

JAERI-M

7418

ヘキサフルオルアセトンと α -オレフィン
との放射線共重合

1977年12月

松田 修・渡辺正次郎*・岡本次郎・石樽顕吉*

田畑米穂**・町 末男

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.

ヘキサフルオルアセトンと α -オレフィンとの放射線共重合

日本原子力研究所・高崎研究所・開発試験場

松田 修・渡辺正次郎^{*}・岡本 次郎
石樽 顕吉^{*}・田畑 米穂^{**}・町 末男

(1977年11月7日受理)

ヘキサフルオルアセトン(HFA)と種々の α -オレフィンとの放射線(γ 線)共重合をフロンR-113溶媒中で行い、 α -オレフィンのうち2-メチル-1-ペンテン(2MP)との共重合性が大きいことを見出した。本報告では、HFA-2MP系の重合反応の機構についてさらに詳細に検討した。

共重合は $-100^{\circ}\sim 0^{\circ}\text{C}$ の低温領域で行った。HFAと2MPは単独重合しにくい、共重合は種々のモノマー組成において起る。重合速度と分子量は 0°C より低温において大きくなる。室温以上では共重合は起らず、アダクトのみ生成する。共重合はカチオンスキャベンジャーによりある程度禁止され、ラジカルおよびアニオンスキャベンジャーによつては禁止されない。また、元素分析とNMRスペクトルから共重合体は等モル組成で、頭-尾および頭-頭あるいは尾-尾の2種類の構造を有することが明らかになった。これらの結果から、共重合はカチオン機構で進行し、交互共重合体が生成すると結論した。

* 東京大学工学部原子力工学科

** 客員研究員

Radiation-Induced Copolymerization of
Hexafluoroacetone with α -Olefin

Osamu MATSUDA, Shojiro WATANABE*, Jiro OKAMOTO,
Kenkichi ISHIGURE*, Yoneho TABATA* and Sueo MACHI
Pilot Scale Research Station, Takasaki Radiation
Chemistry Research Establishment, JAERI

(Received November 7, 1977)

Radiation-induced copolymerization of hexafluoroacetone (HFA) with α -Olefins higher than butene has been carried out in trichlorotrifluoroethane at -78°C . 2-Methyl-1-pentene (2MP) was found to copolymerize with HFA most readily.

In this report, the copolymerization of HFA with 2MP is described in detail. Copolymerization was carried out at low temperatures of $-100^{\circ} - 0^{\circ}\text{C}$. HFA and 2MP scarcely homopolymerize, but the copolymerization takes place in various monomer ratios. Highest polymerization rate and largest molecular weight are obtained in the temperature range of $-78^{\circ} - -40^{\circ}\text{C}$. Above room temperature, only adduct is formed and the copolymerization does not take place. Copolymerization is somewhat inhibited by a cation scavenger, but not by a radical and an anion scavenger. Elemental analysis and NMR spectra showed that the copolymer is equimolar and of head to tail and head to head or tail to tail structures. The copolymerization may thus proceed via a cation mechanism to give an alternating copolymer.

Key words: Hexafluoroacetone, α -Olefin, 2-Methyl-1-pentene,
Copolymerization, Radiation-Induced Polymerization,
Fluorine-Containing Polymer

* Faculty of Engineering, University of Tokyo

目 次

1. はじめに	1
2. 実験方法	2
2.1 試薬	2
2.2 重合方法	2
2.3 物性測定方法	2
2.3.1 分子量と分子量分布	2
2.3.2 IRスペクトル	2
2.3.3 NMRスペクトル	3
2.3.4 X線光電子分光 (ESCA)	3
2.3.5 元素分析	3
2.3.6 熱分析	3
3. 実験結果	4
3.1 HFAと高級 α -オレフィンの共重合	4
3.1.1 共重合反応性	4
3.1.2 共重合体のIRスペクトル	4
3.2 HFAと2MPの共重合	5
3.2.1 HFAと2MPの共重合反応	5
3.2.2 HFAと2MPの共重合体の構造と性質	6
3.3 アダクトの生成	8
4. 考察	24
謝辞	26
附録	27
文献	31

CONTENTS

1. INTRODUCTION
2. EXPERIMENTAL
 - 2.1. Chemicals
 - 2.2. Polymerization
 - 2.3. Measurement of Physical Properties
 - (a) Molecular Weight and Its Distribution
 - (b) Infrared Spectra
 - (c) NMR Spectra
 - (d) ESCA
 - (e) Elemental Analysis
 - (f) Thermal Analysis
3. RESULTS
 - 3.1. Copolymerization of HFA with High Order α -Olefins
 - (a) Reactivity
 - (b) Infrared Spectra of Copolymers
 - 3.2. Copolymerization of Hexafluoroacetone with 2-Methyl-1-Pentene
 - (a) Copolymerization Reaction
 - a. Effects of Impurities
 - b. Effects of Solvents
 - c. Effects of Monomer/Solvent Ratios
 - d. Time-Conversion Curves
 - e. Effect of Dose Rate
 - f. Effects of Monomer Compositions
 - g. Effects of Additives

(b) Structure and Physical Properties of Copolymer

- a. Composition of Copolymer
- b. Infrared Spectra of Copolymer
- c. NMR Spectra of Copolymer
- d. ESCA of Copolymer
- e. Physical and Chemical Properties of Copolymer
 - i. Molecular Weight
 - ii. Thermal Properties
 - iii. Solubility

3.3. Formation of Adduct

4. DISCUSSION

ACKNOWLEDGMENT

APPENDIX

REFERENCES

1. はじめに

1941年にアセトン⁽¹⁾を直接フッ素化して得られた多くの生成物のなかから単離されたのが、ヘキサフルオールアセトン(HFA)に関する研究の最初である。その後、1950年から1965年にかけてHFAの化学的および物理的性質についてかなり徹底的に研究され、また、いくつかの新しい合成法が見出されている。

HFAはFの電子吸引性のために極めて電子密度の低い状態にあるカルボニル基を有するのが特徴である。HFAは単独重合しにくい⁽¹⁾が、種々のビニルモノマーと共重合する。HFAが共重合のコモノマーとして使用されるようになったのは1966年頃からである。まず、Howardらはエチレン、プロピレン、ブテン-2、酢酸ビニル、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、テトラフルオールエチレンと60℃以上の比較的高温度でラジカル開始剤を用いて共重合を行った⁽²⁾。Littらもまた60℃で酢酸ビニルとの共重合を行った⁽³⁾。いずれの共重合も生長ラジカルのカルボニル基のCへの攻撃によりフリーラジカル機構で進むと考えられている。しかし、HFAの挙動は複雑で、カルボニルのオキシラジカルは分子内水素を引抜いてフルオリソプロパノール基を生成するとともに、水素引抜個所から新たなラジカル鎖の生長が起ることも見出されている。

一方、田畑らはHFAと α -オレフィンとの放射線共重合を-100℃から0℃までの比較的低温度で詳細に研究し、イオン機構で重合が進むことがあることを明らかにした⁽⁴⁾。それによれば、HFAとエチレンとは、その共重合反応の温度依存性と添加剤効果とから、-35℃以下の温度ではイオン機構、おそらくカチオン機構で共重合が進み、交互共重合体を生成するが、それよりも高温ではラジカル機構も含まれる。さらに、プロピレンとイソブチレンについても検討しているが、HFAとプロピレンは共重合するもののその速度はエチレンの場合にくらべてかなり遅いことを見出している。HFAとイソブチレンは0℃において共重合せず、両モノマーの2:1のアダクトのみが生成すること、および、-78℃ではアダクトの生成のほかになぜか重合物が生成することを見出している。

HFAの重合挙動はこのように極めて変化に富んでおり興味深い。また、従来の研究の対象とされたエチレン、プロピレン、イソブチレン等よりも高級な α -オレフィンとの共重合反応性も興味がある。本研究はこのように見地からHFAと高級 α -オレフィンとの共重合反応性を放射線法により検討し、さらにその重合挙動と得られた共重合体の構造とから重合機構を考察しようとするものである。

2. 実験方法

2.1 試薬

HFAはMatheson Gas Products Co.Ltd,製のをシリカゲルのカラムを通過させた後、真空下で数回トラップ・ツウ・トラップ法で精製して使用した。 α -オレフィン¹⁾は東京化成(株)製のを蒸留した後、使用した。HFAおよび α -オレフィンの性質については附録を参照されたい。溶媒は市販品をCaH₂で乾燥して使用するか、あるいはそのまま使用した。添加剤等のその他の試薬は市販品特級をそのまま使用した。

2.2 重合方法

反応容器としては、0℃以下の実験には内容積20mlのバイレックスガラスアンプルを使用し、室温以上の実験には内容積30mlのステンレススチール製のオートクレーブを使用した。

α -オレフィンおよび溶媒はその所定量を反応容器に入れた後、固化脱気融解を繰返した。これに、精製したHFAの所定量をトラップして仕込んだ後、液体窒素温度でさらに数回固化脱気融解を繰返し、溶封又はバルブを閉じた。

照射は-100℃から室温までの各種温度で静置したままCo-60 γ 線を所定時間照射した。

照射後、未反応のHFA、 α -オレフィンおよび溶媒を蒸発させた残渣を50℃で恒量になるまで減圧乾燥(約50hr必要)し、秤量した。

2.3 物性測定方法

2.3.1 分子量と分子量分布

共重合体の分子量と分子量分布は液体クロマトグラフィー(Waters Associates, ALC-201)を使用して測定した。カラムとしてポアサイズ10³, 10⁴, 10⁵および10⁶ Åの μ -styragelを使用した。溶媒としてテトラヒドロフランを使用し、室温(25℃)で測定した。数平均分子量への換算は蒸気圧降下式オスモメータを使用し、テトラヒドロフラン溶媒、30℃にてベンジルを基準物質として定めた数平均分子量の結果をもとにして行った。

2.3.2 IRスペクトル

共重合体のIRスペクトルはHitachi Perkin-Elmer 225スペクトロメータを使用して、KBr法により測定した。共重合体のテトラヒドロフラン溶液をKBr錠剤に塗布した後、乾燥して溶媒を除去してから測定した。

2.3.3 NMRスペクトル

共重合体の ^{19}F NMRスペクトルは94MHzで日本電子(株)製NMRスペクトロメータJNM-PS-100(JEOL)を使用して60℃で測定した。内部基準としてベンゾトリフルオライドを使用し、ケミカルシフト Φ^* (ppm)はベンゾトリフルオライドからのケミカルシフトに63.7(ベンゾトリフルオライドの Φ^* 値)を加えてその値とした。

^1H NMRスペクトルは100MHzで内部基準にテトラメチルシラン(TMS)を使用して50℃で測定した。

2.3.4 X線光電子分光分析(ESCA)

非分散型電子分光分析装置, Du Pont 社製650Bを用いて測定を行った。陽極はマグネシウム(1253eV), 試料6mmφフィルム状, 常温, 10^{-7} torrの真空度, 走査速度は0.2V/sec, 走査モード: 2, である。走査範囲は C_{1s} の場合は300~280eV, F_{1s} の場合は695~685eV, O_{1s} の場合は540~530eVであった。なお, 試料は絶縁体であるので測定時の帯電の影響を避けるため試料に金蒸着を施し, 電気的コネクタールとして同時にピーク位置補正の内部標準とした。(Au 4f7/2: 結合エネルギー84eV)

2.3.5 元素分析

共重合体の組成はC, Hの元素分析の結果から計算した。C, Hの元素分析はガスクロマトグラフ方式のC, H, Nアナライザー(三田村理研(株)製)を使用して行った。Clの元素分析はフラスコ燃焼法により行った。試料をフラスコ内の白金バスケットに載せ, 酸素雰囲気中で燃焼し, 分解ガスを H_2O_2 に吸収させ, HClとしたものを AgNO_3 で滴定定量した。Fの元素分析はアリザリンコンプレクソン法により行った。試料をフラスコ内の白金バスケットに載せ, 酸素雰囲気中で燃焼し, 分解ガスを H_2O_2 に吸収させ, HFとしたものをアルフッソン(ドータイト試薬(株)製)を用いて比色定量した。

2.3.6 熱分析

共重合体の熱分解温度は理学電気製TGAを使用し, 空气中及び窒素中における5℃/minの昇温に伴う減量曲線の変化点から決定した。

共重合体のガラス転移点は理学電気製TMAを使用し, ペネトレーション法により測定した。

3. 実験結果

3.1 HFAと高級 α -オレフィンの共重合反応

3.1.1 共重合反応性

HFAと1-ペンテン, 1-ヘキセン, 1-オクテン, 2-メチル-1-ブテン, 2-メチル-1-ペンテン(2MP), 3-メチル-1-ブテン, あるいは4-メチル-1-ペンテンとを -78° あるいは -100°C の溶媒中で照射したときの生成物の収率をTable 1に示す。

使用した α -オレフィンはいずれもHFAと混和しない。また, モノマーは二塩化メチレン, クロロホルムに均一に溶解しない。R-113溶媒にはよく溶け, 2MPについてみるとR-113溶媒中での収率は著しく多くなっている。モノマーと溶媒の比率は収率にほとんど影響しない。 -78° と -100°C の場合を比較すると, -78°C における方が収率は大きい。また, α -オレフィンのうち2MPの収率が最も大きかった。生成物はいずれもオイル状ないしはグリース状のものであった。

3.1.2 共重合体のIRスペクトル

Fig. 1aにHFAのIRスペクトルを示す。⁽⁵⁾ Fig. 1bに1-ヘキセン及びHFAと1-ヘキセンのR-113溶液を照射したときの生成物のIRスペクトルを示す。1-ペンテン, 1-オクテンについても同様のスペクトルが得られる。Figure 1.Cに2MP, 2MPのホモポリマー, 及びHFAと2MPのR-113溶液を照射したときの生成物のIRスペクトルを示す。2-メチル-1-ブテン, 3-メチル-1-ブテン, 及び4-メチル-1-ペンテンについても同様のスペクトルが得られる。

$2940\sim 2855\text{cm}^{-1}$ にあらわれるC-H結合の吸収はHFAとの混合物を照射したときの生成物のいずれのスペクトルにも観察される。また, α -オレフィンモノマーのスペクトルにおいて明瞭に観察される 1640 と 1000cm^{-1} のC=C結合の吸収はHFAとの混合物を照射したときの生成物および α -オレフィンのホモポリマーのスペクトルでは消失している。このことはHFAと α -オレフィンの混合物の照射による生成物では α -オレフィンの単位の挿入は確実であり, かつ, その2重結合が開いていることを示している。また, $1250\sim 1110\text{cm}^{-1}$ にあらわれる非常に強いC-F結合の吸収が観察されることからHFAの単位の挿入も確実である。また, HFAは単独重合せず, α -オレフィンの単独重合も無視できる。これらの事実からHFAと α -オレフィンの混合物の照射による生成物はHFAと α -オレフィンとの共重合体であることは明らかである。そして, HFAのスペクトルにみられるC=O結合の吸収がこの共重合体のスペクトルにおいて消失していることから, この共重合体はHFAのC=O結合と α -オレフィンのC=C結合とが開いて重合したものと考えられる。

3.2 HFAと2MPの共重合

3.2.1 HFAと2MPの共重合反応

(1) 不純物等の影響

この共重合反応がイオン機構である可能性を考慮して重合に及ぼす不純物の影響を検討した。通常の精製方法(2.1 試薬参照)に対し、次の精製方法による場合の重合速度の比較をTable 2に示す。

精製方法

HFA	ガスをシリカゲルカラムを通し、トラップ・ツウ・トラップ法により精製。
2MP	CaH ₂ を投入して一夜脱水した後、減圧蒸留。
R-113	2MPと同様にして精製

Table 2の結果から明らかなように、モノマー及び溶媒を精製しても重合結果はほとんど変わらない。

次に、反応容器としてガラスアンプルを使用した場合のアンプルのベーキング効果をTable 3に示す。この結果から明らかなように、反応容器のベーキング効果は認められない。

(2) 溶媒の効果

HFAと2MPとは親和性があまりなく、溶け合わないため、塊状重合による重合収率は極めて小さい。

フロン(R-22, 113, 114), 二塩化メチレン, クロロホルム, ブチルクロライド, テトラヒドロフラン, ジメチルホルムアミドおよびトルエン中で照射した場合の重合収率をTable 4に示す。

モノマーは二塩化メチレン, クロロホルム, ブチルクロライド, トルエンに溶けない。フロン, テトラヒドロフラン, ジメチルホルムアミドには溶け、照射後も均一な液相を保つ。フロン溶液中では共重合は比較的よく進行する。なかでも、R-113溶液中での収率が大きい。テトラヒドロフランおよびジメチルホルムアミド溶液中では共重合は抑制される。共重合に対する溶媒の誘電率の影響は小さい。

以下の実験ではR-113を溶媒として使用した。

(3) モノマー・溶媒比の効果

R-113溶液系について、モノマー・溶媒比の効果をTable 1に示す。

モノマー・溶媒比の効果は小さい。

以下の実験ではモノマー・溶媒比を1.0とした。

(4) Time-Conversion 関係

モノマー組成あるいは温度を変化させたときのTime-Conversion関係をFig.2に示す。

Time-Conversion関係はいずれも直線関係となり、誘導期はほとんど観察されない。この直線の勾配(Conversion/hr)をもって重合速度とした。

Time-分子量の関係をFig.3に示す。照射時間5 hr 以後は分子量の変化はほとんど認められない。

(5) 線量率の効果

重合速度と分子量に対する線量率の効果を図4に示す。

重合速度は線量率の0.7乗に比例し、分子量は -0.3 乗に比例する。この事実から、停止反応は1分子的なものと2分子的なものが混在していると考えられる。

(6) 反応温度の効果

重合速度と分子量に対する反応温度の効果を図5に示す。

重合速度は $-21 \sim -78$ ℃の範囲で0℃のときよりも大きく、 -40 ℃で最大となる。0℃および -100 ℃では重合速度は小さい。分子量は温度の低下とともに増加し、 -78 ℃で最大となる。

なお、室温以上では、共重合は起らないが、白色針状結晶のアダクトが生成する。これについては3.3で詳細に述べる。

(7) モノマー組成の効果

0℃および -78 ℃における重合速度および分子量に対するモノマー組成の効果を図5に示す。なお、塊状重合の結果も合わせて示す。

重合速度はいずれの温度においてもHFA 50~75モル%の範囲で最大になる。分子量はHFA 25~75モル%の範囲でほぼ一定である。溶液重合の結果と塊状重合の結果とは同様の傾向を示す。

(8) 添加物の効果

重合機構を明らかにするために、添加物の効果を検討した。Table 6にその結果を示す。

クロロホルム、四塩化炭素、六フッ化硫黄などのアニオン重合の禁止剤の添加により重合は禁止されない。ジフェニルピクリルヒドラジル(DPPH)、ヒドロキノンなどのラジカル重合の禁止剤も禁止しない。ヨウ素が禁止効果を有する唯一のラジカル重合禁止剤である。水、アミン類、アルコール類などのカチオン重合の禁止剤の添加により重合はやや抑制される。

3.2.2 HFAと2MPの共重合体の構造と性質

(1) 共重合体の組成

0℃および -78 ℃において得られる共重合体の組成とモノマー組成の関係をFig.6に示す。

共重合体組成曲線は0℃と -78 ℃とは異なる。 -78 ℃では共重合体組成はモノマー組成によりほとんど変化しないが、0℃ではモノマー組成の影響をより強く受ける。 -78 ℃における共重合体組成は等モル組成とはならず、HFA単位の多い構造となっている。これに対して、0℃における共重合体組成はモノマー組成が等モルのとき等モルとなる。また、 -78 ℃における塊状重合によって得られた共重合体の組成は溶液重合の結果とほぼ一致する。

溶液重合によって得られる共重合体は1~3%のClを含有する。これは溶媒分子の放射線分解生成物が重合開始となることを示す。

(2) 共重合体のIRスペクトル

-78 ℃、等モルモノマー組成の溶液重合で得られた共重合体のIRスペクトルを図1cに示す。IRスペクトルの特徴は3.1.2で述べた。

(3) 共重合体のNMRスペクトル

-78℃, 等モルのモノマー組成の溶液重合で得られた共重合体の ^{19}F NMRスペクトルをFig.7に, ^1H NMRスペクトルをFig.8に示す。0℃および-100℃で得られた共重合体の ^{19}F NMRスペクトルをFig.9に, ^1H NMRスペクトルをFig.10に示す。

^{19}F NMRスペクトルにおいて, 73.4 ppmおよび約67 ppmの位置に2つの multiplets が観測され, 76.2および77.7 ppmの位置にも弱い吸収が観測される。67 ppmの吸収に対する73.4 ppmの吸収の相対強度比は共重合体組成に無関係であるが, 試料の重合温度にやや依存する。特に, 微細構造のうち, 72.8 ppmの強度は重合温度により顕著に影響される。

-78℃で得られた共重合体のそれは最も弱く, 0℃で得られたもので最も強くなっている。すなわち, 72.8 ppmの強度は分子量と関係があり, 分子量の小さいものほど強度は強くなっている。76.2と77.7 ppmの吸収の相対強度は共重合体のHFA含有率とともに増加する。 ^1H NMRスペクトルはやや複雑である。吸収の仮の帰属とFig.8に示す。

(4) 共重合体のESCA

C_{1s} , F_{1s} のスペクトルをFig.11に示す。HFA-2MP共重合体の CF_3 , $\text{CF}_3-\text{C}-\text{O}-$, $\text{C}-\text{O}-$ のCに関する1sの結合エネルギー ΔE_{gr} は

$$\Delta E_{gr} = K [1 - \exp(-0.25(X_{gr} - X_c)^2)]$$

で求めることができる。ここで, X_{gr} および X_c はそれぞれ置換基および炭素の電気陰性度を示し, $X_c=2.5$ で K は X_{gr} がF原子の電気陰性度4.0になるように定める。ここでは, CF_3 基の化学シフトから $K=6.50$ が得られ, 文献値(6)の $K=6.49$ とよく一致する。また, CF_3 の電気陰性度 X は3.1で与えられており, この値を用いて CF_3-C の化学シフトは求めることができる。化学シフトの計算値とピーク面積, および面積比をTable 7に示す。

F_{1s} の面積は 49.65 cm^2 であるが, この値は $\text{F}_{1s}/\text{C}_{1s}=4$ を用いて求めたものである。標準物質としてポリテトラフルオロエチレンを用い, $\text{F}_{1s}/\text{C}_{1s}$ を求めると本装置に関しては4.49を得た。この値を用いてこの場合における面積を求めると4.423となる。

O_{1s} に関しては, 試料中のエーテル結合および不純物として存在する酸素のため複雑なピークを示す。Fig.12に O_{1s} に関するESCAによるスペクトルを示す。

(5) 共重合体の物理的および化学的性質

a) 分子量

-21℃以下の低温で得られた共重合体は白色グリース状であり, 0℃で得られたものは褐色オイル状であった。

液体クロマトグラフから求めた共重合体の分子量はFig.4, Table5および6に示す通りである。

b) 熱的性質

-78℃, 種々の組成で得られた共重合体の熱分解温度の測定結果をTable 8に示す。

また, これらの共重合体のガラス転移点はいずれも16~17℃であった。

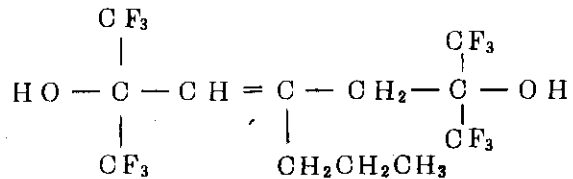
c) 溶媒

共重合体はテトラヒドロフラン, R-113, アセトン, ジエチルエーテル, クロロホルム, メチルアルコールによく溶ける。水, 石油ベンジン, 石油エーテルには溶けない。

3.3 アダクトの生成

3.2.1 (6)で触れたように、室温以上の反応温度では共重合は起らず、白色針状結晶のみが生成する。Table 9 に生成物の収率を示す。溶媒が存在すると収率は大きく低下する。

生成物の IR スペクトルを Fig. 9 に示す。共重合体のスペクトルにはない 3400cm^{-1} 附近の OH の吸収が観察される。生成物の ^1H および ^{19}F NMR スペクトルを Fig. 10, 11 に示す。これらの結果から、この生成物は次に示すような HFA:2MP=2:1 のアダクトであると推定された。



生成物の元素分析の結果は C 34.62%, H 2.93% であつた。これは上の構造式における C 34.62%, H 2.88% の理論値とよく一致する。

このアダクトの融点は 94°C であつた。

Table 1 Copolymerization of HFA with α -Olefins in Solvents

Reaction conditions: Initial monomer composition (HFA/ α -olefin molar ratio), 1.0; Dose rate, 5×10^5 rad/hr.

α -Olefin	Solvent	Monomer /Solvent (Vol. ratio)	Miscibility	Temp. (°C)	Irrad. Time (hr)	Conversion (Wt.%)	Conversion /hr (Wt.%/hr)
1-Pentene (C=C-C-C-C)	CFCl ₂ CF ₂ Cl (R-1113)	1.0	Homo.	-78	16.0	2.1	0.13
	R-1113	2.0	Homo.	-78	16.0	2.0	0.13
	CH ₂ Cl ₂	0.5	Hetero.	-78	16.0	4.1	0.26
1-Hexene (C=C-C-C-C-C)	R-1113	1.0	Homo.	-78	19.5	3.1	0.16
	CH ₂ Cl ₂	2.0	Homo.	-78	16.0	1.0	0.063
1-Octene (C=C-C-C-C-C-C)	R-1113	1.0	Hetero.	-78	16.0	2.6	0.16
	CH ₂ Cl ₂	1.0	Homo.	-78	16.0	4.0	0.25
2-Methyl-1-butene (C=C-C-C-C)	R-1113	2.0	Homo.	-78	16.0	3.3	0.21
	R-1113	2.0	Homo.	-78	16.0	1.2	0.075
2-Methyl-1-pentene (2MP) (C=C-C-C-C-C)	R-1113	1.0	Homo.	-78	16.0	15.7	0.98
	R-1113	2.0	Homo.	-78	16.0	17.6	1.10
	R-1113	1.0	Homo.	-100	9.0	4.8	0.53
3-Methyl-1-butene (C=C-C-C-C)	CH ₂ Cl ₂	0.5	Hetero.	-78	16.0	5.1	0.32
	CH ₂ Cl ₂	0.72	Hetero.	-78	16.0	5.4	0.34
	CHCl ₃	0.72	Hetero.	-78	16.0	6.3	0.39
4-Methyl-1-pentene (C=C-C-C-C-C)	R-1113	1.0	Homo.	-78	16.0	1.4	0.088
	R-1113	2.0	Homo.	-78	16.0	1.3	0.081
	R-1113	1.0	Homo.	-100	9.0	0.35	0.0039
4-Methyl-1-pentene (C=C-C-C-C-C)	R-1113	1.0	Homo.	-78	19.5	3.1	0.16
	R-1113	2.0	Homo.	-78	16.0	1.6	0.10
	R-1113	1.0	Homo.	-100	9.0	0.61	0.068

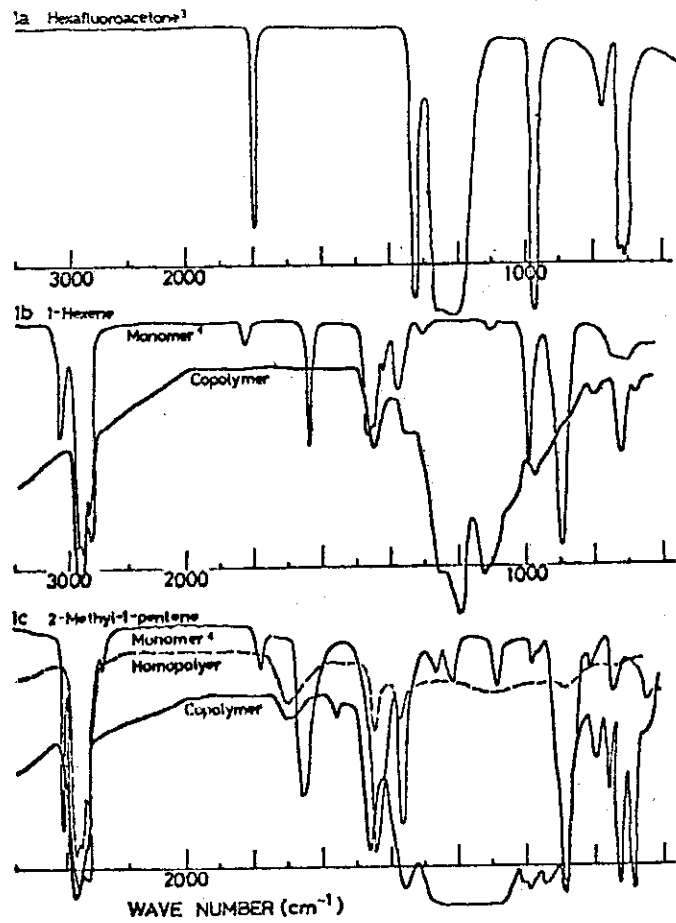


Fig. 1 Infrared spectra of hexafluoroacetone, α -olefins, and their copolymers.

Table 2 Effect of Impurity on the Copolymerization

Reaction conditions: Initial monomer composition (HFA/2MP molar ratio), 1.0; Solvent R-113; Monomer concentration (monomer/solvent volume ratio), 1.0; Temperature, -78°C ; Dose rate, 5×10^5 rad/hr; Irradiation time, 16.0 hr.

	Conversion (%)	Conversion/hr (%/hr)
Purified by the standard method	15.7	0.98
	17.6	1.1
Purified by the special method	16.2	1.0
	17.4	1.1

Table 3 Effect of Baking the Ampoule on the Copolymerization

Reaction conditions: Initial monomer composition (HFA/2MP molar ratio), 1.0; Solvent, R-113; Monomer concentration (monomer/solvent volume ratio), 1.0; Temperature, -78°C ; Dose rate, 5×10^5 rad/hr; Irradiation time, 16.0 hr.

Baking method	Conversion (%)	Conversion/hr (%/hr)
Red heated in vacuum	15.3	0.96
Dried in air oven at 107°C	15.0	0.94
No baking	16.2	1.0
	17.4	1.1

Table 4 Effect of Solvent on the Copolymerization

Reaction conditions: Initial monomer composition (HFA/2MP molar ratio), 1.0; Monomer concentration (monomer/solvent volume ratio), 1.0; Temperature, -78°C ; Dose rate, 5×10^5 rad/hr; Irradiation time, 16.0 hr.

Solvent(ϵ_r)	Miscibility	Conversion (%)	Conversion/hr (%/hr)
CH_2Cl_2 (8.9)	Hetero.	5.4*	0.34
$\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ (7.4)	Hetero.	11.5	0.72
R-22 (6.1)	Homo.	13.9	0.87
CHCl_3 (5.9)	Hetero.	6.3*	0.39
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ (2.4)	Hetero.	2.6	0.16
R-114 (1.8)	Homo.	14.6	0.91
R-113 (1.7)	Homo.	17.6	1.1
THF	Homo.	5.9	0.37
DMF	Homo.	1.1	0.07
None	Hetero.	3.2	0.20

* Monomer concentration, 0.72.

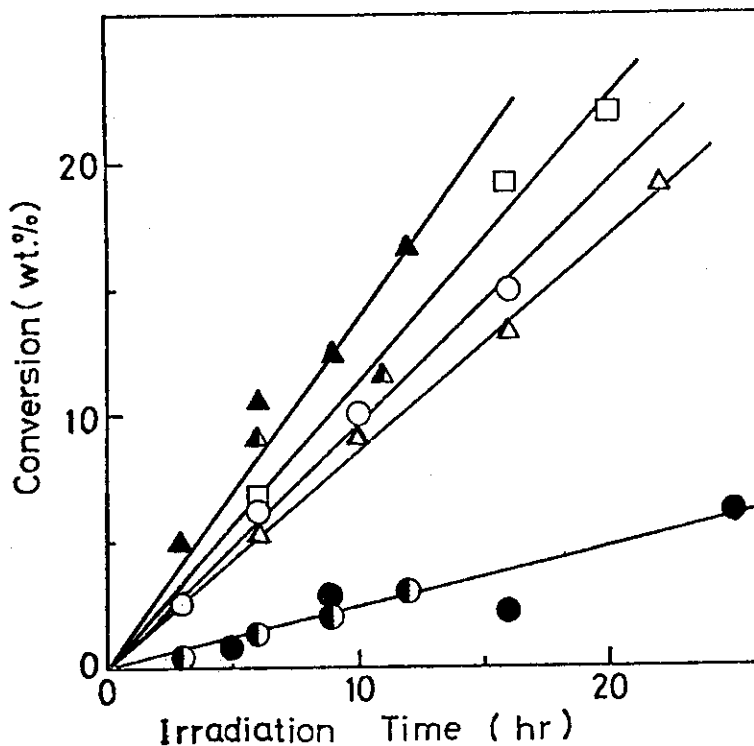


Fig. 2 Time-conversion curves
 Reaction conditions : dose rate, 5.0×10^5 rad/hr;
 (●) HFA in monomer mixture, 50 mole %, temperature, 0°C ;
 (▲) 50 mole %, -21°C ; (▲) 50 mole %, -40°C ;
 (○) 50 mole %, -78°C ; (●) 50 mole %, -100°C ;
 (□) 75 mole %, -78°C ; (△) 25 mole %, -78°C .

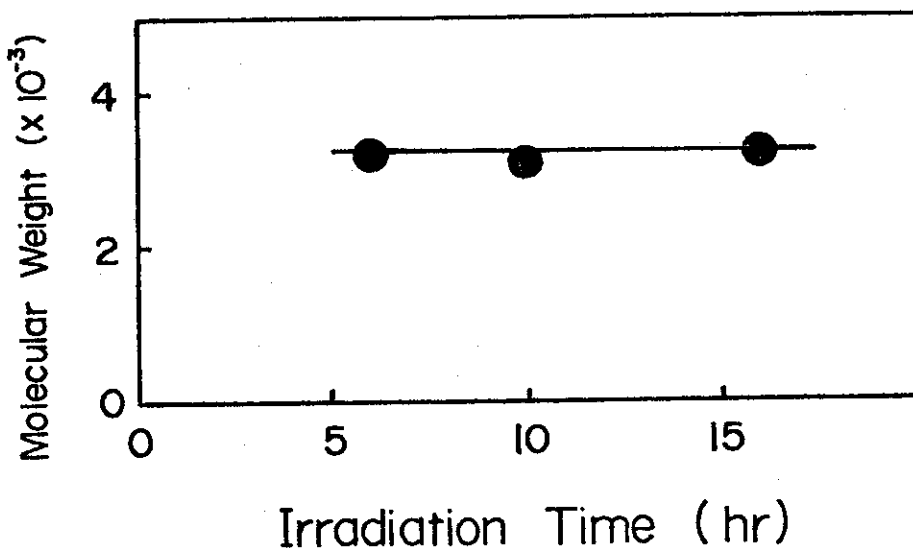


Fig. 3 Relation between time and molecular weight.
 Reaction conditions: dose rate, 5.0×10^5 rad/hr;
 HFA in monomer mixture, 50 mole %; temperature, -78°C .

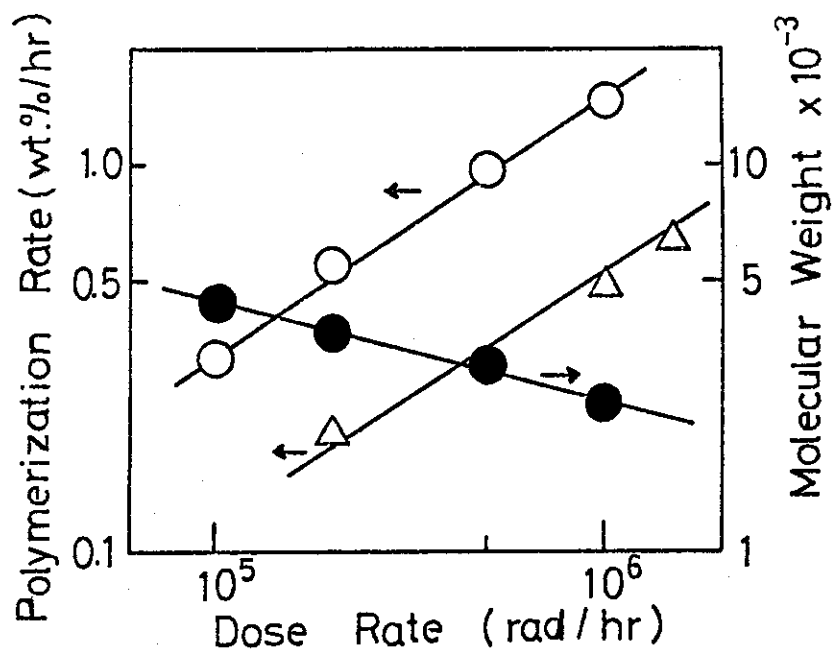


Fig. 4 Effect of dose rate on the copolymerization rate and the molecular weight
 Reaction conditions : HFA in monomer mixture,
 50 mole %; (○,●) temperature 0°C, (△) - 100°C

Table 5 Effect of Temperature on the Copolymerization

Reaction conditions: Initial monomer composition (HFA/2MP molar ratio), 1.0; Solvent, R-113; Monomer concentration (monomer/solvent volume ratio), 1.0; Dose rate, 5×10^5 rad/hr; Irradiation time, 16.0 hr.

Temperature (°C)	Copolymerization rate (R_p) (%/hr)	Molecular weight (M_n) ($\times 10^{-3}$)
0	0.24	0.96
-21	1.2	1.7
-40	1.4	2.3
-78	1.1	3.6
-100	0.25	1.8

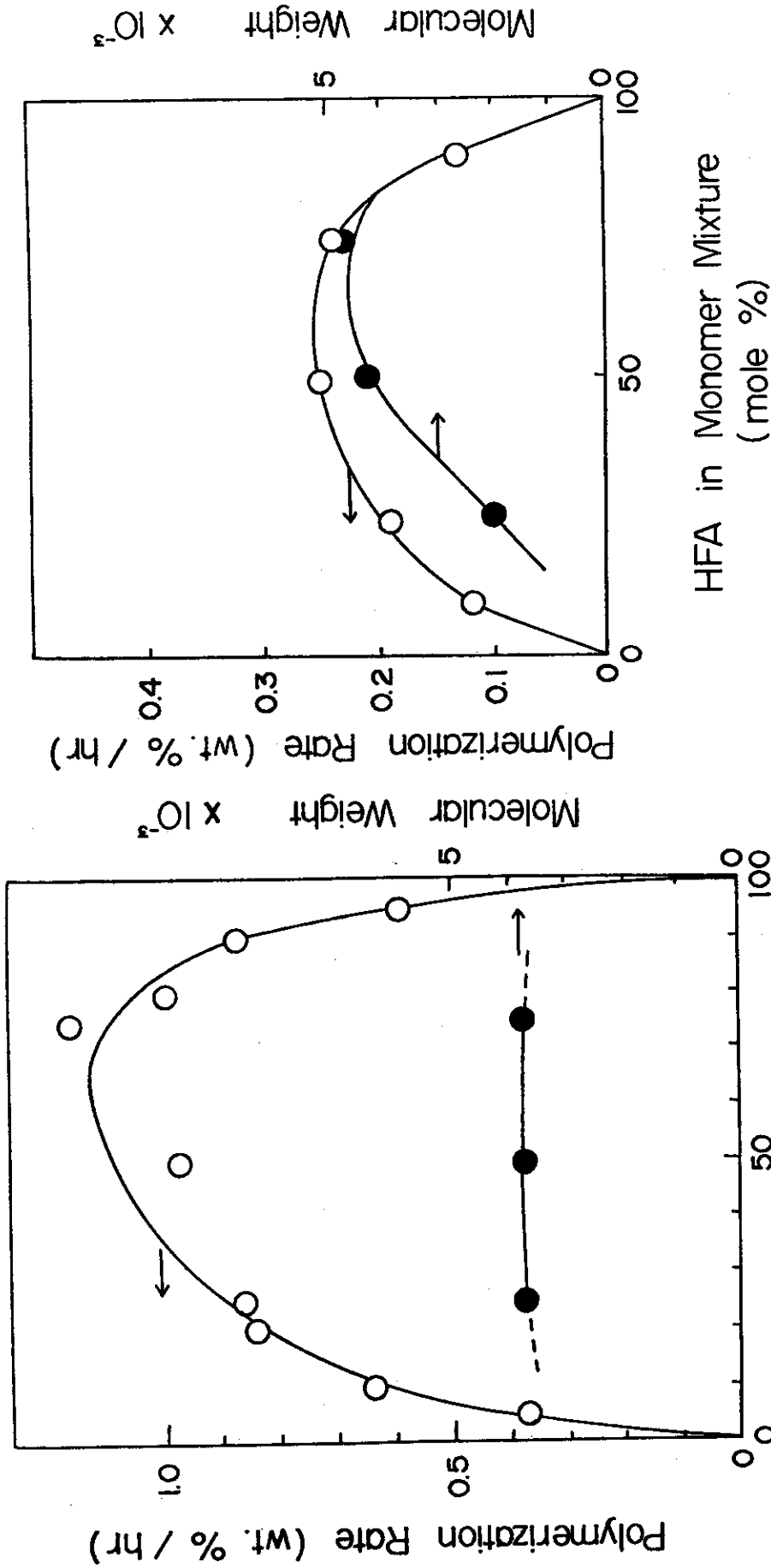



Fig. 5 Effect of monomer composition

(4b) dose rate, 5.0×10^5 rad/hr,
 (○) temperature, 0°C
 (●) temperature, -78°C (in bulk)

HFA in Monomer Mixture
 (mole %)
 (4a) dose rate, 5.0×10^5 rad/hr;
 temperature, -78°C .

Table 6 Effect of Additives on the Copolymerization

Reaction conditions: Initial monomer composition (HFA/2MP molar ratio), 1.0; Solvent, R-113; Monomer concentration (monomer/solvent volume ratio), 1.0; Temperature, -78°C ; Dose rate, 5×10^5 rad/hr; Irradiation time, 16.0 hr.

Additive	Concentration of additive (mole/l)	R_p (%/hr)	M_n ($\times 10^{-3}$)
CHCl_3	0.35	0.98	---
CCl_4	0.30	1.21	2.9
SF_6	----	1.06	---
DPPH	0.01	1.25	3.3
DPPH	0.05	0.95	---
HO-  -OH	0.10	1.28	---
DMF	0.17	1.10	---
DMF	1.0	1.31	---
TEA	0.10	1.23	2.9
TEA	0.60	1.38	---
EDA	0.46	1.40	---
H_2O	----	0.59	1.7
NH_4OH	0.70	0.41	1.7
CH_3OH	0.50	0.36	---
CH_3OH	0.70	0.47	---
CH_3OH	3.0	0.03	---
CH_3OH	5.0	0.01	---
O_2	Trace	0.78	---
O_2	Much	0.07	---
I_2	0.05	0.03	---
None	----	1.1	3.6

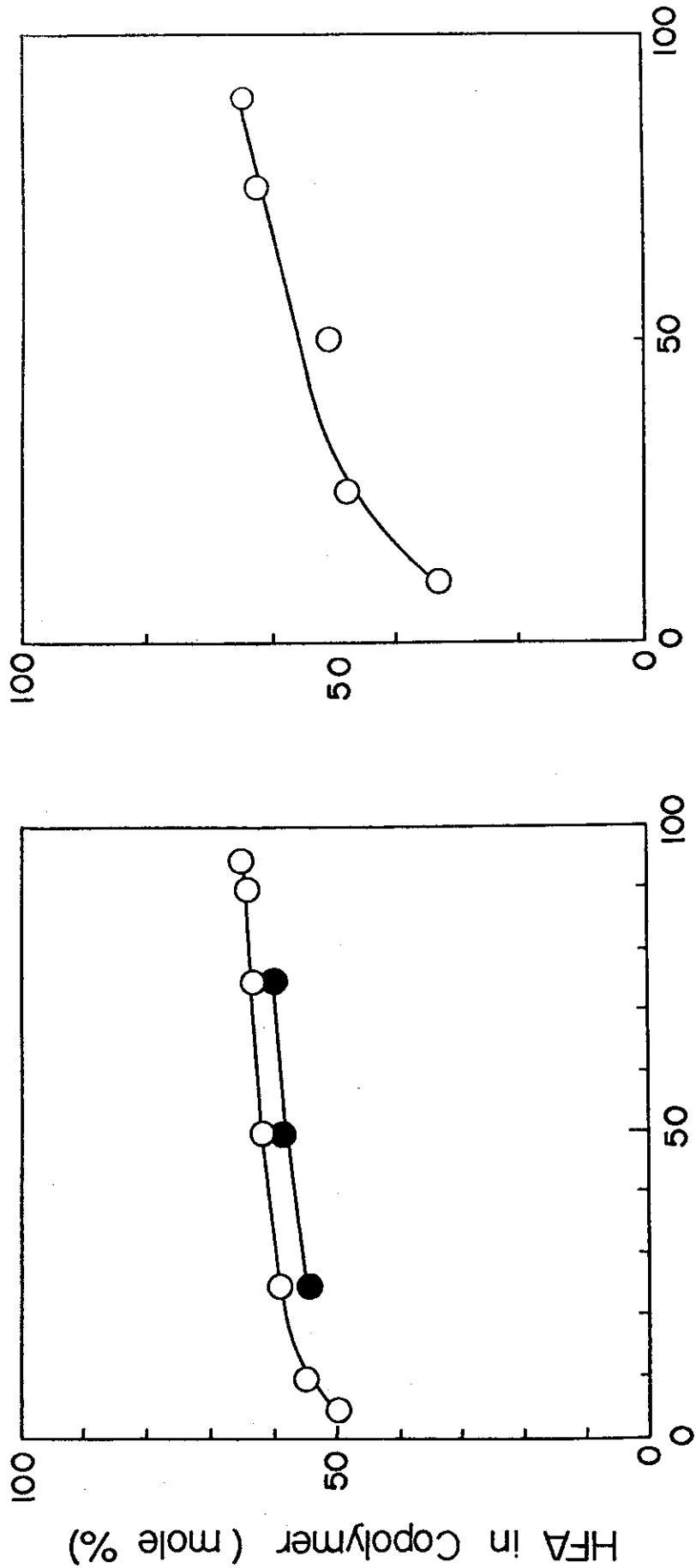


Fig. 6 Relation between monomer composition and copolymer composition.

(5a) dose rate, 5.0×10^5 rad/hr;

temperature, -78°C , (○) in R-113

(●) in bulk

(5b) dose rate, 5.0×10^5 rad/hr;

temperature, 0°C , in R-113

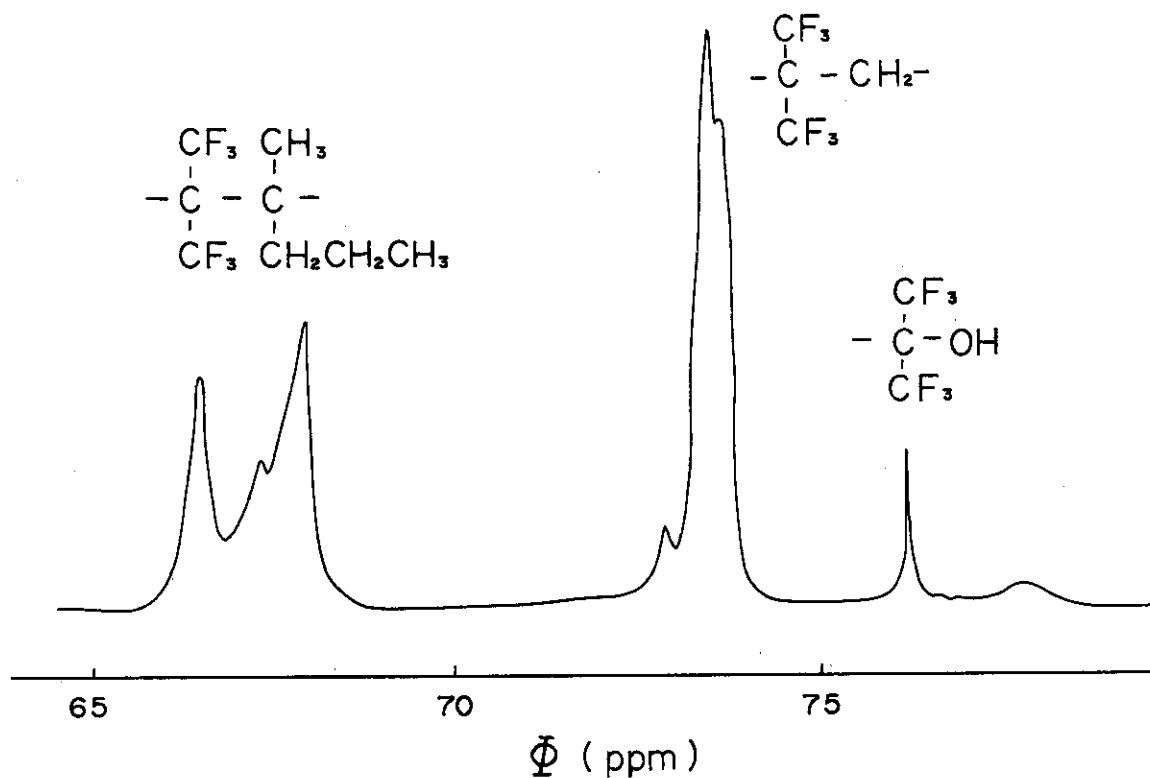


Fig. 7 ^{19}F NMR spectrum of copolymer
solvent, tetrahydrofuran; temperature, 60°C.

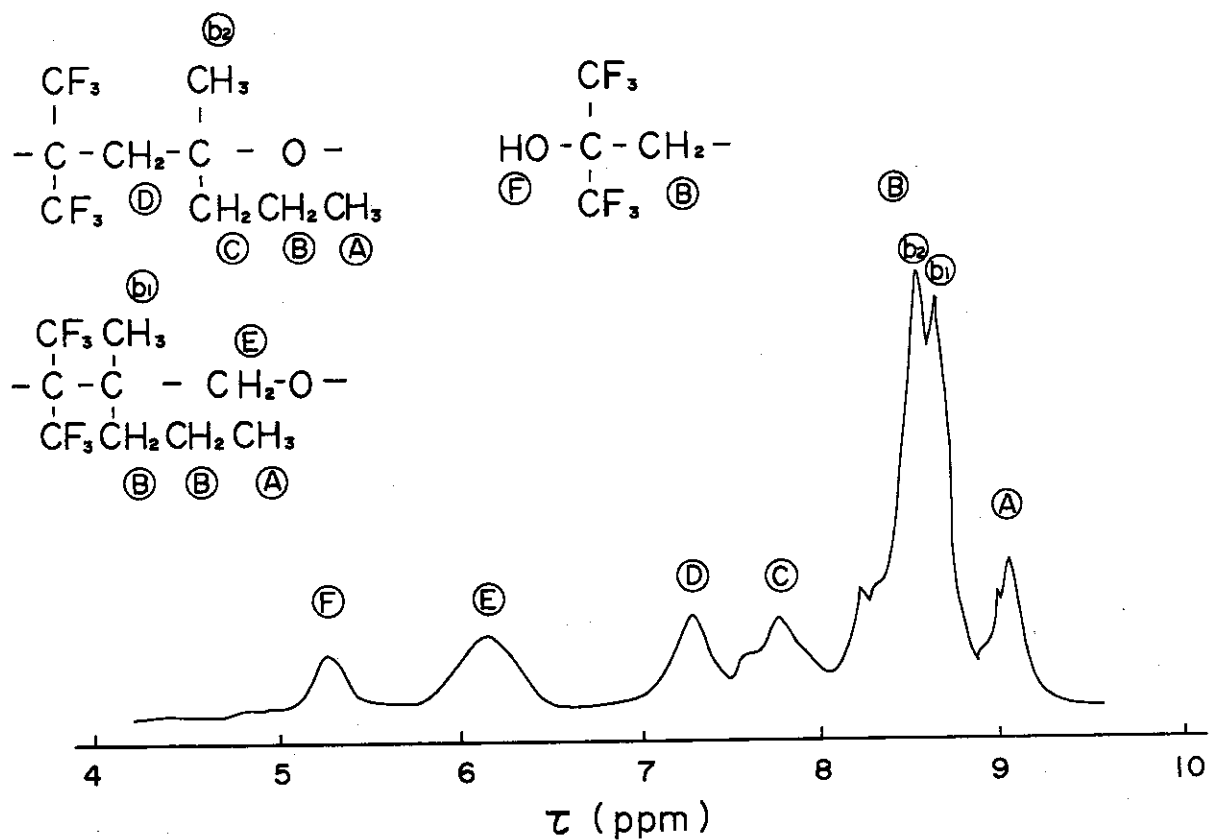


Fig. 8 ^1H NMR spectrum of copolymer.
solvent, R-113; temperature, 50°C.

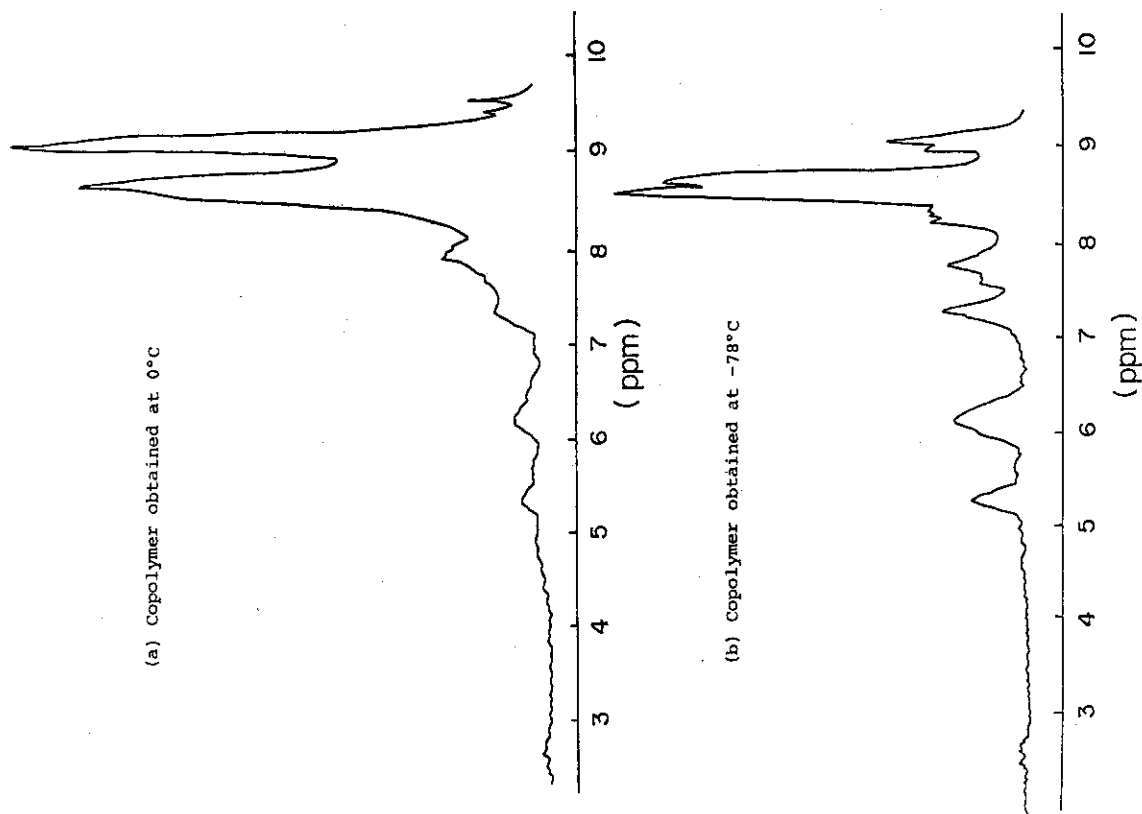


Fig. 10 ^1H NMR spectra of copolymer.
solvent, R-113; temperature, 50°C

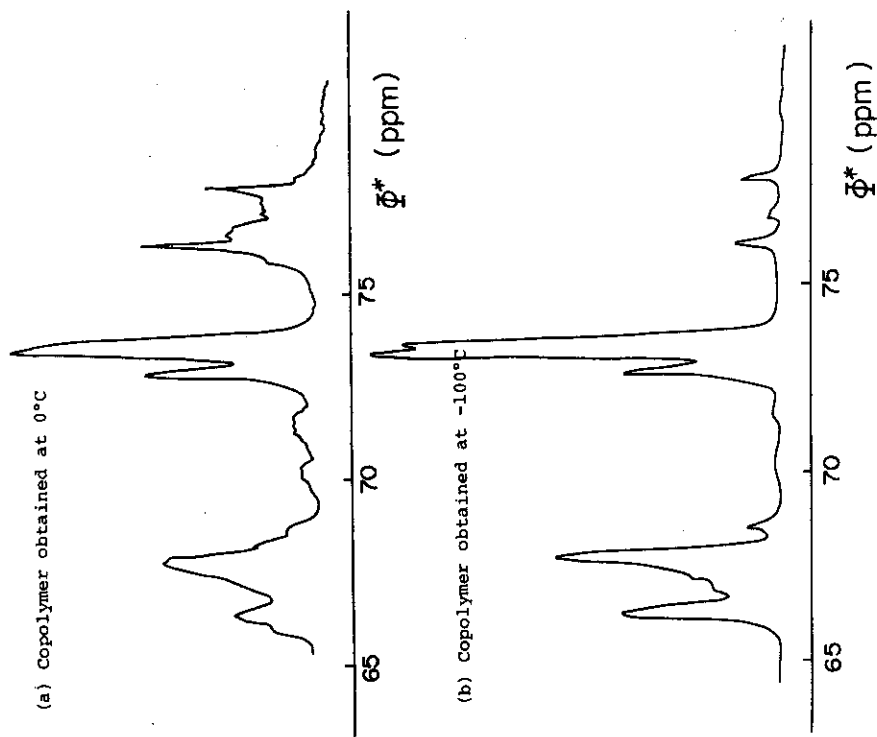


Fig. 9 ^{19}F NMR spectra of copolymer.
solvent, tetrahydrofuran;
temperature, 60°C.

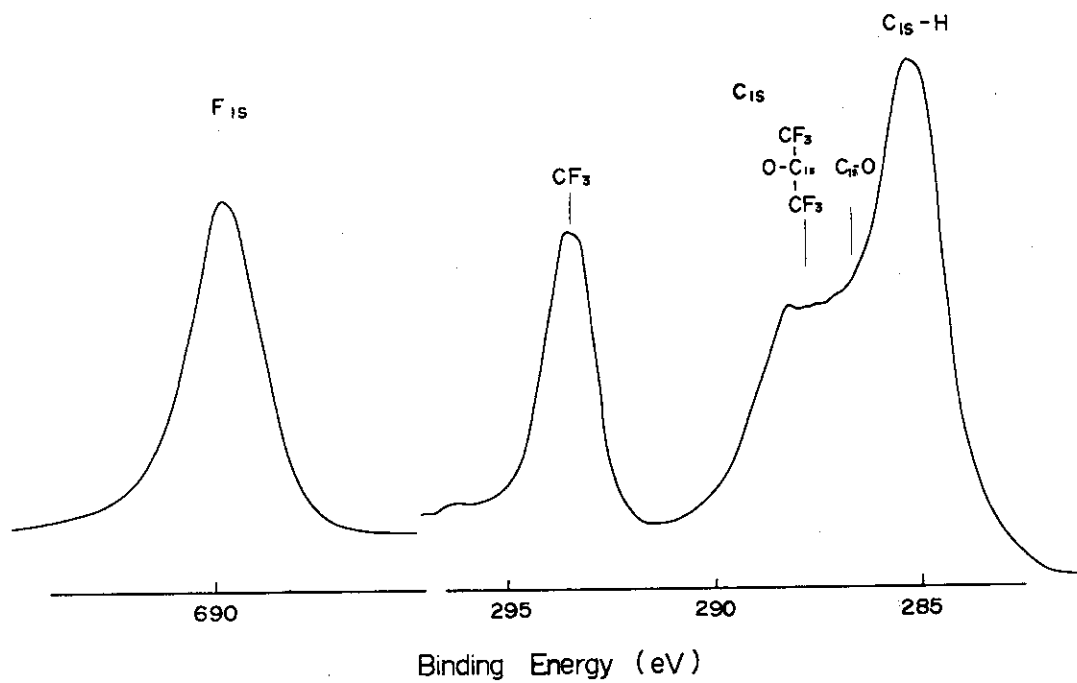


Fig. 11 ESCA of copolymer.

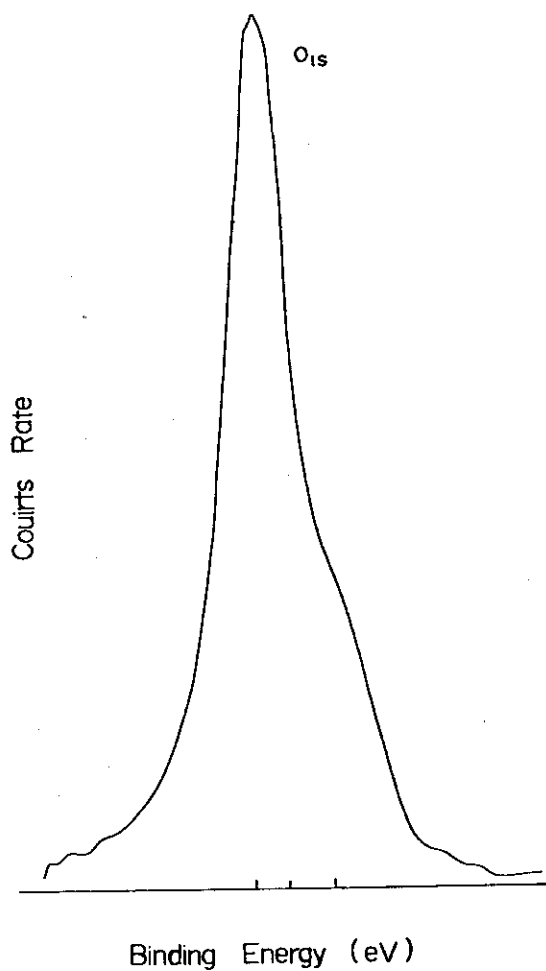


Fig. 12 ESCA of copolymer.

Table 7 Chemical shifts, peak areas, and area ratios on ESCA of copolymer.

Group	E (Chemical shifts, (eV))	Peak area (cm ²)	Ratio
<u>CF</u> ₃	8.45*	12.4	1.0
<u>C</u> -O-	1.44	43.2	3.5
<u>CF</u> ₃ \	2.56		
<u>CF</u> ₃ -C-O-			
C-H	0.01*		

* Data from literature.

Table 8 Degradation Temperature (T_d) of Copolymer

Measurement conditions: Heat up speed, 5°C/min,

Atmosphere: in N₂ or air.

Composition of copolymer (HFA/2MP)	Atmosphere	T _d (°C)
3/1	N ₂	110
1/1	N ₂	105
1/3	N ₂	101
1/1	Air	88
3/1	Air	101

Table 9 Yield of Adduct

Reaction conditions*	Yield (%)
In bulk, being left overnight at room temperature, non irradiation	6.0
In bulk, being irradiated for 6 hr at 5×10^5 rad/hr at r.t.	16.5
In R-113, being left overnight at room temperature, non irradiation	1.0
In R-113, being irradiated for 6 hr at 5×10^5 rad/hr at r.t.	2.0

* Equimolar monomer composition

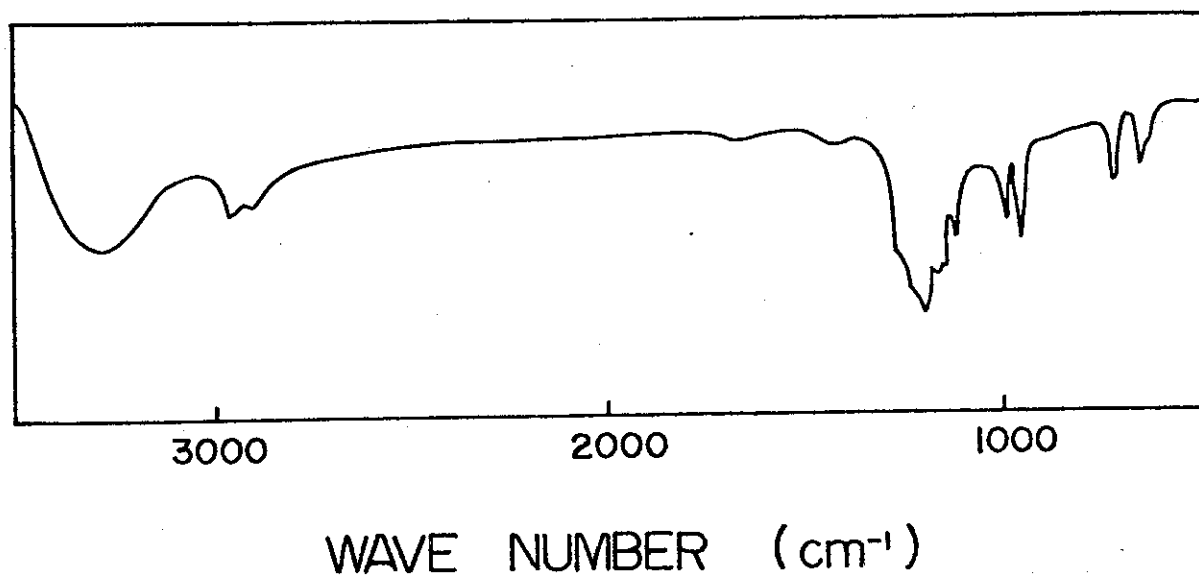


Fig. 13 IR spectrum of the adduct.

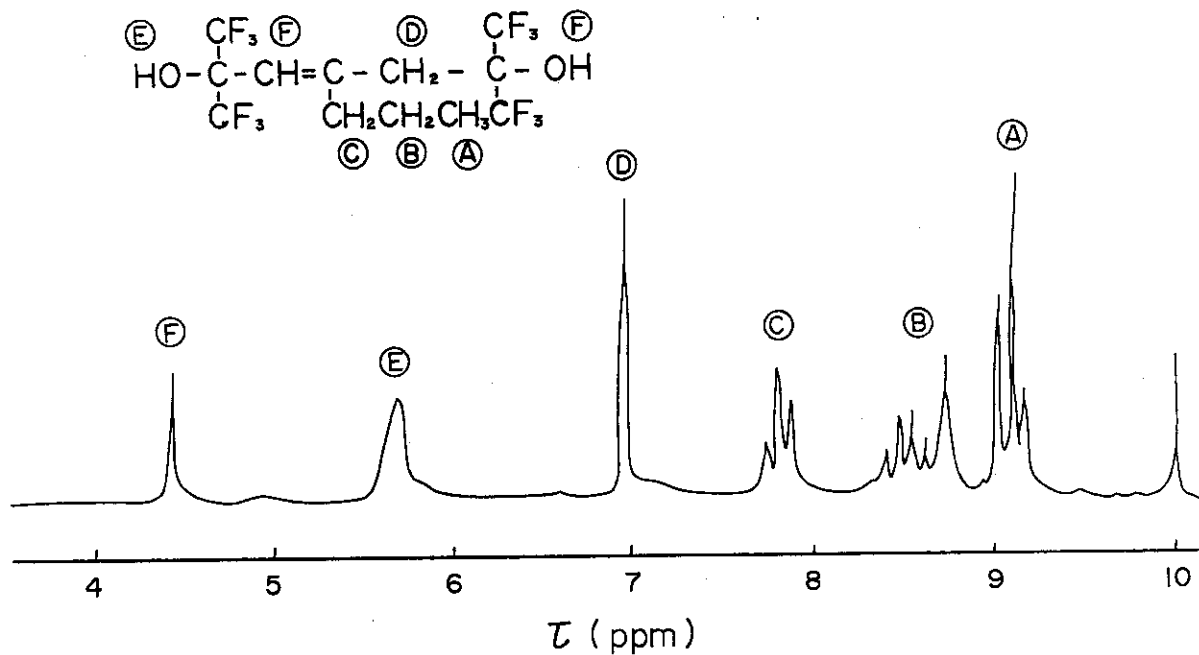


Fig. 14 ^1H NMR spectrum of adduct.
 solvent, C_2Cl_4 , temperature, 50°C ;
 internal reference, TMS.

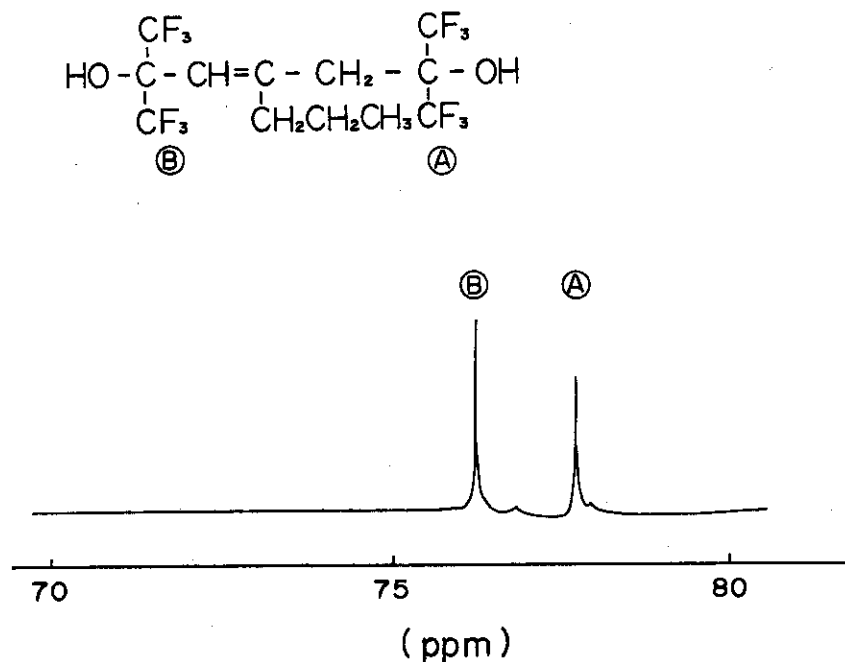


Fig. 15 ^{19}F NMR spectrum of adduct.
 solvent, tetrahydrofuran; temperature, 60°C .

(8)
 化学構造とF吸収の化学シフトの間の経験則によれば、(Ⅲ)のCF₃基の吸収は(I)のCF₃基の吸収よりも相対的に低磁場側に出現するはずである。こうみると、先の帰属はこの経験則とよく一致している。¹H NMRスペクトルも複雑ではあるが、(I)と(Ⅲ)の構造が混在することを示している。

(I)構造における相対するCF₃基は主鎖の不斉中心2および2の炭素の影響により等価ではない。この2個のCF₃基の間の化学シフトの差はあまり大きくない。なぜなら不斉中心がF核からかなり遠いからである。また、その位置も(Ⅲ)構造のCF₃基と非常に似たところになる。したがって、73.4および67 ppmの吸収がmultipletsに分れるのはおそらく立体化学構造の差が一因であるといえる。

NMRのデータは共重合体中に頭-尾および頭-頭若しくは尾-尾構造が混在することを示している。これらの構造の相対的な存在比は-78℃で得られた共重合体中ではおよそ1:1である。

2MPに関してみると、カチオン重合機構で2種類の附加は起り得ないと考えられるから、2種類の構造ができるのはHFAの附加の仕方によるものだと考えられる。ラジカルはHFAのCおよびO原子の両側に附加することは知られているけれども、カチオン機構でHFAの附加に2種類あるというのは驚きである。

¹⁹F NMRスペクトルにおける76.2および77.7 ppmの吸収は共重合体中の-C(CF₃)₂OH枝のCF₃基に帰属される。これらの吸収は高HFAモノマー組成で得られる共重合体ほど強くなる。そして、プロピル基に帰属される9.05τの吸収は8.2~8.7τのメチレン基の吸収に比較して弱く、高HFAモノマー組成になるにしたがって弱くなっている。このことからプロピル基のCH₃にHFAがインサートされると考えざるを得ない。したがって、Fig.6にみるように、共重合体組成は初期モノマー組成の影響をほとんど受けないし、HFAは単独重合せず、⁽³⁾2MPもほとんど単独重合しないという事実からこの共重合体はその主鎖において交互構造をとっていると考えられるが、共重合体組成は-C(CF₃)₂OH枝の存在のために等モル組成にはならないのであろうと考えられる。

C-OH基の存在はESCAの結果についての考察とも一致するが、C-OH基の存在の仕方についてはESCAの結果は以下に述べるように先の結論とはやや異った結論に導く。

C_{1s}に帰属されるピークのうち、Fの結合していないCに対するピーク面積C_{1s}(-Hあるいは-O)とFの結合したCに関するピーク面積の比は

$$C_{1s}(-H \text{ あるいは } -O) / C_{1s}(F) = 3.5$$

である。ここで、HFAと2MPが完全な交互共重合体であるとすれば上式から求められる面積比は3.5であり、よく一致している。また、 $-O-\overset{\text{CF}_3}{\underset{\text{CF}_3}{\text{C}}}$ と $\overset{\text{CF}_3}{\text{C}}-O$ の面積比はほぼ1であり、やはり上式を支持している。

一方、ここで求めたF_{1s}のピーク面積は上式のような構造を示すものとすれば37.14 cm²になるはずであるが、実測値は44.23 cm²である。これはちょうどF原子1個が余分に単位構造内に含まれているものと考えられる。しかし、この場合のC-FによるC_{1s}は2.57eVの4Eを与えるが、現段階ではC_{1s}の種々のピークに重なり、完全に解析することは困難である。

O_{1s}に関しては吸着酸素による影響が十分考えられるが、単位構造から考えても非常に大き

なピークを示す。また、一般に $\underline{\text{C}}-\underline{\text{O}}\text{H}$ 、 $\text{C}-\underline{\text{O}}-\text{C}$ 、 $\text{C}=\underline{\text{O}}$ の結合エネルギーはそれぞれ、 $535.2\sim 535.3\text{ eV}$ 、 $534.2\sim 534.6\text{ eV}$ 、および $533.2\sim 533.3\text{ eV}$ であるといわれている。この事実からピークの形状を考えると、おそらく、この共重合体には不純物かあるいは結合した状態で存在するかは不明であるが、 $\text{C}-\text{OH}$ 基が含まれていると考えられる。しかし、 O_{1s} のピークが吸着酸素による汚染が比較的小さいものとし、しかも F_{1s} のピークから単位構造内に F 1 個あるいは単位構造 6 個に対し HFA が 1 個側鎖に結合しており、しかも、 $\text{C}-\text{OH}$ が含まれる化学構造をとったとしても $\text{O}_{1s}(\text{C}-\text{OH})/\text{C}_{1s}(\text{CF}_3)$ は $1/4 \times 1.6 = 0.1$ より小さいはずであるが、実験値は桁はずれに大きい値を示している。したがってこのことから、 $-(\text{CF}_3)_2\text{OH}$ 枝以外に不純物としてなんらかの OH を含む化合物が存在すると考えられる（例えば、アダトの混入）が、この点については更に検討する必要がある。

謝 辞

NMR の測定にあたりご協力いただいた高崎研究所・技術開発課、早川直宏研究員に感謝致します。

なピークを示す。また、一般に $\underline{\text{C}}-\underline{\text{O}}\text{H}$, $\text{C}-\underline{\text{O}}-\text{C}$, $\text{C}=\underline{\text{O}}$ の結合エネルギーはそれぞれ、 $535.2\sim 535.3\text{ eV}$, $534.2\sim 534.6\text{ eV}$, および $533.2\sim 533.3\text{ eV}$ であるといわれている。この事実からピークの形状を考えると、おそらく、この共重合体には不純物かあるいは結合した状態で存在するかは不明であるが、 $\text{C}-\text{OH}$ 基が含まれていると考えられる。しかし、 O_{1s} のピークが吸着酸素による汚染が比較的小さいものとし、しかも F_{1s} のピークから単位構造内に F 1 個あるいは単位構造 6 個に対し HFA が 1 個側鎖に結合しており、しかも、 $\text{C}-\text{OH}$ が含まれる化学構造をとったとしても $\text{O}_{1s}(\text{C}-\text{OH})/\text{C}_{1s}(\text{CF}_3)$ は $1/4 \times 1.6 = 0.1$ より小さいはずであるが、実験値は桁はずれに大きい値を示している。したがってこのことから、 $-(\text{CF}_3)_2\text{OH}$ 枝以外に不純物としてなんらかの OH を含む化合物が存在すると考えられる（例えば、アダトの混入）が、この点については更に検討する必要がある。

謝 辞

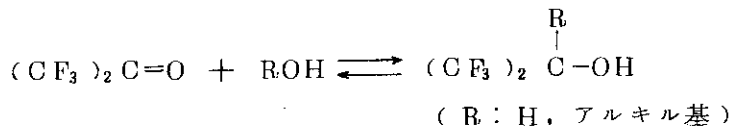
NMR の測定にあたりご協力いただいた高崎研究所・技術開発課、早川直宏研究員に感謝致します。

附 録

1. HFAの物理的及び化学的性質

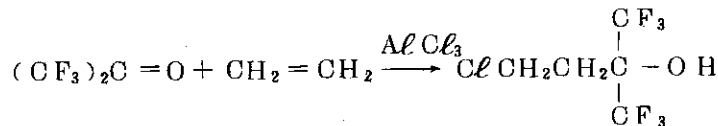
HFAの物理的性質及び蒸気圧等の計算式をTable 10及び11に示す。⁽⁹⁾

HFAはFの電子吸引性のために極めて電子不足の状態にあるカルボニル基を有する。したがって、HFAは通常の親電子試薬と反応しにくい。酸素原子の位置のプロトン化は強酸中でも起らない。アンモニアや1級、2級アミンは強い親核性を有するから発熱しながらHFAに付加して室温で安定なアダクトを生成する。⁽¹⁰⁾ また、HFAのカルボニル基はOH基を有する試薬を付加して容易に飽和する。⁽⁹⁾

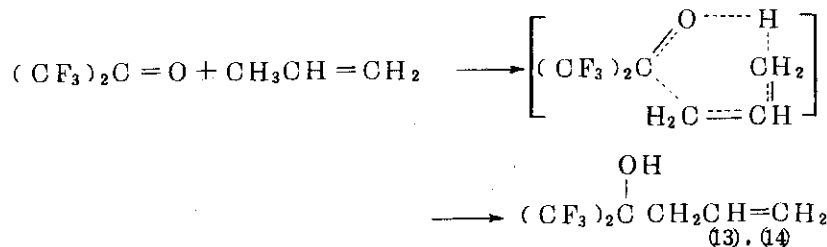


例えば、水を付加してm.p. = 4.9°Cの固体のgem-ジオールを生成し、過剰の水の存在により水和物を生成する。⁽¹¹⁾ アルコールもHFAと安定なアダクトを生成する。

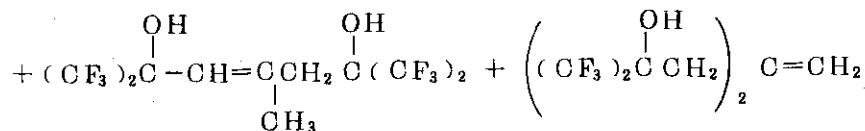
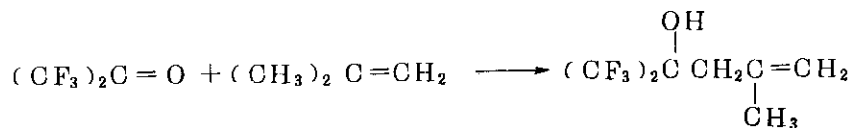
HFAはエチレン、プロピレン、及びイソブチレンのようなオレフィンとも付加する。エチレンは熱付加するほど親核性はないが、塩化アルミニウムの存在により付加する。⁽¹²⁾



フリーデルクラフツ触媒が存在すると-10°Cでもその他のオレフィンも付加する。プロピレンは熱付加する。⁽⁹⁾



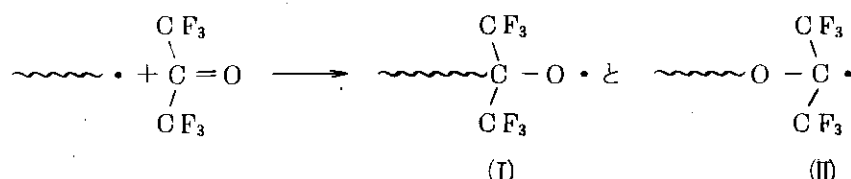
イソブチレンとは100°Cで容易に2:1のアダクトを生成する。



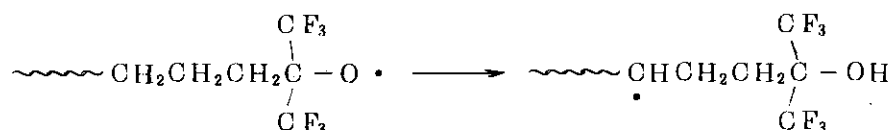
この混合物は内部に不飽和結合をもつものと端部に不飽和結合をもつものの比が4:1から成ることが明らかにされている。⁽¹⁵⁾

2. HFAの重合性

HFAは単独重合しにくい⁽²⁾が、種々のビニルモノマーとラジカル機構で共重合する。HFAとエチレン⁽²⁾、プロピレン⁽²⁾、ブテン-2⁽²⁾、酢酸ビニル^{(2),(3)}、フッ化ビニル⁽²⁾、フッ化ビニリデン⁽²⁾あるいはテトラフルオルエチレンとの共重合についての研究がある。生長鎖端のラジカルはHFAのカルボニル基に付加し、



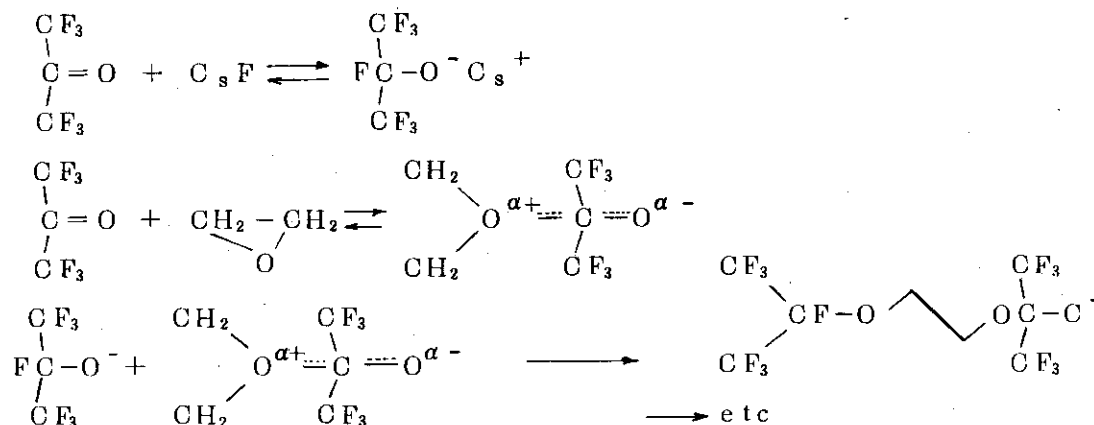
(I)と(II)のいずれかから鎖は生長する。しかし、(I)の鎖からは2つの反応経路が開かれる。(I)のラジカルは後方のC-H結合を攻撃して分子内水素引抜を起し、通常、ヘキサフルオルイソプロパノール基をつくる。



そして、生長はさらに新しい分岐として起り、これはまたHFAの付加、続いて起る移動反応によって停止する⁽⁹⁾。エチレンのようなオレフィンとの共重合では(I)のラジカルへの付加による生長は起りにくい⁽²⁾。したがって、HFAとフッ化ビニル、フッ化ビニリデン、テトラフルオルエチレンとの共重合体はフルオルアルコール分岐の割合が少く、鎖中にポリエーテル基を有する割合が増加する。テトラフルオルエチレンとの共重合体ではHFAはすべてエーテル単位として存在する⁽⁹⁾。

HFAはエチレンあるいはプロピレンとは低温における放射線照射によりイオン機構で共重合し、交互共重合体を生成することが報告されている⁽⁴⁾。HFAは放射線照射により比較的高い反応温度ではラジカル機構で、-10℃以下の低い温度ではイオン機構、おそらく、カチオン機構で共重合する。HFAとイソブチレンとの共重合も試みられているが、0℃では共重合しにくく、1:2のアダクトの生成が多い。

そのほか、HFAとエポキシドとのアニオン共重合が報告されている。フッ化セシウムあるいはテトラエチルアンモニウムクロライドのような開始剤を使用すると容易に共重合して交互共重合体を生成する⁽¹⁶⁾。



HFAはラジカル触媒の存在により2-ヒドロキシヘキサフルオルイソプロピル基として炭化水素系のポリマーに付加する。例えば、ポリエチレンには次のように付加する。



この理由として、分子内水素引抜が考えられる。⁽¹⁵⁾ ポリブタジエンのような不飽和ポリマーにも⁽¹⁷⁾ 熱反応により付加して2-ヒドロキシヘキサフルオルイソプロピル基をつくる。

Table 10 Physical Properties of HFA

Boiling point (760mm)	-27.4°
Melting point	-122°
Critical pressure	411 psia
Critical temperature	84.1°
Liquid density	1.323(23.3°), 1.149(44.4°)
Heat capacity of liquid at 0°	0.192 Btu/lb/°F
Heat capacity of vapor	0.23 Btu/lb/°F

Table 11 Physical properties of HFA

Heat of vaporization at 25°	30.7 cal/g
Heat formation	-299 kcal/g mole
Vapor pressure(T=°K): $\log P_{\text{psia}} = 5.771 - 1127/T$	
$\log P_{\text{psia}} = -27.6791 + 1770.0/T + 10.6175 \log T$	
	$- 2.2561 \times 10^5/T^2$
$\log P_{\text{mm}} = 6.8060 - 1.2074 \times 10^3/T$	
Density(t=°C): $d = 1.4016 - 2.853 \times 10^{-3}t - 3.736 \times 10^{-5}t^2$	

文 献

- (1) N. Fukuhara and L.A. Bigelow, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 788 (1941).
- (2) F.G. Howard and P.B. Sargeant, *J. Macromol. Sci.*, **A1(6)**, 1011 (1967).
- (3) M. Litt and F.W. Bauer, *J. Poly. Sci., Part-C*, 1551 (1967).
- (4) Y. Tabata, W. Ito, K. Oshima, and Y. Yamamoto, *Advan. Chem. Ser.*, **129**, 190 (1973).
- (5) T. Shimanouchi, Y. Mashiko, and K. Nakanishi, *Kagakuno Ryoiki Zokan*, **43**, (1961).
- (6) U. Gellius, P.F. Heden et. al., *Phisica Scripta*, **2**, 70 (1970).
- (7) C.G. Krespan and W.J. Middleton, *Fluorine Chemistry Reviews*, Vol. 1, Marcel Dekker Inc., New York, 1967, p. 154.
- (8) R.C. Ferguson, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 2416 (1960).
- (9) C.G. Krespan and W.J. Middletsne, *Fluouise Cheusistry Reviews*, Vol. 1, Marcel Dekker Inc., New York, 1967, p. 148.
- (10) R.G. Kostyanovski, *Proc. Acad. Sci. USSR Chem. Technol. Sect.*, **139**, 756 (1961).
- (11) I.L. Knunyants, T-Y. Chen, and N.B. Gambaryan, *Izv. Akad. Nauk USSR Otd. Khim. Nauk*, 1960, 686.
- (12) I.L. Knunyants and B.L. Dyatkin, *Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci.*, 1962, 329.
- (13) M.H. Litt and G.J. Schmitt, *Belg. Pat.* 625, 425 (1963).
- (14) N.B. Gambaryan, E.M. Bokhlin, and Yu. V. Zeifman, *Izv. Akad. Nauk USSR Ser. Khim.*, 1965, 1466.
- (15) E.G. Howard, P.B. Sargeant, and C.G. Krespan, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 1422 (1967).
- (16) N.L. Madison, *Amer. Chem. Soc., Div. Poly. Chem., Preprints*, **7(2)**, 1099 (1966).
- (17) W.J. Middleton, *Fr. Pat.* 1, 375, 962 (1964), *Can. Pat.* 698, 766 (1964), *Brit. Pat.* 1, 001, 352 (1965), *J. Pat.* 464, 773 (1966).