——一般論文——

ヘキサフルオロプロピレンオキシドと環状エーテルとの反応による環状エーテルの重合体の合成

(2001 年 10 月 15 日受理)

増淵 泰之・萩原 時男^{*,†}・池谷 洋一[†]・河田 盛寿[†]・米澤 宣行

フッ素含有率の高いヘキサフルオロプロピレンオキシド (HFPO) と環状エーテルとの反応による重合について検討を行った。モノマーとして六員環エーテルであるテトラヒドロピラン (THP) を用いたときには、重合体は得られなかった。四員環エーテルであるオキシタン, および三員環エーテルであるプロピレンオキシド (PO) をモノマーとして用いたときに重合生成物が得られた。

モノマーとしてオキシタンを用いたときに、最も高分子量の重合体を得ることができ、その数平均分子量は 4.8×10^3 であった。これは、オキシタンの開環重合反応性が、環状エーテルの中で最も高いためであると考えられる。

モノマーとしてプロピレンオキシド (PO) を用いたときに得られる重合生成物は、他の環状エーテルをモノマーとしたときに得られる重合生成物とは異なる構造であった。これは、PO が他の環状モノマーに比べてかさ高いこと、および PO の環の開裂の方向が α, β の双方で起るためであると考えられる。

1 緒 言

フッ素含有率の高いエポキシドであるヘキサフルオロプロピレンオキシド (HFPO) についての研究は 1960 年代から行われている¹⁾。

HFPO は、ラジカル重合せず、アニオン重合ではフッ化物イオンを生じやすいため連鎖移動を起こしやすく²⁾、カチオン重合では、異性化してヘキサフルオロアセトンを生じるため重合しない³⁾などの理由から、単独での重合反応性に乏しいモノマーで、高分子体を得ることがきわめて難しい。実際これまでのところ、CsF を開始剤としたアニオン重合によるオリゴマーの合成が報告されているのみである⁴⁾。しかし、HFPO 重合体はオリゴマーであっても熱安定性や化学的安定性が高いことから、耐熱性、耐溶剤性潤滑油として利用されてきている。さらに、HFPO はペルフルオロビニルエーテルなどの合成に用いられるなど、含フッ素材料の開発に大きくかかわっている⁵⁾。

HFPO に関する研究の中で、興味深い反応として HFPO と THF の反応が挙げられる。THF は HFPO の反応溶媒として使用されることの多い物質であるが、触媒不在で HFPO と反応し、低分子量ながらも重合体を生成する⁶⁾。しかし、この反応は開始剤を用いる重合反応においては、開始剤との開始反応に比べきわめて遅いので、THF を重合溶媒として使用しても重合反応

全体に影響を及ぼすことはなく、無視できる。また無触媒下で HFPO と THF の反応で生成される重合体中の HFPO の含有率は低く、この HFPO と THF の反応はこれまでほとんど注目されなかった。しかし、含フッ素ポリエーテルの重合例はこれまで報告が限られており、この反応に着目、応用することにより新規重合体合成法が開発できればその意義は大きい。

本研究では、環状エーテルとして、テトラヒドロピラン (THP)、オキシタン、プロピレンオキシド (PO) を用いて、HFPO との無触媒での反応を行った。これらの環状エーテルと HFPO との反応については、これまで詳細な検討が成されていない。三員環、四員環、六員環エーテルをモノマーとする重合反応では、これまでの五員環の THF を用いたときとは分子量、および構造の異なる重合体得られると期待される。

2 実 験

2.1 試 料

ヘキサフルオロプロピレンオキシド (HFPO: 日本メクトロン製) は市販品をそのまま用いた。プロピレンオキシド (PO)、オキシタン、テトラヒドロピラン (THP) はすべて窒素雰囲気下、水素化カルシウムにより脱水、蒸留にて精製した。

2.2 重合方法

重合はすべて窒素雰囲気下、ガラスアンプル管中に環状エーテルモノマー、HFPO を諸定量加えた後、熔封して行った。所定時間反応後、アンプル管を開封し、多量の純水中に投入し、沈殿した重合体を単離した。得られた重合体はクロロホルムにて希釈

東京農工大学工学部, 184-8588 小金井市中町 2-24-16

[†] 埼玉工業大学工学部, 369-0293 埼玉県大里郡岡部町普濟寺 1690

し、硫酸ナトリウムにて乾燥させ、蒸発器にて濃縮した後、6時間減圧乾燥を行った。

2.3 測 定

NMR 測定は溶媒にクロロホルム-*d* を用いて行った。(測定装置：日本電子株式会社 JNM-ECP 500)。GPC の測定は THF を溶離液として行い、平均分子量はポリスチレン換算の分子量として求めた(カラム：TSKgel GMH_{XL} X2-Shodex KF-802 カラムシリーズ、検出器：日立 L-7490 形 RI 検出器)。GPC のピークが正の部分から分子量を求めた。共重合体の HFPO と環状エーテルの組成比は、¹H-NMR および定量的測定での ¹³C-NMR スペクトルの、ピーク強度比から求めた。

3 結果および考察

3.1 HFPO と環状エーテルの反応による重合

HFPO と環状エーテルの反応による重合の結果を、比較実験として行った THF を用いた場合の結果とともに Table 1 に示す。

THP をモノマーとして使用した場合においては、初期に重合体らしきものが得られるが、そのまま放置すると分解して褐色の液状物質のみが得られた。この液状物質の収率は 13–22% であったが、その分子量はモノマーの分子量とほとんど差がなく、THP と HFPO の反応では、重合における開始反応に相当する反応は起るものの、重合反応は進行しないと考えられる。THP において、重合体を得られなかったのは、THP がまったく開環重合反応性を持たないからであると考えられる。

オキシセタンをモノマーとして使用した場合では、重合体と考えられる生成物を得られた。単離された生成物はいずれも無色のグリース状で、収率は 49–93%、数平均分子量は $2.7\text{--}4.8 \times 10^3$ であった。PO と HFPO の反応においても、重合体を得られ、それらの外観は無色のグリース状で、収率は 28–48%、数平均分子量は $0.8\text{--}1.7 \times 10^3$ であった。いずれの場合においても、THF を用いたときよりも、得られた重合生成物の分子量は高く、特にオキシセタンを使用した場合では高分子量の重合体を得られた。

Table 1 Polymerization reaction of cyclic ethers (CE) with HFPO^{a)}

Rum	CE	CE/HFPO	Yield% ^{b)}	$\bar{M}_n \times 10^{-3}$
1	THP	51/49	20	0.2
2		84/16	22	0.1
3		91/9	13	0.2
4	Oxetane	62/38	49	2.7
5		89/11	93	4.0
6		94/6	91	4.8
7	PO	60/40	48	0.8
8		88/12	32	0.9
9		94/6	28	1.7
10	THF	57/43	42	0.6
11		86/14	42	1.1
12		93/7	37	1.1

a) Polymn. temp.: 20 °C., Polymn. time: 24 h.

b) Yied(%) = {(polymer obtained, g)/(total amount monomer fed, g)} × 100.

3.2 HFPO と環状エーテルの反応による重合反応生成物の構造

Fig. 1 に HFPO とオキシセタンの Fig. 2 に HFPO と PO との反応によって得られた重合生成物の GPC を示す。モノマーとしてオキシセタン、PO いずれを用いても、低分子領域に屈折率が溶離液の THF より低い重合体が含まれていることが観測される。オキシセタンをモノマーとしたとき、オキシセタンの仕込み比を増やすと屈折率の低い重合体は観測されなくなるが、PO を使用した場

Fig. 1 GPC curves of polymers using Oxetane as a monomer.

Fig. 2 GPC curves of polymers using PO as a monomer.

合には, その仕込み比によらず常に観測されている。

HFPO とオキシタンおよび PO との反応で得られた重合生成物の構造を, ^{19}F および ^{13}C -NMR によって解析した。

オキシタンを使用したときの重合反応生成物(Run4)の NMR スペクトルを Fig. 3 に示す。 ^{19}F -NMR (A)において-80 ppm 付近にトリフルオロメチル基(CF_3), -130 ppm 付近にフルオロメチン基(CF), そして-218 ppm 付近にモノフルオロメチル基(CH_2F)に由来するピークがそれぞれ観測された。しかしなが

Fig. 3 ^{19}F NMR (A) and ^{13}C -NMR (B) spectra of polymer using oxetane as a monomer.

ら, ジフルオロメチレン基(CF_2)に由来するピークは観測できなかった。一方, ^{13}C -NMR スペクトルからは, オキシタン単位のピークと CH_2F に由来するピークは観測できたが, 水素を持たないフルオロカーボンに由来するピークはノイズに隠れて観測することができなかった。これは重合体中の HFPO 単位の含有率

Fig. 4 ^{13}C -NMR (A) and ^1H -NMR (B) spectra of polymer (low molecular weight region) using oxetane as a monomer.

が低いためであると考えられる。そこで、GPC クロマトグラムで低屈折率を示した低分子領域を単離し解析を行った。一般に、フッ素含有率の多い含フッ素ポリマーは低い屈折率を示すことから、この領域の重合体中の HFPO 含有率は高いと考えられる。

単離精製は、カラムクロマトグラフィー(溶離溶媒:ヘキサン/酢酸エチル=1/3(v/v))にて Run 4 の生成物を使用して行った。単離した低分子領域の構造解析は NMR を用いて行った。結果を Fig. 4 に示す。 ^{13}C -NMR (A) においてはこれまで観測できなかった、水素を有しないフルオロカーボン(CF_3 , CF)のピークがはっきり観測されているが、 CF_2 に帰属されるピークは観測されなかった。 ^{19}F -NMR の結果と照らし合わせて考えると、この重合生成物中には CF_2 は存在しないと考えられる。また、NMR のピーク強度の比較から CF_3 , CF , CH_2F の比率はすべて等しいこと、そして ^1H -NMR のピーク強度から、 CH_2F とオキシタン単位の比は 1 対 8 であることがわかった。これらの結果から、HFPO によるオキシタンの重合生成物は THF のケースと同様の機構で進行し、Scheme 1 に示す構造を与えると考えられる。同様の反応機構でありながら、モノマーを THF としたときとオキシタンとしたときとで重合生成物の分子量に大きく差が生じるのは、それぞれのエーテルの重合反応性の違いが原因であると考えられる。この反応の開始段階は HFPO への環状エーテルの求核反応であるが、生長段階はオキシニウムイオン生長となるため、環状エーテルの開環重合反応性が重合反応全体に大きく影響する。つまり、THF に比べて重合反応性が高いオキシタンでは、生長反応が速くなり高分子量体が生成したと考えられる。

一方、PO をモノマーとした重合生成物では ^{19}F -NMR スペクトル上に、オキシタンとの反応では観測されなかった CF_2 由来するピークが観測されている (Fig. 5)。 CF_2 の消失は、開始段階において、HFPO の α 炭素が求核的に攻撃されることが原因と考えられる。HFPO と PO の反応による重合において CF_2 が消失しないのは、PO はオキシタンや THF に比べ、かさ高い構

Fig. 5 ^{19}F -NMR (A) and ^{13}C -NMR (B) spectra of obtained polymer using PO as a monomer.

Scheme 2

造であるため、HFPOの β 炭素への攻撃が起こっている可能性が考えられる。実際、HFPOと求核試薬の反応において、トリエチルアミンのようなかさ高い塩基の求核反応においてはHFPOの β 炭素への攻撃が起きることが報告されている⁷⁾。また、¹⁹F-NMRスペクトル上にはCH₂Fも観測されている。このことは、HFPOの α 炭素へのPOの攻撃も同時に起きていることを示唆している。つまり、HFPOへのPOの求核攻撃は α 、 β の両方の炭素に対して起こると考えられる。Scheme 2に示すように、重合反応はHFPOの α 炭素にPOの攻撃が起きたときのみ進行する。このとき、重合はカチオン機構で進行するが、POはカチオン機構において α 開裂、 β 開裂のどちらでも開裂の可能性があり⁸⁾、これにより生成される重合体の主鎖のモノマー単位の配向、配列は不規則なものになると考えられる。¹³C-NMRスペクトルの、複雑な形状はこの重合体主鎖のモノマー単位の不規則な配向、配列を反映している。一方、HFPOの β 炭素へPOが攻撃する場合は、重合反応は進行しないと考えられる。GPC測定で観測された屈折率の低い生成物は、置換基を持たないオキセタンをモノマーとしたときとは異なり、POの仕込み比を増やしても消失することはなかった。これは、HFPOの α 炭素へのPOの攻撃によって進行する重合反応と平行して、HFPOの β 炭素へのPOの攻撃が起き、副反応が進行していることが示唆される。副反応生成物としてはHFPOの異性体(i)もしくは、POとHFPOからなる環状オリゴマー(ii)が考えられる。

4 結 論

HFPOと環状エーテルモノマーとの反応による重合について

検討した結果、以下のことが明らかとなった。HFPOと環状エーテルモノマーは触媒を必要とせずに反応する。このとき、重合はカチオン機構で進行するが、この種の環状エーテルのカチオン重合においては連鎖移動反応は少なく、無溶媒で行った本重合ではそれは無視できると考えられるので、生成物となる重合体の分子量は、環状エーテルモノマーの単独重合能に大きく影響される。そのため、オキセタンを使用したときに最も分子量は高くなるが、THPを使用したときには高分子体は得ることはできない。また、POを用いたときには開始段階での求核反応がHFPOの α と β の両方の炭素に対して起きる。 β 炭素に対して攻撃が行われた場合には重合は停止し、重合体中にCF₂を持つ生成物が生成される。POは α 、 β の両方で開裂が起こるため、生成される重合体は複雑な主鎖配列を持つ。

本研究は東京応化技術振興財団研究費によったことを記し、謝意を表する。

- 1) H. Millauer, W. Schwerfeger, G. Siegemund, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **24**, 161 (1985).
- 2) J. T. Hill, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A8**, 499 (1974).
- 3) U. S. Patent, 4302608A (1981).
- 4) J. T. Hill, J. P. Erdman, *ACS Symp. Ser.*, **59**, 269 (1977).
- 5) 山辺正顕, 松尾 仁, “フッ素系材料の開発”, シーエムシー (1994).
- 6) T. G. Shchibrya, S. P. Krukovskii, A. V. Ignatenko, V. A. Ponomarenko, *Vyskomol. Soedin. Ser.*, **B21** 517 (1979).
- 7) 石川展男, 有機合成化学協会誌, **35**, 131 (1977).
- 8) 大津隆行, “改訂 高分子合成の化学”, 化学同人 (1979).

Polymerization of Cyclic Ethers Initiated by the Reaction of Cyclic Ether with Hexafluoropropylene Oxide

Yasuyuki MASUBUCHI, Tokio HAGIWARA^{*,†}, Youichi Ikegaya[†],
Seiji KAWATA[†] and Noriyuki YONEZAWA

Department of Organic and Polymer Materials Chemistry, Tokyo University of Agriculture and Technology; 2-24-16 Nakamachi, Koganei-shi 184-8588 Japan

[†]*Department of Applied Chemistry, Saitama Institute of Technology; 1690 Fusaiji, Okabe, Saitama 369-02 Japan*

The polymerization of cyclic ethers initiated by the reaction of cyclic ethers with hexafluoropropylene oxide (HFPO) were examined. When tetrahydropyran (THP) was used as a monomer, the polymer could not be obtained.

When oxetane was used as a monomer, both yield and molecular weight of the obtained polymer were higher than those obtained in the polymerization using the other cyclic ethers as monomers. This is probably due to the highest homopolymerization reactivity of oxetane of the comonomers used.

The polymer obtained in the polymerization of PO had the different structure from that of the other polymers. The steric bulkiness and occurring of both α - and β -ring cleavage of PO probably lead to specific structure of the resulting polymer.

~~~~~