

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

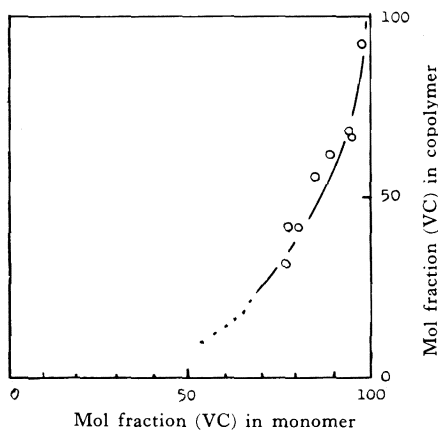


Fig. 2. The copolymerization composition curve of the system NVC-VC.

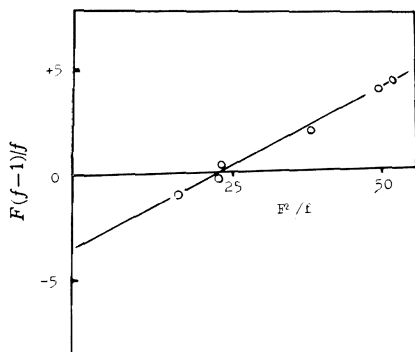


Fig. 3. Determination of monomer reactivity ratio for copolymerization of the system NVC-VC according to Fineman-Ross method.

3.2 VC(M_1)-ANT(M_2) 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。

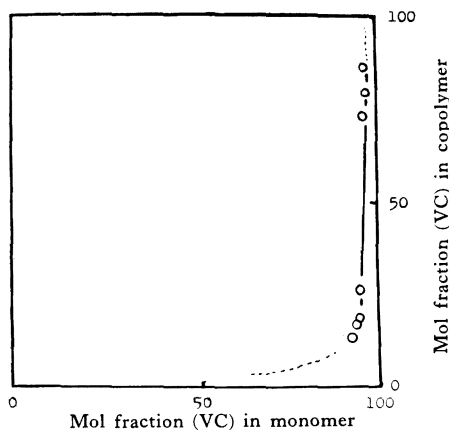


Fig. 4. The copolymerization composition curve of the system NVC-VC.

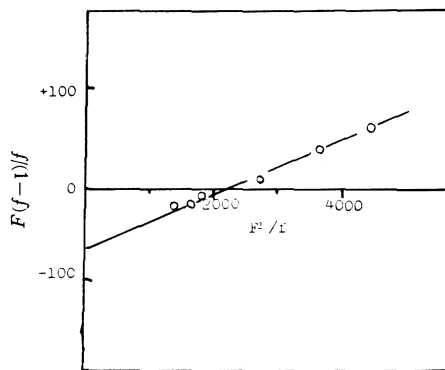


Fig. 5. Determination of monomer reactivity ratio for copolymerization of the system VC-ANT according to Fineman-Ross method.

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 0.27~0.30(100 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, 120~130°C 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

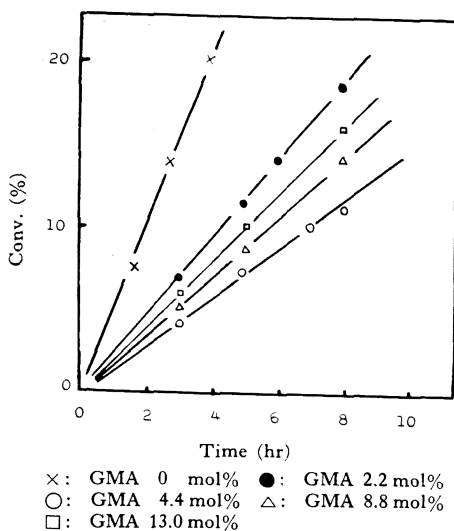


Fig. 6. Time-conversion curves for copolymerization of VC-GMA.

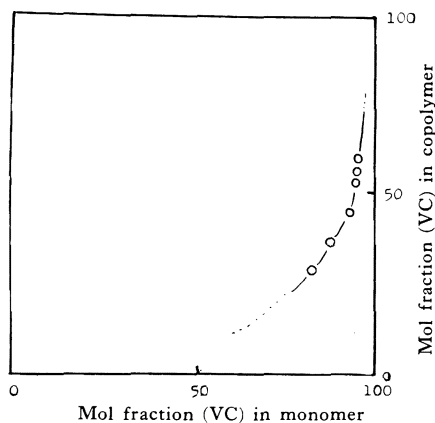


Fig. 7. The copolymerization composition curve of the system GMA-VC.

ク上で測定する簡略法によって行なった。

3.3 VC(M_1)-GMA(M_2) 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。

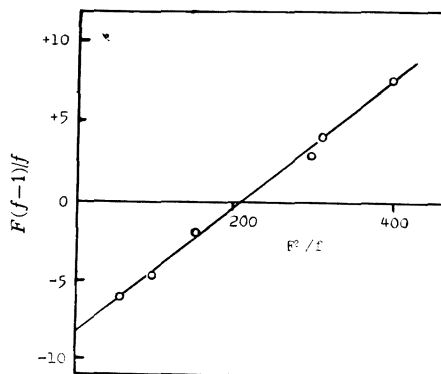


Fig. 8. Determination of monomer reactivity ratio for copolymerization of the system VC-GMA according to Fineman-Ross method.

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、ウペロード型粘度計によって測定した結果 0.22~0.33 の範囲にあり GMA の含有率が増加するにつれて減小する。またこの共重合体は 120~130°C 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事がわかるが、現在多く用いられている Ba-Cd 系の安定剤に比べてまざ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_1	r_2
VC(M ₁)-NVC(M ₂)	0.17 ± 0.02	4.77 ± 0.39
VC(M ₁)-ANT(M ₂)	0.0013 ± 0.001	64 ± 25
VC(M ₁)-GMA(M ₂)	0.041 ± 0.01	8.84 ± 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と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.

$$\text{VC(M}_1\text{)}, \text{NVC(M}_2\text{)}; r_1 = 0.17 \quad r_2 = 4.77$$

$$\text{VC(M}_1\text{)}, \text{ANT(M}_2\text{)}; r_1 = 0.001 \quad r_2 = 64$$

$$\text{VC(M}_1\text{)}, \text{GMA(M}_2\text{)}; r_1 = 0.04 \quad r_2 = 8.84$$

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.

* Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Osaka City University (Minami, Ogimachi, Kita-ku, Osaka)