

2-フルオロアクリロニトリルのラジカル重合

(1985 年 3 月 14 日 受理)

上 田 充*・矢 澤 昌 彦

2-フルオロアクリロニトリル (α -FAN) を合成し単独重合を溶液重合, 塊状重合で行なった。ポリ(2-フルオロアクリロニトリル) は白色固体で, 非プロトン性極性溶媒, THF, アセトンに室温で可溶であった。ポリ(α -FAN) の熱処理により脱フッ化水素, 環化反応が 250~300°C の間で起こった。熱機械分析によりガラス転移温度 (T_g) が 101°C に観察された。 α -FAN (M_2) とスチレン (M_1) の共重合を溶液, 塊状重合で行ない, 各種共重合パラメーター ($r_1=0.44$, $r_2=0.03$, $Q_2=0.43$, $e_2=1.28$) を求めた。得られた Q_2 , e_2 値について詳しく考察した。

1 緒 言

ビニルモノマーの構造と反応性の関係を明らかにする研究の一環として, 著者らは含フッ素ビニルモノマーのラジカル単独, 共重合について検討を行なっている。フッ素原子は原子半径も小さくもっとも高い電気陰性度を有している。したがって, ビニルモノマーの α -位にフッ素原子を導入した場合の反応性の変化を他のビニルモノマー, とくに, 1-ハロビニルモノマーの反応性と比較することは非常に興味がある。

すでに著者らは含フッ素ビニルモノマーとして, 2-フルオロアクリル酸メチル¹⁾, 2-フルオロアクリルアミド²⁾のラジカル単独, 共重合性について検討し, フッ素原子の導入は Q 値を増大させるが, Q 値に関してはあまり影響を与えないという結果を得ている。本研究では, 2-フルオロアクリロニトリル (α -FAN) のラジカル重合ならびに共重合を行ないその反応性について明らかにするとともに, 得られたポリ(α -FAN) の性質について検討を行なったので報告する。

2 実 験

IR スペクトルは日本分光製赤外分光光度計 IRA-1 型を使用し, 液膜または KBr 錠剤法あるいはフィルムで測定した。¹H-NMR は日立製高分解能核磁気共鳴装置 R-24-B (60 MHz) を用い, TMS を内部標準に使用した。熱分析には島津製マイクロ差熱てんびん付加装置 DTG-20 型を用いた。ガラス転移温度の測定は島津製 TMA-30 型を用いて窒素気流中 20°C/min の昇温速度で行なった。分子量の測定は東洋曹達製高速液体クロマトグラフィー HLC-802 A を使用した。

2.1 試薬および原料

2.1.1 溶媒および試薬: 開始剤として用いたアゾビスイソブ

山形大学工学部高分子化学科, 992 米沢市城南

- 1) M. Ueda, K. Iri, Y. Imai, *Macromolecules*, **13**, 1031 (1980).
- 2) M. Ueda, S. Shouji, T. Ogata, M. Kamachi, C. U. Pittman, Jr., *ibid.*, **17**, 2800(1984).

チロニトリル (AIBN) はメタノールにより再結晶した。エチルメチルケトン (MEK) は市販品を無水硫酸ナトリウムで乾燥させたのち, 蒸留により精製した。ジメチルスルホキシド (DM SO) は水素化カルシウムを加え一夜放置後, 窒素気流下で減圧蒸留を行ない精製した。スチレン (St) および, 2-クロロアクリロニトリル (α -CAN) は常法により精製して用いた。その他の試薬は市販品をそのまま用いた。

2.1.2 フルオロ酢酸エチル [1] の合成: かきまぜ器, 温度計, 還流冷却器を取り付けた 2 l 三つ口フラスコにアセトアミド 140 g (2.4 mol), フッ化カリウム 308 g (5.3 mol), クロロ酢酸エチル 488 g (4.0 mol) を入れ, 140°C で 20 時間還流を行なったのち, 70~140°C の留分を留出させた。この留分を 120~122°C の範囲で常圧蒸留を行ない純度 98% のフルオロ酢酸エチルを収率 27% で得た。

bp 120~122°C (文献値³⁾ 114°C/750 mmHg)

IR (cm⁻¹): 1760 (C=O), 1220 (C-F)

¹H-NMR δ (CDCl₃): 1.3 (t, 3 H), 4.2 (q, 2 H), 4.6 (d, 2 H)

2.1.3 2-フルオロアクリル酸エチル [2] の合成: かきまぜ器, 温度計, 滴下漏斗, 還流冷却器を取り付けた 2 l 三つ口フラスコにシュウ酸ジエチル 123 g (0.84 mol), 水素化ナトリウム 32 g (0.90 mol), ジエチルエーテル 600 ml, エタノール 0.5 ml を入れ還流させながら [1] 73 g (0.69 mol) を約 3 時間をかけて滴下した。滴下終了後, 14 時間還流をつづけた。その後, ジエチルエーテルを 400 ml 系内に追加し, これを 0~5°C まで冷却したのち, バラホルムアルデヒド 24 g (0.82 mol) を添加し 30 分間還流した。還流後, 反応物を冷却しジエチルエーテル 200 ml と水 800 ml の混合液中に注ぎエーテル層を分別した。水層はさらに 200 ml のジエチルエーテルで 3 回抽出した。これらのエーテル層を 5% 炭酸ナトリウム水溶液, 塩化ナトリウム水溶液, 水の順で 3 回洗浄した。洗浄したエーテル層を無水硫酸マグネシウム

- 3) G. Gorin, O. R. Pierce, E. T. McBee, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 5622(1953).

で一夜乾燥後、エーテルを除去し、さらに減圧蒸留によって 2-フルオロアクリル酸エチル 52 g (64%) を得た。

bp 51~52°C/80 mmHg (文献値⁴⁾ 53°C/80 mmHg)

IR (cm⁻¹): 1740 (C=O), 1650 (C=C), 1170 (C-F)

¹H-NMR δ (CDCl₃): 1.3 (t, 3 H), 4.2 (q, 2 H), 5.1 (q, 1 H), 5.6 (q, 1 H)

2.1.4 2-フルオロアクリルアミド〔3〕の合成: アンモニアガス吹き込み管を取りつけた 300 ml 三つ口フラスコに〔2〕43 g (0.36 mol) エタノール 100 ml を入れ冷却下でかきまぜながらアンモニアガスを吹き込むと次第に白色の沈殿を生じた。5 時間後、この溶液を濃縮することにより白色固体の 2-フルオロアクリルアミドを得た。精製はトルエンを溶媒に用いる再結晶法で行なった。2-フルオロアクリルアミド 5.0 g に対しトルエン 1000 ml を加え、50~60°C で 1 日加熱かきまぜ、汙過直前に活性炭を加えた。汙液を冷暗所に静置すると白色の板状結晶 28 g (87%) を得た。

mp 116°C (文献値⁵⁾ 115~116°C)

IR (cm⁻¹): 3360, 3180 (N-H), 1680 (C=O), 1650 (C=C), 1210 (C-F)

¹H-NMR δ (DMSO-*d*₆): 4.8 (q, 1 H), 5.4 (q, 1 H), 7.4 (s, 2 H)

2.1.5 2-フルオロアクリロニトリル (α -FAN) の合成: かきまぜ器、蒸留装置 (Liebig 冷却器) を取りつけた 300 ml 三つ口フラスコに〔3〕10 g (0.12 mol), 五酸化リン 40 g, Na 乾燥したキシレン 80 g を入れかきまぜながら系内を窒素置換した。窒素置換を行なったのち、窒素吹き込みを止め 120~130°C に加熱した油浴で加熱した。15 分ほどで内容物がスポンジ状になりかきまぜが困難となったが、このころから蒸留装置に取りつけた温度計が 40°C 前後を示し同時に液体の留出が始まった。この留出物を常圧蒸留することで 2-フルオロアクリロニトリル 1.5 g (20%) を得た。

bp 36°C/760 mmHg (文献値⁵⁾ 35~36°C)

IR (cm⁻¹): 2240 (C \equiv N), 1640 (C=C), 1240 (C-F)

¹H-NMR (δ , CDCl₃): 5.2 (q, 1 H), 5.6 (q, 1 H)

2.2 重合体の合成

2.2.1 α -FAN のラジカル単独重合: a) α -FAN の溶液重合: 重合アンブル管に α -FAN 0.71 g (1.0×10^{-3} mol), 開始剤として AIBN 0.090 g (5.5×10^{-4} mol), 溶媒の DMSO 10 ml を仕込み凍結, 脱気を 2 回行ない溶封した。重合は 60°C で 48 時間行ないポリマーはメタノール中に投入し沈殿させた。汙別後, 40°C で 48 時間真空乾燥し, ポリ(α -FAN) 0.050 g (7.0%) を得た。

b) α -FAN の塊状重合: 重合アンブル管に α -FAN 3.0 g (4.2×10^{-2} mol) と AIBN 0.014 g (8.2×10^{-5} mol) を入れ溶液重合と同様に凍結, 脱気を行なった。重合は 60°C で 17 時間行ない, その後アンブル管を開封し固化した内容物をアセトンに溶解させ, それを大量のエーテル中に投入して生成ポリマーを沈殿させた。汙別後, 40°C で 48 時間真空乾燥し, ポリ(α -FAN) 2.4 g (82%) を得た。

IR (cm⁻¹, Film): 2240 (C \equiv N), 1190 (C-F)

¹H-NMR (δ , DMSO-*d*₆): 3.0 (broad)

分析値 C 50.3%, H 3.70%, N 19.3%

C₃H₂NF としての

計算値 C 50.7%, H 2.84%, N 19.7%

対数粘度 η_{inh} 1.37 (0.5 g/dl, DMF 中 30°C)

数平均分子量 \bar{M}_n 2.1×10^5 (ポリスチレン換算)

2.2.2 ラジカル共重合: α -FAN-St 系共重合を MEK を溶媒とする溶液重合法, および溶媒を用いない塊状重合により行なった。仕込み方法, および重合方法は単独重合と同様である。

共重合体の単離は, ヘキサンを沈殿剤に用いて行なった。得られた共重合体は一夜かきまぜ後, 汙別しヘキサンで十分洗浄したのち, 40°C で 48 時間真空乾燥後, 秤量した。

共重合体組成は元素分析による窒素含有量から決定した。

なお, α -CAN-St 系共重合も同様な手順で行なった。

3 結果と考察

3.1 2-フルオロアクリロニトリル (α -FAN) の合成

α -FAN は図式 1 に示す経路で合成した。〔3〕の合成まではすでに報告²⁾してあるが, 各ステップでの収率の改善が見られたので実験の項に詳細に記した。

〔3〕の脱水反応による α -FAN の合成を文献⁵⁾記載の方法すなわち, 五酸化リンを用いて行なったが生成物はほとんど得られなかった。そこで村橋⁶⁾の, プロピオールアミドの脱水によるシアノアセチレンの合成例を参考にして, キシレン中に五酸化リンと〔3〕を懸濁させて脱水反応を行なったところ 20% の収率で α -FAN が得られた。

3.2 単独重合

重合は, AIBN を開始剤に用いて 60°C で溶液重合, ならびに塊状重合により行なった。塊状重合ではアクリロニトリルの重合と同様に α -FAN モノマーにポリ(α -FAN) が溶解しないので重合は終始不均一で進行した。ポリ(α -FAN) は白色粉末のポリマーで, アセトンから透明で強じんなフィルムが容易に作製できた。なお, ジメチルスルホキシド (DMSO) 中の溶液重合, および塊状重合を長時間行なうと着色したポリマーが得られる。

ポリ(α -FAN) は非プロトン性極性溶媒 (たとえば, *N*-メチル-2-ピロリドン, *N,N*-ジメチルホルムアミド, DMSO) や THF, アセトンには室温で可溶で, ベンゼン, ジエチルエーテル, メタノール, クロロホルムには不溶であった。この溶解性は, ポリアクリロニトリル (ポリ(AN)) に比較して良好である。

3.3 ポリマーのキャラクタリゼーション

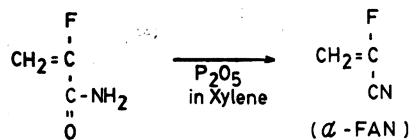
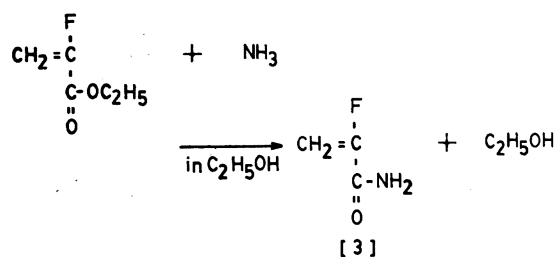
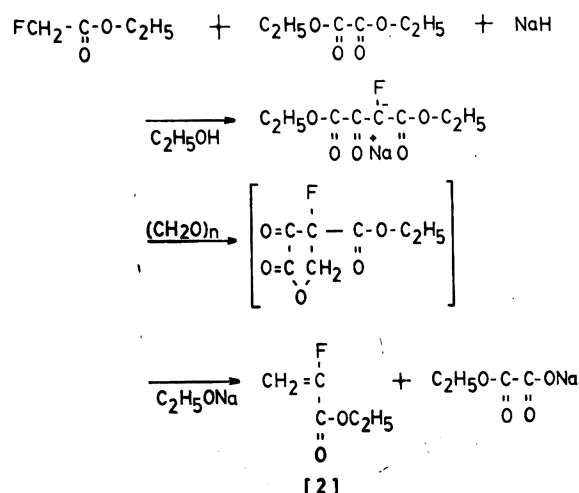
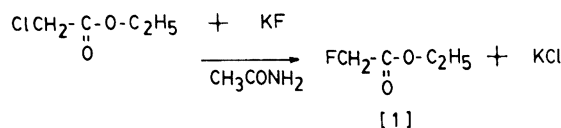
ポリマーの構造は元素分析, IR, ¹H-NMR により確認した。 α -FAN の IR スペクトルでは C=C の伸縮振動が 1640 cm⁻¹ に, また C=N の弱い吸収が 2240 cm⁻¹ に認められたが, ポリ(α -FAN) では C=C の吸収が消失し, C=N の吸収強度が増大した。

一方, ¹H-NMR ではモノマーの特徴的なビニルプロトンのピークが δ 5.2 (q, 1 H, *J*=22 Hz), δ 5.6 (q, 1 H, *J*=9 Hz) に見られるが, ポリマーではこのピークが消失し, かわりにメチレンプロトンに基づく幅広いピークが δ 3.0 付近に現われた。ま

6) 村橋俊介, 滝沢武夫, 栗岡昌平, 前川清二, 日化, 77, 1689(1956)。

4) B. Yamada, T. Kontani, M. Yoshioka, T. Otsu, *J. Polym. Sci.*, 22, 2381(1984).

5) G. Henry, B. Philippe, *Acad. Sci., C*, 1969, 268(4), 354.



Scheme 1

た、元素分析値も計算値に一致した。

ポリマーの熱的性質を検討するために、熱重量測定 (TG)、示差熱分析 (DTA) を窒素中、昇温速度 10°C/min で行ない、その結果を図 1 に示した。また比較のためにポリ(2-クロロアクリロニトリル(α -CAN)) の TG, DTA 曲線をあわせて示した。

ポリ(α -FAN) の DTA 曲線は 250°C 付近から発熱ピークを示し、これは TG 曲線の初期重量減少温度によい一致を示した。この重量減少は 300°C 付近で止まり以後、600°C まで変化は見られなかった。TG 曲線では、250~300°C の領域に 26.3% の重量減少が見られた。これはポリ(α -FAN) から、フッ化水素がランダムに脱離した場合、予測される重量減少量 24.3% とよい一致を示した。また、窒素中あるいは真空中 300°C で加熱処理したフィルムは金属光沢を有する黒色のフィルムとなった。

以上のことから図式 2(II) に示すようにポリ(α -FAN) を熱処理すると 250~300°C の間でフッ化水素が脱離し、それとともに分子内環化反応によりはしご形構造を有するポリマーへ変化する

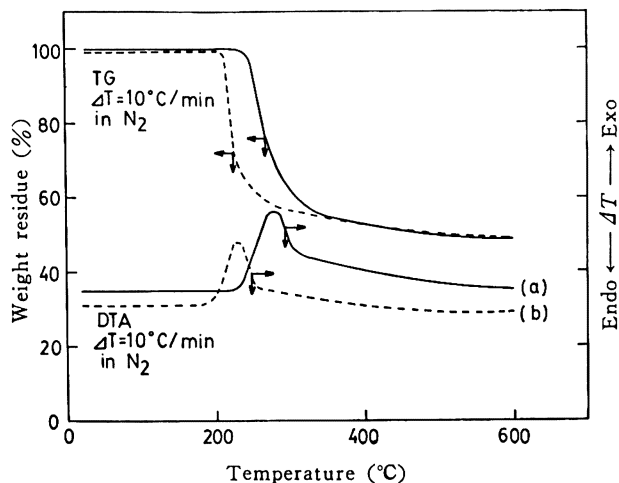
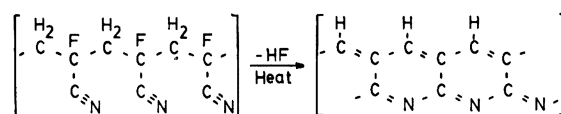


Fig. 1 DTA and TG curves of poly(α -FAN) (a) and poly(α -CAN) (b) in N_2 at a heating rate of 10 °C/min



Scheme 2

ものと思われる。

さらにポリ(α -FAN) のガラス転移温度 (T_g) を熱機械分析 (TMA) により測定した。 T_g は 101°C に観測され、ポリ(アクリロニトリル) の T_g 82°C⁷⁾ に比べ高い。これは極性の強いフッ素原子の導入によりポリマー分子間の相互作用が増し、 T_g が上昇したものと考えられる。

3.4 共重合

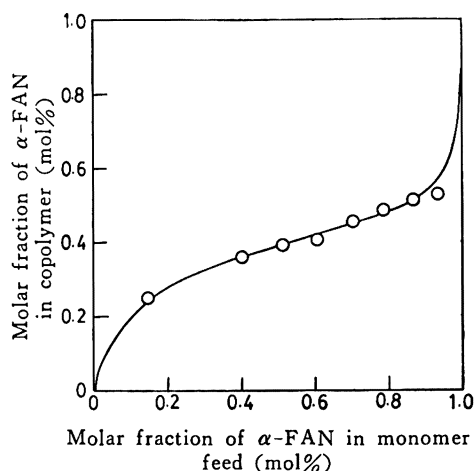
α -FAN とスチレンの共重合を MEK 中 60°C で行なった。結果を表 1 に示した。共重合体組成は元素分析による窒素含有量により求めモノマー、コポリマー組成曲線を図 2 に示した。この図

Table 1 Copolymerization of α -FAN with styrene^{a)}

Monomer		Polymerization time (h)	Copolymer	
[M ₁] Styrene (mol%)	[M ₂] α -FAN (mol%)		Yield (%)	α -FAN content (mol%)
0.065	0.935	22	1.68	0.532
0.135	0.865	24	2.67	0.516
0.211	0.709	18	2.03	0.484
0.293	0.707	19	4.37	0.452
0.384	0.616	15	3.02	0.408
0.484	0.516	14	3.88	0.391
0.593	0.407	11	2.22	0.362
0.849	0.151	11	3.52	0.253

a) [AIBN] = 1.00×10^{-3} mol/l, Solvent: MEK, Temperature: 60°C.

7) R. Hayakawa, T. Nishi, K. Arisawa, Y. Wada, J. Polym. Sci., A-2, 5, 165(1967).

Fig. 2 Copolymerization of α -FAN with styrene in MEK

から α -FAN とスチレンの共重合は比較的、交互共重合性が高いといえる。そこでモノマー反応性比を求めるまえに、この共重合が遊離生長機構か錯体生長機構のどちらで進行しているのかを明らかにするために重合機構の検討を行なった。

α -位に強い電子求引性基を 2 個有する α -FAN は電子受容性モノマーであると考えられ、電子供与性モノマーのスチレン、ならびに溶媒の MEK との間に電荷移動相互作用が期待される。そこで α -FAN と MEK の相互作用を考慮しないでよい系、すなわ

Table 2 Copolymerization of α -FAN or α -CAN with Styrene

Monomer		Poly- mer- ization time (h)	AIBN [I] × 10 ³ (mol/l)	Copolymer	
[M ₁] (mol%)	[M ₂] (mol%)			Yield (%)	[M ₂] content (mol%)
Styrene α-FAN					
0.0960	0.904	7	8.81	5.17	5.62
0.163	0.837	6.5	8.90	6.58	5.16
0.238	0.762	6.7	9.00	9.51	4.90
0.319	0.681	6.5	9.10	10.2	4.36
0.406	0.594	3	9.19	3.64	4.08
0.484	0.516	10	0.62	1.15	3.74
0.504	0.496	4.5	9.29	5.40	4.08
0.609	0.391	4	8.38	6.73	3.44
0.665	0.335	3.5	9.48	6.25	3.62
0.726	0.274	3	9.52	5.38	3.02
0.789	0.211	3	9.57	5.44	3.21
0.856	0.144	2.5	9.62	4.87	2.53
0.926	0.074	2	9.67	4.33	1.22
Styrene α-CAN					
0.104	0.896	1	9.00	3.15	6.23
0.178	0.822	1	9.00	4.17	5.86
0.257	0.743	0.72	9.00	3.65	5.56
0.342	0.658	0.67	9.00	5.95	5.31
0.432	0.568	0.67	9.00	6.76	5.25
0.528	0.472	3	9.00	29.0	5.00
0.648	0.352	0.58	8.59	4.52	5.00
0.746	0.254	0.5	9.00	3.85	4.81
0.868	0.132	0.42	9.00	2.23	4.42
0.933	0.067	0.87	9.00	3.76	3.64

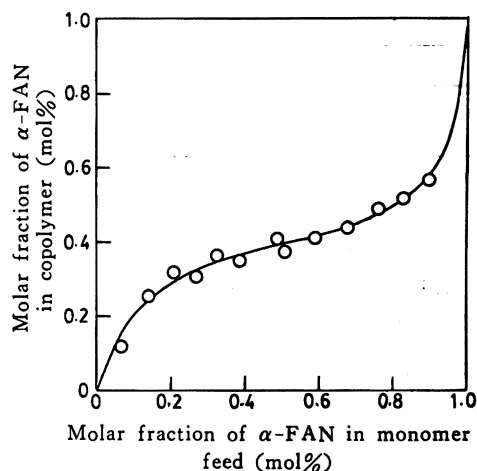
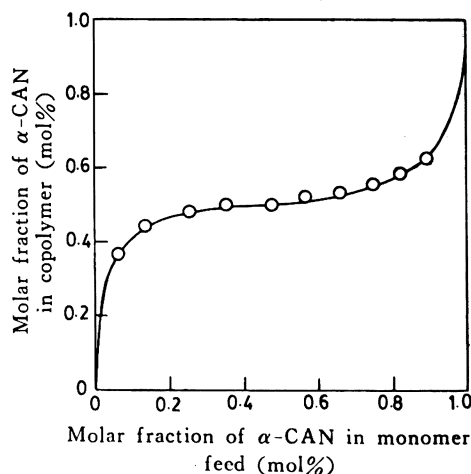
ち塊状重合を行なった。重合は終始均一で進行した。結果を表 2 に示し、モノマー、コポリマー組成曲線を図 3 に示した。また比較のため、 α -CAN とスチレンの結果を図 4 にあわせて示した。

図 2 と 3 から明らかなように両系での組成曲線がほとんど一致したことから、この重合に MEK は関与していないと結論できる。

つぎに、 α -FAN とスチレンとの相互作用を検討するために核磁気共鳴スペクトル法を用い錯体生成の平衡定数 (K) の測定を行なった。スチレン中で α -FAN の β 位プロトン (フッ素原子に対してトランス位) の化学シフトを 30°C、内部標準としてシクロヘキサンを用いて測定した。平衡定数 K は次式により求めた。

$$\frac{1}{\Delta_{\text{obs}}} = \frac{1}{\Delta_{\text{comp}} \cdot K \cdot [\text{B}]_0} + \frac{1}{\Delta_{\text{comp}}}$$

結果を図 5 に示した。この直線の傾きと切片から $K = 5.8 \times 10^{-4}$ と求められた。山下、岩月⁸⁾の報告によれば、平衡定数 K が、

Fig. 3 Copolymerization of α -FAN with styrene in bulkFig. 4 Copolymerization of α -CAN with styrene in bulk

8) T. Kokubo, S. Iwatsuki, Y. Yamashita, *Macromolecules*, 1, 482(1968).

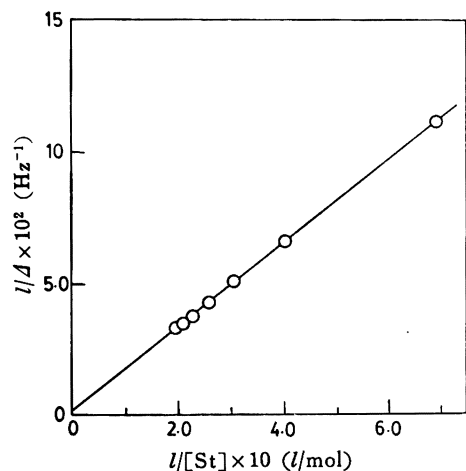
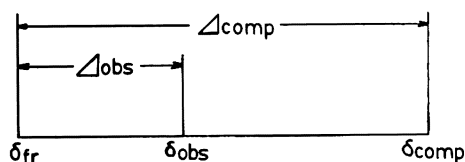


Fig. 5 Plots of l/Δ_{obs} against $l/[St]$ for the complex of α -FAN with styren



ただし $\Delta_{\text{comp}} = \delta_{\text{fr}} - \delta_{\text{comp}}$

$\Delta_{\text{obs}} = \delta_{\text{fr}} - \delta_{\text{obs}}$

δ_{fr} : α -FAN のプロトンの化学シフト

δ_{comp} : 錯体のプロトンの化学シフト

0.01 以下であれば錯体形成は無視できることになる。したがって α -FAN-St 系共重合は遊離生長機構で進行し、通常の共重合組成式が適用できることになる。

モノマーの反応性化, r_1 , r_2 は曲線合致法を用いて行なった。 α -FAN を M_2 として得られたモノマー反応性比, r_1 , r_2 はそれぞれ 0.44, 0.03 である。

モノマー反応性比の逆数からラジカルに対するモノマーの相対的反応性が評価できる。 $1/r_2$ の値が, 33 であることから α -FAN ラジカルは選択的にスチレンを攻撃していることがわかる。

また, 得られた反応性比 $r_1=0.44$, $r_2=0.03$ を用いて数平均シーケンス長を表 3 に, またコンピューターシミュレーションによるシーケンス鎖 (共重合体組成, 全個数 960 個) を図 6, 7 に示した。

つぎにスチレンの $Q=1.0$, $e=-0.8$ として Alfrey-Price の式から Q , e 値を求めた。表 4 に共重合パラメーターを他のハロビニルモノマーなどの値とともに示した。電気陰性度の高いフッ素原子の導入は他のハロゲンに比較して極性項, e 値には影響を与えていないことがわかる。このことは以下のように説明される。

sp^3 系についたフッ素原子は強力な I 効果を示すが, sp^2 系につくと電子供与共鳴により逆に π 系に電子を与える効果が生じる。このことは, Hammett の置換基定数 (δ) を比較すればわかる。

$\delta_F(F): 0.06$, $\delta_P(Cl): 0.23$, $\delta_P(Br): 0.23$

このようにフッ素の δ 値がいちばん小さい。これは, フッ素の非

Table 3 Number distribution of monomer sequence lengths

Number of monomer units in sequence	Number fraction	Conditions
Styrene		
1	0.463	60°C St/ α -FAN=0.726/ 0.274 (molar fraction) $r_1=0.44$, $r_2=0.03$
2	0.249	
3	0.134	
4	0.0718	
α -FAN		
1	0.989	60°C St/ α -FAN=0.238/ 0.762 (molar fraction) $r_1=0.44$, $r_2=0.03$
2	0.0111	
3	0.000124	
Styrene		
1	0.879	60°C St/ α -FAN=0.238/ 0.762 (molar fraction) $r_1=0.44$, $r_2=0.03$
2	0.106	
3	0.0129	
4	0.00156	
α -FAN		
1	0.912	
2	0.0798	
3	0.00698	

211211211212121121112111212121212121
 211212121121212121212111211121211121
 112111212121212121212111212121212111211
 1121121121212121212121121212121212111
 11112111121211212121212121111212111121
 12121122121121212121211121112121112121
 111211111112111121212111212111212211
 12121111112111212111112121212111211
 11212121211121112111212121211121112111
 21211112121112121212212212111212121111
 211121212111211121112121212121212121
 11212121212121211111212111212121212
 1121111212121211111111112121111121211
 121121212121212121212121212121212121
 1212111121212121211111121212121212121
 2211212121212121212121212121212111211
 12111212121212121212212212121111212121
 1211112121212121212121212121212111212
 1212121212121212121212121212121211212
 12111121212121212121111212121212121211
 1212121121212121212121212121212121212
 1111212121212121111111212121212121211
 21112121211121112121212121212121212121
 1211112121212121212121212121212121211

Fig. 6 Computer simulation of copolymer sequence monomer feed ratio α -FAN : St=0.274 : 0.726

1=Styrene, 2= α -FAN

共有電子対が 2p 軌道上にあり, これはビニル基の 2p 軌道と同じ大きさであるので軌道の重なりが有効に生じているためである。また, 一置換ハロベンゼンの双極子モーメントも

カルの SOMO (一電子占有軌道) とモノマーの HOMO (最高被占有軌道), LUMO (最低空軌道) を考えれば説明できるとしている。そこで単純 Hückel 法を用い α -FAN, スチレンのモノマー, ラジカルの軌道エネルギーを計算し図 8 に示した。この図から,

- 10) 井本 稔, 仲矢忠雄, “有機反応論”, 東京化学同人(1982) p. 548.
- 11) N. Grassie, E. M. Grant, *Eur. Polym. J.*, **6**, 255, 1966.
- 12) B. Yamada, T. Otsu, *J. Macromol. Sci., Chem.*, **A3** (8), 1551(1969).
- 13) J. Brandrup, E. H. Immergut, “Polymer Handbook”, 2nd. ed. Wiley, New York (1975) p. III-146.

スチレンラジカルの SOMO は α -FAN の LUMO へ, 一方 α -FAN ラジカルはスチレンの HOMO に付加する場合が軌道エネルギー的にもっとも起こりやすいことがわかる。

したがって比較的, 交互性の高い共重合体が得られたと解釈される。

- 14) F. M. Lewis, F. R. Mayo, W. F. Hulse, *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 1701(1945).
- 15) K. W. Doak, *ibid.*, **72**, 4681(1950).
- 16) R. N. Majumdar, H. J. Horwood, “New monomers and Polymers”, ed. by B. M. Culbertson, C. U. Pittman, Jr., Plenum (1983).

Special Articles on Fluorine Chemistry and Its Application

Radical-initiated Homo- and Copolymerization of 2-Fluoroacrylonitrile

Mitsuru UEDA* and Masahiko YAZAWA

Department of Polymer Chemistry, Faculty of Engineering, Yamagata University; Jounan, Yonezawa-shi 992 Japan

2-Fluoroacrylonitrile (α -FAN) has been synthesized and homopolymerized by bulk and solution methods. The poly(α -FAN) is a white solid and soluble in various aprotic polar solvents, tetrahydrofuran, and acetone at room temperature. Dehydrofluorination and intramolecular cyclization occurred when poly(α -FAN) was heated to 250~300°C. The glass transition temperature (T_g) of poly(α -FAN) was observed to be 101°C by thermomechanical analysis (TMA). The relative reactivity ratios in α -FAN (M_2) copolymerization with styrene (St) ($r_1=0.44$, $r_2=0.03$) were obtained. Application of $Q-e$ scheme led to $Q=0.43$ and $e=1.28$ for α -FAN.

~~~~~