2-(*p*-ビニルフェニル) プロピレンオキシドの合成と重合

(昭和40年4月9日受理)

中島 親彦・谷本 重夫・小田 良平*

p-ビニルアセトフェノンに *S*-イリドを作用させて、55% の収率で 2-(*p*-ビニルフェニル) プロピレンオキシドをえた。このものは、*p*-クロルスチレンのグリニャール化合物に、クロルアセトンを用いることによってえられた。このさいの収率は 11% であった。えられたものをラジカル重合させて、側鎖に多数のエポキシ基を有するポリマーをえた。このポリマーの硬化および接着性については、満足な結果はえられなかった。むしろ、モノマーである 2-(*p*-ビニルフェニル) プロピレンオキシドを用いての結果が満足できるものであった。このさい、硬化剤としてエチレンジアミンやアジピン酸を用いたが、かかる硬化剤を何も用いなくても、何ら劣らない性質を示すことがわかった。このことは極めて興味あることと考えられる。

1 緒 言

ビニル基とエポキシ基を共に有する化合物は、ビニルモノマーとしての性質と、エポキシ基の関与する硬化および接着などの性質のいずれをも示す興味ある化合物と考えられる。しかし、かかる化合物に関する研究はあまり例がない。さきに著者ら¹⁾は *p*-グリシジルスチレンを合成し、そのラジカル重合ならびにえられたポリマーの性質について報告した。ここではつぎに示す 2 種の方法で 2-(*p*-ビニルフェニル) プロピレンオキシドを合成した。

方法 (I) は Franzen ら²⁾の研究を応用したものであり、方法 (II) は *p*-グリシジルスチレンを合成したときと同じくグリニャール反応によるものである。かくしてえられたものについて硬化ならびに接着、また、BPO でラジカル重合させてえられたポリマーについて若干の検討をした。

2 実験および結果

2.1 *p*-ビニルアセトフェノンの合成

Baddeley ら³⁾の方法を参考にして *p*-(2-ブロムエチル) アセトフェノンを合成し、これをアルカリで脱臭化水素して *p*-ビニルアセトフェノンをえた。すなわち、2-フェニルエチルブロミド 75 g, 塩化エチレン 150 ml の混合物中へ、塩化アセチル 65 g, 塩化アルミニウム 63 g, 塩化エチレン 120 ml の混合物を室温で加え、反応させた。そののち、反応混合物を大量の水に加え、エ

ーテル抽出し、エーテル溶液を水で洗浄後、無水硫酸ナトリウムで乾燥し、減圧でエーテルを留去したのち、残留物を蒸留して、*p*-(2-ブロムエチル) アセトフェノンをえた。bp 133~134°C/4.5 mmHg, 収量 45 g, 収率 49%。

これを水酸化カリウム 15 g をメチルアルコール 300 ml にとかした溶液に加え、1 昼夜放置したのち、析出した臭化カリウムを別した。さらに口液に水酸化カリウム 15 g を加え、よくかきまぜて放置したのち、水に注ぎ、エーテル抽出し、エーテル溶液を水で洗浄後、無水硫酸ナトリウムで乾燥し、減圧でエーテルを留去したのち、残留物を蒸留した。bp 86~90°C/5 mmHg, 収量 25 g, 収率 76%。

2.2 *p*-ビニルアセトフェノンより 2-(*p*-ビニルフェニル) プロピレンオキシドの合成

2.1 でえられた *p*-ビニルアセトフェノン 15 g およびトリメチルスルホニウムヨード 28 g を、ジメチルスルホキシド 150 ml にとかした。これに、カリウム *t*-ブチレート 28 g をジメチルスルホキシド 120 ml にとかした溶液を、窒素ガスを通しながら滴下した。このさい、わずかに発熱が認められたので、冷却して反応混合物の温度を 20~25°C に保った。滴下後、約 2 時間かきまぜ反応させたのち、水に注ぎ、エーテル抽出し、エーテル溶液を硫酸ナトリウム水溶液で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、エーテルを減圧で留去したのち、窒素ガスを通しながら残留物を蒸留した。bp 86~89°C/4.5 mmHg, 収量 9 g, 収率 55%。

赤外吸収スペクトルを図 1 に示す。

図 1 2-(*p*-ビニルフェニル) プロピレンオキシドの赤外吸収スペクトル (液)

元素分析 分析値 C 82.77%, H 7.75%

計算値 C 82.45%, H 7.55%

エポキシ基の酸素% 分析値 8.00%, 計算値 9.99%

このエポキシ基の酸素 % の測定は、亜硫酸ナトリウムによる

* Chikahiko NAKASHIMA, Shigeo TANIMOTO, Ryohe ODA 京都大学工学部合成化学教室：京都市左京区吉田。

1) 谷本, 小田, 工化 67, 255 (1964).

2) V. Franzen, H. E. Driesen, *Chem. Ber.* 96, 1881 (1963)

3) G. Baddeley, et al., *J. Chem. Soc.* 2110 (1953).

定量法⁴⁾を少し変えておこなった。すなわち、試料と亜硫酸ナトリウムの飽和水溶液に少量のメチルアルコールを加えたものを接触させたのであるが、比較的反応しにくいと考えられるゆえに、非常に長時間室温で振とうし、接触させた。長時間接触させたために吸収した炭酸ガスの量は、別に空実験をおこない補正した。しかし、このようにして測定しても幾分低い値しかえられなかった。なお、塩酸-ジオキサン溶液あるいは塩酸-ピリジン溶液による測定法では、計算値の 1/4~1/3 の値しかえられない。

2.3 *p*-クロルスチレンより 2-(*p*-ビニルフェニル)プロピレンオキシドの合成

p-クロルスチレン 20 g, マグネシウムリボン 3.8 g を用いて常法¹⁾により、*p*-ビニルフェニルマグネシウムクロリドのテトラヒドロフラン溶液を調製した。これにクロルアセトン 13.5 g をテトラヒドロフラン 100 ml にとかした溶液を 0°C において滴下した。滴下後水冷しながら 1~2 時間かきまぜて反応させた。反応混合物を、氷片を浮かした大量の 10% 塩化アンモニウム水溶液に加えて加水分解した。分離した油層をエーテル抽出した。エーテル溶液を、硫酸ナトリウム水溶液で十分に洗浄したのち、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧で一部のエーテルを留去して約 200 ml とした。一方、8 g の金属ナトリウムを約 200 ml のエチルアルコールに溶解させ、これを -5~0°C に冷却しておいて、上記のエーテル溶液を加えた。冷却をつづけて 30 分間かきまぜ反応させた。析出した塩化ナトリウムをろ別し去り、ろ液に適量の氷水およびエーテルを加えてよくかきまぜ、上層のエーテル層をとった。これを炭酸ナトリウム水溶液で十分洗浄したのち、無水炭酸ナトリウムで乾燥し、エーテルを減圧で留去したのち、窒素ガスを通しながら、残留物を蒸留した。bp 83~86°C/3.5 mmHg, 収量 2.5 g, 収率 11%。

元素分析 分析値 C 82.06%, H 7.68%
計算値 C 82.45%, H 7.55%

なお、このものの赤外吸収スペクトルは 2・2 でえられたものと同一の吸収図を与える。すなわち、同一物質であることを確認した。

2.4 2-(*p*-ビニルフェニル)プロピレンオキシドの塊状重合

1 atm の窒素ガスで厳密に置換した封管中に、新しく蒸留したモノマー 1.33 g, 重合触媒として BPO 7 mg を封じ込み、70±1°C で 70 分間重合させた。このとき、封管の内容物はわずかに流れる程度である。これを約 30 ml のベンゼンにとかし、多量の石油エーテルにかきまぜながら加えると、ポリマーが粉末としてえられた。一度再沈殿後の収量 0.44 g, 重合率 33% であ

図 2 ポリ-2-(*p*-ビニルフェニル)プロピレンオキシドの赤外吸収スペクトル (フィルム)

る。さらに、ベンゼンを溶媒とし、石油エーテルを非溶媒として精製したポリマーの赤外吸収スペクトルを図 2 に示す。

図 2 においては図 1 において見られた 1630, 1000, 920 cm⁻¹ 付近のビニル基の吸収バンドは消失している。すなわち、ビニル重合したことが考えられる。

元素分析 分析値 C 82.75%, H 7.57%
計算値 C 82.45%, H 7.55%

このポリマーは 347°C で分解する。また、溶剤として、ベンゼン、クロロホルム、ジオキサン、酢酸エチル、ジメチルスルホキシド等があげられ、非溶剤として、水、エーテル、石油エーテル、エチルアルコール等があげられる。また、ベンゼン溶媒中における固有粘度は 30±0.1°C において $[\eta] = 0.70 \text{ dl} \cdot \text{g}^{-1}$ である。

以上により、このポリマーが右に示す構造を有するものと推定した。

なお、エポキシ基の酸素 % の測定は、2・2 で述べた理由により、測定できなかった。

2.5 2-(*p*-ビニルフェニル)プロピレンオキシドとスチレンの共重合

2.4 と同様にして、2-(*p*-ビニルフェニル)プロピレンオキシド 0.60 g, スチレン 2.23 g および BPO 14 mg を封管中に封じ込み、70±1°C で 2.5 時間重合させた。重合後、封管の内容物を少量のベンゼンにとかし、多量の石油エーテルにかきまぜながら加えると、コポリマーが粉末としてえられた。収量 0.34 g。このコポリマーの赤外吸収スペクトルを図 3 に示す。比較のためにポリスチレンの赤外吸収スペクトルを図 4 に示す。

図 3 2-(*p*-ビニルフェニル)プロピレンオキシドとスチレンのコポリマーの赤外吸収スペクトル (フィルム)

図 4 ポリスチレンの赤外吸収スペクトル (フィルム)

図 3 においては、図 2 および図 4 に見られる吸収バンドがすべて含まれている。すなわち、コポリマーであることを示している。

このものは 2・4 でえられたホモポリマーと比較的似た性質を有し、mp 250°C 以上である。また、ベンゼン溶媒中における固有粘度は 30±0.1°C において $[\eta] = 0.57 \text{ dl} \cdot \text{g}^{-1}$ である。

2.6 2-(*p*-ビニルフェニル)プロピレンオキシドの硬化および

4) A. M. Eastham, G. A. Latremouille, *Can. T. Research* 28, 264 (1950).

接着性

エチレンジアミンあるいはアジピン酸を硬化剤として使用した場合、さらに硬化剤を使用せずにビニルエポキシモノマーだけの場合において、硬化および接着性について検討した。なお使用した硬化剤の量は、エポキシ基に対してはほぼ当量である。

ビニルエポキシモノマー 0.4 g とエチレンジアミン 0.08 g をよく混合し、封管中で 180°C に 3 時間加熱すると、淡黄色の透明な硬化樹脂がえられた。もちろん、有機溶剤には不溶である。つぎに示す表は、この樹脂を酸およびアルカリに浸漬したときの結果である。

酸またはアルカリ	浸漬温度	浸漬時間(day)	結 果
30% カセイソーダ	室 温	30	安 定
30% カセイソーダ	100°C	4	"
50% 硫 酸	室 温	30	"
50% 硫 酸	100°C	4	"
濃 硫 酸	室 温		おかされる

また、ビニルエポキシモノマー 0.4 g とアジピン酸 0.2 g を、乳鉢でよく混合し、封管中で 180°C に 3 時間加熱すると、黄橙色の透明な硬化樹脂がえられた。この樹脂を酸およびアルカリに浸漬したときの結果も、エチレンジアミンを使用した場合と同様であったが、ただ 100°C の 50% 硫酸中においては赤色に少し呈色した。さらにビニルエポキシモノマーのみを封管中で 180°C に 3 時間加熱すると、無色の透明な硬化樹脂がえられた。このものの浸漬結果もエチレンジアミンを使用した場合と同様であった。

つぎに接着について調べた。硬化の場合と同じく、エチレンジアミンあるいはアジピン酸を硬化剤として使用した場合、さらに硬化剤を使用しない場合の 3 種の場合について調べた。ビニルエポキシモノマーと硬化剤の割合は、硬化の場合と全く同様であり、接着時の硬化反応はいずれも 180°C、2~3 時間である。その結果、ガラス片-ガラス片の接着においては、いずれも市販のエポキシ樹脂接着剤と同じ程度の接着強度を示す。とくに著者らの実

験の結果では、硬化剤を全然使用しなくても使用したものと比較して、何ら遜色のない接着能力を示すことが認められた。なお、接着後、沸騰水に 4~5 時間浸漬すると、硬化剤を使用していない場合を除いては、いずれも、接着強度に著しい減退がみられる。また、アルミ片-アルミ片の接着においても、市販のエポキシ樹脂接着剤と同じ程度の接着強度を示し、耐溶剤性も優秀であることがわかった。なおこの場合、沸騰水に 4~5 時間浸漬したとき、いずれの場合についても接着強度の減退は認められなかった。

3 考 察

2-(*p*-ビニルフェニル)プロピレンオキシドを重合してえられたポリマーについては、エポキシ基の酸素 % を直接測定する適当な方法が見いだせなかった。しかし、えられたポリマーの赤外吸収スペクトル、その他より考えてエポキシ基は、著者らの重合条件では、ラジカルの攻撃をうけて開環することはほとんどないであろうと考えられる。したがって、えられたポリマーは分子中に多数のエポキシ基を有する一種の反応性高分子化合物であり、これについて種々の反応が考えられる。また、硬化および接着性において、ある程度の能力を有することが考えられる。著者らは実際にこれらを検討してみた。しかし、ポリマーが普通の硬化温度位では溶融しないため、封管中で加熱するという方法では、満足な硬化樹脂はえられず、接着性についても同様であった。また、スチレンとのコポリマーを用いて、同様な検討を加えたが、この場合も同じく満足な結果はえられなかった。したがって、他方法による検討が今後に残された問題と考えられる。しかしながら、ビニルエポキシモノマーを用いての硬化および接着性の実験の結果では、ある程度満足できる結果がえられた。とくに硬化剤を何も用いなくても、何ら劣らない性質を示すことは極めて興味あることと考えられる。