

JAERI-M

7491

テトラフルオリエチレン-プロピレン
共重合体のガラス転移温度の改良

1978年1月

岡本 次郎・伊藤 政幸

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
共重合体のガラス転移温度の改良

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

(1977年12月23日受理)

高分子のガラス転移温度はモノマー分子の化学構造，すなわち，主鎖のたわみやすさ，側鎖グループの立体障害とたわみやすさ，および高分子の対称性に起因する。

この報告は，テトラフルオルエチレン-プロピレン・共重合体のガラス転移温度を低下させる目的で，第三成分としてオレフィン系，ビニールエーテル系，アクリレート系，フッ化ビニール系モノマーを添加し三元共重合反応による研究を進めた。

その結果，ブテン-1，n-ブチルアクリレート添加の場合を除いて，得られた大部分の三元共重合体のT_gは低下できたが，同時にT_dも低下した。

ブテン-1の添加の場合，得られた三元共重合体のT_gは-17°CでT_dは355°Cであり，n-ブチルアクリレートの添加の場合は重合体中のn-ブチルアクリレートの組成にも依存するがT_gは-31~-53°C，T_dは260°C~300°Cであった。

Improvement of Glass Transition Temperature of
Tetrafluoroethylene and Propylene Copolymer

Jiro OKAMOTO and Masayuki ITO

Pilot Scale Research Station,
Takasai Radiation Chemistry Research Establishment,
JAERI

(Received December 23, 1977)

The glass transition temperature (T_g) of polymers depends on chemical structure of the monomer unit; i.e. flexibility of chain, steric hindrance, bulkiness of side groups and its flexibility, and symmetry of polymer.

In the present study, an attempt was made to lower the glass transition temperature of tetrafluoroethylene and propylene copolymer by way of its terpolymerization with addition of a third monomer such as olefine, vinyl ether, acrylate or vinyl fluoride.

In most of the terpolymers obtained T_g is lowered but also the degradation temperature (T_d), except in the butene-1 and n-butylacrylate terpolymers.

T_g and T_d of the terpolymer with butene-1 are -17°C and 355°C respectively. In the terpolymer with n-butylacrylate, T_g and T_d are $-31^\circ\text{C}\sim-53^\circ\text{C}$ and $260^\circ\text{C}\sim300^\circ\text{C}$ respectively.

Keywords: Tetrafluoroethylene, Propylene, Glass Transition Temperature, Olefine, Vinyl Ether, Acrylate, Terpolymer, Degradation Temperature

目 次

1. はじめに	1
2. 実 験	1
2.1 重 合	1
2.1.1 試 薬	1
2.1.2 仕込み方法	1
2.1.3 照射方法	1
2.1.4 ポリマーの回収	2
2.1.5 極限粘度の測定	2
2.1.6 Tg, Tdの測定	2
3. 結果と考察	2
3.1 鎖状オレフィン系モノマーとの三元共重合体	2
3.2 ビニールエーテル系モノマーとの三元共重合体	2
3.3 アクリレート系モノマーとの三元共重合体	3
3.4 含フッ素モノマーとの三元共重合体	3
3.5 その他のモノマーとの三元共重合体	3
4. ブテン-1, n-ブチルアクリレートを第三成分とする乳化重合反応	4
4.1 実 験	4
4.2 結果と考察	4
5. 総 括	4
謝 辞	5
引用文献	5

CONTENTS

1. INTRODUCTION.....	1
2. EXPERIMENTAL.....	1
2.1 Polymerization.....	1
2.1.1 Chemicals.....	1
2.1.2 Sample preparation.....	1
2.1.3 Irradiation procedure.....	1
2.1.4 Separation of polymer.....	2
2.1.5 Measurement of intrinsic viscosity.....	2
2.1.6 Measurement of T_g and T_d	2
3 RESULTS AND DISCUSSION.....	2
3.1 Terpolymer with olefines.....	2
3.2 Terpolymer with vinyl ethers.....	2
3.3 Terpolymer with acrylates.....	3
3.4 Terpolymer with fluorine containing monomer.....	3
3.5 Terpolymer with other monomers.....	3
4. EMULSION TERPOLYMERIZATION OF BUTENE-1 AND n-BUTYL- ACRYLATES AS THIRD MONOMER.....	4
4.1 Experimental.....	4
4.2 Results and discussion.....	4
5. SUMMARY.....	4

1. はじめに

テトラフルオルエチレンとプロピレンとの放射線共重合反応でそれぞれがほぼ等モル組成の共重合体がえられることを明らかにし^{1~6)}、放射線⁷⁾、または有機過酸化物と多官能基を有する橋かけ助剤による橋かけによって、耐熱性、耐薬品性にすぐれた、エラストマーとなしうることを報告してきた⁸⁾。本共重合体の耐熱性は分子中に含まれるテトラフルオルエチレンの含有量と分子量とに依存し⁹⁾、従来耐熱性エラストマーとして知られている Du Pont 社で開発されたバイトン系*に比べ種々の優れた性質を有している。しかし極めて交互性に富んでいるためかガラス転移温度がバイトン系に比べ高く用途の範囲がせばめられている事が明らかとなり第三成分の添加により、その欠点をおぎなうことが必致となった⁹⁾。

一般に Tg の値を決定する上に最も重要な要因は、高分子鎖のたわみやすきである。そのためには転移領域において分子の易動度をできるだけ大きくし、分子運動が充分に行いうるよう自由体積をもたらせることが必要である。このことから第三成分として挿入する分子が立体障害を起さぬ種度のたわみやすい側鎖をもち、対称性を有することが好ましいと考えられる。

本報ではガラス転移温度(Tg)をさげることを目的とし⁽²⁾、この二成分モノマーに第三成分として、鎖状オレフィン系モノマー、種々の側鎖を有するビニールモノマー、および含ハロゲンビニールモノマー等を加えて三元共重合を行い生成物の形態、熱分解温度、ガラス転移温度について検討したので報告する。

2. 実験

2.1 重合

2.1.1 試薬

テトラフルオルエチレンは旭硝子KK製のものをシリカゲル充填塔を通して重合禁止剤を除去して用いた。プロピレンは市販されている研究用高純度(99.7%)のものを用いた。その他の第三成分モノマーは市販品をそのまま用いた。

2.1.2 仕込み方法

それぞれのモノマーの所定仕込み量を耐圧ラインを用い、第三成分、プロピレン、テトラフルオルエチレンの順で行った^{1~6)}。

2.1.3 照射方法

ペンテン-1, エチルビニールエーテルの場合は 0°C その他の第三成分添加の場合は -23°C に冷却し Co-60 γ 線で照射した。この場合の線量率は 3.0×10^5 R/h である。またパーフルオル

* フッ化ビニリデンと六フッ化プロピレンとの重合体

1. はじめに

テトラフルオルエチレンとプロピレンとの放射線共重合反応でそれぞれがほぼ等モル組成の共重合体がえられることを明らかにし^{1~6)}、放射線⁷⁾、または有機過酸化物と多官能基を有する橋かけ助剤による橋かけによって、耐熱性、耐薬品性にすぐれた、エラストマーとなしうることを報告してきた⁸⁾。本共重合体の耐熱性は分子中に含まれるテトラフルオルエチレンの含有量と分子量とに依存し⁹⁾、従来耐熱性エラストマーとして知られている Du Pont 社で開発されたバイトン系*に比べ種々の優れた性質を有している。しかし極めて交互性に富んでいるためかガラス転移温度がバイトン系に比べ高く用途の範囲がせばめられている事が明らかとなり第三成分の添加により、その欠点をおぎなうことが必致となった⁹⁾。

一般に Tg の値を決定する上に最も重要な要因は、高分子鎖のたわみやすきである。そのためには転移領域において分子の易動度をできるだけ大きくし、分子運動が充分に行いうるよう自由体積をもたらせることが必要である。このことから第三成分として挿入する分子が立体障害を起さぬ種度のたわみやすい側鎖をもち、対称性を有することが好ましいと考えられる。

本報ではガラス転移温度(Tg)をさげることを目的とし⁽²⁾、この二成分モノマーに第三成分として、鎖状オレフィン系モノマー、種々の側鎖を有するビニールモノマー、および含ハロゲンビニールモノマー等を加えて三元共重合を行い生成物の形態、熱分解温度、ガラス転移温度について検討したので報告する。

2. 実験

2.1 重 合

2.1.1 試 薬

テトラフルオルエチレンは旭硝子KK製のをシリカゲル充填塔を通して重合禁止剤を除去して用いた。プロピレンは市販されている研究用高純度(99.7%)のものを用いた。その他の第三成分モノマーは市販品をそのまま用いた。

2.1.2 仕込み方法

それぞれのモノマーの所定仕込み量を耐圧ラインを用い、第三成分、プロピレン、テトラフルオルエチレンの順で行った^{1~6)}。

2.1.3 照射方法

ペンテン-1, エチルビニールエーテルの場合は 0°C その他の第三成分添加の場合は -23°C に冷却し Co-60 γ 線で照射した。この場合の線量率は 3.0×10^5 R/h である。またパーフルオル

* フッ化ビニリデンと六フッ化プロピレンとの重合体

アセトンについてはフロン (R-113) を溶媒とする溶液重合も試みた。

2.1.4

照射終了後、直ちに残モノマーをパージし、器壁に付着したポリマーをテトラヒドロフラン (THF) で溶かし出し、ビーカーにとり熱風乾燥した。

2.1.5 極限粘度の測定

テトラヒドロフランを溶媒とし 30 °C でウベローデ粘度計を用い極限粘度を測定した。

2.1.6 Tg, Td の測定

得られた三元共重合体の Tg, Td の測定をパーキンエルマー製 DSC-1B で行った。昇温速度は Tg 測定の場合は室温から 5 °C/min, で行った。なお測定は試料室に窒素を流して行った。

3. 結果と考察

3.1 鎖状オレフィン系モノマーとの三元共重合体

鎖状オレフィンとしてエチレン, ブテン-1, イソブチレン, ペンテン-1, 4・メチルペンテン-1, ヘキサジエン 1,5, オクタジエン-1,7, 等をおよそある組成で添加し塊状重合によって得られた生成物の Tg および外観についての結果を表 1 に示す。

この表から明らかのようにブテン-1 以外の第 3 成分添加の場合は重合速度が小さく、プラスチック, あるいはグリース状の共重合体を得られ、測定した範囲では Tg の改良にはつながらず逆に悪くなっている。

ブテン-1, 添加の場合はいずれのモノマー組成においても透明エラストマーが得られ、Tg はモノマー組成によって変化するがブテン-1 の増加とともに低くなる傾向を示す。ブテン-1 はテトラフルオールエチレンとの交互共重合性が良く、反応操作も二成分系と同一方法をとることができ他の物性も二成分系と非常に類似し、加工性、架橋性も極めて良好である。しかし重合速度が二成分系に比べ低く $\frac{1}{5} \sim \frac{1}{10}$ 以下に低下することが欠点である。

3.2 ビニールエーテル系モノマーとの三元共重合体

ビニールエーテルとしてメチルビニールエーテル, エチルビニールエーテル, n-ブチルビニールエーテル, i-ブチルビニールエーテルの四種類について検討し、その結果を表 2 に示した。

いずれの場合もゴム状弾性を有する共重合体を得ることができ、Tg についてもテトラフルオールエチレン-プロピレン共重合体に比べ若干低めである。特に n-ブチルビニールエーテルの場合、仕込みモノマー組成に依存するが -14 ~ -16 °C とかなりの改良は可能である。しかし分解温度が極端に悪くなるのが欠点である。オレフィン系三元共重合体の場合ブテン-1 のように適当な大きさの側鎖を導入することで Tg は大きな変化を示すことが明らかとなったが、ビニールエーテルの Tg と Td の変化とアルキル炭素数との関係を図示すると図 1 のようになる。n-ブチルビニールエーテルの重合体におけるモノマー組成と Tg あるいは Td の変化は図 2 のように Tg, Td とともに n-

アセトンについてはフロン (R-113) を溶媒とする溶液重合も試みた。

2.1.4

照射終了後、直ちに残モノマーをパージし、器壁に付着したポリマーをテトラヒドロフラン (THF) で溶かし出し、ビーカーにとり熱風乾燥した。

2.1.5 極限粘度の測定

テトラヒドロフランを溶媒とし 30 °C でウベローデ粘度計を用い極限粘度を測定した。

2.1.6 Tg, Td の測定

得られた三元共重合体の Tg, Td の測定をパーキンエルマー製 DSC-1B で行った。昇温速度は Tg 測定の場合は室温から 5 °C/min, で行った。なお測定は試料室に窒素を流して行った。

3. 結果と考察

3.1 鎖状オレフィン系モノマーとの三元共重合体

鎖状オレフィンとしてエチレン, ブテン-1, イソブチレン, ペンテン-1, 4・メチルペンテン-1, ヘキサジエン 1,5, オクタジエン-1,7, 等をおある組成で添加し塊状重合によって得られた生成物の Tg および外観についての結果を表 1 に示す。

この表から明らかのようにブテン-1 以外の第 3 成分添加の場合は重合速度が小さく, プラスチック, あるいはグリース状の共重合体を得られ, 測定した範囲では Tg の改良にはつながらず逆に悪くなっている。

ブテン-1, 添加の場合はいずれのモノマー組成においても透明エラストマーが得られ, Tg はモノマー組成によって変化するがブテン-1 の増加とともに低くなる傾向を示す。ブテン-1 はテトラフルオルエチレンとの交互共重合性が良く, 反応操作も二成分系と同一方法をとることができ他の物性も二成分系と非常に類似し, 加工性, 架橋性も極めて良好である。しかし重合速度が二成分系に比べ低く $\frac{1}{5} \sim \frac{1}{10}$ 以下に低下することが欠点である。

3.2 ビニールエーテル系モノマーとの三元共重合体

ビニールエーテルとしてメチルビニールエーテル, エチルビニールエーテル, n-ブチルビニールエーテル, i-ブチルビニールエーテルの四種類について検討し, その結果を表 2 に示した。

いずれの場合もゴム状弾性を有する共重合体を得ることができ, Tg についてもテトラフルオルエチレン-プロピレン共重合体に比べ若干低めである。特に n-ブチルビニールエーテルの場合, 仕込みモノマー組成に依存するが -14 ~ -16 °C とかなりの改良は可能である。しかし分解温度が極端に悪くなるのが欠点である。オレフィン系三元共重合体の場合ブテン-1 のように適当な大きさの側鎖を導入することで Tg は大きな変化を示すことが明らかとなったが, ビニールエーテルの Tg と Td の変化とアルキル炭素数との関係を図示すると図 1 のようになる。n-ブチルビニールエーテルの重合体におけるモノマー組成と Tg あるいは Td の変化は図 2 のように Tg, Td とともに n-

ブチルビニールエーテルの添加量が増すにつれ低下する。このように側鎖が転移領域においてかなりの易動度を有すると思われる分子を導入しTgの改良を行うことができるが、第三成分として導入した分子の耐熱性がないためにTgの極端な悪化が認められる結果となった。

3.3 アクリレート系モノマーとの三元共重合体

メチルアクリレート、エチレアクリレート、n-ブチルアクリレート、トリフルオルエチルアクリレート、ペンタフルオルプロピルアクリレート、ペンタフルオルブチルアクリレートを第三成分として用いた。Tg, Td, 外観等の結果を第3表に示す。

アクリレート系の添加によりTgはかなり低下し、殆んどが弾性を有する共重合体を与える。特にn-ブチルアクリレートでは -30°C ~ -53°C と極わめて低いTgを示した。アクリレートのエステル部分の炭素数とTgとの関係を図3に示す。この図から明らかのようにTgはエステル部分の炭素数の増大に伴って極端に低下するがTdの方は炭素数が4のn-ブチルアクリレートの場合 260°C とオレフィン系、エーテル系に比べればその低下は小さく有望である。

アクリレート系モノマー仕込みの組成によるTgの変化を図4に示す。またこのときのTdを図5に示した。

図4, 図5の結果から第3成分の添加量に伴ってTg, Tdとも低下する。これは第3成分の単独重合体自身のTgが低く、三元共重合体中の第3成分の含有量が仕込みモノマー組成に依存するため得られた三元共重合体のTgも低くなると考えられる。三元共重合体中のn-ブチルアクリレート含有量とTgおよびTdとの関係と図6に示した。明らかに高分子主鎖に $\text{C} \begin{matrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{OC}_4\text{H}_9 \end{matrix}$ のような大きな側鎖が導入されたわみやすさが加えられTgが低下するものと考えられ、しかもn-ブチルアクリレートの場合は立体障害が起きるほどの大きさの側鎖とはなりえないとみることができる。

3.4 含フッ素モノマーとの三元共重合体

一般に含フッ素高分子は熱安定性が良い、その特徴を活用し、側鎖に適当な大きさのグループをもつ含フッ素モノマーすなわちフッ化ビニリデン、クロロトリフルオルエチレン、六フッ化プロピレン、ペンタフルオルブデン-1, ナノフルオルヘキセン-1, パーフルオルアセトンを第三成分として検討した。クロロトリフルオルエチレン以外はTgは 0°C 以下であるが、改良という点からは望みがうすく、パーフルオルアセトンの添加だけに若干の効果があつた。表4にそれらの結果をまとめて示した。

3.5 その他のモノマーとの三元共重合体

アリルアルコール、アリルクロライド、アクリルアמיד等について検討したが重合がおそいか全く重合せず物性測定に至らなかった。結果を表5に示す。

4. ブテン-1, n-ブチルアクリレートを 第三成分とする乳化重合反応

今までに記した重合体は全て塊状重合, 溶液重合で得られたもので, 分子量, 重合速度等の面から問題がある。ここでは探索の結果有望とみられたブテン-1, n-ブチルアクリレート
を第三成分とする三元乳化共重合反応の検討と得られた三元共重合体の性質について述べる。

4.1 実験^{3~6)}

ブテン-1の場合はバッチ法を採用し, n-ブチルアクリレートの場合はバッチ法, セミフロー
(追加仕込み)法を採用した。その実験装置を図7に示す。反応器は200 ml又は1 lオートク
レーブを用いた。乳化剤はFC-143を0.5%, 緩衝剤としてリン酸ナトリウム($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)
2.7%を水に対し添加した。また重合反応は線量率 $1 \times 10^5, 1.5 \times 10^5, 8 \times 10^5 \text{ rad/h}$ で行った。

4.2 結果と考察

ブテン-1とn-ブチルアクリレートの実験条件と結果を表6に示す。三元乳化共重合の場合は
ラテックス粒子中のそれぞれのモノマー組成を所定濃度に保つことは極めて困難であり塊状重
合の場合ほどのTgの改良には至らなかった。これまでに得られたブテン-1, あるいはn-ブ
チルアクリレートを第3成分とするテトラフルオールエチレン-プロピレン・三元共重合体の物
性値および外観から推定される特記すべき点と問題点を表7にまとめた。ブテン-1の場合は
重合速度は二成分系の場合の $\frac{1}{5} \sim \frac{1}{10}$ 程度になるがその他の共重合性, 反応操作性は殆んど二
成分系の場合と変わりなく, $T_g = \sim -20^\circ\text{C}$, $T_d = 350^\circ\text{C}$ と極めて優れた性質の共重合体を得る
ことができる。

一方n-ブチルアクリレートの場合は重合速度は二成分系と同程度であるがn-ブチルアクリレ
ートの反応性が極めて大きく(連鎖移動), n-ブチルアクリレートの連続仕込という操作性の点で
問題がある。物性面では二成分系と若干異り $T_g = \sim -30^\circ\text{C}$, $T_d = 300^\circ\text{C}$ と問題ないが溶剤に
対する挙動が二成分系の場合と逆の傾向を示す(表7参照。)また分子量が低いためか粘着性が強
く, 架橋性にも問題を残している。

5. 総 括

テトラフルオールエチレン-プロピレン・共重合体は極めて優れた耐熱性($T_d = 360^\circ\text{C}$)を示
し, 耐薬品性の上で市販品フッ素ゴム(バイトン)と相補性がある。また, 放射線あるいは化学
加硫剤で橋かけし強度をもたせることにより優れた耐熱性ゴムとして有望である。しかし耐寒

4. ブテン-1, n-ブチルアクリレートを 第三成分とする乳化重合反応

今までに記した重合体は全て塊状重合, 溶液重合で得られたもので, 分子量, 重合速度等の面から問題がある。ここでは探索の結果有望とみられたブテン-1, n-ブチルアクリレート
を第三成分とする三元乳化共重合反応の検討と得られた三元共重合体の性質について述べる。

4.1 実験^{3~6)}

ブテン-1の場合はバッチ法を採用し, n-ブチルアクリレートの場合はバッチ法, セミフロー
(追加仕込み)法を採用した。その実験装置を図7に示す。反応器は200 ml又は1 lオートク
レーブを用いた。乳化剤はFC-143を0.5%, 緩衝剤としてリン酸ナトリウム($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)
2.7%を水に対し添加した。また重合反応は線量率 $1 \times 10^5, 1.5 \times 10^5, 8 \times 10^5 \text{ rad/h}$ で行った。

4.2 結果と考察

ブテン-1とn-ブチルアクリレートの実験条件と結果を表6に示す。三元乳化共重合の場合は
ラテックス粒子中のそれぞれのモノマー組成を所定濃度に保つことは極めて困難であり塊状重
合の場合ほどのTgの改良には至らなかった。これまでに得られたブテン-1, あるいはn-ブ
チルアクリレートを第3成分とするテトラフルオールエチレン-プロピレン・三元共重合体の物
性値および外観から推定される特記すべき点と問題点を表7にまとめた。ブテン-1の場合は
重合速度は二成分系の場合の $\frac{1}{5} \sim \frac{1}{10}$ 程度になるがその他の共重合性, 反応操作性は殆んど二
成分系の場合と変わりなく, $T_g = \sim -20^\circ\text{C}$, $T_d = 350^\circ\text{C}$ と極めて優れた性質の共重合体を得る
ことができる。

一方n-ブチルアクリレートの場合は重合速度は二成分系と同程度であるがn-ブチルアクリレ
ートの反応性が極めて大きく(連鎖移動), n-ブチルアクリレートの連続仕込という操作性の点で
問題がある。物性面では二成分系と若干異り $T_g = \sim -30^\circ\text{C}$, $T_d = 300^\circ\text{C}$ と問題ないが溶剤に
対する挙動が二成分系の場合と逆の傾向を示す(表7参照。)また分子量が低いためか粘着性が強
く, 架橋性にも問題を残している。

5. 総 括

テトラフルオールエチレン-プロピレン・共重合体は極めて優れた耐熱性($T_d = 360^\circ\text{C}$)を示
し, 耐薬品性の上で市販品フッ素ゴム(バイトン)と相補性がある。また, 放射線あるいは化学
加硫剤で橋かけし強度をもたせることにより優れた耐熱性ゴムとして有望である。しかし耐寒

性の要求される用途も考えられるため、ガラス転移温度 (T_g) を下げるための種々の第3成分を添加し三元共重合体を合成した。それらの共重合体のT_g, 熱分解温度 (T_d) とから評価した結果, 第3成分としてブテン-1とn-ブチルアクリレートが有望であることを見出した。これらの三元共重合体の合成方法, 物性等には若干の問題が残っているため今後の詳細な検討が必要であろう。

謝 辞

本研究を行うにあたって, モノマーを提供していただいた, 旭硝子株式会社, 討論, 測定等に御援助をしていただいた同社研究所の方に, および報告作成にあたって御指導いただいた第二開発室長町末男氏に感謝致します。

引用文献

- 1) G. Kojima and Y. Tabata G. Macromol. Sci. Chem., A-6, 417 (1972)
- 2) G. Kojima and Y. Tabata *ibid.*, A-7, 783 (1973)
- 3) O. Matsuda, J. Okamoto, N. Suzuki, M. Ito and Y. Tabata *ibid.*, A-8 775 (1974)
- 4) N. Suzuki, O. Matsuda and J. Okamoto. *ibid.*, A-8 793 (1974)
- 5) 松田, 伊藤, 鈴木, 岡野, 団野, 田畑, JAERI-M 5071 (1973年2月)
- 6) 松田, 鈴木, 伊藤, 岡本, JAEIR-M 5501 (1974年1月)
- 7) G. Kojima and Y. Tabata, G. Macromol. Sci. Chem., A-5 1087 (1971)
- 8) 岡本, 松田, 伊藤, 鈴木, JAERI-M 5422 (1973年10月)
- 9) 岡本, 伊藤, 松田, 鈴木, 岡野, JAERI-M 5476 (1974年1月)
- 10) L. E. Nielsen 著 小野木訳 高分子の力学的性質

性の要求される用途も考えられるため、ガラス転移温度 (T_g) を下げるための種々の第3成分を添加し三元共重合体を合成した。それらの共重合体のT_g, 熱分解温度 (T_d) とから評価した結果, 第3成分としてブテン-1とn-ブチルアクリレートが有望であることを見出した。これらの三元共重合体の合成方法, 物性等には若干の問題が残っているため今後の詳細な検討が必要であろう。

謝 辞

本研究を行うにあたって, モノマーを提供していただいた, 旭硝子株式会社, 討論, 測定等に御援助をしていただいた同社研究所の方に, および報告作成にあたって御指導いただいた第二開発室長町末男氏に感謝致します。

引用文献

- 1) G. Kojima and Y. Tabata G. Macromol. Sci. Chem., A-6, 417 (1972)
- 2) G. Kojima and Y. Tabata *ibid.*, A-7, 783 (1973)
- 3) O. Matsuda, J. Okamoto, N. Suzuki, M. Ito and Y. Tabata *ibid.*, A-8 775 (1974)
- 4) N. Suzuki, O. Matsuda and J. Okamoto. *ibid.*, A-8 793 (1974)
- 5) 松田, 伊藤, 鈴木, 岡野, 団野, 田畑, JAERI-M 5071 (1973年2月)
- 6) 松田, 鈴木, 伊藤, 岡本, JAEIR-M 5501 (1974年1月)
- 7) G. Kojima and Y. Tabata, G. Macromol. Sci. Chem., A-5 1087 (1971)
- 8) 岡本, 松田, 伊藤, 鈴木, JAERI-M 5422 (1973年10月)
- 9) 岡本, 伊藤, 松田, 鈴木, 岡野, JAERI-M 5476 (1974年1月)
- 10) L. E. Nielsen 著 小野木訳 高分子の力学的性質

性の要求される用途も考えられるため、ガラス転移温度 (T_g) を下げるための種々の第3成分を添加し三元共重合体を合成した。それらの共重合体のT_g, 熱分解温度 (T_d) とから評価した結果, 第3成分としてブテン-1とn-ブチルアクリレートが有望であることを見出した。これらの三元共重合体の合成方法, 物性等には若干の問題が残っているため今後の詳細な検討が必要であろう。

謝 辞

本研究を行うにあたって, モノマーを提供していただいた, 旭硝子株式会社, 討論, 測定等に御援助をしていただいた同社研究所の方に, および報告作成にあたって御指導いただいた第二開発室長町末男氏に感謝致します。

引用文献

- 1) G. Kojima and Y. Tabata G. Macromol. Sci. Chem., A-6, 417 (1972)
- 2) G. Kojima and Y. Tabata *ibid.*, A-7, 783 (1973)
- 3) O. Matsuda, J. Okamoto, N. Suzuki, M. Ito and Y. Tabata *ibid.*, A-8 775 (1974)
- 4) N. Suzuki, O. Matsuda and J. Okamoto. *ibid.*, A-8 793 (1974)
- 5) 松田, 伊藤, 鈴木, 岡野, 団野, 田畑, JAERI-M 5071 (1973年2月)
- 6) 松田, 鈴木, 伊藤, 岡本, JAEIR-M 5501 (1974年1月)
- 7) G. Kojima and Y. Tabata, G. Macromol. Sci. Chem., A-5 1087 (1971)
- 8) 岡本, 松田, 伊藤, 鈴木, JAERI-M 5422 (1973年10月)
- 9) 岡本, 伊藤, 松田, 鈴木, 岡野, JAERI-M 5476 (1974年1月)
- 10) L. E. Nielsen 著 小野木訳 高分子の力学的性質

表 1 オレフィン系三元共重合体の性質

第三成分 (X)	モノマー組成 C ₂ F ₄ C ₃ H ₆ X	重合速度 (wt%/h)	[η] (dl/gl)	Tg (°C)	Td (°C)	形態	X, 単独重合体の Tg (°C)
エチレン	67 23 10	-	-	+7	-	硬いゴム状	-120
ブテン	33 33 33	-	-	+17	-	ガラス状	"
"	67.5 22.5 10	0.3	-	-11	340	透明エラストマー	-25
"	75.0 12.5 12.5	0.2	-	-15	355	透明エラストマー-粘着性	"
"	50 0 50	0.06	-	-17	-	透明エラストマー	"
イソブチレン	67.5 22.5 10	0.3	-	-	-	結晶性白色粉末	-70, -60
ペテン	60 30 10	≈0	-	-	-	グリ-ス状	-40, -24
4-メチルペンテン	67.5 22.5 10	≈0	-	+1	-	硬いゴム状	18, 29
ヘキサジエン	67.5 22.5 10	0.3	-	-	-	透明プラスチック	-
オクテン	- 1 -	≈0	-	-	-	-	-65
オクタジエン	6 5 22.5 10	0.2	-	-	-	乳白色プラスチック	-

表 2 ビニールエーテル系三元共重合体の性質

第 三 成 分 (X)	モ ノ マ ー 組 成		重 合 速 度 (wt%/h)	[η] (dl/g)	Tg (°C)	Td (°C)	溶 解 性	形 態	X, 単 独 重 合 体 の ¹⁰ Tg (°C)
	C ₂ F ₄	C ₃ H ₆							
メチルビニールエーテル	33	33	—	—	-10	—	—	—	—
エチルビニールエーテル	60	30	0.6	0.25	-10	339	THF易溶	柔いゴム状	-20, -10
n-ブチルビニールエーテル	60	30	2.2	0.53	-16	165	"	ゴム状弾性体	-52
"	(35	59	—	—	-14	—	"	ゴム状弾性体	"
"	71	24	—	—	-14	270	"	ゴム状弾性体	"
"	46	46	—	—	-14	327	"	ゴム状弾性体	"
j-ブチルビニールエーテル	60	30	2.3	0.4	-10	—	"	白色ゴム状弾性体	-5, -18
	(29	65	—	—	—	—	—	—	—

* は 三元共重合体組成

表3 アクリレート系三元共重合体の性質

第三成分 (X)	モノマー組成 C ₂ H ₄ C ₃ H ₆ X	重合速度 (wt%/h)	[η] (dl/g)	Tg (°C)	Td (°C)	溶解性	形態	X, 単重合体の Tg (°C)
メチルアクリレート	60 30 10 (3 81 16) [*]	1.8	—	+7	—	ゲル生成	ガラス状	+3
メチルアクリレート	60 30 10 1 84 14) [*]	2.1	—	-23	—	THF可溶	ゴム状弾性体	-22
n-ブチルアクリレート	71 24 5 60 30 10 (2 90 8) [*]	—	—	-9	—	—	—	—
"	74.3 24.7 1 (36.8 48.9 14.3)	1.6	—	-53	—	THF可溶	ゴム状弾性体	-56
"	71 24 5	0.7	—	-31	310	THF可溶	透明粘着性グリース	"
トリフルオロエチルアクリレート	71 24 5	0.7	—	-45	260	THF可溶	透明アマス状	"
"	71 24 5	0.9	—	-10	270	THF可溶	透明エラストマー	-10
ペンタフルオロプロピルアクリレート	50 0 50	27	—	—	270	THF可溶	透明エラストマー	—
"	71 24 5	0.8	—	-21	225	THF可溶	透明エラストマー	-26
"	74 25 1	0.2	—	-17	290	THF可溶	透明エラストマー	—
"	50 0 50	23	—	—	280	THF可溶	透明エラストマー	-26
ペンタフルオロブチルアクリレート	71 24 5 (31.6 34.1 34.3) [*]	0.5	—	-20	250	THF可溶	透明エラストマー	—
"	47 47 6	—	—	-18	—	THF可溶	ゴム状弾性体	—
"	46 46 9	—	—	-20	270	THF可溶	ゴム状弾性体	—
"	67 23 10	2.3	—	-26	—	THF可溶	ゴム状弾性体	—

* ()内は三元共重合体組成

表 4 含フッ素系三元共重合体の性質

第三成分 (X)	モノマ - 組成 C ₂ F ₄ C ₃ H ₆ X	重合速度 (wt%/h)	[η] (dl/g)	Tg (°C)	Td (°C)	溶解性	形態	X, 単重合体の Tg (°C)
フッ化ビニリデン	45 45 9	—	—	-5	—	THF可溶	ゴム状	-35
	48 24 27	—	—	-3	—	—	—	"
	38 19 42	—	—	-3	—	—	—	"
	60 20 20	0.5	—	-2	—	—	—	"
クロトリフルオロエチレン	40 30 30	—	—	+29	—	不溶	ガラス状	45
六フッ化プロピレン	67.5 22.5 10 (43 54 4)	—	—	-4	355	THF可溶	ゴム状	11
"	25 25 50	—	—	-5	—	—	—	—
ペンタフルオロブテン-1	67.5 22.5 10	—	—	—	—	THF可溶	グリ-ス状	—
ナノフルオールヘキセン-1	— — —	—	—	-6	—	THF可溶	グリ-ス~ゴム	—
ヘキサフルオアセトン	67 23 10	0.1	—	-13	340	THF可溶	ゴム状粘着性	—

* ()内は三元共重合体組成

表 5 その他のモノマ - 系三元共重合体の性質

第三成分 (X)	モノマ - 組成 C ₂ F ₄ C ₃ H ₆ X	重合速度 (wt%/g)	[η] (dl/g)	Tg (°C)	Td (°C)	溶解性	形態	X, 単重合体の Tg (°C)
アクリルアクリル	— — —	—	≈0	—	—	—	—	—
アクリルクロライド	— — —	—	≈0	—	—	—	—	—
アクリルアクリル	— — —	—	2.3	-2	—	THF, H ₂ O可溶	半透明	—

表 6 $C_2F_4-C_3H_6-N-CH_2=CHCOOC_4H_9$
 乳化三元共重合反応

実験番号		TEm-3	TEm-4	TEm-7	TEm-8	TEm-9*
反応器		200 ml	200 ml	1 l	1 l	200 ml
初期仕込	水 (g)	100	100	600	800	100
	C_2F_4 (g)	15.3	15.3	64	64	17.0
	C_3H_6 (g)	2.1	2.1	8.8	8.8	1.2
	$n-CH_2=CHCOOC_4H_9$ (g)	2.1	2.1	8.8	8.8	1.2
	モノマー比($C_2F_4/C_3H_6/X$)	0.26	2.9	33.4	3.4	1.6
モノマー比($C_2F_4/C_3H_6/X$)		74/25/1	67.5/22.5/10	57/19/23	73/24/3	75/125/12.5
反応	線量率 (R/h)	8×10^5	8×10^5	1.5×10^5	8×10^5	1×10^5
	時間 (hrs)	5.0	1.0	14.5	4.4	10
結果	ポリマー収量 (g)	20.2	5.4	195	133	1.7
	ポリマー生成速度 (g/l·h)	40.5	54	22.4	37.6	1.7
	ラテックス濃度 (wt%)	16	5.0	23.6	14.0	1.4
	ラテックス選択率 (%)	16	5.0	23.6	14.0	1.4
	[η] (dl/g)	94	97	95	98	82
	\bar{M}_n	0.60	1.18	0.93	0.48	0.11
	Tg (°C)	—	7.1	8.5	6.5	—
	Td (°C)	-1	-1	-1	-10	-19
	ポリマー組成	370	300	268	282	314
	追加仕込み組成($C_2F_4/C_3H_6/X$)	49/49/2	31/31/39	45/45/10	46/46/8	—
	44/56/0.01	—	50/50/0	47/47/5	—	

* 第三成分として $CH_2=CH-CH_2-CH_3$ を添加した。

表 7 ブテン-1, n-ブチルアクリレートとの
三元共重合体の性質の比較

	ブ テ ン - 1	n-ブチルアクリレート
重合速度	2成分系の $\frac{1}{5} \sim \frac{1}{10}$ 程度	2成分系と同程度
共重合性	C ₂ F ₄ との交互性良い	n-ブチルアクリレートの反応性大
反応操作	2成分系と同一	n-ブチルアクリレートの仕込に問題
物 性	2成分系に類似 Tg = -15 ~ -20°C, Td = 350°C 極性溶媒に強く非極性溶媒に弱い	2成分系と相当異なる Tg = -30 ~ -20°C, Td = 300°C 非極性溶媒に対する低抗は増加極性溶媒 媒に対する低抗は減少
加工性	2成分系に類似	粘着性あり
架橋性	2成分系と同じ	若干, 問題あり

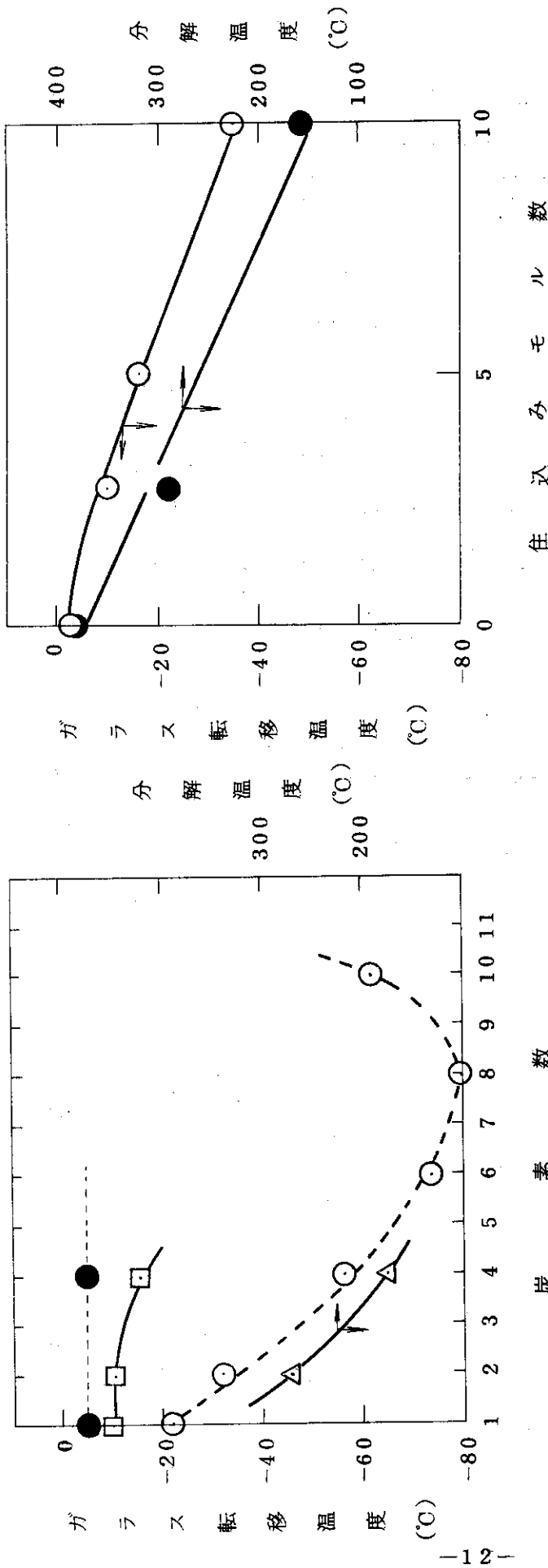


図1 ビニールエーテルのアルキル基の炭素数と共

重合体のガラス転移温度と熱分解温度

- $\text{CH}_2 = \text{CHO}(\text{CH}_2)_n\text{H} - \text{C}_2\text{F}_4 - \text{C}_3\text{H}_6$ Terpolymer¹⁰⁾
- $\text{CH}_2 = \text{CHO}(\text{CH}_2)_n\text{H}$ Homopolymer¹⁰⁾
- $\text{CF}_2 = \text{CFO}(\text{CF}_2)_n\text{F}$ "
- △ $\text{CH}_2 = \text{CHO}(\text{CH}_2)_n\text{H} - \text{C}_2\text{F}_4 - \text{C}_3\text{H}_6$ Terpolymer

図2 n-ブチルビニールエーテル仕込みモル数とガラス転移温度熱、分解温度との関係

- ガラス転移温度
- 熱分解温度

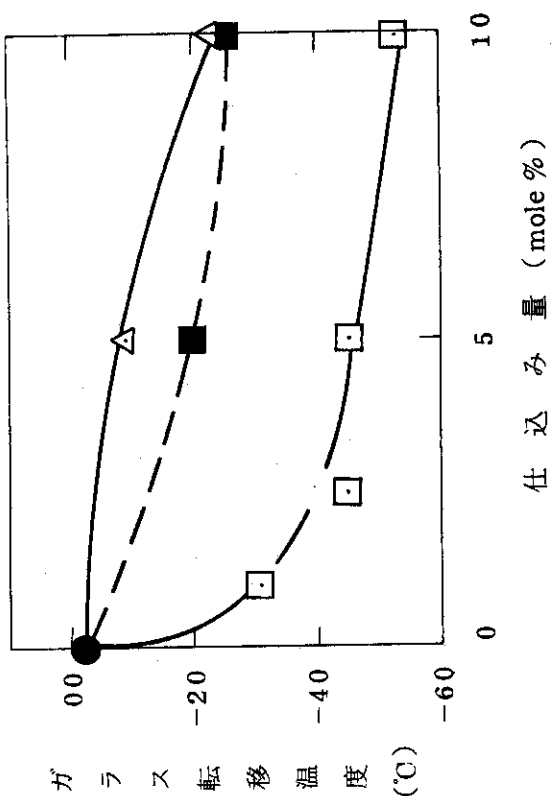


図4 第3成分の仕込みモル%によるガラス転移温度の変化

- $\text{CH}_2=\text{CHCOOC}_4\text{H}_9$
- $\text{CH}_2=\text{CHCOOC}_2\text{H}_4\text{C}_2\text{F}_5$
- △- $\text{CH}_2=\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$

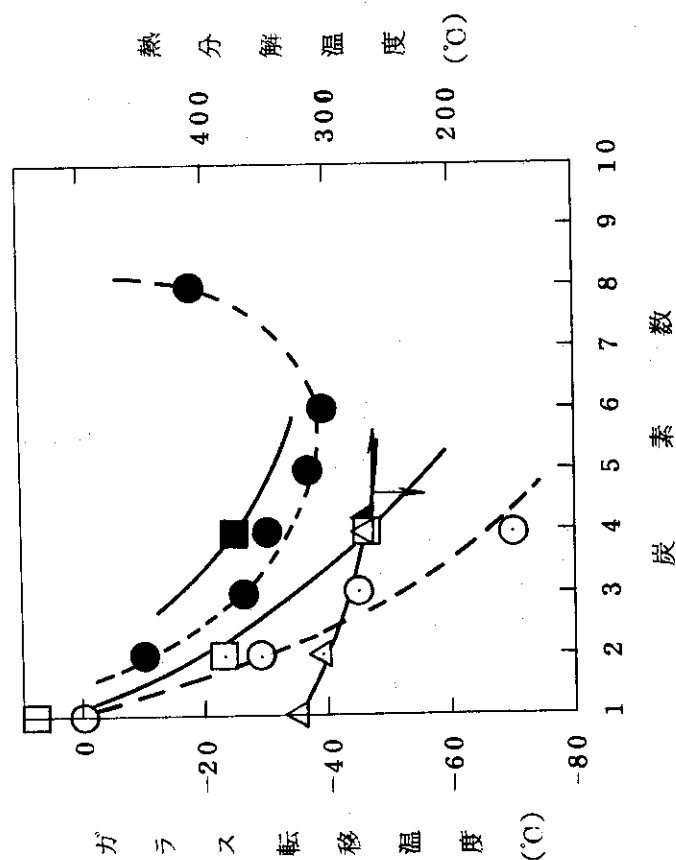


図3 アクリレートのエステル部分の炭素数と共重

合体のガラス転移温度, 熱分解温度との関係

- $\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_n\text{H}-\text{C}_2\text{F}_4-\text{C}_3\text{H}_6$ Terpolymer
- $\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_{n-2}\text{F}-\text{C}_2\text{F}_4-\text{C}_3\text{H}_6$ "
- $\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_n\text{H}$ Homopolymer¹⁰⁾
- $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2(\text{CF}_2)_{n-1}\text{F}$ "
- △— $\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_n\text{H}-\text{C}_2\text{F}_4-\text{C}_3\text{H}_4-\text{C}_3\text{H}_6$ Terpolymer

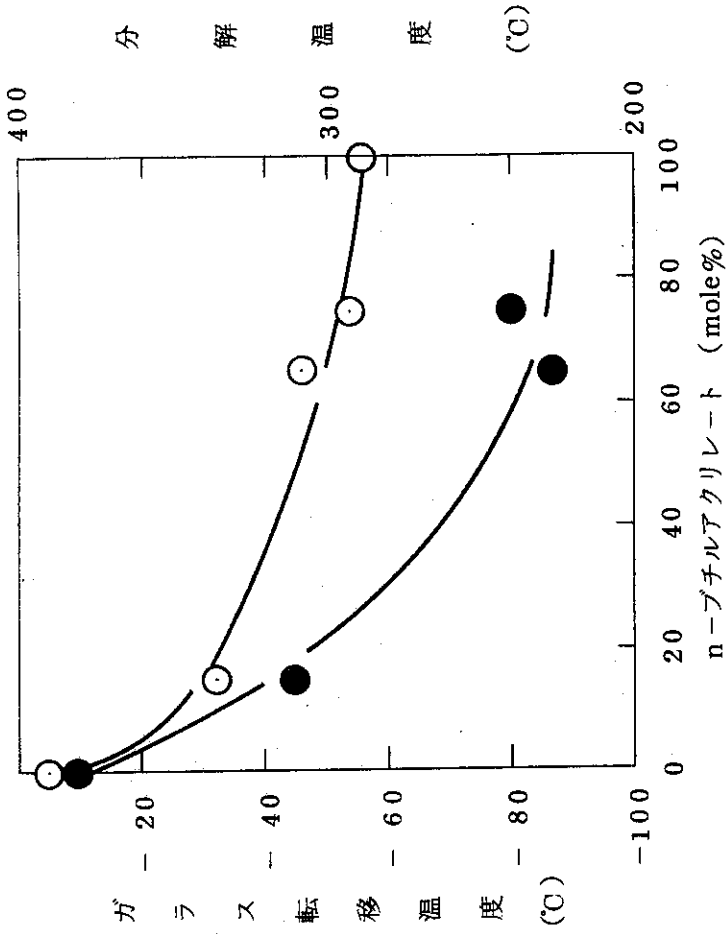


図6 n-ブチルアクリレート-テトラフルオロ
オルエチレン-プロピレン-三元共重合
体組成と共重合体の熱的性質

●— ガラス転移温度
○— 分解温度

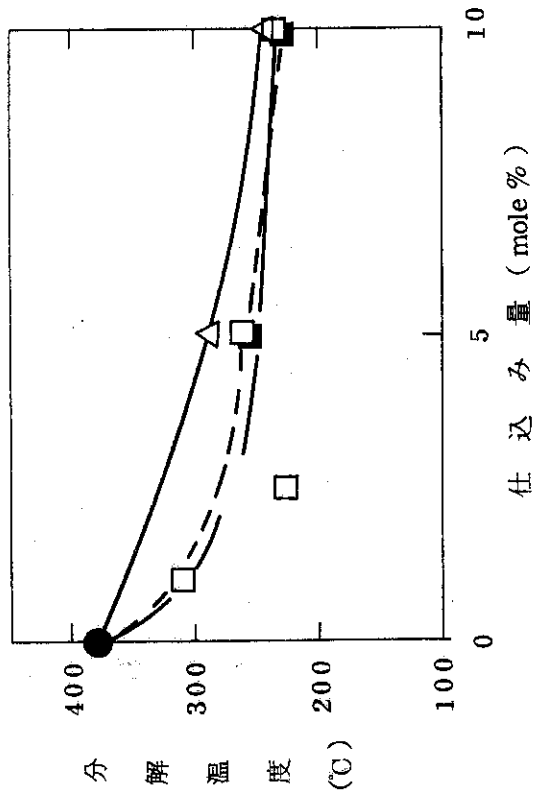


図5 第三成分仕込みmole 70による分解温度
の変化

□— CH₂=CHCOOC₄H₉
■— CH₂=CHCOOC₂H₄C₂F₅
△— CH₂=CHCOOC₃H₅

四 七 四

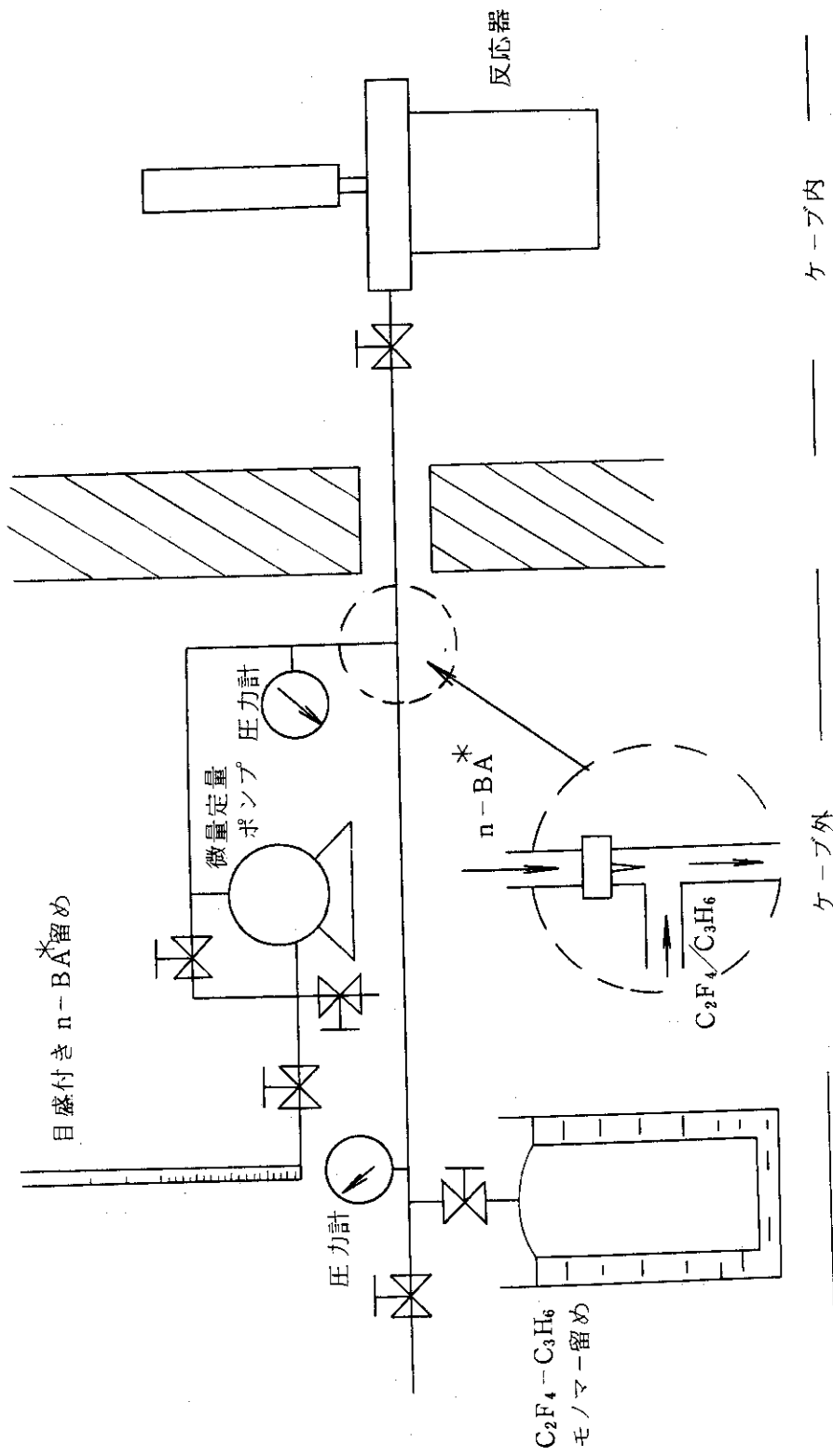


図 7 三元系乳化共重合反応装置
* n-BA チルアクリレート