(昭和43年5月11日受理)

p-ビニルフェノールから数種の新高分子化合物の合成

谷本重夫*・堀川二郎*・岡野正弥*・小田良平*

Syntheses of Some New Polymers from *p*-Vinylphenol.

Shigeo TANIMOTO*, Jiro HORIKAWA*,
Masaya OKANO* and Ryohei ODA*

p-Vinylphenyl glycidyl ether (1), a new vinyl epoxy monomer, was synthesized in 11.1% yield from *p*-vinylphenol and epichlorohydrin. (*p*-Vinylphenyl)-methanesulfonate and (*p*-vinylphenyl)-benzenesulfonate were also synthesized, and their polymers prepared.

(1) was bulk-polymerized into a new epoxy resin (3) with intrinsic viscosity of 0.81 dl·g⁻¹ (dioxane, 30 °C). (1) and (3) appeared to be useful for casting or heat adhesion. By treatment of poly-*p*-vinylphenol with benzenediazonium chloride, a colored polymer containing azo groups was obtained, and with cinnamoyl chloride, a photo-sensitive polymer was formed.

概 要

p-ビニルフェノールとエピクロロヒドリンを反応させ、11.1%の収率で *p*-ビニルフェニルグリシジルエーテル(1)を合成した。これは新しいビニルエポキシモノマーである。また、*p*-ビニルフェノールから、(*p*-ビニルフェニル)メタンスルホナート(2a)および(*p*-ビニルフェニル)ベンゼンスルホナート(2b)を合成し、それぞれポリマー(8aおよび8b)とした。(1)を塊状重合させて、新しいエポキシ樹脂(3)をえた。 $[\eta]=0.81\text{dl}\cdot\text{g}^{-1}$ (ジオキサン, 30°C)。(1)および(3)は加熱して硬化反応あるいは接着に用いることがわかった。ポリ-*p*-ビニルフェノールをベンゼンジアゾニウムクロリドで処理するとアゾ基を有する着色ポリマー(6)がえられた。

ケイ皮酸クロリドで処理すると感光性樹脂(7)がえられた。

I. 緒 言

著者らはすでにスチレン系ビニルエポキシモノマーを数種合成し、それらが硬化樹脂として、あるいは接着剤としてきわめてすぐれた性質を示すことについて報告している^{1~3)}。ここでは、その一つとして *p*-ビニルフェニルグリシジルエーテル(1)を合成した。原料の *p*-ビニルフェノールは Sovish⁴⁾ の報告を参考にして *p*-オキシケイ皮酸の脱炭酸により合成した。(1)は硬化剤を添加しなくても、優れた耐酸性および耐アルカリ性を有する硬化樹脂を与え、また優れた接着性を示した。さらに(1)の単独重合体(3)も(1)と同様な硬化樹脂を与え、接着剤として用いることがわかった。(1)とスチレンの共重合体(4)およびポリ-*p*-ビニルフェノールとエピクロロヒドリンの反応でえられるもの(5)からの硬化樹

* 京都大学化学研究所 ()

* The Institute for Chemical Research, Kyoto University ()

脂の耐酸性は(1)や(3)からのものより劣っているが、耐アルカリ性および接着力は同様に優れていた。さらにポリ-*p*-ビニルフェノールをベンゼンジアゾニウムクロリドと反応させて着色ポリマー(6)をえた。また、ケイ皮酸クロリドと反応させて感光性樹脂(7)を合成し、光による不溶化を試みた。また、*p*-ビニルフェノールとスルホン酸クロリドの反応で合成した新しいスチレン誘導体について重合をおこない新しいポリマーを合成した。

II. 実験結果および考察

1. *p*-ビニルフェニルグリシジルエーテル(1)の合成
p-ビニルフェノール 16.2 g, エピクロロヒドリン 12.3 g および水 80 ml の混合物中へ、水酸化ナトリウム 6.9 g を水 20 ml にとかした溶液を、かきまぜながら 0~-5°C で 30 分かかって滴下した。滴下後、0~-5°C でさらに 4.5~5.0 時間かきまぜ反応させた。反応

後、多量の水に加えてエーテル抽出、エーテル溶液を十分水洗した後、エーテルの一部を留去して、その容積を約 30 ml とした。一方、2 g の金属ナトリウムを 50 ml のエタノールにとかした溶液を 0~-5°C に保ち、かきまぜながらこの中へ上記のエーテル溶液を滴下した。滴下後、0~-5°C で 30 分かきまぜ反応させた。反応後、多量の水に加えてエーテル抽出、水洗、乾燥後エーテルを留去して残留を蒸留した。bp 95~98°C/0.12 mm Hg。収量 2.6 g。収率 11.1%。

分析値 C 74.69% H 7.02%

C₁₁H₁₂O₂ に対する計算値 C 74.98% H 6.86%

塩酸-ピリジン法で求めたエポキシ基の酸素, 8.4%, 計算値 9.1% IR スペクトルを図 1 に示す。ν-CH=CH₂ 1627 cm⁻¹, δ-CH=CH₂ 990, 905 cm⁻¹, ν_{GO} 1250, 835 cm⁻¹。

2. (*p*-ビニルフェニル)メタンスルホナート(2a)

および(*p*-ビニルフェニル)ベンゼンスルホナート(2b)の合成

p-ビニルフェノール 10.0 g をピリジン 100 ml にとかした溶液中に、-10~-5°C でメタンスルホンクロリド 10.5 g を滴下した。滴下後、0°C で 2 時間かきまぜ反応させた。反応混合物を多量の 2N 硫酸に加えてエーテル抽出、エーテル溶液を十分水洗後、希炭酸ナトリウム水溶液で十分洗浄、最後に 0.5% 水酸化ナトリウム水溶液で洗浄。無水硫酸ナトリウムで乾燥後エーテルを留去して、白色固体の残留をえた。石油エーテルから再結晶して無色の結晶 9.1 g をえた。収率 55.5%。mp 57~59°C。

分析値 C 54.66% H 5.23%

S 16.01%

C₉H₁₀O₃S に対する計算値

C 54.52% H 5.08%

S 16.14%

ほぼ同様に(2b)を合成した。収率 54.6%。75% エタノールから再結晶して mp 54~55°C

分析値 C 64.57% H 4.78%

S 12.01%

C₁₄H₁₂O₃S に対する計算値

図 1 (1) の IR スペクトル (液)

C64.59% H4.65% S12.29%

3. (1) の塊状重合 (1) 1.27 g に 2,2'-アゾビスイソブチロニトリル 11.0 mg を加え、窒素ガス置換した封管中で塊状重合させた。重合温度 $80 \pm 1^\circ\text{C}$ 、重合時間 1 時間。ジオキサン-石油エーテルで再沈殿精製した。収量 1.2g。 $[\eta] = 0.81 \text{ dl} \cdot \text{g}^{-1}$ (ジオキサン, 30°C)。mp $125 \sim 150^\circ\text{C}$ 。

分析値 C74.53% H6.81%
($\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2$)_n に対する計算値 C74.98%
H6.86%

IR スペクトルを図 2 に示す。図 1 に見られた $-\text{CH}=\text{CH}_2$ による吸収バンドは消失。(3) の溶剤としてはアセトン、ジオキサン、酢酸エチル、ベンゼン、クロロホルム、ピリジン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド。非溶剤としては石油エーテル、エーテル、エタノール。

4. (1) とスチレンの共重合 (1) 1.37 g とスチレン 1.37 g の混合物に 2,2'-アゾビスイソブチロニトリル 14.3 mg を加え、窒素ガス置換した封管中で共重合させた。重合温度 $80 \pm 1^\circ\text{C}$ 、重合時間 1.5 時間。ベンゼン-メタノールで再沈殿精製して共重合体 (4) 2.3 g をえた。 $[\eta] = 0.45 \text{ dl} \cdot \text{g}^{-1}$ (ジオキサン, 30°C)。mp $110 \sim 145^\circ\text{C}$ 。

分析値 C81.49% H7.05%

塩酸ピリジン法で求めたエポキシ基の酸素 4.9%、分析値から計算したエポキシ基の酸素 5.7%。また分析値からスチレン単位 51%、(1) の単位 49% となる。溶剤

図 2 (3) の IR スペクトル (フィルム)

に対する性質はポリスチレンに似ている。

5. ポリ-p-ビニルフェノールとエピクロロヒドリンの反応 ポリ-p-ビニルフェノールは次のようにしてえた。p-ビニルフェノール 10.0 g に 2,2'-アゾビスイソブチロニトリル 50 mg を加え、窒素ガス置換した封管中で塊状重合させた。重合温度 $80 \pm 1^\circ\text{C}$ 、重合時間 45 分。ジオキサン-石油エーテルで再沈殿精製してポリマー 8.8 g をえた。 $[\eta] = 0.10 \text{ dl} \cdot \text{g}^{-1}$ (ジオキサン, 30°C)。mp $190 \sim 225^\circ\text{C}$ 。

このようにしてえたポリ-p-ビニルフェノール 1.3 g を、水酸化ナトリウム 0.5 g を水 25 ml にとかした溶液に加えて、この中へかきまぜながら $0 \sim 5^\circ\text{C}$ でエピクロロヒドリン 1.0 g を 10 分かけて滴下した。滴下後、氷水で冷却しながら、さらに 4.5 時間かきまぜ反応させた。反応混合物を多量の水に加え、1% 塩酸で pH=4 とし、室温で一晩放置後析出したポリマーをろ過しとった。ジオキサン-石油エーテルで再沈殿精製して白色粉末状の生成物 (5) 1.18 g をえた。 $[\eta] = 0.10 \text{ dl} \cdot \text{g}^{-1}$ (ジオキサン, 30°C)。mp $180 \sim 220^\circ\text{C}$ 。IR スペクトル: ν_{OH} 1235, 830 cm^{-1} 。

分析値 C79.28% H6.73%

分析値からエピクロロヒドリンと反応した単位 10%、90% は未反応である。(5) の溶剤としてはエタノール、ジオキサン、アセトン、酢酸エチル、ピリジン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド。非溶剤としては石油エーテル、エーテル、ベンゼン。

6. ポリ-p-ビニルフェノールとベンゼンジアゾニウムクロリドの反応 5. で用いたポリ-p-ビニルフェノール 2.0 g を、水酸化ナトリウム 4.0 g を水 20 ml にとかした溶液にとかした。別に、アニリン 3.1 g から常法で調製したベンゼンジアゾニウムクロリド水溶液を上記の溶液中へ冷却しながらかきまぜつつ加えるとカッ色の沈殿が生成した。希塩酸で酸性にしたのち、沈殿をろ過しとってから、多量の熱水で洗浄した。ジオキサン-石油エーテルで再沈殿精製して、カッ色に着色したポリマー (6) 3.3 g をえた。再沈殿精製をくり返してカッ色のままであることからアゾ構造を有するポリマーと考えられる。 $[\eta] = 0.11 \text{ dl} \cdot \text{g}^{-1}$ (ジオキサン, 30°C)。mp $185 \sim 200^\circ\text{C}$ 。

分析値 C75.78% H5.56% N10.89%

これからアゾ構造を有する単位 79%、残りの 21% はカップリング反応をおこしていない。また、反応がポリ-p-ビニルフェノールの OH 基の o-位におきることについては確認していない。(6) の溶剤としてはベンゼン、クロロホルム、ピリジン、ジオキサン、ジメチルホ

ルムアミド。非溶剤としては石油エーテル、エーテル、エタノール、酢酸エチル。

7. ポリ-*p*-ビニルフェノールとケイ皮酸クロリドの反応 5. で用いたポリ-*p*-ビニルフェノール 2.0 g をピリジン 20 ml にとかした溶液の中へ、かきまぜながらケイ皮酸クロリド 4.2 g を加えた。約 90°C で 16 時間かきまぜ反応させた。反応混合物を多量の水に加えて析出した沈殿をろ過しとってから、十分に水およびエタノールで洗浄した。ジオキサン-石油エーテルで再沈殿精製して、淡桃色のポリマー(7) 3.5 g をえた。 $[\eta]=0.12 \text{ dl}\cdot\text{g}^{-1}$ (ジオキサン, 30°C)。mp 120~135°C。

分析値 C 80.09% H 6.04%

分析値からケイ皮酸クロリドと反応した単位 3~4%, 97~96% は未反応である。IR スペクトル: $\nu_{\text{C=O}}$ 1720 cm^{-1} 。溶剤としてはジオキサン、ベンゼン、ピリジン、ジメチルホルムアミド。非溶剤としては石油エーテル、エーテル、エタノール、酢酸エチル、ジメチルスルホキシド。

8. (2a) および (2b) の塊状重合 3. と同様にして (2a) および (2b) を塊状重合させた。(2a) の場合、重合温度 $80\pm 1^\circ\text{C}$ 、重合時間 15 分。えられた (8a) の $[\eta]=0.11 \text{ dl}\cdot\text{g}^{-1}$ (ジオキサン, 30°C)。mp 125~150°C。

分析値 C 55.20% H 5.09% S 15.27%
($\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3\text{S}$)_n に対する計算値 C 54.52%
H 5.08% S 16.14%

(2b) の場合、重合温度 $70\pm 1^\circ\text{C}$ 、重合時間 20 分。えられた (8b) の $[\eta]=0.14 \text{ dl}\cdot\text{g}^{-1}$ (ジオキサン, 30°C)。mp 95~120°C。

分析値 C 65.42% H 4.88% S 11.34%
($\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{S}$)_n に対する計算値 C 64.59%
H 4.65% S 12.29%

これらのポリマーの溶剤としてはアセトン、ジオキサン、ピリジン、ジメチルスルホキシド、ジメチルアセトアミド。非溶剤としては石油エーテル、エーテル、ベンゼン、エタノール、酢酸エチル。

9. (1), (3), (4) および (5) の加熱による硬化および接着剤としての利用 まず加熱による硬化について述べる。(1) 0.5~1.0 g を硬化

剤なしで、またはエポキシ基に対し 1.3 モル当量の硬化剤を添加して窒素ガス置換した封管中で 200~230°C に 3 時間加熱した。えられた硬化樹脂の耐酸性および耐アルカリ性を表 1 に示す。無水マレイン酸を硬化剤とした

場合の硬化樹脂の硬度と耐酸性が特にすぐれていた。これは無水マレイン酸の二重結合がさらに架橋に関与するためではないかと推定される。他のビニルエポキシモノマー^{17,23)}と同様に、(1) は加熱するだけでも非常に硬く、強酸、強アルカリにおかされない硬化樹脂を与える。つぎに、(1) と同様な処方で (3) を加熱してえられた硬化樹脂も、(1) からのものと同様にすぐれた性質を有するが、(3) の処理のさいには、注型時の粘度が大きく取り扱いがむずかしく、注型品をうる目的の場合にはモノマーである (1) を使用するのがより好都合である。これらの硬化樹脂が *p*-ビニルスチレンオキシドからえられた硬化樹脂²³⁾よりも熱濃硫酸におかされにくいことは予想外の結果であった。また、同じ処方でえられた (4) からの硬化樹脂は、(1) からのものに比べ耐硫酸性だけがやや劣っていた。すなわち、100°C の濃硫酸に長時間浸漬すると表面が大部分おかされて黒カッ色になった。また (5) からの硬化樹脂は概してもろく耐硫酸性が非常に悪かった。しかし、30% 水酸化ナトリウムには全然おかされない。

つぎに接着剤として用いてみた。(1) はそのまま、(3)、(4) および (5) はアセトン溶液にして接着面に塗布して軽くしぼり、200~230°C に 3 時間加熱した。このようにして金属、ガラス等に対してすぐれた接着剤になりうることがわかった。市販のビスフェノール A からのエポキシ樹脂接着剤にくらべ、何ら遜色のない接着力を示す。このさい、(1) および (3) の場合は、硬化剤のない方がむしろよりよい結果を与えたが、(4) および (5) の場合は、エチレンジアミンあるいは無水マレイン酸等の硬化剤を用いる方がよりすぐれた結果を与えた。

10. (7) の光による不溶化 7. でえられた (7) をジオキサンにとかし、これがガラス板に塗布し、減圧乾

表 1 (1) からの硬化樹脂

硬化剤	耐酸および耐アルカリ性				
	濃硫酸		濃塩酸		30%水酸化ナトリウム
	20°C, 24hr	100°C, 24hr	20°C, 24hr	100°C, 24hr	100°C, 24hr
なし	変化なし	表面がわずかにおかされる	変化なし	表面がわずかに着色する	変化なし
エチレンジアミン	同上	同上	同上	同上	同上
無水マレイン酸	同上	表面がわずかに着色する	同上	同上	同上

燥して厚さ約 0.1 mm の薄膜とした。高圧水銀灯で約 15 cm の距離から照射した結果を図 3 に示す。不溶物 (%) は溶剤にとけない架橋ポリマーの重量を照射前の全樹脂重量で除した値である。

図 3 照射時間に対する不溶物の変化

III. 結 言

以上、p-ビニルフェノールを原料に用いて数種の新高分子化合物を合成したが、分子中にベンゼン核に直結したエーテル結合を有する(1)がp-ビニルスチレンオキシドからえられた硬化樹脂より、耐酸性のすぐれた硬

化樹脂を与えるということは予想外であった。もちろんp-ビニルスチレンオキシドからの硬化樹脂中にはエーテル結合、水酸基等があることがわかっているが、よりエーテル結合の多い(1)からの硬化樹脂がよりすぐれていることは興味深い。おそらく有機物質中最高の耐硫酸性を示すものの一つであろう。また、(6)は分子中に発色団を有するポリマーであり、あまり前例がない。その用途等に関しては今後研究する必要がある。感光性樹脂(7)については増感剤なしの結果を示したが、適当な増感剤を用いることにより、より期待される結果が得られるであろう。

文 献

- 1) 谷本, 小田, 工化 **67** 255 (1964)
- 2) 中島, 谷本, 小田, 工化 **68** 1726 (1965)
- 3) 谷本, 中島, 小田, 日化 **86** 860 (1965)
- 4) R.C. Sovish, *J. Org. Chem.* **24** 1345 (1959)