

スチレンとテトラフルオルエチレンとの放射線共重合

(1970年6月12日受理)

北中一征*・田畑米穂**

要 旨 スチレン (St) とテトラフルオルエチレン (TFE) との γ 線共重合を溶液系で 40~100°C にて検討した。重合速度と線量率、モノマー組成などとの関係を調べ、共重合組成曲線を求めた。重合はラジカル機構で進み、モノマー中の TFE 濃度が大きくなると重合速度は急激に減少し、重合収率は、モノマー初期濃度に依存して一定の飽和点に達する。80°C におけるモノマー反応性比として、 $r_1(\text{St})=5.2$, $r_2(\text{TFE})=0.01$ を得、これより TFE に対する Alfrey-Price の Q, e 値を計算し、 $Q=0.049$, $e=0.92$ を得た。共重合体は、TFE 含有率 30 モル % 以下で、非結晶性の白色粉末である。

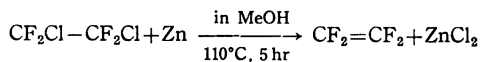
1. 緒 言

TFE とビニルモノマーとの放射線共重合に関して、報告者らの研究室ではこれまでにエチレン¹⁾、プロピレン²⁾、イソブチレン³⁾ などの α -オレフィンおよび塩化ビニル⁴⁾ について検討し報告した。 α -オレフィンとの共重合では、重合速度は TFE 濃度が大きいほど大きくなり、重合収率は反応時間とともに加速されてゆく傾向にあり、その共重合体はほぼ完全な交互共重合体である。

一方、塩化ビニルとの共重合では、重合速度は TFE 濃度が大きいほど小さくなり、TFE 含有率の小さな共重合体が得られる。TFE と St との共重合に関しては、放射線重合法はもとより、触媒重合法についても詳しい報告はない⁵⁾。

2. 実 験

TFE モノマーは、1, 1, 2, 2-テトラフルオルジクロロエタン (フロンガス, R-114) の脱塩素法により合成したものを 5~6 回真空蒸留して用いた⁶⁾。



モノマーの IR スペクトルからは不純物はほとんど認められず、再現性にも問題はない。

スチレンは水酸化カルシウムで脱水後、Drierite を添加し、貯蔵しておいたものを使用直前に真空蒸留して使用した。溶媒の 1, 1, 2-トリクロロトリフルオルエタン (フロンガス, R-113) は市販のダイフロンソルベント S-3 を脱水後 2~3 回蒸留して使用した。その他の溶媒も特級試薬を同様に処理して使用した。

20 ml のニードルバルブつきステンレス製反応管中に所定量のモノマーおよび溶媒を液体窒素を使用して蒸留法で仕込み、凍結溶融を数回繰り返して、 10^{-3} mmHg 以下で脱気後ニードルバルブを閉じる。これを所定温度の恒温槽中で恒温とし、線源 3000 キュリーの ^{60}Co γ 線を照射する。照射終了後、反応管を冷却、開封し、内容物を過剰のメタノール中に注入すると共重合体が析出する。これをろ過し、さらにアセトンおよびメタノールを使用して常法により 2~3 度精製し、グラスフィルターでろ過し、乾燥後秤量する。

モノマーの全仕込量は常に 3.0×10^{-2} mol となるようにし、溶媒は 8.0 ml または 18.0 ml を使用した。重合収率はモノマー全量に対する生成ポリマーの重量パーセントで示した。共重合体の組成は炭素元素の元素分析結果から計算した。粘度測定は Ubbelohde 粘度計を使用し、25°C、ベンゼン中で測定した。

3. 結 果

3.1 共重合に対する溶媒の影響

適当な溶媒を選択するため、いくつかの溶媒につき、重合速度および分子量に対する影響を調べた。その結果を Table 1 に示す。

連鎖移動定数の大きな四塩化炭素やクロロホルムを使用した場合は、かなり分子量が低下する。フロンガス R-113 を使用した場合は重合速度が大きくなり、分子量の顕著な低下も見られないので、溶媒として最も適当と思われる。以後の実験は、すべて溶媒として R-113 を使用した。

3.2 照射時間と重合収率

照射時間と重合収率の関係を Fig. 1 に示す。

非照射下、80°C の熱重合では、重合速度は無視できるほど小さい。St 単独重合の場合は収率 100% まで重合が進行するが、共重合では重合収率は 100% に到達せ

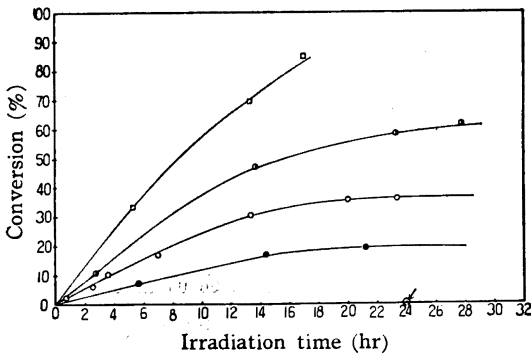
* 日立化成工業株式会社山崎工場研究部 (茨城県日立市宮田町 3005)

** 東京大学工学部原子力工学科 (東京都文京区弥生 2-11-16)

Table 1. Effect of solvents on both rate of copolymerization and molecular weight of copolymer obtained.^{a)}

Exp. No.	Solvent	Irradiation time (hr)	Yield (%)	R_p (%/hr)	F_1	$[\eta]$ (ml/g) $\times 10^{-2}$
1	Acetone	20.0	15.4	0.77	0.846	0.115
2	Carbon tetrachloride	20.0	24.7	1.24	0.795	0.050
3	Chloroform	20.0	22.8	1.14	0.846	0.085
4	R-11	20.0	27.3	1.37	0.831	0.091
5	R-13	20.0	35.4	1.77	0.814	0.102
6	Methanol	20.0	21.6	1.07		
7	Benzene	19.1	9.2	0.48		

a) R_p : Rate of copolymerization, F_1 : Mole fraction of styrene in copolymer, $[\eta]$: Intrinsic viscosity, Dose rate: 1.7×10^6 r/hr, Copolymerization temperature: 80°C , Initial mole fraction of styrene: 0.50, Solvent used: 8.0 ml, Viscosity measurement: 25°C in benzene.



Dose rate: 1.7×10^6 r/hr, Reaction temperature: 80°C , Solvent: R-113
Molar concentration of styrene; \square : 1.00, \circ : 0.80, \circ : 0.50, \bullet : 0.30

Fig. 1. Conversion curves of copolymerizations of tetrafluoroethylene with styrene at different monomer compositions.

ず、それ以下の収率で飽和状態に達する。

モノマーの TFE モル分率が大きくなるに従って重合速度は小さくなり、かつ飽和重合収率も小さくなる。

なお、この重合はラジカル禁止剤であるジフェニルピクリルヒドラジル (DPPH) により禁止される。

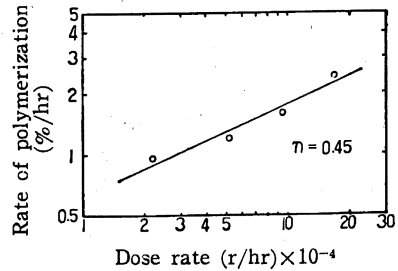
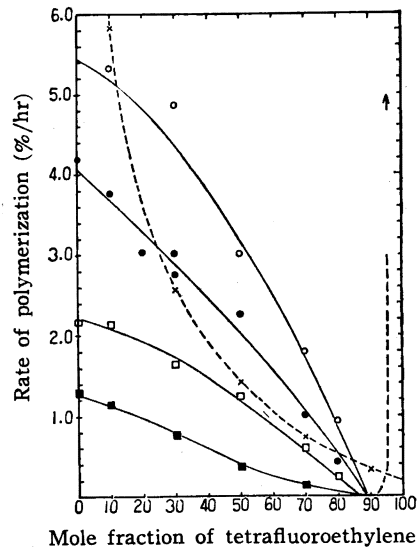


Fig. 2. Dose rate dependency of copolymerization rate. Polymerization temperature: 80°C . Mole fraction of styrene: 0.5. Solvent: R-113.



Dose rate; 1.7×10^6 r/hr, Solvent; R-113
Polymerization temperature; \circ : 100°C , \bullet : 80°C , \square : 60°C , \blacksquare : 40°C , \times : R_p
Theoretical values from eq (9)

Fig. 3. Copolymerization rates as a function of mole fraction of tetrafluoroethylene in monomer mixtures at various temperatures.

3.3 重合速度の線量率依存性

重合速度の線量率依存性を検討した結果を Fig. 2 に示す。

重合速度は線量率の 0.45 乗に比例しており、重合停止がラジカル機構による 2 分子停止反応であることを、示唆している。

3.4 モノマー組成と重合速度

40, 60, 80, 100°C の各温度におけるモノマー組成と重合速度の関係を検討した結果を Fig. 3 に示す。TFE

単独重合速度はきわめて大きいにもかかわらず、共重合ではモノマー中の TFE 濃度が大きくなるにつれて重合速度は顕著に低下してゆき、TFE モル分率 0.90 では重合速度はほとんど 0 となる。

3.5 モノマー組成と共重合体の分子量

各モノマー組成で重合させて得られた共重合体の極限粘度を測定した結果を Table 2 に示す。

Table 2. Effect of monomer composition on molecular weight of copolymer obtained.^{a)}

Expt. No.	f_1^b	F_1	R_p (%/hr)	$[\eta]$ (ml/g) ($\times 10^{-2}$)	M ($\times 10^{-3}$)	R_p/M (%/hr) ($\times 10^4$)
8	1.00	1.000	6.30	0.213	30.2	2.1
9	0.80	0.918	2.21	0.168	21.9	1.0
10	0.50	0.814	1.77	0.102	11.2	1.6
11	0.30	0.742	0.89	0.072	7.1	1.3

a) Polymerization condition

Dose rate: 1.7×10^6 r/hr, Polymerization temperature: 80°C , Solvent: R-113, 8.0 ml, Viscosity measurement: at 25°C in benzene, Molecular weight, M , was determined by using the formula of $[\eta] = 1.00 \times 10^{-4} M^{0.74}$.

b) f_1 : Mole fraction of styrene in monomer mixture, F_1 : Mole fraction of styrene in copolymer

厳密な議論はできないが、ポリスチレンに対する $[\eta]$ - M 関係式から分子量 M を計算し、生長ラジカル濃度に対応する値 R_p/M を算出した。

Table 2 から St 濃度が小さくなるにつれて重合速度が小さくなると同時に分子量も小さくなってゆくこと、また、モノマー組成の変化に対する生長ラジカル濃度 R_p/M の変化は、生長速度 R_p の変化に比べればはるかに小さいことがわかる。

3.6 活性化エネルギー

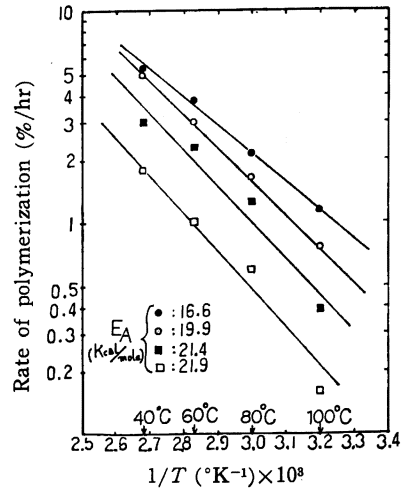
Fig. 3 の結果をもとに、Fig. 4 にアレニウスプロットを行ない、活性化エネルギーを求めた。

TFE 濃度の大きい場合はプロットが直線からはずれて、やや不正確となるが、活性化エネルギーは約 20 kcal/mol でかなり大きい。

3.7 共重合組成曲線

Fig. 5 に 80°C における共重合組成曲線を示す。

図中、実線で示したのは、Lewis-Mayo の微分法で求めたモノマー反応性比 $r_1=5.2$, $r_2=0.01$ に対する理論曲線である。 $r_1=5.2$, $r_2=0.01$ から TFE に対する Alfrey-Price の Q, e 値を計算すると、 $Q=0.049$, $e=0.92$ となる。

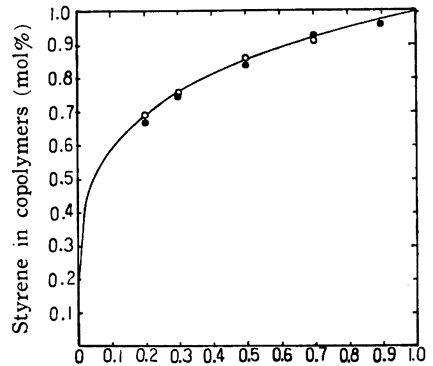


Dose rate: 1.7×10^5 r/hr,

Solvent: R-113. Molar concentration of styrene

● : 0.90, ○ : 0.70, ■ : 0.50, □ : 0.30

Fig. 4. Arrhenius plots of the copolymerizations.



Styrene in monomer mixtures (mol%)

○ : 80°C , $r_1=5.2$, $r_2=0.01$

● : 100°C , $r_1=4.9$, $r_2=0.02$

Fig. 5. Composition curve in tetrafluoroethylene-styrene copolymerization.

3.8 共重合体の赤外線吸収スペクトル

Fig. 6 に $400 \sim 1400 \text{ cm}^{-1}$ における IR スペクトルを示す。共重合体は $1050 \sim 1200 \text{ cm}^{-1}$ にかけて C-F 伸縮振動に基づく強い吸収を示すが、その他の領域では、ポリスチレンの吸収とほとんど変わらない。

$1400 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ において、両者の吸収を比較すると、共重合体には、 1225 , 1165 , 1085 , 815 , 715 cm^{-1} に新たな吸収が見られる。

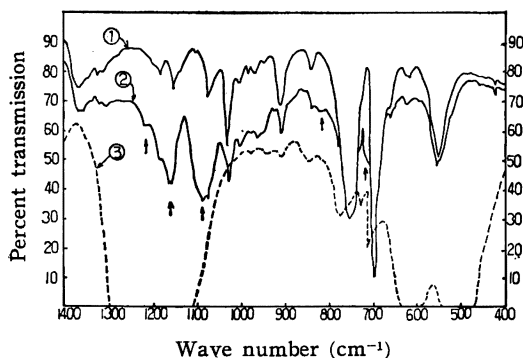


Fig. 6. Infrared spectra of homopolymers of styrene (1) and tetrafluoroethylene (3) and of a copolymer (2) ($F_1=0.169$).

共重合体とポリテトラフルオロエチレン (PTFE) との IR スペクトルを比較することにより、反応中、PTFE は同時生成しないこと、また共重合体はブロック的ではないことがわかる。

3.9 共重合体の熱的性質および溶解性

共重合体はX線解析の結果から非晶性である。

熱天秤分析の結果は、共重合体が PSt に比較して、熱的に改善されていることを示す。融点は 96°C で PSt より若干低い。

共重合体の溶解性は PSt とあまり変わりなく、ベンゼン、アセトン、四塩化炭素などによく溶け、メタノールに不溶である。

4. 考 察

DPPH の添加効果、線量率依存性、活性化エネルギーなどから見て、この共重合はラジカル機構であると考えてよい。モノマー反応性比は $r_1=5.2$, $r_2=0.01$ となり、モノマー消費速度は St の方が TFE よりずっと大きい。したがってモノマー中の St 濃度は反応時間とともに急激に減少してゆく傾向にある。

一方、重合速度は Fig. 3 に示されるとおり、モノマー組成への依存性が大きく、St 濃度が低下するに従って、急激に減少してゆき、St モル分率 $=0.1$ では重合速度はほとんど 0 となる。

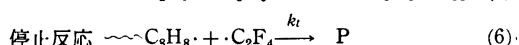
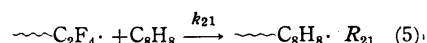
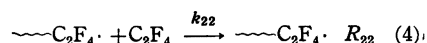
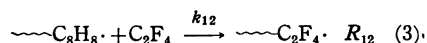
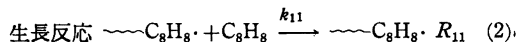
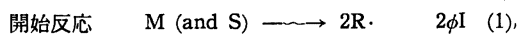
これらは、Fig. 1 の重合収率曲線が反応時間とともにゆるやかになり、やがて 100% 以下の収率で飽和点に達することとよく一致する。

TFE の単独重合速度がきわめて大きいにもかかわらず、共重合速度は TFE 濃度が大きくなるに従って小さくなるという Fig. 3 の傾向は TFE と塩化ビニルとの共重合の場合にも認められた。既報では、それは TFE-塩化ビニル間に励起エネルギー移動があり、開始反応は主として塩化ビニルによりなされるために、TFE 濃度

が大きくなるにつれて重合開始速度が小さくなり、重合速度も小さくなると説明した⁴⁾。

しかし Table 2 の結果からモノマー組成に対する R_p/M の変化は R_p の変化に比較して小さい。

Fig. 3 の傾向は、次の速度式により説明できる。



$$\text{定常状態} \quad \begin{cases} 2\phi I = k_t [m_1][m_2] \\ k_{12}[m_1][M_2] = k_{21}[m_2][M_1] \end{cases} \quad (7), (8)$$

ただし $[M_1]$: St のモノマー濃度

$[m_1]$: 末端基が St である生長ラジカル濃度

$$R_p = k_{11}[m_1][M_1] + k_{12}[m_1][M_2] + k_{21}[m_2][M_1] + k_{22}[m_2][M_2] \\ = A([M_1][M_2])^{1/2} (r_1[M_1]/[M_2] + 2 + r_2[M_2]/[M_1]) \quad (9)$$

$$\text{ただし } r_{ij} = k_{ii}/k_{ij}, \quad A = (2\phi I k_{12} \cdot k_{21}/k_t)^{1/2}$$

停止反応は 2 分子停止反応であるが、生長末端の極性などを考えて、式 (6) に示すような Cross termination が優勢であると仮定する。定常状態 (7), (8) を仮定して重合速度式 (9) が求まる。

理論式 (9) で $r_1=5.2$, $r_2=0.01$ において各モノマー組成における重合速度の相対値 (R_p^0) を計算した結果を Table 3 に示す。

これを Fig. 3 にプロットすると右下がりの曲線が得られ、実験結果とかなりよく一致する。

Table 3 は重合速度がほとんど R_{11} に支配されている。

Table 3. Calculated values of propagation rates.^{a)}

f_1	R_{11}	R_{12}	R_{22}	R_{21}	R_p^0
0.90	14.0	0.30	0.0003	0.30	14.6
0.70	5.6	0.46	0.002	0.46	6.5
0.50	2.6	0.50	0.005	0.50	3.6
0.30	1.0	0.46	0.01	0.46	1.9
0.10	0.2	0.30	0.03	0.30	0.8

a) f_1 : Mole fraction of styrene in monomer-mixtures

$$R_{ij} = k_{ij}[m_i][M_j]$$

$$R_p^0 = R_{11} + R_{12} + R_{22} + R_{21}$$

ることを示している。したがって St と TFE との共重合では、重合速度 R_p は素反応式 (2) の速度 $R_{11} = k_{11}[\text{St}\cdot][\text{St}]$ により大きく支配されており、 R_{11} は TFE 濃度の増加とともに著しく減少するために、Fig. 3 の傾向が現われると解釈することができる。

なお、生長反応の中で R_{22} が相対的に著しく小さいということは、共重合体中で TFE 分子が連続することはまれで、ほとんど孤立して存在していることを示唆する。

本実験により St-TFE の共重合では、通常の条件下で、TFE 含有率 30 モル % 以上の共重合体を得ることは困難であることがわかり、それを速度論的に説明した。

謝 辞： 本研究を進める上でご援助戴いた日立化成工業(株)、田中久雄主任研究員、および東京大学工学部大島恵一教授に謝意を表す。

文 献

- 1) 田畑米穂, 柴野博, 祖父江 寛 : 工化, **65**, 737 (1962); Y. Tabata, H. Shibano, H. Sobue : *J. Polymer Sci.*, **A2**, 1977 (1964)
- 2) 田畑米穂, 石樽顕吉, 祖父江 寛 : 工化, **65**, 1626 (1962); Y. Tabata, K. Ishigure, H. Sobue : *J. Polymer Sci.*, **A2**, 2235 (1964)
- 3) 田畑米穂, 石樽顕吉, 大島恵一, 祖父江 寛 : 工化, **68**, 558 (1965); Y. Tabata, K. Ishigure, K. Oshima : *Makromol. Chem.*, **85**, 91 (1965)
- 4) 田畑米穂, 浜ノ上熊男, 祖父江 寛 : 工化, **67**, 482 (1964); USP 2 468 664 (1946)
- 5) E. G. Lock *et al.* : *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 1726 (1934); A. F. Benning : USP 2 401 897 (1946)

Radiation-Induced Copolymerization of Tetrafluoroethylene with Styrene

by Kazuyuki Kitanaka* and Yoneho Tabata**

Gamma-ray-induced copolymerization of tetrafluoroethylene (TFE) with styrene (St) was carried out at a temperature range of 40 to 100°C in the liquid phase. From the relation between conversion and irradiation time, the dose rate dependence of the copolymerization, the relation between copolymerization rate and monomer ratio, and the composition diagram, the mechanism of the copolymerization was discussed.

The rate of copolymerization decreases rapidly with increasing the content of TFE in the monomers. The monomer reactivity ratios in the copolymerization were found to be $r_{\text{ST}}=5.2$, $r_{\text{TFE}}=0.01$. Q and e parameters for TFE were estimated to be 0.049, 0.92, respectively. The resulting copolymers were of a random copolymer and of non-crystalline white powder. TFE units are included less than 30 mol% in the copolymer.

KEY WORDS Radiation/Copolymerization/Tetrafluoroethylene/Styrene Cross Termination/Monomer Reactivity Ratio/

* Hitachi Chemicals Co. Ltd. (Hitachi, Ibaraki)

** Department of Nuclear Engineering, Faculty of Engineering, University of Tokyo (Yayoi, Bunkyo-ku, Tokyo)