

JAERI-M

5 4 7 6

テトラフルオルエチレン-プロピレン
共重合体の性質

1974年1月

岡本次郎・伊藤政幸・松田 修
鈴木伸武・団野皓文

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、複製などのお問い合わせは、日本原子力研究所技術情報部（茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしください。

JAERI-M reports, issued irregularly, describe the results of research works carried out in JAERI. Inquiries about the availability of reports and their reproduction should be addressed to Division of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken, Japan.

テトラフルオルエチレン-プロピレン共重合体の性質

日本原子力研究所高崎研究所開発試験場

岡本次郎, 伊藤政幸, 松田 修

鈴木伸武*, 団野皓文**

(1973年11月21日受理)

テトラフルオルエチレンとプロピレンとからなる共重合体の分子量, 分岐, 分子量分布などの基本的な性質, 流動開始温度, 分解温度 (T_d), ガラス転移温度 (T_g), 熱減量などの熱的性質, および共重合体の構造を, NMR, 赤外分光器を用いて検討した。またエラストマーとしての実用化において要求される。二, 三の性質と, 特殊用途を考えた耐 BrF_3 性についても検討した。

得られた共重合体は非晶性で交互性に富んだ共重合体である。

その熱的性質は主に分子量と共重合体中の各モノマーの配列に依存する。分解温度 T_d は $360^\circ C$, ガラス転移温度 T_g は $0 \sim -10^\circ C$ であった。

このエラストマーは酸, アルカリ, 極性溶媒に対し優ぐれた性質を有しているが無極性溶媒に対しては膨潤する。

放射線橋かけエラストマーでは, BrF_3 に対しては優れた性質を示し, 機械的性質も二, 三の市販エラストマーより優ぐれている。などの結果を得た。

* 日本原子力研究所高崎研究所研究部

** 日本原子力研究所RI研修所

Properties of Tetrafluoroethylene-Propylene Copolymer

Jiro OKAMOTO, Masayuki ITO, Osamu MATSUDA,

Nobutake SUZUKI* and Akibumi DANNO**

Pilot Scale Research Station, Takasaki, JAERI

(Received November 21, 1973)

The properties of tetrafluoroethylene-propylene copolymer were studied, including molecular weight, molecular weight distribution, branch of molecule, temperature of fluid point, decomposition temperature, glass transition temperature and thermal stability. Its molecular structure was studied with NMR and IR spectrometers. The properties as a practical elastomer, such as mechanical strength and chemical resistance were also examined.

The copolymer is an amorphous and good alternative one. Its thermal properties depend on the molecular weight and monomer sequence of the copolymer. The decomposition temperature (T_d) is 360 C and the glass transition temperature (T_g) 0° -10 °C. The elastomer is resistant to acid, alkali, and polar solvent, but it swells somewhat in a non-polar solvent.

The radiation-cured elastomer has good property against bromotrifluoride, and its mechanical properties are better than the commercial rubbers.

* Division of Research, Takasaki Radiation Chemistry
Research Establishment, JAERI

** Radioisotope School, Radioisotope Center, JAERI

目 次

| | |
|--|---|
| 1. はじめに | 1 |
| 2. 共重合体の基本的諸性質 | 1 |
| 2.1 固有粘度と数平均分子量 | 1 |
| 2.2 Huggins の k' とゲル分率 | 1 |
| 2.3 分子量分布 | 2 |
| 3. 熱的性質 | 3 |
| 3.1 流動開始温度 | 3 |
| 3.2 着色温度 | 3 |
| 3.3 ガラス転移温度 | 3 |
| 3.4 分解温度 | 3 |
| 3.5 熱減量曲線 | 4 |
| 4. 共重合体の構造 | 4 |
| 4.1 共重合体の組成 | 4 |
| 4.2 共重合体の赤外スペクトル | 4 |
| 4.3 共重合体の NMR スペクトル | 5 |
| 4.4 共重合体の X 線回折 | 6 |
| 4.5 共重合体の交互性 | 6 |
| 5. 共重合体のその他の性質 | 6 |
| 5.1 耐薬品性 | 6 |
| 5.2 他エラストマーとの比較 | 7 |
| 5.3 テトラフルオルエチレン-プロピレン, エラストマーの耐 BrF_3 性 | 7 |
| 6. ま と め | 7 |

1. はじめに

テトラフルオールエチレン-プロピレン共重合体は放射線法^{1~6)},あるいは触媒法⁷⁾によって得ることができ,重合度によってオイル状からゴム状を呈する。

しかも本エラストマーはフッ素を含むことから耐熱性,耐薬品性に優れている可能性を秘めており実用面からの期待は大きい。しかしこの共重合体の基礎的な物性,構造と物性の相関などについて全く報告がない。

ここでは耐熱性有機高分子材料の開発の一環として,この共重合体の基本的な性質,熱的性質,特殊性質および構造についての知見を得ることを目的として広範囲な角度から検討したので報告する。

2. 共重合体の基本的諸性質

2.1 固有粘度と数平均分子量

すでに,重合反応^{1~6)}に関する報告で述べたように,この共重合体はテトラヒドロフラン,およびフロン類に容易に溶解する。重合体をテトラヒドロフランに濃度 0.5~1.5 g/dl の範囲で溶かしウベローデ粘度計によって 30°C における固有粘度を測定した。また,同様にテトラヒドロフランを溶媒として 30°C における浸透圧を測定し, van't Hoff の式

$$\lim_{c \rightarrow 0} (\pi/c) = RT/\bar{M}_n$$

を用いて数平均分子量を算出した。ここで π は浸透圧, \bar{M}_n は数平均分子量, c は濃度, R は気体定数, T は絶対温度を示す。なお測定には Hewlett-Packard 社製 502 型浸透圧測定装置を用いた。

種々の条件下で得られた数平均分子量 \bar{M}_n と固有粘度 $[\eta]$ との関係を Fig. 1 に示す。図から明らかのように数平均分子量 \bar{M}_n と固有粘度 $[\eta]$ との間にはそれぞれ次の関係が成立する。

$$[\eta] = 6.2 \times 10^{-5} \bar{M}_n^{0.84} \quad (\text{塊状重合, 溶液重合}) \quad (1)$$

$$[\eta] = 2.5 \times 10^{-4} \bar{M}_n^{0.70} \quad (\text{乳化重合}) \quad (2)$$

重合方法の違いによる \bar{M}_n のおよその限界を Table 1 に示す。

\bar{M}_n は重合方法, モノマー組成により変化する。

2.2 Huggins の k' とゲル分率

ポリマーと溶媒との相互作用を表わす関係は式(3)で表わされる。

$$\eta_{SP} = [\eta]C + [\eta]^2 \cdot k' C^2 \quad (3)$$

ここで η_{SP} は比粘度, $[\eta]$ は固有粘度, C は濃度, k' は Huggins の定数を示す。

Fig. 2(a), (b) は塊状重合, 溶液重合 (t-BuOH系) における重合収率と固有粘度,

1. はじめに

テトラフルオールエチレン-プロピレン共重合体は放射線法^{1~6)},あるいは触媒法⁷⁾によって得ることができ,重合度によってオイル状からゴム状を呈する。

しかも本エラストマーはフッ素を含むことから耐熱性,耐薬品性に優れている可能性を秘めており実用面からの期待は大きい。しかしこの共重合体の基礎的な物性,構造と物性の相関などについて全く報告がない。

ここでは耐熱性有機高分子材料の開発の一環として,この共重合体の基本的な性質,熱的性質,特殊性質および構造についての知見を得ることを目的として広範囲な角度から検討したので報告する。

2. 共重合体の基本的諸性質

2.1 固有粘度と数平均分子量

すでに,重合反応^{1~6)}に関する報告で述べたように,この共重合体はテトラヒドロフラン,およびフロン類に容易に溶解する。重合体をテトラヒドロフランに濃度 0.5~1.5 g/dl の範囲で溶かしウベローデ粘度計によって 30°C における固有粘度を測定した。また,同様にテトラヒドロフランを溶媒として 30°C における浸透圧を測定し, van't Hoff の式

$$\lim_{c \rightarrow 0} (\pi/c) = RT/\bar{M}_n$$

を用いて数平均分子量を算出した。ここで π は浸透圧, \bar{M}_n は数平均分子量, c は濃度, R は気体定数, T は絶対温度を示す。なお測定には Hewlett-Packard 社製 502 型浸透圧測定装置を用いた。

種々の条件下で得られた数平均分子量 \bar{M}_n と固有粘度 $[\eta]$ との関係を Fig. 1 に示す。図から明らかのように数平均分子量 \bar{M}_n と固有粘度 $[\eta]$ との間にはそれぞれ次の関係が成立する。

$$[\eta] = 6.2 \times 10^{-5} \bar{M}_n^{0.84} \quad (\text{塊状重合, 溶液重合}) \quad (1)$$

$$[\eta] = 2.5 \times 10^{-4} \bar{M}_n^{0.70} \quad (\text{乳化重合}) \quad (2)$$

重合方法の違いによる \bar{M}_n のおよそその限界を Table 1 に示す。

\bar{M}_n は重合方法, モノマー組成により変化する。

2.2 Huggins の k' とゲル分率

ポリマーと溶媒との相互作用を表わす関係は式(3)で表わされる。

$$\eta_{SP} = [\eta]C + [\eta]^2 \cdot k' C^2 \quad (3)$$

ここで η_{SP} は比粘度, $[\eta]$ は固有粘度, C は濃度, k' は Huggins の定数を示す。

Fig. 2(a), (b) は塊状重合, 溶液重合 (t-BuOH系) における重合収率と固有粘度,

Hugginsの k' およびゲル分率との関係を示したものである。これらの系においては重合収率40~50%以上で得られた共重合体は、共重合体の良溶媒であるテトラヒドロフランに溶解せず膨潤する部分を含んでいる。このゲル部分もゾル部分と同じくテトラフルオールエチレンとプロピレンとをほぼ等モル含み、ホモポリマーは含まれていない。

Fig. 2(c)にはフロン-113を溶媒とした場合の重合収率と共重合体の固有粘度とHugginsの k' の関係を示した。図から明らかのように、ゲル部分も生成せず重合収率60%（仕込みモノマーモル比 $C_2F_4/C_3H_6 = 66/34$ における共重合体最高収率）まで同じ組成、固有粘度をもった共重合体を得られた。

Fig. 2(d)には乳化重合における固有粘度、Hugginsの k' の反応時間（追加仕込み法においては正確な重合収率を出すことは困難であるため時間で表わした。）に対する変化を示した。

Fig. 2(a)~(b)の結果から、反応の進行に伴って生成する共重合体が沈殿してくる塊状、 $t-BaOH$ 溶液重合、および乳化重合の場合のように粒子が成長してくる系では、Hugginsの k' は反応時間とともに増加する。これは放射線の直接作用により共重合体の分子間同志の橋かけ反応、およびグラフト反応による分岐が起きたためと考えられる。一方、フロン-113を用いた溶液重合においてはHugginsの k' は殆んど変化せず放射線の直線作用を受けにくく分子同志の橋かけ、および共重合体へのモノマーのグラフト反応が起らないためと考えられる。

2.3 分子量分布

溶媒としてテトラヒドロフランを用い、Water Associates社製GPC Model 200を用いて30°Cにて各重合方法によって得られた共重合体の分子量分布測定を行った。その例として塊状重合、溶液重合で得られた分子量分布の結果をそれぞれFig. 3, Fig. 4に示したTable 2には重合方法、条件による結果を総括して示した。分子量分布は塊状重合の時最も広く、乳化重合、溶液重合の順でシャープになる。また溶液重合ではフロン-113溶液重合の方が $t-BaOH$ 溶液重合の場合よりシャープであった。これらの傾向は前節で述べたHugginsの定数 k' の変化の大きさの傾向と一致している。

一方塊状重合における仕込みモノマー組成の変化による分子量分布はFig. 3に示した如くであるが、塊状重合における重合速度の線量率依存性は約0.5乗で二分子的停止機構を示し $C_2F_4/C_3H_6 = 90/10$ では重合の進行に伴ってモノマー組成の変化が大きいため分布が広がる一方 $C_2F_4/C_3H_6 = 50/50$ の場合にはプロピレンへの退化性連鎖移動による一分子的停止機構が優勢になり、しかもモノマー組成は不変であるから（交互共重合体であることから）分子量分布がシャープになると考えられる。この結果は乳化重合における分子量分布がシャープであり重合速度の線量率依存性が $C_2F_4/C_3H_6 = 50/50$ の場合0.9乗であり一分子的機構で停止していることとよく一致する。

3. 熱 的 性 質

3.1 流動開始温度

共重合体の熔融特性を表わすために、Fig. 5に示すように、試料約 50 mg を直径 0.2 mm ϕ の銅線で温度計に固定し温浴（油浴又は塩浴）に浸漬した試験管中に挿入し、試料が銅線から流れ落ちる温度を流動開始温度とした*。

3.2 着色温度

上記の装置を用い測定した。

3.3 ガラス転移温度

石英セル（内径約 6 mm，深さ 12 mm）に、テトラヒドロフランに溶解した試料を入れ十分に乾燥してテトラヒドロフランを除去したのち、du pont 社製 DSC 装置を用いて、試料を液体窒素で冷し 5 °C/min の昇温速度で加熱し、比熱変化曲線の立ち上がり、ガラス転移温度とした。測定例を Fig. 6 に示す。

塊状重合で得られた流動開始温度，着色温度，ガラス転移温度の結果を固有粘度に対してプロットしたのが Fig. 7 である。この図から固有粘度の上昇とともに流動開始温度が高くなる。一方ガラス転移温度は変らない。この傾向は沈澱系重合である t-BuOH を溶媒とした場合も同じであった。

これに対しフロン-113 を溶媒とする均一反応では反応率の上昇にもなう固有粘度の増大はみられず、従ってこれに伴う物性の変化もなく $T_g = -10$ °C， $T_d = 360$ °C であった。この事実は 2.2 節の Fig. 2 (c) に重合収率と共重合体の固有粘度との関係を示したが、この固有粘度と共重合体の熱的性質との間には良い相関関係がある。

一方ガラス転移温度は、どのような重合方法で得られた共重合体についても 0°~10°C の範囲で一定であった。

この共重合体は 4.4，4.5 節で述べるように仕込みモノマー中のテトラフルオールエチレン濃度が増加しても共重合体の組成はほとんど変化しない。一方固有粘度はいずれの重合法においてもテトラフルオールエチレンの仕込みモノマー中の濃度が高くなると著るしく高くなる。仕込みモノマー組成と熱的性質との関係を Fig. 8 に示した。ガラス転移温度以外はテトラフルオールエチレン濃度の増大に伴って大きくなる。したがって共重合体の熱的性質は主として分子量（固有粘度）によって支配されていると思われる。

3.4 分解温度

高温における熱分解温度 T_d を空气中， N_2 で TGA を用いて測定した。測定結果に若干のバラツキがあるが、Fig. 9 に示した。なお参考のために DSC の結果も同時に示した。図から明らかなように T_d は 358°C~390°C にあり非常に良い高温特性を示した。

* フローテスターによって測定される流動化温度とは異なる。

3.5 熱減量曲線

耐熱性高分子材料の熱的性質の一つの判断資料として高温における熱減量求める必要がある。一定量の試料を石英容器（外径 6 mm ϕ ，高さ 10 mm ）にとり， 260°C ， 300°C の空気中における熱減量を測定した。各重合法で得られた熱減量曲線を Viton A, B と比較して Fig. 10 に示した。 260°C における本共重合体の熱減量は Viton よりも優れている。しかし 300°C においては重合方法によってその挙動は変り，末端に溶媒分子がつくと考えられる溶液重合ではその特性が悪くなる，という結果を得た。

これら熱老化試験の際，熱減量が1%以下の場合にはテトラヒドロフランに可溶であるが，1%以上になるとゲル部分が生成する（熱架橋形）。しかも可溶範囲内での分子量低下は非常に小さく，この程度の熱分解ではIRの分解前，後のスペクトルには何んの変化も見られなかった。また質量分析の結果は定性的にHF， CH_4 ， H_2 が発生していることを認めた。

4. 共重合体の構造

4.1 共重合体の組成

得られた重合体のC，H，F分析を行ない，重合体の組成を決定した。モノマー組成と共重合体中のテトラフルオールエチレン量との関係を Fig. 11 に示した。

得られた重合体は各単量体の単独混合物でない。すなわち，ポリプロピレン（アタクチックおよびアイソタクチック）およびポリテトラフルオールエチレンは室温でテトラヒドロフランに不溶であるのに対し，2.1節で述べた如く本重合体は室温でテトラヒドロフランに完全に溶解することから $\text{C}_2\text{F}_4/\text{C}_3\text{H}_6 = 1/1$ の組成をもつ重合体であると考えられる。

4.2 共重合体の赤外吸収スペクトル

グリーヌ状ないしはペースト状の比較的分子量の共重合体の場合には，そのまま臭化カリウム板に塗布してスペクトルを測定し，それ以上の高分子量の共重合体の場合には，共重合体をテトラヒドロフランに溶解した溶液を臭化カリウム板に塗布し乾燥によってテトラヒドロフランを除去して測定に供した。弱い吸収スペクトルの変化を調べる場合には $125\ \mu$ あるいは 2.3 mm の厚みのフィルムあるいはシートを調製し吸収スペクトルを測定した。共重合体の赤外吸収スペクトルをポリテトラフルオールエチレン，およびポリプロピレンのそれと比較して Fig. 12 に示した。

これらの結果は田畑¹⁾らの報告と一致し各ピークの帰属も完全に明らかにされた。

共重合体の赤外吸収スペクトルは重合方法，照射線量率および全モノマー濃度には依存しないが，仕込み組成および照射温度によって異なる。吸収スペクトルのモノマー組成依存性を Fig. 14 に示す。この図からモノマー中のテトラフルオールエチレン濃度が高くなるにつれ，メチレン基に基づく吸収（ 3000 ， 1400 ， 910 および 810 cm^{-1} ）が大きくなる一方，メチル基に基づく吸収（ 2900 および 1465 cm^{-1} ）は小さくなる。これに対応して，重合度は大きくなる。⁽¹⁾メチレン基，メチル基の吸収強度の変化は仕込みモノマー中のプロピレンが多い場

3.5 熱減量曲線

耐熱性高分子材料の熱的性質の一つの判断資料として高温における熱減量を求める必要がある。一定量の試料を石英容器（外径 $6\text{ mm } \phi$ ，高さ 10 mm ）にとり， 260°C ， 300°C の空気中における熱減量を測定した。各重合方法で得られた熱減量曲線を Viton A, B と比較して Fig. 10 に示した。 260°C における本共重合体の熱減量は Viton よりも優れている。しかし 300°C においては重合方法によってその挙動は変り，末端に溶媒分子がつくと考えられる溶液重合ではその特性が悪くなる，という結果を得た。

これら熱老化試験の際，熱減量が1%以下の場合にはテトラヒドロフランに可溶であるが，1%以上になるとゲル部分が生成する（熱架橋形）。しかも可溶範囲内での分子量低下は非常に小さく，この程度の熱分解ではIRの分解前，後のスペクトルには何んの変化も見られなかった。また質量分析の結果は定性的にHF， CH_4 ， H_2 が発生していることを認めた。

4. 共重合体の構造

4.1 共重合体の組成

得られた重合体のC，H，F分析を行ない，重合体の組成を決定した。モノマー組成と共重合体中のテトラフルオールエチレン量との関係を Fig. 11 に示した。

得られた重合体は各単量体の単独混合物でない。すなわち，ポリプロピレン（アタクチックおよびアイソタクチック）およびポリテトラフルオールエチレンは室温でテトラヒドロフランに不溶であるのに対し，2.1節で述べた如く本重合体は室温でテトラヒドロフランに完全に溶解することから $\text{C}_2\text{F}_4/\text{C}_3\text{H}_6 = 1/1$ の組成をもつ重合体であると考えられる。

4.2 共重合体の赤外吸収スペクトル

グリーヌ状ないしはペースト状の比較的分子量の共重合体の場合には，そのまま臭化カリウム板に塗布してスペクトルを測定し，それ以上の高分子量の共重合体の場合には，共重合体をテトラヒドロフランに溶解した溶液を臭化カリウム板に塗布し乾燥によってテトラヒドロフランを除去して測定に供した。弱い吸収スペクトルの変化を調べる場合には $125\ \mu$ あるいは 2.3 mm の厚みのフィルムあるいはシートを調製し吸収スペクトルを測定した。共重合体の赤外吸収スペクトルをポリテトラフルオールエチレン，およびポリプロピレンのそれと比較して Fig. 12 に示した。

これらの結果は田畑¹⁾らの報告と一致し各ピークの帰属も完全に明らかにされた。

共重合体の赤外吸収スペクトルは重合方法，照射線量率および全モノマー濃度には依存しないが，仕込み組成および照射温度によって異なる。吸収スペクトルのモノマー組成依存性を Fig. 14 に示す。この図からモノマー中のテトラフルオールエチレン濃度が高くなるにつれ，メチレン基に基づく吸収（ 3000 ， 1400 ， 910 および 810 cm^{-1} ）が大きくなる一方，メチル基に基づく吸収（ 2900 および 1465 cm^{-1} ）は小さくなる。これに対応して，重合度は大きくなる。⁽¹⁾メチレン基，メチル基の吸収強度の変化は仕込みモノマー中のプロピレンが多い場

合には、重合速度が小さいため⁽²⁾、一定収率での共重合体を得るためには比較的長時間の照射を行なっているため、分岐の多いポリマーが生成しているものと考えられる。この場合には、プロピレンが $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ -\text{CH}-\text{CH}_2\cdot \end{matrix}$ の型でグラフトして、さらにプロピレンモノマーから水素を引きぬいて $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ -\text{CH}-\text{CH}_3 \end{matrix}$ の型の分岐になり分岐の多いことによって一応説明は可能である。実際にプロピレン濃度の高いところで得られた共重合体が分岐に富んでいるかどうかは明らかでない。

一方照射温度を変化させることによる共重合体の赤外吸収スペクトル変化の測定を行ったが、照射温度を上げることと、仕込みモノマー中のテトラフルオルエチレン含量を大きくすることは赤外吸収スペクトルにはほぼ同じ効果を示した。

C-F結合に基づく $1,000\sim 1,200\text{ cm}^{-1}$ の吸収はモノマー組成あるいは照射温度の影響を示さなかった。

4.3 共重合体のNMRスペクトル

共重合体のクロロホルム溶液についてプロトンスペクトル、ベンゾトリフロライド溶液について ^{19}F のスペクトルを日本電子社製 PS-100 100MHz NMR を用いて測定した。

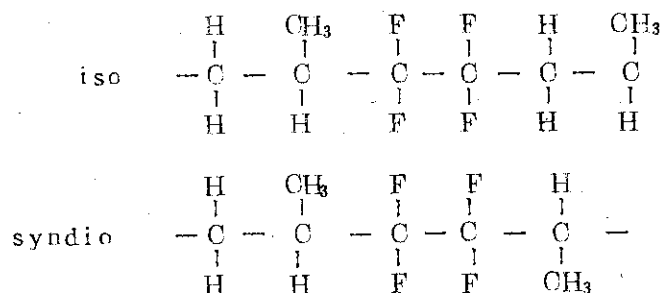
共重合体のプロトンスペクトルにおいて τ 値が 8.50 ppm より低磁場の多数の吸収ピークはメチレン、メチル基のプロトンに帰属するが、解析は困難である。8.69 ppm より高磁場の吸収はメチル基のプロトンに帰属される。

これらのスペクトルは重合方法にはよらず共重合体の組成を支配する重合時のモノマー組成に依存する。

種々のモノマー組成の実験で得られた共重合体の CH_3 基のプロトンによる吸収部分の変化を Fig. 14 に示す。また共重合体の ^1H スペクトルの帰属を Table 3 にまとめた。この場合メチル基のプロトンによる吸収が doublet になっているのはメチル基のプロトンとの coupling ($J_{\text{H-H}} = 2\sim 9\text{ Hz}$) によるものである。ここで得られた結果からポリマー組成の異なる共重合体のプロピレン配列と熱分解温度との関係を Fig. 15 に示した。プロピレンが二ケ、あるいは三ケつながつたものの割合が共重合体中でふえることにより熱的性質が悪くなる、ことが明らかである。

一方スピンスピンカップリングによる微細構造の観測を試み、この共重合体の sequence 分布の解析を行なった。この共重合体の F スペクトル (94MHz) を Fig. 16(a) に示す。この図から高磁場側に 2 組の AB 型 quartet と低磁場側に 2 組の AB 型 quartet が存在する。これらの共鳴吸収は 2 つの CF_2 に帰属することができる。これを Fig. 16(b) に示す。

$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ -\text{CH}-\text{CF}_2 \end{matrix}$ の CF_2 基による 2 組の AB 型 quartet, 第 1 および第 3 隣接不整中心の立体配置がともに CF_2 共鳴の化学シフトに影響を及ぼす、このことから Triad を考える。



不整中心の立体配置の組合せによって、各CF₂が2組に分れている。しかも2つのAB型 quartet の強度が等しいことから、ほぼ完全な交互構造と立体的にはランダム構造をとっているものと考えられる。

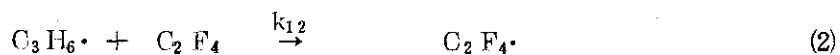
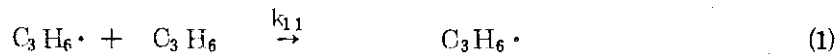
4.4 共重合体のX線回折

共重合体のX線回折スペクトルをFig. 17に示す。このスペクトルから非晶性であると判断できる。また20Mradで放射線橋かけを行なったsheetのX線回折像はFig. 18(a), (b), (c)である。室温における延伸によっては結晶化せず、赤道上に非晶性散乱の強度集中が現われ、子午線上にも若干の強度集中が現われる。

4.5 共重合体の交互性

C, F分析により、共重合体中のC₂F₄/C₃H₆ ≒ 1 であること、(ref. Fig. 11), 4.3節のNMRの結果から交互構造が優勢である。次の各生長反応の速度定数の比 $r_{C_3H_6} = k_{11}/k_{12}$

$$r_{C_2F_4} = k_{22}/k_{21}$$



がそれぞれ0.1, 0.01であることから非常に優れた交互性を示し、仕込み組成がC₂F₄/C₃H₆ = 6.6/3.4の場合の共重合体中の交互結合の割合は~C₂F₄-C₃H₆が98.2%, ~C₃H₆-C₂F₄が95.2%と非常に大きいという結果を得た。

5. 共重合体のその他の性質

5.1 耐薬品性

多くの含フッ素高分子は良溶媒を持たないが、この共重合体は、室温で、テトラヒドロフラン、フロン-113, フロン-11, クロロホルム, トリクロールエチレンおよびパークロールエチレンに容易に溶解する。また塩化メチレン, 四塩化炭素, ベンゼン, トルエン, キシレン, デカリン, テトラリン等には膨潤する。

強酸, 強アルカリに対しては非常に強く, 1.3N硝酸水溶液中で1時間煮沸しても全く変化は認められず, 1.0N水酸化ナトリウム水溶液中で1時間煮沸後, わずかに膨潤するのみで, 重量変化は殆んどみられなかった。Table 4には耐薬品性の1例を示した。これについては実用物性の報告書で詳しく述べる。

不整中心の立体配置の組合せによって、各CF₂が2組に分れている。しかも2つのAB型 quartet の強度が等しいことから、ほぼ完全な交互構造と立体的にはランダム構造をとっているものと考えられる。

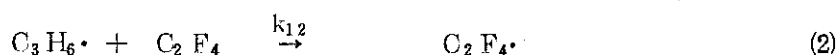
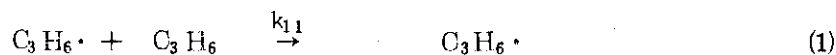
4.4 共重合体のX線回折

共重合体のX線回折スペクトルをFig. 17に示す。このスペクトルから非晶性であると判断できる。また20Mradで放射線橋かけを行なったsheetのX線回折像はFig. 18(a), (b), (c)である。室温における延伸によっては結晶化せず、赤道上に非晶性散乱の強度集中が現われ、子午線上にも若干の強度集中が現われる。

4.5 共重合体の交互性

C, F分析により、共重合体中のC₂F₄/C₃H₆≠1であること、(ref. Fig. 11), 4.3節のNMRの結果から交互構造が優勢である。次の各生長反応の速度定数の比 $r_{C_3H_6} = k_{11}/k_{12}$

$$r_{C_2F_4} = k_{22}/k_{21}$$



がそれぞれ0.1, 0.01であることから非常に優れた交互性を示し、仕込み組成がC₂F₄/C₃H₆ = 6.6/3.4の場合の共重合体中の交互結合の割合は~C₂F₄-C₃H₆が98.2%, ~C₃H₆-C₂F₄が95.2%と非常に大きいという結果を得た。

5. 共重合体のその他の性質

5.1 耐薬品性

多くの含フッ素高分子は良溶媒を持たないが、この共重合体は、室温で、テトラヒドロフラン、フロン-113, フロン-11, クロロホルム, トリクロールエチレンおよびパークロールエチレンに容易に溶解する。また塩化メチレン, 四塩化炭素, ベンゼン, トルエン, キシレン, デカリン, テトラリン等には膨潤する。

強酸, 強アルカリに対しては非常に強く, 1.3N硝酸水溶液中で1時間煮沸しても全く変化は認められず, 1.0N水酸化ナトリウム水溶液中で1時間煮沸後, わずかに膨潤するのみで, 重量変化は殆んどみられなかった。Table 4には耐薬品性の1例を示した。これについては実用物性の報告書で詳しく述べる。

5.2. 他エラストマーとの比較

未架橋，および橋かけゴムについて他含フッ素ゴムおよびエチレン-プロピレンゴムとテトラフルオルエチレン-プロピレンゴムとを比較し Table. 5 に示した。

他の含フッ素エラストマーと比較して機械的性質も遜色がなく，耐熱性は現在最も優れている Viton と比較してもかなり良いことがわかる。Viton と比較して分子量も，フッ素含量も小さいにもかかわらず，耐熱性がすぐれていることは特に注目すべきである。

5.3. テトラフルオルエチレン-プロピレン・エラストマーの耐 BrF_3 性

耐フッ素性有機高分子材料としては現在テフロンが存在するのみで，特にエラストマーにおいてはフッ素，およびフッ素化剤になりうるフッ素化合物に対する検討は殆んどなされていない。

ここでは放射線橋かけエラストマー，化学加硫エラストマーの BrF_3 浸漬試験を室温で3日，26日，105日間行った。Table 6 にはその結果を Viton と比較して示す。

これらのデータから，放射線橋かけテトラフルオルエチレン-プロピレン・エラストマー，Viton とも良好な結果を示す。テトラフルオルエチレン-プロピレン・エラストマーの場合は配合剤添加，放射線橋かけを行ったものでもある程度の耐 BrF_3 性を示す。化学加硫物では長時間の耐 BrF_3 性はない。市販 Viton は劣化が著るしいなどの結果を得た。これらの研究は特殊用途としてのエラストマーの開発に大いに期待がもて今後継続して研究を進めて行く。

6. ま と め

このような共重合体中のモノマー単位の配列，分子量，あるいは分岐が共重合体の物性に大きな影響を与えており，このエラストマーに関しては次のようにまとめることができる。

- 1) 流動開始温度，着色温度は分子量（固有粘度），分岐度に依存する。分子量が大きくなるとそれらは高くなる。
- 2) ガラス転移温度 T_g ，熱分解温度 T_d は分子量とモノマーの共重合体中の配列に依存し， $T_g = 0 \sim -10^\circ\text{C}$ ， $T_d = 360^\circ\text{C}$ であった。
- 3) 熱減量は重合方法によって異なることから，共重合体の末端構造，または不純物の混入が原因である。

本エラストマーの構造に関しては

- 1) 共重合体中のテトラフルオルエチレンとプロピレンは等モル含まれている。
- 2) X-ray，熱的測定データから本共重合体は非晶性である。
- 3) C.F分析，NMRスペクトルから本共重合体は非常によい交互性をもっていると考えられる。

一方応用の一端としての耐薬品性，他エラストマーとの比較から，

- 1) 酸，アルカリ，および極性溶媒に対し優れた性質を示すが，無極性溶媒に膨潤する。

5.2. 他エラストマーとの比較

未架橋，および橋かけゴムについて他含フッ素ゴムおよびエチレン-プロピレンゴムとテトラフルオールエチレン-プロピレンゴムとを比較し Table. 5 に示した。

他の含フッ素エラストマーと比較して機械的性質も遜色がなく，耐熱性は現在最も優れている Viton と比較してもかなり良いことがわかる。Viton と比較して分子量も，フッ素含量も小さいにもかかわらず，耐熱性がすぐれていることは特に注目すべきである。

5.3. テトラフルオールエチレン-プロピレン・エラストマーの耐 BrF_3 性

耐フッ素性有機高分子材料としては現在テフロンが存在するのみで，特にエラストマーにおいてはフッ素，およびフッ素化剤になりうるフッ素化合物に対する検討は殆んどなされていない。

ここでは放射線橋かけエラストマー，化学加硫エラストマーの BrF_3 浸漬試験を室温で3日，26日，105日間行った。Table 6 にはその結果を Viton と比較して示す。

これらのデータから，放射線橋かけテトラフルオールエチレン-プロピレン・エラストマー，Viton とも良好な結果を示す。テトラフルオールエチレン-プロピレン・エラストマーの場合は配合剤添加，放射線橋かけを行ったものでもある程度の耐 BrF_3 性を示す。化学加硫物では長時間の耐 BrF_3 性はない。市販 Viton は劣化が著るしいなどの結果を得た。これらの研究は特殊用途としてのエラストマーの開発に大いに期待がもて今後継続して研究を進めて行く。

6. ま と め

このような共重合体中のモノマー単位の配列，分子量，あるいは分岐が共重合体の物性に大きな影響を与えており，このエラストマーに関しては次のようにまとめることができる。

1) 流動開始温度，着色温度は分子量（固有粘度），分岐度に依存する。分子量が大きくなるとそれらは高くなる。

2) ガラス転移温度 T_g ，熱分解温度 T_d は分子量とモノマーの共重合体中の配列に依存し， $T_g = 0 \sim -10^\circ\text{C}$ ， $T_d = 360^\circ\text{C}$ であった。

3) 熱減量は重合方法によって異なることから，共重合体の末端構造，または不純物の混入が原因である。

本エラストマーの構造に関しては

- 1) 共重合体中のテトラフルオールエチレンとプロピレンは等モル含まれている。
- 2) X-ray，熱的測定データから本共重合体は非晶性である。
- 3) C, F分析，NMRスペクトルから本共重合体は非常によい交互性をもっていると考えられる。

一方応用の一端としての耐薬品性，他エラストマーとの比較から，

- 1) 酸，アルカリ，および極性溶媒に対し優れた性質を示すが，無極性溶媒に膨潤する。

2) 放射線橋かけテトラフルオルエチレン-プロピレン・エラストマーは優れた耐 BrF_3 性を示す。

3) 機械的性質は分子量，橋かけ法に依存する。

上述したように本エラストマーは諸々の優れた性質を有しており，分子量の向上を行うことによりさらに優れた性質を付与することが可能であり，耐フッ素性の付与により特殊エラストマーとして期待がもてると考えられる。

謝 辞

本研究を行なうにあたって，モノマーを提供していただいた，旭硝子株式会社，討論，測定のご援助をしていただいた同社研究所の方々，および高崎研究所技術開発課，早川直宏氏に感謝致します。

参 考 文 献

- 1) Y.Tabata, K.Ishigure & H.Sobue, I.Polymer Sci., Part A 2
2235~2243 (1964)
- 2) G.Kojima and Y.Tabata., J. Macromol. Sci., -Chem., A6(3) 417~438
(1972)
- 3) G.Kojima and Y.Tabata., ibid
- 4) N.Suzuki, O.Matsuda and J.Okamoto; JAERI-memo 5112 (1973)
- 5) N.Suzuki, et al.; Paper presented at Symposium of High Polymer,
Osaka, Japan (1972)
- 6) O.Matsuda, et al.; Paper presented at the annual meeting of the
Society of Polymer Science, Kyoto, Japan (1973)
- 7) W.Brasen, Claymont of C.Sclenver, U.S.Patent 3,467,635(1969).

Table I Maximum Molecular Weight in various Polymerization Method

| | | monomer composition | \bar{M}_n |
|-------------------------|-------------------|---------------------|-------------------|
| | | C_2F_4/C_3H_6 | ($\times 10^4$) |
| Bulk polymerization | 90/10 | | 3 |
| Solution polymerization | R-II3 90/10 | | 5 |
| | t-BuOH 75/25 | | 4 |
| Emulsion polymerization | FC-I43 (1%) 75/25 | | 10 |
| | FC-I43 (3%) 75/25 | | 10 |

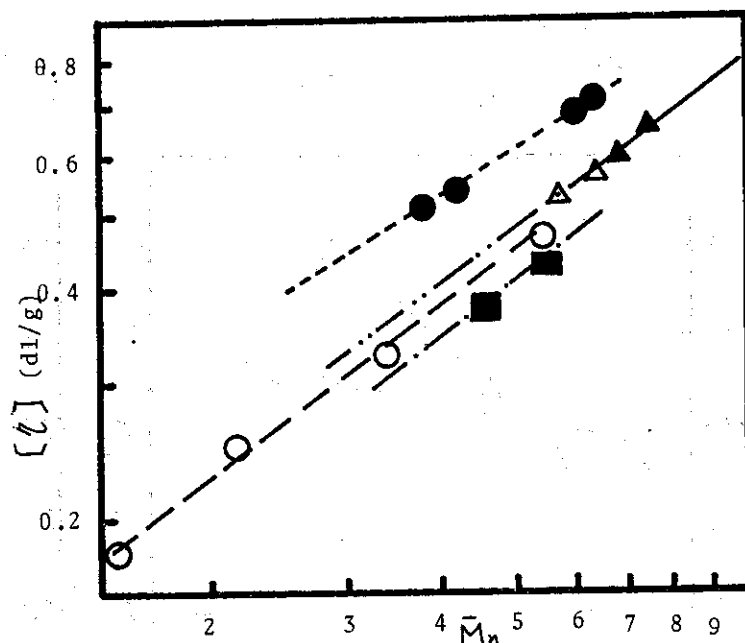


Fig. 1 Relation between inherent viscosity $[\eta]$ and number average molecular weight \bar{M}_n

- Bulk polymerization ($C_2F_4/C_3H_6=66/34$)
- △--- Solution polymerization ($C_2F_4/C_3H_6=90/10$ in R-II3)
- " " " " ($C_2F_4/C_3H_6=75/25$)
- " " " " (" " " " in t-BuOH)
- ▲--- Emulsion polymerization ($C_2F_4/C_3H_6=75/25$)

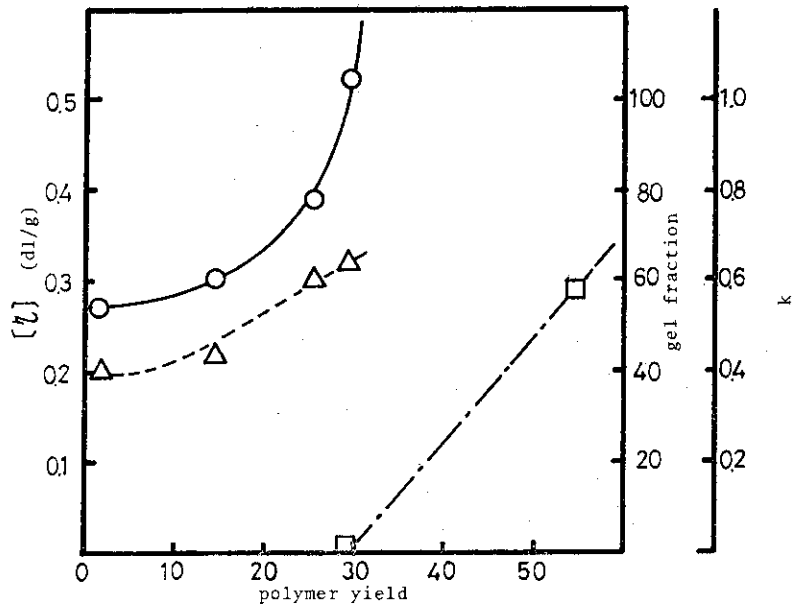


Fig. 2a Changes of the structure of copolymer

dose rate; 3×10^5 R/h, irradi. temp.; -23°C

$\text{C}_2\text{F}_4/\text{C}_3\text{H}_6=66/34$, bulk polymerization

[η]
 k (Muggins) gel fraction

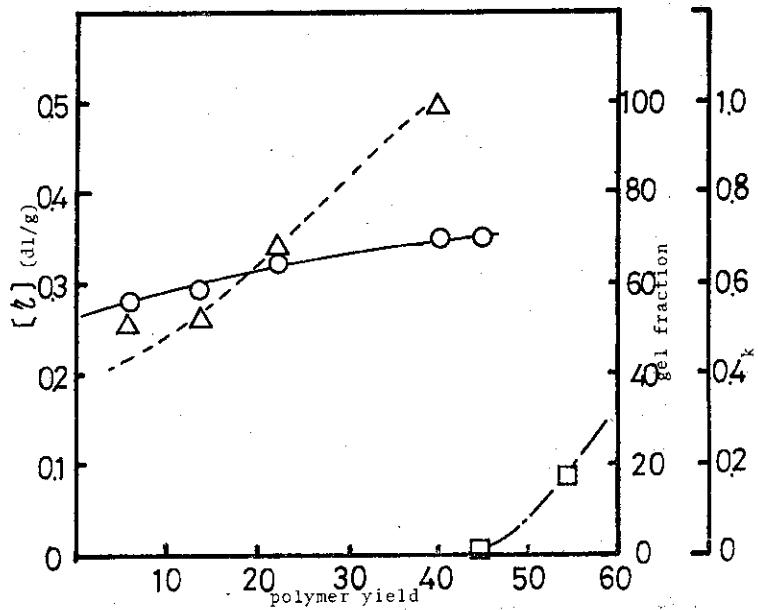


Fig. 2b Changes of the structure of copolymer

dose rate; 3×10^5 R/h, irradi. temp.; 0°C

$\text{C}_2\text{F}_4/\text{C}_3\text{H}_6=66/34$, monomer/solvent(t-BuOH)=1/1

[η]
 k(Muggins) gel fraction

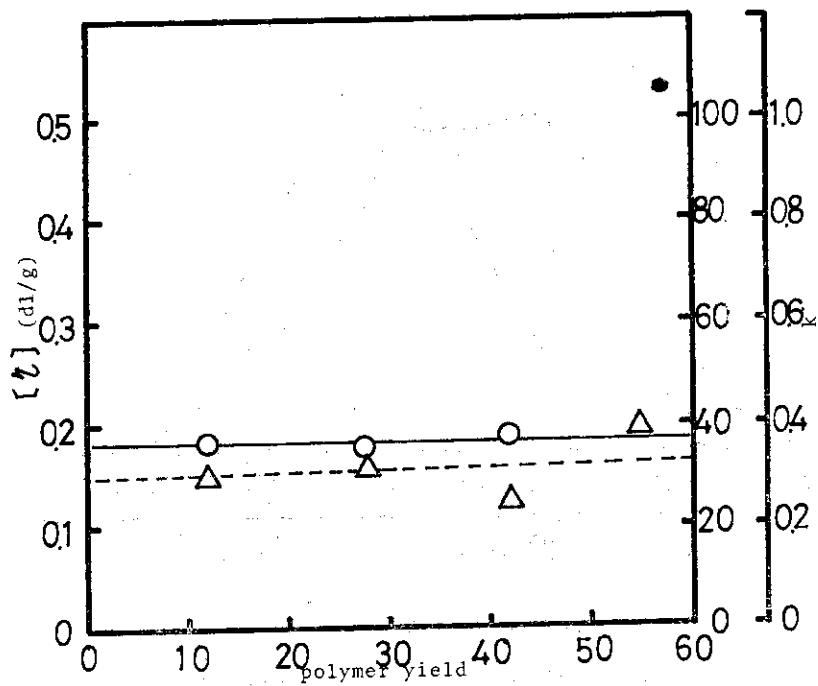


Fig. 2c Changes of the structure of copolymer
 dose rate; 3×10^5 R/h, irradi. temp.; 0°C
 $\text{C}_2\text{F}_4/\text{C}_3\text{H}_6=66/34$, monomer/solvent(R-II3)=1/1
 —○— $[\eta]$
 - -△- - k (Huggins)

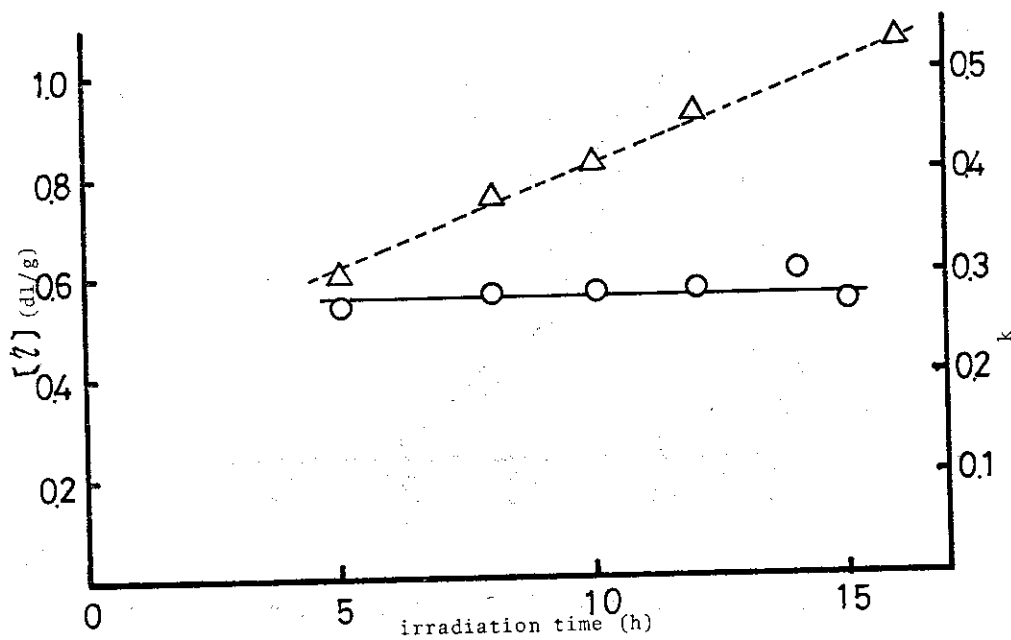


Fig. 2d Changes of the structure of copolymer
 dose rate; 1×10^5 R/h, irradi. temp.; 25°C
 $\text{C}_2\text{F}_4/\text{C}_3\text{H}_6=75/25$ conc. of emulsifier; 0.1 % vs. H_2O
 —○— $[\eta]$
 - -△- - k (Huggins)

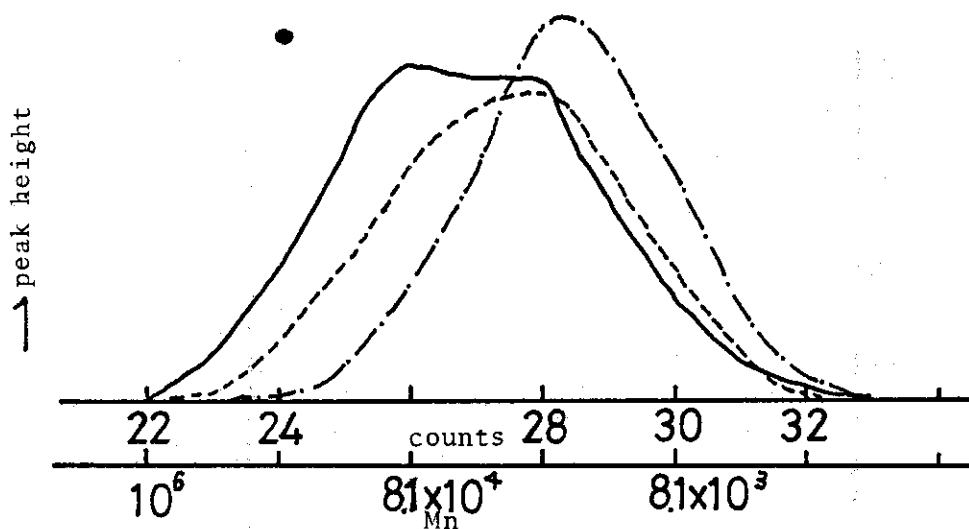


Fig. 3 Effect of monomer composition on the distribution of molecular weight (bulk polymerization)

— $C_2F_4/C_3H_6 = 90/10$
 - - - " / " = 66/34
 - · - · " / " = 50/50

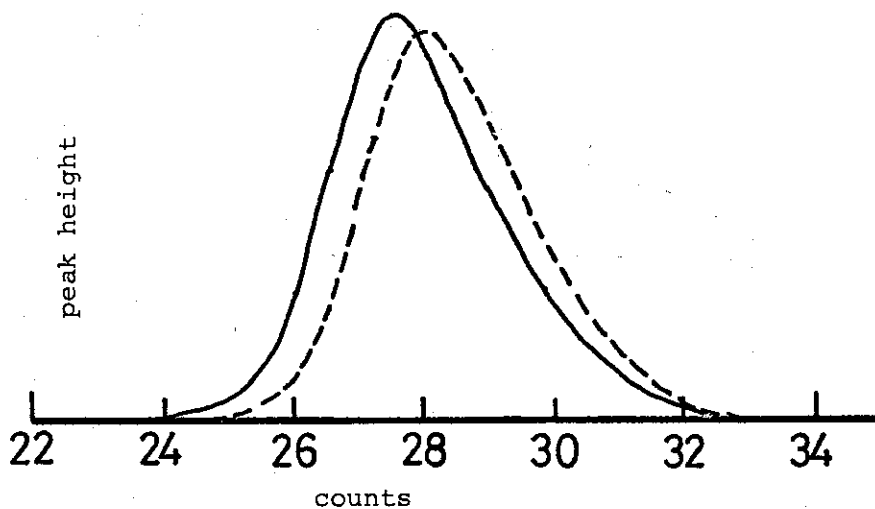


Fig. 4 Effect of monomer composition on the molecular weight distribution (R-113 solution polymerization, R-113/monomer=1/1)

— $C_2F_4/C_3H_6 = 90/10$
 - - - $C_2F_4/C_3H_6 = 66/34$

Table 2 The Distribution of Molecula Weight

| Polymerization Method | C_2F_4/C_3H_6 | Dose rate (dl/g) | M_w/M_n | Range of M_w/M_n |
|-----------------------|-----------------|---------------------|-----------|--------------------|
| Bulk | 66/34 | 3×10^5 | 2.92 | 3 ~ 5 |
| R-II3 solution | 75/25 | 5×10^4 | 2.19 | 1.8 ~ 2.6 |
| t-BuOH solution | 75/25 | 5×10^4 | 2.48 | 2.3 ~ 3.4 |
| Emulsion(batch) | 75/25 | 3.2×10^4 | 2.72 | 2.1 ~ 6.0 |
| Emulsion(semi-batch) | 75/25 | 2×10^4 | 2.63 | |

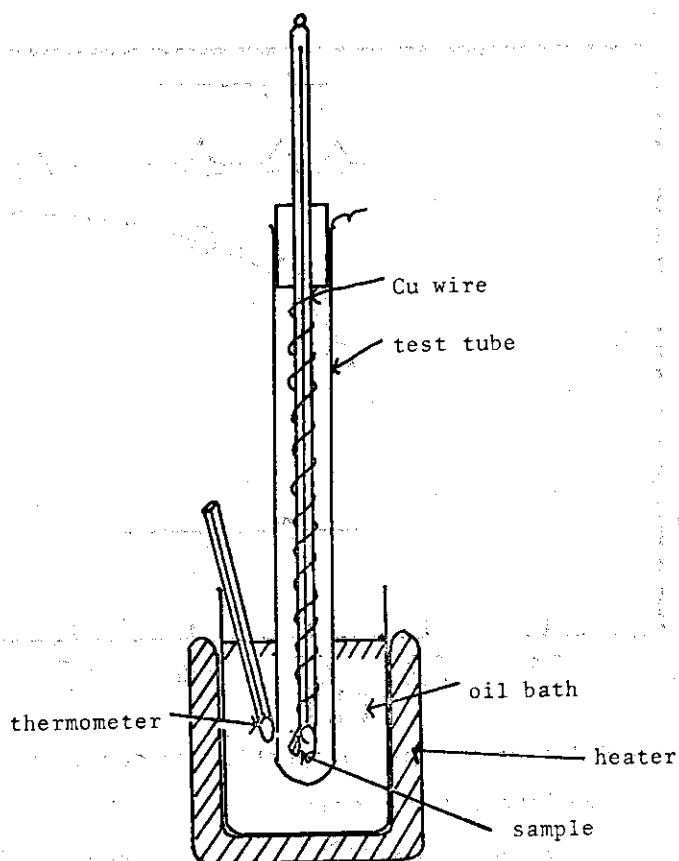


Fig. 5 Apparatus for the measurement of fluid point and coloring point

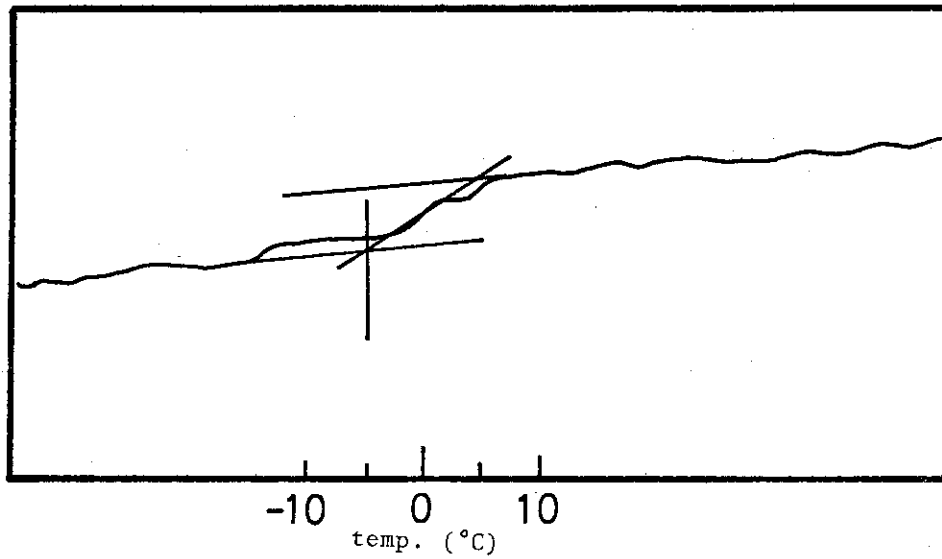


Fig. 6 DSC-curve of tetrafluoroethylene-propylene copolymer

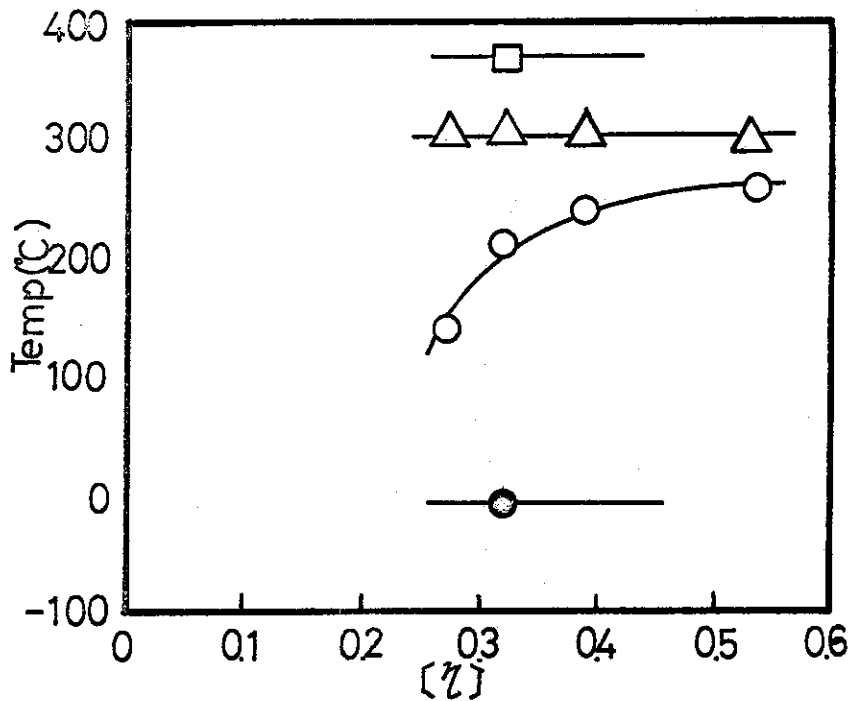


Fig. 7 Relation between properties of copolymer and inherent viscosity

dose rate; 3×10^5 R/h, irradi. temp.; -23°C

$\text{C}_2\text{F}_4/\text{C}_3\text{H}_6$; 66/34 . bulk polymerization

- decomposition temp.
- △— temp. of coloring point
- temp. of fluid point
- glass transition temp.

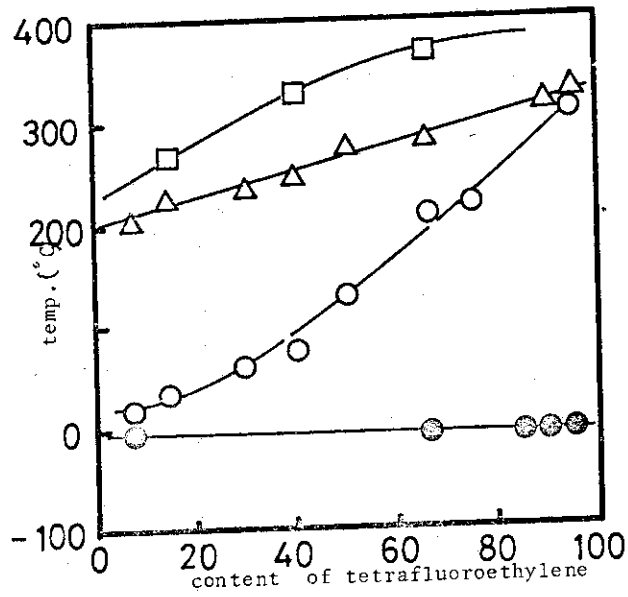


Fig. 8 Relation between properties of copolymer and monomer composition
dose rate; 3×10^5 R/h, irradi. temp. -23°C

- polymer yield 5~15 wt%
- decomposition temp.
 - △— temp. of coloring point
 - temp. of fluid point
 - glass transition temp.

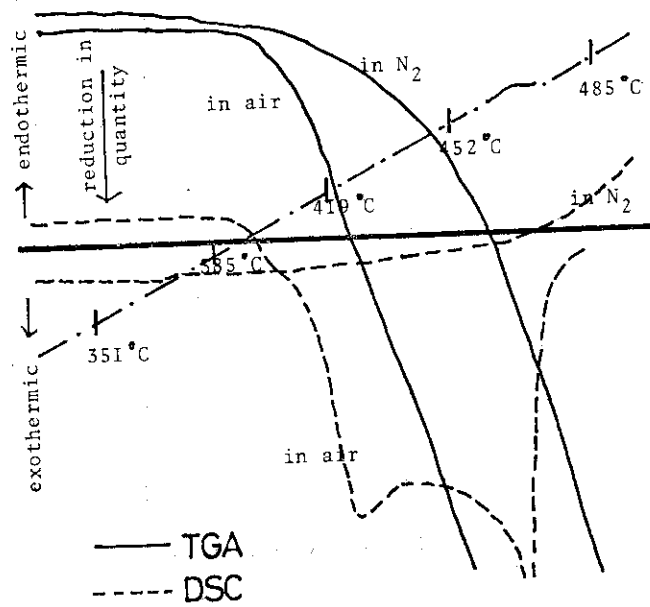


Fig. 9 TGA and DSC curves of tetrafluoroethylene-propylene copolymer at high temperature

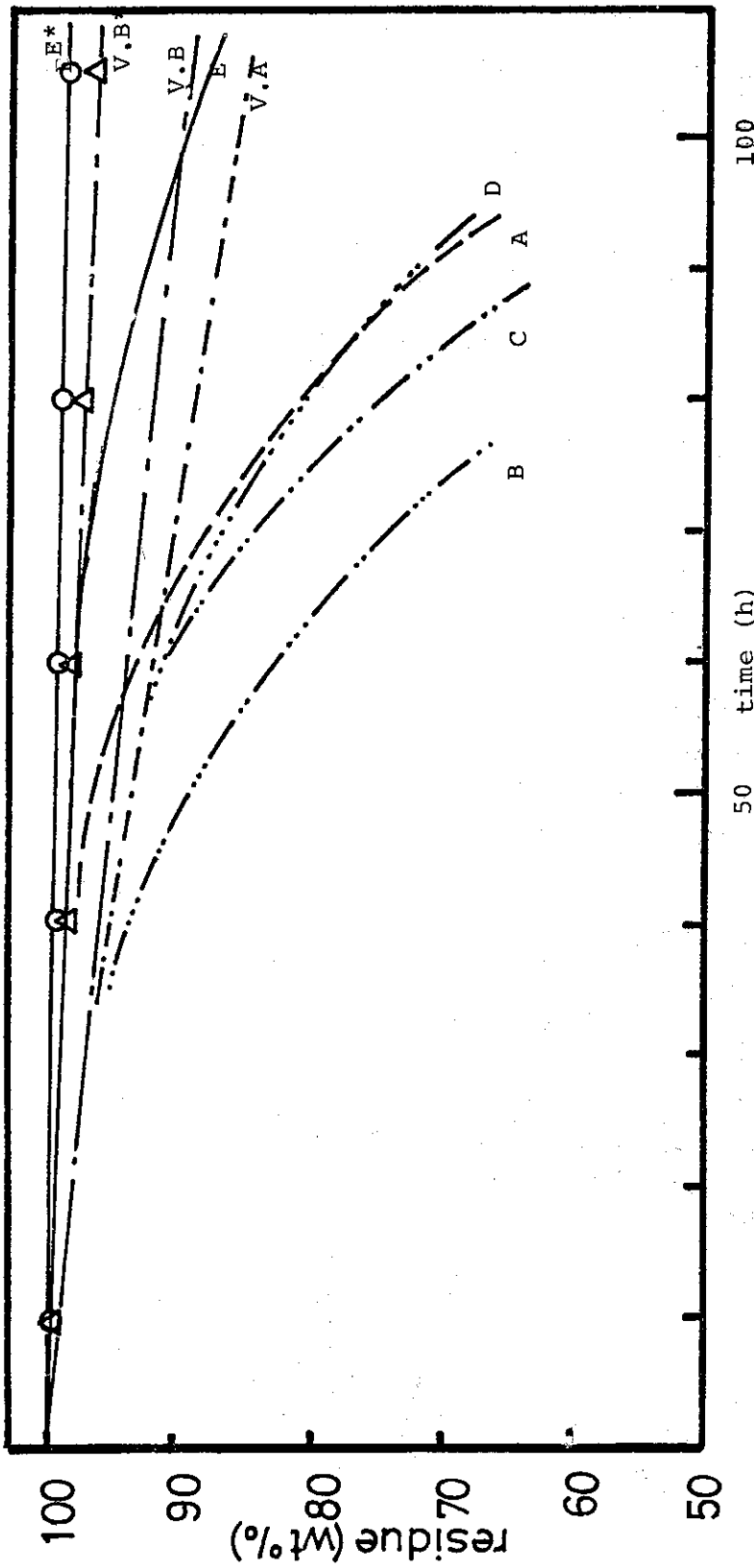


Fig. 10 Thermostability of the copolymer

— A; Solution polymerization (t-BuOH, C₂F₄/C₃H₆=75/25) at 300 C in air
 - - - B; (R-113, " / " = " / ")
 - · - · C; (" / " = " / ")
 - · · · D; (" / " = " / ")
 — E; Emulsion polymerization
 —○— E*;
 — V.A and V.B; Viton A and Viton B
 —△— V.B*; Viton B

at 260 C in air
 at 300 C in air
 at 260 C in air

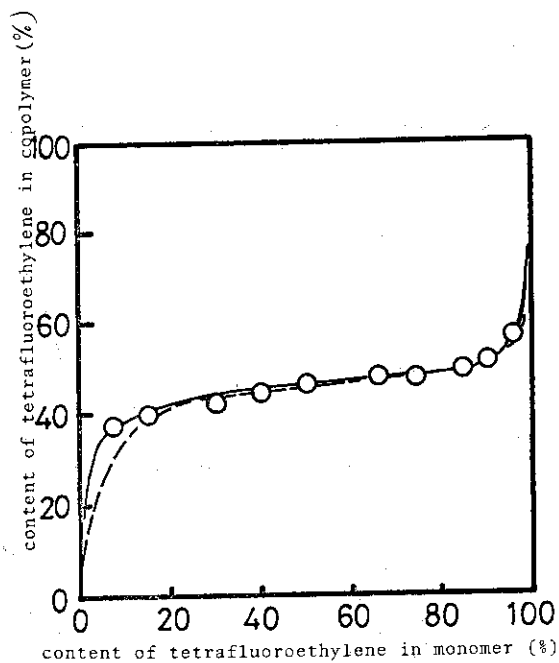


Fig. II Composition curve of tetrafluoroethylene

propylene system

dose rate; 3×10^5 R/h, irradi. temp.; -23 C

—○— observed curve

----- calc. curve

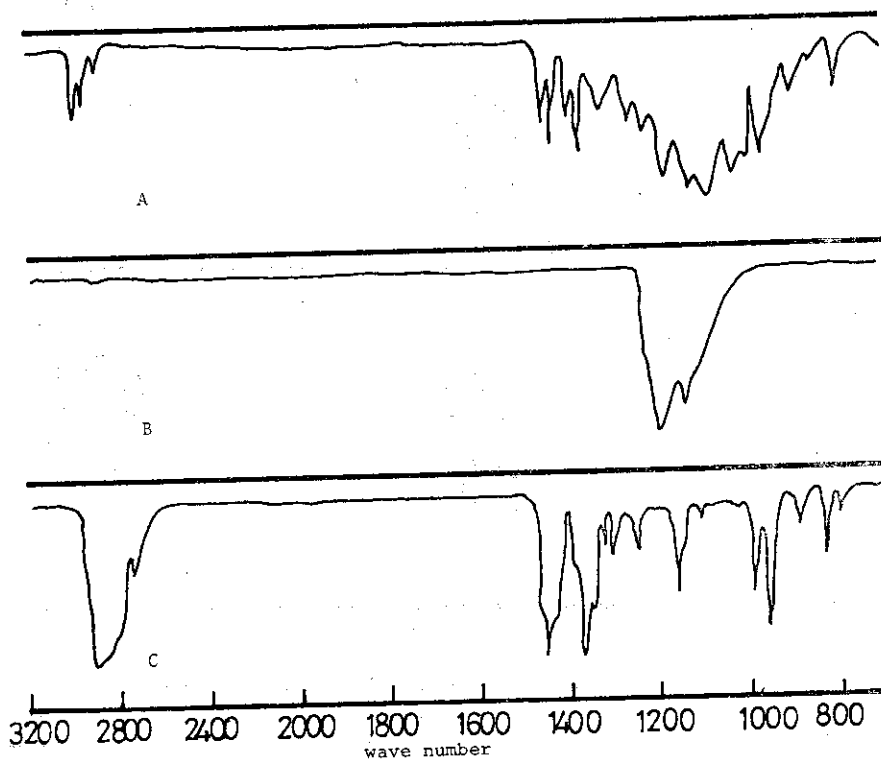


Fig. I2 IR spectra

A; $C_2F_4-C_3H_6$ copolymer

B; polytetrafluoroethylene

C; polypropylene

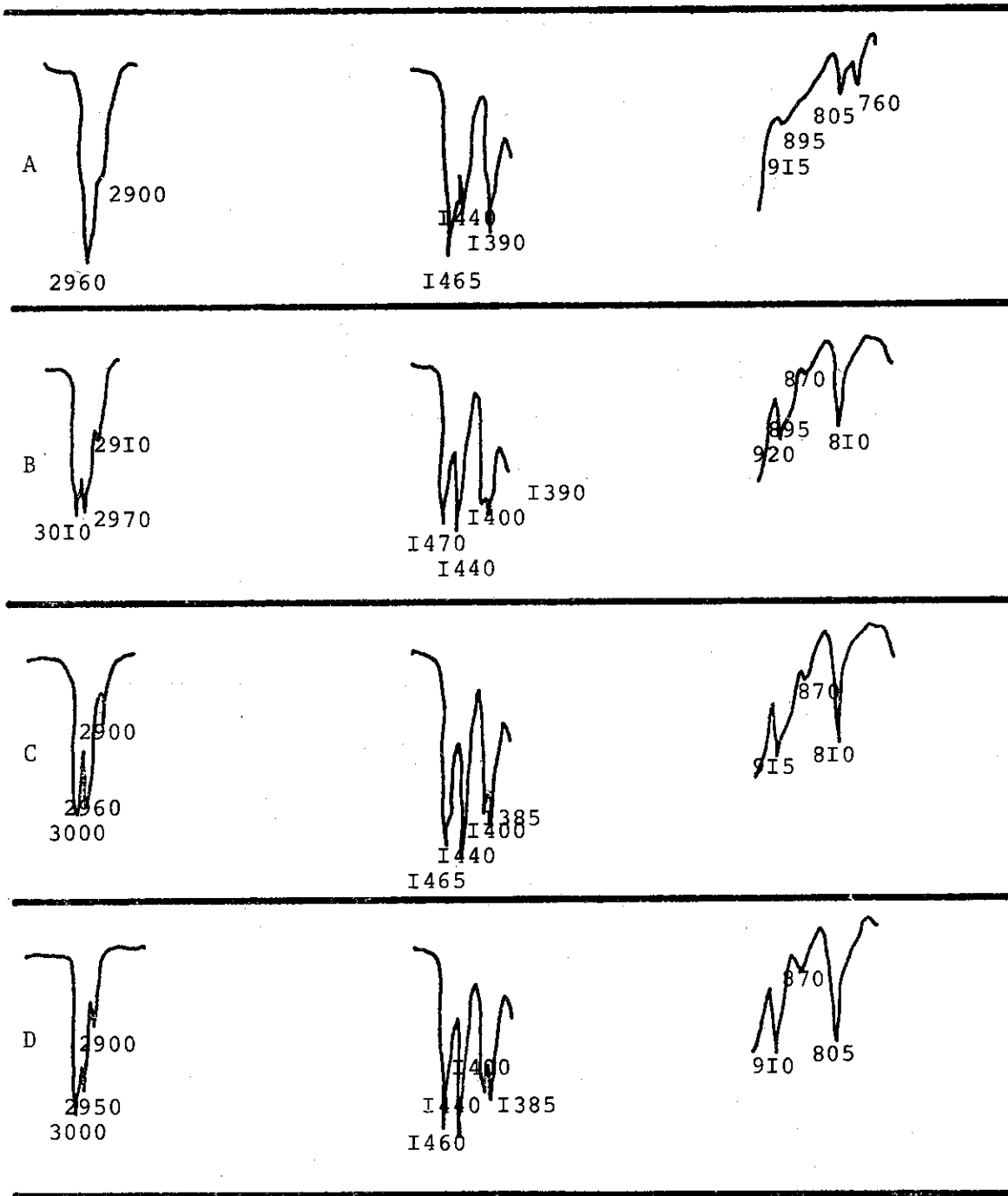


Fig. I3. Effect of monomer composition on IR spectrum

- A; C_2F_4 mole % ; 7% in monomer and 38% in copolymer
 B; C_2F_4 mole % ; 40% in monomer and 45% in copolymer
 C; C_2F_4 mole % ; 66% in monomer and 49% in copolymer
 D; C_2F_4 mole % ; 70% in monomer and 52% in copolymer

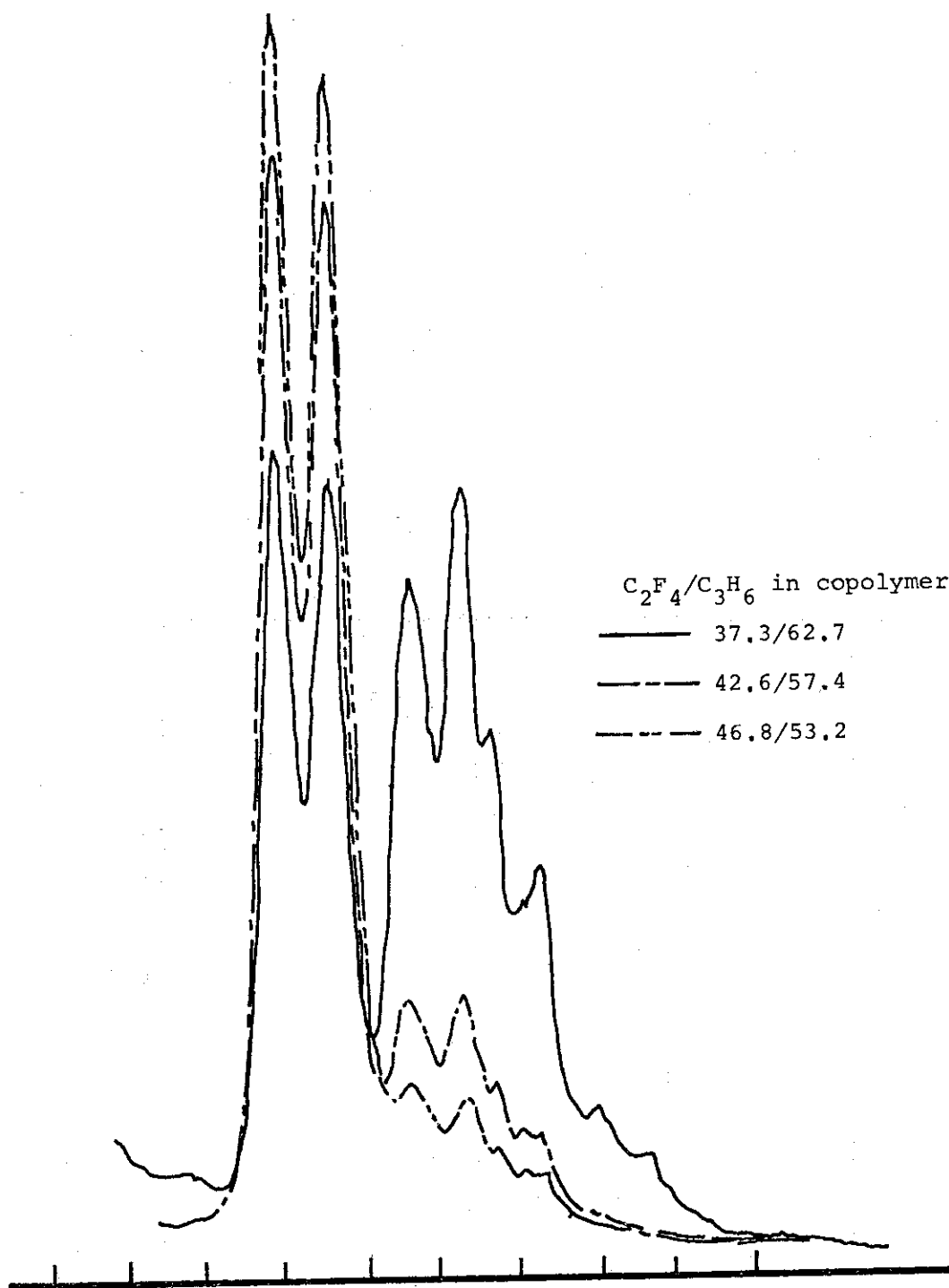


Fig. 14 1H NMR spectrum (100 MHz) of $C_2F_4-C_3H_6$ copolymer
solvent, $CHCl_3$; concentration, 10%; temp., room temp.;

Table 3 Assignment of ^1H NMR spectrum in $\text{C}_2\text{F}_4\text{-C}_3\text{H}_6$ copolymer

| Structure | Sequence | -value(^1H of CH_3) | |
|--|----------|---|------|
| $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ | FPP | 8.69 | 8.76 |
| $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-$ | FPP | 8.97 | 9.03 |
| $-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ | PPF | 8.86 | 8.93 |
| $-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-$ | PPP | 9.10 | 9.17 |

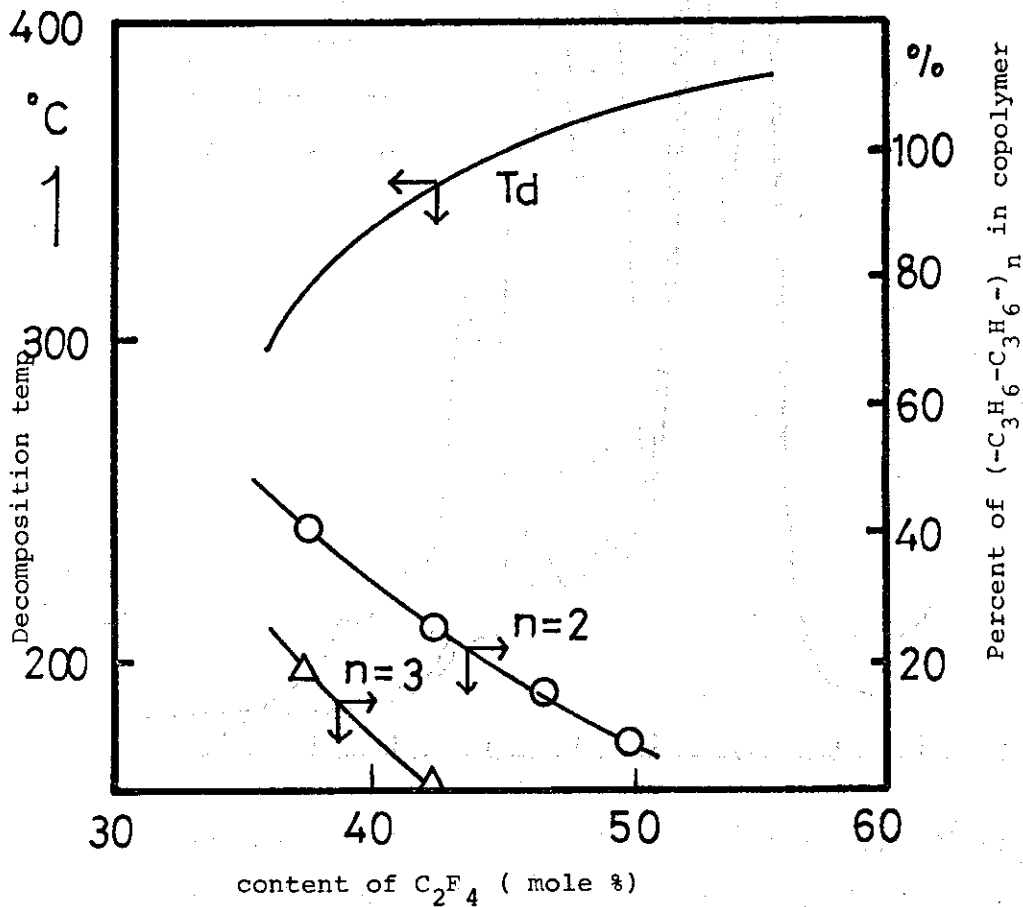


Fig. 15 Decomposition temperature vs. the sequence of propylene in copolymer

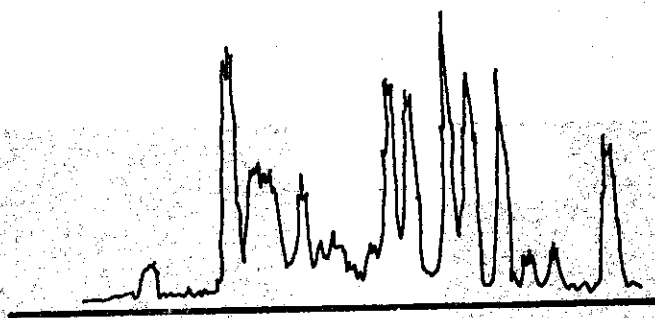


Fig. 16a ^{19}F NMR spectrum (94 MHz) of a $\text{C}_2\text{F}_4\text{-C}_3\text{H}_6$ copolymer
 ppm from $\text{C}_6\text{H}_5\text{CF}_3$
 solvent, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CF}_3$; concentration, 10%
 temp., room temp.;

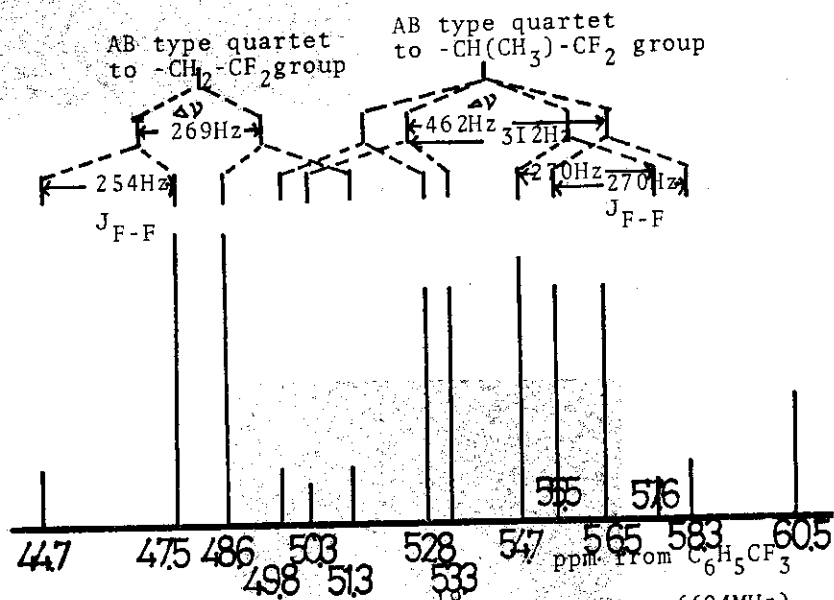


Fig. 16b Assignment of ^{19}F NMR spectrum ((94MHz)
 of $\text{C}_2\text{F}_4\text{-C}_3\text{H}_6$ copolymer

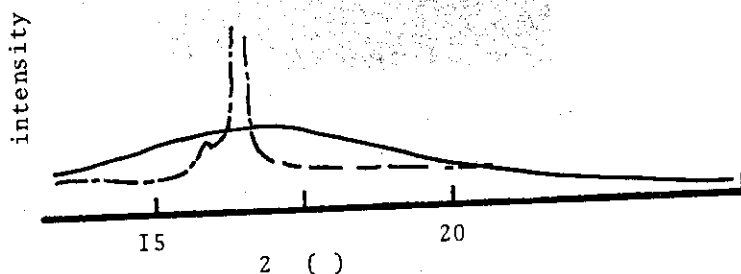


Fig. 17 X-intensity vs. Bragg angle
 — $\text{C}_2\text{F}_4\text{-C}_3\text{H}_6$ copolymer
 - - - polytetrafluoroethylene

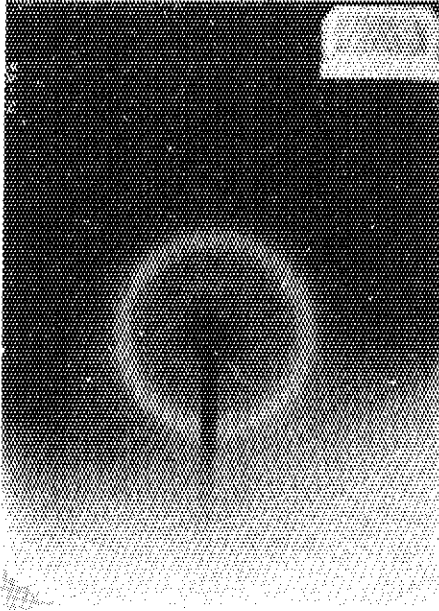


Fig. I8a
Sheet photograph of cold-drawn $C_2F_4-C_3H_6$
elastomer
non-elongated

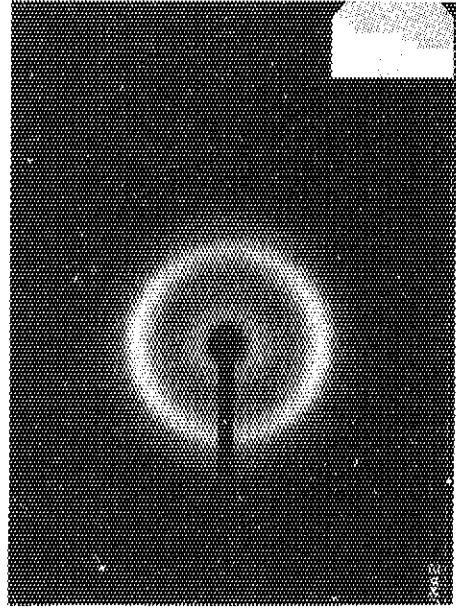


Fig. I8b
Sheet photograph of cold-drawn $C_2F_4-C_3H_6$
elastomer
100% elongated

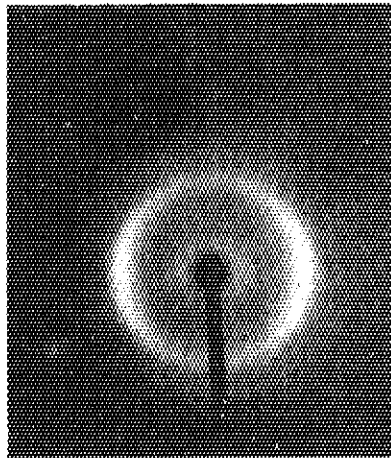


Fig. I8c
Sheet photograph of cold-drawn $C_2F_4-C_3H_6$
elastomer

Table 4 Exposure Test in Chemicals

| Chemicals | Vol. Change(%) | | Weight Change(%) | |
|--------------------------------|----------------|------------|------------------|------------|
| | Radiation* | Chemical** | Radiation* | Chemical** |
| H ₂ SO ₄ | 2.5 | 12.9 | -0.03 | 0.07 |
| HNO ₃ | 6.6 | 35.6 | 0.25 | 12.50 |
| HF | 14.5 | 13.4 | 0.15 | 1.67 |
| NaOH | 13.7 | 12.9 | -0.03 | -0.06 |
| Benzene | 67.6 | 194.0 | 29.2 | 35.1 |
| Ethylacetate | 101.8 | 201.3 | 56.2 | 97.6 |

* Radiation crosslinking

** Chemical vulcanization

Table 5 Comparative table of C₂F₄-C₃H₆ copolymer and other elastomer on the market

| Rubber | KelF-500 | Viton-A | EP-rubber | C ₂ F ₄ -C ₃ H ₆ rubber |
|--|----------|-----------------------|-----------|---|
| Maker | 3M | du Pont | du Pont | JAERI |
| Non-crosslinked | | | | |
| Feature | white | | colorless | colorless |
| Sp. gravity | 1.85 | 1.82 | | 1.49 |
| Tensile strength (kg/cm ²) | | 0.6 | ~ 1 | 22 |
| Elongation(%) | | 4000 | 200 | 1100 |
| 100% Youngs modulus(kg/cm ²) | | 6.1 | 2 | 10 |
| T _g (°C) | | -40 ~ -50 | -30 | > -10 |
| T _d (°C) | | 260 | 100 ~ 150 | 360 |
| \bar{M}_n | | 1.5 x 10 ⁵ | | 9.4 x 10 ⁴ |
| Content of fluorine (wt%) | 50 | 62 64 | | 53 |
| Crosslinked (Radiation 20 Mrad) | | | | |
| Tensile strength (kg/cm ²) | 148 | 186 | 180 | 180 |
| Elongation(%) | 450 | 180 | 350 ~ 450 | 400 |
| 100% Youngs modulus(kg/cm ²) | 56.3 | 67 | 160 | 15 |

Table 6 Exposure Test in BrF₃

| Sample | Filler | Exposure Time (day) | Before exposure | | | After exposure (%) | | |
|---------|------------|---------------------|--|--|----------------|----------------------|------------------|------------|
| | | | 100% Young's Modulus (kg/cm ²) | Tensile Strength (kg/cm ²) | Elongation (%) | 100% Young's Modulus | Tensile Strength | Elongation |
| TPE* | FEF-Carbon | 3 | 134 | 278 | 214 | 100 | 99 | 105 |
| TPE | FEF-Carbon | 26 | 134 | 278 | 214 | 165 | 86 | 89 |
| TPE | none | 26 | 9.7 | 102 | 487 | 98 | 87 | 93 |
| TPE | none | 105 | 9.7 | 102 | 487 | 120 | 90 | 98 |
| Viton | none | 3 | 14.3 | 41 | 321 | 109 | 130 | 98 |
| **Viton | *** | 26 | 48.6 | 163 | 246 | 26 | 17 | 25 |
| **Viton | *** | 105 | 48.6 | 163 | 246 | 20 | 20 | 20 |

* crosslinked by radiation

** chemical crosslinking

*** comparative value (If the value is 100%, there is no change before and after the test)

**** Material on the market