, 2 - 数 10 μm	在来の重合法、量産型、 単分散液滴を調製後重合
シード乳化重合	0.1 - 100 μm	多様な粒子モルフォロジー、 多様化製品の基本技法

乳化重合は、高分子合成法として広く普及している。そこで、本研究において乳化重合を対象とすることにし、その反応機構や近年の進歩などについて検討することにする。

乳化重合の基礎

典型的な乳化重合は、モノマー、乳化剤（界面活性剤）、重合開始剤、水からなっている。乳化剤はミセルを粒子生成の場として提供すること、および粒子を安定に分散させることに寄与している。また、開始剤には水溶性過酸化物かアゾビス系化合物が用いられている。

乳化重合において、モノマーは Figure 1.4 に示すように三つの状態で存在する³⁵。Harkins は粒子の起源は乳化剤ミセルであると提案している³⁶⁻³⁸。Smith and Ewart により、Harkins の提案が定量的に確認されている³⁹。粒子数は（乳化剤濃度 - 乳化剤の臨界ミセル濃度）の 0.6 乗に比例することが導かれている。Smith により、スチレン乳化重合において、Smith-Ewart による理論が成り立つことが実験的に確認され、スチレンのような疎水性モノマーではミセル起源説が妥当であると考えられている⁴⁰。

近年では、乳化機を利用することで、モノマー油滴の液滴径を小さくすることが可能になり、マイクロエマルジョン重合などでは、乳化剤ミセルとモノマー油滴の両方が粒子の起源になるとも言われている。本研究で対象とする超音波を利用した乳化重合においても、モノマー油滴の液滴径が約 50 nm 程度になるとされ、乳化剤ミセルとモノマー油滴が粒子の起源になり、重合反応が進行すると考えられている⁴¹。

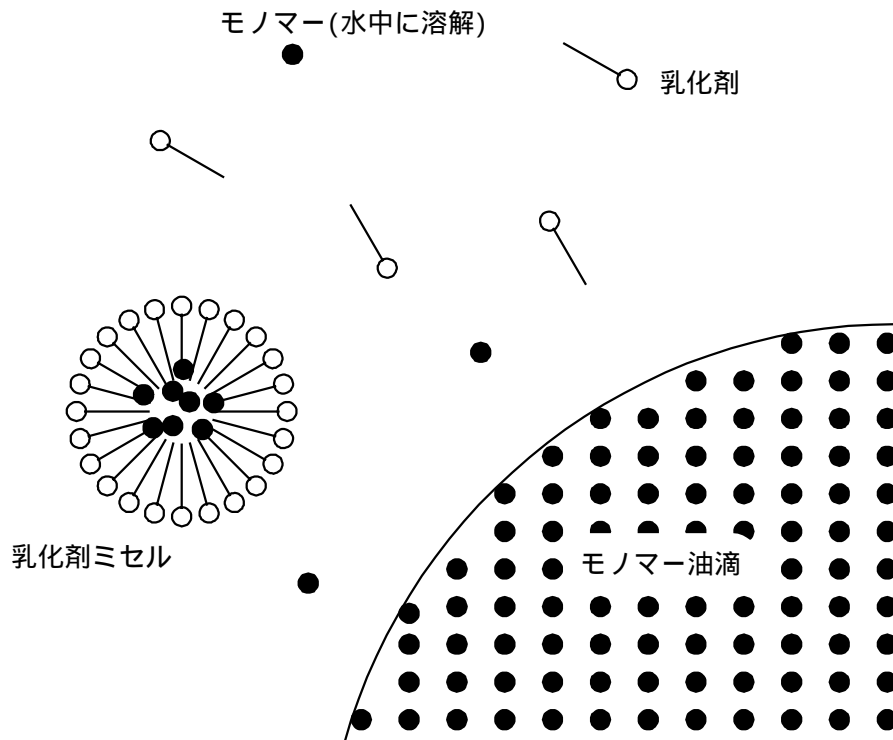


Figure 1.4 乳化重合におけるモノマーの所在

新しい乳化重合プロセス

近年、ドラッグデリバリーシステム (DDS) をはじめ、様々な分野で機能性微粒子の需要が高まってきている。高分子微粒子の製造においても、分子量や分子量分布の設計、粒子径や粒子径分布の設計などが重要になってきている。

分子量や分子量分布の設計にはリビングラジカル重合が有用である⁴²。Georges *et al.* により、2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy (以下「TEMPO」と略す) 存在下でスチレンのラジカル重合を 120℃ 以上の高温で行うと、重合はリビング的に進行することが報告されている⁴³。重合速度はモノマー濃度の一次に比例し、数平均分子量は重合率とともに直線的に増加し、得られる分子量分布の分散 (polydispersity) は通常のラジカル重合の理論的限界値と言われる 1.5 を下回る 1.3 以下になると報告されている。反応機構は Figure 1.5 に示すようになることが明らかにされている。重合は成長種と TEMPO 間で可逆的な解離、再結合を繰り返しながら進行するために、成長種の濃度は通常のラジカル重合に比べて約百分の一程度と低くなっており、このために成長種間での二分子停止反応が抑えられ、重合がリビング的に進行すると言われている。この重合法により、ラジカル重合における分子量や polydispersity の制御が可能になっている。しかし、リビング的に重

合反応を進行させるためには、120 以上という高温の重合温度が必要となり、重合速度が遅いという問題点が残されている。

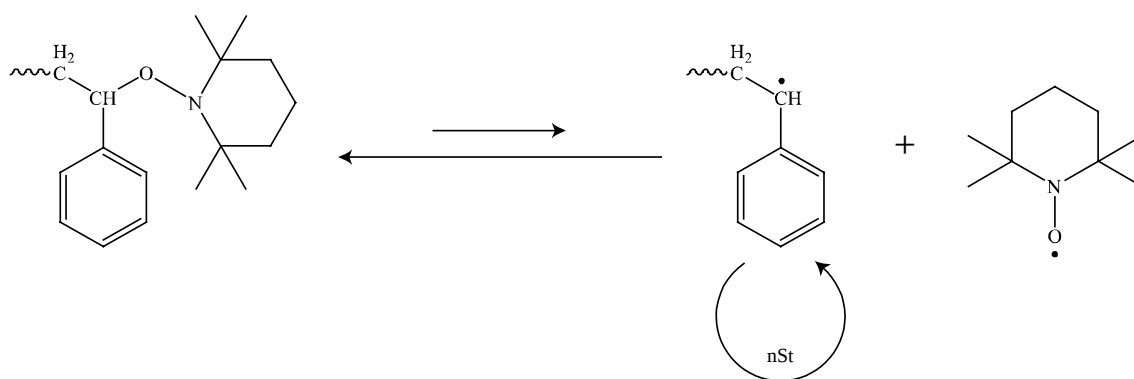


Figure 1.5 リビングラジカル重合の反応機構

一方、プロセス強化の観点から新たな装置やエネルギー供給源を利用した重合プロセスも検討されている^{44, 45}。

Spinning Disk Reactor (SDR) を利用したスチレン重合が研究されている^{46, 47}。SDR は遠心薄膜流れを利用しており、固体粒子が生成しても閉塞されず、反応液の単位体積あたりの伝熱面積が大きいため反応熱の供給・除去が容易であるなどの利点がある。SDR を利用してスチレン重合を行うと、polydispersity が 1.5 - 2.0 程度になると報告されている。また、Vicevic *et al.*により、SDR を利用してスチレン重合を行った際の実験的な解析が行われ、バッチ式重合と比較した結果、開始反応の速度定数と成長反応の速度定数は SDR を利用することで大きくなり、停止反応の速度定数は同じになると報告されている⁴⁸。

エネルギー供給源として、本研究で用いた超音波を利用した重合も研究されている⁴⁹。超音波を利用すると、粒子径が数十 nm と小さく、粒子径分布がシャープなラテックスを得ることができ、polydispersity が 2.0 程度と比較的分子量分布がシャープになり、重合速度が速く、比較的短時間で高転化率を得ることができるという利点がある。しかし、超音波が重合と高分子鎖の切断の両方に関与するため、分子量を制御することは現段階では非常に難しい。

1.1.4 超音波を利用した乳化重合

超音波を利用した高分子重合の最初の報告は 1950 年の Ostroski and Stambaugh によるスチレン乳化重合であり⁵⁰、その後、超音波を利用した各種高分子重合が進められてきている¹⁸。超音波を用いた高分子重合では、キャビテーションとモノマーの反応にともなうモノマーラジカルや、高分子鎖の切断にともない生じる高分子ラジカルなどが重合の反応出発物質となるため、開始剤を使用せずに重合反応が進行するという特徴がある。また、超音波には衝撃波にともなう高速攪拌や乳化作用があるため、従来の乳化重合に比べ界面活性剤の使用量を大幅に削減させることができる。さらに、超音波照射下における重合では、従来の重合の反応温度より低い室温程度で重合反応が進行し、収率や反応速度を増大させることができる⁵¹。これらの利点から、超音波重合プロセスは環境調和型プロセスの一つとして有用であると考えられる。

超音波照射下での重合反応機構

超音波により形成されるキャビテーションが、モノマーおよび既に生成している高分子に作用してラジカルが形成され、重合反応が進行する。Lindström and Lamm は水溶液中におけるアクリロニトリルの重合反応は、キャビテーションによる水の分解により生じた H ラジカルや OH ラジカルがモノマーと反応してラジカルが形成され重合反応が進行すると報告している⁵²。また、超音波照射下での重合反応は水溶液中だけでなく、有機溶媒中やモノマーのみでも進行する。Kruus and Patraboy は Eq. (1.6) - (1.12) に示すように重合反応が進行すると提案している⁵³。





ここで、M はモノマー、C はキャビテーション、 $R_i \bullet$ は成長ラジカル、 P_i はポリマー、 k_i は速度定数を示す。定常状態解析からモノマーの消費速度は Eq. (1.13) のように表せることが示されている。

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_3 \left(\frac{e_u k_1 [M] + k_5 [P]}{k_{4c} + k_{4d}} \right)^{1/2} [C]^{1/2} [M] \quad (1.13)$$

ここで、[M]はモノマー濃度、[C]はキャビテーション濃度、[P]はポリマー濃度、 e_u は開始反応効率を示す。本研究では、Kruus and Patraboy によって提案されたモデルを利用して、転化率の推算を行うことにした。重合速度式を求めるための仮定などの詳細については、第 4 章で述べることにする。

超音波照射下での乳化重合

Biggs and Grieser により、水に界面活性剤（ドデシル硫酸ナトリウム、SDS）とスチレンモノマーを含む溶液に超音波を照射し粒子径が 40 nm 程度と小さく、単分散な粒子径分布を有するポリスチレンラテックスを重合したと報告されている⁵¹。これは、超音波照射下において開始剤を使用せず重合反応が進行した最初の報告である。キャビテーションにより形成される気泡の近傍の概略は Figure 1.6 に示すようになると報告されている。

その後、Ooi and Biggs、Zhang *et al.* や Kojima *et al.* によりスチレン⁵⁴⁻⁵⁶、Chou and Stoffer や Liao *et al.* によりメチルメタクリレート⁵⁷⁻⁵⁹、Wang *et al.* や Xia *et al.* により n-ブチルアクリレート^{60, 61} などのビニル系モノマーの乳化重合などが報告されている。さらに、単重合だけでなく、ブチルアクリレートとビニルアセテートの共重合なども報告されている⁶²。これらの研究においては、超音波強度、界面活性剤濃度、温度、窒素供給流量が重合反応におよぼす影響について検討している。どの重合系においても、これらの因子が大きくなると、誘導期間が短くなり、重合速度が速くなり、収率も大きくなると報告

されている。また、Ooi and Biggs により、ラテックスの粒子径にこれらの因子の影響はあまりないとも報告されている⁵⁴。

これらの研究の多くでは、超音波はホーンタイプの振動子を試料溶液に浸し照射する直接照射法を用いており、バスタイプの間接照射法を用いた研究は少ない。直接照射法においては、ホーンを直接試料に浸すため、ホーンが腐食したり破壊されたりしやすいという欠点があり、また連続操作に応用する際にはプロセス操作の容易さの点で間接照射法の方が有利であると考えられる。本研究では、超音波間接照射法を利用した乳化重合プロセスのモデルケースとしてスチレン乳化重合を行うことにし、従来の直接照射法を利用した乳化重合との比較を行うことにした。その詳細については、第 2 章で述べることにする。

また、超音波装置内に圧力分布が存在していることから、間接照射法においては、反応器の設置位置が反応器内部の状態に影響をおよぼしていると考えられる。そこで、反応器の設置位置が重合におよぼす影響を検討し、超音波照射プロセスのモデル化を行うことにした。その詳細については、第 4 章で述べることにする。

一方、分子量に関する研究も少ないが行われている。Biggs and Grieser により、Figure 1.7 に示すように重合反応の進行とともに分子量分布が広がることが報告されている⁵¹。このことから、重合反応の進行とともに、生成した高分子の一部が超音波により分解されていると考えられる。本研究では、間接照射法において、反応器の設置位置が反応器内部の状態におよぼす影響に着目している。また、重合反応の進行とともに、超音波が重合におよぼす効果は変化していくと推測される。そこで、反応器の設置位置などの照射条件を重合反応の進行とともに適切に変更させることによる、生成物特性の調製について検討することにした。その詳細については、第 5 章で述べることにする。

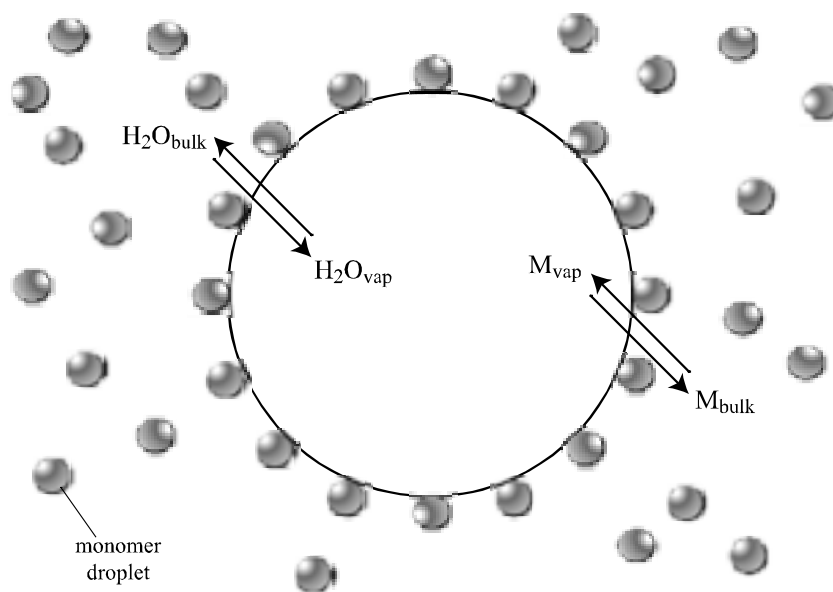


Figure 1.6 キャビテーションにより形成される気泡の近傍の概略図

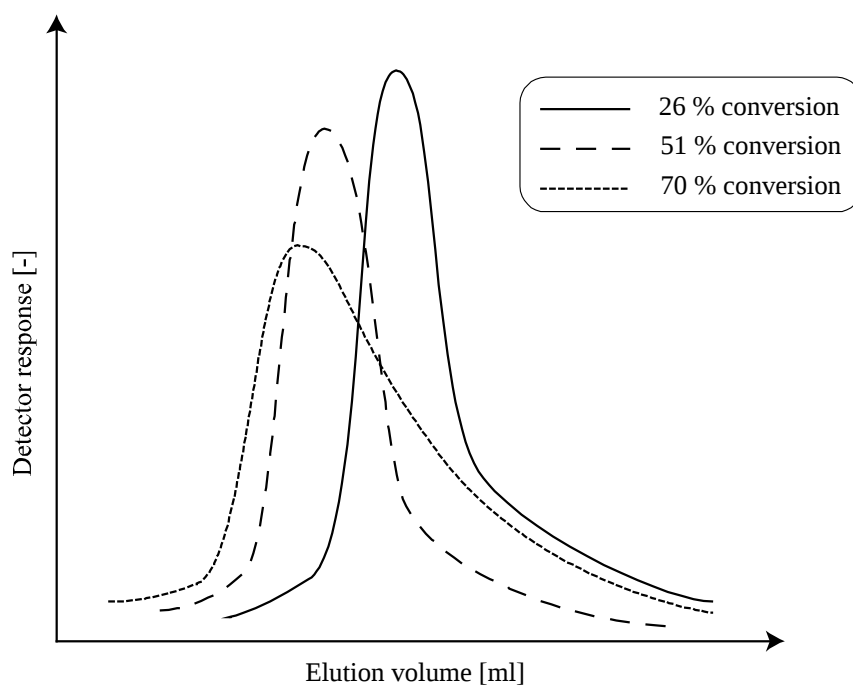


Figure 1.7 GPC 溶出曲線の経時変化

1.2 本研究の目的と論文の構成

本研究の目的は、超音波間接照射法を利用した乳化重合プロセスにおいて、反応器の設置位置や超音波の周波数などの照射条件が生成物特性におよぼす影響を解析し、超音波による化学的・物理的效果のモデル化を試み、それらを利用してプロセス強化のための動的プロセス操作法を開発することである。Figure 1.8 に示すように、本論文は 6 章より構成されている。

第 1 章「緒論」では、既往の研究を概観しながら本研究の概要を述べる。

第 2 章「超音波間接照射型乳化重合法の検討」では、超音波間接照射法を利用した乳化重合システムを構築し、スチレン乳化重合実験の結果を考察する。

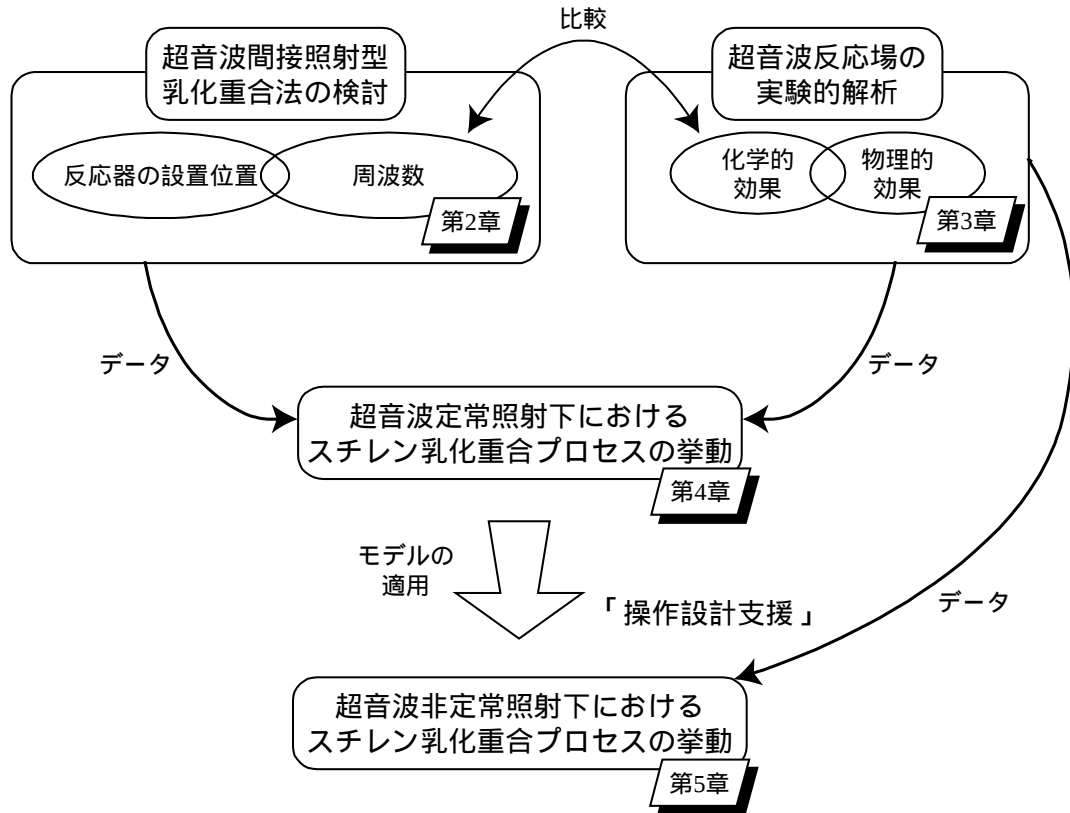
第 3 章「超音波反応場の実験的解析」では、超音波照射条件が重合反応におよぼす影響の解析を行うために、超音波の化学的效果と物理的效果を示す指標を提案する。そして、実験結果と比較することにより、その指標の有用性を検討する。

第 4 章「超音波定常照射下におけるスチレン乳化重合プロセスの挙動」では、スチレン乳化重合実験において、反応器の設置位置が収率および分子量の経時変化におよぼす影響の解析を行い、超音波照射プロセスの定性的モデルを提案する。また、反応速度論的な視点から超音波間接照射型乳化重合システムと従来の重合システムとの違いについて検討する。

第 5 章「超音波非定常照射下におけるスチレン乳化重合プロセスの挙動」では、超音波間接照射型乳化重合システムにおける重合反応の効率化や生成物特性の調製の可能性を検討するため、重合反応の進行とともに照射条件を変更させる非定常照射を提案し、その重合プロセス強化技術としての有用性を検討する。

第 6 章「結論」では、本研究で得られた成果をまとめ、結論を述べる。

第1章：緒論



第6章：結論

Figure 1.8 本論文の構成

第 2 章

超音波間接照射型乳化重合法の検討

超音波の間接照射法を利用した乳化重合プロセスの強化を検討するにあたり、生成物の特性だけでなく、超音波反応場の違いが乳化重合におよぼす影響も重要視した。超音波発生装置として、間接的に照射するバスタイプのもを利用すると、水槽内に音圧分布が形成されると言われ、反応器の設置位置が反応に大きく影響をおよぼすと考えられる。また、周波数も超音波反応場の形成に影響をおよぼすと言われている。本研究でも実験において反応器の設置位置と周波数の影響を確認し、実験結果を乳化重合プロセス強化のための操作法の開発に使用した。

本章では、超音波の間接照射法によるスチレン乳化重合を行い、照射条件が重合反応の進行におよぼす影響を示し、その特徴の実験的考察を行う。

2.1 スチレン乳化重合

2.1.1 実験方法

試薬および装置

スチレンモノマー (99 %、関東化学) は、10 %の水酸化ナトリウム水溶液にて 3 回洗浄し重合阻害剤を取り除き、さらに純水にて 3 回洗浄した後使用した。ドデシル硫酸ナトリウム (SDS) (99 %、関東化学)、純窒素ガス (99 + %、大陽日酸) をそれぞれ界面活性剤、脱酸素に利用した。

超音波の間接照射には 28 kHz、45 kHz、100 kHz の 3 段階に周波数を変化させることができる直径 50 mm のランジュバン型振動素子を 7 つ配置した超音波洗浄器 (W-115、エスエムテール(株)) (Figure 2.1) を利用した。発振方式はトランジスター回路による自励発振である。

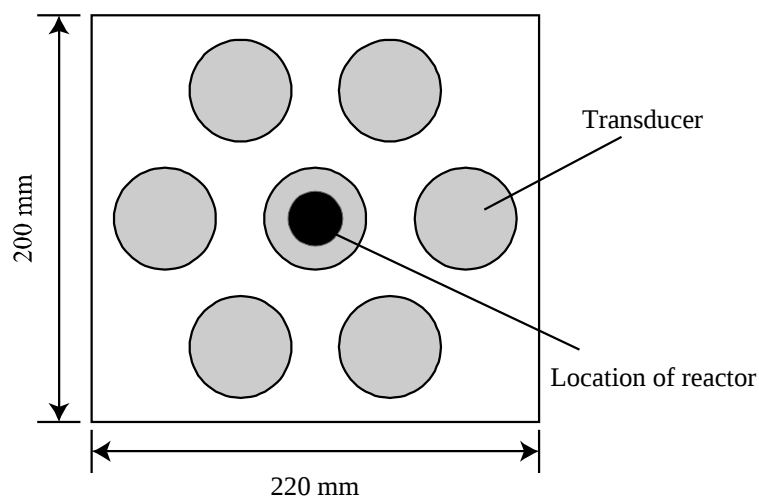


Figure 2.1 振動子上の振動素子と反応器の配置

実験装置の構成

実験に用いた超音波間接照射型重合システムの構成を Figure 2.2 に示す。振動子を水槽の中に設置した。超音波洗浄器内に圧力分布が存在することが報告されていることから²⁶、本システムにおいても水槽内の振動子の上部に圧力分布が存在し、反応器の設置位置の違いにより反応器内部の状態が異なることが推測される。本研究においては、振動素子から鉛直方向の分布に着目し、内径 30 mm のガラス製反応器を Figure 2.1 に示すように、中心の振動素子の中央に設置し、振動素子からの距離“ l ”を変化させた。水槽内の温度が一定となるように恒温水を循環させ、窒素ガスを重合反応中も連続的に供給した。

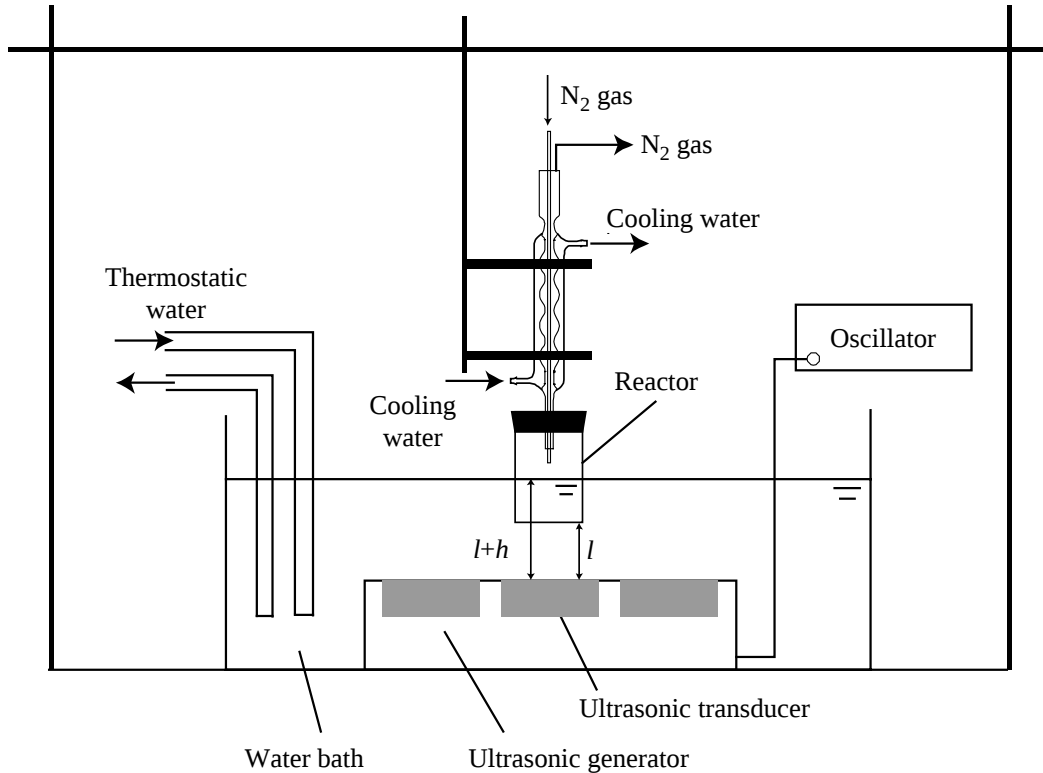


Figure 2.2 実験装置の構成

実験

操作変数は、超音波発振器の出力 W 、超音波周波数 f 、振動素子と反応器下部の間の距離 l 、振動素子と試料液面の間の距離 $l+h$ 、試料体積 V 、照射時間 t 、水槽内の温度 T 、SDS 仕込み濃度 C_s 、スチレンモノマー仕込み濃度 C_m である。

本章では、間接照射法を利用した際、反応器の設置位置や周波数の違いによる反応器内部の状態の違いが、重合反応の進行におよぼす影響を検討することを目的としているため、 T および C_s については、既往の研究で重合反応が進行しやすいと報告されている条件 (50 °C、1.0 wt%) に設定した⁵⁴。同条件においては、照射時間 180 分で転化率が約 90 % に達すると報告されているため、 t については 300 分を十分に反応が完了するであろう照射時間と仮定し、 t を 60 分、120 分、180 分、300 分と変えた実験を行うことにした。

最初に、Table 2.1 に示すようにスチレンモノマー、SDS、純水を調製し、試料と反応器内部の気体を 30 分間窒素ガスにより置換した。その後、窒素ガスを供給しながら、先ほど設定した操作変数を Table 2.2 に示すように変化させて実験を行った。

Table 2.1 試薬調製

Run	1	2
Styrene	0.5 g	1.0 g
SDS	0.1 g	0.2 g
Water	9.4 g	18.8 g
Total	10 g	20 g

Table 2.2 重合実験条件

Run	f [kHz]	W [W]	l [mm]	$l + h$ [mm]	$V \times 10^6$ [m ³]	t [min]	T []	C_s [wt%]	C_m [wt%]
1	28, 45,	300	5.0, 10, 20	20, 25, 35	10	60, 120,	50	1.0	5.0
2	100			33, 38, 48	20	180, 300			

分析方法

超音波照射停止後、生成物がポリスチレンであることを同定するため、一部のサンプルについて IR 測定を行った。フーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR-8300、島津製作所(株)) を用い、KBr 錠剤法にて測定を行った。

また、以下の方法で分子量と粒子径を分析した。

数平均分子量 M_n 、重量平均分子量 M_w は GPC カラム (Shodex gel columns KF-806L、昭和電工(株)) と UV 検出器 (UV-1575、JASCO Inc.) を用いて求めた。溶離液には THF (HPLC 用、関東化学) を用い、溶離時間と分子量の関係はポリスチレン標準試料 (SH-75、昭和電工(株)) により検定した。測定条件は以下のように設定した。

Flow rate : 1.0 ml / min

Detector : UV (254 nm)

粒子径 d_p 、数平均粒子径 D_p は、セルロース透析チューブにより純水中で 1 週間透析した後、マイクロ스코ープ (VH-8000、Keyence Corp.) により約 200 個強の粒子径を測定し求めた。

2.1.2 実験結果および考察

生成物の同定

スチレンモノマーが超音波間接照射により重合してポリスチレンが生成しているかどうかを確認するために、IR を用いて KBr 錠剤法によりスペクトル測定を行った。

Figure 2.3 にスチレンモノマーおよびポリスチレンの IR スペクトルを示す⁶³。スチレンモノマーは液膜法により測定、ポリスチレンは KBr 錠剤法により測定されたものである。Figure 2.4 にポリスチレン標準試料および生成ラテックス溶液を乾燥させ KBr 錠剤法により IR スペクトルを測定した結果を示す。

スチレンモノマーとポリスチレンの構造を Figure 2.5 に示す。モノマーとポリマーの構造を比較すると、ポリマーでは炭素間の二重結合が単結合に変換していることがわかる。 $-\text{CH}_2-$ は 2930 cm^{-1} 、 2850 cm^{-1} の位置で強い吸収があることが知られており、Figure 2.3 においてもモノマーにおいてはその位置で吸収が見られないが、ポリマーにおいては強い吸収が見られる。Figure 2.4 より、本研究で生成したラテックス溶液はポリスチレン標準試料におけるスペクトルと吸収位置が良好に一致しており、 $-\text{CH}_2-$ の存在を示す位置における吸収が確認できることから、開始剤を使用しない場合においても、超音波間接照射によって反応器内に生成したキャビテーションに由来するラジカルを開始剤として、重合反応が進行することがわかった。

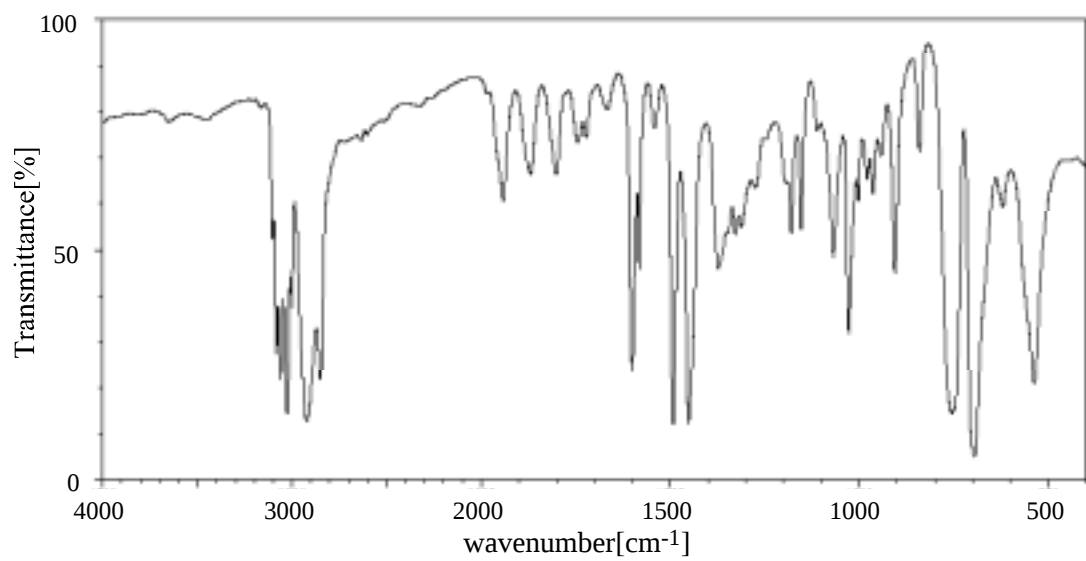
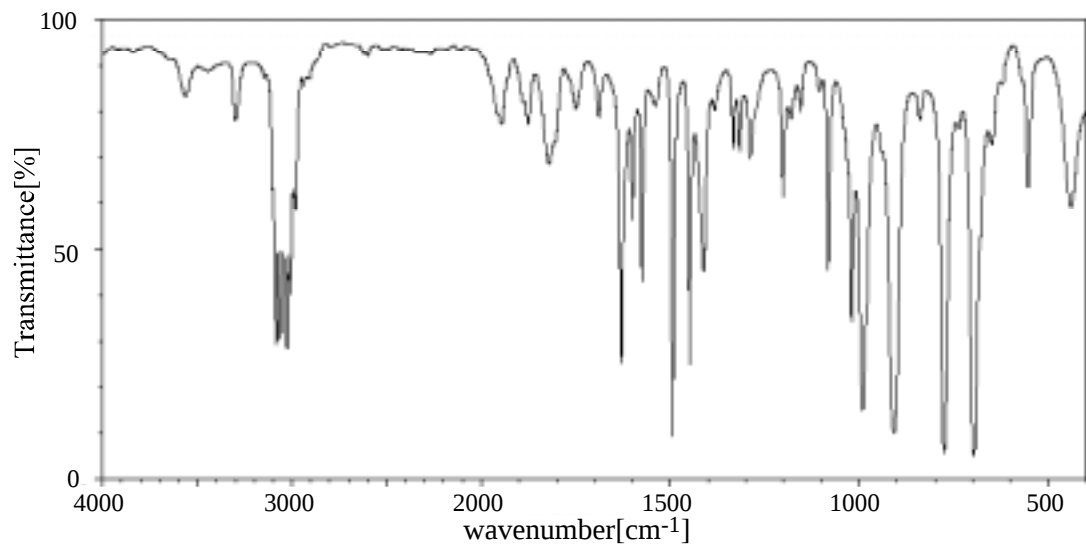


Figure 2.3 スチレンモノマーとポリスチレンの IR スペクトル

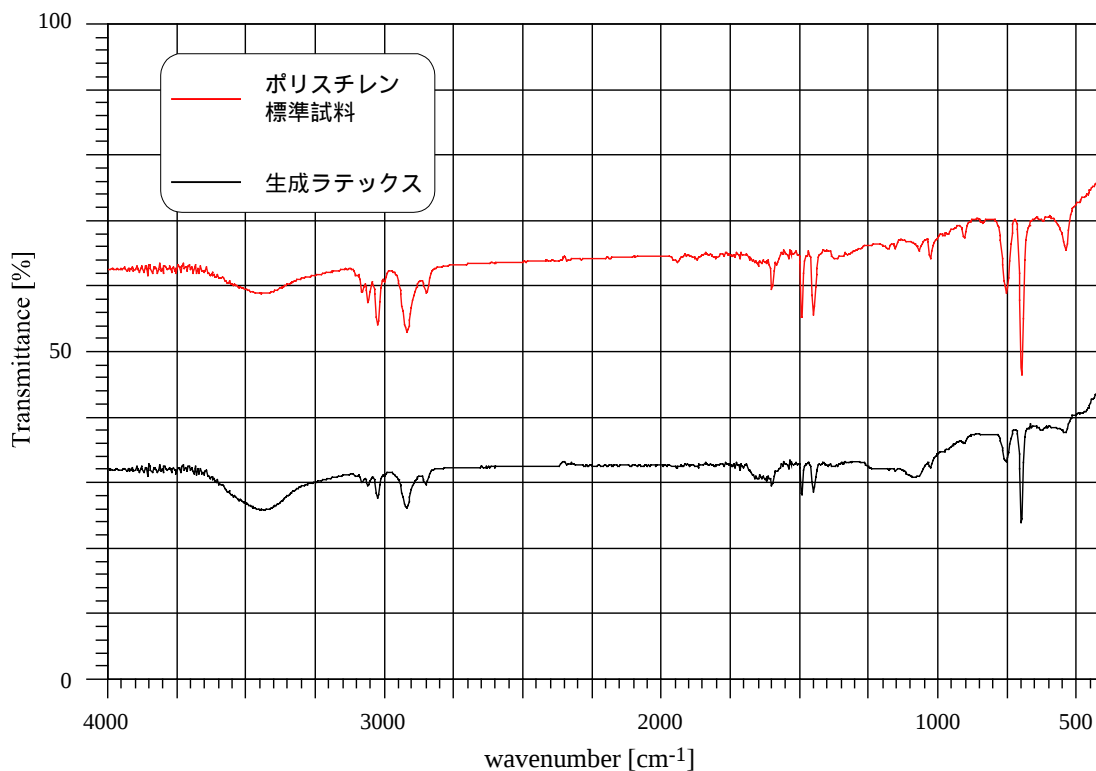


Figure 2.4 ポリスチレン標準試料と生成ラテックスの IR スペクトル

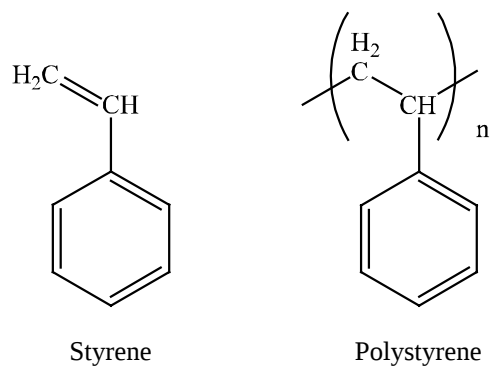


Figure 2.5 スチレンモノマーとポリスチレンの構造

ポリスチレンの生成物特性

超音波照射前に水と分離していたスチレンが、超音波照射により水に乳化し、試料は不透明な白色になり、重合反応の進行とともに試料は半透明になった。 $f = 28 \text{ kHz}$ 、 45 kHz の一部の条件、および $f = 100 \text{ kHz}$ のすべての条件においては重合反応が十分に進行せず、超音波照射停止後、モノマー相が分離した。KI 法によって得られるラジカル発生量は $f =$

300kHzにおいて最大になると報告されているが³⁰、本研究では f が小さい方が重合反応が進行しやすいことがわかった。よって、当重合反応にはラジカル発生量だけでなく、周波数 f に左右される他の因子も影響していると推測される。本章における以下の生成物特性の検討は、超音波照射停止後、モノマー相が分離しなかったものについて行った。

Figure 2.6 に本研究において得られた粒子径分布の典型的な一例を示す。すべての条件において、 D_p は約 1.0 μm 程度で、粒子径分布は比較的シャープな正規分布に近くなった。一方、既往の直接照射法による研究によると、ラテックス粒子径は 40 nm 程度になると報告されており⁵⁴、照射方法が粒子径に影響をおよぼしていることがわかった。Ooi and Biggs の報告によれば、直接照射法では超音波出力から直接計算して求めた超音波強度は 14.4 - 49.5 W/cm^2 であるのに対し、本研究の間接照射法ではカロリーメトリーの結果、最大で 0.71 W/cm^2 となった。よって、間接照射法では超音波強度が小さいため、衝撃波が小さくなり、液滴が微粒化されにくいため、ラテックス粒子径は大きくなったと考えられる。

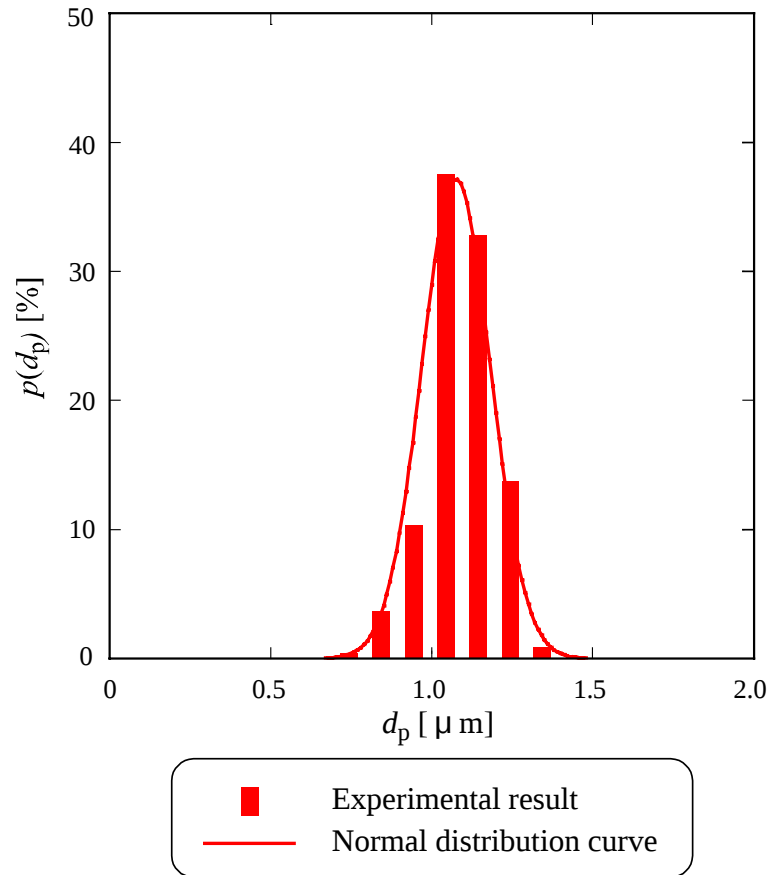


Figure 2.6 粒子径分布 ($f = 28 \text{ kHz}$ 、 $l = 20 \text{ mm}$ 、 $V = 10 \times 10^{-6} \text{ m}^3$ 、 $t = 180 \text{ min}$)

Figure 2.7 に本研究において得られた分子量分布の一例を示す。すべての条件において、分子量分布は数百万にピークをもつ単峰性の分布になった。従来の開始剤を使用した重合では、分子量は数万 - 数十万程度になると報告されており⁶⁴、開始剤の代替として超音波を利用することにより、分子量が従来の重合に比べ大きくなることがわかった。また、Spinning Disk Reactor (SDR) を利用したスチレン乳化重合では、分子量分布の分散 (polydispersity) M_w / M_n が 1.5 前後となり分子量分布がシャープになると報告されているのに対し⁴⁶⁻⁴⁸、本研究では polydispersity は 2.0 - 5.0 と大きく、さらに反応器の設置位置などの照射条件に依存していることがわかった。よって、超音波の間接照射法を利用した乳化重合プロセスでは従来に比べ巨大分子量をもつポリマーを生成することができ、分子量分布も照射条件により幅広い領域で調製することができると考えられる。

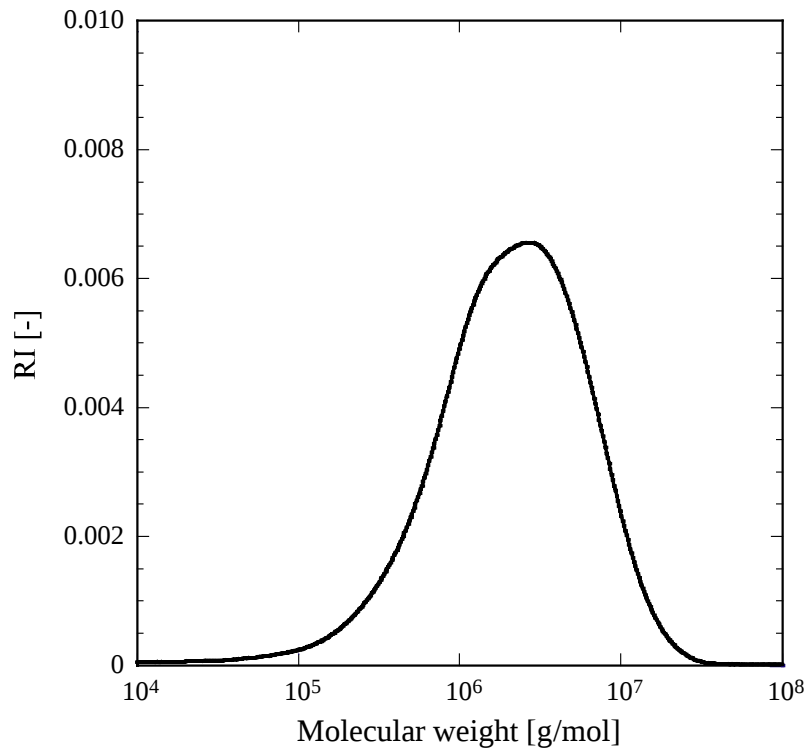


Figure 2.7 分子量分布 ($f = 28$ kHz、 $l = 20$ mm、 $V = 10 \times 10^{-6} \text{ m}^3$ 、 $t = 180$ min)

重合反応が進行しにくい条件

重合反応が進行した条件においては、試料は半透明になり、超音波照射停止後も安定に存在したが、一部の条件においては、試料は不透明な白色のまま存在し、超音波照射停止後、モノマー相と水相が分離した。粒子径および分子量の測定は、試料が半透明になり重合反応が進行したと考えられる条件についてのみ行ってきた。

次に、超音波により形成される反応場が振動素子から鉛直方向に分布を持っていると推測されることに着目し、重合反応が起こりやすい領域と起こりにくい領域を検討する。そこで、Table 2.3 に重合反応が進行しにくい条件を示す。なお、 $f = 100$ kHz ではすべての条件において重合反応が進行しなかったが、この周波数では初期の段階でモノマーが乳化しなかったのに対し、 $f = 28$ kHz、 45 kHz で重合反応が進行しなかった条件においては、初期はいったんモノマーが乳化するが、超音波照射停止後にモノマー相が分離した。このように、超音波を利用したモノマーの乳化という物理的現象に周波数が大きく影響をおよぼしていることがわかった。本研究では、超音波間接照射法を利用したスチレン乳化重合を対象として、超音波照射条件がモノマーの水への乳化という物理的現象とラ

ジカル発生による重合反応の進行という化学的現象の二つにおよぼす影響を検討することを目的としている。そこで、モノマーの水への乳化という物理的現象が観察されない $f = 100$ kHz は、本研究では省いて検討する。

$f = 45$ kHz では、 $l = 10$ mm のとき重合反応が進行しにくいのに対し、 $l = 5$ mm、 20 mm のとき重合反応が進行していることがわかった。よって、振動素子から鉛直方向に重合が起こりやすい領域と起こりにくい領域が交互に存在していると考えられる。一方、 $f = 28$ kHz では、 $l = 20$ mm のとき重合反応が進行しにくいことがわかる。よって、周波数が振動素子から鉛直方向の超音波反応場の分布に影響をおよぼしていると考えられ、 $f = 45$ kHz の方が、 $f = 28$ kHz に比べ、繰り返しの距離が短い。50 の水中における超音波の波長が、 $f = 28$ kHz のとき $\lambda = 55.1$ mm、 $f = 45$ kHz のとき $\lambda = 34.3$ mm となっていることに起因すると推測される。本章で検討した反応器の設置位置の範囲では、振動素子と試料液面の間の距離は最大で 48 mm であり、 $f = 45$ kHz では 1 波長以上の領域で検討しているのに対し、 $f = 28$ kHz では 1 波長以下の領域で検討している。本章の実験結果より、振動素子からの距離に対し、重合が起こりやすい領域と起こりにくい領域が交互に存在していると推定できたため、第 4 章において反応器の設置位置の範囲を広げて実験を行い、検討を行う。

一方、反応器の設置位置が反応器内部の状態におよぼす影響を定量的に議論する必要がある。第 3 章において、化学的定量法の一つである KI 法を利用して、反応器の設置位置が超音波により引き起こされる化学的作用の効率におよぼす影響を検討し、本章の実験結果と比較する。また、反応器の設置位置が分子量、および polydispersity に影響をおよぼしていることが実験結果より明らかになったため、第 3 章において、反応器の設置位置が超音波による高分子の分解におよぼす影響も検討することにする。

Table 2.3 重合反応が進行しにくい条件

f	l	$l + h / 2$	$l + h$	$V \times 10^6$	T
[kHz]	[mm]	[mm]	[mm]	[m ³]	[]
28	20	29.0	38	20	50
45	10	17.5	25	10	50
45	10	24.0	38	20	50

2.2 本章の結論

本章では、超音波の間接照射法を利用したスチレン乳化重合の特徴を実験により明らかにした。

超音波間接照射法を利用したスチレン乳化重合においては、開始剤を使用しないで重合反応が進行することを確認した。生成したポリスチレンラテックス溶液の粒子径は約 1.0 μm 、分子量は数百万になり、反応器の設置位置が分子量分布に影響していることが明らかになった。また、反応器の設置位置が重合反応の進行に影響をおよぼし、振動子から鉛直方向に重合の起こりやすい領域と起こりにくい領域が交互に存在しており、この周期に超音波の周波数が影響していることが明らかになった。

第 3 章

超音波反応場の実験的解析

第 2 章において、反応器の設置位置が反応器内部状態に影響をおよぼし、重合反応に影響をおよぼしていることが明らかにされた。超音波により形成される反応場の特徴は、OH ラジカル生成などの化学的效果と、衝撃波などの物理的效果の二つに大きく分類できると考えられる。化学的效果および物理的效果の両方が組み合わせられ、重合反応の進行や生成物特性に影響をおよぼしており、これらの二つの効果を定量的に解析することが重要である。

本章では、超音波照射条件が化学的效果におよぼす影響を KI 法により検討し、第 2 章の重合反応の結果と比較する。また、物理的效果におよぼす影響を高分子の分解実験により検討し、超音波による物理的分解の指標を提案し、実験的に検討する。

3.1 KI 法

3.1.1 実験方法

KI 法の原理

水に超音波を照射したときに Eq. (3.1) のようにして H ラジカルと OH ラジカルが生成する。KI 水溶液で遊離した I⁻ イオンは、Eq. (3.2) のように OH ラジカルにより酸化されて I₂ が生成する。I₂ は水に難溶で、I⁻ イオンを含む溶液では Eq. (3.3) のようにして I₃⁻ イオンが生成する。この平衡定数は 25 で 710 と大きく、生成した I₂ は大部分が I₃⁻ イオンとなる。I₃⁻ イオンは 355 nm に特徴的な吸収を示す。



照射条件が超音波による OH ラジカル生成量におよぼす影響を、I₃⁻ イオンの吸光度を

利用して定量的に検討することができると考えられる。よって、超音波の簡便な化学的定量法として KI 法は有用である。なお、本研究では、OH ラジカル生成量ではなく、超音波による化学的作用の効率に注目しているため、 I_3^- イオンの吸光度を利用して議論することにする。

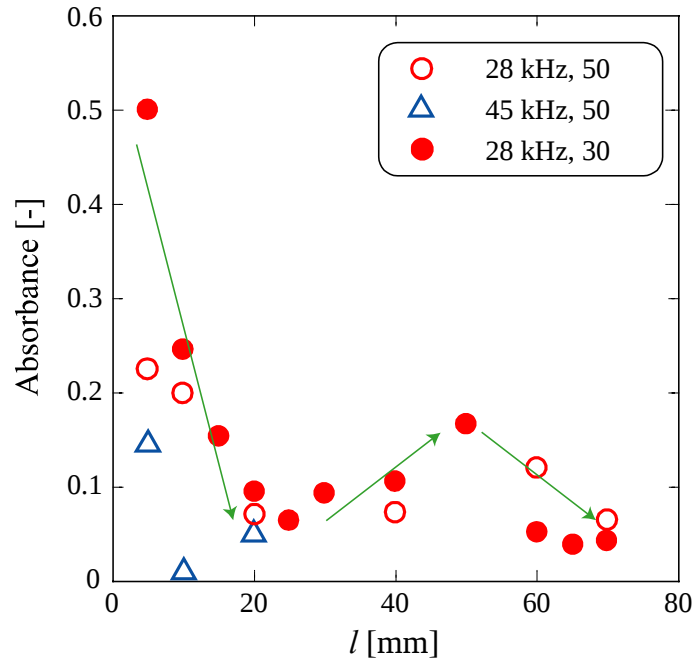
実験および分析方法

よう化カリウム (KI) (99.5 %、関東化学) を純水に溶解させ、 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/m}^3$ の KI 水溶液を調製する。第2章と同様の実験装置を利用し、KI 水溶液 $10 \times 10^{-6} \text{ m}^3$ を反応器に入れ、窒素雰囲気下で超音波を 30 分間照射した。超音波照射停止後、紫外線可視近赤外分光光度計 (V-550、JASCO Inc.) により 355 nm における吸光度を測定した。

なお、すべての条件において約 3 回の実験を行い、それらの平均値を用いて議論を行った。ここで、誤差はおよそ 5 % - 10 % となった。

3.1.2 実験結果および考察

KI 水溶液に超音波を 30 分間照射した後、 I_3^- イオンの生成量を吸光度測定により定量化した。Figure 3.1 に 355 nm における吸光度の測定結果を示す。 l に対して吸光度が変化していることから、反応器内の I_3^- イオン濃度は反応器の設置位置の影響を受けており、OH ラジカル生成量は反応器の設置位置の影響を受けることがわかる。 $f = 28 \text{ kHz}$ では、 l が 0 mm - 20 mm の間では、吸光度は l とともに減少する。その後、 $l = 40 \text{ mm}$ 以上になると吸光度は l とともに増加し、その後再び l とともに減少する。また、 $f = 28 \text{ kHz}$ では、 $l = 25 \text{ mm}$ 、65 mm 前後で吸光度は小さくなっているのに対し、 $f = 45 \text{ kHz}$ では、 $l = 10 \text{ mm}$ 前後で小さくなっている。このように吸光度の分布は周波数 f に依存していることもわかる。

Figure 3.1 I_3^- イオンの吸光度と反応器の設置位置の関係

3.2 スチレン乳化重合と KI 法の比較

3.2.1 無次元距離の影響

重合反応速度は反応器の設置位置に依存しており、さらに、反応速度が小さくなるときの設置位置は周波数によって異なる。そこで超音波の波長 λ を用いて反応器の設置位置を無次元化して検討することにした。Figure 3.2 に示すように、反応器内の試料中心位置と振動素子の間の距離 $l + h/2$ を反応器の代表的設置位置とし、この値を波長 λ で割って無次元化した $(l + h/2) / \lambda$ に着目した。ここで、波長 λ は水中における超音波の波長を利用した。重合反応が十分進行しなかった実験条件 (Table 2.3) と、その条件における無次元距離との関係を Table 3.1 に示す。重合反応が進行しにくい三条件の無次元距離を平均すると約 0.6 であり、 $(l + h/2) / \lambda = 0.6$ 付近の条件において重合反応が進行しにくいことがわかる。

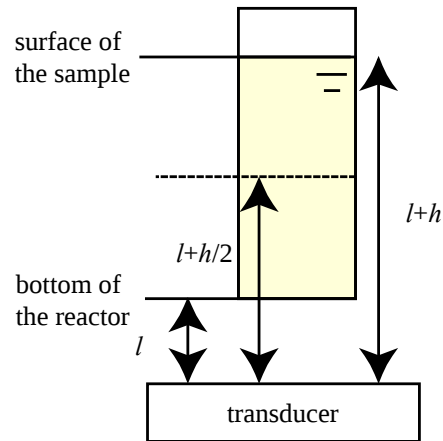
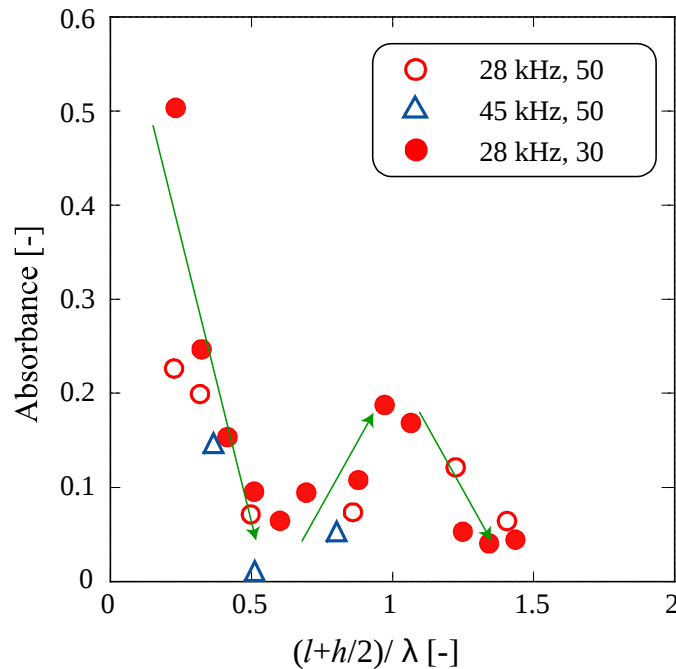


Figure 3.2 反応器と振動子の距離

Table 3.1 重合反応が進行しにくい条件と無次元距離の関係

Experimental condition					Dimensionless index
f	l	$l+h$	$V \times 10^6$	T	$(l+h/2) / \lambda$
[kHz]	[mm]	[mm]	[m ³]	[]	[-]
28	20	38	20	50	0.62
45	10	25	10	50	0.51
45	10	38	20	50	0.70

一方、KI 法による定量化の結果 (Figure 3.1) をこの無次元距離を用いて検討し直したものを Figure 3.3 に示す。周波数 f の影響が見られず、OH ラジカル生成量はこの無次元距離に依存していると考えられる。また、吸光度は $(l+h/2) / \lambda$ が 0.5 - 0.8 の間で小さくなっており、OH ラジカル生成量が少ない領域と、重合反応が進行しにくい領域が重なることが明確に判別できる。

Figure 3.3 I_3^- イオンの吸光度と無次元距離の関係

ただし、KI法によりエネルギー投入量がほぼ同量であると推定される条件において³⁰、 $f=28$ kHzの場合に重合反応が進行したが、 $f=45$ kHzの場合に重合反応が進行しにくい現象も一部観察された。このことより、 $(l+h/2)/\lambda$ だけで重合反応の進行を説明することはできず、周波数 f に左右される他の因子も影響していることがわかる。

3.2.2 周波数の影響

乳化重合プロセスにおいて、超音波の効果は、ラジカル生成などの化学的效果と、モノマーの乳化や生成したポリマーの分解などの物理的效果が考えられる。化学的效果が同程度になる条件で、周波数が重合反応の進行に影響をおよぼすことが確認されたため、周波数が物理的效果におよぼす影響を検討した。

周波数 f が乳化に与える影響を調べるため、試料に超音波を5分間照射した後、TEM (JEM-200CX、日本電子(株))によりエマルションを観察した。試料調製には吹きつけ法を用い、メッシュには150 A Cuメッシュ・コロジオン支持膜付を使用し、検鏡は加速電圧200 kVにて行った。

Figure 3.4 にエマルションの TEM 写真を示す。Figure 3.4 (a) ($f = 28$ kHz) においては、球形を保っているスチレンモノマー液滴が多いのに対し、Figure 3.4 (b) ($f = 45$ kHz) においては、球形のスチレンモノマー液滴が重なり合っているものが多く、球形を保っているものは少ない。このように、重合過程に影響を与えている因子の一つであると考えられるエマルションの安定性は、28 kHz の方が 45 kHz に比べて高いと推察される。

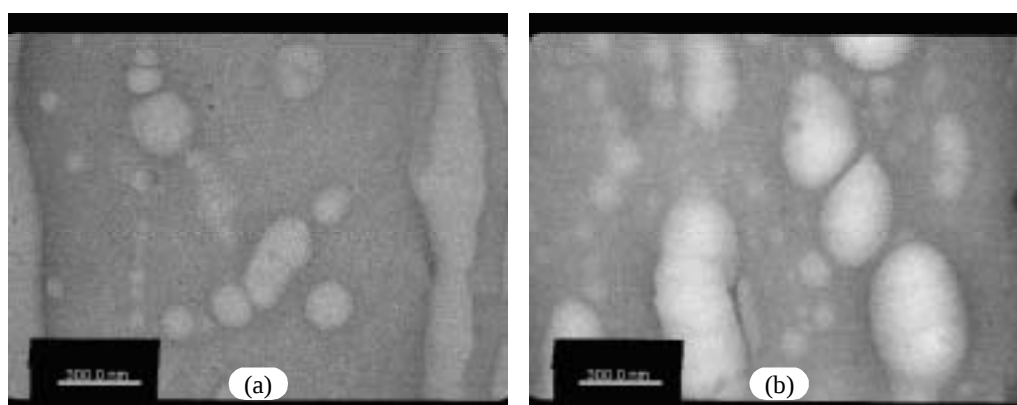


Figure 3.4 エマルションの TEM 画像 (a) $f = 28$ kHz、(b) $f = 45$ kHz

3.3 超音波分解実験

3.3.1 実験方法

超音波による分解のメカニズム

高分子溶液に数 MHz 以下の強い超音波を照射すると、高分子鎖が切断されて分子量が減少するため、溶液の粘度が減少する^{16 - 18}。超音波による高分子の分解は、OH ラジカルに起因する酸化反応による化学的分解と、衝撃波などによる物理的分解の二つが原因になっていると考えられる。

化学的分解と物理的分解を分けて、それぞれに反応器の設置位置がおよぼす影響を検討する。化学的分解については、KI 法が超音波により生成した OH ラジカルによる酸化反応の効率を示す指標になっているので、この結果 (Figure 3.1) を利用することにする。物理的分解については、分子量が既知の高分子の超音波照射による分解実験を行い、初期分子量と超音波照射後の分子量の関係から検討する。この際、OH ラジカルによる分解の影響を無視するため、有機溶媒の THF 中にポリスチレン標準試料を溶解させ、超音

波を照射し分解実験を行うことにした。

実験および分析方法

ポリスチレン標準試料 (SH-75、昭和電工(株)) を THF (HPLC 用、関東化学) に溶解させ、第2章と同様の実験装置を利用し、ポリスチレン溶液 $10 \times 10^{-6} \text{ m}^3$ を反応器に入れ、窒素雰囲気下で超音波を照射した。ここで、ピークトップ分子量 M_p を 196000 - 745000 の間で変化させ、ポリスチレン濃度 C_p を 0.01 w/v % - 0.10 w/v % の間で変化させた。超音波照射停止後、GPC カラム (Shodex gel columns KF-806L、昭和電工(株)) と UV 検出器 (UV-1575、JASCO Inc.) を用いて数平均分子量 M_n 、重量平均分子量 M_w を求めた。溶離液には THF (HPLC 用、関東化学) を用い、溶離時間と分子量の関係はポリスチレン標準試料 (SH-75、昭和電工(株)) により検定した。測定条件は以下のように設定した。

Flow rate : 1.0 ml / min

Detector : UV (254 nm)

なお、すべての条件において約 3 回の実験を行い、それらの平均値を用いて議論を行った。ここで、誤差はおよそ 5 % - 10 % となった

3.3.2 実験結果および考察

超音波による物理的分解の指標 η の導入

本研究で対象とした、超音波間接照射法を利用したスチレン乳化重合では、重量平均分子量が 200 万 - 400 万程度のポリスチレンが生成した。超音波による高分子の分解に初期分子量が影響していることが報告されていることから²⁴、本研究で生成したポリスチレンの分子量に近い、ピークトップ分子量 M_p が 3110000 のポリスチレン標準試料を利用して検討した。

Figure 3.5、3.6 に重量平均分子量 M_w 、数平均分子量 M_n の経時変化について t を変化させて示す。超音波を照射した直後に分子量は急激に減少し、その後、緩やかに一定の分子量に近づいている。この分子量は最終分子量と言われている。そこで、超音波による物理的分解の指標 η_w および η_n を Eq. (3.4) および Eq. (3.5) のように定義した。

$$\eta_w = \frac{M_{w,f}}{M_{w,i}} \quad (3.4)$$

$$\eta_n = \frac{M_{n,f}}{M_{n,i}} \quad (3.5)$$

ここで、 $M_{w,f}$ は超音波を 30 分間照射した後の重量平均分子量、 $M_{w,i}$ は超音波照射前の重量平均分子量、 $M_{n,f}$ は超音波を 30 分間照射した後の数平均分子量、 $M_{n,i}$ は超音波照射前の数平均分子量を示す。分解の指標 η が小さいということは、超音波照射後の平均分子量が小さいことを示し、超音波による物理的分解の効果が大きいと考えられる。同様に、分解の指標 η が大きいということは、超音波照射後の平均分子量が大きいことを示し、超音波による物理的分解の効果が小さいと考えられる。

Table 3.2 に反応器の設置位置が分解の指標 η におよぼす影響を示す。Figure 3.1 に示した I_3^- イオンの吸光度と同様に、 η も l に対して変化していることから、反応器の設置位置が超音波による物理的分解に影響をおよぼしていることがわかる。 l が 0 mm - 30 mm の間では η は l とともに増加する。その後、 $l = 30$ mm 以上になると η は l とともに減少し、その後再び l とともに増加する。KI 法の結果 (Figure 3.1) と超音波分解の結果を比較すると、超音波の化学的効果が小さい領域と物理的効果が小さい領域は重なっているように見える。また、反応器の設置位置によっては、重量平均分子量に比べ数平均分子量の方が減少しやすい設置位置があるように見える。そこで、分子量分布の経時変化を検討するために、Figure 3.7 に polydispersity の経時変化について l を変化させて示す。単分散なポリスチレン標準試料に超音波を照射すると、照射した直後に polydispersity は大きくなり、最大値を経て、その後小さくなり再びシャープな分子量分布に近くなっていることがわかる。また、反応器の設置位置が polydispersity の値に大きく影響をおよぼしており、照射した直後に見られる最大値にも影響をおよぼしていることがわかる。超音波を 30 分間照射した後の polydispersity を比較すると、 η が大きい位置に反応器を設置した場合の方が、 η が小さい位置に反応器を設置した場合に比べて polydispersity は小さくなる傾向が見られる。

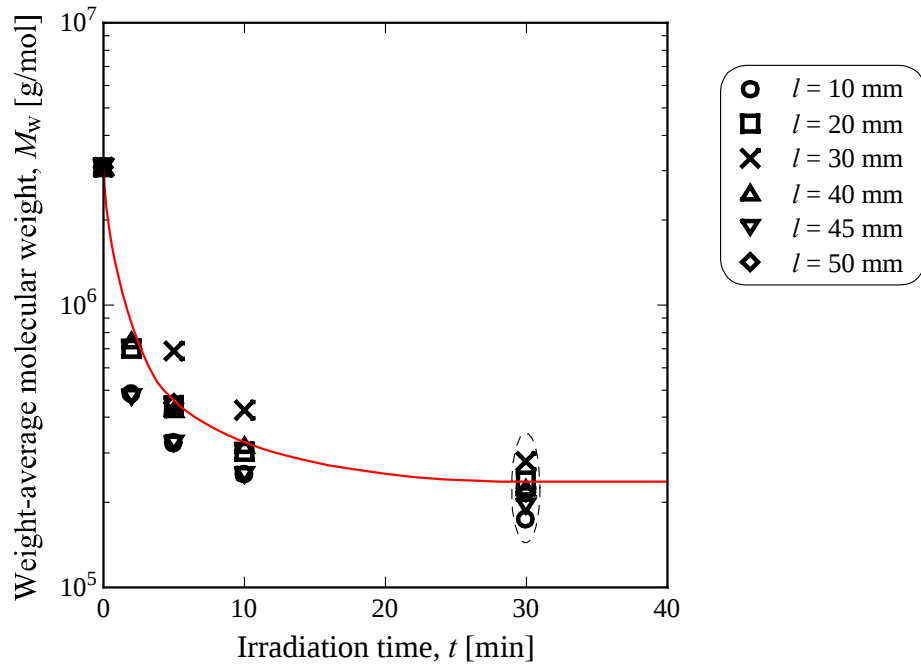


Figure 3.5 物理的分解過程における重量平均分子量の経時変化におよぼす
反応器の設置位置の影響 ($T = 30$ 、 $M_p = 3110000$ 、 $C_p = 0.01$ w / v %)

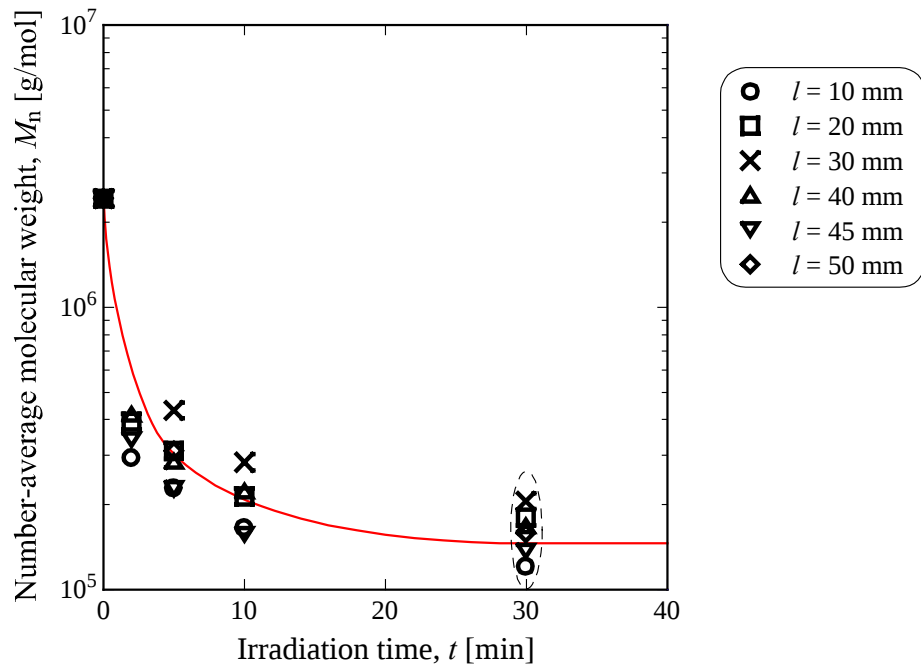


Figure 3.6 物理的分解過程における数平均分子量の経時変化におよぼす
反応器の設置位置の影響 ($T = 30$ 、 $M_p = 3110000$ 、 $C_p = 0.01$ w / v %)

Table 3.2 反応器の設置位置が分解の指標 η におよぼす影響

l [mm]	10	20	30	40	45	50
η_w [-]	0.057	0.078	0.091	0.073	0.069	0.071
η_n [-]	0.050	0.074	0.085	0.069	0.057	0.065

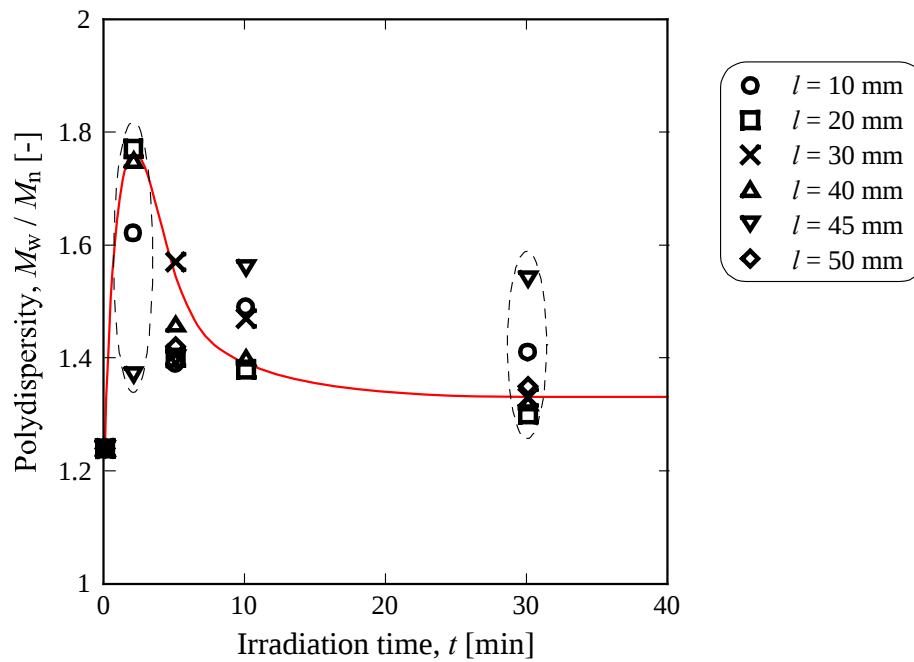


Figure 3.7 物理的分解過程における分子量分布の分散の経時変化におよぼす
反応器の設置位置の影響 ($T = 30$ 、 $M_p = 3110000$ 、 $C_p = 0.01$ w / v %)

初期分子量の影響

超音波による物理的分解の指標 η を導入する際、本研究で生成したポリスチレンの分子量に近いピークトップ分子量 M_p が 3110000 のポリスチレン標準試料を利用した。超音波による高分子の分解に初期分子量が影響していることが報告されているが²⁴、本研究において導入した η が他の分子量領域においても利用できるかを検討するために、初期分子量が超音波による物理的分解におよぼす影響を調べることにした。

ピークトップ分子量 M_p が 196000 - 7450000 のポリスチレン標準試料を THF に溶解させ、 $l = 10$ mm の位置で超音波を照射した。Figure 3.8、3.9 に重量平均分子量 M_w 、数平均分子量 M_n の経時変化について M_p を変化させて示す。超音波を 30 分間照射した後の分子量を比較すると、重量平均分子量、数平均分子量は共に初期分子量の影響を受けず

ほぼ同じになっていることがわかる。本研究で導入した η は、超音波を 30 分間照射した後の分子量を基に定義したものであるため、他の分子量領域においても適用できると考えられる。

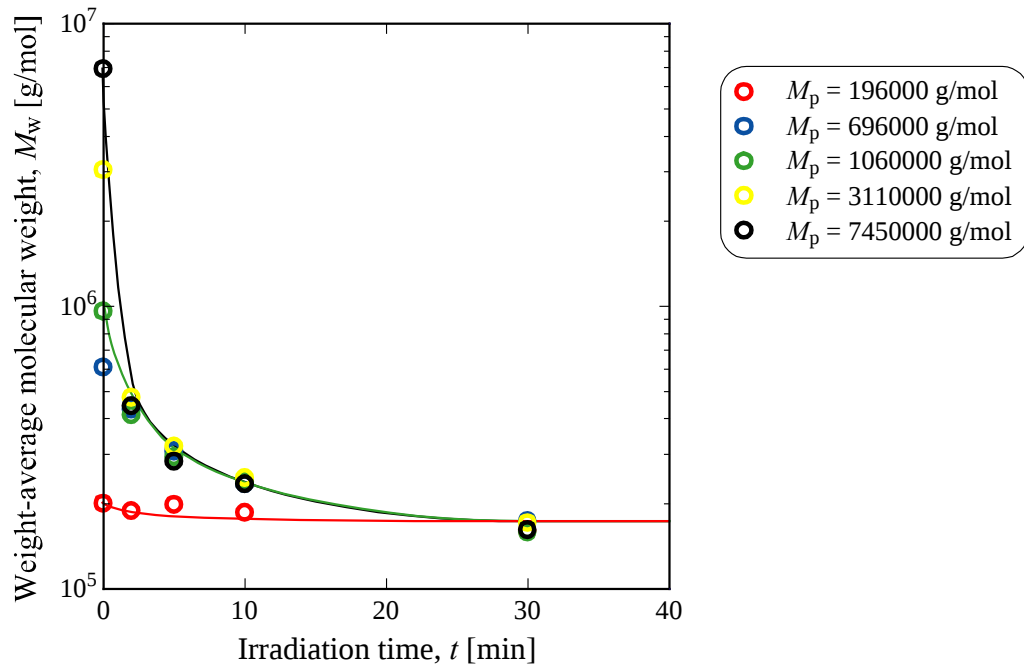


Figure 3.8 物理的分解過程における重量平均分子量の経時変化におよぼす

初期分子量の影響 ($l = 10$ mm、 $T = 30$ 、 $C_p = 0.01$ w / v %)

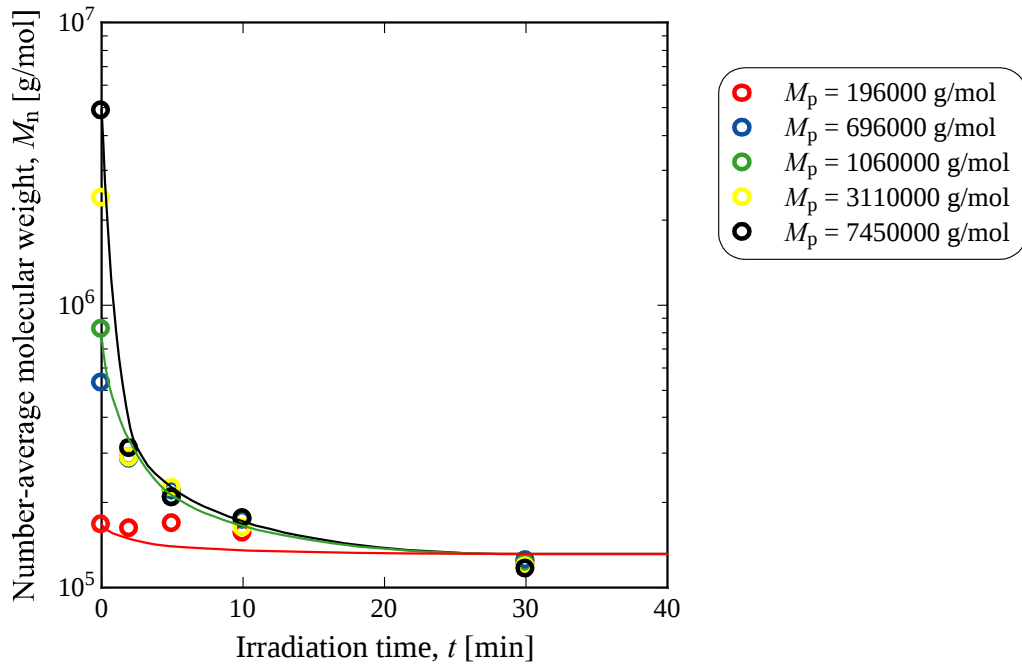


Figure 3.9 物理的分解過程における数平均分子量の経時変化におよぼす
初期分子量の影響 ($l = 10$ mm、 $T = 30$ 、 $C_p = 0.01$ w / v %)

Figure 3.10、3.11 に照射時間 10 分および 30 分における初期分子量が重量平均分子量 M_w 、数平均分子量 M_n におよぼす影響を示す。照射時間が 10 分では、重量平均分子量は初期分子量とともに大きくなっているが、照射時間が 30 分では、初期分子量に関係なくほぼ一定である。一方、数平均分子量については、初期分子量に関係なくほぼ同じになっている。重量平均分子量は高分子量成分の平均分子量への寄与を重視しており、数平均分子量は低分子量成分の平均分子量への寄与を重視している。照射時間が 10 分において、重量平均分子量は初期分子量の影響を受けるのに対し、数平均分子量は初期分子量の影響を受けていないため、超音波による高分子の物理的分解においては、分子量が大きい高分子鎖の中央付近における切断が起こりやすいと考えられる。

Figure 3.12 に分子量分布の経時変化の一例を示す。超音波による分解反応により、逐次的に低分子量の高分子が生成していることがわかる。

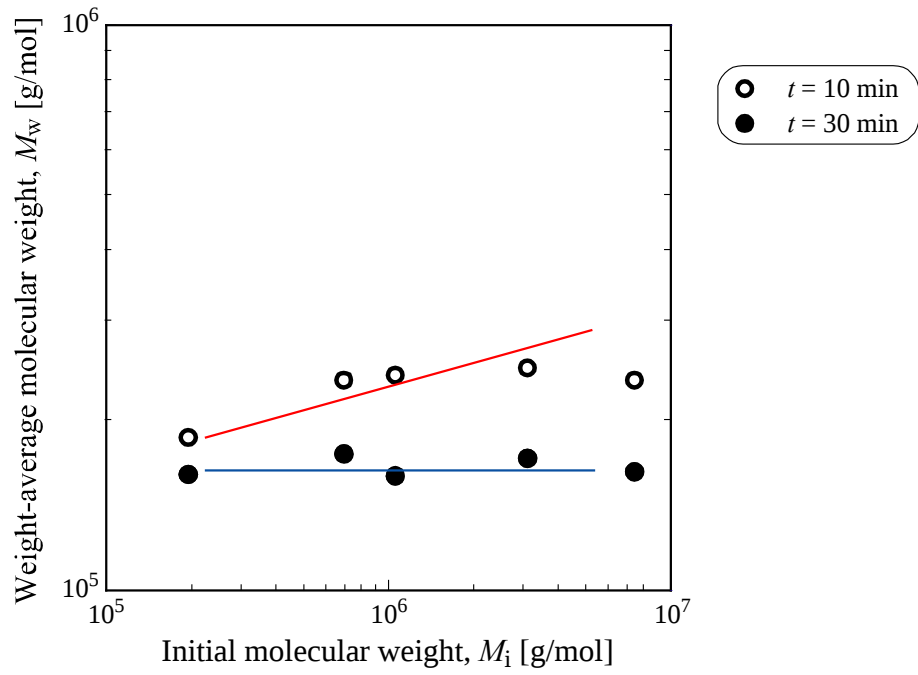


Figure 3.10 物理的分解過程における重量平均分子量におよぼす初期分子量の影響 ($l = 10$ mm、 $T = 30$ 、 $C_p = 0.01$ w / v %)

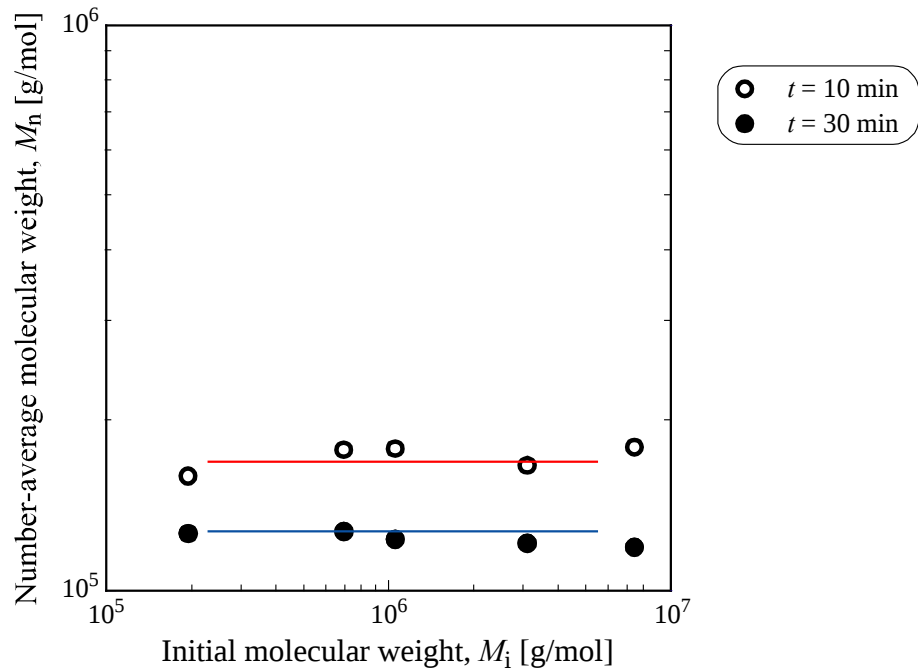


Figure 3.11 物理的分解過程における数平均分子量におよぼす初期分子量の影響 ($l = 10$ mm、 $T = 30$ 、 $C_p = 0.01$ w / v %)

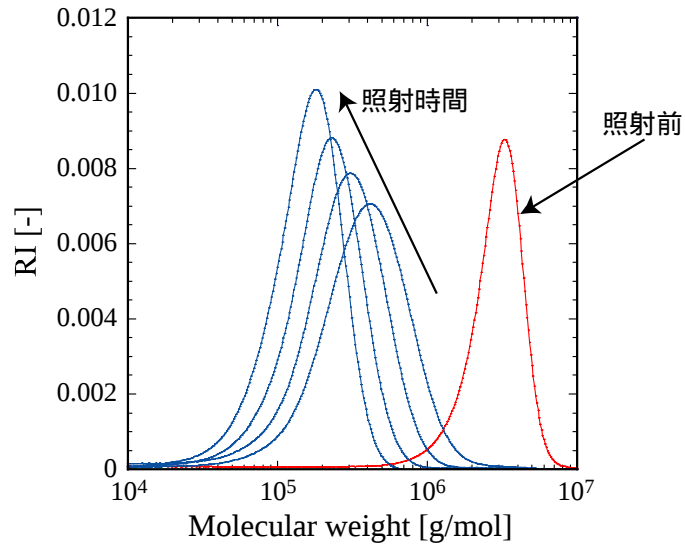


Figure 3.12 物理的分解過程における分子量分布の経時変化

($l = 10$ mm、 $T = 30$ 、 $M_p = 3110000$ 、 $C_p = 0.01$ w / v %)

高分子濃度の影響

高分子の濃度が超音波による物理的分解におよぼす影響を調べた。

ピークトップ分子量 M_p が 3110000 のポリスチレン標準試料を THF に溶解させ、 $l = 10$ mm の位置で超音波を照射した。ポリスチレン濃度 C_p を 0.01 w / v % - 0.10 w / v % の間で変化させた。Figure 3.13、3.14 に重量平均分子量 M_w 、数平均分子量 M_n の経時変化について C_p を変化させて示す。超音波を 30 分間照射した後の分子量を比較すると、重量平均分子量、数平均分子量は共にポリスチレン濃度の影響を受けずほぼ同じになっている。

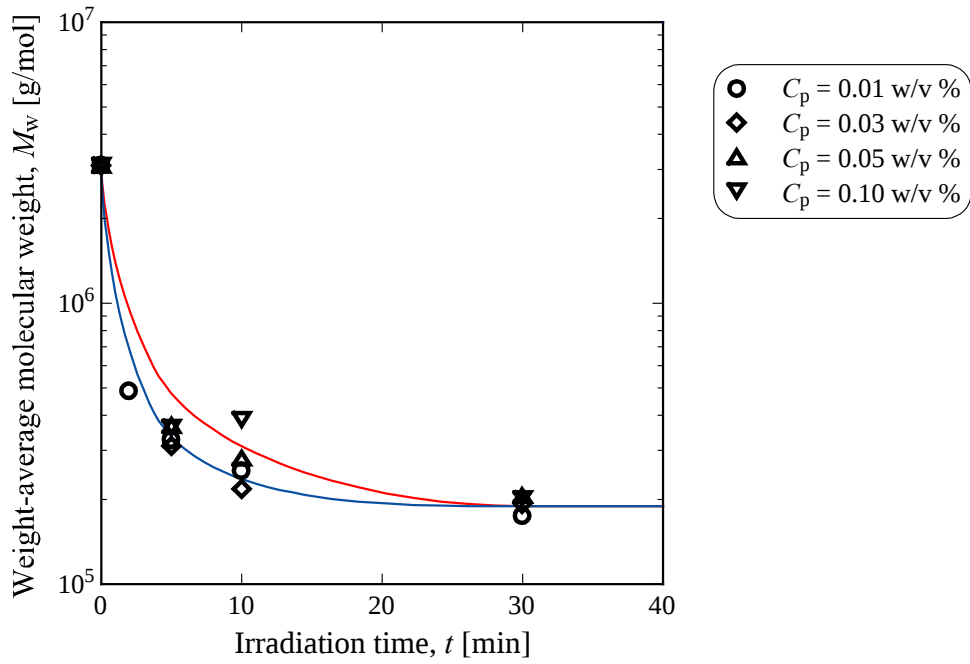


Figure 3.13 物理的分解過程における重量平均分子量の経時変化におよぼすポリスチレン濃度のおよぼす影響 ($l = 10$ mm、 $T = 30$ 、 $M_p = 3110000$)

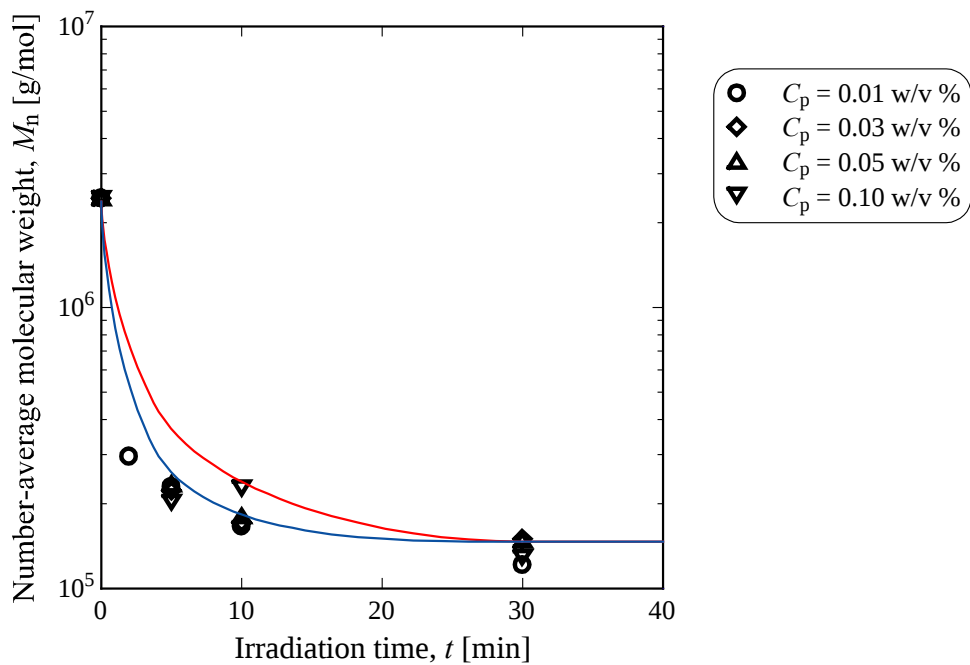


Figure 3.14 物理的分解過程における数平均分子量の経時変化におよぼすポリスチレン濃度の影響 ($l = 10$ mm、 $T = 30$ 、 $M_p = 3110000$)

Figure 3.15、3.16 に照射時間 10 分および 30 分におけるポリスチレン濃度が重量平均分子量 M_w 、数平均分子量 M_n におよぼす影響を示す。照射時間が 10 分では、重量平均分子量はポリスチレン濃度とともに大きくなっている。一方、照射時間が 30 分では、ポリスチレン濃度に対し、ほぼ同じ値を示している。数平均分子量についても、ほぼ同様の傾向が見られる。

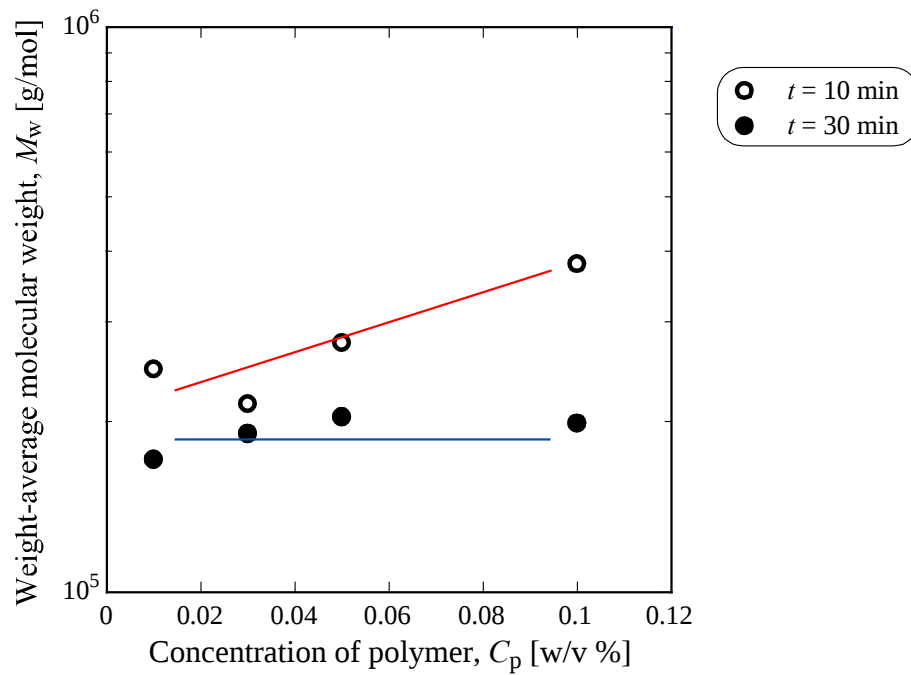


Figure 3.15 物理的分解過程における重量平均分子量におよぼすポリスチレン濃度の影響 ($l = 10$ mm、 $T = 30$ 、 $M_p = 3110000$)

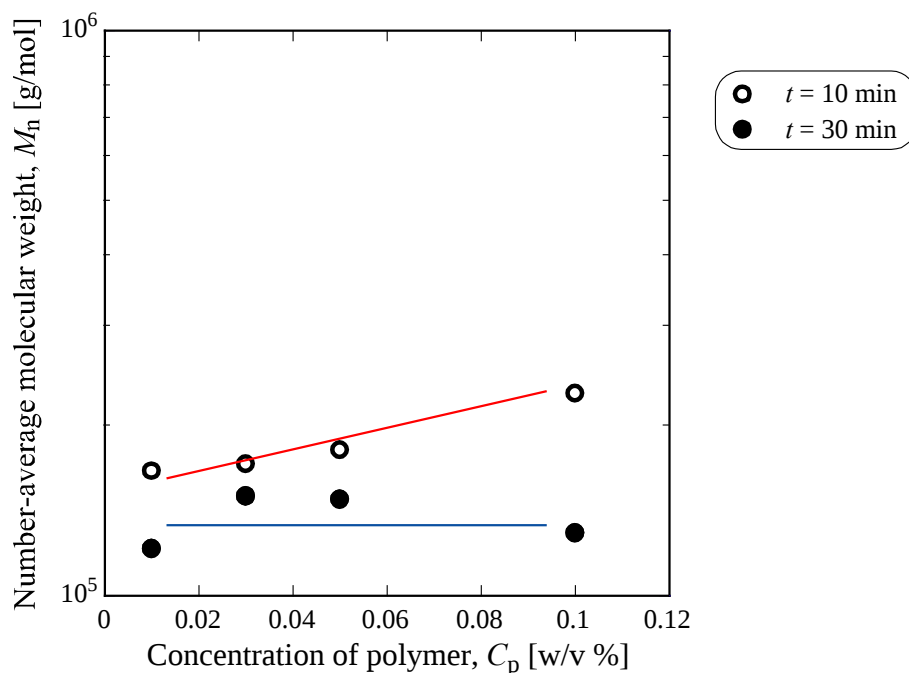


Figure 3.16 物理的分解過程における数平均分子量におよぼす
ポリスチレン濃度の影響 ($l = 10$ mm、 $T = 30$ 、 $M_p = 3110000$)

3.4 本章の結論

本章では、反応器の設置位置が反応器内部のラジカル発生や衝撃波の状態におよぼす影響を、化学的效果および物理的效果に分けて、実験的に検討した。

超音波の化学的定量法の一つである KI 法と第2章で検討した乳化重合と比較した結果、波長を用いた反応器の設置位置の無次元距離は化学的挙動を推測するための重要な操作因子であることを明らかにし、OH ラジカル生成量が少ない領域と重合反応が進行しにくい領域が、 $(l + h/2)/\lambda = 0.6$ 付近で重なることがわかった。一方、周波数により影響を受けるエマルションの安定性も重合反応にとって重要な因子であることが明らかになった。また、THF 中における高分子の分解実験より、反応器の設置位置が超音波の物理的分解におよぼす影響を示す分解の指標 η を提案し、初期分子量や高分子濃度がおよぼす影響を実験的に検討し、本章で提案した分解の指標 η の有用性を確認した。

第 4 章

超音波定常照射下におけるスチレン

乳化重合プロセスの挙動

第 2 章および第 3 章の結果より、超音波により投入されるエネルギーが同程度の条件でも、周波数が異なると物理的效果に影響を与え、重合反応の進行に影響をおよぼすことがわかった。また、第 3 章の結果より、反応器の設置位置が OH ラジカル生成などの化学的效果や、衝撃波によるポリマーの分解などの物理的效果に影響をおよぼすことが明らかにされ、重合プロセスの速度論的な解析を行い、反応器の設置位置を重合反応の進行とともに適切に変更させることによる生成物特性の調製の可能性が見出された。

本章では、反応器の設置位置が重合におよぼす影響に着目し、収率および分子量の経時変化を示し、その特徴の実験的考察を行う。さらに、速度論的な解析を行い、従来の乳化重合や、既往の超音波直接照射法による重合との違いを検討する。

4.1 実験方法

4.1.1 実験

実験に用いた試薬、装置、実験装置の構成は第 2 章と同様のものを用いた。操作変数も第 2 章と同様に設定し、Table 4.1 に示すように変化させて実験を行った。

Table 4.1 重合実験条件

f	W	l	$l + h$	$V \times 10^6$	t	T	C_s	C_m
[kHz]	[W]	[mm]	[mm]	[m ³]	[min]	[]	[wt%]	[wt%]
28	300	10 - 50	25 - 65	10	0 - 180	30 - 50	0.5 - 2.0	5.0

本章では、反応器設置位置が重合プロセスにおよぼす影響を検討することを目的としているため、周波数 f は 28 kHz に固定した。

最初に、温度および界面活性剤濃度が重合におよぼす影響を検討するため、重合反応が進行しやすいと考えられる $l = 10$ mm の位置で、 T および C_s を変化させて重合実験を行った。室温程度、低界面活性剤濃度で重合反応が進行するという超音波の利点と、実験結果から得られた生成物特性の経時変化を考慮して、 T および C_s を決定し、その条件で反応器の設置位置を変化させて重合実験を行うことにした。

なお、すべての条件において約 3 回の実験を行い、それらの平均値を用いて議論を行った。ここで、誤差はおよそ 5 % - 10 % となり、重合反応の進行しやすい位置と進行しにくい位置の境界の領域を含む位置に反応器を設置して実験を行った場合において、他の条件に比べ若干誤差が大きくなり 15 % 程度になるものもあった。

4.1.2 分析方法

超音波照射停止後、以下の方法で収率と分子量を分析した。

収率 x は GPC カラム (Shodex gel columns KF-806L、昭和電工(株)) と UV 検出器 (UV-1575、JASCO Inc.) を用いて高速液体クロマトグラフィのクロマトグラムのピーク面積より求めた。溶離液には THF (HPLC 用、関東化学) を用い、測定条件は以下のように設定した。

Flow rate : 1.0 ml / min

Detector : UV (254 nm)

ピーク面積と収率の関係はポリスチレン標準試料 (SH-75、昭和電工(株)) により検定し、本研究における収率は Eq. (4.1) のように定義した。

$$x = \frac{C_{p, \text{std}}}{C_m} \times \frac{S_p}{S_{p, \text{std}}} \quad (4.1)$$

ここで、 $C_{p, \text{std}}$ は仕込みポリスチレン標準試料濃度、 C_m は仕込みスチレンモノマー濃度、 S_p はラテックスサンプルのピーク面積、 $S_{p, \text{std}}$ はポリスチレン標準試料のピーク面積を示す。

数平均分子量 M_n 、重量平均分子量 M_w は高速液体クロマトグラフィのゲルクロマトグ

ラフィにより求めた。溶離時間と分子量の関係はポリスチレン標準試料 (SH-75、昭和電工(株)) により検定した。

4.2 実験結果および考察

4.2.1 温度および界面活性剤濃度の影響

Figure 4.1 に収率 x の経時変化について T と C_s を変化させて示す。温度に関わらず、界面活性剤濃度 C_s が高くなると重合初期の重合速度が速くなることがわかる。 C_s が 0.5 wt% から 1.0 wt% に上がるところで重合速度は飛躍的に速くなり、超音波を 180 分間照射した後の収率も大きくなっていることがわかる。直接照射法を用いた既往の研究によると、界面活性剤濃度が高くなるとモノマーを含有したミセルの数が増えると考えられ、界面活性剤濃度は重合速度を決定する大きな要因になっていると報告されている⁵⁴。間接照射法でも同様の理由で重合速度が速くなったと考えられる。一方、 C_s が 1.0 wt% と 2.0 wt% とでは、初期の重合速度は界面活性剤濃度が高くなるにつれて大きくなるが、超音波を 180 分間照射した後の収率を比較するとあまり差が見られない。界面活性剤として使用した SDS の臨界ミセル濃度 (CMC) は約 0.2 wt% であり、界面活性剤濃度が CMC よりもかなり大きい領域では、界面活性剤濃度が最終収率に大きな影響を与えないと考えられる。

界面活性剤濃度に関わらず、温度 T が高くなると重合初期の重合速度が速くなることがわかる。超音波を 120 分間照射した後の収率を比較すると 50 °C の方が 30 °C に比べ若干大きくなっている。一般的に、温度が高くなると分子運動が激しくなり、分子同士の衝突回数も多くなるため、化学反応速度が速くなる。一方、キャビテーションにおける気泡の圧壊に関する考察から、超音波照射の効果は低温ほど著しいと言われている。今回のスチレン乳化重合システムでは、温度が高くなることによる反応速度の増大の効果がキャビテーション効果の低下に比べて大きいため、ポリスチレンの収率が大きくなったと考えられる。

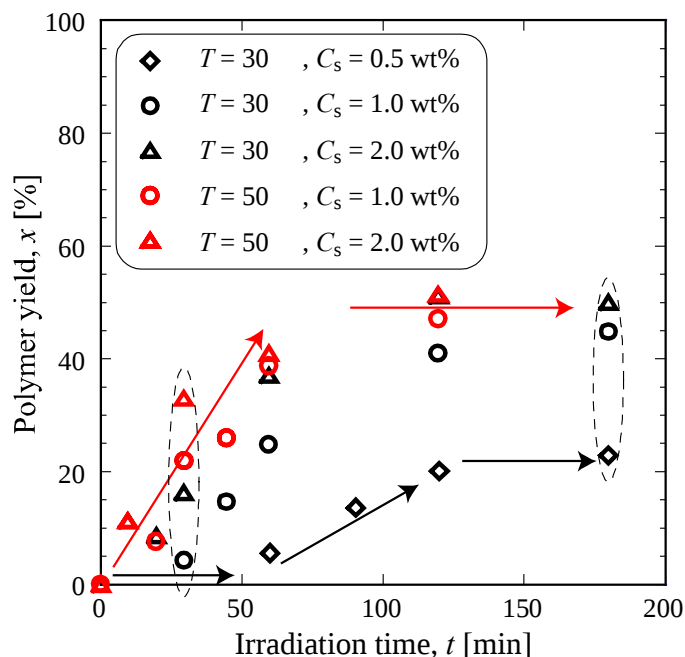
Figure 4.1 収率の経時変化におよぼす温度と界面活性剤濃度の影響 ($l = 10\text{ mm}$)

Figure 4.2、4.3 に重量平均分子量 M_w 、数平均分子量 M_n の経時変化について T と C_s を変化させて示す。温度と界面活性剤濃度が高い方が重量平均分子量は大きくなっている。一方、超音波を長時間照射すると、数平均分子量に温度や界面活性剤濃度の影響があまり見られなくなっている。そこで、Figure 4.4 に分子量分布の分散 (polydispersity) M_w / M_n の経時変化について T と C_s を変化させて示す。どの条件においても照射時間とともに polydispersity が大きくなっていることから、分子量分布が広がっていることがわかる。また、温度と界面活性剤濃度が高い方が polydispersity は大きくなっている。

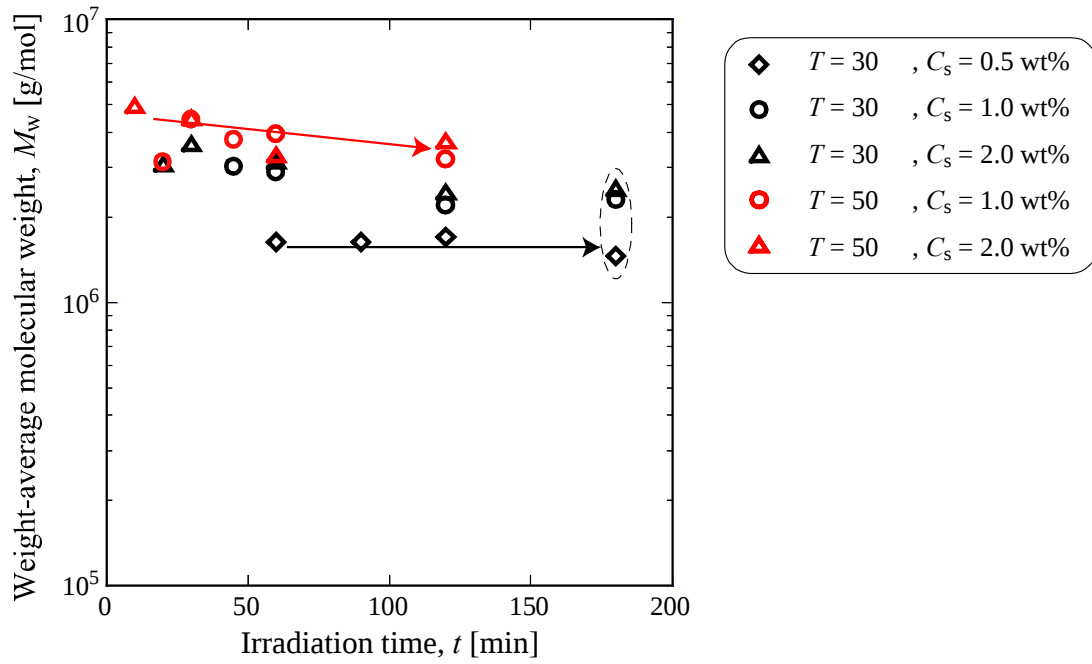


Figure 4.2 重量平均分子量の経時変化におよぼす
温度と界面活性剤濃度の影響 ($l = 10\text{ mm}$)

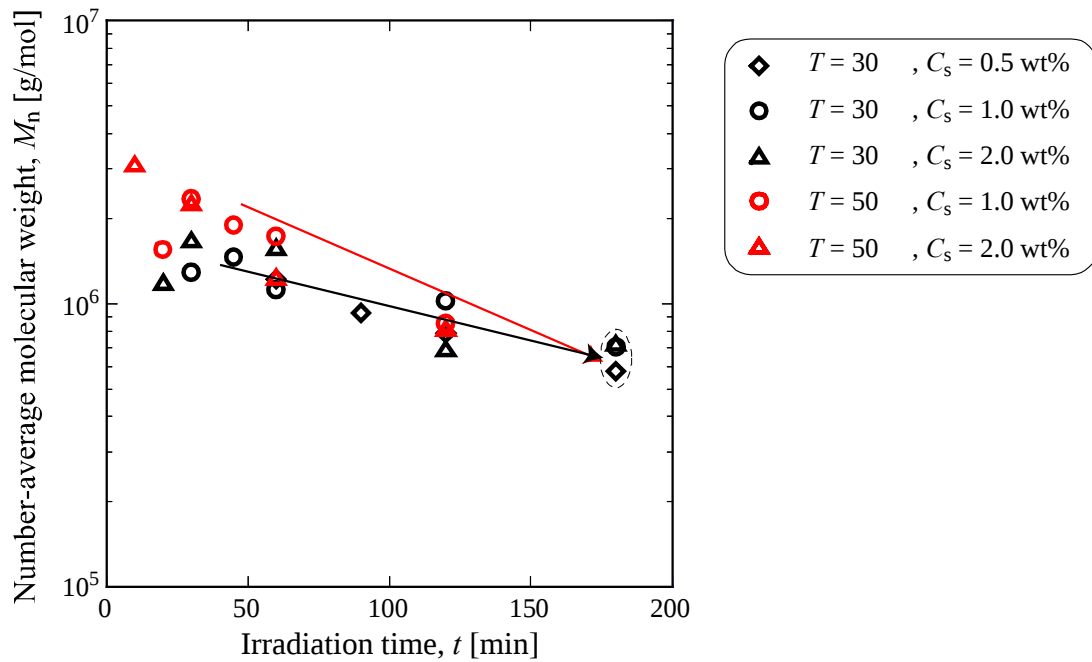


Figure 4.3 数平均分子量の経時変化におよぼす
温度と界面活性剤濃度の影響 ($l = 10\text{ mm}$)

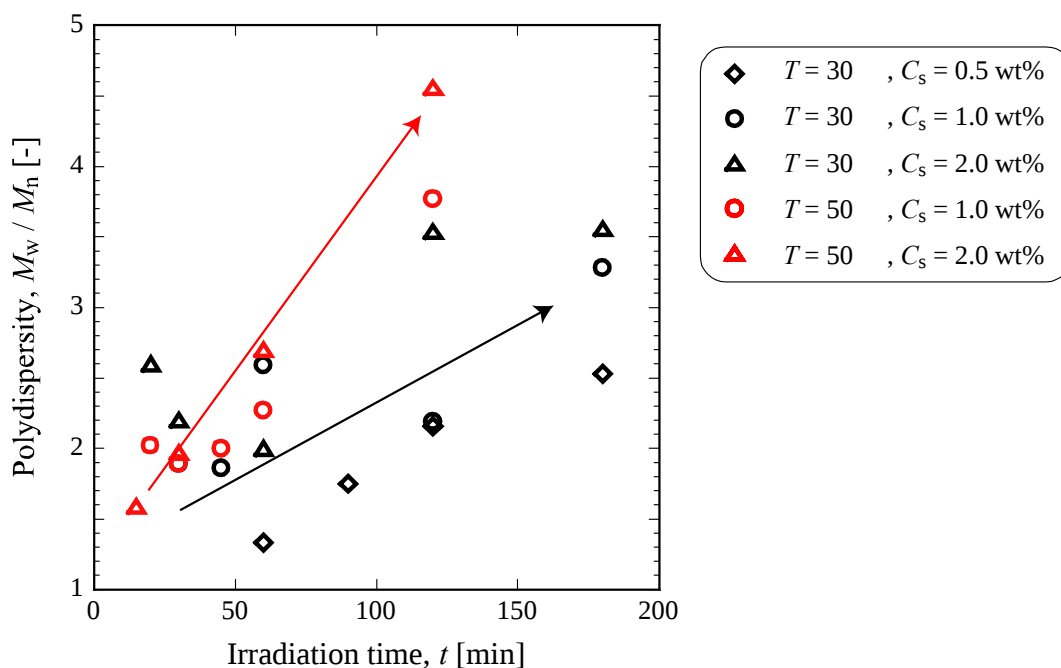


Figure 4.4 分子量分布の分散の経時変化におよぼす
温度と界面活性剤濃度の影響 ($l = 10 \text{ mm}$)

以上の結果より、温度と界面活性剤濃度が高い方が、重合反応が進行しやすく、分子量が大きくなり、分子量分布が広がることがわかった。

一方、超音波を利用した重合の特徴を次に挙げる。

- ・ 開始剤を使用せずに重合反応が進行する
- ・ 従来に比べ低い界面活性剤濃度で重合反応が進行する
- ・ 室温程度で重合反応が進行する

これらの利点と上述の実験結果より、温度 T および界面活性剤濃度 C_s はそれぞれ 30°C 、 $1.0 \text{ wt\%}$ に設定し、反応器の設置位置が重合におよぼす影響を実験的に検討することにした。

4.2.2 反応器の設置位置が収率におよぼす影響

Figure 4.5 に収率 x の経時変化について l を変化させて示す。反応器の設置位置が重合

速度や収率に大きく影響していることがわかる。 l が 10 mm から 30 mm までの間では、収率は l とともに小さくなっている。 l が 30 mm より大きくなると、収率は l とともに大きくなり、その後再び小さくなっている。この傾向は第3章の KI 法による測定結果における、 l に対する I_3^- イオンの吸光度の変化 (Figure 3.1) と類似している。

また、収率の経時変化は三段階に分けて考えることができる。照射時間が 0 分 - 30 分程度の初期では、収率はほぼ 0 % である。その後、照射時間が 30 分 - 120 分程度の中期では、重合反応が進行し収率が大きくなる。照射時間が 120 分以上の後期では、収率は一定値に近づき、重合反応がほぼ停止していると考えられる。

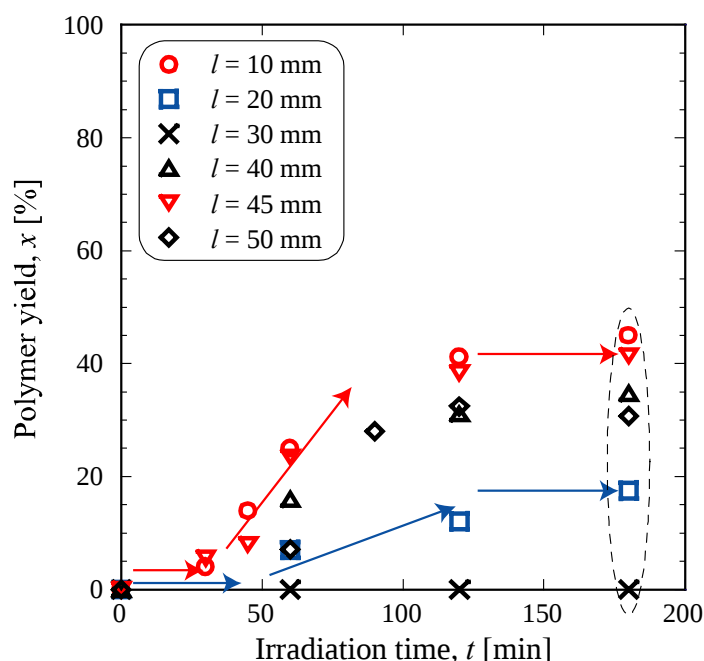


Figure 4.5 収率の経時変化におよぼす反応器の設置位置の影響

($T = 30$ 、 $C_s = 1.0$ wt%)

4.2.3 反応器の設置位置が分子量におよぼす影響

Figure 4.6、4.7 に重量平均分子量 M_w 、数平均分子量 M_n の経時変化について l を変化させて示す。 $l = 30$ mm の条件では重合反応が進行しなかった。超音波を 180 分間照射した後の分子量を比較すると次のように分類できると考えられる。 $l = 10$ mm、45 mm の条件

では、分子量は他の条件に比べて小さくなっている。一方、 $l = 20$ mm の条件では、分子量は他の条件に比べて大きくなっている。この分類は数平均分子量で顕著に確認できる。

また、照射時間が 120 分以上では、分子量が照射時間とともに小さくなっている。これは、超音波照射の最終段階では超音波エネルギーの多くが高分子の分解に消費されているためだと推測できる。さらに、分子量は反応器の設置位置の影響を受けており、第3章における KI 法の I_3^- イオンの吸光度と、分解の指標 η の結果から分解の影響が大きいと考えられる位置では、分子量が小さくなりやすい傾向が見られる。

Figure 4.8 に polydispersity の経時変化について l を変化させて示す。ほとんどの条件で、照射時間とともに polydispersity が大きくなっているが、 $l = 20$ mm の条件では、polydispersity は 2.0 程度でほぼ一定である。

そこで、次に収率と分子量の経時変化に特徴的な違いが見られる $l = 10$ mm と 20 mm の条件を詳細に比較検討することにする。

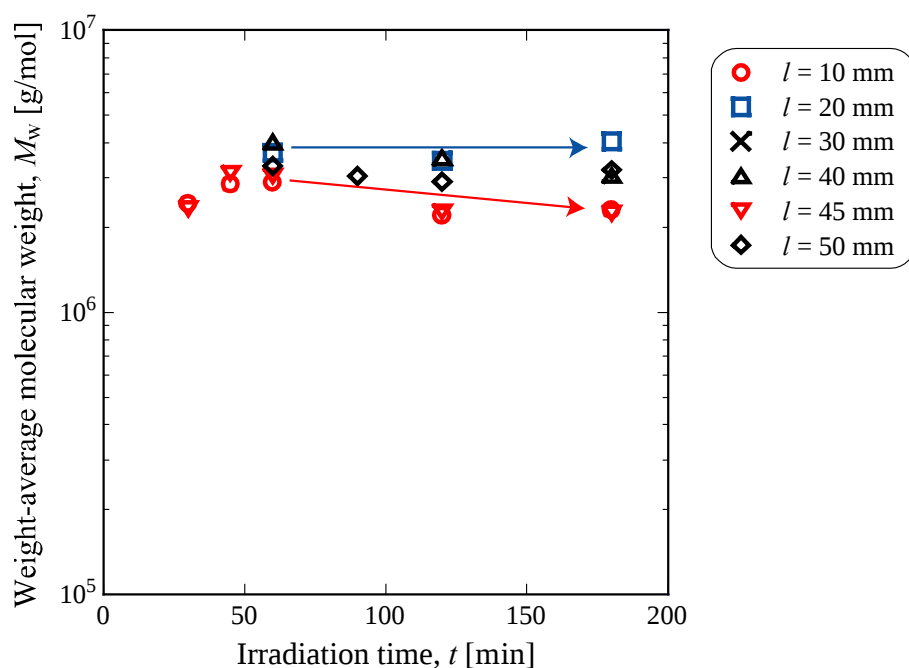


Figure 4.6 重量平均分子量の経時変化におよぼす反応器の設置位置の影響

($T = 30$ 、 $C_s = 1.0$ wt%)

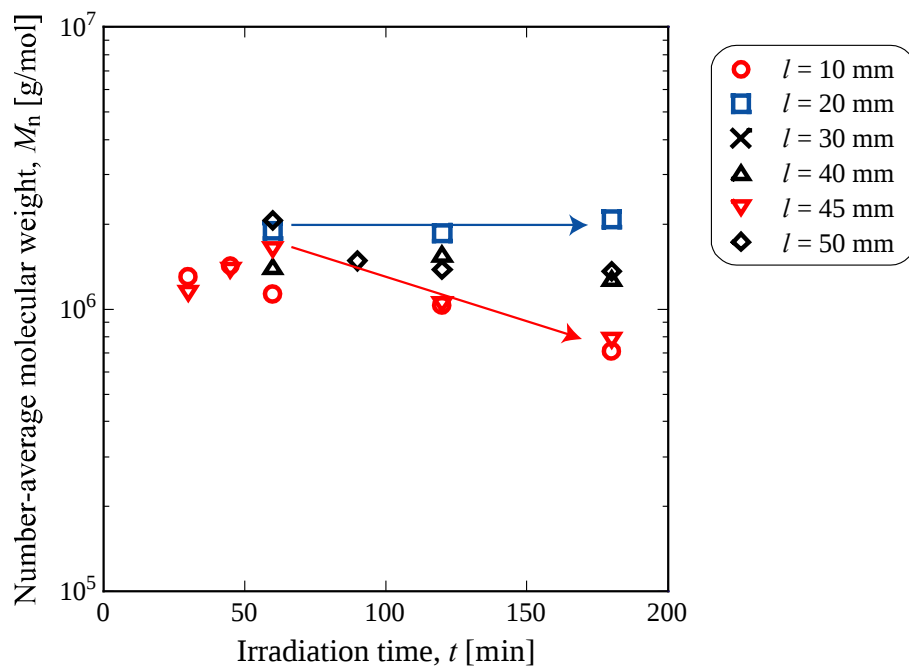


Figure 4.7 数平均分子量の経時変化におよぼす反応器の設置位置の影響
($T = 30$ 、 $C_s = 1.0$ wt%)

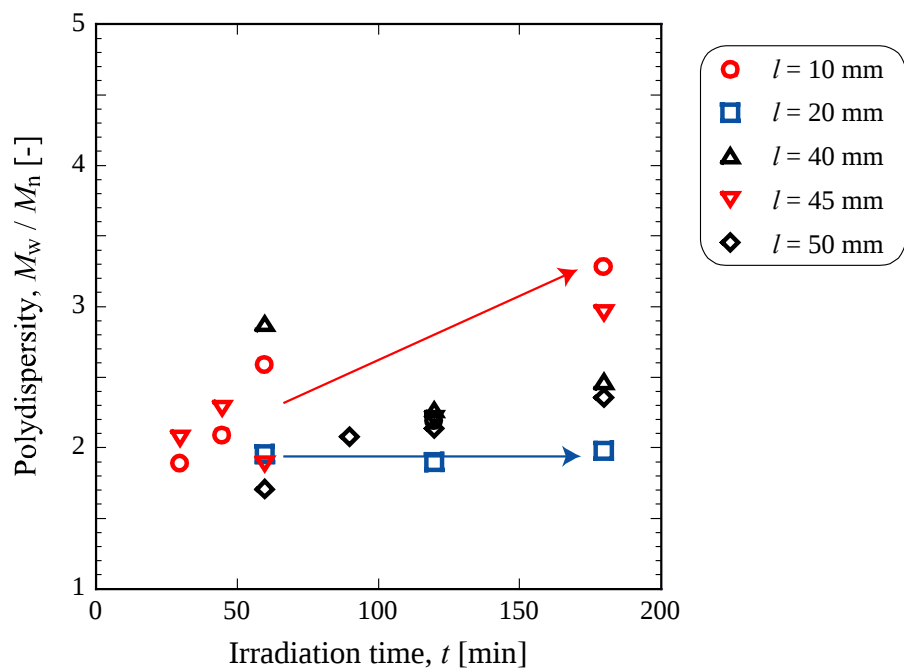


Figure 4.8 分子量分布の分散の経時変化におよぼす
反応器の設置位置の影響 ($T = 30$ 、 $C_s = 1.0$ wt%)

4.3 超音波照射プロセスの解析

4.3.1 反応器の設置位置が生成物特性におよぼす影響

4.1 および 4.2 より、収率と分子量の経時変化は反応器の設置位置の影響を受けており、特に $l = 10 \text{ mm}$ と 20 mm では大きな違いが見られることがわかった。そこで、 $l = 10 \text{ mm}$ 、 20 mm の条件における収率と分子量の経時変化を Figure 4.9、4.10 に示す。 $l = 10 \text{ mm}$ の条件では、照射時間初期は重合反応が進行しにくい、30 分以上照射すると収率が急激に大きくなり、分子量も大きくなっている。長時間照射すると、収率の上昇が緩やかになり、120 分以上照射すると収率はほぼ一定になり、分子量が減少する。照射時間初期は、超音波のエネルギーの大部分が乳化に消費されているため重合反応が進行していないと推測される。照射時間中期は、超音波のエネルギーが重合反応に消費され、収率が大きくなるにつれて生成した高分子の分解にも消費され始めていると推測される。さらに照射時間後期になると、超音波のエネルギーの大部分が生成した高分子の分解に消費され、分子量が減少すると推測される。一方、 $l = 20 \text{ mm}$ の条件では、照射時間初期の時間が長くなっており、長時間照射しても収率はあまり大きくならない。また、分子量は照射時間に対しほとんど変化していない。

以上から、照射時間初期における乳化への効果、照射時間中期におけるラジカル発生による重合進行への効果、照射時間後期における高分子の分解への効果に反応器設置位置が影響していると考えられる。そこで次に、反応器設置位置が超音波を長時間照射して生成した高分子の生成物特性におよぼす影響と、反応器設置位置が超音波によるラジカル発生と高分子の分解におよぼす影響を比較する。

Table 4.2 に反応器の設置位置が KI 法による I_3^- イオンの吸光度、分解の指標 η 、照射時間 180 分における生成物特性におよぼす影響を示す。 I_3^- イオンの吸光度が一番大きく、 η が一番小さい $l = 10 \text{ mm}$ の条件では、収率が大きく、数平均分子量と重量平均分子量が小さくなっている。一方、 I_3^- イオンの吸光度が一番小さく、 η が大きい $l = 20 \text{ mm}$ の条件では、収率が小さく、数平均分子量と重量平均分子量が大きくなっている。よって、第3章で検討した KI 法の吸光度と分解の指標 η は、生成物の収率や分子量を比較する際の重要な因子になっていると考えられる。

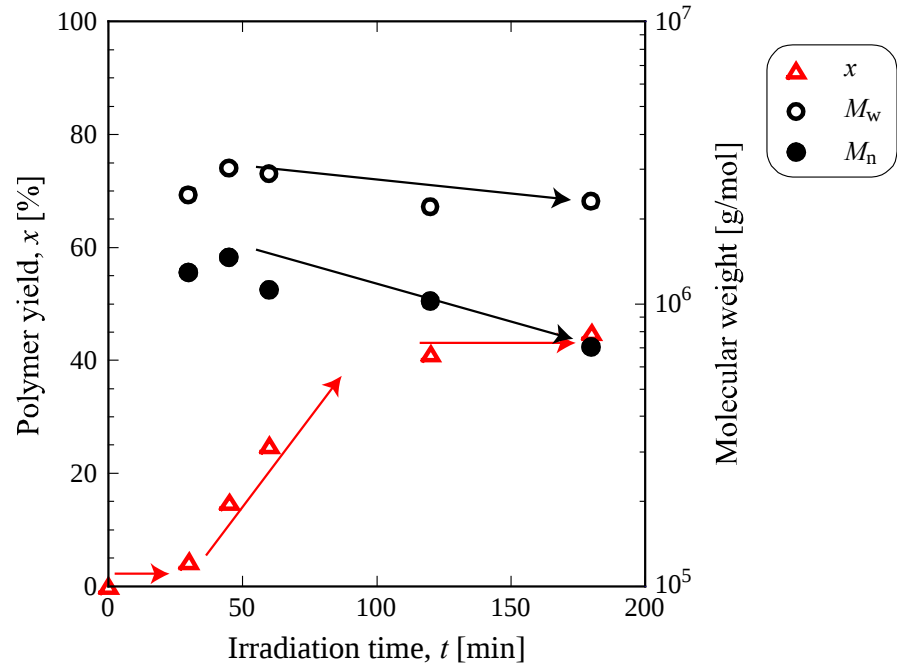


Figure 4.9 $l = 10$ mm における収率と分子量の経時変化 ($T = 30$ 、 $C_s = 1.0$ wt%)

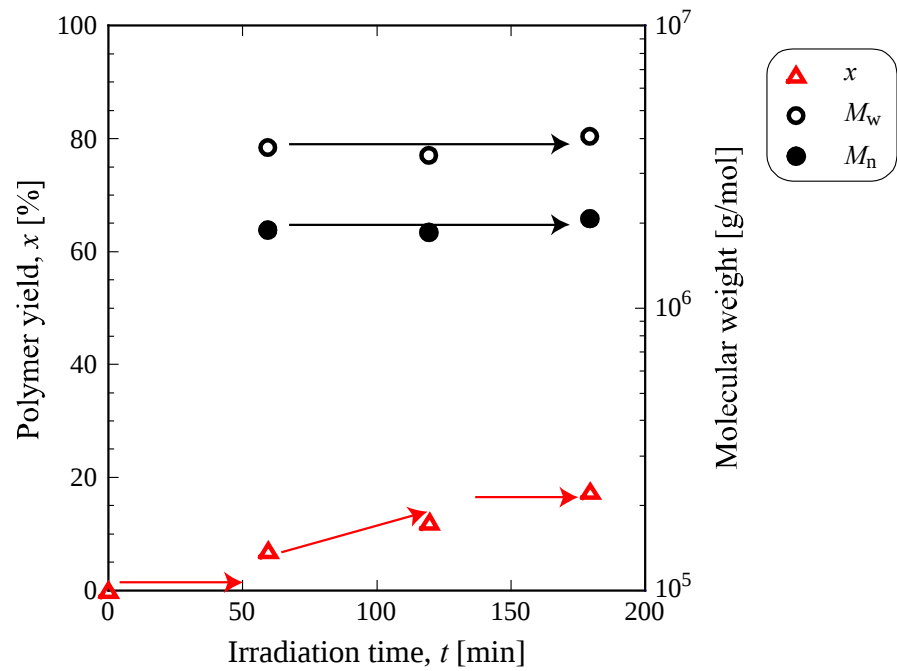


Figure 4.10 $l = 20$ mm における収率と分子量の経時変化 ($T = 30$ 、 $C_s = 1.0$ wt%)

Table 4.2 反応器の設置位置が KI 法による I_3^- イオンの吸光度、
分解の指標 η 、生成物特性におよぼす影響

l [mm]	Quantification of radical generation and shock wave			Characteristics of the polymer		
	Absorbance of I_3^- [-]	η_w [-]	η_n [-]	x [%]	M_w [g/mol]	M_n [g/mol]
10	0.246	0.057	0.050	44.9	2.30×10^6	7.01×10^5
20	0.095	0.078	0.074	17.5	4.03×10^6	2.06×10^6
30	0.094	0.091	0.085	0	-	-
40	0.107	0.073	0.069	34.7	3.06×10^6	1.27×10^6
45	0.187	0.069	0.057	41.3	2.25×10^6	7.69×10^5
50	0.168	0.071	0.065	30.7	3.19×10^6	1.35×10^6

4.3.2 超音波照射プロセスのモデル化

定常照射下における収率と分子量の経時変化におよぼす反応器の設置位置、界面活性剤濃度および温度の影響を検討した結果、超音波照射プロセスは次のように三段階に分けることができると考えられる。

- ・ 照射プロセス初期

収率がほとんど変わらず、重合反応はほとんど進行しない。超音波のエネルギーの大部分がモノマーの乳化に消費されていると考えられる。また、この期間は誘導期間になっていると考えられる⁶¹。Xia *et al.* は、窒素流量、超音波出力、界面活性剤濃度および温度を高くすることにより、誘導期間が短くなると報告している。本研究においても、界面活性剤濃度および温度が高くなると誘導期間が短くなることが Figure 4.1 より明らかである。また、KI 法から得られた I_3^- イオンの吸光度と反応器内に投入された超音波エネルギーは比例関係にあると考えられ、反応器を I_3^- イオンの吸光度が大きい位置に設置すると比較的誘導期間が短くなっている。

- ・ 照射プロセス中期

照射プロセス初期の誘導期間を過ぎた後、重合反応が進行し、収率が急激に上昇する。超音波のエネルギーの大部分がラジカル発生による重合反応の促進に消費されていると考えられる。また、反応器の設置位置が重合速度におよぼす影響を、KI法の吸光度から推定できると考えられる。一方、この段階の前半においては分子量が大きくなっているため、超音波による高分子の分解はほとんどないと考えられる。しかし、この段階の後半においては、重合速度が遅くなり、分子量が若干減少し始めるため、超音波のエネルギーの一部が高分子の分解に消費され始めていると推測される。

- ・ 照射プロセス後期

照射プロセス中期の後半から重合速度が遅くなり始め、最終的に収率がほぼ一定となり、重合反応がほぼ停止している。この段階においては、分子量が減少しているため、超音波のエネルギーの大部分が高分子の分解に消費されていると考えられる。また、反応器の設置位置が高分子の分解におよぼす影響は、KI法の吸光度と分解の指標 η を組み合わせることで推定できると考えられる。

以上のように、超音波照射プロセスを三段階に分け、各々の照射プロセスにおける重合反応への超音波照射条件の影響を、実験結果を基に定性的にモデル化を行った。第5章において、本章の実験結果およびモデルを基に、非定常照射による生成物特性の調製などを検討するために、非定常照射の適切な操作法の知見を得ることを目的として、次に重合反応機構を検討する。

4.4 重合プロセス挙動への超音波照射の影響

4.4.1 超音波重合反応機構

4.1 - 4.3において、超音波重合反応のモデルケースとしてスチレン乳化重合を行い、収率の経時変化を実験的に検討し、反応器の設置位置が大きく影響していることを明らかにした。そこで次に、速度論的な考察を行い、従来の乳化重合や直接照射法を利用した乳化重合と比較し、間接照射法の特徴を検討する。さらに、第5章で検討する重合プ

ロセスの強化のための非定常照射法に関する知見を得ることを目指す。

本研究では、Kruus and Patraboy によって提案されたモデルを利用することにした⁵³。
まず、超音波重合の素反応を Eq. (4.2) - (4.8) に示す。



ここで、M はモノマー、C はキャビテーション、 $R_i \bullet$ は成長ラジカル、 P_i はポリマー、 k_i は速度定数を示す。

Eq. (4.2) - (4.8) に示した素反応から重合速度式を誘導するにあたり、以下の仮定を行った。

- ・ 成長反応の速度定数 k_3 は成長ラジカルの大きさ（鎖長）に無関係に一定である
- ・ 成長ラジカルの生成（開始）速度と失活（停止）速度は等しい（定常状態近似）
- ・ 成長ポリマーの数平均重合度はきわめて大きく、モノマーは成長反応によって消失する
- ・ キャビテーション C を反応物質とする
- ・ e_u を開始反応効率とする

これらの仮定を用いて、重合速度式を求めると Eq. (4.9) のようになる。

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_3 \left(\frac{e_u k_1 [M] + k_5 [P]}{k_{4c} + k_{4d}} \right)^{1/2} [C]^{1/2} [M] \quad (4.9)$$

ここで、[M]はモノマー濃度、[C]はキャビテーション濃度、[P]はポリマー濃度を示す。

Eq. (4.9) に Eq. (4.10) および Eq. (4.11) を代入したものを Eq. (4.12) に示す。

$$k_4 = k_{4c} + k_{4d} \quad (4.10)$$

$$y = \frac{[M]_0 - [M]}{[M]_0} \quad (4.11)$$

$$\frac{dy}{dt} = k_3 \left\{ \frac{e_u k_1 + (k_5 - e_u k_1)y}{k_4} \right\}^{1/2} [M]_0^{1/2} [C]^{1/2} (1-y) \quad (4.12)$$

ここで、 y は転化率、 $[M]_0$ は仕込みモノマー濃度を示す。

一般的なラジカル重合の素反応を Eq. (4.13) - (4.18) に示す。



ここで、In は開始剤、 $R \bullet$ は一次ラジカル、M はモノマー、 $M \bullet$ は成長ラジカル、P はポリマー、S は連鎖移動剤、 k_i は速度定数を示す。

Eq. (4.13) - (4.18) に示した素反応から重合速度式を誘導するにあたり、以下の仮定を行った。

- ・ 成長反応の速度定数 k_p は成長ラジカルの大きさ（鎖長）に無関係に一定である
- ・ 成長ラジカルの生成（開始）速度と失活（停止）速度は等しい（定常状態近似）

- ・ 成長ポリマーの数平均重合度はきわめて大きく、モノマーは成長反応によって消失する
- ・ 連鎖移動反応が起こっても重合速度は低下しない
- ・ e_g を開始剤効率とする

これらの仮定を用いて、一般的なラジカル重合の重合速度式を求めると Eq. (4.19) のようになる。

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_p \left(\frac{e_g k_d}{k_{tc} + k_{td}} \right)^{1/2} [In]^{1/2} [M] \quad (4.19)$$

ここで、 $[In]$ は開始剤濃度を示す。

Eq. (4.19) に Eq. (4.20) および Eq. (4.21) を代入したものを Eq. (4.22) に示す。

$$k_t = k_{tc} + k_{td} \quad (4.20)$$

$$y = \frac{[M]_0 - [M]}{[M]_0} \quad (4.21)$$

$$\frac{dy}{dt} = k_p \left(\frac{e_g k_d}{k_t} \right)^{1/2} [In]^{1/2} (1 - y) \quad (4.22)$$

超音波重合が従来の重合と異なる点の一つは、ポリマーがキャビテーションにより成長ラジカルに変化することである。本研究で用いる超音波重合の速度定数と一般的なラジカル重合の速度定数を比較する。 k_1 は k_d 、 k_3 は k_p 、 k_{4c} は k_{tc} 、 k_{4d} は k_{td} に対応していると考えられ、 k_5 は超音波重合特有の速度定数になっている。

4.4.2 転化率の数値計算

一般的なラジカル重合における転化率の数値計算

超音波を利用した重合と従来のラジカル重合の転化率の経時変化を比較することを目的として、一般的なラジカル重合の転化率の数値計算を行うことにした。Table 4.3 に Eq. (4.22) を解くために利用した速度定数とパラメータの値を示す。文献値より、30 および 60 における k_p および k_t を決定し、それ以外の温度における速度定数はアレニウスの式を利用して推算した。

超音波を利用すると室温程度で重合反応が進行することから、本研究では 30 および 50 で実験を行ってきた。これらの温度で一般的な重合を行うとどうなるか、および一般的に行われている温度における重合と超音波を利用した重合を比較するために、30、50 および 80 で数値計算を行うことにした。

Figure 4.11 - 13 に $T = 30$ 、50 および 80 における転化率の数値計算結果を開始剤濃度を変化させて示す。 $T = 30$ においては、開始剤を大量に投入してもほとんど重合反応が進行しないことがわかる。 $T = 50$ においては、開始剤を大量に投入すると重合反応が進行している。重合が一般的に行われている $T = 80$ においては、 $0.01 \text{ mol/L} - 0.1 \text{ mol/L}$ 程度の開始剤を投入すると重合反応が進行することがわかる。

本研究では、超音波間接照射法により乳化重合を行い、 $T = 30$ においても、180 分間照射した後に最大で約 45 %程度の収率を得ることがわかった。一方、一般的なラジカル重合では、 $T = 30$ においては、通常では行われない大過剰な開始剤を投入しても 10 %未満となることがわかった。また、 $T = 80$ において、一般的に行われている $0.01 \text{ mol/L} - 0.1 \text{ mol/L}$ 程度の開始剤を投入すると 180 分で収率が 20 % - 50 %程度になることがわかった。よって、超音波を用いることにより、従来に比べ低温で、開始剤使用量を大幅に削減させた乳化重合プロセスが可能になることがわかり、グリーンサステイナブルケミストリーの観点から、超音波を利用した乳化重合プロセスは有用なプロセスであることが実証できた。

Table 4.3 一般的なラジカル重合の転化率の数値計算に
利用した速度定数とパラメータ

Parameters and kinetic data	Value		
$k_{d, 30}$	2.97×10^{-6}	/ min	
$k_{d, 50}$	7.36×10^{-5}	/ min	
$k_{d, 80}$	4.56×10^{-3}	/ min	
$k_{p, 30}$	3300	L / (mol min)	
$k_{p, 50}$	7360	L / (mol min)	
$k_{p, 80}$	20700	L / (mol min)	
$k_{t, 30}$	3.00×10^9	L / (mol min)	
$k_{t, 50}$	3.86×10^9	L / (mol min)	
$k_{t, 80}$	5.33×10^9	L / (mol min)	
e_g	0.841	-	
[In]	0.01 - 10	mol / L	
$[M]_0$	4.63×10^{-4}	mol / L	

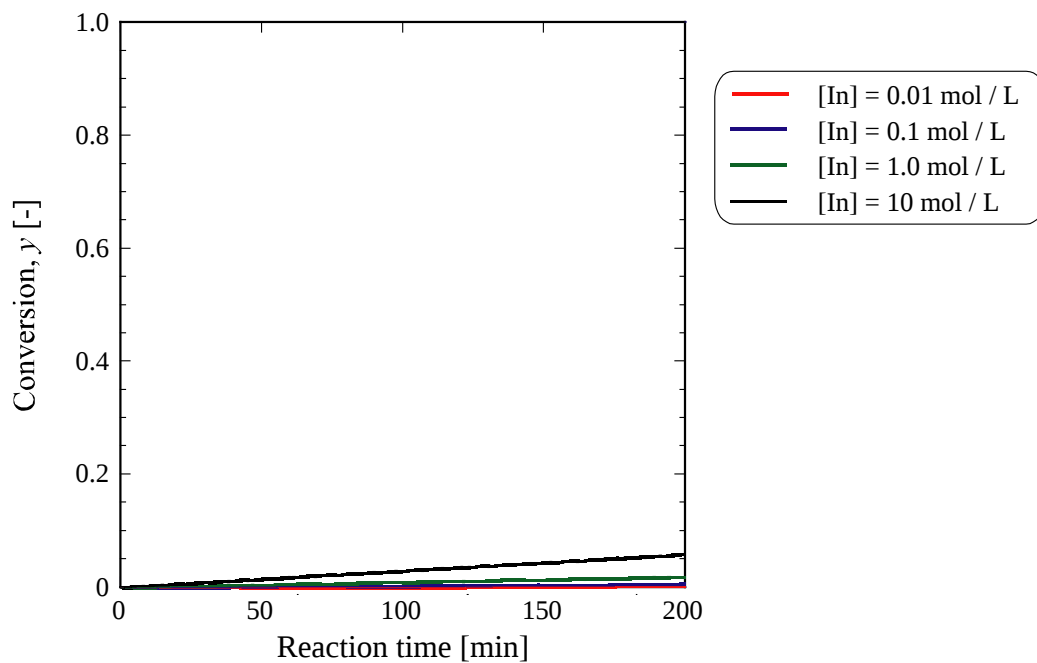


Figure 4.11 転化率の数値計算結果 ($T = 30$)

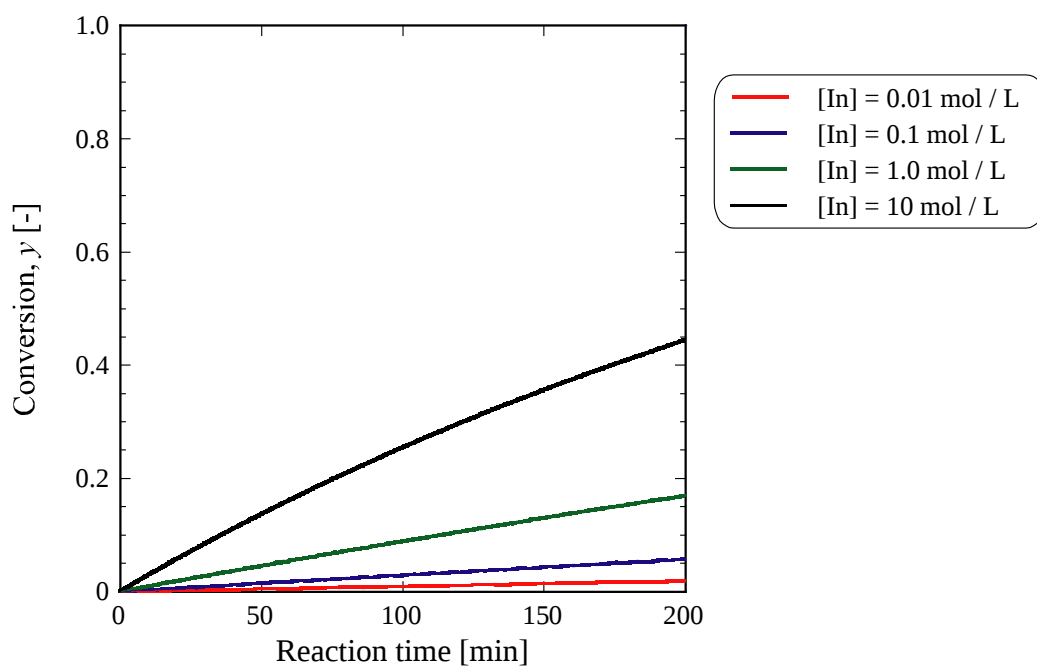
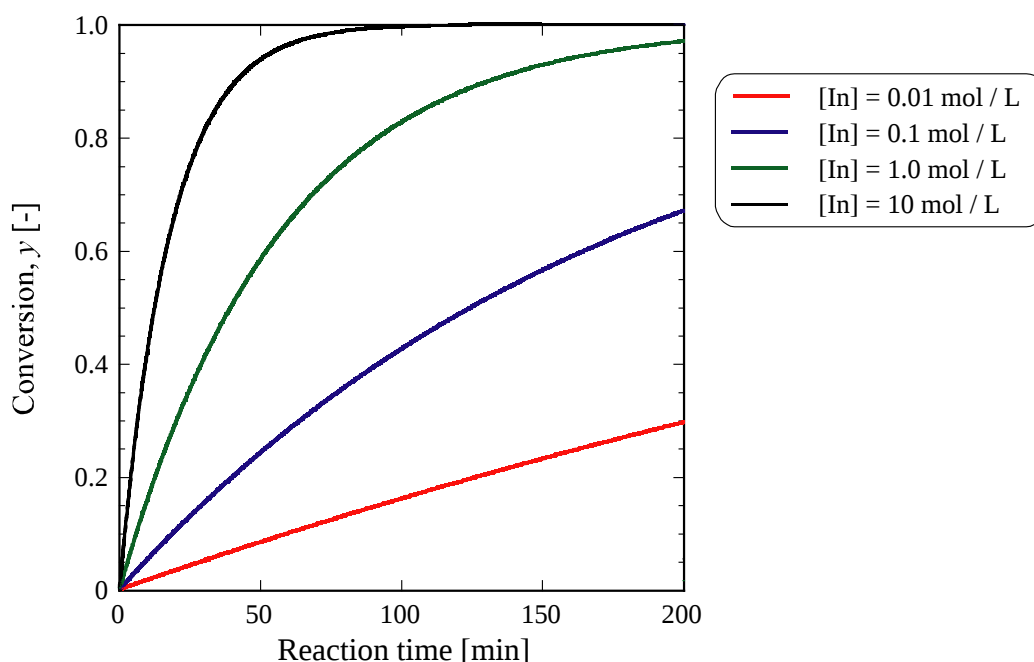


Figure 4.12 転化率の数値計算結果 ($T = 50$)

Figure 4.13 転化率の数値計算結果 ($T = 80$)

超音波を利用した重合における転化率の数値計算のための仮定

本研究における数値解析では、従来のラジカル重合と超音波を利用した重合における速度定数などの違い、および直接照射法と間接照射法という照射方法の違いが速度定数などにおよぼす影響を定性的に比較することを目的としているため、各々の速度定数とパラメータのおおよその値を検討することにした。まず、数値計算を行うにあたり、以下のような仮定をした。

- k_3 は k_p と同じである
- k_4 は k_t と同じである
- k_1 は k_d の値の 10^{-2} - 10^2 倍の範囲の値となり、照射方法の影響を受けない
- k_5 は $e_u k_1$ の値の 10^{-2} - 10^2 倍の範囲の値となり、照射方法の影響を受けない
- e_u は界面活性剤濃度に比例し、照射方法の影響を受けない
- $[C]$ は超音波強度に比例する
- $[C]$ は KI 法の I_3^- イオンの吸光度に比例する

Table 4.4 に数値計算を行うにあたり利用した速度定数とパラメータの値を示す。文献値より、30 および 60 における k_p および k_t を決定し、それ以外の温度における速度

定数はアレニウスの式を利用して推算し、その値を k_3 および k_4 とした。

Table 4.4 数値計算に利用した速度定数とパラメータの値

Parameters and kinetic data	Value	
$k_{3, 25}$	2660	L / (mol min)
$k_{3, 30}$	3300	L / (mol min)
$k_{4, 25}$	2.80×10^9	L / (mol min)
$k_{4, 30}$	3.00×10^9	L / (mol min)
$[M]_0$	4.63×10^{-4}	mol / L

超音波直接照射法を利用した重合における実験結果と転化率の数値計算

Table 4.4 に示した以外の Eq. (4.12) を解くために必要な速度定数とパラメータのおおよその値を推定するために、Ooi and Biggs による直接照射法を利用したスチレン乳化重合の結果を利用することにした⁵⁴。Ooi and Biggs は、超音波直接照射法によるスチレン乳化重合において、超音波強度 AI および SDS 仕込み濃度 C_s が転化率におよぼす影響を報告しており、その重合実験条件を Table 4.5 に示す。Figure 4.14 に転化率 y の経時変化について AI を変化させて示す。同様に、Figure 4.15 に転化率 y の経時変化について C_s を変化させて示す。それぞれ、プロットは実験結果を示し、曲線は Eq. (4.12) をルンゲ・クッタ法を用いて解いた数値計算結果を示す。数値計算を行うために利用した速度定数とパラメータのおおよその値を Table 4.4、4.6 に示す。開始反応効率 e_u は、一般的なラジカル重合における開始剤効率 e_g に比べ、小さい値になっている。これは超音波により引き起こされるキャビテーションの存在時間が非常に短いため、反応に関与するラジカルが少ないためだと考えられる。一方、キャビテーション濃度 $[C]$ は、一般的なラジカル重合における開始剤濃度 $[In]$ に比べ、大きい値になっている。 $10 \text{ mol / L} - 100 \text{ mol / L}$ という値は、存在する水分子がすべて H ラジカルと OH ラジカルに変換されると仮定した場合とほぼ同程度である。しかし、超音波により生成するラジカルは水分子から生成する H ラジカルと OH ラジカルだけでなく、溶存気体や界面活性剤およびモノマーなどからも生成すると考えられる。よって、今回得られた $[C]$ が現実的にありえない値になっ

ているとは言えない。ここで得られた速度定数やパラメータの値を利用して、本研究で対象とした間接照射法においても転化率の数値計算を検討する。

Table 4.5 重合実験条件 (直接照射法)

Experimental variable	f [kHz]	AI [W / cm ²]	T []	C_s [wt%]	C_m [wt%]
SDS	20	49.5	25	0.2, 0.5, 1.0, 2.0	5.0
Intensity		20.3, 35.5, 49.5		1.0	

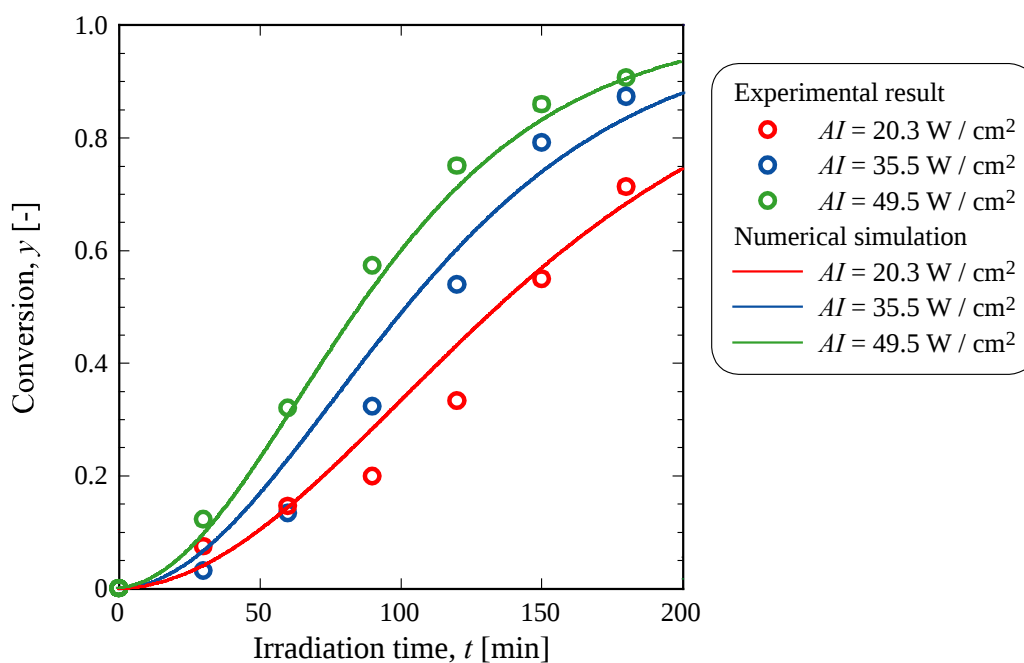


Figure 4.14 直接照射法における転化率の経時変化におよぼす
超音波強度の影響 ($T = 25$ 、 $C_s = 1.0$ wt%)

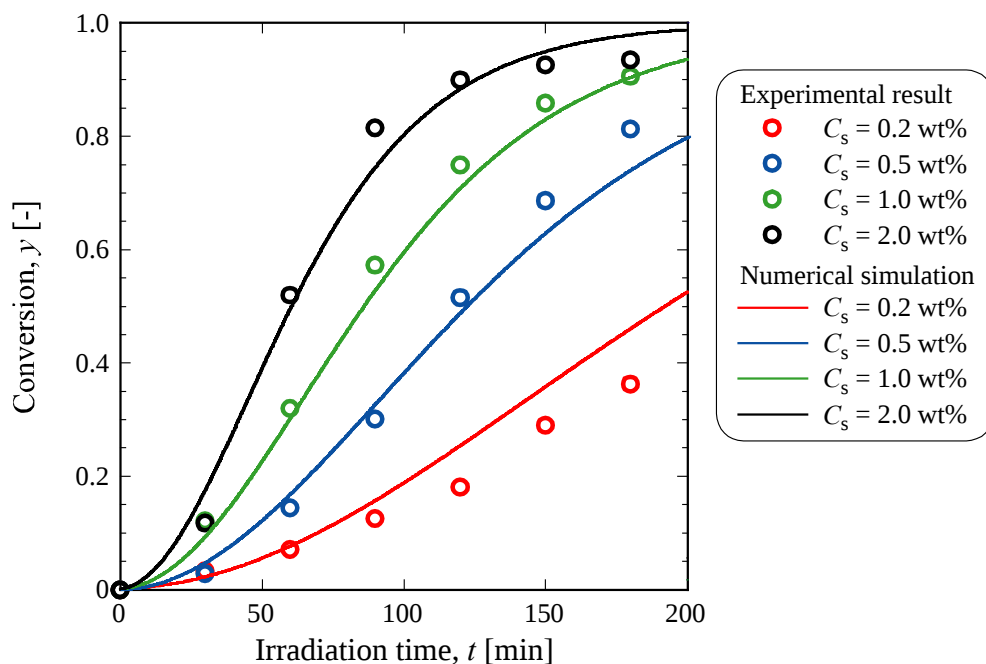


Figure 4.15 直接照射法における転化率の経時変化におよぼす
界面活性剤濃度の影響 ($AI = 49.5 \text{ W / cm}^2$ 、 $T = 25$)

Table 4.6 数値計算のために推定した速度定数とパラメータの値 (直接照射法)

Parameters and kinetic data	AI [W / cm^2]	C_s [wt%]	Value	
$k_{1,25}$	-	-	1.00×10^{-7}	/ min
$k_{5,25}$	-	-	1.00×10^{-8}	L / (mol min)
e_u	49.5	0.2	0.010	-
e_u	49.5	0.5	0.025	-
e_u	49.5	1.0	0.050	-
e_u	49.5	2.0	0.100	-
[C]	20.3	1.0	41.0	mol / L
[C]	35.5	1.0	71.7	mol / L
[C]	49.5	1.0	100	mol / L

超音波間接照射法を利用した重合における実験結果と転化率の数値計算

本研究で対象とした間接照射法において、実験結果から得られた収率を転化率と仮定して、数値計算を行った。ただし、本研究で行った超音波間接照射法を利用した乳化重合では、照射時間がおよそ 120 分以上になると重合反応があまり進行せず、収率は一定値を保つ傾向が見られる。一方、本研究で検討した重合反応機構のモデルでは、転化率が必ず 100 %に達するモデルになっている。超音波間接照射法を利用した乳化重合において、照射プロセスの後期は本研究で提案したモデルとは異なるモデルが必要になると考えられ、照射プロセス初期にのみ当モデルを適用し、数値計算を行うことにした。

Figure 4.16 に転化率 y の経時変化について l を変化させて、また、Figure 4.17 に転化率 y の経時変化について C_s を変化させて示す。それぞれ、プロットは実験結果を示し、曲線は Eq. (4.12) をルンゲ・クッタ法を用いて解いた数値計算結果を示す。数値計算を行うために利用した速度定数とパラメータのおおよその値を Table 4.4、4.7 に示す。KI 法から得られた I_3^- イオンの吸光度が大きい位置、および界面活性剤濃度が高い重合反応が進行しやすい条件では、照射時間が 90 分程度まで数値計算結果と実験結果が比較的良く一致するが、重合反応が進行しにくい条件では、実験結果に比べ数値計算から得られた転化率の方が大きくなる傾向が見られる。同様の傾向は直接照射法の結果においても見られる。特に、数値計算結果と実験結果が一致しない界面活性剤濃度は、0.2 wt% の条件である。本研究で検討している間接照射法においても、既往の研究で報告されている直接照射法においても、界面活性剤濃度が CMC に比べ大きくなる領域の濃度で重合速度が急激に変化することがわかっている。今回、界面活性剤として利用している SDS の CMC は約 0.2 wt% であるため、界面活性剤濃度が CMC に近い 0.2 wt% の条件においては、開始剤効率 e_{eff} と界面活性剤濃度との間で比例関係が成り立たず、数値計算結果と実験結果が一致しなかったと推測される。

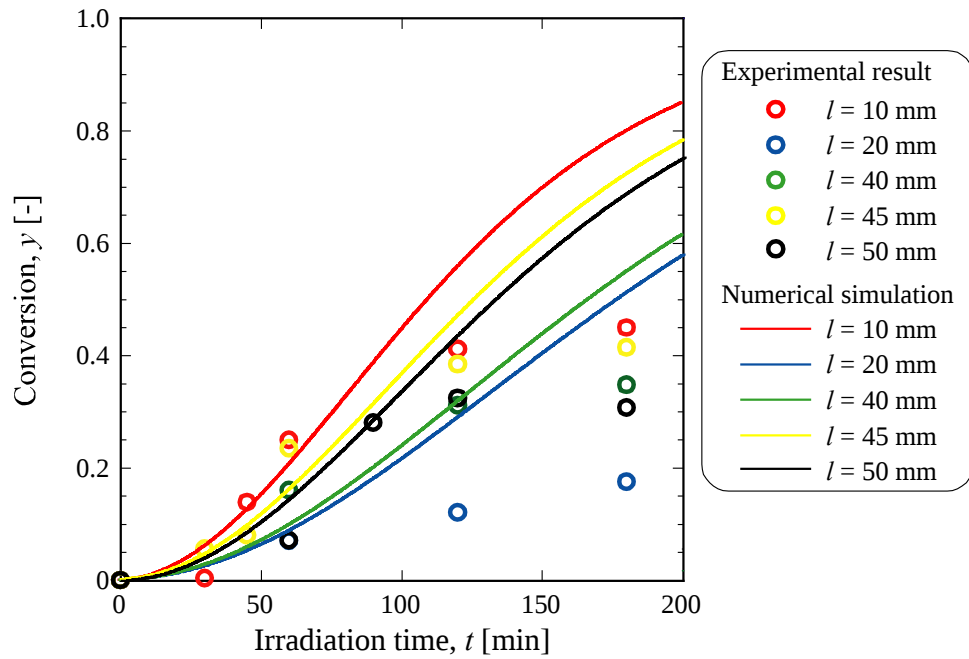


Figure 4.16 間接照射法における転化率の経時変化におよぼす
反応器の設置位置の影響 ($T = 30$ 、 $C_s = 1.0$ wt%)

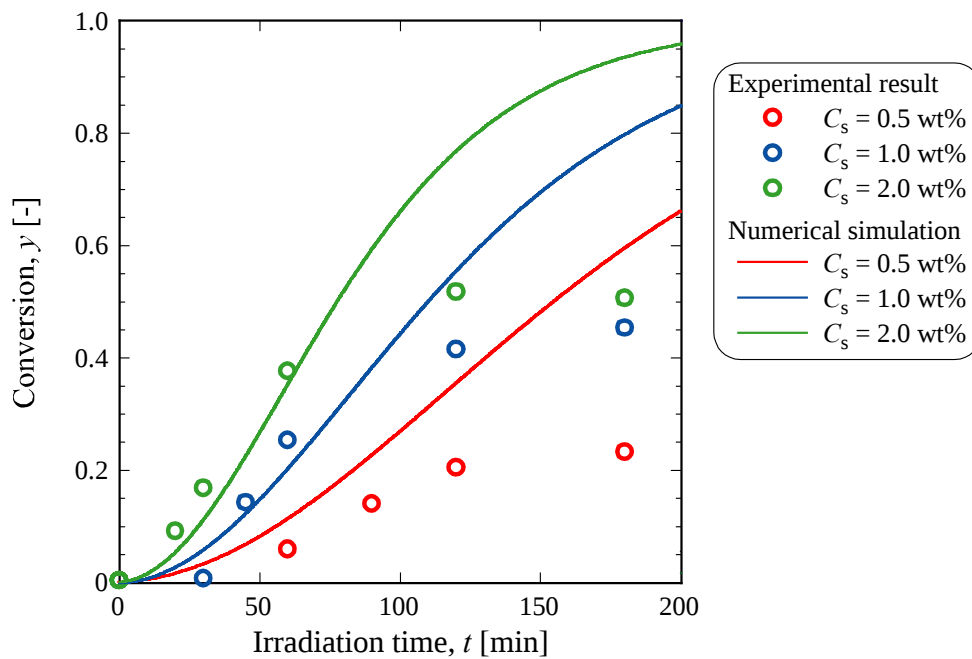


Figure 4.17 間接照射法における転化率の経時変化におよぼす
界面活性剤濃度の影響 ($l = 10$ mm、 $T = 30$)

Table 4.7 数値計算のために推定した速度定数とパラメータの値 (間接照射法)

Parameters and kinetic data	l [mm]	$l + h$ [mm]	Absorbance of I_3^- [-]	C_s [wt%]	Value	
$k_{1,30}$	-	-	-	-	1.00×10^{-7}	/ min
$k_{5,30}$	-	-	-	-	1.00×10^{-6}	L / (mol min)
e_u	-	-	-	0.5	0.025	-
e_u	-	-	-	1.0	0.050	-
e_u	-	-	-	2.0	0.100	-
[C]	10	25	0.246	1.0	50.0	mol / L
[C]	20	35	0.095	1.0	19.3	mol / L
[C]	40	55	0.107	1.0	21.7	mol / L
[C]	45	60	0.187	1.0	38.0	mol / L
[C]	50	65	0.168	1.0	34.1	mol / L

4.5 本章の結論

本章では、超音波間接照射法を利用したスチレン乳化重合において、反応器の設置位置が重合反応におよぼす影響を実験により明らかにし、超音波照射プロセスを三段階に分けるモデルを提案した。

反応器の設置位置が収率および分子量の経時変化に影響をおよぼしていることを確認した。反応器を KI 法の吸光度が大きい位置に設置すると、収率が大きくなることが明らかになった。同様に、KI 法の吸光度と分解の指標 η から分解の効果が大きいと考えられる位置に反応器を設置すると、分子量が小さくなることが明らかになった。また、超音波照射プロセスを三段階に分け、各々の照射プロセスにおける、超音波照射条件が重合反応におよぼす影響の定性的なモデルを提案した。また、超音波重合反応機構の速度論的な考察を行い、超音波間接照射法を利用した乳化重合における速度定数やパラメータが、従来のラジカル重合と異なることがわかった。

第 5 章

超音波非定常照射下における スチレン乳化重合プロセスの挙動

第 4 章において、反応器の設置位置が収率および分子量の経時変化におよぼす影響を明らかにし、超音波照射プロセスは三段階に分けられ、各々の照射プロセスにおいて超音波エネルギーの効果が異なることがわかった。

本章では、周波数および反応器の設置位置を重合反応の進行とともに適切に変更させる非定常照射に着目し、重合反応の効率化および生成物特性の調製の可能性について実験的考察を行う。さらに、超音波非定常照射による重合プロセスの強化についても検討する。

5.1 実験的検討

5.1.1 実験方法

実験に用いた試薬、装置については第 2 章と同様のものを用いた。操作変数も第 2 章と同様に設定した。

5.1.2 操作条件

本章では、周波数と反応器の設置位置を重合反応の進行とともに変更させることにより、反応場を時空間的に変化させ、重合反応の効率化や分子量などの生成物特性の調製について検討することを目的とする。重合反応の進行とともに変更せず、一定とした条件を Table 5.1 に示す。

Table 5.1 重合実験条件

W	$V \times 10^6$	T	C_s	C_m
[W]	[m ³]	[]	[wt%]	[wt%]
300	10	30	1.0	5.0

これら以外の変数を次に示すように操作して重合実験を行った。

なお、すべての条件において約 3 回の実験を行い、それらの平均値を用いて議論を行った。ここで、誤差はおよそ 5 % - 10 % となり、重合反応の進行しやすい位置と進行しにくい位置の境界の領域を含む位置に反応器を設置して実験を行った場合において、他の条件に比べ若干誤差が大きくなり 15 % 程度になるものもあった。

周波数の二段階操作

周波数を二段階に変化させて操作することによる重合反応の効率化を検討した。第 2 章および第 3 章の結果より、周波数が初期のエマルションの安定性に影響し、重合反応の進行にも影響をおよぼしていることがわかった。そこで、重合初期に安定なエマルションを形成させることによって重合反応の効率化を目指し、Figure 5.1 に示すような照射条件による重合実験を行った。Run 1 では、 $l = 5$ mm の位置で第一段階に $f = 28$ kHz で 30 分間超音波を照射し、第二段階に $f = 45$ kHz で照射した。Run 2、3 は、Run 1 との比較のために $l = 5$ mm の位置にて $f = 28$ kHz で 30 分間超音波を定常照射した場合と、 $f = 45$ kHz で 120 分間定常照射した場合である。

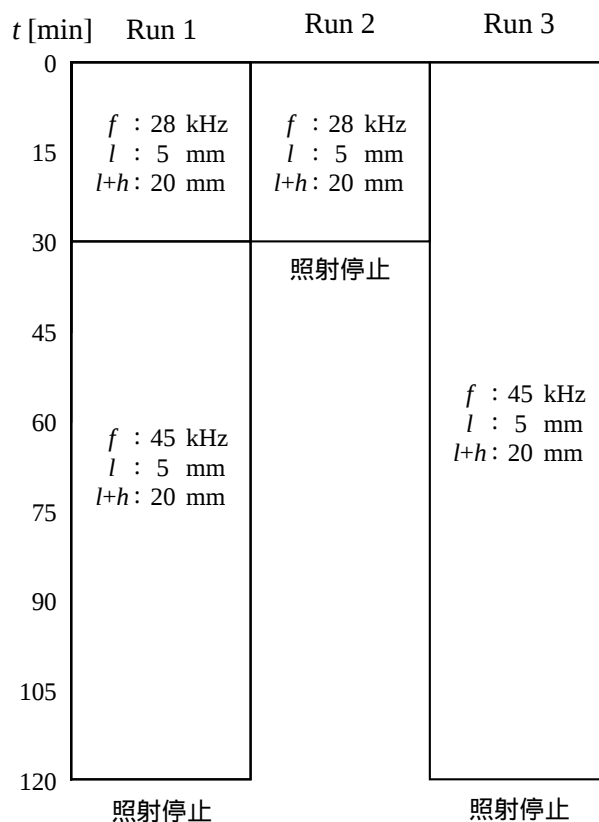


Figure 5.1 操作条件 (周波数の二段階操作)

反応器の設置位置の二段階操作

反応器の設置位置を二段階に変化させて操作することによる分子量の調製を検討した。第 3 章の結果より、反応器の設置位置が超音波の化学的・物理的分解に影響し、生成物の分子量にも影響をおよぼしていることがわかった。そこで、重合初期に重合反応が進行しやすい位置で重合反応を進行させ、その後、分解の効果の小さい位置で超音波を照射することで、巨大分子量を有する高分子を効率的に生成させることを目指し、Figure 5.2 に示すような照射条件による重合実験を行った。Run 4 - 7 では $f = 28 \text{ kHz}$ に固定し、第一段階に $l = 10 \text{ mm}$ の位置で 15 - 60 分間超音波を照射し、第二段階に $l = 20 \text{ mm}$ の位置で照射し、第一段階の照射時間の影響を検討した。Run 8、9 は、Run 4 - 7 との比較のために $f = 28 \text{ kHz}$ で $l = 10 \text{ mm}$ の位置で 180 分間超音波を定常照射した場合と、 $l = 20 \text{ mm}$ の位置で 180 分間定常照射した場合である。

t [min]	Run 4	Run 5	Run 6	Run 7	Run 8	Run 9
0	$f : 28 \text{ kHz}$ $l : 10 \text{ mm}$ $l+h : 25 \text{ mm}$	$f : 28 \text{ kHz}$ $l : 10 \text{ mm}$ $l+h : 25 \text{ mm}$				
15			$f : 28 \text{ kHz}$ $l : 10 \text{ mm}$ $l+h : 25 \text{ mm}$	$f : 28 \text{ kHz}$ $l : 10 \text{ mm}$ $l+h : 25 \text{ mm}$		
30						
45						
60						
75						
90	$f : 28 \text{ kHz}$ $l : 20 \text{ mm}$ $l+h : 35 \text{ mm}$	$f : 28 \text{ kHz}$ $l : 20 \text{ mm}$ $l+h : 35 \text{ mm}$	$f : 28 \text{ kHz}$ $l : 20 \text{ mm}$ $l+h : 35 \text{ mm}$		$f : 28 \text{ kHz}$ $l : 10 \text{ mm}$ $l+h : 25 \text{ mm}$	$f : 28 \text{ kHz}$ $l : 20 \text{ mm}$ $l+h : 35 \text{ mm}$
105				$f : 28 \text{ kHz}$ $l : 20 \text{ mm}$ $l+h : 35 \text{ mm}$		
120						
135						
150						
165						
180						
	照射停止	照射停止	照射停止	照射停止	照射停止	照射停止

Figure 5.2 操作条件 (反応器の設置位置の二段階操作、第一段階の照射時間の影響)

さらに、第二段階の反応器の設置位置の影響を検討するために、Figure 5.3 に示すような照射条件による重合実験を行った。Run 10 - 12 では $f = 28 \text{ kHz}$ に固定し、第一段階に $l = 10 \text{ mm}$ の位置で 30 分間超音波を照射し、第二段階に $l = 20 \text{ mm}$ 、 30 mm 、 40 mm の位置で照射して重合実験を行った。Run 13 - 15 は、Run 10 - 12 との比較のために $f = 28 \text{ kHz}$ で $l = 20 \text{ mm}$ 、 30 mm 、 40 mm の位置で 180 分間超音波を定常照射した場合である。

t [min]	Run 10	Run 11	Run 12	Run 13	Run 14	Run 15
0	$f : 28 \text{ kHz}$ $l : 10 \text{ mm}$ $l+h : 25 \text{ mm}$	$f : 28 \text{ kHz}$ $l : 10 \text{ mm}$ $l+h : 25 \text{ mm}$	$f : 28 \text{ kHz}$ $l : 10 \text{ mm}$ $l+h : 25 \text{ mm}$			
15						
30						
45						
60						
75						
90	$f : 28 \text{ kHz}$ $l : 20 \text{ mm}$ $l+h : 35 \text{ mm}$	$f : 28 \text{ kHz}$ $l : 30 \text{ mm}$ $l+h : 45 \text{ mm}$	$f : 28 \text{ kHz}$ $l : 40 \text{ mm}$ $l+h : 55 \text{ mm}$	$f : 28 \text{ kHz}$ $l : 20 \text{ mm}$ $l+h : 35 \text{ mm}$	$f : 28 \text{ kHz}$ $l : 30 \text{ mm}$ $l+h : 45 \text{ mm}$	$f : 28 \text{ kHz}$ $l : 40 \text{ mm}$ $l+h : 55 \text{ mm}$
105						
120						
135						
150						
165						
180						
	照射停止	照射停止	照射停止	照射停止	照射停止	照射停止

Figure 5.3 操作条件 (反応器の設置位置の二段階操作、
第二段階の反応器の設置位置の影響)

反応器の設置位置の三段階操作

第 4 章における超音波照射プロセスの解析の結果、照射プロセスは三段階に分けられることがわかった。そこで、反応器の設置位置を三段階に操作することによる分子量分布の調製を目的とし、Figure 5.4 に示すような照射条件による重合実験を行った。Run 16、17 では、 $f = 28 \text{ kHz}$ に固定し、第一段階に重合反応が進行しやすい $l = 10 \text{ mm}$ の位置で超音波を照射し重合反応を進行させ、第二段階に分解の効果の小さい $l = 20 \text{ mm}$ の位置で

照射して巨大分子量を有する高分子を効率的に生成させ、第三段階に分解の効果の大きい $l = 10 \text{ mm}$ の位置で照射した。Run 18、19 は、Run 16、17 との比較のために $f = 28 \text{ kHz}$ で第一段階に $l = 10 \text{ mm}$ の位置で超音波を照射し、第二段階に $l = 20 \text{ mm}$ の位置で照射した場合である。また、Run 20、21 は、Run 16、17 との比較のために $f = 28 \text{ kHz}$ で $l = 10 \text{ mm}$ 、 20 mm の位置で 180 分間超音波を定常照射した場合である。

$t [\text{min}]$	Run 16	Run 17	Run 18	Run 19	Run 20	Run 21
0	$f : 28 \text{ kHz}$ $l : 10 \text{ mm}$ $l+h : 25 \text{ mm}$	$f : 28 \text{ kHz}$ $l : 10 \text{ mm}$ $l+h : 25 \text{ mm}$	$f : 28 \text{ kHz}$ $l : 10 \text{ mm}$ $l+h : 25 \text{ mm}$	$f : 28 \text{ kHz}$ $l : 10 \text{ mm}$ $l+h : 25 \text{ mm}$		
15						
30						
45						
60	$f : 28 \text{ kHz}$ $l : 20 \text{ mm}$ $l+h : 35 \text{ mm}$	$f : 28 \text{ kHz}$ $l : 20 \text{ mm}$ $l+h : 35 \text{ mm}$				
75						
90			$f : 28 \text{ kHz}$ $l : 20 \text{ mm}$ $l+h : 35 \text{ mm}$		$f : 28 \text{ kHz}$ $l : 10 \text{ mm}$ $l+h : 25 \text{ mm}$	$f : 28 \text{ kHz}$ $l : 20 \text{ mm}$ $l+h : 35 \text{ mm}$
105				$f : 28 \text{ kHz}$ $l : 20 \text{ mm}$ $l+h : 35 \text{ mm}$		
120						
135						
150	$f : 28 \text{ kHz}$ $l : 10 \text{ mm}$ $l+h : 25 \text{ mm}$	$f : 28 \text{ kHz}$ $l : 10 \text{ mm}$ $l+h : 25 \text{ mm}$				
165						
180						
	照射停止	照射停止	照射停止	照射停止	照射停止	照射停止

Figure 5.4 操作条件 (反応器の設置位置の三段階操作)

5.1.3 分析方法

超音波照射停止後、収率 x 、数平均分子量 M_n および重量平均分子量 M_w を第 4 章と同様に高速液体クロマトグラフィを利用して測定した。

5.2 実験結果および考察

5.2.1 周波数の操作

Figure 5.1 に示した操作条件で重合実験を行い、得られた生成物特性を Table 5.2 に示す。Run 2、3 では重合反応が進行せず、収率が 0 % となったが、Run 1 では若干ではあるが重合反応が進行したことがわかる。Run 3 では重合反応が進行していないことから $f = 45$ kHz では重合反応が進行しないが、重合初期に $f = 28$ kHz で超音波を照射し安定なエマルションを形成させたことにより、Run 1 では重合反応が進行したと考えられる。

Table 5.2 重合実験結果 (周波数の二段階操作)

Run	Characteristics of polymer				
	x	M_w	M_n	M_w / M_n	
	[%]	[g / mol]	[g / mol]	[-]	
1	4.5	2.12×10^6	9.35×10^5	2.36	
2	0	-	-	-	
3	0	-	-	-	

5.2.2 反応器の設置位置の操作

第一段階の照射時間の影響

Figure 5.2 に示した Run 4 - 9 の操作条件で重合実験を行って得られた収率 x の経時変化について、第一段階の照射時間による違いを Figure 5.5 に示す。Run 4 - 7 の結果

を比較すると、第一段階の照射時間が長いほど収率は大きくなることがわかる。第一段階の照射時間が 15 分間の Run 4 における超音波を 180 分間照射した後の収率は、 $l = 20$ mm の位置で定常照射を行った場合 (Run 9) とほぼ同じになることがわかる。

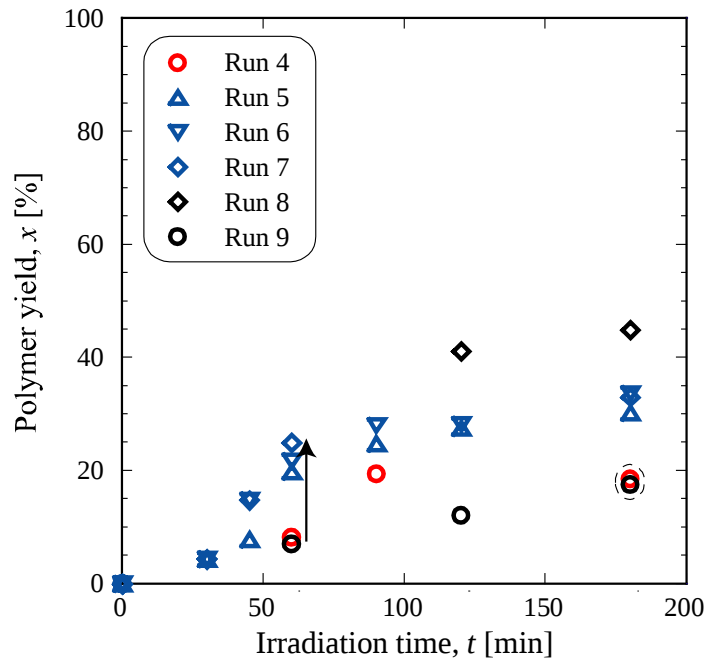


Figure 5.5 収率の経時変化 (反応器の設置位置の二段階操作、第一段階の照射時間の影響)

Figure 5.6、5.7 に Run 4 - 9 の操作条件で重合実験を行って得られた重量平均分子量 M_w 、数平均分子量 M_n の経時変化について、第一段階の照射時間による違いを示す。Run 4 - 7 の結果を比較すると、第一段階の照射時間が長いほど重量平均分子量、数平均分子量は共に小さくなることがわかる。また、重量平均分子量は $l = 10$ mm の位置で定常照射を行った場合 (Run 8) に比べて大きくなり、照射時間に対してあまり変化していないことがわかる。Run 5 - 7 では、数平均分子量は照射時間が長くなると小さくなっていることがわかる。一方、第一段階の照射時間が 15 分間の Run 4 では、数平均分子量は照射時間に対してあまり変化せず、大きな値を保っていることがわかる。分子量の経時変化を詳しく解析するために、分子量分布の分散 (polydispersity) の経時変化を検討することにした。

Figure 5.8 に Run 4 - 9 の操作条件で重合実験を行って得られた polydispersity の経時

変化について、第一段階の照射時間による違いを示す。Run 4 では、超音波を 180 分間照射した後の polydispersity は、Run 9 ($l = 20$ mm の位置で定常照射) とほぼ同じ 2.0 程度になる。一方、Run 6、7 では、超音波を 180 分間照射した後の polydispersity は、Run 8 ($l = 10$ mm の位置で定常照射) よりも大きい 3.8 程度になる。これは、第一段階の照射時間が長くなると、重量平均分子量は照射時間に対して大きく変化することはないが、数平均分子量は照射時間に対して小さくなり、分子量分布が広がっているためだと考えられる。

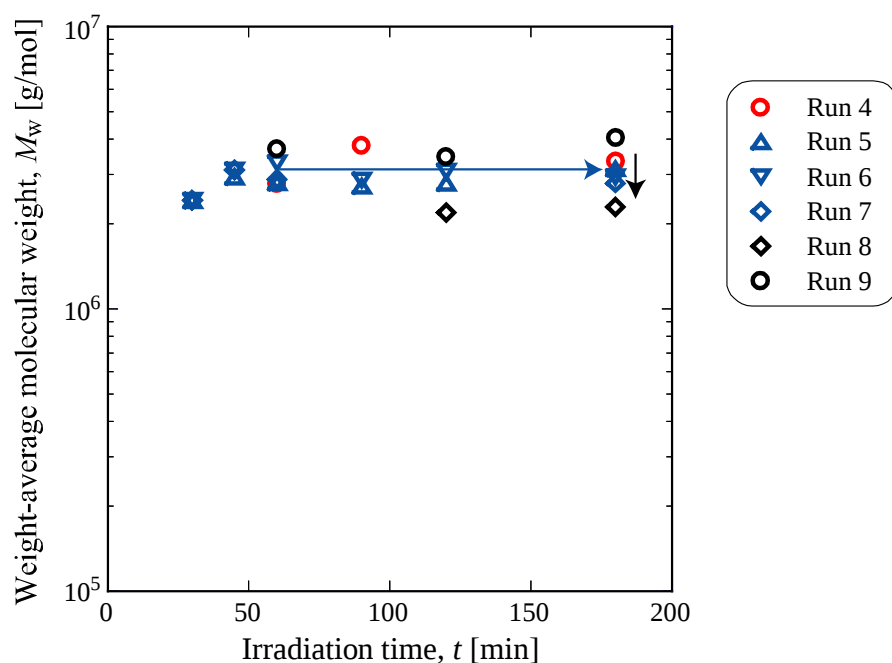


Figure 5.6 重量平均分子量の経時変化 (反応器の設置位置の二段階操作、第一段階の照射時間の影響)

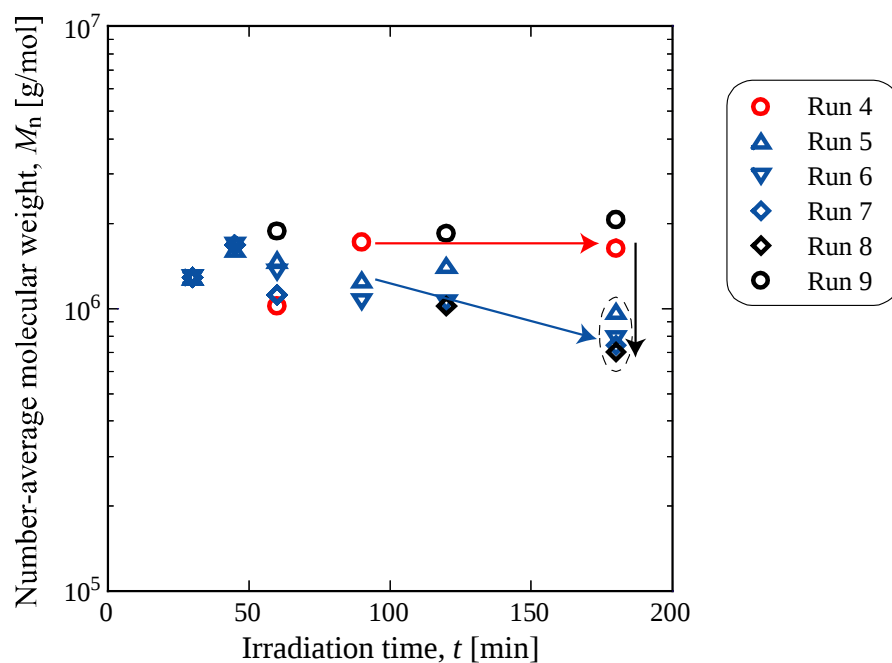


Figure 5.7 数平均分子量の経時変化 (反応器の設置位置の二段階操作、第一段階の照射時間の影響)

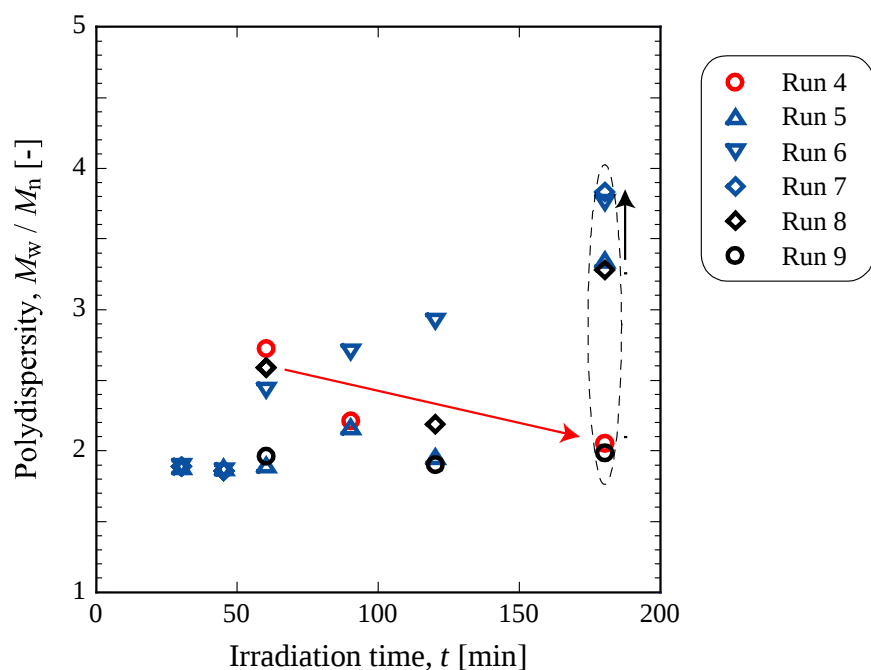


Figure 5.8 分子量分布の分散の経時変化 (反応器の設置位置の二段階操作、第一段階の照射時間の影響)

第二段階の反応器の設置位置の影響

Figure 5.3 に示した Run 10 - 15 の操作条件で重合実験を行って得られた収率 x の経時変化について、第二段階の反応器の設置位置による違いを Figure 5.9 に示す。Run 10 では、Run 13 ($l = 20$ mm の位置で定常照射) に比べ収率が大きくなるのがわかる。一方、Run 12 では、Run 15 ($l = 40$ mm の位置で定常照射) と収率がほぼ同じになることがわかる。また、Run 11 では、収率は照射時間に対し変化せずほぼ一定になっている。KI 法の結果 (Figure 3.1) より、 $l = 20$ mm、30 mm、40 mm では、ラジカル発生量に大きな違いは見られないが、重合反応を行うと傾向が異なっている。これは、超音波による物理的効果の違いに起因していると推測される。

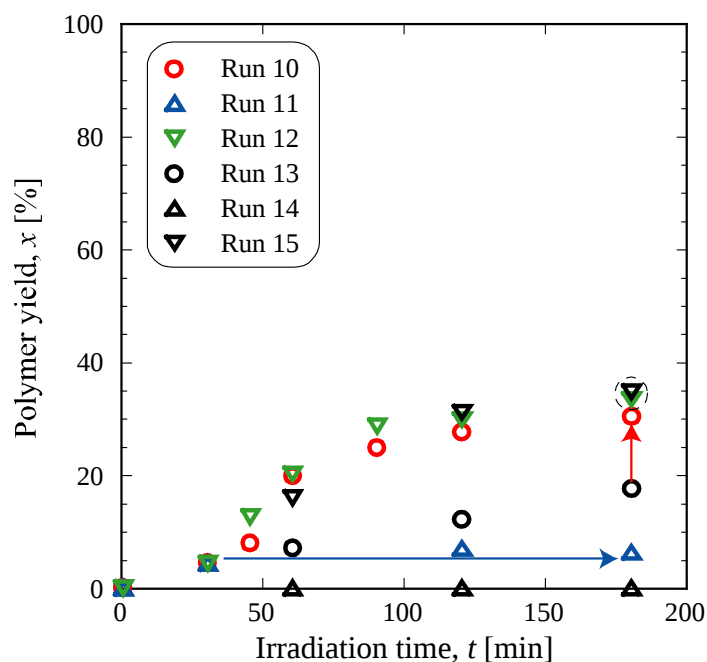


Figure 5.9 収率の経時変化 (反応器の設置位置の二段階操作、第二段階の反応器の設置位置の影響)

Figure 5.10、5.11 に Run 10 - 15 の操作条件で重合実験を行って得られた重量平均分子量 M_w 、数平均分子量 M_n の経時変化について、第二段階の反応器の設置位置による違いを示す。Run 10 - 12 では、重量平均分子量は第二段階の反応器の設置位置によらず照射時間に対してあまり変化していないことがわかる。Run 10、12 では、数平均分子量は照射時間が長くなると小さくなっていることがわかる。一方、Run 11 では、数平均分

分子量は照射時間が長くなると若干大きくなっていることがわかる。第 3 章の結果より、 $l = 30$ mm では、 $l = 20$ mm、40 mm に比べて、超音波による分解の効果が小さくなることがわかった。よって、超音波による分解の効果の違いが、数平均分子量の経時変化の傾向に影響をおよぼしていると考えられる。

Figure 5.12 に Run 10 - 15 の操作条件で重合実験を行って得られた polydispersity の経時変化について、第二段階の反応器の設置位置による違いを示す。Run 10 - 12 の結果を比較すると、第二段階の反応器の設置位置における分解の効果が大きくなると、polydispersity が大きくなることがわかる。特に、Run 12 では、超音波を 180 分間照射した後の polydispersity は 3.7 になり、本研究で行った定常照射下による重合実験で得られた polydispersity よりも大きい。一方、Run 11 では、超音波を 180 分間照射した後の polydispersity は 1.6 になり、本研究で行った定常照射下による重合実験で得られた polydispersity よりも小さい。

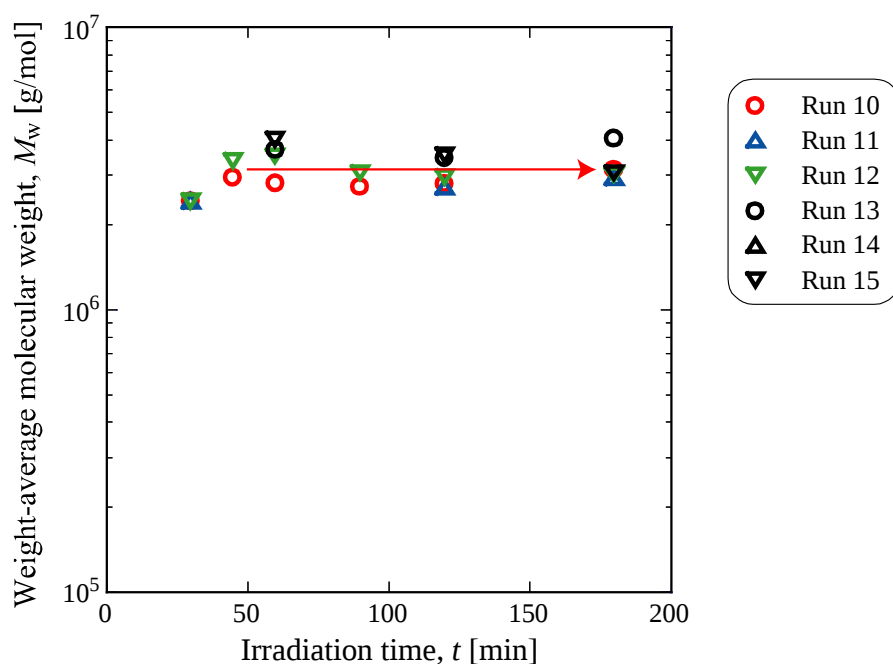


Figure 5.10 重量平均分子量の経時変化 (反応器の設置位置の二段階操作、第二段階の反応器の設置位置の影響)

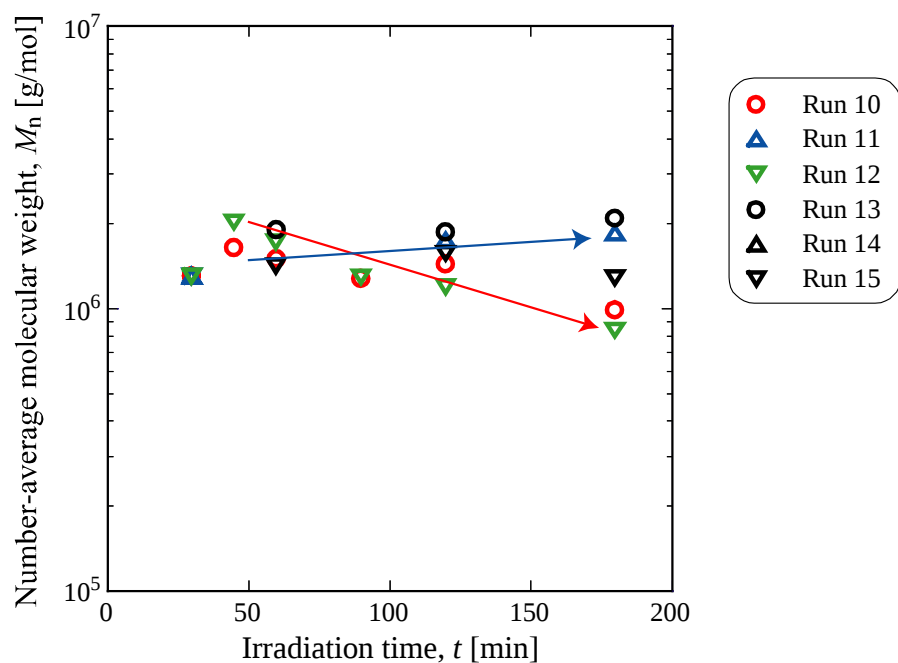


Figure 5.11 数平均分子量の経時変化 (反応器の設置位置の二段階操作、第二段階の反応器の設置位置の影響)

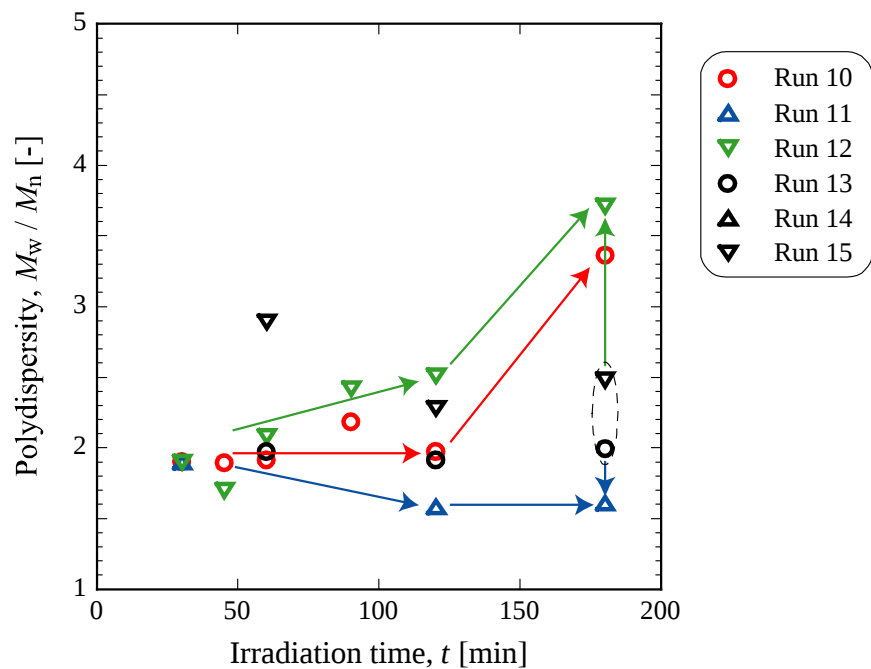


Figure 5.12 分子量分布の分散の経時変化 (反応器の設置位置の二段階操作、第二段階の反応器の設置位置の影響)

三段階操作の影響

Figure 5.4 に示した操作条件で重合実験を行い、最終的に得られた生成物特性の結果を Table 5.3 に示す。三段階操作による Run 16、17 では、二段階操作による Run 18、19 に比べ収率が大きくなっていることがわかる。Run16、18 の結果を比較すると、Run 16 の方が Run 18 に比べ分子量が小さくなっていることがわかる。一方、Run 17、19 の結果を比較すると、Run 17 の方が Run 19 に比べ分子量が大きくなっていることがわかる。三段階操作による重合実験では、第三段階に分解の効果の大きい位置で超音波を照射しているため、二段階操作による重合実験に比べ分子量が小さくなると推測されるが、上記のように一部の条件において逆の傾向が見られた。そこで、操作条件の違いを基に、重合機構の定性的な解析を検討することにした。

Table 5.3 重合実験結果 (反応器の設置位置の三段階操作)

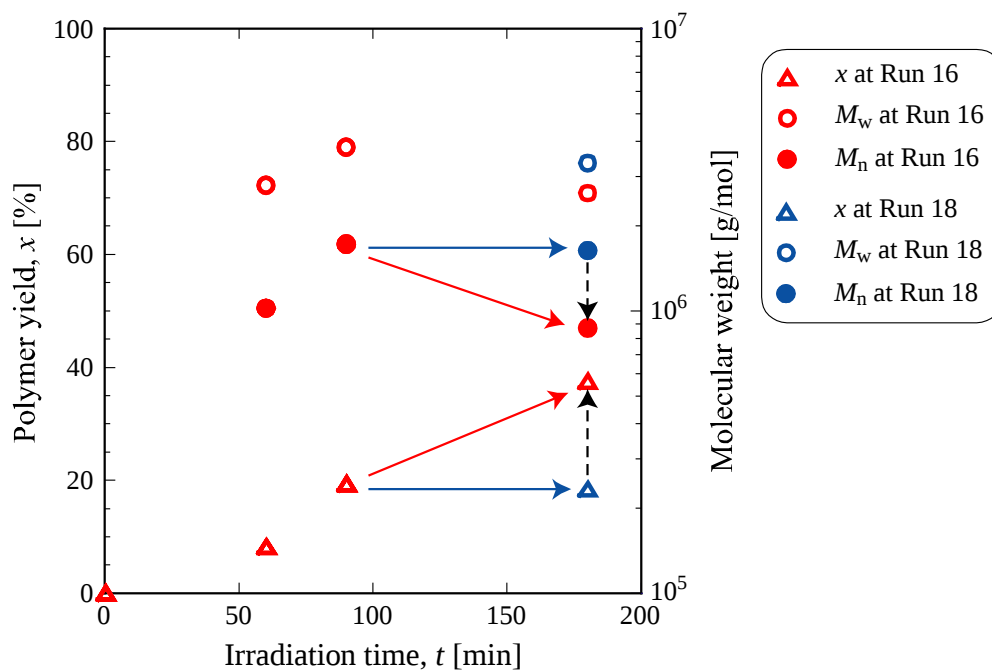
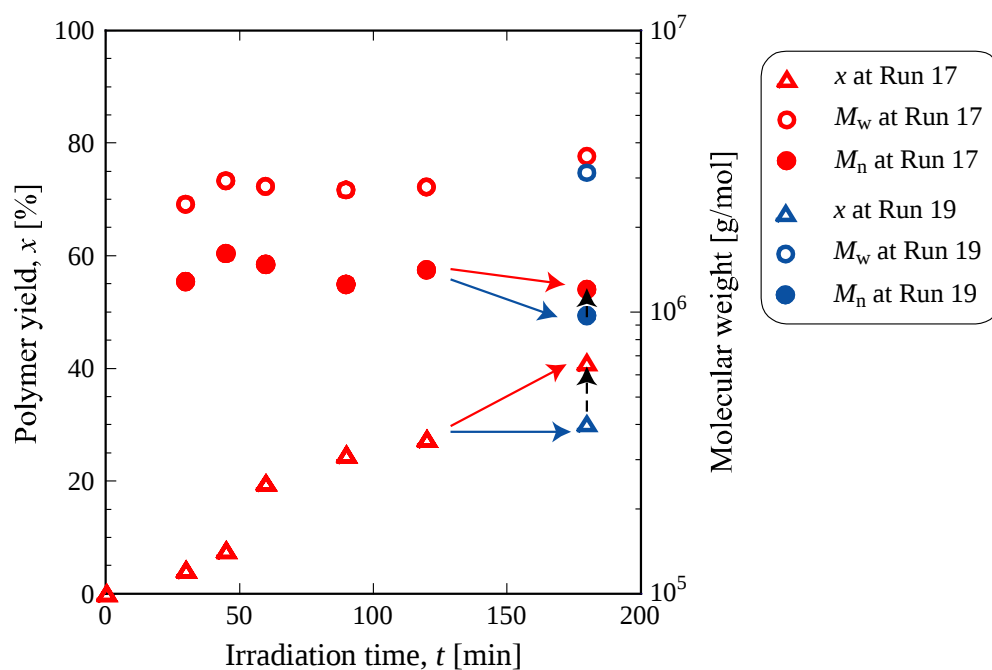
Run	Characteristics of polymer			
	x	M_w	M_n	M_w / M_n
	[%]	[g / mol]	[g / mol]	[-]
16	37.5	2.60×10^6	8.66×10^5	3.00
17	41.2	3.58×10^6	1.21×10^6	3.00
18	18.5	3.33×10^6	1.63×10^6	2.05
19	30.3	3.13×10^6	9.77×10^5	3.35
20	44.9	2.30×10^6	7.01×10^5	3.28
21	17.5	4.03×10^6	2.06×10^6	1.98

重合機構の定性的な解析

Run 16 および 18 の条件における収率と分子量の経時変化を Figure 5.13 に、Run 17 および 19 の条件における収率と分子量の経時変化を Figure 5.14 に示す。Run 16 では、第三段階において収率が約 20 %上がっているのに対し、Run 17 では、第三段階において収率が約 10 %上がっている。よって、Run 16 の方が Run 17 に比べラジカル発生による重合反応の促進という化学的效果に消費された超音波エネルギーが多いと推測されるため、超音波による分解の影響は小さくなっていると推定される。しかし、分子量の実験結果

において逆の傾向が見られた。これは、超音波を約 100 分間程度照射した後のポリスチレンラテックス溶液の状態が異なっていることに起因していると考えられる。すなわち、第3章の結果より、超音波による物理的分解は、分子量が大きく高分子濃度が低い方が照射初期の段階で起こりやすいことがわかっており、Run 16の方がRun 17に比べて超音波による物理的分解が進行しやすい状態にあると推定される。

また、Run 18、19、21の結果を比較すると、Run 18とRun 21は収率がほぼ同じであるのに対し、Run 19はRun 21に比べ収率が大きくなっていることがわかる。第一段階の照射時間が長くなるとエマルションの安定性が高くなり、収率が大きくなったと推測される。以上の結果よりRun 16、17における溶液の状態の経時変化をFigure 5.15に模式的に示す。超音波を照射する前に水と分離していたモノマーが、超音波照射によりミセル内に取り込まれるか、または液滴となり水中に分散する。Run 17はRun 16に比べ、第一段階の照射時間が長いためモノマー液滴が微粒化され安定なエマルションが形成されていると推測される。第二段階では第一段階に比べ乳化の効果の小さい位置で照射するため、モノマー液滴が合一していくと考えられる。ここで、Run 16は第一段階終了時の液滴径が大きいいため、ミセルよりも大きなサイズの液滴が多数形成されると推測される。ラジカルが進入しづらい大きな液滴内では重合反応が進行しないと考えられる。一方、Run 17は第一段階終了時の液滴径が小さいため、合一した液滴もミセル程度の液滴径になっていると推測される。ミセルと同程度の大きさの液滴内ではラジカルが進入しやすいが、第二段階ではラジカル発生量の少ない位置で照射するため、液滴内に進入するラジカルが少なく重合反応が途中で停止してしまうと考えられる。第三段階で乳化の効果が大きく、ラジカル発生量の多い位置で照射するため、大きくなった液滴が再び微粒化され、ラジカルが進入し重合反応が進行すると推測される。ここで、Run 16ではモノマーから重合反応が進行するケースが多いのに対し、Run 17では失活したポリマーが再びラジカルにより活性化され成長反応が進行するケースが多いと推測される。よって、Run 16に比べRun 17では、第三段階で新たに生成する高分子の分子量が大きくなっていると思われる。


 Figure 5.13 Run 16 と 18 における収率と分子量の経時変化 ($T = 30$ 、 $C_s = 1.0$ wt%)

 Figure 5.14 Run 17 と 19 における収率と分子量の経時変化 ($T = 30$ 、 $C_s = 1.0$ wt%)

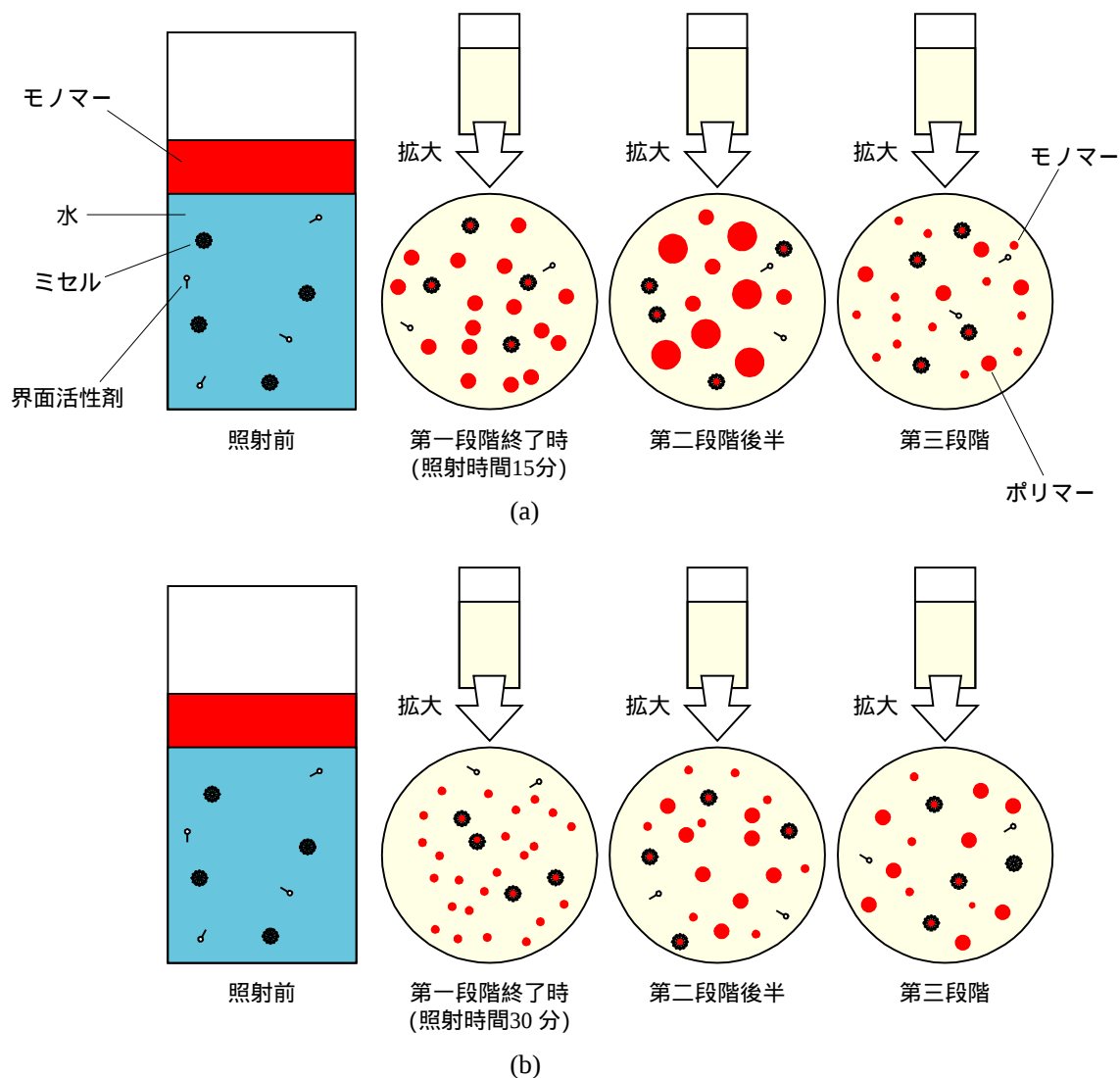


Figure 5.15 ポリスチレンラテックス溶液の状態の経時変化の模式図

(a)Run 16、(b)Run 17

以上のように、非定常照射による重合反応の効率化や生成物特性の調製の可能性を検討してきたが、非定常照射により得られるプロセス挙動は、単純に定常照射を組み合わせることによって推測できるものではなく、定常照射におけるモデルが複雑に組み合わさった挙動になっていると考えられる。よって、非定常照射では定常照射において起こりえない挙動も起こり得る可能性があるため、本研究における超音波非定常照射による重合プロセスの強化について検討してみることにする。

5.3 超音波非定常照射によるプロセス強化

乳化重合プロセスに超音波を利用することにより、開始剤を使用せず、界面活性剤の使用量を削減し、室温程度で重合反応を進行させることができる。ここでは更に、従来では容易に生成させることができないポリスチレンラテックスを簡便に生成するための動的プロセス操作法の開発という観点からプロセス強化について検討する。

5.1 および 5.2 において、重合プロセスの効率化および生成物特性の調製を目的として、第2章、第3章、第4章から得られた知見を用いて、様々な非定常照射を検討し、実験を行った。それらの実験結果より得られた知見から、超音波非定常照射法による重合プロセスの強化について検討する。

収率の向上

周波数の二段階操作、反応器の設置位置の二段階操作および三段階操作という非定常照射による収率の向上を実験的に検討してきた。

第2章より、周波数が 45 kHz では、28 kHz に比べエマルジョンが不安定となり、重合反応が進行しにくいことが明らかになった。しかし、重合初期に安定なエマルジョンを形成させることで、定常照射では重合反応が進行しない条件においても、重合反応を進行させることができた。

第一段階に誘導期間の短い位置に反応器を設置し、第二段階に収率があまり大きくならない位置に反応器を設置した条件では、第二段階の反応器の設置位置で定常照射した場合に比べ収率を大きくさせることができた。また、このときの定常照射と非定常照射の収率の違いには、第一段階の照射時間および第二段階の反応器の設置位置が影響をおよぼしていることが明らかになった。

また、超音波照射プロセス後期では、重合反応がほぼ停止していると考えられるが、一部の条件においては、この段階でラジカル発生量の多い位置に反応器を設置することで、失活した高分子などが再び活性化されて重合反応が進行し、収率が大きくなることも明らかになった。

分子量分布の調製

反応器の設置位置の二段階操作および三段階操作という非定常照射による分子量分布

の調製を実験的に検討してきた。

第一段階に誘導期間の短い位置に反応器を設置し、第二段階に高分子の分解の効果があまり大きくない位置に反応器を設置した条件では、第二段階の反応器の設置位置で定常照射した場合に比べ、効率的に比較的大きな分子量を有する高分子を生成させることができた。また、第一段階の照射時間および第二段階の反応器の設置位置を操作することにより、分子量や polydispersity を変化させることができることが明らかになった。

Figure 5.16 に polydispersity と重量平均分子量 M_w の関係を示す。重量平均分子量を比較すると、非定常照射による特徴は特に見られないが、polydispersity においては、非定常照射による特徴が見られる。定常照射では polydispersity は 2.0 - 3.3 程度であるのに対し、非定常照射を行うことにより、polydispersity が 1.5 程度のシャープな分布を有するものを生成させたり、4.0 程度のかなりブロードな分布を有するものを生成させたりすることができることが明らかになった。

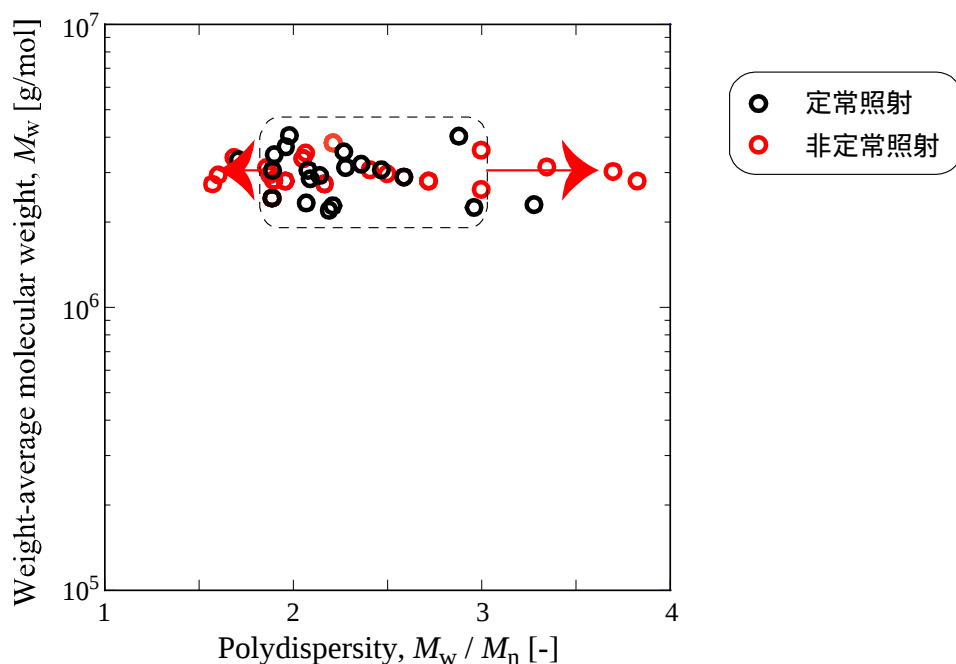


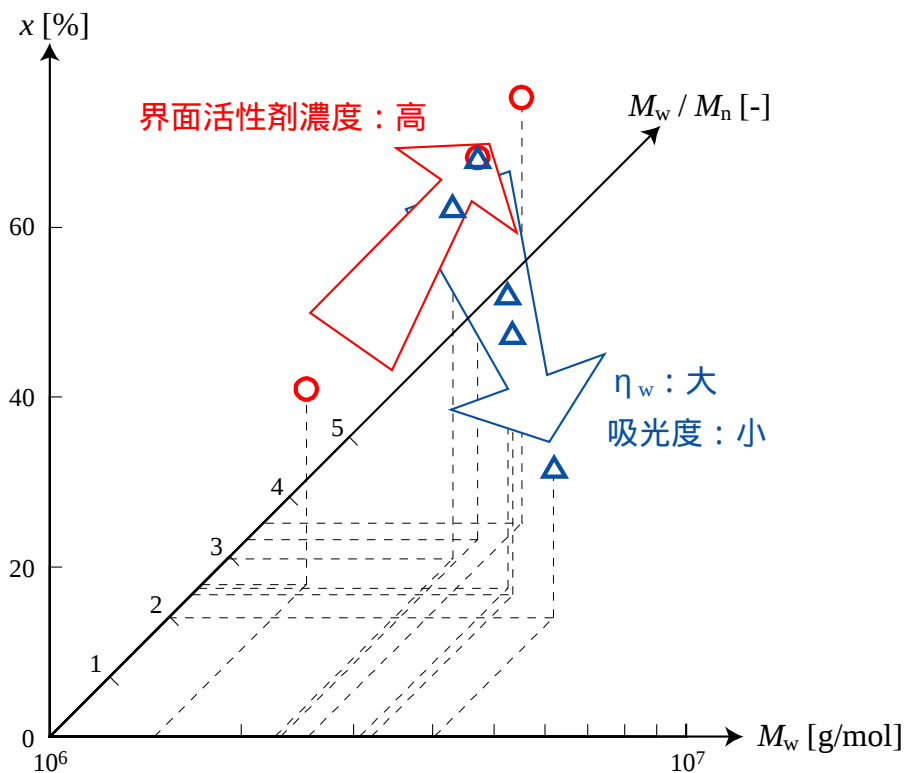
Figure 5.16 分子量分布の調製

重合プロセスの強化のための動的プロセス操作法

収率と分子量分布に分けて、それぞれに関して非定常照射による調製を検討した。しかし、超音波間接照射法を利用した重合プロセスにおいて、収率の経時変化と分子量分

定常照射下における操作因子が生成物特性におよぼす影響を調べることにする。Figure 5.17 に超音波を 180 分間照射した後の収率、重量平均分子量、polydispersity の関係について界面活性剤濃度と反応器の設置位置を変化させて示す。

- ・ 収率を大きくする : 界面活性剤濃度を高くする
: 吸光度の大きい位置で照射する
- ・ 分子量を大きくする : 界面活性剤濃度を高くする
: 吸光度が小さく、 η が大きい位置で照射する
- ・ polydispersity を大きくする : 界面活性剤濃度を高くする
: 吸光度が大きく、 η が小さい位置で照射する



○ 界面活性剤濃度の影響

C_s [wt%]	0.5 低	1.0	2.0 高
x [%]	22.9 小	44.9	50.2 大
M_w [g/mol]	1.46×10^6 小	2.30×10^6	2.53×10^6 大
M_w/M_n [-]	2.53 小	3.28	3.56 大

△ 反応器の設置位置の影響

吸光度 [-]	0.246 大	0.187	0.168	0.107	0.095 小
η_w [-]	0.057 小	0.069	0.071	0.073	0.078 大
x [%]	44.9 大	41.3	30.7	34.7	17.5 小
M_w [g/mol]	2.30×10^6 小	2.25×10^6	3.19×10^6	3.06×10^6	4.03×10^6 大
M_w/M_n [-]	3.28 大	2.96	2.36	2.47	1.98 小

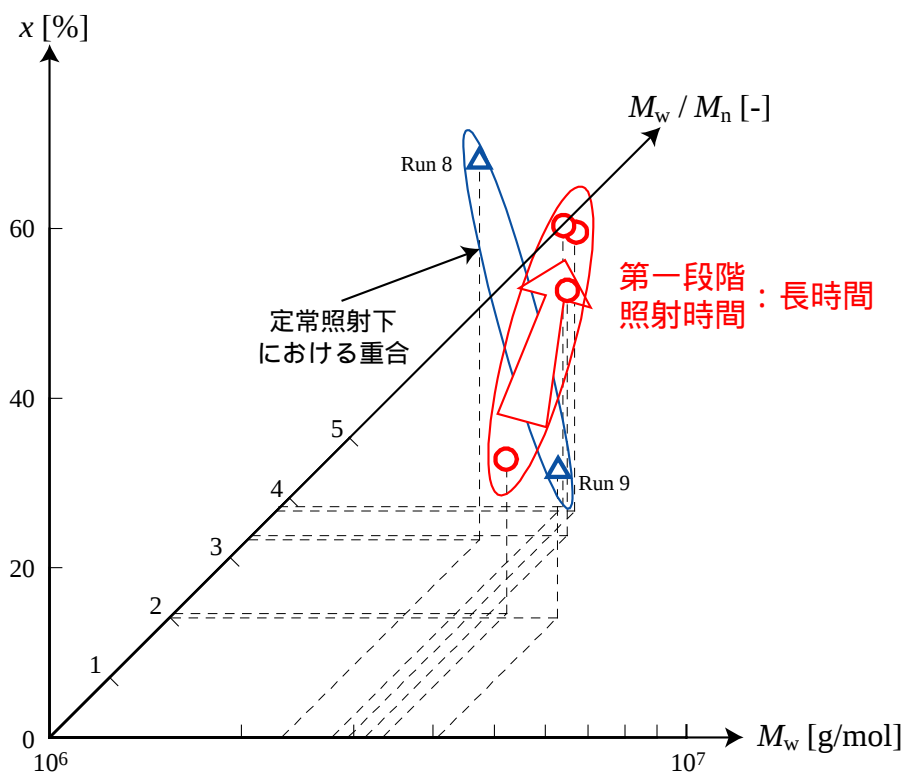
Figure 5.17 定常照射下における生成物特性の調製のための指針

非定常照射下における操作因子が生成物特性におよぼす影響を調べることにする。本研究では、効率的に巨大分子量を調製する操作法を検討することを目的の一つとしているため、第一段階は重合反応が進行しやすい位置に設置して重合実験を行った。Figure 5.18 に超音波を 180 分間照射した後の収率、重量平均分子量、polydispersity の関係について第一段階の照射時間を変化させて示す (操作条件の詳細は Figure 5.2 参照)。

生成物特性の調製について、定常照射下に比べ強化するための動的プロセス操作指針を以下に示す。ただし、ここで示す操作法はすべて第一段階に吸光度が大きく、 η が小さい位置で超音波を照射し、第二段階に吸光度が小さく、 η が大きい位置で照射することにする。

- ・ polydispersity を大きくする : 第一段階の照射時間を長くする
- ・ 効率的に巨大分子量を生成させる : 第一段階の照射時間を長くする

特に、第二段階の反応器設置位置において定常照射して得られた収率に比べ、第一段階照射終了段階の収率が大きくなるように動的プロセス操作を行うと、定常照射下に比べ polydispersity が大きくなり、分子量分布がブロードな高分子を生成させることができる。また、非定常照射下における重合では、収率、重量平均分子量、polydispersity の関係が、定常照射下において得られた関係と異なる領域に分布していることがわかる。



○ 第一段階の照射時間の影響

第一段階 照射時間	[min]	15	30	45	60
		短時間			長時間
x	[%]	18.5	30.3	33.7	33.1
		小			大
M_w	[g/mol]	3.33×10^6	3.13×10^6	2.94×10^6	2.79×10^6
		大			小
M_w/M_n	[-]	2.05	3.35	3.76	3.83
		小			大

Figure 5.18 非定常照射下における生成物特性の調製のための

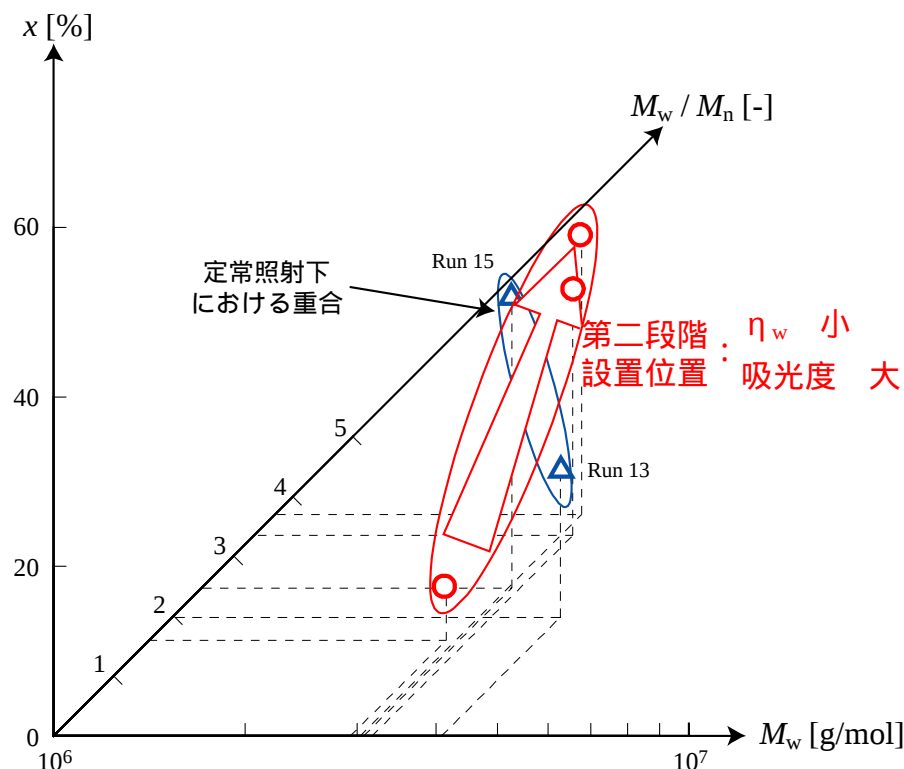
第一段階照射時間の操作設計指針

Figure 5.19 に超音波を 180 分間照射した後の収率、重量平均分子量、polydispersity の関係について第二段階の反応器の設置位置を変化させて示す (操作条件の詳細は Figure 5.3 参照)。

生成物特性の調製について、定常照射下に比べ強化するための動的プロセス操作指針を以下に示す。ただし、ここで示す操作法はすべて第一段階に吸光度が大きく、 η が小さい位置で 30 分間超音波を照射し、第二段階に吸光度が小さく、 η が大きい位置で照射することにする。

- ・ polydispersity を大きくする : 第二段階に吸光度が大きく、 η が小さい位置で照射する
- ・ 効率的に巨大分子量を生成させる : 第二段階に吸光度が大きく、 η が小さい位置で照射する

特に、本研究で提案した超音波による分解の指標を利用して、反応器の設置位置を適切に操作することにより、定常照射下に比べ polydispersity を大きくしたり、小さくしたりすることができる。



○ 第二段階の反応器の設置位置の影響

第二段階反応器 設置位置の吸光度	[-]	0.107 大	← 0.095	0.094 小
第二段階反応器 設置位置の η_w	[-]	0.073 小	0.078 →	0.091 大
x	[%]	33.4 大	← 30.3	6.3 小
M_w	[g/mol]	3.02×10^6 大	← 3.13×10^6	2.94×10^6 小
M_w/M_n	[-]	3.70 大	← 3.35	1.60 小

Figure 5.19 非定常照射下における生成物特性の調製のための
第二段階反応器設置位置の操作設計指針

以上のように、効率的に巨大分子量を調製することを目的とした、動的プロセス操作法の開発のための、第一段階の照射時間と第二段階の反応器設置位置の操作設計指針を得ることができた。

また、数百万という巨大な分子量領域において polydispersity が 1.6 - 2.0 程度の比較的分子量分布のシャープな高分子を生成するための操作や、polydispersity が 3.0 - 4.0 程度の比較的分子量分布のブロードな高分子を生成するための操作が可能であることが明らかになった。さらに、反応器の設置位置における KI 法の吸光度と分解の指標 η が、

分子量分布の調製のための操作設計の有効な指標の一つになっていることがわかった。よって、第3章において提案した KI 法の吸光度と分解の指標 η を考慮して反応器の設置位置の設計指針を立てることにより、多様な利用目的に応じて生成物特性を調製することができることが明らかになったため、本章で検討した動的プロセス操作法は乳化重合プロセスの強化技術の一手法になると言える。分子量分布の精密な調製や収率を向上させるためには、乳化の状態に関する指標を導入することや、分子量分布の推算を考慮した重合反応機構を解析する必要があると思われる。

5.4 本章の結論

本章では、超音波間接照射法を利用した乳化重合において、周波数および反応器の設置位置を重合反応の進行とともに変更させる非定常照射が生成物特性におよぼす影響を実験により明らかにし、分子量分布の調製のための動的プロセス操作法を提案した。

周波数や反応器の設置位置を二段階に操作して、重合初期に安定なエマルションを形成させることにより、重合反応が効率化されることがわかった。また、反応器の設置位置を二段階に操作して重合を行う際、第一段階の照射時間および第二段階の反応器の設置位置が、分子量分布におよぼす影響が明らかになった。さらに、本章で提案した動的プロセス操作法により、容易に生成させることができない巨大分子量領域において、分子量分布を調製することが可能であることがわかり、乳化重合プロセスの強化技術の一手法であることを明らかにした。

第 6 章

結論

超音波を用いた乳化重合プロセスにおいては、開始剤を使用せず界面活性剤の使用量を削減し室温程度で重合反応を進行させることが可能となるため、環境調和型プロセスの一つとして有用である。また、粒子径が数十 nm と微小で、粒子径分布および分子量分布の広がりが小さな生成物を得ることができるという特徴がある。機能性微粒子の製造プロセスへ適用すること考えられ、超音波照射条件が生成物特性におよぼす影響を明らかにすることが重要である。しかし、既往の多くの研究においては直接照射法に関する検討がなされており、実用プロセスにおいて有利であると考えられる間接照射法に関する検討例は少ない。特に間接照射法の重要な操作因子の一つである反応器の設置位置が重合プロセス特性におよぼす影響については不明な点が多い。

本研究では、スチレン乳化重合に超音波間接照射法を適用し、反応器設置位置や超音波周波数などの照射条件が、分子量などの生成物特性と収率におよぼす影響について検討し、超音波による化学的效果と物理的效果のモデル化を試みた。また、それらの照射プロセスモデルを利用して、照射条件を経時的に変更させる動的プロセス操作法による乳化重合プロセスの強化技術について検討し、以下のような結論を得た。

第 1 章「緒論」では、超音波、乳化重合、および超音波を利用した化学プロセスの特徴について概説し、重合プロセスに超音波の適用を試みた既往の研究を概観し、本研究の目的と意義を述べた。

第 2 章「超音波間接照射型乳化重合法の検討」では、超音波間接照射法を利用した乳化重合システムを構築し、スチレンの乳化重合実験を行い、開始剤を使用しないで重合反応が進行することを確認した。生成したポリスチレンの平均粒子径は約 1.0 μm 程度で、平均分子量は数百万のオーダーであった。また、反応器の設置位置が重合反応の進

行に影響をおよぼし、分子量分布を変化させることを明らかにした。振動子から鉛直方向に重合の起こりやすい領域と起こりにくい領域が交互に存在し、この周期と超音波の周波数との関係を示した。

第3章「超音波反応場の実験的解析」では、反応器の設置位置が反応器内部のラジカル発生や衝撃波の状態におよぼす影響について、化学的效果および物理的效果に分けて実験的に検討した。化学的效果の定量法の一つである KI 法による定量実験と第2章で検討した乳化重合実験とを比較した結果、反応器設置位置の波長による無次元距離が化学的挙動を推測するための重要な因子であることがわかり、OH ラジカル生成量が少ない領域と重合反応が進行しにくい領域が、 $(l + h/2) / \lambda = 0.6$ 付近で重なることを明らかにした。一方、物理的效果については、周波数の影響を受けるエマルションの安定性が重要因子であることがわかり、THF 中における高分子の分解実験により、反応器の設置位置が超音波の物理的分解におよぼす影響を示す指標 η を提案し、その動的プロセス操作法の開発における有用性を示した。

第4章「超音波定常照射下におけるスチレン乳化重合プロセスの挙動」では、超音波間接照射法を利用したスチレン乳化重合において、反応器の設置位置が収率および分子量の経時変化に影響をおよぼしていることを示した。KI 法による吸光度が大きい位置に反応器を設置すると収率が増大し、一方、同吸光度および分解効果が大きいと考えられる位置に反応器を設置すると、分子量が減少することを明らかにした。また、超音波照射プロセスを三段階に分け、各々の照射プロセスにおける超音波照射条件が重合反応におよぼす影響の定性的なモデルを提案した。さらに、超音波重合反応機構の速度論的な考察を行い、反応速度定数などが従来のラジカル重合と異なることを示した。

第5章「超音波非定常照射下におけるスチレン乳化重合プロセスの挙動」では、超音波間接照射法を利用した乳化重合において、周波数および反応器の設置位置を重合反応の進行とともに変更する非定常照射が生成物特性におよぼす影響を実験的に検討した。周波数や反応器の設置位置を二段階に操作して重合初期に安定なエマルションを形成させることにより、重合反応プロセスが効率化されることがわかった。また、反応器の設

置位置を二段階に操作して重合を行う際の第一段階の照射時間および第二段階の反応器の設置位置が、分子量分布におよぼす影響を明らかにした。本章で提案した動的プロセス操作法は、容易に生成させることができない巨大分子量領域において分子量分布を調製することが可能な手法であり、乳化重合プロセスの強化技術の一手法であると考えられる。

第6章「結論」では、第5章までの結果を総括した。

以上、本論文は、超音波間接照射法を利用したスチレン乳化重合プロセスを対象とし、反応器の設置位置や周波数などの照射条件が、分子量などの生成物特性や収率におよぼす影響について実験的検討を行い、超音波による化学的・物理的効果のモデル化を試み、それらを利用して照射条件を経時的に変更させる動的プロセス操作法による乳化重合プロセスの強化技術を開発したものである。

Nomenclature

AI	超音波強度	$[W / cm^2]$
C	キャピテーション	$[-]$
$[C]$	キャピテーション濃度	$[mol / L]$
C_m	仕込みモノマー濃度	$[wt\%]$
C_p	高分子濃度	$[w / v \ %]$
$C_{p, std}$	仕込みポリスチレン標準試料濃度	$[wt\%]$
C_s	SDS 濃度	$[wt\%]$
C_{TPPS}	超音波照射後の TPPS 濃度	$[mol / L]$
C_{TPPS}^0	超音波照射前の TPPS 濃度	$[mol / L]$
c	溶液濃度	$[mol / L]$
D_p	数平均粒子径	$[\mu m]$
d_p	粒子径	$[\mu m]$
e_g	開始剤効率	$[-]$
e_u	開始反応効率	$[-]$
f	超音波周波数	$[kHz]$
In	開始剤	$[-]$
$[In]$	開始剤濃度	$[mol / L]$
k	分解速度定数	$[L / (mol \ min)]$
k_i	素反応式 i の速度定数	$[L / (mol \ min)]$
l	振動素子と反応器下部の間の距離	$[mm]$
$l + h$	振動素子と試料液面の間の距離	$[mm]$
M	モノマー	$[-]$
$[M]$	モノマー濃度	$[mol / L]$
$[M]_0$	仕込みモノマー濃度	$[mol / L]$
$M\cdot$	成長ラジカル	$[-]$
M_i	初期分子量	$[g / mol]$
M_{lim}	最終分子量	$[g / mol]$
M_n	数平均分子量	$[g / mol]$

$M_{n, f}$	超音波を 30 分間照射した後の数平均分子量	[g / mol]
$M_{n, i}$	超音波照射前の数平均分子量	[g / mol]
M_p	ピークトップ分子量	[g / mol]
M_t	超音波照射時間が t のときの分子量	[g / mol]
M_w	重量平均分子量	[g / mol]
$M_{w, f}$	超音波を 30 分間照射した後の重量平均分子量	[g / mol]
$M_{w, i}$	超音波照射前の重量平均分子量	[g / mol]
M_w / M_n	分子量分布の分散 (polydispersity)	[g / mol]
m_0	モノマーの分子量	[g / mol]
P	ポリマー	[-]
[P]	ポリマー濃度	[mol / L]
P_i	重合度 i のポリマー	[-]
$p(d_p)$	粒子径 d_p の頻度	[%]
$R\cdot$	一次ラジカル	[-]
$R_i\cdot$	重合度 i の成長ラジカル	[-]
R_{TPPS}	TPPS の分解速度	[-]
S	連鎖移動剤	[-]
S_p	ラテックスサンプルのピーク面積	[-]
$S_{p, std}$	ポリスチレン標準試料のピーク面積	[-]
T	温度	[°]
t	超音波照射時間	[min]
V	試料体積	[m ³]
W	超音波発振器の出力	[W]
x	収率	[%]
y	転化率	[-]

Greeks

η_n	数平均分子量から求めた物理的分解の指標	[-]
η_w	重量平均分子量から求めた物理的分解の指標	[-]
λ	超音波の波長	[mm]

References

- [1] 島川正憲; 超音波工学：理論と実際, 工業調査会, 東京, 日本 (1975)
- [2] 日本電子機械工業会編; 超音波工学, コロナ社, 東京, 日本 (1993)
- [3] 中村信良編; 超音波, コロナ社, 東京, 日本 (2001)
- [4] Didenko, Y. T., W. B. McNamara III and K. S. Suslick; “Hot Spot Conditions during Cavitation in Water,” *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 5817-5818 (1999)
- [5] Makino, K., M. M. Mossoba and P. Riesz; “Chemical Effects of Ultrasound on Aqueous Solutions. Formation of Hydroxyl Radicals and Hydrogen Atoms,” *J. Phys. Chem.*, **87**, 1369-1377 (1983)
- [6] 野村浩康, 香田忍; ソノケミストリーの物理化学,” *化学工業*, **47**, 605-609 (1996)
- [7] Ley, S. V. and C. M. R. Low; *Ultrasound in Synthesis*, Springer-Verlag, Berlin, Germany (1989)
- [8] Mason, T. J. and J. P. Lorimer; *Sonochemistry: Theory, Applications and Uses of Ultrasound in Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, USA (1988)
- [9] Suslick, K. S. and P. F. Schubert; “Sonochemistry of $Mn(CO)_5$ and $Re_2(CO)_{10}$,” *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 6042-6044 (1983)
- [10] Ando, T., S. Sumi, T. Kawate, J. Ichihara and H. Hanafusa; “Sonochemical Switching of Reaction Pathways in Solid-Liquid Two-Phase Reactions,” *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1984**, 439-440 (1984)
- [11] Okitsu, K., H. Bandow, Y. Maeda and Y. Nagata; “Sonochemical Preparation of Ultrafine Palladium Particles,” *Chem. Mater.*, **8**, 315-317 (1996)
- [12] Hoffmann, M. R., I. Hua and R. Höchemer; “Application of Ultrasonic Irradiation for the Degradation of Chemical Contaminants in Water,” *Ultrason. Sonochem.*, **3**, S163-S172 (1996)
- [13] Pétrier, C. and A. Francony; “Ultrasonic Waste-Water Treatment: Incidence of Ultrasonic Frequency on the Rate of Phenol and Carbon Tetrachloride Degradation,” *Ultrason. Sonochem.*, **4**, 295-300 (1997)

-
- [14] Kubo, M., K. Matsuoka, A. Takahashi, N. S. -Kitakawa and T. Yonemoto; "Kinetics of Ultrasonic Degradation of Phenol in the Presence of TiO₂ Particles," *Ultrason. Sonochem.*, **12**, 263-269 (2005)
- [15] Price, G. J.; "The Use of Ultrasound for the Controlled Degradation of Polymer Solutions," *Adv. Sonochemistry*, **1**, 231-287 (1990)
- [16] Jellinek, H. H. G. and G. White; "The Degradation of Long-Chain Molecules by Ultrasonic Waves. I. Theoretical," *J. Polym. Sci.*, **6**, 745-756 (1951)
- [17] Jellinek, H. H. G. and G. White; "The Degradation of Long-Chain Molecules by Ultrasonic Waves. II. Degradation of Polystyrene," *J. Polym. Sci.*, **6**, 757-766 (1951)
- [18] 超音波便覧編集委員会編; 超音波便覧, 丸善, 東京, 日本 (1999)
- [19] Glynn, P. A. R., B. M. E. Van Der Hoff and P. M. Reilly; "A General Model for Prediction of Molecular Weight Distributions of Degraded Polymers. Development and Comparison with Ultrasonic Degradation Experiments," *J. Macromol. Sci. Part A, Chem.*, **6**, 1653-1664 (1972)
- [20] Koda, S., H. Mori, K. Matsumoto and H. Nomura; "Ultrasonic Degradation of Water-Soluble Polymers," *Polymer*, **35**, 30-33 (1994)
- [21] Ovenall, D. W., G. W. Hastings and P. E. M. Allen; "The Degradation of Polymer Molecules in Solution under the Influence of Ultrasonic Waves. Part I. Kinetic Analysis," *J. Polym. Sci.*, **33**, 207-212 (1958)
- [22] El'tsefon, V. S. and A. A. Berlin; "Studies in the Mechano-Chemistry of Polymers-XIV. The Importance of the Concentration of Acoustic Energy in the Ultrasonic Degradation of Polymers in Solution," *Polym. Sci. USSR*, **5**, 668-674 (1964)
- [23] Price, G. J. and P. F. Smith; "Ultrasonic Degradation of Polymer Solutions: 2. The Effect of Temperature, Ultrasound Intensity and Dissolved Gases on Polystyrene in Toluene," *Polymer*, **34**, 4111-4117 (1993)
- [24] Vijayalakshmi, S. P. and G. Madras; "Effect of Initial Molecular Weight and Solvents on the Ultrasonic Degradation of Poly (Ethylene Oxide)," *Polym. Degrad. Stab.*, **90**, 116-122 (2005)

-
- [25] Kimura, T., T. Sakamoto, J. -M. Leveque, H. Sohmiya, M. Fujita, S. Ikeda and T. Ando; "Standardization of Ultrasonic Power for Sonochemical Reaction," *Ultrason. Sonochem.*, **3**, S157-S161 (1996)
- [26] Soudagar, S. R. and S. D. Samant; "Semiquantitative Characterization of Ultrasonic Cleaner Using a Novel Piezoelectric Pressure Intensity Measurement Probe," *Ultrason. Sonochem.*, **2**, S49-S53 (1995)
- [27] Dähnke, S. W. and F. J. Keil; "Modeling of Linear Pressure Fields in Sonochemical Reactors Considering an Inhomogeneous Density Distribution of Cavitation Bubbles," *Chem. Eng. Sci.*, **54**, 2865-2872 (1999)
- [28] Dähnke, S., K. M. Swamy and F. J. Keil; "Modeling of Three-Dimensional Pressure Fields in Sonochemical Reactors with an Inhomogeneous Density Distribution of Cavitation Bubbles. Comparison of Theoretical and Experimental Results," *Ultrason. Sonochem.*, **6**, 31-41 (1999)
- [29] Dähnke, S., K. M. Swamy and F. J. Keil; "A Comparative Study on the Modeling of Sound Pressure Field Distributions in a Sonoreactor with Experimental Investigation," *Ultrason. Sonochem.*, **6**, 221-226 (1999)
- [30] Koda, S., T. Kimura, T. Kondo and H. Mitome; "A Standard Method to Calibrate Sonochemical Efficiency of an Individual Reaction System," *Ultrason. Sonochem.*, **10**, 149-156 (2003)
- [31] Fricke, H. and E. J. Hart; "The Oxidation of Fe^{++} to Fe^{+++} by the Irradiation with X-Rays of Solutions of Ferrous Sulfate in Sulfuric Acid," *J. Chem. Phys.*, **3**, 60-61 (1935)
- [32] 田端正明, 香田忍, 安田啓司, 野村浩康; 鉛(II)及び亜鉛(II)ポルフィリン錯体の生成反応に対する超音波照射の効果," *分析化学*, **44**, 221-225 (1995)
- [33] Nomura, H., S. Koda, K. Yasuda and Y. Kojima; "Quantification of Ultrasonic Intensity Based on the Decomposition Reaction of Porphyrin," *Ultrason. Sonochem.*, **3**, S153-S156 (1996)
- [34] [特殊機化工業株式会社]創業 70 周年記念事業特別委員会編集; 乳化・分散の理論と実際, 特殊機化工業, 大阪, 日本 (1997)
- [35] 室井宗一監修; 超微粒子ポリマーの応用技術, シーエムシー, 東京, 日本 (2001)

-
- [36] Harkins, W. D.; "A General Theory of the Reaction Loci in Emulsion Polymerization," *J. Chem. Phys.*, **13**, 381-382 (1945)
- [37] Harkins, W. D.; "A General Theory of the Reaction Loci in Emulsion Polymerization. II," *J. Chem. Phys.*, **14**, 47-48 (1946)
- [38] Harkins, W. D.; "A General Theory of the Mechanism of Emulsion Polymerization," *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 1428-1444 (1947)
- [39] Smith, W. V. and R. H. Ewart; "Kinetics of Emulsion Polymerization," *J. Chem. Phys.*, **16**, 592-599 (1948)
- [40] Smith, W. V.; "The Kinetics of Styrene Emulsion Polymerization," *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 3695-3702 (1948)
- [41] Yin, N. and K. Chen; "Particle Formation Mechanism and Kinetic Model of Ultrasonically Initiated Emulsion Polymerization," *Eur. Polym. J.*, **41**, 1357-1372 (2005)
- [42] Hawker, C. J.; "'Living' Free Radical Polymerization: A Unique Technique for the Preparation of Controlled Macromolecular Architectures," *Acc. Chem. Res.*, **30**, 373-382 (1997)
- [43] Georges, M. K., R. P. N. Veregin, P. M. Kazmaier and G. K. Hamer; "Narrow Molecular Weight Resins by a Free-Radical Polymerization Process," *Macromolecules*, **26**, 2987-2988 (1993)
- [44] Stankiewicz, A. I. and J. A. Moulijn; "Process Intensification: Transforming Chemical Engineering," *Chem. Eng. Progress*, **96**, 22-34 (January 2000)
- [45] Tsouris, C. and J. V. Porcelli; "Process Intensification – Has Its Time Finally Come?," *Chem. Eng. Progress*, **99**, 50-55 (October 2003)
- [46] Boodhoo, K. V. K. and R. J. Jachuck; "Process Intensification: Spinning Disk Reactor for Styrene Polymerization," *Appl. Thermal Eng.*, **20**, 1127-1146 (2000)
- [47] Boodhoo, K. V. K., W. A. E. Dunk and R. J. Jachuck; "Influence of Centrifugal Field on Free-Radical Polymerization Kinetics," *J. Appl. Polym. Sci.*, **85**, 2283-2286 (2002)
- [48] Vicevic, M., K. Novakovic, K. V. K. Boodhoo and A. J. Morris; "Kinetics of Styrene Free Radical Polymerization in the Spinning Disk Reactor," *Process Intensification and Innovation Process Conference II*, 25, 1-10 (2006)

-
- [49] Price, G. J.; "Ultrasonically Enhanced Polymer Synthesis," *Ultrason. Sonochem.*, **3**, S229-S238 (1996)
- [50] Ostroski, A. S. and R. B. Stambaugh; "Emulsion Polymerization with Ultrasonic Vibration," *J. Appl. Phys.*, **21**, 478-482 (1950)
- [51] Biggs, S. and F. Grieser; "Preparation of Polystyrene Latex with Ultrasonic Initiation," *Macromolecules*, **28**, 4877-4882 (1995)
- [52] Lindström, O. and O. Lamm; "The Chemical Effects Produced by Ultrasonic Waves," *J. Phys. Colloid Chem.*, **55**, 1139-1146 (1951)
- [53] Kruus, P. and T. J. Patraboy; "Initiation of Polymerization with Ultrasound in Methyl Methacrylate," *J. Phys. Chem.*, **89**, 3379-3384 (1985)
- [54] Ooi, S. K. and S. Biggs; "Ultrasonic Initiation of Polystyrene Latex Synthesis," *Ultrason. Sonochem.*, **7**, 125-133 (2000)
- [55] Zhang, C., Q. Wang, H. Xia and G. Qiu; "Ultrasonically Induced Microemulsion Polymerization of Styrene," *Eur. Polym. J.*, **38**, 1769-1776 (2002)
- [56] Kojima, Y., S. Koda and H. Nomura; "Effect of Ultrasonic Frequency on Polymerization of Styrene under Sonication," *Ultrason. Sonochem.*, **8**, 75-79 (2001)
- [57] Chou, H. C. J. and J. O. Stoffer; "Ultrasonically Initiated Free Radical-Catalyzed Emulsion Polymerization of Methyl Methacrylate (I)," *J. Appl. Polym. Sci.*, **72**, 797-825 (1999)
- [58] Chou, H. C. J. and J. O. Stoffer; "Ultrasonically Initiated Free Radical-Catalyzed Emulsion Polymerization of Methyl Methacrylate (II): Radical Generation Process Studies and Kinetic Data Interpretation," *J. Appl. Polym. Sci.*, **72**, 827-834 (1999)
- [59] Liao, Y., Q. Wang, H. Xia, X. Xu, S. M. Baxter, R. V. Slone, S. Wu, G. Swift and D. G. Westmoreland; "Ultrasonically Initiated Emulsion Polymerization of Methyl Methacrylate," *J. Polym. Sci. Part A, Polym. Chem.*, **39**, 3356-3364 (2001)
- [60] Wang, Q., H. Xia, Y. Liao, X. Xu, S. M. Baxter, R. V. Slone, S. Wu, G. Swift and D. G. Westmoreland; "Ultrasonically Initiated Emulsion Polymerization of n-Butyl Acrylate," *Polym. Int.*, **50**, 1252-1259 (2001)
- [61] Xia, H., Q. Wang, Y. Liao, X. Xu, S. M. Baxter, R. V. Slone, S. Wu, G. Swift and D. G. Westmoreland; "Polymerization Rate and Mechanism of Ultrasonically Initiated Emulsion Polymerization of n-Butyl Acrylate," *Ultrason. Sonochem.*, **9**, 151-158 (2002)

- [62] Cooper, G., F. Grieser and S. Biggs; "Butyl Acrylate / Vinyl Acetate Copolymer Latex Synthesis Using Ultrasound As an Initiator," *J. Colloid Interface Sci.*, **184**, 52-63 (1996)
- [63] <http://webbook.nist.gov/chemistry/>
- [64] Vicente, M., S. BenAmor, L. M. Gugliotta, J. R. Leiza and J. M. Asua; "Control of Molecular Weight Distribution Using On-Line Reaction Calorimetry," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**, 218-227 (2001)

謝辞

本研究を行うにあたり、東京工業大学大学院理工学研究科化学工学専攻・黒田千秋 教授と小川浩平 教授には長年にわたる懇切丁寧な御指導と御鞭撻を賜りましたことをここに厚く御礼申し上げます。

また、本論文の審査において御親切な御教示、御鞭撻を頂きました、東京工業大学大学院理工学研究科化学工学専攻・太田口和久 教授、相田隆司 助教授、関口秀俊 助教授に深く感謝申し上げます。

本研究の遂行から論文の作成に際し、御丁寧な御指導、御教示を頂きました東京工業大学大学院理工学研究科化学工学専攻・松本秀行 助手に深く感謝申し上げます。また、常日頃から御親切な御指導、御助言を頂きました東京工業大学大学院理工学研究科化学工学専攻・吉川史郎 助教授、大川原真一 助手に深く感謝申し上げます。

本研究の遂行に際し、フーリエ変換赤外分光光度計を貸して下さった東京工業大学大学院理工学研究科化学工学専攻・津田健 教授、久保内昌敏 助教授に感謝致します。また、本研究の遂行に際し、御親切な御助言を頂きました産業技術総合研究所環境化学技術研究部門・大森隆夫 博士、中岩勝 博士、山本拓司 博士に感謝致します。

日頃からいろいろと支えていただきました、山浦昭子 事務官、須田真理子さんに深く感謝致します。また、日頃から御助言と御協力、励ましを頂きました、黒田研究室をはじめとし、小川・吉川研究室の皆様には感謝致します。

また、本研究を進めていくにあたり、文部科学省科学研究費補助金 (第 17206079 号) および 21 世紀 COE プログラム「分子多様性の創出と機能開拓」の助成を受けたことに謝意を表します。

最後に、長い大学院での研究生活に理解を示し、支援をしてくれた家族に深く感謝いたします。本当にありがとうございました。