テトラフルオロエチレンとイソブチレンの放射線共重合†

(昭和39年7月30日受理)

石 樽 顯 吉*・田 畑 米 穂*・大 島 恵 一*・祖 父 江 寛**

テトラフルオロエチレンと、イソブチレンが低温で放射線により、容易に共重合することを見出した。共重合は、 -78°C 、 -45°C で行なわれ、重合速度のモノマー濃度、線量率依存性等が検討された。共重合動力学、添加物の影響などから重合はラジカル機構と推定された。共重合組成曲線よりモノマー反応性比を求め、 -45°C で $r_{(\text{C}_4\text{H}_8)}=0.2$, $r_{(\text{C}_2\text{F}_4)}=0$ を得た。得られた共重合体は結晶性であった。

1 緒 言

著者らはテトラフルオロエチレン (TFE) の放射線重合および共重合に関する一連の研究を行ってきた。TFE は低温 (-78°C) で容易にホモ重合¹⁾するほか、エチレン²⁾、プロピレン³⁾、塩化ビニル⁴⁾等のビニルモノマーともラジカル共重合し、とりわけエチレンとの場合には結晶性共重合体が得られることについては既に報告した。

TFE-イソブチレン系の -78°C での共重合の結果⁵⁾について一部既に報告した。 -78°C の共重合組成曲線において、ポリマー組成は広いモノマー濃度範囲で一定となり、その一定値はほぼ TFE ~ 43 mol % であった。生成共重合物が結晶性である点などから考え合せて、一応交互共重合体が得られたものと結論したが、1対1の組成から少しずれるのは不可解であり、さらに詳しく検討した結果をここに報告する。

TFE は非常に危険な気体とされ、取り扱いが困難なためか、その重合、共重合に関しては特許以外⁶⁾に詳しい報告はない。英国特許によれば、TFE-イソブチレン系で 80°C において触媒共重合を行ない、モノマー反応性比として、 $r_{\text{C}_2\text{F}_4}=0.3$, $r_{\text{C}_4\text{H}_8}=0$ を得たという。しかし詳しい事は明らかでない。

2 実 験

TFE モノマーは小野田セメント KK 製で、0.2% 程度の安定剤を含むが、これを4度くり返し真空蒸留して用いた。2~3度の真空蒸留を行なえば、再現性ある結果が得られることが予備実験により確かめられた。イソブチレンは東京化成市販品を蒸留して用いた。

両モノマーを、液体窒素で冷却凝固しながら、硬質アンプル中に一定量とり、 $10^{-3}\sim 10^{-4}$ mmHg に脱気後密封し、これに ^{60}Co 1300 キュリーよりの γ 線を照射した。重合温度 -78°C の時には、アンプルをドライアイスメタノールを満したジュワービン中

に浸して照射し、 -45°C の場合には模式的に図1に示すような装置を用いた。これは、貯蔵タンク中でドライアイスメタノールにより冷却されたメタノールを、熱伝対で温度をチェックしながら、ギアポンプで一定量照射ジュワービン中に送り込む方式をとっている。これにより $-45\pm 1^{\circ}\text{C}$ 位に制御できる。照射終了後アンプルを開封し、手早く未反応モノマーを飛ばし、定量になるまで室温で真空乾燥し秤量した。

図1 低温照射装置模式図

1: 試料用ジュワービン, 2: ドライアイスメタノール貯蔵ジュワービン, 3: 熱伝対, 4: カキマゼ機, 5: ギアポンプ, 6: モーター, 7: 温度調節器, 8: 冷メタノール輸送パイプ, 9: 保温剤

共重合物の組成は、試料中の C, H 元素分析の結果より求めた。この試料はフッ素を同時に含むため、燃焼管中に銀線、フッ化ナトリウムなどを充填して、生成するフッ化水素酸による妨害を防ぐフッ化ナトリウム充填法がとられた。組成既知のポリフッ化ビニルおよびビニリデンの分析結果を表1に示す。理論値と実験値の一致は大体良いようである。

粗ポリマーの抽出には、ソックスレー抽出器を用い、また線量率の測定は鉄線量計によった。

表1 ポリフッ化ビニリデン及びビニールの元素分析結果

試料	理 論 値		実 測 値	
	C%	H%	C%	H%
PVDF	37.5	3.13	37.6	3.15
PVF	52.2	6.52	53.6	6.71

3 結 果

3.1 モノマー組成と重合収率

-45°C でのモノマー組成の変化による重合収率の変化を図2に示す。データはかなりバラつくが、傾向は -78°C の場合⁵⁾とよく似ている。生成コポリマーはモノマー混合系に溶解せず、重合が進むにつれ沈殿してくる。TFE 濃度が比較的高いところでは、生成コポリマーは白色粉末であるが、10 mol % 前後の低濃度のところではペースト状となり、分子量が低下してくるものと思われる。しかしこの傾向は -78°C の場合ほど強くはなく、

† 本報を「共重合体の合成 (第1報)」とする。

* Kenkichi ISHIGURE, Yoneho TABATA, Keichi OSHIMA 東京大学工学部原子力工学科: 東京都文京区本富士町。

** Hiroshi SOBUE 成蹊大学工学部: 東京都武蔵野市吉祥寺北町。

1) 田畑, 柴野, 祖父江, 第4回アイソトープ会議論文集 327 (1961)。

2) 田畑, 柴野, 祖父江, *J. Polymer Sci. A* 2, 1977 (1964)。3) 田畑, 石樽, 祖父江, *ibid.* A 2, 2235 (1964)。

4) 田畑, 浜ノ上, 祖父江, 工化 67, 482 (1964)。

5) 田畑, 石樽, 大島, 祖父江, *J. Polymer Sci.*, A 2, 2445 (1964)。

6) I. C. I., Brit. P. 594, 249 (1947)。

同じ組成では -45°C で重合した方が外観上分子量が大いようである。重合収率はいずれもモノマー系の TFE 濃度と共に増大するが、とりわけ長時間照射すると、TFE 高濃度での収率の増大が顕著である。

図 2 モノマー組成による重合収率の変化 (-45°C)

○：線量率 7×10^4 r/hr 67.2 時間照射
●：線量率 7×10^4 r/hr 39 時間照射

3.2 照射時間と重合収率

線量率を一定とし、照射時間を変えたときの重合収率の変化を -45°C 、 -78°C で比較した結果を図 3 に示す。 -78°C 、 -45°C いずれも、明らかに誘導期間の存在が認められる。 -78°C では収率の増大はほぼ直線的であるが、 -45°C では加速的である。これはおそらくゲル効果のためと考えられる。相変らずデータはバラックが、 -78°C における方がバラッキ方が激しいようである。 -78°C での重合速度の線量率依存性を示したのが図 4 である。この直線の勾配は 0.58 となり、重合速度は線量率の 0.58 乗に比例することがわかる。

図 3 照射時間と重合収率 (組成 $\text{C}_2\text{F}_4 = 71 \text{ mol } \%$)

●： -45°C 線量率 6.0×10^4 r/hr ○： -78°C 線量率 0.79×10^5 r/hr
●： -78°C " 3.1×10^5 r/hr ○： -78°C " 0.44×10^6 r/hr

図 4 重合速度の線量率依存性
 -78°C , 組成 C_2F_4 71 mol %

3.3 共重合組成曲線

粗共重合体の元素分析の結果から求めたポリマー組成とモノマー組成との関係を図 5 に示す。 -78°C でかなり広い範囲で、ポリマー組成が一定となることは、すでに報告した通りであるが、 -45°C においても、モノマー系の TFE 濃度の高いところでは、大体これに近い。しかしデータのバラッキは、 -78°C に比較してはるかに少なく、わずかではあるが右上がりの傾向を示す。図中実線で示したのは、Lewis-Mayo の式により求めた $r_1 = 0.2$, $r_2 = 0$ に対する理論曲線である。 -45°C での結果は、ほぼ完全にこの理論曲線にのる。 -78°C の場合には、このような理論曲線をひくことはできない。

図 5 共重合組成曲線

○： -45°C で重合 ○： -78°C で重合

この共重合体を、完全に溶解する溶媒を求めるため、メタノール、アセトン、テトラヒドロフラン、ベンゼン、トルエン、塩化メチレン、塩化エチレン、ジメチルホルムアミド、デカリン、四塩化炭素などの溶媒につき溶解度テストを試みた。しかし、これらの範囲ではこの共重合体を完全に溶解することは不可能であった。

トルエン、四塩化炭素はポリイソブチレンの溶媒である。とくに -78°C の結果がバラックのは、ポリイソブチレンが生成しているためであるという疑いもあり、これを除くため四塩化炭素、トルエンにより溶媒抽出を行なった。この結果を表 2 に示す。これらの溶媒に対して、 -45°C で重合したものはほとんど溶解しないが、 -78°C のものは、かなりの部分が溶解する。

さらに抽出部分および残分の組成分析を行なった結果を表 3 に

表2 重合条件による溶媒可溶部分の変化

試料重合条件			溶媒可 溶部分 wt %
重合温度 (°C)	モノマー組成 C ₂ F ₄ mol %	線量率 10 ⁵ r/hr	
-45	61.2	0.7	7.7
"	80.0	"	3.9
"	88.1	"	2.7
-78	70.8	2	57.7
"	80.4	"	44.6
"	80.8	"	43.7*

* は四塩化炭素を溶媒、他は全てトルエン

表3 溶媒抽出による組成の変化

試料重合条件		組成 C ₂ F ₄ mol %		
重合温度 (°C)	モノマー組成 C ₂ F ₄ mol %	粗ポリ マー	抽出 部分	抽出 残渣
-45	82.9	49.3	—	49.4
"	61.2	45.1	—	49.4
"	70.8	48.7	—	49.2
-78	74.8	36.3	—	45.2
"	81.9	—	18.2	46.7
"	95.4	—	38.3*	—

* は四塩化炭素を溶媒、他は全てトルエン

図6 溶媒抽出による IR の変化
A: 粗重合体 B: 抽出残渣 C: 抽出物

示す。明らかに抽出部分は、見かけ上、イソブチレン濃度が増大し、残分はさらに1対1組成に近づいている。

粗重合体、抽出部、抽出残分の赤外吸収スペクトルを図6に示す。粗ポリマー、残分にはほとんど変化は認められないが、抽出部分は明らかに変化している。

5 考 察

5.1 共重合の機構

この共重合反応は、既に -78°C の実験について報告したように、パラベンゾキノン、DPPH などの添加物により禁止されること、線量率依存性、誘導期間の存在からみてラジカル機構と考えられる。-45°C においてもラジカル機構を考えて、この共重合の反応動力学を考察する。モノマー反応性比は $r_1=0.2$, $r_2=0$ であるから、生長反応は、(2), (3), (4) の3つの素反応を考えればよい。停止反応は -78°C での重合速度の線量率依存性が、そのまま -45°C にも適用できると考え、2分子停止反応とし、モノマーの極性が極度に異なるため(5)のような cross

termination が優先すると考える。

定常状態(6), (7)を仮定して重合速度を求めると(8)式となる。

$$2\phi I = k_t[m_1 \cdot][m_2 \cdot] \quad (6)$$

$$k_{12}[m_1 \cdot][M_2] = k_{21}[m_2 \cdot][M_1] \quad (7)$$

$$R_p = -\left\{ \frac{d[M_1]}{dt} + \frac{d[M_2]}{dt} \right\} = A(\phi I)^{1/2} \{r_1(M_1/M_2) + 2\} \sqrt{[M_1][M_2]} \quad (8)$$

$$r_1 = k_{11}/k_{12}, \quad A = (2k_{12}k_{21}/k_t)^{1/2}$$

$[M_1]$: イソブチレンモノマー濃度 [mol/l]

$[M_2]$: テトラフルオロエチレン濃度 [mol/l]

(8) で $[M_1]$ が有限で、

$$[M_2] \longrightarrow 0 \text{ なら } R_p \longrightarrow \infty$$

逆に $[M_2]$ が有限で

$$[M_1] \longrightarrow 0 \text{ なら } R_p \longrightarrow 0$$

これは、重合速度がモノマー混合系中のイソブチレンモル分率が1に近いところで大となり、TFEモル分率が1に近いところで小となることを意味し、図2の傾向とは全く逆である。

(1)~(5)式のモデルでは図2を説明できないので、停止反応として(5)式の他に(9), (10)式が加わってくると考える。

(9), (10)はこのままでは、モノマーへの連鎖移動反応である。しかし $C_4H_7 \cdot$ の構造として次のようなものを考え、これが

共鳴安定化のため重合を開始することができないとすれば、両式はそのまま停止反応となる。定常状態では(12)式が成立する。

$$2\phi I = k_{11}[m_1 \cdot][M_1] + k_{12}[m_2 \cdot][M_1] + k_t[m_1 \cdot][m_2 \cdot] \quad (12)$$

イソブチレン濃度の大きいところでは、第1, 2項が優先し、第3項は無視できであろうから

$$2\phi I = \{k_{11}[m_1 \cdot] + k_{12}[m_2 \cdot]\}[M_1] \quad (13)$$

これより重合速度を計算すると

$$R_p = (2\phi I) \frac{r_1[M_1] + 2[M_2]}{(k_{11}/k_{12})[M_1] + (k_{12}/k_{21})[M_2]} \quad (14)$$

TFEモル分率を X とし、下のように置いて(14)式を簡単にすると

$$X = x/1-x \quad B = \frac{k_{11}k_{21}}{k_{12}k_{21}}$$

$$R_p = \left(2\phi I \frac{k_{21}}{k_{12}} \right) \frac{2X + r_1}{X + B} = \left(2\phi I \frac{k_{21}}{k_{12}} \right) \left(2 - \frac{2B - r_1}{X + B} \right) \quad (15)$$

$2B - r_1 > 0$ なら、 R_p は X が0に近づくとき減少し、図2の実験事実を定性的には説明することができる。

(15)式に従えば重合速度は線量率の1乗に比例するはずである。実験結果は前述のとおり、線量率の0.6乗に比例している。

しかし、この見掛け上の矛盾は容易に説明できる。線量率依存性の実験が行なわれたモノマー濃度は、TFE 71 mol % であり、このように TFE 濃度の高いところでは (12) 式の第 3 項はもはや無視できなくなり、線量率依存性は、0.5 乗と 1 乗の間に入ってくるであろう。

図 2 のような重合速度のモノマー濃度による変化を説明するためには、どうしても、イソブチレンモノマーによる degradative chaintransfer を考えなければならない。

5.2 モノマー反応性比

−45°C では、この共重合のモノマー反応性比は $r_1=0.2$, $r_2=0$ で、 $r_1=r_2=0$ に比較的近いので、モノマー組成のかなり広い範囲にわたって、完全な交互共重合体に近いものが得られる。通常 $r=0$ となるのは、1, 2 置換モノマーで、ラジカル機構で単独重合しない場合が多い。I. C. I の特許では $r_1=0$, $r_2=0.3$ と全く逆な結果となっているが、これは気相反応でもあり、詳しいことがわからないので、あまり比較の対象にならない。イソブチレンは単独ラジカル重合し難く、TFE は容易にラジカル重合するから $r_1=0.2$, $r_2=0$ というのはちょっと不思議な値である。

Alfrey-Price らの関係によりモノマー反応性比から Q , e 値を求めることができる。Young⁷⁾ らの集積したデータより、このモノマーの組み合わせについて得られたものを表 4 に示す。両モノマーとも共鳴構造は考えられないので、 Q 値は近い値となり、 e 値が問題である。TFE は電子吸引性のフッ素置換基、イソブチレンは電子供与性のメチル基のため、これらモノマーの極性は両極端となり、この極性の相違のために alternating 構造を取り易くなると定性的には説明できる。

7) L. J. Young, *J. Polymer Sci.* 54, 411 (1961).

表 4 モノマーの Q , e 値

モノマー	e	Q
TFE	1.22	0.049 ¹⁾
イソブチレン	−0.96	0.033

次に −78°C での共重合組成曲線について考える。−45°C の場合と同じ処理をしているにもかかわらず、著しく結果がバラつく。また妙なことにポリマー組成が、1 対 1 よりややずれた TFE ≒ 43 mol % ぐらいのところ、大体一定となる。このような現象の原因として、

- ① イソブチレンホモポリマーの生成
- ② 分子量が比較的低く末端基の影響
- ③ 実際に 1 対 1 からかなりずれた組成のものの混合

の 3 つぐらいが考えられる。溶媒抽出による実験から、溶媒可溶部分がポリイソブチレンのみでないことは明らかである。粗ポリマーが、1 対 1 組成に非常に近い部分と、その組成から見掛け上かなりずれた部分からなり、後者は溶媒に可溶である。後者が溶媒に可溶であるのは、実際に組成が 1 対 1 からずれているのか、分子量が低いからか、図 6 の I. R. の変化だけからではわからない。しかし 1 対 1 に非常に近いものと、それから大きくずれた組成のものと 2 種類の共重合物ができるとするのは、なかなか考えにくいので、①, ②の原因が混在しているのではないかと考えられる。

この共重合体は前報において報告した通り、結晶性である。このようなフッ素を含んだ結晶性共重合体の諸性質は、実用的見地から興味深いと思われるので、次報において、一括して報告する。

キセノン共鳴線によるアセチレンおよび重水素化アセチレンの重合†

(昭和 39 年 9 月 1 日 受理)

門 井 一・田 畑 米 穂・大 島 恵 一*

キセノン共鳴線を用いてアセチレン及び重水素化アセチレンの低温固相重合を −155°C, −196°C の温度で試みた。両者の間にはかなりの同位元素効果が見られる。得られたポリマーは淡黄色の薄膜状である。赤外吸収スペクトルの結果から、アセチレンの三重結合は一重結合まで開いてしまい、ポリマーは sheet 状の構造をもった部分がかなり含まれていると推定され、また反応後空気中の酸素、水をかなり吸着する。ポリ重水素化アセチレンではこの吸着水の酸素とポリマー中の重水素との交換反応を起こしていると推定される。量子収率は −196°C の場合約 0.2 である。光の透過距離は約 900 Å であるが、得られたポリマーの厚さは少なくとも 1500 Å 位になっている。

1 緒 言

気相におけるアセチレンの重合で、近紫外線やイオン化放射線を用いた研究は古くから行なわれており¹⁻⁶⁾、低温における液相

固相での γ 線による重合は当研究室で行なわれた⁷⁾。

前報⁸⁾ では、キセノン共鳴線によるアクリロニトリルの低温固相重合によって得られたポリマーが、 γ 線によるものとかなり異

† 本報を「真空紫外による低温固相重合 (第 2 報)」とする。
* Hajime KADOI, Yoneho TABATA, Keichi OSHIMA 東京大学工学部原子力工学科応用放射線化学教室：東京都文京区本富士町。

- 1) W. Mund, W. Koch, *J. Phys. Chem.* 30, 289 (1926).
- 2) S. C. Lind, D. C. Bardwell, *J. Am. Chem. Soc.* 48, 1575 (1926).

- 3) L. M. Dorfman, A. C. Wahl, *Radiation Research* 10, 680 (1959).
- 4) E. K. Rideal, *Proc. Roy. Soc. (London)*, A 146, 266 (1934).
- 5) E. W. R. Stacil, *J. Chem. Phys.* 12, 117 (1944).
- 6) S. Shida, Z. Kuri, T. Furuoya, *ibid.* 28, 131 (1958).
- 7) 田畑, 斎藤, 柴野, 祖父江, 大島, *工化* 65, 731 (1962).
- 8) 門井, 田畑, 大島 *工化* 68, (1965).