

アニオン重合法による含フッ素ビニルポリマー合成法の開発と その膜材料への応用

Syntheses of fluorine-containing vinyl polymers by anionic polymerization method and application to membrane materials

代表研究者	埼玉工業大学環境工学科教授 Prof., Dept. of Environmental Engng., Saitama Inst. of Technology Tadashi NARITA	成田 正
協同研究者	埼玉工業大学環境工学科助教授 Assoc. Prof., Dept. of Environmental Engng., Saitama Inst. of Technology Tokio HAGIWARA	萩原 時 男
	埼玉工業大学環境工学科講師 Lecturer, Dept. of Environmental Engng., Saitama Inst. of Technology Hiroshi HAMANA	浜名 浩

Fluoro- and fluoroalkyl-substituents exert a very high electron-withdrawing inductive effect which reduces the electron density of the vinyl groups so that the reactivity towards carbanions may be increased. The research work on the polymerization of fluorine-containing vinyl monomers, however, has focused only on radical polymerization and only a few reports on ionic polymerization are available. The e -value of Alfrey-Price's Q, e -scheme is one of the most important scale to estimate the effect of the substituents on the reactivity of vinyl monomers. In our previous papers it was pointed out that the e -values of fluoroalkyl acrylates and methacrylates are so large that these monomers readily undergo anionic polymerization.

To obtain further information on the general trend of the anionic polymerization of trifluoromethyl-substituted vinyl monomers, the present research is concerned with the investigation of combinations of monomers and initiators which produce polymers of five trifluoromethyl-substituted styrene derivatives such as *o*-trifluoromethylstyrene, *m*-trifluoromethylstyrene, *p*-trifluoromethylstyrene, α -trifluoromethylstyrene and *p*-Trifluoromethyl- α -trifluoromethylstyrene, and two trifluoromethyl-substituted acrylates such as trifluoroethyl α -trifluoromethylacrylate and hexafluoroisopropyl α -trifluoromethylacrylate. Poly(*o*-trifluoromethylstyrene) was obtained in rather low yields by the initiations of *n*-butyllithium, α -methylstyrene oligomer dianion and sodium naphthalene in toluene media. These compounds are well-known initiators for anionic polymerization of styrene. However, these initiators gave the polymer in appreciable yields in 1,2-dimethoxyethane. Lithium butyldiethylzincate and Grignard reagents which are inactive for styrene polymerization yielded the polymer in fairly good conversions. The polymer yield increased with prolonged polymerization time. Diethylzinc and triethylaluminum which are unable to initiate the styrene polymerization also gave the polymer in appreciable yields in 1,2-dimethoxyethane. Polymerization reactivity of *m*- and *p*-trifluoromethylstyrenes was, as a whole, similar to *o*-trifluoromethylstyrene. The polymer thus obtained possessed a unimodal molecular weight distribution measured by gel permeation chromatography. In proton magnetic resonance spectrum of the polymer, absorptions of phenyl, methine and methylene protons were observed with an intensity ratio of 4 to 1 to 2. As a tentative conclusion, *o*-, *m*- and *p*-trifluoromethylstyrenes were polymerized by the simple addition polymerization of the vinyl group without any remarkable side reactions. According to the dependency of the polymer yields on polymerization time, *para*-isomer showed the highest anionic polymerization reactivity, and *meta*- and

ortho-isomers showed almost the same reactivity. α -Trifluoromethylstyrene and *p*-trifluoromethyl- α -trifluoromethylstyrene gave no polymer under the polymerization conditions investigated here. Anionic copolymerization of α -trifluoromethylstyrene with methyl vinyl ketone revealed that no addition reaction of α -trifluoromethylstyrene propagating end group took place with methyl vinyl ketone and α -trifluoromethylstyrene monomers. On the other hand, ethyl α -trifluoromethylacrylate, which is hardly polymerized with radical initiators, has been reported to give the polymer with lithium *tert*-butoxide, triethylaluminum, and diethyl(ethyl cyanoacetato) aluminum as initiator. Anionic polymerization reactivities of the acrylates possessing two fluoroalkyl groups such as trifluoroethyl α -trifluoromethylacrylate and hexafluoroisopropyl α -trifluoromethylacrylate were investigated with several initiators. The polymers of these fluorinated monomers were obtained with the initiators of *n*-butyllithium, *n*-butylmagnesium chloride, lithium butyldiethylzincate, and lithium *tert*-butoxide in ethereal solvents. The yields of poly(trifluoroethyl α -trifluoromethylacrylate) were found to be generally higher than those of poly(hexafluoroisopropyl α -trifluoromethylacrylate). The anionic polymerization reactivity was, therefore, in the order of ethyl α -trifluoromethylacrylate > trifluoroethyl α -trifluoromethylacrylate > hexafluoroisopropyl α -trifluoromethylacrylate. Proton magnetic resonance spectra and gel permeation chromatograms of the polymer thus obtained suggested that addition polymerization of the vinyl group took place predominantly without appreciable side reactions. No solvent was found for poly(hexafluoroisopropyl α -trifluoromethylacrylate), which behaved similarly as poly(tetrafluoroethylene).

This work was supported by a grant from Nissan Science Foundation, which we gratefully acknowledged.

序

1938年 Plunkett によりポリテトラフルオロエチレンが偶然発見されて以来 50 年が経過した。ポリテトラフルオロエチレンは数あるフッ素樹脂の中でも常に王様の地位を保ち続けており、耐熱性、耐薬品性、はっ水・はっ油性、摺動性、電気絶縁性など汎用ポリマーにはみられない優れた性質を示す。しかしポリテトラフルオロエチレンは融点が 327°C と非常に高い上に 400°C 付近から熱分解が起こるために成形加工がむずかしいという、高性能であるがゆえの欠点があった。その後種々のフッ素樹脂、フッ素ゴムが開発され、この欠点を克服しながら現在に至っている。

一方、含フッ素モノマーの重合に関しては工業的に有利なラジカル重合法を中心に多数の研究例があり、成書、総説にまとめられている¹⁾。しかし企業で行なわれた研究が圧倒的に多く特許情報は多数あるが、含フッ素モノマーの重合反応性、重合機構などの基礎的研究に関する研究例は極めて少ないのが現状である²⁾。近年分離膜、塗料、レジスト材料、医用材料など機能性高分子材料としてフッ素ポリマーが注目されるようになり、官能基

を有するフッ素ポリマーの開発が活発に行なわれるようになった。有機フッ素化学の進歩により比較的容易に入手できるモノマーの種類が著しく増加したこともこのすう勢を加速している³⁾。

フッ素やフルオロアルキル基は非常に高い電子吸引力を有しており、これらの置換基をもつビニルモノマーは、そのビニル基が極端に電子不足状態になっているため、アニオン重合反応性が高いと考えられる。ビニルモノマーの重合反応性の尺度として Alfrey-Price の Q, e 値がよく引用されるが⁴⁾、含フッ素ビニル化合物の e 値は通常のビニルモノマーのそれに比べて大幅に増大していることが多い²⁾。この点に着目して著者らはここ数年来種々の含フッ素ビニル化合物のアニオン重合反応性につき検討してきた⁵⁻¹⁰⁾。

最近エステル残基にフルオロアルキル基を有するアクリレート、メタクリレート誘導体のアニオン重合反応性は通常のアクリレート類よりかなり高いことを見だし報告した⁵⁻⁷⁾。たとえばメタクリル酸トリフルオロエチル、メタクリル酸ヘキサフルオロイソプロピルなどはアルキルリチウム、グリニャール試薬、ジアルキルマグネシウム

などでは重合しにくく、 α -メチルスチレンリビングオリゴマージアニオンなどの非局在型アニオン、 $\text{LiZnC}_4\text{H}_9(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{LiAlC}_4\text{H}_9(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ などのアートコンプレックス、トリエチルアルミニウム、ジエチルアルミニウム-活性メチレンキレート化合物などの有機アルミニウム化合物により重合し、ポリマーが生成することが判明した。求核反応性の高いブチルリチウムやグリニャール試薬はフルオロアルキル基の電子吸引性により一段と分極しているエステルカルボニルの炭素への攻撃が優先して起こり、ビニル基とは反応しにくいと考えられる。

有機アルミニウム系開始剤による重合に関しさらに詳しい反応機構の検討を行なった¹⁰⁾。開始反応のモデルとしてジエチル(エチルシアノアセタト)アルミニウムとメタクリル酸トリフルオロエチルとの反応を追跡した結果、12時間でモノマーと開始剤のシアノ酢酸エチル部分との反応が完結していることが判明した。したがってこの重合の開始反応は有機アルミニウムによるビニルケトン類の重合反応¹¹⁾と同様、アニオン機構で進行していると結論された。また成長反応機構に関する知見を得るためにメタクリル酸ヘキサフルオロイソプロピルとスチレンとの共重合反応をジエチル(エチルシアノアセタト)アルミニウムを開始剤として行なったところ、ラジカル開始剤を用いた場合とは著しく異なる共重合曲線を示し、共重合体中にはメタクリル酸ヘキサフルオロイソプロピルが優先的に取り込まれるという結果となった。したがって有機アルミニウム化合物開始剤系では開始反応と成長反応に関してはアニオン機構であると結論された。

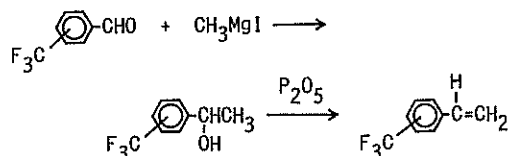
一方ビニル基に直接トリフルオロメチル基が結合した α -トリフルオロメチルアクリル酸メチルはラジカル重合しにくいモノマーとして知られている^{12), 13)}。このモノマーの e 値は2.9¹⁴⁾と非常に大きく、このモノマーの重合体を得るにはアニオン重合法が適当と考えられる。 α -トリフルオロメチルアクリル酸エチルのアニオン重合につき検討した結果、 $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{OLi}$ 、 $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{OK}$ などのアルコール、トリエチルアルミニウム¹⁵⁾、ジエチル

(エチルシアノアセタト)アルミニウムなどの有機アルミニウム、 $\text{LiZnC}_4\text{H}_9(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{LiAlC}_4\text{H}_9(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ などのアートコンプレックス¹⁶⁾などを開始剤とした場合にポリマーが生成することを見だし報告した。特に $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{OLi}$ 、ジエチル(エチルシアノアセタト)アルミニウム開始剤系では定量的にポリマーが生成する条件が見いだされた。

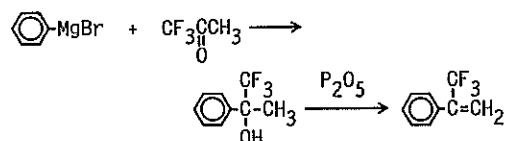
著者らは上に述べた歴史的背景を考慮し、種々検討した結果、含フッ素ビニル化合物のアニオン重合反応性の体系化の一環として、トリフルオロメチル置換スチレン誘導体、およびエステル残基にもフルオロアルキル基を有する α -トリフルオロメチルアクリル酸トリフルオエチル(TFTFA)および α -トリフルオロメチルアクリル酸ヘキサフルオロイソプロピル(HxFTFA)のアニオン重合反応性を明らかにすることに焦点をしばり、以下に述べることにする。

研究方法

試薬: *o*-, *m*-, *p*-トリフルオロメチルスチレンはそれぞれ相当するトリフルオロメチルベンズアルデヒドとヨウ化メチルマグネシウムとを乾燥エーテル中で反応させた後、生成したカルビノールを乾燥ベンゼン中で五酸化リンにより脱水することにより合成した¹⁷⁾。



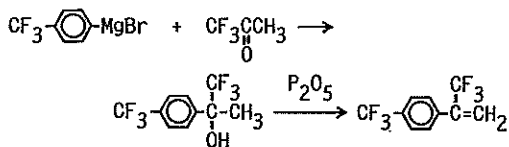
α -トリフルオロメチルスチレンは臭化フェニルマグネシウムとトリフルオロアセトンとを乾燥エーテル中で反応させた後、五酸化リンにより脱水することにより合成した¹⁸⁾。



p-トリフルオロメチル- α -トリフルオロメチルスチレンも同様の方法で合成した。

Table 1. Anionic polymerization of *o*-trifluoromethylstyrene.

Initiator	Solvent	Temp. (°C)	Time (day)	Yield (%)	
<i>n</i> -C ₄ H ₉ Li	Tol	60	5	13.1	
		0	5	0	
		-72	5	0	
Na ⁺ (α-MeSt) _n ⁻ Na ⁺	THF	60	5	6.3	
	DME	80	7	27.0	
	DME	80	7	32.9	
	DME	80	7	28.7	
LiZnBuEt ₂	Tol	60	4	15.5	
		60	16	43.7	
<i>n</i> -C ₄ H ₉ MgBr	THF	60	4	6.5	
	DME	80	7	39.2	
	Tol	0	5	0	
C ₆ H ₅ CH ₂ MgCl	THF	60	4	9.8	
	DME	80	7	52.8	
	Tol	0	5	0	
<i>t</i> -C ₄ H ₉ OK	DME	80	7	28.8	
		0	5	0	
Zn (C ₂ H ₅) ₂	Tol	0	5	0	
		60	4	5.8	
		60	16	26.9	
	THF	60	4	4.7	
		DME	80	7	21.0
		Tol	60	5	5.9
Al (C ₂ H ₅) ₃	THF	60	4	5.2	
	DME	80	7	33.8	



α-トリフルオロメチルアクリル酸トリフルオロエチル (TFTFA) および α-トリフルオロメチルアクリル酸ヘキサフルオロイソプロピル (HxFTFA) はセントラル硝子(株)よりの提供品を用いた。

モノマーは精製窒素気流中水素化カルシウムを加えて還流し、蒸留精製した後、重合反応に使用した。

重合溶媒は常法に従い注意深く脱水精製し、窒素気流中で蒸留して用いた。各種開始剤は市販品または文献に従い合成したものを、濃度適定を行った後使用した。

重合方法：窒素気流中溶媒、モノマー、開始剤の順に窒素置換したガラス製アンプルに添加し、密封後恒温槽に入れ、所定時間、所定温度で重合反応を行なった。反応混合物を大量のメタノール中に投入し、沈殿をろ過により分離し、洗浄後恒量になるまで減圧乾燥した。沈殿が生成しない場合は、メタノールを減圧除去した後ベンゼンで抽出し、希塩酸で洗浄後凍結乾燥した。

測定：¹H NMR 測定は HITACHI Model R-600 FT-NMR にて行なった。GPC は TOYO SODA HLC-802A (カラム：東洋曹達 G4000HXL-G 3000HXL-G2000HXL) にて、テトラヒドロフランを溶離液として用い測定した。TG-DSC は RIGAKU DENKI TG-DSC を用いて測定した。

Table 2. Anionic polymerization of *m*-trifluoromethylstyrene.

Initiator	Solvent	Temp. (°C)	Time (day)	Yield (%)	
<i>n</i> -C ₄ H ₉ Li	Toluene	60	10	5.0	
	THF	60	10	41.0	
	DME	80	7	24.8	
Na ⁺ (<i>α</i> -MeSt) _n ⁻ Na ⁺	DME	80	7	29.5	
	LiZnC ₄ H ₉ (C ₂ H ₅) ₂	Toluene	60	10	11.3
		THF	60	10	5.1
<i>n</i> -C ₄ H ₉ MgBr	DME	80	7	36.5	
	Toluene	60	7	2.4	
	THF	60	7	2.0	
<i>t</i> -C ₄ H ₉ OK	DME	80	7	4.4	
	Toluene	60	7	2.4	
	DME	80	7	5.2	
Zn (C ₂ H ₅) ₂	Toluene	60	10	2.1	
	THF	60	10	27.3	
	DME	80	7	24.1	
Al (C ₂ H ₅) ₃	Toluene	60	12	0	
	THF	60	12	18.2	
	DME	80	12	9.4	

研究経過および研究成果

1. トリフルオロメチルスチレン誘導体のアニオン重合反応性

1.1 *o*-, *m*-, *p*-トリフルオロメチルスチレン

m-トリフルオロメチルスチレンの Q , e 値はそれぞれ 0.92, -0.29⁴⁾ と求められており, スチレンの e 値 -0.8 より大きい。したがって *o*-, *m*-, *p*-トリフルオロメチルスチレンはアニオン重合しやすく, 反応性の比較的低い開始剤でも重合するものと考えられる。これらのモノマーのアニオン重合反応性に関する知見を得るために種々の開始剤を用いて行った重合結果を Table 1-3 に示した。Table 1 によるとトルエン中およびテトラヒドロフラン (THF) 中では *n*-ブチルリチウム, α -メチルスチレンオリゴマージアニオン, ナトリウムナフタレンなどスチレンのアニオン重合に有効な開始剤を用いた場合には *o*-トリフルオロメチルスチレン (*o*-TFMS) ポリマーの収率は低いことが分かる。しかしこれらの開始剤を用いた場合でも 1,2-ジメトキシエタン (DME) を重合溶媒として用いた場合にはポリマーの収率は向上している。一方メタクリル酸フルオロアルキルのアニオン重合反応に有効な開始剤である LiZnC₄H₉

(C₂H₅)₂ はトルエン中および DME 中で *o*-TFMS のポリマーを生成した。この場合重合時間を長くとるとポリマーの収率が上昇することが, トルエン中の重合結果より示されている。またスチレンの重合反応を開始しないとされている臭化 *n*-ブチルマグネシウムや塩化ベンジルマグネシウムなどのグリニャール試薬でも DME 中でポリ (*o*-TFMS) を生成した。ジエチル亜鉛およびトリエチルアルミニウムなどでも DME 中ではかなりの収率でポリマーが生成することが分かった。通常のスチレン重合を開始しないこれらの開始剤で, メタクリル酸ヘキサフルオロイソプロピル同様 TFMS が重合することが見いだされ, フルオロアルキル基の導入により飛躍的にアニオン重合反応性が高まっていることが判明した。ジエチル亜鉛を開始剤として用いた場合にも, 重合時間を長くとるとポリマーの収率が增大することが分かる。

Table 2, 3 には種々の開始剤を用いた *m*-TFMS, *p*-TFMS のアニオン重合の結果を示した。これらによると全体として *o*-TFMS の重合結果と大差ないようにみえる。

生成ポリマーの分子量を求めるために GPC を

Table 3. Anionic polymerization of *p*-trifluoromethylstyrene.

Initiator	Solvent	Temp. (°C)	Time (day)	Yield (%)	
<i>n</i> -C ₄ H ₉ Li	Tol	60	7	4.0	
	THF	60	5	60.0	
	DME	80	7	19.4	
Na ⁺ (α -MeSt) _n ⁻ Na ⁺	DME	80	7	30.7	
	DME	80	7	53.0	
Na-Naphthalene	Tol	60	7	22.4	
	THF	60	5	5.8	
	DME	80	7	54.1	
LiAlBuEt ₃	Tol	60	7	5.0	
	THF	60	7	12.0	
	DME	80	7	44.6	
<i>n</i> -C ₄ H ₉ MgBr	Tol	60	7	3.6	
	THF	60	5	14.5	
	DME	80	7	18.9	
C ₆ H ₅ CH ₂ MgCl	Tol	60	7	0.2	
	THF	60	5	13.8	
	DME	80	7	29.5	
<i>t</i> -C ₄ H ₉ OK	Tol	60	7	3.0	
	THF	60	7	0.2	
	DME	80	7	1.5	
Zn (C ₂ H ₅) ₂	Tol	60	7	0	
	THF	60	5	3.5	
	DME	80	7	18.3	
Zn (C ₂ H ₅) ₂ /CH ₃ OH	(1 : 1)	DME	80	7	5.1
	(1 : 2)	DME	80	7	47.2
	(7 : 8)	DME	80	7	33.8
Al (C ₂ H ₅) ₃	Tol	60	7	0.1	
	THF	60	5	0.3	
	DME	80	7	4.2	

測定した結果を Fig. 1 に示す。これによると生成ポリマーの分子量分布はユニモーダルであり、ポリスチレン標準試料を基準とした分子量はそれぞれ (A) 2.3×10^5 , (B) 6.2×10^4 であった。Fig. 2 には同一の試料を用いて測定した ¹H NMR を示す。ポリ (*o*-TFMS) のフェニル水素, メチン水素, メチレン水素はそれぞれ $\delta=7.2, 2.8, 1.5$ に観測される。またこれらのシグナルの強度比は 4 : 1 : 2 となっている。一方ポリ (*p*-TFMS) のフェニル水素の吸収は 2 本に分裂している。これはパラ位のトリフルオロメチル基が, そのオルト水素とメタ水素に対して異なる電子吸引効果を及ぼしているためと考えられる。またポリマー主鎖のメチン水素とメチレン水素の吸収が $\delta=1.6$ に

重なって現れている。GPC および ¹H NMR の結果により, *o*-, *m*-, *p*-TFMS のアニオン重合ではビニル重合によりポリマーが生成しており, 顕著な副反応は起こっていないと結論できる。

以上トリフルオロメチル基の効果により, スチレンのアニオン重合反応の開始剤とはなりえないような反応性の低い開始剤でもポリマーが生成することが判明した。しかしトリフルオロメチル基の位置の効果については重合条件により異なっており, 明確な結論は得られなかった。

1.2 α -トリフルオロメチルスチレン誘導体のアニオン重合反応性

α -トリフルオロメチルスチレン (α -TFMS) はラジカル重合によってはポリマーが生成しないモノ

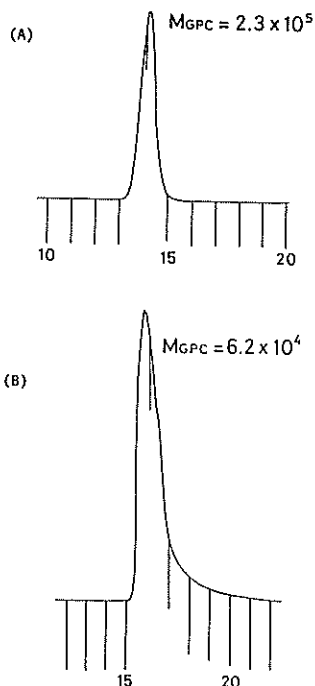


Fig. 1. GPC of poly (*o*-trifluoromethylstyrene) (A) and poly (*p*-trifluoromethylstyrene) (B) produced with $\text{LiZnC}_4\text{H}_9(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ in DME at 80°C .

マーであることが知られている。シクロヘキシルラジカルに対する α -TFMS とスチレンとの相対反応性から求められた α -TFMS の Q, e 値はそれぞれ 0.43, 0.90^{19), 20)} と報告されており、 α -メチルスチレンの e 値 -1.27 より大幅に増大している。しかしこのモノマーのアニオン重合につき種々検討してきたが、ポリマーが生成する重合条件は見いだされていない²¹⁾。

ここでは二つのトリフルオロメチル基を有するモノマーである *p*-トリフルオロメチル- α -トリフルオロメチルスチレン (TFTFS) のアニオン重合について検討した。開始剤として *n*-ブチルリチウム、ナトリウムナフタレン、臭化エチルマグネシウム、カリウム *t*-ブトキシド、ジエチル亜鉛、トリエチルアルミニウムを用い、トルエンを溶媒として重合温度 0°C 、重合時間 7 日間で反応を行なったが、いずれの場合にもポリマーは生成しなかった。そこでこのモノマーと *n*-ブチルリチウム

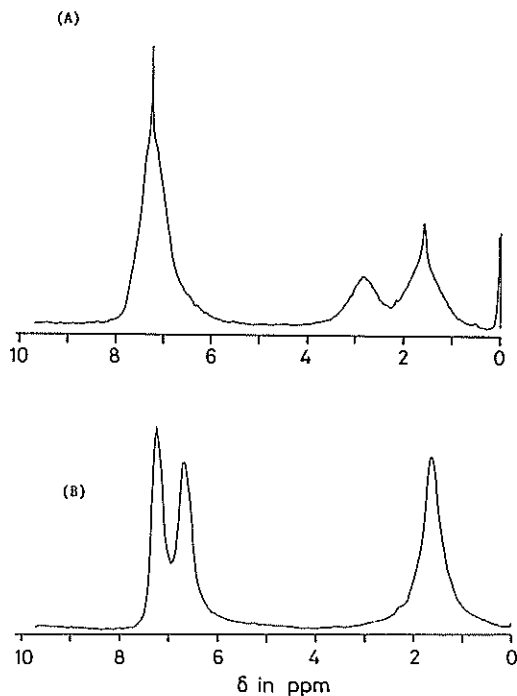
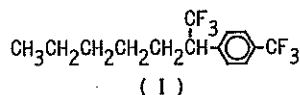


Fig. 2. ^1H NMR of poly (*o*-trifluoromethylstyrene) (A) and poly (*p*-trifluoromethylstyrene) (B) produced with $\text{LiZnC}_4\text{H}_9(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ in DME at 80°C .

との等モル反応を行なったところ、TFTFS の二重結合に *n*-ブチルリチウムが付加して生成したと考えられる化合物 (I) が見いだされたが、他にも多数の生成物が検出された。したがって TFTFS の重合反応では開始反応の段階で顕著な副反応が起こっているものと考えられる。



一方 α -TFMS とメチルビニルケトン (MVK) とのアニオン共重合を行なった結果を Table 4 に示す。これによるといずれの場合も α -TFMS の仕込み比が増大するに従ってポリマー収率は低下しており、 α -TFMS は重合反応を停止する働きをしていることが示唆された。またここに生成したポリマーの分析を行なった結果、ポリマー中には

Table 4. Copolymerization of α -TFMS with MVK

Initiator	M ₁ /M ₂ *	Solvent	Temp. (°C)	Time (day)	Yield (%)
AlEt ₃	15/85	THF	30	3	17.3
	35/65				12.8
	50/50				8.2
	65/35				5.5
	85/15				1.6
ZnEt ₂	15/85	THF	30	3	9.0
	35/65				4.9
	50/50				3.7
	65/35				1.4
	85/15				0.7
	50/50	THF	-22	1	0.2
	50/50	DME	-22	1	0.3
	50/50	Toluene	-22	1	0.3

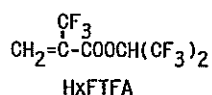
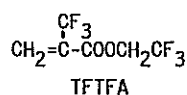
* M₁: α -TFMS, M₂: MVK

α -TFMS 部分が検出されなかった。

以上の結果より、 α -TFMS および TFTFS のアニオン重合では、開始反応は進行するものの、成長反応が進行しないためにポリマーが生成しないものと結論された。

2. α -トリフルオロメチルアクリル酸フルオロアルキルのアニオン重合反応性

α -トリフルオロメチルアクリル酸エチル(ETFMA)のアニオン重合反応性については既に報告した^{15), 16)}。ここではフルオロアルキル基のアニオン重合反応性に及ぼす効果につきさらに知見を得るために、 α -トリフルオロメチルアクリル酸トリフルオロエチル(TFTFA)と α -トリフルオロメチルアクリル酸ヘキサフルオロイソプロピル(HxFTFA)のアニオン重合反応性を種々の開始剤を用いて検討した。その結果を Table 5 に示し



た。これによると TFTFA は *n*-ブチルリチウムおよび LiZnC₄H₉(C₂H₅)₂ を開始剤とした場合に最も高い収率でポリマーが生成している。一方 HxFTFA では、*n*-ブチルリチウム、臭化*n*-ブチルマグネシウム、LiZnC₄H₉(C₂H₅)₂ の場合に最も

高い収率を示した。これは α -トリフルオロメチルアクリル酸メチルのポリマーが*n*-ブチルリチウムを開始剤とした場合には生成しないことと対照的である¹²⁾。リチウム*t*-ブトキシドを開始剤とした場合には TFTFA、HxFTFA のポリマーがかなりの収率で生成した。一方有機亜鉛やアルミニウムを開始剤とした場合、ETFMA のポリマーは生成するが^{15), 16)}、TFTFA、HxFTFA の場合には C₂H₅Zn acac-TFTFA 系を除いてポリマーはほとんど生成しない。重合溶媒に関しては、トルエン中より THF および DME 中の方がポリマー収率は高いという結果となった。

Table 5 の結果によるとアニオン重合反応性は ETFMA > TFTFA > HxFTFA の順であることが分かる。したがって TFTFA と HxFTFA のアニオン重合では、二つのフルオロアルキル基の影響により、成長末端アニオンの電子密度が低下し、成長反応速度が低下したものと考えられる。

ここで生成した TFTFA のポリマーはメタノール、ジエチルエーテル、THF、トルエン、クロロホルム、ヘキサフルオロベンゼンなどに可溶であったが、HxFTFA のポリマーはポリテトラフルオロエチレンと同様これらの溶媒には不溶であった。したがって HxFTFA の重合系は重合反応が進行するとともにゲル状となった。

TFTFA のポリマーの ¹H NMR および GPC 測

Table 5. Anionic polymerization of fluoroalkyl α -trifluoromethylacrylates

Initiator	Solvent	Time (day)	Poly (TFTFA) yield (%)	Poly (HxFTFA) yield (%)
<i>n</i> -C ₄ H ₉ Li	THF	7	54.3	25.2
	DME	7	59.0	11.1
<i>n</i> -C ₄ H ₉ MgCl	THF	7	7.6	41.1
	DME	7	11.5	14.2
LiZnC ₄ H ₉ (C ₂ H ₅) ₂	THF	10	68.5	12.5
	DME	7	69.0	16.1
LiAlC ₄ H ₉ (C ₂ H ₅) ₃	Toluene	10	0	0
	THF	10	0	7.2
	Toluene	10	0	0
<i>t</i> -C ₄ H ₉ OLi	THF	10	37.1	10.1
	DME	7	11.5	11.1
	Toluene	7	0	0
<i>t</i> -C ₄ H ₉ OK	THF	7	0	0.6
	DME	7	0	16.3
	Toluene	7	0	0
Zn(C ₂ H ₅) ₂	THF	10	0	0
	Toluene	10	0	0
C ₂ H ₅ Znacac	THF	7	34.2	5.0
	Toluene	7	0	2.7
C ₂ H ₅ ZnECA	THF	7	0	0
	Toluene	7	0	0
Al(C ₂ H ₅) ₃	THF	10	0	2.3
	Toluene	10	0	0
(C ₂ H ₅) ₂ AlECA	THF	10	0	3.0
	Toluene	10	0	0

a) Polymerization temperature: 60°C

定によると、ビニル基の付加重合によりポリマーが生成しており、顕著な副反応は認められない。ここで興味深いことは、ポリ(TFTFA)のTHF溶液の屈折率が、純溶媒のそれより低いことである。この現象はポリ(メタクリル酸ヘキサフルオロイソプロピル)の場合に見いだされている⁸⁾。

TG-DSC分析によるとポリ(HxFTFA)は250°Cで分解し始めるが、分解温度以下では T_g 、 T_m は観測されなかった。

今後の課題と発展

この2年間含フッ素ビニル化合物のアニオン重合反応性につき、基礎的データの集積に焦点をしばり検討した。上に述べたように数種類のモノマーについてはその重合反応性が明らかとなってきた。ここに日産科学振興財団に対し深く感謝申し上げる。

しかし未だ反応性未知の含フッ素ビニル化合物

は多数あり、当分は一つ一つのモノマーにその反応性を問うてみる探索型の研究を続けねばならないであろう。中にはラジカル重合しにくい含フッ素ビニル化合物も見いだされており、これらのモノマーを重合させるにはアニオン重合法が有力であると考えられる。また生成ポリマーの構造規制の点からもアニオン重合は魅力ある重合法である。フッ素ポリマーの特徴を生かした上で、さらに他の官能基を有する機能性材料の開発に貢献できれば幸いである。またここに見いだした新規ポリマーの詳細な物性研究および用途開発もこれからの課題として重要であると考えている。

文 献

- 1) 成田 正: 化学工業, 38, 153 (1987).
- 2) L. A. Wall: Fluoropolymers, Wiley-Interscience (1972).
- 3) 石川延男: フッ素化合物の合成と機能, シーエムシー (1987).

- 4) 高分子学会編: 共重合, 1, 培風館 (1975) p. 402.
- 5) T. Narita, T. Hagiwara and H. Hamana: *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **6**, 5 (1985).
- 6) T. Narita, T. Hagiwara and H. Hamana: *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **6**, 175 (1985).
- 7) 成田 正, 萩原時男, 浜名 浩: 日化誌, **1985**, 1945.
- 8) T. Narita, T. Hagiwara, H. Hamana and M. Goto: *Makromol. Chem.*, **187**, 731 (1986).
- 9) T. Narita, T. Hagiwara, H. Hamana, H. Yanagisawa and Y. Akazawa: *Makromol. Chem.*, **187**, 739 (1986).
- 10) T. Narita, T. Hagiwara, H. Hamana, T. Miyasaka, A. Wakayama and T. Hotta: *Makromol. Chem.*, **188**, 273 (1987).
- 11) Y. Kawakami and T. Tsuruta: *Bull. Chem., Soc. Jpn.*, **44**, 247 (1971).
- 12) H. Ito, D. C. Miller and C. G. Willson: *Macromolecules*, **15**, 915 (1982).
- 13) H. Ito, B. Giese and R. Engelbrecht: *Macromolecules*, **17**, 2204 (1984).
- 14) S. Iwatsuki, A. Kondo and H. Harashima: *Macromolecules*, **17**, 2473 (1984).
- 15) T. Narita, T. Hagiwara, H. Hamana and T. Nara: *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **6**, 301 (1985).
- 16) T. Narita, T. Hagiwara, H. Hamana and T. Nara: *Polym. J.*, **20**, 277 (1988).
- 17) C. S. Marvel, C. G. Overberger, R. E. Allen and J. H. Sounders: *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 736 (1946).
- 18) P. Tarrant and R. E. Taylor: *J. Org. Chem.*, **24**, 238 (1987).
- 19) H. Ito and R. Schwalm: *ACS Polym. Prepr.*, **28** (1), 126 (1987).
- 20) 上田 充, 伊藤 洋: 高分子学会予稿集, **36**, 126 (1987).
- 21) 成田 正, 萩原時男, 浜名 浩: 高分子学会予稿集, **35**, 222 (1986).

発表論文 報 文

- 1) T. Narita, T. Hagiwara, H. Hamana, H. Irie, and H. Sugiyama "Anionic Polymerization of Fluorine-Containing Vinyl Monomers VII, *o*- and *p*-

Trifluoromethylstyrenes", *Polym. J.*, **19**, 985-989 (1987).

- 2) T. Narita, T. Hagiwara, H. Hamana, and S. Maesaka: "Anionic Polymerization of Fluoroalkyl 2-Trifluoromethylacrylate", *Polym. J.*, **20**, 519-523 (1988).
- 3) T. Narita, T. Hagiwara, H. Hamana, S. Hiruta, H. Kanai, M. Watanabe and H. Nakano: "Anionic Polymerization of Fluorine-Containing Vinyl Monomers VIII. Polymerization Reactivity of α -Trifluoromethylstyrene Derivatives", 投稿準備中.
- 4) T. Narita, T. Hagiwara, H. Hamana, T. Sakai, M. Muraoka and I. Okoshi: "Anionic Polymerization of Fluorine-Containing Vinyl Monomers IX. Polymerization Reactivity of *o*-, *m*-, and *p*-Trifluoromethylstyrenes", 投稿準備中.

総 説

- 1) 成田 正: "含フッ素ビニルモノマーの重合反応性" 化学工業, **38**, 153-157 (1987).
- 2) 成田 正: "含フッ素ビニルモノマーのイオン重合" 高分子, **37**, 252-255 (1988).

口 頭 発 表

- 1) 成田 正, 萩原時男, 浜名 浩: 含フッ素ビニルモノマーのイオン重合 (VII), トリフルオロメチル置換スチレンのアニオン重合反応性, 第 35 回高分子年次大会 U-4-09. p. 222 (1986).
- 2) 成田 正, 萩原時男, 浜名 浩, 前坂修一郎: 含フッ素ビニルモノマーのイオン重合 (9), α -トリフルオロメチルアクリル酸エステルアニオン重合反応性, 日本化学会第 55 秋期年会 1H11, p. 78 (1987).
- 3) T. Narita: "Anionic Polymerization of Fluorine-containing Vinyl Monomers", The 5th Regular Meeting of Soviet-Japanese Fluorine Chemists, p. V 1-19 (1988).
- 4) T. Narita, T. Hagiwara and H. Hamana: "Anionic Polymerization of Fluorine-containing Styrene Derivatives, IUPAC MACRO '88 4-4-03, p. 188 (1988).
- 5) 成田 正, 萩原時男, 浜名 浩: 含フッ素ビニルモノマーのイオン重合, X, トリフルオロメチル置換スチレンのアニオン重合反応性, 第 37 回高分子討論会 1M-06, p. 2719-2721 (1988).