

JAERI-M

7548

テトラフルオルエチレン-プロピレンの
水およびラテックスに対する溶解性

1978年3月

渡辺博正・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-プロピレンの水およびラテックスに対する溶解性

日本原子力研究所高崎研究所開発試験場

渡辺博正・岡本次郎

(1978年1月28日受理)

テトラフルオルエチレン-プロピレン乳化共重合反応を速度論的に解析したり、最適反応条件を選択するうえで必要な共重合体粒子中のモノマー濃度やモノマー組成を測定し、それらと実験条件との関係を明らかにした。

テトラフルオルエチレンとプロピレンの水に対する溶解度は、本測定条件下では圧力に比例して増大する。また、プロピレンの溶解度はテトラフルオルエチレンのそれよりも大きい。

テトラフルオルエチレンとプロピレンの混合モノマーの水およびラテックス中の溶存量は、気相モノマー中のプロピレン濃度および圧力の増加とともに増大し、温度の上昇とともに減少した。また溶存モノマー中のプロピレン濃度は、気相モノマー中のプロピレン濃度によって大きく変化するが、圧力、温度にはほとんど依存しないことが明らかとなった。

これらの測定結果を用いて、共重合体粒子中のモノマー濃度およびモノマー組成を推算した。この結果、共重合体粒子中のモノマー濃度は、気相モノマーのプロピレン濃度および圧力の増加によって増大し、温度の上昇によって減少することが明らかとなった。圧力 $30 \text{ Kg/cm}^2 \text{ G}$ 、温度 40°C 、気相モノマーのプロピレン濃度が $0 \sim 40\%$ の条件下では、粒子中のモノマー濃度は $17 \sim 27 \text{ wt}\%$ 、モノマー組成はプロピレン濃度にして $0 \sim 62\%$ であった。この条件下での粒子中のプロピレン量は、気相モノマーのプロピレン濃度の増加とともに加速的に増大するが、テトラフルオルエチレン量は気相モノマー組成によらず一定であった。

共重合体粒子中のモノマー組成は気相モノマー組成に大きく依存するが、圧力や温度にほとんど依存しない。気相モノマーのプロピレン濃度が 10% の条件下では、粒子中のモノマーのプロピレン濃度は約 17% の一定値を示した。

Solubility of Mixed Monomers of Tetrafluoroethylene
and Propylene in Water and Latex

Hiromasa WATANABE and Jiro OKAMOTO

Pilot Scale Research Station,
Takasaki Radiation Chemistry Research Establishment,
JAERI

(Received January 28, 1978)

For kinetical analysis of the emulsion copolymerization of tetrafluoroethylene with propylene and selection of the optimum reaction conditions, the monomer concentrations and composition of the polymer particle were measured and the relations with reaction conditions were determined.

Solubilities of tetrafluoroethylene and propylene in water increase with pressure. Solubility of propylene is larger than that of tetrafluoroethylene.

Solubility of the mixed monomers in water and latex increases with pressure and propylene concentration and decreases with temperature. Propylene concentration in the dissolved monomers is dependent on its concentration in the gas phase and independent of pressure and temperature. The monomer concentrations and the composition were estimated from measurements.

Under propylene concentration in the gas phase of 0 to 40 wt % at 30 Kg/cm² G and 40°C, the monomer concentration and propylene fraction of the polymer particle are 17~27 % and 0~62 % respectively. The amount of propylene in the particle increases with its fraction in the gas phase, but the amount of tetrafluoroethylene is independent of its fraction in the gas phase.

Monomer composition of the polymer particle is dependent on monomer composition of the gas phase and independent of temperature and pressure. The concentration in the polymer particle is 17 % at propylene concentration 10 mole % in the gas phase.

Keywords: Solubility, Tetrafluoroethylene, Propylene, Emulsion Copolymerization, Polymer Particle, Optimal Conditions, Pressure Dependence, Temperature Dependence

目 次

1. はじめに	1
2. 実 験	2
2.1 試 料	2
2.2 実験装置	2
2.3 実験方法	2
3. 結果と考察	5
3.1 水に対する溶解性	5
3.1.1 テトラフルオルエチレン、プロピレン単独の溶解性	5
3.1.2 テトラフルオルエチレンとプロピレンの混合モノマーの溶解性	5
3.2 ラテックスに対する溶解性	10
3.2.1 気相モノマー組成の影響	10
3.2.2 圧力の影響	10
3.2.3 温度の影響	10
3.3 ポリマー粒子中のモノマー濃度とモノマー組成	13
3.3.1 気相モノマー組成の影響	13
3.3.2 圧力の影響	14
3.3.3 温度の影響	14
4. まとめ, 謝辞	17
5. 引用文献	18

CONTENTS

1. INTRODUCTION	1
2. EXPERIMENTAL	2
2.1 Materials	2
2.2 Apparatus	2
2.3 Method	2
3. RESULTS AND DISCUSSION	5
3.1 Solubility of Monomer in Water	5
3.1.1 Solubility of Tetrafluoroethylene and Propylene	5
3.1.2 Solubility of Tetrafluoroethylene and Propylene Mixture	5
3.2 Solubility of Monomer in Latex	10
3.2.1 Effect of Monomer composition in Gas Phase	10
3.2.2 Effect of Equilibrium Pressure	10
3.2.3 Effect of Equilibrium Temperature	10
3.3 Monomer Concentration and Composition in Polymer Particle	13
3.3.1 Effect of Monomer Composition in Gas Phase	13
3.3.2 Effect of Equilibrium Pressure	14
3.3.3 Effect of Equilibrium Temperature	14
4. SUMMARY	17
5. REFERENCES	18

1. はじめに

乳化重合や溶液重合などのように反応媒体を用いる重合反応においては、P-V-T関係などのモノマーの物理的性質の他に、モノマーと媒体との化学的、物理的相互作用についての知見は極めて重要である。

水を媒体とする乳化重合では、反応の場は水に分散している重合体粒子内であって、重合反応は重合体粒子中のモノマー濃度やモノマー組成に依存する。また、モノマーは主として水を介して重合体粒子中に供給されるので、反応系によってはモノマーの供給速度が反応速度を支配する場合もある。このように、乳化重合反応を解析するにはラジカルの生成速度や重合体粒子数に関する知見とともに、重合体粒子中におけるモノマーの濃度および組成に関する知見が必要である。

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反応では、⁶⁰Coモノマーが2成分系の気体であること、モノマーと共重合体との親和性が悪いこと、交互共重合反応であること、などの点から、この反応系ではモノマーの供給速度が比較的遅く、また粒子内に含有するモノマー量も少ないので、反応による消費で粒子中のモノマー濃度が低下しやすいこと、また、粒子中のモノマー組成と生成する共重合体の組成とは一致しない場合が多いので、重合中に粒子内でのモノマー組成の変化が起ること、モノマー組成の変動は重合反応に大きな影響を与えることなど、重合体粒子へのモノマーの供給速度、粒子中のモノマー濃度と組成、重合速度等は互に影響しあっているものと考えられる。したがって、この反応系を速度論的に解析する場合には、反応中における重合体粒子中のモノマー濃度とその組成を知ることが極めて重要である。また、単に静的平衡状態における粒子中のモノマー濃度、モノマー組成と圧力、温度、気相モノマー組成等との関係を明らかにするだけでも、最適反応条件の選択や反応操作上に有要な知見を与える。

このような観点から本報告は、まず静的平衡状態における水およびラテックスに対するテトラフルオロエチレン-プロピレン混合モノマーの溶解度を測定し、この結果から種々の圧力、温度、気相モノマー組成下における重合体粒子中のモノマー濃度およびモノマー組成を推算し、重合反応を解析する上で必要なデータを得ようと試みたものである。

2. 実 験

2.1 試 料

テトラフルオルエチレンは旭硝子¹⁾製のもので、重合禁止剤をシリカゲルで除去したものを使用した。

プロピレンは市販の研究用高純度 (99.7%) のものをそのまま使用した。

水は蒸留により精製した市販の精製水をそのまま使用した。

ラテックスは連続重合反応装置⁴⁾で製造したEPF-51⁵⁾のラテックスを用いた。このラテックスはポリマー濃度が16.8wt%, 密度が1.059g/ml, 乳化剤 (FC-143)濃度が1wt%のもので、ラテックス1mlにつきポリマーが0.178g, 乳化剤が0.088g, 水が0.793g含有されている。

2.2 実験装置

図1に示すように、実験装置はモノマーポンベ、溶解平衡槽、溶解量測定装置から成っている。モノマーポンベは種々の組成のモノマーが貯蔵されていて、必要に応じて適当な組成のモノマーを溶解平衡槽へ供給する。また、モノマーポンベは加熱槽に浸漬されていて、ポンベ内のモノマー組成が均一になり、かつ所定の圧力が得られるように臨界温度以上に加熱されている。

溶解平衡槽は内容積が約1ℓのステンレス製耐圧容器で、攪拌機、圧力計、温度計、破裂板式安全弁およびモノマー供給用ノズル、ラテックス拔出用ノズル等のノズルが付属している。溶解平衡槽は恒温槽中に浸っていて一定温度に保たれるようになっている。また、モノマーの局部的液化を防止するため、主要なバルブ等は全て温水に浸るようにした。

溶解量測定装置は図1に示したように簡便なもので、常圧下で気液の分離をはかり、水またはラテックスを捕集するための液トラップと、水またはラテックス中に溶存するモノマーガスを測定するためのガスビュレットから構成されている。

2.3 実験方法

溶解平衡槽に漏洩が無いことを確認し十分に真空脱気したのち、所定量の水またはラテックスを槽内に仕込んだ。軽く脱気したのち、所定の組成のモノマーを約10Kg/cm²Gまで圧入し、攪拌、静置、モノマーのパーズを行なって、水またはラテックス中の溶存空気を除去した。その後、所定の圧力までモノマーを導入し、所定の温度下で一定時間攪拌を行なった。攪拌により圧力が低下した分だけモノマーを補充し、一定の圧力となるようにした。

溶解平衡槽内の圧力および温度が一定になったのち、さらに150~200rpm 回転速度で2時間以上攪拌を継続した。攪拌を停止してから30分以上静置し、気液が十分に分離してから溶解量の測定を開始した。

溶解量の測定に先立ち、サンプリングライン内を気相モノマーと平衡状態にある水またはラテックスで十分に置換するため、配管容積（約3 ml）の2倍以上の量の水またはラテックスを抽出した。その後、液トラップからの配管をサンプリングラインの高圧ニードルバルブに接続し、ニードルバルブをゆっくりと開いて溶解平衡槽内の水またはラテックスを所定量抽出した。20分以上放置して抽出されたモノマーガスの温度が室温に等しくなったのち、抽出された液量とガス量の総和をガスビュレットから読みとった。また抽出された水またはラテックス量をメスシリンダーで測定した。

溶存モノマーの組成は、液トラップ中のガスをサンプリングし、ガスクロマトグラフで分析した。また、平衡状態にある気相モノマーの組成は、溶解量の測定後溶解平衡槽内の気相モノマーをサンプリングし、溶存モノマー組成と同様ガスクロマトグラフでその組成を確認した。

溶解度は抽出されたガス量と液量の比から求めた。なお、ガス量の算出に当っては温度の補正を行なったが、圧力は760 mmHgで一定とした。また大気圧下で水またはラテックスに溶解しているモノマー量は無視できるものとした。

気相モノマーおよび溶存モノマーの組成分析に用いたガスクロマトグラフは日立製作所製の073型ガスクロマトグラフで、分析条件を表1に示した。テトラフルオールエチレンとプロピレンのピーク面積はインテグレーターの積分値から求め、モノマーの組成は、あらかじめ求めたテトラフルオールエチレンとプロピレンのピーク感度とインテグレーターの積分値を用いて決定した。

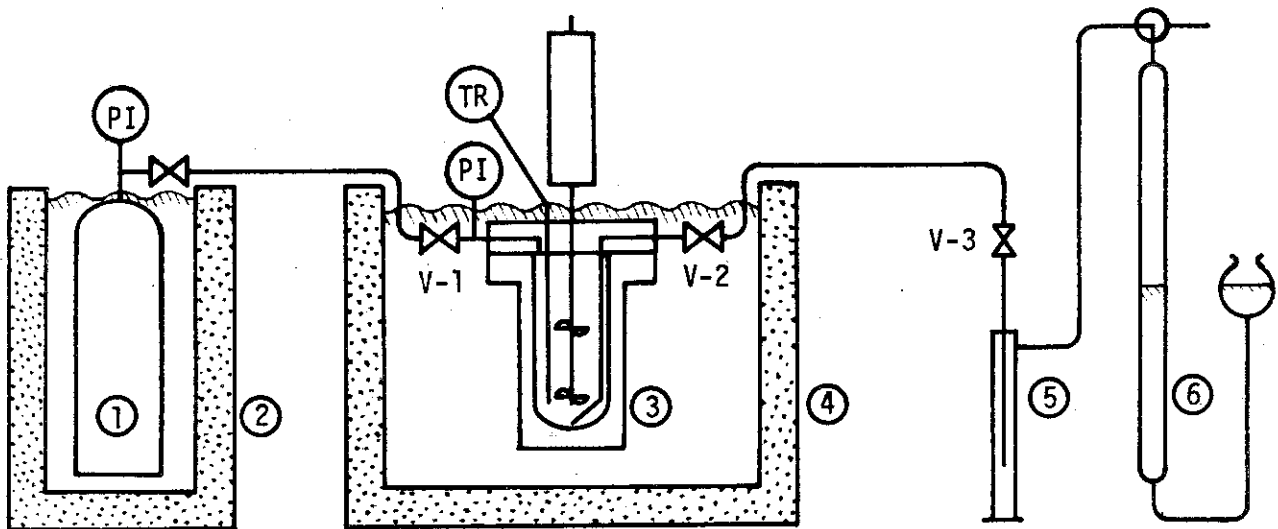


Fig. 1. Experimental Apparatus: (1), monomer cylinder for supply; (2), water bath for heat; (3), autoclave for equilibrium; (4), water bath for temperature control; (5), liquid trap; (6), gas bullet.

Table 1. Conditions of Gas Chromatograph Measurement

Column-----	Porapak-Q	1 m
Column Temperature-----	68°C	
Detector Temperature-----	80°C	
Carrier Gas-----	He	
Flow Rate-----	30 ml/min.	
Detector-----	TCD	
Current-----	100 mA	

3. 結果と考察

3.1 水に対する溶解性

3.1.1 テトラフルオールエチレン、プロピレン単独の溶解性

温度が40℃の一定条件下におけるテトラフルオールエチレンとプロピレンの水に対する溶解度を種々の圧力下で測定し、その結果を図2に示した。また、テトラフルオールエチレンおよびプロピレンの圧力が10Kg/cm².G および5Kg/cm².G の圧力におけるそれぞれの溶解度を種々の温度下で測定し、その結果を図3に示した。

図2から明らかなように、テトラフルオールエチレンとプロピレンの溶解度はともに圧力に比例して増加し、この圧力範囲ではヘンリーの法則が成り立つことが明らかとなった。また、プロピレンの水に対する溶解性は良好で、同一圧力ではテトラフルオールエチレンの約6倍の溶解性を有する。

テトラフルオールエチレンおよびプロピレンの溶解度の温度依存性は大きく、図3に示したように温度の低下に伴い溶解度は急激に増大した。

プロピレンの水に対する溶解度としてはMcKettaら⁶⁾の文献値がある。温度が37.8℃(100°F)における文献値を図2に、圧力が4.77Kg/cm².G (80psia)における文献値を図3に、それぞれ破線で示した。この結果、本測定値の圧力および温度依存性は文献値と良い一致を示した。本測定値と文献値における溶解度の差は丁度大気圧下における溶解度(21℃で 0.76×10^{-5} mole/ml, 37.8℃で 0.42×10^{-5} mole/ml)に等しく、本測定における大気圧下での溶解度を考慮すると、溶解度も文献値との良い一致を示す。これは、本実験における溶解度の測定方法が極めて簡便な方法であるにもかかわらず、高い測定精度を有していることを示すものである。

テトラフルオールエチレンおよびプロピレンの臨界温度はそれぞれ33.3℃⁷⁾、91.9℃⁸⁾であり、0℃における蒸気圧はそれぞれ17.3Kg/cm².G⁸⁾、5.0Kg/cm².G⁹⁾である。また、40℃におけるプロピレンの蒸気圧は15.8Kg/cm².G⁹⁾であることから、本測定条件ではテトラフルオールエチレンとプロピレンは全てガス状で存在していて、溶解平衡槽内では液化はしていないものと考えられる。

3.1.2 テトラフルオールエチレンとプロピレンの混合モノマーの溶解性

(1) 気相モノマー組成の影響

圧力30Kg/cm².G、温度40℃の一定条件下で、気相モノマー中のプロピレン濃度を0から40%まで変えたときの混合モノマーの溶解度および溶解モノマー中のプロピレン濃度を測定し、この結果を図4に示した。

気相モノマー中のプロピレン濃度の増加につれて、溶解度(○)はやや加速的に、溶解モノマー中のプロピレン濃度(●)は飽和する傾向を示して増大した。

溶解度および溶解モノマー中のプロピレン濃度の測定値から水に溶解しているテトラフルオールエチレン量(●)とプロピレン量(○)を求め、単独の場合の溶解度(図2参照)と分圧の関係から予想されるそれぞれの溶解度(破線)とを比較すると、テトラフルオールエチレンに関しては

良い一致を示すのに対して、プロピレンの溶解度は単独の溶解度から予想される量よりも低い値を示した。すなわち、テトラフルオールエチレン-プロピレン-水3成分系における溶解平衡に関しては、テトラフルオールエチレンは本測定条件範囲ではヘンリーの法則に従い、ヘンリー定数も単独の場合と同一であるが、プロピレンは気相モノマーのプロピレン濃度が低い範囲においてヘンリーの法則が成り立つものの、このときのヘンリー定数は単独の場合とは一致せず他成分の影響を受けやすいものと推察される。

(2) 圧力の影響

気相モノマー中のプロピレン濃度が約10% (9.2~11.8%) で温度が40℃ のときの混合モノマー中のプロピレン濃度におよぼす圧力の影響を調べた。

この結果、図5に示したように、混合モノマーの溶解度(○)は圧力の増加に伴い増大したが、その増加速度は圧力が増すほど小さくなる傾向を示した。また、溶解モノマー中のプロピレン濃度(●)は、圧力が40Kg/cm².Gを越えるとやや低下する傾向がみられるものの、気相モノマー組成の若干の違いを考慮すると、本測定条件下では圧力の影響を受けず、約30% で一定であった。

圧力が50Kg/cm².Gにおける溶解度の飽和現象は相分離によるものとも考えられるが、現在のところ相分離の現象を確認するまでには至っていない。

(3) 温度の影響

気相モノマー中のプロピレン濃度が約11.5%、圧力が15Kg/cm².Gにおける混合モノマーの溶解および溶解モノマー中のプロピレン濃度を、温度が0, 20, 40, 60℃ の場合について測定し、その結果を図6に示した。

混合モノマーの溶解度(○)は、図3に示した単独の場合と同様に、温度の低下に伴い急激に増加する傾向を示した。また、溶解モノマー中のプロピレン濃度は、圧力を変えた場合と同様に、温度によらず一定で、その値は約32% であった。温度が60℃ では約26% の濃度を示したが、60℃ の測定における気相モノマーのプロピレン濃度が9.3% と他の11.5% より低かったためと考えられる。

以上、混合モノマーの水に対する溶解度および溶解モノマー組成への圧力、温度、気相モノマー組成の影響を調べた。その結果、溶解度は圧力、気相モノマー組成のいずれの条件によっても大きく変化するが、溶解モノマー組成は圧力、温度にはほとんど依存せず、気相モノマー組成のみに依存することが明らかとなった。

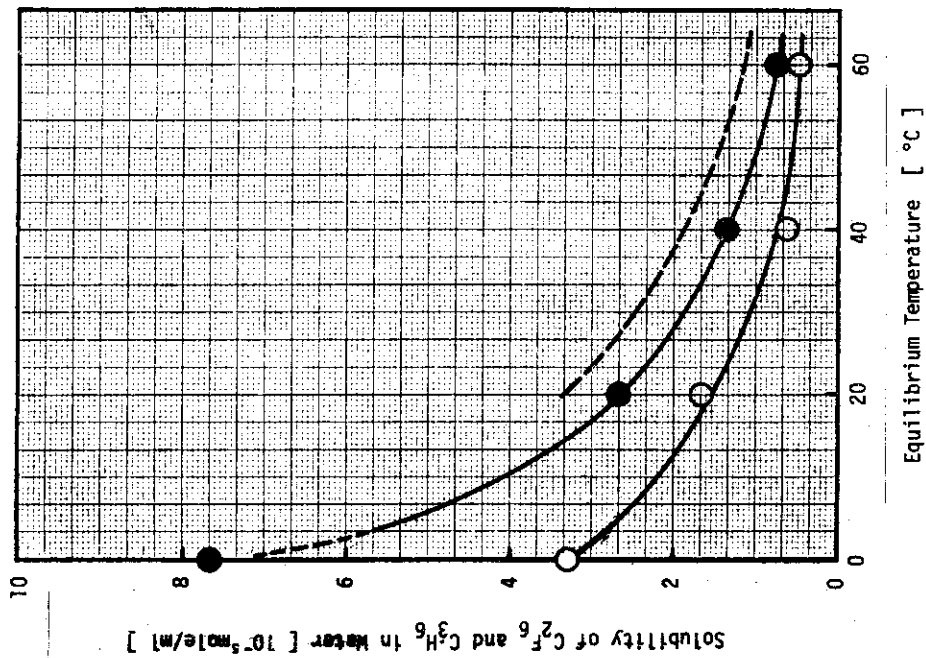


Fig. 3. Effect of temperature on solubility of tetrafluoroethylene (O) and propylene (●): Pressure of tetrafluoroethylene, 10 Kg/cm²G; pressure of propylene, 5 Kg/cm²G; (---), solubility of propylene obtained by McKetta et al. at the pressure of 80 pisa.

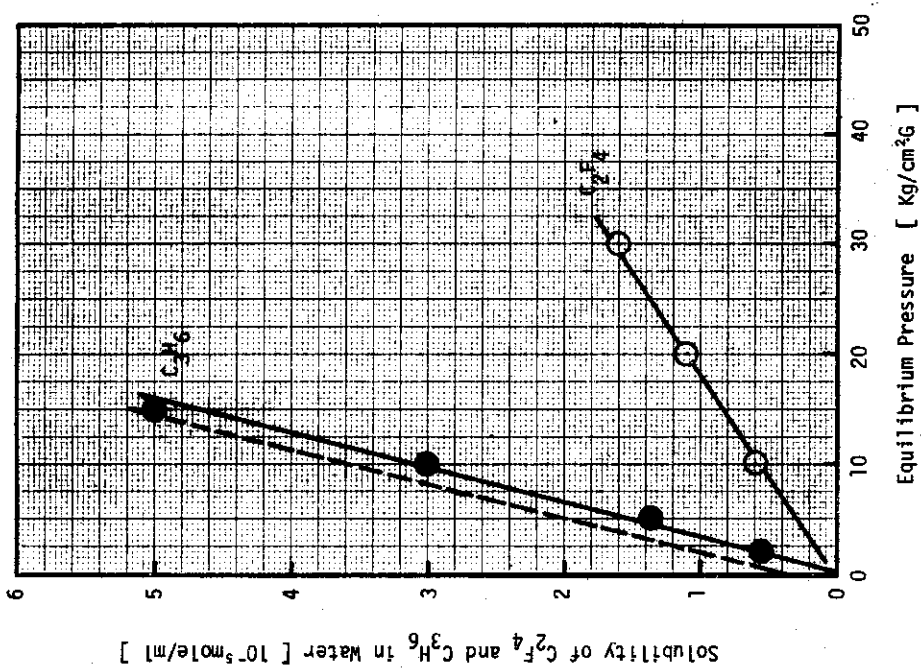


Fig. 2. Effect of pressure on solubility of tetrafluoroethylene (O) and propylene (●): Temperature, 40 °C; (---), solubility of propylene obtained by McKetta et al. at the temperature of 100 °F.

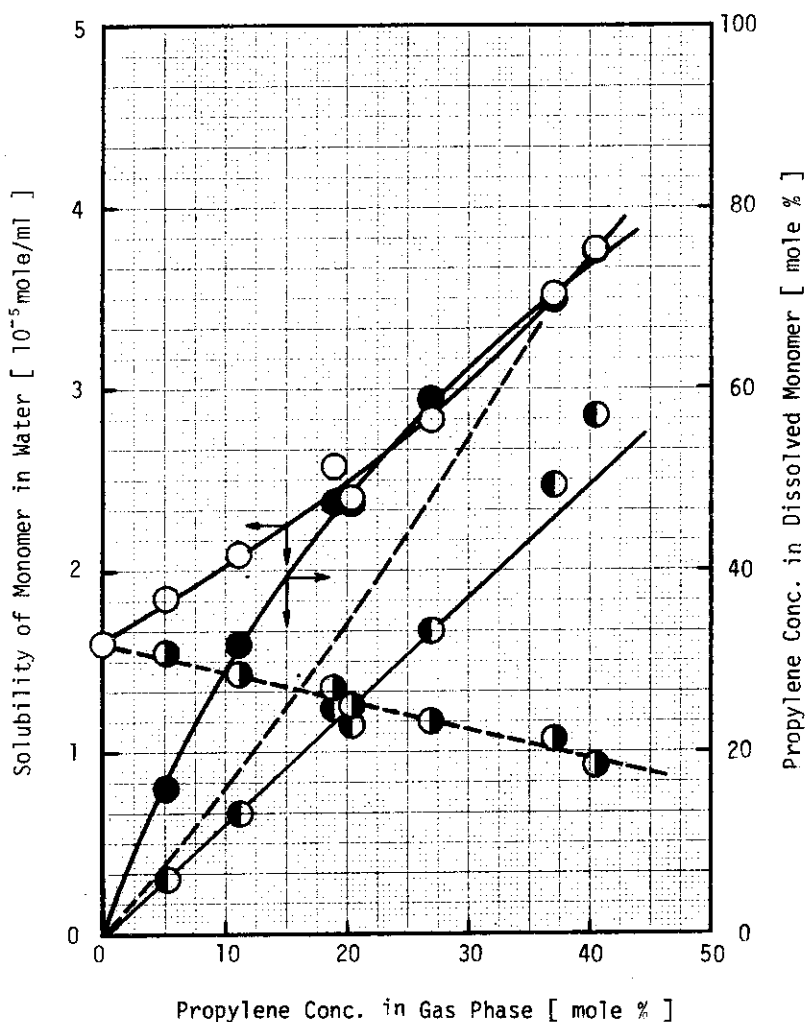


Fig. 4. Effect of monomer composition on solubility of monomer in water: (○), solubility of monomer mixture of tetrafluoroethylene and propylene; (●), solubility of tetrafluoroethylene; (●), solubility of propylene; (●), propylene concentration in dissolved monomer; (-----), calculated solubilities of tetrafluoroethylene and propylene with the data shown in Fig.2 ; pressure, 30 Kg/cm²G; temperature, 40 °C.

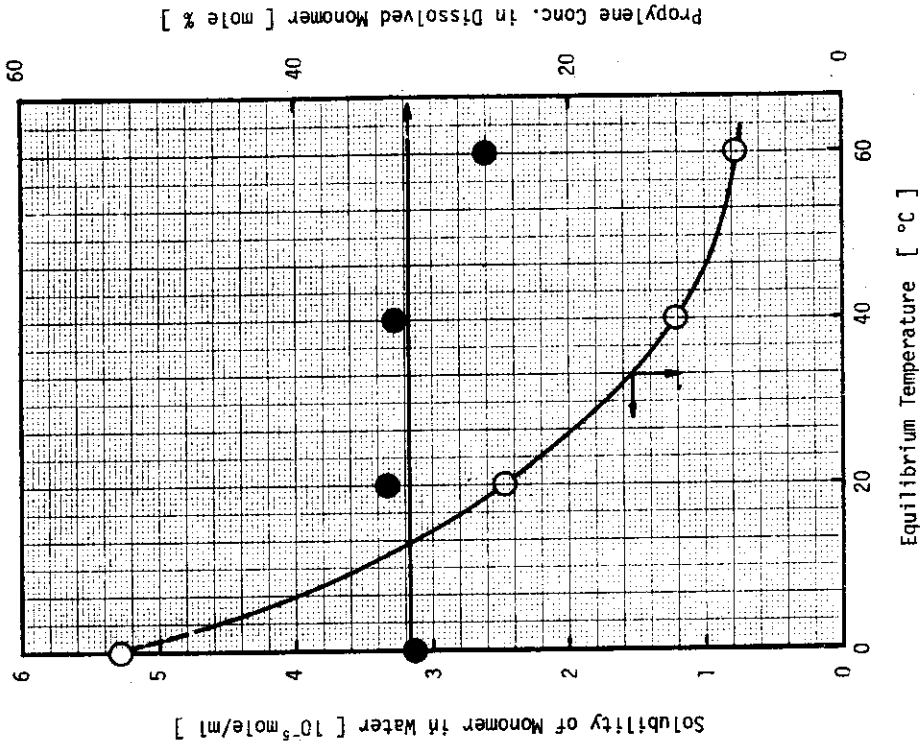


Fig. 6. Effect of temperature on solubility of monomer in water: Pressure, 30 Kg/cm²G; propylene concentration in gas phase, ca. 11.5 mole%.

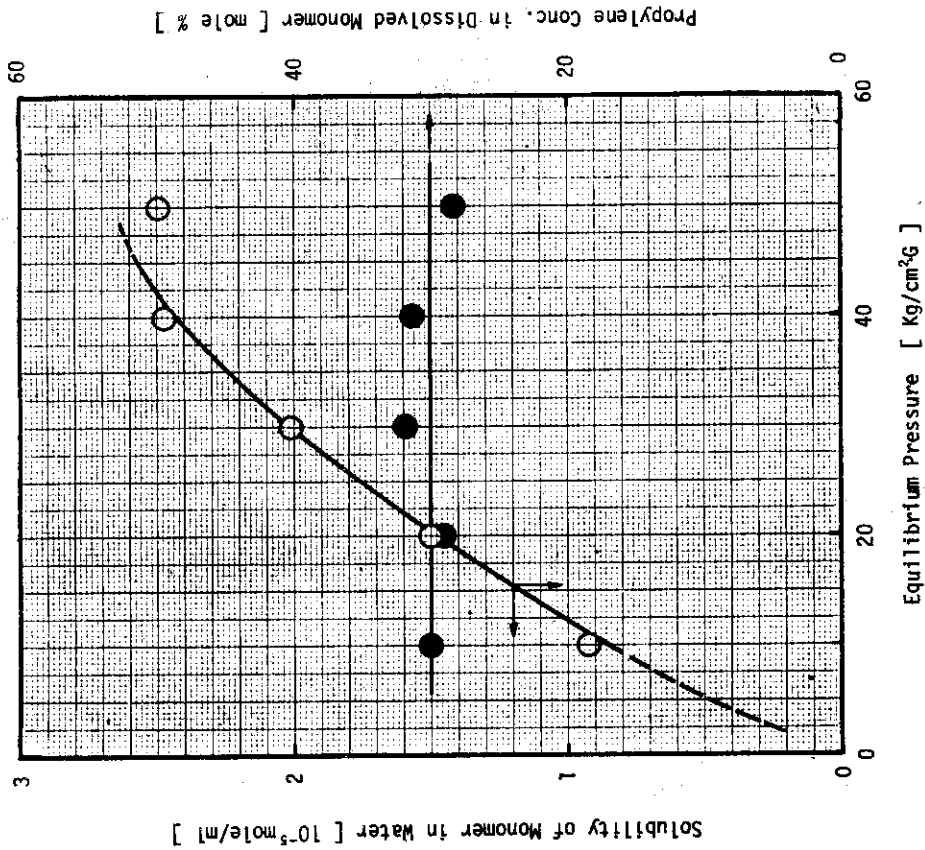


Fig. 5. Effect of pressure on solubility of monomer in water: Temperature, 40 °C; propylene concentration in gas phase, 9.2 - 11.8 mole%.

3.2 ラテックスに対する溶解性

3.2.1 気相モノマー組成の影響

圧力が $30\text{Kg/cm}^2\text{.G}$ 、温度が 40°C の一定条件下において、テトラフルオルエチレンとプロピレンの混合モノマーのラテックスに対する溶解性を、種々の気相モノマー組成について調べ、その結果を図7に示した。

ラテックス中の溶存モノマー量 (○) および溶存モノマー中のプロピレン濃度 (●) は、図4に示した混合モノマーの水に対する溶解性と同様に、気相モノマー中のプロピレン濃度の増加に伴い増大する傾向を示した。しかし、ポリマー濃度が $16.8\text{wt}\%$ のラテックス 1ml 中の溶存モノマー量は水に対する溶解度の約20倍と大きな値を示した。また、ラテックス中の溶存モノマーのプロピレン濃度は気相中の濃度よりも大きい、同一気相モノマー組成下における水中に溶存するモノマー中のプロピレン濃度よりもかなり低い値を示した。

プロピレン濃度が50%の混合モノマーの臨界温度は約 50°C で、 40°C における蒸気圧は約 $34\text{Kg/cm}^2\text{.G}$ である。したがって、圧力 $30\text{Kg/cm}^2\text{.G}$ 、温度 40°C の条件下では、気相モノマーのプロピレン濃度が50%でも混合モノマーの液化は起らないはずである。しかし、気相モノマーのプロピレン濃度が50%近くでは測定データに若干のばらつきがみられたことから、混合モノマーの局所的な液化があったものと考えられる。

3.2.2 圧力の影響

気相モノマー中のプロピレン濃度が約12% ($11.5\sim 12.5\%$)、温度が 40°C の条件下で、ラテックスに対する混合モノマーの溶解性を $15, 30, 40\text{Kg/cm}^2\text{.G}$ の圧力下で測定し、その結果を図8に示した。

ラテックス中の溶存モノマー量 (○) は圧力の増加につれて増大した。ラテックス中の溶存モノマー量に関しては水に対する溶解度のような飽和現象 (図5参照) はみられなかった。しかし、溶存モノマー中のプロピレン濃度 (●) に関しては、圧力によらずほぼ一定で、水中の溶解モノマー組成とほぼ同一の傾向を示した。

温度 40°C における単独モノマーのラテックスに対する溶解性を調べた。その結果、テトラフルオルエチレンの溶存モノマー量は、 $15\text{Kg/cm}^2\text{.G}$ で $1.3 \times 10^{-4}\text{mole/ml}$ 、 $25\text{Kg/cm}^2\text{.G}$ で $2.4 \times 10^{-4}\text{mole/ml}$ であった。また、 $3\text{Kg/cm}^2\text{.G}$ のプロピレンのみの圧力下における溶存量は $6.3 \times 10^{-5}\text{mole/ml}$ で、分圧が 3Kg/cm^2 に相当する条件 (気相モノマーのプロピレン濃度が10%、全圧が $30\text{Kg/cm}^2\text{.G}$) のプロピレンの溶存量 $6.4 \times 10^{-5}\text{mole/ml}$ と良く一致した。

3.2.3 温度の影響

気相モノマーのプロピレン濃度が12.5から14.2%、圧力が $15\text{Kg/cm}^2\text{.G}$ において、混合モノマーのラテックスに対する溶解性の温度による影響を調べ、その結果を図9に示した。

ラテックス中の溶存モノマー量 (○) は温度の低下に伴って急激に増大した。また、溶存モノマーのプロピレン濃度は温度に依存せず、水に対する場合と同様の傾向を示した。

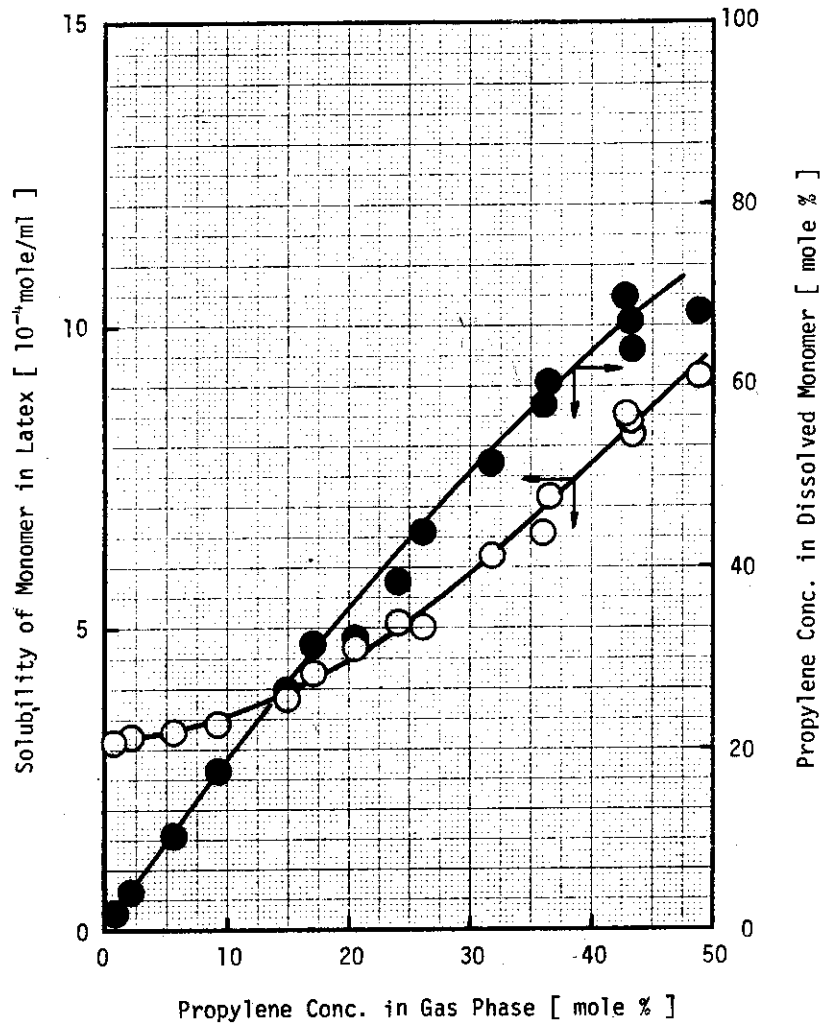


Fig. 7. Effect of monomer composition in gas phase on solubility of monomer in latex: Pressure, $30\text{Kq/cm}^2\text{G}$; temperature, $40\text{ }^\circ\text{C}$; polymer concentration in latex, $16.8\text{ wt}\%$.

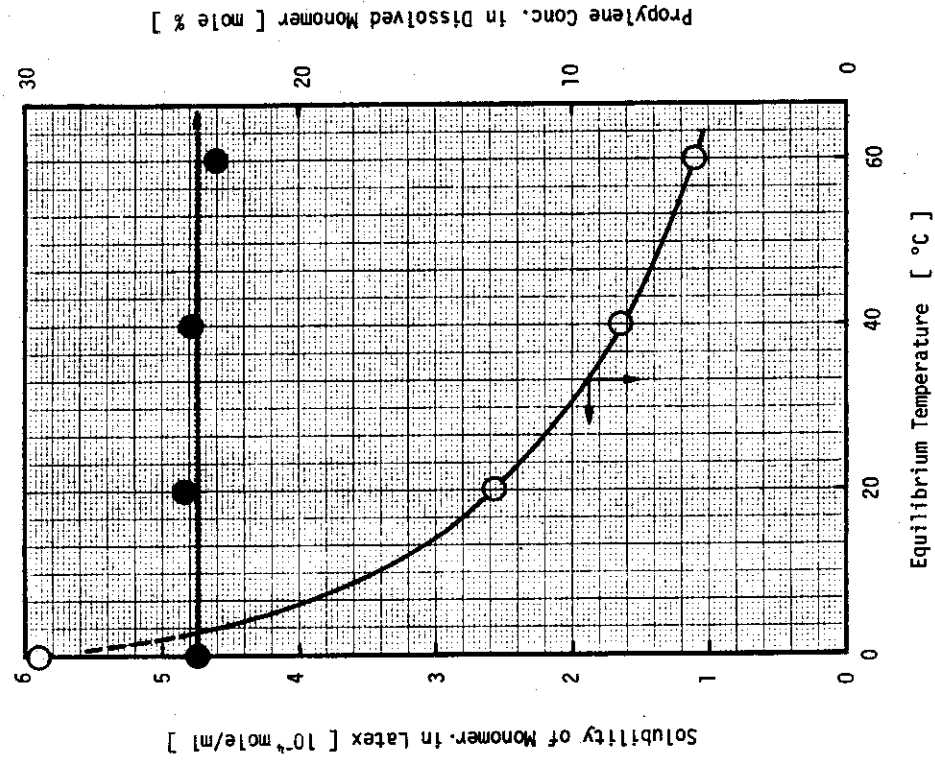


Fig. 9. Effect of temperature on solubility of monomer in latex: Pressure, 15 Kg/cm²G; propylene concentration in gas phase, 12.5 - 14.2 mole%; polymer concentration in latex, 16.8 wt%.

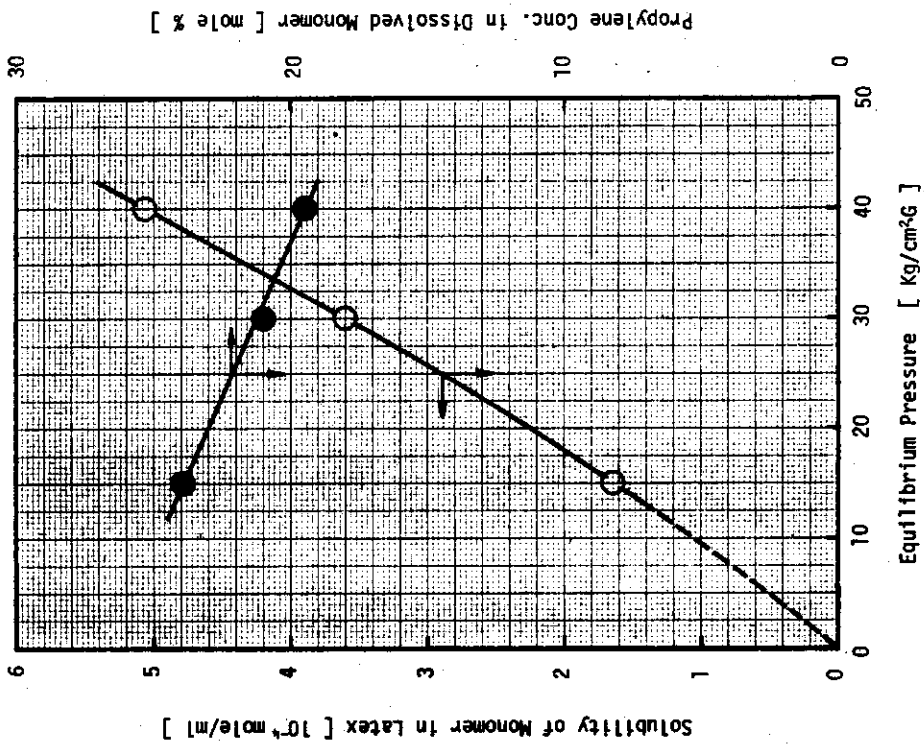


Fig. 8. Effect of pressure on solubility of monomer in latex: Temperature, 40 °C; propylene concentration in gas phase, 11.5 - 12.5 mole%; polymer concentration in latex, 16.8 wt%.

3.3 ポリマー粒子中のモノマー濃度とモノマー組成

ラテックス中に溶存するモノマー量は、水に溶解しているモノマー量とポリマー粒子中のモノマー粒子中のモノマー量の総和として測定されているものと考えられる。

本実験に用いたラテックスは、ポリマー濃度が16.8 wt%，ラテックス密度が1.059 g/ml、乳化剤濃度が1 wt%であるので、ラテックス1 mlにつきポリマー（共重合体）が0.178 g、乳化剤が0.088 g、水が0.793 g含まれている。乳化剤の大部分がポリマー粒子の表面にあって、モノマーの溶解性に影響をおよぼさないと考えられるので、ラテックス1 ml中に溶存しているテトラフルオールエチレンとプロピレンの量から0.793 gの水に溶解しているそれぞれの量を差し引くことにより、ポリマー粒子中のモノマー量とモノマー組成を求めることが可能である。

ラテックス中に溶存するモノマー量は、同一条件下ではラテックスのポリマー濃度に比例することが知られている⁵⁾。すなわち、ポリマーの単位重量当りの粒子中のモノマー量はラテックス濃度によらず一定と考えられる。

そこで、ここでは以上に述べた方法で、ポリマー濃度 (mole/g-polymer) とモノマー組成を推算し、これらの圧力、温度および気相モノマー組成による影響を調べ考察する。

3.3.1 気相モノマー組成の影響

図4および図7に示した、水およびラテックス中の溶存モノマー量、溶存モノマー組成と気相モノマー組成との関係から、気相モノマーのプロピレン濃度が0, 5, 10, 20, 40%におけるポリマー濃度とモノマー組成を求め、その結果を図10に示した。

この結果、圧力30 Kg/cm².G、温度40℃の静的平衡状態におけるポリマー粒子中のポリマー濃度 (○) とプロピレン濃度 (●) は、気相モノマーのプロピレン濃度の増加とともに増大するが、粒子中のポリマーに対するテトラフルオールエチレン濃度 (●) は気相モノマー組成に依存せずほぼ一定であることが明らかとなった。したがって、ポリマー粒子中のモノマー濃度の増加は主としてプロピレンの増加によるものと言える。

ポリマー粒子中のモノマー組成 (●) は、ラテックス中の溶存モノマー組成の変化と同様の傾向を示したが、同一気相モノマー組成では、粒子中のモノマーのプロピレン濃度はラテックス中の溶存モノマーのそれよりも若干低い値を示す。これは、水に溶解しているプロピレンの割合が大きいためである。

水中およびポリマー粒子中に溶存するモノマー中のプロピレン濃度を比較すると、気相モノマー中のプロピレン濃度が10%のとき、水中に溶解しているモノマー中のそれは約29%、ポリマー粒子中溶存しているモノマー中のそれは約18%であり、水に溶解しているモノマー中のプロピレン濃度は気相モノマー中の濃度よりも大きく、またポリマー粒子中の溶存モノマー中のプロピレン濃度は水に溶解しているモノマー中の濃度よりも低い。図4と図10との比較で明らかのように、気相モノマーのプロピレン濃度が0~40%の本測定範囲では同様の傾向を示した。

また、ポリマー粒子中のテトラフルオールエチレンの溶存量は、気相モノマー中のプロピレン濃度の増加、すなわち、水中の溶解モノマーのプロピレン濃度の増加にもかかわらず、本実験条件下では約 1.6×10^{-3} mole/gの一定値を示した。

これらの現象から、テトラフルオールエチレンは水には溶けにくいものの、ポリマー粒子に対する親和性はプロピレンよりも良好であるものと考えられる。

3.3.2 圧力の影響

水およびラテックスに対する混合モノマーの溶解性は気相モノマー組成に依存するため、図5および図8に示した水およびラテックス中の溶存モノマー量、溶存モノマー組成と圧力との関係から、ポリマー粒子中のモノマー濃度等を直接求めることはできない。

水およびラテックス中の溶存モノマー組成は、気相モノマー組成が同一であれば圧力や温度には依存しない。また、水およびラテックス中の溶存モノマー量に対する気相モノマー組成の依存性は、微少の気相モノマー組成範囲では圧力、温度等が異なる場合でも、図4および図7に示した圧力 $30 \text{ Kg/cm}^2 \cdot \text{G}$ 、温度 40°C における気相モノマーの依存性と同一と仮定しても大きな誤りは無いと考えられる。

ここでは、図5および図8に示した水およびラテックス中の溶存モノマー量、モノマー組成と圧力との関係を、気相モノマーのプロピレン濃度が10%に相当するように補正して、ポリマー粒子中のモノマー濃度およびモノマー組成を求め、その結果を図11に示した。

気相モノマーのプロピレン濃度が10%の静的平衡状態におけるポリマー粒子中のポリマーに対するモノマー濃度 (○) とテトラフルオールエチレン濃度 (●) は、圧力の増加とともに加速的に増大する傾向を示した。一方、ポリマー粒子中のポリマーに対するプロピレン濃度 (●) はほぼ圧力に比例して増大した。ポリマー粒子中のモノマー組成の圧力による影響は小さいが、粒子中モノマーのプロピレン濃度 (●) は圧力の増加につれて若干低下する傾向を示した。

3.3.3 温度による影響

前項で述べた方法と同様に、気相モノマー組成が10%に相当するように補正したデータを用いて、ポリマー粒子中のモノマー濃度、モノマー組成と温度との関係を求め、その結果を図12に示した。

圧力が $15 \text{ Kg/cm}^2 \cdot \text{G}$ 、気相モノマーのプロピレン濃度が10%の静的平衡状態におけるポリマー粒子中のポリマーに対するモノマー濃度 (○)、テトラフルオールエチレン濃度 (●) およびプロピレン濃度 (●) は、温度の低下とともにいずれも急激に増大する傾向を示した。また、ポリマー粒子中のモノマー組成は温度には依存せず、そのプロピレン濃度 (●) は約18.5mole%であった。

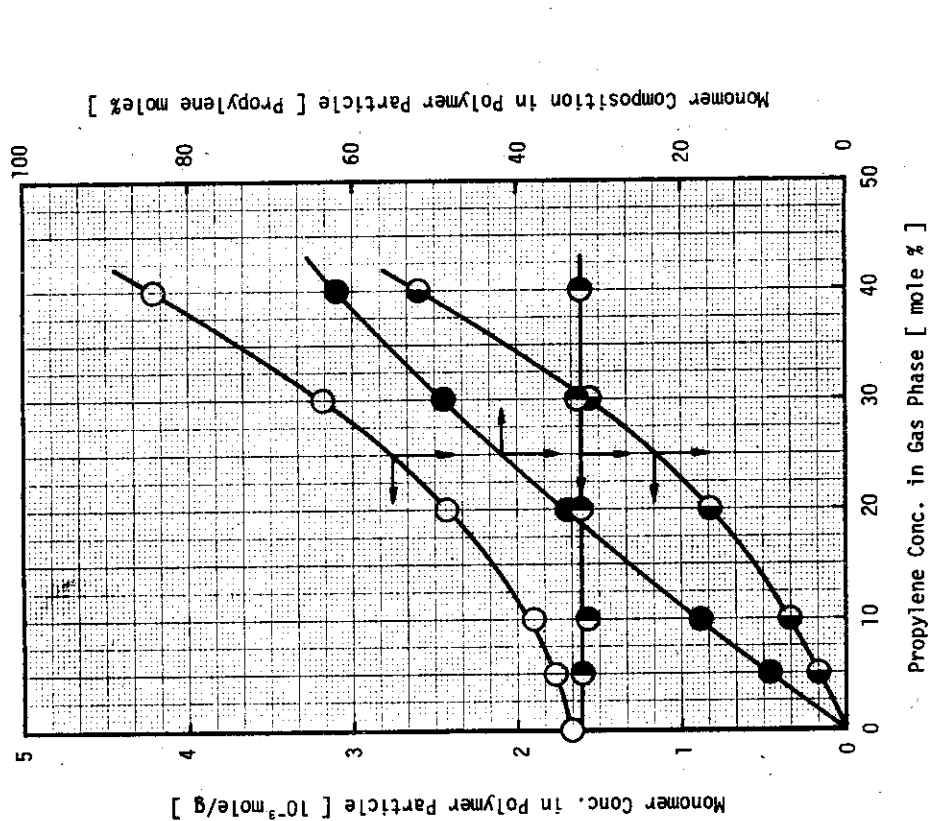


Fig.10. Relation between calculated monomer concentration in polymer particle and monomer composition in gas phase: (○), tetrafluoroethylene + propylene; (●), tetrafluoroethylene; (●), propylene; (●), propylene fraction of monomer in polymer particle; Pressure, 30 Kg/cm²G; temperature, 40 °C.

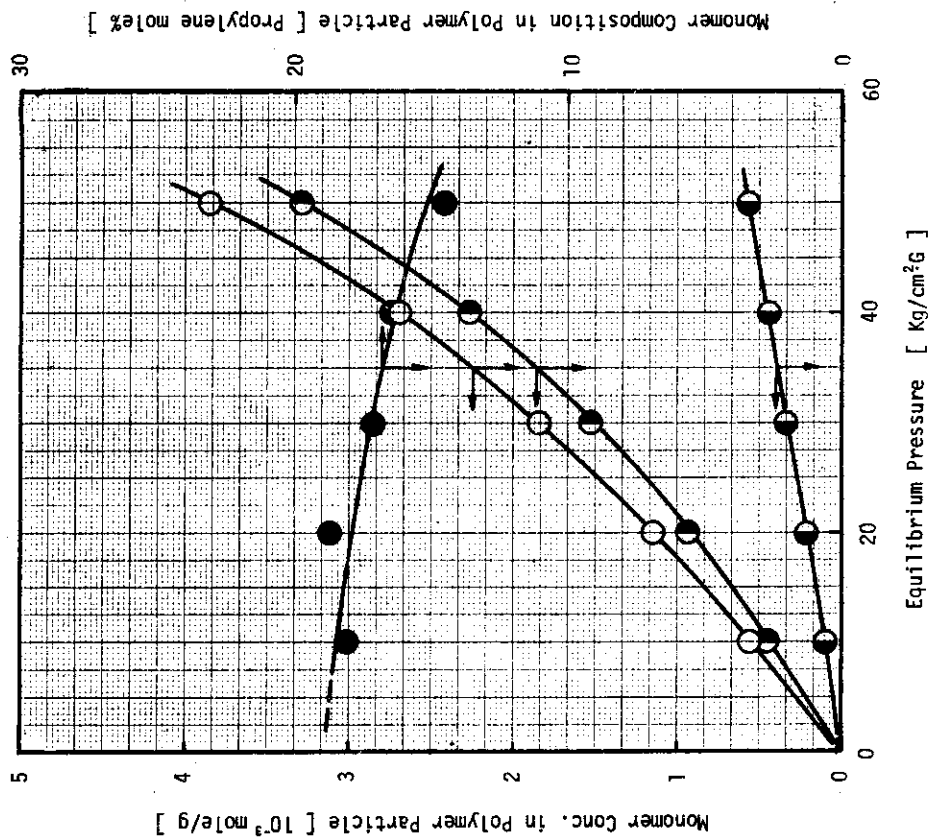


Fig.11. Relation between calculated monomer concentration in polymer particle and pressure: Temperature, 40 °C; propylene concentration in gas phase, 10 mole%; notations are same as Fig.10.

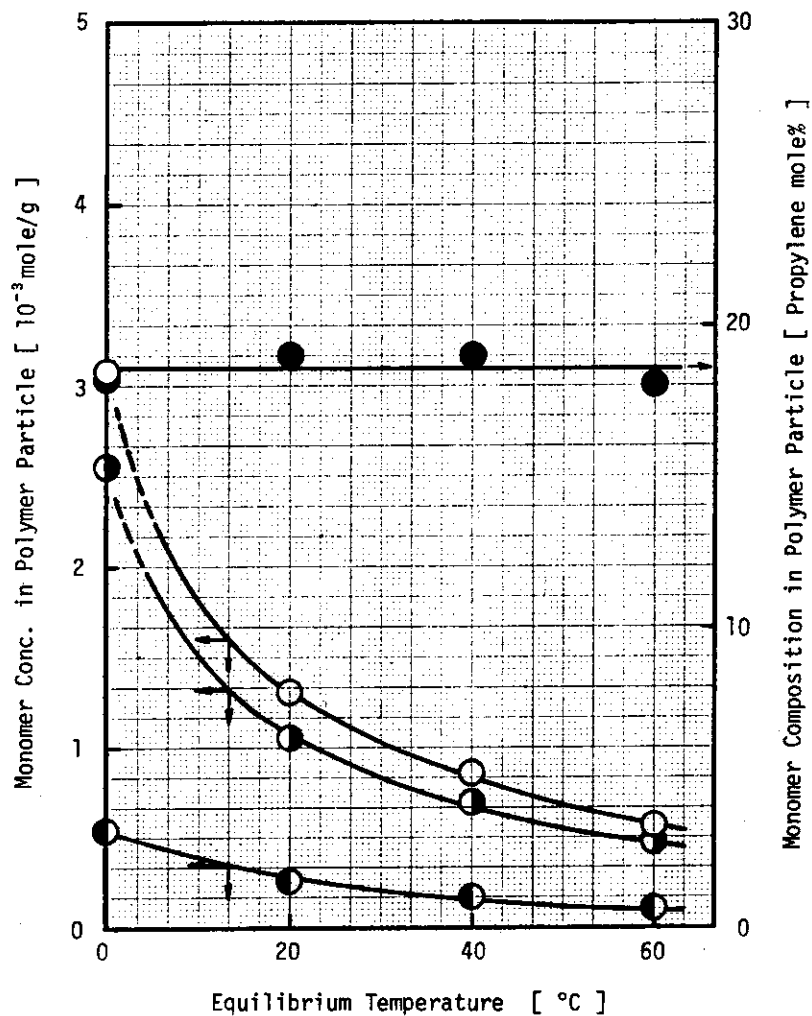


Fig.12. Relation between calculated monomer concentration in polymer particle and temperature: Pressure, 15 Kg/cm²G; propylene concentration in gas phase, 10 mole%; notations are same as Fig.10.

4. ま と め

(1) テトラフルオールエチレンおよびプロピレンの水に対する溶解性に関して、本測定条件下ではヘンリーの法則が成立つ。また、プロピレンの水への溶解度はテトラフルオールエチレンの約6倍であった。

(2) テトラフルオールエチレン-プロピレン混合モノマーのラテックスに対する溶解性は水に対する場合より良好で、ポリマー濃度が16.8wt%のラテックスに対しては水への溶解度の約20倍の溶解性を示した。

(3) 水中、ラテックス中およびポリマー粒子中の溶存モノマー量は、気相モノマー中のプロピレン濃度の増加、圧力の増加、温度の低下により増大し、いずれも同様の増加傾向を示した。

(4) ポリマー粒子中のモノマー濃度は、圧力30Kg/cm².G, 温度40℃の条件下では17~27wt%で、一般の乳化重合の場合と比較するとその濃度は低い。

(5) 水中およびポリマー粒子中のモノマー組成は気相モノマー組成に大きく依存するが、圧力と温度にはほとんど依存しない。

(6) ポリマー粒子中のモノマー組成は、気相モノマー組成と比べるとプロピレンの割合が大きくなっているが、水中の溶解モノマー組成と比較するとテトラフルオールエチレンの割合が大きい。また、ポリマー粒子中のテトラフルオールエチレンの溶存量は気相モノマー組成に依存せずほぼ一定であった。これらのことから、テトラフルオールエチレンの水に対する溶解性はプロピレンより劣るものの、ポリマーに対する親和性はテトラフルオールエチレンの方が優れているものと考察した。

以上、本実験で明らかとなった主要な事実をまとめて示したが、これらの知見は、テトラフルオールエチレン-プロピレンの乳化共重合反応の速度論的解析や最適反応条件の選択および反応操作に役立つものと考えられる。

5. 引 用 文 献

- (1) K. Ishigure, Y. Tabata and K. Oshima; *Macromolecules*, 6, 584 (1973)
- (2) O. Matsuda, J. Okamoto, N. Suzuki, M. Ito and Y. Tabata; *J. Macromol. Sci. Chem*, A-8, 775 (1974)
- (3) N. Suzuki, O. Matsuda and J. Okamoto; *J. Poly. Sci*, 12, 2045 (1974)
- (4) 渡辺, 岡本: JAERI-M 7497 (1978年1月)
- (5) 渡辺, 岡本: JAERI-M (投稿準備中)
- (6) A. Azarnoosh and J. J. Mcketta; *J. Chem. Eng. Data*, 4, 221 (1959)
- (7) 舟渡: "素化学" 南江堂 (1963年)
- (8) Kirk-Othmer, "Eucyclopedia of Chemical Technology", 9, 807 (1968)
- (9) L. N. Canjar, M. Goldman and H. Marchman; *Ind. Eng. Chem*, 43, 1186 (1951)
- (10) 渡辺, 岡本: JAERI-M 7492 (1978年1月)
- (11) 未発表データ