

JAERI-M

5501

テトラフルオルエチレン・プロピレン放射
線乳化共重合

(反応組成と反応条件)

1974年1月

松田 修, 鈴木伸武, 伊藤政幸, 岡本次郎

この報告書は、日本原子力研究所が JAERI-M レポートとして、不定期に刊行している研究報告書です。入手、複製などのお問い合わせは、日本原子力研究所技術情報部（茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしください。

JAERI-M reports, issued irregularly, describe the results of research works carried out in JAERI. Inquiries about the availability of reports and their reproduction should be addressed to Division of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken, Japan.

テトラフルオルエチレン・プロピレン放射線乳化共重合
(反応組成と反応条件)

日本原子力研究所高崎研究所開発試験場

松田 修 ・ 鈴木伸武⁺
伊藤政幸 ・ 岡本次郎

(1973年12月7日受理)

重合プロセスの設計に必要な重合機構に関する基本的データを得るために、テトラフルオルエチレンの放射線乳化共重合を回分方式で行ない、重合方法と重合条件を詳細に検討した。特に、重合速度および重合度に対する乳化剤濃度および線量率の影響について Smith-Ewart の理論と対比して考察した。

重合速度は乳化剤濃度の 0.26 乗に比例し、線量率の 0.7 乗に比例する。重合度は乳化剤濃度と線量率のいずれにも無関係に一定である。このような結果は Smith-Ewart の理論と一致しない。その原因は主にポリマー粒子内における生長ラジカルのプロピレンへの退化性連鎖移動による一分子停止反応が起るためであると説明した。

これらの結果をもとに、半流通方式による重合プロセスの一例を提案した。高分子量の共重合体を高重合速度で得るためには、モノマー混合物をガス状で供給しながらモノマー混合物中のテトラフルオルエチレンの濃度を高くし、高い線量率で照射するのがよいと結論した。

⁺ 日本原子力研究所高崎研究所研究部

Radiation -Induced Emulsion Copolymerization
of Tetrafluoroethylene with Propylene
(Polymerization Formulas and the Conditions)

Osamu MATSUDA, Nobutake SUZUKI*, Masayuki ITO
and Jiro OKAMOTO

Pilot Scale Research Station, Takasaki, JAERI

(Received December 7, 1973)

The radiation-induced emulsion copolymerization of tetrafluoroethylene with propylene has been carried out in batch operation to obtain data on the polymerization mechanism in design of the reaction process. The polymerization formulas and the reaction conditions were studied in detail. The effects of emulsifier concentration and dose rate on the polymerization rate and the degree of polymerization are discussed in comparison with the Smith-Ewart theory.

The polymerization rate is proportional to the 0.26 th power of the emulsifier concentration and to the 0.7 th power of the dose rate. The degree of polymerization is independent of the emulsifier concentration and the dose rate above the critical micelle concentration. These results differ from the Smith-Ewart theory. The difference is presumed to be mainly due to the termination mechanism, i.e. degradative chain transfer of the propagating radical to propylene.

A reaction process in a semi-flow system is proposed. It is concluded that the reaction should proceed feeding continuously a gaseous $C_2F_4-C_3H_6$ mixture with high tetrafluoroethylene content at a high dose rate in order to obtain the copolymer of high molecular weight at high polymerization rate.

* Division of Research, Takasaki, JAERI (Present Div.)

目 次

1. はじめに	1
2. 実験方法	2
2.1 試 薬	2
2.2 反応装置	2
2.3 耐圧ライン	2
2.4 仕込方法	2
2.5 照射方法	2
2.6 ポリマーの回収と精製	2
2.7 分子量と分子量分布の測定	3
2.8 ポリマー組成の測定	3
2.9 臨界ミセル濃度の測定	3
2.10 ポリマー粒子数の測定	3
3. 実験結果	7
3.1 攪拌速度の影響	7
3.2 照射時間と反応経過	7
3.3 モノマー添加量の影響	7
3.4 モノマー組成の影響	8
3.5 温度の影響	8
3.6 乳化剤濃度の影響	8
3.7 線量率の影響	9
4. 考 察	18
4.1 反応方式の選択	18
4.2 反応条件の設定	19
4.2.1. Smith-Ewart 理論からみた乳化重合の特徴	19
4.2.2 開始・生長および停止反応について	20
4.2.3 重合の機構	21
4.2.4 反応条件の選択	22
5. まとめ	25
謝 辞	27
参考文献	27

1 は じ め に

前報では、⁽¹⁾放射線による塊状重合⁽⁶⁾あるいは溶液重合⁽⁷⁾で得ることができなかった高分子量のテトラフルオールエチレン・プロピレン共重合体を乳化重合によって得ることができることを明らかにした。さらに、含フッ素界面活性剤のパーフルオロオクタン酸アンモニウムがこの乳化重合に適する優れた乳化剤であることを明らかにした。

この一連の研究は放射線によるフッ素系エラストマーの合成開発研究の一環としてテトラフルオールエチレン・プロピレンエラストマーの放射線重合プロセスの確立を最終的な目標としている。重合プロセスの具体的な設計にあたっては反応の機構を十分に把握し、それを巧みに設計に活かすことが必要である。

本報告ではテトラフルオールエチレン・プロピレン放射線乳化共重合の機構を明らかにし、次いでそれを基にして適切な反応条件を設定し、乳化共重合プロセスの概念設計を試みた。

重合の機構を明らかにするにあたっては攪拌速度、モノマー濃度、温度およびモノマー組成などの主として拡散を支配する基本因子の重合への影響を詳細に検討して反応律速段階にある適切な重合条件を定めた。次いで、この重合条件のもとに乳化重合の主要因子たる乳化剤濃度と線量率の重合速度と重合度への影響を詳細に検討した。さらに生成粒子数とラジカルの存在状態を考察した。

反応条件の設定とプロセスの概念設計にあたっては重合機構を基礎とすることはもとより実験で得た種々の知見を活用した。

2 実験方法

2.1 試薬

水は蒸留水を使用した。テトラフルオールエチレンは旭硝子K.K製のものを使用した。プロピレンは市販の研究用高純度(99.7%)のものを使用した。乳化剤はパーフルオールオクタン酸アンモニウム $C_7F_{15}COONH_4$ を主成分とする米国3M社製のFC-143乳化剤を使用した。

2.2 反応装置

反応装置として、Fig.1に示すようなナックドライブ方式の攪拌装置を装備した耐圧200kg/cm²容量200mlのステンレス(SUS-32)製のオートクレーブを使用した。

2.3 耐圧ライン

モノマーと水のオートクレーブへの仕込を迅速に安全に行なうために耐圧ラインを使用した。耐圧ラインの概要をFig.2に、外観をFig.3に示す。耐圧ラインの耐圧は120kg/cm²、材質はテフロン内張りのフレキシブルパイプ部を除いてステンレス(SUS-27と32)である。

2.4 仕込方法

所定量の乳化剤をオートクレーブに入れ、蓋をしめ、フレキシブルパイプを通じてオートクレーブを耐圧ラインに装着した。窒素ガスで系内を50kg/cm²に加圧してリークがないことを確認した後、真空ポンプによる脱気、窒素ガスによる加圧の操作を3回繰返した。

モノマーの仕込はプロピレン、テトラフルオールエチレンの順序で行った。あらかじめ内容積を正確に測定してあるラインおよびモノマー貯めに室温でプロピレンをガス状態で満たした。次に、オートクレーブのバルブを開き、オートクレーブを液体窒素で冷却して耐圧ラインのガス状プロピレンをその中にトラップした。仕込モノマー量は精密圧力計により耐圧ライン内のガス圧力降下量から求めた。テトラフルオールエチレンもプロピレンと同様の操作により仕込んだ。本報告の実験は仕込モノマー組成比(C_2F_4/C_3H_6 モル比)3.0、仕込量25gを標準とした。

水は仕込前に高純度窒素によって酸素との置換を十分に行った。耐圧ラインの水系ラインの脱気を行った後、ライン内に泡が残らないように水を満たした。水の仕込は定量ポンプで加圧注入して行なった。仕込量は100mlとし、メスシリンダー内の水面の降下量から求めた。

2.5 照射方法

照射直前に反応系を800rpmの回転速度で10分間攪拌した。線源はCo-60γ線照射した。照射は室温で攪拌しながら行った。オートクレーブ内の空間線量率はFricke線量計によって測定した。

2.6 ポリマーの回収と精製

照射終了後、直ちに残モノマーガスをバージした。得られたエマルジョンをビーカーに入れ、約100℃の熱風乾燥器中で約16時間乾燥し、蒸発乾固させて乳化破壊した。残渣はポリマーと乳化剤の混合物であるのでメタノールで洗浄し、大部分の乳化剤を除いた後、テトラヒドロフランで残渣を溶かした。溶液を若干濃縮し、多量のメタノール中でポリマーを再沈澱させた。回収

したポリマーを熱風乾燥器中で100°C, 20時間乾燥し, 冷却後, 秤量した。

2.7 分子量と分子量分布の測定

ポリマーのテトラヒドロフラン溶液の粘度を30°Cでウペローテ粘度計で測定し, 極限粘度を求めて数平均分子量(重合度)を決定した。数平均分子量 \bar{M}_n (重合度 \bar{P}_n)と極限粘度 $[\eta]$ の関係は次の通りである。

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

$$([\eta] = 7.98 \times 10^{-3} \bar{P}_n^{0.70}) \quad (2)$$

但し, ポリマーの構造単位を $(C_3F_4 - C_3H_6)$ (分子量142)として数平均重合度 $\bar{P}_n = n$ とした⁽³⁾

分子量分布の測定にはGPC Model 200(米国, Waters Associates製)を使用した。溶媒はテトラヒドロフランを使用し, 30°Cで測定した。

2.8 ポリマーの組成の測定

O, H元素の含有率の測定には柳本のMT-2型, C, H, Nレコーダーを使用した。燃焼管にCuOを使用し, 発生するF₂を除去するために最高温度部にMgOを添加した。その他は通常の方法によった。

F元素の含有率の測定ではカロリー測定用ボンベ(25atm. O₂中)中で助燃剤としてショ糖0.5gを加えてポリマーを燃焼させ, 発生するF₂を水に吸収させ, 苛性ソーダで中和滴定した⁽²⁾。

2.9 臨界ミセル濃度の測定

FC-143乳化剤の臨界ミセル濃度(以下c.m.c.という)を乳化剤水溶液の表面張力の変曲点から求めた。表面張力の測定は室温で行い, Du Noüyの輪環法によった。

その結果をFig.4に示す。Fig.4の結果から乳化剤のc.m.c.は0.68%と決定した。

2.10 ポリマー粒子数の測定

電子顕微鏡によってポリマー粒子径を測定した⁽⁵⁾。ポリマー粒子数は, ポリマーの密度を145g/cm³として, ポリマー取量と粒子体積とから計算して決定した。

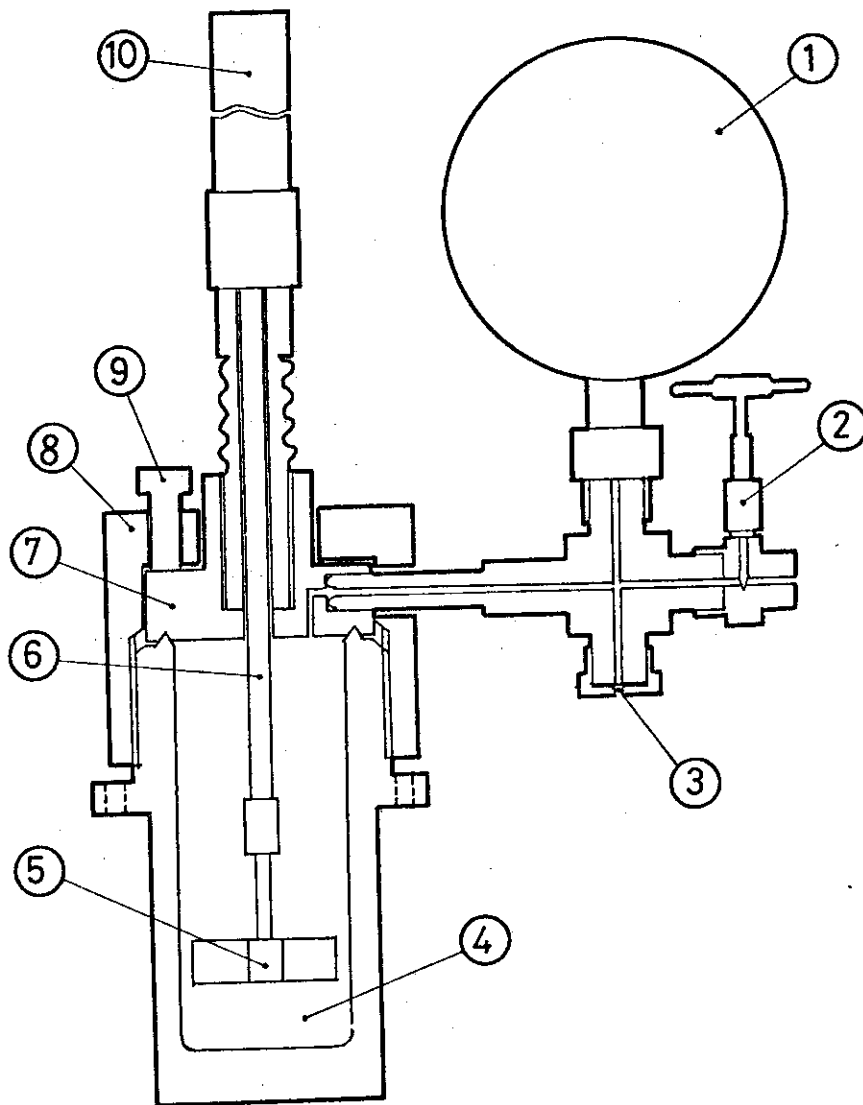


Fig. 1 反応器 (容量 : 200 ml, 材質 : SUS-32, 耐圧 : 200Kg/cm²)
 (1) 圧力計, (2) バルブ, (3) ラubberディスク,
 (4) 反応器内部, (5) かい形攪拌羽根, (6) フランジ,
 (7) フランジカバー, (8) ボルト, (10) 電磁攪拌機

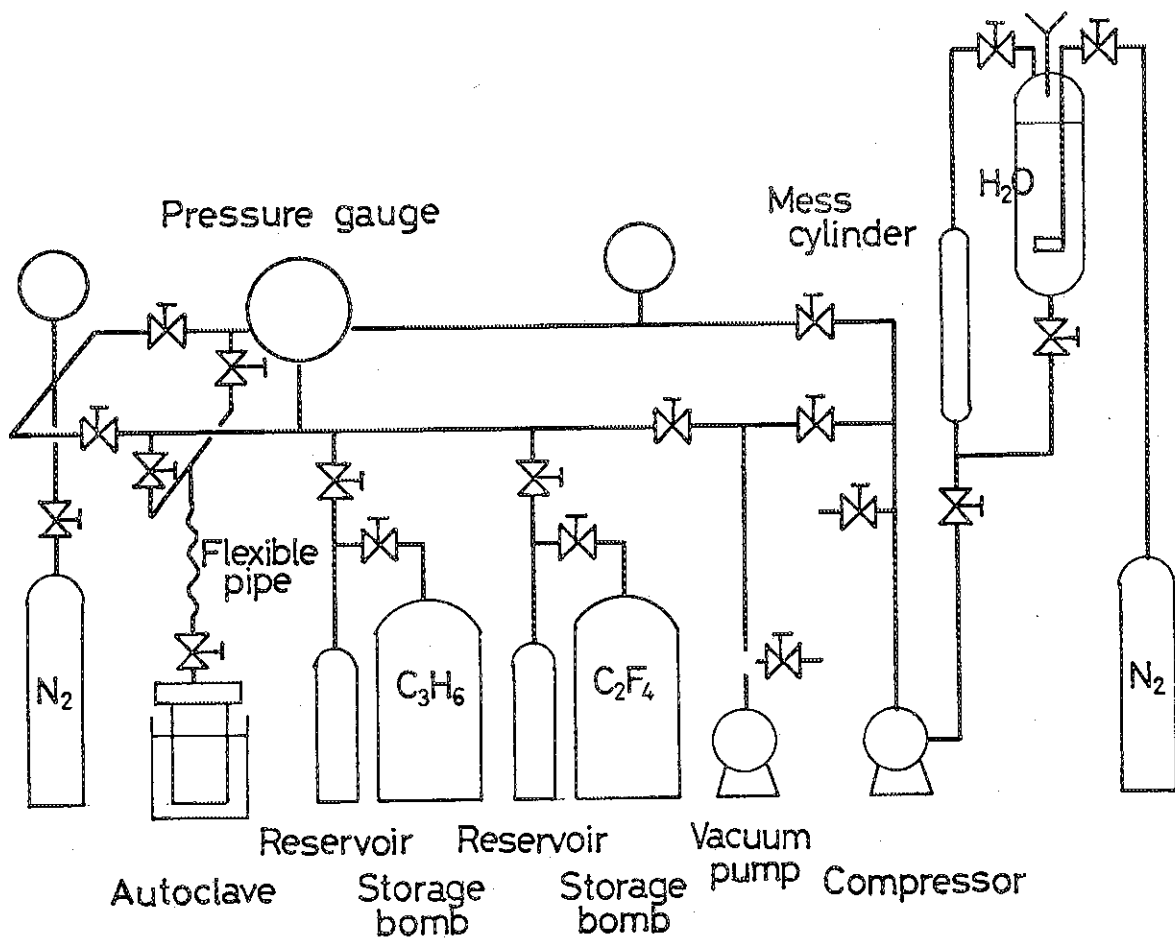


Fig. 2 耐圧ライン (耐圧 : 120Kg/cm²)

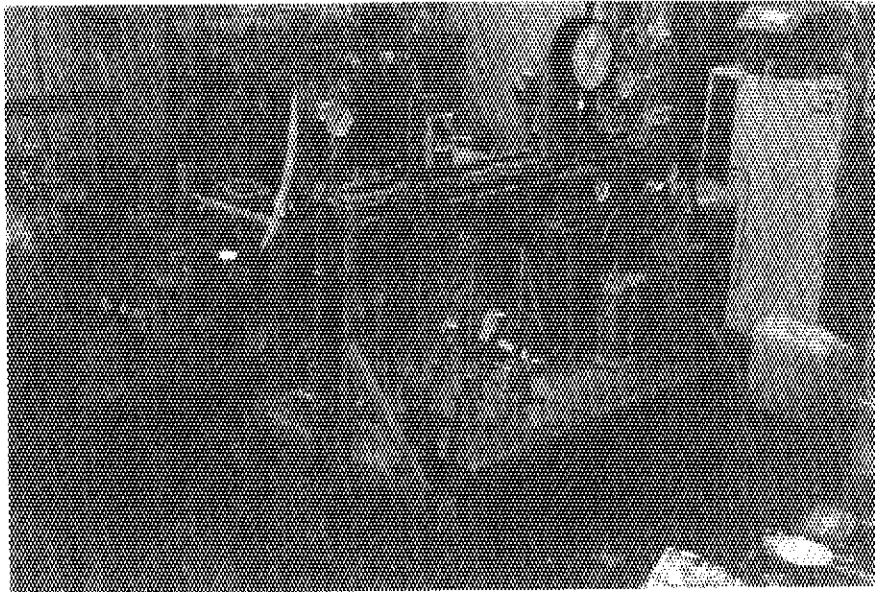


Fig. 3 耐圧ラインの外観

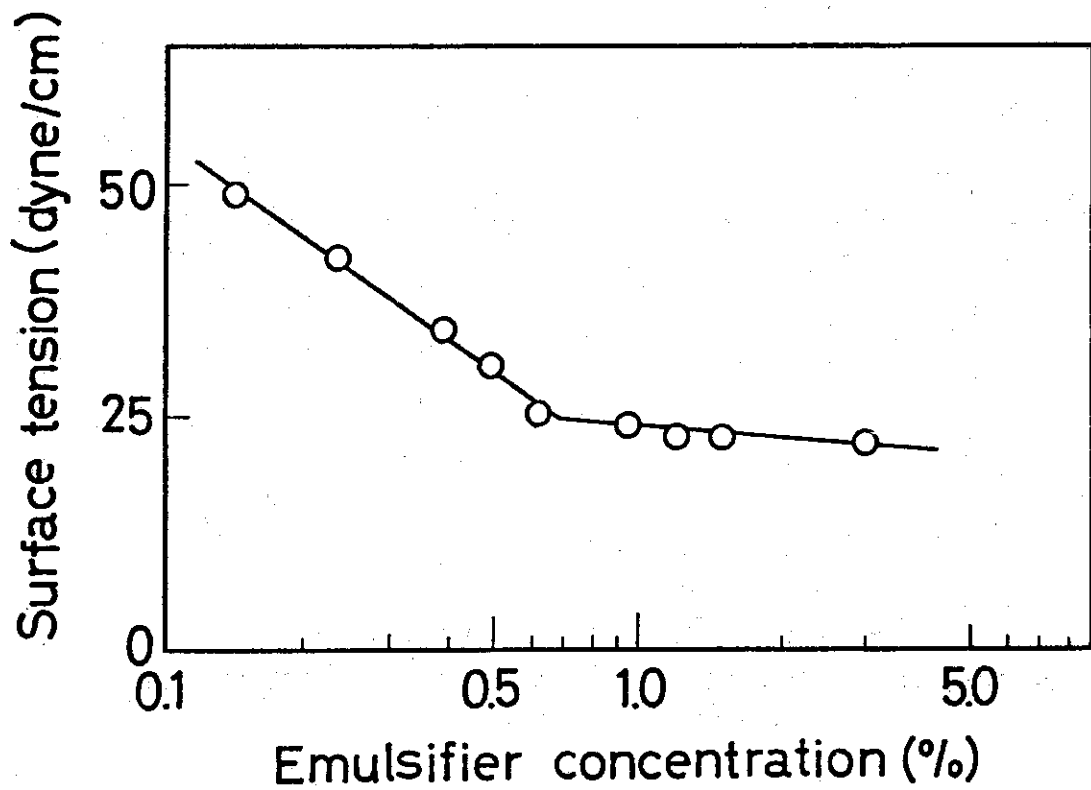


Fig. 4 FC-143 乳化剤水溶液の表面張力
測定温度：25℃，測定方法：De Noüy 法（輪環法）

3 実 験 結 果

3.1 攪拌速度の影響

Fig.5 に攪拌速度と重合収率およびラテックス選択率の関係を示す。ラテックス選択率は全生成ポリマーに対してラテックスとして得られるポリマーの割合を示す。したがって、ラテックス選択率が高いときは凝集状態のポリマーのない安定なラテックスが得られたことを示す。⁽¹⁾

重合収率は攪拌速度250 rpmまでは攪拌速度とともに急激に上昇し、250 rpm以上になると上昇はゆるやかになる。ラテックス選択率は攪拌速度が大きくなればなるほど高率となる。

Fig.5 は攪拌速度が250 rpm以上になると重合反応はほぼ反応律速段階に入ること示しているが、以下の実験では余裕をみて800 rpmとした。ラテックス選択率の変化については4.で述べる。

3.2 照射時間と反応経過

Fig.6. に 代表的な 反応について照射時間とラテックス濃度および分子量との関係を示す。

Fig.6 はモノマー組成 $C_2F_4/C_3H_6 = 3.0$ (モル比) の場合を示す。

ラテックス濃度は照射時間とともに直線的に増加する。ラテックス濃度の時間的変化からは誘導期は観察されない。一方、分子量は照射時間の経過とともに3段階に分れて変化する。分子量は照射開始とともに上昇し(第1段階)、飽和し(第2段階)、次いで再び上昇する(第3段階) 第1段階は誘導期、第2段階は定常領域、第3段階はモノマー組成の急変化に伴なり非定常領域とみなされる。このような経過はモノマー組成が $C_2F_4/C_3H_6 > 1.0$ の場合においてあらわれる。

この乳化重合においては生成コポリマーは C_2F_4 単位と C_3H_6 単位のほぼ1:1構造からなる。⁽¹⁾ したがって、モノマー組成 $C_2F_4/C_3H_6 = 3$ において回分方式で反応させると系内のモノマー組成比はFig.7 のように変化する。Fig.7 はFig.6の反応条件における系内のモノマー組成の時間的変化を理論的に求めたものである。これによれば、第2段階まではモノマー組成比の変化は比較的小さいが、第3段階に入るとモノマー組成比が急速に増加する。この結果、3.4.で述べるように分子量は上昇する。

重合速度はFig.6の結果から一定とみなされる。分子量あるいは重合度は定常領域の値をもって評価した。

3.3 モノマー添加量の影響

Fig.8 はモノマー添加量と重合速度、分子量、およびラテックス選択率との関係を示す。この反応条件下では理論上モノマー添加量が21 g以上になるとモノマーは一部液化する。

この系においてはモノマー添加量が21 g以下のとき、水相に可溶化されるモノマー量はわずかだから大部分のモノマーは気相として存在する。この領域では重合速度はモノマー圧力の増加とともに増大し、モノマーの飽和圧力で最大になる。分子量も同様の傾向を示す。ラテックス選択率は100%であって、凝集ポリマーの混在しない安定なラテックスが得られる。なお、気相中ではモノマーの重合速度が非常に小さいことが確かめられている。さらに過剰のモノマーを添

加すると、モノマーは飽和蒸気圧の気相のほか一部液化して液滴として水相に分散する。モノマー添加量が21g以上のとき、重合速度はモノマー添加量の多少にかかわらず一定である。分子量も同様の傾向を示す。ラテックス選択率はモノマー添加量が増すとともに顕著に低下する。

これらの結果から、モノマーの飽和蒸気圧において水中のモノマー濃度は一定になるから重合は反応律速の段階に達するとみなされる。

モノマー添加量が21g以上のとき、過剰のモノマーは液滴として存在する。このような条件下では2種類の形態のポリマーが回収される。ひとつはエマルション状態で回収され、他は攪拌機の羽根、反応器壁への付着した状態で回収される。この2種類のポリマーはTable 1に示すように分子量分布において明らかに異なる。前者は高分子量で、後者は低分子量である。4で述べるように、これらのポリマーの生成過程は異なる。前者は乳化重合本来のポリマー粒子内での重合によって生成したものであり、後者はモノマー液滴内での重合によって生成したものである。

分子量はモノマー添加量21g以上になると飽和する。すなわち、モノマー供給が十分であっても生長ラジカル鎖は無限には生長しない。ある要因によって一定値に止まると推察される。

3.4 モノマー組成の影響

Fig. 9 に初期モノマー組成と重合速度および分子量の関係を示す。

重合速度はモノマー混合物中のテトラフルオールエチレンの濃度が高くなるに従って急速に増大する。分子量も同様の傾向を示す。

Fig. 10 に初期モノマー組成と生成共重合体の組成の関係を示す。

生成共重合体はモノマー組成比 (C_2F_4/C_3H_6 モル比) 0.1 から 9.0 の範囲でテトラフルオールエチレン単位とプロピレン単位が1:1の組成を有する。塊状、溶液重合の場合と同様交互共重合体が生成する。(6), (7)

3.5 温度の影響

Table 2に温度の影響について示す。

重合速度に対する温度の影響はそれほど大きくない。分子量は温度の増加とともに低下する。

3.6 乳化剤濃度の影響

Fig. 11 に乳化剤濃度と重合速度との関係を、Fig. 12. に乳化剤濃度と重合度の関係を示す。

Fig. 13 には乳化剤濃度とポリマー粒子数との関係を示す。

Fig. 10, 11 と 12 において、これらの関係は明らかに乳化剤の c. m. c. を境として2つの領域に分けられる。共重合は c. m. c 以下でも起る。重合速度は乳化剤濃度の増加とともに増大し、c. m. c. に近づくに従って急に増大する。c. m. c. 以上では乳化剤濃度の0.26乗に比例して増大する。粒子数は c. m. c. 以下では乳化剤濃度に大きく依存して増大し、c. m. c. 以上では0.5%附近で急に増大して乳化剤濃度に無関係に一定となる。c. m. c. 以上における生成粒子数は 4×10^5 個/ml である。

3.7 線量率の影響

Fig.14 に線量率と重合速度との関係を, Fig.15 に線量率と重合度の関係を示す。Table 3 には線量率とポリマー粒子数との関係を示す。

重合速度は c.m.c. 以上において線量率の 0.7 乗に比例して, c.m.c. 以下において 0.6 乗に比例して増大する。重合速度の線量率依存性は c.m.c. 以下よりも c.m.c. 以上の方が大きい。重合度は c.m.c. 以上では c.m.c. 以下の場合よりも明らかに大きく 2×10^4 R/hr から 2×10^5 R/hr の線量率範囲では乳化剤濃度にかかわらず一定である。c.m.c. 以下では重合度は線量率が増すに従って低下し, その低下の傾向は乳化剤濃度が低くなるに従い大きくなる。粒子数は c.m.c. 以上では線量率に無関係に一定で 10^{15} 個のオーダーである。c.m.c. 以下では粒子数もまた線量率に無関係に一定で, 乳化剤濃度が低くなるに従い低下する。

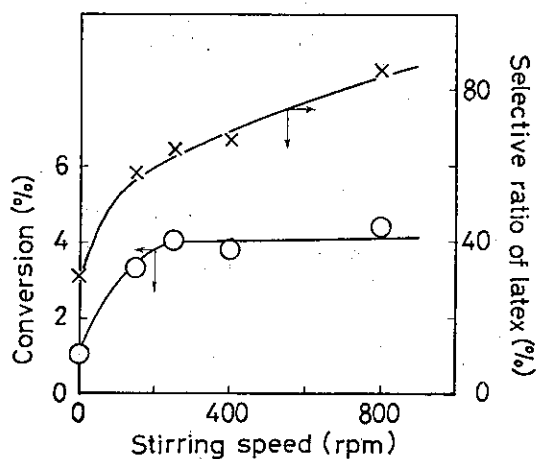


Fig. 5 攪拌速度の影響

モノマー組成 (モル比), C_2F_4/C_3H_6 : 75/25,
 モノマー添加量 : 50 g, 乳化剤濃度 : 1.0%,
 照射温度 : 室温, 線量率 : 1.0×10^4 R/hr,
 照射時間 : 5 hr

(O) 転化率, (X) ラテックス選択率

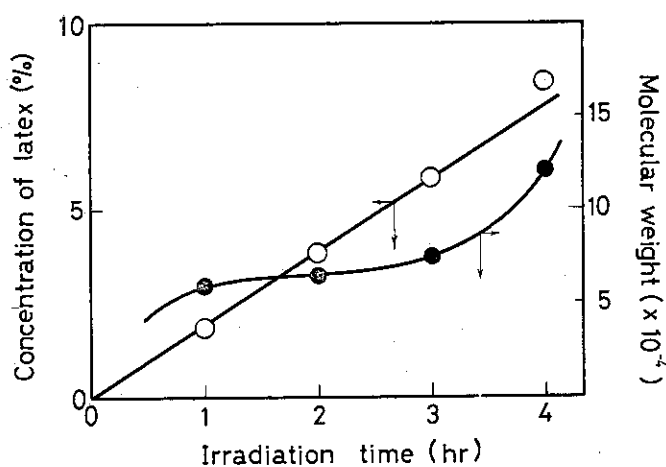


Fig. 6 照射時間の影響

モノマー組成 (モル比) C_2F_4/C_3H_6 : 75/25,
 モノマー添加量 : 25 g, 乳化剤濃度 : 2.0%,
 照射温度 : 室温, 攪拌速度 : 800 rpm,
 線量率 : 1×10^5 R/hr

(O) ラテックス濃度, (●) 分子量

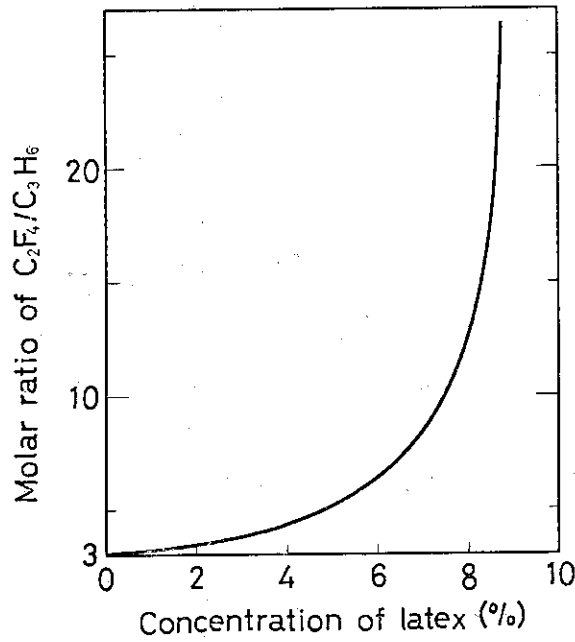


Fig. 7 系内のモノマー組成の変化 (理論値)
 モノマー組成 (モル比) C₂F₄/C₃H₆ : 75/25,

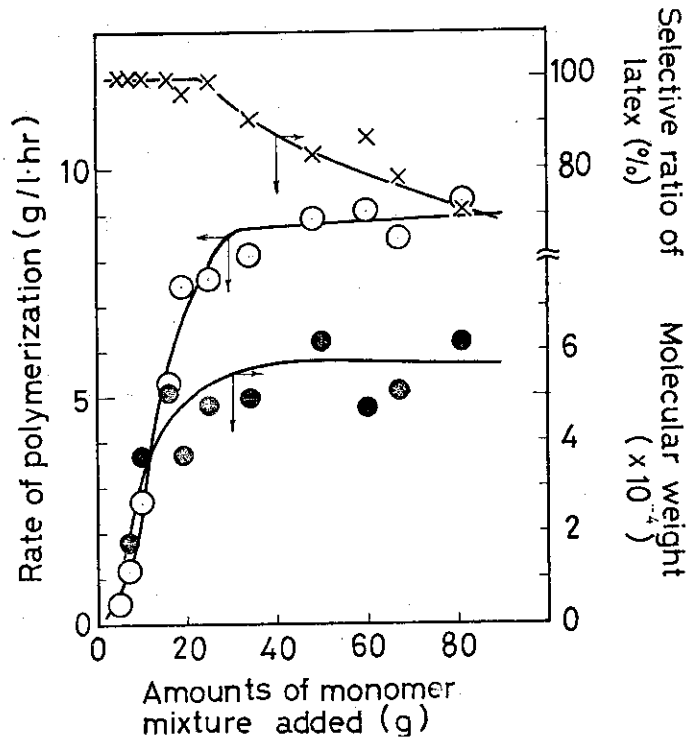


Fig. 8 モノマー添加量の影響
 モノマー組成 (モル比) C₂F₄/C₃H₆ : 75/25,
 乳化剤濃度 : 3.0%, 照射温度 : 室温, 攪拌速度 :
 800 ppm, 線量率 : 2.0 × 10⁴ R/hr,
 照射時間 : 6 hr
 (○) 重合速度, (×) ラテックス選択率,
 (●) 分子量

Table 1 Molecular weight and its distribution of two kind of copolymers obtained in emulsion copolymerization in the presence of monomer droplets.

Irradiation was carried out at room temperature, in a dose rate of 2×10^4 R/hr for 13 hrs. The molar ratio of C_2F_4 to C_3H_6 was 75/25 and 84g of the monomer mixture with 3.0% emulsifier was used. The reactants were stirred at a rate of 800 rpm.

Copolymer	Yield (g)	Molecular weight \bar{M}_n ($\times 10^4$)	\bar{M}_n/\bar{M}_w
Latex	10.0	8.1	3.54
Non Latex	2.0	2.9	3.07

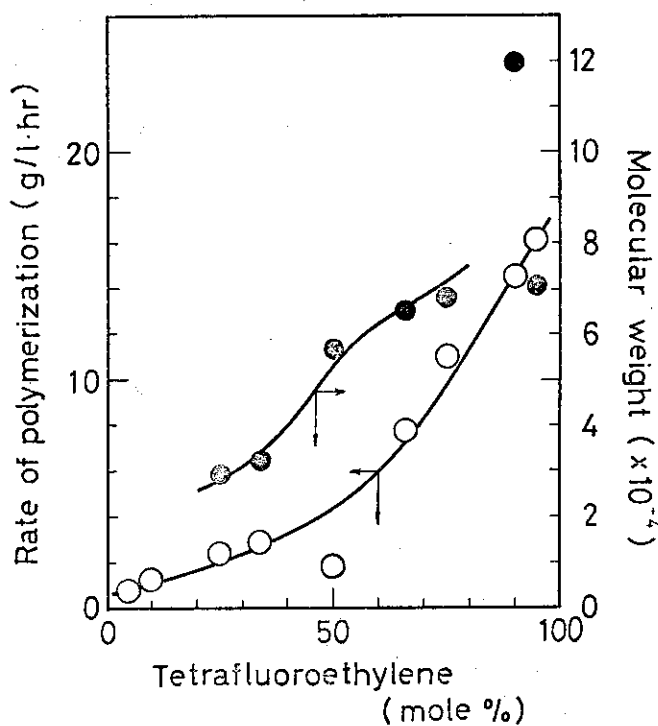


Fig. 9 初期モノマー組成の影響
 モノマー添加量：84g，乳化剤濃度：3.0%，
 照射温度：室温，攪拌速度：800rpm，
 線量率： 3.0×10^4 R/hr
 (○) 重合速度，(●) 分子量

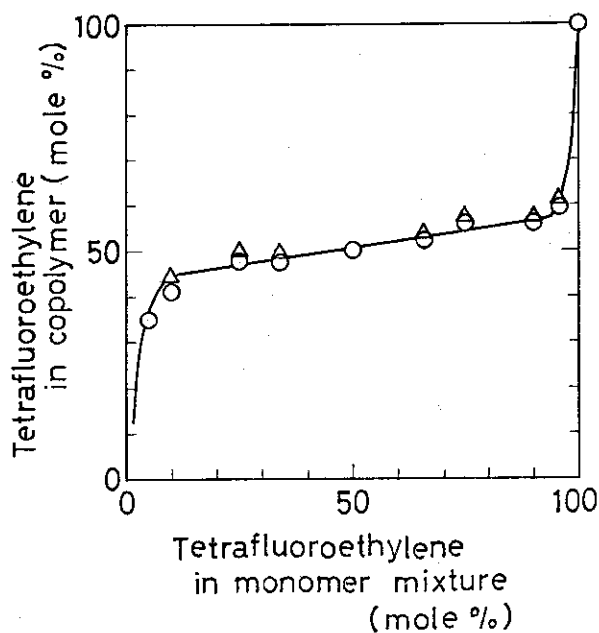


Fig. 10 初期モノマー組成とポリマー組成
 (○) FとHの含有量から求めた値，
 (△) CとHの含有量から求めた値

Table 2 Effects of temperature on polymerization rate and molecular weight
 Content of tetrafluoroethylene in monomer mixture; 75 mole%
 Stirring speed: 800 r.p.m.

Temperature (°C)	Dose rate (R/hr)	Concentration of emulsifier (%vs. H ₂ O)	Rate of polymerization (g/l.hr)	Selective ratio of latex (%)	Molecular weight ($\times 10^4$)
0	2×10^4	3.0	6.0	70	7.2
25	"	"	7.0	61	7.1
50	"	"	7.5	—	4.7

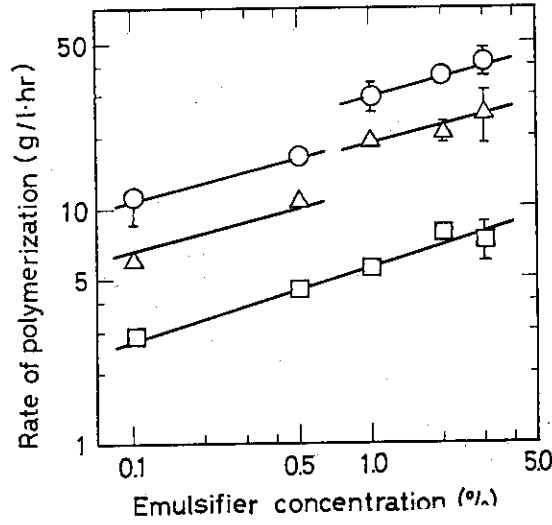


Fig. 11 乳化剤濃度と重合速度の関係

モノマー組成 (モル比) C_2F_4/C_3H_6 : 75/25,

モノマー添加量 : 25g, 照射温度 : 室温, 攪拌速度 :

800 ppm

線量率 (○) : 2×10^5 R/hr, (△) : 1×10^5 R/hr

(□) : 2×10^4 R/hr

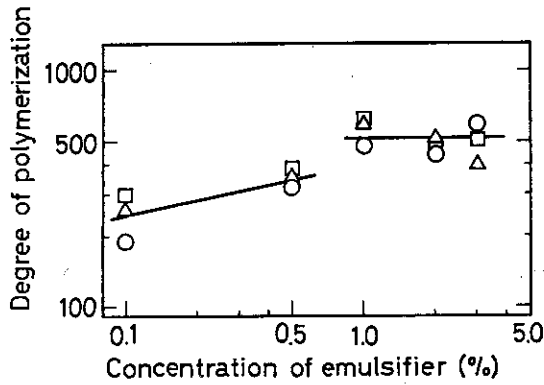


Fig. 12 乳化剤濃度と重合度の関係

記号は Fig. 11 に同じ

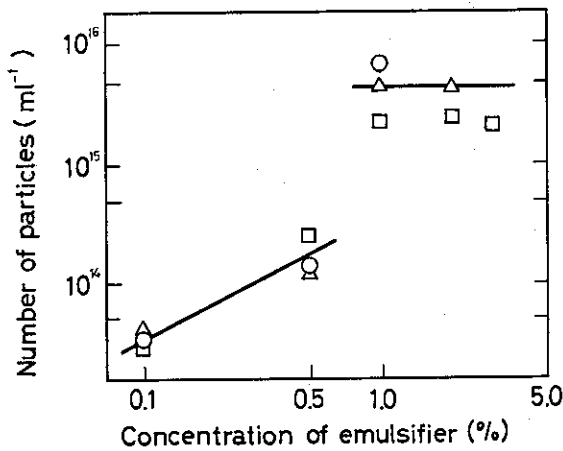


Fig. 13 乳化剤濃度と粒子数の関係

記号は Fig. 11 に同じ

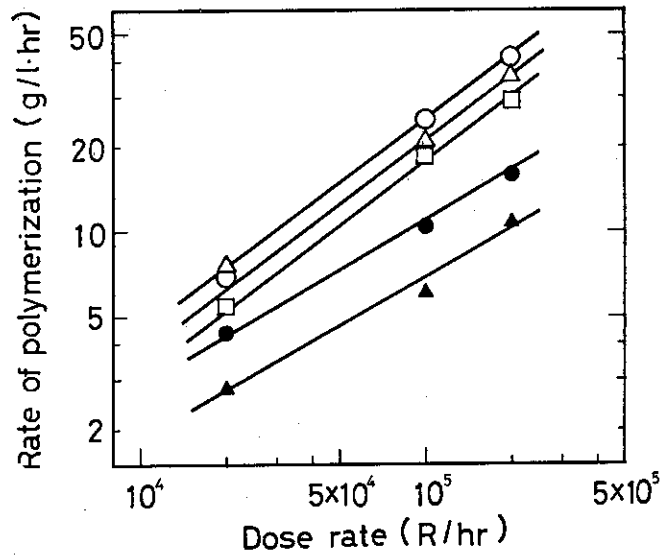


Fig. 14 線量率と重合速度の関係

モノマー組成 (モル比) C_2F_4/C_3H_6 : 75/25,

モノマー添加量 : 2.5 g, 照射温度 : 室温,

攪拌速度 : 800 rpm

乳化剤濃度 (○) : 3.0%, (△) : 2.0%, (□) : 1.0%

(●) : 0.5%, (▲) : 0.1%

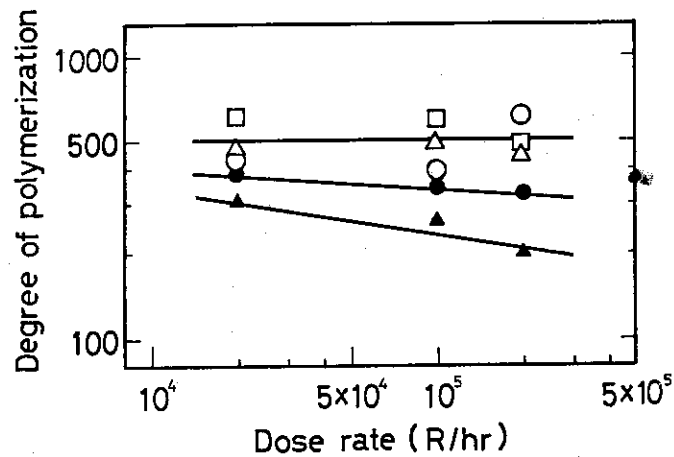


Fig. 15 線量率と重合度の関係
記号は Fig. 14 に同じ

Table 3 Number of polymer particles formed
at various dose rates

Emulsifier concentration (%)	Dose rate (R/hr)	Number of polymer particles (particles/ml)
0.1	2×10^4	3×10^{13}
	1×10^5	4×10^{13}
	2×10^5	3×10^{13}
0.5	2×10^4	2×10^{14}
	1×10^5	1×10^{14}
	2×10^5	1×10^{14}
1.0-3.0	2×10^4	2×10^{15}
	1×10^5	4×10^{15}
	2×10^5	5×10^{15}

4 考 察

4.1 反応方式の選択

テトラフルオロエチレンとプロピレンの放射線乳化共重合では気相における重合はほとんど起らない。したがって、モノマーの飽和蒸気圧以下の圧力で重合を行なうとき、重合の場所は水相に限定され、気相はモノマー貯蔵庫の役割を果たすにすぎない。これに対して、それよりも過剰のモノマーが液滴として存在するときはその液滴は気相と同様にモノマー貯蔵庫としての役割を果たすと同時に重合場所をも提供すると考えられる。

乳化重合の重合場所は正確には水相に分散するポリマー粒子である。水相に生成したラジカルはミセルに浸入し、ミセルに可溶化されたモノマーの重合を開始する。生成したポリマーはその周囲に乳化剤分子を吸着し、分散安定化し、ポリマー粒子に生長すると考えられている。モノマーはモノマー貯蔵庫から水相中を拡散して粒子に供給される。

触媒による乳化重合では水溶性の触媒を用いる。したがってラジカルは水相にのみ生成する。水相に生成したラジカルは表面積の割合に応じて分配吸収されるとすると、生成ラジカルの大部分は全表面積が圧倒的に大きいポリマー粒子に吸収され、モノマー液滴内での重合は無視される。これに対して、放射線による乳化重合ではラジカルは必ずしも水相にのみ生成しない。モノマー液滴が存在すれば液滴内部に直接ラジカルを生成し得る。とすれば、モノマー液滴1個についてみれば、直接生成したラジカルと水相から液滴界面を経て侵入してくるラジカルとが存在するようになるからモノマー液滴内のラジカル濃度は微小のポリマー粒子のそれと比較して極めて高いものとなる。その結果、液滴内ではラジカル同志の再結合が起り易くなり、低分子量物の生成が起ると考えられる。3.3.で述べたように過剰のモノマーが存在するとき分子量が明らかに異なる2種類の形態のポリマーが得られるのはこの理由によるものであろう。また、モノマーの飽和蒸気圧以下の圧力条件下ではラテックス選択率が100%であることはこれを裏づけるものである。

3.1で述べたように攪拌速度を増すほどラテックス選択率が高くなるという事実は次のように説明される。攪拌速度を増すにしたがいモノマー液滴は細粒化される。放射線によって直接液滴内に生成するラジカルもそれだけ細分化され、結局1個のモノマー液滴についてみればラジカル濃度は低下することになる。それだけラジカルの再結合停止が起りにくくなる。そして生成したポリマーは充分なモノマーを吸蔵しながらも周囲から乳化剤分子をその表面に吸着し、ポリマー粒子へと転換していく。かくて、これら粒子もミセルから生長したポリマー粒子と同じ機能を果たすようになり、結果的には見掛上ラテックス選択率を高め、重合場所の数を増加することになる。

この共重合体は非晶性である。低分子量のコポリマーは粘着性を有するから攪拌機、反応器壁等に付着して凝集し、ラテックスから分離する。これらの低分子量コポリマーの副生は攪拌を阻害するのみならず、ラテックスに混入して分子量の乱れの原因にもなる。したがって、ラテックス選択率を高く維持し得る反応条件と反応方法の選択がプロセスの設計上重要なポイントとなる。

回分方式の重合方法は共重合反応プロセスとしては不適當である。この乳化重合では3.4で示すように交互共重合体が生成するから消費されるモノマーの量はかなり正確に予測できる。しかし、反応に供されるモノマー組成は当モル組成が必ずしも理想的な条件とはいえない。テトラフルオールエチレンリッチの場合に比べ、重合速度は小さく、生成するポリマーの分子量も低いからである。そのために実際には反応条件としてはテトラフルオールエチレン濃度の高いモノマー組成を採用することになる。このようなモノマー組成においては回分方式を採用すると3.2で述べたように系内のモノマー組成は反応経過とともにプロピレン濃度が低くなる。それに伴って重合速度および分子量が変化することとなり、反応を定常状態でコントロールすることは困難になる。第2にガス状のモノマーの貯蔵場所を設ける必要があるために反応器が必然的に大型になることである。触媒による乳化重合のようにモノマー液滴を共存させることは先に述べた理由で避けなければならない。モノマーを気相で貯えるためには反応器内の水相上に巨大な空間を設けなければならない。したがってラテックス濃度は容器の大きさによる制限を受けて低い濃度に止まらざるを得ない。このように回分方式は反応器が大きくなり、反応のコントロールが困難であるという欠点がある。

したがって、プロセスとしては反応器を小さくし、モノマーの消費分だけ常に供給する半流通方式あるいは流通式が望ましいことになる。モノマーは常に気相で系内に供給され、気液の接触をよくする攪拌の工夫が必要となる。

4.2 反応条件の設定

4.2.1 Smith-Ewart 理論からみた乳化重合の特徴

乳化重合の特徴は高重合速度と高分子量が得られることにある。これは重合の場所としてのポリマー粒子が小さく分散し、その粒子の数が非常に多いために個々の粒子へのラジカル侵入間隔が長くなることに起因する。

Smith-Ewart 理論によれば⁽⁸⁾、乳化重合を支配する因子は粒子数と水相におけるラジカル生成速度である。

放射線乳化重合においては水相におけるラジカル生成速度は線量率 I に比例すると考えてよい。したがって、Smith-Ewart の理論から誘導される重合速度 R_p および重合度 P_n と線量率および乳化剤濃度 C_0 との関係は次のように表わされる。

$$R_p \propto I^{0.1} C_0^{0.6} \quad (3)$$

$$\overline{P}_n \propto I^{-0.4} C_0^{0.6} \quad (4)$$

また、Smith-Ewart 理論に従う過硫酸アンモニウムを開始剤とするスチレンの乳化重合においては水相におけるラジカル生成速度は温度 $50 \sim 90^\circ\text{C}$ で $10^{12} \sim 10^{15}$ ラジカル/秒/ml であり、⁽⁹⁾ 生成ポリマー粒子数は $10^{14} \sim 10^{15}$ 個/ml である。

$\text{C}_2\text{F}_4 - \text{C}_3\text{H}_6$ 放射線乳化共重合では3.実験結果で述べたように重合速度および重合度と乳化

剤濃度および線量率との関係は次のように表わされる。

$$R_p \propto I^{0.7} C_s^{0.26} \quad (5)$$

$$\bar{P}_n \propto I^0 C_s^0 \quad (\text{c.m.c. 以上}) \quad (6)$$

$$\bar{P}_n \propto I^{-0.2} C_s^{0.3} \quad (\text{c.m.c. 以下}) \quad (7)$$

ラジカル生成速度についてみると、もし、pH 2~7 以上の水の放射線によるラジカル生成のG値を5.5と仮定し、水中でのラジカル同志の再結合がないとすれば、線量率 $2 \times 10^4 \sim 2 \times 10^5$ R/hr の範囲でのラジカル生成速度は $10^{13} \sim 10^{14}$ ラジカル/秒/ml である。生成ポリマー粒子数はc.m.c. 以上では約 4×10^{15} 個/ml である。

このようにこの乳化重合においてはラジカル生成速度と生成ポリマー粒子数が過硫酸アンモニウムを開始剤とするスチレンの乳化重合とほぼ一致するにもかかわらず重合速度と重合度の変化はSmith-Ewart理論から誘導される関係式に従わない。

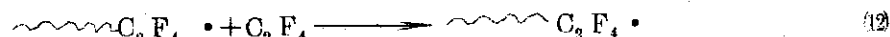
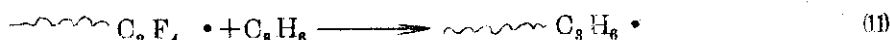
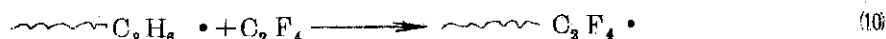
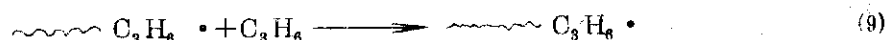
4.2.2 開始、生長および停止反応について

放射線乳化重合において水相に生成するラジカルは水の放射線分解によるOH・、Hラジカルと水和電子によって誘起されるラジカルであろう。これらのラジカルは粒子に侵入してモノマーの重合を開始すると考えられる。



ここで、Mはテトラフルオールエチレンあるいはプロピレン、Xは水相に生成するラジカルを示す。

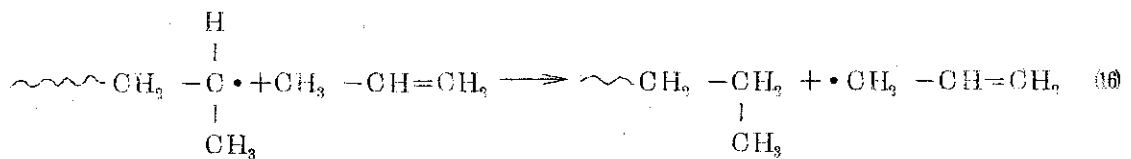
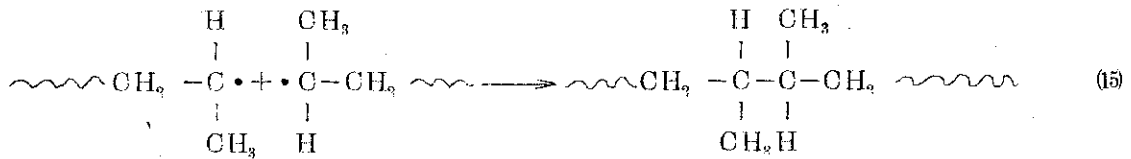
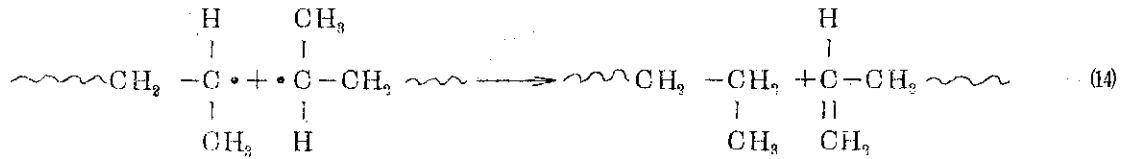
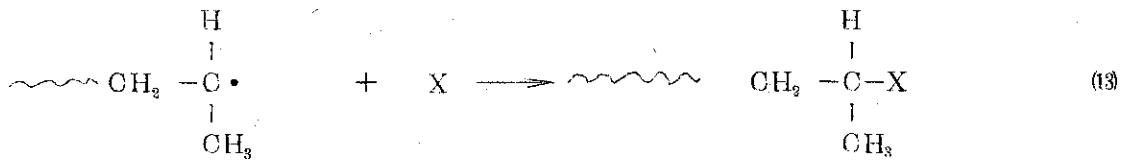
生長反応は塊状重合の場合と同様に次のように示される。



これらのうち、プロピレンは放射線重合しにくいから(9)の速度は非常に遅い。それに対して(12)の反応は非常に速い。しかし、テトラフルオールエチレンの単独重合はプロピレンが存在する限り起らず、交互共重合体が得られるから(11)は(12)よりも速いと考えられる。したがって、(10)と(11)が生長反応において優勢に起ると考えられる。

4.3で述べたこの乳化共重合の特徴が表われるのは主に停止反応の種類の違いによるものと考えられる。

停止反応の種類として次のものがあげられよう⁽⁴⁾。塊状重合のモノマー反応性比から⁽⁶⁾、生長プロピレンラジカルは生長テトラフルオールエチレンラジカルよりも安定である。従って生長末端としてプロピレンラジカルを考える。



ここで、Xは水の放射線分解による開始種である。

反応(13)、(14)、(15)および(16)はそれぞれ開始種との再結合、不均斉化、再結合および退化性連鎖移動反応である。反応(13)、(14)、(15)は2分子停止反応で、反応(16)は1分子停止反応である。

4.3で述べたように重合速度の線量率依存性が大きく重合度が線量率に依存しないというこの乳化共重合の特徴は(16)式による停止反応の寄与が大きいと考えられる。

重合速度の線量率依存性を詳しく検討すると、モノマー混合物中のプロピレン割合が大きくなるにしたがい、依存性は大きくなる。Table 4に示すようにモノマー組成比($\text{C}_2\text{F}_4/\text{C}_3\text{H}_6$ モル比)1.0における依存性は0.9乗である⁽³⁾。また、同じ組成で H_2O_2 光増感乳化共重合を行なうと H_2O_2 3.5×10^{-3} モル濃度以下では依存性は1.0乗である⁽¹⁾。これよりプロピレン濃度が低くなるにしたがい、依存性は減少しテトラフルオールエチレンの単独乳化重合では0.6乗になる⁽¹⁾。諏訪らは⁽²⁾テトラフルオールエチレンの単独放射線乳化重合で0.75乗の値を得ているが、これについてモノマーなどの放射線分解生成物の停止反応への寄与によるものとしてその若干大きな依存性を説明している。このようにプロピレンの混合割合が大きくなると重合速度の線量率依存性が大きくなり、生成ポリマーの重合度の線量率依存性が小さくなり、重合度そのものが低下する傾向を示すことから、この共重合の停止反応は(16)の寄与が大きいと考えられる。(16)の停止反応はプロピレンのアリルラジカルへの退化性連鎖移動反応であって、停止の機構は1分子的に進行することになる。塩化ビニールの乳化重合における重合速度の高い開始剤濃度依存性も同様の考え方で説明される⁽¹³⁾。

4.2.3 重合の機構

Table 5に乳化剤濃度と生成ポリマー粒子数およびその他の重合結果を示す。

乳化剤が依存しない場合においても共重合体の分散液が得られる。乳化剤がない場合あるいは

c.m.c. 以下の乳化剤濃度の場合に生成する粒子数は 10^{13} ケ/ml 程度であって、これは c.m.c. 以上の乳化剤濃度の場合の約 $\frac{1}{100}$ である。また、乳化剤がない場合あるいは c.m.c. 以下の乳化剤濃度の場合の重合速度および重合度ともに c.m.c. 以上の乳化剤濃度の場合より小さい。

生成粒子数の違いは粒子生成機構の違いによる。乳化剤がない場合あるいは c.m.c. 以下の乳化剤濃度の場合の粒子生成の機構はまず水相に溶けたモノマーがラジカルと反応して重合を開始し、ポリマーが水相から析出してこれがポリマー粒子として懸濁するか、あるいはこれが遊離乳化剤分子を表面に吸着して分散安定化すると考えられる。一方、c.m.c. 以上の乳化剤濃度の水溶液には乳化剤ミセルが 10^{18} ケ/ml 存在する⁽¹⁾。したがって c.m.c. 以上の乳化剤濃度の場合には水相に生成したラジカルは多数のミセルに分配吸収され、そこで重合を開始し、粒子を形成し、その表面にまだ重合の始まっていないミセルから乳化剤分子を吸着して分散安定化すると考えられる。

粒子へのラジカルの侵入時間間隔をみると Table 5 において、乳化剤がない場合あるいは c.m.c. 以下の乳化剤濃度の場合には 0.1 秒、c.m.c. 以上の乳化剤濃度の場合には 10~100 秒である。したがって 4.2.2 で述べた停止反応が粒子内で重合開始から 10 秒以内に起ってしまうことになる。乳化剤がない場合あるいは c.m.c. 以下の乳化剤濃度の場合に重合速度、および重合度が小さく、重合度の線量率依存性がみられるようになるのは生成する粒子数が少ないためにラジカルの侵入間隔が短かく、ラジカルの生長途中で再結合停止してしまう確率が次第に大きくなることで説明される。

粒子に対するラジカルの侵入の様子を Fig. 16 に示す。

4.2.4 反応条件の選択

テトラフルオールエチレンとプロピレンの放射線乳化共重合において、生成ポリマーの分子量を大きく、重合速度を大きく保つには次のような反応条件を適用することが望ましい。

- (1) モノマー混合物中のテトラフルオールエチレンの濃度を大きくすること。
- (2) 乳化剤濃度は c.m.c. 以上にすること。
- (3) 線量率はできるだけ大きくすること。

(1)についてはコントロールのし易さから考えて $C_2F_4/C_3H_6 = 90/10$ が限界であろう。(2)については c.m.c. 以上でそれよりいくら乳化剤濃度を大きくしても実質的なメリットは少ない。(3)については $Co-60$ 線源を使用する限り最高線量率は $10^8 R/hr$ 程度であろう。また、この範囲では重合度は線量率の影響をうけて低下することはないと考えられる。

Table 4 Dependence of polymerization rate on the dose rate in the emulsion polymerization

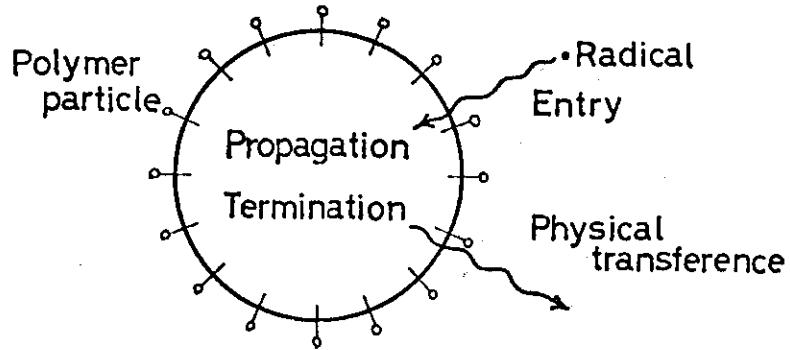
	Molar ratio of C ₂ F ₄ /C ₃ H ₆	Initiation	Dependency
Copolymerization C ₂ F ₄ -C ₃ H ₆	50/50	Radiation	The 0.9 th power
	50/50	H ₂ O ₂ -Photo H ₂ O ₂ conc. < 3.5 × 10 ⁻³ > 3.5 × 10 ⁻³	The 1.0 th power The 0.5 th power
C ₂ F ₄ -C ₃ H ₆	75/25	Radiation	The 0.7 th power
Homopolymerization C ₂ F ₄	---	Radiation	The 0.75 th power
	---	H ₂ O ₂ -Photo	The 0.6 th power

Table 5 Effects of emulsifier concentration on the number of polymer particles formed.

Dose rate ; 1 × 10⁵ R/hr

Emulsifier concentration (%)	Irradiation time (hr)	Diameter of particles (Å)	Number of particles (per ml.)	Rate of polymerization (g/l·hr)	Degree of polymerization
0.0	3.0	1640	9 × 10 ¹²	9	300
0.1	2.0	720	4 × 10 ¹³	6	260
2.0	4.0	310	4 × 10 ¹⁵	23	850

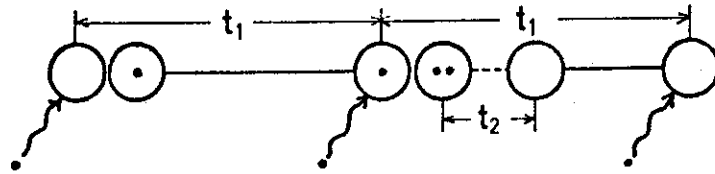
(1) ポリマー粒子に対するラジカルの挙動



(2) Smith-Ewart 理論の乳化重合とテトラフルオールエチレン・プロピレン放射線乳化共重合におけるラジカル侵入間隔の比較

(a) Smith-Ewart 理論の乳化重合

Bimolecular termination



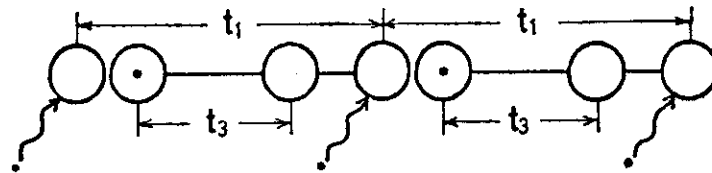
t_1 : Interval of entry of radical

t_2 : Termination time

$$t_1 \gg t_2$$

(b) テトラフルオールエチレン・プロピレン放射線乳化共重合

Unimolecular termination



t_3 : Time of unimolecular termination

$$t_3 < t_1$$

Fig. 16 乳化重合の機構

5 ま と め

この乳化共重合は生成ポリマーラジカルのプロピレンへの退化性連鎖移動による1分子停止反応が優勢な系であると特徴づけることができる。したがって、この放射線乳化共重合の適切なプロセスの概念は反応方法と反応条件に分けて示すと次のようになる。

(1) 反応方法について

モノマーは気相では重合しないが、モノマー液滴が存在すると液滴内での重合による低分子量共重合体を副生する。これは攪拌機などに付着して攪拌不調をきたすほか、ラテックスへの混入による分子量のばらつきの原因となる。したがって、反応方法としては反応系内にはモノマーを気相でのみ存在させ、しかも飽和蒸気圧を常に保つよう重合によって消費される混合比1:1のモノマーを供給することが望ましい。したがって半流通式あるいは流通式重合方法が必然的にとられよう。また、気液の攪拌効率を増すために邪魔板を反応器に設けるなどして気泡を水相に巻き込むような処置を講じなければならないであろう。

Fig. 17に半流通式重合法の一例を示す。照射室内に設置された反応器は1本のパイプによって照射室外の初期仕込用のモノマーポンペ、および供給用モノマーポンペに連結される。ポンペには反応組成の混合モノマー、および等モル組成の混合モノマーがそれぞれ充填される。ポンペはいずれも加熱槽によって昇温が可能である。これが目的とするところは混合モノマーを昇温ガス化して昇圧することにある。テトラフルオールエチレンとプロピレンの混合物を加熱しても爆発の危険はない。反応器にはあらかじめ所定量の水と乳化剤を充填する。系内の脱酸素を充分行なった後、初期仕込用ポンペの混合モノマーガスを所定圧になるように系内に満たす。次いで供給モノマーポンペのバルブを開く。照射開始とともに(もちろん攪拌する)モノマーは消費されるが、消費されたモノマー分だけ等モル組成のモノマー混合物が定圧弁を通して常に系内の圧力が一定となるように供給される。所定時間の照射終了後反応器下部の排出バルブを通じて生成したエマルションを取出す。

(2) 反応条件について

重合速度に対する温度の効果は小さいので反応は室温で行うのがよい。乳化剤濃度はc.m.c.以上がよいが、c.m.c.以上いくら濃度を増しても実質的效果は少ない。混合モノマーのテトラフルオールエチレン濃度を大きくすると重合速度および分子量ともに増大する。線量率は $10^4 \frac{\text{R}}{\text{hr}}$ 程度まではいくら増してもよい。線量率に対する重合速度の依存性は大きく、分子量のそれは小さい。水の純度と反応器の材質の影響はほとんどない。⁽³⁾

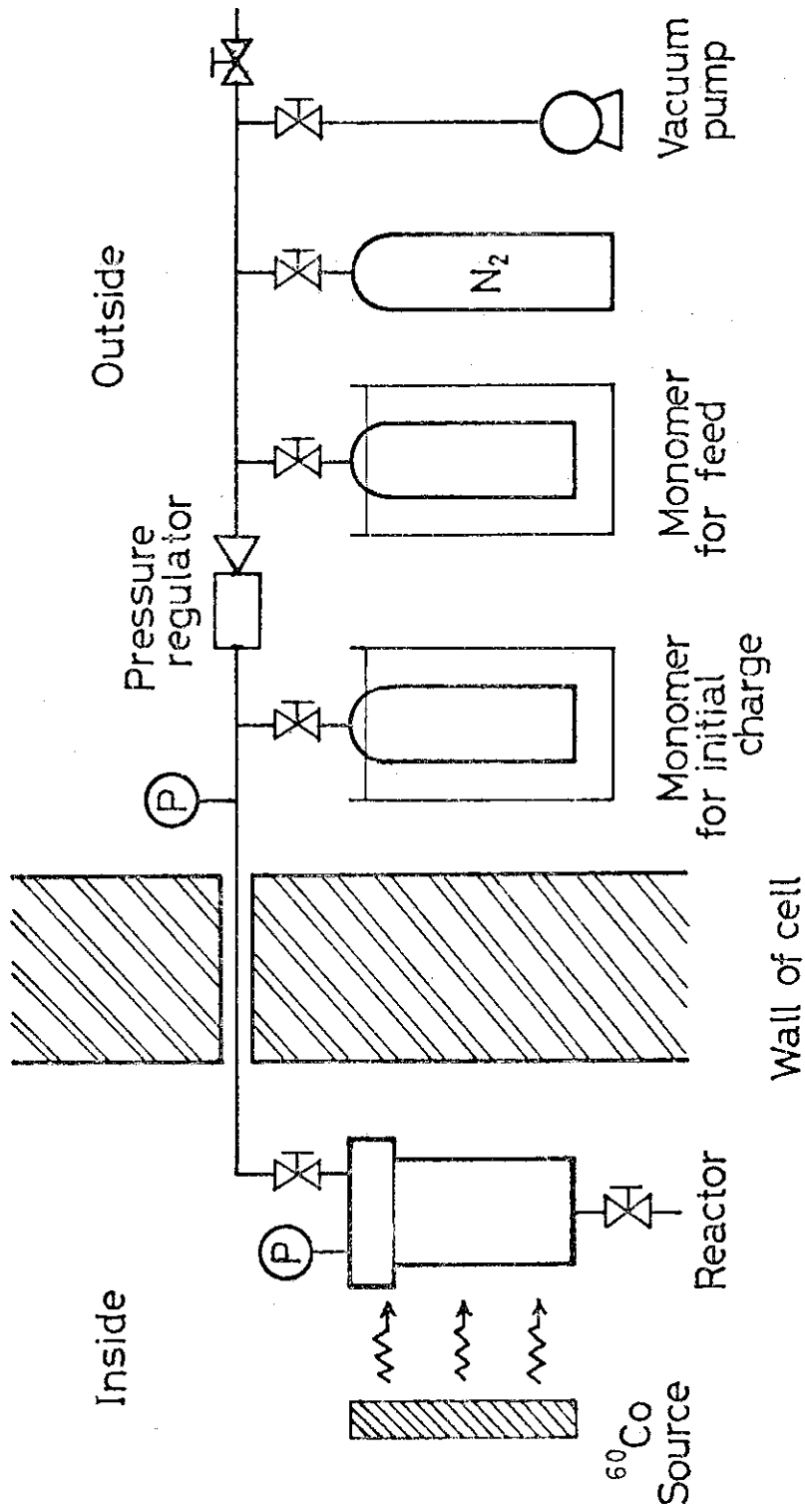


Fig. 17 半流通式放射線乳化合プロセスの一例

謝 辞

本研究を行なうにあたって、ご討論を賜わった R I 研修所長・団野皓文博士、東京大学・田畑米穂教授、ならびに研究部・武久正昭博士に深く感謝致します。また、モノマーを提供していただいた旭硝子株式会社に厚く感謝致します。

参 考 文 献

- (1) 松田, 伊藤, 岡本ら JAERI-M レポート M-5051 (1972)
- (2) O. Matsuda, J. Okamoto et al., J. Macromolecular Sci., to be submitted (1973)
- (3) N. Suzuki, O. Matsuda, J. Okamoto, J. Appl. Poly. Sci., to be submitted (1973)
- (4) N. Suzuki, O. Matsuda, J. Okamoto, J. Appl. Poly. Sci., to be submitted (1973)
- (5) 松田, 瀬口, 岡本 高分子年次大会発表 京都 (1973)
- (6) G. Kojima, Y. Tabata, J. Macromol. Sci., Chem., A-6, 417 (1972)
- (7) G. Kojima, Y. Tabata, J. Macromol. Sci., Chem., A-7, 783 (1973)
- (8) W. V. Smith, R. H. Ewart, J. Chem. Phys., 16, 592 (1948)
- (9) W. V. Smith, J. An. Chem. Soc., 70, 3695 (1948)
- (10) I. M. Kolthoff, J. K. Miller, J. An. Chem. Soc., 73, 3055 (1951)
- (11) N. Suzuki, J. Okamoto et al., J. Appl. Poly. Sci., to be submitted (1973)
- (12) 諏訪, 私信
- (13) H. Gerrens, W. Fink, E. Köhnlein, J. Poly. Sci., P-C, 16, 2781 (1967)

謝 辞

本研究を行なうにあたって、ご討論を賜わった R I 研修所長・団野皓文博士、東京大学・田畑米穂教授、ならびに研究部・武久正昭博士に深く感謝致します。また、モノマーを提供していただいた旭硝子株式会社に厚く感謝致します。

参 考 文 献

- (1) 松田, 伊藤, 岡本ら JAERI-M レポート M-5051 (1972)
- (2) O.Matsuda, J.Okamoto et al, J.Macromolecular Sci., to be submitted (1973)
- (3) N.Suzuki, O.Matsuda, J.Okamoto, J.Appl.Poly.Sci., to be submitted (1973)
- (4) N.Suzuki, O.Matsuda, J.Okamoto, J.Appl.Poly.Sci., to be submitted (1973)
- (5) 松田, 瀬口, 岡本 高分子年次大会発表 京都 (1973)
- (6) G.Kojima, Y.Tabata, J.Macromol.Sci., Chem. A-6, 417 (1972)
- (7) G.Kojima, Y.Tabata, J.Macromol.Sci., Chem. A-7, 783 (1973)
- (8) W.V.Smith, R.H.Ewart, J.Chem.Phys., 16, 592 (1948)
- (9) W.V.Smith, J.An.Chem.Soc., 70, 3695 (1948)
- (10) I.M.Kolthoff, J.K.Miller, J.An.Chem.Soc., 73, 3055 (1951)
- (11) N.Suzuki, J.Okamoto et al., J.Appl.Poly.Sci., to be submitted (1973)
- (12) 誠訪, 私信
- (13) H.Gerrens, W.Fink, E.Kohnlein, J.Poly.Sci., P-C, 16, 2781 (1967)