# (122) ビニル重合

第52報 N-ビニルカルバゾール, アセナフチレンまたは グリシジルメタクリレートと塩化ビニルの共重合

(1961 年 4 月 3 日受理)

# 井 本 稔\*・清 水 仙 三\*

要 旨 塩化ビニル (VC) と N-ビニルカルバゾール (NVC), rセナフチレン (ANT) またはグリシジルメタクリレート (GMA) とを各々共重合させ、各々のモノマーの反応性比  $r_1$ ,  $r_2$  を  $VC(M_1)$ -NVC( $M_2$ ) で  $r_1$ =0.17  $r_2$ =4.77,  $VC(M_1)$ -ANT ( $M_2$ ) で  $r_1$ =0.0013  $r_2$ =64, また  $VC(M_1)$ -GMA ( $M_2$ ) で  $r_1$ =0.04  $r_2$ =8.84 と決定した。また共重合体について性質を検討した結果 VC-NVC および VC-ANT 共重合体はともにポリ塩化ビニル (PVC) より高い軟化点を示すことがわかった。VC-GMA 共重合体は熱安定剤としての性質を示すがそれほどすぐれているとは思えない。

#### 1. 緒 論

ポリ塩化ビ=ル (PVC)の性質を変える目的でN-ビ=ルカルバゾール (NVC),アセナフチレン (ANT)を各々 VC と共重合させた。VC-NVC の系では Reppe<sup>D</sup> が共重合体を得たことを報告している以外に詳細な報告はない。また VC-ANT の系についてはまだ報告された例はない。ポリマー中にエポキシ基を含む PVC については竹本,藤掛両氏<sup>D</sup> が PVC の脱塩化水素によりできた二重結合をエポキシ化することにより得ており,また木村,吉田両氏<sup>B)</sup> は VC-GMA の共重合体により得ており,また木村,吉田両氏<sup>B)</sup> は VC-GMA の共重合体により得ており,またこの共重合でモノマー反応性比を $r_1$ =0.3, $r_2$ =2.3 と報告している。ここではモノマー反応性比の決定,熱安定性,およびそのポリマー反応によって安定性の向上について可能性を検討した。

## 2. 実 験

#### 2.1 実験方法

実験に使用した VC は塩化カルシウム, 五酸化リンで乾燥後,メタノール-ドライアイス系で捕集し,真空ライン中で 3 回蒸留し,前留,後留として各々全体の 1/4 を除いたものを封管に充てん使用した。重合触媒としてはアゾビスイソブチロニトリル (AIBN), 重合溶媒として用いたベンゼン, ジオキサンは常法に従って 精製し,溶媒中に溶けていると思われる空気は封管を真空ライン

$$CH_2$$
= $CCH_3$ + $KOH$   $\longrightarrow$   $CH_2$ = $CCH_3$  (1)  
 $COOCH_3$   $COOK$   
 $CH_2$ = $CCH_3$ + $CICH_2$ - $CH$ - $CH_2$   $\longrightarrow$   $(CH_3),NCI$   $COOK$   $\wedge \uparrow \vdash \vdash \uparrow \downarrow \rangle$   $CH_2$ = $CCH_3$   $+ KCI(収率85\%)$  (2)

中に溶接後,凍結,脱ガスをくり返し除いた。重合は $50\pm0.5^{\circ}$ C の恒温槽中で行ない,反応終了後メタノール中に 沈殿 させた。また 共重合体は テトラヒドロフラン (THF)-メタノール系で再沈殿精製後,組成分析,赤外吸収,極限粘度,溶解性,軟化点および熱安定性について検討した。また グリシジルメタクリレート (GMA)の合成は次のようにして行なった。

エタノール中に KOH を溶解させておき,メタクリル酸メチル (MMA) を滴下していくと常温 で 75% の収量でメタクリル酸カリが得られる。(2) の反応は USP 2,537,981 の方法<sup>4)</sup> に従ったものだが,ただエピクロルヒドリンの量を 1/2 にして行なった。(bp  $65^\circ/5$  mm.  $n_p^{26}$  1.4481)

# 3. 結果および考察

### 3.1 VC(M<sub>1</sub>)-NVC(M<sub>2</sub>) の共重合

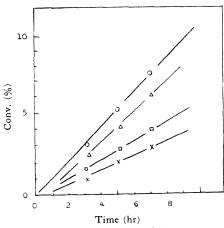
### 3.1.1 一般的経過

Fig. 1 は NVC-VC のモル比を 変えたときの ベンゼン溶液中の時間重合率曲線を示す。 NVC のモル比を増加すると見かけの共重合速度は増加する。 共重合曲線を Fig. 2 に、 Fineman-Ross 法によるモノマー反応性比の決定を Fig. 3 に示した。

## 3.1.2 VC-NVC 共重合体の性質

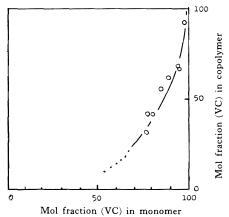
重合率を 5% 以下におさえた試料を使い C 分析により  $r_1,r_2$  を決定した。極限粘度はウベロード型粘度計を用いて THF 溶液中 30°C 恒温槽中で測定した結果 VC 54% のところで  $0.15(100\,cc/g)$  であった。また同じ条件でつくった PVC は  $80{\sim}85^\circ$ C で軟化するが,NVC の含有率  $10{\sim}30\%$  の  $VC{-}NVC$  共重合体は  $110{\sim}115^\circ$ C で軟化し, $140{\sim}150^\circ$ C で変色してくる。またこの共重合体の NVC の含有率が増加(NVC 57%)してくると  $140{\sim}150^\circ$ C で軟化することなく変色してくる。またこの共重合体は NVC が 10% 程度含むとベンゼンに溶解する。

<sup>\*</sup> 大阪市立大学工学部応用化学教室(大阪市北区南扇町12)



X: NVC 1.7 mol% □: NVC 3.5 mol%△: NVC 7.0 mol% ○: NVC 14.4 mol%

**Fig. 1.** Time-conversion curves for copolymerization of VC-NVC.



**Fig. 2.** The copolymerization composition curve of the system NVC-VC.

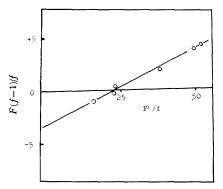
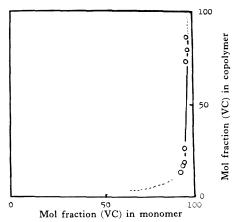


Fig. 3. Determination of monomer reactivity ratio for copolymerization of the system NVC-VC according to Fineman-Ross method.

#### 3.2 VC(M<sub>1</sub>)-ANT(M<sub>2</sub>) の共重合

#### 3.2.1 一般的経過

共重合速度は非常に遅く (90 時間で 13% 以下), あまり良好な再現性は得られなかったが, カリウス法による塩素の定量, ベンゼンに対する溶解性, 赤外吸収から共重合体であることを確認した。Fig. 4, Fig. 5 は共重合組成曲線, および Fineman-Ross 法によるモノマー反応性比の決定を図示したものである。共重合体組成分析は塩素のカリウス法による定量によって行なった。



**Fig. 4.** The copolymerization composition curve of the system NVC-VC.

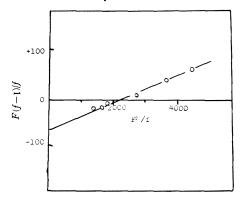
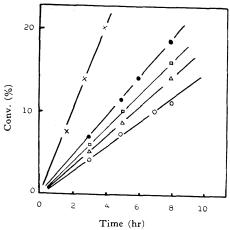


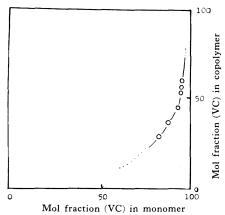
Fig. 5. Determination of monomer reactivity ratio for copolymerization of the system VC-ANT according to Fineman-Ross method.

### 3.2.2 VC-ANT 共重合体の性質

共重合体はやや黄味を帯びた 白色の ポリマーであり、ベンゼンによく溶ける。極限粘度 は 3.1.2 の 場合と同様の方法で測定した結果  $0.27 \sim 0.30(100 \, \text{cc/g})$  の範囲にあることを確認した。軟化点は PVC に比べて高く、 $120 \sim 130 ^{\circ}$  で軟化することなく変色する。な お 軟化点測定の方法は 3.1.2, 3.2.2 の場合ともニッケルブロッ



Fg. 6. Time-conversion curves for copolymerization of VC-GMA.



**Fig. 7.** The copolymerization composition curve of the system GMA-VC.

ク上で測定する簡略法によって行なった。

#### 3.3 VC(M<sub>1</sub>)-GMA(M<sub>2</sub>) の共重合

#### 3.3.1 一般的経過

Fig. 6 は GMA-VC のモル比を変えたときのジオサン中での時間-重合率曲線を示す。Fig. 7 に共重合組成曲線,Fig. 8 に Fineman-Ross 法によるモノマ反能性比の決定を図示した。組成分析は重合率 5%下の試料について,塩素のカリウス法による定量で行った。また見かけの共重合速度は GMA が約 4.4 モ%のときに極小になる。

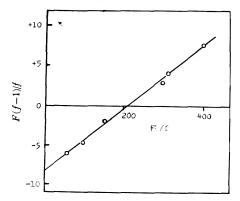


Fig. 8. Determination of monomer reactivity ratio for copolymerization of the system VC-GMA according to Fineman-Ross method.

# 3.3.2 VC-GMA 共重合体の性質

共重合体の粘度測定は前 2 者と同様, ウベロード型料度計によって測定した 結果  $0.22 \sim 0.33$  の 範囲にあり GMA の含有率が増加するにつれて減小する。またこに共重合体は  $120 \sim 130$  で溶ける。

VC-GMA 共重合体を約5% PVC に混しだとき、これがPVC の安定剤として働きうるかどうかを検討した。その結果、安定剤としての効果をわずかに有することがわかるが、現在多く用いられているBa-Cd 系の定剤に比べてまさっているとは思えない。

Table 1. Crosslinking reaction of GMA-VC copolymers.

Crosslinking reagents	Time (min.) to gelation	Reaction conditions	
		Solv.	(°C)
Sulfuric acid	<1	THF	Room
Phosphoric acid	<1	THF	Room
Ethylene diamine	10~30	THF	100 (in sealed tube)
Diethylene triamine	10~30	THF	100 ( "
Adipic acid	10	Bulk	160
Ethylene glycol	1200	THF	100 (in sealed tube)

#### 3.3.3 共重合体の橋かけ反応

エポキシ基を含む塩化ビニル共重合体は非常に反応性に富んでいるから、数多くの化合物、アミン、カルボン酸、ケトン、-OH、グリニヤ試薬、その他、リン酸、硫酸などの鉱酸と反応する。特に2官能性試薬とは非常にすみやかに反応し、白色の熱、薬品に安定な不溶性三次元化樹脂を与える。結果を Table 1 に示した。

#### 4. 結 論

i) 塩化ビニル-N-ビニルカルバゾール, 塩化ビニ

Table 1.

	r <sub>1</sub>	r <sub>2</sub>
$VC(M_1)$ - $NVC(M_2)$	$0.17 \pm 0.02$	$4.77 \pm 0.39$
$VC\left( M_{\scriptscriptstyle 1} \right) \!\!-\! ANT\left( M_{\scriptscriptstyle 2} \right)$	$0.0013 \pm 0.001$	$64 \pm 25$
$VC\left( M_{1}\right) \text{-}GMA\left( M_{2}\right)$	$0.041 \pm 0.01$	$8.84 \pm 0.80$

ル-アセナフチレン,塩化ビニル-グリシジルメタクリレートの共重合で各々次のようにモノマー反応性比を決定した。

- ii) NVC, ANT を各 VC と共重合させ, PVC より高い軟化点をもつ共重合体を得た。
- iii) GMA-VC 共重合体はジアミン,ジカルボン酸, 鉱酸と反応し白色の不溶性樹脂を与える。
- iv) GMA-VC 共重合体は熱安定効果を示すがそれ ほどすぐれていない。

## 文 献

- 1) USP 2,072,465 (1937)
- 2) 竹本: 工化, 63, 186 (1960)
- 3) 木村,吉田: 科学と工業,23,413(1959)
- 4) USP 2,537,981 (1951)

# Vinyl Polymerization

LII. Copolymerization of Vinyl Chloride with N-Vinylcarbazole, Acenaphthylene and Glycidyl Methacrylate.

By Minoru Imoto\* and Senzo Shimizu\*

Copolymerizations of vinyl chloride(VC) with N-vinyl-carbazole(NVC), acenaphthylene(ANT) and glycidyl methacrylate(GMA) were carried out. The values of  $r_1$  and  $r_2$  were computed as follows.

 $VC(M_1)$ ,  $NVC(M_2)$ ;  $r_1 = 0.17$   $r_2 = 4.77$   $VC(M_1)$ ,  $ANT(M_2)$ ;  $r_1 = 0.001$   $r_2 = 64$  $VC(M_1)$ ,  $GMA(M_2)$ ;  $r_1 = 0.04$   $r_2 = 8.84$ 

It was found that the softening points of the copolymers with NVC and ANT were higher than that of polyvinyl chloride. It was found that the component of the copolymer GMA retards the coloring of PVC by heating. The copolymer reacts with diamines, dicarboxylic acid and mineral acids to give crosslinked polymers.

<sup>\*</sup> Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Osaka City University (Minami, Ogimachi, Kita-ku, Osaka)