

JAERI-M

8 5 2 9

テトラフルオロエチレンの放射線乳化重合
に関する研究

1979年10月

誠 訪 武

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

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.

テトラフルオロエチレンの放射線乳化重合に関する研究

日本原子力研究所高崎研究所研究部

謙 訪 武

(1979年10月5日受理)

放射線重合法により、乳化剤を添加することなく水媒体中で、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)ラテックスを合成し得るという興味ある事実を見出した。

安定なラテックスで、しかも高分子量(2×10^7 以上)のPTFEを得るために、重合挙動、ラテックスの安定化機構とその安定性、および得られたPTFEの融解・結晶化挙動について系統的に研究を行った。

PTFEは、照射線量率／モノマー仕込量の比が大きい場合に安定なラテックス、小さい場合には不安定なラテックスで生成する。ラテックスの安定化は、主として照射によって生成したポリマー鎖末端のカルボキシル基およびフッ化水素とOH⁻の吸着による。また、ラジカル捕捉剤を添加することにより高分子量のPTFEを得た。また、PTFEの結晶化熱から分子量を求める方法を見出した。

Radiation-Induced Emulsion Polymerization of Tetrafluoroethylene

Takeshi Suwa

Division of Research, Takasaki Radiation Chemistry Research Establishment, JAERI

(Received October 5, 1979)

The radiation-induced emulsifier-free emulsion polymerization of tetrafluoroethylene(TFE) has been studied at initial pressure $2 - 25 \text{ kg/cm}^2$ and temperature $30^\circ - 110^\circ\text{C}$ for dose rate $0.57 \times 10^4 - 3.0 \times 10^4 \text{ rad/hr.}$

Polytetrafluoroethylene(PTFE), a hydrophobic polymer, forms as a stable latex in the absence of an emulsifier. Stability of the latex is governed by the dose rate/TFE pressure ratio; it increases with sufficient TFE monomer. PTFE particles produced in this polymerization system are stable due to the carboxyl end groups and adsorption of OH^- and HF on the particles. PTFE latex of molecular weight higher than 2×10^7 is obtained by addition of a radical scavenger such as hydroquinone. The molecular weight of PTFE can be measured from the heat of crystallization conveniently with high reliability, which was found in the course of study on the melting and crystallization behavior.

Keywords: Polytetrafluoroethylene, Tetrafluoroethylene, Radiation Polymerization, Emulsion Polymerization, Latex Stability, Melting, Crystallization, Molecular Weight, Radical Scavenger

目 次

第1章 緒論	1
第2章 ペルフルオロオクタン酸アンモニウムを乳化剤とした テトラフルオロエチレンの放射線乳化重合	10
2.1 緒言	10
2.2 実験試料および方法	10
2.2.1 試料	10
2.2.2 重合反応	10
2.2.3 分子量測定	12
2.2.4 電子顕微鏡によるポリテトラフルオロエチレン(PTFE)の形態観察 ..	12
2.3 実験結果および考察	12
2.3.1 乳化剤濃度の影響	12
2.3.2 ラテックス中のPTFE粒子の形態	15
2.4 総括	15
第3章 乳化剤不在下におけるテトラフルオロエチレンの放射線乳化重合。 重合速度と分子量におよぼす反応条件の影響	22
3.1 緒言	22
3.2 実験試料および方法	22
3.2.1 試料	22
3.2.2 重合反応	22
3.2.3 仕込みモノマー量および重合曲線の検量線	25
3.2.4 ポリマー収量および重合速度の測定	28
3.3 実験結果および考察	30
3.3.1 搅拌速度の影響	30
3.3.2 n-ヘキサデカンの影響	30
3.3.3 線量率の影響	32
3.3.4 仕込み圧力の影響	32
3.3.5 温度の影響	37
3.3.6 重合反応機構	37
3.4 総括	40
第4章 乳化剤不在化におけるテトラフルオロエチレンの放射線乳化重合。 粒子生成の挙動に基づく重合反応機構	42
4.1 緒言	42
4.2 実験方法	43
4.2.1 重合反応	43

4.2.2 粒子径および粒子径分布の測定	43
4.3 実験結果および考察	46
4.3.1 PTFE ラテックス粒子の電子顕微鏡写真	46
4.3.2 電子顕微鏡写真と遠心沈降法で測定した粒子径の比較	52
4.3.3 粒子径および粒子数におよぼす線量率の影響	54
4.3.4 粒子径および粒子数におよぼす反応温度の影響	54
4.3.5 粒子径および粒子数におよぼす仕込み圧力の影響	54
4.3.6 ポリマー粒子の生成機構	59
4.3.7 重合反応の場	61
4.4 総括	61
第5章 乳化剤不在下のテトラフルオロエチレンの放射線乳化重合	
におけるフッ化水素(HF)の同時生成	64
5.1 緒言	64
5.2 実験方法	64
5.2.1 重合反応	64
5.2.2 ラテックス中のHF濃度およびpHの測定	64
5.3 実験結果および考察	68
5.3.1 乳化剤の影響	68
5.3.2 搅拌速度およびn-ヘキサデカンの影響	70
5.3.3 反応温度の影響	70
5.3.4 仕込み圧力の影響	70
5.3.5 線量率の影響	74
5.3.6 HFの添加効果	74
5.3.7 酸素の添加効果	75
5.3.8 HFの生成機構	75
5.4 総括	78
第6章 乳化剤不在下におけるテトラフルオロエチレンの放射線乳化重合。	
高分子量ポリテトラフルオロエチレンの合成	81
6.1 緒言	81
6.2 実験方法	81
6.2.1 重合反応	81
6.2.2 添加剤および添加方法	81
6.2.3 分子量、粒子径、および粒子径分布の測定	82
6.3 実験結果および考察	82
6.3.1 重合曲線とPTFEの分子量	82
6.3.2 反応系の不純物の影響	84
6.3.3 ラジカル捕捉剤の添加効果	84
6.3.4 ヒドロキノン添加系における線量率および温度の影響	94

6.3.5 粒子径および粒子径分布	97
6.3.6 ラジカル捕捉剤の反応機構	100
6.4 総括	100
第7章 乳化剤不在下の放射線乳化重合で得られた	
ポリテトラフルオロエチレンラテックスの安定性と安定化機構	102
7.1 緒言	102
7.2 実験試料および方法	102
7.2.1 PTFEラテックス試料	103
7.2.2 透析	103
7.2.3 電気泳動による ζ 電位の測定	103
7.2.4 電導度滴定によるカルボキシル基数	107
7.2.5 塩添加による凝集速度	107
7.2.6 赤外線吸収スペクトル	107
7.3 Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO)	
理論に基づく解析法	107
7.4 実験結果	110
7.4.1 反応条件とラテックスの安定性	110
7.4.2 ラテックス粒子の ζ 電位のpHによる変化	119
7.4.3 粒子表面のカルボキシル基数	119
7.4.4 塩添加による安定性	119
7.5 考察	125
7.5.1 PTFEラテックス粒子の安定化機構	125
7.5.2 PTFEラテックス粒子の安定性	127
7.6 総括	134
第8章 ポリテトラフルオロエチレンの結晶構造	
におよぼす分子量の影響	137
8.1 緒言	137
8.2 実験試料および方法	138
8.3 実験結果および考察	139
8.3.1 示差走査熱量計 (DSC) 曲線におよぼす分子量の影響	139
8.3.2 融解挙動とPTFEラテックス粒子の形態	145
8.3.3 融点と融解熱の分子量依存性	145
8.3.4 X線回折	145
8.3.5 γ 線照射効果	148
8.3.6 融点および結晶状態の分子量依存性	149
8.4 総括	151

第9章 ポリテトラフルオロエチレンの融解および 結晶化挙動におよぼす熱処理の影響	155
9.1 緒 言	155
9.2 実験試料および方法	155
9.3 実験結果および考察	156
9.3.1 アニーリング	156
9.3.2 等温結晶化	162
9.3.3 热処理効果の分子量依存性	167
9.4 総 括	168
第10章 示差走査熱量計によるポリテトラフルオロエチレン の分子量測定法	170
10.1 緒 言	170
10.2 実験試料および方法	170
10.3 実験結果	170
10.4 総 括	174
第11章 結 論	176
謝 辞	180

Contents

Chapter 1. Introduction	1
Chapter 2. Radiation-induced emulsion polymerization of tetrafluoroethylene by using ammonium perfluorooctanoate	10
2.1 Introduction	10
2.2 Experimental	10
2.2.1 Samples	10
2.2.2 Polymerization	10
2.2.3 Measurement of molecular weight	12
2.2.4 Observation of morphology of polytetra- fluoroethylene (PTFE) by electron microscopy.	12
2.3 Results and discussion	12
2.3.1 Effect of emulsifier concentration	12
2.3.2 Morphology of PTFE latex	15
2.4 Summary	15
Chapter 3. Emulsifier-free emulsion polymerization of tetrafluoroethylene by radiation. Effects of reaction conditions on polymerization rate and polymer molecular weight	22
3.1 Introduction	22
3.2 Experimental	22
3.2.1 Samples	22
3.2.2 Polymerization	22
3.2.3 Amount of charged monomer and calibration curve for polymer yield vs. reaction time ...	25
3.2.4 Measurements of polymer yield and polymeriza- tion rate	28

3.3 Results and discussion	30
3.3.1 Effect of agitation	30
3.3.2 Effect of n-hexadecane	30
3.3.3 Effect of dose rate	32
3.3.4 Effect of pressure	32
3.3.5 Effect of temperature	37
3.3.6 Mechanism of polymerization	37
3.4 Summary	40
Chapter 4. Emulsifier-free emulsion polymerization of tetrafluoroethylene by radiation. Polymeriza- tion mechanism on the basis of behavior of particle formation	42
4.1 Introduction	42
4.2 Experimental	43
4.2.1 Polymerization	43
4.2.2 Measurements of particle size and distribu- tion	43
4.3 Results and discussion	46
4.3.1 Electron micrograph of PTFE latex particles ..	46
4.3.2 Particle size determined by electron micro- scopy and centrifugation method	52
4.3.3 Effects of dose rate on size and number of particles	54
4.3.4 Effects of temperature on size and number of particles	54
4.3.5 Effects of pressure on size and number of particles	54
4.3.6 Mechanism of particle formation	59

4.3.7 Polymerization loci	61
4.4 Summary	61
Chapter 5. Emulsifier-free emulsion polymerization of tetrafluoroethylene by radiation. Simultaneous formation of hydrofluoric acid (HF)	64
5.1 Introduction	64
5.2 Experimental	64
5.2.1 Polymerization	64
5.2.2 Measurements of HF concentration and pH in latex	64
5.3 Results and discussion	68
5.3.1 Effect of emulsifier	68
5.3.2 Effects of agitation speed and n-hexadecane .	70
5.3.3 Effect of temperature	70
5.3.4 Effect of pressure	70
5.3.5 Effect of dose rate	74
5.3.6 Effect of HF addition	74
5.3.7 Effect of O ₂ addition	75
5.3.8 Mechanism of HF formation	75
5.4 Summary	78
Chapter 6. Emulsifier-free emulsion polymerization of tetrafluoroethylene by radiation. Effects of additives on polymer molecular weight	81
6.1 Introduction	81
6.2 Experimental	81
6.2.1 Polymerization	81
6.2.2 Additives	81

6.2.3 Measurements of molecular weight, particle size and distribution	82
6.3 Results and discussion	82
6.3.1 Polymerization curve and polymer molecular weight	82
6.3.2 Effect of possible impurities	84
6.3.3 Effect of radical scavengers	84
6.3.4 Effect of dose rate and temperature in the presence of hydroquinone	94
6.3.5 Particle size and distribution	97
6.3.6 Reaction mechanism of radical scavengers ...	100
6.4 Summary	100
Chapter 7. Stability of polytetrafluoroethylene latex prepared by radiation-induced emulsifier-free emulsion polymerization	102
7.1 Introduction	102
7.2 Experimental	102
7.2.1 Preparation and properties of PTFE latex ...	103
7.2.2 Dialysis	103
7.2.3 Measurement of electrophoretic mobility	103
7.2.4 Conductometric titration	107
7.2.5 Measurement of coagulation rate	107
7.2.6 Infrared spectra	107
7.3 Determination of latex stability on the basis of Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO) theory .	107
7.4 Experimental results	110
7.4.1 Effect of reaction conditions on the latex stability	110

7.4.2 Effect of pH on ζ potential of the latex particles	119
7.4.3 Number of carboxyl groups on the latex particle	119
7.4.4 Effect of KCl concentration on the latex stability	119
7.5 Discussion	125
7.5.1 Stabilization mechanism of PTFE latex particles	125
7.5.2 Stability of PTFE latex particles	127
7.6 Summary	134
Chapter 8. Effect of molecular weight on the crystalline structure of polytetrafluoroethylene as-polymerized	137
8.1 Introduction	137
8.2 Experimental	138
8.3 Results and discussion	139
8.3.1 Effect of molecular weight on DSC curve	139
8.3.2 Melting behavior and morphology of PTFE latex particles	145
8.3.3 Dependence of melting temperature and heat of melting on molecular weight	145
8.3.4 X-ray diffraction	145
8.3.5 Radiation effect	148
8.3.6 Dependence of melting temperature and crystalline state on molecular weight	149
8.4 Summary	151

Chapter 9. Effect of thermal treatments on melting and crystallization behavior of polytetra-	
fluoroethylene	155
9.1 Introduction	155
9.2 Experimental	155
9.3 Results and discussion	156
9.3.1 Annealing	156
9.3.2 Isothermal crystallization	162
9.3.3 Dependence of thermal treatments on molecular weight	167
9.4 Summary	168
Chapter 10. Method for molecular weight measurement of polytetrafluoroethylene using a differential scanning calorimeter	170
10.1 Introduction	170
10.2 Experimental	170
10.3 Experimental results	170
10.4 Summary	174
Chapter 11. Conclusion	176

第1章 緒論

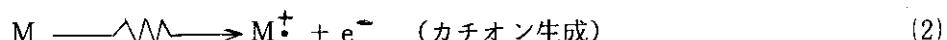
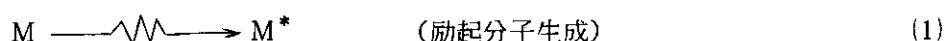
放射線化学は電離性放射線が物質におよぼす化学作用を対象とする学問の分野であり、その起源は1895年のRöntgenによるX線の、その翌年Becquerelによる硝酸ウラニルからの放射能の、さらにCurie夫妻によるポロニウムとラジウムの発見にさかのぼることができる。しかし、放射線化学が急速に発展したのは、第2次世界大戦後の原子力の開発に負うところが大きい。原子炉によってコバルト60やセシウム137のような人工放射性元素が安価でかつ大量に生産されるようになったことや、各種の粒子加速器が開発され高エネルギー放射線が利用できるようになり放射線化学については基礎研究のみならず工業的利用に関する応用研究の分野においても大きな関心が払われるようになった。

放射線化学の発展とともに、パルス放射線分解による反応の初期過程、電子スピノ共鳴による活性種の同定、低分子反応による合成、重合反応、グラフト重合および高分子の橋かけと崩壊による改質反応等幅広く研究が行われるようになった。これらの中で高分子化学は応用研究として最も発展した分野の一つである。

Charlesby¹⁾の研究が報告されてから、放射線による高分子改質反応の分野は、高分子材料の耐熱性や機械的性質を改善する方法として、放射線化学の中で工業化が一番進んでいる。

放射線による重合反応は、1930年代に早くもエチレン、アクリル酸エチル、スチレンおよび酢酸ビニル等のビニルモノマーの重合に関する研究²⁻⁴⁾が報告されているが、1950年以降になって高分子産業の発展に伴い、盛んに研究されるようになった。

放射線重合における開始機構は、放射線照射によってモノマーや溶媒分子が放射線エネルギーを吸収し、励起分子やイオンを生成することから始まる。⁵⁻⁶⁾



(2)式により生成した電子は、最初大きな運動エネルギーを持っているが、しだいにそのエネルギーを失い熱電子となる。この熱電子の運動エネルギーが親イオン(M^\pm)の静電引力より大きければ電子は親イオンから離れ、反対に小さければ親イオンと再結合して励起分子となり、励起分子が分解してラジカルを生成する。そのほかイオンと分子が反応したり、電子が分子に捕獲されて(アニオン生成)反応が進む場合などがあるが、結局、活性種のイオンやラジカルを生成し、これらが重合を開始する種(一次ラジカル)となって重合反応が進行する。それゆえ、重合はカチオン、アニオンおよびラジカル機構といずれの場合でも進行することが見いだされている。⁷⁾しかし、イオン重合は特殊な条件下においてのみ起こり、一般にはラジカル機構で重合は進行する。

γ 線を用いた放射線重合には次のような特徴があげられる。

- (1) 開始剤を用いていないために、反応温度を任意に選択できる。
- (2) 一次ラジカル濃度を反応中一定に保ちうる。
- (3) 放射線の透過性が強いので、反応器外部からの照射ができる。したがって、反応の開始や

停止、さらに線量率の調節により反応の制御が容易にできる。

このように、放射線重合は開始剤を全く添加しなくとも常温あるいは低温で容易に重合反応が進行することや、反応制御が容易なことなどから、工業プロセスとしても有望であるとの期待を⁸⁾集め、1960年代に入って工業化を目的とした開発研究が米国を中心に行われた。

我国においても、1961年に放射線化学の開発を促進するために、放射線化学の中央研究組織を日本原子力研究所に設置することを原子力委員会で決定し、1963年に日本原子力研究所高崎研究所が開設され、放射線高分子化学の分野を中心として研究開発が進められてきた。放射線重合関係では、エチレンの気相および液相での重合⁹⁾、トリオキサンおよびテトラオキサンの固相重合¹⁰⁾およびセルロース繊維に対するスチレンのグラフト重合¹¹⁾等について、工業化を促進するために基礎研究からパイロットプラント規模までの研究が行われてきた。これらと並行して、民間企業や大学においても放射線重合の研究が盛んに行われてきたが、工業化されるには至っていない。^{12,13)}これは放射線の安全性に対する不安が企業側にあることもひとつの要因となっているが、最大の問題点は、放射線重合で得られるポリマーは開始剤を用いる重合でも得られるところにある。従来からの開始剤を用いる場合では得られない特徴あるポリマーを見いだせないところに放射線重合法の弱点があった。

これまでの放射線重合の研究は、おもに気相および固相、あるいは有機溶媒中での溶液重合について行われてきた。水を媒体とする放射線乳化重合の研究は、Brookhaven National Laboratory (BNL) の Ballantine¹⁴⁾を先駆として、稻垣と岡村¹⁵⁾、Allen¹⁶⁾、Vanderhoff¹⁷⁾、Acres¹⁸⁾、Hummel¹⁹⁾、さらに Stannett^{20,21)}等によって行われてきたが、気相重合や溶液重合に比較して非常に少なかった。

近年、乳化重合で得られたポリマーラテックス^{*1}は、従来からの塗料、接着剤、繊維等の分野のみならず、土木、建築、機械、電気等の幅広い工業分野に利用されるようになった。有機溶剤を用いる溶液重合法は、火災の危険性、毒性、溶剤の回収などの安全性や経済的観点から難点がある。一方、水を媒体とする乳化重合法はこれらの欠点がないことから脚光をあびてきている。²²⁾

乳化重合の一般的特徴として、

- (1) 重合速度が大きい、
 - (2) 高重合度のポリマーが容易に得られ易い、
- ことが挙げられる。

しかし、乳化重合にも根本的な欠点がある。それは乳化剤を用いることによってポリマーの性能が低下することで、とくに塗料にとっては耐水性の低下や水の蒸発速度が遅く防錆力が低下するという大きな欠点がある。さらに、乳化剤による環境汚染が近年大きな問題になっていることである。今後、一層乳化重合法を発展させるためには無公害化に取りくまねばならない。

*1 ラテックスというのは、本来、天然ゴムのラテックスからきた表現である。現在、乳化剤を用いて合成された高分子分散液のことを、エマルジョン、ディスページョン、あるいはラテックスなど各種の名前で呼ばれ、用語が統一されていない。本来、分散媒も分散粒子も液体であるコロイド系をエマルジョン、分散媒は液体で分散粒子が固体である系をディスページョンという。コロイドとしてみればディスページョンが最も適切な用語かもしれないが、著者は最も多く文献等に見られる“ラテックス”を用いることにした。

これらを解決する方法として、最近、乳化剤を全く用いない乳化重合 (Emulsifier-Free Emulsion Polymerization) の研究開発が行われるようになった。過硫酸カリウム ($K_2S_2O_8$) を開始剤として、ポリスチレン²³⁻²⁸⁾、ポリアクリル酸メチル^{27,29)}、ポリアクリル酸エチル³⁰⁾あるいはスチレンとブタジエンの共重合体²⁸⁾のような疎水性ポリマーが安定なラテックスとして得られることが報告されている。このように疎水性ポリマーが、乳化剤不在下で安定なラテックスとして得られることは、ポリマー物性の改善のみならず、無公害化の観点からも大きな意義がある。

先に述べた放射線重合の特徴と考え合せると、この反応系、すなわち乳化剤不在下の放射線乳化重合は、在来法（開始剤を用いた乳化重合）に対抗して工業化することの有利性が期待される数少ない放射線重合反応のひとつであろう。さらに、在来法では得られない特徴あるポリマーを合成することが可能ならば一層有利になる。

本研究はこのような観点から、最も水に漏れにくいポリマーであるポリテトラフルオロエチレン（以下PTFEと略記する）に着目した。PTFEが水媒体中で乳化剤を全く用いなくても安定なラテックスとして得られるならば、他の疎水性ポリマーでも容易に得られることが推測される。乳化剤を含まない水媒体中で、テトラフルオロエチレン（以下TFEと略記する）を放射線照射下で重合することによって、安定なポリマーラテックスとして得るとともに高分子量のポリマーを得ることが可能になるならば、単に乳化剤の問題にとどまらず、後述するようにポリマーの実用的見地からも大きな意義がある。

PTFEは1938年Plunkettによって発見され、1941年にこれに関連する特許が公告された。³¹⁾以来、PTFEは他のポリマーにない極めて優れた諸性質－耐熱性（連続使用温度；-50°C～260°C）、耐薬品性、耐溶剤性、低摩擦係数、非粘着性、電気的特性（耐絶縁性、低誘電損失）－を有することから、現在ではあらゆる分野で重要な材料として利用されている。³²⁻³⁵⁾

TFEの放射線重合に関する研究は1960年代に入って始められたが、研究報告は他のビニルモノマーに比較して非常に少ない。これはモノマーの入手困難さもあるが、重合実験を行うにあたって下記に示すようにいくつかの点で取扱いに注意を要することによると思われる。

- (1) 爆発の危険性がある。反応性にとむ化合物で分解して大量の熱 (66 kcal/mol) を発生する。また可燃性で酸素存在下で急激に燃焼が進み大量の熱 (149 kcal/mol) を発生する。
- (2) 重合熱 (37 ~ 41 kcal/mol) が大きく、重合反応の制御がむづかしい。
- (3) 高純度のものはきわめて重合しやすいが微量の不純物によって反応が阻害される。

放射線法では一次ラジカルの生成速度が温度にはほとんど依存しないために TFE の重合は広い温度範囲、すなわち-196°Cの固相から90°Cの気相にわたって研究されている。

気相での重合は Volkova ら³⁶⁾や米谷ら³⁷⁾によって研究されている。Volkova らは 12°Cから 90°C の温度で重合を行い、重合速度が 70°C で最大になることを見いたした。このときの活性化エネルギーは、70°C以下では 2.3 kcal/mol、70°C以上では -11 kcal/mol である。線量率 3.6×10^4 rad/hr (10 rad/sec)，20°C重合した場合には 20 分で転化率は 100% に達し、このときの G 値は 7×10^6 で現在知られている放射線化学反応で最も大きい。また-78°Cの液相の重合でも、 3.6×10^4 rad/hr，3 時間の照射で転化率は 100% に達すると報告されている。

固相および液相重合は Bruk ら^{38,39)}および祖父江、田畠^{40,41)}によると、-196°Cからモノマーの融点 (-131°C) までは温度の上昇とともに重合速度は増加し、固相から液相に変ると重合速度

は1桁低下する。しかし、液相においても温度の上昇とともに重合速度は再び増加する。活性化エネルギーは-196°Cから-155°Cでは0.6 kcal/mol, -155°Cから-131°Cでは1.6 kcal/molである。⁴⁰⁾ 液相では6 kcal/molであり祖父江ら⁴⁰⁾ の5.4 kcal/molとほぼ一致している。-196°Cおよび融点近くにおけるG値はそれぞれ 10^2 および 10^3 である。また-196°Cにおけるラジカル生成のG値は5~10 Mradの間では0.4である。田畠ら⁴¹⁾によると-196°Cの固相での重合はイオン機構で進み、活性化エネルギーは0.3 kcal/molである。赤外線吸収スペクトルおよびX線回折の結果から、固相重合と液相重合では、得られたPTFEの結晶構造が異なると報告されている。

TFEの溶液重合は藤岡ら⁴²⁾や田畠ら^{43,44)}によって研究されている。藤岡らはクロルジフルオロメタン中で-78°Cから-40°Cの低温で重合を行い、重合に加速現象がみられることや後重合がおこることを見いだした。照射重合のみのG値は 5.1×10^4 で後重合を含めると 3.3×10^5 以上に達する。しかし、溶液重合で得られたPTFEの分子量の最高値は 1.2×10^6 で市販のものに比較して低いことから、後重合や溶媒を変えて高分子量PTFEを得るための検討が行われた。その結果、クロルトリフルオロメタンおよびジクロルジフルオロメタンを溶媒として用いた時に、 1×10^7 程度の高分子量PTFEが得られると報告している。しかし、この場合には、後重合を3~16時間行っており、照射重合では前述したように 1×10^6 程度の低分子量PTFEしか得られていない。田畠らもクロルジフルオロメタン中で溶液重合を-40°Cから0°Cで行っている。重合速度は-10°Cで最大になり、活性化エネルギーは-40°Cから-10°Cでは、4.3 kcal/molである。また溶液中のモノマー濃度が30%付近で重合速度が最大になる。PTFEの分子量は、この場合も 1×10^6 以下と小さい。

水を媒体とするTFEの放射線乳化重合は米谷ら⁴⁵⁾による特許の報告があるのみで、定量的な検討が欠けている。米谷らの結果によると、後重合を行っても分子量は 2×10^6 程度にしかならず市販のものに比較して小さい。

TFEの放射線重合について、これまでになされてきた研究の概要を記したが、一番の問題は気相重合は別としても、いずれの報告においてもPTFEの分子量が小さいことである。PTFEは後述するように、分子量が 1×10^6 以下では特殊な用途（潤滑剤やワックス等）として利用できても、一般の材料として使用することは不可能である。

現在PTFEの工業的生産は開始剤を用いた懸濁重合と乳化重合の二方法によって行われている。^{33,34)} 先に述べたように、TFEの重合熱が大きいために塊状重合法は熱除去が困難であり、工業的プロセスとしては不適当である。また、溶液重合法では連鎖移動反応が起こりやすく高分子量PTFEが得られないことによると思われる。懸濁重合法で得られたPTFEは、モールディングパウダー(molding powder)と呼ばれ、圧縮成型用粉末といい用いられ、高分子量(2×10^7 ~ 5×10^7)で機械的強度も大きい。乳化重合法で得られたPTFEは、ディスページョン(dispersion)あるいはこれを折出粉末化したファインパウダー(fine powder)と呼ばれるもので、押出し成型用として供されている。分子量は、 3×10^6 ~ 1×10^7 とモールディングパウダーに比較して小さく、機械的強度も小さいが、成型加工しやすいという長所をもっている。それゆえ、ファインパウダーとモールディングパウダーの長所を備えたPTFE、すなわち、押出し成型が可能でしかも機械的強度の大きいPTFEを合成することは大きな意義がある。この目的のた

めには、ファインパウダーすなわち乳化重合法で高分子量のPTFEを合成する方法を確立すればよいことは明らかである。

以上の見地から、本研究は、

- (1) 高分子量PTFEをラテックス状で得る方法を確立すること、
- (2) 乳化剤を全く用いずに、水媒体中でTFEの放射線乳化重合を行い、疎水性ポリマーであるPTFEを安定なラテックス状で得る方法を確立すること、
- (3) 乳化剤不在下におけるPTFEラテックスの安定性および放射線による安定化機構を明らかにすること、
- (4) 本重合で得られたPTFEの融解、結晶化挙動を検討し、重合反応機構の解明に役立てるこ

と、

を中心と詳細な検討を試みた。

本論文は全章11章より構成されている。第1章および第11章は緒論および結論であり、第2章から第10章にわたって研究成果が述べられている。

第2章においてはTFEの放射線乳化重合に関する基本的な知見を得るために、ペルフルオロオクタン酸アンモニウム(FC-143)を乳化剤に用いて、重合挙動におよぼす乳化剤濃度の影響を検討した。

第3章から第7章は、本論文の主要部分であり、乳化剤を全く用いない系でのTFEの放射線乳化重合に関して検討した結果を述べた。

第3章においては乳化剤不在下の放射線乳化重合によって安定なラテックスとしてPTFEが得られる反応条件を明らかにすることを目的とし、攪拌速度、n-ヘキサデカン(気相におけるバルク重合を抑制するための添加剤)、線量率、温度およびモノマーの仕込み圧力等の反応条件による影響について検討した。さらに重合速度やポリマーの分子量におよぼす反応条件の影響についても検討した。

第4章においては本重合法で得られたラテックス中のポリマー粒子径、粒子径分布、および粒子数の反応条件に対する依存性を明らかにし、これらの結果をもとに重合機構を検討した。

第5章においては乳化剤の有無にかかわらず、重合反応によって得られたPTFEラテックスのpHが低下することから、重合中にフッ化水素(HF)が生成することを見いだした。本章では重合機構およびラテックスの安定性の解明に役立てる目的として、HF生成におよぼす反応条件の影響を明らかにし、HF生成機構について検討した。

第6章においては第2章および第3章の結果から高分子量PTFEが得られないことが明らかになったので、PTFEの分子量を大きくすることを目的として、種々のラジカル捕促剤の添加による影響を検討した。

第7章においては乳化剤不在下の放射線乳化重合で疎水性ポリマーであるPTFEが安定なラテックスとして得られるという新しい事実に着目し、このラテックスの安定性および安定化機構を解明するために、電気泳動による電位、電導度滴定による表面電荷密度、塩添加による凝集速度等の測定を行った。これらの結果をもとに安定化機構を検討した。

第8章から第10章は、本重合反応で広範囲にわたる分子量のPTFEが得られることに着目し、PTFEの融解および結晶化挙動を分子量との関連において検討した結果を述べた。

第8章においては分子量 2×10^4 から 2×10^7 の重合したままのPTFEについて、示差走査熱量計(DSC)による融解および結晶化挙動を中心に、電子顕微鏡によるポリマー粒子の形態およびX線回折の結果をもとに、PTFEの結晶モデルを提案し、PTFEの融点と分子量の関係を検討した。

第9章においてはPTFEの融解および結晶化挙動と分子量の関係をより一層明確にするために融点(327°C)以下の熱処理と溶融(360°C)の状態から降温して一定温度(例えば320°C)での結晶化、すなわち等温結晶化による検討を行った。

第10章においては融解および結晶化挙動の研究過程で、結晶化熱と分子量に相関関係があることを見いだし、これがPTFEの分子量測定法として応用できることを見いだした。

以上述べたように、本論文は主として乳化剤不在下におけるTFEの放射線乳化重合について重合挙動、ラテックスの安定性と安定化機構、および得られたPTFEの融解、結晶化挙動について検討した結果をまとめたものである。本研究によって乳化剤を全く用いずに、水媒体中で疎水性ポリマーであるPTFEを安定なラテックスとして得ることのできるこの放射線重合法は、これまでにない全く新しい重合法であり、他の疎水性ポリマーの合成にも応用でき、その実用的意義は大きい。本研究が放射線重合法の工業化に役立ち、また放射線化学および高分子化学の発展に貢献しうることを期待するものである。

[付記] 放射線単位のSI化

1978年5月に計量法改正が公布され、放射線関係として放射能の単位ベクレル、吸収線量の単位グレイ、照射線量の単位クーロン毎キログラムが導入された。これらの新しいSI単位を(主)計量単位とし、従来用いられていた非SI単位は補助計量単位としてSI単位と関係づけて定義された。これらの関係を以下に記す。

量	計量単位	補助計量単位
放射能	壊変每秒(dps) または ベクレル(Bq)	壊変毎分(dpm) キュリー(Ci)
吸収線量	グレイ(Gy)	ラド(rad)
照射線量	クーロン毎 キログラム(C/kg)	レントゲン(R)

新旧単位の換算関係：

$$1 \text{ Bq} = 2.702 \times 10^{-11} \text{ Ci} \quad (3.7 \times 10^{10} \text{ Bq} = 1 \text{ Ci})$$

$$1 \text{ Gy} = 1 \text{ J/kg} = 10^4 \text{ erg/g} = 100 \text{ rad}$$

$$1 \text{ C/kg} = 3876 \text{ R} \quad (2.58 \times 10^{-4} \text{ C/kg} = 1 \text{ R})$$

本論文では従来から用いられてきた補助計量単位を用いた。

参 考 文 献

- 1) A. Charlesby, "Atomic Radiation and Polymers", Pergamon Press, New York (1960).
- 2) S. C. Lind, D. C. Bardwell, J. Amer. Chem. Soc., 48, 1556 (1926).
- 3) F. L. Hopwood, J. T. Phillips, Proc. Phys. Soc., 50, 438 (1938); Nature, 143, 640 (1939).
- 4) F. Joliot, France Patent, 451, 131 (1939); ibid., 966, 760 (1940).
- 5) A. Chapiro, "Radiation Chemistry of Polymeric Systems", High Polymers, Vol. XV, Interscience, New York (1962).
- 6) J. W. Spinks, R. J. Woods, "An Introduction to Radiation Chemistry", John Wiley & Sons Inc., New York (1964).
阿部俊彦, 後藤田正夫, 堀田寛, 大島裕之助, 杉浦俊男共訳, "放射線化学入門", 産業図書 (1967) p. 106.
- 7) 岡村誠三, 志田正二, 波多野博行共編, "放射線化学", 化学増刊 24, 化学同人(1966) p. 167.
- 8) たとえば, M. Steinberg らの一連のBNL-Reports, 6849 (1963); 8554R (1964); 8801, 9043, 9431-R (1965); 10442, 10730 (1966).
- 9) 武久正昭ら, Hydrocarbon Processing, 47, 169 (1968); 第8回日本RI会議報文集A/RC-6, 133 (1968); 第9回日本RI会議報文集B/(6)-4, 286 (1969).
- 10) 伊藤彰彦ら, 第9回日本RI会議報文集B/(6)-6, 292 (1969); 工業材料, 21, 51 (1973).
- 11) 後藤田正夫ら, 工化誌, 70, 1578, 1606 (1967); ibid., 71, 580 (1968).
- 12) 近藤正春, 団野皓文, 原子力誌, 10, 511 (1968).
- 13) 田畠米穂, 町末男編, "新しいプロセス. 放射線化学の工業利用", ブレインサービス (1976).
- 14) D. S. Ballantine, BNL-Reports, 294 (T-50) (1954).
- 15) 稲垣寛, 八木清, 佐伯三郎, 岡村誠三, 高化, 17, 37, 135 (1960).
- 16) P. E. M. Allen, G. M. Burnett, J. M. Downer, H. W. Melville, Makromol. Chem., 38, 72 (1960).
- 17) J. W. Vanderhoff, E. B. Bradford, H. L. Tarkowski, J. Polym. Sci., 1, 265 (1961).

- 18) G. J. K. Acres, F. L. Dalton, J. Polym. Sci., Pt. A-1, 1, 2419, 3009 (1963).
- 19) D. Hummel, Angew. Chem., 75, 330 (1963).
- 20) V. Stannett, J. A. Gervasi, J. J. Kearney, K. Araki, J. Appl. Polym. Sci., 13, 1175 (1969).
- 21) M. Litt, V. Stannett, J. Polym. Sci., Pt. A-1, 8, 3607 (1970).
- 22) 松本恒隆, 工業材料, 24, 10 (1976); 日本接着協会誌, 3, 23 (1967).
- 23) 松本恒隆, 越智明宏, 高化, 22, 481 (1965).
- 24) A. Kotera, K. Furusawa, Y. Takeda, Kolloid-Z. u. Z. Polymere, 239, 677 (1970); ibid., 240, 837 (1970).
- 25) J. W. Goodwin, J. Hearn, C. C. Ho, R. H. Ottewill, Br. Polym. J., 5, 347 (1973).
- 26) M. S. D. Juang, I. M. Krieger, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 14, 2089 (1976).
- 27) H. Ono, H. Saeki, Br. Polym. J., 7, 21 (1975).
- 28) G. W. Ceska, J. Appl. Polym. Sci., 18, 427 (1974).
- 29) H. Ono, H. Saeki, Colloid & Polymer Sci., 253, 744 (1975).
- 30) 松本恒隆, 大久保政芳, 今井正, 高分子論文集, 32, 229 (1975).
- 31) R. J. Plunkett, U. S. Patent, 2,230,654 (1941).
- 32) C. A. Sperati, H. W. Starkweather, Jr., Adv. Polym. Sci., 2, 465 (1961).
- 33) S. Sherratt, "Polytetrafluoroethylene, in Encyclopedia of Chemical Technology", Vol. 9, H. Mark, Ed., Interscience, New York (1966) p. 805.
- 34) D. I. McCane, "Tetrafluoroethylene Polymers, in Encyclopedia of Polymer Science and Technology", Vol. 13, H. Mark, Ed., Interscience, New York (1970) p. 623.
- 35) 里川孝臣, 米谷穰, 山田彰, 小泉舜, "弗素樹脂", 日刊工業 (1969) p. 1.
- 36) E. V. Volkova, P. V. Zimakov, A. V. Fokin, Dokl. Chem., 167, 416 (1966).
- 37) 米谷穰, 中村直哉, 小泉舜, 特公昭41-16194 (1966).
- 38) M. A. Bruk, A. D. Abkin, P. M. Khomikovskii, Dokl. Chem., 149, 346 (1963).
- 39) M. A. Bruk, K. K. Chuiko, L. V. Yeroshina, V. A. Aulov, A. D. Abkin, Polym. Sci. U.S.S.R., 14, 883 (1972).

- 40) 祖父江寛, 田畠米穂, 紫野博, 第4回日本RI会議報文集, 327 (1961).
- 41) Y. Tabata, H. Shibano, K. Ohshima, J. Polym. Sci., C, 16, 2403 (1967).
- 42) 藤岡修二, 篠原康夫, 中村直, 工化誌, 73, 184, 188, 192 (1970).
- 43) Y. Tabata, W. Ito, K. Ohshima, J. Takagi, J. Macromol. Sci., Chem., A4, 815 (1970).
- 44) M. Hisaue, H. Ukihashi, Y. Tabata, Ibid., A7, 795 (1973).
- 45) 米谷穰, 吉村達四郎, 藤井恒男, 特公昭43-4866, 43-12817 (1968).

第2章

ペルフルオロオクタン酸アンモニウムを乳化剤としたテトラフルオロエチレンの放射線乳化重合

2.1 緒言

TFE の放射線重合は、第1章で述べたように塊状および溶液重合に関しては多数研究¹⁻⁴⁾さされているが、乳化重合に関しては特許に公告⁵⁾されているのみで、ほとんど研究されていない。また、重合反応条件と生成したPTFEの分子量との関係を明らかにしている研究^{3,4)}は少ない。これはPTFEが溶媒に溶けないため、浸透圧あるいは溶液粘度から分子量を測定するという一般的な方法が適用できることによると考えられる。さらに、現在行われているPTFEの分子量測定法⁶⁾(一定の熱処理をした後にPTFEの密度を測定して分子量を推定する方法、ASTM D-1457-62T)では、数十グラムの試料を要し、少量の試料しか得られない場合には測定できないためであろう。著者は数ミリグラムの試料でもPTFEの分子量を測定できる方法(第10章で検討)を確立し、本研究に適用した。

TFEの放射線重合に関するこれまでの研究で明らかにされた最大の欠点は、ポリマーの分子量が小さいことである。一般に乳化重合では溶液重合に比較して高分子量のポリマーが得られると言われているが、米谷らの放射線乳化重合の結果によると、PTFEの分子量は、後重合を行っても、 2×10^6 程度で⁵⁾藤岡らの溶液重合で得られた 1.2×10^6 ³⁾と大差はない。

著者は、TFEの放射線乳化重合に関する基本的な知見を得ることを目的として、搅拌速度、線量率および乳化剤濃度等の重合反応条件によって、重合速度、分子量およびラテックス中のポリマー粒子の形態等がどのような影響をうけるかを検討した(主論文1参照)。

本章では、第3章以降と密接に関連する実験結果に限定して述べる。

2.2 実験試料および方法

2.2.1 試料

TFEモノマーは三井フロロケミカル株製で、重合を抑制するための安定剤が添加されているので、シリカゲルを充填したカラムを通して精製してから用いた。乳化剤は住友スリーエム株製のペルフルオロオクタン酸アンモニウム(FC-143)をそのまま用いた。気相での重合を抑制するためのn-ヘキサデカン⁵⁾は、東京化成工業株製の試薬をそのまま用いた。水は2回蒸留してから用いた。

2.2.2 重合反応

反応器は電磁誘導搅拌機付の内容積200 mlのステンレス(SUS-27)製オートクレーブを用いた。搅拌羽根はプロペラ型を用いた。反応器にあらかじめ乳化剤とn-ヘキサデカンを所定量入れ、脱気後加圧置換を窒素ガスで5回(10kg/cm^2)、続いてTFEモノマーで3回(5kg/cm^2)行った後に、モノマーを所定量送入してから水を圧入した。

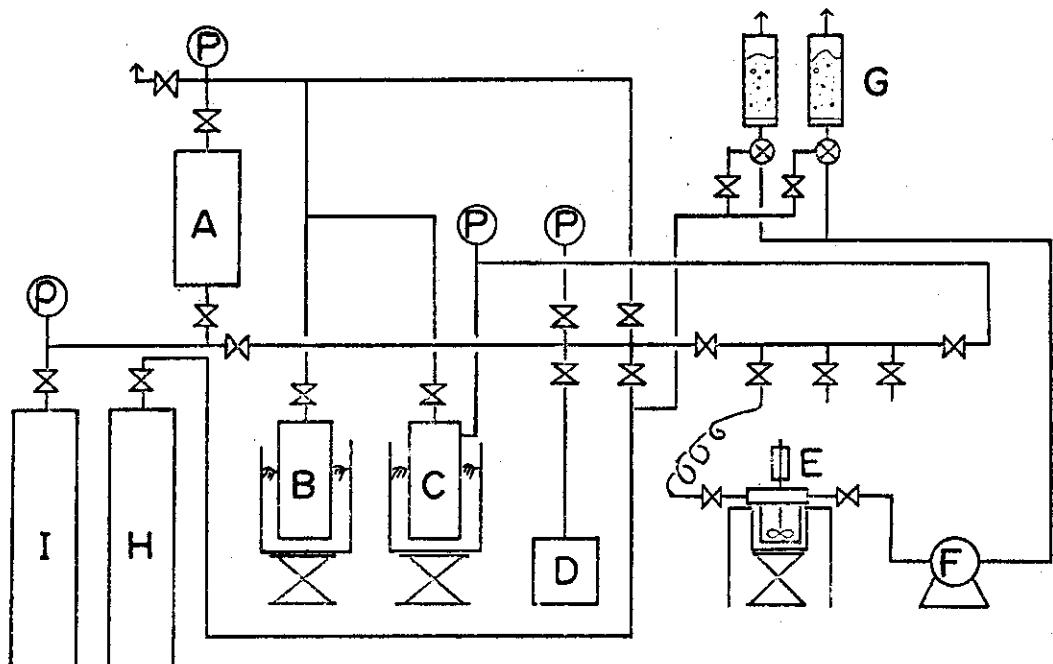


Fig. 2-1. Schematic diagram of experimental apparatus: A, purification column of TFE; B, C, TFE reservoir; D, vacuum pump; E, reaction vessel; F, plunger pump; G, deoxygenation vessel; H, N₂ cylinder; I, TFE cylinder; P, pressure gauge.

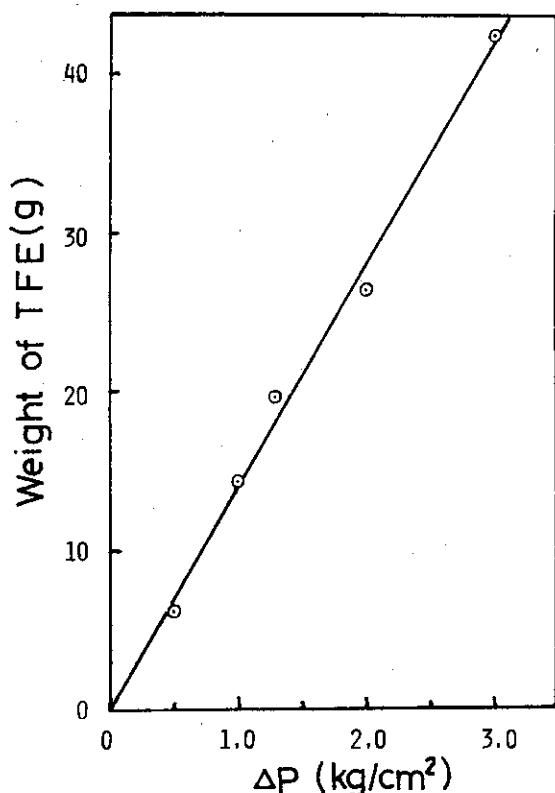


Fig. 2-2. Relation between weight of TFE and differential pressure (ΔP) at 30°C.

Fig. 2-1 に実験装置の一部を示した。まず、モノマーと水の反応器への送入操作について述べる。シリカゲルを充填したカラムAに安定剤を含んだモノマーを、 $1 \sim 2 \text{ kg/cm}^2$ 入れ、安定剤をシリカゲルに吸着させて除去し、液体窒素で冷却してある容器Bにモノマーを捕集した。その後Bを温水で暖め、容器Cにモノマーを送った。Cは 25°C に保つてある恒温槽の中におかれている。Cから反応器Eにモノマーを送入する場合には、Eを液体窒素で冷却して捕集した。反応器へのモノマー送入量は、容器Cの差圧 ΔP とモノマー重量との検量線 (Fig. 2-2) を作製して求めた。モノマーを所定量送入したのち、2回蒸留しあらかじめ、窒素ガスによる通気脱酸素した水をプランジャーポンプFで反応器へ圧入した。水の量は、バブリング容器Gの目盛から測定した。以上の操作が終了してから反応器を温水で暖め、約 30°C にして、30~60分攪拌を行って十分乳化させるとともに、反応器からのモノマーの漏れがないことを確認してから、 $^{60}\text{Co}\gamma$ 線で照射した。

ポリマーの収量は、反応終了後ラテックスをピペットで一定量とり、蒸発乾燥前後の重さを測定して求めた。また、反応前後の反応器の圧力も測定した。ポリマー収量は、V, WおよびXで表わし、それぞれ下記のように定義する。

$$V = \text{ポリマー}/\text{水} \quad (\text{g}/\ell)$$

$$W = [\text{ポリマー}/(\text{ポリマー} + \text{水} + \text{乳化剤})] \times 100 \quad (\text{wt}-\%)$$

$$X = [(P_0 - P)/P] \times 100 \quad (\%)$$

ここで P_0 およびPは反応開始前と反応終了時の反応器の圧力である。

2.2.3 分子量測定

PTFEはラテックス状で得られるので、凍結破壊によりPTFEを析出分離したのちにメタノールで洗浄して乳化剤を除去してから、さらに粉末状になるまで数回蒸留水で洗浄した。その後室温で真空乾燥してから分子量測定に用いた。分子量はPerkin Elmer 1B型示差走査熱量計(DSC)を用いて、PTFEの結晶化熱を測定して次式から求めた(第10章参照)。

$$\bar{M}_n = 2.1 \times 10^{10} \Delta H_c^{-5.16}$$

ここで、 \bar{M}_n は数平均分子量、 ΔH_c は結晶化熱(cal/g)である。測定に用いた試料は5 mgである。

2.2.4 電子顕微鏡によるポリテトラフルオロエチレン(PTFE)の形態観察

約2mℓの蒸留水にPTFEラテックスをピペットで2~3滴滴下希釈したものを測定試料とした。この試料をカーボン膜あるいはコロジオン膜上に滴下し乾燥後測定した。とくにことわりのないときはカーボン膜を用いた場合である。電子顕微鏡は日本電子株製のJEOL JEM-7型(透過型電子顕微鏡)を用いた。測定倍率は1~2万倍で行った。

2.3 実験結果および考察

2.3.1 乳化剤濃度の影響

乳化剤濃度を0~2 wt-%の範囲で重合した結果をTable 2-1に示した。ポリマー収量は、

Table 2-1
Effect of Emulsifier Concentration on Polymer Yield and Molecular Weight^a

Run	Emulsifier concentration (wt-%)	Reaction time (min)	Pressure in reactor (kg/cm ²) P_o	Polymer yield W (wt-%)	V (g/l)	Latex pH	Molecular weight $M_n \times 10^{-4}$
103	0	60	29.5	16.3	5.94	63.2	3.55 180
111 ^b	0	90	28.0	7.0	7.01	75.3	2.85 270
112 ^b	0	90	29.5	10.0	4.53	47.5	2.85 2000
101	0.2	60	29.0	16.0	5.56	59.0	4.30 120
104	0.5	60	29.6	21.5	2.88	29.8	4.50 47
106	0.5	90	30.0	15.0	4.95	52.3	4.15 62
90	1.0	45	32.5	28.0	1.85	19.0	4.45 12.5
63	1.0	60	32.0	17.5	7.32	79.5	— 32
67	1.0	120	34.5	5.0	10.7	120.6	— —
102	1.3	60	30.0	22.0	3.41	35.7	4.35 11
98	1.3	90	31.5	20.0	7.10	77.4	— 12
99	1.6	60	29.8	19.8	5.20	55.6	— 11
107	1.6	90	31.5	16.0	6.70	72.9	4.30 13
100	2.0	60	30.5	26.0	4.85	52.1	— 10
108	2.0	90	28.0	19.5	4.27	45.5	— —

^aReaction conditions: 150 ml water in 200 ml reactor; n-hexadecane, 2.0 ml;

dose rate, 2.2×10^4 rad/hr; temperature, ca. 25°C; agitation speed, 800 rpm.

^bPolymerization at 70°C.

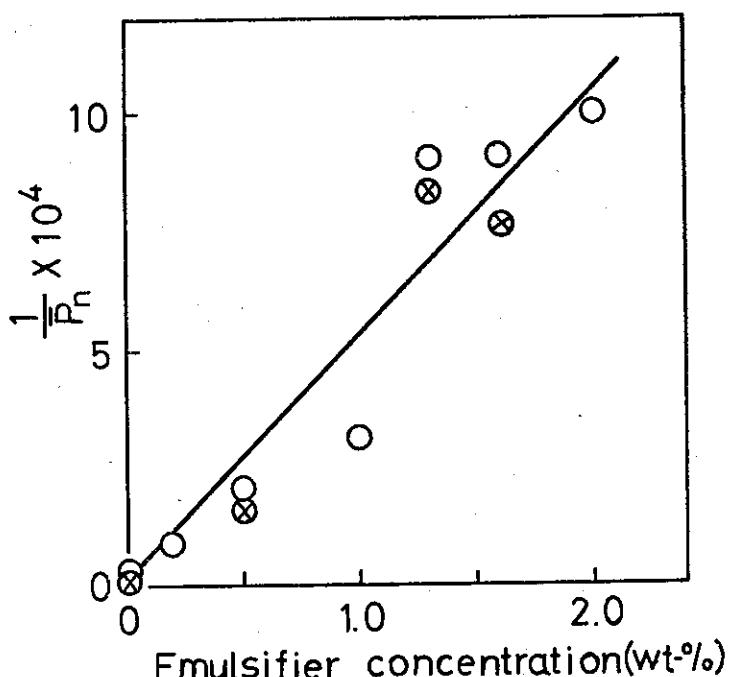


Fig. 2-3. Reciprocal of degree of polymerization vs. emulsifier concentration: dose rate, 2.2×10^4 rad/hr; reaction time, (○) 60 min, (⊗) 90 min.
Other reaction conditions are as shown in Table 2-1.

臨界ミセル濃度 (CMC) 以上および以下でも、乳化剤濃度によってほとんど影響をうけないことが明らかとなった。ここで、FC-143 の CMC は表面張力の測定から約 0.5 wt-%である。

一般に乳化重合では、スチレンのような疎水性モノマーの場合、重合速度は CMC 以下で非常に小さく、CMC 以上になると急激に大きくなり、乳化剤濃度の 0.6 乗に比例する。^{7,8)}一方、酢酸ビニルのように親水性モノマーの場合、重合速度は乳化剤濃度にはほとんど依存しないことが知られている。⁹⁾以上のことから、本反応系における TFE モノマーは水溶性モノマーに似た挙動を示している。

生成したPTFE の分子量および形態 (2.3.2 で検討) は乳化剤濃度によって大きな影響をうけた。Fig. 2-3 は重合度の逆数と乳化剤濃度の関係を示している。分子量は乳化剤濃度の増加とともに低下しており、放射線乳化重合では高分子量PTFE を得ることは困難である。一方、ラジカル開始剤を用いた TFE の乳化重合では高分子量PTFE が得られている。これらの結果から、本重合反応系では乳化剤の放射線分解生成物が連鎖移動剤として作用しているものと考えられる。

乳化剤を全く用いない場合にも、PTFE は安定なラテックスとして得られ、しかも $3 \times 10^6 \sim 2 \times 10^7$ という高分子量PTFE が得られた (詳細は第6章で検討)。

乳化剤存在下で重合して得られるラテックスの pH は 4 ~ 4.5 であるが、乳化剤を全く用いない場合には約 3 に低下した。これはフッ化水素 (HF) の生成によるものであり、第5章で検討する。

2.3.2 ラテックス中のPTFE粒子の形態

開始剤を用いて乳化重合で得られたPTFE粒子の形態は、電子顕微鏡を用いて観察されている。^{10,12)} RahlらによるとPTFE粒子は棒状(rods)と粒子状(folded ribbons)の二つの形態が存在する。本重合反応では、粒子の形態は乳化剤濃度に大きく依存し、Rahlらによる二つの形態の他に、さらに纖維状(fiblils)のポリマーが見いだされた。

Table 2-2は、電子顕微鏡写真で示した試料についての反応条件と分子量をまとめたものである。

Fig. 2-4は乳化剤濃度2wt-%で得られたPTFEの電子顕微鏡写真である。Fig. 2-4aはカーボン膜上に試料をのせた場合であり、同一試料をコロジオン膜上にのせた場合には、Fig. 2-4bに示されるように、棒状あるいは纖維状のPTFEが直線状に並んでいる。カーボン膜は疎水性であるがコロジオン膜は比較的親水性であるために、ラテックスからPTFEが乾燥析出する段階で、コロジオン膜の方がPTFEに応力がかからないことによるものと考えられる。この結果から纖維状PTFEは剛直で直線的にのびる性質を有していることが示唆される。

Fig. 2-5は乳化剤濃度1.6wt-%で得られたPTFEラテックスをカーボン膜上に析出させた場合の写真である。このPTFEは纖維状に近いが、長さはFig. 2-4aの纖維状のものに比較すると短かい。

Fig. 2-6は乳化剤濃度1.0wt-%で得られたPTFEの写真である。このPTFEは300~600 \AA の径を有する棒状で、長さはFig. 2-4およびFig. 2-5のPTFEに比較して短くなっている。

Fig. 2-7は乳化剤濃度0.5wt-%で得られたPTFEの写真であり、棒状と粒子状のPTFEが混在している。

Fig. 2-8は乳化剤を全く用いないで得られたPTFEの写真である。このPTFEは市販の乳化重合ラテックスとして得られたPTFEと同じ形態をしているが、平均粒子径1000 \AA 前後で市販の約2000 \AA に比べて小さい。また、PTFEは乳化剤が存在しなくても、凝集を起こさず安定なラテックス状で得られていることがこの写真からも明らかである。このように乳化剤濃度を減少させるにつれて、ラテックス中のPTFEの形態は纖維状から棒状へ、さらに粒子状へと変化した。また、これと対応してPTFEの分子量は増加していることが認められた。

これまでの結果から、重合したままのPTFE(as-polymerized PTFE)の形態は乳化剤濃度によって変化しているように見える。しかし、これは乳化剤濃度によってPTFEの分子量が変ることに起因する。分子量(\bar{M}_n)による形態の変化は、 $\bar{M}_n < 10^5$ では纖維状、 $\bar{M}_n = 10^5 \sim 5 \times 10^5$ では棒状、 $\bar{M}_n > 10^6$ では粒子状になることが明らかとなった。

このように分子量と関連してPTFE粒子の形態が変わることは、ほとんど明らかにされていない。PTFE粒子の形態と結晶構造の関係については第8章および第9章で詳しく述べる。

2.4 総括

ペルフルオロオクタン酸アンモニウム(FC-143)を乳化剤として、TFEの仕込み圧力28~34.5kg/cm²で放射線乳化重合を行い、乳化剤濃度の影響について明らかにした点を要約する。

(1) 重合速度は乳化剤濃度によってほとんど影響を受けないが、分子量は乳化剤濃度の増加と

ともに低下した。これは乳化剤が放射線によって分解し、その分解生成物が連鎖移動剤として作用するためと考えた。

(2) 本重合反応で得られたPTFE の分子量は $10^4 \sim 10^5$ で市販の乳化重合で得られたPTFE (ファインパウダー) の分子量に比較して著しく小さい。

(3) PTFE の分子量によってラテックス中の粒子の形態が変化することを見いだした。 $\bar{M}_n < 1 \times 10^5$ では纖維状、 $\bar{M}_n = 1 \times 10^5 \sim 5 \times 10^5$ では棒状、 $\bar{M}_n > 1 \times 10^6$ では粒子状である。

(4) 乳化剤を全く用いなくても、PTFE はラテックス状で、しかも 70°C で重合した場合にはファインパウダーより高分子量 (2×10^7) のものが得られた。

本章での最大の成果は、疎水性ポリマーであるPTFE が乳化剤を全く用いなくても水相で安定に分散した状態で得られたことである。この結果に基づいて、第 3 章から第 7 章では、乳化剤不在下の TFE の放射線乳化重合について詳細に検討する。

Table 2-2
Reaction Conditions and Molecular Weight of Polytetrafluoroethylene^a

Sample	Emulsifier concentration wt-%	Dose rate rad/hr $\times 10^{-4}$	Reaction time min	Polymer yield g/l	Molecular weight $\bar{M}_n \times 10^{-4}$
1	2.0	2.0	90	87.6	2
2	1.6	2.2	90	72.9	13
3	1.0	2.0	60	82.7	20
4	0.5	2.0	60	38.0	50
5	0	2.2	90	20.4	230

^a Reaction conditions: 150 ml water in 200 ml reactor; initial pressure, ca. 30 kg/cm²; n-hexadecane, 2 ml; temperature, ca. 25°C; agitation speed, 800 rpm.

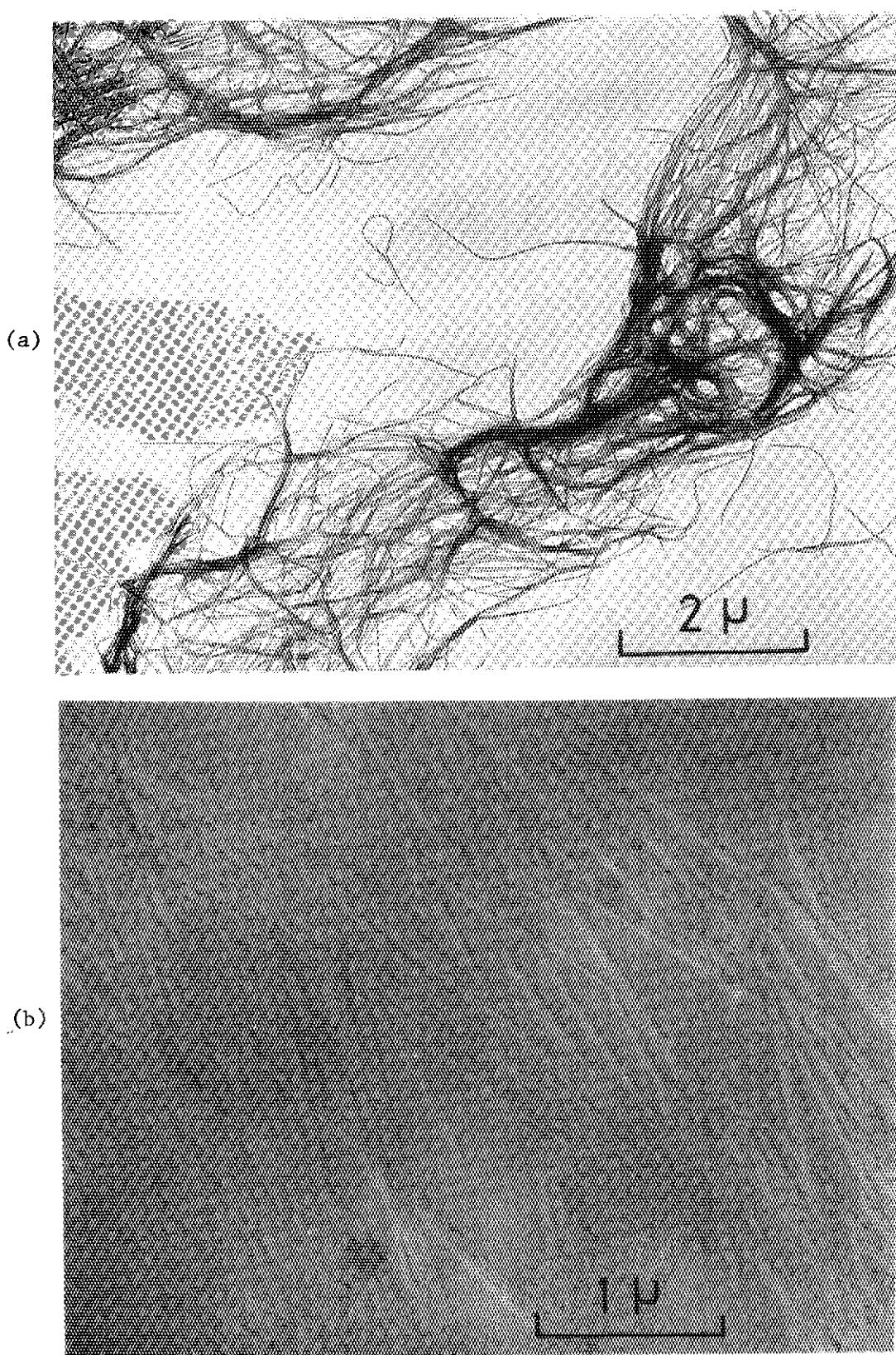


Fig. 2-4. Electron micrographs of PTFE latex particles,
sample 1 in Table 2-2 ($M_n = 2 \times 10^4$).
(a) deposited on carbon membrane,
(b) deposited on collodion membrane.

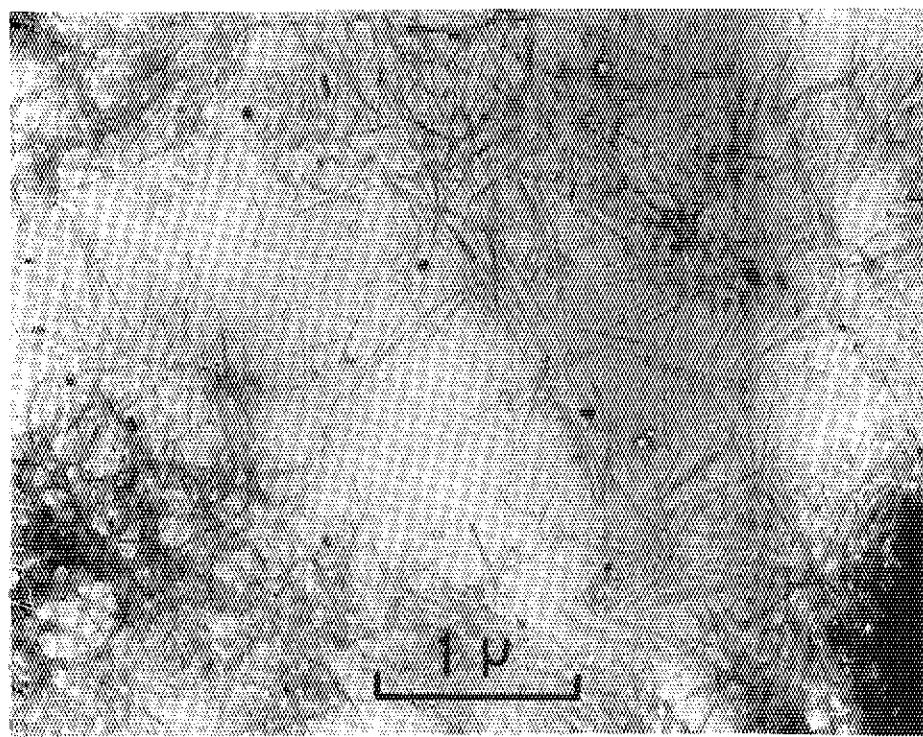


Fig. 2-5. Electron micrograph of PTFE latex particles,
sample 2 ($\bar{M}_n = 13 \times 10^4$).

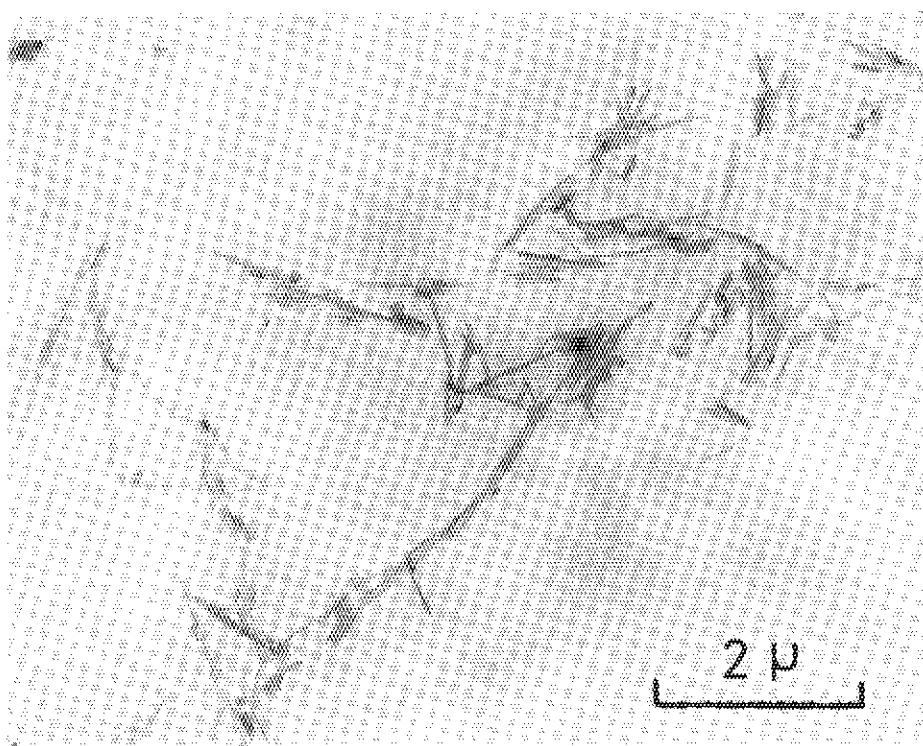


Fig. 2-6. Electron micrograph of PTFE latex particles,
sample 3 ($\bar{M}_n = 20 \times 10^4$).

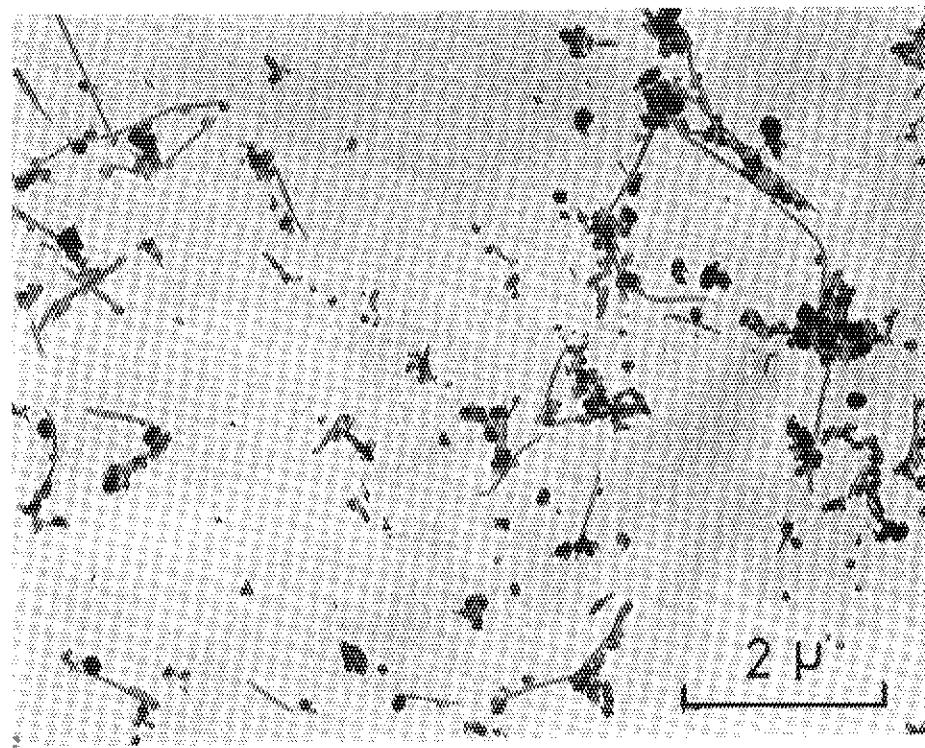


Fig. 2-7. Electron micrograph of PTFE latex particles,
sample 4 ($\bar{M}_n = 50 \times 10^4$).

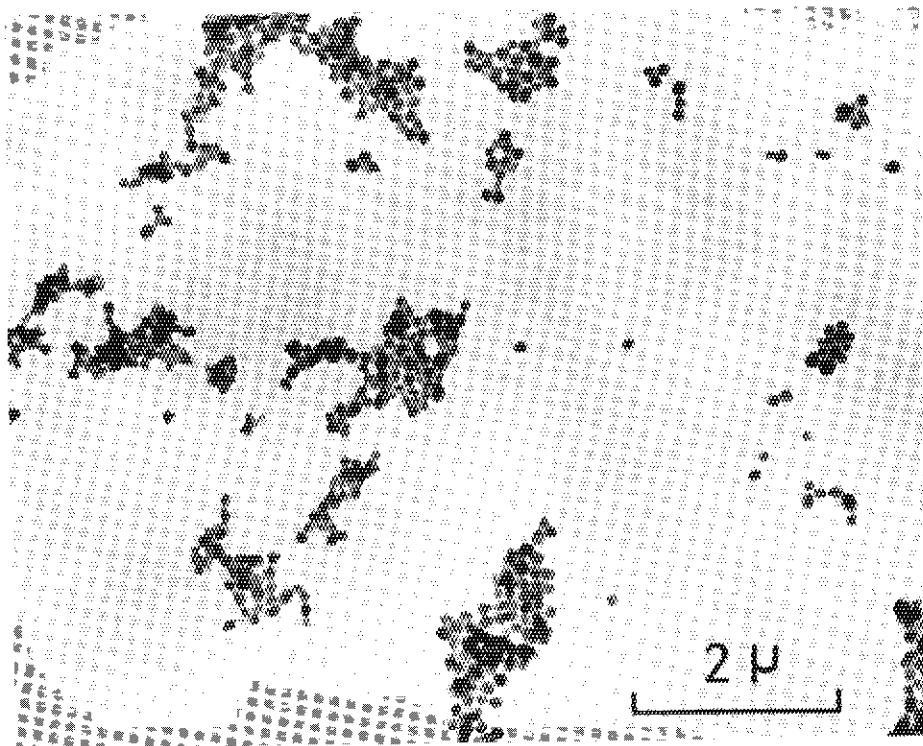


Fig. 2-8. Electron micrograph of PTFE latex particles,
sample 5 ($\bar{M}_n = 230 \times 10^4$).

参 考 文 献

- 1) E. V. Volkova, P. V. Zimakov, A. V. Fokin, Dokl. Chem., 167, 416 (1966).
- 2) M. A. Bruk, A. D. Abkin, P. M. Khomikovskii, ibid., 149, 346 (1963).
- 3) Y. Tabata, H. Shibano, K. Ohshima, J. Polym. Sci., C, 16, 2403 (1967).
- 4) 藤岡修二, 篠原康夫, 中村直, 工化誌, 73, 824, 828, 832 (1970).
- 5) 米谷穰, 吉村達四郎, 藤井恒男, 特公昭43-4866, 43-12817 (1968).
- 6) C. A. Sperati, H. W. Starkweather, Jr., Adv. Polym. Sci., 2, 465 (1961).
- 7) W. V. Smith, R. H. Ewart, J. Chem. Phys., 16, 592 (1948).
- 8) W. V. Smith, J. Amer. Chem. Soc., 70, 3695 (1948); ibid., 71, 4077 (1949).
- 9) S. Okamura, T. Motoyama, J. Polym. Sci., 58, 221 (1962).
- 10) F. J. Rahl, M. A. Evanco, R. J. Fredericks, A. C. Reimschuessel, J. Polym. Sci., A-2, 10, 1377 (1972).
- 11) P. H. Geil, "Polymer Single Crystals", Interscience, New York (1963) p. 481.
- 12) F. Grimaud, J. Sanlaville, M. Troussier, J. Polym. Sci., 31, 525 (1958).

第3章

乳化剤不在下におけるテトラフルオロエチレン の放射線乳化重合. 重合速度と分子量におよぼ す反応条件の影響

3.1 緒 言

前章において、乳化剤を全く用いなくてもPTFEは安定なラテックス状で、しかも高分子量で得られることが見いだされた。PTFEのような疎水性ポリマーが乳化剤不在下で水相に安定に存在し得るということは、全くの新事実である。コロイド科学あるいは界面科学の見地からのみならず、実用的にも乳化剤を用いずに水媒体中で疎水性ポリマーを安定なラテックス状で得ることは、第1章の緒論で述べたように、大きな意義があると考えられる。

そこで本章では、まず乳化剤不在下で安定なラテックスとしてPTFEが得られる反応条件を明らかにするとともに、重合速度および分子量と反応条件の関係を明らかにすることを目的として検討を行った。

3.2 実験試料および方法

3.2.1 試 料

重合反応に用いたTFEモノマー、蒸留水、n-ヘキサデカンは第2章の場合と同じであり、乳化剤を使用していない点が異なる。

3.2.2 重合反応

反応器は電磁誘導攪拌機付の内容積200 mlのステンレス製(SUS-27)オートクレーブを用いた。反応器の断面図をFig. 3-1に示した。攪拌羽根はタービン型六枚羽根(第2章ではプロペラ型)を用いた。これはモノマーの水相への巻き込みを効率よくするために、攪拌羽根の形状(プロペラ型、スクリュー型、いかり型、およびタービン型)を変えて検討した結果、タービン型が最良であると判断したためである。また、邪魔板は幅5 mm、長さ85 mmのものを4枚備え付けた。反応器の温度制御は金属製のバンドヒーター(600ワット)を外部に取り付けて、熱電対および自動温度制御用記録計を用いて行った。

反応器にあらかじめn-ヘキサデカンを所定量入れ、脱気(約10分間)後、ヘリウムガス(第2章では窒素ガス)で5回(10 kg/cm²)、続いてTFEモノマーで3回(5 kg/cm²)加圧置換したのちに、TFEモノマーを送入し、蒸留水を所定量圧入した。これらの操作はほとんど第2章の場合と同じであるが、実験操作を効率よく行うために、仕込みラインを改善した。この装置をFig. 3-2に示した。まず容器A中の安定剤を含んだモノマーをシリカゲルを充填した精製塔Cを通し、液体窒素で冷却してある容器F(容積2 l)に捕集した。次に、容器Fを水道水、つづいて温水で暖めてモノマーを気化させ、容器D(容積5 l)およびE(容積2 l)に送入した。この操作を数回繰り返して行い、20回程度の重合実験ができる量のモノマーを一度に精製し、貯蔵できるようにした。次に前述したように脱気置換して、モノマーを反応器に適当量(圧力で3

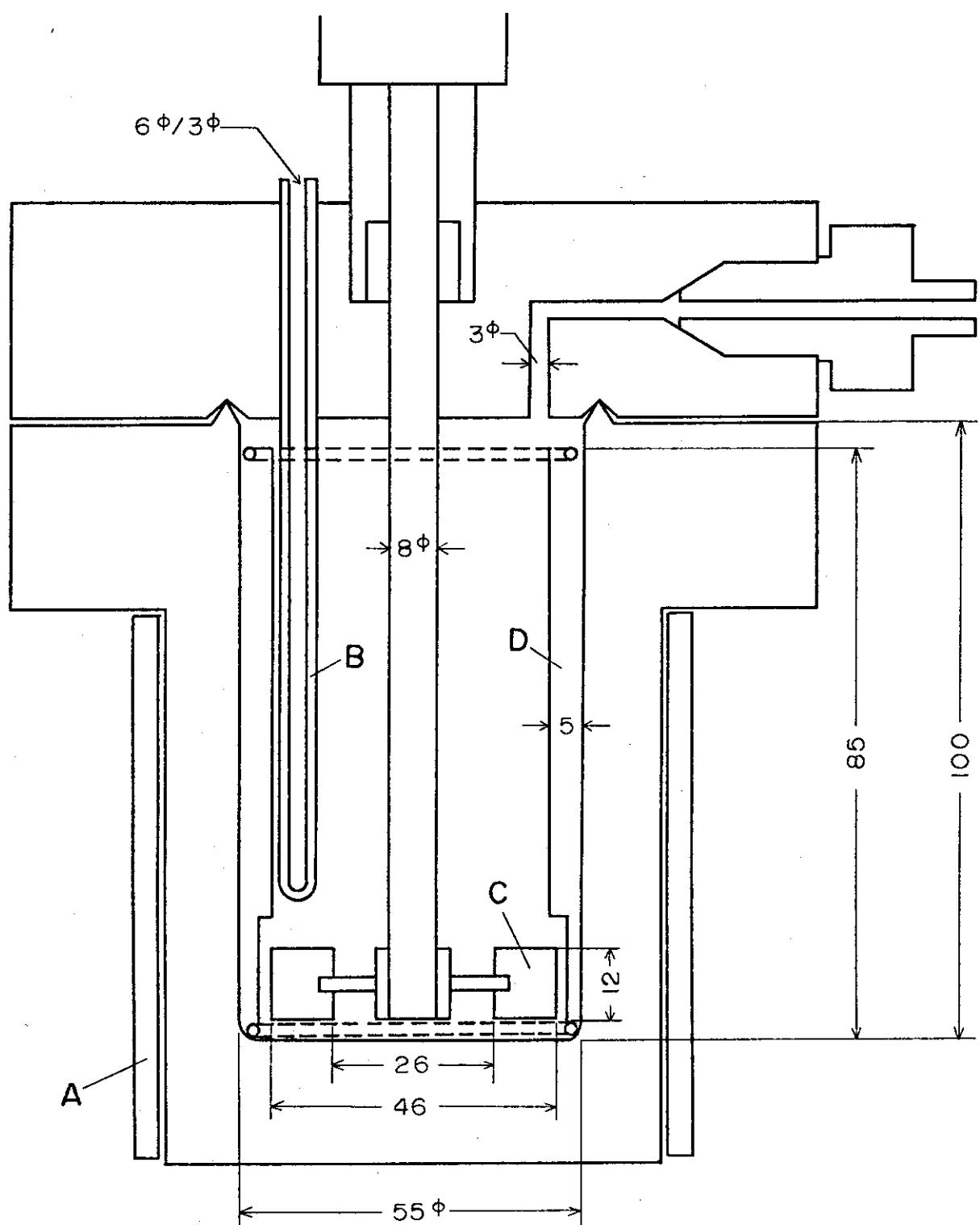


Fig. 3-1. Detail diagram of reaction vessel:

A, heater; B, tube containing thermocouple;
C, turbine type agitator; D, baffle plates.

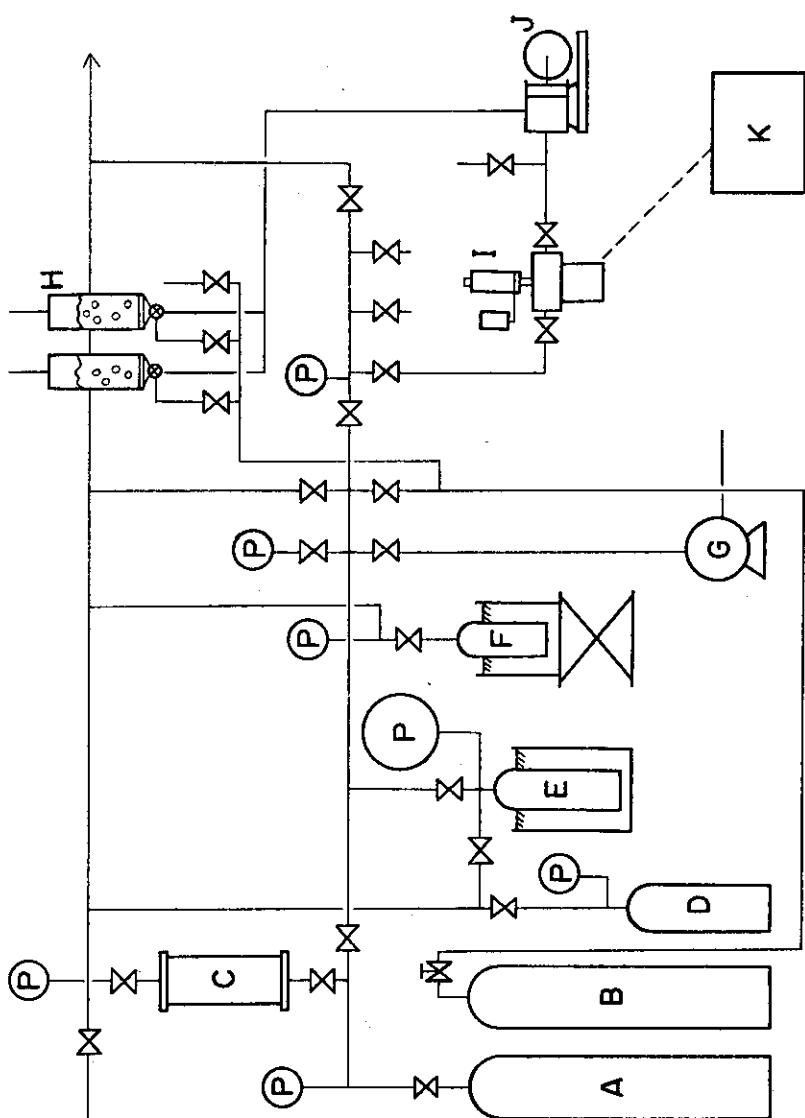


Fig. 3-2. Schematic diagram of experimental apparatus:
 A, monomer cylinder; B, helium cylinder; C, silica gel column for purification of monomer; D, monomer reservoir (5 liters); E, monomer reservoir (2 liters) in a temperature controlled bath; F, cold trap for monomer (2 liters); G, vacuum pump; H, deoxygenation vessel; I, reaction vessel; J, plunger pump; K, plunger pump; L, agitation speed controller; P, pressure gauges.

~ 5 kg/cm²) 送入したのちに、蒸留水をプランジャーポンプ J で圧入した。この蒸留水は 2 回蒸留、精製してある水でヘリウムガスの通気により脱酸素した。水の量はバブリング容器 H の目盛から計量した。所定量の水を送入したのちに、温度を上昇させて所定の温度になった後、さらにモノマーを容器 E から送入し所定の圧力にした。この場合、容器 E のモノマーの圧力は反応器の圧力より 1 ~ 2 kg/cm² 高くしておき、反応器に供給した場合にちょうど所定圧になるようにした。なお、反応器内の圧力が所定圧に達しない場合には、容器 F から E に供給して調節した。また、容器 E には 0.1 kg/cm² に目盛ってある精密圧力計を取り付けてあり、これによって反応器に送入されるモノマー量のバラツキを小さくするようにした。反応器にはストレンゲージが取り付けてあり、これによって反応器の圧力変化を記録した。反応器からのモノマーの漏れがないこと、および所定温度になっていることを確認してから、⁶⁰Co γ 線で照射した。

照射中は照射室内に入ることができないので、搅拌速度、温度および圧力の測定、制御はすべて照射室外で行えるようにした。

標準重合反応条件は Table 3-1 に示した。

Table 3-1

Standard Recipe for the Emulsifier-Free Emulsion Polymerization of Tetrafluoroethylene by Radiation

Water	150 ml
n-Hexadecane	4 ml
Tetrafluoroethylene	81.1 mmol (20 kg/cm ²)
Dose rate	3.0×10^4 rad/hr
Temperature	70°C
Agitation speed	500 rpm

3.2.3 仕込みモノマー量および重合曲線の検量線

TFE の重合収率は照射終了後ラテックス中のポリマー濃度（水 1 ℥あたりに含まれているポリマー重量 = g/ℓ）と凝集析出ポリマー重量を測定して求めた。また、重合曲線はストレンゲージを用いて重合反応中の圧力変化を連続的に測定して求めた。しかし、圧力変化とモノマー消費量の関係は仕込み圧力や温度によって変化するため、ここに示される関係はみかけ上のものである。そこで圧力変化と真のモノマー消費量の関係を明らかにする必要がある。

測定は重合反応を行うときと全く同じ条件にして行った。Fig. 3-1 に示される反応器に、蒸留水 150 ml, n-ヘキサデカン 4 ml を入れ、TFE 仕込み圧力 20 kg/cm² として、次の二方法で測定した。

(1) 温度一定で、TFE を抜き取ったときの圧力変化

温度一定で圧力を 20 kg/cm² (P₀) にしたのちに、ガスピュレットを用いて、TFE を 100 ~ 200 ml ずつ反応器から抜き取り、そのときのガス体積と反応器の圧力 (P) を測定した。ゲー

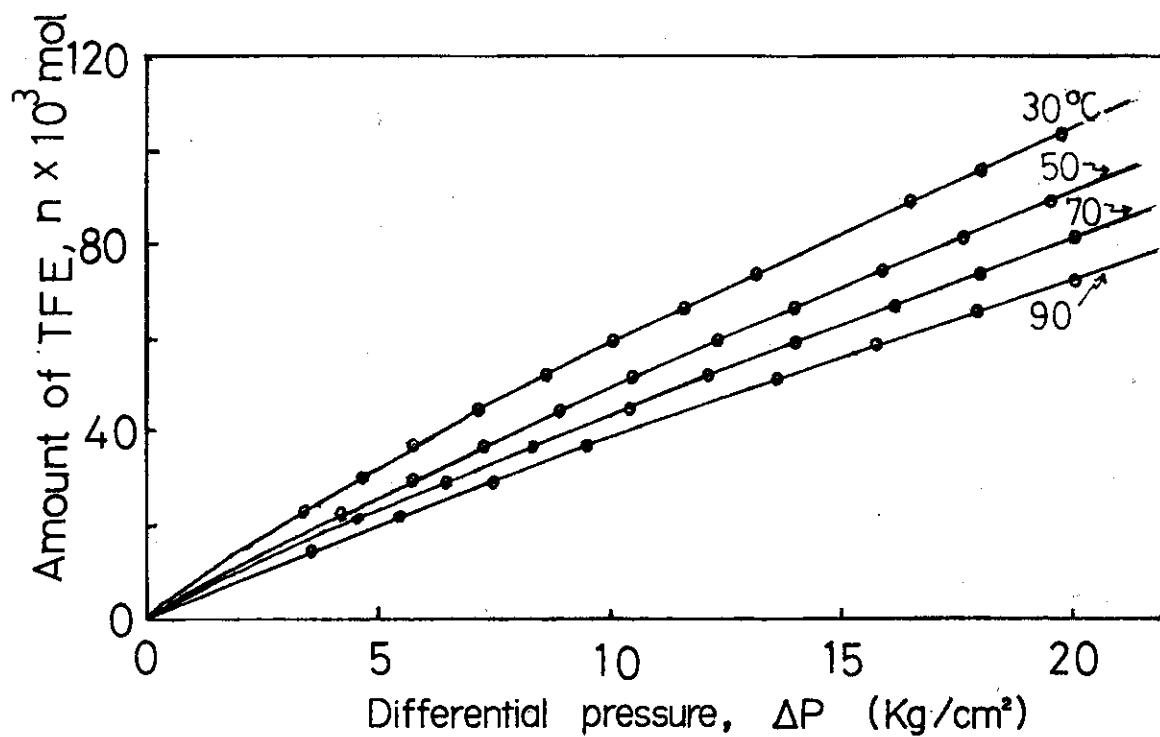


Fig. 3-3. Relation between differential pressure ($\Delta p = p_0 - p$) and amount of TFE withdrawn from a 200 ml reactor containing 150 ml of water and TFE of 20 kg/cm^2 .

Table 3-2

Amount of TFE Charged in the Reactor^a

Temp. (°C)	Pressure (kg/cm ²)	Amount of TFE charged (mmol)		Vapour pressure of water (mmHg)
		from Fig. 3-5	from Fig. 2-2	
30	20	104.1	104.0	32
50	20	90.74	91.0	92
70	20	81.13	83.0	235
90	20	72.70	72.0	530

^aA 200 ml reactor containing 150 ml of water.

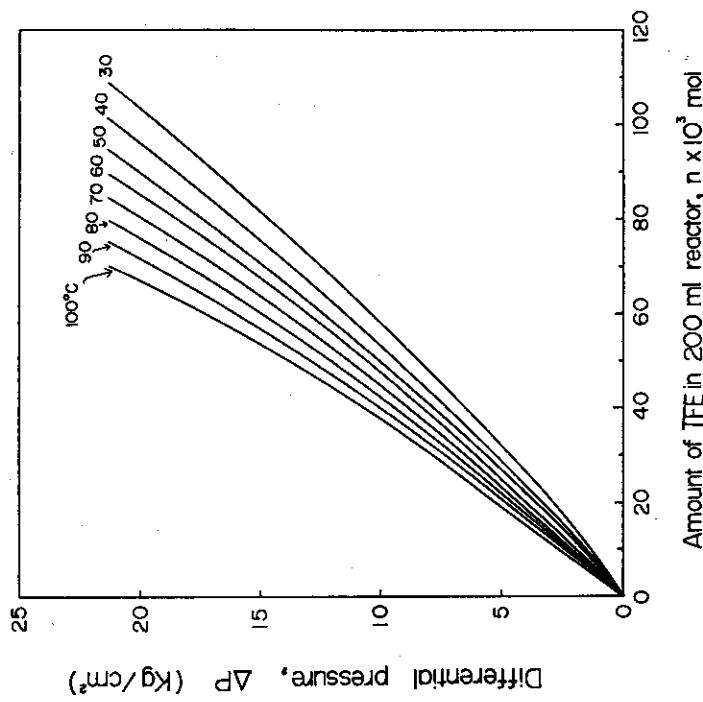


Fig. 3-5. Relation between differential pressure ($\Delta P = P_o - P$, kg/cm^2) and amount of TFE withdrawn from the reactor at initial pressure (P_o) of $20 \text{ kg}/\text{cm}^2$. This relation is used for the determination of polymer yield.

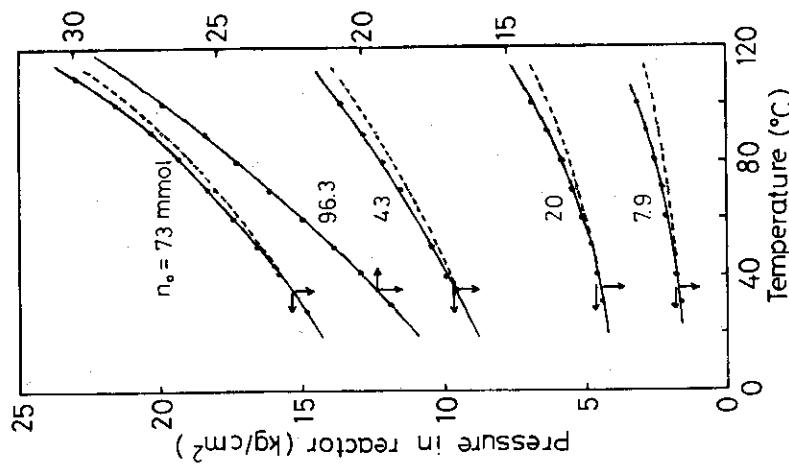


Fig. 3-4. Relation between pressure and temperature at constant amount of TFE charged (n_o) in the reactor.

ジ圧が零になるまでこの操作を繰り返し行った。圧力はストレンゲージを用い記録計から読みとった。Fig. 3-3に反応器の圧力降下 ($\Delta P = P_0 - P$) とTFEの抜き取り量の関係を示した。また、全抜き取り体積から最初の仕込みモノマー量が求まる。この値は先に2ℓ容器(30°C)の圧力変化とモノマー重量の関係を求めた検量線(Fig. 2-2)とよく一致する。

(2) 仕込み量一定で温度を変えたときの圧力変化

(1)の測定方法では温度が高くなると、水の蒸気圧が大きくなり(Table 3-2参照)モノマーを抜き取るときに水蒸気も一緒にでてくる。そこであらかじめ一定量のモノマーを仕込み、温度を変化させたときの圧力変化を測定した。Fig. 3-4にこの結果を示した。ここで破線で示した曲線は(1)で求めた場合である。モノマー仕込み量が少ないほど、また温度が高くなるほど両者の差が大きくなっている。

(3) 検量線の作製

(1)と(2)で測定した結果が高温側で一致しないのは、水蒸気圧の影響によるものである。そこで50°C以上の場合には(2)で求めた値を用いることにした。これらの結果から、まず種々の温度における圧力と仕込みモノマー量の関係が得られる。この関係から、さらに圧力減少量に対応するモノマー量の関係が得られる。この関係をFig. 3-5に示した。この関係を用いて、真の重合曲線を求めることができる。

3.2.4 ポリマー収量および重合速度の測定

ポリマー収量は、重量%(W)、ラテックス中のポリマー濃度 V_1 、および転化率(X)で表わした。また、ラテックスの凝集破壊による凝集ポリマー^{※2}が生成している場合には、凝集ポリマーが水150mℓ中に分散しているものと仮定し、そのポリマー濃度 V_c を計算し、 V_1 に加算し V_{t1} とした。本章では W は用いなかった。しかし第4章以降では用いているのでここに記した。これらの値は次のように定義する。

$$W = \frac{\text{ポリマー(g)}}{\text{ポリマー(g)} + \text{水(g)}} \times 100 \quad (\text{wt - \%})$$

$$V_1 = \frac{\text{ポリマー(g)}}{\text{水 (1000 mℓ)}} \quad (\text{g}/\ell)$$

$$V_c = \frac{\text{凝集ポリマー(g)}}{\text{水 (150mℓ)}} \times 1000 \quad (\text{g}/\ell)$$

$$V_{t1} = V_1 + V_c \quad (\text{g}/\ell)$$

※2 重合反応が水相で起こり、攪拌によるラテックスの破壊で凝集析出したポリマーを凝集ポリマー、気相で重合して生成した白色の水に漏れないポリマーをバルクポリマーと呼ぶ。バルクポリマーは水面上に浮んでいるか、反応器上壁に付着しているのに対し、凝集ポリマーは反応器底部、邪魔板あるいは攪拌羽根に付着しているので、両者の区別は明確に判断できる。これらを総称して析出ポリマーと呼ぶことにした。

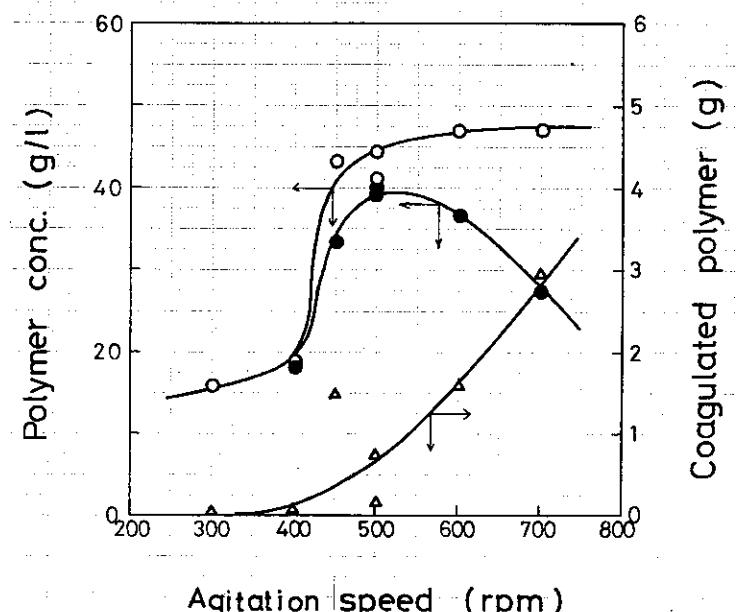


Fig. 3-6. Effects of agitation speed on polymer concentration and amount of coagulated polymer:
 (●) polymer concentration in latex, V_1 ; (○) total polymer concentration; (Δ) amount of coagulated polymer.
 Reaction conditions: reaction time, 2.5 hr; n-hexadecane, 2 ml. Other reaction conditions are as shown in Table 3-1.

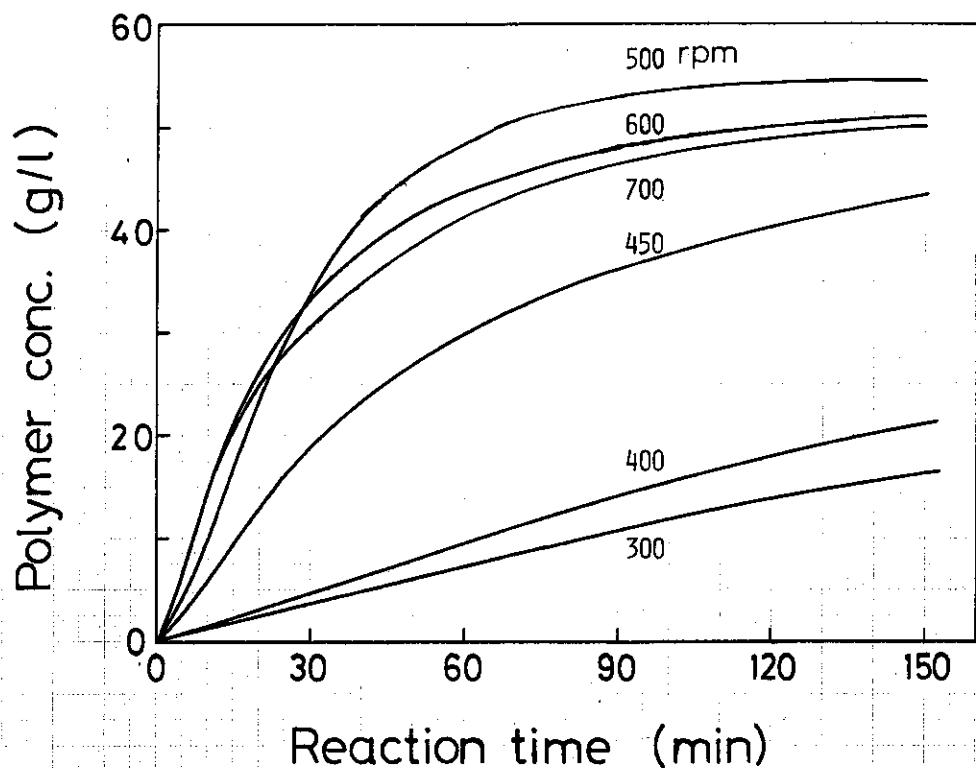


Fig. 3-7. Relation between polymer concentration and reaction time at various agitation speeds.
 Reaction conditions are the same as in Fig. 3-6.

$$V_{t2} = 100 n \times (1000/150) \quad (\text{g}/\ell)$$

$$X = (n/n_0) \times 100 \quad (\text{mol}\%)$$

ここで、 V_{t1} および V_{t2} は、それぞれポリマー重量および圧力変化から計算した単位体積あたりの全体のポリマー濃度 (g/ℓ) を示している。また、 n_0 は仕込みモノマーのモル数であり、 n は反応によって消費されたモノマーのモル数である。

ポリマー収量の濃度表示法としてこのようにいくつかあるが、重合反応機構等を検討するうえで、単位容積当たりの水に対するポリマー重量で表わす方法が便利なので V_1 と V_{t2} をおもに用了た。

重合速度は、転化率 10 ~ 30 % の範囲における重合曲線の勾配から求めた。この範囲での速度は最大重合速度に近い。

PTFE の分子量測定法は 2.2.3 で述べたので、ここでは省略する。

3.3 実験結果および考察

3.3.1 搅拌速度の影響

Fig. 3-6 にポリマー濃度および凝集ポリマー量と搅拌速度の関係を示した。搅拌速度 400 rpm 以下では、ポリマー濃度 (V_{t1}) は極めて低く、400 から 500 rpm になると急激に増加した。500 rpm 以上では搅拌速度によらず V_{t1} はほぼ一定であるが 500 rpm 付近から凝集ポリマー量が加速的に増加し、ラテックス中のポリマー濃度 (V_1) は減少した。

Fig. 3-7 はストレンゲージを用いて測定した全ポリマー濃度 (V_{t2}) と反応時間の関係（重合曲線）を示している。この結果から 500 rpm 以上では、初期の重合速度はほとんど一定で、反応律速になっていることが明らかである。600 および 700 rpm の場合、30 分前後から重合速度が低下してくる。これは搅拌速度が大きくなると、ラテックスに剪断応力が加わり、重合反応中にラテックスの破壊によるポリマー粒子の凝集が起こることによって生長鎖ラジカルが閉じ込められ、みかけ上停止反応が起きたためであろう。

PTFE の分子量も搅拌速度の増加とともに増大し、500 rpm 以上では一定値に近づいた。

以上の結果から、今後の重合実験は搅拌速度 500 rpm で行うこととした。

3.3.2 n -ヘキサデカンの影響

TFE の放射線乳化重合を行う場合に、炭素数 6 以上の炭化水素を少量添加すると気相での重合反応が抑制され、水相での重合反応が効率よく進行することが知られている¹⁾。この機構については明らかでないが、添加効果は顕著である。

Fig. 3-8 はポリマー濃度および析出ポリマー量^{※3}と n-ヘキサデカン添加量の関係を示している。無添加の場合、反応器内に水に漏れないバルクポリマーが生成しており、攪拌羽根や反応器底部に凝集ポリマーが大量に付着していた。n-ヘキサデカンを 1 ml 添加するとバルクポリマーの生成はほとんど認められず、凝集ポリマーの生成も著しく減少した。3 ml 以上添加すると、凝集ポリマーの生成はほとんど認められなかった。また、重合速度および分子量は n-ヘキサデカン無添加系より、添加系において増大する傾向にあるが、2 ml 以上ではほとんど一定であった。これは、無添加の場合には気相での重合反応によるモノマーの消費が急速に起こるため水相でのモノマー濃度が減少したことによると考えられる。

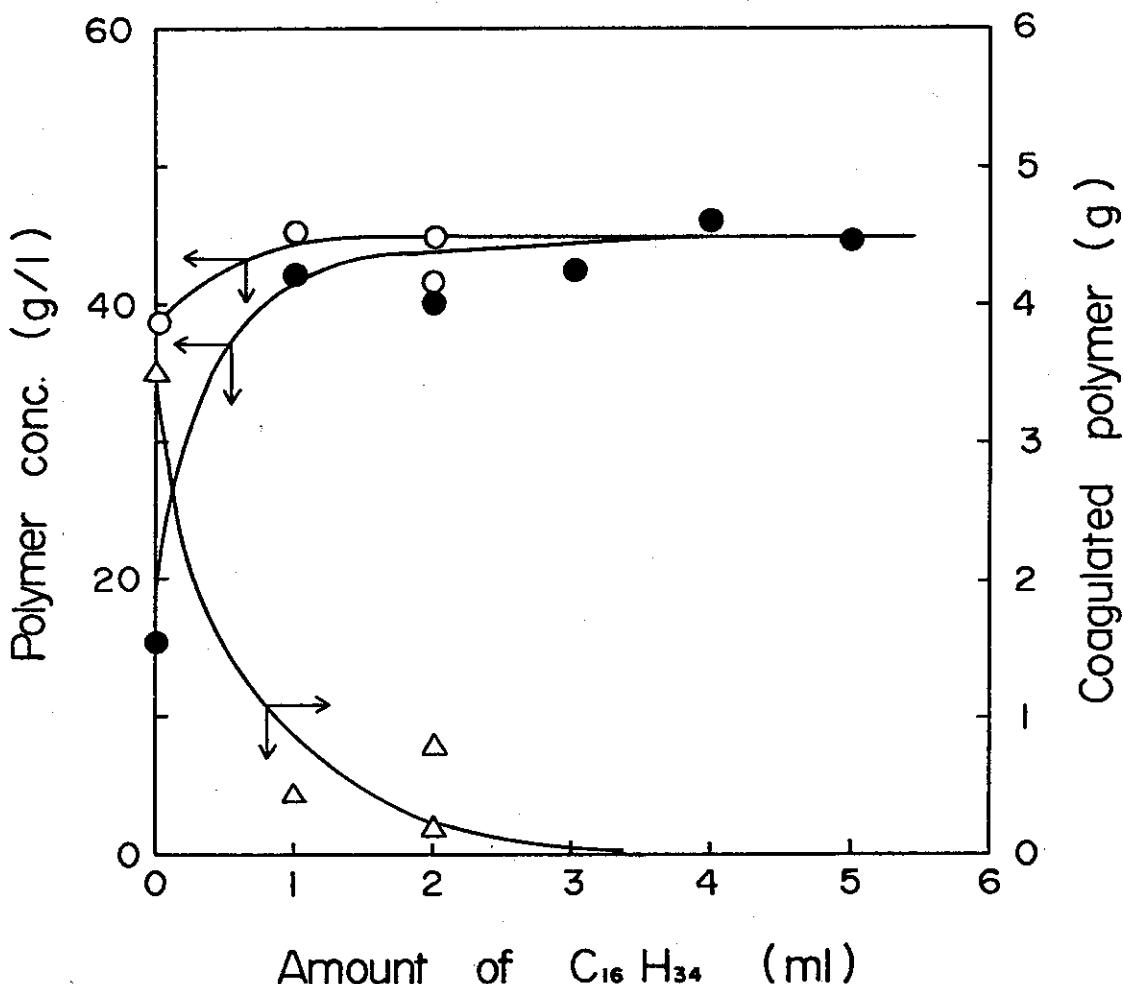


Fig. 3-8. Effects of n-hexadecane on polymer concentration and amount of coagulated polymer.
Symbols are the same as in Fig. 3-6; reaction time, 2.5 hr. Other reaction conditions are as shown in Table 3-1.

※3 バルクポリマーと凝集ポリマーが混在しており、分離して秤量することは困難であり、ここでは析出ポリマーとして示した。

3.3.3 線量率の影響

線量率、圧力および温度に関する実験結果をまとめてTable 3-3に示した。

Fig. 3-9は種々の線量率下における重合曲線を示している。ここで曲線は圧力変化から測定した消費モノマー量(V_{t2})を示しており、プロットした点はラテックス中のポリマー濃度(V_1)である。両者の差は凝集ポリマーの生成によるものである。白および黒で示した点は、ラテックスが安定および不安定であることを表わしている。

Fig. 3-10は種々の線量率下におけるPTFEの分子量と反応時間の関係を示している。反応初期の段階では、ポリマーの分子量が増加することから、生長鎖ラジカルの停止反応は起こりにくいことが示唆される。重合反応後期において分子量が一定であるのは、モノマー濃度の減少によるものであろう。ここに示した分子量はラテックスとして得られたPTFEの値である。

Fig. 3-11は重合速度、全ポリマー濃度(V_{t1})および転化率(X)と線量率の関係を示している。これらの直線の勾配から、重合速度の線量率依存指数は約1.0である。Volkovaら²⁾のバルク重合および藤岡ら³⁾の溶液重合におけるこれらの値は、それぞれ0.6~0.7および0.8である。Fig. 3-11の結果から計算したモノマー消費のG値は $1.65 \times 10^4 \sim 2.90 \times 10^4$ であり、第2章で得られた乳化重合における約 10^6 の値に比較して小さい。転化率10%以下のところでのポリマーフィクスの線量率依存性は $1.4 \times 10^4 \text{ rad/hr}$ 以上では小さい。

Fig. 3-9において白い点で示したポリマーラテックスは安定であったが、黒くぬりつぶした点のポリマーラテックスは重合反応中あるいは反応終了後数十分から数時間は安定に存在したがそれ以上長時間放置しておくと凝集した。このことから、安定なラテックスは線量率が高くなれば得られるというものではなく、全照射線量が大きいかあるいはポリマー濃度が低いならば得られることが明らかである。

PTFEのような疎水性ポリマーが、乳化剤を全く用いることなく安定なラテックスとして得られたことは非常に興味深い。これは放射線分解によって生成したある種の親水基およびポリマーフィクス末端基が乳化剤の役割を果しているものと考えられる。ラテックスの安定性およびその機構については第7章で詳細に検討する。

3.3.4 仕込み圧力の影響

Fig. 3-12は種々の圧力下における重合曲線を示している。同一結果について、転化率と反応時間の関係(time-conversion curve)で示したのがFig. 3-13である。これらの結果から、転化率が40%以下のところでは、仕込み圧力が高いほど重合速度は大きい。しかし、40%を越えると仕込み圧力が20および25 kg/cm²の場合に重合速度の低下が見られる。この現象は3.3.1で述べたように、ラテックスの破壊によって凝集ポリマーが生成したことによる。Fig. 3-14は2.5時間反応した場合の全ポリマー濃度(V_{t1})、ラテックス中のポリマー濃度(V_1)および凝集ポリマー量と仕込み圧力の関係を示している。全ポリマー濃度は仕込み圧力に比例して増加した。ラテックス中のポリマー濃度は仕込み圧力の増加とともに増大するが15 kg/cm²以上ではほぼ一定になり凝集ポリマー量が増大した。このように重合反応中、重合速度の顕著な低下が起こる時必ず凝集ポリマーの生成が観測された。

ポリマーの分子量は仕込み圧力とともに増大するが、15 kg/cm²以上では、ほとんど一定であることをFig. 3-15に示した。

Table 3-3
Effects of Reaction Conditions on Polymer Yield and Molecular Weight

Run no.	Reaction conditions			Reaction time (min)	V_{t_1} (g/liter)	V_{t_2} (g/liter)	Polymer yield (%)	X (%)	Coagulated polymer (g)	$M_n \times 10^{-6}$
	Dose rate (rad/hr)	Pressure (kg/cm ²)	Temperature (°C)							
236	3.0×10^4	20	70	5	5.0	5.0	4.2	7.7	0	0.46
224				15	20.5	20.5	16.1	29.9	0	0.68
225				30	32.3	32.3	33.5	62.2	0	1.10
227				45	36.5	36.5	41.3	76.8	0	1.03
220				60	37.0	43.6	41.9	77.8	0.98	0.75
221				90	47.4	47.4	54.3	100	0	0.94
219	1.9×10^4	20	70	10	6.8	6.8	6.3	11.8	0	0.69
237				30	23.8	27.3	24.7	45.8	0.54	0.79
222				60	27.3	37.9	39.9	74.1	1.58	1.30
223	1.4×10^4	20	70	15	6.0	6.0	5.0	9.3	0	1.55
230				30	17.0	17.0	16.7	31.0	0	0.57
231				60	15.5	25.1	24.5	45.5	1.44	1.50
235				90	18.7	35.9	33.9	63.0	2.57	2.90
234	8.6×10^3	20	70	60	5.5	5.5	6.7	12.4	0	3.05
229				120	13.8	29.4	28.3	52.5	2.34	3.00
226	5.7×10^3	20	70	60	3.6	3.6	3.7	6.8	0	1.25
239				120	11.8	11.8	10.3	19.2	0	2.70
238										
233	3.0×10^4	25	70	60	30.2	43.0	51.4	66.9	1.92	0.88
232		15			35.5	35.5	33.4	86.7	0	1.03
228		10			20.1	20.1	20.3	82.4	0	0.46
248		5			10.2	10.2	9.7	81.1	0	0.21
250		2			5	0.08	0.08	...	0	...
251				10	0.10	0.10	0.10	...	0	...
252				20	0.40	0.40	0.40	...	0	...
253				30	0.95	0.95	0.95	...	0	...
249				60	3.41	3.41	3.40	72.4	0	0.24
246	3.0×10^4	20	30	60	25.3	38.7	35.1	50.7	2.01	0.29
247		40			26.5	39.5	36.7	56.9	1.94	0.42
240		50			33.0	40.4	41.5	68.6	1.10	0.55
242		60			34.0	45.8	44.0	77.0	1.78	0.83
241		80			44.4	46.2	44.2	86.7	0.27	2.40
243		90			36.8	38.2	40.0	83.3	0.21	0.57
244		100			34.2	34.2	31.0	69.2	0	1.45
245		110			16.2	16.2	16.4	39.3	0	0.85

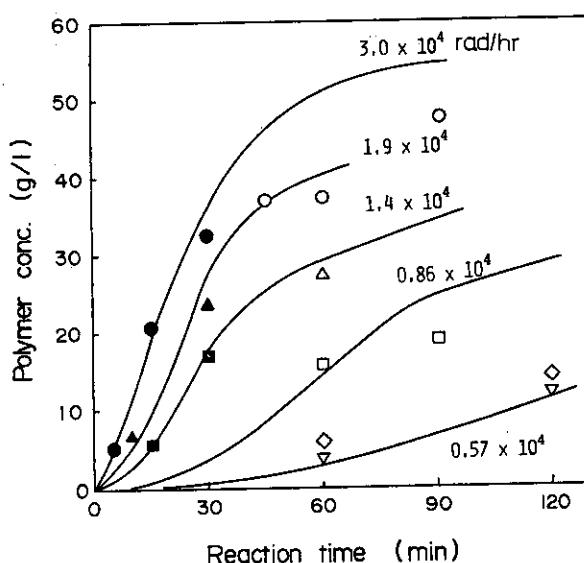


Fig. 3-9. Relation between polymer concentration and reaction time at various dose rates:

(○, ●) 3.0×10^4 ; (△, ▲) 1.9×10^4 ; (□, ■) 1.4×10^4 ;
(◇) 0.86×10^4 ; (▽) 0.57×10^4 rad/hr.

Other reaction conditions are as shown in Tables 3-1 and 3-3. Symbols represent polymer concentration in latex, V_1 , and open symbols indicate stable latex and closed symbols less stable latex which coagulate in a few hours after polymerization.

Solid lines are amount of polymerized monomer calculated from pressure change by using Fig. 3-5, V_{t2} .

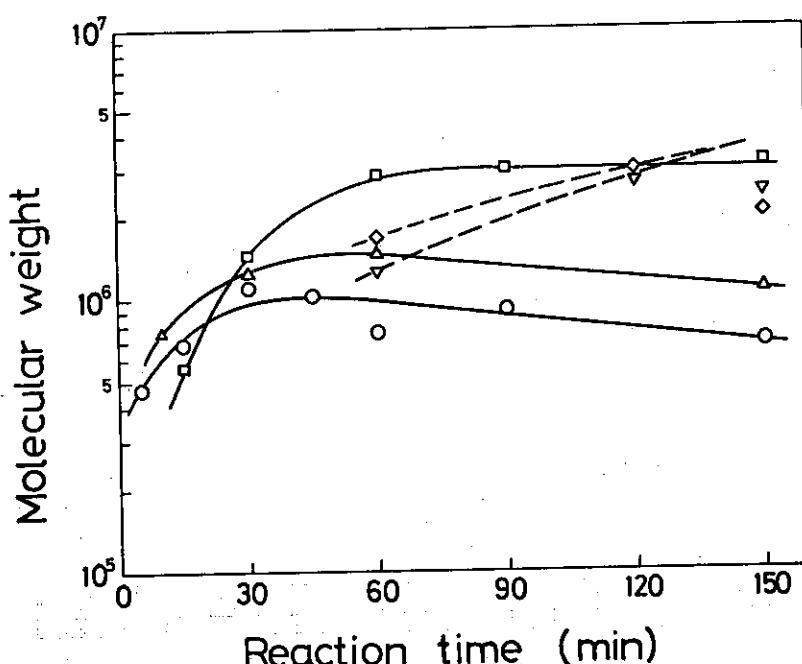


Fig. 3-10. Relation between polymer molecular weight and reaction time at various dose rates.

Symbols and reaction conditions are the same as in Fig. 3-9.

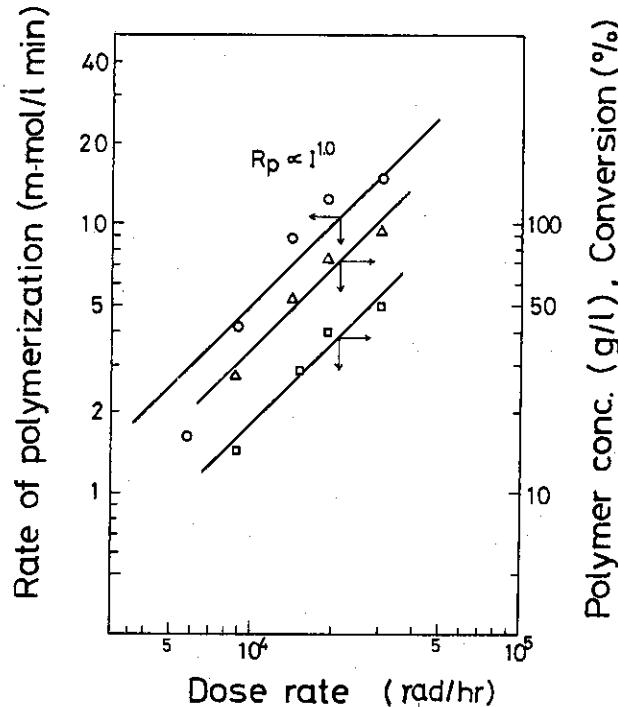


Fig. 3-11. Logarithmic plots of polymerization rate, polymer concentration and conversion at 1 hr as a function of dose rate.

Reaction conditions are the same as in Fig. 3-9.

(○) rate of polymerization; (□) total polymer concentration; (△) conversion.

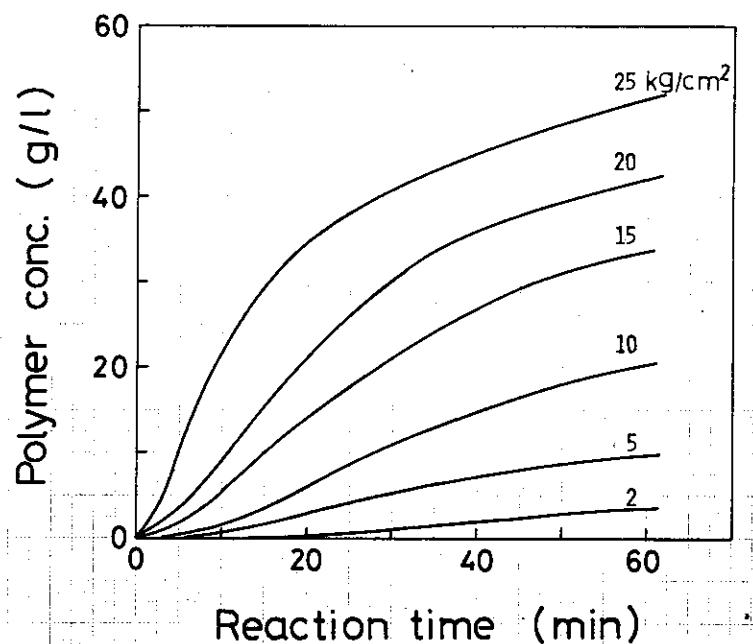


Fig. 3-12. Relation between total polymer concentration (V_{t_2}) and reaction time at various pressures.

Reaction conditions are as shown in Tables 3-1 and 3-3.

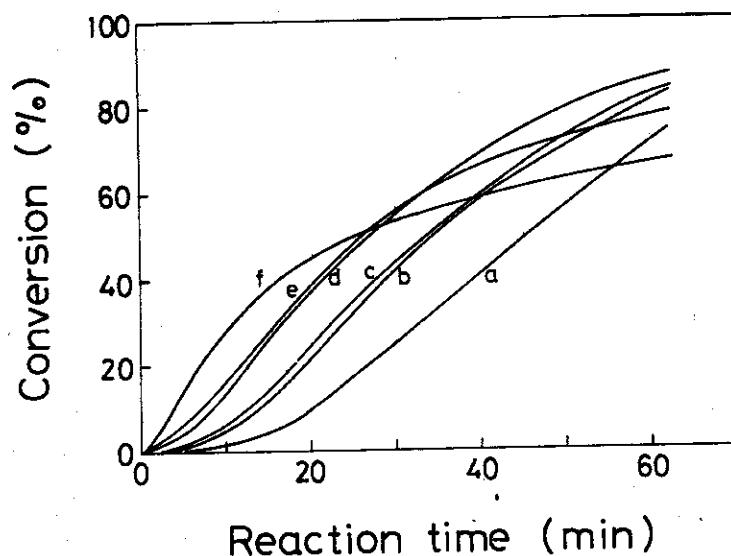


Fig. 3-13. Relation between conversion and reaction time at various pressures:
 a, 2; b, 5; c, 10; d, 15; e, 20; f, 25 kg/cm².
 Reaction conditions are as shown in Tables 3-1 and 3-3.

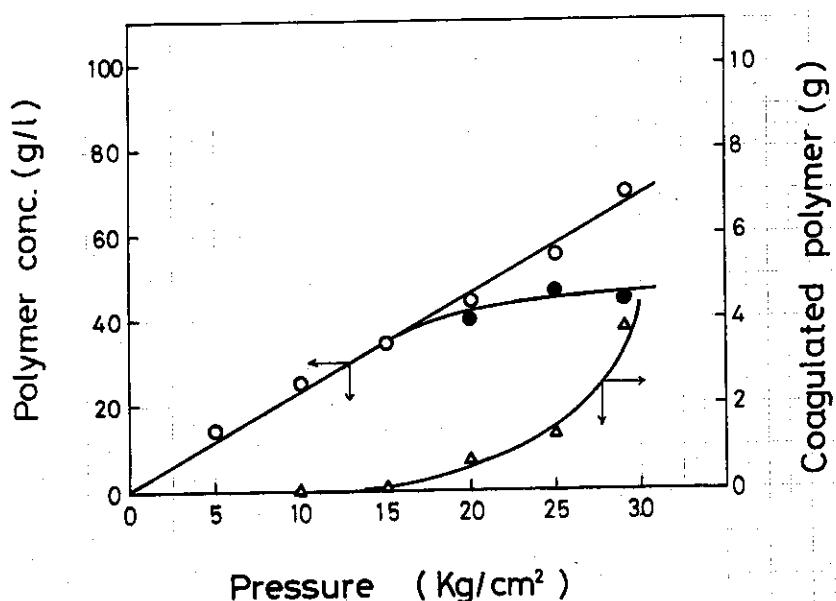


Fig. 3-14. Effects of initial pressure on polymer concentration and amount of coagulated polymer. Symbols are the same as in Fig. 3-6. Reaction conditions: reaction time, 2.5 hr; n-hexadecane, 2 ml. Other reaction conditions are as shown in Table 3-1.

Fig. 3 - 16 は Fig. 3 - 12 に示した重合曲線の勾配から求めた重合速度と仕込み圧力を示している。重合速度は 10 kg/cm^2 以下では仕込み圧力に比例しているが、 10 kg/cm^2 以上になると仕込み圧力とともに重合速度は著しく増大した。

3.3.5 溫度の影響

Fig. 3 - 17 は仕込み圧力 20 kg/cm^2 で、反応温度 30°C から 110°C の範囲において転化率と反応時間の関係を示している。転化率が 10 % 前後の重合反応初期には、重合速度は 30°C から 80°C の範囲ではほとんど一定であるが、さらに温度が高くなると幾分低下した。

この場合にも、反応温度 50°C 以下で転化率が 20 ~ 30 % 付近に達すると重合速度の低下が見られる。前述したように、この現象が観測された場合には凝集ポリマーの生成が認められる。特に 30°C では凝集ポリマーのみならず気相で生成した白色の水に漏れないバルクポリマーが多く認められた。このように温度低下による析出ポリマーの増加現象は、n-ヘキサデカンの蒸気圧が低下したためである。すなわち、n-ヘキサデカン添加量を減少させたのと同じ効果による。

Fig. 3 - 18 に示すように、ポリマーの分子量は 80°C 付近で最大になっており、重合速度の傾向と一致している。重合速度および分子量が 80°C 以上で低下してくるのは、ポリマー鎖ラジカルの動きやすさ (mobility) が増大することによって、ラジカルの蓄積が減少していくことおよびその寿命が短くなることに起因すると考えられる。上述の現象は、高い結晶化度を有する PTFE 中のラジカル濃度は温度の上昇とともにゆっくり減少し、 80°C 以上になると急激に減少するという、電子スピン共鳴 (ESR) の実験結果によって支持される。⁴⁾

3.3.6 重合反応機構

本重合反応において、PTFE ポリマーは直徑 $1000 \sim 2000 \text{ \AA}$ の粒子として水相に分散したラテックス状で得られる。これらの粒子径および粒子数は反応条件に密接に関係する。また、重合挙動は乳化剤を用いた通常の乳化重合の挙動に似ている。

一次ラジカルは水および量的には少ないが TFE モノマーの放射線分解によっても生成する。この反応系では、モノマーより水の割合の方がはるかに大きい (例えば、 70°C , 20 kg/cm^2 の場合のモル比は $8.33 / 0.081 = 103$ である) ことから、大部分の開始ラジカルは水の放射線分解によって生成した OH^\bullet , H^\bullet および e_{aq}^- ($e_{\text{aq}}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}^\bullet$)⁵⁾ である。

初期の段階において、水相に溶解しているモノマーは、これらの開始ラジカルと反応してポリマー鎖を生成し、これらが集合して粒子核を形成する。この核形成、すなわち粒子の発生は照射による反応開始後数分以内に起こる。その後は、重合反応の進行につれて粒子成長を継続する。これらは第 4 章で詳しく検討する。

本重合反応で得られた重合したままの PTFE (以下 as-polymerized PTFE と呼ぶ) の結晶化度は高く 90 % 前後に達している。また、ポリマー粒子を形成している分子鎖は剛直である (第 8 章～第 9 章参照)。それゆえ、モノマーは粒子内部へほとんど拡散しないものと推測される。その結果、重合反応中にラテックスの凝集が起こると、重合速度も低下する。

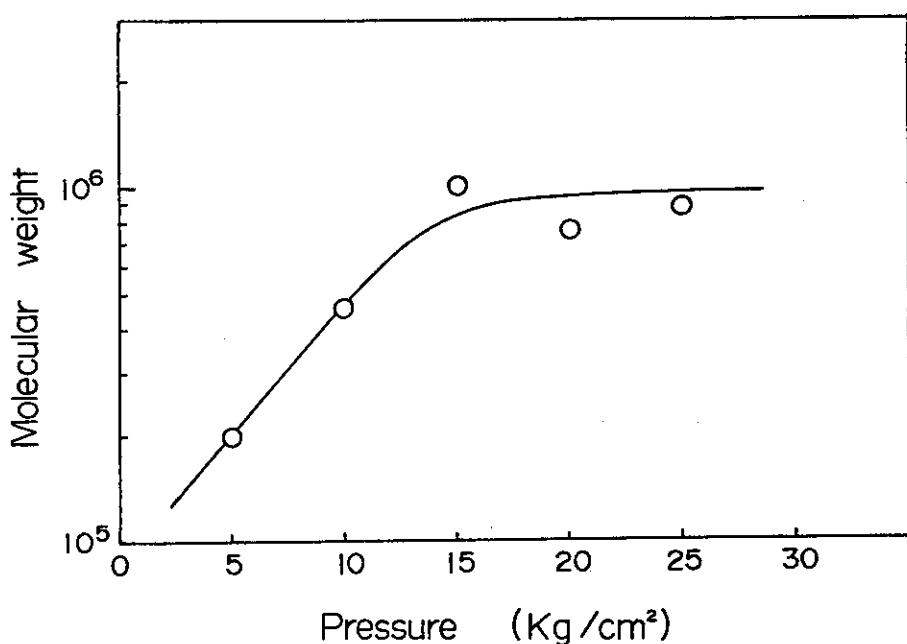


Fig. 3-15. Effect of initial pressure on polymer molecular weight: reaction time, 1 hr; other reaction conditions are the same as in Fig. 3-12.

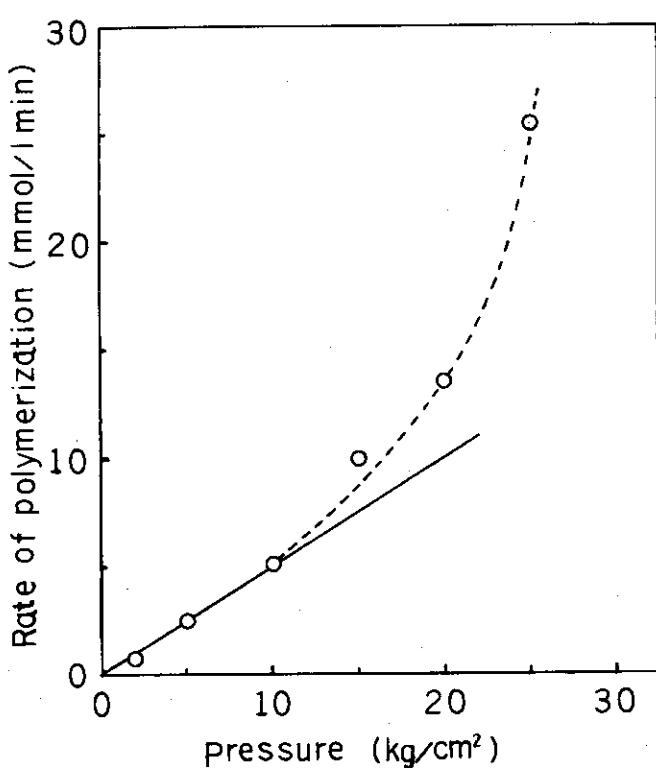


Fig. 3-16. Effect of pressure on the rate of polymerization. Reaction conditions are the same as in Fig. 3-12.

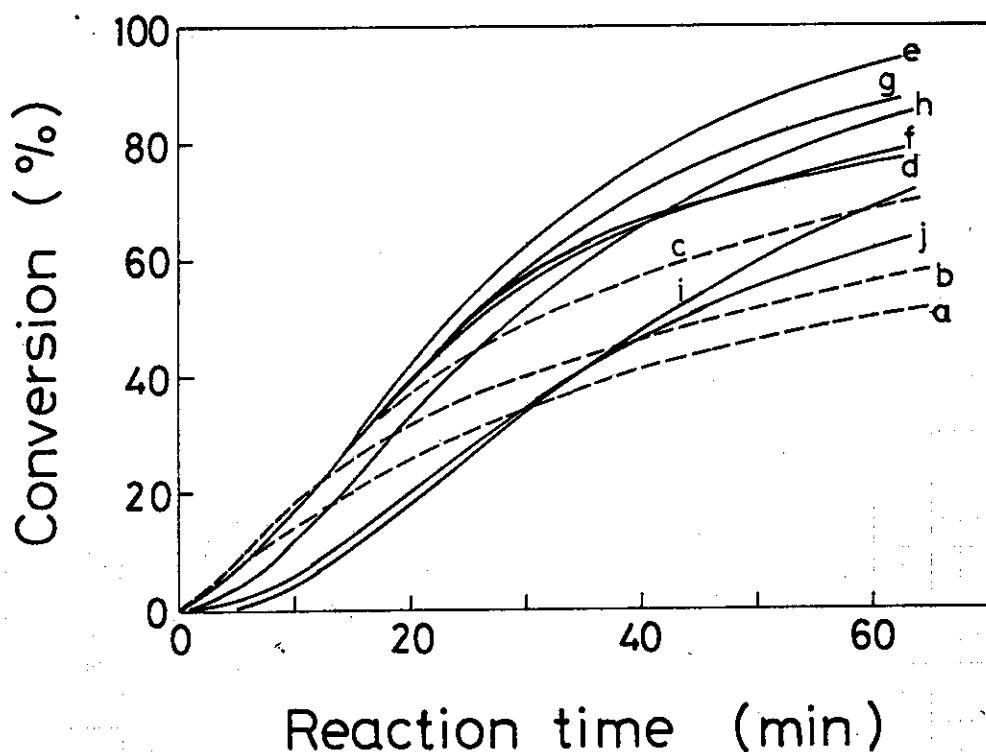


Fig. 3-17. Relation between conversion and reaction time at various temperatures: a, 30°; b, 40°; c, 50°; d, 60°; e, 70°; f, 70°; g, 80°; h, 90°; i, 100°; j, 110°C.
Reaction conditions are shown in Tables 3-1 and 3-3.

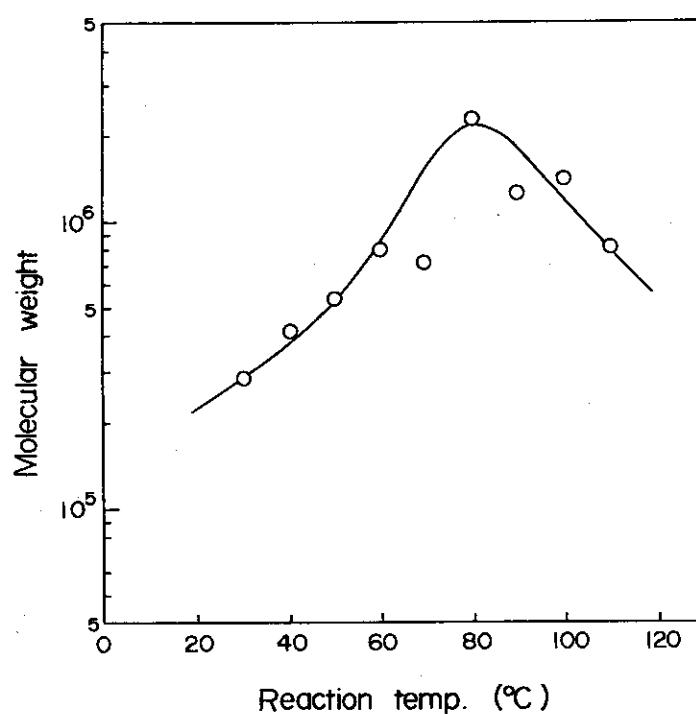


Fig. 3-18. Effect of temperature on polymer molecular weight: reaction time, 1 hr; other reaction conditions are as shown in Tables 3-1 and 3-3.

3.4 総 括

乳化剤不在下で疎水性ポリマーであるPTFEを水相に安定に分散した状態を得るには、重合反応条件に制約がある。本章では、以下に述べるごとくこれらの条件を明らかにすることことができた。また、重合速度および分子量と反応条件の関係も明らかにした。

重合速度 R_p 、分子量 \bar{M}_n およびラテックスの凝集析出と反応条件の関係を以下に列挙する。

(1) 搅拌速度

500 rpmまでは搅拌速度の増加とともに R_p 、 \bar{M}_n ともに増大したが、500 rpm以上では一定となった。ラテックスの凝集析出は 500 rpmまではほとんど起こらないが 600 rpm以上になると急激に増大した。

(2) n-ヘキサデカン添加量

R_p は 3 ml 以上ではほとんど一定であった。 \bar{M}_n は 2 ~ 5 ml の範囲で一定であり、無添加の場合より大きかった。ラテックスの凝集析出は無添加の場合顕著であるが 3 ml 以上ではほとんど認められなかった。

(3) 線量率(I)

$R_p \propto C I^{1.0}$ であり、 \bar{M}_n は転化率 10 %付近では線量率にほとんど依存しない。ラテックスの凝集析出は反応初期にはほとんど起こらないが、ポリマー濃度が高くなるにつれて凝集析出が起きた。ラテックスの安定性は単純に線量率に依存するのではなくて、全照射線量とポリマー濃度によって支配される。

(4) 仕込み圧力(P)

$R_p \propto P$ ($P < 10 \text{ kg/cm}^2$) である。 \bar{M}_n は 2 ~ 15 kg/cm^2 では P の増加とともに増大するが 15 kg/cm^2 以上ではほとんど一定であった。ラテックスの凝集析出は 20 kg/cm^2 以上になると急速に増大した。

(5) 反応温度

70 °C付近で R_p 、 \bar{M}_n ともに最大となった。ラテックスの凝集析出は 50 °C以下になると急速に増大した。80 °C以上ではほとんど凝集ポリマーの生成は認められなかった。

以上反応条件による影響を列挙したが、ここで得られたPTFEの分子量は $10^5 \sim 10^6$ であり、最大でも 3×10^6 程度で、第2章で期待されたような高分子量PTFEは得られなかった。しかしこれらの実験を開始する前の予備実験では 4×10^7 に達する高分子量PTFEが得られたこともあるので、この原因については第6章で検討する。

重合反応中にPTFEポリマーラテックスが凝集を起こすと、重合速度の低下が見られた。このことから、重合反応はおもにポリマー粒子表面で進行していることが推測される。これらは次章で詳細に検討する。

参 考 文 献

- 1) 米谷穰, 吉村達四郎, 藤井恒男, 特公昭43-4866, 43-12817 (1968).
- 2) E. V. Volkova, P. V. Zimakov, A. V. Fokin, Dokl. Chem., 167, 416 (1966).
- 3) 藤岡修二, 篠原康夫, 中村直, 工化誌, 73, 184, 188, 192 (1970).
- 4) 瀬口忠男, 私信.
- 5) E. J. Hart, Radiation Res. Rev., 3, 285 (1972).

第4章

乳化剤不在化におけるテトラフルオロエチレン の放射線乳化重合、粒子生成の挙動に基づく重 合反応機構

4.1 緒 言

乳化重合の動力学はHarkinsの仮説¹⁾およびSmith Ewartの理論²⁾に基づいて論じられてきた。この理論によると乳化重合の動力学は次の二つの段階に分けられる；(1)水相で発生したラジカルがミセルへ侵入してポリマー粒子を生成する段階、(2)ポリマー粒子が成長する段階。この前提に立って、彼らの論文の第Ⅰ部では重合速度に関係する因子として；(1)フリーラジカルの生成速度、(2)ポリマー粒子からのフリーラジカルの離脱速度、(3)ポリマー粒子と水溶液中のフリーラジカルの停止速度、(4)ポリマー粒子の大きさとその数、以上四つを考えている。これらの因子をもとに、重合速度式について三つの場合に分けて導いている。一般によく知られているのは、このうちの一つで、重合速度 R_p は $R_p = k_p [M] N / 2$ で表される。ここで $[M]$ はモノマー濃度、Nは粒子数である。第Ⅱ部はHarkinsの仮説に基づいており、ミセルを形成しないで水中に溶解している乳化剤およびモノマーに吸着した乳化剤は全体からみて少ないので無視し、水相で発生したラジカルはすべてミセルに捕えられるとして、粒子数Nについて次式を導いている。

$$N = K (\rho/\mu)^{0.4} (a_s S)^{0.6} \quad 0.37 < K < 0.53$$

ここで ρ はラジカル生成速度、 μ は体積増加速度、 a_s は乳化剤の粒子表面への吸着面積、Sは乳化剤濃度である。

しかし、近年この理論では説明できない多くの乳化重合系が見いだされ、新しい概念が提案されてきている³⁻⁶⁾。Roe³⁾は乳化重合における粒子の発生について多くの実験データに基づいて、Smith-Ewartの理論を再検討した。彼によると、粒子の発生はミセルの存在には無関係であり水相に溶解（可溶化ではない）したモノマー分子とフリーラジカルの相互作用で生ずる。そして新しい粒子は十分な乳化剤の吸着によって安定性を保つことが可能な限り発生し続け、もはや安定性を保ち得ないほどに乳化剤濃度が低下したところで粒子の発生は終了する。すなわち、乳化剤の濃度とその効果の程度によって粒子数は決定されることを提唱した。

さらに、最近多くの研究者によって過硫酸カリウム ($K_2S_2O_8$) を開始剤に用いて、スチレン⁷⁻¹²⁾、メタクリル酸メチル^{11, B)}、およびスチレン-ブタジエン¹²⁾の乳化剤不在下の乳化重合 (emulsifier-free emulsion polymerization) が研究されている。Goodwinらによると、スチレンのようにはとんど水に溶解しないモノマーの乳化剤不在下の乳化重合は水相の SO_4^{2-} ・イオンラジカルによって開始される、ひきつづき表面活性なオリゴマーが生成し、これが成長、会合し粒子を発生する。この段階で粒子はモノマーによって膨潤する。このようにして発生した小さな一次粒子はコロイド的には不安定であり、粒子表面に十分な極性基が形成された段階で安定になる。

前章では、乳化剤不在下におけるTFEの放射線乳化重合について反応条件の重合速度、分子量およびラテックスの安定性におよぼす影響を明らかにした。乳化剤や SO_4^{2-} 基のようなラテックス粒子の安定化に寄与する化学種が存在しないにもかかわらず、PTFEのような疎水性ポリマーが安定なラテックスとして得られるという事実は、上述したように粒子発生機構の解明という

観点から特に興味深い。

本章の目的は、本重合反応系の粒子発生機構を検討し重合反応機構を明らかにすることである。そのために、重合反応初期の段階におけるPTFE ラテックス粒子の形態を電子顕微鏡を用いて検討した。また、粒子径と粒子数におよぼす反応条件の影響を明らかにした。

4.2 実験方法

4.2.1 重合反応

重合実験装置および操作方法等は第3章と同じである。標準反応条件は：線量率、 3×10^4 rad/hr；温度、70 °C；仕込み圧力、20 kg/cm²；n-ヘキサデカン、4 mL；蒸留水、150 mL；攪拌速度、500 rpmである。

4.2.2 粒子径および粒子径分布の測定

ラテックス中のポリマー粒子径およびその分布は電子顕微鏡と粒子分布測定装置（遠心沈降法）を用いて測定した。

(1) 電子顕微鏡法

2.2.4で述べたように、約2 mLの蒸留水にPTFE ラテックスをピペットで2~3滴、滴下希釈したものを測定試料とした。この場合カーボン膜上に滴下した。今回は短期間の反応で得られたラテックスは反応終了後数十分ないし数時間放置しておくと凝集をおこし、測定できなくなることが予測されていたので、あらかじめ電子顕微鏡測定用メッシュを用意しておき、反応終了後30分以内にラテックスを滴下した。

一般に、電子顕微鏡写真から測定される粒子径は：

$$D_n = \sum f_i D_i / \sum f_i \quad (1)$$

であらわされる。ここで、 D_n は数平均粒子径、 f_i は粒子径 D_i の粒子の分率である。

電子顕微鏡写真から明らかなように、PTFE 粒子は球形にはなっておらず、分子量によって棒状から粒子状へと変る。そこで Fig. 4-1 に示したように粒子の形状を回転橍円体として近似することにした。長軸Aと短軸Bを約100個の粒子について測定した。これらの平均値 \bar{A} および \bar{B} を用いて、粒子径および粒子数を計算した。 x 軸のまわりの回転橍円体の体積 v_x は次のように表される。

$$v_x = 1/6 \cdot \pi \bar{A} \bar{B} = 4/3 \cdot \pi ab^2 \quad (2)$$

粒子径を示すのにパラメーターが \bar{A} と \bar{B} の二つでは比較しにくい。そこで v_x に等しい球の体積 v_x から計算される粒子半径 \bar{r} を用いることにした。 $a/b = C$ とおくと \bar{r} は次式で表される。

$$\bar{r} = a \cdot C^{-2/3} \quad (3)$$

水1 mL当たりの粒子数 n_p は次式から計算される。

$$n_p = V_{t1} \times 10^{-3} / \rho v_x \quad (4)$$

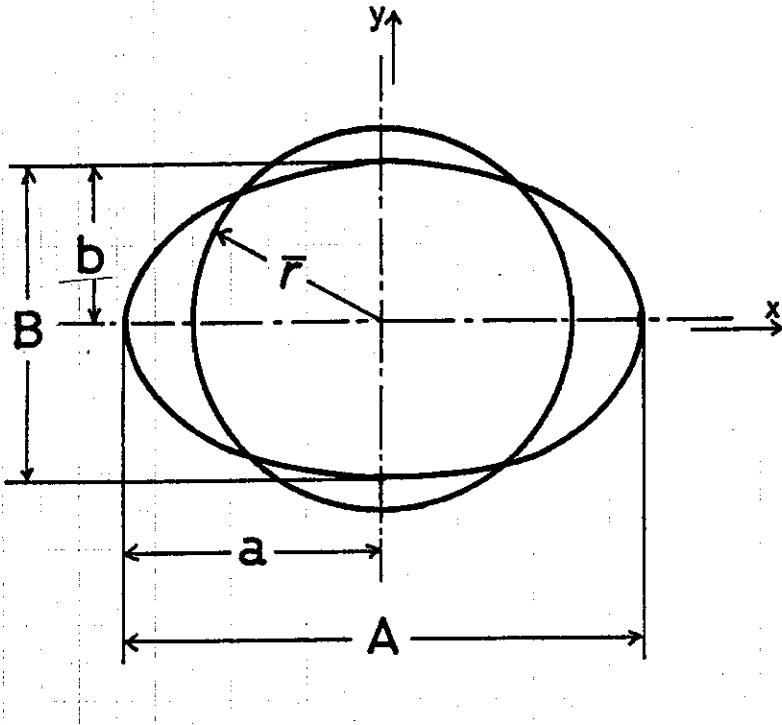


Fig. 4-1. Schematic representation of PTFE particle as ellipsoidal shape.

$$\bar{r} = a \cdot c^{-2/3} \quad (c = a/b)$$

ここで ρv_x は粒子 1 個の重さ, ρ は PTFE の密度 (2.2 g/cm^3), V_{t1} はポリマー濃度 ($\text{g}/\ell \text{-H}_2\text{O}$) である。

粒子 1 個当りのポリマー鎖数は n_c/n_p で表される。ここで n_c は水 $1 \text{ m}\ell$ 当りのポリマー鎖数であり, 次式で表される。

$$n_c = 6.02 \times 10^{16} \cdot V_{t1} / \bar{M}_n \quad (5)$$

(2) 遠心沈降法¹⁴⁾

粒子径および粒子径分布は沈降速度を測定することによって求めることができる。ユニオン技術社製の自動粒子径分布測定装置, PA-101 型を用いた。粒子径 D (cm) は Stokes の法則から導かれ, 次式で表される:

$$D = \left[\frac{18 \eta_0 \ln(x/x_0)}{(\rho - \rho_0) \omega^2 t} \right] = K \left[\frac{1}{t} \right]^{1/2} \quad (6)$$

ここで ω は回転の角速度で $2\pi \times \text{rpm} / 60$ (ラジアン/sec), t は沈降時間 (sec), η_0 は 25°C における水の粘性率 (0.8937 cp), ρ_0 は 25°C における水の密度 (0.996 g/cm^3), ρ はポリマー密度 (2.2 g/cm^3), x は回転の中心から光線までの距離 (10 cm), x_0 は回転の中心から試料セルの液体表面までの距離 (9 cm) である。測定は波長 5000 \AA の可視光線を用い, 回転速

度 1750 rpm および 2850 rpm で行った。吸光度は沈降時間(t)の関数として連続的に記録された。粒子径分布はこの関係と(6)式を用いて計算した。詳しい計算方法は後述する。数平均粒子径(D_n) 面積平均粒子径(D_s) および重量平均粒子径(D_w) は、それぞれ(1), (7), (8)式で定義される。

$$D_s = \Sigma f_i D_i^3 / \Sigma f_i D_i^2 \quad (7)$$

$$D_w = \Sigma f_i D_i^4 / \Sigma f_i D_i^3 \quad (8)$$

D_w / D_n の値は粒子径分布の大きさをあらわしている。

回転モーターによる発熱のために、測定中に試料温度は 20 °C から 30 °C 近くに上昇した。この温度変化によって生ずる粒子径の測定誤差は約 10 % である。透過率 10 ~ 63 %, すなわちポリマー濃度 4.6 ~ 4.6 g/ℓ の範囲で、粒子径分布に対するポリマー濃度の影響を検討した。その結果ポリマー濃度が 12 g/ℓ 以下（透過率 40 % 以上）では粒子径分布は濃度によって影響されないことが明らかになった。そこで、大部分の試料の濃度は透過率 53 ± 2 % (6 ± 1 g/ℓ) に調整してから測定した。

[Appendix]

粒子径分布の計算方法について具体的に示す。本文中に記した数値を入れると、K の値は次表のように求まる。

回転速度 (rpm)	温 度		
	20 °C	25 °C	30 °C
1750	6.860×10^4	6.485×10^4	6.138×10^4
2850	4.212×10^4	3.982×10^4	3.769×10^4

この K を用いると(6)式から沈降時間 t (sec) が既知ならば粒子径(Å)は求められる。

吸光度 ($\ln I_0 / I$) と粒子濃度の関係は、

$$\ln I_0 / I = \Sigma Q_i n_i D_i^2 \quad (1)$$

ここで、 Q_i は直径 D_i の粒子の光散乱係数、 n_i は D_i なる粒子の個数である。

Q_i は次式で表される (H. C. Van de Hulst, "Light Scattering by Small Particles" John Wiley & Sons, Inc., London Chapman Hall Ltd. 1957, P. 172, P. 394)

$$Q_i = 2 - \frac{4}{\beta_i} \sin \beta_i + \frac{4}{\beta_i^2} (1 - \cos \beta_i) \quad (2)$$

ここで、 $\beta_i = (2 \pi D_i / \lambda) (m - 1)$ (ラジアン)

$\lambda = 5000 \text{ \AA}$ (測定波長)

$m = n_{\text{PTFE}} / n_{\text{H}_2\text{O}}$ (粒子と分散媒との屈折率比)

$$= 1.35 / 1.333 = 1.0128 \quad (20 \text{ °C})$$

これらの値を(1)に代入すると、

$$\beta_i = 7.6655 \times 10^{-5} D_i \quad (\text{ここで } D_i \text{ は } \text{\AA})$$

$D_i < 1 \times 10^4 \text{ \AA}$ 以下では、 Q_i と D_i はほぼ直線関係が得られる。ここでは次の近似式を用いた。

$$\log Q_i = 1.978 \log D_i - 9.809 \quad (2)$$

粒子濃度と吸光度の間に直線関係が成立するような低濃度領域で、直径 D_i なる粒子 n_i 個によって生ずる吸光度の変化は、

$$\Delta \ln (I_0/I) = Q_i n_i D_i^2 \quad (3)$$

$$\Delta \ln (I_0/I)/Q_i = n_i D_i^2 = X_i \quad (4)$$

直径 D_i なる粒子の全粒子に対する頻度 f_i および累積頻度 R_i は次のようになる。

$$f_i = n_i D_i^2 / \sum_{i=1}^n n_i D_i^2 = X_i / \sum_{i=1}^n X_i \quad (5)$$

$$R_i = \sum_{j=1}^i n_j D_j^2 / \sum_{i=1}^n n_i D_i^2 = \sum_{j=1}^i X_j / \sum_{i=1}^n X_i \quad (6)$$

これにより求まる粒子径分布は、いずれも光透過法で測定しているので面積を基準とした値であるが、(4), (5), (6)式において、 X_i/D_i^P の項を導入することによって、種々の基準とした値が求められる。たとえば、 $P = -1$ では重量基準 (D_w)、 $P = 0$ では面積基準 (D_s)、 $P = 1$ では長さ基準 (D_l)、および $P = 2$ では個数基準 (D_n) が求められる。

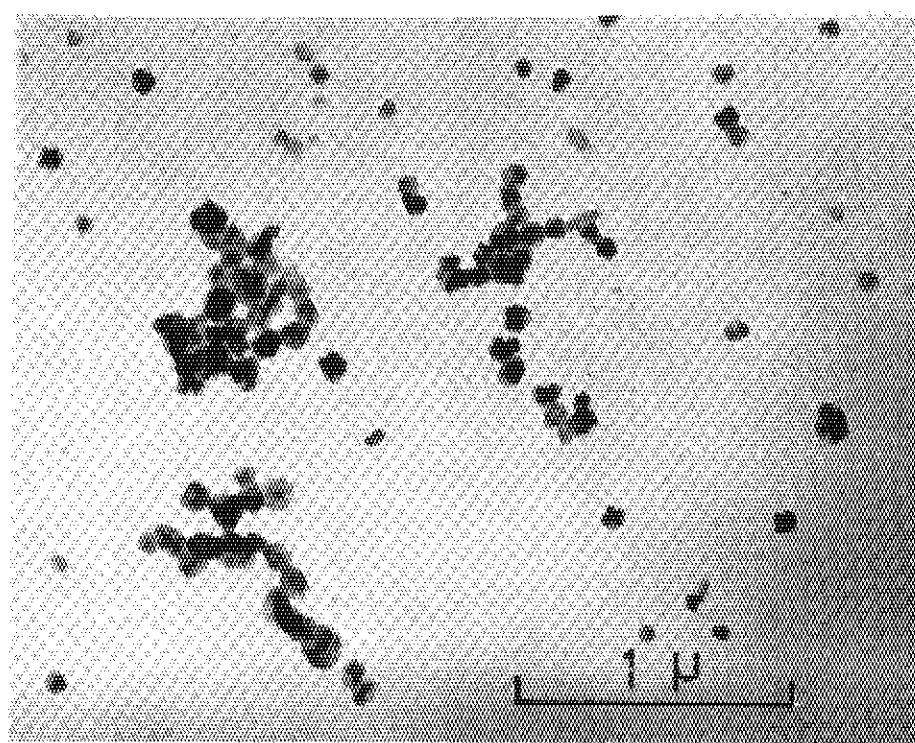
平均粒子径および粒子径分布の計算は横川ヒュレットパッカード株製の 2100 A 型計算機を用いて行った。

4.3 実験結果および考察

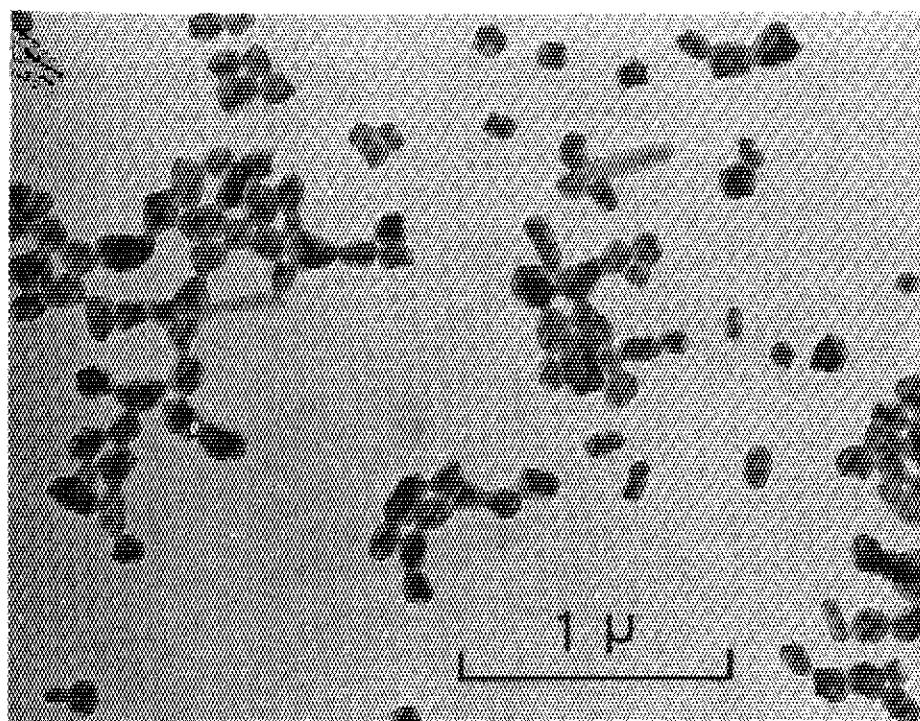
4.3.1 PTFE ラテックス粒子の電子顕微鏡写真

Fig. 4-2 に仕込み圧力 20 kg/cm^2 で反応時間を変えた場合に得られたPTFE ラテックス粒子の電子顕微鏡写真を示した。反応時間 5 分ですでに粒子は形成されており、纖維状あるいは棒状の形態のものは認められなかった (Fig. 4-2 a)。これはPTFE の分子量がすでに 4.6×10^5 に達していることから、乳化重合で得られたPTFE ラテックスの形態 (第2章参照) からも予想される。Fig. 4-2 a ~ 4-2 c で明らかなように、これらの粒子は反応時間とともに生長しているが、30 分以上 (Fig. 4-2 d および 4-2 e) ではほとんど同じ大きさであった。これは前章のFig. 3-13 (曲線e) に示されるように、30 分で転化率が 60 % に達していることによる。

仕込み圧力を 2 kg/cm^2 と低くした場合の電子顕微鏡写真をFig. 4-3 に示した。反応時間 5 分の場合 (Fig. 4-3 a) 棒状と粒子状の両方が混在していた。反応時間 10 分 (Fig. 4-3 b) になるとこの棒状の形態は消失した。しかし、反応時間 20 分以降 (Fig. 4-3 c および 4-3d) では、転化率が 10 % から 70 % へ増加しているにもかかわらず粒子の形態および大きさはほとんど変化しなかった。反応初期では棒状から粒子状へ変化していることから、分子量は増加してい

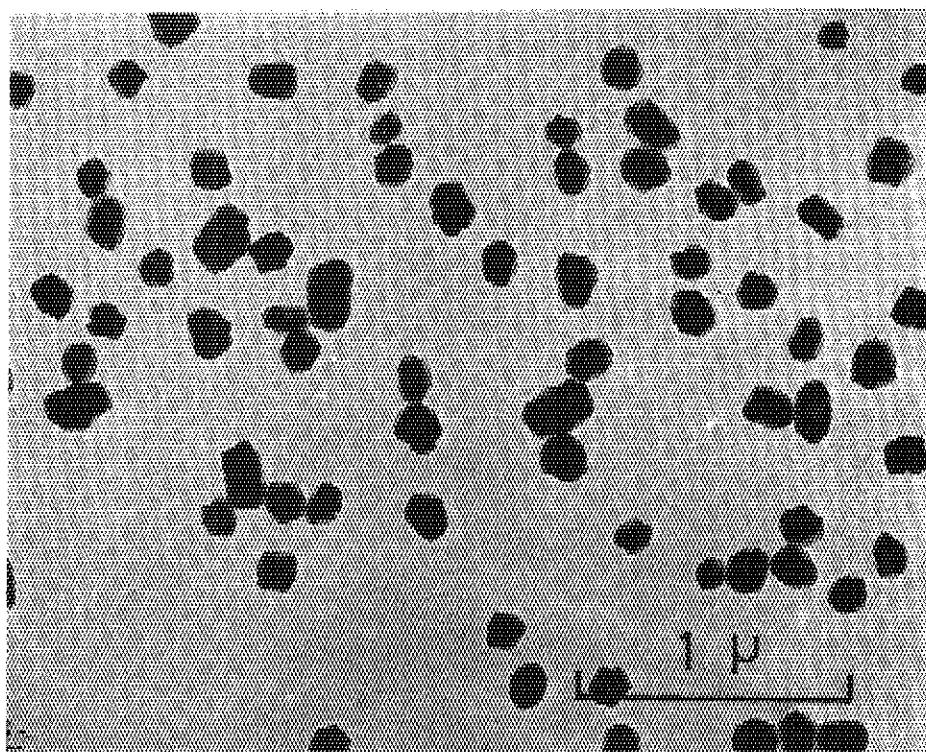


(a) 5 min (run 236)

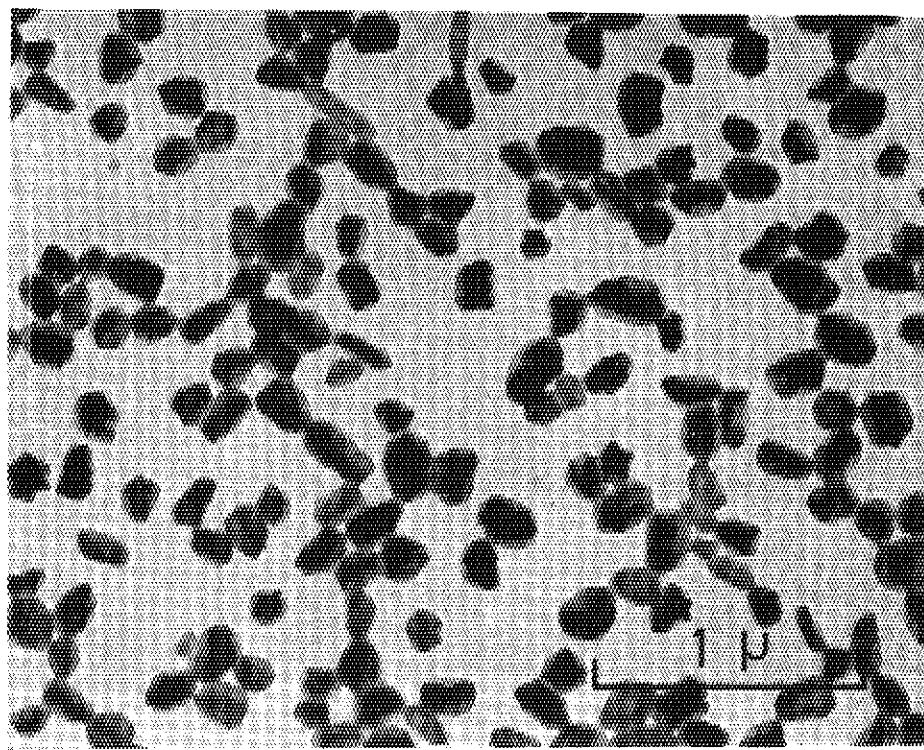


(b) 15 min (run 224)

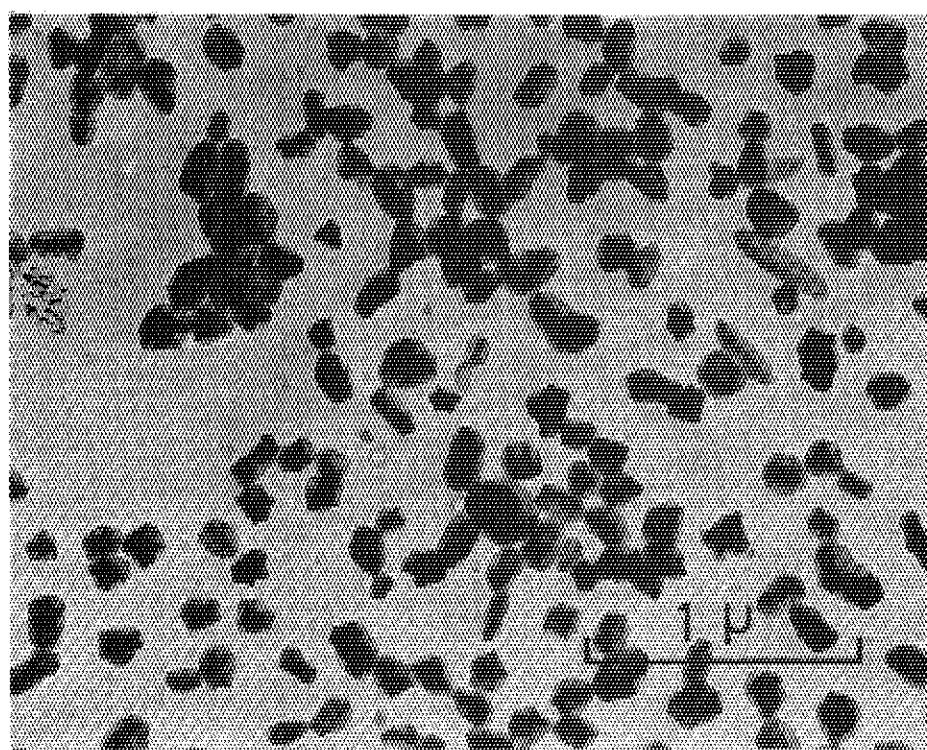
Fig. 4-2. Electron micrographs of PTFE latices polymerized at 20 kg/cm^2 of initial pressure for various reaction times.
Other reaction conditions are as shown in Table 4-1.



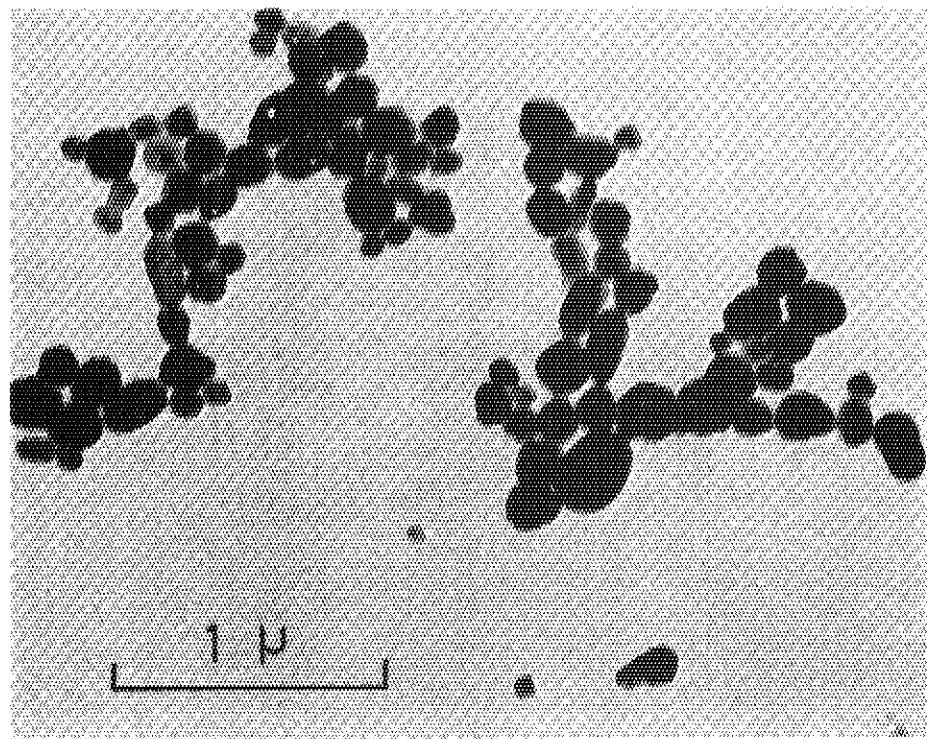
(c) 30 min (run 225)



(d) 60 min (run 220)

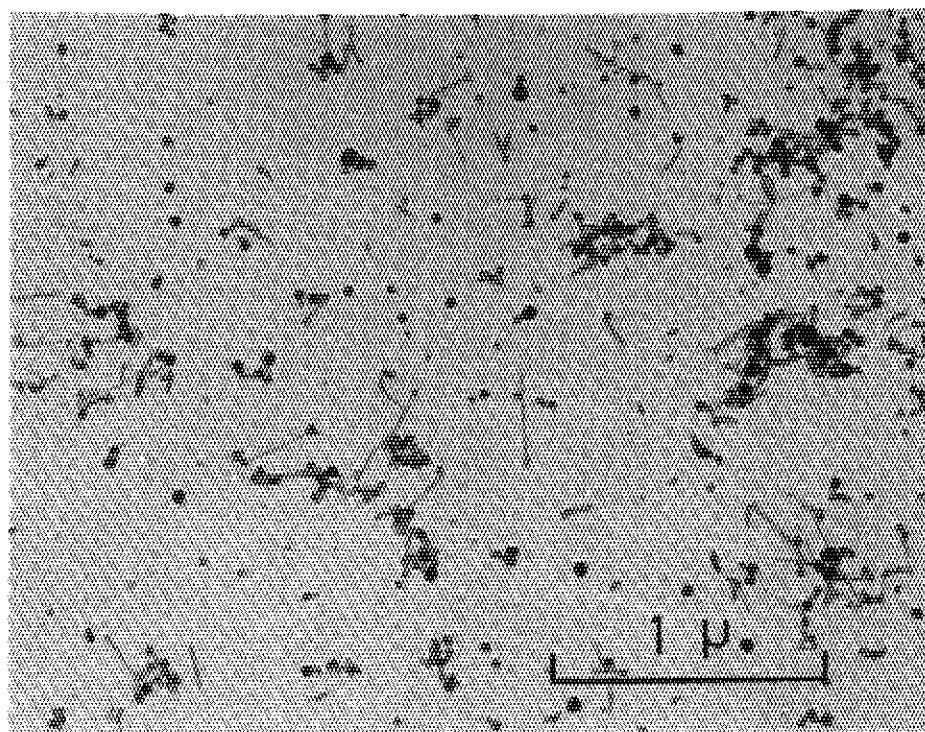


(e) 150 min (run 219)

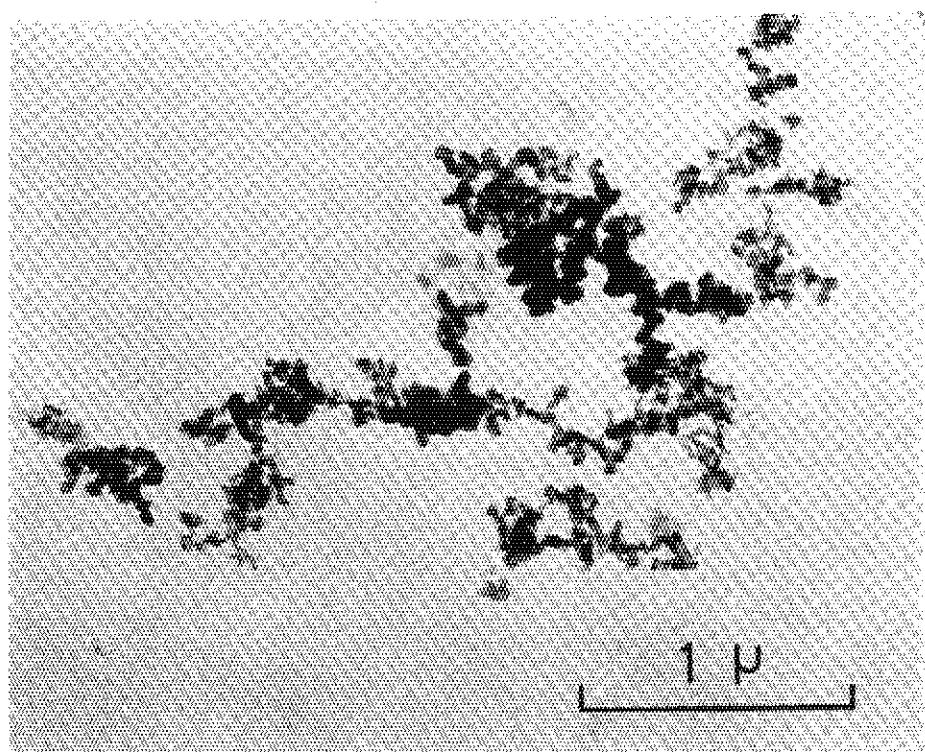


(f) 150 min (run 186)

The polymer in run 186 has high molecular weight of 4.5×10^4 and the comparison with run 219 is described in Table 6-1.

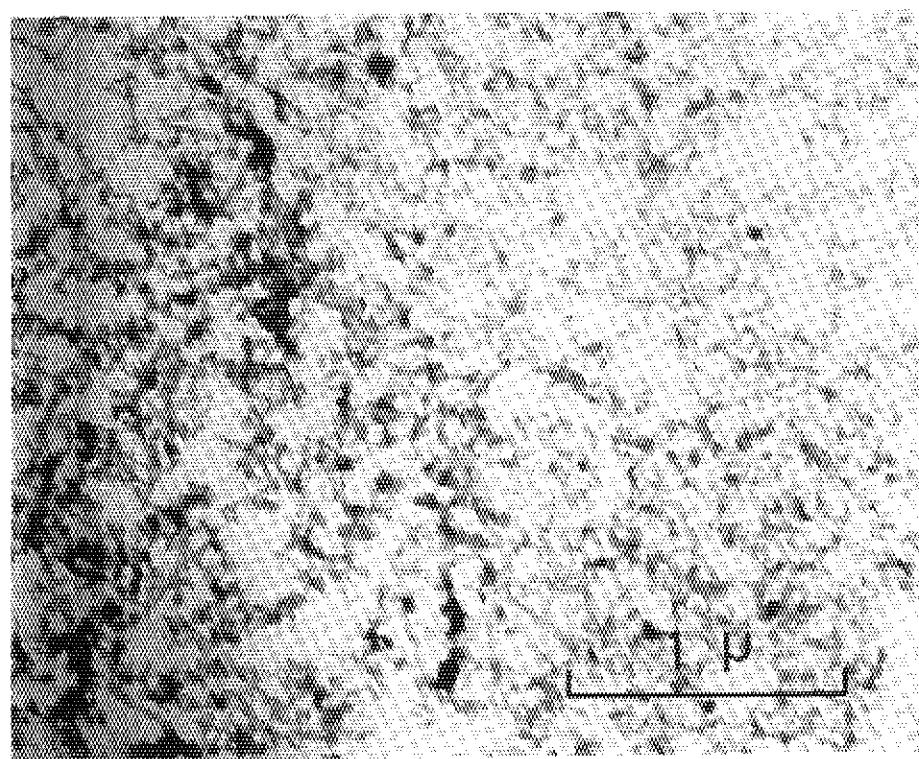


(a) 5 min (run 250)

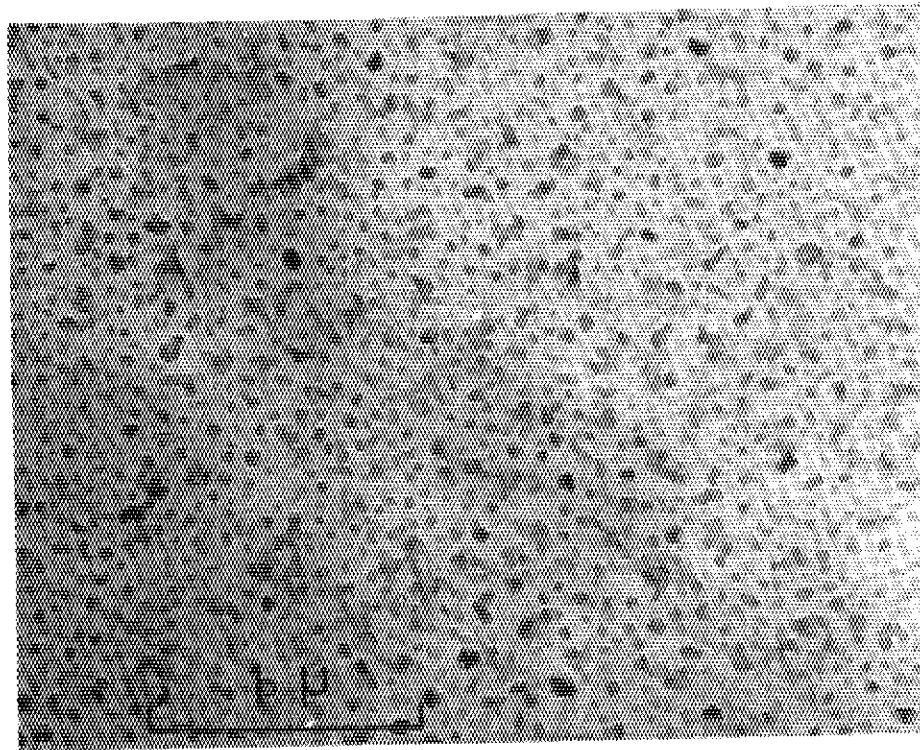


(b) 10 min (run 251)

Fig. 4-3. Electron micrographs of PTFE latices polymerized at 2 kg/cm^2 of initial pressure for various reaction times.
Other reaction conditions are as shown in Table 4-3.



(c) 20 min (run 252)



(d) 60 min (run 249)

るものと推測される。しかし、60分の場合でも分子量は 2.4×10^4 であることから、20分以降では分子量はほとんど増加していない。以上の結果から 2 kg/cm^2 の場合には、反応時間とともに新しい粒子が次々と発生しているものと推測される。

4. 3. 2 電子顕微鏡写真と遠心沈降法で測定した粒子径の比較

Table 4-1 および 4-3 に結果をまとめて示した。これらの結果から、電子顕微鏡写真法（以下 EM 法と呼ぶ）で求めた粒子径の方が常に遠心沈降法（以下 CF 法と呼ぶ）で求めた値より小さいことが明らかとなった。Fig. 4-4 に EM 法による粒子の大きさ (\bar{A} , \bar{B} および $D(2\bar{r})$) と CF 法による粒子径 (D_n) の関係を示した。この結果から $D(2\bar{r})$ と D_n の関係は次式で表される。

$$D(2\bar{r}) = 1.31 D_n - 1110 \text{ } (\text{\AA}) \quad (9)$$

ただし、この関係式は $D_n > 1500 \text{ \AA}$ で成立する。

これらの二方法の測定による粒子径の不一致の原因として、(1)EM 法での測定はラテックスとしてではなく乾燥したポリマー粒子を電子線照射下で行っている、そのため粒子径の収縮が予想される、(2)CF 法ではさきに述べたように測定中温度上昇があり約 10 % の誤差が入る、(3)さらに、最大の原因として、PTFE 粒子は球形ではなく、回転橍円体に近いことがあげられる。たとえば \bar{A} と D_n の値は 2000 \AA 以上のところでは、実験誤差の範囲で一致していることからも、粒子の形状による影響は大きいものと推測される。

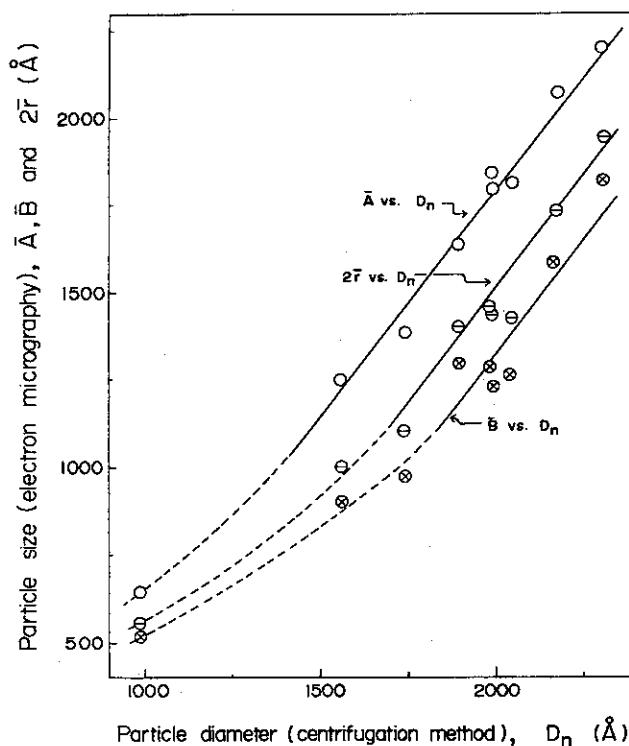


Fig. 4-4. Relation between particle sizes [\bar{A} , \bar{B} and $D(2\bar{r})$] measured by electron micrography and particle diameter by centrifugation.

Table 4-1

Dependence of Particle Size of PTFE Latex on Dose Rate and Reaction Time

Run no.	Dose rate $\times 10^{-4}$ rad/hr)	Reaction time (min)	$\bar{M}_n \times 10^{-6}$	\bar{A} (\AA)	\bar{B} (\AA)	$D(2\bar{r})$ (\AA)	$n_p \times 10^{-12}$ (No./ml)	n_c/n_p	D_n (\AA)	D_w (\AA)	D_s (\AA)
236	3.0	5	0.46	917	760	810	6.88	800	—	—	—
224	3.0	15	0.68	1410	960	1090	10.7	1340	—	—	—
225	3.0	30	1.10	1790	1400	1520	8.34	2190	—	—	—
227	3.0	45	1.03	1840	1280	1450	11.8	2040	1990	2180	2110
220	3.0	60	0.75	1790	1220	1430	12.4	2700	1990	2130	2080
221	3.0	90	0.94	1990	1340	1520	13.3	2620	—	—	—
219	3.0	150	0.69	1810	1260	1420	16.7	2890	2040	2190	2130
237	1.9	10	0.79	1010	743	824	9.77	491	—	—	—
222	1.9	30	1.30	1570	1240	1340	8.82	1290	—	—	—
223	1.9	60	1.55	2070	1580	1730	6.70	2310	2170	2340	2270
230	1.4	15	0.57	881	647	718	11.8	449	—	—	—
235	1.4	60	2.90	1860	1390	1530	5.89	666	—	—	—
229	0.86	60	1.70	1090	745	846	9.60	250	—	—	—
226	0.86	120	3.00	2200	1820	1940	3.36	1700	2300	2480	2410
239	0.57	60	1.25	1100	804	892	4.52	398	—	—	—

Reaction conditions: initial pressure, 20 kg/cm²; temperature, 70°C; n-hexadecane, 4 ml; agitation speed, 500 rpm; 150 ml water in 200 ml autoclave.

Particle sizes [\bar{A} , \bar{B} and $D(2\bar{r})$] are defined as shown in Fig. 4-1, n_p is a number of particles/ml, n_c is a number of polymer chains/ml, n_c/n_p is a number of polymer chains/particle, and D_n , D_w and D_s are the diameters measured by centrifugation method.

4.3.3 粒子径および粒子数におよぼす線量率の影響

線量率 0.57×10^4 から $3 \times 10^4 \text{ rad/hr}$ における粒子径、粒子数の測定結果をまとめて Table 4-1 に示した。これらの値について、粒子半径 r と反応時間の関係を Fig. 4-5 に、粒子数 n_p と反応時間の関係を Fig. 4-6 に示した。反応初期における粒子の生長は線量率が高くなるにつれて大きくなつた。 $3 \times 10^4 \text{ rad/hr}$ の場合には 30 分で転化率は 60 % に達しているためにそれ以降では粒子はほとんど生長していなかつた。一方、線量率が $0.86 \times 10^4 \text{ rad/hr}$ と低い場合には、粒子は反応時間とともにゆっくりしかも長時間にわたつて生長した。粒子数の反応時間による変化は、線量率 $3 \times 10^4 \text{ rad/hr}$ の場合、反応初期に増加しその後は一定であった。しかし、線量率が $1.9 \times 10^4 \text{ rad/hr}$ 以下になると、反応初期の粒子数は $3 \times 10^4 \text{ rad/hr}$ の場合とほとんど同数であるが、反応時間が長くなるにつれて粒子数は減少した。このポリマー粒子数の減少は粒子径の増大を伴つてゐることから、ラテックス中の粒子間の合一、凝集によつて生じたものであらう。これは低線量率下で生成したポリマー粒子は、安定性が低く、凝集しやすい傾向にあることに起因する。ラテックス中の安定性については第 7 章で詳しく述べる。

Fig. 4-7 に種々の線量率下におけるポリマー粒子 1 個当りのポリマー鎖数 (n_c/n_p) と反応時間の関係を示した。粒子 1 個に存在するポリマー鎖数の反応時間依存性 (Fig. 4-7 の直線の勾配) は線量率が低下するにつれて大きくなつた。この結果からも低線量率下における粒子 1 個当りのポリマー鎖数の増加は粒子間の合一、凝集によつては明らかである。

Fig. 4-8 に粒子径分布の線量率による影響を示した。線量率が低下するにつれて、粒子径分布は広くなり、平均粒子径は大きくなつた。

4.3.4 粒子径および粒子数におよぼす反応温度の影響

反応温度 30°C から 100°C における粒子径、粒子数の測定結果を Table 4-2 に示した。 30°C の場合以外は粒子径、粒子数は反応温度によってほとんど影響されないことが明らかとなつた。

4.3.5 粒子径および粒子数におよぼす仕込み圧力の影響

仕込み圧力 2 kg/cm^2 から 20 kg/cm^2 における粒子径、粒子数の測定結果を Table 4-3 に示した。仕込み圧力の増加とともに、粒子径は大きくなつたが粒子数は減少した。仕込み圧力 2 kg/cm^2 の場合、重合の進行に伴う粒子生長はほとんど認められず、新しい粒子の発生による粒子数の増加が見られた。この結果は 4.3.3 で述べた仕込み圧力 20 kg/cm^2 で線量率 $1.9 \times 10^4 \text{ rad/hr}$ 以下の場合 (Fig. 4-6) と対照的な挙動を示している。これらの結果から、安定なラテックス粒子の数はポリマー鎖濃度と粒子の安定化に寄与する放射線分解で生成した化学種 (以下 stabilizing species と呼ぶ) 濃度との相対的大きさによっておもに決まることが推測される。比較的高線量率で低仕込み圧力の場合、乳化剤の役割を果す "stabilizing species" の生成が多く、ポリマー鎖の生成は相対的に少ない。したがつてポリマー粒子は安定性を増し、凝集をおこす確率は小さくなる。これに対して、低線量率で仕込み圧力が高い場合、新しく発生した小さな一次粒子はそれ以前に存在する粒子に吸収、合一されて、大きな粒子に生長するものと考えられる。

Fig. 4-9 に示したように、粒子径の分布は仕込み圧力が高くなるにつれて広くなつた。これ

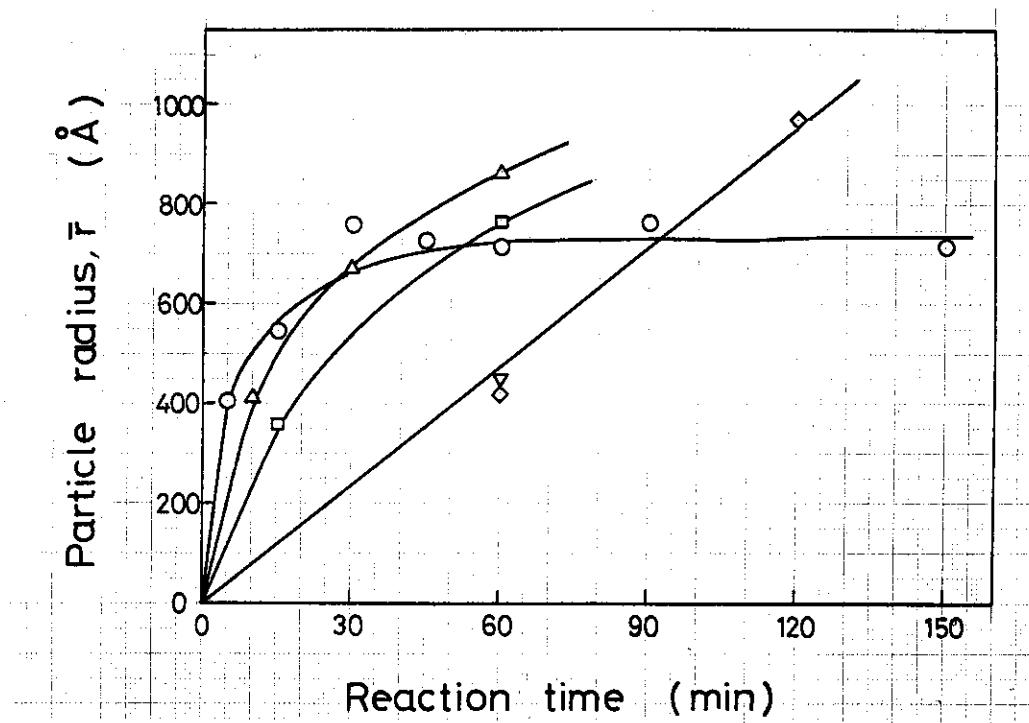


Fig. 4-5. Relation between particle radius(r) and reaction time at various dose rates.

(○) 3.0×10^4 ; (△) 1.9×10^4 ; (□) 1.4×10^4 ;
 (◇) 0.86×10^4 ; (▽) 0.57×10^4 rad/hr.

Other reaction conditions are as shown in Table 4-1.

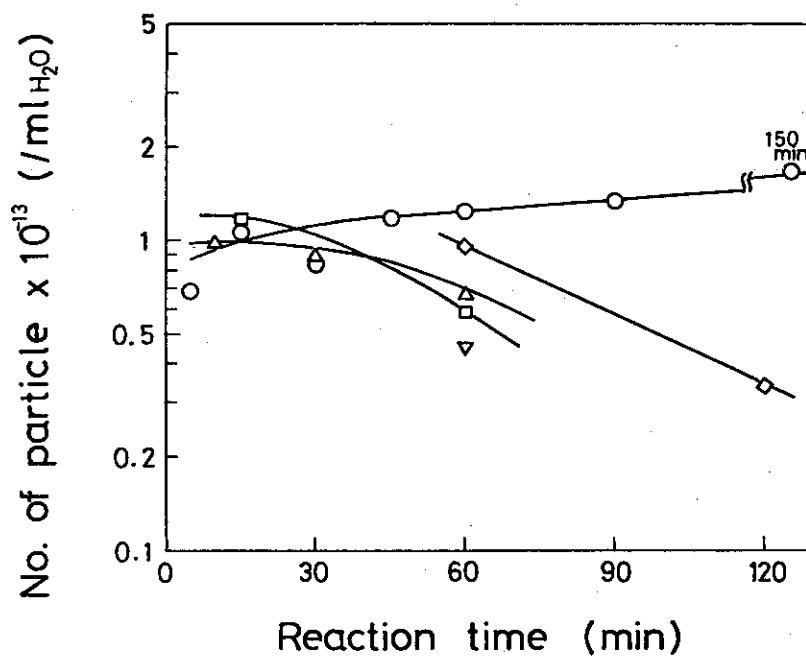


Fig. 4-6. Relation between the number of particles per 1 ml water and reaction time.

Symbols and reaction conditions are the same as in Fig. 4-5.

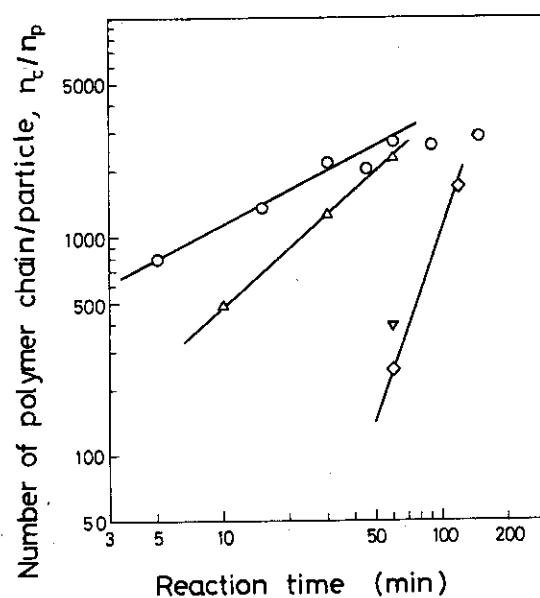


Fig. 4-7. Logarithmic plot of the number of polymer chains per particle against reaction time at various dose rates. Symbols and reaction conditions are the same as in Fig. 4-5.

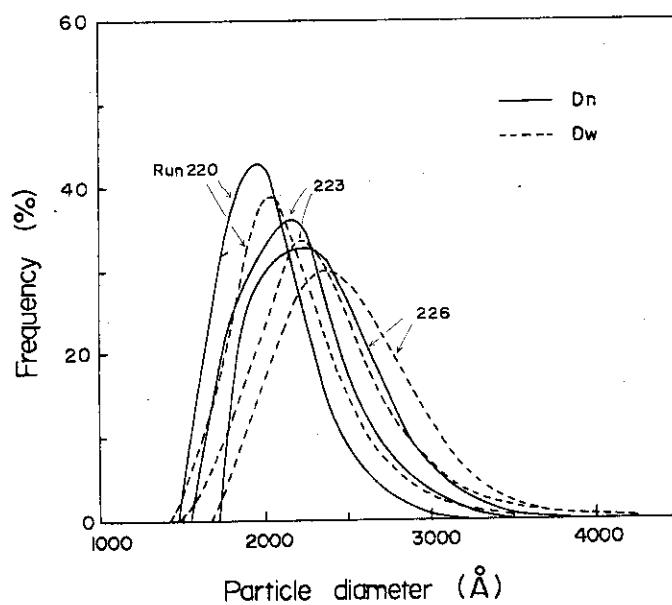


Fig. 4-8. Particle size distribution at various dose rates.
 (run 220) 3.0×10^4 ; (run 223) 1.9×10^4 ;
 (run 226) 0.86×10^4 rad/hr.
 Other reaction conditions are as shown in Table 4-1.

Table 4-2
Dependence of Particle Size of PTFE Latex on Reaction Temperature

Run no.	Reaction temperature (°C)	$\bar{M}_n \times 10^{-6}$	\bar{A} (Å)	\bar{B} (Å)	$D(2\bar{r})$ (Å)	$n_p \times 10^{-12}$ (No./ml)	n_c/n_p
246	30	0.29	2050	1540	1690	6.29	11590
240	50	0.55	1750	1170	1340	15.1	3010
220	70	0.75	1790	1220	1430	12.4	2700
241	80	2.40	1810	1310	1460	12.4	895
244	100	1.45	1870	1430	1560	7.06	1830

Reaction conditions: initial pressure, 20 kg/cm²; dose rate, 3.0×10^4 rad/hr; n-hexadecane, 4 ml; agitation speed, 500 rpm; reaction time, 60 min; 150 ml water in 200 ml autoclave.

Table 4-3
Dependence of Particle Size of PTFE Latex on Initial Pressure and Reaction Time

Run no.	Initial pressure (kg/cm ²)	reaction time (min)	$\bar{M}_n \times 10^{-6}$	\bar{A} (Å)	\bar{B} (°)	$D(2\bar{r})$ (Å)	$n_p \times 10^{-12}$ (No./ml)	n_c/n_p	D_n (Å)	D_w (Å)	D_s (Å)
250	2	5	—	511	305	362	1.37	—	—	—	—
251	2	10	—	446	301	344	2.15	—	—	—	—
252	2	20	—	399	307	336	9.23	—	—	—	—
253	2	30	—	625	454	506	6.40	—	—	—	—
249	2	60	0.24	547	390	436	35.3	241	—	—	—
248	5	60	0.21	644	515	554	49.5	578	988	1100	1060
228	10	60	0.46	—	—	—	—	—	1220	1350	1300
220	20	60	0.75	1790	1220	1430	12.4	2700	1990	2130	2080

Reaction conditions: dose rate, 3.0×10^4 rad/hr; temperature, 70°C; n-hexadecane, 4 ml; agitation speed, 500 rpm; 150 ml water in 200 ml autoclave.

は、一定線量率下では仕込み圧力が高いほど凝集、合一の頻度が高くなってくることによるものと考えられる。

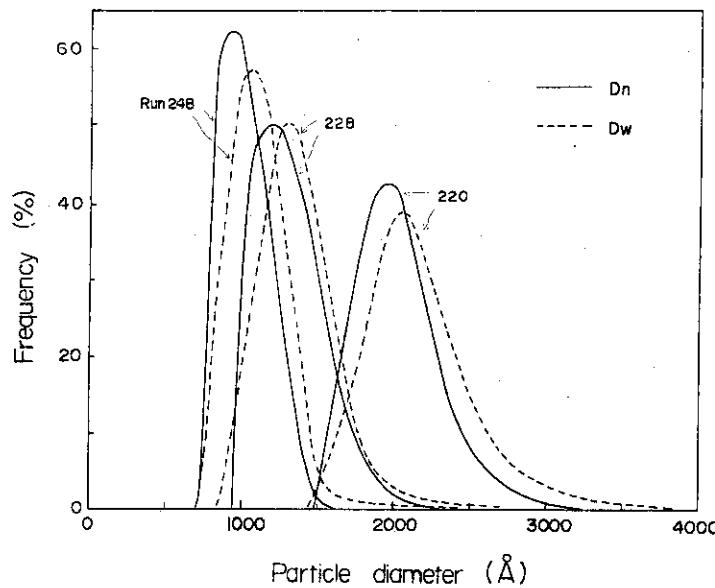


Fig. 4-9. Particle size distribution at various initial pressures.

(run 248) 5 kg/cm^2 ; (run 228) 10 kg/cm^2 ;
(run 220) 20 kg/cm^2 .

Other reaction conditions are as shown in Tables 4-1 and 4-3.

4.3.6 ポリマー粒子の生成機構

本重合反応系では乳化剤は用いられていない。したがってミセルは存在しないから、開始反応は水相に溶解している TFE モノマーと水の放射線分解で生成したフリーラジカル (OH^\bullet , H^\bullet , e_{aq}^-) との相互作用をとうして起こる。緒言で述べたように、このモノマーラジカルが生長、会合、核生成を経て粒子を発生する。このようにして発生した小さな一次粒子は、水の放射線分解で生成したイオン種の吸着、および水酸基やカルボキシル基のようなポリマー鎖末端基によって安定化される（第 7 章で検討する）。

ポリマー粒子の生長は次の 3 つによると考えられる。

- (1) ポリマー粒子表面に吸着あるいは粒子内に溶解しているモノマーの重合。
- (2) 水相で生成した他の生長鎖ラジカルの吸収、合一。
- (3) 十分な表面電荷を有していない小さな一次粒子の吸収、合一。

前述したように、本重合反応系においては安定なポリマー粒子の数はポリマー鎖と放射線分解で生成した粒子の安定化に寄与する化学種の相対的濃度によって支配される。ポリマー粒子数 (n_p) の反応時間 (t) による変化は次の三つに分類される。

(Case I) n_p は反応初期に急激に増加し、その後はほとんど一定である場合。この挙動は通常の乳化重合に類似している。粒子発生後、新しく水相で生成する生長ポリマー鎖は、すでに存在するポリマー粒子に吸収される。この例として、標準反応条件である $3 \times 10^4 \text{ rad/hr}$ で 20 kg/cm^2 の場合がある。すなわち、ポリマーおよび “stabilizing species” の生成のバラン

スがとれている場合である。

(Case II) n_p は反応初期に急激に増加するが、その後は反応時間の経過とともに減少する場合。この粒子数の減少は、ポリマー粒子の表面電荷が不十分であるために凝集が起こることによる。この例として、 $1.9 \times 10^4 \text{ rad/hr}$ 、以下の低線量率で 20 kg/cm^2 の場合がある。

(Case III) n_p が全反応時間にわたって増加する場合。この例として、 $3 \times 10^4 \text{ rad/hr}$ で 2 kg/cm^2 の場合がある。ポリマー生成速度が "stabilizing species" 生成速度に比較して小さいために、ポリマー粒子は非常に安定で凝集を起こさない。水相で新しく生成したポリマー鎖はすでに存在する粒子が十分な表面電荷を有しているために、これらに吸収されたり合一されることがほとんど起こらない。それにかわって、重合反応が進行するにつれて新しいポリマー粒子が遂次生成する。

これらの結果をまとめて Fig. 4-10 に粒子発生および成長段階についてモデル的に示した。

(I) は水相でのモノマーとラジカルによる開始反応段階、(II) は核すなわち一次粒子の発生段階で Fig. 4-2 および 4-3 から明らかなように反応開始後数分以内に終了する。(III) および (IV) は粒子発生後の成長段階であり、上述した三つの Case に分類される。

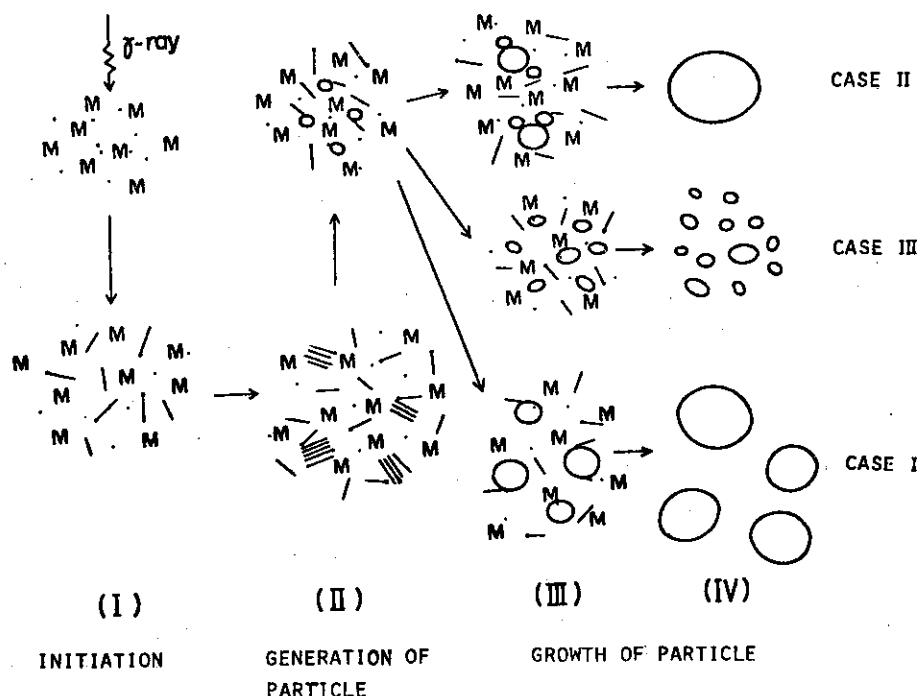


Fig. 4-10. Schematic representation of emulsifier-free emulsion polymerization of TFE by radiation.

M, TFE monomer; •, initiating radical; —, growing chain radical; —, polymer chain; ≡ and ○, polymer particle.

Case I : number of particles is independent of reaction time.

Case II: number of particles decreases with reaction time.

Case III: number of particles increases with reaction time.

4.3.7 重合反応の場

本重合反応は、ポリマー粒子の生長段階 (Fig. 4-10 の(Ⅲ)と(Ⅳ))において、水相とポリマー粒子表面の両方で進行する。ここでは重合反応の場について実験結果に基づいて詳細に検討した。

(1) 前章で明らかにしたように、重合反応中にポリマー粒子が凝集すると、重合速度は常に著しく低下する。凝集が起こると、ポリマー粒子の表面積が減少するために、水相からポリマー粒子へのモノマーおよび開始ラジカルの供給が減少する。さらに、ポリマー粒子表面に存在する生長鎖ラジカルは粒子内に閉じ込められ、これはみかけ上停止反応を起こしたのと同じ効果を生じる。

Fig. 4-2e および 4-2f (この試料は 6.3.1 で詳しく説明する) に示されるように、粒子径はポリマーの分子量にはほとんど影響を与えない。もし、この重合反応がおもに粒子内で進行するならば、ポリマーの分子量は粒子の生長とともに増大することが期待される。なぜならば、粒子が大きくなるほど、粒子内でのラジカル再結合の起こる確率は小さくなるからである。

これらの結果から、Case I と II においては、重合反応はポリマー粒子表面でおもに進行することが推測される。

(2) Case IIIにおいては、ポリマー粒子数は全反応時間にわたって増加している。もし、重合反応が前述のようにおもにポリマー粒子表面で進行するなら、粒子数は反応初期を除けばほとんど一定になるか、あるいは反応時間とともに減少するはずである。このことは、Case III では生長ポリマー鎖はおもに水相で生成していることを示唆している。

(3) 本重合反応で得られたPTFE、いわゆる as-polymerized PTFE は 90% 以上の高い結晶化度を有している。また一度融解してから再結晶化したPTFE の結晶化度は、分子量の増加とともに著しく低下する。例えば、分子量が約 1×10^6 で 44 %, 1×10^7 で 35 % である (第8章参照)。等温結晶化による結果から、as-polymerized PTFE の結晶化度に近づきうるポリマー鎖長の限界は 1000 \AA (分子量にして約 4×10^4) である (第9章参照)。それゆえ、水相で生成した生長ポリマー鎖は 1000 \AA 程度の長さに生長するまでに、すでに存在する粒子表面で結晶化するか、あるいはそれ自体で新しい粒子を形成するであろう。

TFE の重合反応中の結晶化に関して、Wunderlich¹⁵⁾ は遊離している生長鎖ラジカルは結晶表面の外側から結晶の生長に寄与し、そして新しいポリマーは "dead particle" の表面で生長するであろうと報告している。この機構は上述した著者の考察を支持している。

以上要約すると、Case I と II においては、重合反応は、反応初期の段階をのぞけば、おもにポリマー粒子表面で進行している。一方、Case III においては、重合反応はおもに水相で進行しているものと考えられる。

4.4 総 括

乳化剤不在下の TFE の放射線乳化重合で得られたPTFE 粒子に関して、粒子径および粒子数におよぼす反応条件の影響を明らかにした。この結果に基づいて、重合機構を粒子の発生、生長機構との関連で考察した。これらの結果を列挙する。

(1) 電子顕微鏡写真によると、PTFE 粒子は反応開始後 5 分ですでに粒子を形成している。

(2) 電子顕微鏡写真法から求めた粒子径 ($D(2\bar{r})$) の方が、遠心沈降法で求めた値 (D_n) より小さい。両者の関係は次式で表される。

$$D(2\bar{r}) = 1.31 D_n - 1110 \text{ \AA} \quad (D_n > 1500 \text{ \AA})$$

(3) 粒子径および粒子径分布は線量率が低下するとともに、また仕込み圧力が増加するとともに大きくなる。しかし、反応温度にはほとんど影響をうけない (30 °Cの場合は除く)。

(4) 粒子数 (n_p) は生長ポリマー鎖と水あるいはモノマーの放射線分解で生成した粒子の安定化に寄与する化学種 (stabilizing species) との相対的濃度に支配される。すなわち、仕込み圧力と線量率の相対的大きさによって決定される。

n_p の反応時間 (t) 依存性について次の三つの場合が観測された。

Case I : $dn_p/dt \approx 0$, 例として $3 \times 10^4 \text{ rad/hr}$ で 20 kg/cm^2

Case II : $dn_p/dt < 0$, 例として $1.9 \times 10^4 \text{ rad/hr}$ 以下で 20 kg/cm^2

Case III : $dn_p/dt > 0$, 例として $3 \times 10^4 \text{ rad/hr}$ で 2 kg/cm^2

(5) 粒子の発生は水相に溶解したモノマーと放射線分解により生成したフリーラジカル (おもに $\text{H}\cdot$, $\text{OH}\cdot$ および e_{aq}^-) との相互作用を経て、モノマーラジカルが生成し、生長、会合、核生成して一次粒子を発生する。このようにして発生した粒子は、水の放射線分解で生成したイオン種の吸着および水酸基やカルボキシル基のようなポリマー鎖末端基によって安定化されると推論した (第7章で詳細に検討する)。

(6) 重合反応の場合は、水相とすでに存在するポリマー粒子の表面の両方で進行する。Case I と II ではおもに粒子表面で、Case III では水相で進行するものと考えられる。

参考文献

- 1) W. D. Harkins, J. Amer. Chem. Soc., 69, 1428 (1947).
- 2) W. V. Smith, R. H. Ewart, J. Chem. Phys., 16, 592 (1948).
- 3) C. P. Roe, Ind. & Eng. Chem., 60, 20 (1968).
- 4) R. M. Fitch, C. H. Tsai, J. Polym. Sci., Polym. Letters Ed., 8, 703 (1970).
- 5) M. R. Granico, D. J. Williams, J. Polym. Sci., A-1, 8, 2617 (1970).
- 6) H. J. Van den Hul, J. W. Vanderhoff, Br. Polym. J., 2, 121 (1970).
- 7) 松本恒隆, 越智明宏, 高化, 22, 481 (1965).
- 8) A. Kotera, K. Furusawa, Y. Takeda, Kolloid-Z. u. Z. Polymere, 239, 677 (1970); ibid., 240, 837 (1970).
- 9) J. W. Goodwin, J. Hearn, C. C. Ho, R. H. Ottewill, Br. Polym. J., 5, 347 (1973).
- 10) M. S. D. Juang, I. M. Krieger, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 14, 2089 (1976).
- 11) H. Ono, H. Saeki, Br. Polym. J., 7, 21 (1975).
- 12) G. W. Ceska, J. Appl. Polym. Sci., 18, 427 (1974).
- 13) H. Ono, H. Saeki, Colloid & Polymer Sci., 253, 744 (1975).
- 14) たとえば, 室井宗一, “高分子ラテックスの化学” 高分子刊行会 (1970) p. 116.
- 15) B. Wunderlich, Adv. Polym. Sci., 5, 568 (1968).

第5章

乳化剤不在下のテトラフルオロエチレンの放射線乳化重合におけるフッ化水素(HF)の同時生成

5.1 緒 言

開始剤として過硫酸カリウム($K_2S_2O_8$)を用いたTFEの乳化重合では、 SO_4^{2-} およびOH・ラジカルによって開始反応が起こる。いずれの場合にも、ポリマー鎖末端は加水分解によってカルボキシル基を生成する。このときに、フッ化水素(HF)が生成することはよく知られている。¹⁾

最近、Suzukiら^{2,3)}はTFEとプロピレンの放射線乳化共重合を行ない、HF生成機構について検討している。HF生成量は反応(照射)時間とともに増加し、その生成速度は線量率の一次に比例する。HF生成のG値は、乳化剤-水系(5.2) > 乳化剤不在下における重合(2.1) > 乳化重合(0.6)の順序である。著者も第2章で述べたように、PTFEラテックスのpHの低下からHFが生成することを見い出した(Table 2-1参照)。pHの低下は乳化剤存在下よりも不在下において顕著であった。

第3章と第4章において、乳化剤不在下のTFEの放射線乳化重合に関して、反応条件による重合速度、分子量、ラテックスの安定性、粒子径および粒子数の影響を明らかにすることによって、重合機構を検討してきた。HF生成機構を解明することによって、本重合反応系の機構は一層明確になると考えられる。さらに、重合中のHF生成によるラテックスのpHの低下およびイオン強度の増加は、ラテックスの安定性に重要な影響をおよぼしているであろう。

本章の目的は、反応条件によるHF生成量の影響を明らかにし、この結果に基づいて、HFの生成機構を重合反応機構との関連において解明すること、さらには第7章で検討するラテックスの安定性とその機構の解明に役立てることである。

5.2 実験方法

5.2.1 重合反応

重合実験装置および操作方法等は第3章と同じである。標準反応条件は：線量率、 3×10^4 rad/hr；温度、70°C；仕込み圧力、20 kg/cm²；n-ヘキサデカン、4 mL；蒸留水、150mL；攪拌速度、500 rpmである。酸素濃度の影響を検討しているがこの実験方法については第6章で述べる(6.2.2参照)。

5.2.2 ラテックス中のHF濃度^{*4}およびpHの測定

HF濃度の測定はNaOHによる電導度滴定、フッ素イオン電極(イオンメータ)を用いた硝酸

*4 本重合反応系では反応中にフッ化水素を生成する。しかし、これは水に溶解してフッ酸として存在している。このフッ酸を測定しているわけであるが、ここでは両者を区別せずにHFで表わすことにした。

トリウムによる滴定、およびpHメーターによる中和滴定の三方法について検討した。

(1) 電導度滴定

HF水溶液は弱酸で解離度(α)が小さいといわれているが、本実験で扱うような低濃度($1 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ 以下)については文献値がみられない。そこで、東芝フッ化水素酸特級(弘田工業製)でHF濃度 $46.5 \pm 0.3\%$ を用いて、電導度(κ)、当量電導度(A)および解離度(α)を測定した。まずこの試薬を蒸留水で希釈し約0.1Nに調整した(これをHF-1と呼ぶことにする)。1.0mℓのHF-1を蒸留水30mℓとエチルアルコール160mℓに入れ、この混合溶液50mℓにHNO₃を添加し、pH3にしてから、 $2.31 \times 10^{-2} \text{ N}$ の硝酸トリウム(Th(NO₃)₄)水溶液で滴定してHF-1の濃度を決定した。HF-1の濃度は0.1373Nであった。

次に蒸留水50mℓを測定セルにあらかじめ入れておき、HF-1を滴下して、電導度を測定した。Fig. 5-2にこのようにして求めたHF濃度と κ 、 A および α の関係を示した。また、Fig. 5-2にはHF濃度が $1 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ 以上の場合についての結果を示した。⁴⁾

このように、HF水溶液の解離度は 10^{-4} mol/l 以下ではほとんど完全に解離しており α は、1.0に近いが、濃度が高くなるにつれて、小さくなる。例えば25℃で $1 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ では、0.70、 $3.9 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ では0.26と低下する。

ここで得られたラテックス中のHF濃度は 10^{-4} から 10^{-3} mol/l の範囲にあるから、蒸留水で数倍程度に希釈すれば、HFはほとんど解離することが明らかである。

それゆえ、標準測定条件として、ラテックス5mℓを蒸留水30mℓに希釈して、0.01あるいは0.001N NaOHで電導度滴定を行った。測定には、自動ビュレット(滴定量の精度 $\pm 0.03 \text{ m}\ell$)としてDOSIMAT E 415(Metrohm Herisau Co., Ltd.)を、電導度計としては、東亜電波株製のCM-6 A型を用いた。

HF濃度はラテックス中のポリマー成分を除いた水の容積に対する値で示した。ラテックスV_L(mℓ)中の水の容積V_H(mℓ)は次式で示される。

$$V_H = \frac{\rho_P (100 - W) V_L}{\rho_P (100 - W) + W}$$

ここで、 ρ_P はPTFEの密度(2.2 g/cm^3)、Wはラテックス中のポリマー重量%(3.2.4参照)である。Fig. 5-3にV_HとWの関係を示した。ここで、実線はV_L=5、 $\rho=2.2$ として計算した場合であり、プロットした値は実測値である。

ラテックスの電導度もこの電導度計を用いて測定した。

これらの測定はすべて25℃で窒素雰囲気中で行った。

(2) イオンメーター

重合したままのラテックスを凍結破壊することによってPTFEポリマーを析出し、ロ紙でポリマーとロ液を分離した。このロ液にエチルアルコールを添加し、エチルアルコールが80vol%になるようにし、さらに硝酸を滴下してpH3に調整してから、 $4.62 \times 10^{-3} \text{ N}$ の硝酸トリウム水溶液で滴定した。ロ液中のF⁻の量はフッ素イオン選択電極を備えた東亜電波株製の1M-1B型イオンメーターを用いて測定した。F⁻の値は(1)で述べた電導度滴定による測定結果とほとんど一致した。この測定法はFC-143を乳化剤に用いた系で得られた試料についてのみ適用した。

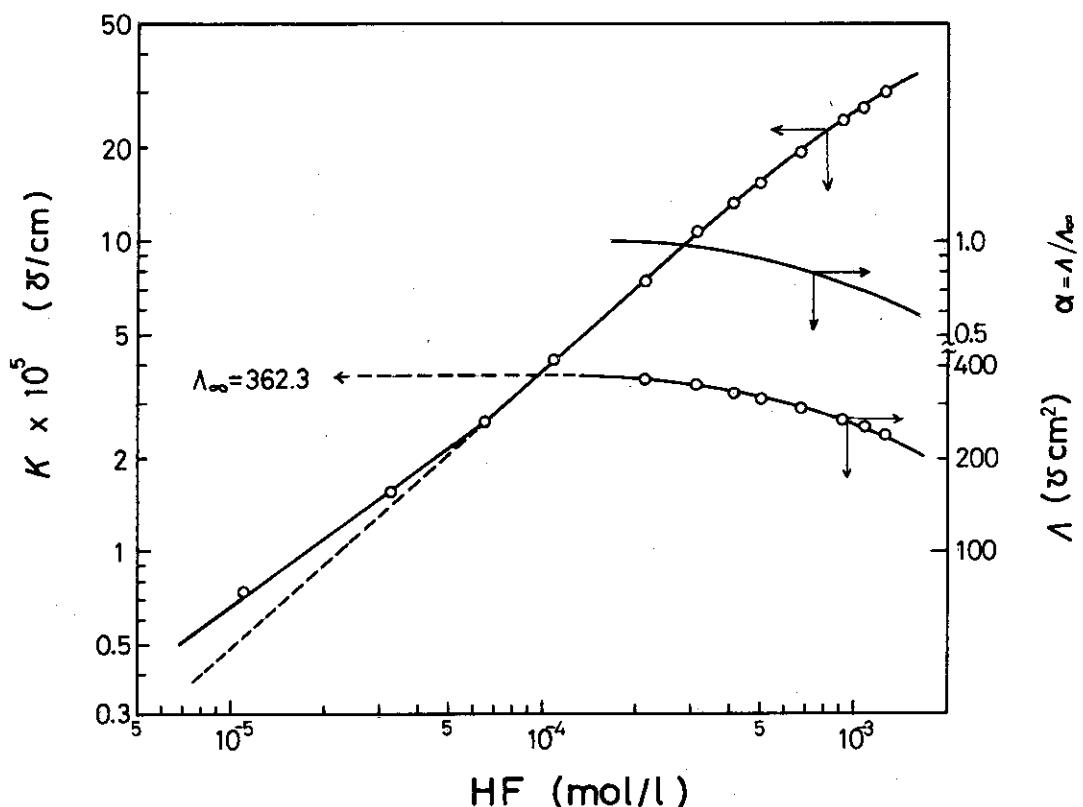


Fig. 5-1. Conductivity (κ), equivalent conductivity (Λ) and degree of dissociation (α) vs. HF concentration.

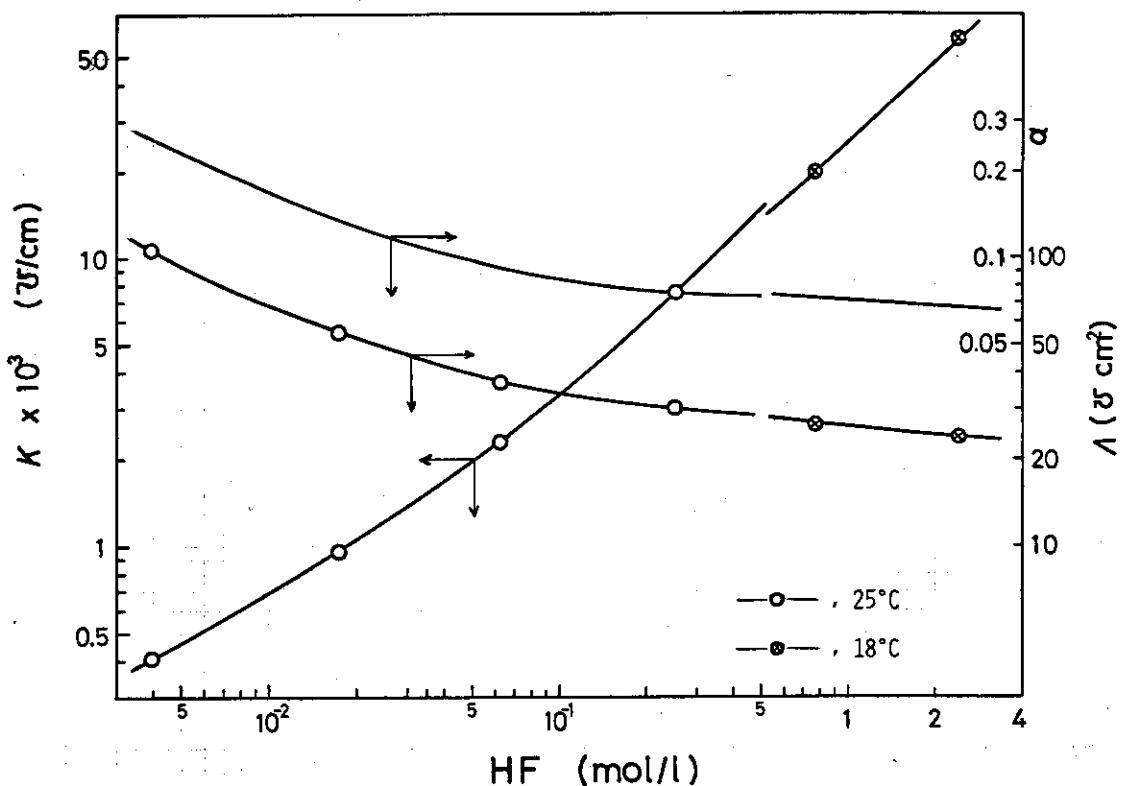


Fig. 5-2. Conductivity (κ), equivalent conductivity (Λ) and degree of dissociation (α) vs. HF concentration.

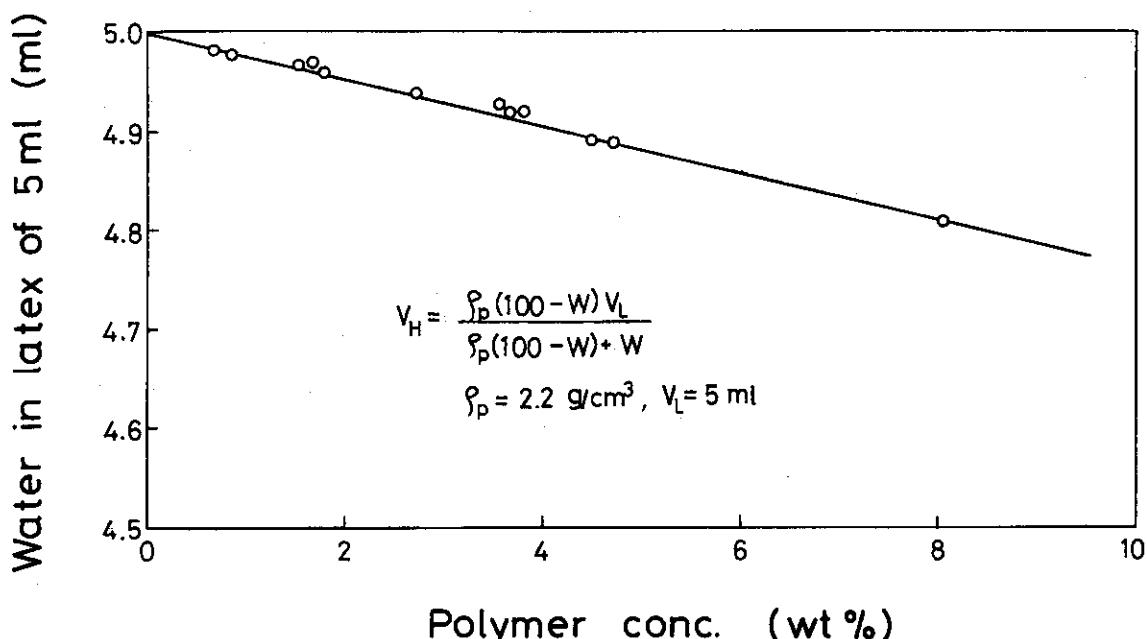


Fig. 5-3. Relation between amount of water in PTFE latex of 5 ml (V_H) and polymer concentration (W). Solid line shows the value calculated from the equation and (O) shows observed values.

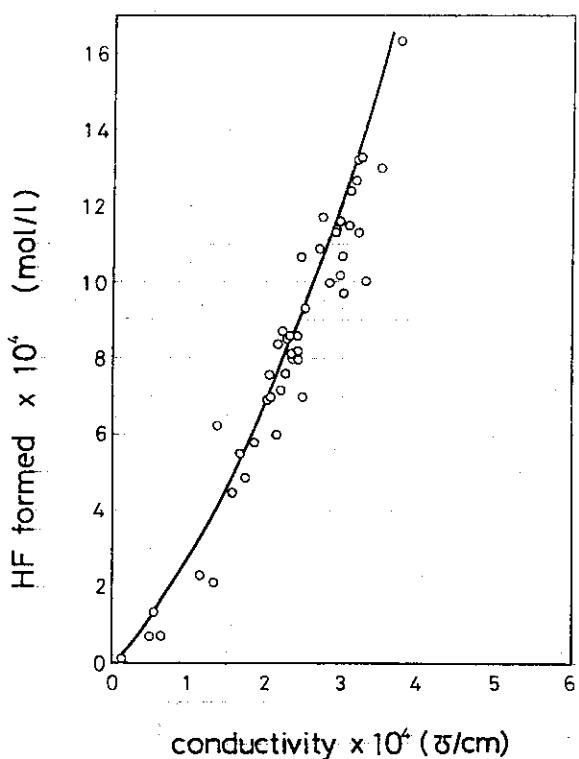


Fig. 5-4. HF concentration vs. conductivity in PTFE latex prepared by various reaction conditions (open circle). Solid line shows HF concentration vs. conductivity shown in Fig. 5-1.

他の試料については電導度滴定によって測定した。電導度滴定法は簡単で十分信頼できる測定方法であると考えたからである。

Fig. 5-4 は電導度計を用いて測定したラテックス中のHF濃度と電導度の関係を示している。これらのラテックスは乳化剤不在下で、種々の反応条件で得られたものである。また実線はFig. 5-1 に示したHF水溶液中のHF濃度と電導度の関係である。このように、ラテックスの電導度の値は、ほとんどHF水溶液中の値と一致している。

(3) pH メーター

ラテックスのpHは東亜電波株製 HS-2A型 pHメーターを用いて室温(約25°C)で測定した。HF濃度を求めるための中和滴定は行わなかった。これは自動ビュレットの精度に関して、DOSIMATの方がすぐれていること、およびHF水溶液にガラス電極を用いることは好ましいことではないと考えたためで、試験的に測定しただけにとどめた。

5.3 実験結果および考察

5.3.1 乳化剤の影響

種々の乳化剤濃度下で得られたラテックス中のF⁻イオン濃度およびpHの値をTable 5-1に示した。FC-143を乳化剤に用いたTFEの乳化重合において、F⁻イオンの生成量は乳化剤濃度とともに増加した。それにもかかわらず、ラテックスのpHは、乳化剤不在下よりも乳化剤存在下で得られた系の方が高かった。このような挙動はSuzuki³⁾によるTFEとプロピレンの放射線乳化共重合(乳化剤はFC-143を用いている)においても観測されている。これらの事実から乳化剤(FC-143)存在下では、生成したHFはNH₄⁺F⁻のような状態で乳化剤に吸着しているものと推測される。

Table 5-1

Effect of Emulsifier Concentration on F⁻ Formation and pH

Run no.	Emulsifier Conc. (wt-%)	F ⁻ Conc. (mol/l × 10 ⁴)	pH of Latex
111	0	7.21	2.85
112	0	7.02	2.85
101	0.2	6.10	4.30
90	1.0	13.4	4.45
100	2.0	65.6	—

Samples of run 101, 90 and 100 are prepared by radiation-induced emulsion polymerization with use of ammonium perfluorooctanoate(FC-143).

Table 5-2
**Effects of Agitation Speed and n-Hexadecane on pH, Conductivity
 and HF Concentration in PTFE Latex^a**

Agitation speed (rpm)	Amount of n-hexadecane added (ml)	pH	Conductivity ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-1} \times 10^4$)	HF concentration ($\text{mol/l} \times 10^4$)
300	2	3.20	2.97	10.2
400	2	3.30	2.49	6.95
450	2	3.26	2.84	10.0
500	2	3.25	2.41	8.62
600	2	3.20	3.08	11.5
700	2	3.34	2.25	7.55
500	0	3.22	2.51	9.32
500	1	3.30	2.20	8.74
500	3	3.25	2.30	8.60
500	4	3.35	2.01	6.90
500	5	3.20	2.91	11.3

^aReaction conditions: initial pressure, 20 kg/cm²; temperature, 70°C;
 dose rate, 3.0×10^4 rad/hr.; 150 ml water in 200 ml autoclave;
 reaction time, 150 min.

5.3.2 搅拌速度およびn-ヘキサデカンの影響

Table 5-2にラテックスのpH、電導度およびHF濃度を示した。HF生成量は搅拌速度およびn-ヘキサデカン添加量にはほとんど影響をうけない。

5.3.3 反応温度の影響

Table 5-3に、反応温度30°Cから100°Cで得られたラテックスのpH、電導度およびHF濃度を示した。HF生成量は重合速度に対応があるはずであり、約70°Cで 7.97×10^{-4} mol/lと最大値を示した。しかし、重合速度に関係をもっている搅拌速度とHF生成量の間には相関関係は認められなかった。

Table 5-3

Effect of Temperature on pH, Conductivity and HF Concentration in PTFE Latex^a

Temperature (°C)	pH	Conductivity ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-1} \times 10^4$)	HF Concentration (mol/l $\times 10^4$)
30	3.63	1.23	2.80
50	—	1.56	4.48
60	3.58	1.70	3.89
70	3.30	2.35	7.97
80	—	1.93	5.53
90	—	1.80	4.28
100	3.60	1.24	2.24

^aReaction conditions: initial pressure, 20 kg/cm²; dose rate, 3.0×10^4 rad/hr; n-hexadecane, 4 ml; 150 ml water in 200 ml autoclave; agitation speed, 500 rpm; reaction time, 60 min.

5.3.4 仕込み圧力の影響

Fig. 5-5は、仕込み圧力2 kg/cm²から20 kg/cm²で得られたラテックス中のHF濃度と反応時間の関係(実線)を示している。HF生成速度はTFEモノマーの仕込み圧力が高くなるにつれて増大した。20 kg/cm²の場合、HF濃度は反応初期に急激に増加し、反応時間が30分を経過するとはほとんど増加は認められなかった。一方、2 kg/cm²の場合にはHF濃度は反応時間とともに増加した。また、Fig. 5-5の破線は重合曲線を示している。これらの関係から、HFの生成速度は残存しているモノマーが少なくなるとともに低下することが明らかとなった。以上の結果から、HFの生成は重合反応の過程でおもにTFEモノマーによる反応から起り、生成したPTFEの分解によるものは少ないことが明らかである。

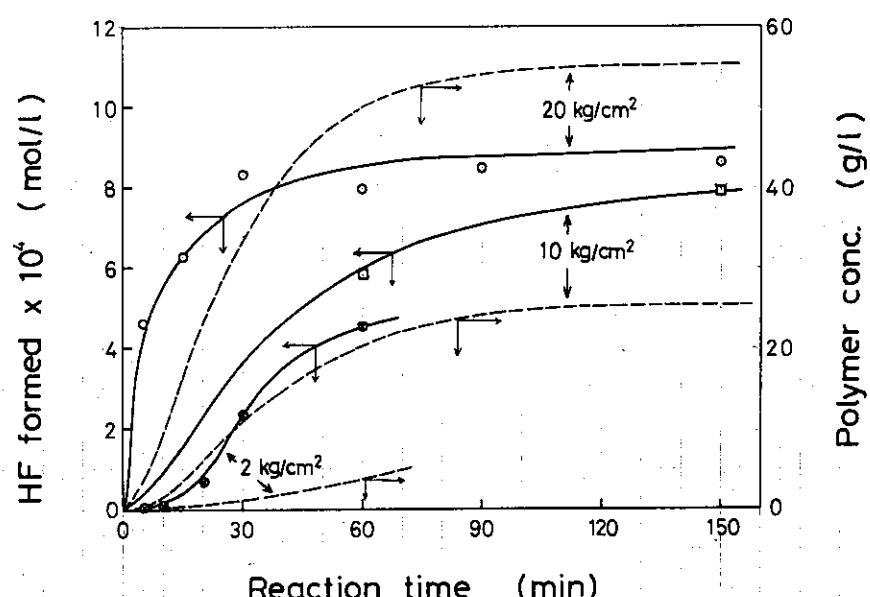


Fig. 5-5. Relation between amount of HF formed and reaction time at various initial pressure.
 (○) 20 kg/cm²; (□) 10 kg/cm²; (◇) 2 kg/cm².
 Dotted lines are total polymer concentration vs. reaction time.

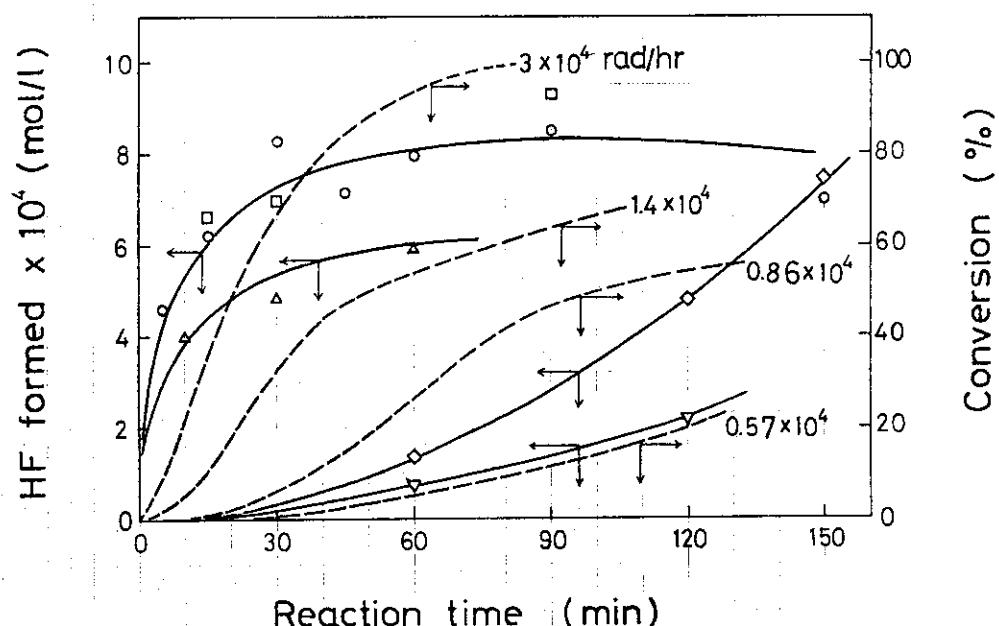


Fig. 5-6. Relation between amount of HF formed and reaction time at various dose rates.
 (○) 3.0×10^4 ; (△) 1.9×10^4 ; (□) 1.4×10^4 ; (◇) 0.86×10^4 ;
 (▽) 0.57×10^4 rad/hr.
 Dotted lines are total polymer concentration vs. reaction time.

Table 5-4
Effect of Amount of HF added on pH, Conductivity and HF
Concentration in PTFE Latex^a

Run no.	Before polymerization			After polymerization		
	Amount of HF added (mol/l x 10 ⁴)	pH	Conductivity ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-1} \times 10^4$)	pH	Conductivity ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-1} \times 10^4$)	HF concentration (mol/l x 10 ⁴)
221	0	6.50	0.012	3.31	2.26	8.50
326	0.515	4.03	0.220	3.25	2.32	9.55
327	9.66	3.35	2.10	3.05	3.58	16.3

^aOther reaction conditions are the same as in Table 5-3 except the reaction time of 90 min.

Table 5-5
Effect of Amount of HF Added on Polymer Yield and Particle Diameter

Run no.	Amount of HF added (mol/l × 10 ⁴)	Polymer yield			Particle diameter	
		Coagulated polymer (g)	V ₁ (g/l)	V _{t1} (g/l)	D _n ° (Å)	D _w ° (Å)
221	0	0	47.4	47.4	1990 ^a	2130 ^a
326	0.515	2.19	25.0	39.6	2470	2660
327	9.66	2.88	7.1	26.3	4270	4410

^a Reaction time, 60 min (run 220).

5.3.5 線量率の影響

Fig. 5-6 は線量率 $0.57 \times 10^4 \text{ rad/hr}$ から $3.0 \times 10^4 \text{ rad/hr}$ で得られたラテックス中の HF 濃度と反応時間の関係（実線）を示している。HF 生成速度は線量率の増加とともに増大した。 $1.4 \times 10^4 \text{ rad/hr}$ 以上では、HF 濃度は反応初期に急激に増大し、反応時間が 30 分をすぎると一定値に近づいた。ところが、 $0.86 \times 10^4 \text{ rad/hr}$ 以下では、HF 濃度は反応時間とともに増加した。重合曲線（破線）から明らかなように、この場合も未反応モノマーが多量に存在しているためで、5.3.4 で述べた結果が支持される。

5.3.6 HF の添加効果

Table 5-4 に、HF 添加系における重合反応前の水溶液および反応後のラテックスの pH、電導度およびHF 濃度の値を示した。Fig. 5-7 はHF 存在下における重合曲線を示している。重合速度はHF 添加量の増加とともに減少した。Table 5-5 に示されるように、この現象はおもにラテックスの凝集析出に起因すると考えられる。第3章および第4章で明らかにしたように重合反応中にラテックスの凝集析出が起ると必ず重合速度も低下することから、上に述べたことは容易に推測される。さらに、HF 添加によって、この系のイオン強度が増すために、ポリマー粒子表面の電位は低下し、不安定化の傾向が促進される。以上の結果からHF 添加によって、重合速度の低下およびラテックスの凝集は起こるが、HF 生成量はほとんど影響をうけないことが明らかとなった。

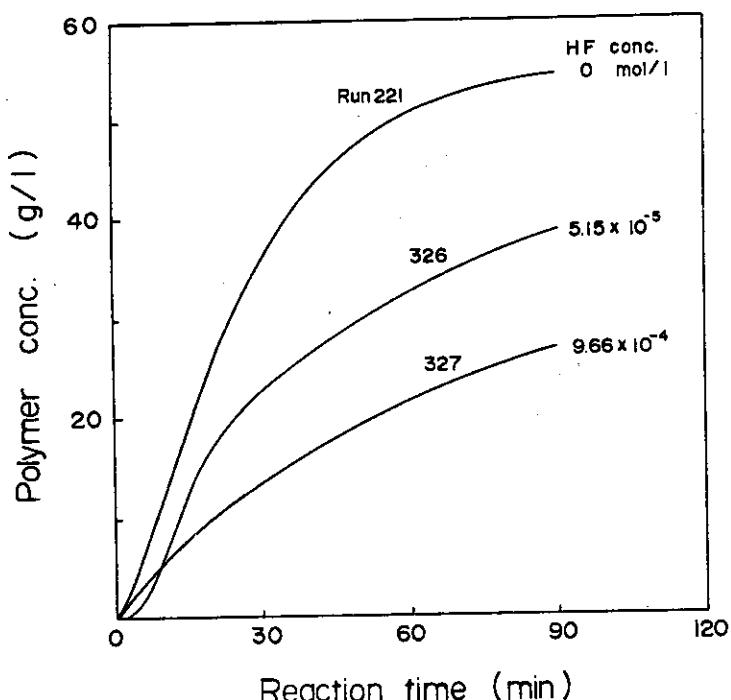


Fig. 5-7. Effect of HF addition on polymer concentration vs. reaction time.

5.3.7 酸素の添加効果

Table 5-6 の酸素添加系で重合して得られたラテックス (Table 6-1 参照) の pH, 電導度および HF 濃度を示した。HF 生成量は酸素の添加量が増加するにつれて増大した。

TFE と酸素の分子あるいは原子との反応は比較的詳細に研究されている⁵⁻⁸⁾。TFE と酸素分子は γ 線照射するとすみやかに反応し、カルボニルフルオライド (COF_2), テトラフルオロエチレンオキサイド ($\text{CF}_2=\text{O}-\text{CF}_2$), パーフルオロシクロプロパン ($\text{CF}_2-\text{C}(\text{F})_2$) および少量の過酸化物と思われる液体が生成する。過酸化物と思われる液体を除いたこれらの生成速度は TFF 濃度のみに依存し、酸素濃度には依存しないことが明らかにされている。

これらの生成速度は次のようにあらわされる⁵⁾ :

$$\frac{d [\text{COF}_2]}{dt} = (0.26 \pm 0.02) I^{0.72} [\text{C}_2\text{F}_4] \quad (1)$$

$$\frac{d [(\text{CF}_2)_2\text{O}]}{dt} = (0.117 \pm 0.006) I^{0.72} [\text{C}_2\text{F}_4] \quad (2)$$

$$\frac{d [(\text{CF}_2)_3]}{dt} = (0.78 \pm 0.03) \times 10^{-2} I^{0.5} [\text{C}_2\text{F}_4] \quad (3)$$

ここで、I は照射線量率 (MR/hr) で、 $[\text{C}_2\text{F}_4]$ は TFE 濃度 (mol/l) である。

上記の速度式から明らかなように HF 生成に寄与する COF_2 の生成量が最も大きく、約 69% を占める。 COF_2 は水相で加水分解を起こして 2 モルの HF と 1 モルの CO_2 を生成する⁹⁾ :



標準反応条件の場合 ($I = 3.0 \times 10^{-2}$ MR/hr, $[\text{C}_2\text{F}_4] = 80.7 \times 10^{-3}$ mol/2000 ml = 0.404 mol/l), COF_2 の生成速度は(1)式から 8.47×10^{-3} mol/l · hr と計算される。これは、反応器に添加した全酸素が TFE と反応していることを示している。それゆえ、HF 生成量は反応器に添加した酸素量に比例する。酸素 1 モルについて、 COF_2 は 2 モル生成するから、最終的には HF は 4 モル生成する。また、 COF_2 の生成量は約 69 % であることから、実際には酸素 1 モルにつき HF は 2.76 モル生成する。たとえば、run 260 では酸素添加量は 0.394×10^{-4} モルであるから、水 150 ml 中の HF 濃度は次のように計算される :

$$3.94 \times 10^{-5} \times 2.76 \times 1000 / 150 = 7.25 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$$

Fig. 5-8 は、このようにして求めた HF 濃度の計算値 (実線) と実測値の酸素添加量依存性を示している。いずれの場合も計算値の方が実測値より小さい。これは酸素無添加のときでも HF の生成濃度が約 7×10^{-4} mol/l であることを考慮すれば、両者はよく一致していると考えられる。

5.3.8 HF の生成機構

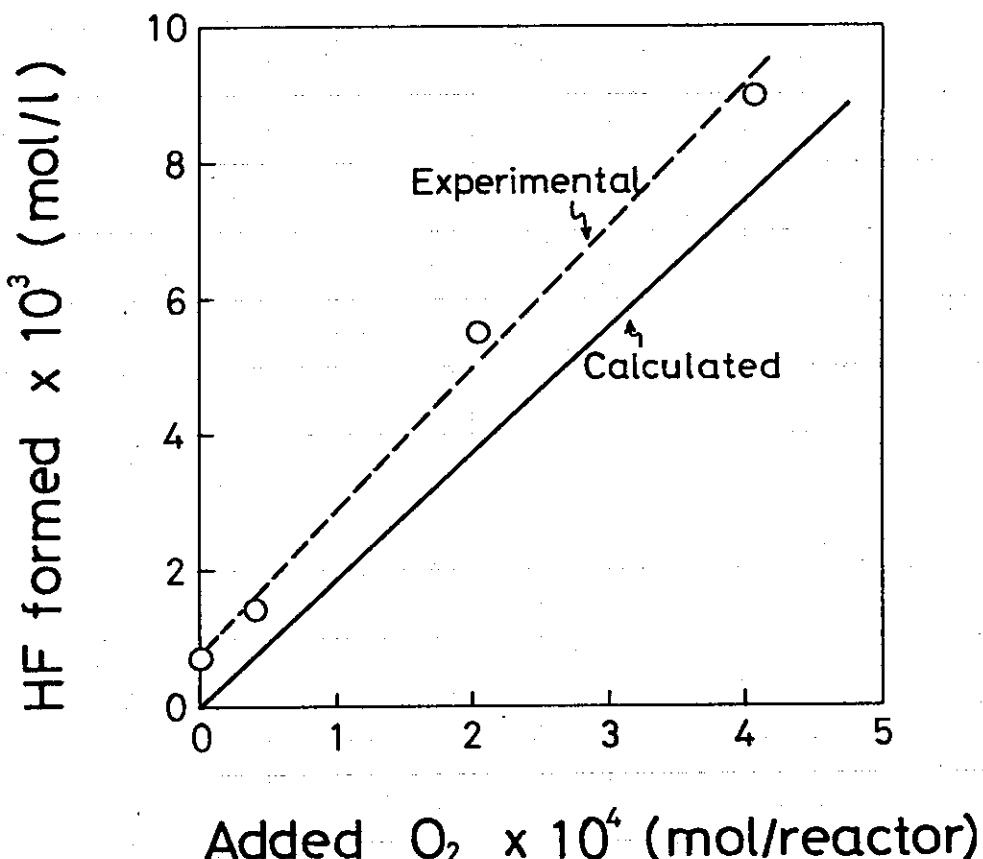
酸素不在下での本重合反応系における HF の生成機構は次に示すような 2 つの Scheme が考えられる。

Table 5-6

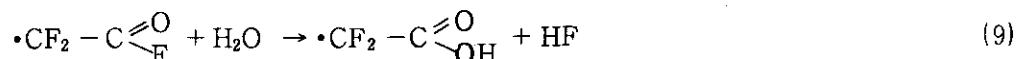
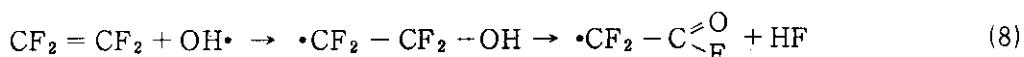
Effect of Amount of Oxygen Added on pH, Conductivity and HF Concentration in PTFE Latex^a

Run no.	Amount of O ₂ added (mol x 10 ⁵)	pH	Conductivity ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-1} \times 10^4$)	HF Concentration (mol/l x 10 ⁴)
219	0	3.35	2.01	6.90
260	3.94	3.10	2.92	14.4
265	20.4	2.73	6.78	55.4
262	40.9	2.60	10.5	89.6

^aOther reaction conditions are the same as in Table 5-3 except the reaction time of 150 min.

Fig. 5-8. Effect of O₂ addition on HF formation.

Scheme I : TFE と水の放射線分解で生成した一次ラジカル (OH^\bullet , H^\bullet , e_{aq}^-) との反応



これらの反応と同時に、一次ラジカルは重合も開始している。HF は(8)~(10)と同じ反応を経て生長鎖末端からも生長する。

Scheme II : 水とTFE の放射線分解生成物との反応



TFE の放射線分解生成物もまた Scheme I で示されるような一次ラジカルと反応する。

本重合反応系では、水／モノマーのモル比は約 50 から 100 である。それゆえ Scheme I で示したように TFE と水の放射線分解で生成した一次ラジカルとの反応によってのみ HF が生成すると仮定すると、HF 生成の G 値、すなわち $G(\text{HF})$ は計算によって求めることができる。水の放射線分解で生成する一次ラジカルの G 値は明らかにされている¹⁰⁾：

$$\begin{aligned} G_R &= G(\text{OH}^\bullet) + G(\text{H}^\bullet) + G(e_{\text{aq}}^-) \\ &= 2.72 + 0.55 + 2.63 = 5.90 \end{aligned} \quad (16)$$

これら、すべての一次ラジカルが Scheme I で示したように、HF の生成に寄与すると仮定すると 1 モルの OH^\bullet , H^\bullet および e_{aq}^- について、HF はそれぞれ 2 モル、1 モルおよび 1 モル生成する。したがって、HF 生成の G 値は次のように計算される：

$$G(\text{HF})_{\text{calc}} = 2 G(\text{OH}^\bullet) + G(\text{H}^\bullet) + G(e_{\text{aq}}^-) = 8.62 \quad (17)$$

Fig. 5-5 および 5-6 における HF 濃度と反応時間の関係を示す曲線の最大勾配から求めた HF 生成の G 値、 $G(\text{HF})_{\text{obs}}$ を Table 5-7 に示した。すべての $G(\text{HF})_{\text{obs}}$ は $G(\text{HF})_{\text{calc}}$ より大きい。たとえば、仕込み圧力 20 kg/cm^2 で線量率 $1.4 \times 10^4 \text{ rad/hr}$ 以上では、 $G(\text{HF})_{\text{obs}}$ は $G(\text{HF})_{\text{calc}}$ より 10 倍以上大きい。 20 kg/cm^2 で種々の線量率下で重合反応を行った場合 $G(\text{HF})_{\text{obs}}$ は線量率の増加とともに増大する。Scheme I によって生成したラジカルも、前述したように重合を開始する。線量率が低下するにつれて、ポリマー鎖長は長くなるから Scheme I によるポリマー鎖末端からの HF 生成は減少する。一方、 $3 \times 10^4 \text{ rad/hr}$ で、種々の仕込み圧力下で重合反応を行った場合、 $G(\text{HF})_{\text{obs}}$ は 20 kg/cm^2 から 2 kg/cm^2 へと低下するにつれて著しく減少して、 2 kg/cm^2 では $G(\text{HF})_{\text{calc}}$ にかなり近づいてくる。

以上の結果から HF 生成は、仕込み圧力が高くしかも TFE が十分に存在している条件では、

Table 5-7

Observed G-Value of HF Formation

Reaction conditions		$G(HF)_{obs}$
Dose rate (rad/hr x 10^{-4})	Pressure (kg/cm ²)	
3.0	20	180
1.9	20	126
0.86	20	58
0.57	20	>40
3.0	10	40 - 45
3.0	2	27

Scheme II におもに依存し、仕込み圧力が低下するにつれて Scheme I への依存度を増すものと考えられる。しかしながら、TFE からのラジカル生成の G 値が未知であるために Scheme II による定量的な寄与は推算できない。

電子線衝撃による TFE の負イオン生成は Thynne と MacNeil によって研究されている。^{11, 12)} 70 eVにおいて、観測されるイオンとそれらの相対的な値は、 F^- (1000), C^- (4.5), C_2^- (1.4) CF^- (2.2), F_2^- (<1), CF_2^- (<1), CF_3^- (<1), および $C_2F_3^-$ (<1) である。 F^- 生成が非常に大きく、 C^- の生成量の方が C_2^- より大きい。これらの結果から、TFE の C-F 結合の解離エネルギーは 125 kcal/mol¹³⁾ と大きいにもかかわらず電子線衝撃によって C-F 結合は切断されやすいことが示唆される。したがって、本重合反応系においても、Scheme II に示される TFE の放射線分解が γ 線照射下で起こることが推測される。

5.4 総 括

重合反応条件による HF 生成量を検討することによって、HF の生成機構を重合機構との関連において明らかにした。

まず反応条件と HF 生成の関係をまとめて列挙する。

(1) 乳化剤（ペルフルオロオクタン酸アンモニウム）濃度が増加するにつれて F^- イオンの生成は増大する。しかし、ラテックスの pH は乳化剤の存在しない系の方が低い。これは HF の乳化剤への吸着によって $NH_4^+ F^-$ のような状態になっているためと推測された。

(2) HF 生成量は攪拌速度および n-ヘキサデカン添加量によってほとんど影響をうけない。また反応温度 70 °C 付近で最大になった。

(3) 反応初期におけるHF生成速度は線量率およびTFEの仕込み圧力の増加とともに大きくなつた。

(4) 線量率 1.4×10^4 rad/hr以上あるいは仕込み圧力 10 kg/cm^2 以上の場合には、HFは反応初期に急激に生成し、その後はほとんど生成しなかつた。

(5) 線量率 0.86×10^4 rad/hr以下あるいは仕込み圧力 2 kg/cm^2 の場合には、HF濃度は反応時間とともに増大した。

(6) 上記の(4)および(5)と重合曲線の結果から、HFの生成速度は未反応モノマー量に依存することが明らかとなつた。すなわち、HFの生成は重合反応の過程でおもにTFEモノマーの関与した反応から起り、生成したPTFEの分解によるものは無視できる。

(7) 酸素添加量に比例してHF生成量は増加する。また計算値と実測値を比較したところ一致した。

上記の結果に基づいてHF生成機構として2つのSchemeを検討した。

Scheme I : HFの生成はTFEと水の放射線分解で生成した一次ラジカル(OH[•], H[•]およびe⁻_{aq})との反応による。

Scheme II : HFの生成は水とTFEの放射線分解生成物との反応による。

HFはScheme Iによってのみ生成すると仮定するとHF生成のG値、G(HF)_{calc}=8.62が求まる。一方、実測値、G(HF)_{obs}はいずれの場合もG(HF)_{calc}より大きい。線量率 3×10^4 rad/hrで、仕込み圧力 20 kg/cm^2 から 2 kg/cm^2 に低下するとG(HF)_{obs}は減少し、 2 kg/cm^2 ではG(HF)_{calc}にかなり近い値になった。以上の結果から、HFの生成は、仕込み圧力が高くしかもTFEモノマーが十分存在するところではおもにScheme IIによるが、仕込み圧力の低下とともにScheme Iに移行するものと考えられる。

参 考 文 献

- 1) C. A. Sperati, H. W. Starkweather, Jr., *Adv. Polym. Sci.*, 2, 465 (1961).
- 2) N. Suzuki, O. Matsuda, J. Okamoto, *J. Appl. Polym. Sci.*, 18, 2457 (1974).
- 3) N. Suzuki, J. Okamoto, *J. Macromol. Sci. -Chem.*, A9 (2), 285 (1975).
- 4) 日本化学会編, “化学便覧” 丸善 (1966) p. 1030-1042.
- 5) D. Cordischi, M. Lenzi, A. Mele, *Trans. Faraday Soc.*, 60, 2047 (1964).
- 6) V. Caglioti, A. D. Site, M. Lenzi, A. Mele, *J. Chem. Soc.*, 5430 (1964).
- 7) V. Caglioti, M. Lenzi, A. Mele, *Nature*, 201, 610 (1964).
- 8) N. Cohen, J. Heiklen, *J. Phys. Chem.*, 70, 3082 (1966).
- 9) J. Lilie, D. Behar, R. J. Sujdak, R. H. Schuler, *ibid.*, 76, 2517 (1972).
- 10) E. J. Hart, *Radiation Res. Rev.*, 3, 285 (1972).
- 11) J. C. J. Thynne, K. A. G. MacNeil, *Int. J. Mass Spectrom. Ion. Phys.*, 5, 329 (1970).
- 12) J. C. J. Thynne, K. A. G. MacNeil, *J. Phys. Chem.*, 75, 2584 (1971).
- 13) W. M. D. Bryant, *J. Polym. Sci.*, 56, 277 (1962).

第6章

乳化剤不在下におけるテトラフルオロエチレンの 放射線乳化重合、高分子量ポリテトラフルオロエ チレンの合成

6.1 緒 言

緒論で述べたように、本研究の目的の一つは、乳化剤を全く用いずに高分子量PTFEを安定なラテックス状で得る方法を確立することである。第2章の乳化剤(FC-143)を用いた系では乳化剤が連鎖移動剤として作用するために、PTFEの分子量は 1×10^6 以下であった。そこで、第3章では乳化剤を用いない系について検討したが、その場合でも分子量は高々 3×10^6 であった。この分子量は、緒論で述べたように、市販のファインパウダー($3 \times 10^6 \sim 1 \times 10^7$)よりも小さく、目標としているモールディングパウダー($2 \times 10^7 \sim 5 \times 10^7$)に比較して1桁小さい。^{1,2)}

一方、乳化剤不在下系の初期における実験では(たとえば、Table 2-1のrun 112およびTable 6-1のrun 186) $2 \times 10^7 \sim 4.5 \times 10^7$ というモールディングパウダーに匹敵する高分子量PTFEが、偶然ではあるけれど得られている。この事実に着目し高分子量PTFEが得られた原因を明らかにすることによって、高分子量PTFEをラテックス状で再現性よく得ることが可能になるとえた。

本章の目的は、種々の重合禁止剤あるいは抑制剤添加による重合挙動と分子量の関係を検討し重合速度を低下することなく、高分子量PTFEが安定なラテックスとして得られる条件を明らかにすることである。

6.2 実験方法

6.2.1 重合反応

重合実験装置および操作方法は、重合禁止剤あるいは抑制剤を添加したことを除けば、第3章と同じである。標準反応条件は：線量率、 3×10^4 rad/hr；温度、70 °C；仕込み圧力、 20 kg/cm^2 ；n-ヘキサデカン、4 mL；蒸留水、150 mL；攪拌速度、500 rpmである。

6.2.2 添加剤および添加方法

本重合反応に用いた添加剤はそれぞれ酸素(O_2)、ヨウ化セチル($CH_3(CH_2)_{15}I$)、フレオノンR-114($CClF_2-CClF_2$)、ヒドロキノン()、ベンゾキノン()、dl-リモネン()、 α -ピネン()、トリエチルアミン($(C_2H_5)_3N$)およびエチレンジアミン($H_2NCH_2CH_2NH_2$)であり、市販品(試薬)をそのまま使用した。

これらの添加は下記の方法で行った。少量の酸素を添加した実験は、空気および酸素で通気した飽和水溶液を重合媒体に用いることにより行った。酸素添加量が多い場合には、酸素とTFEを混合希釈して、これを反応器に所定量入れた。

ヒドロキノン、ベンゾキノン、トリエチルアミン、それにエチレンジアミンは、あらかじめ所定の添加量になるような水溶液濃度を調整し、これを重合媒体として用いた。ヨウ化セチル、dl-アリモネンおよび α -ピネンは秤量して、あらかじめ反応器に添加した。安定剤を除去していない未精製モノマーおよびフレオンR-114は精製モノマーとの圧力比で添加量を調節した。

6.2.3 分子量、粒子径および粒子径分布の測定

PTFEの分子量は、2.2.3で述べたようにDSCを用いて結晶化熱を測定して求めた。ラテックスの粒子径と粒子径分布は4.2.2で述べた遠心沈降法による自動粒子径分布測定装置を用いて求めた。

6.3 実験結果および考察

6.3.1 重合曲線とPTFEの分子量

Table 6-1に示すように、 4.5×10^7 という高分子量PTFEが偶然に見いだされた(run 186)けれども、その後に同一反応条件で重合を行っても、このような高分子量PTFEは得られなかった(run 219)。Fig. 6-1に、これらの重合曲線(ポリマー濃度と反応時間の関係)を示した。Run 186では、重合曲線はS字型の挙動を示した。すなわち、重合速度は反応初期には非常に小さく、反応時間とともに徐々に加速される。一方、run 219では、重合速度は反応初期に急激に増加し、その後は反応時間とともに徐々に低下した。

これらの結果から、run 186においては、反応系に何らかの不純物(重合禁止剤あるいは抑制剤)が混入していたために、反応初期には水あるいはモノマーの放射線分解によって生成した開始ラジカルがこれらと反応したものと推測される。それゆえ、重合開始に寄与するラジカル数が減少し、結果的には停止速度も減少して高分子量のPTFEが生成したものと考えられる。

この結果は、ラジカル捕促剤を添加して反応初期の開始ラジカル数を抑制すれば、高分子量PTFEが得られることを示唆している。

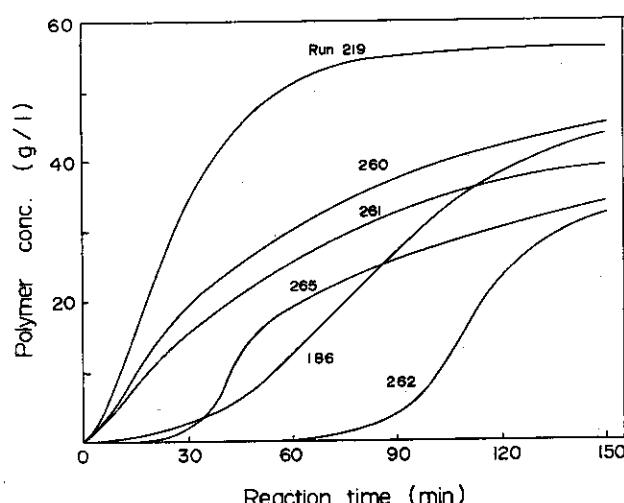


Fig. 6-1. Polymerization curves in no additive and in the presence of oxygen. Reaction conditions are shown in Table 6-1.

Table 6-1
Effect of Oxygen on Polymer Yield, Molecular Weight and Particle Diameter

Run no.	Procedure	Amount of O_2 added mol $\times 10^5$	Polymer yield			$M_n \times 10^{-6}$	$D_n (\text{\AA})$	$D_w (\text{\AA})$	Particle diameter
			w_c (g)	V_1 (g/l)	V_{t1} (g/l)				
186	—	0	0.76	39.5	44.6	45.0	1890	2180	
219	—	0	0	45.9	45.9	0.69	2040	2190	
260	Air bubbling	3.94	2.66	28.8	46.5	1.70	2300	2530	
261	O_2 bubbling	18.5	2.88	17.8	37.0	0.96	—	—	
265	5 ml	20.4	2.34	20.9	36.5	0.95	1560	1830	
262	10 ml	40.9	1.60	24.5	35.2	0.48	—	—	

Notations: w_c , amount of polymer coagulated during polymerization; V_1 , polymer concentration in latex; V_{t1} , polymer concentration containing the coagulated polymer.

Reaction conditions: initial pressure, 20 kg/cm²; temperature, 70 °C; dose rate, 3×10^4 rad/hr; reaction time, 150 min; n-hexadecane, 4 ml; 150 ml water in 200 ml autoclave.

6.3.2 反応系の不純物の影響

本重合反応系における照射前の物質は、TFEモノマー、蒸留水、それに少量のn-ヘキサデカンだけである。この反応系に混入する可能性のある不純物は：(i)酸素、(ii)TFEの安定剤である α -ピネンあるいはd1-リモネン、(iii)n-ヘキサデカンに含まれるヨウ化セチル、(iv)TFEに含まれるフレオン等である。

これらの不純物を添加した系の重合曲線とPTFEの分子量をrun 186の場合と比較検討した。

(1) 酸素の影響

添加する酸素量を変えた場合の重合曲線の挙動はFig. 6-1に、またこれらの反応条件および結果はTable 6-1に示した。添加する酸素量が増加するにつれて、反応初期の重合速度は減少し、誘導期が増加した。Run 265の重合曲線は、反応初期の段階では、run 186に似た挙動を示しているが、反応時間50分付近に達するとラテックスの凝集による重合速度の低下が観測された。しかしながら、run 265で得られたPTFEの分子量は、run 186のそれに比較して非常に小さかった。この結果から、run 186の挙動は酸素の影響によるものではないと結論される。

PTFEポリマー中への酸素の拡散は容易に起こることから³⁾、酸素は水相で生成した一次ラジカルのみならずPTFE粒子内の生長鎖ラジカルとも反応するであろう。その結果、酸素添加系では開始と生長の両反応が抑制される。

(2) TFEの安定剤、ヨウ化セチルおよびフレオンR-114の影響

TFEの安定剤を除去していないいわゆる未精製モノマーを用いた場合、およびヨウ化セチルとフレオンR-114をそれぞれ添加した場合の反応条件および結果をまとめてTable 6-2に示した。Fig. 6-2に示すように、これらの重合曲線は無添加系のrun 219とほとんど同じ挙動を示した。PTFEの分子量は上記の添加物存在下で幾分増加した。とくに、未精製モノマー量が増加するにつれて分子量は増加した。未精製モノマー量が80%以上であるrun 279では、ファインパウダーに匹敵する約 6×10^6 の分子量を有するPTFEが得られた。しかし、重合曲線はrun 219とほとんど同じ挙動を示した。

以上いくつかの予想される不純物の影響について検討したが、いずれの場合にもrun 186に類似した重合曲線や高分子量のPTFEは得られなかった。

Run 186とrun 219の相異する原因については解明できなかったけれど、一般の禁止剤の効果とは対照的に、これらの添加物によってポリマーの分子量が増大することは注目すべきことである。

6.3.3 ラジカル捕促剤の添加効果

これまでの実験結果から、乳化重合で高分子量PTFEを得るために、水相での開始ラジカルのみを捕促し、ポリマー粒子内へは拡散できないか、あるいは生長鎖ラジカルを停止しないようなラジカル捕促剤を添加すれば可能性のあることが推測される。

そこで、次に示す添加物存在下で重合を行った。

(i) ヒドロキノン(QH_2)とベンゾキノン(Q)

これらは水には容易に溶解するが、PTFE粒子にはほとんど溶けない。また、 $OH\cdot$, $H\cdot$, および e_{aq}^- との反応速度が非常に大きい。

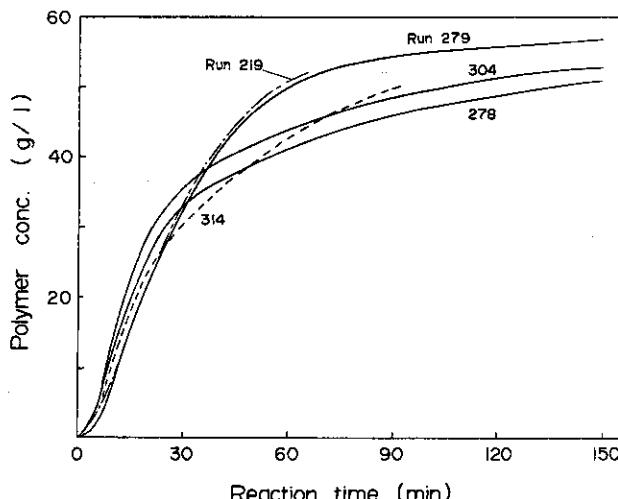


Fig. 6-2. Polymerization curves in the presence of TFE containing a stabilizer, cetyl iodide and Freon R-114.
Reaction conditions are shown in Table 6-2.

(ii) トリエチルアミン (TEA) とエチレンジアミン (EDA)

これらも水に溶解するが、TEAの溶解度は小さく、PTFEへの親和性が大きい。OH[•] および H[•] との反応速度は QH₂ および Q に比較して小さい。

(iii) α-ピネンおよび d1-リモネン

これらは TFE に含まれている安定剤である。OH[•], H[•] および e⁻_{aq} との反応速度は未知である。

水の放射線分解で生成した一次ラジカル (OH[•], H[•] および e⁻_{aq}) との反応の速度定数は大部分のものについて詳細に研究されている^{4,5)}。一次ラジカル間の反応速度定数は非常に大きく、10¹⁰ M⁻¹ sec⁻¹ の桁である。QH₂, Q, TEA および EDA これらの一次ラジカルとの反応速度定数を Table 6-3 に示した。ベンゾキノンは OH[•] および e⁻_{aq} と急速に反応するが、ヒドロキノンは OH[•] のみと急速に反応し、e⁻_{aq} との反応は遅い⁵⁾。アルカリ溶液において、アミンが脱プロトンした状態では OH[•] との反応速度定数は非常に大きく、10¹⁰ M⁻¹ sec⁻¹ に近いが、e⁻_{aq} との反応速度定数は、10⁶ M⁻¹ sec⁻¹ と小さい⁷⁾。

本重合反応系においては、前章で明らかにしたように HF が生成して、水溶液は酸性側にあるから、アミンと OH[•] および e⁻_{aq} との反応速度は QH₂ および Q と比較して遅いものと判断できる。

(1) ヒドロキノンとベンゾキノンの影響

Table 6-4 および Fig. 6-3 に、種々の濃度の QH₂ と Q を添加したときの重合反応の結果を示した。

Fig. 6-3において、実線は QH₂ 添加系であり、QH₂ の濃度が高くなるにつれて誘導期は長くなった。Run 272 の場合、重合曲線は run 186 に似た挙動を示すとともに、生成した PTFE の分子量も 2 × 10⁷ と市販されているファインパウダーの分子量より大きな値を示した。さらに濃度を高くすると、分子量は増大する傾向にあるが、誘導期も長くなる。

Q を添加した場合も (Fig. 6-3 の破線)、重合曲線は run 186 に似た挙動を示した。しかし

Table 6-2
Effects of Impurities on Polymer Yield, Molecular Weight, and Particle Diameter.

Run no.	Additives		Polymer yield		$\bar{M}_n \times 10^{-6}$	$D_n (\text{\AA})$	$D_w (\text{\AA})$	Particle diameter
	Additive (vol-%)	(ml)	$W_c (\text{g})$	$V_1 (\text{g}/\text{l})$				
274	TFE containing stabilizer	1.7	1.71	39.9	51.3	0.93	—	—
275	"	8.3	1.76	41.3	53.0	1.37	—	—
278	"	16.7	2.13	37.2	51.4	2.50	—	—
279	"	83.3	1.20	49.6	57.6	5.95	1650	1840
302	Cetyl Iodide	0.08	2.49	37.1	53.7	2.67	—	—
303	"	0.20	0	42.9	42.9	1.71	1810	1970
304	"	0.80	2.03	39.9	53.5	2.32	—	—
305	"	2.0	0	46.6	46.6	1.40	2240	2410
313	Freon R-114	1.5	0	49.5	49.5	4.26	—	—
314	"	5.0	1.53	43.5	53.7	2.97	2290	2460

Notations and reaction conditions are the same as in Table 6-1.

Table 6-3
Comparison of Rate Constants for OH[•], e⁻_{aq} and H[•] Reactions with Some Solutes

Solute	OH [•]	e ⁻ _{aq}	Rate constant, M ⁻¹ s ⁻¹	pH	H [•]	pH	Ref.
Hydroquinone	1.2 x 10 ¹⁰	7	<10 ⁷	13	—	—	5, 6
Benzoquinone	1.2 x 10 ⁹	ca. 7	1.35 x 10 ⁹	6.6	3.1 x 10 ⁹	1	6
Ethylamine	3.0 x 10 ⁸	3.1	1.0 x 10 ⁶	13	—	—	7
"	1.3 x 10 ¹⁰	12	—	—	—	—	7
Ethylenediamine	ca. 3.5 x 10 ⁷	4	—	—	—	—	5
Triethylamine	3.5 x 10 ⁸	3.6	—	—	—	—	7
"	8.0 x 10 ⁹	11.0	—	—	—	—	7

The rate constants for e⁻_{aq} with amines are ca. 10⁶ M⁻¹s⁻¹.^{7, 8)}

ながら、 QH_2 とQの同一濃度(run 264と324, run 272と322)で比較すると、Q添加系の方が誘導期は長く、分子量は低いことが認められた。さらに、Q添加系(run 323)の方が高線量率にもかかわらず、 QH_2 添加系(run 273)より大きな誘導期を与えた。一般のラジカル捕促剤を添加した場合と同様に、線量率の増加(run 322の $3.0 \times 10^4 \text{ rad/hr}$ からrun 322の $8.0 \times 10^4 \text{ rad/hr}$ へ)とともに誘導期は減少した。

Table 6-3に示したように、 OH^\bullet と QH_2 の反応速度定数は H^\bullet および e_{aq}^- との反応に比べて非常に大きい。それゆえ、 QH_2 添加系における重合はおもに H^\bullet および e_{aq}^- によって開始される。一方、Qと上記の2種のラジカルおよび e_{aq}^- との反応性はかなり大きいことから、大部分のラジカルはQによって捕促される。その結果、誘導期は QH_2 よりQを添加した系の方で大きくなつたものと考えられる。

(2) トリエチルアミンとエチレンジアミンの影響

Table 6-5およびFig. 6-4にTEAとEDAを添加した系における重合反応の結果を示した。EDAよりTEA添加系において誘導期は長かった。しかし、これらの誘導期は QH_2 やQに比較すれば短かい。Table 6-3に示したように、 OH^\bullet および e_{aq}^- との反応速度は、アミンの方が QH_2 やQより遅いから、開始ラジカルがアミンと反応して捕促される割合は QH_2 やQに比較して小さい。その結果、アミン添加系の方が QH_2 やQ添加系より誘導期が短くなったものと考えられる。

重合曲線から明らかなように、比較的低い転化率のところで、いずれの場合にも重合速度の顕著な低下が見られた。これは第3章で述べたようにラテックスの凝集析出が起きたことに起因する。Table 6-4および6-5に示したように、アミン水溶液のpHと電導度は QH_2 およびQ水溶液の値より大きい。アミンは水溶液中で解離して反応系のイオン強度を高めるために、ラテックス粒子の電位を低下させ凝集を起こしやすくする。

PTFEの分子量は、無添加系に対して、TEA添加系では著しく低下した。一方、EDA添加系では幾分増大した。TEAの表面張力は40°C以上では18 dyn/cm以下⁹⁾であるから、TEAはPTFE粒子表面に容易に吸着する可能性がある。それゆえ、TEAは生長鎖ラジカルと効率よく反応するために、分子量の低下をきたしたものと推測される。

(3) d1-リモネンと α -ピネンの影響

Table 6-6およびFig. 6-5に、d1-リモネンと α -ピネン添加系における重合反応の結果を示した。

d1-リモネンの添加量が増加するにつれて、run 282, 281, 277と誘導期は長くなり、とくに、run 277では重合反応はほとんど進行しなかった。d1-リモネン(run 281)と α -ピネン(run 283)がほぼ同一濃度の場合、前者の方が後者より誘導期は長いが、分子量も大きくなることが認められた。これらの添加系で得られたPTFEの分子量はファインパウダーとほぼ同程度のものである。

以上、いくつかのラジカル捕促剤を添加した系で得られたPTFEの分子量と添加剤濃度の関係をまとめて、Fig. 6-6に示した。誘導期、ラテックスの安定性および重合速度等を考慮に入れると、高分子量PTFEを得るために、 QH_2 を添加するのが最適である。

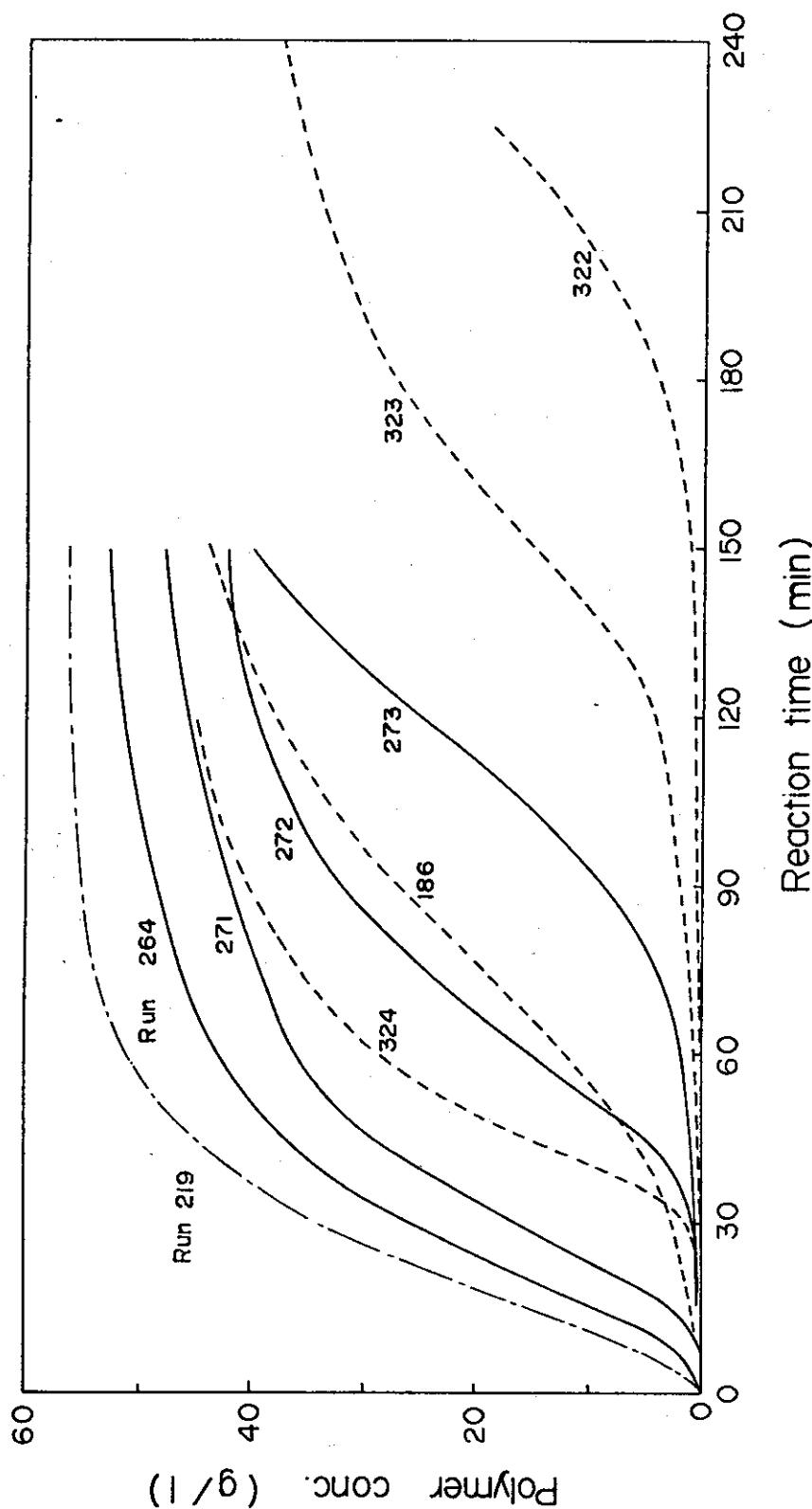


Fig. 6-3. Polymerization curves in the presence of hydroquinone and benzoquinone. Solid and dotted lines show the additions of hydroquinone and benzoquinone, respectively. Reaction conditions are shown in Table 6-4.

Table 6-4
 Effects of Hydroquinone(QH_2) and Benzoquinone(Q) on Polymer Yield, Molecular Weight and Particle Diameter.

Run no.	Additive (mol/l $\times 10^4$)	pH	$\kappa \times 10^5$	time(min)	Reaction conditions		W_C (g)	V_1 (g/l)	V_{T1} (g/l)	Polymer Yield		$M_n \times 10^{-6}$	D _n (Å)	D _w (Å)	Particle Diameter
					W_C (g)	V_1 (g/l)				$M_n \times 10^{-6}$	D _n (Å)				
264	QH_2	0.55	—	—	150	1.36	42.7	51.7	3.38	1740	1950				
271	"	1.10	6.45	0.565	150	1.79	33.3	45.2	5.00	1670	1910				
272	"	2.20	6.25	0.303	150	0	34.0	34.0	20.8	1610	1890				
273	"	4.41	6.05	0.710	150	0	37.0	37.0	27.5	1760	2130				
324	Q	0.55	6.15	0.281	120	0.84	36.2	41.8	2.73	1430	1720				
322	"	2.20	5.65	0.175	225	0	17.5	17.5	3.96	1320	2100				
323 ^a	"	4.60	5.55	0.220	240	0	34.5	34.5	3.39	1580	2100				

Notations: κ , conductivity of aqueous solution in $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$; Other notations are the same as in Table 6-1.

Reaction conditions: initial pressure, 20 kg/cm²; temperature, 70 °C; dose rate, 3×10^4 rad/hr;
 n-hexadecane, 4 ml; 150 ml aqueous solution in 200 ml autoclave.

^a Dose rate of 8.0×10^4 rad/hr.

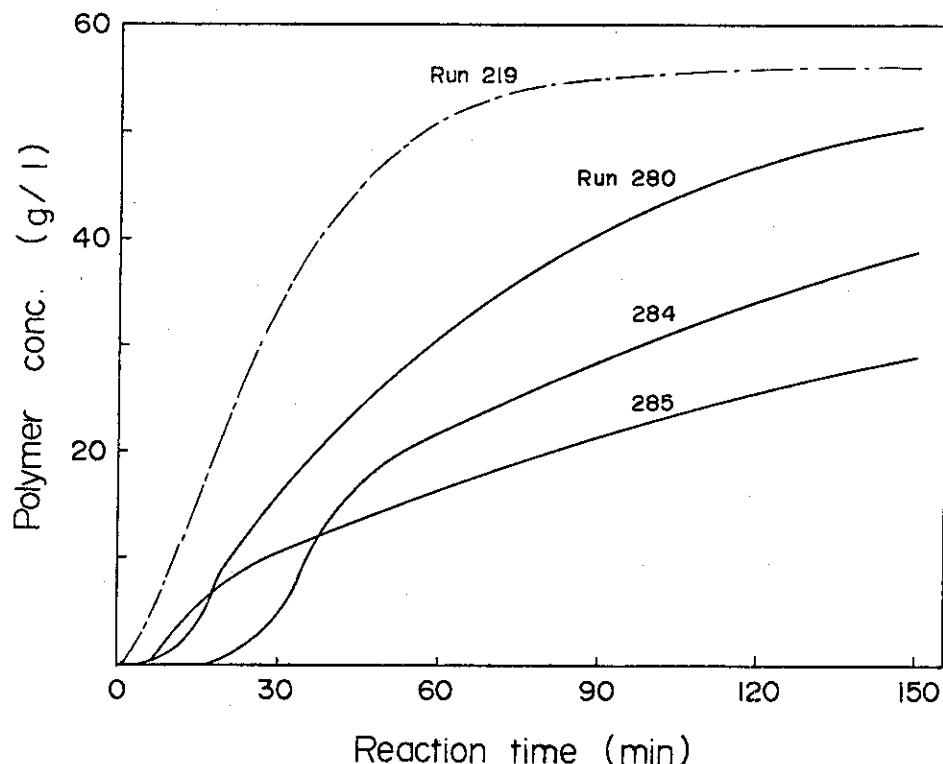


Fig. 6-4. Polymerization curves in the presence of ethylenediamine and triethylamine.

Reaction conditions are shown in Table 6-5.

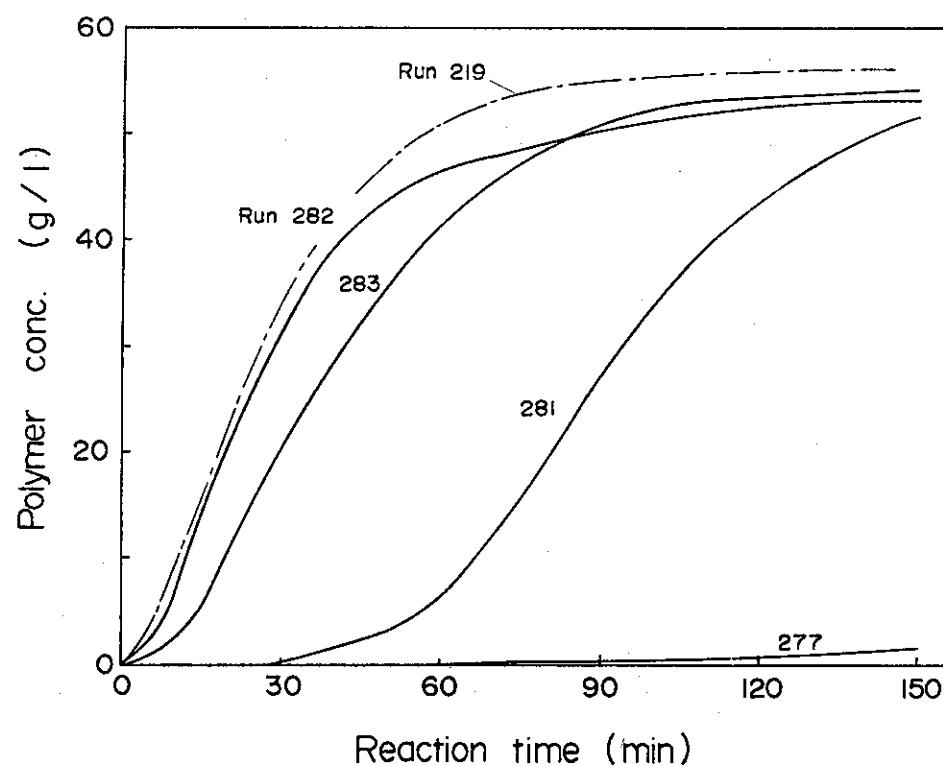


Fig. 6-5. Polymerization curves in the presence of dl-limonene and α -pinene.

Reaction conditions are shown in Table 6-6.

Table 6-5
 Effects of Triethylamine(TEA) and Ethylenediamine(EDA) on Polymer Yield,
 Molecular Weight and Particle Diameter.

Run no.	Additive	Reaction conditions				Polymer Yield			$\bar{M}_n \times 10^{-6}$	Particle Diameter
		(mol/l $\times 10^4$)	pH	$\kappa \times 10^5$	time(min)	w_c (g)	V_1 (g/l)	V_{t1} (g/l)	D_n (Å)	D_w (Å)
280	TEA	2.20	9.65	2.20	150	1.69	33.7	45.0	0.32	—
284	TEA	4.61	10.3	5.00	150	1.95	22.8	35.8	0.25	1490 1620
285	EDA	4.61	9.90	3.40	150	3.12	6.98	27.8	3.20	2220 2340

Notations and reaction conditions are the same as in table 6-4.

Table 6-6
 Effects of dl-Limonene and α -Pinene on Polymer Yield, Molecular Weight
 and Particle Diameter.

Run no.	Additive	$10^5 \times 10^5$	Amount of additives			Polymer Yield			Particle Diameter		
			W_c (g)	V_1 (g/l)	V_{t1} (g/l)	$\bar{M}_n \times 10^{-6}$	D_n (\AA)	D_w (\AA)			
277	dl-Limonene	12.3	0	0.3	0.3						
281	"	3.08	0	53.3	53.3	7.15	1460	1690			
282	"	0.617	1.94	41.1	54.0	4.20					
283	α -Pinene	3.15	0	47.9	47.9	5.70	1720	1930			

Notations and reaction conditions are the same as in Table 6-1.

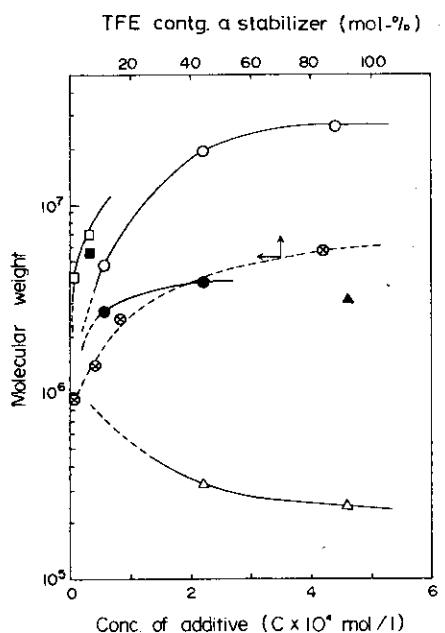


Fig. 6-6. Effect of additives on molecular weight of PTFE.
 Additives: (●) benzoquinone; (○) hydroquinone;
 (▲) ethylenediamine; (△) triethylamine;
 (□) α -pinene; (■) dl-limonene; (◎) TFE containing
 a stabilizer.
 Reaction conditions are the same as in Table 6-4.

6.3.4 ヒドロキノン添加系における線量率および温度の影響

Table 6-7 およびFig. 6-7 に、線量率および温度を変えて重合反応を行った場合の結果を示した。

QH_2 濃度を $4.61 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ と一定にして、run 273, 286, 291と線量率が増加するにつれて誘導期は短かく、重合速度は大きくなるが、PTFE の分子量は急激に低下した。

Fig. 6-8 は、Fig. 6-1 およびFig. 6-7 の重合曲線から求めた誘導期 (t_{ind}) を QH_2 濃度 (C) で除した値 (t_{ind}/C) と線量率 (I) の関係、および重合速度 (R_p) と QH_2 濃度の関係を示している。 t_{ind}/C の値は線量率と逆比例した。これは一般の重合禁止剤で観測されるのと同じ挙動を示している。 QH_2 濃度が増加するにつれて、重合速度は低下するが、PTFE の分子量は前述したように増大する。誘導期後における重合速度の QH_2 濃度依存指数は、線量率 $3 \times 10^4 \text{ rad/hr}$ で -0.28 , $8 \times 10^4 \text{ rad/hr}$ で -0.8 である。

Fig. 6-7 に示すように、重合速度は 50°C から 70°C では温度の上昇とともに増加するが、 70°C から 80°C へ上昇すると急激に低下した。 80°C 以上での重合速度の急激な低下は誘導期が長くなったことによるものと推測される。これに対して、第3章で述べたように QH_2 を添加しない系では、重合速度は 70°C 付近で最大になるが、 70°C 以上でもわずかに低下しているにすぎない。これらの結果から、 80°C 以上では QH_2 が複雑な挙動をとることが推測される。

Adams と Michael は、 QH_2 水溶液について次の反応機構を提案している⁶⁾:



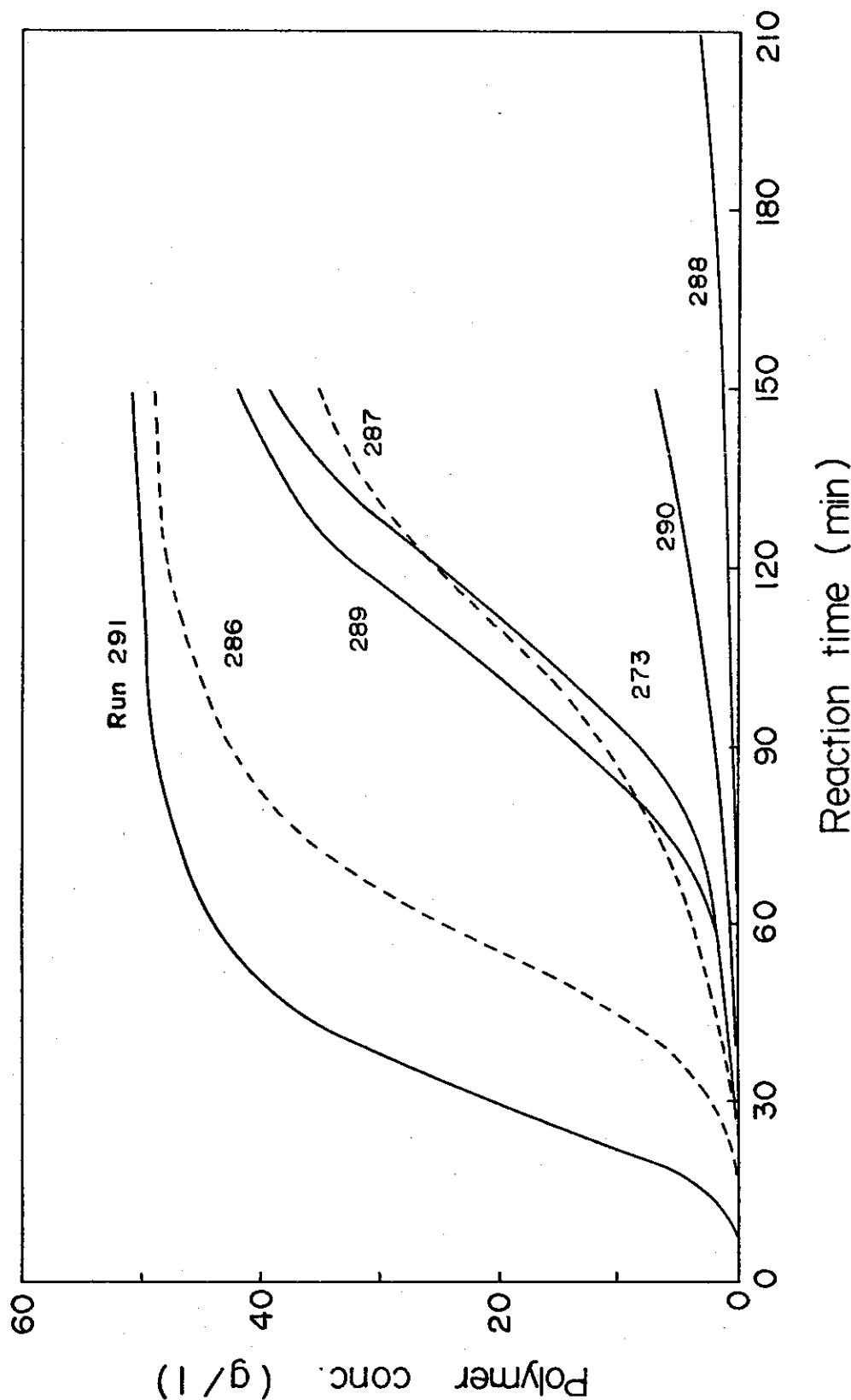


Fig. 6-7. Polymerization curves in the presence of hydroquinone at various dose rates and temperatures. Reaction conditions are shown in Table 6-7.

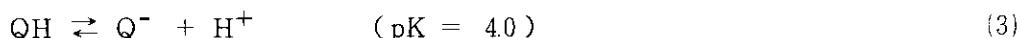
Table 6-7
Effects of Dose Rate and Temperature on Polymer Yield, Molecular Weight and
Particle Diameter in the Polymerization in the Presence of Hydroquinone.

Run no.	Reaction Conditions			Polymer Yield			Particle Diameter	
	Dose Rate (rad/hr $\times 10^{-4}$)	Temp. (°C)	QH ₂ conc. (mol/l $\times 10^4$)	W _c (g)	V _{t1} (g/l)	V _{t1} (g/l)	$M_n \times 10^{-6}$	D _n (Å)
289	3.0	50	4.61	0	34.7	34.7	18.3	1700
273	3.0	70	4.41	0	37.0	37.0	27.5	1760
290	3.0	80	4.61	0.06	4.99	5.36	3.11	1650
288 ^a	3.0	90	4.61	0.05	1.70	2.01	—	—
286	8.0	70	4.61	0.44	39.0	41.9	14.9	1740
287	8.0	70	10.0	0.52	27.2	30.7	16.1	1760
291	14.6	70	4.61	0	43.9	43.9	3.77	1590
								1880

Notations are the same as in Table 6-1.

Reaction conditions: initial pressure, 20 kg/cm²; n-hexadecane, 4 ml; 150 ml aqueous solution in 200 ml autoclave; reaction time, 150 min.

^a Reaction time of 210 min.



反応(1)と(2)を経て生成したセミキノン(QH)はさらに(3),(4)の反応で示されるようにベンゾキノン(Q)の生成のみならず、ヒドロキノン(QH₂)を再生成する。これらは、重合反応中に生成する開始ラジカルを再び捕促する。放射線分解によるOH[•]の生成速度は温度にはほとんど無関係である。しかしながら、反応(2)と(4)は温度に大きく依存する可能性がある。80°C以上における誘導期の増加は、おそらくQH₂とQの再生成の増大によるものと考えられる。

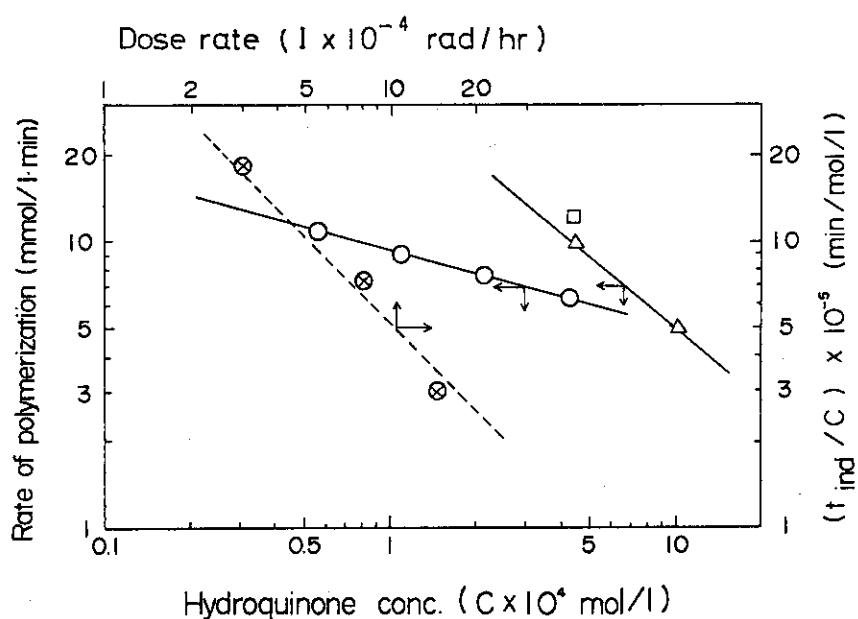


Fig. 6-8. Logarithmic plots of rate of polymerization vs. hydroquinone concentration and t_{ind}/c vs. dose rate.
Dose rate: (O) 3.0×10^4 ; (Δ) 8.0×10^4 ; (\square) 14.6×10^4 rad/hr.
Reaction conditions are shown in Table 6-7.

6.3.5 粒子径および粒子径分布

遠心沈降法で測定したPTFE粒子の数平均粒子径(D_n)および重量平均粒子径(D_w)を前述のTableに示した。また、種々の添加物存在下で得られた数平均粒子径分布曲線をFig. 6-9に重量平均粒子径分布をFig. 6-10に示した。

大部分のラテックス粒子について、 D_w/D_n の値は1.05から1.20の範囲にあり、これらの分布は比較的狭いことを示している。Qを添加した系で得られた粒子径の分布は広く粒子径はQH₂の場合に比較して小さい(Fig. 6-9 B, run 322 ~ 324)。QH₂の場合、粒子径は $D_n = 1700\text{ \AA}$ 、 $D_w = 1900 \sim 2100\text{ \AA}$ であり、QH₂濃度にはほとんど影響をうけないが、線量率の増加とともに幾分小さくなる(Table 6-7)。

Fig. 6-9 Dに示したように、QH₂添加系で高分子量PTFEが得られた場合の粒子径分布曲線(run 273)はrun 186に似ており、無添加系のrun 219より分布が広い。run 273の粒子径は三井フロロケミカル製のPTFEラテックス“ディスページョン30J”より幾分小さいが、分布曲線は似ている。

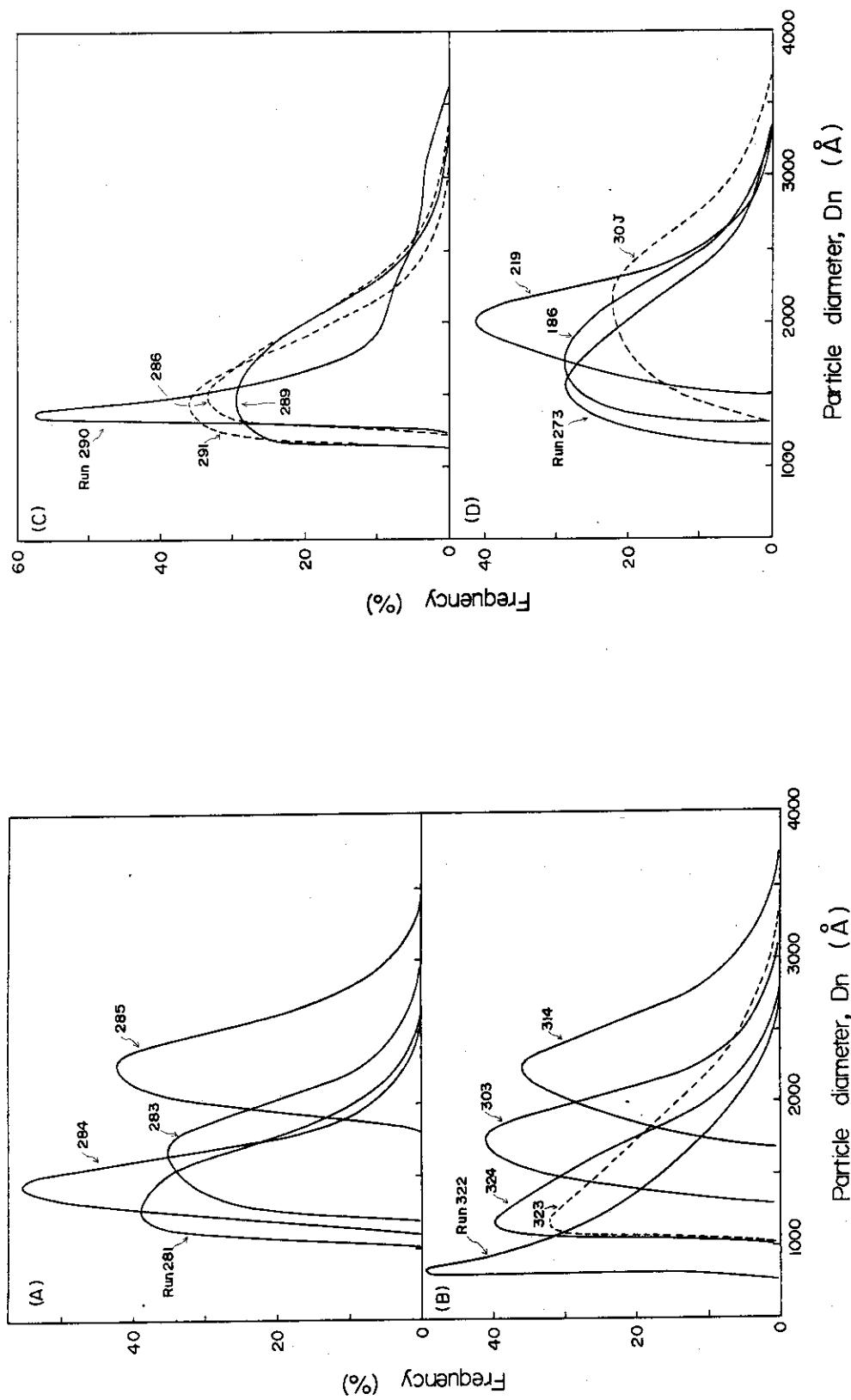


Fig. 6-9. Particle size distributions of PTFE prepared in the presence of various additives.

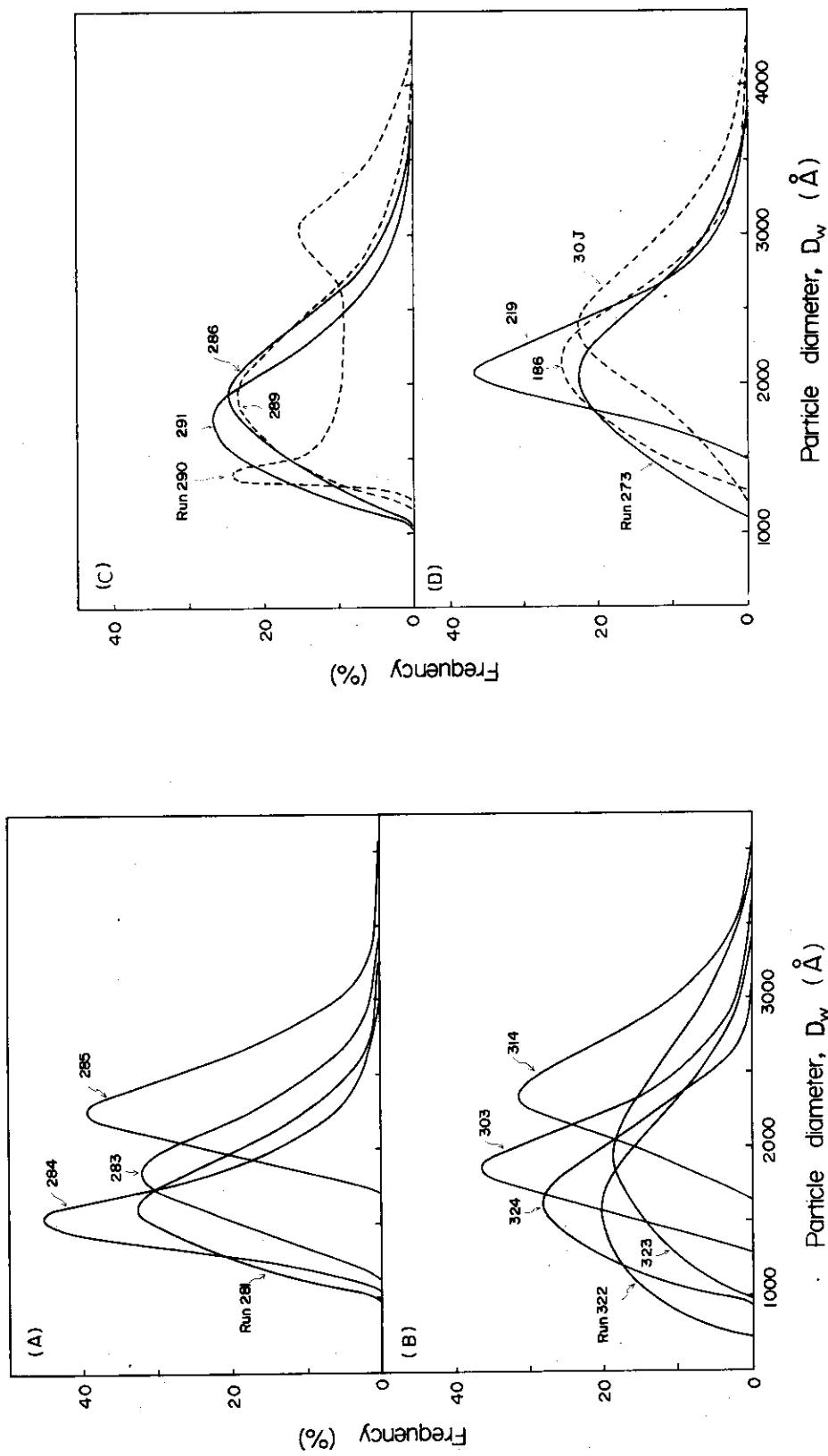


Fig. 6-10. Particle size distributions of PTFE operated in the presence of various additives.

6.3.6 ラジカル捕捉剤の反応機構

Fig. 6-3 および 6-4 に示したように、 QH_2 , Q および EDA の存在下における TFE の重合反応は、反応初期すなわち誘導期には、ゆっくり進行し、それから徐々に加速される。これらの最大速度は無添加系より小さく、またラジカル捕捉剤の添加量の増加とともに低下する。ここで、PTFE の分子量がこれらを添加することによって増大することは注目すべきことである。

反応初期の段階では、水の放射線分解で生成した一次ラジカル ($\text{OH}\cdot$, $\text{H}\cdot$ および e_{aq}^-) の大部分は、これらの捕促剤によって消費されるが、一部は重合を開始する。このようにして、生成したポリマー鎖はラテックス粒子を形成する。たとえば、run 250 では反応開始 5 分でポリマー濃度 $0.1\text{g}/\ell$ で粒子径は 350 \AA に達している (Table 3-3 および 4-3 参照)。ポリマー粒子が形成された後では、重合反応は水相から拡散してきたラジカルによって、おもにポリマー粒子表面付近で進行する (4.3.7 参照)。 QH_2 , Q および EDA は PTFE に対して親和性が小さいからポリマー粒子内の生長鎖ラジカルを捕捉することは困難であり、おもに水相におけるラジカルを捕捉する。したがって、ポリマー粒子での重合反応は開始速度を低下した状態で進行するために高分子量のポリマーが生成する。一方、酸素と TEA は PTFE との親和性が大きいために、ポリマー粒子内の生長鎖ラジカルとも反応してしまう。その結果、重合速度が低下するだけでなく、PTFE の分子量も低下するものと考えられる。

6.4 総 括

乳化剤を全く用いずに、PTFE を安定なラテックスとして得る方法は第 3 章で確立したが、もう 1 つの目的である高分子量 PTFE を得ることはできなかった。そこで本章では種々のラジカル捕捉剤を添加して、重合挙動と分子量の関係を検討し、高分子量 PTFE を得る方法を確立した。

- (1) ヒドロキノン、ベンゾキノン、 α -ピネンおよび d1-リモネンを添加した場合には、無添加系に比較して PTFE の分子量は増大した。
- (2) PTFE との親和性が大きい酸素およびトリエチルアミンを添加した場合には無添加系に比較して、PTFE の分子量は低下した。
- (3) ヒドロキノンを添加した場合に、最も高分子量の PTFE (2.75×10^7) が得られた。これは、ラテックスとしては従来得られていない高分子量 PTFE である。
- (4) d1-リモネンおよび α -ピネン添加系でも、ファインパウダー程度 ($3 \times 10^6 \sim 1 \times 10^7$) の高分子量 PTFE が得られた。
- (5) 高分子量 PTFE を得るのに適したラジカル捕捉剤の条件としては、水相で発生する開始ラジカルとの反応速度が大きく、ポリマー粒子内の生長鎖ラジカルを捕捉しにくいことである。本研究では、ヒドロキノンが最適であると結論した。

参 考 文 献

- 1) S. Sherratt, "Polytetrafluoroethylene, in Encyclopedia of Chemical Technology", Vol. 9, H. Mark, Ed., Interscience, New York (1966) p. 805.
- 2) 里川孝巨, 米谷穰, 山田彰, 小泉舜, “弗素樹脂”, 日刊工業 (1969) p. 1.
- 3) T. Seguchi, N. Hayakawa, N. Tamura, Rept. Prog. Polym. Phys. Japan, 18, 493 (1975).
- 4) E. J. Hart, Radiation Res. Rev., 3, 285 (1972).
- 5) M. Anber, P. Neta, Int. J. Appl. Radiat. Isotopes, 18, 493 (1967).
- 6) G. E. Adams, B. D. Michael, Trans. Faraday Soc., 63, 1171 (1967).
- 7) M. Simić, P. Neta, E. Hayon, Int. J. Radiat. Phys. Chem., 3, 309 (1971).
- 8) N. Getoff, F. Schwörer, ibid., 2, 81 (1970).
- 9) International Critical Table, Vol. 3, p. 390 (1928); Vol. 4, p. 455 (1928), McGraw Hill Book Comp. Inc., New York and London.

第7章

乳化剤不在下の放射線乳化重合で得られたポリテトラフルオロエチレンラテックスの安定性と安定化機構

7.1 緒 言

通常の乳化重合で得られた疎水性ポリマーのラテックス粒子は、粒子表面に吸着した乳化剤によって安定化されている。このポリマーラテックスの安定性におよぼす乳化剤の作用は Sieglaff¹⁾ らや Sawyer²⁾ らによって研究されている。コロイド科学者は、単分散のポリマーラテックスがコロイド安定性の理論³⁾ (DLVO理論と呼ばれる、7-3参照) を立証するモデル物質として有用であることに注目した。それゆえ、大部分の研究は単分散のポリスチレンラテックスについて行われてきた。^{4)~8)} しかしながら、このラテックスをコロイドモデル系として用いるためには、透析あるいはイオン交換樹脂によってラテックス中の乳化剤、触媒残渣あるいは緩衝液として添加したような不純物イオンをすべて除去するという複雑な操作を行わなければならない。⁹⁾

近年、乳化剤を全く用いることなく、過硫酸カリウム ($K_2S_2O_8$) を開始剤として得られたポリスチレン^{10)~15)} ポリアクリル酸メチル^{14, 16)} ポリアクリル酸エチル¹⁷⁾ あるいはスチレンとブタジエンの共重合体¹⁵⁾ のような疎水性ポリマーが安定なラテックスとして得られることが報告されている。これらのラテックスはコロイドモデル物質として有用なだけでなく、第1章で述べたように環境問題や安全性の見地から、さらにはポリマー物性の改良という実用的見地からも興味がもたれている。

乳化剤不在下で得られた、これらのラテックス粒子表面の characterization は電気泳動、電位差滴定および電導度滴定等の測定によってなされている。^{9, 18)~22)} ポリマー粒子の表面電荷密度や表面に存在する官能基を明らかにするこれらの研究は、単にラテックスの安定性のみならず、第4章で述べたように、いわゆる通常の乳化重合機構を解明するうえでも大いに寄与する。

著者は、乳化剤や $K_2S_2O_8$ のような開始剤を用いることなく、⁶⁰Co γ 線照射下の重合で、PTFE のみならずポリエチレン²³⁾ およびポリスチレン²⁴⁾ のような疎水性ポリマーも安定なラテックスとして得られることを見いだした。この事実は、先に述べたようにラテックスの安定化機構はもちろん、乳化重合機構の観点からも興味がもたれる。

本章では、乳化剤不在下の放射線乳化重合で得られた PTFE ラテックスの安定性と安定化機構を解明するために、電気泳動による電位、電導度滴定による表面電荷密度および塩添加 (KCl) による安定性等の測定を行った。まず、第3章および第6章で得られた PTFE ラテックスの安定性におよぼす線量率、仕込み圧力および添加物等の反応条件の影響を明らかにした。またこれらの結果に基づいて、安定化機構を検討した。さらに、上記の実験結果と DLVO 理論に基づいて、PTFE 粒子間のポテンシャルエネルギー曲線を計算し、ラテックスの安定性に関する実際の現象と対比させて検討した。

7.2 実験試料および方法

7.2.1 PTFE ラテックス試料

重合実験装置および操作方法は、第3章と同じであるので省略する。

本実験に用いたラテックス試料の作製条件およびポリマー濃度、粒子径、粒子数、分子量、pH等の諸性質をまとめてTable 7-1, 7-2および7-3に示した。Table 7-1は第3章で、Table 7-2は第6章で得られた試料を示している。Table 7-3に示した試料は、1ℓの反応器に蒸留水600mℓ、仕込み圧力20kg/cm²、n-ヘキサデカン25mℓを添加して得られたものである。これは、ラテックスの安定性および安定化機構を詳細に検討するためには多くの試料を必要としたからである。Table 7-3に示した粒子径は、遠心沈降法で測定した値(D_n)を $D(2\bar{r}) = 1.31 D_n - 1110$ の関係式を用いて、換算して求めた値($D(2\bar{r})$)を示している(Fig. 4-4 参照)。これらの結果をTable 7-4に示した。 D_w/D_n の値は1に近く、比較的粒子径分布は狭いことがわかる。これはFig. 7-1に示した粒子径分布曲線からも明らかである。このように1ℓの反応器で得られたラテックスの粒子径分布は、200mℓの反応器で得られたラテックスと似た挙動を示している(Fig. 4-8, および4-9 参照)。これらの平均粒子径は、200mℓの反応器で得られたラテックスの値より大きい。

7.2.2 透析

Table 7.1～7.3に示されるように、これらのラテックスには重合反応中に生成したフッ化水素(HF)が含まれている。このHFを除去するために、Visking tubeを用いてラテックスの電導度が低下しなくなるまで、約1ヶ月間透析を行った。重合したままのPTFEラテックス粒子の ζ 電位(Table 7-5)を測定した試料以外は、すべて透析してから測定に用いた。

7.2.3 電気泳動による ζ 電位の測定

ラテックス粒子の ζ 電位は移動境界法によって測定した。泳動用セルはOttewillらの装置⁴⁾と同様のものを用いた。境界面の移動はカセットメーターを用いて測定した。この移動は測定時間内(約20分)および測定電場(1～3V/cm)に比例することを確認した。また、ラテックス中のポリマー濃度が5～40g/ℓの範囲では、 ζ 電位はポリマー濃度に依存しないことを確認し、大部分の試料は5～10g/ℓの濃度範囲で測定した。

Table 7-1および7-2の試料については、重合したままの状態(約pH 3)と0.01N NaOHと0.01N HFを添加してpH 10に調整してから測定した。この場合うわずみ液は、NaOHとHFを添加した水溶液を用いた。まず、pH調整前のラテックスと同一の電導度にしてから、さらにラテックスと同一のpHに調整して測定に用いた。

Table 7-3の試料では、pHの調整はNaOHとHClの添加によって行った。この場合、ラテックス中のKCl濃度がほぼ 1×10^{-3} mol/ℓの濃度になるようにあらかじめ調整しておいた。

ζ 電位はHenryの式を用いて計算した。²⁵⁾

$$U = f(\kappa a) \cdot \frac{\epsilon \zeta}{4 \pi \eta} \quad (1)$$

ここでUは移動度(cm²/sec·V), ϵ は水の誘電率, η は水の粘性率(poise), $f(\kappa a)$ はHenryの

Table 7-1
Samples of PTFE Latex Prepared by Radiation-Induced Emulsifier-Free Emulsion Polymerization^a

Run no.	Reaction conditions			Latex conc. (kg/cm ²)	Particle diameter D(Å)	No. of polymer chains/particle $\bar{M}_n \times 10^{-6}$	Latex properties	
	$I \times 10^{-4}$ (rad/hr)	P (min)	t °				n _p × 10 ⁻¹² /ml	n _c /n _p
220	3.0	20	60	37.0	1430	11.0	2700	0.75
223	1.9	20	60	27.3	1730	4.58	2320	1.55
226	0.86	20	120	14.8	1940	1.76	1690	3.00
239	0.57	20	60	3.59	890	4.52	398	1.25
227	3.0	20	45	36.5	1450	11.8	2040	1.03
221	3.0	20	90	47.4	1520	13.3	2620	0.94
219	3.0	20	150	45.9	1420	16.7	2890	0.69
186	3.0	20	150	35.9	1400	12.5	42.3	45.0
249	3.0	2	60	3.41	440	35.3	241	0.24
248	3.0	5	60	10.2	550	49.5	578	0.21
228	3.0	10	60	20.1	690	53.1	495	0.46

^aReaction conditions: temperature, 70°C; n-hexadecane, 4 ml; 150 ml water in 200 ml autoclave.

Table 7-2
Samples of PTFE Latex Prepared by Radiation-Induced Emulsifier-Free Polymerization
in the Presence of Additives^a

Run no.	Amount of additives Additives (mol/1 x 10 ⁴)	Reaction time V ₁ (g/l)	Latex conc.	Particle diameter D (A)	No. of particles n _p x 10 ⁻¹² /ml	No. of polymer chains/particle $\bar{M}_n \times 10^{-6}$	n _c /n _p	No. of HF conc. pH HF conc. (mol/l x 10 ⁴)
265	Oxygen (5 ml) ^b	150	20.9	930	22.6	586	0.95	2.73 55.4
271	Hydroquinone	1.10	150	33.3	1080	23.1	174	5.00 3.22 10.9
272	Hydroquinone	2.20	150	34.0	1000	29.2	33.7	20.8 3.35 7.45
273	Hydroquinone	4.41	150	37.7	1190	19.2	42.9	27.5 3.30 9.19
305	Cetyl iodide (2 ml) ^b	150	46.6	1830	6.63	140	1.40	2.92 7.95
322	Benzozquinone	2.20	225	17.5	430	191	13.3	4.16 2.78 14.22
323 ^c	Benzozquinone	4.60	240	34.5	960	33.8	177	3.47 2.55 29.9
325	Nitrous oxide	230.0	90	51.0	1340	18.4	501	3.33 2.90 7.42

^aReaction conditions: initial pressure, 20 kg/cm²; temperature, 70°C; dose rate, 3.0 x 10⁴ rad/hr; n-hexadecane, 4 ml; 150 ml water in 200 ml autoclave.

^bThe volume of additive is shown in runs 265 and 305.

^cDose rate of 8.0 x 10⁴ rad/hr.

Table 7-3
Samples of PTFE Latex Prepared by Radiation-Induced Emulsifier-Free Emulsion Polymerization^a

Run no.	Reaction conditions			Latex conc.	Particle diameter	No. of particles	n_c/n_p	$\bar{M}_n \times 10^{-6}$	Latex properties	
	$I \times 10^{-4}$ (rad/hr)	P (kg/cm ²)	t (min)						V ₁ (g/l)	D(Å)
309	3.0	20	150	Hydroquinone ^b	54.7	1330	20.2	67.9	21.6	2.65
311	3.0	20	270	dl-Limonene ^c	88.4	1330	32.3	201	8.18	2.88
315	3.0	20	60	None	72.7	1870	8.27	2090	2.53	3.10
316	3.0	10	60	None	30.1	881	38.1	396	1.20	3.20
317	3.0	5	60	None	12.5	285	58.5	459	0.28	3.10
318	6.0	20	60	None	68.3	1960	7.85	2690	1.42	2.97
319	12	20	60	None	61.7	1610	12.8	4600	0.63	8.37

^aReaction conditions: temperature, 70°C; n-hexadecane, 25 ml; agitation speed, 360 rpm; 600 ml distilled water in 1000 ml autoclave.

^bThe concentration was 4.61×10^{-4} mol/l.

^cThe amount of addition was 0.5 ml.

関数と呼ばれるもので、 κ はDebye-Hückel パラメーター(6式であらわされる)、 a は粒子半径である。いま、 $\epsilon = 80$ 、 $\eta = 9 \times 10^{-3}$ を(2)式に代入すると、 $\zeta(\text{mV})$ は次式であらわされる。

$$\zeta = 12.72 \times 10^4 \cdot U/f(\kappa a) \quad (1)'$$

7.2.4 電導度滴定によるカルボキシル基数

これらのラテックス粒子はポリマー鎖末端のカルボキシル基のみによって安定化されていると仮定し、0.001 N NaOHで電導度滴定してその数を決定した。滴定は東亜電波(株)製のCM-6A型電導度計を用い、25 °Cで窒素雰囲気中で行った。

粒子の表面電荷密度(σ)は次式から求めた：

$$\sigma = \alpha n e / S \quad (\text{coulomb/cm}^2)$$

$$S = 6w / 2\rho a \quad (\text{cm}^2)$$

ここで、 w はラテックス中のポリマー重量(g)、 a はポリマー粒子半径(cm)、 ρ はポリマー密度(2.2 g/cm³)、 S はポリマー粒子の全表面積(cm²)、 n は電導度滴定から求めたカルボキシル基数、 e は電荷(1.6 × 10⁻¹⁹ coulomb)である。 α は粒子表面におけるカルボキシル基の解離度である。ここでは $\alpha = 1$ と仮定して計算した。

7.2.5 塩添加による凝集速度²⁶⁾

日立(株)製101型分光度計を用い、波長5460 Åで測定した。試料の透過率が80% (ポリマー濃度2.5～5.8 g/ℓ)になるように蒸留水で希釈して調整した。この試料をセルに3mℓ入れ、注射器で0.1 Nから3.5 NのKCl水溶液を0.1mℓ添加し、そのときの吸光度の経時変化を測定し、安定度曲線(stability curve, 7および8式を参照)を求めた。

7.2.6 赤外線吸収スペクトル

PTFEの赤外線吸収スペクトル(以下IRスペクトルと呼ぶことにする)は日立EPI-2型赤外分光度計を用いて測定した。測定用試料は未焼成のPTFE粉末を一定量秤量し(30 mg)普通の錠剤成型機を用いて、室温でプレスし厚さ約100 μmのフィルムにして用いた。^{27, 28)}カルボキシル基の吸収帯について、三井フロロケミカル(株)製のファインパウダーおよびアクリル酸をグラフトしたPTFEとここで用いたPTFEとを比較した。アクリル酸のグラフトはPTFEラテックスを用いて、次の条件で行った：アクリル酸濃度、0.05 mol/ℓ；ヒドロキノン濃度5 × 10⁻⁴ mol/ℓ；線量率3 × 10⁴ rad/hr；温度、約25 °C；反応時間、3時間。反応終了後、このラテックスはアセトンを添加して凝集析出させた。さらに、アセトン、次いで蒸留水で洗滌して未反応アクリル酸を除去した。それから、50 °Cで真空乾燥してから試料として用いた。

7.3 DLVO理論に基づく解析法^{3, 26)}

疎水性コロイド粒子の分散安定性に関しては、Derjaguin-Landau-Verwey-OverbeekによるDLVO理論がある。これによれば、二つの粒子が接近したときの両者の電気二重層の重なりに

Table 7-4

Particle Diameter of PTFE Latex by Centrifugation Method

Run no.	Average diameter (Å)			D_w/D_n	$D(2r)^a$ (Å)
	D_n	D_s	D_w		
309	1860	2140	2310	1.24	1330
311	1870	2050	2150	1.15	1330
315	2350	2480	2570	1.09	1870
316	1520	1630	1690	1.11	881
317	1020	1110	1170	1.14	285
318	2350	2450	2520	1.08	1960
319	2080	2160	2210	1.06	1610

$$^a D(2r) = 1.31D_n - 1110 \quad D_n \geq 1500 \text{ Å}$$

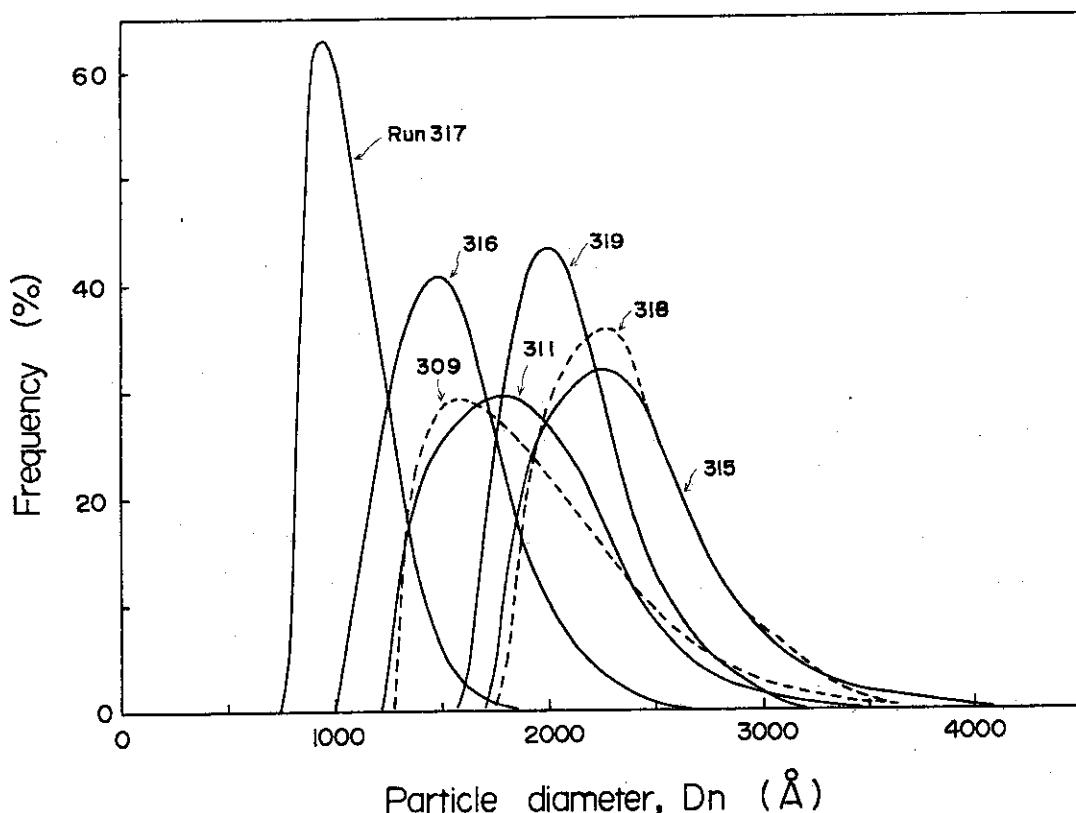


Fig. 7-1. Particle size distributions of PTFE latices.
Reaction conditions are shown in Table 7-1.

による反撥力 (V_R) と van der Waals 力による粒子間の引力 (V_A) に基づき二つの粒子間のポテンシャルエネルギー (V_T) は次式で与えられる。

$$V_T = V_R + V_A \quad (2)$$

ここで

$$V_R (X) = 4.62 \times 10^{-6} \left(\frac{a \phi^2}{z^2} \right) \exp(-\kappa a X), \kappa a \gg 1 \quad (3)$$

$$V_A (X) = -\frac{A}{6} \left[\frac{2}{X(X+4)} + \frac{2}{(X+2)^2} + \ln \frac{X(X+4)}{(X+2)^2} \right] \quad (4)$$

$$= -\frac{A}{12X}, \quad X \ll 1 \quad (4')$$

$$\phi = \frac{\exp(z\epsilon\psi_\delta/2kT) - 1}{\exp(z\epsilon\psi_\delta/2kT) + 1} \quad (5)$$

$$\kappa = \left(\frac{4\pi z^2 e^2 N C_e}{1000 \epsilon k T} \right)^{1/2} \quad (6)$$

である。これらの式で用いた記号は下記のように定義される。

X : 二つの粒子間の距離 (H) をその粒子半径 (a) で除した値 (H/a)

z : 添加した電解質のイオン価 (ここでは $z = 1$)

ψ_δ : 粒子の表面電位 (Stern 電位)

C_e : 電解質濃度 (mol/ℓ)

κ : Debye-Hückel パラメーター

A : Hamaker 定数

k : ポルツマン定数

T : 絶対温度 (ここでは $T = 298^\circ\text{K}$)

N : アボガドロ数

さらにコロイドの安定度 W (Stability ratio) は、ポテンシャルエネルギー V_T と (7) 式のように関係づけられている。

$$W = 2 \int_0^\infty \exp\left(\frac{V_T(X)}{kT}\right) \frac{dX}{(X+2)^2} \quad (7)$$

W は急速凝集と緩慢凝集の速度比で、一般に粒子間のポテンシャル障壁がない場合、すなわち $V_T(X) = 0$ のとき $W = 1$ (急速凝集)、ポテンシャルの山が存在するとき、 $V_{T,\max}(X) > 0$ ならば $W > 1$ (緩慢凝集) となる。

Reerink と Overbeek は(3)と(4)式の和を(7)式に代入して次式を得た。

$$\frac{d \log W}{d \log C_e} = - \frac{2.15 \times 10^7 a \phi}{z^2} \quad (8)$$

さらに $V_T(X)$ 曲線において、 $dV_T(X)/dX = 0$, $V_T(X) = 0$ なる条件と(6)式から次式が得られる。

$$C.C.C. = \frac{8 \times 10^{-22} \phi^4}{A^2 z^6} \quad (9)$$

ここで C.C.C. は臨界凝集濃度 (critical coagulation concentration) と呼ばれる値で、 mmol/l であらわされる。

塩添加 (KC1) による安定度曲線 (Fig. 7-8) を求め、その勾配の値から(8)と(5)式を用いて、 C.C.C. における Stern 電位 ψ_δ を、さらに C.C.C. の値と(9)式から Hamaker 定数 A を求めた。ポテンシャルエネルギー曲線は(3)と(4)式の和を用いて計算した。この場合 ϕ は(5)式を用いて、それぞれの KC1 濃度におけるラテックス粒子の ζ 電位 (Fig. 7-9) を求め、 $\zeta = \psi_\delta$ として算出した。

7.4 実験結果

まず第3章および6章で行われたラテックス試料について、反応条件と対応させて検討した結果を 7.4.1 に示した。7.4.2 以降に、ラテックスの安定性および機構を検討するために、Table 7-3 に示した試料についての実験結果をおもに示した。

7.4.1 反応条件とラテックスの安定性

(1) 照射線量の放置安定性におよぼす影響

すでに第3章で安定なラテックスが得られる反応条件を明らかにした。攪拌速度、n-ヘキサン添加量、仕込み圧力および温度等の反応条件も安定なラテックスを得るために重要な因子となるが、本質的なものではない。4.3.6 でも述べたように、放射線の作用によって乳化剤の役割をする化学種 (stabilizing species) が生成して、これらが PTFE 粒子の安定化に寄与しているものと考えられる。そこで、線量率および照射線量とラテックスの安定性について検討した。

Fig. 7-2 は種々の線量率下におけるポリマー濃度と反応時間の関係を示している (Fig. 3-9 と同一結果である)。プロットした値はラテックス中のポリマー濃度 (V_1) であり、実線は全ポリマー濃度 (V_{12}) を示している。白ヌキの点は放置安定性が良好であることを表し、黒くぬりつぶした点は、反応中あるいは反応終了後数十分ないし数時間は安定なラテックスとして存在するが、それ以上長く放置しておくと凝集してきたことを表している。

Fig. 7-2 の結果から、ラテックスの放置安定性は線量率に依存するのではなく、照射線量とポリマー濃度に依存することが推測される。そこで、これらの関係を再プロットして Fig. 7-3 に示した。安定なラテックスを得るためには、ラテックス中のポリマー濃度が高くなるにつれて、照射線量も多く必要とすることが明らかとなった。ラテックスは次の領域で安定に存在できる：

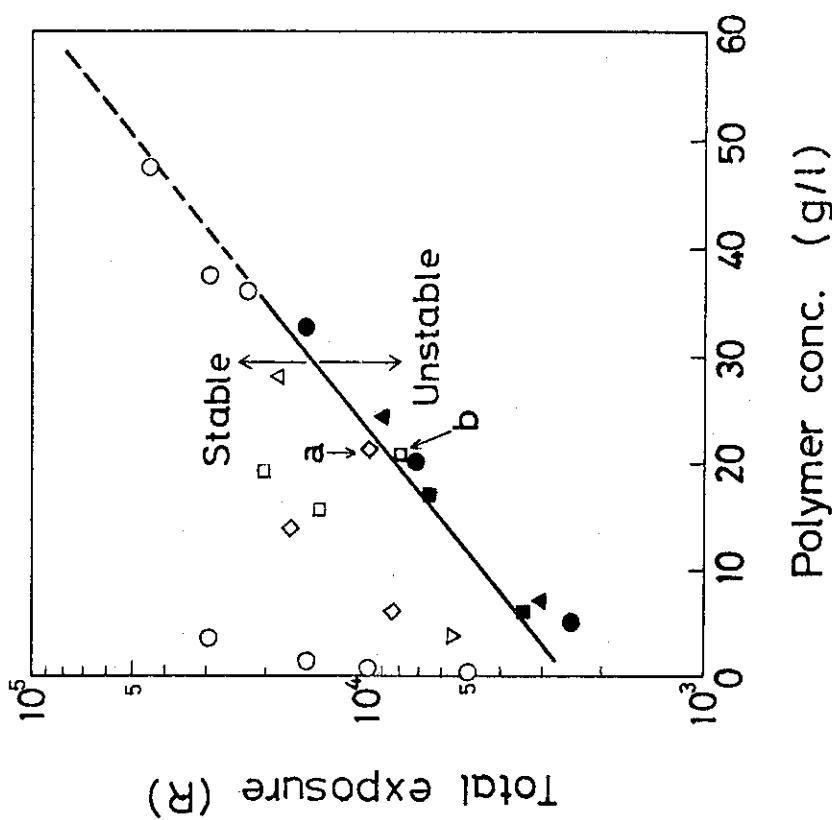


Fig. 7-3. Relation between total exposure and polymer concentration in latex. Symbols and reaction conditions are the same as in Fig. 7-2.

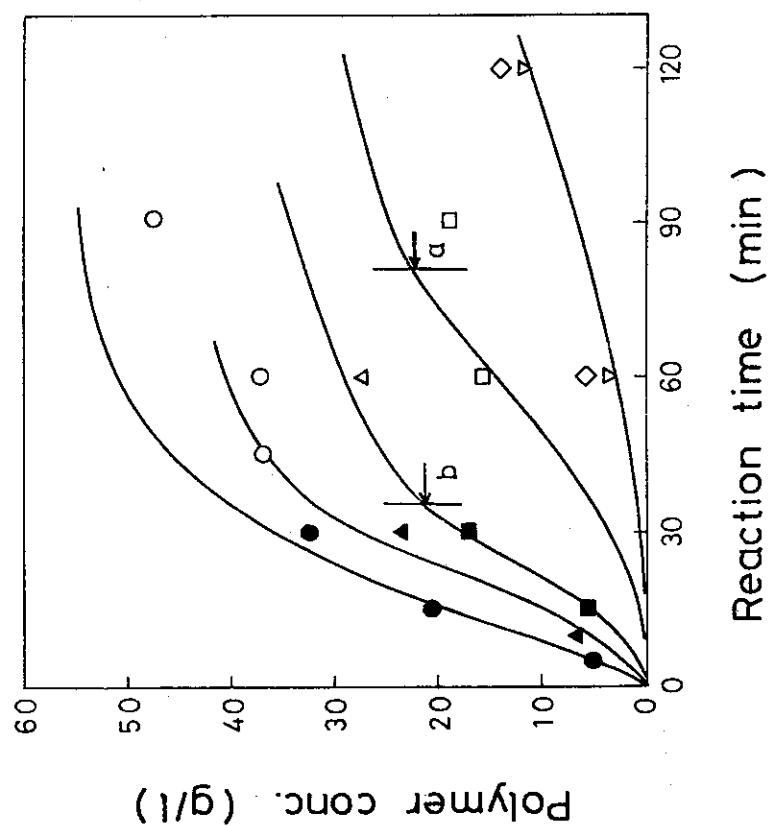


Fig. 7-2. Relation between polymer concentration and reaction time at various dose rates: (\circ , ●) 3.0×10^4 ; (Δ , ▲) 1.9×10^4 ; (\square , ■) 1.4×10^4 ; (\diamond , ▽) 0.57×10^4 rad/hr. Symbols represent polymer concentration in latex, V_1 , and solid lines are amount of polymerized monomer calculated from pressure change; open symbols indicate stable latex and closed symbols less stable latex which coagulate in a few hours after polymerization.

$$\log D > 0.026 V_t - 0.60 \quad (10)$$

ここで、Dは全照射線量 (10^4 Röntgenを単位) , V_t はラテックス中のポリマー濃度 (g/l)である。

Fig. 7-2においてa, bで示した点は、重合反応中にラテックスの凝集破壊が起きたことを示している。これらの2点をFig. 7-3にプロットすると、(10)式で表される境界領域にあり、ラテックスは不安定な状態にあることが推測される。

(2) 重合反応中のモノマー量の影響

Fig. 7-2において安定なラテックス試料について ζ 電位を測定した結果をFig. 7-4に示した。(○印は反応時間1時間で、線量率を変えた場合に得られたラテックス粒子の ζ 電位である。 ζ 電位は照射線量の増加とともに増大している。すなわち安定性は高くなっている。一方、(□印)は線量率 3×10^4 rad/hrで、反応時間を変えた場合に得られたラテックス粒子の ζ 電位である。この場合には、反応時間が1時間を超えると、 ζ 電位はほとんど増加しないで一定値を示した。Fig. 3-11から明らかなように、反応時間1時間で転化率は90%以上に達しており残存モノマー量は非常に少ない。

以上の結果から、ラテックス粒子の安定性はモノマー存在下で、重合反応中のみ増大するものと考えられる。

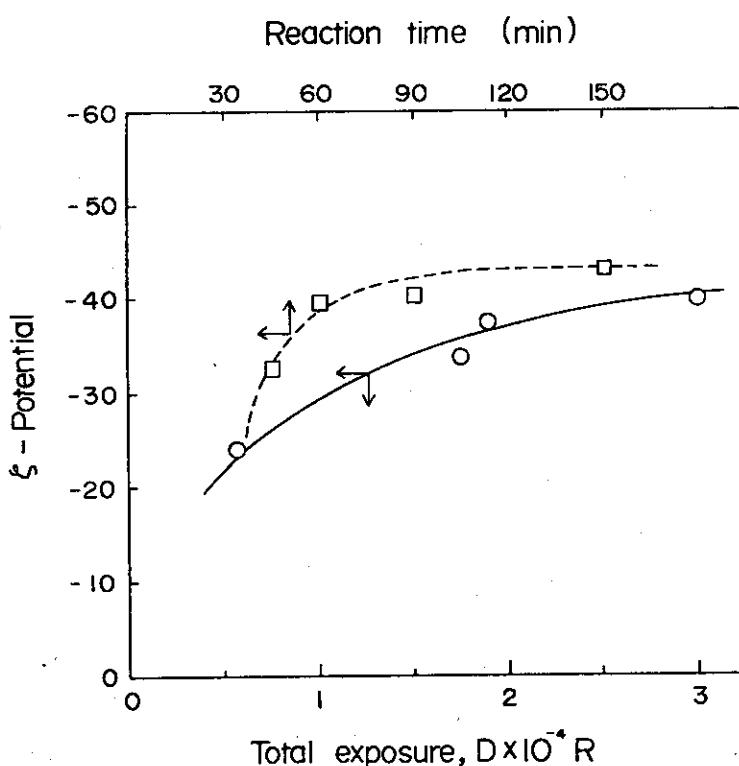


Fig. 7-4. Dependence of ζ -potential of PTFE latex particles on total exposure (solid line) and reaction time (dotted line).

(3) 重合したままのラテックス粒子の ζ 電位

Table 7-1 および 7-2 に示した試料について、重合したままのラテックス粒子の移動度と ζ 電位をまとめて Table 7-5 に示した。みかけ上、run 220-229 における ζ 電位の値は線量率の低下とともに減少している。しかしながら Fig. 7-2 で示したように、ラテックスの安定性は線量率に必ずしも依存しない。これらのラテックス粒子の ζ 電位は大部分 -30 から -50 mV の範囲にあり、通常の乳化重合^{1, 3+6)} および乳化剤不在下の乳化重合^{4, 11, 16)} で得られた他のポリマーラテックスの値と大差ない。

第6章で検討したヒドロキノン、ベンゾキノンおよびヨウ化セチルのような添加物存在下で重合を行った場合には、凝集ポリマーの生成はほとんど認められず、またラテックスの放置安定性も、無添加系で得られたラテックスよりも良好であった。上述の結果は Table 7-5 に示される ζ 電位の値からも支持される。

重合したままのラテックスの pH は大部分 3 前後である。そこでいくつかの試料について NaOH を添加して pH 10 に調整してから ζ 電位を測定した結果も Table 7-5 に示した。pH 10 における ζ 電位の方が、pH 3 前後における値より増大している。この結果は、ラテックス粒子表面に何らかの酸が存在していることを示唆している。この pH 变化による ζ 電位の増加はヒドロキノンおよびベンゾキノン添加系よりも無添加系および亜酸化窒素 (N_2O) 添加系における方が大きい。前章で述べたように、ヒドロキノンおよびベンゾキノンを添加した場合には、開始ラジカル ($OH\cdot, H\cdot$ および e_{aq}^-) の一部は捕捉されるが N_2O 添加系では e_{aq}^- は $OH\cdot$ に変化するのみで開始ラジカルの総数は減少しない。²⁹⁾ 7.5.1 で後述するように、 $OH\cdot$ によって開始反応が起きた場合には、最終的にはポリマー鎖末端にカルボキシル基が生成することが予測される。それゆえ、ポリマー鎖末端におけるカルボキシル基の存在する確率は N_2O 添加系および無添加系における方が、ヒドロキノンやベンゾキノン添加系に比べて大きくなる。Table 7-5 に示した ζ 電位による変化は、上述の機構が妥当であることを示している。

(4) 電導度滴定によるカルボキシル基数

電導度滴定に用いたラテックス試料について、透析前後の電導度、比表面積およびポリマー重量を Table 7-6 に示した。NaOH による電導度滴定曲線は、透析前を Fig. 7-5A に、透析後を Fig. 7-5B に示した。ラテックス粒子表面のカルボキシル基数は Fig. 7-5B の当量点から計算した。これらの結果を Table 7-7 にまとめて示した。

もし、カルボキシル基を有するポリマー鎖が、 $OH\cdot$ による開始のみで生成するとすれば、ポリマー鎖 1 個あたりのカルボキシル基数は 2 以下である。これに反して、カルボキシル基数は、低線量率 (run 226 と 239)、低仕込み圧力 (run 271, 272, 322, および 323) で得られたラテックス粒子において大きな値を示した。これは高分子量 PTFE の試料において顕著である。表面電荷密度は run 226, 239 および 249 を除けばほぼ $1 \mu C/cm^2$ であった。ここでは実験結果を示すだけにして、安定化機構のところで詳細に検討する。

(5) PTFE の赤外線吸収スペクトル

Fig. 7-6 に PTFE およびアクリル酸をグラフトした PTFE の赤外線吸収 (IR) スペクトルを示した。これらの PTFE の IR スペクトルは、重合方法や重合条件には無関係であり、ほとんど同じであった。さらに、Moynihan²⁷⁾ や Masetti²⁸⁾ らによって示された IR スペクトルとも同じである。

Table 7-5
Electrophoretic Mobility(U) and ζ -Potential of PTFE Particles As-Polymerized and at PH 10

Run no.	Debye-Hückel parameter $\kappa \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$	κa	As-polymerized			at pH 10		
			$-U \times 10^4$ ($\text{cm}^2/\text{sec} \cdot \text{volt}$)	ζ -Potential ($-\text{mV}$)	$-U \times 10^4$ ($\text{cm}^2/\text{sec} \cdot \text{volt}$)	ζ -Potential ($-\text{mV}$)	$-U \times 10^4$ ($\text{cm}^2/\text{sec} \cdot \text{volt}$)	ζ -Potential ($-\text{mV}$)
220	9.19	6.57	2.52	40.1	4.05	—	4.05	64.4
223	7.98	6.90	2.38	37.6	—	—	—	—
226	7.17	6.95	2.16	34.0	—	—	—	—
239	2.85	1.27	1.33	24.2	—	—	—	—
227	8.70	6.30	2.07	33.1	—	—	—	—
221	9.49	7.23	2.58	40.4	—	—	—	—
219	8.55	6.08	2.70	43.5	3.75	60.4	—	—
186	10.3	7.22	3.23	50.7	3.88	60.9	—	—
248	6.98	1.93	3.55	63.0	—	—	—	—
228	7.85	2.71	2.65	46.2	—	—	—	—
265	24.2	12.2	3.03	44.7	—	—	—	—
271	10.7	5.78	2.62	42.5	—	—	—	—
272	8.88	4.46	2.60	43.6	3.14	52.6	—	—
273	9.87	5.89	2.75	44.4	3.24	52.2	—	—
305	9.18	8.39	3.24	49.8	—	—	—	—
322	12.3	3.77	2.91	49.4	—	—	—	—
323	17.8	8.52	3.15	48.3	3.66	56.1	—	—
325	8.87	5.96	3.15	50.8	4.05	65.4	—	—

Table 7-6
Conductivity of PTFE latex, specific surface area of polymer particles and amount of polymer used for conductometric titration

Run no.	Conductivity		Specific surface area ($\text{cm}^2/\text{g} \times 10^{-4}$)	Amount of polymer (g)
	Before dialysis ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1} \times 10^4$)	After dialysis ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1} \times 10^5$)		
220	2.35	2.65	19.1	0.380
223	2.16	1.70	15.8	0.274
226	1.73	2.95	14.1	0.080
239	0.637	0.850	30.6	0.039
227	2.19	1.60	18.8	0.411
221	2.26	2.03	17.9	0.393
219	2.01	0.980	19.2	0.426
186	3.34	1.37	19.5	0.581
249	1.83	1.30	62.5	0.0307
248	1.90	1.38	49.2	0.143
228	1.84	1.38	39.5	0.231
265	6.78	2.15	29.3	0.273
271	2.61	1.59	25.3	0.354
272	1.70	1.31	27.2	0.450
305	2.08	1.00	14.9	0.284
322	3.13	0.72	63.4	0.264
323	5.28	0.73	28.5	0.376
325	1.80	0.63	20.3	0.879

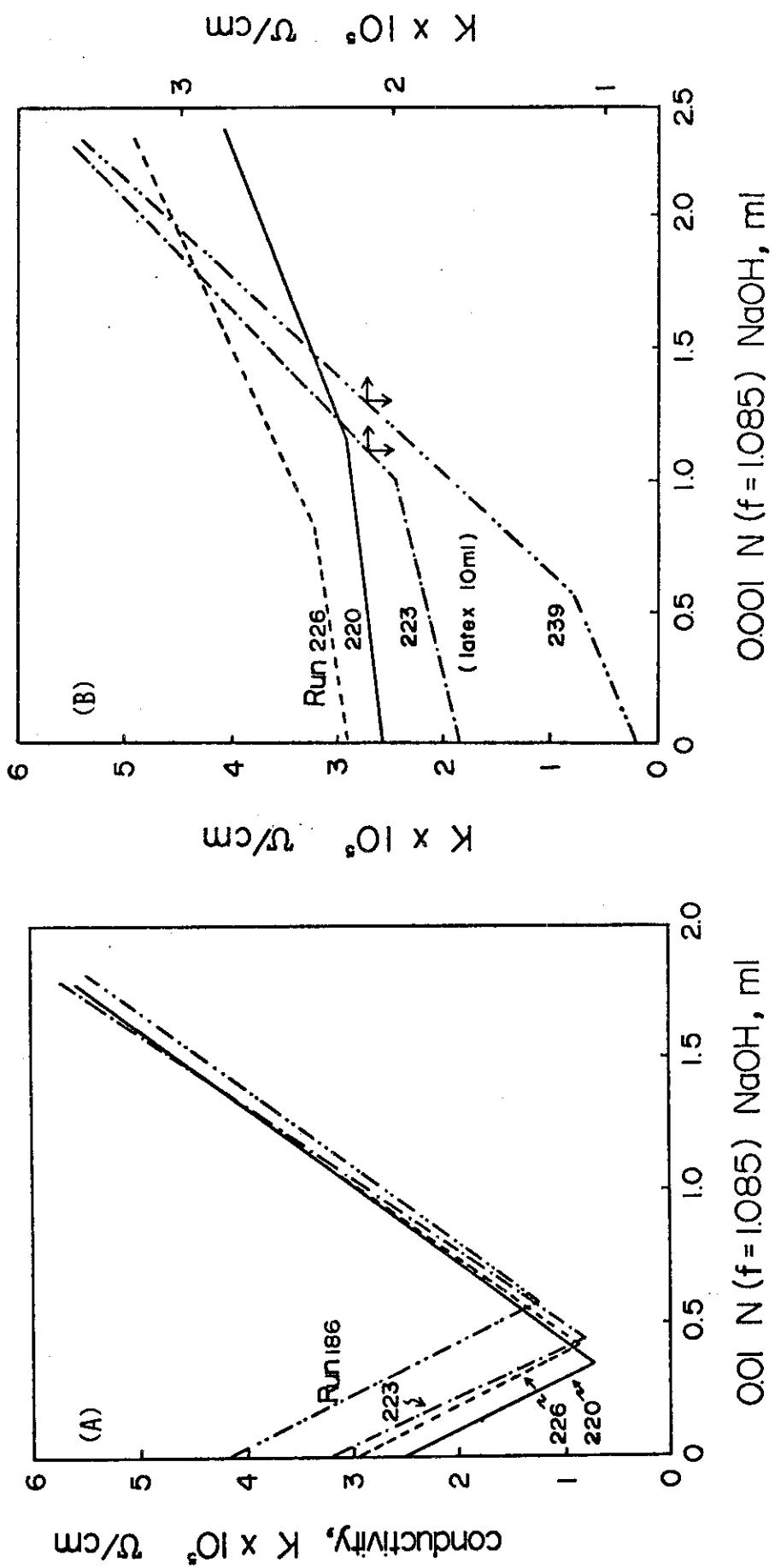


Fig. 7-5. Conductometric titration curves of PTFE latices.

- (A) PTFE latices as-polymerized;
- (B) PTFE latices after dialysis.

Table 7-7
Number of carboxyl groups and surface charge density on
PTFE particles by conductometric titration

Run no.	Number of carboxyl groups			Surface charge density ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)
	No./g-polymer $\times 10^{-18}$	No./particle $\times 10^{-3}$	No./polymer chain	
220	1.75	5.90	2.19	1.47
223	1.27	7.56	3.26	1.29
226	4.04	34.0	20.1	4.59
239	11.5	9.41	23.7	6.03
227	1.17	4.11	2.01	0.997
221	1.15	4.67	1.78	1.02
219	1.32	4.38	1.52	1.10
186	1.93	0.61	14.4	1.58
249	18.6	1.78	7.39	4.76
248	3.20	0.63	1.08	1.04
228	1.76	0.67	1.43	0.711
265	2.93	2.72	4.63	1.60
271	1.81	2.61	15.0	1.14
272	1.73	2.02	59.9	1.02
305	1.39	9.78	3.24	1.49
322	3.17	0.29	21.7	0.80
323	2.55	2.58	14.6	1.43
325	1.34	3.75	7.49	1.06

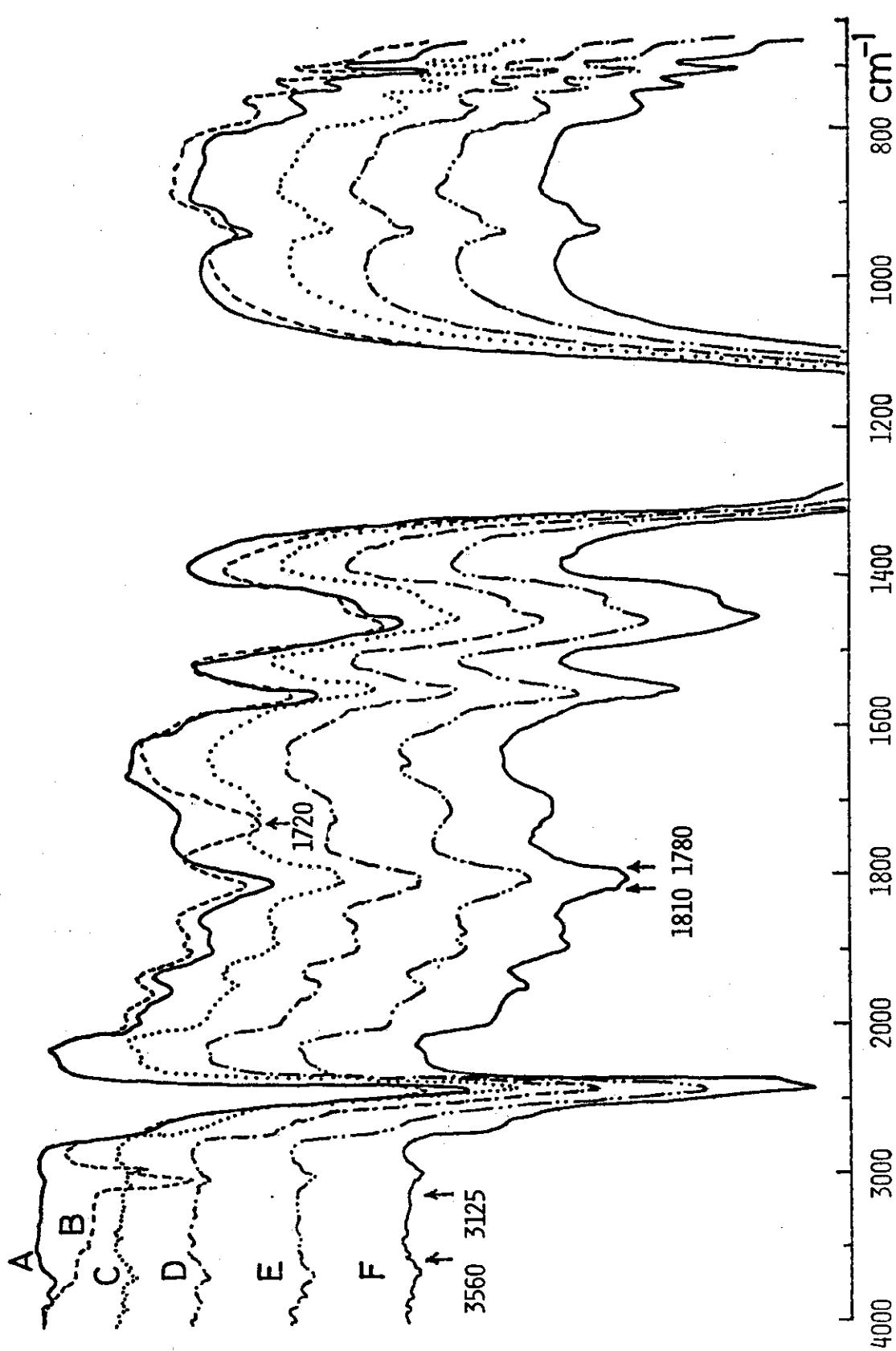


Fig. 7-6. Infrared spectra of PTFE and PTFE grafted with acrylic acid.
 A, commercial PTFE, "fine powder"; B, PTFE grafted with acrylic acid;
 C, run 186; D, run 219; E, run 273; F, run 325.

Bro と Sperati³¹⁾によると、PTFE ポリマー鎖末端のカルボキシル基の吸収帯は 1780, 1810, 3125 および 3560 cm⁻¹である。これらの吸収帯は Fig. 7-5 に示される PTFE ではほとんど認められなかった。一方、アクリル酸をグラフトした PTFE では、カルボキシル基の吸収帯は 1720 と 3000 cm⁻¹に観測された。Table 7-7 の結果から PTFE に対するカルボキシル基のモル比は約 10⁻⁴ と小さい。それゆえ、このような低濃度のカルボキシル基を IR スペクトルから定量することは非常に困難である。

7.4.2 ラテックス粒子のζ電位のpHによる変化

まず、Table 7-3 に示した重合したままのラテックス粒子の移動度と ζ 電位を Table 7-8 に示した。ζ 電位は線量率が 3×10^4 から 1.2×10^5 rad/hr へと大きくなるにつれて増加し、安定性も増大していることが明らかである。また、仕込み圧力が 20 kg/cm² から 10 kg/cm² へと低下すると ζ 電位が増加し安定性が著しく増大するが、さらに低下 (5 kg/cm²) しても安定性は増加しない。また、run 309 と 311 は分子量の大きい試料の場合であり、run 315 より幾分安定性が良好である。

Fig. 7-7 に ζ 電位の pH 依存性を示した。7.4.1 の(3)のところで予測されたことであるが (Table 7-5) pH がアルカリ側に移行するにつれて徐々に ζ 電位は増加しラテックスの安定性は増大した。この挙動が粒子表面に存在するカルボキシル基のみによるものであれば、pH 3 から 6 の範囲で ζ 電位はカルボキシル基の解離によって急激に増大し、pH 7 以上ではほとんど一定になると予測した。ところが、この結果は予測に反して、pH 7 以上でも ζ 電位は増加した。以上のことをから、粒子表面にはカルボキシル基以外にも酸が存在するものと考えられる。

7.4.3 粒子表面のカルボキシル基数

電導度滴定に用いた試料について、透析前後の電導度、比表面積および滴定条件を Table 7-9 に示した。当量点に相当する酸はすべてカルボキシル基であると仮定して、その数を求めた結果を Table 7-10 に示した。7.4.1 の(4)でも述べたように、このような仮定をおくと高分子量 PTFE の場合にポリマー鎖 1 個あたりのカルボキシル基数は非常に大きな値を示した。カルボキシル基数は 2 以上になることは考えられない。一方、単位ポリマー重量あたりのカルボキシル基数は PTFE 分子量の大小や線量率、仕込み圧力による粒子径 (すなわち表面積) の変化にもかかわらず、ほぼ一定に近い値を示した。この結果からも粒子表面にはポリマー鎖末端のカルボキシル基以外に酸が存在することが示唆される。

7.4.4 塩添加による安定性

Fig. 7-8 に、KCl 添加によるラテックスの安定度曲線を示した。これらの安定度曲線から求めた ($-d \log W/d \log C$) および C.C.C. それに 7.3 で述べた解析方法に基づいて求めた Ψ_δ および A の値を Table 7-11 にまとめて示した。C.C.C. および Ψ_δ は run 315, 318, 319 と 線量率が高くなるにつれて増加していることから、ラテックスの安定性に線量率あるいは照射線量が大きな影響をおよぼしていることは明らかである。また、run 315, 316, 317 とモノマーの仕込み圧力が減少するにつれて、C.C.C. は幾分低下する傾向にあるが、 Ψ_δ は増加した。これはポリマー粒子数が圧力低下とともに著しく増加することと関係しているものと考えられる。第

Table 7-8

Electrophoretic Mobility (U) and ζ -Potential of PTFE Latex As-Polymerized

Run no.	Debye-Hückel parameter $\kappa \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$	κa	$-U \times 10^4$ ($\text{cm}^2/\text{sec} \cdot \text{volt}$)	ζ -Potential (- mV)
309	14.3	9.53	2.63	39.8
311	9.87	6.59	2.85	45.3
315	7.22	7.10	2.50	39.3
316	6.15	2.71	3.12	54.4
317	7.84	2.23	2.80	49.3
318	8.46	8.30	2.90	44.7
319	9.42	7.58	3.44	53.6

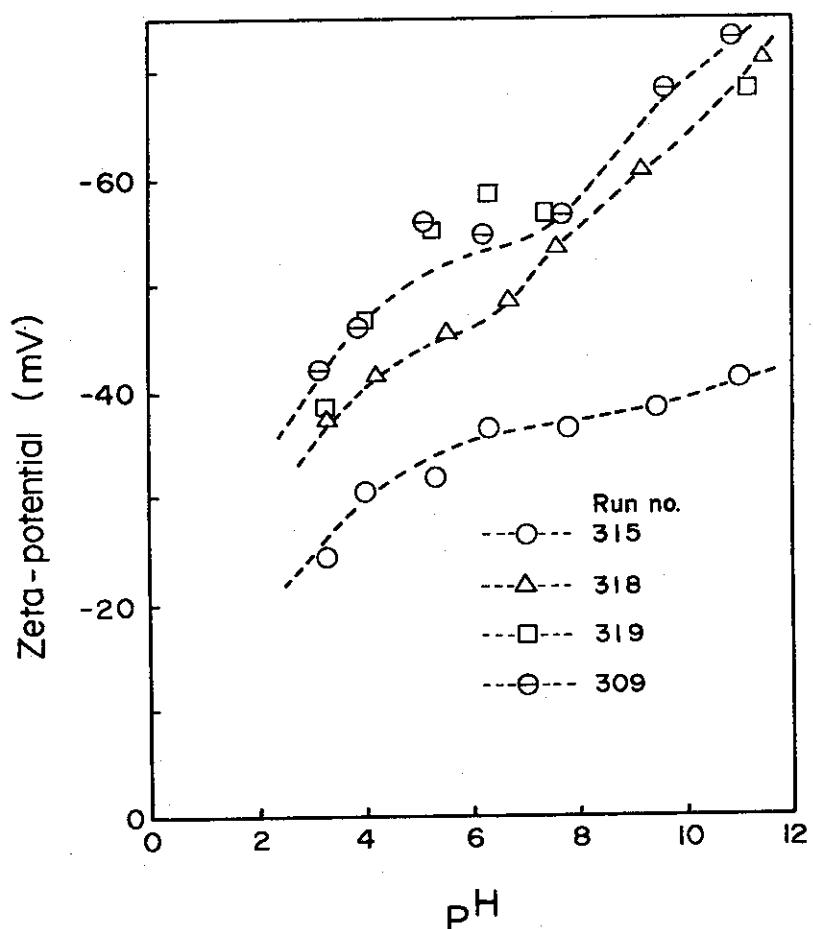


Fig. 7-7. Effect of pH on ζ -potential of PTFE latices at KCl concentration of 1 mmol/l.

Table 7-9
 Conductivity of PTFE Latex, Specific Surface Area of Polymer Particles and Amount
 of Polymer Used for Conductometric Titration

Run no.	Conductivity		Specific surface area	Titration conditions		
	Before dialysis	After dialysis		latex	Water	polymer
	$\Omega^{-1} \text{cm}^{-1} \times 10^4$	$\Omega^{-1} \text{cm}^{-1} \times 10^5$	$\text{cm}^2/\text{g} \times 10^{-4}$	(ml)	(ml)	(g)
309	3.92	1.30	20.5	5	5	0.219
311	2.25	0.990	20.4	5	5	0.355
315	1.55	0.890	13.9	5	5	0.446
316	1.18	0.875	30.9	10	0	0.479
317	1.53	1.02	47.9	10	0	0.492
318	1.80	1.13	13.9	5	5	0.460
319	2.17	1.00	16.9	5	5	0.442

Table 7-10
 Number of Carboxyl Groups and Surface Charge Density of PTFE Particles
 by Conductometric Titration

Run no.	No./g-polymer $\times 10^{-18}$	Number of carboxyl groups No./particle $\times 10^{-3}$	No./polymer chain $\times 10^{-3}$	Surface charge density ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)
309	1.91	5.19	76.4	1.49
311	0.945	2.58	12.9	0.739
315	0.966	8.49	4.06	1.12
316	1.33	1.05	2.64	0.685
317	1.73	0.368	0.80	0.577
318	0.91	7.93	2.15	1.05
319	1.12	5.40	1.18	1.06

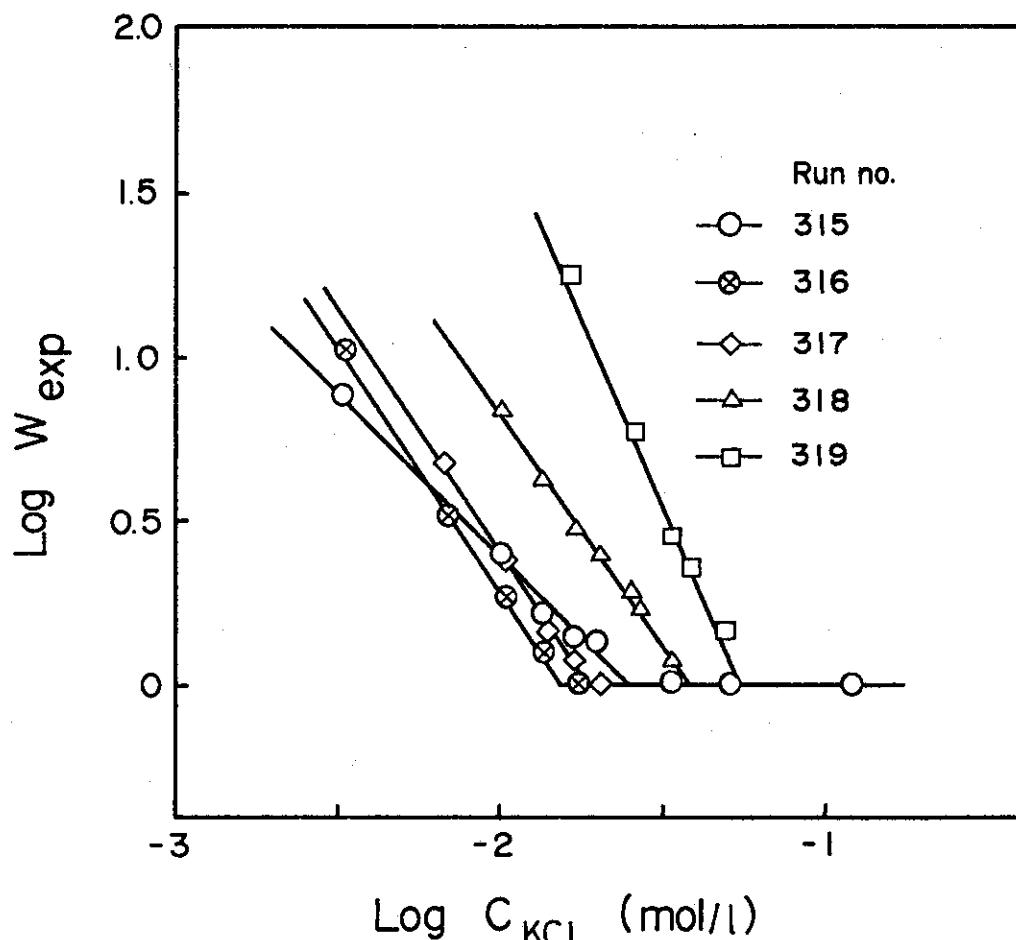


Fig. 7-8. Stability curves of PTFE latices.

Table 7-11

Stern Potential Ψ_δ and Hamaker Constant A Calculated
from Stability Curves of PTFE Latices

Run No.	$-d \log W_{\text{exp}} / d \log C_{\text{KCl}}$	C.C.C. (mmol/l)	$-\Psi_\delta$ (mV)	$A \times 10^{12}$ (erg)
309	1.74	22.9	11.4	2.27
311	2.33	22.4	15.7	4.35
315	0.90	25.1	6.71	0.76
316	1.54	14.8	13.2	3.77
317	1.54	17.8	16.4	5.33
318	1.41	37.2	8.43	0.98
319	2.30	53.7	11.9	1.62

4章で述べたように、粒子数は線量率と仕込みモノマー量との相対比によって変化する。すなわち、線量率が高くなり、仕込みモノマー量が低下すると、乳化剤の役割を果たす“Stabilizing Species”的濃度が相対的に増加することによって、粒子表面のポテンシャル(Ψ_δ)が大きくなるために、反応初期においては粒子間の合一が起こりにくくなり、粒子数を増加させることを上の結果は示しており、第4章で述べた考察(4.3.6参照)の妥当性が支持される。Hamaker定数Aは 10^{-12} ergの桁ではほぼ妥当な値を示しているものと考えられる。

Fig. 7-9 にζ電位のKCl濃度依存性を示した。KCl濃度が高くなるにつれて、粒子表面の電気二重層が圧縮されるためにζ電位は低下していく。Fig. 7-9 の右下にプロットしてある値は、Table 7-11 に示した Ψ_δ の値である。異なる実験から得られたにもかかわらず、ほぼこの曲線の延長上にあることから、これらの値は妥当であろう。

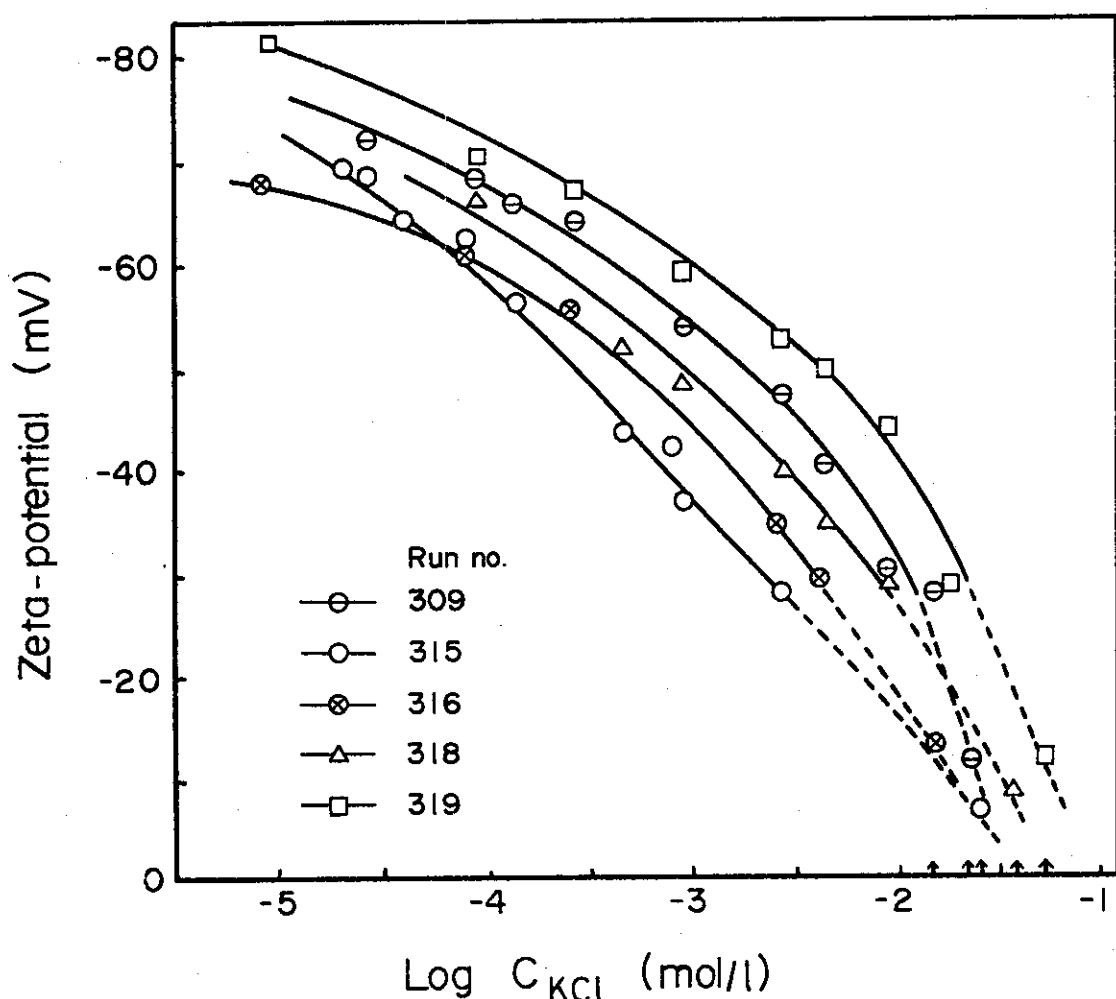


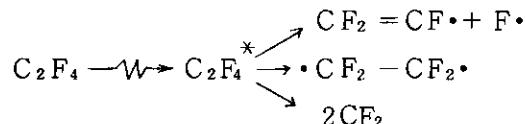
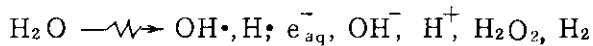
Fig. 7-9. Effect of KCl concentration on ζ-potential of PTFE latex particles. The symbols at the arrow show Stern potential at C. C. C. shown in Table 7-11.

7.5 考 察

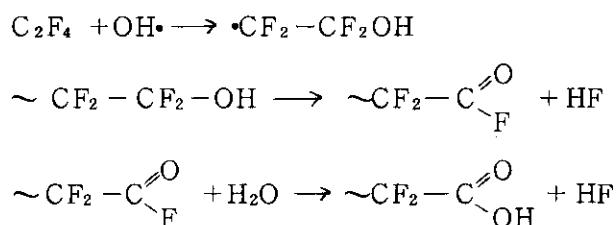
7.5.1 PTFE ラテックス粒子の安定化機構

本重合反応系においては、 γ 線照射による重合反応を行う以前には、水とTFEモノマー、それに少量のn-ヘキサデカンのみで、疎水性ポリマーを安定化させるような物質は存在していない。この事実から放射線照射によって乳化剤の役割を果たす“stabilizing species”が生成して、安定化に寄与していることは明白である。

この反応系における開始ラジカルは水²⁹⁾およびTFEモノマーの放射線分解によって生成する：



この重合反応はおもに水から生成した一次ラジカル(OH·, H·, e_{aq}⁻)によって開始される。それはモノマーに対する水の割合の方が数十倍大きいからである。重合反応がOH·によって開始されることによって生じるポリマー鎖末端のOH基は、重合反応中に加水分解してカルボキシル基になる^{30, 31)}：



上式から明らかなように、これらの反応の過程でHFも生成する(第5章参照)。

この重合反応がOH·, H·およびe_{aq}⁻のみによって開始され、これらの開始効率はすべて等しいと仮定すると、カルボキシル基を有するポリマー鎖数はG(OH·)/G_Rの値から全ポリマー鎖数の46%であると計算される。ここで水の放射線分解で生成するラジカル生成のG値は²⁹⁾：

$$G_R = G(\text{OH}\cdot) + G(\text{H}\cdot) + G(e_{\text{aq}}^-) = 2.72 + 0.55 + 2.63 = 5.90$$

さらに、OH⁻生成のG値、G(OH⁻)、は1.0で重合反応中に生成するOH⁻数、n(OH⁻)、は次式で計算される。

$$n(\text{OH}^-) = (E/100) \times G(\text{OH}^-) \times (t/60) (\text{個}/\text{mL}\cdot\text{H}_2\text{O})$$

ここで、Eは吸収エネルギー(eV/hr)、tは反応時間(分)である。

このように計算したカルボキシル基とOH⁻がすべてラテックス粒子表面に存在するという仮定のもとで粒子表面の電荷密度を推算した結果をTable 7-12に示した。G値から計算したこれらの値と電導度滴定から得られた値(Table 7-7)とを比較すると、後者の方が前者の値より大きい。この原因として次のようなことが考えられる：電導度滴定から求めた酸はすべてカルボキシル基として計算したが、これは実際より大きく見積もっている可能性がある。透析によって、水

Table 7-12

Estimation of Surface Charge Density on PTFE Particles on the Basis of the G-Values
of Radiolysis of Water

Run no.	Numbers of OH ⁻ and COOH per particle ^a			Surface charge density		
	OH ⁻	COOH	Total (OH ⁻ + COOH)	COOH ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	Total ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	
220	1492	1242	2734	0.310	0.681	
223	1730	1063	2793	0.181	0.475	
226	3195	782	3977	0.106	0.539	
239	783	183	966	0.117	0.618	
227	1178	938	2116	0.228	0.514	
221	2083	1205	3288	0.266	0.725	
219	2766	1329	4095	0.336	1.04	
186	3696	20	3716	0.005	0.965	
249	524	111	635	0.297	1.70	
248	374	266	640	0.441	1.17	
228	348	228	576	0.243	0.614	

^aThe numbers of OH⁻ and COOH per particle were calculated as n_{OH^-}/n_p and $n_c/n_p \times 0.46$, respectively.

相におけるフリーのHFはすべて除去できても、ポリマー粒子表面に吸着したHFの一部は残存していることが推測される。

これは、Table 7-7および7-10に示したポリマー鎖あたりのカルボキシル基数が、高分子量PTFEの場合に非常に大きな値を示したことからも十分に考えられる。

以上の結果からポリマー粒子の安定化は、粒子表面の電荷が負であることを考慮すると：

- (1) OHによって開始された場合のポリマー鎖末端の-OH基と-COOH基,
- (2) HFの吸着,
- (3) 水の放射線分解で生成したOH⁻の吸着,

による3つの“stabilizing species”が考えられる。

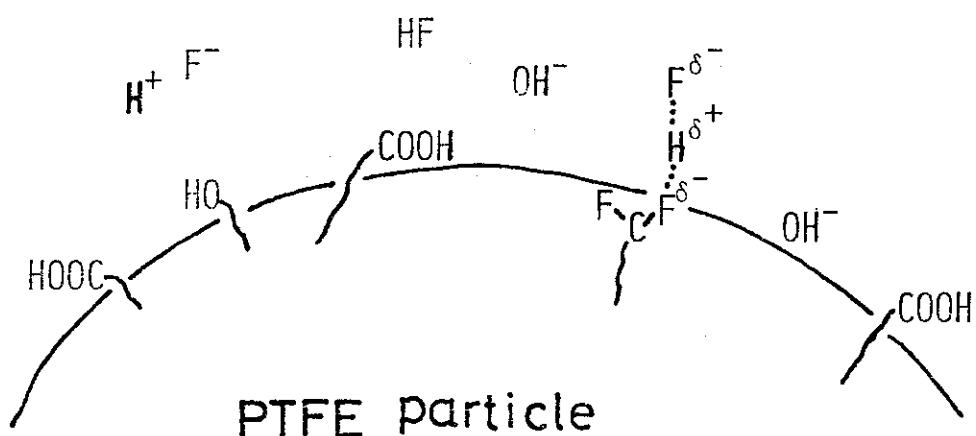


Fig. 7-10. Schematic representation of the surface of a PTFE particle in water.

これらの中で、どれが最も安定化に寄与しているかは明確にできないけれど、Fig. 7-5の△電位のpH依存性の結果から、おそらく酸、すなわちカルボキシル基とHFの吸着によるものが支配的であろう。

Fig. 7-10に、水相に分散したPTFE粒子表面モデルを示した。HFは表面に存在するF原子と水素結合し図示されるように分極しているものと推測される。

7.5.2 PTFE ラテックス粒子の安定性

Fig. 7-11およびFig. 7-12にPTFE ラテックス粒子間のポテンシャルエネルギー曲線を示した。これらの曲線は、(3)および(4)式に、Table 7-11に示したA、およびFig. 7-9における△電位が ψ_δ に等しいと仮定し、そのときのKCl濃度C_{KCl}を代入して計算した。

Fig. 7-11は線量率の異なる試料について、KCl濃度が 9×10^{-5} 、 9×10^{-4} mol/lおよびC.C.C.における曲線を示している。KCl濃度が高くなるにつれてポテンシャル曲線の山は低下

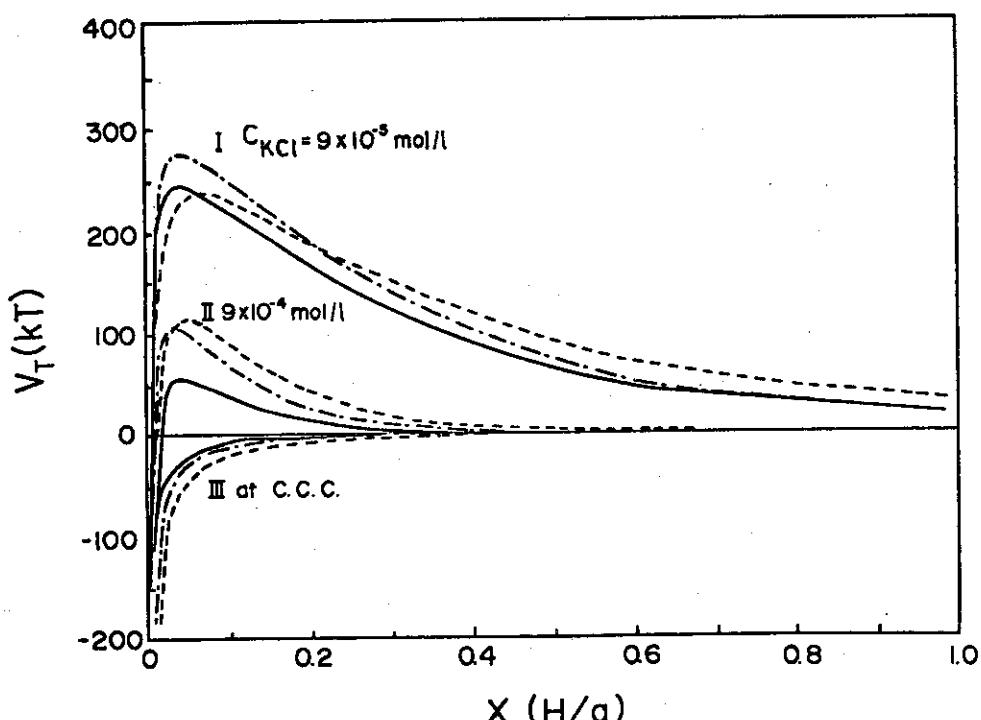


Fig. 7-11. Potential energy curves between two PTFE particles.
—, run 315; - - -, run 318; - - - - , run 319.

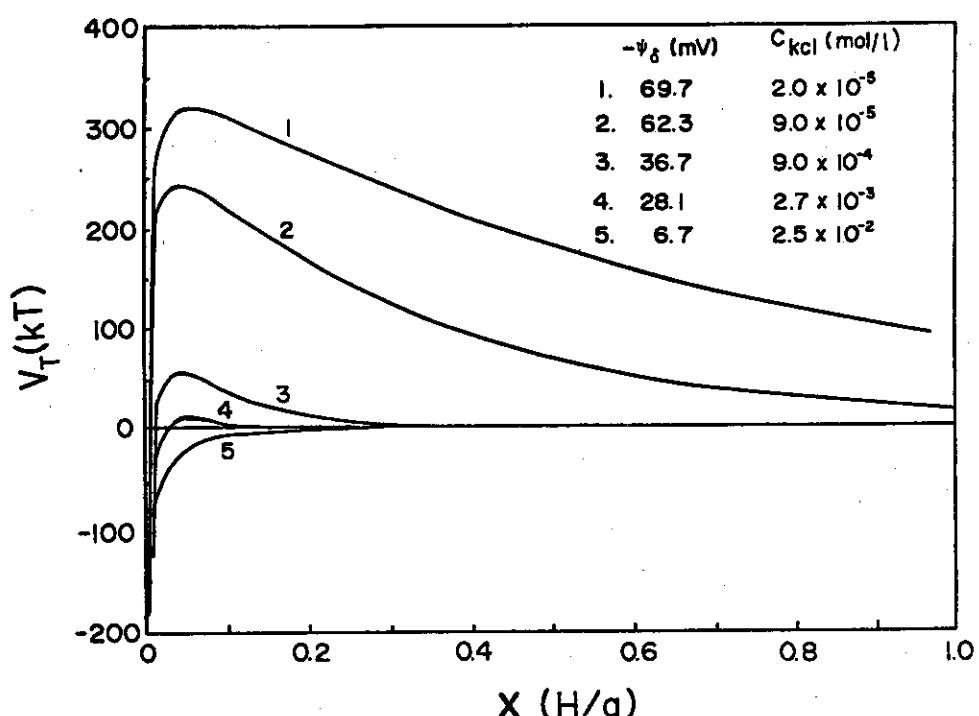


Fig. 7-12. Potential energy curves between two PTFE particles for run 315 at various KCl concentration.

Table 7-13
 Surface Charge Densities of Some Polymer Latices Prepared by Emulsifier-Free
 Emulsion Polymerization

Polymer	Conc. of $K_2S_2O_8$ mmol/l	Particle Diameter Å	Surface Density $\mu C/cm^2$	Sample Preparation	Refs.
PS-t	—	880	10.7	Emulsion Polym.	9
	—	880	3.3	Dialysis at 25°C	
PS-t	2.76	967	8.3	Emulsifier-Free Polym. at 55°C	12
	2.76	713	3.25	" at 70°C	
PMMA	0.376	1670	0.64	" at 70°C	9
	1.85	1830	1.6	" "	
PE	γ -rays (1.28 Mrad)	2000	1.5	" "	14, 16
PTFE	Run			" "	23
	γ -rays 315	1870	1.12		
	318	1960	1.05	" "	This work
	319	1610	1.06		

してくる様子がわかる。 $9 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ のところでは、線量率の高い試料ほど安定性が良好であることを示している。C.C.C.においては、ポテンシャル曲線の山は出現せず、ラテックスが安定に存在できないことを曲線は示している。

Fig. 7-12 は run 315 のラテックスについて、さらに詳しく KC1 濃度を変えた場合のポテンシャル曲線を示している。曲線 4 は Fig. 7-9 に示した電位の測定で、これ以上の KC1 濃度ではラテックスの凝集が起こり、測定不可能になるという場合である。一般にラテックス粒子間の凝集が起こらず安定に存在できる限界は、ポテンシャル曲線の山 ($V_{T,\max}$) が 15 kT 前後である³⁾といわれており、曲線 4 の $V_{T,\max}$ はちょうど 15 kT で、実際に観察した現象とよく対応している。

また、ポリマー濃度を高くしていくと、粒子間の距離 (X に相当する) は小さくなる。PTFE ポリマーの容積分率 ϕ が 0.5 の場合 (ポリマー濃度は、68.8 wt-%)，粒子半径 $a = 1000 \text{ \AA}$ すると、粒子間距離 H は 280 \AA (この計算方法は Appendix で示す) となり、 $X = 0.28$ である。この X の値では、 $V_{T,\max}$ に達しておらず、凝集が起らぬことが示される。PTFE の密度は、 2.2 g/cm^3 と大きいために、このラテックスを放置しておくと、ポリマーは沈降して、透明な水相とポリマー濃度の非常に高い相 (60 wt-% 前後) にわかれるが、これは容易に再分散し凝集が起らぬことが観察されている。DLVO 理論に基づいて計算したポテンシャルエネルギー曲線は、実際の現象へよく対応していることが明らかとなった。

最後に Table 7-13 に、他のポリマーラテックスと比較して PTFE ラテックスがどの程度の安定性を有するか、表面電荷密度の値で示した。この Table に示した値では、他のポリマーラテックスに比べて PTFE ラテックス粒子の表面電荷密度は幾分小さい程度である。

[Appendix]

ラテックス中の粒子間距離とポリマー濃度 (wt-%)³²⁾ および容積分率 (ϕ)³³⁾ の関係について文献値に疑問点が認められたので検討した。

粒子間表面の最近接距離、 $d (\text{\AA})$ 、はポリマーの容積分率、 ϕ 、とポリマーの粒子半径、 $a (\text{\AA})$ 、の関数としてあらわされる³²⁾：

$$d = [(4\pi\sqrt{2}/3\phi)^{1/3} - 2] a \quad (1)$$

一方、 $\phi = W/100\rho_p$ とおくと

$$d = [(4\pi\sqrt{2}\cdot 100\rho_p/3W)^{1/3} - 2] a \quad (2)$$

ここで、 ρ_p はポリマーの密度 (g/cm^3)、W はポリマー濃度 (wt-%) である。

上式で $\phi = W/100\rho_p$ とおくことには、 ρ_p が大きな場合には問題がある。たとえば、PTFE の場合 $\rho_p = 2.2 \text{ g/cm}^3$ 、 $\phi = 0.74$ とすると $W = 162.8 \text{ wt-\%}$ になり矛盾は明白である。

一般に、ポリマーの重量%，Wは：

$$W = \frac{\rho_p V_p}{\rho_p V_p + \rho_h V_h} \times 100 \quad (一)$$

$$V_L = V_H + V_p \quad (二)$$

ここで ρ_p , V_p はポリマーの密度および容積, ρ_h , V_h は水の密度および容積, V_L はラテックスの容積である。(二)式を(一)式に代入すると,

$$V_h = \frac{\rho_p (100 - W) V_L}{\rho_p (100 - W) + W \rho_h} \quad (三)$$

この関係は、ラテックスの容積 V_L (m^3) とポリマー濃度Wから、ラテックス中の水の容積 V_h (m^3) を求める場合に第5章で用いている。

また、ラテックス中のポリマーの容積分率 ϕ は：

$$\phi = \frac{V_p}{V_p + V_h} = \frac{V_p}{V_L} \quad (四)$$

(四)式を(三)式に代入すると

$$V_h = \frac{\rho_p (100 - W) \cdot V_p / \phi}{\rho_p (100 - W) + \rho_h W} \quad (五)$$

$$(四)式より 1/\phi = 1 + V_h/V_p \quad (六)$$

(六)式の V_h に(五)式を代入すると次式が得られる。

$$\phi = \frac{\rho_h W}{\rho_p (100 - W) + \rho_h W} \quad (七)$$

あるいは

$$W = \frac{100 \rho_p \phi}{\phi (\rho_p - \rho_h) + \rho_h} \quad (八)$$

文献(32)は $\phi = W/100 \rho_p$ を用いて(七)式で d を計算しているために間違いをしている。

Table 7-14 に ϕ と W の関係を示した。ポリマー濃度が 5 wt-% 程度まではほとんど誤差は認められないが、W = 30 wt-% では $\rho_p = 2.2 \text{ g/cm}^3$ の場合の誤差は 20 % に達する。

Table 7-15 に、粒子間表面の最近接距離をポリマーの容積分率および重量%の関数として示した。ここで W は(八)式を用いて ϕ から計算した。「高分子ラテックスの化学」³⁴⁾ に示されている結果と比較すると、Table 7-15 に示した d の値は小さい。すなわち d の値は前者で $a = 2000 \text{ \AA}$ のときと後者の $a = 1000 \text{ \AA}$ の場合が等しい。これは原報³³⁾ に particle radius と記述されているためにそのまま引用した結果によるもので、diameter の間違いであろう。

Table 7-14
The Relation Between Weight % (W) and Volume Fraction(ϕ) in Polymer Latex

W	$\rho_p = 1.2 \text{ g/cm}^3$			$\rho_p = 2.2 \text{ g/cm}^3$		
	ϕ (eqn. A)	ϕ (eqn. B)	ϕ (eqn. A)	ϕ (eqn. B)	ϕ (eqn. A)	ϕ (eqn. B)
0.01	—	—	—	4.55 $\times 10^{-5}$	4.55 $\times 10^{-5}$	4.55 $\times 10^{-5}$
0.1	—	—	—	4.55 $\times 10^{-4}$	4.55 $\times 10^{-4}$	4.55 $\times 10^{-4}$
0.5	4.16 $\times 10^{-3}$	4.17 $\times 10^{-3}$	2.27 $\times 10^{-3}$	2.28 $\times 10^{-3}$	2.28 $\times 10^{-3}$	2.28 $\times 10^{-3}$
1.0	8.33 $\times 10^{-3}$	8.35 $\times 10^{-3}$	4.55 $\times 10^{-3}$	4.57 $\times 10^{-3}$	4.57 $\times 10^{-3}$	4.57 $\times 10^{-3}$
5.0	0.0417	0.0420	0.0227	0.0234	0.0234	0.0234
10	0.0833	0.0847	0.0455	0.0481	0.0481	0.0481
20	0.166	0.172	0.0909	0.102	0.102	0.102
30	0.250	0.263	0.136	0.163	0.163	0.163
40	0.333	0.357	0.182	0.233	0.233	0.233
50	0.416	0.455	0.227	0.313	0.313	0.313
60	0.500	0.555	0.273	0.405	0.405	0.405
70	0.583	0.660	0.318	0.515	0.515	0.515
80	0.666	0.769	0.364	0.645	0.645	0.645
90	0.750	—	0.409	—	—	—
100	—	—	0.455	—	—	—
	W = 88.8	W = 77.4	W = 163	W = 86.2		
	at $\phi = 0.74$	at $\phi = 0.74$	at $\phi = 0.74$	at $\phi = 0.74$	at $\phi = 0.74$	at $\phi = 0.74$

$\phi = W/100\rho_p$ (A); $\phi = W/[\rho_p(100 - W) + W]$ (B)

Table 7-15
 Intercaparticle-Surface Distance as Function of Polymer concentration
 in Latex

ϕ	$\rho_p = 1.2 \text{ g/cm}^3$	$\rho_p = 2.2 \text{ g/cm}^3$	W			Distance between particle surface (Å)		
			$a = 500 \text{ Å}$	$a = 1000 \text{ Å}$	$a = 2000 \text{ Å}$	$a = 500 \text{ Å}$	$a = 1000 \text{ Å}$	$a = 2000 \text{ Å}$
0.01	1.197	2.170	3198	6397	12790			
0.05	5.941	10.38	1455	2911	5821			
0.1	11.76	19.64	949	1898	3795			
0.2	23.08	35.48	547	1094	2187			
0.3	33.96	48.53	351	703	1405			
0.4	44.44	59.46	228	456	911			
0.5	54.54	68.75	140	280	559			
0.6	64.29	76.74	72.6	145	290			
0.7	73.68	83.70	18.8	37.7	75.4			
0.74	77.35	86.23	0.15	0.30	0.60			

a, particle radius; ρ_p , polymer density.

7.6 総括

乳化剤不在下の放射線乳化重合で得られたPTFEラテックスの安定性と安定化機構について検討するために電気泳動による電位、NaOHによる電導度滴定および塩添加(KCl)による凝集速度の測定を行い、次の結果を得た。

(1) 反応条件とラテックスの安定性の関係を明らかにした。

(i) ラテックスの放置安定性は照射線量($D \cdot 10^4 \text{ rad/hr}$)ポリマー濃度($V_1, \text{ g}/\ell$)に依存し、次の領域で安定なラテックスが得られる：

$$\log D > 0.026 V_1 - 0.60$$

(ii) ラテックスの安定性はモノマー存在下で、重合反応中のみ増大する。

(iii) ラテックス粒子表面は負の電荷を帯びており、電位は $-30 \sim -50 \text{ mV}$ (重合したままの状態のラテックス、pH 3)である。

(2) 電位はpHが大きく(アルカリ側に)なるにつれて増加する。すなわち、ラテックスの安定性は増大する。また、NaOHで電導度滴定すると当量点が出現した。

(3) 電位のpH依存性および電導度滴定の結果からこのラテックス粒子表面には酸の存在することが明らかとなった。

(4) 重合反応の開始機構から、これらの酸はポリマー鎖末端のカルボキシル基とラテックス粒子表面に吸着したHFであると推測した。

(5) ラテックス粒子の安定化はおもに(4)で示した酸と水の放射線分解で生成したOH⁻によるものと考えられる。

(6) DLVO理論に基づいて、ラテックス粒子間のポテンシャルエネルギー曲線を求め、実際に観察される現象と対比させて検討した。

KCl濃度が $1 \times 10^{-3} \text{ mol}/\ell$ 以下であれば、 $V_{T,\max}$ は 50 kT 以上ある。また、ポリマー濃度が60 wt-%程度になっても凝集しない。これらはエネルギー曲線の結果とよく一致する。

参 考 文 献

- 1) C. A. Sieglaff, J. Mazur, J. Colloid Sci., 15, 437 (1960); *ibid.*, 17, 66 (1962).
- 2) W. M. Sawyer, S. J. Rehfeld, J. Phys. Chem., 67, 1973 (1963).
- 3) E. J. W. Verwyen, J. Th. G. Overbeek, "Theory of the Stability of Lyophobic Colloids", Elsevier, Amsterdam (1948).
- 4) R. H. Ottewill, J. N. Shaw, Disc. Faraday Soc., 42, 154 (1966).
- 5) R. H. Ottewill, J. N. Shaw, Kolloid-Z. u. z. Polymere, 215, 161 (1967); *ibid.*, 218, 34 (1968).
- 6) J. N. Shaw, J. Polym. Sci., Pt. C, No. 27, 237 (1969).
- 7) A. Kitahara, H. Ushiyama, J. Colloid Interface Sci., 43, 73 (1973).
- 8) H. Ono, E. Jidai, K. Shibayama, Colloid & Polymer Sci., 253, 114 (1975).
- 9) J. W. Vanderhoff, H. J. Van den Hul, R. J. M. Tousk, J. Th. G. Overbeek, Proceedings of the Conference on Clean Surface, "The Preparation of Monodisperse Latexes with Well-Characterized Surface", Marcel Dekker, N. Y. (1970) p. 15.
- 10) 松本恒隆, 越智明宏, 高化, 22, 481 (1965).
- 11) A. Kotera, K. Furusawa, Y. Takeda, Kolloid-Z. u. z. Polymere, 239, 677 (1970); *ibid.*, 240, 837 (1970).
- 12) J. W. Goodwin, J. Hearn, C. C. Ho, R. H. Ottewill, Br. Polym. J., 5, 347 (1973).
- 13) M. S. D. Juang, I. M. Krieger, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 14, 2089 (1976).
- 14) H. Ono, H. Saeki, Br. Polym. J., 7, 21 (1975).
- 15) G. W. Ceska, J. Appl. Polym. Sci., 18, 427 (1974).
- 16) H. Ono, H. Saeki, Colloid & Polymer Sci., 253, 744 (1975).
- 17) J. Hearn, R. H. Ottewill, J. N. Shaw, Br. Polym. J., 2, 116 (1970).
- 18) H. J. Van den Hul, J. W. Vanderhoff, *ibid.*, 2, 121 (1970).
- 19) B. W. Greene, J. Colloid Interface Sci., 43, 449, 462 (1973).
- 20) J. Hen, *ibid.*, 49, 425 (1974).
- 21) J. R. McCracken, A. Datyner, J. Appl. Polym. Sci., 18, 3365 (1974).
- 22) J. S. Masui, A. Watillon, J. Colloid Interface Sci., 52, 479 (1975).
- 23) T. Suwa, H. Nakajima, M. Takehisa, S. Machi, J. Polym. Sci., Polym. Letters Ed., 13, 369 (1975).

- 24) 未発表データ.
- 25) D. C. Henry, Proc. Roy. Soc. London, 133, 106 (1931).
- 26) 北原文雄, 渡辺昌編, “界面電気現象”, 共立出版 (1972).
- 27) R. E. Moynihan, J. Amer. Chem. Soc., 81, 1045 (1959).
- 28) G. Masetti, F. Cabassi, G. Morellie, G. Zerbi, Macromolecules, 6, 700 (1973).
- 29) E. J. Hart, Radiation Res. Rev., 3, 285 (1972).
- 30) C. A. Sperati, H. W. Starkweather, Jr., Adv. Polym. Sci., 2, 465 (1961).
- 31) M. I. Bro, C. A. Sperati, J. Polym. Sci., 38, 289 (1959).
- 32) K. Tyuzyo, Y. Harada, Kolloid-Z. u. z. Polymere, 201, 66 (1965).
- 33) G. L. Brown, J. Macromol. Chem., 1, 151 (1966).
- 34) 室井宗一, “高分子ラテックスの化学”, 高分子刊行会 (1970) p. 179.

第8章

ポリテトラフルオロエチレンの結晶構造におよぼす分子量の影響

8.1 緒 言

第1章で述べたように、PTFEはファインパウダーとモールディングパウダーの二種類について工業的に生産、市販されている。両者の大きな特徴は分子量が異なることである。物性研究の観点からは、重合したままのPTFEとこれを一度溶融して再結晶化したPTFEとに分けられる。^{※5}

AS-polymerized PTFEの一般的な特徴として、ファインパウダーは、 $0.2 \sim 0.3 \mu\text{m}$ 程度の粒子で、結晶化度は90%以上であり、粘着力に富み、非常に軟らかいポリマーである。一方、モールディングパウダーは、形状は不明確であるが、一般には $1 \mu\text{m}$ 程度の粒子が集合した状態で、ファインパウダーに比較して大きい。結晶化度はファインパウダーより幾分低い程度である。粘着力、軟らかさなどの性質はファインパウダーとほとんど差異は認められない。

Melt-crystallized PTFEでは、両者の形態に差異は認められなくなり、結晶化度は50%前後に低下し、非常に硬くなる。また両者の融点は 327°C である。

PTFEの形態、結晶構造、転移、分子運動などの物性研究は、電子顕微鏡、X線回析、示差熱分析(DTA)、核磁気共鳴(NMR)、粘弾性などによる測定に基づいて広く研究されてきた。¹⁻³⁾しかし、これらの研究はほとんど melt-crystallized PTFEに関するものであり、as-polymerized PTFEに関する研究は非常に少ない。

Melt-crystallized PTFEの結晶形態については、電子顕微鏡によって詳細に観察されている。⁴⁻⁹⁾ Bunnら⁴⁾は、PTFE試料の破断面を観察し、帯状(band)構造を見いだした。帯状構造の大きさは長さが $10 \mu\text{m}$ 程度で、幅が $0.2 \sim 1 \mu\text{m}$ である。この帯状構造には長さ方向と垂直に縞(striation)が入っており、その縞の間隔は 300 \AA 以下である。複屈折の測定から分子鎖の配列方向は縞と平行であり、縞の長さすなわち帯状構造の幅は extended chain の長さであることが明らかにされた。その後、Speershneiderら⁵⁾は、この帯状構造の大きさは、結晶化するときの降温速度に依存することを見いだした。降温速度 $15^\circ\text{C}/\text{hr}$ では、結晶化度は70%で、帯状の長さは $100 \mu\text{m}$ 、幅は $1 \mu\text{m}$ であるが、 $180^\circ\text{C}/\text{hr}$ では、それぞれ60%， $50 \mu\text{m}$ ， $0.4 \mu\text{m}$ と小さくなる。しかし、縞の間隔はいずれの場合にも 200 \AA 程度である。これらの現象はStarkweather⁶⁾によっても観察されている。

As-polymerized PTFEの電子顕微鏡による形態観察は行われているが、ほとんど乳化重合で得られたラテックス粒子に関するものである。^{10, 11)} Rahlら¹¹⁾はラテックス粒子の形態観察と電子線回析との結果に基づいて、結晶構造を検討した。ラテックス粒子には rod および ribbon 状の

※5 重合したままのPTFEは、一般にvirgin PTFEあるいはas-polymerized PTFEと呼ばれる。ここではas-polymerized PTFEを用いることにした。

また、一度溶融状態にしてから再結晶化したPTFEはmelt-crystallized PTFEと呼ばれる。日本語では焼成PTFEと訳されているが、第9章では融点直下で熱処理したPTFE(annealing PTFE)を扱っており、焼成PTFEではまぎらわしくなるので、melt-crystallized PTFEを用いることにした。

二つの形態が存在する。Rod は転化率の低い場合に得られ、rod の長軸と平行(rod の長さ方向)に配向した分子鎖からなる単結晶である。Ribbon 状の粒子は非常に薄い ribbon あるいはそれが何層にも折り畳まれて形成された folded ribbons からなっている。この ribbon の大きさは長さ $3.25 \mu\text{m}$, 幅 $0.25 \mu\text{m}$ 厚さ 60\AA であり, folded ribbons の大きさは長さ, $0.5 \mu\text{m}$, 幅 $0.25 \mu\text{m}$ である。Ribbon は rod と同じように ribbon の長軸と平行に配列した分子鎖からなる単結晶である。Rod および ribbon ともに extended-chain crystal を形成している。

PTFE の形態¹²⁾ や融解および結晶化挙動¹³⁾ に関して、分子量との関連で検討した研究は非常に少なく、ほとんど明らかにされていない。Hellmuth ら¹³⁾ は、分子量 0.5×10^6 , 1×10^6 および $1 \times 10^7 \sim 1 \times 10^8$ の as-polymerized PTFE について、DTA を用いて、融解および結晶化挙動の昇温および降温速度依存性を検討した。As-polymerized PTFE は分子量が高くなるにつれて、superheating を起こしやすいうこと、それに再結晶化しにくくなることから、これらの挙動は高圧結晶化した線状ポリエチレンに類似していることを見いだした。¹⁴⁾ すなわち、as-polymerized PTFE の分子鎖は extended chain 構造をとり、一度融解すると不可逆的になり、再結晶化した場合には folded chain 構造をとると考えた。

Kusy ら¹⁵⁾ は分子量 1×10^6 以上の as-polymerized および melt-crystallized PTFE を γ 線照射して、照射線量と融点、融解熱などの関係を検討した。融点は照射によって生成した欠陥すなわち分子鎖の切断、分岐、橋かけ等によって低下すると報告している。

以上、PTFE の形態および結晶構造に関するこれまでの研究の概略を述べた。Hellmuth らの研究で PTFE の結晶は as-polymerized と melt-crystallized 試料とでは異なること、また分子量によって大きな影響をうけることが示唆されているが、これらに関する研究はほとんど進展がみられなかった。

著者は、第 2 章で述べたように、TFE の放射線乳化重合の研究で、広範囲にわたる分子量 ($2 \times 10^4 \sim 4.5 \times 10^7$) を得ることを可能にした。さらに、これらのラテックス粒子の形態は、分子量によって著しく変化することを見いだした (2.3.2 参照)。すなわち、 $M_n < 10^5$ では纖維状、 $M_n = 10^5 \sim 5 \times 10^5$ では棒状 (rod), $M_n > 10^6$ では粒子状 (folded ribbons) である。

本章では、第 2 章の重合で得られた as-polymerized PTFE および市販の as-polymerized PTFE について、示差走査熱量計 (DSC) を用いて、融解および結晶化挙動を中心に、電子顕微鏡によるラテックス粒子の形態観察および X 線回析の結果をもとに、簡単な結晶モデルを提案して、as-polymerized PTFE の結晶構造と融点におよぼす分子量の影響について検討した。さらに、melt-crystallized PTFE の融点は何故 as-polymerized PTFE の融点に比較して低下するかについても検討した。

8.2 実験試料および方法

(付記) 高崎研究所では、一時期、as-polymerized PTFE の形態¹⁶⁾、結晶構造¹⁷⁾、分子運動^{18,19)}、結晶転移¹⁸⁾などの特徴および放射線照射効果^{20,21)}を明らかにする目的で、電子顕微鏡、X 線回折、広巾 NMR、粘弾性、電子スピーン共鳴 (ESR)、DSC 等による測定を行って、総合的に検討した。本章は著者が担当した融解・結晶化挙動の部分を中心に考察したものである。

ほとんどの試料は著者の研究室で放射線乳化重合で得られたものを用いた（第2章参照）。他の試料は三井フロロケミカル（株）製のファインパウダーおよびモールディングパウダーである。これらの試料はいずれも、重合したままの as-polymerized PTFE である。

融解および結晶化の測定は、Perkin Elmer 1B型DSC を用いて行った。一回の測定に用いた試料重量は 5 ± 0.05 mg であった。融解熱 (ΔH_m) および結晶化熱 (ΔH_c) はそれぞれの吸熱および発熱曲線（以下総称して DSC 曲線と呼ぶことにする）のピーク面積を測定し、標準試料（安息香酸）の融解熱 33.9 cal/g を用いて補正して求めた。融点 (T_m) および結晶化温度 (T_c) は DSC 曲線のピーク温度とした。温度補正是標準試料（鉛の融点 327.4°C ）を用いて、昇温速度 $16^\circ\text{C}/\text{min}$ において、 $\pm 0.5^\circ\text{C}$ の精度で行った。

X 線回析プロファイルの測定は単色化した $\text{Cu K}\alpha$ 線で、波高分析器とシンチレーション検出器を用いて行った。粉末試料は成型して $24 \pm 1^\circ\text{C}$ で反射法で測定した。

8.3 実験結果および考察

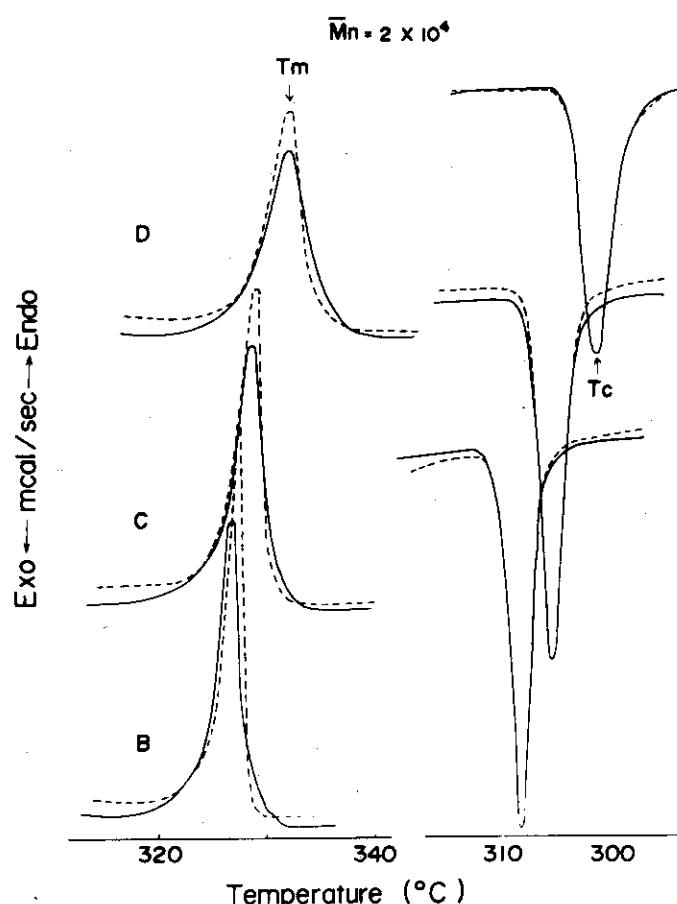
8.3.1 DSC 曲線における分子量の影響

分子量 $2 \times 10^4 \sim 4.5 \times 10^7$ における as-polymerized PTFE について、昇温および降温速度を $4 \sim 32^\circ\text{C}/\text{min}$ で測定した融解（吸熱）曲線および結晶化（発熱）曲線（DSC 曲線）を Fig. 8-1 に示した。これらの試料および測定結果はまとめて Table 8-1 に示した。As-polymerized PTFE の融解曲線（図中左側の実線）は $325 \sim 350^\circ\text{C}$ の範囲において、单一あるいは二重ピークを出現した。单一ピークは低分子量 ($M_n = 2 \times 10^4$) の試料にのみ出現し、 $3.5 \times 10^5 \sim 1.75 \times 10^7$ の高分子量試料では二重ピークを出現した。一方、一度融解してから再結晶化した場合の融解曲線（図中左側の破線）では、いずれも单一ピークを示した。このピーク温度は、分子量に依存せず、 327°C であったが、as-polymerized PTFE の融点は分子量が増大するにつれて高くなっていることが観測された。

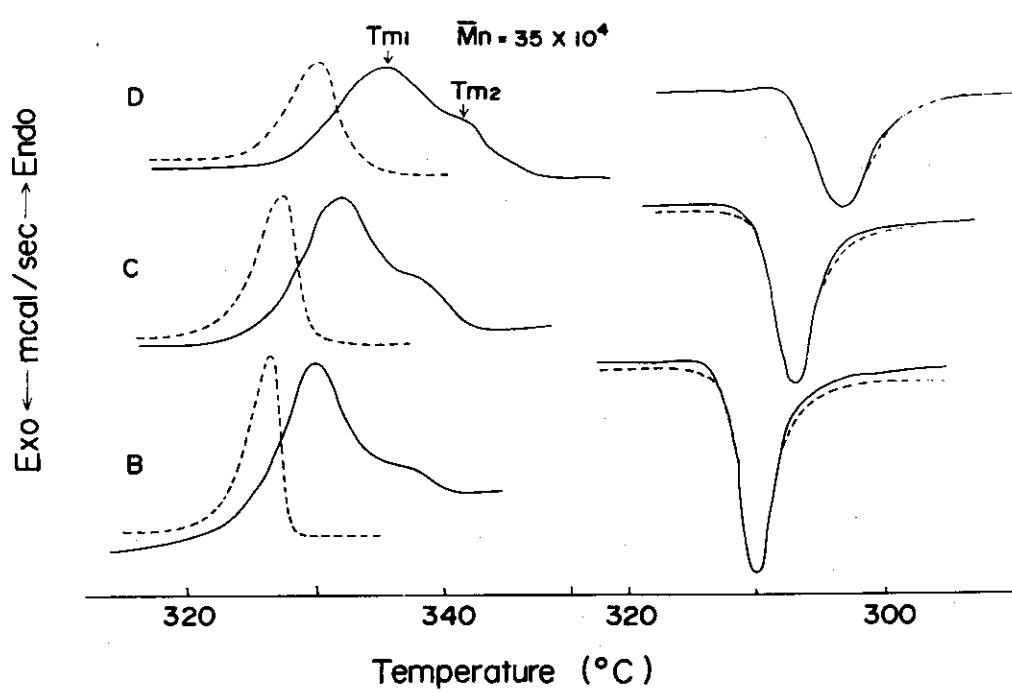
As-polymerized PTFE の融解熱は分子量にほとんど依存しないが、一度融解してから再結晶化した試料の融解熱は、分子量が増大するにつれて著しく減少した（Table 8-1）。これらの DSC 曲線の挙動から、as-polymerized PTFE の融解は高分子量試料では不可逆的であることが示唆される。すなわち、上記の結果は、extended chain 構造は不可逆的に融解し、降温して再結晶化させると folded chain 構造に変り、この folded chain 構造の融解および結晶化は可逆的に起こるという直鎖状ポリエチレンの挙動に類似している。¹⁴⁾

結晶化曲線（図中右側）のピーク面積は分子量の増加とともに小さくなり、再結晶化が困難になることが見い出された。結晶化熱は同一分子量の試料では、 $4 \sim 32^\circ\text{C}/\text{min}$ の降温速度ではほとんど一定であった。しかし、降温速度をこの測定範囲より非常に遅いかあるいは速くした場合には影響をうけることが推測される。これらの結果から、結晶化熱を測定することによって、PTFE の分子量測定に応用できることを見いだした。詳細は第10章で述べる。

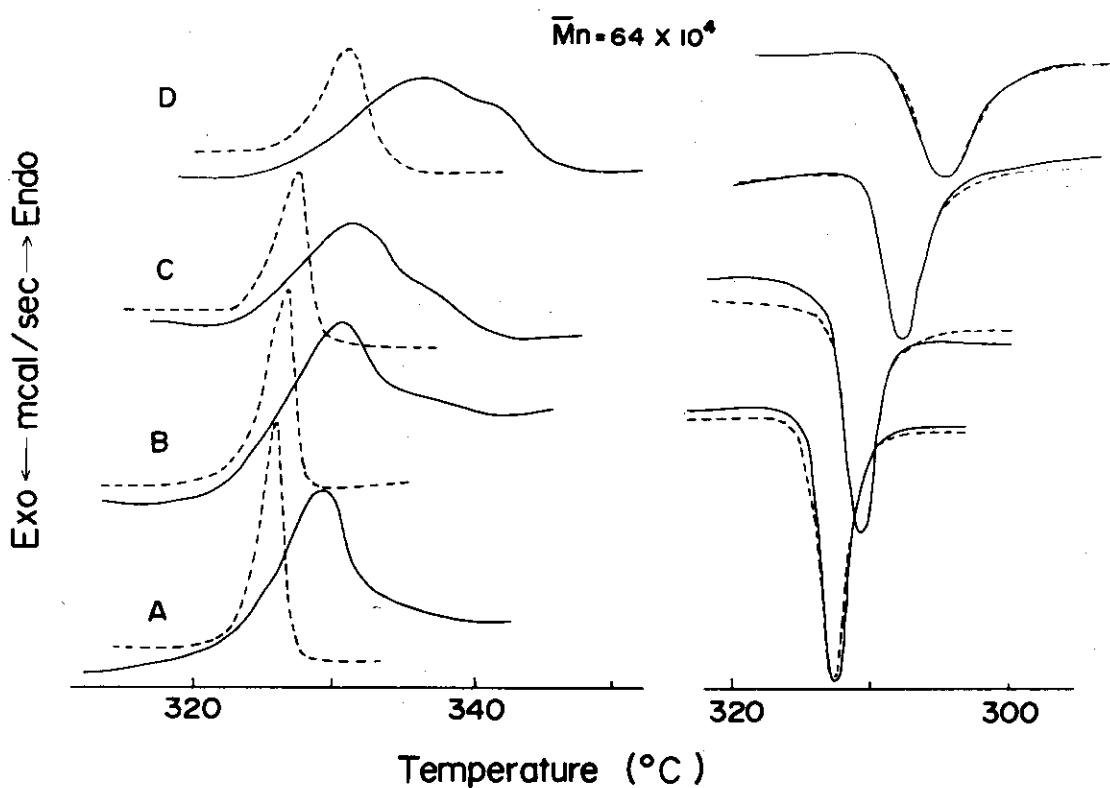
Fig. 8-2 に as-polymerized PTFE の融点の昇温速度依存性を示した。分子量 $2 \times 10^4 \sim 4.5 \times 10^7$ の範囲における試料で、融点は昇温速度の増加とともに上昇した。これは Hellmuth ら¹³⁾の結果と一致し、superheating に起因するものと考えられる。さらに、二重ピークを出現する試料



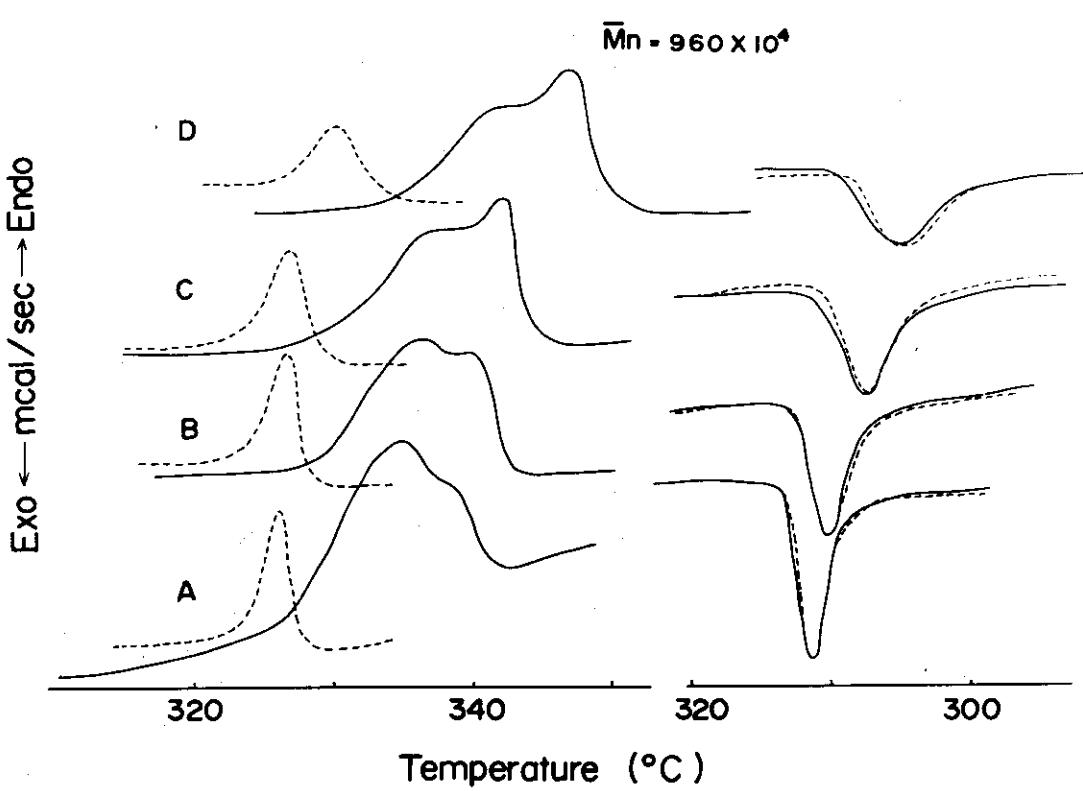
(a)



(b)



(c)



(d)

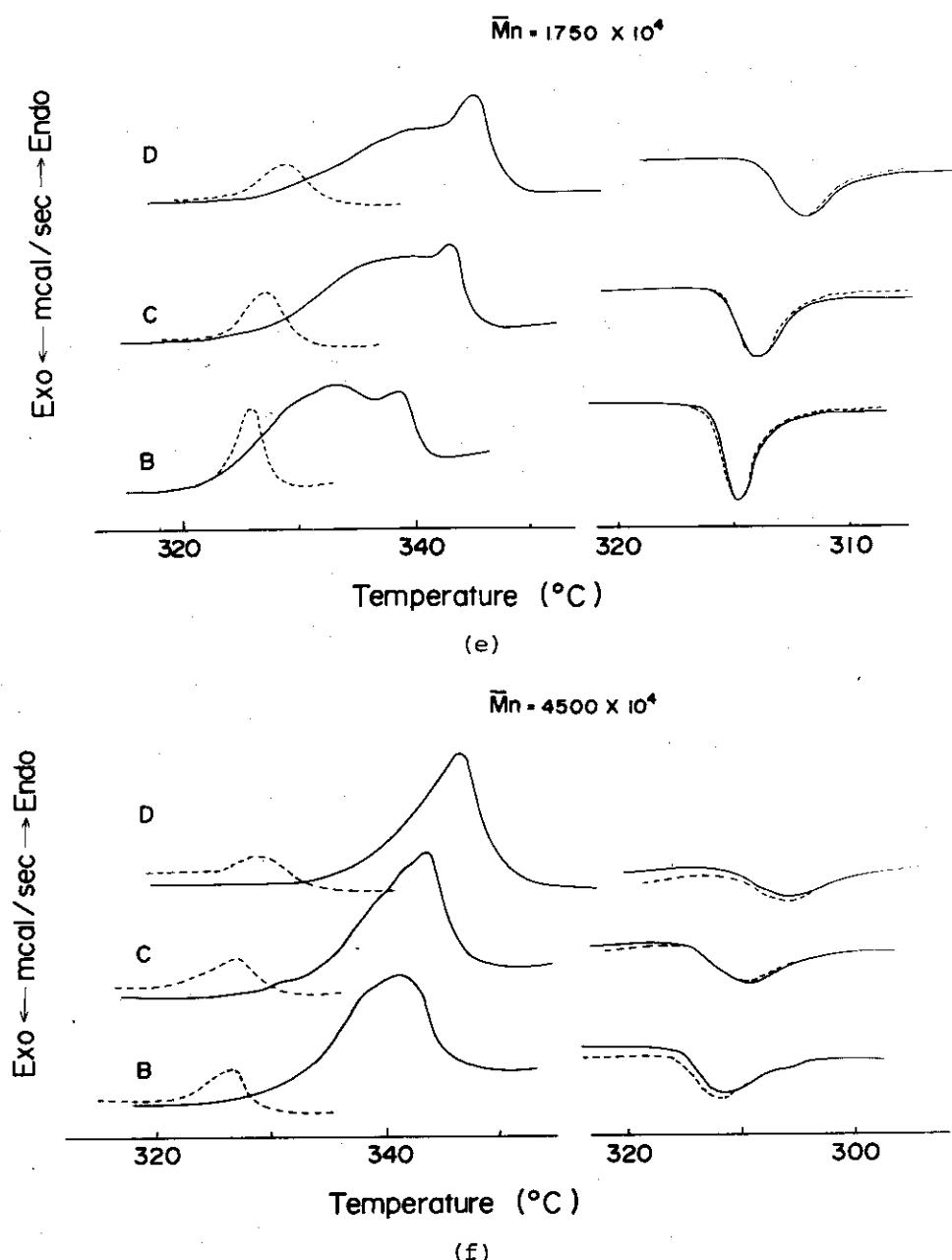


Fig. 8-1. DSC curves for PTFE of various molecular weights. A, B, C, and D are measured at heating and cooling rates of 4, 8, 16, and 32 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, respectively. Solid curve: melting of as-polymerized polymer and first crystallization from the melt. Dotted curve: melting of sample crystallized in first run, and second crystallization. (a) sample 1; (b) sample 2; (c) sample 3; (d) sample 4; (e) sample 5; (f) sample 6 (all in Table 8-1).

Table 8-1
Melting and Crystallization of PTFE at Various Molecular Weight^a

Sample	$\overline{M}_n \times 10^{-4}$	Heating and cooling rates, °C/min	T_m , °C			ΔH_m , cal/g		
			Virgin ^b		Sintered ^c	Virgin ^b		Sintered ^c
			T_{m1}	T_{m2}	T_c , °C	T_c , °C	ΔH_c , cal/g	
1	2	4	325.0	326.0	304.0	13.8	12.6	14.2
		8	326.0	327.0	308.0	13.5	13.1	13.4
2	35	16	328.0	328.0	306.0	13.8	12.5	13.7
		32	332.0	332.0	302.0	12.6	11.4	13.7
3	64	8	330.0	335.0	310.0	13.3	8.29	8.84
		16	332.0	336.0	307.0	13.7	7.36	8.43
4	960	32	335.0	340.0	303.0	12.3	6.17	7.58
		4	329.0	332.0	313.0	11.3	6.12	7.52
5	1750	8	330.0	333.0	311.0	12.1	7.17	7.49
		16	331.0	336.0	308.0	12.8	6.11	7.88
6	4500	32	336.0	341.0	305.0	12.7	5.02	7.13
		4	335.0	339.0	312.0	13.3	3.55	5.23
6	4500	8	336.0	340.0	310.0	13.0	4.23	4.92
		16	337.0	342.0	308.0	13.3	5.07	5.13
6	4500	32	342.0	347.0	311.0	13.0	3.38	4.70
		8	333.0	338.0	310.0	12.5	3.17	4.02
6	4500	16	338.0	344.0	308.0	12.6	2.34	3.93
		32	341.0	346.0	304.0	13.0	2.10	3.60
6	4500	8	341.0	326.5	312.0	12.6	2.05	3.59
		16	344.0	327.0	310.0	11.9	2.09	3.24
6	4500	32	347.0	329.0	306.0	12.8	1.88	2.64

^a Samples 4 and 6 are commercial polytetrafluoroethylene; other samples were prepared by radiation-induced polymerization.

^b PTFE, as-polymerized.

^c Melt-crystallized PTFE.

では、昇温速度の増加とともに、高温側ピーク (T_{m_2}) の面積は低温側ピーク (T_{m_1}) の面積に比べて相対的に大きくなり、しかも T_{m_2} は T_{m_1} より大きな superheating を起こしていることが観測された。この事実は、結晶形態の異なる二つの相が存在することを示唆している。すなわち、二重ピークが出現する分子量範囲における PTFE ラテックス粒子の形態は folded ribbons からなる粒子である（2.3.2 参照）ことから、この ribbon の “fold region” と “linear segments” に対応して二つのピークが出現したものと仮定すれば説明される。ラテックス粒子の形態と融解挙動の関係は次に詳しく述べる。

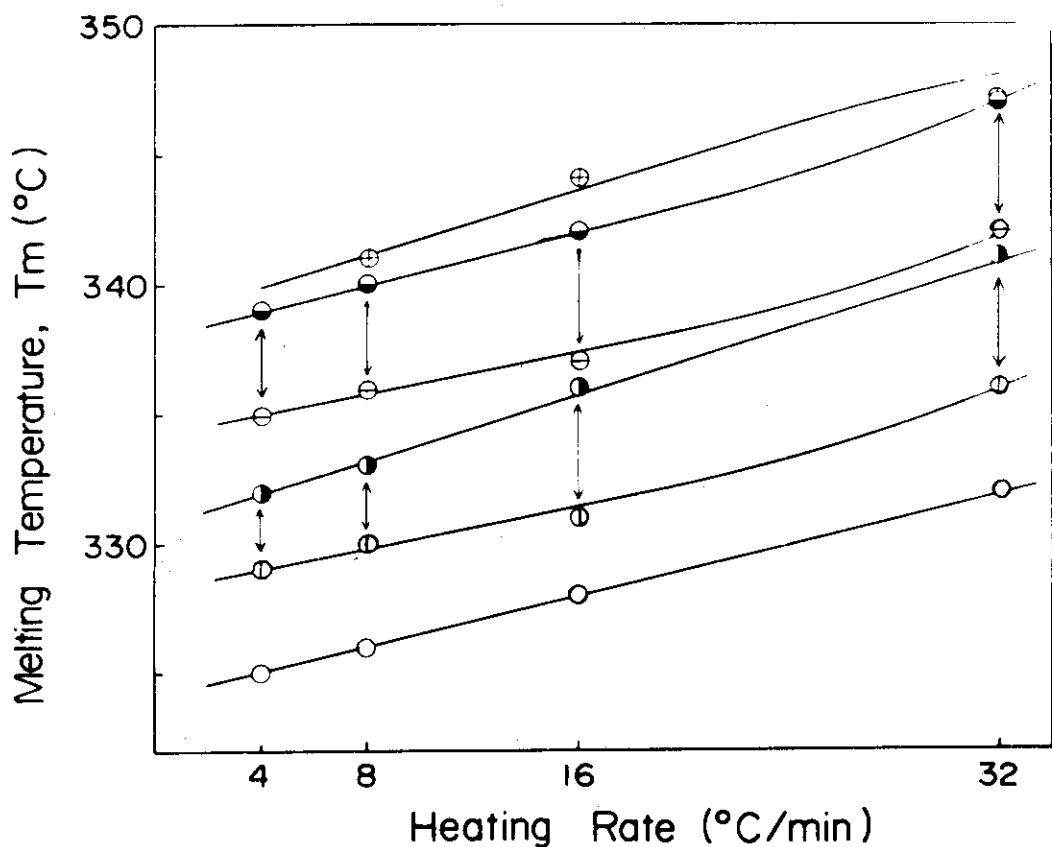


Fig. 8-2. Effect of heating rate on melting temperature for various PTFE samples as-polymerized:
 (○) sample 1; (◐), (●) sample 3;
 (◑), (●) sample 4; (⊕) sample 6.
 (○) and (◑) denote T_{m_1} ; (●) and (●) denote T_{m_2}

8.3.2 融解挙動とPTFEラテックス粒子の形態

Fig. 8-1にDSC曲線は分子量によって著しく変ることを示したが、ラテックス粒子の形態も分子量によって大きく変化することは第2章ですでに明らかにしている。これらの結果から, as-polymerized PTFEの融解曲線はこの粒子の形態を反映していることは容易に推測される。

Fig. 8-1 a ($\bar{M}_n = 2 \times 10^4$) に示される単一ピークの曲線を有する試料の形態は纖維状, Fig. 8-1 b ($\bar{M}_n = 3.5 \times 10^5$) および 1c ($\bar{M}_n = 6.4 \times 10^5$) に示される高温側にショルダーを有する試料の形態は rod と ribbon の混在した状態, Fig. 8-1 d ($\bar{M}_n = 9.6 \times 10^6$) および 1e ($\bar{M}_n = 1.75 \times 10^7$) に示される二重ピークの曲線を有する試料の形態は先に述べたように folded ribbons からなる粒子である。この場合、分子量が高い試料ほど高温側ピーク面積は大きくなっている。Fig. 8-1 f ($\bar{M}_n = 4.5 \times 10^7$) に示される幅の広い単一ピークを有する試料は、モールディングパウダーで、この試料だけは懸濁重合で得られたもので、ラテックス粒子として生成したものではない。

以上の結果から、 T_{m_1} および T_{m_2} に対応する結晶領域は folded ribbons における "fold region" と "linear segments" であることが示唆される。

8.3.3 融点と融解熱の分子量依存性

PTFEの融点と分子量の関係は、 $\bar{M}_n < 1 \times 10^5$ の範囲では、分子量の増加とともに融点は上昇するが、 $\bar{M}_n \geq 1 \times 10^5$ では 327 °C であるという Brady ら²⁴⁾ の特許に報告されている程度である。しかし、これは melt-crystallized PTFE の融点であり、as-polymerized PTFE の融点と分子量の関係はこれまで明らかにされていなかった。

Fig. 8-3 に as-polymerized PTFE の融点と分子量の関係を示した。 $\bar{M}_n = 3 \times 10^5 \sim 1 \times 10^6$ の範囲では、融点は約 330 °C でほとんど一定であるが、 $\bar{M}_n > 1 \times 10^6$ では、分子量の増加とともに融点は上昇する。図中、矢印で示した値は Fig. 8-1 における T_{m_1} と T_{m_2} を示している。 $\bar{M}_n = 3 \times 10^5 \sim 1 \times 10^6$ では、ラテックス粒子の形態が rod 状から ribbon 状に変化する領域であり、これより分子量が高くなると folded ribbons 状になり、分子量の増加とともに融点も昇上している。

Fig. 8-4 に as-polymerized PTFE の融解熱と分子量の関係を示した。融解熱は分子量にはほとんど依存しない。比較のためにバルク重合で得られた as-polymerized PTFE の融解熱を示した。前者の約 13 cal/g に対して約 8 cal/g と著しく低い値を示した。これは乳化重合や懸濁重合に比べてバルク重合では、ポリマー鎖の生長速度が大きいために、結晶化速度が相対的に小さくなり、ポリマー鎖の一部は結晶化されずに生成する。それゆえ、バルク重合で生成した PTFE の結晶化度は低下したものと考えられる。この結果は、PTFE では重合中にポリマー鎖が一度無秩序な状態になると結晶化しにくくなることを示唆している。

8.3.4 X線回折

Table 8-2 に、as-polymerized, melt-crystallized および γ 線照射した PTFE の (100) プロファイルの半値幅 (FWHM) と面間隔を示した。この半値幅は結晶のラテラル方向の構造について情報を与える。面間隔は $4.91 \pm 0.1 \text{ \AA}$ であり、分子量による差異は小さい。as-polymerized

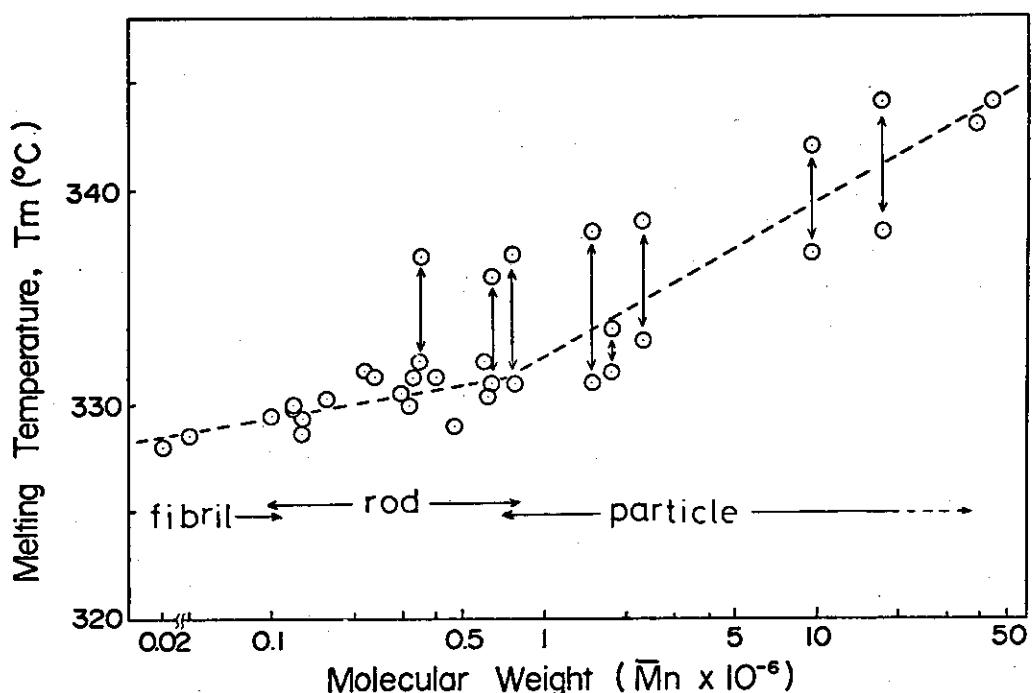


Fig. 8-3. Melting temperature versus molecular weight of PTFE as-polymerized.

The arrow shows T_{m1} and T_{m2} of the same sample.

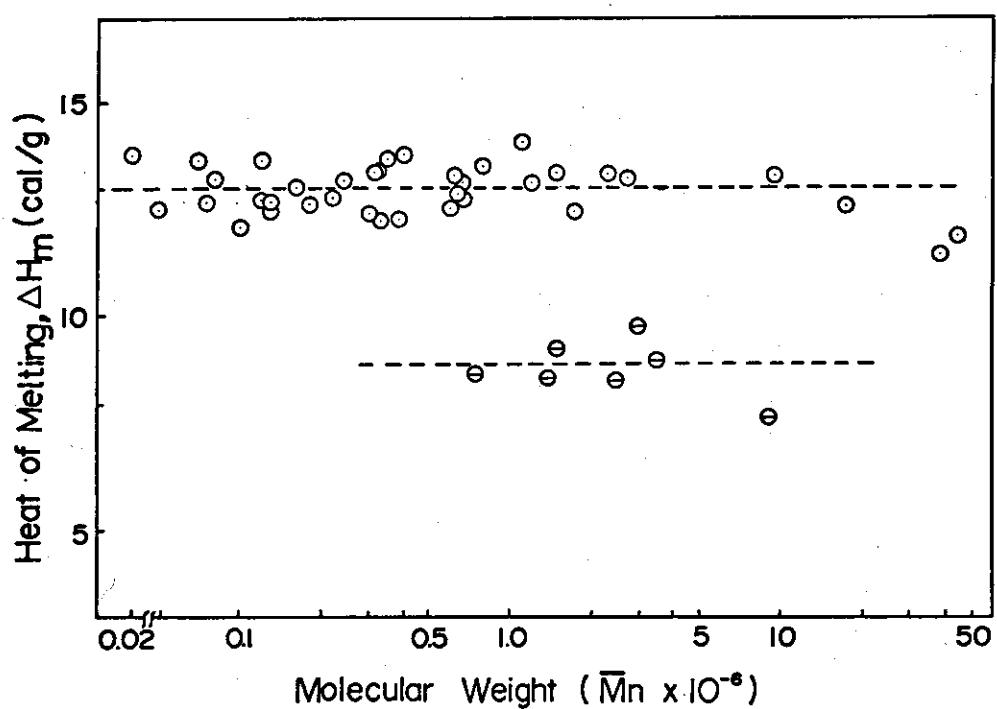


Fig. 8-4. Heat of melting versus molecular weight of PTFE as-polymerized.

(O) samples produced by emulsion and suspension polymerization;
(θ) samples produced by bulk polymerization.

PTFE の半値幅は試料 6 を除くと、分子量が増加するにつれて減少した。試料 1 および 4 では、360 °Cで溶融して再結晶化すると、これらの半値幅は減少した。とくに低分子量の試料 1 で顕著な減少が認められた。これは再結晶化の過程で、結晶内欠陥は結晶外へ排除され、結晶がより完全に近づくことによる。しかしながら、試料 4 では結晶化度は低下し、融点も著しく低下する。

一方、50 MR γ 線照射した場合でも、as-polymerized PTFE（試料 4）では半値幅と面間隔はほとんど変化しなかった。この事実は、X線回折の結果からは結晶は照射によってほとんど影響をうけていないものと考えられる。しかし、熱的には大きな変化がみられる。これについては次の項で述べる。

試料 6 の半値幅は高分子量にもかかわらず、試料 4 の値より大きい。他の試料は乳化重合で得られたものであるのに対して、試料 6 は懸濁重合で得られたモールディングパウダーであり、微粒子化するために粉碎等による機械的処理がなされている。この結果、結晶内に多数の欠陥が生成したためと考えられる。

Table 8-2
Full Width of Half-Maximum and Spacing of 100 Reflection
from X-Ray Diffraction

Sample No.	FWHM (degree)	Spacing (A)
1	0.30	4.91 ₁
1 sintered at 360°C	0.11	4.90 ₅
3	0.28	4.92 ₈
4	0.19	4.91 ₂
4 sintered at 360°C ^a	0.17	4.91 ₈
4 irradiated 50 MR ^a	0.20	4.91 ₅
6	0.25	4.92 ₈

^a: From reference 17.

8.3.5 γ 線照射効果

PTFEは放射線照射すると分子鎖の切断が起る崩壊型ポリマーであることはよく知られている。^{25), 26)} 最近では、PTFEの放射線照射に関する熱的挙動¹⁵⁾、結晶形態²⁷⁾および圧力効果²¹⁾等の研究が報告されている。

Pinkertonら²⁷⁾によると、 γ 線照射することによって結晶のfold部分の分子鎖は切断してextended chainを生成する。もし、これが事実ならば、folded ribbonsの結晶からなるPTFEに γ 線照射すると、DSCによる融解曲線は、二重ピークから単一ピークに変ることが予測される。

Fig. 8-5に、試料4($M_n = 9.6 \times 10^6$)について、未照射、5 MRおよび50 MR照射した場合のDSC曲線を示した。5 MR照射すると、高温側ピークは消失し、335 °Cに単一ピークを出現した。50 MR照射では、この単一ピークはさらに低温側に移行するだけでなく、ピークの幅も狭くなった。一方、一度溶融して再結晶化したPTFEの融点(図中左側の破線)はいずれの場合も327 °Cで一定であった。また、as-polymerized PTFEの ΔH_m は照射線量にほとんど依存しないが、melt-crystallized PTFEの ΔH_m は照射線量が増加するにつれて増大した。

以上の結果から、照射するとfolded ribbonsにおける“fold region”的分子鎖は切断され、extended chainになるとともに、“linear segments”的分子鎖の切断も起こっていると考えられる。

X線回折プロファイルは50 MR照射しても変化をしないことから、“linear segments”においては、たとえ分子鎖切断が起きて結晶内に欠陥が生成しても、分子鎖は周囲に束縛された状態にあり、分子鎖の配列はほとんど変化しないことを示している。したがって、as-polymerized PTFEの ΔH_m は照射によってほとんど影響をうけないが、一度溶融すると分子鎖は切断されて短かくなっているために、再配列による結晶化が容易になる。その結果melt-crystallized PTFEの ΔH_m は照射によって増加する。

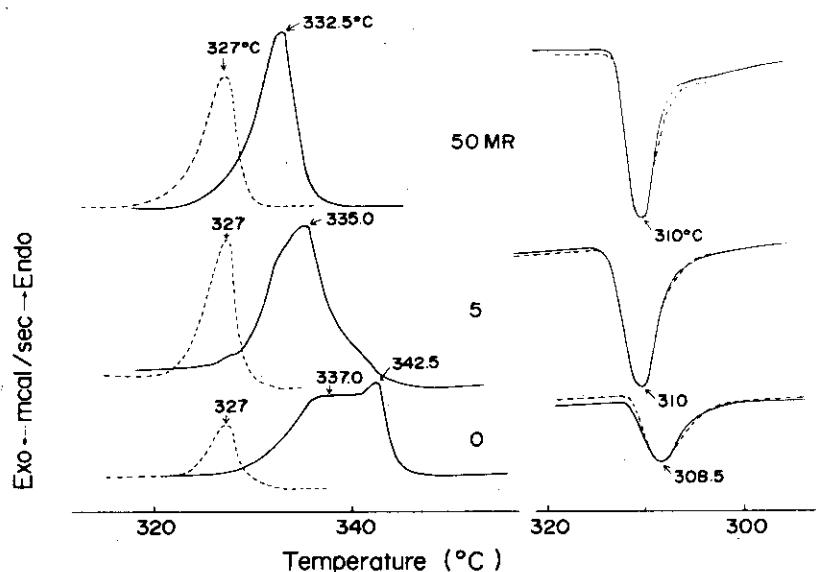


Fig. 8-5. Effect of γ -irradiation on DSC curves of PTFE sample 4 as-polymerized.

Heating and cooling rates are 16 °C/min.

Solid and dotted curves as in Fig. 8-1.

8.3.6 融点および結晶状態の分子量依存性

Fig. 8-6に、PTFEのchain conformationsのモデルを示した。これは次の仮定に基づいている：

- (a) $\overline{M}_n = 3 \times 10^5 \sim 1 \times 10^6$ を境界として、二つの異なる結晶状態が存在する。
- (b) 繊維およびfolded ribbonsの両者とも、分子鎖はそれぞれの長軸(C軸)方向に平行に配向したextended-chain crystalから成る。

Fig. 8-6において、IとI'、IIとII'およびIIIとIII'はそれぞれ、as-polymerized state, molten state, およびmelt-crystallized stateを示している。I, IIおよびIIIは $\overline{M}_n > 1 \times 10^6$, I', II'およびIII'は $M_n < 3 \times 10^5$ のPTFEの構造を示している。

電子顕微鏡写真から、folded ribbonsの大きさは、 $\overline{M}_n = 1 \times 10^6$ では長さ $0.16 \mu\text{m}$ 程度であり、 $\overline{M}_n = 1 \times 10^7$ では $0.4 \mu\text{m} \times 0.2 \mu\text{m}$ 程度である(Fig. 4-2 参照)。folded ribbonsの厚さは、その幅に等しいと仮定すると、粒子1個における分子鎖数と折りたたみ回数は、 $\overline{M}_n = 1 \times 10^6$ ではそれぞれ2100と162になり、 $\overline{M}_n = 1 \times 10^7$ では2100と65になる。

緒言で述べたように、melt-crystallized PTFEにおける帯状構造の大きさは結晶化条件に依存するが、縞の間隔は 200 \AA で一定であることが明らかにされている。⁵⁾ Bassettら²⁸⁾は熱処理によって融点は 327°C から 332°C へ、長軸に沿ったラメラの長さ(帯の幅あるいは縞の長さを表わしている)が増加するにつれて、上昇すると述べている。一方、前述したように最長でも $0.5 \mu\text{m}$ 程度であるas-polymerized PTFE(folded ribbons)の融点は $331 \sim 346^\circ\text{C}$ である。これは長さ数 μm のラメラの結晶からなるmelt-crystallized PTFEの融点(327°C)よりも高い。

これらの結果から、融点は結晶サイズ、特に長軸方向よりむしろラテラル方向におけるサイズに依存すると考えられる。この推測を受け入れれば、as-polymerized PTFEの融点の分子量依存性は容易に説明可能になる。 2×10^4 の低分子量PTFEは長さ数 μm で幅 $0.02 \mu\text{m}$ の繊維状の結晶からなっており、この融点は 328°C で一度溶融して再結晶化した場合とほとんど同じである。 1×10^6 以上の高分子量PTFEはfolded ribbonsからなり、このfolding構造のために幅は $0.1 \mu\text{m}$ 以上であり、この融点は再結晶化したものの値より高い。分子量が増加するにつれて、ラテラル方向の幅あるいは厚さは増加する。それゆえ、folding構造(Fig. 8-6のI)をとるPTFEの融点はFig. 8-3に示したように、分子量の増加とともに上昇する。

DSC融解曲線における二重ピークは、Fig. 8-6のIに示したfolded ribbonsのI_eとI_fに起因すると考えられる。I_eは"linear segments"を、I_fは"fold region"を示している。この構造において、温度の上昇とともに、融解はまずI_fにおいて起こり、次にI_eで起こる。結晶サイズはI_eよりI_fの方が小さく、結晶内の欠陥も多いと推測される。したがってI_fの融点はI_eの融点より低く、二重ピークが出現したものと考えられる。

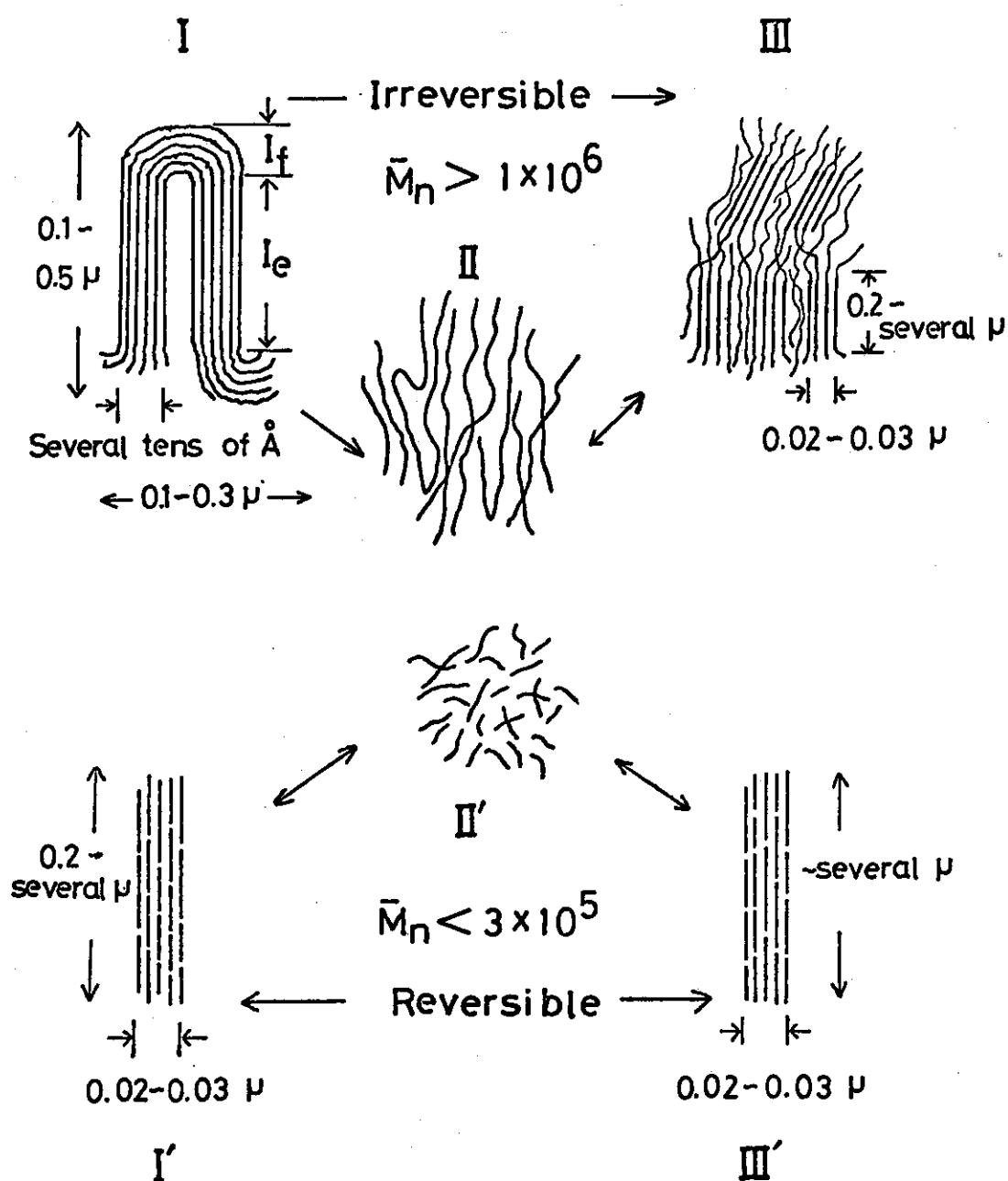


Fig. 8-6. Model of PTFE chain conformations, I, I': as-polymerized; II, II': molten states; III, III': melt-crystallized states. I, II, III: molecular weight above 1.0×10^6 . I', II', III': molecular weight below 3.0×10^5 .

低分子量の場合の結晶はFig. 8-6 の I' で示されるように、分子鎖末端による多くの欠陥を有する extended-chain crystal のみからなり、I における結晶サイズに比較して小さい、とくにラテラル方向が小さい。また、I' と III' のラテラル方向はほとんど等しいものと考えられる。したがって、I' の DSC 融解曲線は単一ピークであり、この融点は I の folding 構造をとる結晶の融点より低いものと考えられる。さらに I' と III' では融点はほとんど同じであることも説明される。

以上のように、PTFE の融点は結晶のラテラル方向の大きさに依存すると考えれば矛盾なく説明される。as-polymerized PTFE の融点は I と I' のように異なるが、一度溶融して再結晶化した III と III' ではほとんど融点が同じであることも Fig. 8-6 に示したモデルで説明される。

8.4 総括

As-polymerized PTFE を用いて、DSC による融解および結晶化挙動を分子量との関連で検討した。さらに、PTFE ラテックス粒子の形態、X 線回折および γ 線照射効果等の実験結果に基づいて、簡単な結晶モデルを提案し、as-polymerized PTFE と melt-crystallized PTFE の融解挙動や融点の分子量依存性を解明した。

これらの結果を列挙する。

(1) As-polymerized PTFE の融解曲線は分子量によって著しく変化する：

$\bar{M}_n < 3 \times 10^5$ では単一ピークを出現,

$\bar{M}_n = 3 \times 10^5 \sim 1 \times 10^6$ では二重ピークを出現するが、高温側に小さなショルダーを有する程度である,

$\bar{M}_n > 1 \times 10^6$ では二重ピークを出現し、高温側ピーク面積は分子量の増加とともに増大する。

(2) この融解曲線の挙動はラテックス粒子の形態と対応している：

$\bar{M}_n < 3 \times 10^5$ では纖維状

$\bar{M}_n = 3 \times 10^5 \sim 1 \times 10^6$ では棒 (rod) 状と粒 (ribbon) 状が混在

$\bar{M}_n > 1 \times 10^6$ では粒状 (folded ribbons) である。

(3) As-polymerized PTFE の融点は $\bar{M}_n = 3 \times 10^5 \sim 1 \times 10^6$ では 330°C 前後であるが、 $\bar{M}_n > 1 \times 10^6$ になると分子量の増加とともに高温側に移行する。

(4) Melt-crystallized PTFE の融点は分子量に依存しない (327°C)。

(5) As-polymerized PTFE の融解熱は分子量に依存しない (約 13 cal/g)。

(6) Melt-crystallized PTFE の融解熱は低分子量の場合には as-polymerized PTFE の値とほとんど同一であるが、分子量の増加とともに減少する。

(7) X 線回折の結果から、as-polymerized PTFE より、一度溶融して再結晶化した方が結晶内の欠陥は少ない。とくに纖維状の PTFE では顕著である。

(8) 5 MR γ 線照射すると二重ピークは消失し、単一ピークを示す。この場合の融解熱は as-polymerized 試料では照射前後でほとんど変化は認められないが、一度溶融して再結晶化した試料では照射線量とともに増大する。これは分子鎖切断が起きているためである。

(9) 上記の融解および結晶化挙動は、簡単な結晶モデルで定性的に説明される。すなわち、as-polymerized PTFE の結晶状態は分子量によって 2 つに大別される。 $\bar{M}_n > 1 \times 10^6$ では、こ

の結晶は folding 構造をとり, "fold region" と "linear segments" の部分からなっていて, 融解曲線の二重ピークはこれらの構造に対応して出現する。 $\bar{M}_n < 3 \times 10^5$ では, この結晶は多くの欠陥を有する extended-chain crystal である。したがって, 融解曲線は単一ピークを出現する。

また融点は結晶のラテラル方向の大きさに依存し, 長軸方向にはほとんど依存しない。 folding 構造をとる PTFE は分子量の増加とともに折りたたみ回数も増加してラテラル方向が増大するために, 融点は高くなる。しかし, 一度溶融して再結晶化すると, ラテラル方向の大きさは分子量と無関係に $0.02 \mu\text{m} \sim 0.03 \mu\text{m}$ である。したがって融点は分子量に依存しないものと考えられる。

参 考 文 献

- 1) C. A. Sperati, H. W. Starkweather, Jr., *Adv. Polym. Sci.*, 2, 465 (1961).
- 2) S. Sherratt, "Polytetrafluoroethylene, in *Encyclopedia of Chemical Technology*", Vol. 9, H. Mark, Ed., Interscience, New York (1966) p. 805.
- 3) 里川孝巨, 米谷穰, 山田彰, 小泉舜, "弗素樹脂", 日刊工業 (1969) p. 1.
- 4) C. W. Bunn, A. J. Cobbold, R. P. Palmer, *J. Polym. Sci.*, 28, 365 (1958).
- 5) C. J. Speerschneider, C. H. Li, *J. Appl. Phys.*, 33, 1971 (1962).
- 6) H. W. Starkweather, Jr., *SPE Trans.*, 3, 57 (1963).
- 7) P. H. Geil, "Polymer Single Crystals", Interscience, New York (1963) p. 294.
- 8) N. K. J. Symons, *J. Polym. Sci.*, Pt. A, 1, 2843 (1963).
- 9) L. Melillo, B. Wunderlich, *Kolloid-Z. u. z. Polymere*, 250, 417 (1972).
- 10) 文献7) のpp. 481-486.
- 11) F. J. Rahl, M. A. Evanco, R. J. Fredericks, A. C. Reimschuessel, *J. Polym. Sci.*, Pt. A-2, 10, 1337 (1972).
- 12) M. J. Gall, *Polymer*, 15, 272 (1974).
- 13) E. Hellmuth, B. Wunderlich, J. M. Rankin, Jr., *Appl. Polym. Symp.*, 2, 101 (1966).
- 14) B. Wunderlich, T. Arakawa, *J. Polym. Sci.*, A2, 3697 (1964).
- 15) R. P. Kusy, D. T. Turner, *J. Polym. Sci.*, Pt. A-1, 10, 1745 (1972).
- 16) T. Seguchi, T. Suwa, N. Tamura, M. Takehisa, *J. Polym. Sci.*, *Polym. Phys. Ed.*, 12, 2567 (1974).
- 17) O. Yoda, N. Tamura, *Rept. Prog. Polym. Phys. Japan*, 16, 231 (1973).
- 18) N. Morishita, N. Hayakawa, N. Tamura, M. Takehisa, *ibid.*, 16, 533 (1973).
- 19) T. Sasuga, M. Takehisa, *J. Polym. Sci.*, *Polym. Phys. Ed.*, 12, 1889, 2577 (1974).
- 20) T. Seguchi, N. Hayakawa, N. Tamura, *Rept. Polym. Phys. Japan*, 18, 493 (1975).
- 21) 森下憲雄, 貴家恒男, 武久正昭, 高分子学会予稿集, 25, No. 2, p. 433 (1976).

- 22) 依田修, 諏訪武, 瀬口忠男, 田村直幸, 武久正昭, 第22回高分子討論会講演要旨集, 第1分冊, p. 281 (1973).
- 23) 貴家恒男, 森下憲雄, 早川直宏, 田村直幸, 武久正昭, 第22回高分子討論会講演要旨集, 第1分冊, p. 287 (1973).
- 24) J. D. Brady, U. S. Patent, 3,067,262 (1962)
- 25) A. Charlesby, Nucleonics, 12, 18 (1954).
- 26) L. A. Wall, R. E. Florin, J. Appl. Polym. Sci., 2, 251 (1959).
- 27) D. M. Pinkerton, K. R. L. Thompson, J. Polym. Sci., Pt. A-2, 10, 473 (1972).
- 28) D. C. Bassett, R. Davitt, Polymer, 15, 721 (1974).

第9章

ポリテトラフルオロエチレンの融解および結晶化 挙動におよぼす熱処理の影響

9.1 緒 言

重合したままのPTFE (as-polymerized PTFE) の融解および結晶化挙動に関して、分子量と関連させた研究はほとんど行われていなかった。著者は TFE の放射線重合の研究を行っているので、分子量の異なる種々のPTFEを得ることができた。前章ではこれらの試料をおもに用いて、as-polymerized PTFEについて融解挙動の分子量依存性を検討した。とくに融点が分子量の増加に伴って上昇することについて簡単なモデルを提案して考察した。

本章では、第8章で得られた知見を基に、低分子量 ($\bar{M}_n < 1 \times 10^6$) のPTFEを中心にして、熱処理による融解および結晶化挙動の分子量依存性を検討した。

高分子量試料では、重合したままの(重合結晶化)試料に比較して一度溶融状態にしてから再結晶化した試料の結晶化度は著しく低下した (Table 8-1 参照)。そこで本章では、再配列による結晶化が分子量(分子鎖長)によってどのような影響を受けるか、さらに、再配列による結晶化で重合したままのPTFEの結晶化度に回復可能な分子鎖長を明らかにすることを目的として低分子量試料を中心に熱処理による検討を行った。

9.2 実験試料および方法※⁶

本実験に用いたPTFE試料は放射線乳化重合で得られたもので、その物性をTable 9-1にまとめて示した。ただし、試料7は三井フロロケミカル(株)製のファインパウダー(30 J)である。

実験はすべてPerkin Elmer 1B型示差走査熱量計(DSC)を用いて行った。アニーリングは原試料を室温から昇温して融点以下の所定の温度(T_a)で所定の時間(t_a)加熱してから、280°Cに降温し、再び昇温して融解させた。これらの操作はすべて16°C/minで行った。また等温結晶化は原試料を16°C/minで360°Cまで昇温、一度溶融させてから降温した。降温は、結晶化温度(T_c)より7°C高い($T_c + 7$)°Cまで8°C/min、($T_c + 3$)°Cまで4°C/min、($T_c + 1$)°Cまで2°C/min、以後1°C/minと徐々に降温速度を遅くして結晶化温度に達せしめ、結晶化温度にて所定の時間(t_c)結晶化させた。試料はその状態から昇温速度8°C/minで昇温、融解させ360°Cに到達、さらに繰り返して同じ操作を行った。これらの操作条件および手順をまとめてFig. 9-1に示した。

※⁶ 熱処理したPTFE試料に対して、重合したままの試料(as-polymerized PTFE)を原試料と呼ぶことにする。また原試料を融点(327°C)以下で等温処理した場合をアニーリング、原試料を360°Cまで昇温して一度溶融状態にしてから、降温して融点以下で等温熱処理した場合を等温結晶化と呼ぶことにする。

Table 9-1
Properties of As-Polymerized PTFE Samples

Sample no.	$\bar{M}_n \times 10^{-4}$	ΔH_m (cal/g)	ΔH_c (cal/g)	$\Delta H_c/\Delta H_m$	X^a
1	2	13.8	13.7	0.993	0.945
2	5	12.5	11.9	0.952	0.856
3	11	12.5	10.4	0.832	0.856
4	35	13.7	8.43	0.615	0.938
5	64	12.8	7.88	0.616	0.877
6	150	13.4	6.42	0.479	0.918
7	960	13.3	5.13	0.386	0.911
8	1750	12.6	3.93	0.312	0.863

^a $X = \Delta H_c/\Delta H_m^o$ ($\Delta H_m^o = 14.6$ cal/g), where X is a crystallinity obtained from the heat of melting.

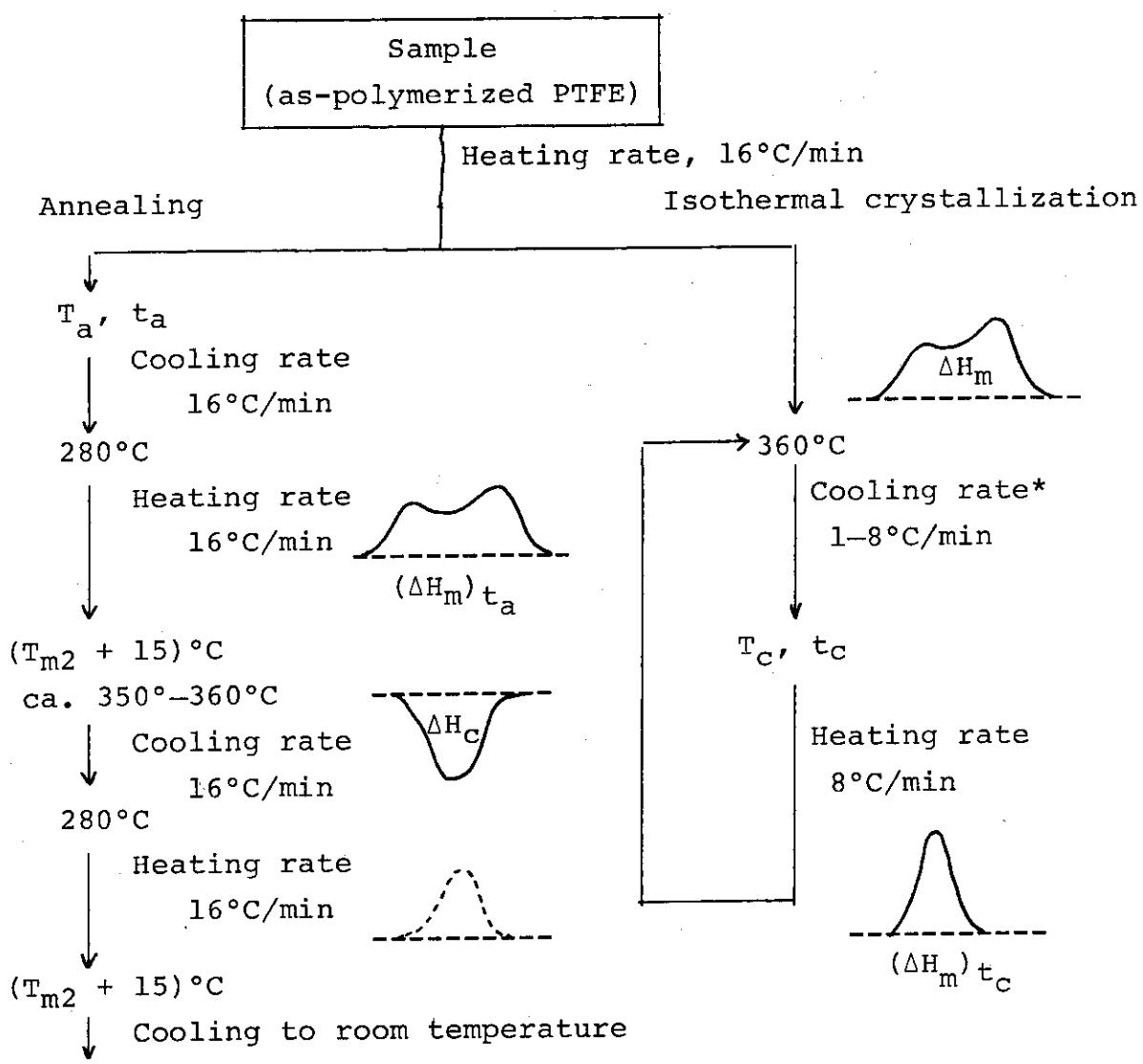
9.3 実験結果および考察

9.3.1 アニーリング

(1) DSC 融解曲線

低分子量の重合したままのPTFE原試料について、アニーリング時間を一定($t_a = 10\text{min}$)にしてアニーリング温度を変えた場合の試料1～3の融解曲線をFig.9-2に示した。試料1 ($\bar{M}_n = 2 \times 10^4$)では、319 °Cと320 °Cでアニーリングした場合の融解曲線は原試料に比較して幅が狭くなり、溶融状態から再結晶化した試料の融解曲線(破線)に比較してそのピーク面積は増加している。すなわち、アニーリングによって試料中の分子鎖の再配列、すなわち、結晶化が起こったため、その融解熱が増加したと考えられる。しかし、321 °C以上でアニーリングした場合、融解曲線は溶融状態から再結晶化した場合とほとんど同じ挙動を示した。この結果から、321 °C以上では10分間のアニーリングすでに再配列による結晶化が終了したものと考えられる。さらに高分子量試料の場合にこの傾向は顕著になった。試料2 ($\bar{M}_n = 5 \times 10^4$)および試料3 ($\bar{M}_n = 11 \times 10^4$)では、アニーリングにより融解曲線に二つのピークが出現した。低温側ピークは溶融状態から再結晶化した場合のピーク(破線)とほとんど一致していることから、このピークの出現はアニーリングによって部分融解が起こり、温度を280 °Cまで低下させたときに再配列して結晶化したことによるものであろう。この低温側ピークはアニーリング温度の上昇とともに大きくなり、逆に高温側ピーク面積は小さくなっていることからみても上述の推測は妥当であろうと思われる。試料2では $T_a = 324$ °Cの場合、ピークは低温側だけになってしまい、溶融状態から再結晶化した融解曲線とほとんど同一になっている。試料3ではまだ高温側のピークが残っている。このようなことからPTFEはその分子量が増加するにつれて、すなわち、分子鎖長が長くなるにつれ、その再配列による結晶化が困難になると考えられる。

Fig.9-3にアニーリング温度を一定($T_a = 322.5$ °C)にして逆にアニーリング時間を変えた場合の試料2および試料3についての融解曲線を示した。これらの原試料の融解曲線は单一ピー



T_a, T_c : annealing and crystallization temperatures (°C);

t_a, t_c : annealing and crystallization times (min);

ΔH_m : heat of melting of as-polymerized PTFE (cal/g);

ΔH_c : heat of crystallization from the melt (cal/g);

$(\Delta H_m)_{t_a}$: heat of melting after annealing time, t_a (cal/g);

$(\Delta H_m)_{t_c}$: heat of melting after crystallization time, t_c (cal/g);

* Cooling rate was changed as follows: 4°C/min from $T_c + 7$;

2°C/min from $T_c + 3$; 1°C/min from $T_c + 1$.

Fig. 9-1. Schematic diagram of thermal treatments.

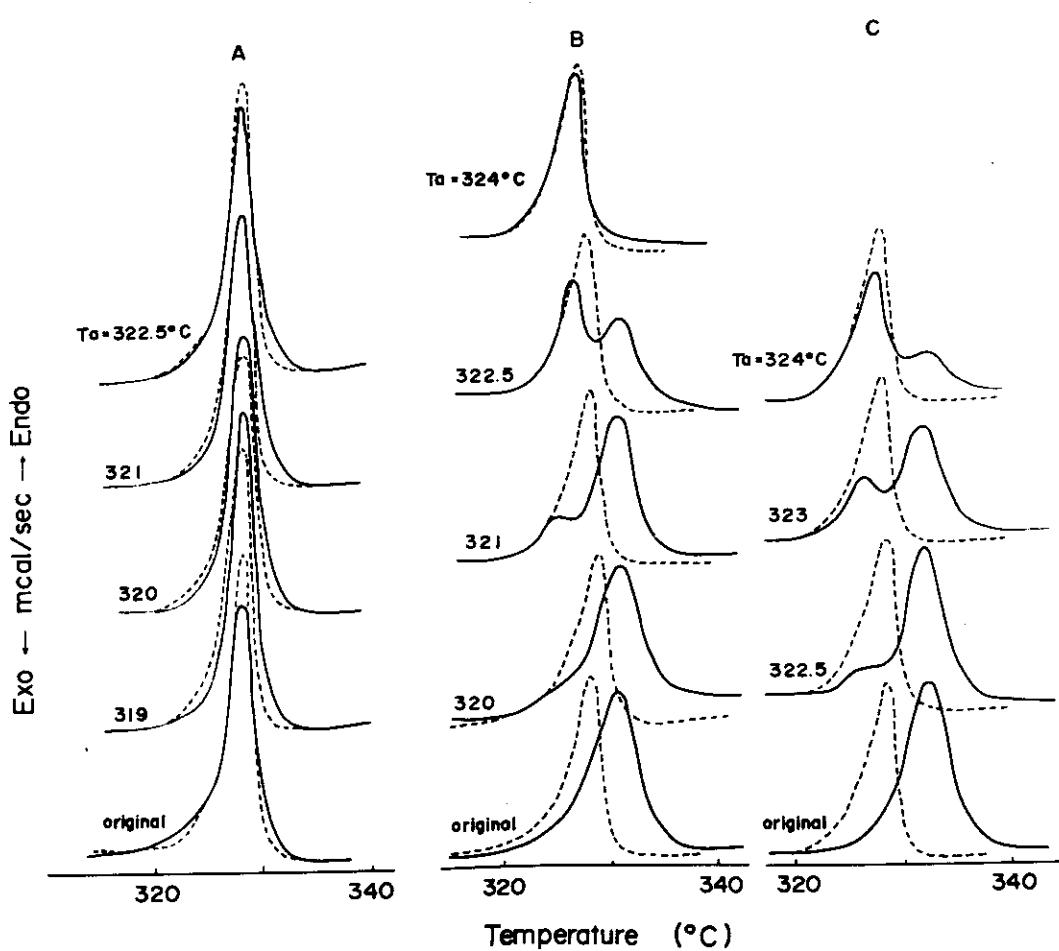


Fig. 9-2. DSC melting curves after annealing at various temperatures for 10 min.
A, sample 1; B, sample 2; C, sample 3 (all in Table 9-1).

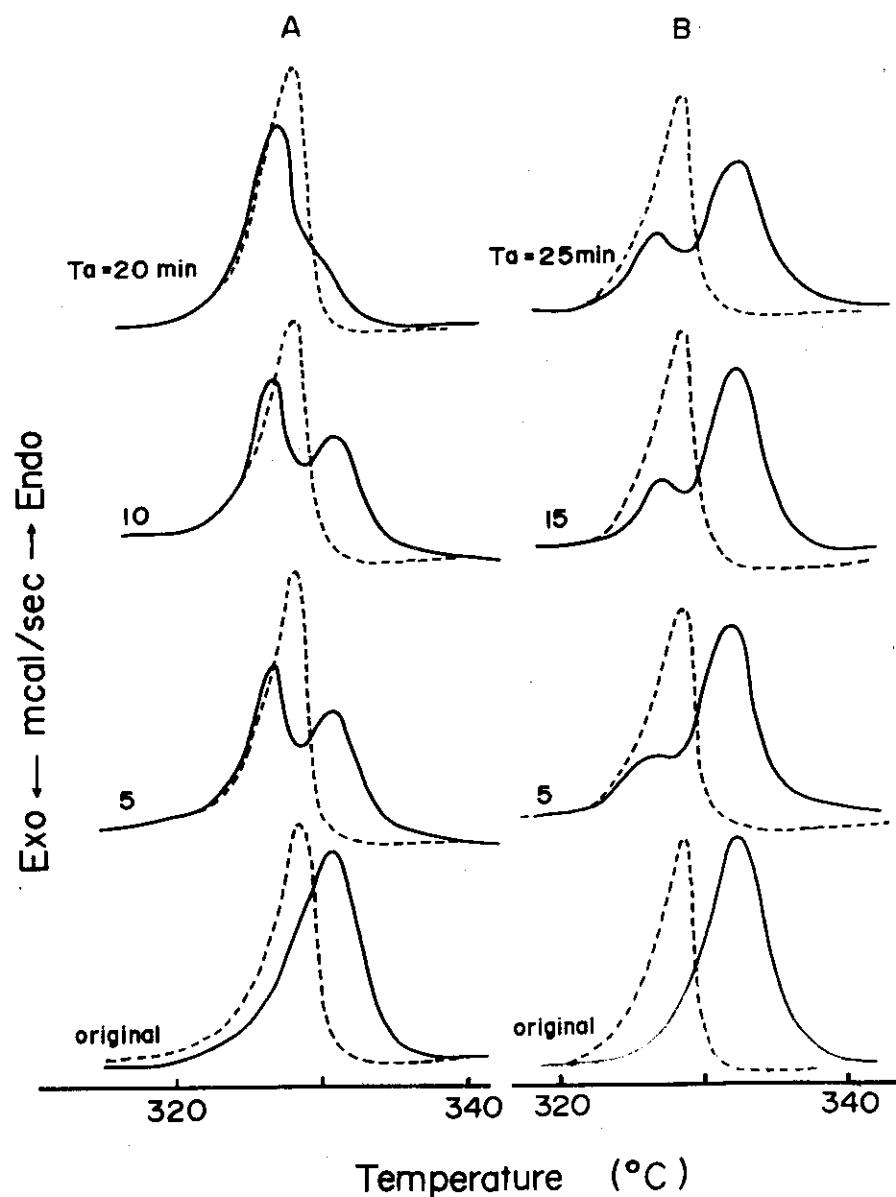


Fig. 9-3. DSC melting curves after annealing at 322.5°C for various times.
A, sample 2; B, sample 3.

クであったが、アニーリングにより二重ピークが出現している。低温側ピーク面積の変化の様子から、再配列による結晶化速度は分子量の増大とともに低下していると考えられる。

Fig. 9-4 に $T_a = 325^{\circ}\text{C}$ でアニーリング時間を変えた場合の試料 4 ($\bar{M}_n = 35 \times 10^4$)、試料 5 ($\bar{M}_n = 64 \times 10^4$) および試料 6 ($\bar{M}_n = 150 \times 10^4$) についての融解曲線を示した。これらの原試料の融解曲線は高温側にショルダーを有する二重ピークを出現し、溶融状態から再結晶化した試料の融解曲線のピーク面積は著しく減少している。アニーリングによる原試料の低温側ピークに対応する結晶領域の分子鎖の再配列は高温側ショルダーに対応するそれよりも大きいことが認められる。この傾向は低分子量試料で顕著に現れた。

Fig. 9-5 に $T_a = 325^{\circ}\text{C}$ でアニーリング時間を変えた場合の試料 7 ($\bar{M}_n = 980 \times 10^4$) および試料 8 ($\bar{M}_n = 1750 \times 10^4$) についての融解曲線を示した。これらの原試料の融解曲線は低温側ショルダーを有する二重ピークを出現し、溶融状態から再結晶化した場合の融解曲線のピーク面積は Fig. 9-4 で示した試料よりさらに減少している。これらの高分子量試料では再配列による結晶化はアニーリングによってほとんど起こらず、アニーリング時間が長くなるにつれて融解曲線のピーク面積が減少するだけであるという興味ある現象が見いだされた。

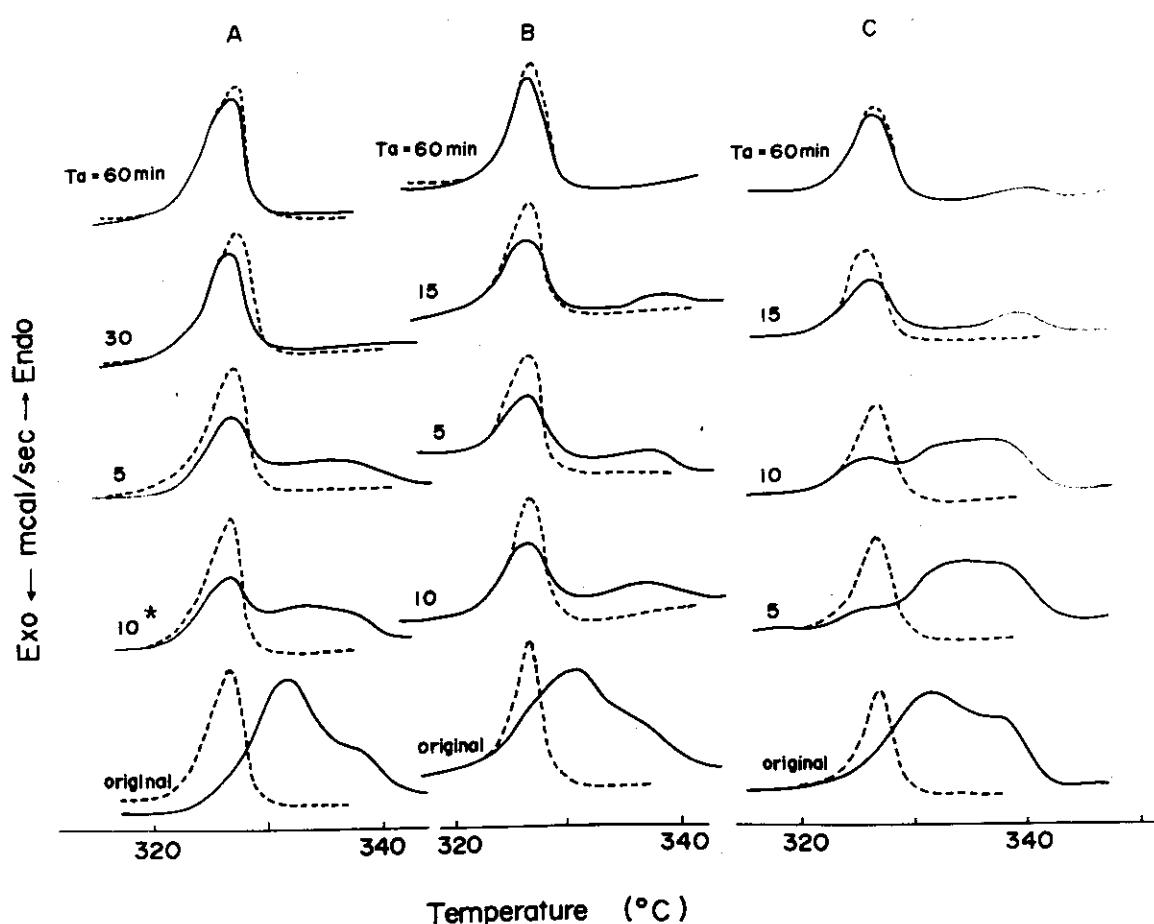


Fig. 9-4. DSC melting curves after annealing at 325°C for various times.

A, sample 4; B, sample 5; C, sample 6.

* Annealing temperature, $T_a = 324^{\circ}\text{C}$.

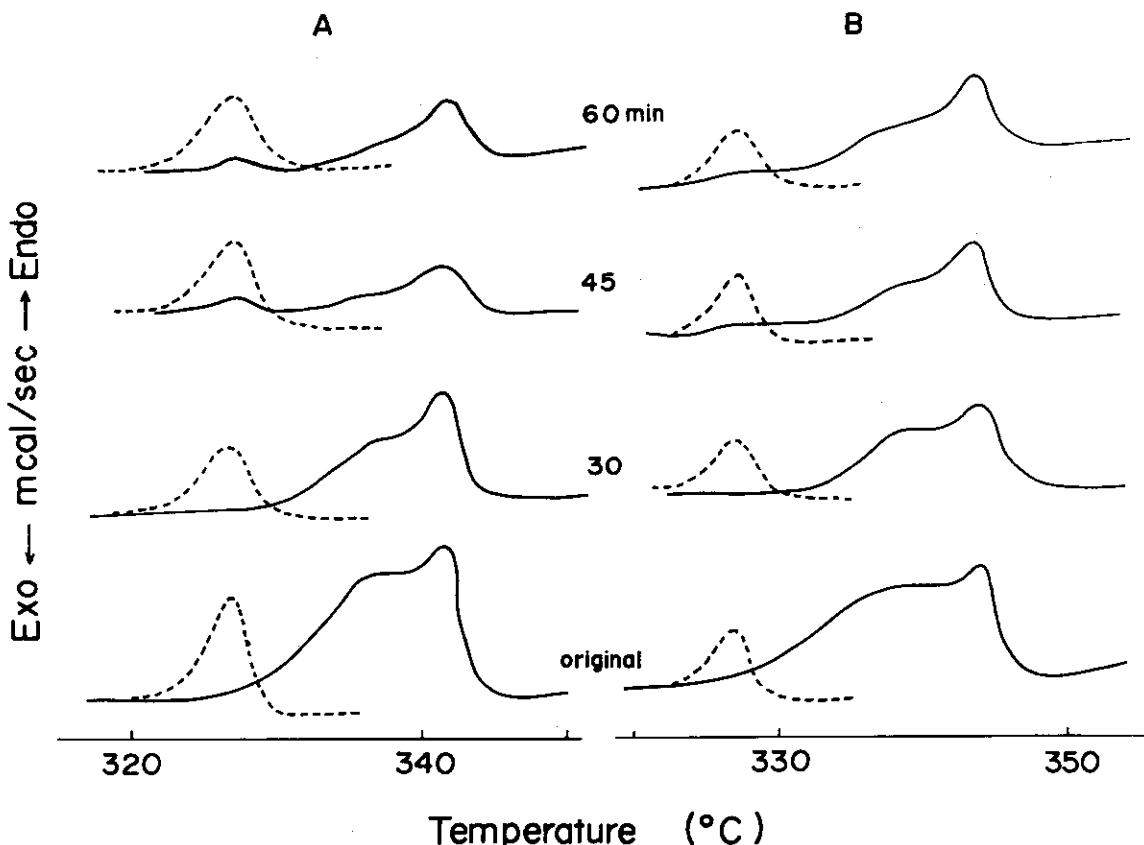


Fig. 9-5. DSC melting curves after annealing at 325°C for various times.
A, sample 7; B, sample 8.

(2) 融解熱の変化

(1)で示したDSC融解曲線のピーク面積から融解熱を求め、原試料の融解熱 ΔH_m に対して、アニーリング後の融解熱(ΔH_m) t_a の変化を検討した。すでに述べたようにアニーリングにより融解曲線にはピークが二つ出現しているが、ここではピークを分離せず全体の融解熱を求めた。

Fig. 9-6 に $t_a = 10\text{min}$ における $(\Delta H_m)_{t_a} / \Delta H_m$ と T_a の関係を示した。 $(\Delta H_m)_{t_a} / \Delta H_m$ の値は、試料1 ($M_n = 2 \times 10^4$) ではほぼ1に近いが、分子量の増加とともに減少した。このように原試料はアニーリングすると部分融解を起こして一部は再配列による結晶化を起こすが、融解して非晶になることを示している。とくに、試料2および試料3で $T_a = 324^\circ\text{C}$ の場合における $(\Delta H_m)_{t_a} / \Delta H_m$ はTable 9-1に示した $\Delta H_c / \Delta H_m$ の値より著しく減少した。このような現象はFig. 9-7においても観測された。

Fig. 9-7 に T_a を一定にした場合の $(\Delta H_m)_{t_a}$ と t_a の関係を示した。Fig. 9-7 A は、試料1 ($M_n = 2 \times 10^4$) で $T_a = 320^\circ\text{C}$ の場合である。 $(\Delta H_m)_{t_a} / \Delta H_m$ は30分ぐらいまでわずかながら増加、以後減少する傾向を示したが平均してほぼ1に近い値を示した。Fig. 9-7 B に試料2～5 ($M_n = 5 \times 10^4 \sim 64 \times 10^4$) で $T_a = 322.5^\circ\text{C}$ の場合を示した。 $(\Delta H_m)_{t_a} / \Delta H_m$ は分子量の高い試料ほど小さな値を示した。また、大部分の試料で $(\Delta H_m)_{t_a} / \Delta H_m$ は t_a とともに減少し

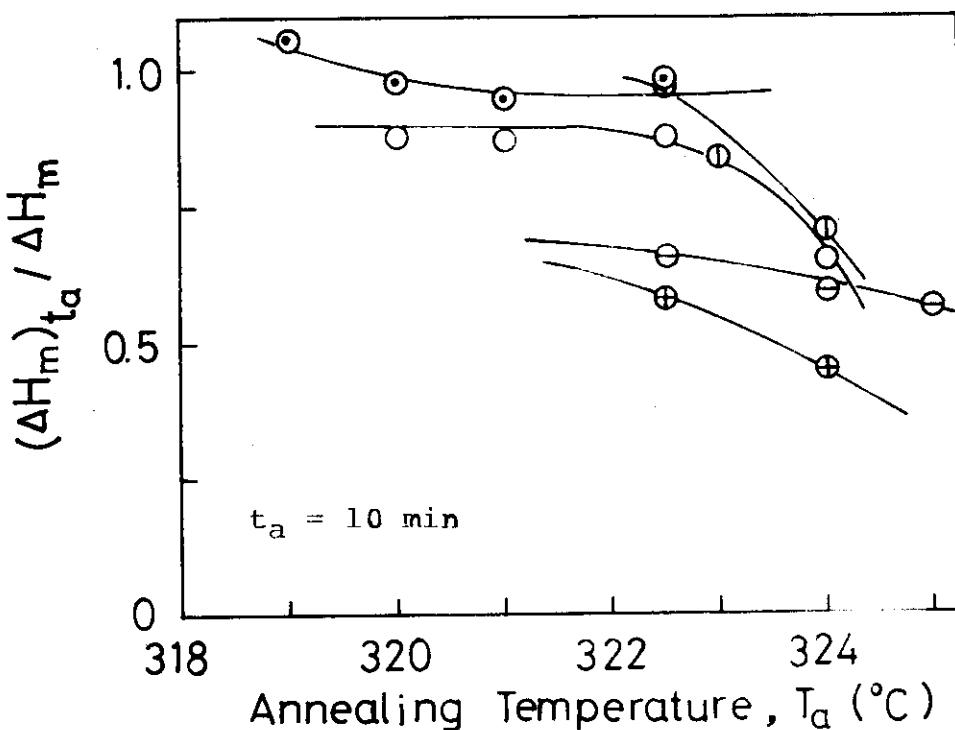


Fig. 9-6. Effect of annealing temperature on heat of melting ratio.

(◎) sample 1; (○) sample 2; (◐) sample 3;
(□) sample 4; (+) sample 5.

ΔH_m and $(\Delta H_m)_{t_a}$ are heat of melting of as-polymerized and annealed samples, respectively.

$\Delta H_c / \Delta H_m$ (図中右端のプロット) より小さな値を示した。Fig. 9-7 C に $M_n = 35 \times 10^4 \sim 1750 \times 10^4$ の試料について $T_a = 325$ °C の場合を示した。アニーリング温度が高いために分子量の低い試料 4 および 5 では、 $(\Delta H_m)_{t_a} / \Delta H_m$ は 10 分以内ですでに低下しており、再配列による結晶化がほとんど終了していることを示している。 $(\Delta H_m)_{t_a} / \Delta H_m$ の急激な低下が観測されるアニーリング時間は、分子量の高い試料ほど長くなっている。たとえば、試料 6 では 10 分前後、試料 7 では 30 分前後のところで観測されるが、試料 8 ではまだ低下中であることが認められる。

以上の結果から、試料 8 を除くほとんどの試料で、アニーリングを十分に行うと、 $(\Delta H_m)_{t_a} / \Delta H_m$ は $\Delta H_c / \Delta H_m$ より小さな値を示していることが明らかとなった。これは融点以下でも重合したままの PTFE の結晶領域の分子鎖は、非常に動きやすく¹⁾一度非晶になると再結晶化が困難になることを示している。

9.3.2 等温結晶化

9.3.1 の結果から、高分子量PTFE では原試料（重合結晶化物）の結晶領域の分子鎖は、一度非晶になると、もとの状態に回復することは不可能のように見える。そこで、PTFE の分子量がどの程度まで低下すれば、溶融してから再結晶化させた場合に、原試料の結晶化度に近づきうる

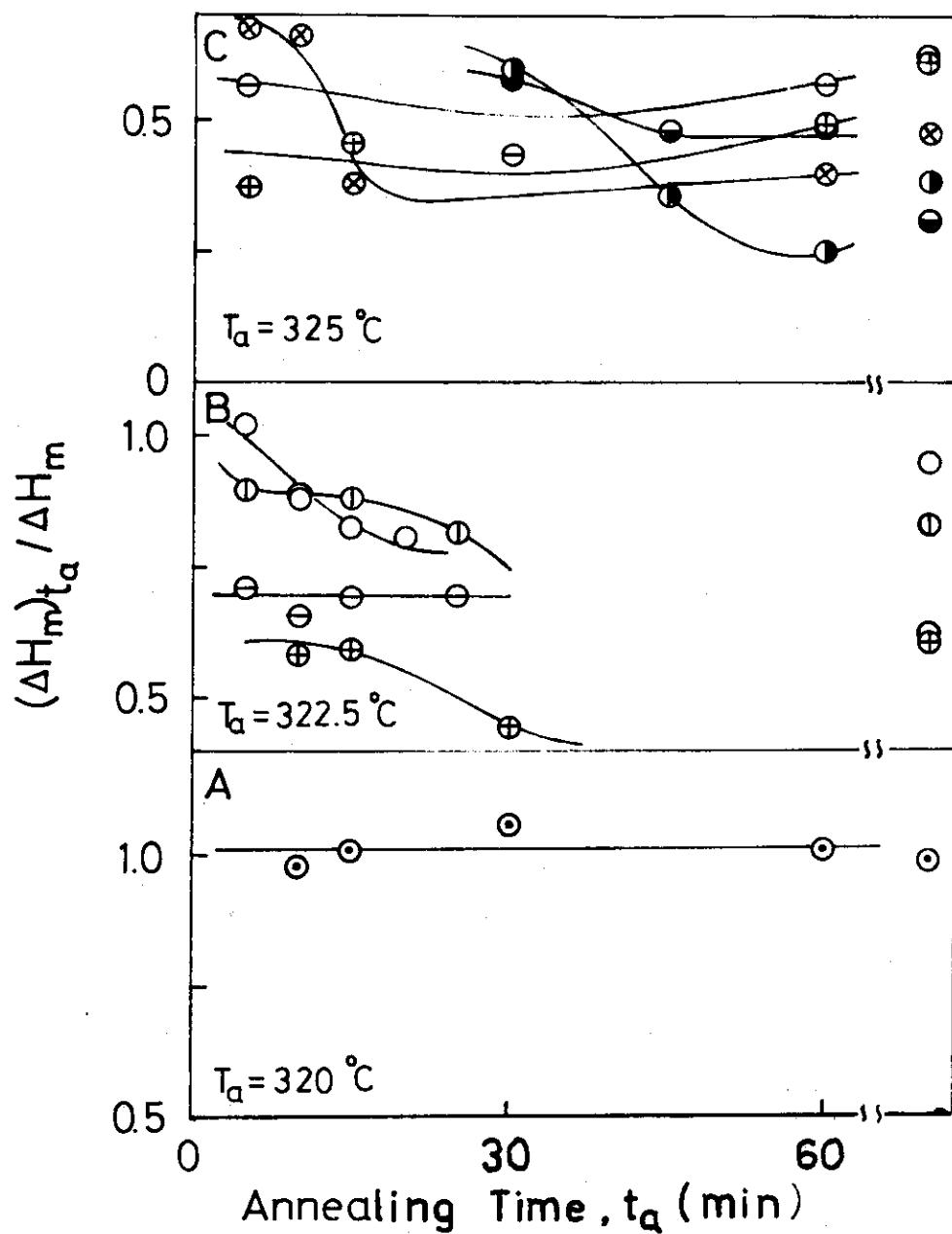


Fig. 9-7. Effect of annealing time on heat of melting ratio.

A: (○) sample 1.

B: (○) sample 2; (□) sample 3; (△) sample 4;
(+) sample 5.C: (+) sample 5; (×) sample 6; (●) sample 7;
(◐) sample 8. ΔH_m and $(\Delta H_m)_{t_a}$ are heat of meltings of as-polymerized and annealed samples, respectively.The plots at right side show the values of $\Delta H_c / \Delta H_m$ in Table 9-1.

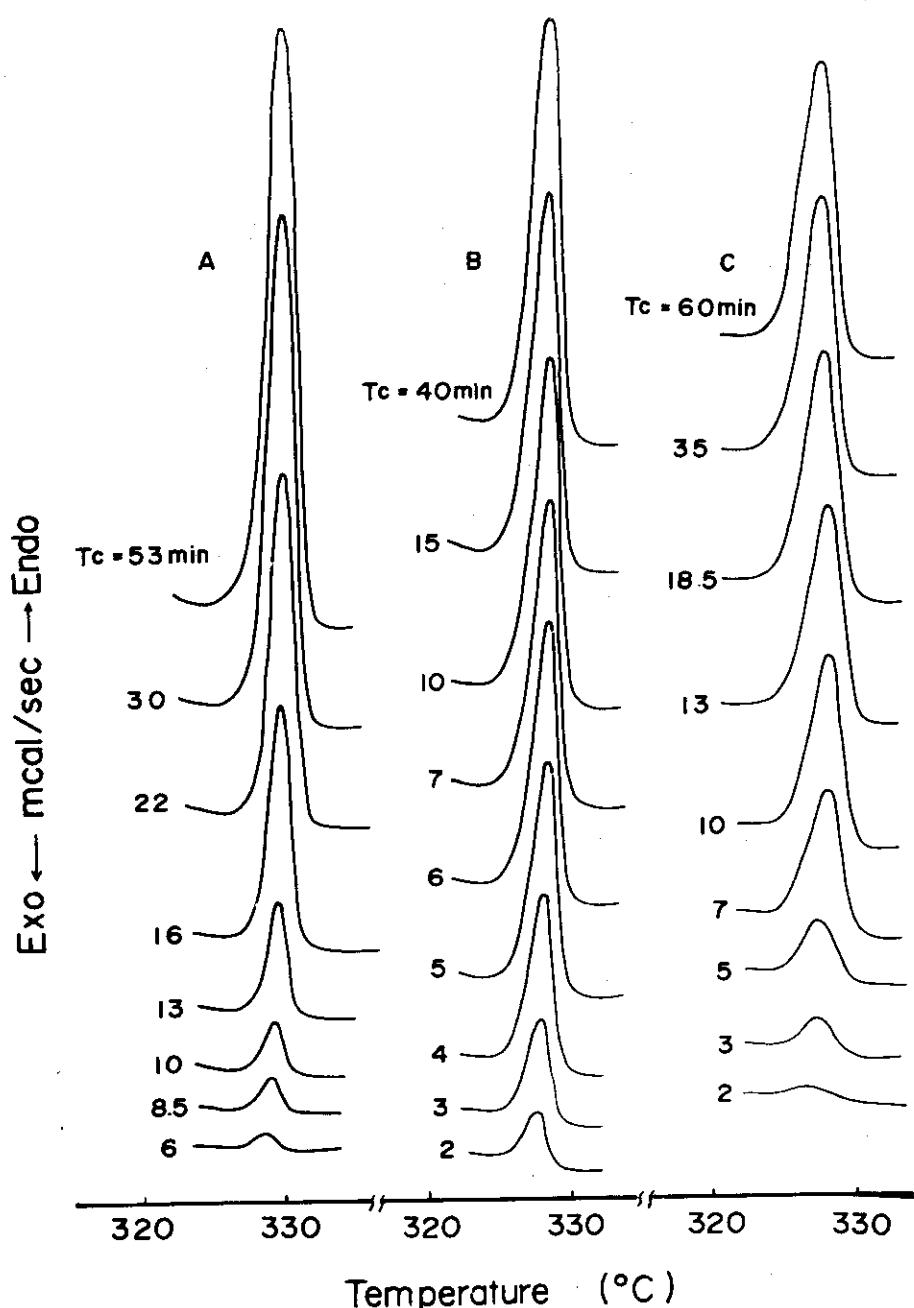


Fig. 9-8. DSC melting curves for PTFE samples after isothermal crystallization at 319 °C.
A, sample 1; B, sample 2; C, sample 4.

かを検討した。

Fig. 9-8 に、 $\bar{M}_n = 2 \times 10^4$, 5×10^4 および 64×10^4 の試料について、319 °Cで等温結晶化した場合のDSC融解曲線を示した。このように等温結晶化した場合には、いずれの試料についても融解曲線は単一ピークを示し、ピーク温度は結晶化時間(t_c)が長くなつてもわずか(約1 °C)に上昇する程度ではば 327 °Cであった。

これらの融解曲線のピーク面積から融解熱(ΔH_m) _{t_c} を求め、 $\Delta H_m^\circ = 14.6 \text{ cal/g}^{2)}$ として結晶

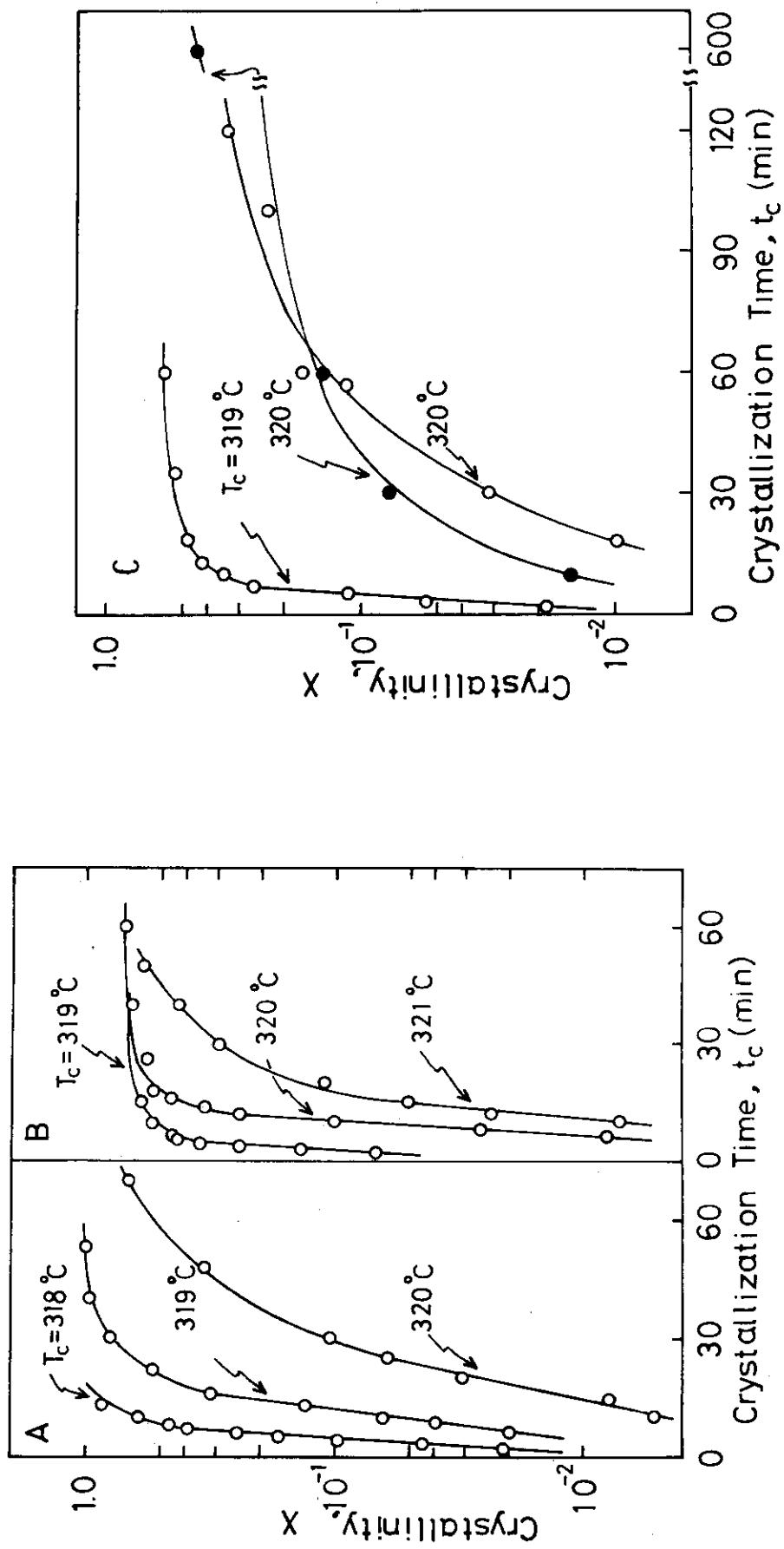


Fig. 9-9. Effect of crystallization time on crystallinity of PTFE samples.
 A, sample 1; B, sample 2; C, (○) sample 5, (●) sample 8.

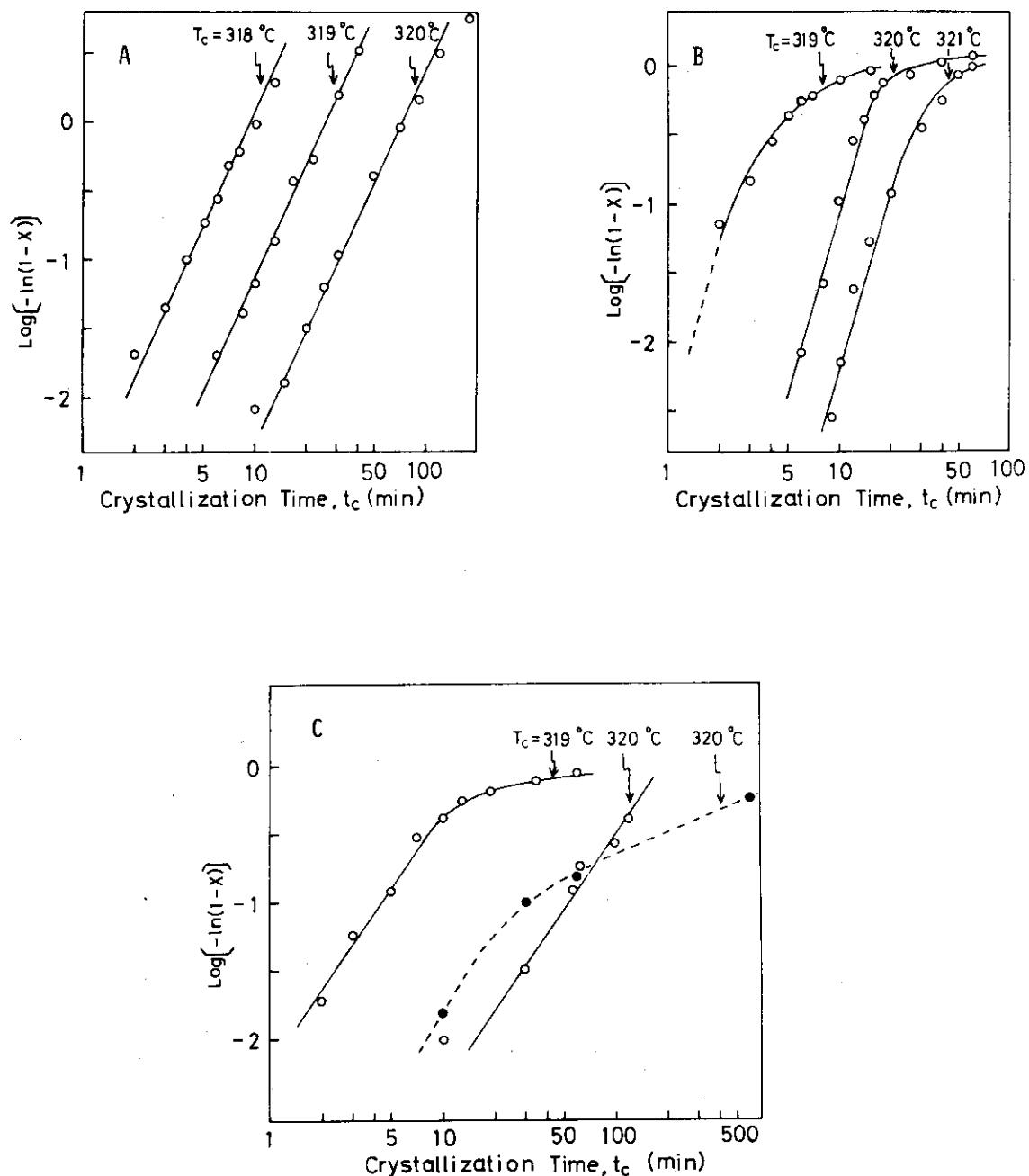


Fig. 9-10. Avrami' plots for PTFE samples.

A, sample 1; B, sample 2; C,
 (○) sample 5, (●) sample 8.

化度 $X = (\Delta H_m)_{t_c} / \Delta H_m^{\circ}$ を算出して、 X と t_c の関係を Fig. 9-9 に示した。これらの結果から、 結晶化速度は T_c が低いほど速く、 また低分子量試料ほど速いことが明らかである。 $T_c = 319^\circ\text{C}$ の場合、 試料 1 では 40 分前後で $X = 1$ に達するが、 試料 2 では $X = 0.7$ 近くに達すると結晶化はほとんど進行しない。試料 8 では $T_c = 320^\circ\text{C}$ で 600 分等温結晶化を行っても、 $X = 0.45$ であった。 このように等温結晶化を行っても、 高分子量試料の結晶化度は、 表 9-1 に示した原試料の結晶化度に比較して著しく低下している。

Fig. 9-9 に示した X と t_c の関係を、 次の Avrami の式³⁾ を用いて、 $-\ln(1-X)$ と t_c を $\log - \log$

$$\ln\left(\frac{1}{1-X}\right) = K t_c^n$$

プロットした結果を Fig. 9-10 に示した。ここで、 K は結晶化速度定数、 n は Avrami 指数である。 n は結晶化する場合の核の形状によって 1 ～ 4 の値をとる。

PTFE の結晶化が均一核生成で起こると仮定すれば、 $\bar{M}_n = 2 \times 10^4$ の場合には n が 2 に近いことから一次元成長纖維状核によるものであろう。これは電子顕微鏡による形態観察の結果 (Fig. 2-4 参照) と一致する。 $\bar{M}_n = 5 \times 10^4$ になると、 t_c が大きくなるにつれて Avrami の式からはずれ結晶化はゆっくり進行する。この場合 n は約 3.6 であり二次結晶化しているものと推測される。さらに、 $\bar{M}_n = 64 \times 10^4$ になると、 Avrami の式にのらなかった。以上の結果から、 PTFE の結晶化の機構は複雑であり、 高分子量試料では不均一核生成が起こっているものと考えられる。

9.3.3 热処理効果の分子量依存性

As-polymerized PTFE の融解挙動と分子量の関係は前章で簡単なモデル (Fig. 8-6) を用いて考察した。ここでは、 9.3.1 および 9.3.2 で示した熱処理による現象を上記のモデルと関連させて検討した。

前章では分子量について I ($\bar{M}_n > 1 \times 10^6$) と I' ($\bar{M}_n < 3 \times 10^5$) の二つに分類したが、 热処理の結果からは次の三つに分類した方がいっそう明確になる。

- (a) $\bar{M}_n < 5 \times 10^4$
- (b) $\bar{M}_n = 10^5 \sim 10^6$
- (c) $\bar{M}_n > 1 \times 10^6$ (とくに $M_n > 1 \times 10^7$)

これは電子顕微鏡によるラテックス粒子の形態変化 (2.3.2 参照) と対応させたもので、 (a) は纖維状、 (b) は棒状 (rod)、 (c) は粒子状 (folded ribbons) である。

(a) では、 アニーリングおよび等温結晶化によって、 結晶内の分子鎖は容易に動き再配列して結晶化する。その結果、 ピーク温度 (融点) も融解熱も原試料のそれらと比較してほとんど変化しない。すなわち Fig. 8-6 に示した I' に対応する。

(b) では分子鎖が長くなり、 結晶の一部は folding 構造をとるようになる。アニーリングによって部分融解し、 結晶の一部は再配列して溶融状態から再結晶化した融解曲線のピークと同じ位置に新しいピークを出現する。しかし、 等温結晶化を行っても、 結晶化度および融点は原試料のそれらに到達しない。これは Fig. 8-6 の I と I' の中間に對応する。

(c) では、 アニーリングすると全体のピーク面積が減少するのみで、 再配列による結晶化はほと

んど起こらない。これはFig.8-6のIに対応し、(b)に比較して“linear segments”的部分 I_e が“fold region”的部分 I_f より相対的に増加している。アニーリングすると、まず I_f の部分から融解が始まり、アニーリング時間が長くなるにつれて I_e の部分も一部溶融する。しかし、分子鎖が長いために、融解した部分は相互に拘束されていて再結晶化が困難であるために、非晶領域が増加し全体としての結晶化度は低下するものと考えられる。

8.3.3 (Fig.8-4) に示した ΔH_m と \overline{M}_n の関係で、バルク重合で得られた as-polymerized PTFE の結晶化度 (ΔH_m として測定) はラテックス状で得たものの値より小さいことを述べた。すなわち前者の分子鎖の生長速度は結晶化速度より大きいかあるいはほぼ等しいために、分子鎖の一部は結晶化できず非晶領域を形成したものであろう。このように PTFE は重合の進行と同時に結晶化（重合結晶化）した場合に、結晶化度は最大であり、一度分子鎖がランダムな状態になると、重合結晶化の状態には回復できないようにみえる。これは、炭素主鎖の周囲に荷電の大きなF原子が緊密に取り囲んでいるために、その立体障害により主鎖の回転が抑制され分子鎖の剛直性が大きいこと、さらに分子鎖が他の高分子に比較して長いために再配列することが著しく困難であることに起因するといわれている。⁴⁾ しかし、(a)の試料ではほとんど可逆的に再配列して結晶化することから、高分子量PTFEの不可逆的な挙動は、分子鎖の長さと密接に関連し、結晶が folding 構造をとっていることに起因するものと考えられる。

PTFE の分子鎖長は、モノマー単位の長さを 2.59 \AA^5 とすると、 $\overline{M}_n = 2 \times 10^4$ では 520 \AA , $\overline{M}_n = 5 \times 10^4$ では 1300 \AA である。すなわち、 1000 \AA 程度の分子鎖長を有する PTFE の結晶では、一度溶融しても再配列による結晶化は可逆的に起こるといえる。

9.4 総 括

一般に結晶性高分子を融点直下の適当な条件を選んで等温熱処理を行うと、結晶化度は増大し、融点も高温側に移行することが知られている。⁶⁻⁸⁾ As-polymerized PTFE では、融点 (327°C) 以下でアニーリングすると結晶領域の分子鎖は部分融解を起こし、再配列による結晶化が認められた。この場合分子量によって著しく異なる挙動を示した。

- (a) $\overline{M}_n < 5 \times 10^4$ では、全体の結晶化度はほとんど変化しなかった。
- (b) $\overline{M}_n = 10^5 \sim 10^6$ では、部分融解しても一部は再配列して結晶化するが、全体の結晶化度は低下した。その傾向は分子量が大きいほど顕著に現れた。
- (c) $\overline{M}_n > 10^6$ (とくに $\overline{M}_n > 10^7$) では、部分融解して非晶領域が増加するのみで、再配列による結晶化はほとんど認められなかった。

これらの現象は分子量の変化とともに結晶形態が変ることに起因する。

等温結晶化では、PTFEの分子量によらず单一の融解ピークを出現した。このピーク温度は結晶化時間が長くなると高温側に移行する傾向にあるが、ほとんど一定 (約 327°C) であり、高分子量の as-polymerized PTFE の融解ピークに比べ著しく低い (約 15°C)。

アニーリングおよび等温結晶化の結果から、再配列による結晶化で、重合結晶化したPTFEの結晶化度に回復可能な分子鎖長は 1000 \AA ぐらいまでであると推測した。

参 考 文 献

- 1) T. Sasuga, M. Takehisa, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 12, 1889 (1974).
- 2) P. L. McGeer, H. C. Duus, J. Chem. Phys., 20, 1813 (1952).
- 3) たとえば, L. Mandelkern, "Crystallization of polymers", McGraw Hill, (1964).
- 4) D. I. McCane, "Tetrafluoroethylene Polymers, in Encyclopedia of Polymer Science and Technology", Vol. 13, H. Mark, Ed., Interscience, New York (1970) p. 623.
- 5) M. Iwasaki, J. Polym. Sci., Pt. A, 1, 1099 (1963).
- 6) P. T. Holdsworth, A. Turmer-Jones, Polymer, 12, 195 (1971).
- 7) W. G. Harland, M. M. Khar, R. H. Peters, ibid., 13, 13 (1972).
- 8) E. Lanza, H. Berghmans, G. Smets, J. Polym. Sci., A-2, 11, 75 (1973).

第10章

示差走査熱量計によるポリテトラフルオロエチレンの分子量測定法

10.1 緒 言

PTFEは溶媒に溶けない。したがって溶液粘度、浸透圧あるいは光散乱法などの一般的な分子量測定法は適用できない。Sperati ら^{1), 2)}はPTFEを一定の熱処理条件で成型した試料の比重すなわちSSG (standard specific gravity)と³⁵Sを用いた放射性末端基法³⁾から測定した分子量との関係を求めた：

$$SSG = -0.0579 \log \bar{M}_n + 2.6113 \quad (1)$$

現在この関係式を用いる方法がPTFEの標準的な分子量測定法として広く用いられている。⁴⁾

PTFEの融解および結晶化挙動を研究している過程で、著者は melt-crystallized PTFEの結晶化熱と分子量の間に相関を有することを見だした。

SSGを測定するためには、試料を大量（数十グラム）に必要とすること、熱処理の方法が複雑でかつ温度制御に十分な精度を要することなど、この測定法は短時間で簡単に行うことはできない。

本章では、DSCを用いて melt-crystallized PTFEの結晶化熱を測定した。この値が分子量と一定の関係にあることから、PTFEの分子量測定法として応用できることを明らかにした。

10.2 実験試料および方法

大部分のPTFE試料は第2章で得られたもので、一部三井フロロケミカル(株)製のファインパウダーとモールディングパウダーを用いた。

試料の分子量は10.1で述べたようにSSGを測定して(1)式から求めた。

融解および結晶化の測定はPerkin Elmer 1B型DSCを用いて行った。測定法は第8章で述べたのと同一方法である。昇温および降温速度は4～32°C/minで行った。標準速度としては16°C/minを用いた。

10.3 実験結果

Fig.10-1に分子量の異なるPTFEのDSC曲線を示した。図中左側に融解曲線を、右側に結晶化曲線を示した。融解曲線の場合、実線はas-polymerized PTFE、点線は一度溶融して再結晶化した試料を示している。これらの挙動は第8章で詳細に述べているので省略する。右側に示した結晶化曲線は、分子量が増加するにつれてその面積は減少している。すなわち溶融状態から降温して再結晶するときに、分子鎖長が大きくなるにつれて分子鎖の動きやすさは低下し、分子内あるいは分子間のからみあい(entanglement)が増大して、結晶化は困難になるものと考えら

Table 10-1
Heat of Crystallization of Polytetrafluoroethylene^a

Sample no.	Standard specific gravity	$\bar{M}_n \times 10^{-6}$ ^b	Heat of crystallization, (cal/g)
1	2.282	0.49	7.36
2	2.280	0.52	7.59
3	2.280	0.53	8.56
4	2.277	0.59	8.32
5	2.275	0.64	7.76
6	2.270	0.78	7.61
7	2.260	1.15	6.42
8	2.254	1.50	6.31
9	2.246	2.00	5.80
10	2.207	9.60	5.13
11	2.192	17.5	3.93
12	2.172	38.5	3.50
13	2.168	45.0	3.24

^aSamples 10, 12 and 13 are commercial polytetrafluoroethylene; other samples were prepared by radiation polymerization.

^bDetermined from SSG using Sperati's relation^{1,2)}.

れる(9.3.3参照)。

Table 10-1に、これらの結晶化曲線から求めた結晶化熱(ΔH_c)、SSG、およびSSGから求めた数平均分子量(\bar{M}_n)をまとめて示した。これらの ΔH_c と \bar{M}_n をlog-logプロットした結果をFig.10-2に示した。このように直線関係が得られ、次式であらわされる:

$$\bar{M}_n = 2.1 \times 10^{10} \Delta H_c^{-5.16} \quad (2)$$

ここで ΔH_c はcal/gであらわされる。

Fig.10-3に ΔH_c の降温速度依存性を示した。 ΔH_c は分子量が大きく異なっても、降温速度が4~32°C/minの範囲ではほとんど一定である。しかし、降温速度が4°C/min以下あるいは32°C/min以上になると分子量によって降温速度依存性が異なってくることが予測される。

以上の結果から、降温速度16°C/minで ΔH_c を測定すれば、再現性のある値が得られ(2)式を用いてPTFEの分子量を測定できる。

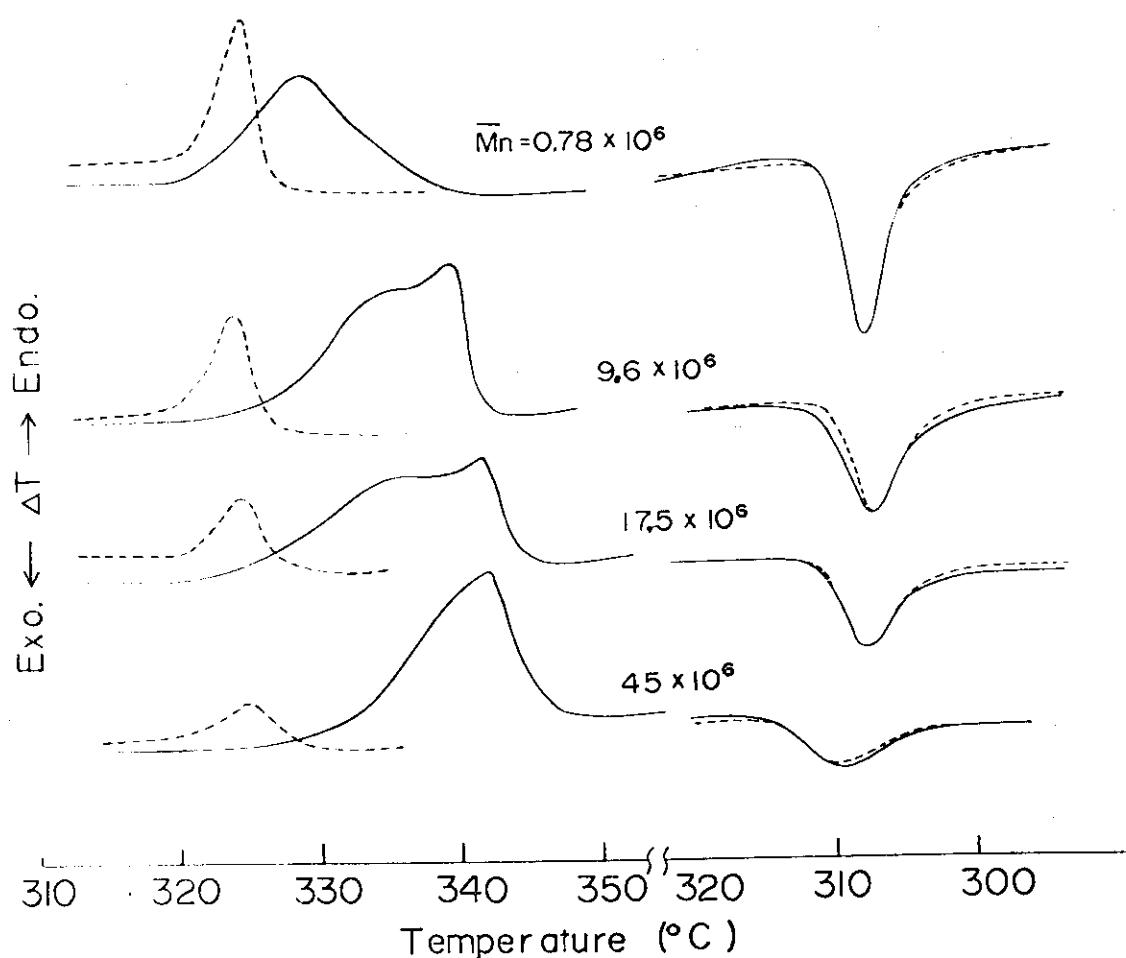


Fig. 10-1. Effect of molecular weight on DSC curves of PTFE samples.
Heating and cooling rates are $16\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$; solid line, melting of as-polymerized PTFE and first crystallization from the melt; dotted line, melting of sample crystallized in first run, and second crystallization.

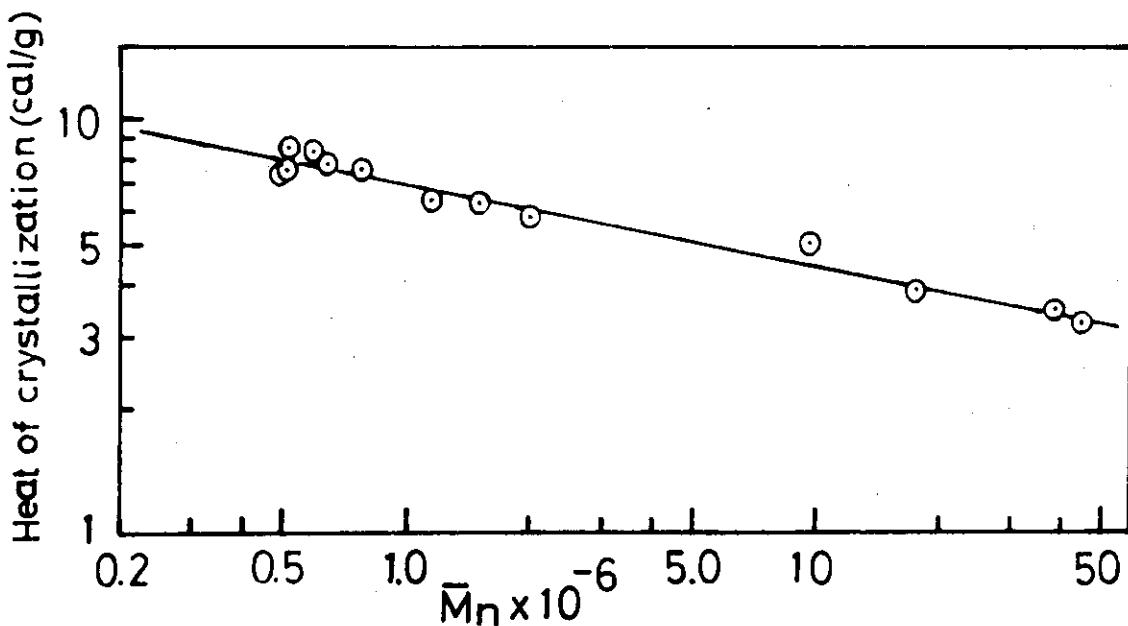


Fig. 10-2. Relation between number-average molecular weight and heat of crystallization for PTFE samples. \bar{M}_n was calculated from SSG.

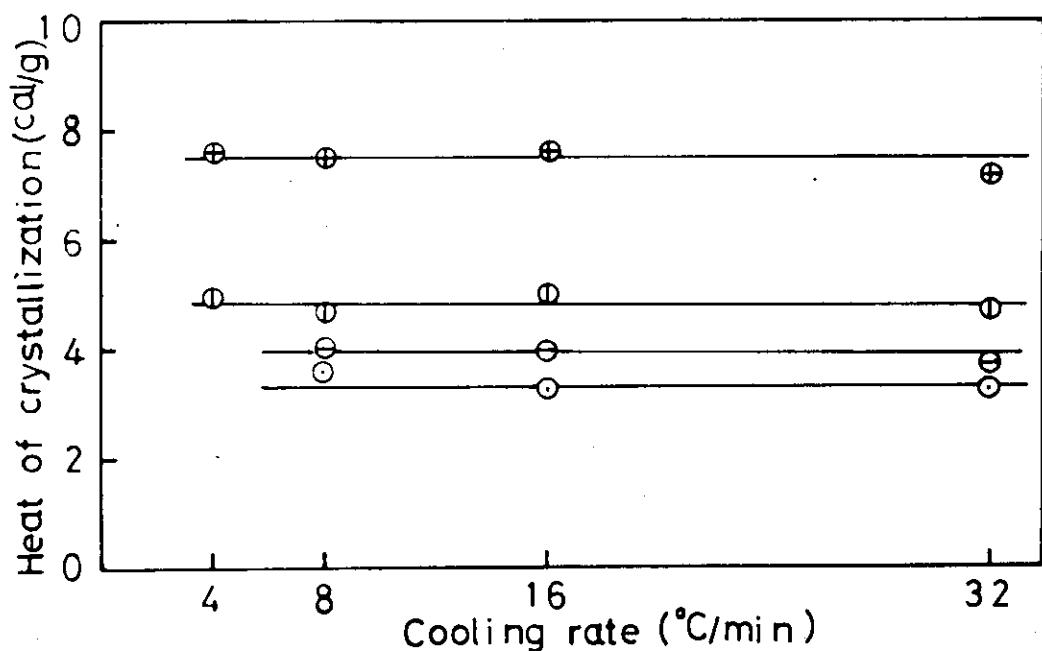


Fig. 10-3. Effect of cooling rate on heat of crystallization for PTFE samples.
 (⊕) sample 6; (○) sample 10; (□) sample 11;
 (△) sample 13 in Table 10-1.

10.4 総 括

DSCを用いて、PTFEの結晶化熱(ΔH_c)を測定することにより、分子量を求める方法を確立した。

本測定法は従来のSSGを測定して求める方法に比較して、短時間に、しかも少量の試量(5 mg程度)で測定できる。とくに研究室で重合したときのように少量の試料しか得られない場合には有効な測定法である。

(付記) 本測定法は“Polymer Handbook”にPTFEの分子量測定法の一つとして引用された。⁵⁾

参 考 文 献

- 1) C. A. Sperati, H. W. Starkweather, Jr., *Adv. Polym. Sci.*, 2, 465 (1961).
- 2) R. C. Doban, A. C. Knight, J. H. Peterson, C. A. Sperati, "The Molecular Weight of Polytetrafluoroethylene", Meeting of the American Chemical Society, Atlantic City, September, (1956).
- 3) K. L. Berry, J. H. Peterson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 5195 (1951).
- 4) ASTM D-1457-62T, "Tentative Specification for TFE-Fluorocarbon Resin Molding and Extrusion Materials".
- 5) C. A. Sperati, "Physical Constant of Polytetrafluoroethylene, in Polymer Handbook", 2nd Ed., John Wiley & Sons, New York (1975) p. V-29.

第11章

結論

テトラフルオロエチレン(TFE)の放射線乳化重合に関する研究と題して、 γ 線による乳化剤存在下および不在下でのTFEの乳化重合に関する研究を行い、以下の諸事実を明らかにした。

第2章 TFEの放射線乳化重合に関する基本的な知見を得るために、ペルフルオロオクタン酸アンモニウムを乳化剤に用いて、重合挙動を検討した結果、通常の開始剤による乳化重合では見いだされていない新事実が得られた。

第1に、通常の乳化重合で得られるラテックス中のポリマー粒子の形態は球状であるが、本重合反応で得られたPTFE粒子の形態は分子量(\bar{M}_n)によって変化する： $\bar{M}_n < 1 \times 10^5$ では纖維状、 $\bar{M}_n = 1 \times 10^5 \sim 5 \times 10^5$ では棒状、 $\bar{M}_n > 1 \times 10^6$ では粒状であるが球形にはなっていないことが見いだされた。

第2に、フッ素系の乳化剤を用いたにもかかわらず、乳化剤は連鎖移動剤として作用し、乳化剤濃度が増加するにつれてPTFEの分子量は低下した。

第3に、乳化剤を全く用いなくても、疎水性ポリマーであるPTFEが水相に安定に分散した状態で得られた。

第2と第3の事実が、高分子量PTFEを乳化剤不在下で安定なラテックス状で得ることを目的とした第3章から7章における研究を行う動機となった。また、第1の事実が、PTFEの物性研究、とくに融解、結晶化挙動の分子量依存性を明らかにした第8章から10章における研究の発端となった。

第3章 乳化剤は連鎖移動剤として作用すること、および乳化剤が存在しなくても、PTFEはラテックス状で得られたので、乳化剤不在下におけるTFEの放射線乳化重合を行った。その結果、乳化剤が存在しないために疎水性ポリマーであるPTFEを水相に安定に分散した状態で得るには、反応条件(攪拌速度、n-ヘキサデカン添加量、線量率、TFEの仕込み圧力、温度)に制約のあることが明らかになった。また、これらの反応条件と重合速度および分子量との関係を明らかにした。

安定なラテックス状で得るために最適反応条件として、攪拌速度500 rpm、n-ヘキサデカン4mL、線量率 3×10^4 rad/hr、TFE仕込み圧力20 kg/cm²、温度70°Cを得た。この場合、反応器の内容積は200mLで蒸留水150mLが存在している。以下の重合実験では上記の条件を標準反応条件とした。

本重合反応系で得られたPTFEの分子量は $10^5 \sim 10^6$ であり、最大でも 3×10^6 で、第2章の結果から予測したほどの高分子量PTFEは得られなかった。

重合反応中にラテックス粒子の凝集析出が起こると、重合速度の低下が観測された。この事実から重合反応はおもにポリマー粒子表面で進行しているものと推測した。

第4章 乳化剤不在下における TFE の放射線乳化重合で得られたラテックス中のポリマー粒子径・粒子径分布および粒子数の反応条件に対する依存性を明らかにした。これらの結果に基づいて、重合機構を粒子の発生、生長機構との関連で検討した。

粒子数(n_p)は、TFE の仕込み圧力と線量率の相対的大きさによって決定されることが明らかとなった。 n_p の反応時間(t)依存性について次の三つの場合が観測された。

Case I : $dn_p/dt \approx 0$, 例として $3 \times 10^4 \text{ rad/hr}$ で 20 kg/cm^2

Case II : $dn_p/dt < 0$, 例として $1.9 \times 10^4 \text{ rad/hr}$ 以下で 20 kg/cm^2

Case III : $dn_p/dt > 0$, 例として $3 \times 10^4 \text{ rad/hr}$ で 2 kg/cm^2

水相に溶解したモノマーと水の放射線分解により生成したフリーラジカル(おもに OH^\bullet , H^\bullet , e_{aq}^-)との相互作用を経てモノマーラジカルが生成し、生長、会合、核生成して一次粒子を発生する。このようにして発生した粒子は、水の放射線分解で生成したイオン種の吸着および水酸基やカルボキシル基のようなポリマー鎖末端基によって安定化されると推論(第7章で検討)した。一次粒子の発生は電子顕微鏡写真の結果から5分以内に起きていることが明らかとなった。また、重合反応の場は上記のCase IとIIではおもにポリマー粒子表面で、Case IIIでは水相で進行することを明らかにした。

第5章 乳化剤の存在の有無にかかわらず、本重合反応によって得られたPTFEラテックスのpHが低下することから、重合反応中にフッ化水素(HF)が生成することを見いだした。そこでHF生成量の反応条件による影響を明らかにした。これらの結果に基づいてHFの生成機構を重合機構との関連において検討した。

HFの生成は重合反応の過程でおもにTFEモノマーの関与した反応から起り、生成したPTFEの分解によるものは無視できることが明らかとなった。

HF生成機構を二つのSchemeに分けて検討した。

Scheme I : HFの生成はTFEと水の放射線分解で生成した一次ラジカル(OH^\bullet , H^\bullet , e_{aq}^-)との反応による。

Scheme II : HFの生成は水とTFEの放射線分解生成物の反応による。

HFはScheme Iによってのみ生成すると仮定すると、HF生成のG値、 $G(\text{HF})_{\text{calc}} = 8.62$ が求まる。一方実測値、 $G(\text{HF})_{\text{obs}}$ はいずれの場合も $G(\text{HF})_{\text{calc}}$ より大きな値を示した。線量率 $3 \times 10^4 \text{ rad/hr}$ で、仕込み圧力 20 kg/cm^2 から 2 kg/cm^2 に低下すると $G(\text{HF})_{\text{obs}}$ は180から27へ減少し、 $G(\text{HF})_{\text{calc}}$ に近い値になった。以上の結果から、HF生成は、仕込み圧力が高くしかもTFEモノマーが十分存在するところではおもにScheme IIによるが、仕込み圧力の低下とともにScheme Iに移行すると推論した。

第6章 乳化剤を全く用いずに、PTFEを安定なラテックスとして得る方法は第3章で明らかにしたが、もう一つの目的である高分子量PTFEを得ることはできなかった。そこで本章では種々のラジカル捕捉剤を添加して、重合挙動と分子量の関係を検討し、高分子量PTFEを安定なラテックス状で得る方法を確立した。

高分子量PTFEを得るのに適したラジカル捕捉剤の条件としては、水相で発生する開始ラジカ

ルとの反応速度が大きく、ポリマー粒子との親和性が小さいこと、すなわち、ポリマー粒子内の生長鎖ラジカルを捕捉しにくいくことである。

ヒドロキノンを添加した場合に、 2.75×10^7 というラテックスとしては従来得られていない高分子量PTFEが得られた。また、dl-リモネンおよびα-ピネンを添加した場合にも、ファインパウダー程度 ($3 \times 10^6 \sim 1 \times 10^7$) の高分子量PTFEが得られた。

第7章 乳化剤不在下の放射線乳化重合で得られたPTFEラテックスの安定性と安定化機構を解明するために、電気泳動による ζ 電位、NaOHによる電導度滴定、および塩添加(KCl)による凝集速度の測定を行った。

本反応系は、重合開始前はTFEモノマー、蒸留水それに少量のn-ヘキサデカンのみで、疎水性ポリマーを安定化させるような物質は存在していない。このことから放射線照射によって乳化剤の役割りをする化学種(stabilizing species)が生成して安定化に寄与していると推測した。

ラテックスの放置安定性は照射線量($D, 10^4 \text{ rad/hr}$)とポリマー濃度($V_1, \text{ g/l}$)に依存し、次の領域で安定なラテックスとして存在することが明らかとなった。

$$\log D > 0.026 V_1 - 0.60$$

このラテックス粒子表面は負の電荷を帯びており、 ζ 電位は $-30 \sim -50 \text{ mV}$ (重合したままの状態でpH 3前後)であった。この ζ 電位はpHが大きく(アルカリ側)なるにつれて増加した。また、NaOHで電導度滴定すると当量点が出現した。これらの結果から、PTFE粒子表面に酸が存在することが明らかとなった。これらの酸はポリマー鎖末端に生成したカルボキシル基と粒子表面に吸着したフッ化水素であることを反応機構に基づいて推論した。ラテックス粒子の安定化はおもにこれらの酸と水の放射線分解により生成したOH⁻によるものと考えられる。

DLVO理論に基づいて、ラテックス粒子間のポテンシャルエネルギー曲線を求め、実際に観測される現象と対比させた。KCl濃度が $1 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ 以下であれば、 $V_{T,\max}$ は 50 kT 以上ある。また、ポリマー濃度が60wt-%程度に達しても凝集しない。これらはエネルギー曲線の結果とよく一致する。

第8章 重合したままのPTFE(as-polymerized PTFE)の融解、結晶化挙動に関する研究は少なく、とくに分子量による影響はほとんど明らかにされていなかった。重合反応の研究で広範囲にわたる分子量のPTFEが得られたことに着目して、as-polymerized PTFEの融解および結晶化挙動を中心に、電子顕微鏡によるPTFE粒子の形態、X線回折およびγ線照射効果等の検討を行った。これらの結果に基づいて、PTFEの結晶モデルを提案した。このモデルを用いてas-polymerized PTFEと一度溶融して再結晶化したPTFE(melt-crystallized PTFE)の融解挙動や融点の分子量依存性を検討した。

As-polymerized PTFEのDSCによる融解曲線は分子量によって著しく変化する。

- (i) $\bar{M}_n < 3 \times 10^5$ では単一ピークを出現した。
- (ii) $\bar{M}_n = 3 \times 10^5 \sim 1 \times 10^6$ では二重ピークを出現するが高温側に小さなショルダーを有する程度であった。

(iii) $\bar{M}_n > 1 \times 10^6$ では二重ピークを出現し、高温側ピーク面積は分子量の増加とともに増大した。

これらの融解曲線の挙動は第2章で明らかにしたラテックス中のPTFE粒子の形態と対応し、(i)では纖維状(ii)では棒(rod)と粒状(ribbon)が混在し、(iii)では粒状(folded ribbons)である。

As-polymerized PTFEの融点は $\bar{M}_n < 1 \times 10^6$ では 330 °C前後であるが、 $\bar{M}_n > 1 \times 10^6$ になると分子量の増加とともに高温側に移行した。しかし melt-crystallized PTFEの融点は分子量に依存しないで、約 327 °Cであった。

Melt-crystallized PTFEの融解熱は低分子量の場合には as-polymerized PTFEの値とほとんど同じであるが、分子量の増加とともに減少した。

上記の融解および結晶化挙動は下記に示す結晶モデルで定性的ではあるが説明できた。すなわち as-polymerized PTFEの結晶状態は分子量によって二つに大別される。

(i) $\bar{M}_n > 1 \times 10^6$ では、この結晶は folding 構造をとり "fold region" と "linear segments" の部分からなっていて、融解曲線の二重ピークはこれらの構造を反映して出現する。

(ii) $\bar{M}_n < 3 \times 10^5$ では、この結晶は多くの欠陥を有する extended-chain crystal である。したがって融解曲線は単一ピークを出現する。

また、融点は結晶のラテラル方向の大きさに依存し、長軸方向にはほとんど依存しない。folding 構造をとる PTFE は分子量の増加とともに折りたたみ回数も増加してラテラル方向が増大するために融点は高くなる。しかし、一度溶融して再結晶化すると、ラテラル方向の大きさは分子量に無関係で 200 ~ 300 Å になる。したがって融点は分子量に依存しないものと考えられる。

第9章 As-polymerized PTFEの融解および結晶化挙動と分子量の関係を一層明確にするために、融点(327 °C)以下で熱処理(アニーリング)と溶融状態(360 °C)から降温して一定温度で結晶化(等温結晶化)による検討を行った。

アニーリングすると as-polymerized PTFEの結晶は部分融解を起こして再配列による結晶化が進行した。しかし、この挙動は分子量によって大きく異なることが見いだされた。

(i) $\bar{M}_n < 5 \times 10^4$ では再配列による結晶化で as-polymerized PTFEの結晶化度に回復した、

(ii) $\bar{M}_n = 10^5 \sim 10^6$ では、部分融解した一部は再配列して結晶化したが、全体の結晶化度は低下し、その傾向は分子量が大きいほど顕著であった。

(iii) $\bar{M}_n > 10^6$ 、とくに $\bar{M}_n > 10^7$ では、部分融解して非晶領域が増加するのみで、再配列による結晶化はほとんど起こらず、結晶化度は低下した。

また、等温結晶化を行っても、melt-crystallized PTFEの融点はほとんど一定(327 °C)であり、分子量 1×10^7 以上の as-polymerized PTFEの融点に比べ 15 °C前後低い値を示した。

アニーリングおよび等温結晶化の結果から、再配列して as-polymerized PTFEの結晶化度に回復可能な分子鎖長は 1000 Å 程度までであることが明らかになった。

第10章 PTFEの融解および結晶化挙動の研究過程で、結晶化熱(ΔH_c)と数平均分子量(\bar{M}_n)に下記の式で示されるような関係があることを見いだした。

$$\bar{M}_n = 2.1 \times 10^{10} \Delta H_c^{-5.16}$$

ここで ΔH_c は cal/g であらわされる。この関係式が PTFE の分子量測定に応用できることを明らかにした。

本測定法は従来の SSG を測定して求める方法に比較して、短時間に、しかも少量の試料(5mg 程度)で測定できることが特徴である。

謝 詞

本論文は高崎研究所開発試験場第2開発室において実施された研究を、著者の責任においてまとめたものである。執筆を終るに当り、いろいろと御支援、御鞭達をいただいた武久正昭第2開発室長(現研究部次長)ならびに町未男第2開発室長(現技術開発課長)に深く感謝する。また、御協力をいただいた岡本次郎第2開発室長、渡辺光崇氏、瀬口忠男博士に厚く御礼申し上げる。

ここで ΔH_c は cal/g であらわされる。この関係式が PTFE の分子量測定に応用できることを明らかにした。

本測定法は従来の SSG を測定して求める方法に比較して、短時間に、しかも少量の試料(5mg 程度)で測定できることが特徴である。

謝 辞

本論文は高崎研究所開発試験場第2開発室において実施された研究を、著者の責任においてまとめたものである。執筆を終るに当り、いろいろと御支援、御鞭達をいただいた武久正昭第2開発室長(現研究部次長)ならびに町未男第2開発室長(現技術開発課長)に深く感謝する。また、御協力をいただいた岡本次郎第2開発室長、渡辺光崇氏、瀬口忠男博士に厚く御礼申し上げる。