含フッ素ポリマー

箕浦 有 二*・斎藤 喜 蔵*

Fluorine-Containing Polymers

Yūji MINOURA Kazō SAITOU

I. は じ め に

ここ十数年の高分子化学の発展にともない、種々の高分子物質がつくられているが、その一つに含フッ素ポリマーがある。フッ素に関する工業は、フロン系の冷媒、染料（含フッ素染料）、ロケット燃料等でまだ発展の途上にあり今後の発展が期待されるが、高分子関係ではポリテトラフロエチレン（Teflon）、ポリクロロトリフロエチレン（Kel-F）等耐熱性、耐薬品性、耐溶剤性がよく摩擦抵抗が小さいので特殊な用途に用いられ非常な発展をみた。しかし価格が高く一名\$樹脂の異名さえる。最近また Viton-A というフッ素ゴム（E. I. du Pont de Nemours Co.）や含フッ素シリコンゴム Silastic LS-53（Dow Corning Corp.）がつくれ注目浴びている。このことにともない種々の含フッ素ポリマーの合成および重合等について多くの研究がなされるようになった。Teflon や Kel-F はすでに工業的材料として重要なものになっている。このように含フッ素ポリマーに対する関心がたかまりつつあり、重要性を増してきている。ここで今までに行なわれた含フッ素ポリマーの進歩（主としてモノマーの合成と重合）をふりかえり、それらについて述べることにする。

II. 含フッ素ハロゲン化エチレン

ハロゲン化エチレンの中でフッ素を含むものはフッ素樹脂として代表的な Kel-F や Teflon が含まれており、その他種々の含フッ素化合物が研究されつつあるがいまだ工業化されるに到っていないものも多い。主なモノマーの物理的恒数を表1に示しておく。

1. 含フッ素モノハロゲン化エチレンの合成および重合
含フッ素のモノハロゲン化エチレンとしてフッ化ビニルがある。はじめはジフロロブromエタンと亜鉛末

表1 含フッ素ハロゲン化モノオレフィン

	モノマー	mp	bp
モノハロゲン化エチレン	$\text{CH}_2=\text{CHF}$	-161°C	-88°C
ジハロゲン化エチレン	$\text{CH}_2=\text{CF}_2$	-169°C	-81°C
	$\text{CH}_2=\text{CFCl}$		-24°C
	$\text{CH}_2=\text{CFBr}$		* $\begin{cases} 12.5^\circ\text{C} \\ 6.8^\circ\text{C} \end{cases}$
	$\text{CHCl}=\text{CHF}$		$\begin{cases} -4^\circ\text{C} \text{ トランス} \\ 16^\circ\text{C} \text{ シス} \end{cases}$
トリハロゲン化エチレン	$\text{CHF}=\text{CF}_2$	-138.5°C	-51°C
	$\text{CHCl}=\text{CF}_2$		-17.7°C
	$\text{CFCl}=\text{CHF}$		
テトラハロゲン化エチレン	$\text{CF}_2=\text{CF}_2$	-142.5°C	-76.3°C
	$\text{CCl}_2=\text{CF}_2$	-115°C	19°C
	$\text{CClF}=\text{CClF}$	-157.5°C	
	$\text{CClF}=\text{CF}_2$		-27.9°C
	$\text{CBrF}=\text{CF}_2$		-25°C

* ともに Swarts の値であるが文献によりことなっている。

を反応させ得られた¹⁾が、1-クロル-2-フロロエタンをアルカリ上で熱分解しても得られる²⁾。その他 1,1-ジフロロエタンよりの方法があり無触媒での熱分解³⁾（300～600°C で収率 66～88%）または活性炭、鉄、金属酸化物、フッ化物を触媒としてつくられる⁴⁾。

またアセチレンとフッ化水素とを HgCl_2-C 系の触媒で反応させるとフッ化ビニルが得られる⁵⁾。

この反応は無触媒でも容易に起り⁶⁾、この他 HgF_2 、 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 、 AlF_3 、 HgO 、酢酸水銀等も触媒として用いられている。

モノマーの精製と確認は困難であるが Br_2 を付加さ

* 大阪市立大学工学部（大阪市北区南畠町 12）

せ 1-フロロ-1,2-ジブロムエチレン (bp 120~120.5°C, d_4^{25} 2.258, n_D^{20} 1.5019) とし確認される⁷⁾(表 1 参照)。

重合はきわめて困難で⁸⁾ 6000 atm でいく分重合する程度である⁹⁾。Newkirk は 27°C で 2800 Å 以下の紫外線で液化モノマーを照射し 2 日後 36% の重合収率を得た。アセトン溶液中で B.P.O. またはラウロイルパーオキサイドを用い 60~70°C で重合させ 24 hr で 40% の収率を得ている。1000 atm 水の存在下で B.P.O. を触媒として 80 hr 以上重合させると融点 175°C 以上のポリマーが得られる¹⁰⁾。温度を 120°C 以上にあげ重合速度を大にすると 100°C 付近で軟化する低重合度のポリマーが得られる。アゾ系触媒によっても同じくポリマーが得られている¹¹⁾。

紫外線重合で得られるポリマーは軟かく白色固体で変色しにくい、過酸化物を用いたもののおよび加熱重合させたものはカッ色に変色しやすい。エタノール抽出を行なうと不安定な低重合物が除かれ安定になってくる。

ポリマーは比重 d^{25} 1.30, 170°C で軟化し 190°C で溶融するがそのままでは分解しない。鉄板上で加熱すると 100°C で着色しはじめ 140~50°C で粘性をおび 180°C で分解する。常温では有機溶剤に溶けないがジオキサン、シクロヘキサノン、クロルベンゼン、トリクロルエタン、テトラクロルエタン、メチルエチルケトン等には熱時可溶である。Coffman らは 100~200°C で軟化し 200~15°C で成型可能なポリマーを得ている。このポリマーは結晶化しやすく、ポリエチレンと同じく球晶を生成しやすく、半透明である。塩化ビニルに比べ衝撃、屈曲強度が大である。加工は 200°C 付近で行なわれるゆえ安定剤が必要で、ジシクロヘキシルアミン、尿素¹²⁾、サルチル酸誘導体の金属塩¹³⁾、ステアリン酸カルシウム、酸化マグネシウム等が用いられる。熱安定性はフッ化モノオレフィン中最も悪い。

またエチレン¹⁴⁾、メチルメタアクリレート (以後 M.M.A.)¹⁵⁾、酢酸ビニル¹⁶⁾、テトラフロロエチレン¹⁷⁾、クロロトリフロロエチレン¹⁸⁾、フッ化ビニリデン¹⁹⁾との共重合の例があり、青酸との共重合²⁰⁾もある。

2. 含フッ素ジハロゲン化エチレンの合成および重合

フッ素を含むジハロゲン化エチレンとしてはフッ化ビニリデン $\text{CH}_2=\text{CF}_2$ 、1-クロロ-1-フロロエチレン $\text{CH}_2=\text{CFCl}$ 、1-ブロモ-1-フロロエチレン $\text{CH}_2=\text{CFBr}$ 、および 1-クロロ-2-フロロエチレン $\text{CHCl}=\text{CHF}$ 等が研究されている。

i. モノマーの合成 フッ化ビニリデンは次のようにしてつくられる。

方法 2) は 1-クロロ-1-フロロエチレンなどの副生物がともなう。たとえば Feasly²⁴⁾ は 800~950°C でフッ化ビニリデン 67%, クロロフロロビニリデン 13.5% を得たし, Miller²⁵⁾ はニッケル管中 550°C で CCl_4 を少量加え熱分解し 50~60% の収率を得た。Downing²⁶⁾ は 715°C で 50% 反応率で得ている。これ以外の方法としてメタンとジクロロジフロロメタンの等量混合物を銅・白金触媒上に 480~1000°C で通すとフッ化ビニリデン (大部分), クロロジフロロメタン, クロロトリフロロメタンなどが生成する²⁷⁾。

また 1-クロロ-1-フロロエチレンは塩化ビニリデンに塩素を付加し, SbCl_5 と HF でフッ素化後亜鉛末で脱飽和²⁸⁾、1-クロロ-1,1-ジフロロエタンの熱分解²⁹⁾ によっても得られる。1,1,2-トリクロロ-1,2,2-トリフロロエタンにメタノール中で Na アマルガムを作用させると 92~8% の収率で合成できる³⁰⁾。また次のごとく合成される。

1-ブロモ-1-フロロエチレン³²⁾、1-クロロ-2-フロロエチレン³³⁾は Swarts により次のようにして合成された。

ii. 重合 フッ化ビニリデンの重合は始め高压下で行なわれた³⁴⁾。特許によると水 50 部, B.P.O. 0.1 部を加えた耐圧反応器中にモノマー 40 部を入れ 900 atm, 80°C で 10 hr 重合させ、ポリマー 7 部を得たという。過酸化アセチルによっても同様重合率は 20% 程度である³⁴⁾。シ-tert-ブチルパーオキサイドを用いると重合率を 54% に上げられる³⁵⁾。また注目すべきことはこの時エチレンオキサイドが共存すると 140°C でほとんど完全にフッ化ビニリデンが単独重合することである。400~450°C で 350~700 atm 無触媒で重合させると低重合度のワックス状のポリマーが得られる³⁶⁾。

ポリマーは d^{25} 1.745, 145~160°C で軟化し、イソオクタン、トルエン、キシレン、メタノール、クロロホルムに可溶、高重合度のものは熱シクロヘキサン、または D.M.F. のみに可溶で D.M.F. 溶液から紡絲できる。2次

このモノマーは mp -157.5°C , bp -27.9°C の無色のガスでエチレン様の臭気があり化学的性質も調べられている⁶²⁾。

その他 1,1-ジクロロ-2,2-ジフロロエチレンは 1,1,2-トリクロロ-2,2-ジフロロエタンの脱塩酸により合成される⁶³⁾。

ii. 重合反応 Plunkett⁶³⁾ がテトラフロロエチレンが高圧シリンダー中で自然重合しているのをみつけて以来いろいろ試みられ、過酸化水素を用い 60°C で 17hr, 700 psi で重合させ 90% の収率でポリマーが得られる⁶⁴⁾。比較的重合しやすく室温でも ZnCl_2 , AgNO_3 , メタノールなどがあると重合するが速度は酸性よりもアルカリ性の系の方が速い⁶⁵⁾。pH 2.5~3.5 に調節して空気を除き有機過酸化物とともに鉄, コバルト, ニッケル, 銅などの有機酸塩を加え 35°C 以下で重合させると軟化点 350°C のものが得られる⁶⁶⁾。ガス状でモノマーに水銀蒸気中で 2,536 Å の光を照射すると少量の固体ポリマーが得られるがほとんどはヘキサフロロシクロプロパンに変化する⁶⁷⁾。また最近ではテフロンフィルムに r 線を照射し種々のモノマーをグラフト重合させている。一例をあげると Chapiro はステレン, M.M.A. の存在下にテフロンに照射しグラフトポリマーを合成しその性質を研究した⁶⁸⁾。均一なグラフトポリマーを得るために重合はグラフトポリマーが膨潤するような系で実験が行なわれている。すなわちモノマーの拡散速度が重合速度より大きいことが必要であり、この重合反応の動力学的研究も行ない照射強度, モノマー濃度, 重合温度の影響をも明らかにしている。ステレン含量 70% のグラフトポリマーは徐々にベンゼンに膨潤するが, weakening pt. の 150°C で溶剤にとけず, 化学的にも安定である。

また Restaino⁶⁹⁾ も r 線照射によりテフロンフィルムに酢酸ビニルのグラフト重合を研究し, モノマー濃度照射強度等とグラフト速度の関係を明らかにしている。

単独ポリマーの性質は d 2.1~2.3 一次転移温度 327°C , 低温での性質も非常に良く 4°K 以下でもろくならない⁷⁰⁾。通常の方法では分子量測定は不可能だから, 放射性イオウ含有の亜硫酸によるレドックス系で重合させポリマーのイオウ含有率より $\bar{M}_n$ を求め 142000~534000 であった⁷¹⁾。色は通常白または少し灰色がかって融点 (327°C) 以下では半透明だが急冷すると透明な膜ができる。またポリテトラフロロエチレンの転移点に関する研究も多い。Baccaredda⁷²⁾ は液体空気の温度より 340°C の範囲でテフロン熱的性質を測定し, 無定形部分のガラス転移点 T_g が -112°C , 分子運動の excite される温度 T_s が -44°C , order-disorder 転移

点 T_f $20\sim 30^{\circ}\text{C}$, 融点が 327°C であることを明らかにした。McCrum⁷³⁾ は -60°C 以下におけるテフロン転移について研究しそれが非結晶部分で起こることを確かめ, $-180\sim -40^{\circ}\text{C}$ の間の $\tan \delta$ を測定しその最大値が $-96.5\sim -97.5^{\circ}\text{C}$ にあることを, そして無定形部分が大になると $\tan \delta$ も大なることを明らかにした。ポリテトラフロロエチレンに対する r 線照射の影響も研究されており, 西岡⁷⁴⁾らは r 線により主に主鎖が切断され照射量とともに ZST (Zero Strength Time) が小さくなること, $10^4 r$ 以上の照射量では架橋結合が起こるため比重が増大することを明らかにしている。松前, 渡辺⁷⁵⁾はテフロン融点以上の照射量と粘度および弾性との関係を研究し次の実験式を得ている。

$$\log \eta = A(1 - BR^n), \quad (R: \text{線量}, n: 0.44, 353^{\circ}\text{C})$$

またポリテトラフロロエチレンの結晶度と熱的性質の関係も広い温度範囲にわたって研究されている⁷⁶⁾。その他ポリテトラフロロエチレン微細構造に関する電子顕微鏡的研究⁷⁷⁾やビニル系含フッ素ポリマーのガラス転移点に関する考察⁷⁸⁾もなされている。

モノクロロトリフロロエチレン (Kel-F と略す) の重合は Schloffer が最初に行ない⁷⁹⁾, 高重合物は後に Pearson らにより紫外線照射により得られた⁸⁰⁾。tert-ブチルヒドロパーオキサイドを用いると 200°C で軟化する透明なゴム状物質が得られる⁸¹⁾。この場合は重合速度も遅く重合率も低い。乳化剤の併用は重合を抑制し, アゾ系触媒で 40°C 塊状重合を行なうと 18 日間で重合率は 50% 程度である⁸²⁾。酸素を除き過硫酸アンモンを使用したレドックス系で懸濁重合を行なうと $40\sim 46^{\circ}\text{C}$ 13 hr で約 35% のポリマーが得られる⁸³⁾。さらに緩衝液を用いて重合速度や重合度をあげる研究が多くなされてい

図 1

- 1) ペンタクロロエタン, 2) CCl_4 , 3) 1,2-ジクロロエタン
4) 1,1,2-トリフロロトリクロロエタン, 5) ベンゼン, 6)
1,3,5-トリメチルベンゼン

る⁸⁴⁾。また Lazár は Kel-F の重合におよぼす溶剤の影響を研究し、Kel-F の重合速度が bulk 重合に比しペンタクロロエチレン中では非常に大であることを見出し、これは開始または停止反応に溶剤が関与するためと考えた⁸⁵⁾ (図1参照)。

単独ポリマーの性質は d 2.11 (無定形)~2.13 (結晶性部分), n_D 1.43, mp 205~10°C, 転移点と結晶度についても研究されている⁸⁶⁾。西岡⁸⁷⁾は Kel-F 樹脂中の F^{19} の核磁気共鳴を -172~+205°C (mp) の範囲にわたって研究している。その他溶融した Kel-F の比容積の測定⁸⁸⁾および比容積による結晶化度の変化についての研究⁸⁹⁾もなされている。

Kel-F は急冷すると透明なものが得られ、室温で 100% 程度延伸させることができ、少しゴム状弾性を示す。軟化点 175~300°C, 高重合物は -100~200°C ぐらいまで劣化しない。X線⁹⁰⁾および赤外スペクトル⁹¹⁾による構造研究もある。室温ではほとんどすべての有機溶剤にとけず、エーテル、トリクロロエチレン、四塩化炭素、トルエン、酢酸エチルに少し膨潤する⁹²⁾。高温では二、三のフタル酸エステルやクロロトリフロロエチレンの低分子量重合物により溶解または可溶化される。溶媒を用いたときの融点については Bueche の研究がある⁹²⁾。ポリマーを $C_6HCl_2F_3$ 75%, フタル酸エチル 25% の混合溶媒に溶かし、徐々に溶媒を蒸発させて分別沈殿を行ない、各部分溶液粘度を測定し⁹³⁾、その結果粘度式を提出し分子量は 2万~20 万の範囲であると推定している。岡本は高温で分別できる装置を考え Kelf, Diflon 等の分配を行なっている⁹⁴⁾。電気的性質もいろいろ調べられており⁹⁵⁾、誘電率は塩素原子が 1 個付加しているためにテフロン樹脂よりも 100 倍大きく (絶縁抵抗 $10^{15}\Omega/cm$)、吸湿性もないので優れた絶縁材料となる。室温ではハロゲン、濃硫酸、フッ化水素、塩化水素、強アルカリ、発煙硝酸、王水などに安定である。熱的にはテフロン樹脂に多少劣るが加工性がより優れているので利用面は非常に広い。また種々のビニルモノマーや含フッ素オレフィンとの共重合が研究されている⁹⁶⁾。なおモノクロロトリフロロエチレンは Q 0.02, e 1.6 である⁹⁷⁾。

また 1,1-ジクロロ-2,2-ジフロロエチレンはパーオキサイドまたは酸素の存在で軟化点 200°C 以上の単独ポリマーが得られる⁹⁸⁾。コポリマーに関する研究も多く、酢酸ビニル、スチレン、ブタジエン、イソプレン⁹⁹⁾、エチレン、アクリロニトリル¹⁰⁰⁾、など多くのコポリマーが合成された。その他 1,2-ジクロロ-1,2-ジフロロエタンは単独ポリマーが知られていないが、クロロトリフロロエチレン¹⁰¹⁾、酢酸ビニル、アクリロニトリル、塩化ビ

ニル、スチレン、M.M.A.¹⁰²⁾ などとのコポリマーが得られている。プロモトリフロロエチレンも、オートクレープ中で 75°C に加熱すると固体ポリマーが生成するといわれており¹⁰³⁾、クロロトリフロロエチレンとのコポリマーが得られている¹⁰⁴⁾。

III. 含フッ素スチレン

1. モノマーの合成 ベンゼン核にフッ素が一つ入ったスチレン異性体はすべて知られている。これらはフロロベンズアルデヒドとメチルマグネシウムブロマイドとの反応および次の脱水により合成される¹⁰⁵⁾。

p-フロロスチレンの合成は *p*-フロロフェニルマグネシウムブロマイドとアセトアルデヒドおよび硫酸水素カリウムあるいはリン酸無水物による脱水によりなされる¹⁰⁶⁾。Marvel¹⁰⁷⁾ は *m*-トリフロロメチルスチレンを次のようにして合成している。

これと同じ方法が Renoll¹⁰⁸⁾ によって *p*-フロロスチレンや *m*-トリフロロメチルスチレンの合成に用いられている。

たくさんのフッ化スチレンの合成法が Backman や Levis¹⁰⁹⁾ により述べられている。彼らはフロロ-あるいはトリフロロメチル-フェニルマグネシウムブロマイドと下に示すような適当なアルデヒドあるいはケトンと反応させている。ここで X は F または CF_3 である。

第二および第三アルコールは最も K_2SO_4 や無水リン酸で脱水されやすいが、第一アルコールの脱水には KOH が最も良いと報告されている。同じようにして *p*-フロロメチルスチレンは *p*-フロロフェニルマグネシウムブロマイドとアセトンから合成される¹¹⁰⁾。

いくつかのスチレンは相当する桂皮酸の脱炭酸により合成される¹¹¹⁾。この方法は *o*-フロロベンズアルデヒドで出発する *o*-フロロスチレンの合成にも利用される¹¹²⁾。

トリフロロメチル-またはクロロ-(トリフロロメチル)置換されたスチレンの系列は McBee や Sanford⁽¹¹³⁾ によって報告されている。これらの化合物は適当なグリニヤ試薬とアセトアルデヒドとの反応とそれに次ぐアルコールの脱水により合成される。

Dickey や Stanin⁽¹¹⁴⁾ は α -トリフロロメチルスチレンおよび α -ジフロロメチルスチレンの合成について下に示すごとく報告している。

α, β -トリフロロスチレンや α -クロロ- β, β -ジフロロスチレンは次のような反応順序で合成される⁽¹¹⁵⁾。(ここで CX_3 は CF_3 , CClF_2 , CHF_2 である):

表 2 含フッ素スチレン

置 換 基	bp (°C/mm)	n_D (t°C)
<i>o</i> -フロロ	32~4/3	1.5197 (20)
<i>m</i> -フロロ	30~1/4	1.5173 (20)
<i>p</i> -フロロ	29~30/4	1.5158 (20)
<i>m</i> -トリフロロメチル	55/17	1.4655 (20)
25-ビス(トリフロロメチル)	58/20	1.4237 (25)
35-ビス(トリフロロメチル)	60/20	1.4220
α, β, β -トリフロロ	68~9/75	1.4741 (20)
α -クロロ- β, β -ジクロロ	100/100	1.5080 (20)
<i>m</i> -CF ₃ , α -CF ₃	83~4/40	1.4625 (25)
<i>m</i> -CF ₃ , β -CH ₃	93~5/40	1.4724 (25)
<i>o</i> -Br <i>p</i> -CF ₃	82~3/5	1.5228 (20)
<i>m</i> -CF ₃ , <i>p</i> -F	77~8/40	1.4532 (20)
<i>m</i> -CF ₃ , <i>p</i> -F CH ₃	89~91(40)	1.4530 (20)
<i>p</i> -F CH ₃	97.5~101.5/95	1.5120 (20)
4-クロロ-3-トリフロロメチル	69/6	1.4780 (25)
4-クロロ-3-トリフロロメチル	64/2.5	1.4944 (25)
4-クロロ-2-トリフロロメチル	56/6	1.4919 (25)
3,4-ジクロロ-5-トリフロロメチル	75/3	1.5200 (25)
3,4-ビス(トリフロロメチル)	76/20	1.4370 (25)
4-クロロ-2,5-ビス(トリフロロメチル)	78/20	1.4512 (25)
4-クロロ-3,5-ビス(トリフロロメチル)	68/6	1.4592 (25)
α, β -ジフロロ	86.2~90.2/60	1.5061 (20)
α -フロロ- β, β -ジクロロ	101/12	
α, β -ジフロロ- β -クロロ	174	
β -トリフロロメチル- $\alpha, 3$ -ジクロロ	148	

α, β -トリフロロスチレンの合成に関するもう一つの方法は Prober⁽¹¹⁶⁾ により報告されている。ベンゼンとクロロトリフロロエチレンとを熱管中 572~602°C で 2 hr 反応させると目的物が得られる。BF₃, 活性炭, Pb(CH₃)₄, アンモニアはこの反応を促進する。この反応を示すと:

最近 Dixon⁽¹¹⁷⁾ はビニルグループにフッ素の入ったいくつかのスチレンの合成法を示した。これはフェニルリチウムと過剰のプロロオレフィンとを -80°C で反応させるもので たとえば:

この項でのモノマーの沸点および屈折率を表 2 に示す。

2. 重 合 核置換スチレンに関する詳しい重合研究は Marvel ら⁽¹¹⁸⁾ によりなされた。4種の含フッ素スチレンとブタジエンの共重合は典型的の乳化重合で 50°C で行なわれている。これらはスチレンそのものよりも容易にコポリマーをつくる。工業的重合方法によりつくられたブタジエンとのコポリマーは GR-S と大体同じ物理的性質を示す。これらのコポリマーの諸性質と加硫物の性質を表 3 に示す。Juve⁽¹¹⁹⁾ は繰返し荷重による発熱量が GR-S と等しいことから同じような屈曲性をもつと考えている。

o-フロロ-あるいは *p*-フロロスチレンのホモポリマーは固く、もろく、透明な樹脂で、紫外線⁽¹²¹⁾あるいは B.P.O. 触媒⁽¹⁰⁹⁾で重合させることができる。1,5-ジフロロ-, 3,4-ジフロロ-, 1-フロロ-5-クロロスチレンのようなモノマーは単独重合可能だしまたメチルメタアクリレート, 無水マレイン酸, イソブチレン, ブタジエン, 塩化ビニル, アクリロニトリル, N-ビニルピロール, インデンおよび N-ビニルカルバゾールなどと共重合させることができる⁽¹²⁰⁾。

表 3

コモノマー	重量比 ブタジエン-スチレン	時間 (hr)	反応率 (%)	ベンゼン 溶解性 (%)	$[\eta]$	フッ化 スチレン		
<i>o</i> -フロロスチレン	75:25	10	83.5	100	1.90	27.2	0.7 0.9	1.6 1.8
<i>m</i> -フロロスチレン	75:25	12	70	96	1.44	24.3	4.2	1.8
<i>p</i> -フロロスチレン	75:25	14	71	96	2.01	—	2.2 2.7	1.8 2.0
<i>m</i> -トリフロロメチルスチレン	75:25	14.5	75	100	1.83	26.8	2.4 2.0	2.4 2.9
スチレン(control)	75:25	11	77	98	2.12	—	—	—

このコポリマーはすぐれた電気的性質をもつと云われている。

m-トリフロロメチルスチレンのホモポリマーは195°Cで溶けて分解し、耐熱性のすぐれた透明フィルムをつくる¹²¹⁾。紫外線を用いるとベンゼン可溶の130~55°Cで軟化するポリマーが得られる¹⁰⁷⁾。Renoll¹²²⁾はGR-S中のスチレンを*m*-トリフロロメチルスチレンに置換すると抗張力と可塑性が改良されると報告している。

4-フロロ-3-トリクロロメチルスチレンや2-ブロモ-4-トリフロロメチルスチレンは70°C, B.P.O. 触媒により樹脂状のポリマーを生成する。ブタジエンとのコポリマーは合成されているが十分なデータがいまだ測定されていない。

Backman や Lewis¹⁰⁹⁾は2-フロロ-3-トリフロロメチル-, および3-トリフロロメチル-4-フロロ- α -メチルスチレンは単独では重合しないが、ブタジエンとは容易に共重合することや β -メチル-3-トリフロロメチルスチレンは単独重合もブタジエンとの共重合もしないことを報告している。

表2に示したトリフロロメチル-,あるいはクロロトリフロロメチル-置換されたスチレンは50°Cにおける乳化重合でブタジエンと共重合する。

このポリマーの分子量は20000~56000の範囲に分布している。*m*-トリフロロメチル-, 2,5-ビス(トリフロロメチル), 3,5-ビス(トリフロロメチル)-スチレンの単独重合や、ブタジエンとの共重合は主としてPierce や Mc Bee¹²³⁾によって研究された。*m*-トリフロロメチル-, および2,5-ビス(トリフロロメチル)-スチレンのスチレンやメチルメタアクリレートとの反応速度比の研究もなされている¹²⁴⁾。

α, β -トリフロロスチレンの単独重合は70~5°C, B.P.O. 触媒で行なわれ、181~7°Cで軟化するポリマーが得られている¹¹⁸⁾。

Livingston¹²⁵⁾はラジカル触媒による乳化重合系や、液安ナトリウムやメトオキシナトリウム中でのイオン触

媒系での α, β, β -トリフロロスチレンの単独重合について報告している。ホモポリマーのフィルムは透明で粗く屈曲性のあるものでX線回折からは結晶性はないけれども高配向性であることが明らかにされた。透電恒数や $\tan \delta$ は粉末や圧縮成型により作られた円板の両方について測定されている。

このものはスチレンまたはトリフロクロロエチレンとコポリマーをつく

る。トリフロロスチレンを M_1 とすると、スチレンとの反応性の比は

$$r_1 = 0.07 \quad r_2 = 0.66$$

となり、スチレンに関する改正された Q, e 値

$$Q = 1.0 \quad e = -0.8$$

をもとにして計算すると

$$Q = 0.37 \quad e = +0.95$$

という値が得られた。スチレン-トリフロロスチレンの共重合曲線はスチレンの約0.7mol分率のところで交差する。

IV. 含フッ素アクリルエステル

含フッ素アクリレートに関しても多くの研究がなされている。このものはエステルの酸部分にフッ素を含むアクリレートとフロロアルコールから得られるアクリレートに分けられる。

1. フッ素化アクリル酸およびそのエステルの合成および重合 Henne と Fox¹²⁶⁾は α -フロロアクリル酸を次の反応により合成した。

彼らは α -フロロアクリル酸を昇華した場合粘性の油状物質が残査となることをみつけているが、その重合については述べていない。同様な方法によるメチル- α -フロロアクリレートの合成をMc Ginty¹²⁷⁾は行なっている。

後者の方がエステルの収率は良い。またMcGinty¹²⁷⁾やCrawford¹²⁸⁾はメチル- α -フロロアクリレートは熱、光および触媒を用いると重合し、透明な固体ポリマーが得られると報告している。25°Cで紫外線により重合し

たポリマーの性質は 15°C での比重 1.38 n_D^{20} 1.4565 である。またこのポリマーは Anspen や Baron¹²⁹⁾ によっても光および熱重合により得られている。その固い透明なポリマーの熱変形温度は 110°C で、204°C、2 hr の曝露試験に対しても安定であった。

Crawford¹²⁸⁾ はメチル- α -フロロアクリレートと 2-フロロエタノールのエステル交換に成功し、2-フロロエチル- α -フロロアクリレートを得た。このモノマーも重合し透明な屈折率の小さいポリマーを与える。

エチル- β 、 β -ジフロロアクリレートの合成については Dickey¹³⁰⁾ のパテントがある。CF₂ClCH=CCl₂ を塩素化したのちエタノールで処理すると CF₂ClCHClCO₂C₂H₅ が得られる。またエタノール中で鉛と処理すると CF₂=CHCO₂C₂H₅ となる。熱、光あるいはパーオキサイドによりこのモノマーとメチルアクリレートやメチルメタアクリレートとを共重合させることができる。

α -トリフロロメチルアクリレートはこのグループ中最も良く研究されている。このモノマーは β 、 β 、 β -トリフロロ- α -ヒドロキシイソブチロニトリルから合成される。トリフロロアセトンシアノヒドリンの合成は Dickey¹³¹⁾ や Darral¹³²⁾ によりなされた。また Dickey^{131, 133)} はトリフロロアセトンシアノヒドリンと濃硫酸、濃硫酸とイオウ、アルキルヒドロゲンサルフェート、チオニルクロリドを反応させアクリル酸を得、さらにそのエステルを得ている。Buxton¹³⁴⁾ は濃硫酸と反応させた場合 Dickey の結果と一致しなかったと述べている。さらに酢酸と反応させオルトアセテートとし熱分解すると α -トリフロロメチルアクリレートが得られる。

このような経路を経て種々のエステルがつくられる。

$\text{CH}_3-\text{C}(\text{OH})(\text{CF}_3)-\text{COOH}$ の合成の他の方法はシアノヒドリンをチオアミドとし、これを加水分解してつくる¹³²⁾。

メチル- α -(トリフロロメチル)アクリレートやメチル- α -(ジフロロメチル)アクリレートはパーオキサイド触媒、トリアルキルアルシシ、トリアルキルスチビンおよびトリアルキル酸の亜リン酸塩を用いて重合させることがで

きることを Dickey や Coover¹³⁵⁾ は明らかにしている。なおこのポリマーはアセトンに溶解成型可能な固体である。しかし最近 General Aniline and Film Corp.¹²⁹⁾ ではメチル- α -(トリフロロメチル)アクリレートは容易に高分子量のポリマーにならないことを示している。すなわち B.P.O、2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオニトリル)、トリエチルフォスファイト、およびトリ- n -ブチルフォスフィンに触媒として重合を行なったが重合しなかった。 r -線のかなりの線量 ($3 \sim 4 \times 10^7 r$) 照射は透明な固体を生ずる。表 4 および 表 5 にフロロアクリル酸とそのエステルの性質を示す。

表 4 フッ化アクリル酸

酸	mp (°C)	bp (°C)
CH ₂ =CFCO ₂ H	51.5~2.0	
CF ₂ =CHCO ₂ H		
CF ₂ =CFCO ₂ H	35.5~6.5	
CF ₃		
CH ₂ =CCO ₂ H	50~2	146~8

表 5 フッ化アクリル酸のエステル

エス テ ル	bp (°C/mm)	n_D (t°C)
CH ₂ =CFCOO ₂ CH ₃	92.5~3.5	1.3870 (25)
CF ₂ =CHCO ₂ C ₂ H ₅	90.5~1.75/76.5	1.3869 (20)
CF ₂ =CFCO ₂ C ₂ H ₅	100~0.5/750	1.3615 (25)
CF ₂ =CFCO ₂ CH ₂ C ₂ F ₅	61~1.5/50	1.3189 (25)
CHF ₂		
CH ₂ =CCO ₂ CH ₃	106	1.3570 (25)
CF ₃		
CH ₂ =CCO ₂ CH ₃	103.8~5.0	1.3370 (20)
CF ₃		
CH ₂ =CCO ₂ C ₂ H ₅		
CF ₃ CH=CHCO ₂ C ₂ H ₅	112.5~5.0	1.3600 (20)
CH ₂ =CFCO ₂ CH ₂ CH ₂ F	140~4°C	1.3981 (20)

2. アクリル酸のフッ化エステルの合成 一般式 CH₂=CHCO₂CH₂R_f で表わされるアクリレートの研究はさきの型のものよりも多い。その大部分は Minnesota Mining and Manufacturing Co. の研究者によるが、その多くは Government technical reports¹³⁶⁾ にあるが一部は他の文献¹³⁷⁾ にもある。

モノマー合成の最後の段階はどの場合も同じでフロロアルコールのアクリル酸とのエステル化であるが、アルコールの強い酸性のために直接のエステル化は非常に遅い。そこで次の二つのエステル合成法が一般に用いられている。1) アクリルクロリド¹³⁷⁾ とアルコールの中にア

ミンなどの酸アクセプターを添加する場合、2) アクリル酸、フロロアルコールとともに三フッ化無水酢酸を用いる場合¹³⁸⁾。

アクリル酸のエステル化に有効なアルコールの型には次の5つがある。

- 1) R_fCH_2OH 2) $R_fO(CF_2)_3CH_2OH$
- 3) $H(CF_2)_2CH_2OH$ 4) $R_fCHFCF_2OCH_2CH_2OH$
- 5) $R_fCH_2OCH_2CH_2OH$

1), 2) は相当するフロロカルボン酸のエステルの還元により得られる¹³⁷⁾。

3) はメタノールとテトラフロロエチレンのテロマー化により得られる¹²⁾。

4) はフロロオレフィンへの塩基触媒によるエチレングリコールの添加による。

表6 アクリル酸のフッ化エステル

エス テ ル	bp (°C/mm)	n _D (t°C)
CH ₂ =CHCO ₂ CH ₂ CF ₃	45.9/125	1.3480 (25)
CH ₂ =CHCO ₂ CH ₂ CF ₂ CF ₃	50.2/100	1.3363 (20)
CH ₂ =CHCO ₂ CH ₂ (CF ₂) ₂ CF ₃	51.3/50	1.3317 (20)
CH ₂ =CHCO ₂ CH ₂ (CF ₂) ₃ CF ₃	57.5/30	1.3289 (25)
CH ₂ =CHCO ₂ CH ₂ (CF ₂) ₄ CF ₃	63.5/20	1.3296 (20)
CH ₂ =CHCO ₂ CH ₂ (CF ₂) ₅ CF ₃	55.2/2.5	1.3289 (20)
CH ₂ =CHCO ₂ CH ₂ (CF ₂) ₆ CF ₃	53/34.4 × 10 ⁻⁶	1.3279 (20)
CH ₂ =CHCO ₂ CH ₂ CF ₂ CF ₂ H		
CH ₂ =CHCO ₂ CH ₂ (CF ₂) ₃ CF ₂ H		
CH ₂ =CHCO ₂ CH ₂ (CF ₂) ₅ CF ₂ H		
CH ₂ =CHCO ₂ CH ₂ CF ₂ CF ₂ OCF ₃		
CH ₂ =CHCO ₂ CH ₂ CF ₂ OCF ₂ CF ₃		
CH ₂ =CHCO ₂ CH ₂ CF ₂ CF ₂ O(CF ₂) ₂ CF ₃		
CH ₂ =CHCO ₂ CH ₂ CF ₂ CF ₂ O(CF ₂) ₄ CF ₃		
CH ₂ =CHCO ₂ CH ₂ CF ₂ - $\begin{array}{c} CF_2- \\ \\ CF_2 \end{array}$ - $\begin{array}{c} CF_2- \\ \\ CF_2 \end{array}$		
CH ₂ =CHCO ₂ CH ₂ CF ₂ CFHCF ₃		
CH ₂ =CHCO ₂ CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CF ₃		
CH ₂ =CHCO ₂ CH ₂ CH ₂ OCF ₂ CF ₂ H		
CH ₂ =CHCO ₂ (CH ₂ CH ₂ O) ₂ CF ₂ CF ₂ H		
CH ₂ =CHCO ₂ CH ₂ CH ₂ OCH ₂ (CF ₂) ₂ CF ₃		
CH ₂ =CHCO ₂ CH(CH ₃)CF ₃	48/120	1.3573 (20)
CH ₂ =CHCO ₂ CH(CH ₃)C ₂ F ₅	63/73	1.3400 (20)
CH ₂ =CHCO ₂ CH(C ₂ H ₅)C ₂ F ₅	66/45	1.3512 (20)
CH ₃ CH ₂ =CCO ₂ CH ₂ CF ₃		

5) の合成についてはいずれも述べていない。

表6 はアクリレートの沸点と屈折率を示した。

3. アクリル酸フッ化エステル¹³⁹⁾の重合 表7 におけるモノマーはすべて塊、溶液、乳化重合のそれぞれの系でポリマーが得られる。

表7 ポリアクリレートの加硫物の性質

モノマー CH ₂ =CHCO ₂ CH ₂ (CF ₂) _n CF ₃ n=	T _g (°C)	T ₁₀ (°C)	T _b (°C)	n _D ²⁵
0	-10	+2	-10	1.407
1	-26	-7	-11	1.385
2	-30	-7	-15	1.367
3	-37	-7	-12 to -17	1.360
4	-39	-7		1.356
6	T _{1st} : 30 ~35 T _g -17	+9		1.339
8	T _{1st} : 100			

開始剤として紫外線、増感剤として0.1% B.P.O. を用いた塊重合は高分子量のポリマーを得た。適当な高分子量アクリレートは溶液重合により得られる。ヘキサフルオロキシレンやメチルパーフルオロブチレートは溶媒として非常によい。乳化重合は最も適当な方法である。過硫酸カリを開始剤に用いた標準処法は次のよう

モノマー	100
水	180
(過硫酸カリ) K ₂ S ₂ O ₈	0.5
ラウリルサルファ ートソーダ塩	3.0

分子量や重合速度のより良い調整のために少量のメルカプタンが添加される。乳化重合の特徴は酸素に対する感度が高いことで、酸素は長い誘導期間の原因となる。また注意を怠ると重合は急激に進み、急速な温度上昇をとまらう。

始めに

型のアクリレートのポリマーについて述べる。すべてのポリマーは含フッ素化合物の特徴である低い屈折率を示している。

Bovey¹³⁶⁾らや Stedry¹³⁷⁾ らはエチル(n=0) からヘキシル(n=4) までの誘導体のホモポリマーはすべてゴム状で、加硫してエラストマーにすると、熱安定性:

および耐溶剤性のよいものが得られる。ケイ酸塩による加硫処法はホモポリマーの加硫に効果的である。すなわちその配合は

ポリマー	100	(加熱条件) Temp., °F 310° Time 1 hr
Ca(OH) ₂	2.72	
Na ₂ SiO ₃ ·9H ₂ O	6.72	

で上の処法によって加硫されたホモポリマーの性質を表4に示す。含フッ素ヒドロキシエーテルで加硫されたアクリレートの性質を表8に示す。

表 8

ϵ / γ —	T_g ($^{\circ}\text{C}$)	T_{10} ($^{\circ}\text{C}$)	n_D^{20}
A			
$\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_3$	−38	−3	1.419
$\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CH}_2\text{F}$	−22	−9	1.412
$\text{CH}_2=\text{CHCO}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{CF}_2\text{CHF}_2$	−40	−15	1.422
$\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2(\text{CF}_2)_2\text{CF}_3$	−45	−20	1.390
B			
$\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$	−55	−32	1.360
		−23 (Silicate)	
$\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_3$	−49	Cure −34 (Oxide) Cure	1.348
$\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{CF}_3$	−68	−35	1.346
$\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2)_3\text{CF}_3$	−68	−31	1.346
$\begin{array}{c} \text{CF}_2 \text{ — } \text{CF}_2 \\ \qquad \quad \\ \text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{CH}_2\text{CF}_2 \text{ — } \text{CF} \quad \text{CF}_2 \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{O} \end{array}$		+ 2	

$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ のある A グループのポリマーは、1,1-ジヒドロパーフロアルキルアクリレートと同じように低温柔軟性はあまり良くない。また加工における配合の研究は最適加硫物の性質や耐熱性に関してはポリアミンによる加硫が好ましいことを明らかにした¹²⁾。

ポ リ マ ー	100	イ オ ウ	1
ステアリン酸	1	トリエチレンテトラミン	1
HAF Black	35	加硫：60 分/300°F	

土に示した配合で加硫した $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_2\text{CF}_3$ (I) と $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_2\text{OCF}_3$ (II) の物理的性

表 9

	I	II
モジュラス, 伸び 300% (psi)	1020	670
抗 張 力 (psi)	1200	1000
切断時の伸び %	360	400
T ₁₀ , °C	-7	-30
A.S.T.M. T _b °C	-13	-40
膨潤率 { 70/30 イソオクタン/トルエン	17	15
% { ベ ン ゼ ン	26	19
% { ア セ ト ン	91	64
レジリエンス 25°C (Bashore)	6	12

表 10

M_1	r_1	r_2	e_2	Q_2
ブ タ シ エ ン	0.35	0.07	1.1	0.82
メチルメタクリレート	1.4	0.25	1.4	0.78
ス、 チ レ ン	0.33	0.07	1.1	0.64

質を表 9 に示す。

1,1-ジヒドロパーフロアルキルアクリレートの共重

合については Bovey¹³⁹⁾ により研究され、特に 1,1-ジヒドロパーフロロブチルアクリレートの共重合について研究された¹⁴⁰⁾。フロロアクリレートはブタジエン、イソプレン、スチレン、アクリロニトリル、ヒドロカーボンアクリレート、メタアクリレートと容易に共重合する。ブタジエンとの共重合は耐溶剤性が悪くなるが低温性質が改良される。

表 10 は三つの共重合系における 1,1-ジヒドロパーフロブチルアクリレートに関する Price-Alfrey の Q と e および相対反応速度比を示す。1,1-ジヒドロパーフロブチルアクリレートの付加コポリマーは Knobloch と Hamlin⁽⁴¹⁾により研究されている。

α, ω -トリヒドロパーフロロアルキルアクリレート¹⁴²⁾のホモポリマーは 1,1-ジヒドロパーフロロアルキルアクリレート¹²⁾や 1-アルキル-1-ヒドロパーフロロアルキルアクリレート¹⁴³⁾ポリマーの性質と同様である。Bovey と共同研究者¹³⁹⁾はこの相似性について報告しているが 1,1,5-トリヒドロパーフロアミルアクリレートの末端の水素原子は相当する 1,1-ジヒドロパーフロアミルアクリレートに関する T_{10} よりも 10°C 低い原因となると述べている。1-アルキル-1-ヒドロパーフロロアルキルアクリレートの重合体は透明でそのゴム弾性は側鎖が長くなるにしたがって増す¹⁴³⁾。1-メチル-1-ヒドロパーフロロエチルアクリレートのホモポリマーは 100°C の軟化点をもつ硬い可塑性の物質で熱によって架橋を起さないが、1-メチル、1-エチル-1-ヒドロパーフロブチルアクリレートのホモポリマーは白色の硬い弾性体である。1-アルキル-1-ヒドロパーフロロアルキルアクリレートはスチレン、アクリロニトリル、酢酸ビニル等のたくさんのビニルモノマーやブタジエン、無水マレイン酸、ベンザルアセトフェノンと共重合する¹⁴³⁾。ブタジエンとこれらアクリレートの共重合体は常法の乳化重合で得られゴム状を示す。Crawford¹⁴⁴⁾ らは

B.P.O. 触媒で $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$ のホモポリマーを得ている。

V. 含フッ素アクリロニトリル

1. モノマーの合成 パーフフロアクリロニトリルは Chaney¹⁴⁵⁾ により次のごとく合成された。

これは 1-ジフロロメチル-1,2,2-トリクロロエチレンからの α -クロロパーフロアクリロニトリルの合成にも応用できる。過フッ化ニトリル合成の他の方法は Miller¹⁴⁶⁾ によると過ハロゲン化オレフィン $\text{CF}_2=\text{CFCClF}$ をベンゼン、エーテル、ピリジン、ジオキサン等に溶かし、温度 0~100°C でアンモニアガスを反応させると直接得られる。

パーフロアクリロニトリルは次の過程により全収率 25% で合成される¹⁴⁷⁾。

La Zerte も CF_3CFHCN からのパーフロアクリロニトリルの合成を報告している¹⁴⁸⁾。

α -トリフロロメチルアクリロニトリルは Dickey¹⁴⁹⁾ によると次の反応で合成される。

この方法で α , α -ジフロロアセトンから α -ジフロロメチルアクリロニトリルが合成できる。Buxton¹⁵⁰⁾ はシアノヒドリンをアセートに変えて、500°C で熱分解し α -トリフロロメチルアクリロニトリルを得る方法を報告している。これら 4 種のモノマーの性質を表 11 に示す。

表 11

化 合 物	bp (°C/mm)	n _D (t°C)
$\text{CF}_2=\text{CFCN}$	17.7~8.0	1.3162 (10)
$\text{CF}_2=\text{CClCN}$	63	1.3793 (24)
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CF}_3)\text{CN}$	75.9~6.2/759	1.3239 (20)
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CF}_2\text{H})\text{CN}$	43~8	

2. 重合反応 パーフフロアクリロニトリルの単独重合は非常に困難であり、 BF_3 あるいはアセチルパーオキシドの存在下で重合させるとごく少量のポリマーが分離できる^{151,152)}。線源としてコバルト 60 を用い γ 線を 200 メガレントゲン照射すると 20% 反応率でオレンジ色の粉末が得られる^{151~153)}。

共重合反応についての研究も報告されている^{151,152)}。

これらの報告は乳化重合の場合パーフロアクリロニトリルは容易に加水分解されることを示している。スチレンやアクリロニトリルとの乳化共重合では 10~15% のパーフロアクリロニトリルを含む低反応率のポリマーが得られる。開始剤としてクメンハイドロパーオキシドを用いたスチレンとの塊共重合は 20~30% のフッ素を含むコポリマーが得られる。これは大略 1:1 コポリマーに相当する^{151,152)}。

酢酸ビニルは塊重合により簡単にパーフロアクリロニトリルと共重合する。酢ビに対するニトリルの量を 1:1 から 12:1 まだに変化させるとフッ素含有率が 20~28% に変えることができる。

ブタジエンやエチレンとの共重合物も得られている。ニトリル 32 mol% を添加するとブタジエンコポリマーは 33 mol% のパーフロニトリルを含む。しかしエチレンとでは 50 mol% のニトリルを添加した場合に 20 mol% のニトリルを含んだコポリマーが得られる。パーフロアクリロニトリル-ブタジエンコポリマーの加硫物は耐溶剤性に関してはアクリロニトリル-ブタジエンコポリマーと同様な物理的性質を示す^{151,152)}。

パーフロアクリロニトリルは 1,1-ジヒドロパーフロヘキシルビニルエーテルとの共重合で 44 mol% のニトリル含有率の軟かい可塑性物質が得られ、ビニリデンクロライドとで 10 mol% のニトリル含有率の白い粉末ができる。イソブチルビニルエーテルや *n*-ブチルビニルエーテルと共重合させると可塑性のコポリマーが得られる。これらのポリマーは 50 mol% のニトリルを含む透明な柔軟なフィルムでアセトンやベンゼンにとける。イソブチレンおよび塩化ビニルもパーフロアクリロニトリルと共重合する^{151,152)}。

1,1-ジヒドロパーフロブチルアクリレート、イソパーフロブチレン、フッ化ビニリデン、パーフロプロペンやクロロトリフロロエチレンとパーフロアクリロニトリルとの共重合も研究されたが、望ましい生成物は得られなかった。パーフロアクリロニトリルの共重合性はパーフロオレフィンのそれと同じ程度であり、これ等は Price-Alfrey の非共役部分 Q が低いことが明らかにされた^{151,152)}。

α -パーフロプロピルアクリロニトリルはパーフロアクリロニトリルよりもいく分高い反応性を示す。乳化重合系ではホモポリマーはできないが、スチレンとは52%ニトリルを含有するもの、アクリロニトリルとは22%のパーフロプロピルアクリロニトリルを含有するものが得られる。モノマーの加水分解はみられなかった^{151,152)}。ブタジエンとのコポリマーはゴム状で61%ニトリルを含有する。これらのコポリマーは ASTM によるとゼ化点 $-40 \sim -50^\circ\text{C}$ 、膨潤率はイソオクタン-トルエン 70:30 の溶剤に対し 600%である。メルカプタンを添加して重合したポリマーはよくなく分子量が低い。ニトリルのモル量が大いコポリマーを加硫すると、加硫物は非常に皮のようになって硬くゼ化点も 8°C 以上で膨潤率が75%のものが得られた^{151,152)}。Dikey¹⁴⁹⁾ は α -トリフロロメチル、 α -ジフロロメチルアクリロニトリルは単独重合し、またスチレンやブタジエンとも共重合することを報告している。また 2-トリフロロメチル誘導体もアクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、ジメチルフマレート、ビニリデンクロライドとも共重合する。これらのニトリルはまたトリメチルアルシン¹⁵⁴⁾やトリ

アルキル酸、またはジアルキル酸の亜リン酸塩¹⁵⁵⁾を用いて重合することができる。

M. W. Kellogg Co. の研究者¹⁵⁶⁾はいろいろのジエンとのコモノマーとして α -トリフロロメチルアクリロニトリルの研究を報告しており、得られるコポリマーは非フッ化アクリロニトリルコポリマーよりも低温での屈曲性は低下すると述べている。

α -トリフロロアセトキシアクリロニトリルは単独重合や、塩化ビニルやスチレンとの共重合ができる。 α -ジフロロアセトキシアクリロニトリルはメチルメタアクリレートと共重合できる。ポリマーは非ハロゲン化アセトキシアクリロニトリルよりも高融点で大きな耐熱性を持っている¹⁵⁷⁾

VI. 含フッ素アクリルアミド

1. モノマー合成 いくつかのフロロアルキルアクリルアミドやメタアクリルアミドが合成され、その重合が研究されている。Harper¹⁵⁸⁾ らは 表 12 に示したモノマーの合成に下のような方法を用いている。

この方法はアクリルアミドをつくるに収率が良い。含フッ素アミドを LiAlH_4 で還元してフロロアミンにする点は十分な注意が必要である。この型の反応を行なうと時に爆発が起こることがある。反応の最後の段階で得られるフロロアミンの収量が決まる。最初用いられた方法はエチルアセテートで過剰の LiAlH_4 の分解を行ない次いで冷希硫酸で処理する。このようにして作られた bisulfate salt は洗浄され乾燥されて、58% カセイソーダで処理して再生する。さらにアミンをエーテル抽出し直接分離した後、塩基性の系で加水分解を行なうとアミンの収率がよくなる。

2. 重 合 表 12 に示した初めの6つのフロロアクリルアミドは塊、溶液、乳化、重合のどの系でも急速に高反応率にまで単独重合することができる¹⁵⁹⁾。

表 12

型	R-	mp ($^\circ\text{C}$)	bp ($^\circ\text{C}/\text{mm}$)	n_D ($^\circ\text{C}$)
$\text{CH}_2=\text{CHCONHR}$	CF_3CH_2- $n\text{-C}_3\text{F}_7\text{CH}_2-$	74.5~75 57.4~57.6		
$\text{CH}_2=\text{CHCON}\begin{matrix} \text{CH}_2\text{C}_3\text{F}_7 \\ \text{R} \end{matrix}$	CH_3-		79/11	
	C_2H_5-		95/15	1.3829 (20)
	$n\text{-C}_4\text{H}_9-$		112/15	1.3930 (20)
	$iso\text{-C}_4\text{H}_9-$		107/15	1.3901 (20)
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CON}\begin{matrix} \text{CH}_2\text{C}_3\text{F}_7 \\ \text{R} \end{matrix}$	CH_3-		77/8	1.3763 (20)
	C_2H_5-		107/29	1.3844 (25)
	$n\text{-C}_4\text{H}_9-$		114/11	1.3906 (20)
	$iso\text{-C}_4\text{H}_9-$		90/5	1.3947 (20)

フロロアクリレートの場合は酸素を除かないと長い誘導期間が起こる。塊重合は B.P.O. で開始され、溶液重合はベンゼン中で同じ触媒で行なわれる。乳化重合は 50°C で過硫酸カリを用いて行なわれる。誘導期間が過ぎた後は極端に速くなり 50°C で 10 min 後にはほとんど完全に重合が進んでしまう。

この系列のすべてのホモポリマーは熱可塑性の固体で透明なフィルムに成型できる。また溶融紡糸、溶液紡糸すると弱い繊維が得られる。アクリルアミドは第一アミンから合成され 140°C で軟かくなり、第二アミンからのものは 100°C で軟かくなる。このポリマーは 200°C で粘稠な液体になるが、後は相当な熱安定性を示す

ことが明らかにされている。これらのホモポリマーもまたメタノールやベンゼンのような一般の溶剤で可塑化された時は高度の弾性を示す。

フロロアクリルアミドはジエン、ビニルエーテル、アルキルアクリレートおよびフロロアルキルアクリレートと容易に共重合する。二つのコポリマーは一般に高度の熱安定性を示す。硬いワックス状の

とのコポリマーは 330°C 以上に加熱するとわずかに着色する。

とのコポリマーは 178°C で 72 hr 加熱後にわずか 5.4 % の重量損失がある。

VII. 含フッ素ビニルエーテル

1. モノマー合成 多くの含フッ素ビニルエーテルが知られているが、重合反応が知られているエーテルの合成に関しては報告が少ない。

Corley¹⁶⁰⁾ は 1,1,2-トリフロロ-2-クロロエチレンにメタノールにとかした塩基触媒を添加し、脱フッ化水素により 1-メトオキシ-1,2-ジフロロ-2-クロロエチレンを合成している。二つの環状ビニルエーテル、1-エトオキシパーフロロシクロブデン-1 と 1,2-ジエトオキシパーフロロシクロブデン-1 は重合することが知られている。ジエトオキシ化合物はカセイカリの存在下でパーフロロシクロブデンとエタノールの反応によって合成される¹⁶¹⁾。もしベンジルトリメチルアンモニウムヒドロオキサイドを触媒として用いるならばモノエトオキシ誘導体が主生成物となる¹⁶²⁾。

1,1-ジヒドロパーフロロアルキルビニルエーテルやβ-ヒドロパーフロロアルキルビニルエーテルに関する合成は報告されていない。

2. 重合反応 ビニルエーテルの二つの型、β-ヒドロパーフロロアルキルと 1,1-ジヒドロパーフロロアルキルの重合が Bovey¹⁶⁴⁾ によって報告されている。これらのエーテルは興味ある重合特性を持っている。炭化水素ビニルエーテルはラジカル重合しにくい、β-ヒドロパーフロロアルキルビニルエーテルはラジカルにより急速に重合する。しかしカチオン触媒では重合しない。1,1-ジヒドロパーフロロアルキルビニルエーテルはフリーラジカルと酸触媒の両方で単独重合する。

β-ヒドロパーフロロエチルビニルエーテルは堿および乳化重合系でパーオキサイド触媒で単独重合を行なう。これらのポリマーは樹脂状から柔軟性物質まで種々のもの

のがあり芳香族系溶剤に膨潤し、Gehman T_g + 20.5 を示し、極限粘度は 1.0 程度である。柔軟なわずかに弾性のある β-ヒドロパーフロロプロピルビニルエーテルのホモポリマーは乳化重合系で生成され、エチル誘導体よりも芳香族系溶剤中の膨潤度は少なく + 15.5°C の Gehman T_g を持っている¹⁶³⁾。

1,1-ジヒドロパーフロロブチルビニルエーテルは低温で BF_3 により軟かいゴム状ポリマーを与え、また高温で B.P.O. により低収率であるが硬い樹脂状ポリマーを生成する。このビニルエーテルは 1,1-ジヒドロパーフロロブチルアクリレート、アクリロニトリルと共重合するがスチレンとはしない。1,1-ジヒドロパーフロロヘキシルビニルエーテルのホモポリマーも合成できる。このエーテルはブチル誘導体よりもより反応性がある¹⁶³⁾。

パーフロロブタジエンは 1,1-ジヒドロパーフロロエチルビニルエーテルと塊重合でも乳化重合でもコポリマーを作りこれは高反応率になるにしたがいゴム状となる。これらの生成物は適当に安定化されると 200°C で 500 hr 処理後もわずか 8% の重量損失を示すにすぎず少し硬くなる程度である。高温におけるこれらの物質の研究は HF が他の分解生成物と一緒に遊離することを示している。この重量損失は多分ビニルエーテルの側鎖の分裂によるものであると考えられる。それにもかかわらずビニルエーテルの含有率の高いコポリマーは高温においてより安定であることが知られている¹⁶³⁾。パーフロロブタジエン-1,1-ジヒドロパーフロロブチルビニルエーテルのコポリマーは溶剤や熱に対して高度の抵抗性を示す。

M. W. Kellogg Co. の研究者¹⁶⁴⁾たちは β-ヒドロパーフロロエチルビニルエーテルがフロロブレンや 2-トリフロロメチルブタジエンのようなジエンと高度率で樹脂状またはゴム状のコポリマーを作ること報告している。ごく少量のエーテルが結合しても耐油性は影響されない。β-ヒドロ-β-クロロパーフロロエチルビニルエーテルと 1,1,2-および 1,1,3-トリフロロブタジエンとのターポリマーは Gehman T_g が 6°C よりも低くなる。

1-エトオキシパーフロロシクロブテン-1, 1,2-ジエトオキシパーフロロシクロブテン-1 の二つの環状ビニルエーテルの重合は現在研究中である¹⁶⁵⁾。予備実験によるとこれらの環状ビニルエーテルもホモポリマーを作り、ジエトオキシ化合物とのコポリマーは非常に大きな反応性を示す。

ビニルグループにフッ素を含むビニルエーテルは一般に不活性であり $\text{CFCl}=\text{CFOCH}_3$ の場合は触媒に SnCl_4 を用いると少量の不安定なポリマーを生成する¹⁶⁶⁾。

VIII. 含フッ素ビニルエステル

数種のパーフロロカルボン酸のビニルエステルが知られていて、これらのモノマーはそのヒドロカーボン類と同程度の重合性を示す。しかし加水分解を受けやすいためこれらのグループのモノマーおよびポリマーはあまり利用されていない。二、三の文献¹⁶⁶⁻¹⁶⁸⁾について述べることにする。

1. モノマー合成 ビニルエステルの最も普通の合成法はアセチレンとパーフロロモノカルボン酸を銅触媒により反応さす。Howk¹⁶⁶⁾は酸化銅、硫酸銅、ヒドロキノンの存在下でトリフロロ酢酸を液相でアセチレンに添加しビニルトリフロロを合成している。Dickey¹⁶⁹⁾は酸化マグネシウムや発煙硫酸を用いて同じ反応を研究した。ビニルエステルは Coover¹⁷⁰⁾ も酸化鉛や酸化カドミウムを触媒とした気相反応で合成している。

最も良いと思われる方法が Reid と共同研究者¹⁶⁸⁾により報告されている。パーフロロモノカルボン酸の水銀塩を赤色酸化水銀とパーフロロモノカルボン酸とから合成し、過フッ化酸無水物およびアセチレンを加え反応し得ている。過フッ化酸の無水物の添加は生成する水を吸収するためである。合成反応の二、三の例を下に示す。

ビニルエステルの性質を表 13 に示す。

表 13

R _f -	bp (°C/mm)	n _D (t°C)
CF ₃ -	39/747	1.3151 (25)
	39.5~40.5	1.3106 (25)
C ₂ F ₅ -	58/745	1.3095 (20)
C ₃ F ₇ -	78~79/745	1.3086 (20)
C ₄ F ₉ -	97~99/732	1.3116 (20)
C ₅ F ₁₁ -	65~66/100	1.3115 (25)
Cyclo-C ₆ H ₁₁ -	59/45	1.3362 (20)

2. 重合反応 過フッ化酸のビニルエステルの単独重合はパーオキサイドや紫外線照射で行なわれる¹⁶⁸⁾。

生成するポリマーのガラス転位点はビニルパーフロロアセテートの 75°C 以上のものから、ビニルパーフロロカプレートの -20°C のものまでである。ビニルパーフロ

表 14

CO ₂ R _f -(CH ₂ -CH-) _n -			ポリマー	
R _f	n _D ²⁵	T _g (°C)	外形	性質
CF ₃ -	1.375	75以上	透明, 粗い	固い屈曲性小
C ₂ F ₅ -	1.3642	42	透明, 粗い	固い屈曲性小
C ₃ F ₇ -	1.3630	27	透明, 柔軟	
C ₄ F ₉ -	1.3530	15~20	透明, 柔軟	
C ₅ F ₁₁ -	1.3440	-9	透明, 柔軟 弾性小	
Cyclo-C ₆ F ₁₁ -	1.3691	54	透明, 固形	

ロアセテートの塊重合は 172°C の軟化点をもつ硬い繊維状のポリマーを生成する。この軟化点は酢酸ビニルポリマーの 105°C よりも相当高い。ビニルパーフロロアセテートはラジカル重合によっても結晶性のよい syndiotactic ポリマーが得られ、これより加水分解によりつくられるポリビニルアルコールも結晶性が大である*。メチルパーフロロブチラートは溶液重合をしやすく、塊重合のものよりも低い平均重合度で粉末状のポリマーを生成する。ポリビニルパーフロロアセテートはそのモノマーに溶けず、重合は反応率の増加とともに平均重合度の増加はみられない。CH₃ に対して CF₃ 置換基の方が分枝や連鎖移動が少ないと考えられている¹⁶⁸⁾。ホモポリマーは透明なフィルムを作るが加水分解により着色する。ポリビニルトリフロロアセテートは引伸ばすと容易に配向し、それをアンモニアガスにより加水分解すると高度に配向したポリビニルアルコールがえられる。ビニルエステルは酢ビや M.M.A. と容易に共重合し、スチレン、メチルアクリレートやアクリロニトリルとも少しはする。塊重合および溶液重合系がコポリマー合成に関して最も一般的な方法である¹⁶⁸⁾。

Haas¹⁶⁷⁾ と共同研究者は以前の文献¹⁶⁶⁾ とは逆に水溶液懸濁重合はモノマーの加水分解のために重合しないと報告している。ビニルパーフロロアセテート (M₁) とビニルアセテート (M₂) の反応性の比は r₁=0.32, r₂=0.6 という値が与えられている。

ビニルアセテートに関して Q=0.024, e=-0.47 という平均値を用いて、ビニルパーフロロアセテートに関し Q=0.022, e=0.82 という値が得られた。

IX. 含フッ素ビニルケトン

パーフロロアルキルプロペニルケトンの3つの系列のうち重合するものは含フッ素 α,β-不飽和ケトンである¹⁷¹⁾。これらのケトンは単独重合しなくてもた

* Am. Chem. Soc. 133rd Meeting (Apr. 1958)

さんのビニルモノマーやジエンと容易に共重合する。アルキルグループおよび二重結合に関して α -および β -位置でのフッ素置換の影響を調べるためにたくさんの研究がされてきた。

1. モノマー合成 パーフロロアルキルプロペニルケトンにはパーフロロカルボン酸とアリルマグネシウムブロマイドとの反応およびその結果起こる転位により合成される。その反応順序は次のようになる¹⁷¹⁾。

β, γ -不飽和ケトンは途中で α, β -不飽和ケトンに転位し、純粋なプロペニルケトンは分別蒸留によって 40~50%の収率で得られる。このケトンの物理恒数を表 15 に示す。

表 15

R _f	bp (°C/mm)	n _D (t°C)
CF ₃ -	85~6/757	1.3583 (20)
C ₃ F ₇ -	116.7/745	1.3400 (20)
C ₆ F ₁₃ -	55.0~5.5/5	1.3340 (20)

2. 重合反応 パーフロロアルキルプロペニルケトンは一般のラジカル試薬では単独重合しない。しかしながらこれらはアクリロニトリル、エチルアクリレート、スチレン、ビニルアセテート、1,1-ジヒドロパーフロロ

ブチルアクリレートや *m*-トリフロロメチルスチレンのようなたくさんのビニルモノマーとラジカル触媒による共重合をする¹⁷¹⁾。三つのケトンの反応性を比較すると、パーフロロプロペニルプロペニルケトンの性質が最も良いバランスを示す。プロペニルケトンの塊共重合におけるデータを表 16 に示す。

パーフロロアルキルプロペニルケトンとスチレンとの反応性の比は現在研究されているが予備実験の結果はケトン (M₂) は r₂=0 で、r₁=0.5~1.0 という値を示している。

含フッ素ケトンとブタジエン、イソプレン、1,1,2-トリフロロブタジエンおよび 1,1,2-トリフロロ-3,4-ジクロロブタジエンのようなジエンとのコポリマーは合成されているけれども 1,1,2-トリフロロ-3,4-トリクロロブタジエン、1,1,2-トリフロロ-3,4-ジクロロブタジエンとは種々の触媒を用いても共重合は起こさなかった。

X. 含フッ素プロピレン

2-フッ化プロペン [H₂C=CF-CH₃, bp -24.0°C (757 mm)] は A.Z.B.N. により軟かい粘性のポリマーとなる¹⁷²⁾。[η] 0.04 トリフロロプロペン (H₂C=CH-CF₃) はエチレンとの共重合体がある¹⁷³⁾。ヘキサフロロプロペン (パーフロロプロペン F₂C=CF-CF₃) はパーオキサイド触媒により 1000 atm で重合する¹⁷⁴⁾。放射線重合により低分子量のものを得ている¹⁷⁵⁾。エチレンオキサイド¹⁷⁶⁾、テトラフロロエチレン¹⁷⁷⁾との共重合体がつくられている。この他パーフロロイソブテン、パーフロロ

アミルプロピレン、パーフロロシクロヘキセン、ヘキサフロロシクロブテン、などいずれも共重合体が得られている。

XI. 含フッ素ポリエーテル

-C-O-C- 結合の導入はフロロカーボンポリマーの安定性や耐溶剤性を低下させることなく、その可塑性を改良できるのではないかという考えで研究が始められた。しかし低分子量のポリマーが得られただけで、この考えは実現されなかった。

表 16

コモノマー	重合時間 (hr)	反応率 (%)	固有粘度 (ベンゼン)	軟化点 (°C)	ケトン/コモノマー比	フッ素 (%)	結合ケトン (wt%)	ポリマーの外形
パーフロロメチルプロペニルケトン								
アクリロニトリル	7	35	0.8 ¹	275	40/60	微量	52	粉 末
アクリル酸エチル	7	25			30/70	3.7	9	粉 末
酢酸ビニル	48	25	0.9	90~95	40/60	23.6	57	粉 末
スチレン	7	55	0.5	145~150	40/60	14.0	34	粉 末
パーフロロプロピルプロペニルケトン								
アクリロニトリル	7	40	0.85 ¹	275	40/60	微量	52	粉 末
アクリル酸エチル	7	25			30/70	7.5	13	粉 末
酢酸ビニル	48	40	0.57	83~88	40/60	36.8	65	粉 末
スチレン	7	50	0.30	140~145	40/60	27.5	50	粉 末
パーフロロヘプチルプロペニルケトン								
アクリロニトリル	7	45	1.7 ¹	275	40/60	4.4	7	粉 末
アクリル酸エチル	7	25			30/70	15.5	24	粉 末
酢酸ビニル	48	40	0.7	75~80	40/60	49.4	75	粉 末
スチレン	7	50	0.3	130~135	40/60	33.6	52	粉 末

しかしこの液状ポリマーは低荷重での潤滑油に利用されている。

1. モノマー合成 数種の含フッ素エポキシサイドが知られているが重合するものだけを表 17 に示した。

表 17

化 合 物	bp (°C/mm)	n _D (t°C)
$\text{CF}_3\text{CH}(\text{O})\text{CH}_2$	39.1~9.3/748	1.2997 (20)
$\text{CF}_3\text{C}(\text{O})(\text{CH}_2)\text{CH}_2$	560/756	1.3125 (25)
$\text{CF}_3\text{CH}(\text{O})\text{CHCH}_3$	58.5~9.0/747	1.3167 (20)
$\text{CF}_3\text{CH}(\text{O})\text{CHCH}_2\text{H}_5$	78.8~9.0/745	1.3340 (20)
$\text{CF}_3\text{CH}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_2$	71.3~1.9/747	1.3292 (20)
$\text{C}_2\text{F}_5\text{CH}(\text{O})\text{CHCH}_3$	93.5/748	1.3091 (20)
$\text{C}_2\text{F}_5\text{CH}(\text{O})\text{CHCH}_2\text{H}_5$	110.5~1.0/749	1.3218 (20)
$\text{C}_2\text{F}_5\text{CH}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_2$	102.5~3.0/747	1.3187 (20)

Mc Bee や Burton¹⁷⁸⁾ が 1,1,1-トリフロロアセトン を 3,3,3-トリフロロ-1,2-エポキシプロパンに変化させる方法を報告しているが、この方法はこれらのすべてのエポキシサイドの生成に応用できる。この方法を下に示す。

アルキルパーフロロアルキルケトン は 1 mol のパーフロロカルボン酸と 3 mol のアルキルグリニヤル試薬との反応による Dishart と Levine¹⁷⁹⁾ の方法を用いて合成される。ケトンの高収率も 1.1 mol のアルキルグリニヤル試薬と 1 mol のパーフロロカルボン酸のリチウム塩との反応により得られる¹⁸⁰⁾。

含フッ素エポキシサイドの合成に関するいくつかの方法が Smith, Murch, Pierce¹⁸¹⁾ により研究されたが好ましいものはただ一つ得られただけであった。

2. 重合反応 Smith, Murch, Pierce¹⁸¹⁾ による 1,2-エポキシプロパンの重合研究は塩化アルミや塩化第二鉄が大変効果的な触媒であることを明らかにした。塩

化アルミ触媒によると重合速度が速く低分子量の液状生成物が得られる。重合速度は塩化鉄の方が遅く、3,3,3-トリフロロ-1,2-エポキシプロパンを用いると重量平均の分子量 23 万の固体ポリマーが得られる。重合に関する最適条件は触媒量 2-3 重量%, 温度 90~100°C, 64 hr である。

3,3,3-トリフロロ-1,2-エポキシプロパンの 3,3,3-トリフロロ-2-メチル-1,2-エポキシプロパンとの共重合では液体またはワックス状のものが得られる。

ジイソシアネートや無水物と反応させ液体ポリマーを固体に変える研究は成功しなかった。固体ポリマーはすぐれた熱安定性と耐溶剤性を示すが、その加硫の機構は明らかにされていない。液体ホモポリマーは低荷重の潤滑油として利用できる。

塩化鉄や塩化アルミは表 17 に示した 6 つの 2,3-エポキシブタンの重合に関する最も効果的な触媒である。これらの実験で生成する高分子物質はすべて比較的分子量の液体である。2,3-エポキシブタンの重合性はエチレンオキシサイド核についた置換基の量が増すと減少し、これらモノマーのすべては 3,3,3-トリフロロ-1,2-エポキシプロパンよりも重合性は低い¹⁸²⁾。

塩化アルミや塩化鉄の他にもエーテラートの型の BF₃ も含フッ素エポキシサイドを重合させるために使われる。カセイカリや、塩化鉄とプロピレンオキシサイドのコンプレックスも触媒として用いられる。フリーラジカル型触媒, γ 線照射, トリエチルアルミニウムと四塩化チタンから合成する不均一系触媒などは重合を起こさない¹⁸³⁾。

XII. 含フッ素ポリエステル

含フッ素縮合ポリマー方面における研究はつい最近まで報告されなかったが、非常に熱安定性のあるものがこの系列から得られることが明らかとなった。

含フッ素ポリエステルには二つの一般型がある。すなわち、1) フロロカーボン二塩基性酸とヒドロカーボンジオール、2) ヒドロカーボン二塩基性酸とフロロカーボンジオール、含フッ素のジカルボン酸やジオールの合成や反応を簡単に述べる。

1. モノマー合成 パーフロロジカルボン酸の最も実用的な合成は McBee¹⁸³⁾ によりなされた。

表 18

出 発 物 質	触 媒 (wt% ZnCl ₂)	反 応 温 度 (°C)	反 応 時 間 (hr)	中 和 当 量	物 理 的 形 状
(CH ₂) ₄ (CO ₂ H) ₂ + HOCH ₂ (CF ₂) ₃ CH ₂ OH	0.01	150, 180, 200, 215	240	9000	茶色の粘性溶液, 徐々に結晶化
(CF ₂) ₄ (CO ₂ H) ₂ + HOCH ₂ (CF ₂) ₃ CH ₂ OH	0.01	150, 180, 200, 215	240	4000	コハク色の粘性溶液
(CF ₂) ₃ (CO ₂ H) ₂ + HOCH ₂ (CF ₂) ₃ CH ₂ OH	0.05	150, 180, 200	140	10000	黄カッ色の半固体
(CH ₂ SCH ₂ CO ₂ H) ₂ + HOCH ₂ (CF ₂) ₃ CH ₂ OH	0.15	150, 180	162	20000	茶色, わずかにゴム状, Tb, -40°C
CH ₂ (SCH ₂ CO ₂ H) ₂ + HOCH ₂ (CF ₂) ₃ CH ₂ OH	0.15	150, 180	162	6000	淡茶色, ワックス状固体 mp 55°C
(CF ₂) ₃ (CO ₂ H) ₂ + HOCH ₂ (CF ₂) ₄ CH ₂ OH	0.05	150, 180, 200	140	6000	淡茶色, 半固体
(CH ₂ SCH ₂ CO ₂ H) ₂ + HOCH ₂ (CF ₂) ₄ CH ₂ OH	0.05	150, 180	193	9000	コハク色, わずかにゴム状, Tb -38°C
CH ₂ (SCH ₂ CO ₂ H) ₂ + HOCH ₂ (CF ₂) ₄ CH ₂ OH	0.05	150, 180	193	6000	黄カッ色, ワックス状固体, mp 70~75°C

パーフロロカルボン酸は安定な水和物を作りやすいため, 精製に当って特別な方法が必要とされる。一般に酸は少し温度をあげた無水リン酸デシケーターにより乾燥する。

フロロカーボン二塩基性酸のジアシルクロライドを高純度で合成するのは難しい。パーフロロアジピルクロライドはその酸とチオニルクロライドの混合物を還流して合成される。

同様にパーフロログルタル酸とチオニルクロライドとの反応は無水物を生成する。五塩化リンも用いられるが生ずる phosphorus oxychloride からのハロゲン化ジアシルの分離が困難である¹⁸⁴⁾。

パーフロロカルボン酸のジエチルエステル合成は特に問題になる。酸やその無水物を過剰のエタノールおよび少量の亜硫酸ナトリウムとベンゼン中で還流することにより好収率でジエチルエステルが得られる。粗製エステルは水-ベンゼンの沸点により乾燥し, 蒸留する。

含フッ素ジオールの合成はその酸のジエチルエステルの下のような還元も含む¹⁸⁵⁾。

2. ポリエステル化 始めにヒドロカーボンジオールとパーフロロジカルボン酸から合成するポリエステルについて述べる。この型のポリエステルはうすい塩基中で容易に加水分解されると考えられる。

もう一つの型のポリエステルは含フッ素ジオールとヒドロカーボンジカルボン酸から合成されるもので, これはエステル結合部分が加水分解されにくい利点を持っている。ジオールのβ-炭素原子上にフッ素があるとオレフィン生成による分解を妨げる。

Schweiker と共同研究者^{184, 186)}はフッ化ポリエステル合成研究に多大の貢献をした。

最初にパーフロロジカルボン酸やそのジアシルクロライドとのジオールの直接エステル化の反応について考えよう。この場合は分子量が中程度のポリマーだけが得られる¹⁸⁷⁾。パーフロログルタル酸や 1,5-ペンタンジオールを 0.05 重量%の ZnCl₂ とともに温度 150~80°C で 199 hr 反応させると黒い粘潤な液体が得られる。黒色のために中和当量による末端基測定からの分子量の決定は不可能であった。

またパーフロロジカルボン酸は 3,5-ジシアヘプタンジオールや 3,6-ジシアオクタンジオールと前と同じ触媒を使って重合させると相当な分解反応をとめないジチアンを生成する。しかし triphenylphosphite を 0.05% 添加すると着色をふせぐことができる。

もう一つは含フッ素ジオールのヒドロカーボンジカルボン酸によるポリエステル化の場合で多くの研究がある。重合に関する一般的方法には次のものがある。1) 塩化鉛を触媒とした直接エステル化, 2) エステル交換, 3) ジアシルクロライドとジオールとの反応。はじめの二つの方法では重合速度は小さく低分子量のポリマーだけが得られる。表 18 に直接エステル化反応に関する多くの結果を示した¹⁸⁴⁾。

酸ジクロライドと含フッ素ジオールとの反応を表 19 に示した¹⁸⁴⁾。表 19 から最大重合度 (X_n) は塩化アジピルとで得られることが容易にわかる。塩化アジピルと 1,1,5,5-テトラヒドロヘキサフロロペンタン 1,4-ジオールから合成されるポリエステルはカーボンブラックやカルシウムカーボネートを配合した後ジクミールパーオキサイドで加硫すると表 20 に示すようなゴム状物質になる。

表 19

出 発 物 質	反応時間 (hr)	粘 度 (ポ イ ズ)	Mn	Xn	Zw	物 理 的 形 状
$(\text{CH}_2)_4(\text{COCl})_2 + \text{HOCH}_2(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{OH}$	9	1370 (205°C)	17400	108	1400	淡黄カッ色, ゴム状, 徐々に結晶化, Tb -65°C, mp 30°C
$(\text{CF}_2)_4(\text{COCl})_2 + \text{HOCH}_2(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{OH}$	21.5	25.3 (110〃)	6570	28.2	362	淡黄カッ色, 粘性溶液, 徐々に結晶化, Tb -55°C, mp 35°C
$(\text{CH}_2)_3(\text{COCl})_2 + \text{HOCH}_2(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{OH}$	12	60.7 (110〃)	6020	39.1	463	黄カッ色, ワックス状固体, Tb -50~-55°C, mp 40°C
$\text{C}_3\text{F}_7\text{CH}(\text{CH}_2\text{COCl})_2 + \text{HOCH}_2(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{OH}$	22	33.0 (110〃)	7860	33.0	392	黄カッ色, 粘性溶液, Tb -25~-30°C
$(\text{CH}_2)_4(\text{COCl})_2 + \text{HOCH}_2(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}$	5	1200 (205〃)	18300	98.6	1372	白色, ワックス状固体, mp 60~70°C
$(\text{CF}_2)_4(\text{COCl})_2 + \text{HOCH}_2(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}$	13	11.3 (110〃)	5260	20.4	281	黄カッ色, ワックス状固体, mp 65~70°C
$(\text{CH}_2)_3(\text{COCl})_2 + \text{HOCH}_2(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}$	13	17.2 (110〃)	6600	25.1	322	黄カッ色, ワックス状固体, Tb -50~-55°C, mp 40°C
$\text{C}_3\text{H}_7\text{CH}(\text{CH}_2\text{COCl})_2 + \text{HOCH}_2(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}$	8	45.0 (110〃)	8770	33.3	427	黄カッ色, 粘性溶液, Tb -25°C

表 20

物 理 的 性 質	オリジナル	70hr -350°F ディスターオイル	168hr -400°F 空 気
抗 張 力 psi	2200~2400	1000~1330	940~1400
伸 度 %	125~225	150~175	150~175
硬 度 shore A	70~80	64~69	75~78
切 断 至 %	0~1	6~7	18~37
重 量 損 失		6	
脆 化 点	-98°F		
凍 結 温 度 54T	-71°F		
ゼーマン温度 T_{10} (ASTM-D 1053)	-62°F		
retraction 温度	-39°F		

加硫物は低ゼイ化点を示すが結晶化はポリマーが低温で伸張される時間によりきまる。約 10% のイソフタル酸を重合混合物中に添加するとこの欠点は除かれる¹⁸⁸⁾。

XIII. 含フッ素ポリシロキサン

ポリシロキサンエラストマーは -65°C から 260°C までの温度範囲にわたって使用できる唯一のものである。一つの大きな欠点は有機溶剤, 航空機用燃料, 合成潤滑油, ハイドロリックフルイドに対する抵抗性が小さいことである。

1. モノマー合成 核がフッ素化された芳香族シリコンモノマーの合成についてはいくつかの報告がある。一般にその合成法は下に概略を示した方法でなされる。

メチルトリエトオキシシランやジメチルジエトオキシシランとグリニヤ試薬を用いたものも研究された¹⁸⁹⁾。

重合可能なトリフロロメチルフェニルシランの合成も報告されている。トリフロロメチルフェニルグループを含んだジクロロおよびジエトオキシシランモノマーはグリニヤ試薬と四塩化ケイ素より合成される:

ビス (3-トリフロロメチルフェニル) ジクロロシラン¹⁸⁹⁾ や (3-トリフロロメチルフェニル) トリクロロシラン¹⁹⁰⁾ や [ビス (トリフロロメチルフェニル)] ジクロロシランなどの他の重合可能なシランもこの方法で同じように作られる¹⁹¹⁾。トリクロロメチルフェニルシランのフッ素化は $\text{SbF}_3 + \text{SbCl}_5$ を含む反応によるが, これはモノマー合成の新しい方法を開いた¹⁸⁹⁾。

含フッ素アリールシランに比較してフロロアルキルシランの合成に関する研究は相当行なわれている。その合成には次の5つの方法が報告されている。

- ハロゲン化パーフロロアルキルとシランとの反応。
- クロロシランのフロロオレフィンへの付加。

- c) ハロゲン化フロロアルキルのビニルシランへの付加。
 d) フロロオレフィンとアリルシランの二量化。
 e) フロロアルキル有機金属化合物とクロロシランやアルコキシシランとの反応。

(次にそれぞれの合成法について述べる。)

a) CF_4 とシリコン-銅の合金との反応を 400°C 以下の温度で行なうこの直接法は適当でない。しかし $500\sim 1000^\circ\text{C}$ では発熱反応が起ってクロロフロロシランだけが得られる¹⁹²⁾。

500°C ¹⁹³⁾ および $900\sim 1200^\circ\text{C}$ ¹⁹⁴⁾ におけるこの方法による $\text{CF}_3\text{SiBrF}_2$, CF_3SiF_3 ¹⁹³⁾ および $(\text{CF}_3)_2\text{SiX}_2$ ¹⁹⁴⁾ の合成に関する特許があるが、しかし収量に関する資料もなく生成物の物理的性質も示されていない。だからフロロアルキルシラン合成に関しこの方法の効果については多くの疑問が残されている。

b) シランのフロロオレフィンへの付加は Sommer, Pietrusza, Whitmore¹⁹⁵⁾ らにより始めて報告された反応の変形であり、彼らはオクテン-1 にトリクロロシランを加えた:

Wagner¹⁹⁶⁾ はトリクロロシランのフッ化ビニリデンへの付加を活性炭-プラチナ触媒を使って成功させた。この反応はオートクレーブ中で $30\sim 1000$ psi, $1000\sim 300^\circ\text{C}$ で行なわれ $\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{CHF}_2$ が得られた。Haszeldine や Marklow¹⁹⁷⁾ はトリクロロシランとテトラフロロエチレンを反応させ $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{SiCl}_3$ 型のテロマーが得られると述べている。(ここで n は $1\sim 10$ である。) メチルジクロロシランの $\text{R}_1\text{CH}=\text{CH}_2$ 型 ($\text{R}_1=\text{CF}_3$, C_2F_5 , C_3F_7) のオレフィンへの付加はプラチナ触媒を用いて Tarrant¹⁹⁹⁾ になされている。この反応もオートクレーブ中, $225\sim 50^\circ\text{C}$ で 16 hr 行なわれると好収量で得られる。しかしながら、この方法によるメチルジクロロシランの $\text{CF}_2=\text{CFCl}$ やパーフロロオレフィンへの付加も考えられたがはげしい爆発が起った。McBee や Pueckhauer¹⁹⁸⁾ は HSiCl_3 の $\text{C}_5\text{F}_{11}\text{CF}=\text{CF}_2$ への付加をパーオキサイド触媒を用いてオートクレーブ中 $125\sim 130^\circ\text{C}$, 60 hr 反応させ成功している。 $\text{C}_2\text{F}_5\text{CH}=\text{CH}_2$ や $\text{CF}_3\text{-CCl}=\text{CCl}_2$ などの他のオレフィンは HSiCl_3 に付加される。後者のオレフィンが用いられる時はシランの一部は β -炭素原子に付加して $\text{CF}_3\text{-C}=\text{CCl}_2$ が得られる。

c) ハロゲン化フロロアルキルのビニルシランへの付加は Haszeldine, Marklow¹⁹⁷⁾ や Tarrant¹⁹⁹⁾ らによ

り始めて報告された。Haszeldine は CF_3I をビニルトリクロロシランに添加し加熱して $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHSiCl}_3$ を得た。Tarrant は CF_2Br_2 や $\text{CF}_2\text{BrCFClBr}$ を $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{CH}_3)_3$ に添加し B.P.O. を触媒にして $\text{CF}_2\text{-BrCH}_2\text{CHBrSi}(\text{CH}_3)_3$ や $\text{CF}_2\text{BrCFClCH}_2\text{CHBrSi}(\text{CH}_3)_3$ を得ている。アルカリとの反応では α, β -不飽和誘導体を得られる。なおまたブタニルシラン $\text{CF}_2\text{BrCFClCH}=\text{CHSi}(\text{CH}_3)_3$ を鉛と処理すると二量化してパーフロロシクロブタン誘導体

が生成する。これと同時に $\text{CF}_2=\text{CFCH}=\text{CHSi}(\text{CH}_3)_3$ もできる。

アルキル基にブロムやヨードがあると生成するポリマーの熱安定性を低下させる。

d) アリルシランのフロロオレフィンとの二量化は低収率ながらシクロブチルメチレンシランを生成する²⁰⁰⁾。たとえば:

e) フロロアルキル有機金属化合物とクロロ-あるいはアルコキシ-シランとの反応はグリニヤ試薬やリチウム化合物の使用を必要とする。

Pierce, McBee や Cline²⁰¹⁾ は $\text{C}_3\text{F}_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{MgBr}$ をテトラクロロ-あるいはテトラアルコキシシランと反応させ $(\text{C}_3\text{F}_7\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ を得た。McBee や Roberts²⁰²⁾ は $\text{C}_3\text{F}_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{MgBr}$ や $\text{Si}(\text{OR})_4$ で同じような結果を得ている。Haszeldine や Marklow¹⁹⁷⁾ は CF_3MgI と SiCl_4 の反応では $(\text{CF}_3)_2\text{SiCl}_2$ や CF_3SiCl_3 の生成がみられたと報告している。 $\text{C}_3\text{F}_7\text{I}$ と Cl_2SiEt_2 のメチルリチウムのエーテル溶液中での反応は Pierce, McBee, Judo²⁰³⁾ により報告されているが、それによると低収率で $(\text{C}_3\text{F}_7)_2\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ が得られる。

現在までに報告された含フッ素シリコンモノマーを表 21 に掲げた。

2. 重 合 2-および 3-官能性含フッ素アリールシランの加水分解はいろいろな結果をもたらす。3-トリフロロメチルフェニルトリクロロシランを水, トルエン, t -アミルアルコールの混合物に滴下すると、粘度の高いシロップ状のものが得られ、これは 116°C で 6 日間熱成するとエーテル可溶のガラス状物質になる²⁰⁴⁾。ビス(3-トリフロロメチルフェニル)ジクロロシランを同様に処理するとシリカンジオール、シクロトリシロキサジ、

表 21

モノマー	bp (°C/mm)	n _D (°C)
CHF ₂ CH ₂ SiCl ₃	104~5	
CF ₃ C(SiCl ₃)=CCl ₂	165~6	
CF ₃ CH ₂ CHBrSiF ₆	81	1.3434 (23)
C ₂ F ₅ CH ₂ CH ₂ SiCl ₃	127~7.8/75.8	
CF ₃ CH ₂ CH ₂ Si(CH ₃)Cl ₂	76/85	1.3957 (27)
C ₂ F ₅ CH ₂ CH ₂ Si(CH ₃)Cl ₂	52.5/40	1.3692 (25)
C ₂ F ₅ CH ₂ CH ₂ Si(CH ₃)Cl ₂	146	1.3609 (22)
CF ₃ CH ₂ CH ₂ Si(CH ₃)(OCH ₃) ₂	96.5/251	1.3576 (20)
CF ₃ CH ₂ CH ₂ Si(OCH ₃) ₃	79.6~80.5/87	1.3547 (20)
(C ₂ F ₅ CH ₂ CH ₂) ₂ Si(OH) ₂	64.5 (mp)	
C ₂ F ₅ CH ₂ CH ₂ Si(CH ₃)(OC ₂ H ₅) ₂	75.9/23	1.3502~11 (25)
C ₂ F ₅ CH ₂ CH ₂ Si(OC ₂ H ₅) ₃	925/25	1.211 (25)
(C ₂ F ₅ CH ₂ CH ₂) ₂ Si(OC ₂ H ₅) ₂	117.5/25	
(CF ₂ CF ₂ CH ₂ CHCH ₂) ₂ St(OC ₂ H ₅) ₂	117/3	
4-FC ₆ H ₄ SiCH ₃ (OEt) ₂	87.5~8.0/4	1.4558 (25)
(FC ₆ H ₄) ₂ SiCl ₂		
3-CF ₃ C ₆ H ₄ SiCl ₃	108/47	1.4678 (25)
3-CF ₃ C ₆ H ₄ Si(OC ₂ H ₅) ₃	86.5~7.5/4	
4-CF ₃ C ₆ H ₄ SiCl ₃	118.7	1.3783 (25)
3-CF ₃ C ₆ H ₄ Si(CH ₃)Cl ₂	115.5/50	1.4639 (25)
(3-CF ₃ C ₆ H ₄) ₂ SiCl ₂	125/3	1.4884 (25)
(3-CF ₃ C ₆ H ₄) ₂ Si(OC ₂ H ₅) ₂	104~15/1	
[2,5-(CF ₃) ₂ C ₆ H ₃] ₂ SiCl ₂	110/3	1.4248 (30)

およびシクロテトラシロキサンが得られる²⁰⁴⁾。

他の多くのトリフロロメチルフェニルクロロあるいはアルコキシシランの加水分解もポリシロキサンを生成し、これは非常な熱安定性と発煙硝酸、硫酸などの強酸化剤に対する抵抗性を持っている^{204,205)}。ベンゼン環上に二つのトリフロロメチル基のあるクロシランの加水分解はシランジオールのみを生成する²⁰⁶⁾。低分子量のポリメリックオイルはシクロシランをアセトニトリル中で CuCl₂ と PbO の混合物とともに反応させたモノマーから得られる²⁰⁶⁾。シルメチレンポリマーは

C₂F₅CH₂CH₂Si(OC₂H₅)₃ を 24 hr 加水分解すると粘稠なオイルを生成するだけで、これを濃硫酸と 18 hr 130~50°C で加熱すると粘度が増大する。しかし樹脂状物質は得られない²¹⁰⁾。(C₂F₅CH₂CH₂)₂Si(OC₂H₅)₂ を含水エタノール中、室温で 21 hr 加水分解すると固体のシロキサンが得られる。またこのモノマーを含水メタノール中

で加水分解すると高収率でジオールが生成する^{210,211)}。このジオールを濃硫酸と 140~1650°C で 20 hr 処理すると粘稠なオイルが得られる²¹⁰⁾。また 6 N-HCl とでこのモノマーを加水分解させるとオイル状物質ができる²¹¹⁾。

フロロオレフィンのアリルシランへの付加から得られたモノマーの加水分解で、Frost²⁰⁰⁾ は潤滑性のある液状ポリマーと樹脂状生成物を得た。

(C₂F₅CH₂CH₂)₂Si(OC₂H₅)₂ や C₂F₅CH₂CH₂Si(CH₃)(OC₂H₅)₂ と (CH₃)₂SiCl₂ とのコポリマーは Clark²¹²⁾ によると 10% HCl 中での加水分解および NaOH や KOH を触媒とした重合により合成される。生成する弾性ゴムに配合物を入れ加硫すると市販のシリコンゴムがイソオクタン-トルエン 70/30 の溶剤に 250% 膨潤するのに比べわずか 69~140% しか膨潤しないゴムになる。

Stump の研究²¹³⁾ は CF₃CH₂CH₂Si-(CH₃)Cl₂, C₂F₅CH₂CH₂Si(CH₃)Cl₂,

C₂F₅CH₂CH₂Si(CH₃)Cl₂ および CH₃CH(CF₃)CH₂Si-(CH₃)Cl₂ の環状シロキサン化合物を合成した。四量体が最高の収率 (42%) で得られたが他の化合物もできている。加水分解により得られた化合物を表 22 に示した。

表 22

化合物	bp (°C/mm)	n _D (°C)
[CF ₃ CH ₂ CH ₂ Si(CH ₃)O] ₄	107~816	1.3663(20)
[CF ₃ CF ₂ CH ₂ CH ₂ Si(CH ₃)O] ₃	114~16/5	1.3554(20)
[CH ₃ CH(CF ₃)CH ₂ Si(CH ₃)O] ₃	115~116/8	1.3830(20)
[CF ₃ CF ₂ CF ₂ CH ₂ CH ₂ Si(CH ₃)O] ₄	111~113/14	1.3447(20)

表 23

硬度 (Shore A)	67
抗張力 (psi)	1180
伸度 (%)	270
圧縮歪み (22 hr. 300°F 後の%)	30
ASTM FUEL B で 24 hr 後の膨潤率	+20

水酸化-カリウム、-ナトリウム、-セリウムによるこれらの環状シロキサンの単独重合も研究されたが粘稠なオイルが生成するだけだ。これはフッ素の大きな電気陰

性が環状化合物の開環に対する安定性の原因であるといわれている。

“Silastic LS-53”と呼ばれるフロロアルキルシリコンエラストマーに関し Dow Corning Corporation は最近、この型の環状化合物の重合に適当な触媒が発見されたと発表している。このエラストマーは燃料やオイル中での膨潤度が非常に小さいという以外の物理的性質では普通のシリコンゴムに匹敵する。

なおごく最近の例ではクロロトリフロロエチレンとメチルビニルジクロロシランを 200°C で反応させ 75% の収率で 2-クロロ-2,3,3-トリフロロシクロブチルメチルジクロロシランを得た²¹⁴⁾。

これを加水分解してシクロシロキサンにし、少量の硫酸と反応さすと鎖状の高分子量のポリシロキサンが得られた。このポリマーは安定でゴム弾性を示した。

XIV. その他の含フッ素ポリマー

その他研究されている含フッ素ポリマーの種類は多く、上に書き落したものを含めると次のようなものがある。

○パーフロロアクリリルフルオリド

パーオキサイド、紫外線、カチオン、アニオンのいずれの触媒でも単独重合せず、乳化重合もモノマーが加水分解されるので不可能である。スチレン、ブタジエンとのコポリマーは得られるが、含フッ素モノマー含有率は 10% 以下である。酢酸ビニルとのコポリマーは硬い可塑性物質でフッ化アクリリルを 32 mol % 含んでいた。このコポリマーは加熱すると 75°C でゴム状になり 250°C 以上で黒焦げになる。

○パーフロロビニルピペリジン²¹⁵⁾

これは単独で塊重合も乳化重合もせずパーフロロプロピレンとも共重合しない。

○パーフロロアゾメチン²¹⁶⁾

Perfluoro-2-aza-alkenes ($\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{N}=\text{CF}_2, n=2,3,4$) は中性および塩基性水溶液中で容易に加水分解される。パーオキサイドやイオン触媒では単独重合はしない。

○テトラフロロアレン²¹⁷⁾

モノマー合成は次のごとくする。

常温常圧で数時間で重合し、始めは液体であるが序々に白い固体となる。

○フッ素化ポリフェニル²¹⁸⁾

するジヨード、またはジブromo誘導体を 200~250°C、銅触媒で反応させ合成する。高分子量のポリマー (1300~1700) は高度の熱安定性を示す。

またここでは含フッ素ジエン系のものについては述べなかったが、最近ペンタジエン系の共重合の研究が発表されているので簡単に紹介しておく。Jones²¹⁹⁾ らはパーフロロ-1,4-ペンタジエン (P.F.P.D), 1,1,3,3,5,5-ヘキサフロロ-1,4-ペンタジエン (H.F.P.D), 1,1,2,3,3,4,5,5-オクタフロロ-4,5-ジクロロペンテン-1 (F.C.P), 1-エトキシパーフロロシクロブテン-1 (E.F.C.B) はラジカル触媒で重合しないことを認めている。またこれらのモノマーとブタジエン、スチレン、酢酸ビニルとの共重合を行なった。ブタジエンとはパラメタンヒドロパーオキサイドを触媒とし 5°C でレドックス乳化重合によりゴム状物質を得、スチレンとは BF_3 を用いたイオン重合により固体の樹脂を得、酢酸ビニルとは B.P.O. を用い 85°C で重合させ固体の樹脂を得ている。実験結果を表24に示す。

表24 共 重 合 実 験 表

モノマー	モノマー比 ^a	収量 (%)	固有粘度 ^b	軟化点(°C)	分 析		ポリマー 外 観
					%F	%C	
ブ タ ジ エ ン							
PFPD	17.5	68.5	0.87	90	—	—	ゴ ム 状 固 体
"	4.0	91.8	0.33	40	6.52	73.58	"
HFPD	28.2	93.6	0.44	85	—	—	"
"	17.7	64.7	1.17	—	—	—	"
"	4.0	54.3	—	—	14.93	75.50	"
FCP	48.8	80.8	0.44	—	—	—	"

[次ページにつづく]

モノマー	モノマー比 ^a	収量 (%)	固有粘度 ^d	軟化点(°C)	分 析		ポリマー 外 観
					%F	%C	
FCP	4.0	36.4	0.75	55	3.5	82.18	ゴ ム 状 固 体
"	31.6	74.0	0.32	—	—	—	"
EFCB	4.1	35.6	—	—	6.88	82.57	"

酢 酸 ビ ニ ル

PFPD	2.1	55.3	0.32	125	—	—	樹 脂 (カッ色)
HFPD	2.1	93.8	0.04	85~90	—	—	" (茶 色)
EFCB	2.0	54.0	0.14	55~60	—	—	" (無 色)

ス テ レ ン

HFPD	1.7	48.8	0.33	120	3.42	88.01	樹 脂 (黄)
FCP	2.6	50.0	0.41	130	5.98	84.27	" (白)
EFCB	1.4	65.2	0.37	95	10.05	78.64	" (クリーム色)

N-n-ブチル-N-1,1-ジヒドロパーフロブチルアクリルアミド (FBAA)

PFPD	0.7	65.3	0.13	100	—	33.22	樹 脂 (白)
"	0.2	16.6	0.08	95	—	—	"
HFPD	0.6	49.4	0.17	55	46.63	42.51	"
"	0.2	15.9	0.04	—	—	—	" (黄)
FCP	1	52.2	0.15	135	—	—	" (白)
"	0.2	14.5	0.07	55	—	—	"
EFCB	0.7	52.0	0.28	100	—	—	"
"	0.2	16.7	0.11	70	—	—	"

(注) a) モノマー 1mol に対するコモノマーのモル数。

b) ブタジエン、スチレンはジオキサン中、酢ビはアセトン中、FBAA は benzotrifluoride 溶液中で測定。

XV. お わ り に

以上フッ素を含むポリマーについて簡単に述べたが単に文献のラ列に終わったきらいがある。またジエン系ものは述べなかった。合成ゴム関係等で注目されるようになると考えられるがまた別の機会にゆずる。F₂, HF とポリマーとの反応により種々の新しい高分子誘導体が合成されることも期待される。

このように多くの研究がなされており、今後さらに興味あるものも合成されるものと思われるが、この方面の研究に少しでもお役に立てば幸いである。

付 記

脱稿後 137th. A. C. S. National Meeting において次のようなコポリマーがつくられたとの発表があった。

CF₃-NO と CF₂=CF₂ とのコポリマーできわめて耐薬品性および耐溶剤性が高くまた -50°C 以下でも十分使用に耐える。共重合は 0°C 以下で行ない乳化、懸濁、溶液重合することができる。分子量は約 2 億以上で核磁気共鳴より -NO-CF₂-CF₂ の構造をもっていることが

確かめられた。室温で加硫することができ、120°C で成型できる。この他 CH₂=CF₂, CF₂=CFCl, CF₂=CCl₂, スチレン, CH₂=C(CH₃)COOC₂H₅, CF₂=CFH と CF₃NO は共重合さすことができる。また、これ等ビニル化合物は C₃F₇NO, C₂F₅NO, C₄F₉NO とともに共重合するといわれている。しかし、いまだ工業的価値は現在のところ明らかではない。

文 献

- 1) F. Swartzs, *Chem. Zentr.* **1901** II 804; A. L. Henne, *J. Am. Chem. Soc.* **60** 2275 (1938)
- 2) C. L. Thomas, *USP* 2,673,884; *C. A.* **49** 4007 (1955)
- 3) D. D. Coffman, *USP* 2,461,523; *C. A.* **43** 3437 (1949)
- 4) B. F. Skiles, *USP* 2,674,632; *C. A.* **49** 4007 (1955)
- 5) A. E. Newkirk, *J. Am. Chem. Soc.* **68** 2467 (1946)
- 6) A. V. Groosse, *J. Am. Chem. Soc.* **64** 2289 (1942)
- 7) G. M. Whitman, *USP* 2,401,850; *C. A.* **40** 6091 (1946)
- 8) F. Schloffer, *D. P.* 677,071 (1939); *C. A.* **33** 6999 (1936)

- 9) H. W. Starkweather, *J. Am. Chem. Soc.* **56** 1870 (1934)
10) D. D. Coffman, *C. A.* **41** 4963 (1947)
11) F. L. Johnstone, *C. A.* **46** 1299 (1952)
12) F. L. Johnstone, *C. A.* **40** 7703 (1946)
13) *C. A.* **44** 1279 (1950)
14) M. J. Roedel, *C. A.* **44** 4722 (1950)
15) J. B. Dickey, *C. A.* **43** 6465 (1949)
16) C. A. Thomas, *C. A.* **40** 7702 (1946)
17) W. E. Hanford, *C. A.* **43** 5410 (1949)
18) W. E. Hanford, *C. A.* **44** 9731 (1950)
19) T. A. Ford, *C. A.* **43** 5638 (1949)
20) D. W. Woodward, *C. A.* **46** 3327 (1952)
21) J. Harmon, *C. A.* **40** 3765 (1946)
22) H. Gilman, *J. Am. Chem. Soc.* **65** 2037 (1943)
23) F. B. Downing, *C. A.* **44** 4922 (1950)
24) C. F. Feasly, *C. A.* **48** 1406 (1954)
25) C. B. Miller, *C. A.* **48** 1406 (1954)
26) F. B. Downing, *C. A.* **45** 9072 (1951)
27) F. C. McGraw, *C. A.* **49** 12527 (1955)
28) *C. A.* **47** 2194 (1953)
29) C. F. Feasly, *C. A.* **48** 1406 (1954)
30) *C. A.* **48** 1406 (1954)
31) M. W. Renoll, *C. A.* **38** 3297 (1944)
32) F. Swarts, *Chem. Zentr.* **1911** II, 848
33) F. Swarts, *Chem. Zentr.* **1903** I 13
33') T. A. Ford, *C. A.* **42** 3215 (1948)
34) E. T. McBee, *Ind. Eng. Chem.* **41** 70 (1949)
35) J. M. Lesser, *J. Am. Chem. Soc.* **78** 676 (1956)
36) C. B. Miller, *C. A.* **47** 6071 (1953)
37) R. G. Beaman, *J. Polymer Sci.* **9** 470 (1952)
38) S. L. Madorsky, *C. A.* **48** 4945 (1954)
39) A. H. Ellison, *J. Phys. Chem.* **58** 260 (1954)
40) T. A. Ford, *C. A.* **43** 5638 (1949)
41) J. S. Rearick, *C. A.* **48** 13275 (1954)
42) M. W. Renoll, *C. A.* **40** 6887 (1946)
43) C. A. Thomas, *C. A.* **38** 818 (1944)
44) F. G. Pearson, *C. A.* **43** 3239 (1949)
45) E. L. Kropa, *C. A.* **44** 4721 (1950)
46) D. D. Coffman, *C. A.* **43** 1608 (1949)
47) *C. A.* **49** 4331 (1955)
48) F. Schloffer, *C. A.* **31** 7145 (1937)
49) M. Feldon, *Ind. Eng. Chem.* **46** 2248 (1954)
50) R. P. Ruh, *C. A.* **50** 1367 (1956)
51) O. Ruff, *Z. anorg. allgem. Chem.* **210** 173 (1933)
52) E. G. Locke, *J. Am. Chem. Soc.* **56** 1726 (1934)
53) F. B. Downing, *USP* 2,384,821; *C. A.* **40** 1877 (1946)
54) L. J. Hals, *J. Am. Chem. Soc.* **73** 4054 (1951)
55) A. F. Benning, *USP* 2,351,390; *C. A.* **38** 5228 (1944)
56) D. D. Coffman, *J. Org. Chem.* **14** 747 (1949)
57) フッ素樹脂研究会編「フッ素樹脂」高分子文庫32, 高分子化学刊行会 (1956); H. Staudinger, *Angew. Chem.* **64** 532 (1952)
58) E. G. Locke, *J. Am. Chem. Soc.* **56** 1726 (1934)
59) *B. P.* 681,067; *C. A.* **48** 1406 (1954)
60) J. W. Clark, *USP* 2,685,606; *C. A.* **48** 12788 (1954)
61a) J. M. Wrightson, *C. A.* **49** 2478 (1955)
61b) A. L. Dittman, *C. A.* **49** 11681 (1955)
62) J. R. Lacher et al., *J. Am. Chem. Soc.* **71** 1334 (1949)
63) E. T. McBee, *Ind. Eng. Chem.* **41** 70 (1949)
63') R. J. Plunkett, *C. A.* **35** 3365 (1941)
64) W. E. Hanford, *J. Am. Chem. Soc.* **68** 2082 (1946)
65) R. M. Joice, *C. A.* **40** 3648 (1946); M. M. Blubaker, *ibid.*
66) R. L. Myers, *C. A.* **47** 1978 (1953)
67) B. Atkinson, *Nature* **163** 291 (1948)
68) A. Chapiro, *J. Polymer Sci.* **34** 481 (1959)
69) A. J. Restaino, *J. Polymer Sci.* **36** 499 (1959)
70) C. A. Swenson, *C. A.* **48** 14287 (1954)
71) K. L. Berry, *J. Am. Chem. Soc.* **73** 5195 (1951)
72) M. Baccaredda, E. Butta, *J. Polymer Sci.* **31** 189 (1958)
73) N. G. McCrum, *J. Polymer Sci.* **27** 555 (1958)
74) A. Nishioka, *ibid.* **28** 617 (1958)
75) Matsumae, Watanabe, *ibid.* **28** 655 (1958)
76) N. G. McCrum, *J. Polymer Sci.* **34** 355 (1959)
77) E. Grim, *ibid.* **31** 525 (1958); C. W. Bunn, *ibid.* **28** 365 (1958); G. Schimel, *ibid.* **36** 522 (1959)
78) A. V. Tobolsky, *ibid.* **35** 555 (1959)
79) F. Schloffer, *C. A.* **33** 6999 (1939)
80) F. G. Pearson, *C. A.* **41** 1881 (1947)
81) E. L. Kropa, *C. A.* **45** 1811 (1951)
82) M. Hunt, *C. A.* **43** 6002 (1949)
83) du Pont, *F. P.* 922,429
84) A. L. Dittman, *C. A.* **49** 1168 (1955)
85) M. Lazár, *J. Polymer Sci.* **29** 573 (1958)
86) F. P. Price, *J. Am. Chem. Soc.* **74** 311 (1952)
87) A. Nishioka, *J. Polymer Sci.* **37** 163 (1959)
88) Huruya, *ibid.* **28** 232 (1958)
89) J. D. Hoffman, *ibid.* **28** 475 (1958)
90) H. S. Kaufman, *J. Am. Chem. Soc.* **75** 1477 (1953)
91) H. Matuo, *J. Polymer Sci.* **21** 331 (1956)
92) H. T. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* **74** 68 (1952)
92') A. M. Bueche, *ibid.* **74** 65 (1952)
93) H. T. Hall, *ibid.* **73** 5460 (1951)
94) Okamoto, *J. Polymer Sci.* **37** 173 (1959)
95) S. I. Reynolds, *J. Am. Chem. Soc.* **73** 3714 (1951)
96) *B. P.* 593,605; *C. A.* **42** 2139 (1948)
97) W. M. Thomas, *J. Polymer Sci.* **11** 455 (1953)
98) W. T. Miller, *C. A.* **46** 4848 (1952)
99) E. T. McBee, *Ind. Eng. Chem.* **41** 70 (1949)
100) *C. A.* **42** 414 (1948)
101) *C. A.* **42** 2139 (1948)

- 102) M. Prober, *J. Am. Chem. Soc.* **72** 1036 (1950)
103) C. A. **31** 7145 (1937)
104) C. A. **42** 2139 (1948)
105) L. A. Brooks, *J. Am. Chem. Soc.* **66** 1295 (1944)
106) G. B. Bachman, *ibid.* **69** 2022 (1947)
107) C. S. Marvel, *ibid.* **68** 736 (1946)
108) M. W. Renoll, *J. Am. Chem. Soc.* **68** 1159 (1946)
109) G. B. Bachman, *ibid.* **69** 2022 (1947)
110) D. Seymour, *ibid.* **70** 1177 (1948)
111) C. Walling, *J. Am. Chem. Soc.* **69** 852 (1947)
112) C. S. Marvel, *J. Am. Chem. Soc.* **70** 1895 (1948)
113) L. E. Coleman, *Wright Air Development Technical Memorandum*. **57** 57 (1957)
114) J. B. Dickey, *USP* 2,475,423 (1949)
115) S. G. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.* **71** 3439 (1949)
116) M. Prober, *USP* 2,651,627 (1953)
117) S. Dixon, *J. Org. Chem.* **21** 400 (1956)
118) C. S. Marvel, *Ind. Eng. Chem.* **39** 1486 (1947) **40** 2371 (1948)
119) A. E. Juve, *ibid.* **39** 1491 (1947)
120) M. Nazzewski, *USP* 2,406,319 (1946)
121) M. W. Renoll, *USP* 2,313,330 (1943)
122) M. W. Renoll, *USP* 2,469,845 (1949)
123) O. R. Pierce, *Wright Air Development Center Technical Report* **52** 191, Part I (1952)
124) L. E. Coleman Jr., Unpublished data.
125) D. I. Livingston, *J. Polymer Sci.* **20** 485 (1956)
126) A. L. Henne, *J. Am. Chem. Soc.* **76** 479 (1954)
127) L. McGinty, *USP* 2,454,663 (1948)
128) J. W. C. Crawford, *BP* 616,849 (1949)
129) H. D. Ansporn, *Wright Air Development Center Technical Report* **57** 24 (1957)
130) J. B. Dickey, *USP* 2,571,687 (1951)
131) J. B. Dickey, *USP* 2,541,466 (1951)
132) R. A. Darral, *J. Chem. Soc.* **1951** 2329.
133) J. B. Dickey, *USP* 2,541,465 (1951)
134) M. W. Buxton, *J. Chem. Soc.* **1954** 366
135) H. W. Coover, *USP* 2,675,372 (1954); *USP* 2,652,293 (1953)
136) A. M. Borders, *Wright Air Development Center Technical Report* **52-197** Part I (1951), Part II (1952); F. A. Bovey, *ibid.* **52-197** Part III (1953); Part IV (1955), Part V (1956), Part VI (1955)
137) J. F. Ahere, *J. Polymer Sci.* **15** 520, 515 558 (1955)
138) A. H. Ahlbrecht, *J. Am. Chem. Soc.* **75** 984 (1953)
139) F. A. Bovey, *J. Polymer Sci.* **15** 537 (1955)
140) F. A. Bovey, *J. Polymer Sci.* **15** 553 (1955)
141) H. C. Hamlin, *Wright Air Development Center Technical Report* **55-25** (1955)
142) L. E. Coleman, *ibid.* **57-56** (1957)
143) D. A. Rausch, *ibid.* **57-57** (1957)
144) J. W. C. Crawford, *BP* 580,665 (1946)
145) D. W. Chaney, *USP* 2,439,505 (1948)
146) W. T. Miller, *USP* 2,691,036 (1954)
147) J. D. LaZerte, *J. Am. Chem. Soc.* **78** 5639 (1956)
148) J. D. LaZerte, *120th Meeting of the Am. Chem. Soc. N. Y.* 1951
149) J. B. Dickey, *USP* 2,541,466 (1951)
150) M. W. Buxton, *J. Chem. Soc.* **1954** 366
151) A. M. Borders, *Wright Air Development Center Technical Report* **52-197** Part I (1951), Part II (1952)
152) F. A. Bovey, *ibid.* Part III (1953), Part IV (1955)
153) B. Manowitz, *Nucleonics* **11** No. 10, 18 (1953)
154) H. W. Coover, *USP* 2,525,526 (1950)
155) J. B. Dickey, *USP* 2,652,393 (1953)
156) J. W. Copenhaver, *The M. W. Kellogg Co. Report* {No. RL-55-401 (1955)
{No. RL-54-353 (1954)
157) J. B. Dickey, *USP* 2,464,120 (1949)
158) B. D. Harperr, *Wright Air Development Center Technical Report* **54-264** (1954)
159) F. W. Knobloch, *J. Polymer Sci.* **25** 453 (1957)
160) R. S. Corley, *J. Am. Chem. Soc.* **78** 3489 (1956)
161) J. D. Park, *ibid.* **71** 2337 (1949)
162) J. T. Barr, *ibid.* **72** 4480 (1950)
163) A. M. Borders, *Wright Air Development Center Technical Report* **52** 197, Part I (1951) Part II (1952), F. A. Bovey, *ibid.* Part III (1953), Part IV (1955)
164) The M. W. Kellogg Co. Report. No. RL-55-434 (1955)
165) F. B. Jones, Battelle memorial institute, 私信
166) B. H. Howk, *USP* 2,436,144 (1948)
167) H. C. Haas, *J. Polymer Sci.* **22** 291 (1956)
168) T. S. Reid, *ibid.* **18** 417 (1955)
169) J. B. Dickey, *USP* 2,525,530 (1950)
170) H. W. Coover Jr., *USP* 2,525,526 (1950)
171) D. A. Rausch, *J. Am. Chem. Soc.* **79** 4983 (1957)
172) P. R. Austin, *C. A.* **46** 3799 (1952)
173) H. E. Schroeder, *C. A.* **44** 2283 (1950)
174) J. C. Sauer, *C. A.* **45** 6874 (1951)
175) D. S. Ballantine, *C. A.* **49** 1443 (1955)
176) M. Hauptschein, *J. Am. Chem. Soc.* **78** 676 (1956)
177) W. T. Miller, *C. A.* **46** 7824 (1952)
178) E. T. McBee, *J. Am. Chem. Soc.* **74** 3022 (1952)
179) K. T. Dishart, *J. Am. Chem. Soc.* **78** 2268 (1956)
180) D. A. Rausch, *J. Am. Chem. Soc.* **79** 4983 (1957)
181) D. D. Smith, *Ind. Eng. Chem.* **49** 1241 (1957)
182) F. B. Jones, *J. Polymer Sci.* **26** 81 (1957)
183) E. T. McBee, *Ind. Eng. Chem.* **39** 415 (1947)
184) G. C. Schweiker, *J. Polymer Sci.* **24** 33 (1957)
185) E. T. McBee, *J. Am. Chem. Soc.* **74** 444 (1952)

- 186) G. C. Schweiker, *Wright Air Development Center Technical Report* 55-221, Part II (1956), Part III (1956)
- 187) *ibid.* Part I (1955)
- 188) Westinghouse Electric International Co., BP 706,703 (1954)
- 189) L. W. Frost, *USP* 2,636,896 (1953)
- 190) C. F. Cohl Jr., *USP* 2,640,066 (1953)
- 191) C. F. Cohl Jr., *USP* 2,640,063 (1953)
- 192) E. F. Izard, *J. Am. Chem. Soc.* 73 1156 (1951)
- 193) J. H. Simons, *USP* 2,651,651 (1953)
- 194) H. J. Passino, *USP* 2,686,194 (1954)
- 195) L. H. Sommer, *J. Am. Chem. Soc.* 69 188 (1947)
- 196) G. H. Wagner, *USP* 2,637,738 (1953)
- 197) R. N. Haszardine, *Abstracts 128th Meeting Am. Chem. Soc.* 43 M (1955)
- 198) E. T. McBee, *J. Am. Chem. Soc.* 99 2326 (1957)
- 199) P. Tarrant, *Abstracts 128th Meeting Am. Chem. Soc.* 47 M (1955)
- 200) L. W. Frost, *USP* 2,596,967 (1952)
- 201) O. R. Pierce, *J. Am. Chem. Soc.* 75 5618 (1953)
- 202) E. T. McBee, *ibid.* 77 1292 (1955)
- 302) O. R. Pierce, *J. Am. Chem. Soc.* 76 474 (1954)
- 204) ?
- 205) C. F. Cohl Jr., *USP* 2,571,090 (1951)
- 206) J. F. Hyde, *USP* 2,629,725 (1953)
- 208) C. F. Cohl Jr., *USP* 2,530,202 (1950)
- 209) M. W. Renoll, *An introduction to chemistry of the silicones* (2nd Ed.) (1951)
- 210) E. T. McBee, *Wright Air Development Center Technical Report* 55-191, Part II (1953)
- 211) O. R. Pierce, *ibid.* 53-462 (1954)
- 212) R. T. Clark Jr., *Wright Air Development Center Technical Report* 54-231 (1954)
- 213) E. C. Stump Jr., *ibid.* 56-493 (1957)
- 214) G. W. Holbrook, *J. Am. Chem. Soc.* 82 825 (1960)
- 215) F. A. Bovey, *Wright Air Development Center Technical Report* 52-197 Part IV (1955)
- 216) A. M. Borders, *Wright Air Development Center Technical Report* 52-197 (1951)
- 217) T. L. Jacobs, *J. Am. Chem. Soc.* 78 4814 (1956)
- 218) M. Hellmann, *ibid.* 77 3650 (1955)
- 219) F. B. Jones, L. E. Coleman, *J. Polymer Sci.* 28 242 (1958)

—書 評—

化学工業辞典(有機篇)

岡 俊 平, 永井芳男編
A 5 判, 上製函入 907頁 2,800円
(特価 2,500円)

東 京 堂

最近は化学工業の分野は細分され、しかも各分野の関連する範囲は逆に広がっている。その進歩はまさに日進月歩の感があり、つぎつぎに新しい製品、機械、製造法が生れ、新しい商品名が飛び出してくる現状であって、他の分野の進歩に追いつくのは容易ではない。このような時に本書のような辞典の出版は誠に時宜を得たものといえることができる。

本辞典はさきに発行された化学工業辞典(無機篇)の姉妹篇となるもので、各界から選ばれた31名の編集委員と82名の執筆者の協力により完成されたもので、採録されている内容は有機化学、有機工業薬品、染料・顔料、印刷(化学材料)、油脂・塗料、ゴム・合成ゴム、合成樹脂、高分子加工、繊維、紙・パルプ、醱酵、砂糖、デンプン、タン白質、石油・石油化学、石英・石炭化学、燃料火薬、香料、医薬、農業の各部門を含み、およそ有機化合物の関係する化学工業の全部門を包括している。辞典には読む辞典(大項目主義)と引く辞典(小項目主義)とがあり、化学工業関係では Kirk-Othmer の *Encyclopedia of Chemical Technology* が前者の代表的なものとして知られているが、これは十数冊という大部のため手軽に引くわけにゆかない。本辞典は小項目主義をとり、引く辞典と読む辞典の中間をゆくような編集方針にかかっているものと思われ、各項目の説明は内容により2~3行の短いものから2頁におよぶ長い説明のものま

であり、最新の内容が要をえて記述されており、執筆者の苦心のほどが偲ばれる。項目は五十音順に配列され、カナ文字の見出語の後に漢字、英語、ドイツ語の順に項目名がつけられ、その次に説明文があるという形式でまた巻末には109頁におよぶ英語、ドイツ語による項目名索引も付けられている。このような辞典で問題になるのは各分野の項目の取捨選択であって、完成された今となつてはその苦労の程はうかがい知るべくもないが、おそらくはじめに準備された項目数は膨大なものとなつたであろうが、それを一冊に収めるまでには編集者のなみなみならぬ努力があったと想像される。二三語のついて点を挙げると、たとえば最近問題になっている放射線関係のものとしては「高分子の放射線加工」という項目が目についただけで、放射線重合、減速剤などが見当らず、また「グラフト重合」の中でも放射線による方法が書かれていないが、これは企画から出版までの時間的ずれによるものであろう。また「イラセン」の説明文の後に「放射線照射プラスチック」と書いてあるにも拘らずこのような項目は見当らない。これは載せる予定の項目が編集の際に削られたための不手際であろう。ついでに用字、用語に触れるとカセイソーダ、ボウ硝、ギ酸、シュウ酸などの使い方が説明文中に散見するのは辞典として遺憾であると思う。これらの点はなるべく近い将来増補改訂されることを期待したい。

巻末には付録として 1. 有機化合物名解説、2. 種々の物質の温度-蒸気圧曲線、3. 有機溶剤の性質表、4. 工業所有権の解説、5. 工業化学略語解、6. 主要有機諸原料の価格概数表が40頁にわたって載せられてあり、これだけでもずい分と役立つものであろう。

要するにはじめに述べた如く、本辞典は研究者、技術者のみならず事務系の人など広く生産活動に従事するすべての人にとって有益なものであろう。(長久保国治)