

JAERI-M

5593

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

(乳化破壊方法の検討)

1974年3月

松田 修・岡本 次郎・鈴木 伸武・

伊藤 政幸

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、お申しこしてください。

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とプロピレンの放射線乳化共重合
(乳化破壊方法の検討)

日本原子力研究所高崎研究所開発試験場

松田 修・岡本次郎・鈴木伸武⁺・伊藤政幸

(1974年2月4日受理)

ラテックスからポリマーを完全にかつ能率よく分離回収することは乳化重合の研究あるいは乳化重合プロセスの設計において重要な課題である。

放射線乳化重合で得られるテトラフルオルエチレン・プロピレンコポリマーの耐熱性は乳化剤の残存によって劣化する。したがって、ポリマーからの乳化剤の抽出除去は重要であり、かつ、かかる抽出除去を同時に行なえる乳化破壊方法を見出すことは極めて有意義である。

本報告では、各種乳化破壊方法をこのラテックスに適用し、回収率を比較する一方、操作性を評価し、乳化破壊後のポリマーの耐熱性を検討した。

その結果、蒸発乾固法、酸添加法および凍結法によれば高い回収率でポリマーの分離回収が可能な反面、耐熱性は劣化する。これに対して溶媒添加法は乳化破壊と同時に乳化剤の抽出除去も行える点でプロセス的に優れた方法であることが明らかになった。したがって、前者は回収率の正確さを第一義とする実験室規模の乳化破壊方法として、後者はプロセス規模の乳化破壊方法として優れていると結論した。

+ 高崎研究所研究部

Radiation-Induced Emulsion Copolymerization
of Tetrafluoroethylene with Propylene:

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

Division of Pilot Scale Research Station,
Takasaki, JAERI

(Received February 4, 1974)

Establishing the method of demulsification with high polymer recovery and easy demulsifying operation, without affecting the characteristics of the polymer is important in connection with emulsion polymerization process and its design.

Several demulsifying methods, i.e. evaporation, freeze-thaw, mechanical, centrifugal, salt outting, acid or base cracking, and solvent cracking were applied for the latex obtained by radiation-induced emulsion copolymerization of tetrafluoroethylene with propylene using anionic perfluoro emulsifier FC-143.

The latex can be demulsified by all, but the mechanical. High recovery of the copolymer is obtainable by evaporation, acid cracking and freeze-thaw methods. The thermostability of the copolymers obtained by evaporation, acid cracking and salt outting method, however, are inferior to those of the copolymers by the other methods. The solvent cracking and the acid or base cracking methods do not require many hours; besides, the operation is easy.

The evaporation, acid cracking and freeze-thaw methods are suitable for small quantity of the latex such as in the laboratory and the solvent cracking method is best suited to the commercial scale process.

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

目 次

1. はじめに	1
2. 実験方法	2
2.1 ラテックス	2
2.2 乳化破壊の方法	2
2.3 ポリマーの精製方法	3
2.4 耐熱性試験方法	3
3. 結果と考察	3
3.1 ラテックスの安定性	3
3.2 回収率と操作性	4
3.3 耐熱性への影響	6
4. まとめ	9

1. はじめに

筆者らは耐熱性および耐薬品性を有するエラストマーとしてテトラフルオールエチレン・プロピレンコポリマーの研究を進めてきた^{(1),(5)}。その合成にはアニオン系含フッ素乳化剤（パーフルオロオクタン酸アンモニウム $C_7F_{15}COONH_4$ ）による放射線乳化重合法を採用している。

得られたラテックスからポリマーを完全に分離回収する方法を確立することは乳化重合の研究における基本的課題である。ラテックス濃度を正確に定め、粒子数を正確に決定することは反応の動力学的解析には不可欠の要件である。また、多量のラテックスの処理方法を明らかにすることは将来のプロセス設計の際に役立ち、意義あるものと思われる。

塊状重合、溶液重合および乳化重合の各重合法によって得たコポリマーの熱分解減量の研究によれば、乳化重合で得た共重合体の熱減量傾向は他の重合法によるものより著しいことが知られている。一般に乳化重合の欠点の一つは乳化剤がポリマー中に包含され、ポリマーの物性に影響を与える場合があることである。したがって、この著しい熱減量傾向の原因についてはコポリマー中の残存乳化剤の影響によると考えられる。乳化剤を除去する方法の一つとしてコポリマーの再沈澱精製が考えられる。しかし、この方法は多量の溶媒と沈澱剤が必要であって、溶解沈澱に非常に長い時間を要するばかりか、使用済の溶媒および沈澱剤の回収など再処理が必要となるので、プロセス的には困難な工程となる。そこで、乳化剤の除去を乳化破壊と同時に進行することができれば、それはプロセス的に大きな工程を省略することができるのでその研究の意義は非常に大きい。すなわち、乳化破壊と同時に、このコポリマーの耐熱性などの物性に影響を与えない程度にまで乳化剤を除去する方法を明らかにすることは重要である。

ラテックスはポリマー粒子の表面に乳化剤を吸着して水中に分散しているものである。ラテックスは熱力学的に準安定状態にある系であり、常にその高い界面エネルギーを低下させようとする粒子と水間の界面張力の作用によって粒子の凝集体を形成し、界面面積を縮小して安定な状態に移行しようとする傾向を示すが、実際には、この粒子の凝集傾向は粒子表面の乳化剤の吸着配向による粒子の電気二重層の作用、ならびに乳化剤が形成する吸着層の保護作用によって妨げられている。したがって、乳化破壊するには原理的にはこれらの保護作用を化学的、あるいは物理的に解消する方法を講じればよいことになる⁽²⁾。

本報告の目的は放射線乳化共重合によって得られたラテックスの乳化破壊の方法を明らかにし、正確な回収率を第一義とする実験規模の方法と精製工程の省略をめざすプロセス規模の方法を選択する手掛りを得ることにある。そこで、本報告ではラテックスの安定性を支配する因子を検討し、考え得る各種の乳化破壊の方法を分類した。次に、これらの方法により実際に乳化破壊を試み、それぞれの方法について評価した。評価にあたっては、ラテックスからコポリマーを完全に回収できるか（回収率）、操作が簡単で多量のラテックスの処理にも適用できるか（操作性）、および不純物の混入による共重合体への耐熱性に影響はないか（物性への影響）の3点に重点を置いて検討した。

2. 実験方法

2.1 ラテックス

実験に用いたラテックスはパーフルオロオクタン酸アンモニウム (FC-143, $C_7F_{15}COONH_4$) を乳化剤として放射線乳化共重合法によって調製した。反応器として5ℓオートクレーブを使用した。反応条件は次に示す通りである。反応中、消費されたモノマー量だけ1:1の混合比(モル比)のテトラフルオロエチレン(C_2F_4):プロピレン(C_3H_6)混合ガスを追加し、反応系を常に一定圧力に保った。

反応温度	25℃
反応圧力	2.6 kg/cm ²
C_2F_4/C_3H_6 (モル比)	3.0
乳化剤濃度	0.5%
水量	3000ml
pH調節剤 (Na_2HPO_4)	0.0754M
線量率	1.8×10^5 R/hr
反応時間	10hr.

得られたラテックスの濃度は20.1%, 粒子径は約900Åであった。

2.2 乳化破壊の方法

乳化破壊の方法を次に示す。

- 蒸発乾固法: ラテックス50mlを100℃の熱風乾燥器中で加熱し、水分を蒸発させた。
- 凍結法: ラテックス50mlを球形フラスコに入れ、-35℃の寒剤中で冷却固化した。凍結後、自然融解させ、濾過してポリマーを分離した。
- 遠心分離法: ラテックスを沈澱管に入れ、回転直径30cm, 回転数5000rpmで5時間遠心分離した。
- 機械攪拌法: 往復振動攪拌を500回/minの速度で行なった。
- 塩析法: 次の塩を使用した。

塩化ナトリウム ($NaCl$), 硝酸ナトリウム ($NaNO_3$), チオ硫酸ナトリウム ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$), ホウ砂 ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$), 炭酸カルシウム ($CaCO_3$), 塩化亜鉛 ($ZnCl_2$), 硫酸亜鉛 ($ZnSO_4$), 硫酸マグネシウム ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$), 硫酸第一鉄 ($FeSO_4$), 塩化アルミニウム ($AlCl_3$), 硫酸アルミニウム ($Al_2(SO_4)_3$), 硝酸アルミニウム ($Al(NO_3)_3$), ミョウバン ($KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$)

上記の塩をそれぞれ0.02mole/lの水溶液に調製し、これをラテックスに攪拌しながら滴下した。凝析の完了後、やや過剰に滴下した。ポリマー*を濾過によって分離した。

* 以下の文において特に共重合体として区別する必要がある場合のみコポリマーとして表示し、その他の場合はポリマーとして略記する。従って以下におけるポリマーは共重合体、あるいは、共重合体を含めた重合体を指す。

f 酸（塩基）添加法：次の酸（塩基）を使用した。塩酸、硫酸、苛性ソーダ

上記の酸（塩基）についてそれぞれ1Nの水溶液を調製し、これをラテックスに攪拌しながら滴下した。凝析の完了後やや過剰に滴下した後、汙過してポリマーを分離した。

g 溶媒添加法：次の有機溶媒を使用した。

メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、t-ブチルアルコール、アセトン

上記の溶媒100mℓ中にそれぞれラテックス50mℓを滴下した。汉過してポリマーを分離した。

上記の方法で分離したポリマーから乳化剤を除くために、ポリマーをメタノールと水で3回洗い、1夜（約20hr）水に浸漬した。この後、100℃、24hr減圧乾燥して秤量した。それぞれの方法の回収率は蒸発乾固法による回収率を100%として求めた。

2.3 ポリマーの精製方法

乳化破壊に伴って混入してくる酸、塩基、塩、および残存乳化剤等の不純物がこのポリマーの耐熱性に影響を与えることが考えられる。そこで、これらの不純物のポリマーの耐熱性への影響を比較検討するために、分離したポリマーの一部をさらに精製した。精製はポリマーをテトラヒドロフラン溶液とした後、濃縮し、水中で再沈澱した。

2.4 耐熱性試験法

耐熱性は空气中300℃における熱減量曲線をもって比較検討した。

ポリマーを石英セル（内径7mm、高さ14mm）に入れ、全体の温度が均一になるようにアルミニウムブロックに埋め込んで恒温に保った。恒温槽として電気炉を使用した。空气中300℃の雰囲気サンプルを置き、一定時間ごとに取出して秤量し、熱減量を求めた。

3. 結果と考察

3.1 ラテックスの安定性

一般にラテックスは、ポリマーが水媒体中にコロイド状に分散した牛乳状の液体である。ポリマーは天然ゴムあるいは合成ポリマーでもよい。合成ラテックスにおいてはこのポリマーは微細な球状粒子となってその表面に乳化剤を配向吸着して分散している⁽⁵⁾。

水に不溶性のポリマー粒子が存在するとき、水とポリマーの界面には界面自由エネルギーが存在する。この界面自由エネルギーは正の値をとるので界面自由エネルギーを減少しようとして、分散しているポリマー粒子は凝集して界面の面積を減少しようとする傾向がある。

乳化重合により得られる合成ラテックスにおいては、乳化剤は界面自由エネルギーの高い障壁を低くし、分散安定化をはかっている。しかし、わずかな界面自由エネルギーは残るのでラテックスを放置しておくことさらに自由エネルギーを減らす方向に進もうとする。ラテックスを放置すると微細なポリマー粒子は表面積を減らすために凝集して大きな粒子になる傾向を示す。

f 酸（塩基）添加法：次の酸（塩基）を使用した。塩酸、硫酸、苛性ソーダ

上記の酸（塩基）についてそれぞれ1Nの水溶液を調製し、これをラテックスに攪拌しながら滴下した。凝析の完了後やや過剰に滴下した後、濾過してポリマーを分離した。

g 溶媒添加法：次の有機溶媒を使用した。

メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、*t*-ブチルアルコール、アセトン

上記の溶媒100mℓ中にそれぞれラテックス50mℓを滴下した。濾過してポリマーを分離した。

上記の方法で分離したポリマーから乳化剤を除くために、ポリマーをメタノールと水で3回洗い、1夜（約20hr）水に浸漬した。この後、100℃、24hr減圧乾燥して秤量した。それぞれの方法の回収率は蒸発乾固法による回収率を100%として求めた。

2.3 ポリマーの精製方法

乳化破壊に伴って混入してくる酸、塩基、塩、および残存乳化剤等の不純物がこのポリマーの耐熱性に影響を与えることが考えられる。そこで、これらの不純物のポリマーの耐熱性への影響を比較検討するために、分離したポリマーの一部をさらに精製した。精製はポリマーをテトラヒドロフラン溶液とした後、濃縮し、水中で再沈澱した。

2.4 耐熱性試験法

耐熱性は空气中300℃における熱減量曲線をもって比較検討した。

ポリマーを石英セル（内径7mm、高さ14mm）に入れ、全体の温度が均一になるようにアルミニウムブロックに埋め込んで恒温に保った。恒温槽として電気炉を使用した。空气中300℃の雰囲気サンプルを置き、一定時間ごとに取出して秤量し、熱減量を求めた。

3. 結果と考察

3.1 ラテックスの安定性

一般にラテックスは、ポリマーが水媒体中にコロイド状に分散した牛乳状の液体である。ポリマーは天然ゴムあるいは合成ポリマーでもよい。合成ラテックスにおいてはこのポリマーは微細な球状粒子となってその表面に乳化剤を配向吸着して分散している⁽⁵⁾。

水に不溶性のポリマー粒子が存在するとき、水とポリマーの界面には界面自由エネルギーが存在する。この界面自由エネルギーは正の値をとるので界面自由エネルギーを減少しようとして、分散しているポリマー粒子は凝集して界面の面積を減少しようとする傾向がある。

乳化重合により得られる合成ラテックスにおいては、乳化剤は界面自由エネルギーの高い障壁を低くし、分散安定化をはかっている。しかし、わずかな界面自由エネルギーは残るのでラテックスを放置しておくことさらに自由エネルギーを減らす方向に進もうとする。ラテックスを放置すると微細なポリマー粒子は表面積を減らすために凝集して大きな粒子になる傾向を示す。

しかし、一方、乳化剤のつくる吸着層はほぼ乳化剤分子の長さに対応する厚さをもつので、粒子が接近したとき脱着しない限り粒子の近接を妨げる。さらに、イオン系乳化剤ならば、その親水部分はイオンとなるから乳化剤を配向吸着している粒子表面は帯電しており、電気二重層を形成する。その結果、粒子間に静電気斥力が働かし、粒子の近接を妨げる。これらの乳化剤吸着層と電気二重層の存在は界面自由エネルギーを減少しようとして粒子同志が合一する傾向を阻止し、分散安定化に寄与している⁽²⁾。

したがって、乳化破壊を目的とする場合には、これらの安定化因子に対抗する逆の作用を働かせればよい。それには(1)吸着層を圧縮する、(2)乳化剤の働きを失わせ水に不溶性とし界面自由エネルギーを増す、(3)吸着層を除去する、あるいは(4)電気二重層を解消する、ことが考えられる。そのほか、(5)粒子を軟化し合一し易くすることも2次的な効果を期待できる。

本報告において検討した乳化破壊の方法はいずれも直接的あるいは間接的に先に述べた効果をもたらすものであり、なかには二つ以上の作用の相乗効果を発揮する場合もあると考えられる。

蒸発乾固法、凍結法、遠心分離法および機械攪拌法は乳化剤吸着層を圧縮し粒子同志の合一を促進する効果をもたらす。蒸発乾固法は水媒体の完全除去を目的とするほか、加熱によって粒子の運動の激しさを増し、粒子同志の衝突を激しくして粒子同志の凝集を促進する。同様に凍結法、遠心分離法および機械攪拌法はこれを外力により促進する。凍結法は氷の生成に起因する内部圧によって粒子が相互に緊密に接触、融着するものと考えられている⁽³⁾。これに対して、酸（塩基）添加法と塩析法は乳化剤を水に不溶性の脂肪酸あるいはアルカリ塩に変化させ、界面自由エネルギーを増す効果のほか、特に塩析法は高イオン価のイオンが侵入して電気二重層を圧縮する効果ももたらす。さらに、溶媒添加法は水溶性で極性をもち粒子の膨潤能のある溶媒を添加することにより、粒子表面の脱水和による界面自由エネルギーの増加、溶媒による乳化剤の抽出除去、および溶媒による粒子の軟化などの相乗効果を期待できる。

3.2 回収率と操作性

各乳化破壊方法によるポリマーの回収率を Table 1 に示す。回収率は蒸発乾固法による回収率を 100% として計算した。

蒸発乾固法においては加熱による粒子の凝集はラテックスが乾固するまでみられなかった。したがってこの方法では水分を完全に蒸発させてしまうことが必要であるが、そのためには多量の熱量と長い時間を必要とする。これは多量のラテックスの処理には欠点となるが、回収率は他の方法の回収率よりも大きい。したがって、実験規模でポリマー生成量を正確に求める必要がある場合には最も適当な方法である。

凍結法は多量の水分の凍結およびその融解を必要とする。水の熱容量は大きいから凍結、融解には多くのエネルギーと長時間を要する。凍結法は不純物の混入がなく、多孔質の形態でポリマーを回収できる特徴がある。これは後の洗浄による乳化剤除去、あるいは溶媒への溶解の際に好都合である。回収率は 98% で良好である。

遠心分離法はこのポリマーと水の比重差が大きいから有力な手段と考えられたが、実際には電気二重層が存在して反撻し合ひるので非常に強力な遠心力の下でないと沈降しない。5000

rpm で5時間も必要であり、実用性に乏しい。しかも、沈降後もわずかな振動で再分散が起る。これは粒子間の合一が融着までに至らず、粒子は乳化剤吸着層を残したまま単に沈降しているためであろう。なお、このラテックスは静置すると2~3ヶ月間で粒子は自然に沈降して分離する。しかし、これも振盪すれば再乳化する。

機械攪拌法では乳化破壊は起らない。外力による粒子同志の衝突は電気二重層に抗して吸着層を圧縮し、粒子同志を融着するに至らないものと思われる。遠心分離法を含めて外力による乳化破壊方法はこのラテックスには適当ではない。

塩析法では塩の陽イオンのイオン価の大きいものほど凝析が著しい。陰イオンの種類には無関係である。ラテックス中に存在する乳化剤と等モルの塩を添加した場合には NaCl , NaNO_3 , Na_2SO_4 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, および $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ などのアルカリ金属塩によっては凝析しないが、大過剰の塩により徐々に凝析する。 ZnCl_2 および MgSO_4 によって凝析が起る。 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{K}_2\text{Al}_2(\text{SO}_4)_4$, AlCl_3 , および $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ などの Al 塩による凝析効果は顕著である。アルミニウムのように陽イオン荷数の大きい塩ほど凝析し易い傾向がある。これはこのラテックスについても「コロイド粒子を凝析させるのに有効なのは、粒子と反対の電荷をもつイオンであって、その能力はイオンのイオン価が大きいほど著しく大きい」というコロイド化学における Schulze-Hardy の経験則⁽⁴⁾ に従うことを示している。

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, AlCl_3 , および $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ では緩やかに凝集が起る。後の洗浄の効果を考慮すれば緩かに凝集して海绵状態で回収されることが望ましい。塩析法は回収したポリマー中に塩などの不純物の混入は避けられないのが欠点である。 Fe 塩, Al 塩によって凝析したポリマーは 100°C の熱風乾燥により着色する。回収率はアルカリ金属塩を除いて 95~97% で比較的良好、操作も簡単である。

酸(塩基)添加法による乳化破壊は顕著に起る。なかでも塩酸による場合には乳化破壊は顕著である。乳化破壊の起る酸濃度はラテックス中の乳化剤とほぼ等モルになったとき完了する。滷液は無色透明になる。これに対して、硫酸の場合は乳化破壊の終点がやや不明瞭で滷液は若干白濁する。酸添加法の操作は極めて容易で短時間で目的を達成し得る。回収率は塩酸のとき 97.1%, 硫酸のとき 92.8% であった。なお、酸添加法においては酸の残存がポリマーの耐熱性に及ぼす影響が懸念される。それに、乳化剤の酸添加の結果生成する $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COOH}$, NH_4Cl あるいは $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ の不純物の混入も起る。硫酸によって回収したポリマーを 100°C で乾燥すると淡黒色に着色した。苛性ソーダによる乳化破壊は徐々に進行し、ポリマーはふわふわのスポンジ状で回収される。したがって後の水洗による苛性ソーダや乳化剤の除去が容易に行なえる点で都合がよい。しかし、同じ量のラテックスを処理するのに必要な同濃度の塩酸よりも約5倍の量の苛性ソーダが必要である。これは苛性ソーダによる乳化破壊は塩析と同じ機構で起るために乳化剤がアルカリ金属塩に変化し乳化剤吸着層の圧縮が起り粒子の合一が起るまで時間を要するのでであろう。苛性ソーダによる回収率は 88.5% で低い。

溶媒添加法において使用する溶媒は水溶性で、乳化剤と親和性があるものがよい。これはラテックスと溶媒の混和をよくして脱水和の効果を高め、乳化剤の抽出効果をも高めるためである。使用した溶媒はいずれもラテックスからポリマーを凝集した。n-ブチルアルコール、t-ブチルアルコールなど高級アルコールによる乳化破壊は顕著に起った。乳化破壊後の水と溶媒の

混合物は透明で、溶媒中へのポリマーの溶出はみられなかった。メチルアルコール、エチルアルコール、*i*-プロピルアルコールおよびアセトンでは液はわずかに白濁した。なかでもアセトンの場合の白濁が著しいが、これは水・溶媒混合物へ若干ポリマーの溶出が起っているためであろう。このように溶媒添加法はやや水とのなじみが悪いが、*n*-、*t*-ブチルアルコールが最も優れており、回収率も92~95%と高い。操作性についてみるとラテックスを溶媒中に徐々に滴下する方法をとれば簡便でかつポリマーの回収形態もスポンジ状である。しかも、乳化剤は溶媒中に大部分抽出されるからポリマーへの混入も少ないなど溶媒添加法は優れた点を多くもっている。

このように回収率と操作性からみると、乳化破壊方法は実験室でポリマーの収量を正確に求める必要がある場合は蒸発乾固法が適切であるが、多量のラテックス処理の必要なプロセスとしては操作のし易さに重点をおいてみると酸添加法、塩析法、あるいは溶媒添加法が適切である。蒸発乾固法および凍結法は回収率が高いが、乳化破壊に長い時間と多量の動力を要するためにプロセスとしては不向きである。

3.3 耐熱性への影響

ポリマーの耐熱性の評価法は熱分解開始温度測定と熱老化度測定の2つに大別される。熱分解開始温度測定は昇温により熱分解が開始する温度を試料の減量あるいは熱の出入によって測定し、その温度の高低から評価する方法である。熱老化度測定には種々の方法があるが、一定時間ある温度に保持した後、試料の機械的強度を測定する、あるいは減量を測定することが一般に行われる。本報告では減量による熱老化度測定法を採用した。これは測定の目的が乳化剤あるいは乳化破壊による不純物の混入がどのようにこのポリマーの熱分解の引金の役割を果し、かつ促進するかを知ることであり、そのためには熱分解反応をある時間持続させてその熱減量を比較するのが最も望ましいと考えられたからである。熱減量測定法は機械的強度測定法よりも必要な試料の量は少なく、はらつきも少なく、多数の試料を測定するのに有利である。

3.3.1 乳化剤の耐熱性への影響

空气中、300°Cにおける熱減量測定によって、乳化剤の残存がコポリマーの耐熱性に影響を与えることが明らかにされている。Fig.1は放射線重合による塊状、溶液および乳化重合で得られた共重合体のそれぞれの熱分解減量曲線を示す。ただし、反応時のモノマー組成比(C_2F_4/C_3H_6 モル比)は塊状重合では90/10、溶液と乳化重合ではいずれも75/25である。溶液重合では溶媒として*i*-ブチルアルコールおよびフロンR-113を用いた場合を示す。乳化重合によるコポリマーは乳化剤濃度3.0%で重合したものを凍結破壊し、そのまま乾燥して測定に供したものである。

Fig.1によれば、乳化重合で得たコポリマーの耐熱性は塊状および溶液重合で得たコポリマーのそれよりも明らかに劣化が著しい。特に、40時間経過後の熱減量は急速に起る。64時間経過時にはコポリマーの32%が熱分解し、減量する。これに対し、塊状重合で得たコポリマーは64時間経過時の熱減量はわずか2%にすぎず優れた耐熱性を示す。溶液重合で得たコポリマーは使用した溶媒の種類により異なった熱分解減量を示すが、これはポリマー末端の影響も無視できないことを推察させる。このように乳化重合で得た共重合体の耐熱性は他の重

合法によるコポリマーのそれよりも明らかに低下しており、その原因として残存乳化剤の影響が考えられるから、今後、どれほど乳化破壊と同時に乳化剤が抽出除去されたかが問題となる。

以下においては、コポリマーの耐熱性への乳化剤および乳化破壊に使用した添加剤等の不純物の影響を検討した。したがって、それらの効果を明らかにするために、乳化破壊後そのままの未精製のものと同様に精製したものとに分けてその影響を検討した。

3.3.2 未精製ポリマーの熱減量

各種の乳化破壊方法により回収した未精製のポリマーの空气中 300°C における熱減量曲線を Fig. 2~5 に示す。Fig. 2 は凍結法と蒸発乾固法、Fig. 3 は塩析法、Fig. 4 は酸(塩基)添加法、そして Fig. 5 は溶媒添加法によるものを示す。

Fig. 1 における乳化重合によるポリマーの熱分解減量曲線と比較すると、Fig. 2 における同じ凍結破壊によるものの熱分解減量には Fig. 1 にみられたような急速な減量傾向はみられない。これは反応時の乳化剤濃度が Fig. 1 の乳化重合では 3.0%、Fig. 2 のそれでは 0.5% であってポリマー中の残存乳化剤量の多少によるものと思われる。このことから、残存乳化剤がポリマーの耐熱性を劣化させることは明らかである。次に、Fig. 3 の塩析法、Fig. 4 の硫酸による酸添加法においては 10~30 時間において明らかな熱減量が見られ、Fig. 1 の熱減量傾向と異なった傾向を示す。これは乳化破壊に使用した塩の残存の影響と考えられる。

Fig. 2 に示すように、凍結法によるものの熱減量についてみると、保持時間 20 時間までの減量は 2% 以下で少ないが、25 時間附近でやや減量速度が大きくなり、30 時間以後は再び減量速度がゆるやかになる。熱減量曲線はいわゆる逆 S 字曲線となる。これに対して、蒸発乾固法によるものは初期から減量が著しく、凍結法のものより耐熱性が劣化している。この原因は残留乳化剤によるものと考えられる。すなわち、凍結法によるポリマーはスポンジ状で比較的洗滌除去され易いのにに対して、蒸発乾固法によるものはポリマー中に乳化剤が包含され易く、洗滌除去されにくいためであろう。

Fig. 3 に示すように、塩析法によるものの耐熱性は破壊剤としてナトリウム塩を用いた場合を除いて一般に低い。アルミニウム塩、マグネシウム塩、および亜鉛塩によるものの熱減量曲線は蒸発乾固法のそれとほぼ同じである。これに対してナトリウム塩によるものの耐熱性は凍結法のものより良好である。

Fig. 4 に示すように酸(塩基)添加法のうち苛性ソーダによるものの熱減量はゆるやかでよい耐熱性を示す。この熱減量曲線は Na 塩の塩析法によるものの曲線とほぼ同じである。これらはいずれも乳化剤がナトリウム塩に変化することが共通している。耐熱性が良好であるのはこの塩によることも一応考えられるが、むしろスポンジ状の形態でコポリマーが回収され、比較的乳化剤が洗い出され易くなり、残存乳化剤量が少なくなるためと考える方が妥当であろう。酸によるものは塩基によるものより若干減量が多い。硫酸よりも塩酸を用いる方がわずかに良好なようである。しかし、過剰の塩酸を用いた場合にはポリマー中に酸が残るから Fig. 3 に示すように非常に耐熱性が損われる。従って当量の酸で乳化破壊することが最も望ましい。当量の酸で乳化破壊後苛性ソーダ水溶液で中和洗滌しても耐熱性の向上はみられない。なお、溶媒としてフロンを使用すると耐熱性が低下する。これは化合物中のハロゲンがポリマーの

耐熱性に悪影響を及ぼすものと考えられる。

Fig. 5 に示すように、溶媒添加法によるものの熱減量はゆるやかである。短い保持時間では凍結法よりすこし劣るが、長時間にわたると凍結法よりも減量が少ない。

Fig. 1~4 の結果に基づいて熱減量が5, 10, および15%に達する時間をまとめてみるとTable 2 のようになる。減量が5%に達するのに最も長い保持時間を要するのは苛性ソーダによる塩基添加法および Na_2SO_4 による塩析法で約35時間、次いで当量の塩酸による酸添加法、凍結法、および溶媒添加法で25~28時間である。これに対して、 Na_2SO_4 を除く塩析法、硫酸による酸添加法および蒸発乾固法はいずれも13~19時間の短い時間で減量5%に達する。同様に減量10%, 15%に達する時間を比較すると Na_2SO_4 による塩析法、苛性ソーダによる塩基添加法、溶媒添加法および凍結法によるものの耐熱性が良好に維持される。これらの方法はいずれもポリマーがスポンジ状の形態で回収され乳化剤が洗滌除去され易いか、あるいは始めから乳化剤が抽出除去される方法である。このことから乳化剤の残存はポリマーの耐熱性に悪影響を及ぼすことが明らかである。酸添加法は当量の酸で乳化破壊し、操作もし易いが、わずかの酸の混入により耐熱性は劣化する。また、蒸発乾固法では乾固に伴う乳化剤とポリマーの混合物の加熱がポリマーの耐熱性の劣化に拍車をかけていると思われる。

3.3.3 精製ポリマーの熱減量

3.3.1で述べたように残存乳化剤および乳化破壊に用いた添加物はポリマーの耐熱性を低下させる。したがってこれらの不純物を除去する目的で3.3.1の操作で得た未精製のポリマーをテトラヒドロフランに溶解し、水中で再沈澱させた。このポリマーの溶解・再沈澱のための溶媒・沈澱剤の組合せにはテトラヒドロフラン-水あるいはメチルアルコール、フロンR-113とメチルアルコールの3種類の組合せがあるが、溶媒としてはポリマーを溶解し、水と混和するもの、沈澱剤としてはポリマーを溶かさず、乳化剤および塩、酸等を溶かすものでなければならない。そのためにはテトラヒドロフラン-水の組合せが最も適当であり、唯一の組合せである。

精製ポリマーの熱分解減量曲線をFig. 6~9 に示す。

これらの結果によれば、精製後のポリマーの耐熱性の向上はほとんど見られない。これはこの精製法ではポリマー中に包含されているわずかな乳化剤および添加物等の不純物を完全に除去し得ないことを示す。逆に、凍結法、塩基添加法および溶媒添加法など未精製のとき良好な耐熱性を示したのも、精製後は短い保持時間での減量が大きくなる傾向を示す。これはテトラヒドロフラン中の不純物による原因も考えられるが、むしろポリマーから溶媒を完全に除去しきれないためであると考えた方が妥当であろう。

これらの結果から明らかなように、ポリマー中に残存する乳化剤は耐熱性に有害であり、乳化破壊に使用した添加物の残存もまた有害である。したがって、乳化剤がポリマー中に包含され易い蒸発乾固法や塩や酸が残存し易い酸添加法および塩析法はできるだけ避ける一方、より効果的な精製方法を見出すことが今後必要である。

Fig. 10に全く同じ条件下におけるバイトン(市販耐熱性ゴム)の熱減量曲線を示す。溶媒添加法、苛性ソーダ添加法、 Na_2SO_4 による塩析法によるものはバイトンEとほぼ同じ減量傾向を示すが、バイトンA, B, E-60Cには劣る。Fig. 1の塊状重合によるコポリマーはバ

イトンよりも優れた耐熱性を示す。

4. ま と め

ポリマー中に包含される乳化剤および乳化破壊に使用した添加物等の不純物がポリマーの耐熱性に影響を与えることを明らかにした。これらの不純物を完全に取除く精製法は現在のところない。

乳化破壊方法として、耐熱性をできるだけ損わないようにすることに重点を置けば、苛性ソーダ添加法、凍結法および溶媒添加法がよいと思われる。溶媒添加法は乳化破壊と同時に乳化剤を抽出除去できる長所を有する一方抽出溶媒の再処理が必要である点で工程上の欠点を有する。溶媒としては水溶性かつ乳化剤可溶性のものがよいが、かかる観点からはアルコール、例えばn-ブチルアルコールやt-ブチルアルコールが適当と思われる。多量処理のプロセスとしてはこれらの溶媒中にラテックスを滴下攪拌するかあるいは圧力をかけて噴霧することも考えられる。

乳化重合によるポリマーの耐熱性は塊状重合によるものより劣る。したがって、不純物を取除く、より完全なポリマーの精製方法を見出す一方、乳化重合時における乳化剤使用量を減らす努力も払われねばならない。これは経済的見地からも重要である。

ポリマーの完全回収を第一義とする実験室規模の乳化破壊方法としては蒸発乾固法、酸添加法あるいは凍結法がよい。しかし、ポリマーの耐熱性は若干低下し、乳化破壊に時間がかかることは当然避けられない。

文 献

- (1) 松田 修, 鈴木伸武, 伊藤政幸, 岡本次郎 JAERI-M レポート 5501 (1973)
- (2) 室井宗一, “高分子ラテックスの化学” 高分子刊行会 (1970)
- (3) W.G.Barb, W.Mikucki, J.Poly.Sci., 37, 499 (1959)
- (4) 小野宗三郎, 長谷川繁夫, 八木三郎 “物理化学II” 共立全書 (1962)
- (5) 松田 修, 伊藤政幸ら, JAERI-M レポート 5071 (1972)

イトンよりも優れた耐熱性を示す。

4. ま と め

ポリマー中に包含される乳化剤および乳化破壊に使用した添加物等の不純物がポリマーの耐熱性に影響を与えることを明らかにした。これらの不純物を完全に取除く精製法は現在のところない。

乳化破壊方法として、耐熱性をできるだけ損わないようにすることに重点を置けば、苛性ソーダ添加法、凍結法および溶媒添加法がよいと思われる。溶媒添加法は乳化破壊と同時に乳化剤を抽出除去できる長所を有する一方抽出溶媒の再処理が必要である点で工程上の欠点を有する。溶媒としては水溶性かつ乳化剤可溶性のものがよいが、かかる観点からはアルコール、例えばn-ブチルアルコールやt-ブチルアルコールが適当と思われる。多量処理のプロセスとしてはこれらの溶媒中にラテックスを滴下攪拌するかあるいは圧力をかけて噴霧することも考えられる。

乳化重合によるポリマーの耐熱性は塊状重合によるものより劣る。したがって、不純物を取除く、より完全なポリマーの精製方法を見出す一方、乳化重合時における乳化剤使用量を減らす努力も払われねばならない。これは経済的見地からも重要である。

ポリマーの完全回収を第一義とする実験室規模の乳化破壊方法としては蒸発乾固法、酸添加法あるいは凍結法がよい。しかし、ポリマーの耐熱性は若干低下し、乳化破壊に時間がかかることは当然避けられない。

文 献

- (1) 松田 修, 鈴木伸武, 伊藤政幸, 岡本次郎 JAERI-M レポート 5501 (1973)
- (2) 室井宗一, “高分子ラテックスの化学” 高分子刊行会 (1970)
- (3) W.G. Barb, W. Mikucki, J. Poly. Sci., 37, 499 (1959)
- (4) 小野宗三郎, 長谷川繁夫, 八木三郎 “物理化学II” 共立全書 (1962)
- (5) 松田 修, 伊藤政幸ら, JAERI-M レポート 5071 (1972)

Table 1 Recovery an operation of demulsifing method

Demulsifing method	Recovery(%)	Operation
Evaporation	100.0	Long time and large energy
Freeze-thaw	97.5	Long time and large energy
Centrifugal	96.0	Long time and large energy
Mechanical	0.0	
Salting out		Easy
NaCl	---	
Na ₂ SO ₄	---	
NaNO ₃	---	
Na ₂ S ₂ O ₃	---	
CaCO ₃	---	
MgSO ₄	95.5	
ZnCl ₂	96.9	
Al ₂ (SO ₄) ₃	96.2	
AlCl ₃	99.0	
Al(NO ₃) ₃	99.5	
K ₂ Al ₂ (SO ₄) ₄	99.0	
Acid or Base cracking		Easy
NaOH	88.5	
HCl	97.1	
H ₂ SO ₄	92.8	
Solvent cracking		Easy
CH ₃ OH	94.2	
C ₂ H ₅ OH	86.7	
i-C ₃ H ₇ OH	94.5	
n-C ₄ H ₉ OH	94.5	
t-C ₄ H ₉ OH	91.9	
Acetone	41.9	

Table 2 Effects of demulsifying methods on the thermal stability of $C_2F_4-C_3H_6$ copolymer

Demulsifying method	Retention time(hr) at 300°C in air until the reduced weight of			
	5%	10%	15%	
Evaporation	19	28	42	
Freeze-thaw	27	40	63	
Salting out	Na_2SO_4	35	--	--
	$MgSO_4$	15	27	52
	$ZnCl_2$	15	27	52
	$Al_2(SO_4)_3$	14	23	52
	$AlCl_3$	16	21	41
	$Al(NO_3)_3$	16	21	41
	$K_2Al_2(SO_4)_4$	13	21	40
	Acid or Base cracking	NaOH	35	55
HCl		25	45	--
H_2SO_4		17	30	55
Solvent cracking	CH_3OH	28	51	--
	C_2H_5OH	26	43	57
	$i-C_3H_7OH$	26	43	57
	$n-C_4H_9OH$	26	43	58
	$t-C_4H_9OH$	26	49	60

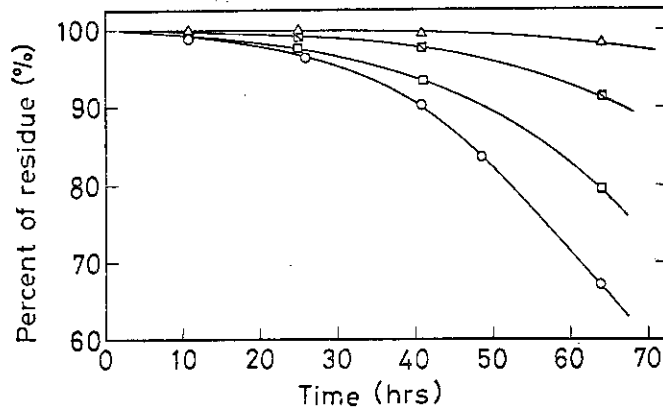


Fig. 1 各種重合法によるポリマーの熱減量曲線 (300°C, 空气中)
 塊状重合 (-23°C, C₂F₄/C₃H₆ = 90/10) —△—
 溶液重合 (0°C, C₂F₄/C₃H₆ = 75/25)
 t-ブチルアルコール —□—, フレオンR-113 —□—
 乳化重合 (25°C, C₂F₄/C₃H₆ = 75/25, 乳化剤濃度3.0%) —○—

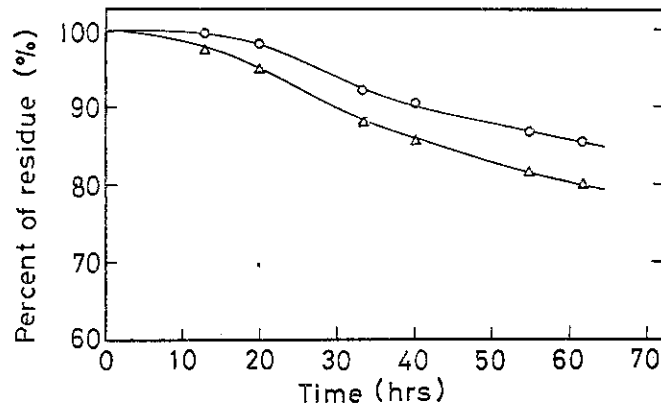


Fig. 2 未精製ポリマーの熱減量曲線(1) (300°C, 空气中)
 凍結法 —○—, 蒸発法 —△—

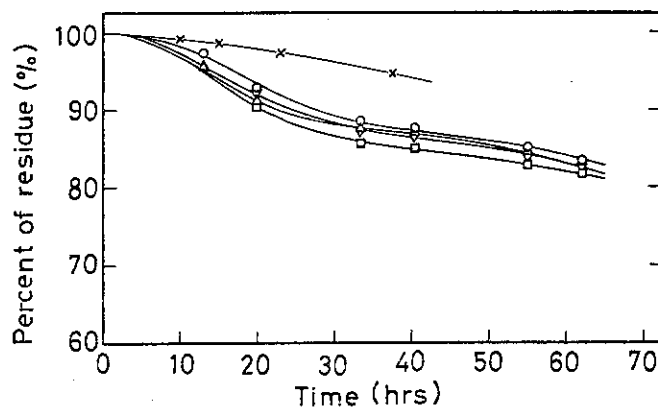


Fig. 3 未精製ポリマーの熱減量曲線(2) (300°C, 空气中)
 塩析法 —○— Al(NO₃)₃, MgSO₄, ZnCl₂,
 —△— Al₂(SO₄)₃, —▽— AlCl₃,
 —□— K₂Al₂(SO₄)₄, —x— Na₂SO₄

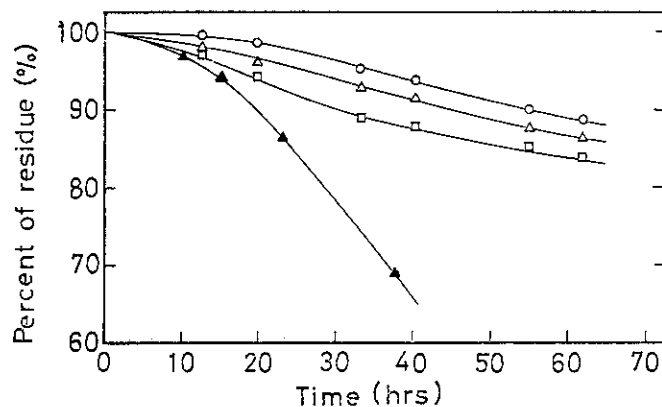


Fig. 4 未精製ポリマーの熱減量曲線(3) (300°C, 空气中)
 酸(塩基)添加法 —○— NaOH, —△— HCl(当量),
 —▲— HCl(過剰), —□— H₂SO₄

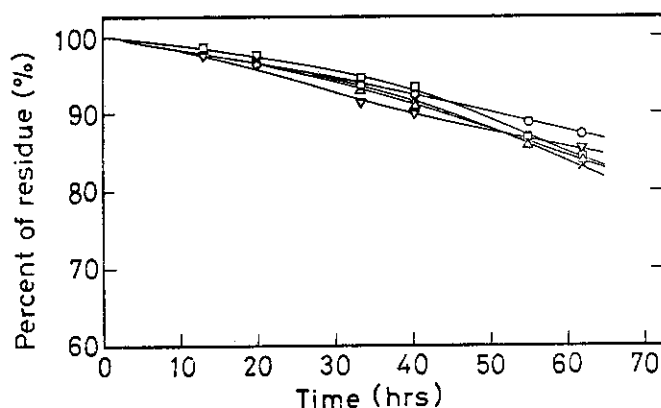


Fig. 5 未精製ポリマーの熱減量曲線(4) (300°C, 空气中)
 溶媒添加法 —○— メチルアルコール, —×— エチルアルコール,
 —△— i-プロピルアルコール, —▽— n-ブチルアルコール,
 —□— t-ブチルアルコール

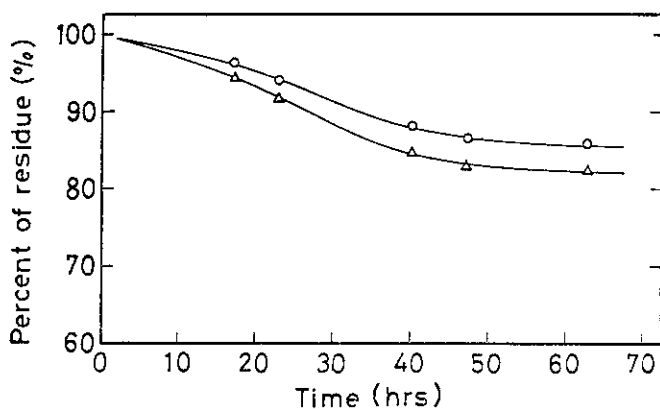


Fig. 6 精製ポリマーの熱減量曲線(1) (300°C, 空气中)
 凍結法 —○— , 蒸発法 —△—

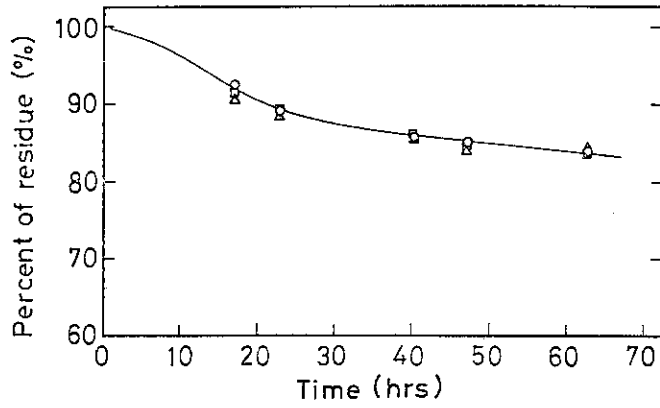


Fig. 7 精製ポリマーの熱減量曲線(2) (300°C, 空气中)
 塩析法 —○— Al(NO₃)₃, MgSO₄, ZnCl₂,
 —△— Al₂(SO₄)₃, —▽— AlCl₃,
 —□— K₂Al₂(SO₄)₄

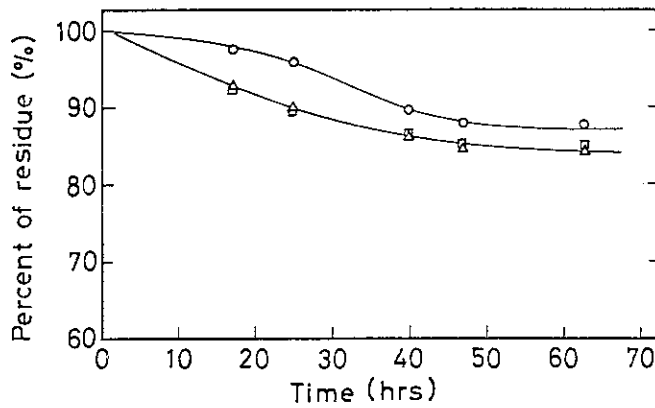


Fig. 8 精製ポリマーの熱減量曲線(3) (300°C, 空气中)
 酸(塩基)添加法 —○— NaOH, —△— HCl,
 —□— H₂SO₄

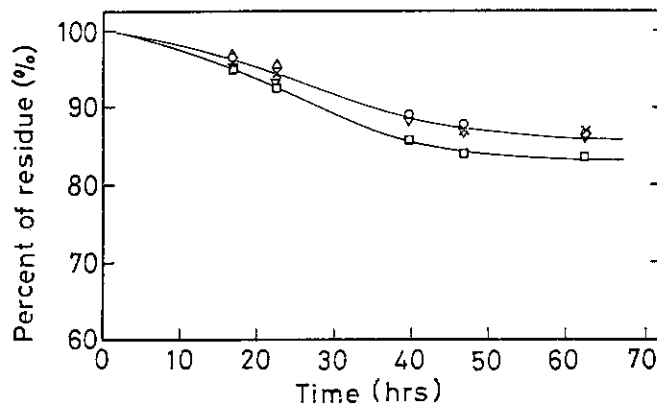


Fig. 9 精製ポリマーの熱減量曲線(4) (300°C, 空气中)
 溶媒添加法 —○— メチルアルコール, —×— エチルアルコール,
 —△— i-プロピルアルコール, —▽— n-ブチルアルコール,
 —□— t-ブチルアルコール

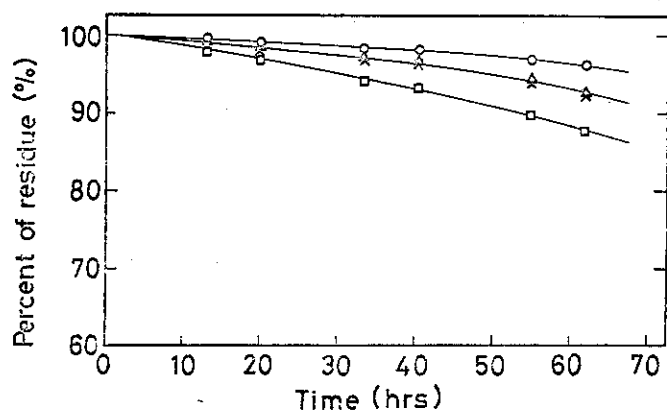


Fig. 10 バイトンの熱減量曲線 (300°C, 空气中)
 バイトン A —△— , B —○—
 E —□— , E-60C —×—