

JAERI-M

5071

テトラフルオルエチレン・プロピレン放射
線乳化共重合

—振盪攪拌方式による検討—

1972年12月

松田 修・伊藤政幸・鈴木伸武

岡本次郎・団野皓文*・田畑米穂**

日本原子力研究所
Japan Atomic Energy Research Institute

テトラフルオルエチレン・プロピレン放射線乳化共重合
—振盪攪拌方式による検討—

日本原子力研究所高崎研究所研究部

松田 修・伊藤政幸・鈴木伸武

岡本次郎・団野皓文*・田畑米穂**

(1972年11月24日受理)

塊状重合，溶液重合で得ることができなかった高分子量のテトラフルオルエチレン・プロピレン共重合体を得るために，振盪攪拌方式による放射線乳化共重合を検討した。その結果，乳化剤として含フッ素アニオン界面活性剤のパーフルオルオクタン酸アンモニウムが優れていることが明らかになった。この乳化剤による乳化重合によって，均一反応系では得られなかった，分子量5～9.5万の無色，非晶性の交互共重合体が合成された。しかも，放射線重合に依った結果，室温，30 atmという非常に穏かな条件下で重合を進めることができた。重合速度は線量率依存性が大きく，分子量は線量率に依存しない。重合のメカニズムとして，停止機構が1分子停止的な要素が強く，乳化重合のSmith - Ewart 理論に従わない特異な系であることが明らかになった。

* RI 研修所

** 東京大学工学部 (客員研究員)

Radiation-Induced Emulsion Copolymerization
of Tetrafluoroethylene with Propylene
Emulsion Copolymerization by the Shaking
Agitation Method

Osamu Matsuda, Masayuki Ito, Nobutake Suzuki,
Jiro Okamoto, Akibumi Danno*, Yoneho Tabata**

Division of Research, Takasaki, JAERI

(Received November 24, 1972)

High molecular weight tetrafluoroethylene-propylene copolymer is not obtained by bulk polymerization or solution polymerization, as described in the previous papers.

To produce the high molecular weight copolymer, radiation-induced emulsion copolymerization by shaking agitation has therefore been studied.

Anionic fluoro-surfactant, ammonium perfluorooctanoate as the dispersing agent is suitable for the emulsion polymerization system. With the surfactant, the radiation-induced emulsion copolymerization proceeds under moderate conditions, i.e. room temperature and about 30 atm. The product is a colorless, transparent and amorphous alternative copolymer in the molecular weight range of 5×10^4 to 9.5×10^4 .

The rate of polymerization is proportional to the dose rate, but the molecular weight is not influenced by it. The results are not in accord with the Smith-Ewart theory that the main termination reaction is recombination of the propagating radicals.

The emulsion polymerization proceeds by radical mechanism with the termination reaction of unimolecular process (degradative chain transfer).

* Radioisotope School, Tokyo, JAERI (Present Div.)

** Tokyo University (Present Div.)

目 次

1. はじめに	1
2. 実験方法	3
2.1 試 薬	3
2.2 実験装置	3
2.3 仕込方法	4
2.4 照射方法	4
2.5 ポリマーの分離と精製の方法	4
2.6 分子量測定方法	4
2.7 表面張力測定方法	5
2.8 用語の定義	5
3. 結果と考察	7
3.1 乳化剤の選択	7
3.2 モノマー濃度の影響	7
3.3 乳化剤濃度の影響	11
3.4 照射時間と重合収率, および分子量との関係	12
3.5 線量率と重合速度, および分子量の関係	14
3.6 仕込モノマー組成と重合速度, および分子量との関係	15
4. まとめ	16
謝 辞	16
付 録	17
参考文献	19

1. はじめに

我々の研究室では放射線によるフッ素系エラストマーの合成開発研究を行なっているが、そのひとつとしてテトラフルオルエチレン・プロピレン系共重合体を取りあげている。このベースとなるテトラフルオルエチレンとプロピレンの共重合反応はラジカル機構で進むことは既に明らかにされている⁽¹⁾。そこで著者らは、この共重合体の合成プロセスを確立するために、塊状重合⁽²⁾、およびフロン113、 τ -ブタノールを溶媒とする溶液重合⁽³⁾について放射線開始法による検討を行ない、その結果、広いモノマー組成範囲にわたって交互性にとむ無色非晶性の分子量3~6万の共重合体を合成できることを既に明らかにしてきた。

本報では乳化重合を取扱う。これまで均一反応系を対象としてきたのに対して、乳化重合を研究対象とした主な理由は次の2点にある。

(1) 物性面からの要請

(2) プロセス面からの要請

フッ素系エラストマーとしてよりよい性能を付与するために合成研究とともに、一方では物性面からの検討も進められている。一般にゴム性弾性体としての性能を発揮させるために、延伸に伴う分子間のすべりを防止する手段として分子間に化学結合を生じさせマトリクスを強化する、いわゆる架橋という操作が行なわれる。物性面の検討の過程のなかで、この架橋を有効に行なうためには、塊状重合、溶液重合で得られる分子量よりもさらに大きな分子量の共重合体を合成する必要が生じてきた。乳化重合の特徴は反応の場所が非常に数の多いポリマー粒子内に限定され、しかもその粒子に侵入したラジカルは他の粒子内に存在するラジカルと反応できず、一種のラジカルの隔離保護作用の下で重合が進む点にある。すなわち、ある一定時間に発生するラジカル数よりもさらに粒子数が多いために、ある粒子への伸入時間間隔は大きくなる。また、粒子間におけるラジカルの再結合が妨げられる結果、ある粒子内においてはラジカルは次のラジカルの侵入まで停止が起らず、そのために十分なポリマーの生長時間が確保される。この乳化重合の特徴は、当然、塊状、溶液重合よりも大きい分子量の共重合体の合成が可能であることを期待させるものである。

第2に、安全性、操作性といったプロセス面からの要請である。塊状重合では不純物の混入がない点で他のどれよりも優れている反面、粘度の上昇とあいまって重合熱の温度コントロールが難しく、局部的な蓄熱が起って反応が暴走する危険性がある。特に、なんらかの理由でプロピレンが消費しつくされ、テトラフルオルエチレンのホモ重合を開始したときの蓄熱による暴走の危険性は想像を絶するものがある⁽⁴⁾。溶液重合では溶媒が反応速度をコントロールするので発熱の心配は塊状重合にくらべると少なくなるが、ポリマー濃度が高くなるに従って系の粘度が上昇し、やはり攪拌に困難をきたすことがある。さらに、溶媒への連鎖移動が起るので重合度が低下し、溶媒からのポリマーの分離、溶媒の回収など複雑な工程が入るのが欠点である。これに対して乳化重合では水中にポリマーが分散乳化しているので系の粘度が低く、したがって攪拌も容易で反応温度の調節も容易である。また、水の熱容量が大きいので、反応の

暴走を防ぐことができる。しかし、生成したポリマー粒子が小さく、その表面は乳化剤により保護されているのでそのエマルジョンの破壊に特殊な技術が必要であること⁽⁵⁾、乳化剤や乳化破壊に用いた塩や酸などの不純物のポリマーからの除去が困難であるのが欠点である。

本報告では、これまで述べてきたように、大きな分子量の共重合体を得ること、安全性、操作性に優れていることなど、物性、およびプロセス面からの要請にもとづいて乳化重合の検討を行なった。テトラフルオールエチレンとプロピレンの乳化重合については過硫酸アンモンを開始触媒とする特許⁽⁶⁾があるが、60℃、120Kg/cm²という高度の技術を用する反応条件である。この点においても放射線法は温度効果は小さく、室温、低圧力といった穏かな反応条件で反応を進め得ることが期待される。

2. 実験方法

2.1 試薬

水は蒸留水を用いた。テトラフルオロエチレンモノマーは旭硝子 K. K. 製のものを使用した。禁止剤はモノマーガスをあらかじめシリカゲル充填塔を通過させ吸着除去した。プロピレンモノマーは市販されている研究用高純度 (99.7%) のものを用いた。乳化剤は一連の合フッ素系界面活性剤について実際に重合を行ない、反応性、乳化安定性の2点から検討した結果、パーフルオロオクタン酸アンモニウムが優れていることを見出した。したがって、それ以後は主としてそれを主成分とする米国 3 M 社製の FC-126, 143 を乳化剤として用いた。

2.2 実験装置

オートクレーブは材質 SUS-32, 耐圧 100 Kg/cm^2 , 容積 100 ml , (内径 30 mm , 深さ 165 mm , 重さ 2.5 Kg) のものを用いた。仕込に用いた真空ラインはガラス製で、その概略を Fig. 1 に示す。

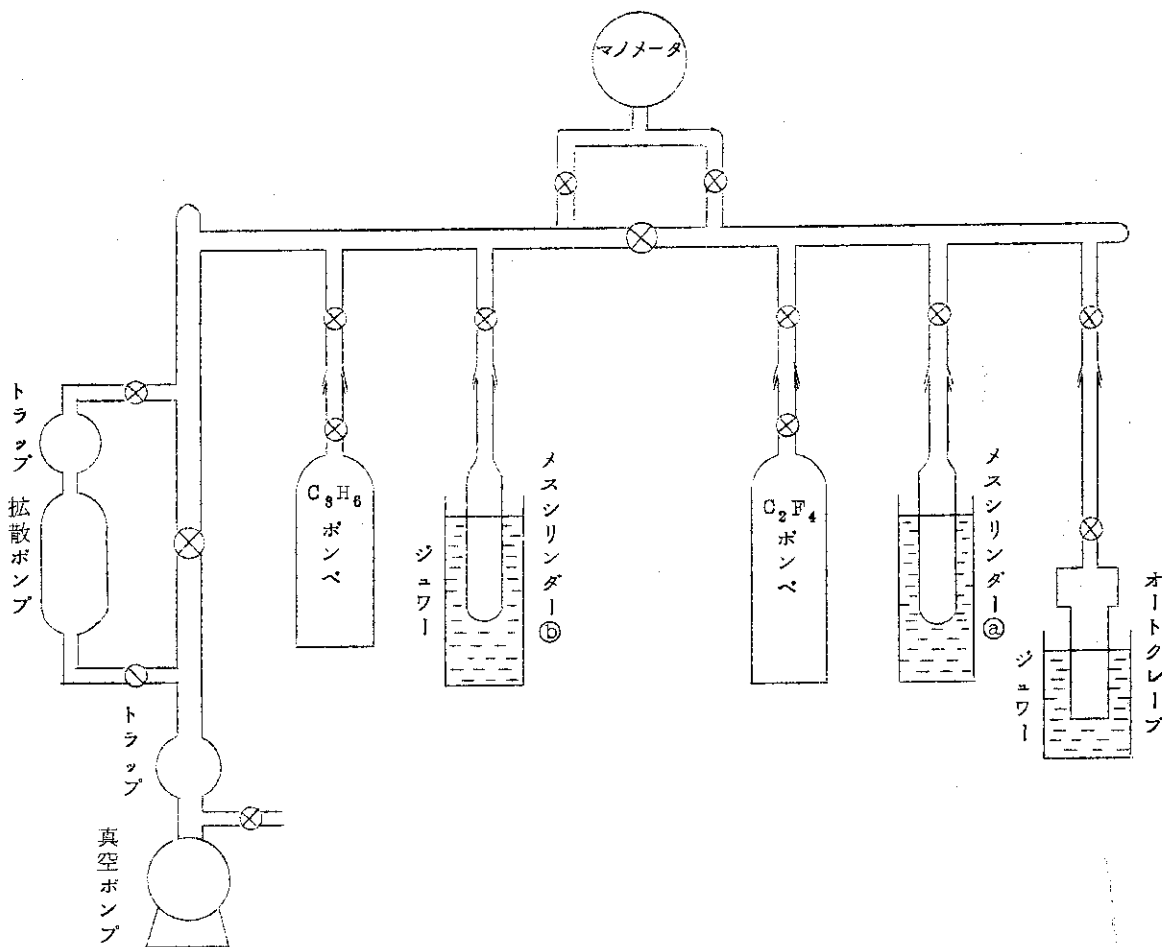


Fig. 1 振盪式乳化重合におけるモノマー仕込用真空ライン

2.3 仕込方法

Fig. 1において、テトラフルオールエチレンとプロピレンをそれぞれ貯蔵ボンベから液体窒素温度に冷却したメスシリンダー②, ③にそれぞれ別々にトラップし、固化状態でまず脱気した。

次に、テトラフルオールエチレンを -80°C 、プロピレンを -50°C に昇温して融解し、過剰のモノマーをトラップ③に除去して所定量(容量)を秤りとった。さらに、固化脱気、融解をさらに3回繰返した。一方、オートクレーブ内にはあらかじめ所定量の水と乳化剤を入れ、同様に液体窒素温度で固化脱気、融解を3回繰返した後、プロピレン、テトラフルオールエチレンの順にトラップ法で仕込み、最終的にさらに1回固化脱気した。オートクレーブの温度が室温まで回復してから照射した。

仕込モノマー量は水 30 ml に対し、混合モノマー $8.8\sim 25.2\text{ g}$ を仕込んだ。モノマーの混合比は $\text{C}_2\text{F}_4/\text{C}_3\text{H}_6$ (モル比) $=66/34$ 、および $75/25$ である。いずれも秤量温度における密度をもって算出した。

2.4 照射方法

反応は室温でオートクレーブを上下方向に振巾 40 mm 、 $300\text{ 回}/\text{min}$ の速さで振盪攪拌しながら $\text{Co-60}\gamma$ 線を $3\times 10^5\sim 5\times 10^4\text{ R}/\text{hr}$ の線量率で照射して行なった。線量率の測定はFricke法によった。

2.5 ポリマーの分離、精製の方法

照射終了後、直ちに残モノマーガスを除々にバージし、得られたエマルション(付録参照)を凍結破壊してポリマーを分離した。(以後、ラテックスポリマーとよぶ。)乳化剤を除去するために得られたポリマーをまずメタノールで洗い、次にテトラヒドロフランに溶解し、濃縮してメタノール中で再沈殿させた。また、オートクレーブ内壁に付着している少量のポリマー(以後、付着ポリマーと呼ぶ)については、テトラヒドロフランに溶解し、濃縮してラテックスポリマーの場合と同様の精製法により回収した。ポリマーは 80°C 、 20 hr 減圧乾燥して秤量した。

2.6 分子量測定方法

ポリマーの分子量は極限粘度と浸透圧法による数平均分子量との関係を求め、極限粘度の測定により決定した。

極限粘度の測定は 30°C におけるテトラヒドロフランを溶媒とする種々の濃度の稀薄溶液の粘度をウペローデ型粘度計で測定して、濃度0の外挿値をもって求めた。

浸透圧測定にはHewlett・Packardの502High speed membrane osmometerを使用、溶媒はテトラヒドロフラン、温度 30°C で測定した。

乳化重合で得られるラテックスポリマーの極限粘度 $[\eta]$ と浸透圧法による数平均分子量 \bar{M}_n との間にはFig. 2の関係があり、その関係は次式をもって示される。

$$[\eta] = 2.46 \times 10^{-4} [\bar{M}_n]^{0.70} \quad (1)$$

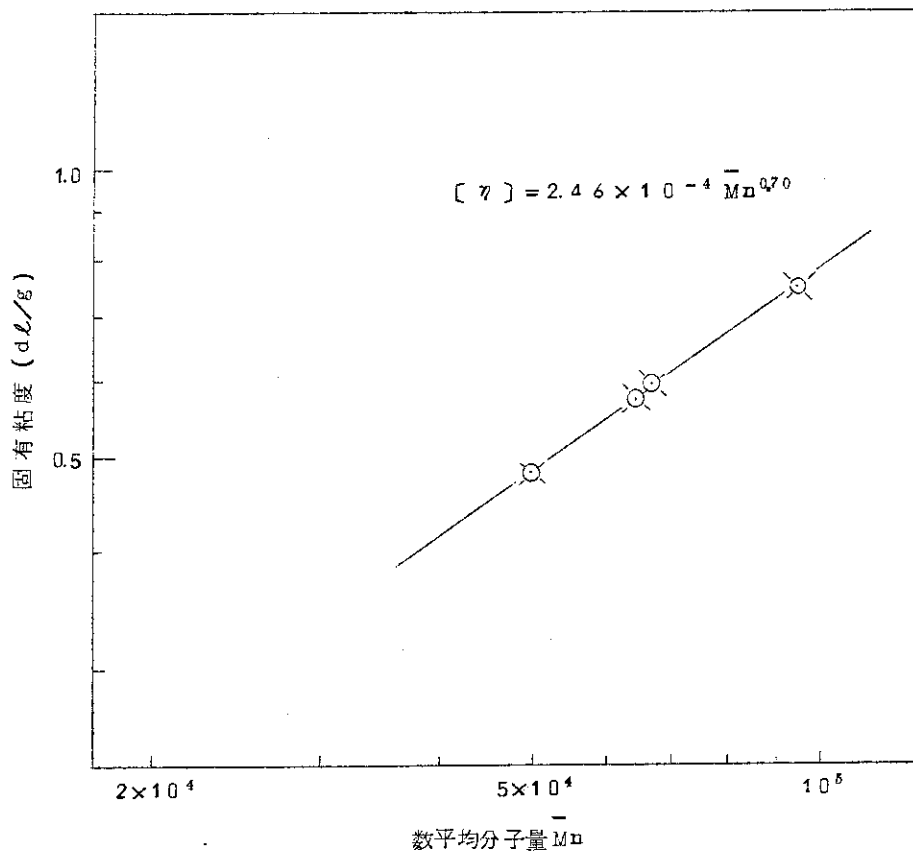


Fig. 2. ラテックスポリマーの固有粘度 $[\eta]$ と数平均分子量 \bar{M}_n との関係

2.7. 表面張力測定方法

表面張力の測定には du Noüy の表面張力計を使用した。

2.8. 用語の定義 (付録参照)

本報告で用いた言葉をここでまとめて定義しておく。

(1) ラテックス選択率 (%)

= ラテックスとして回収されたポリマー / 全ポリマー

ポリマーは必ずしもすべてラテックスとして回収されず一部反応器に付着した形で回収される。このポリマーと区別するためにラテックス選択率を定義し、乳化剤の安定性を評価する目安とした。

(2) 重合速度

= ラテックスポリマー生成量 (g) / 単位水量 (ℓ) · 単位時間 (hr)

反応速度の表示法として単位時間・単位水量当りのポリマー生成量をもって示した。速度の表示法として、例えば、仕込モノマーのポリマーへの転換率をもって重合速度を表示する場合があるが、本報告の場合にはモノマー気相中では重合が起らず、もっぱらモノマー貯蔵場所として働らくだけである。従って、水相はラジカル発生媒体となり、重合場所であるの

で先のモノマー転換速度をもって速度を表示するのは適当でないと判断した。

(3) ラテックス濃度 (%)

$$= (\text{ラテックスポリマー重量} / \text{エマルジョン重量}) \times 100$$

3. 結果と考察

3.1 乳化剤の選択

実験を始めるにあたって炭化水素系、および含フッ素系界面活性剤の代表的なものについて実際に乳化重合を試み、反応性と乳化安定性の2点から乳化剤の選択を行なった。反応性については重合速度、乳化安定性についてはラテックス選択率をもって評価の尺度とした。

結果をTable 1にまとめて示す。ラテックスの性質は乳化剤のタイプによって決定される。アニオン活性剤、およびカチオン活性剤はそれぞれ負および正の電荷をもつ小粒子径のラテックスを与えるのに対し、ノニオン活性剤は電氣的にはほとんど中性の大粒子径ラテックスを与える⁽⁷⁾。したがって、このコポリマーのように非晶性で粘着性がある場合には粒子間の融着をひきおこす可能性があり、Table 1の結果でもノニオンの場合一般にラテックス選択率が低い。また、炭化水素系乳化剤ではいずれも分子量が約3万で小さいが、これはテトラフルオルエチレンモノマーあるいはコポリマーとのなじみが悪く、したがって粒子内のモノマー組成がプロピレン側に片寄るために分子量が低下するのであろう。

Table 1の結果によると、反応性の点でFC-143, 95, 98, およびラウリル硫酸ソーダのとき重合速度が大きくなるが、FC-98, 176, ラウリル硫酸ソーダのときは分子量が小さくなる。FC-143, 95は分子量も大きく、重合速度も大きく反応性に優れているが、FC-95の乳化安定性はよくない。FC-143と170, FC-143とラウリル硫酸ソーダの混合系ではいずれも反応性、乳化安定性が低下し、分子量も低下した。また、FC-128ではポリマーが黄褐色に着色した。

このように、FC-143のパーフルオルオクタン酸アンモニウムが反応性、乳化安定性が優れていると判断され、以下の重合にこの乳化剤を使用した。

3.2 モノマー濃度の影響

一般に、乳化重合においては開始剤として水溶性のものが用いられ、水相に生成したラジカルの大部分は圧倒的に全表面積の大きいミセルに侵入して重合を開始し、ポリマー粒子を生成する。モノマーはミセルに可溶化したもの以外の過剰のものはモノマー液滴として存在し重合場所(ポリマー粒子)へのモノマー貯蔵庫の役割をはたす。ポリマー粒子内ではポリマーはモノマーによって膨潤しており、ラジカルが侵入して重合を開始しても反応律速の状況にあると考えられている。

テトラフルオルエチレンとプロピレンの乳化共重合の系ではスチレンの場合のような典型的な乳化重合と異なる特徴を有する。例えば、テトラフルオルエチレン、プロピレンモノマーとも水に対する溶解度は数百ppm程度で極めて小さく、テトラフルオルエチレンモノマーはポリマーを膨潤し得ない。そのために単純な推測をすると、ポリマー粒子内では常にテトラフルオルエチレンが不足している状況にあるか、あるいは仕込組成からかなりずれたモノマー組成になっているであろう。また、両モノマーはいずれも圧縮性の大きい液化し易いモノマーであ

Table 1 乳化剤の種類と反応に対する効果

H₂O 100g, 乳化剤濃度 3.0% vs. H₂O, モノマー 8.4g, C₂F₄/C₃H₆ = 7.5/2.5

攪拌速度 800 rpm*, 温度室温 (25~30°C), 線量率 5.0 × 10⁴ R/hr, 照射時間 10 hrs

界面活性剤の種類	商標記号	主成分	イオン性	C.M.C. (wt. % vs. H ₂ O)	重合収率 (%)	ラテックス 濃度 (%)	ラテックスポリマ ー重合速度 (g/ℓ·hr)	M _n
炭化水素系	LT-221	ポリオキシエチレンモノラウレート	ノニオン	—	12.6	45.0	4.76	3.2 × 10 ⁴
	NaLS	C ₁₂ H ₂₅ NaSO ₄	アニオン	—	14.7	56.1	6.90	3.4 × 10 ⁴
含フッ素系	FC-95	C ₈ F ₁₇ SO ₃ K	アニオン	0.22	15.1	56.2	7.15	7.8 × 10 ⁴
	98	C ₈ F _{2n+1} SO ₃ NH ₄ n=4,6,8,--	〃	1.0以上	15.8	54.0	7.14	—
	128	C ₈ F ₁₇ SO ₂ N(C ₂ H ₅)CH ₂ COOH	〃	0.38	14.0	56.3	6.61	—
	143	C ₇ F ₁₅ COONH ₄	〃	0.68	15.4	75.5	9.73	7.8 × 10 ⁴
	170	C ₈ F ₁₇ SO ₃ N(C ₂ H ₅)(C ₂ H ₄ O) _{1.4} H	ノニオン	0.1	10.7	43.5	3.91	—
	176	—	〃	—	12.7	69.5	5.83	5.6 × 10 ⁴
混合系	FC-143 +FC-170	FC-143 15%, FC-170 15%	アニオン +ノニオン	—	9.1	49.0	3.75	5.1 × 10 ⁴
	FC-143 +NaLS	FC-143 1.0%, NaLS 2.0%	アニオン +アニオン	—	12.8	53.7	5.79	3.4 × 10 ⁴

* Table 1の表験のみ攪拌装置付オートクレープで行なった。

るために、スチレンのような室温で液体のモノマーと異なって、モノマー貯蔵庫の形態として気相でも、気液両相でも存在させ得る。気相を貯蔵庫形態とする場合、反応の進行に伴って気相の圧力は低下し、それとともにモノマーの溶解度も変化し、拡散速度も変化する。したがって、ポリマー粒子内における膨潤平衡の濃度も低下し、重合速度が低下する。このような欠点をカバーするためには巨大な気相部分を設けるか、あるいは消費したモノマー量だけ追加してモノマー圧力を一定に保つ必要がある。しかし、前者は巨大な反応容器が必要となり、後者は生成ポリマーの組成を確実にキャッチしてそれにあった組成のモノマー混合ガスを送り込む必要があり、いずれも技術的な難点が残る。一方、液相を貯蔵庫形態とする場合、反応の進行に伴う系内のモノマー組成の変化に伴うわずかな圧力変化があるものの系内の圧力はほぼ一定に保たれる。しかし、放射線を開始手段とするとき、このモノマー液滴の体積の増加はそれだけモノマー液滴内での塊状重合が誘起される可能性があり、ラテックス選択率が低下することが考えられる。以上の特徴を考慮のうえ、モノマーの存在状態が重合速度、重合度、およびラテックス選択率におよぼす影響を検討した。結果をTable 2に示す。

Table 2 ではモノマー濃度を概念的に大きく3段階に分けた。モノマーガスを非理想混合気体と考え、それぞれのモノマーガスの臨界圧、臨界温度からZ線図(脚注1)を用いて $C_2F_4/C_3H_6 = 66/34$ (モル比)の混合気体の状態方程式を次のように算出した。

$$PV = ZnRT \quad Z: \text{圧縮係数} = 0.62$$

また、同じ混合割合のモノマーの蒸気圧を実験で求めたところ、室温(25°C)で2.6 Kg/cm²であった。このデータと上式とからモノマーが圧縮液化するときの各モノマーの量を計算すると(容積70 mlとして)

$$C_2F_4 = 7.94 \text{ g}, C_3H_6 = 1.72 \text{ g}$$

となる。したがって、Table 2 では(a)ではモノマーは気相のみならず液相として存在する状態が推測され(c)では気相でのみ存在する状態を概念的に考えることができる。

乳化剤はパーフルオロオクタン酸アンモニウムをモノマー仕込量に対して当モルずつ参加した(脚注2)。

Table 2の結果によるとモノマーの存在形態によって重合速度、分子量、およびラテックス選択率に顕著な差がみられる。すなわち、モノマー液滴が存在すると、ラテックスポリマーの重合速度と分子量は、モノマー液滴が存在しない場合よりも飛躍的に増大する。重合速度は約3倍も大きくなり、分子量は約5万に達する。このような事実は、ポリマー粒子へのモノマーの拡散が気相からよりも液相からの方がはるかに容易であることを示している。したがって、重合速度は圧力依存性が大きく、モノマーの分圧によって変化する。

(脚注1) 気体のP-V-T関係で理想気体式が用いられない一般の場合は次式で示される。

$$PV = ZRT$$

補正係数Zを圧縮係数といい、その気体の臨界定数がわかり圧力、および温度がわかればZ線図によって求まる。化学工学便覧化工協会編 P14(1968)参照。

(脚注2) Table 2の実験においてのみ、モノマー仕込量に対して当モルの乳化剤量を添加した以後の実験については水に対するパーセントをもって乳化剤濃度とした。

Table 2 乳化重合におよぼすモノマー液滴の効果
 H_2O 30g, 乳化剤 $C_7F_{15}COONH_4$ 0.31~0.46% vs. H_2O , $C_2F_4/C_8H_8 = 66/34$ (モル比)
 振盪槽 振巾 40 mm, 回数 300回/min
 室温 (25~30°C), 線量率 $3 \times 10^5 R/hr$, 照射時間 5.0 hr

	乳化剤 (% vs. H_2O)	仕込モノマー量 (g)		ラテックスポリマ ー仕込モノマー量 (%)	重合速度 (g/L·hr)	ラテックス 選択率 (%)	\bar{M}_n
		C_2F_4	C_8H_8				
(a) モノマー液滴が存在する場合	0.46	10.9	2.3	17.6	15.50	83.5	5.0×10^4
(b) 境界領域	0.37	8.8	1.8	15.6	11.00	87.8	2.9×10^4
(c) モノマー液滴が存在しない場合	0.31	7.3	1.5	5.1	3.00	65.5	3.0×10^4

分子量と重合速度を大きくするためにモノマーの飽和圧力を反応温度において一定に保つことが望ましい。

そのためにはモノマー液滴が存在するような条件で反応させることが望ましいが、後述するようにモノマー液滴中の塊状重合が起りそれによって生成する低分子量のポリマーの混入が問題となる。しかし、これらのポリマーを機械的に分離することができたので、以下の重合反応はモノマーの分圧が一定となるように、モノマー液滴が存在し、それがモノマー貯蔵庫となるような条件下で実験を行なった。

3.3 乳化剤濃度の影響

乳化剤濃度と重合速度、分子量、およびラテックス選択率との関係を Fig. 3 に示す。

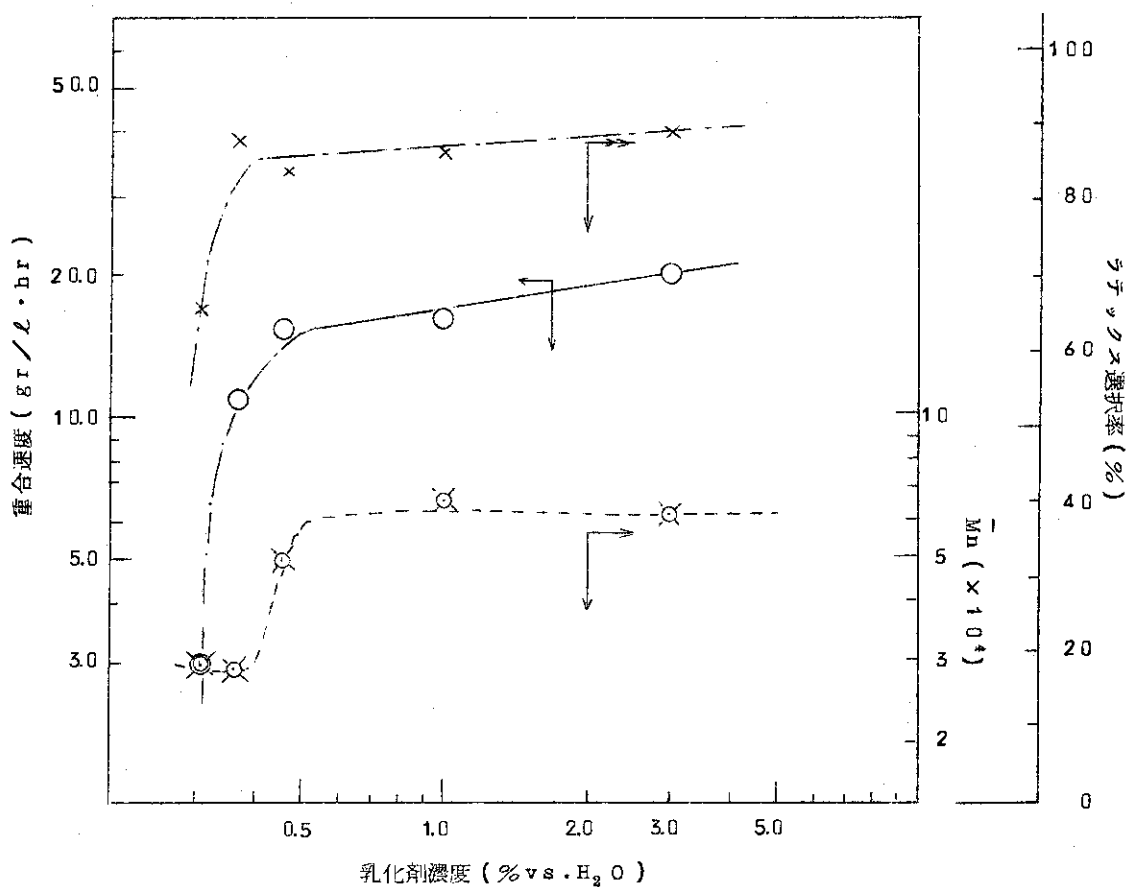


Fig. 3 乳化剤濃度と重合速度および分子量の関係

H₂O 30 g, 乳化剤 FC-126, C₂F₄/C₃H₆=66/34

振盪攪拌 振巾 40 mm, 回数 300回/min

室温 (25~30°C), 線量率 3×10⁵R/hr,

照射時間 5hr, 粘度測定法 THF 30°C

---x---ラテックス選択率, —o—重合速度, ---x---Mn

Fig 3 によれば、乳化重合は乳化剤のミセル臨界濃度を境界として明らかに異なる挙動を示す。すなわち、重合速度は濃度 0.5% 以下になると急速に低下しているのに対し、0.5% 以上では濃度の 0.2 乗に比例して増大する。また、分子量は濃度 0.5% 以上ではほぼ一定になるのに対し、0.5% 以下では極端に低下する。これらの事実は典型的な乳化重合はやはり乳化剤のミセル臨界濃度以上の濃度において進行することを示している。乳化剤濃度を増すに従ってラテックス選択率が高くなってゆく傾向を示すが、これは乳化剤濃度が増すとそれだけミセルの生成数も多くなり、可溶化されるモノマー量が増し、モノマー液滴の量はそれだけ減少するため、モノマー液滴による塊状重合の影響が少なくなるためであろう。あるいは、過剰の乳化剤の存在はモノマー液滴をさらに細く分散させ、モノマー液滴内で塊状重合したポリマーが機械的に液滴外に放出されたときに乳化剤が吸着しやすく、あたかもミセルから発達したかの如きポリマー粒子として成長し易いのかも知れない。

なお、乳化剤濃度はポリマー粒子数を間接的に規定する。しかし、粒子数を直接測定するには一般にエマルションの電子顕微鏡観察により、粒子径とポリマー生成量とから求める方法による。特に、エマルション中の粒子数の決定は乳化重合という不均一系の反応の動力学的解析にあたって重合場所の数を規定する意味でこれらの正確な測定は重要で必要欠くべからざるものである。しかし、テトラフルオルエチレン・プロピレンコポリマーは非晶性で、粘着性のポリマーであるために、ポリマー粒子間で融着を生じ、電子顕微鏡観察しても独立した粒子像をみることができない。また、乾燥に伴う変形が起り、粒子径の測定には粒子の硬化処理などの手法と変形に対する補正をしてやる必要がある⁽⁸⁾。

乳化剤濃度の影響をしらべた結果から、乳化剤濃度が臨界ミセル濃度以上になれば、分子量は乳化剤濃度に関係なく一定である。また、重合速度は乳化剤濃度が増すに従って約 0.2 乗の依存性で大きくなる。これは重合場所である粒子数が増すためであろう。また、ラテックス選択率も乳化剤濃度が増すに従ってわずかずつ大きくなる。このような事実から乳化剤濃度を 3% として以後の反応を行なった。

3.4 照射時間と重合収率、および分子量との関係

Fig 4 に線量率 5×10^4 , 3×10^6 R/hr それぞれにおける照射時間と重合収率、および分子量との関係を示す。

モノマー液滴存在下で重合を行なうとポリマーはラテックス、および反応器に付着した粘着性の強いポリマーの 2 種類の形態で回収される。そこで、これらを別々に回収し、それぞれラテックスポリマー、付着ポリマーとして区別して示した。なお、分子量はラテックスポリマーについてのみ示した。

Fig 4C によれば反応時間—重合収率の関係は直線で示され、誘導期は観察されない。また、分子量は重合収率によらずほぼ一定である。

ラテックスポリマーと付着ポリマーの重合速度は著しく異なっており、付着ポリマーのそれはラテックスポリマーの約 $1/5$ にすぎない。また、付着ポリマーの重合速度の線量率依存性は 0.2 乗で、後述するようラテックスポリマーの 0.7 乗の線量率依存性に比べて明らかに小さい。また、付着ポリマーの分子量は 2~3 万であって、ラテックスポリマーと比較して著し

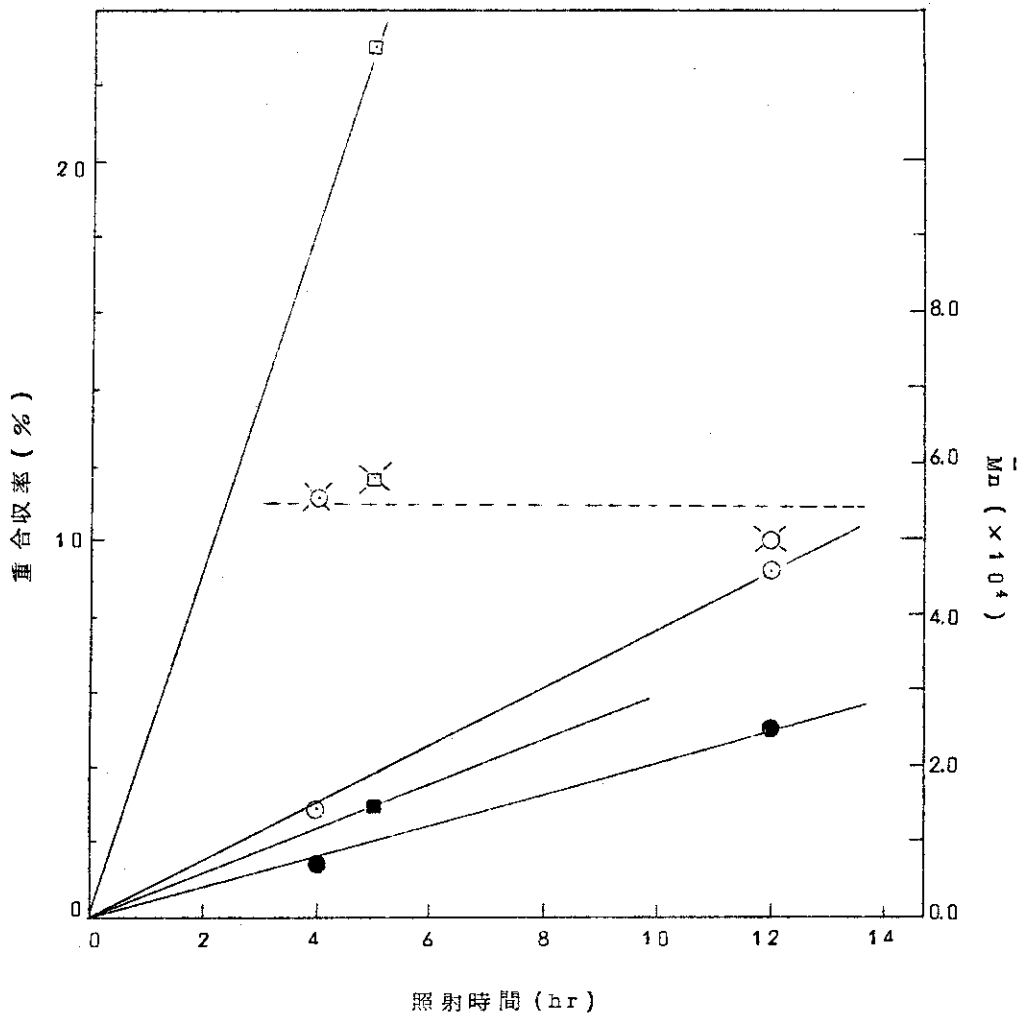


Fig. 4. 照射時間と重合収率および分子量との関係

H₂O 30g, 乳化剤 FC-126 3.0%, C₂F₄/C₈H₆ = 66/34

モノマー 3×10⁵ R/hr のとき 13.2g

5×10⁴ R/hr のとき 17.2g

振盪攪拌 振巾 40 mm, 回数 300回/min, 室温 (25~30°C)

粘度測定法 THF 30°C

○—ラテックスポリマー 5×10⁴R/hr, ●—付着ポリマー 5×10⁴R/hr

□— " 3×10⁵R/hr, ■— " 3×10⁵R/hr

---⊗---⊠---ラテックスポリマー分子量

く小さい。このような事実から、付着ポリマーはモノマー液滴中における塊状重合によって生成したものであると判断される。したがって、ラテックスポリマーが乳化重合で生成したポリマーであると考えられ、以後の議論はラテックスポリマーについて進める。(以後、単にポリマーと称するのはラテックスポリマーを指す。)

3.5 線量率と重合速度，および分子量の関係

重合速度，分子量と線量率との関係を Fig 5に示す。

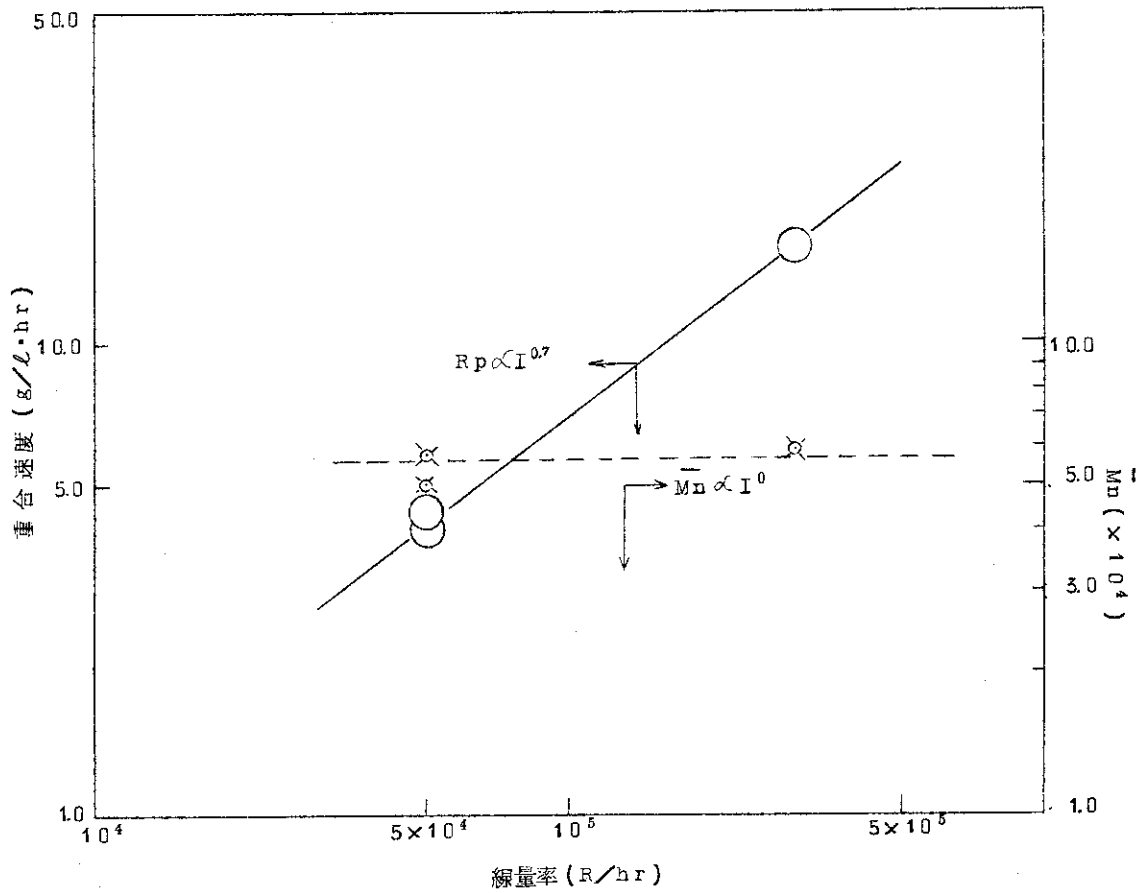


Fig. 5. 線量率と重合速度および分子量との関係

H₂O 30g, 乳化剤 FC-126 3.0%, モノマー組成 C₂F₄/C₃H₆ = 66/34

モノマー 3 × 10⁵ R/hr のとき 13.2 g

5 × 10⁴ R/hr のとき 17.2 g

振盪攪拌 振巾 40 mm, 回数 300 回/min

室温 (25 ~ 30°C) 粘度測定法 THF 30°C

この結果から、重合速度は線量率の0.7乗に比例し、分子量は線量率に依存しない。

このような結果は、この乳化重合がスチレンの場合のような理想的な乳化重合ではないことを示している。すなわち、Smith-Ewartによればスチレンのような典型的な乳化重合においては、重合速度は線量率の0.4乗に比例し、分子量は線量率の-0.4乗に従うはずであるが、この乳化重合はこの関係から明らかにずれる。特に、重合速度の線量率依存性が1.0乗に近いほど大きな値をもち、それに対して分子量の線量率依存性がないことは、通常のラジカル重合の機構から判断して、1分子的停止が主体をなすことが推察される。これは理想的な乳化重合における停止が再結合であるとする考え方とは相違する。

3.6 仕込モノマー組成と重合速度、および分子量との関係

仕込モノマー組成 $C_2F_4/C_3H_6 = 66/34, 75/25$ (モル比) のときの重合速度、および分子量との関係を Table 2 に示す。

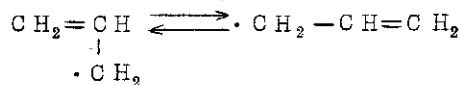
Table 3 仕込モノマー組成と重合速度、分子量の関係

H_2O 30 g, 乳化剤 FC-143, 3.0%, モノマー 25 g
 振盪攪拌 振巾 40 mm, 回数 300 回/min
 室温 (25~30°C), 線量率 $5 \times 10^4 R/hr$

仕込モノマー組成 C_2F_4/C_3H_6 (モル比)	照射時間 (hr)	重合収率 (%)	ラテックス選択率 (%)	ラテックス濃度 (%)	重合速度 (g/L·hr)	\bar{M}_n
66/34	18	23.1	75.6	16.1	10.6	6.8×10^4
75/25	15	19.2	70.5	13.9	10.7	9.5×10^4

Table 3 の結果によれば、仕込モノマー組成による重合速度の差はほとんどないが、分子量は組成がテトラフルオルエチレン側に片寄ると大きくなる傾向を示す。

この理由としては、ラジカルのプロピレンへの連鎖移動が考えられる。すなわち、生長ラジカル鎖がプロピレンモノマーに連鎖移動した場合、ラジカル化したプロピレンモノマーが次のような共鳴構造をもち、安定化エネルギーが大きくなる結果、安定で新しく生長を開始できな



い。プロピレンを低温固相でγ線照射すると $CH_2=CH-\dot{C}H_2$ ラジカルを生ずることが B. Swaller ら⁽⁹⁾ によって ESR により確かめられており、プロピレンのアリルラジカルが安定で、生長反応を開始しないことは田畑ら⁽¹⁰⁾ も指摘している。したがって、仕込モノマー組成がプロピレン側に片寄るとこの連鎖移動の起る確率が大きくなり、分子量が小さくなるのであろう。

4. ま と め

テトラフルオルエチレンとプロピレンの放射線乳化共重合の振盪攪拌法の実験から次のことが明らかになった。

- (1) 乳化剤として含フッ素アニオン乳化剤である、パーフルオルオクタン酸アンモニウムが反応性、乳化安定性の点で特に優れている。
- (2) モノマー気相中では重合はほとんど起きない。また、モノマー液滴の存在は液滴内での塊状重合を誘起し、その結果、そのような条件下では乳化重合と懸濁重合が共存する系となる。また、モノマー液滴内で塊状重合したポリマーは分子量が2～3万で小さく、このためにその混入が乳化重合によるポリマーの分子量低下をきたすおそれがある。
- (3) 乳化剤の臨界ミセル濃度以上になると、重合速度、分子量、およびラテックス選択率が飛躍的に大きくなり、その濃度以上では重合速度は乳化剤濃度の0.2乗に比例して大きくなるが分子量、ラテックス選択率の変化はほとんどない。従って、安定な共重合体のエマルジョンが得られる。
- (4) 反応の誘導期は観察されず、重合収率による分子量は変らない。
- (5) 重合速度の線量率依存性は0.7乗、分子量の線量率依存性はない。この結果は1分子的な停止機構を想起させる特異な乳化重合であることを示す。
- (6) 仕込モノマー組成による重合速度の変化はあまりない。しかし、モノマー組成がプロピレン側に片寄ると分子量が低下し、その理由としてプロピレンモノマーへのラジカルの退化性連鎖移動をあげた。
- (7) 乳化重合によって生成したポリマーの極限粘度 $[\eta]$ と浸透圧法による数平均分子量 M_n の間に次の関係が得られた。

$$[\eta] = 2.46 \times 10^{-4} (\overline{M}_n)^{0.70}$$

- (8) 含フッ素アニオン乳化剤パーフルオルオクタン酸アンモニウムを使用した乳化重合によって5～9.5万の分子量のテトラフルオルエチレン・プロピレンコポリマーが得られた。これはこれまでの塊状重合⁽²⁾、溶液重合⁽³⁾で得られた分子量より大きい。しかも、室温、約30 Kg/cm²という低圧で合成することができた。

謝 辞

本研究を行なうにあたって、モノマーを提供していただいた、旭硝子株式会社、ならびに、ご討論、測定のご援助をいただいた同社研究所、小島弦氏、和知博氏に感謝致します。

4. ま と め

テトラフルオルエチレンとプロピレンの放射線乳化共重合の振盪攪拌法の実験から次のことが明らかになった。

- (1) 乳化剤として含フッ素アニオン乳化剤である、パーフルオルオクタン酸アンモニウムが反応性、乳化安定性の点で特に優れている。
- (2) モノマー気相中では重合はほとんど起きない。また、モノマー液滴の存在は液滴内での塊状重合を誘起し、その結果、そのような条件下では乳化重合と懸濁重合が共存する系となる。また、モノマー液滴内で塊状重合したポリマーは分子量が2～3万で小さく、このためにその混入が乳化重合によるポリマーの分子量低下をきたすおそれがある。
- (3) 乳化剤の臨界ミセル濃度以上になると、重合速度、分子量、およびラテックス選択率が飛躍的に大きくなり、その濃度以上では重合速度は乳化剤濃度の0.2乗に比例して大きくなるが分子量、ラテックス選択率の変化はほとんどない。従って、安定な共重合体のエマルジョンが得られる。
- (4) 反応の誘導期は観察されず、重合収率による分子量は変らない。
- (5) 重合速度の線量率依存性は0.7乗、分子量の線量率依存性はない。この結果は1分子的な停止機構を想起させる特異な乳化重合であることを示す。
- (6) 仕込モノマー組成による重合速度の変化はあまりない。しかし、モノマー組成がプロピレン側に片寄ると分子量が低下し、その理由としてプロピレンモノマーへのラジカルの退化性連鎖移動をあげた。
- (7) 乳化重合によって生成したポリマーの極限粘度 $[\eta]$ と浸透圧法による数平均分子量 M_n の間に次の関係が得られた。

$$[\eta] = 2.46 \times 10^{-4} (\overline{M}_n)^{0.70}$$

- (8) 含フッ素アニオン乳化剤パーフルオルオクタン酸アンモニウムを使用した乳化重合によって5～9.5万の分子量のテトラフルオルエチレン・プロピレンコポリマーが得られた。これはこれまでの塊状重合⁽²⁾、溶液重合⁽³⁾で得られた分子量より大きい。しかも、室温、約30 Kg/cm²という低圧で合成することができた。

謝

辞

本研究を行なうにあたって、モノマーを提供していただいた、旭硝子株式会社、ならびに、ご討論、測定のご援助をいただいた同社研究所、小島弦氏、和知博氏に感謝致します。

付 録

乳化重合における用語はいずれも天然ゴム、あるいはコロイドの分野から派生したものが多く、解釈の混乱をきたすことがある。したがって、用語の適用も著者によってまちまちであるので、ここで用語の語源を明らかにし、著者らが使用した用語を定義する。

(1) ラテックス (latex or rubber latex)

化学大辞典 (共立出版, 1968)⁽¹¹⁾によれば, 「ゴム植物の樹皮に切付を行なったとき流れ出る牛乳状の液体をいう。合成ゴムの場合にも類似の状態のものが生産され, 一部は合成ゴムの場合にも使用されることもあるが, 単にラテックスといえば天然ゴムの場合をさすことが多い。」とある。しかし, 現在ではラテックスなる用語は合成ゴムの場合を含めた広義に解釈されている。例えば, Bovey, Kolthoffは "Emulsion Polymerization" において「現在では, "ラテックス"なる用語は乳化重合, あるいは懸濁重合によって合成された合成ポリマーのコロイド状分散液を指す。」と述べている。また, 電子顕微鏡に関する文献などにおいては, "ラテックス"なる用語は合成ポリマーのコロイド状分散液のみならず, 個々の粒子そのものを指すことがある。例えば, 「ラテックスの電子顕微鏡写真⁽¹²⁾」の如き表現である。粒子については, ポリマー粒子, ラテックス粒子⁽⁷⁾などの表現も使われている。

Bovey Kolthoff⁽¹²⁾はこのような混乱を避けるために, "ラテックス"を天然ゴムの場合は rubber latex, あるいは natural (rubber) latex, 合成ゴムの場合は synthetic latexと区別して表現している場合がある。粒子については polymer particle なる表現を用いている。

著者らは Bovey, Kolthoffの用語法が最も適切であると考えている。

(2) エマルジョン (emulsion)

化学大辞典 (共立出版, 1968)⁽¹¹⁾によれば「乳濁液, 乳状液ともいう。液体の小滴がそれを溶かさない他の液体中に分散した系をいう。例えば, 牛乳, マヨネーズ, 石油乳剤などである。ときとして, セラチンのような親水コロイドで保護されたコロイド分散系を分散質のいかにかわからずエマルジョンとよぶことがある。」とある。すなわち, エマルジョンとは, ある溶液にその溶液と混ざらない他の溶液が小さな粒子になって分散したものをいう。エマルジョンはコロイド分散系の1つであって, Becher⁽¹³⁾によると粒子径約 10^{-3} cm ぐらいの範囲までをエマルジョンとしている。

したがって, 水中にポリマーが分散した系をエマルジョンとよぶことはエマルジョンの定義からすると正しくない。なぜなら, ポリマーは固体であり, 固体が水中に分散しているからである。エマルジョン重合という言葉は水の中にモノマーを石けんを使って分散させるとエマルジョンになり, エマルジョン状態で重合すると水の中にポリマーが分散したものになる, この操作をいう。このエマルジョン重合によって得られたものを普通ポリマーエマルジョン, あるいは簡単にエマルジョンとよんでいる⁽¹³⁾。

著者らはラテックスポリマーという言葉を使用した, これは一般には使われていない。著

者らは回収ポリマーの形態から、仮に器壁に付着して回収されるポリマーを付着ポリマー、ラテックス状に回収されるポリマーをラテックスポリマーと称することによって、これらの回収状態を明示して区別した。したがって、本報では乳化重合を取扱うためにこのラテックスポリマーが議論の対称とされる。註釈のないポリマーは乳化重合によって生成したラテックスポリマーを指す。

参 考 文 献

- (1) Y. Tabata, K. Ishigure, H. Sobue : J. Poly. Sci., P-A, 2, 2235 (1964)
- (2) G. Kojima, Y. Tabata : J. Macromol. Sci., Chemistry, A-6, (3)417 (1972)
- (3) G. Kojima, Y. Tabata : J. Macromol. Sci., 投稿中
- (4) Kirk-Othmer : "Encyclopedia of Chemical Technology", 9, 807 (1968)
- (5) 松田, 鈴木, 岡本ら : JAERI-M 印刷中
- (6) U.S. Patent : 3, 467, 635
- (7) 室井宗一 : 高分子ラテックスの化学, 高分子刊行会 (1970)
- (8) 松田, 瀬口, 岡本ら : JAERI-M 印刷中
- (9) B. Smaller, M.S. Matheson : J. Chem. Phys, 28, 1169 (1958)
- (10) 田畑, 石樽, 祖父江 : 工化誌, 65, 1626 (1962)
- (11) 化学大辞典, 共立出版 (1968)
- (12) F.A. Bovey, I.M. Kolthoff, A.I. Medalia, E.J. Meehan : "Emulsion Polymeization"
High Polymers X (1955)
- (13) P. Becher : "Emulsions", 47 (1957)
- (14) 林貞男 : "エマルジョン入門" 高分子刊行会 (1970)