放射線重合ポリテトラフルオルエチレンの分子量増大化^{*1,2}

(昭和 44 年 7 月 5 日 受理)

藤岡 修二^{*3}・篠原 康夫^{*3}・中村 直^{*4}

クロルジフルオルメタン中における放射線溶液重合によって得られたポリテトラフルオルエチレンの分子量は小さく、高々 120 万であったことから、わずかに起こっている連鎖移動反応が、分子量を低下させているものと考え、重合溶媒を種々検討したところ、水素原子を含まないで、フッ素原子を多く含んだクロロトリフルオルメタン、ジクロルジフルオルメタンを用いたときに、1000 万以上の高分子量ポリテトラフルオルエチレンが得られることがわかった。このことから、 $-\text{CF}_2-\text{CF}_2\cdot$ 成長ラジカルの原子引抜き反応が、次の順序で起こり易いことが確認された。

重合条件の一例としては、 -40°C で 10 分間照射重合を行ない、収率 4.5%、分子量 65 万であったものが、後重合を徐々に室温まで昇温して 3 時間行なうことにより、収率 97.2%、分子量 1350 万にも達した。この場合の G 値 ($-\text{C}_2\text{F}_4$) は 10^6 にもなる。

得られたポリマーの加熱減量は市販品に比べて大きく、ポリマー中に Weak point が存在することが推定される。

1 緒 言

前報において、クロルジフルオルメタンを溶媒とする放射線溶液重合により得られたポリテトラフルオルエチレンの分子量を測定したところ、高々 120 万程度で、テフロン 1, 5 が 950, 650 万、また、ダイフロン M-11, 21, 22 がそれぞれ 2150, 1160, 1120 万であるのに比較して非常に小さいことが判明した。またこのことが、焼成時の寸法変形、クラックの原因になることも考察した。

そこで著者らは、この放射線重合物の分子量の低い原因を種々の角度から調べていたところ、クロロトリフルオルメタン、あるいはジクロルジフルオルメタンのような水素原子を含まないフッ素系溶媒を用いた時に、高分子量のポリテトラフルオルエチレンが得られることを見出した。

以下においては、主としてジクロルジフルオルメタンを溶媒として使用した時の溶液重合と、得られたポリテトラフルオルエチレンの性質をクロルジフルオルメタン中において得られたもの、さらには、市販品との比較のもとに検討した結果について報告する。

2 実験方法

2.1 重合方法

テトラフルオルエチレンモノマーは、第 1 報¹⁾に記述したように、クロルジフルオルメタンの熱分解により得られたものを、ブロム化、脱ブロム化を行なって精製したものをを用いた。

用いた重合溶媒は、三井フロロケミカル (株) 製 “フレオン” R-22 (CHClF_2)、R-12 (CCl_2F_2)、ダイキン工業 (株) 製 “ダイフロン” R-11 (CCl_3F)、R-21 (CHCl_2F)、R-113 ($\text{CCl}_2\text{F}-\text{CClF}_2$)、du Pont 製 R-13 (CClF_3) で、ボンベないしは試薬ビン入りの

ものを、精製せずにそのまま使用した。

使用したオートクレーブ、低温重合のための冷凍機、重合温度調節機構、 ^{60}Co 照射設備、その他の実験に要した設備機器については、第 1 報のとおりである。

オートクレーブへのモノマー、溶媒の仕込み方法については同じく第 1 報に記載したとおりである。

2.2 物性測定

ポリマー粉末の原比重、原結晶化度については空気比較式比重測定器²⁾を用いて行なった。

標準比重、標準結晶化度、分子量については前報に報告したとおりである。

寸法変形は 350 kg/cm^2 の圧縮成形により、 $16 \phi \times 5 \text{ mm}$ のタブレットを作り、次報³⁾で詳述する方法で焼成した時の、焼成物の直径と、焼成前のものの直径との比を目安とした。

熱分解は焼成前後におけるタブレットの重量より、熱分解率を求めた。

3 結果と考察

3.1 各種溶媒中における重合

本重合は -40°C 近辺の低温において行なわれるために、溶媒の融点が -40°C 以下であることが好ましい。また沸点があまり高いと操作上困難を伴う。このようなことを考慮して、本実験で使用された溶媒は、トリクロルフルオルメタン、ジクロルジフルオルメタン、クロロトリフルオルメタン、ジクロルフルオルメタン、1,1,2-トリクロル-1,2,2-トリフルオルエタンであり、クロルジフルオルメタンの実験結果も合わせて記載した。

表 1 はそれらの溶媒を使って、同一条件下で重合した時の実験結果を示す。重合速度に関してはトリクロルフルオルメタン、ジクロルジフルオルメタン、クロロトリフルオルメタン、1,1,2-トリクロル-1,2,2-トリフルオルエタンのように、水素原子を含まない溶媒中において速い結果を示している。

表 2 には、得られたポリテトラフルオルエチレンの物性値を示した。分子量は、ジクロルジフルオルメタン、クロロトリフルオルメタン中で重合したポリマーが非常に大きく、“テフロン” 1,

*1 この報文を「放射線重合法によるポリテトラフルオルエチレンの製造に関する研究 (第 3 報)」とする。

*2 前報 (第 2 報)、藤岡修二、篠原康夫、中村 直、工化、828 (1970)。

*3 Shuji FUJIOKA, Yasuo SHINOHARA 東レ株式会社開発研究所：大津市園山 3 丁目。

*4 Tadaishi NAKAMURA 東レ株式会社 システム部：東京都中央区日本橋室町 2 丁目。

1) 藤岡修二、篠原康夫、中村 直、工化、73, 824 (1970)。

2) 藤岡修二、中村 直、工化、73, 828 (1970)。

3) 藤岡修二、篠原康夫、中村 直、工化、73, 835 (1970)。

表 1 各種溶媒中における重合

No.	溶 媒	化学式	bp (°C)	mp (°C)	モノ マー (g)	溶媒 (g)	生成ポ リマー (g)	重合 収率 (%)
1	トリクロロフル オルメタン	CCl ₃ F	23.8	-111	215	294	211	98.2
2	ジクロロジフル オルメタン	CCl ₂ F ₂	-29.8	-158	204	186	196	96.2
3	クロロトリフル オルメタン	CClF ₃	-81.4	-181	238	206	223	93.8
4	ジクロロフル オルメタン	CHCl ₂ F	8.92	-135	184	159	149	81.0
5	クロロジフル オルメタン	CHClF ₂	-40.8	-160	107	92	57	53.3
6	1,1,2-トリクロ ロ-1,2,2-トリ フルオルエタン	CCl ₂ F- CClF ₂	45.57	-35	247	462	237	90.5

(重合条件) 溶媒量: [CHClF₂]/[C₂F₄]=1 (モル比) のときの容積比と同じ。
線量率: 3.5×10⁴ r/hr. 照射重合: -40°C, 10 時間。
後重合: -40°C, 4 時間+室温まで自然温度上昇, 16 時間。

表 2 各種溶媒中で得られたポリテトラフル
オルエチレンの物性値

No.	原比重 (g/cm ³)	原結晶 化度 (%)	標準比重 (g/cm ³)	標準結 晶化度 (%)	分子 量 (万)	寸法 変形 (%)	熱分解 (%)
1	2.250	81.0	2.202	67.0	190	93.93	99.97
2	2.256	82.5	2.154	51.5	1000	96.54	100.00
3	2.251	81.0	2.154	51.5	1000	96.35	100.00
4	2.252	81.5	2.263	84.5	22	92.42	100.00
5	2.290	86.0	2.220	72.0	100	94.40	99.94
6	2.242	78.5	2.190	63.0	280	93.38	99.99
テフロン 1	2.281	89.5	2.159	52.0	950	97.63	100.00
" 5	2.290	91.5	2.167	56.0	650	97.15	100.00
" 6	2.292	92.0	2.205	66.0	170	—	—
ダイフロン M-11	2.263	84.5	2.133	45.0	2150	98.13	100.00
" M-21	2.289	91.5	2.150	50.0	1160	97.36	100.00
" M-22	2.295	93.0	2.151	50.0	1120	98.24	100.00
" F-101	2.308	95.0	2.163	54.0	750	96.42	99.86
" F-102	2.300	94.5	2.161	53.0	800	96.90	99.91

“ダイフロン” M-21, 22 に匹敵する。寸法変形については放射線重合物は一般に悪く、分子量の大きいポリマーについての値が“ダイフロン” F-101, 102 に匹敵し、いずれのモールドイングパ
ダワーよりも低い値を示している。寸法変形については、良好な
成形品を得る上にできるだけ、その値が小さいことが要求される
が、分子量を上げるだけでは解決しない問題であることがわかつた。

分子量に対する溶媒効果を次に考察する。表から明らかなように、分子量を増大させる溶媒としては、水素原子を含まないで、フッ素原子の数の多い化合物が適当である。このことは(1)式のように、テトラフルオロエチレン成長ラジカルの、溶媒分子中

の水素原子引き抜きに伴う、溶媒分子への連鎖移動が起こっていることが推定される。しかしながら、前報において見られたように、重合時間-分子量曲線、あるいは動力学的解析では連鎖移動反応は無視できるほど小さいと結論したとことと相反するのに見えるが、クロロジフルオルメタン中で得られたポリマーの分子量の最小値が 25 万であるということは、他の種類のポリマーからすれば非常に大きい値であるので、やはり成長反応速度に対しては、連鎖移動反応は非常に小さく、無視できるといわざるを得ない。たまたま、ポリテトラフルオロエチレンにとっては非常に高分子量のものが要求されるので、わずかの連鎖移動が問題になってくるということができる。

以上のことから溶媒分子中の原子の引き抜きやすさは、

であることから、水素原子を含まないで、フッ素原子を多く含ん

だ溶媒を用いることにより、高分子量のポリマーが得られることが判明した。

3・2 ジクロロジフルオルメタン中における重合

3・2・1 溶媒比の影響 表3は溶媒比 [CCl₂F₂]/[C₂F₄]=1~3 (モル比) と変化させた時の重合速度、生成ポリマーの物性値を示したものである。表3によると、溶媒量が増加すれば重合速度が若干増加する。原比重は溶媒量と相関関係を示していない。分子量は溶媒量が増加するにつれて、やや減少の傾向を示しているが、ほとんど無視できる。寸法安定性については溶媒効果が見られ、溶媒量が多くなると、寸法安定性がよくなる傾向を示している。溶媒量が多くなると、ポリマー粉末の粒度が小さくなるものと見られるが、このことと寸法変形の間に相関関係があるものと推察される。

表 3 溶媒比の影響

No.	C ₂ F ₄ (g)	CCl ₂ F ₂ (g)	[CCl ₂ F ₂]/[C ₂ F ₄] モル比	生成ポ リマー (g)	重合 収率 (%)
7	229	197	1	196	96.2
8	229	396	2	225	98.3
9	212	513	3	212	100

No.	原比重 (g/cm ³)	原結晶 化度 (%)	標準比重 (g/cm ³)	標準結 晶化度 (%)	分子 量 (万)	寸法 変形 (%)	熱分解 (%)
7	2.236	82.5	2.154	51.5	1000	96.54	100.00
8	2.283	90.0	2.156	52.0	950	97.37	99.99
9	2.236	82.0	2.157	52.0	920	97.55	99.97

(重合条件) 線量率: 3.5×10⁴ r/hr. 照射重合: -40°C, 10 min
後重合: 室温まで自然温度上昇, 16 hr

3・2・2 照射時間の影響 表4は照射時間を変えた場合の重合収率と分子量への影響を示している。クロロジフルオルメタン中における溶液重合挙動と同じく、ジクロロジフルオルメタン中においても照射時間が長いと後重合を含めた全重合収率は低く、また分子量もそれとともに小さい。この原因として次のようなことが推論される。すなわち、照射時間が長ければ、それに伴い照射重合収率は増加するが、照射重合の段階で多量のポリマーが生成すると、系の不均一度が大きいから、ポリマー末端ラジカルへのモノマーの拡散が困難になり、それに伴い後重合の段階で重合収率が余りのびないものと思われる。ラジカルが失活化しなければ、照射重合収率と後重合収率の比で分子量が決定されると考えてもよいから、当然照射重合収率が高く、後重合収率が低い場合は分子量が低い。一般的に考えれば、照射時間を長くすれば活性点の数が多くなり、後重合時における収率は高くなるものと思われるが、実験結果はその反対を示している。

表 4 照射時間の影響

No.	C ₂ F ₄ (g)	CCl ₂ F ₂ (g)	照 射 重 合		分子 量 (万)	後 重 合		
			照 射	重 合		後重合	生成 ポリ マー (g)	全重 合収 率 (%)
10	189	166	-40°C, 5 min	2.0	42	自然温 度上昇 16時間	189	97.9
11	255	228	" , 7 "	2.4	51	"	255	100
12	204	186	" , 10 "	4.5	65	"	196	96.2
13	229	197	" , 20 "	11.2	73	"	200	87.4
14	238	205	" , 30 "	23.8	81	"	162	68.2

線量率: 3.5×10⁴ r/hr. [CCl₂F₂]/[C₂F₄]=1 (モル比)。

3・2・3 後重合時間の影響 表5に後重合時間を変化させた時の重合収率と分子量の変化を示した。後重合時間が3時間ですでに飽和収率に達し、後重合速度が非常に速いことを示している。分子量もほぼ3時間で飽和値に達している。

表 5 後重合時間の影響

No.	C ₂ F ₄ (g)	CCl ₂ F ₂ (g)	照射重合	後重合	生成ポ リマー (g)	重合 収率 (%)	分子 量 (万)
15	220	189	-40°C, 10min	自然温 度上昇 ¹⁾	0時間	9.9	4.5
16	208	179	"	"	3 "	202	97.2
17	233	200	"	"	6 "	211	90.6
18	229	197	"	"	16 "	196	96.2

(重合条件) 線量率: 3.5×10^4 r/hr, $[\text{CCl}_2\text{F}_2]/[\text{C}_2\text{F}_4]=1$.

3.3 重合時の温度上昇

以上の結果からわかるように、テトラフルオールエチレンの重合速度は非常に速い。しかもその重合熱は 35 kcal/mol⁴⁾, あるいは 41 kcal/mol⁵⁾ と報告されている。さらに理論的には、重合熱は一般に C=C 結合の π 結合エネルギーと C-C の σ 結合エネルギーとの差で表わされるから、テトラフルオールエチレン 1 mol 当りの重合熱 (q) は重合度が無限大の時次のようになる。

$$q = -\Delta H_{PR} = Q \cdot \text{CF}_2\text{-CF}_2 \cdot -Q_{\pi} \\ = 70 - 12 = 58 \text{ kcal/mol}$$

以上の三つの値は大部異なっているが、通常のビニル重合の重合熱に比してかなり高い値である。そこで重合時の温度上昇を観測した結果、非常に特徴的な挙動が見られた。

表 3 の溶媒比を変化させた時の、後重合時に観察された温度上昇を示すと図 1 のようになる。図において、温度がゆるやかに上昇する曲線部分は、冷凍機を停止した状態の自然温度上昇下で後重合が行なわれたので通常の状態を示しているが、約 1 時間後から急激な温度上昇が始まる。これは急激な重合が起こり、多量の重合熱が放出されたにほかならず、重合熱の大きさと、後重合速度が非常に速いことを物語っている。表 5 によれば、3 時間で後重合が完了していることから、この時点でほとんど重合が終了してしまったものと見られる。

このように、重合熱制御に関しては重要な問題であるが、本重

図 1 重合時の温度上昇

放射線重合物

テフロン 1

図 2 ポリマー粉末の顕微鏡写真 (100 倍)

放射線重合物

テフロン 1

図 3 焼成物切片の位相差顕微鏡写真 (500 倍)

図 4 加熱減量曲線
温度上昇速度: 2°C/min

- 4) R.G.Lontz, "Teflon-Preparation and Characteristics", Yale Scientific Magazine, May (1965) p. 17.
- 5) C.R.Patrick, *Tetrahedron*, 4, 26 (1958).

合が低温において安全に行なわれる点で、大きな特徴を有している。

3.4 ポリマーの顕微鏡観察

得られたポリテトラフルオルエチレン粉末を顕微鏡でみると、図2のように擬毛状の発達が見られる。“テフロン”にも同様に擬毛状の発達が見られるが、この場合にはさらに糸まり状になっている。図3の焼成物の断面の位相差顕微鏡による観察では、放射線重合物はほぼ均一な微粒子の密集が見られるのに反し、“テフロン”ではウロコ状の分散状態が見られ不均一度が高いように思われる。これらの相違が種々の性質にどのように反映しているかは不明であるが、興味深い差異の様子を見せている。

3.5 ポリマーの加熱減量

熱安定性のよいことで知られているポリテトラフルオルエチレンであるにもかかわらず、放射線重合物は図4のように、100°C近辺から徐々に熱分解する様子が見られる。この原因として、熱的に不安定な異種物質が混入しているか、ポリマー中に不安定結合が存在しているかのいずれかであると考えられる。赤外吸収スペクトル、あるいは元素分析からは不純物の混入は見られないことから、検知されない程度に存在するポリマー中の不安定結合が原因であると推定される。

以上のように、分子量に関しては放射線重合法によっても、市販品並みのものが得られることがわかったが、熱安定性において非常に劣っていることが判明したので、次報においてその詳細を報告する。

空気比較式比重測定器によるポリテトラフルオルエチレン粉末の比重の測定

(昭和44年7月5日受理)

藤岡 修二*1・中 村 直*2

ポリテトラフルオルエチレン粉末(“テフロン5”)の比重を、空気比較式比重測定器を用いて測定した。この測定器の原理は、測定すべき物体によって排除される気体の体積を測定することによって、被測定物の体積を測定するものである。

測定の結果、“テフロン5”の粉末の比重は $\rho_{18^\circ\text{C}}=2.2856$, $\rho_{22^\circ\text{C}}=2.2793$ であった。粉末の成形圧力を増加させると、成形物の見かけ比重は、ほぼ2.28に漸近することから、これらの値は妥当であることがわかった。

この測定器を使用すると、従来測定不能とされていた粉末でも、手軽に精密に測定することができる。

1 緒 言

従来粉末の比重の測定はASTM-D-792が一般的である。この方法は一定の成形圧力で粉体を圧縮成形し、液体比重計で体積を測定するものであるが、気孔を含む性質のある粉体では、測定値は、常に真値より小さく表われる。ところで、ポリテトラフルオルエチレン(PTFE)は酸素を吸着するために、気孔の影響は避けたい¹⁾とされ、このため真の比重を求めるには、100%非晶質のPTFEの比重^{2,3)}と100%結晶質の比重、2.35または、2.32^{4,5,6)}から赤外吸収などによって定まる結晶化度を用いて計算する。結晶化度の測定精度は、赤外吸収法では±5%程度であるが、McCrum⁷⁾はねじれ弾性の測定から、もっと精度の良い値が得られるとしている。しかし、この方法は、未焼成の生粉末には適用できないという欠陥がある。生粉末の結晶化度の測定は、

NMRによるWilson⁸⁾の研究があるが、これも精度は±5%程度である。

著者らはPTFEの研究の質を向上させ、また研究の迅速化を計るために種々の比重測定法について検討していたところ、空気比較式比重測定器(東芝-Beckman社製)が原理的に粉体の真比重を精度良く測定できるものと考えられたので、この装置の試験を行なった。被測定物は、従来最も良く研究されているテフロン5を用い、多くの研究者の研究結果と考え合わせて、これが正しい結果を与えるものであるとの知見を得た。

2 測定器の原理

本測定器は、測定すべき物体(特に粉体)によって排除される気体(特にヘリウムが望ましい)の体積を測定することによって、被測定物の体積を測定する体積計である。したがって、粉体粒子中に完全に外部から孤立した気孔を含まない限り、粉体の体積を測定することができる。もちろん、ヘリウムより小さいクラックは気孔として作用するが、このような気孔の存在は普通には考えられない。むしろ、粉体の場合、比表面積が極めて大きくなるので、界面活性な物質の場合、気体分子の吸着を起こすと、見かけ上、体積が少なめに表われるが、PTFEがヘリウムを吸着するとは考えられない。ただし、気体として空気をを用いた場合には、実際吸着を起こし(おそらく酸素であろう)、見かけ比重が100%結晶化したPTFEの比重より大きく表われるという不都合が生じる。

8) C. W. Wilson, G. E. Pake, *J. Polymer Sci.*, 10, 503 (1953).

*1 Shuji FUJIOKA 東レ株式会社開発研究所：天津市園山3丁目。

*2 Tadashi NAKAMURA 東レ株式会社システム部：東京都中央区日本橋室町2丁目。

1) 保田敏郎,「四フッ化エチレン樹脂の成形および性質に関する研究」(学位論文)。

2) 黒田敏彦, 名工試報, 5 [6], 257 (1956)。

3) 黒田敏彦, 坂見 宏, 名工試報, 7, [1], 1 (1958)。

4) C. W. Bunn, E. R. Howells, *Nature*, 174, 549 (1954)。

5) P. E. Thomas, J. F. Lontz, C. A. Sperati, J. L. McPherson, *SPE Journal*, 12, 89 (1956)。

6) R. J. Miller, H. A. Willis, *J. Polymer Sci.*, 19, 485 (1956)。

7) N. G. McCrum, *J. Polymer Sci.*, 34, 355 (1959)。