

# グリシジルアクリレートを含む反応性高分子

村田 淳\*・藤崎 静男\*・都留 寿昭\*\*

## Reactive Copolymers of Glycidyl Acrylate with each Acrylonitrile and Styrene

Sunao MURATA, Shizuo FUZISAKI and Toshiaki TSURU

### Abstract

Copolymers of glycidyl acrylate with each acrylonitrile and styrene was prepared using benzoyl peroxide as free radical catalyst in bulk. Monomer reactivity ratios for glycidyl acrylate-acrylonitrile copolymerization, and for glycidylacrylate-styrene copolymerization were respectively determined. For the purpose of investigating the reactivity of epoxy group in side chain of copolymers, these copolymers were reacted with some amines and it was found that epoxy group in copolymers was considerably reacted with amines, from results of nitrogen analysis.

### 1. 緒 言

反応性に富むエポキシ環を側鎖に有する共重合体を得る目的で、グリシジルアクリレート (GA) とアクリロニトリル (AN) あるいはスチレン (St) との共重合体をベンゾイルパーオキシド (BPO) を重合触媒として製造し、GA-AN, および GA-St 共重合の際のそれぞれのモノマー反応性比  $r_1, r_2$  を求め、またこれら共重合体と各種アミンとの反応性について検討した。

### 2. 実験ならびに実験結果の考察

#### 2.1 グリシジルアクリレートの合成

アクリル酸ナトリウムとエピクロルヒドリンの反応によりグリシジルアクリレートを製造する方法<sup>1)</sup>もあるが著者らはアクリル酸とエピクロルヒドリンとから直接合成する方法<sup>2)</sup>について検討しGAを収率76.6%で得た。

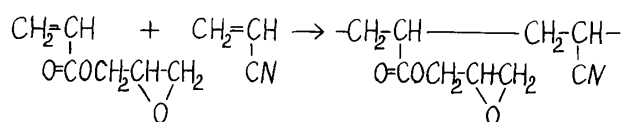
アクリル酸 72g, エピクロルヒドリン 278g, トリエチルメチルアンモニウムアイオダイド 1.5g, ハイドロキノン 6g を加え、室温 (10—15°C) でカク拌しながら炭酸ソーダ 65g を少量づつ加えると白色乳状態から粥状となり固化しはじめる。温度を次第に上げると溶解しはじめ、淡褐色液となる。105°±1°C にて 4—4.5 時間反応させると褐色の粘性のない液となり少量の白色沈殿物を生ずる。反応終了後吸引口過して沈殿

と分ち、ロ液をチッソ気流下ハイドロキノン重合防止剤として加え、減圧蒸留し、エピクロルヒドリンを除き粗GA 98gを得る。無水ボウ硝にて放置脱水後ハイドロキノンを加え直射光線を避け、減圧蒸留し沸点 60—61.3°C/6mm,  $n_D^{20}$  1.4478 の主溜分 57.2g (56.4%) を得た。GA 中のエポキシ基は DMF-HCl 法<sup>3)</sup> で定量し純度 99.5% であることを確かめた。

#### 2.2 GA と AN との共重合体

アクリロニトリル (AN) は市販品を 5% NaOH 液で数回洗浄、水洗し無水ボウ硝にて脱水後減圧蒸留し沸点 37.5—39.0°C/170mm の溜分を用い、BPO を触媒として塊状重合を行った。

GA と AN をガラス製重合管に入れ管内空気をチッソと置換し、管口をポリエチレンフィルムで封じ 60°C の恒温槽中で絶えず振盪しながら白濁を生ずるまで重合を進め、重合率を 10% 以下にとどめる。重合物はメタノールで沈殿せしめメタノールで数回洗浄し、55°C にて減圧乾燥した。試料は白色毛状固体である。



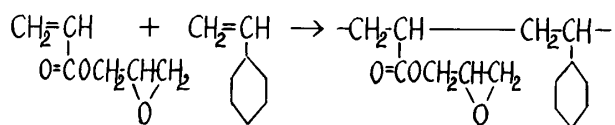
#### 2.3 GA と St との共重合体

スチレン (St) は市販品を前同様に処理し、減圧蒸留して沸点 63.0—64.0°C/49mm のものを用いた。重

\* 工業化学教室

\*\* 大学院工学研究科工業化学専攻

合方法は2.2と同じく塊状重合である。



## 2.4 共重合組成曲線

共重合体の組成値はAN—GA共重合体においてはセミマイクロケールダール法によりNを定量し (Table 1), St—GA共重合体においては, C, Hの元素分析値から計算により求めた (Table 2).

Table 1 AN—GA copolymerization

No.	Monomer			重合時間 min	重合率 wt %	Copolymer		
	AN %	GA %	AN/GA			N %	AN %	GA %
1	93.33	6.67	14.15	12	8.4	19.16	86.50	13.50
2	85.26	14.74	5.67	14	6.2	16.67	80.52	19.48
3	74.84	25.16	3.00	43	9.6	10.94	63.07	36.93
4	51.83	48.17	1.08	30	5.3	6.95	46.31	53.69
5	30.35	69.65	0.45	26	7.4	4.31	32.02	67.98

Table 2 St—GA copolymerization

No.	Monomer			重合時間 min	重合率 wt %	Copolymer		
	St %	GA %	St/GA			C %	St %	GA %
1	87.92	12.08	7.33	75	1.5	83.32	78.79	21.21
2	74.53	25.47	2.94	52	5.3	79.46	69.03	30.97
3	60.23	39.77	1.52	47	9.2	75.83	59.52	40.48
4	34.74	65.26	0.53	45	9.1	74.09	54.60	45.40
5	17.95	82.05	0.22	43	7.6	70.91	45.53	54.47

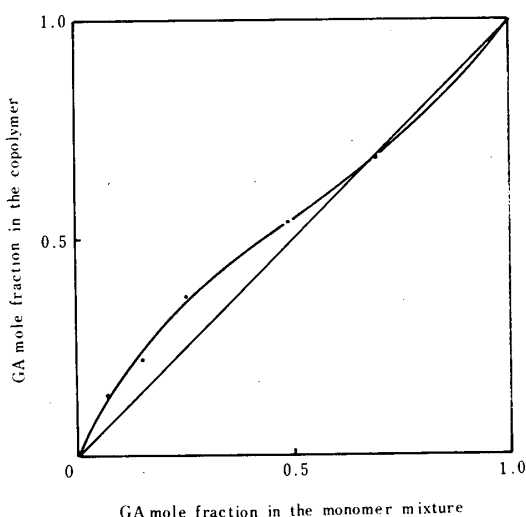


Fig. 1 AN—GA copolymerization

AN—GA共重合ならびにSt—GA共重合における組成曲線はFig. 1, Fig. 2に示す。

AN—GA共重合初期においてはモノマー中のGAモル分率の小さいときには, ポリマー中にGAが多く入る。

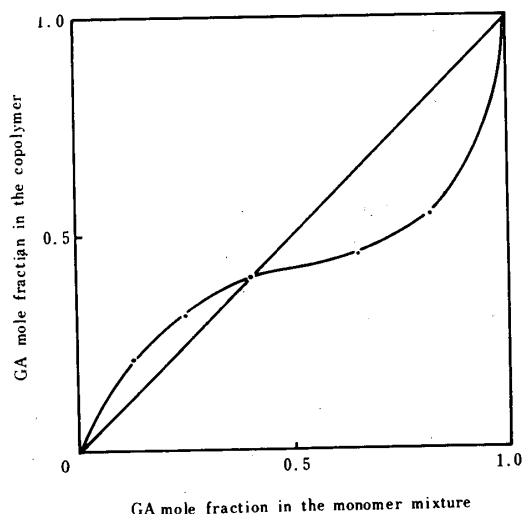


Fig. 2 St—GA copolymerization

St—GA共重合初期においてはモノマー中のGAモル分率の小さいところではポリマー中にGAが多く入り, モノマー中のGAモル分率の大きいところではポリマー中のGAの組成が逆に少なくなっている。

2.5 モノマー反応性比  $r_1, r_2$  の検討

モノマー反応性比  $r_1, r_2$  は Fineman-Ross 式<sup>4)</sup>により算出した。

$$F(f-1)/f = a + b(F^2/f)$$

$$r_1 = b, \quad r_2 = -a$$

Table 1, Table 2 のモノマー組成比 ( $F$ ), ポリマー組成比 ( $f$ ) から求めた  $r_1, r_2$  は Table 3 に示す。

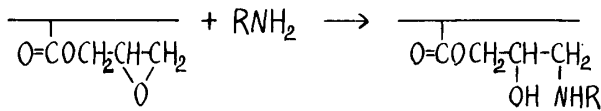
Table 3 Monomer reactive ratio

Copolymer	$r_1$	$r_2$	$r_1 r_2$
AN — GA	0.96	1.33	1.27
St — GA	0.23	0.58	0.133

この結果から GA は AN ならびに St に対していづれも共重合性は良好であることが判る。

2.6 共重合体とアミン類との反応

ポリマー中のエポキシ基の反応性を調べる目的で共重合体と数種のアミンとの反応を試みた (Fig. 3, Fig. 4)。



共重合体をガラス製重合管に入れ DMF と  $\text{C}_6\text{H}_6$  に溶解し、各種アミンを加えてチッソにて封管中の空気と置換し  $65^\circ \pm 1^\circ\text{C}$  において反応せしめ、それぞれ 2, 4, 6 時間経過後とり出して寒剤中にて冷却後水中に流出洗殿せしめ、ろ過後メタノールで洗浄し減圧乾燥する。N の定量はセミマイクロケルダール法にて行いアミン付加量を算出した。

アミンとしてはエチルアミン (EA), ジエチルアミン (DEA), ジイソプロピルアミン (DIPA), およびアニリン (A) などを比較した。

試験に用いた AN-GA 共重合体は GA 68.0%, St-GA 共重合体は GA 42.0% のものである。

Fig. 3 は AN-GA 共重合体中のエポキシ基に付加する各種アミンの理論チッソ量を示すグラフから相殺して求めたものである。

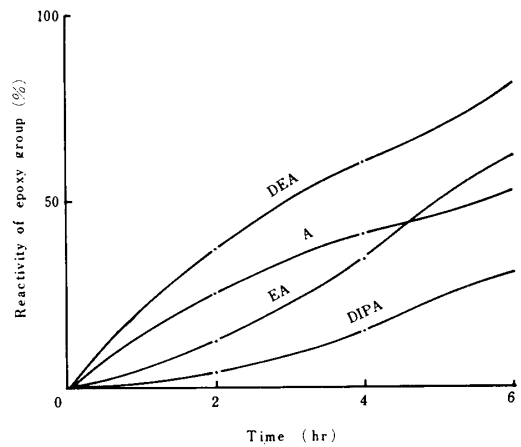


Fig.3 Reactivity of epoxy group in AN-GA copolymer

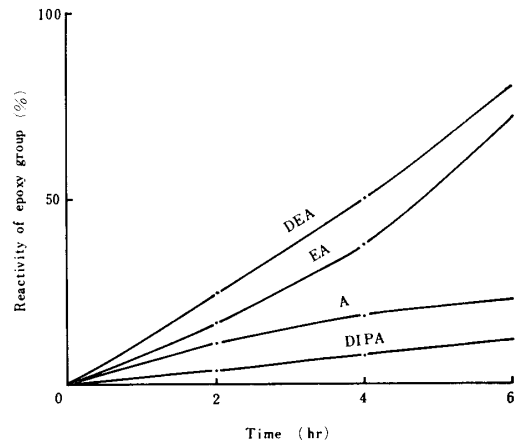


Fig.4 Reactivity of epoxy group in St-GA copolymer

AN-GA ならびに St-GA 共重合体は立体障害性のある DIPA との反応性は特に低いが、DEA, EA などとは相当良く反応する。

参考文献

- 1) 岩倉, 松崎: 高分子化学17, 187 (1960)  
Y. Iwakura, T. Kurosaki, and N. Nakabayashi: Makromol. Chem., 46, 570 (1961)
- 2) 岩倉, 松崎: 高分子化学17, 187 (1960)
- 3) J. L. Jungnickel: Organic Analysis (1), Interscience (1953) p. 127
- 4) M. Fineman: J. Poly. Sci., 5, 259(1950)

(昭和42年11月12日受理)