



| | |
|--------------|--|
| Title | Anionic Polymerization of Hexafluoro-1,3-butadiene and Characterization of The Polymer |
| Author(s) | 西村, 伸 |
| Citation | 大阪大学, 1994, 博士論文 |
| Version Type | |
| URL | https://hdl.handle.net/11094/38653 |
| rights | |
| Note | 著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。 |

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

| | |
|------------|--|
| 氏 名 | にし むら 伸 |
| 博士の専攻分野の名称 | 博士(理学) |
| 学位記番号 | 第 11155 号 |
| 学位授与年月日 | 平成6年3月15日 |
| 学位授与の要件 | 学位規則第4条第2項該当 |
| 学位論文名 | Anionic Polymerization of Hexafluoro-1,3-butadiene and Characterization of The Polymer (ポリ(ヘキサフルオロ-1,3-ブタジエン)のキャラクタリゼーションとアニオン重合反応機構) |
| 論文審査委員 | (主査) 教授 小林 雅通 |
| | (副査) 教授 小高 忠男 教授 蒲池 幹治 講師 田代 孝二 埼玉工業大学教授 成田 正 |

論文内容の要旨

1. 緒言

本研究ではヘキサフルオロ-1,3-ブタジエン($\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}=\text{CF}_2$) (HFBD) のアニオン重合によるポリマーの合成を試み、生成したポリマーの構造、熱的性質のキャラクタリゼーションを行った。これらの結果に基づいてアニオン重合反応機構を推定した。

2. HFBD のアニオン重合

HFBD は通常用いられるアニオン重合開始剤ではほとんどポリマーが生成しなかったが、セシウム系開始剤を用いた場合高収率でポリマーが得られた。またそのルビジウム誘導体も開始剤として有効であることが分かった。一方、セシウム系開始剤の一種である CsF により HFBD はヘキサフルオロ-2-ブチニ (HFBY) に異性化することが報告されているが、異性化の条件に比べこの場合の重合条件はマイルドである。

3. ポリ(HFBD) の構造解析

IR, ラマン, 固体¹³C-NMR, XPS を用いてポリ(HFBD) の構造解析を行った。HFBD は異性化の可能性があるため同一の条件で重合したポリ(HFBY) と比較した。その結果、ポリ(HFBD) のこれらのスペクトルはポリ(HFBY) と良く一致し、同一の一次構造を持つことが分かった。スペクトルの詳細な帰属を行ないトリフルオロメチル基および主鎖中の二重結合の存在を確認し、HFBD は重合反応時の異性化によりポリブチニ構造を与えることが分かった。

HFBD のポリブチニ構造を与える重合機構として以下の 2 つが考えられる。

- (1) 重合系内で HFBY への異性化が起こり、その後 HFBY が重合する。
- (2) 成長末端のアニオンが HFBD の 2-位の炭素を攻撃し、成長末端の異性化が起こる。

ポリ(HFBD) とポリ(HFBY) の X 線パウダーパターンを比較したところポリ(HFBD) は結晶性の高いパターンを示したのに対しポリ(HFBY) は非晶性のパターンを示した。(1)の機構で重合する場合、生成物は結晶性を含め同じ構造になると考えられるが、結晶性が異なることから(2)の機構で重合すると考えられる。

4. ポリ(HFBD) の熱的性質

ポリ(HFBD) の熱的性質を調べた。熱機械測定(TMA) により熱膨張特性を調べた。試料を加熱処理することにより熱膨張率が小さくなり、熱膨張率の温度依存性も小さくなることから得られたポリマーは熱硬化性を示すこと

が分かった。熱硬化挙動のメカニズムを IR, XPS により調べた結果、主鎖中に含まれる 1,4 重合に由来する -CF=C-F-結合の架橋反応によると推定した。

熱分解開始温度を熱天秤により評価したところ、トルエン中で得られたポリマーの熱分解開始温度は 360°C であるのに対し THF 中では重合したポリマーは 180°C 付近から分解が始まり、重合条件のうち重合溶媒により生成するポリマーの耐熱性が大きく異なることが分かった。両者の分解機構を調べたところ、前者はランダム分解であるのに対し後者はオリゴマー成分の昇華であることが分かった。極性溶媒中では異性化時に生成するフッ素アニオンにより連鎖移動が起りオリゴマー成分が生成すると推定した。

論文審査の結果の要旨

ポリ 4 フッ化エチレン (PTFE) に代表される、従来のパーフルオロカーボン系ポリマーは優れた耐熱性、化学的安定性、電気特性を持つもので広く利用されているが、熱可逆性のために高温での寸法安定性に難点があった。西村君は主鎖に架橋点となる官能基を導入することにより熱硬化性を示す新規パーフルオロカーボンポリマーの合成を目標として、ヘキサフルオロ-1,3-ブタジエン (HFBD) の重合反応と生成物の構造を詳細に研究した。その結果、重合収率の高いアニオン重合触媒を見出すと共に、HFBD は成長末端の異性化反応を伴う重合機構により、側鎖に CF₃ 基をもつポリブチレン構造の生成物を生ずること、重合溶媒の選択によって熱硬化性を示すポリマーが得られることを明らかにした。

同君の研究はパーフルオロカーボンの新しいアニオン重合反応を提唱すると共に、架橋反応が可能な新規フッ素樹脂の合成と構造解析の道を拓いたもので、博士（理学）の論文として十分価値あるものと認める。