

グリシジルメタクリレートとメタクリル酸メチル およびアクリル酸メチルとの共重合

津留 寿昭*・藤崎 静男**・村田 淳**

Copolymerization of Methyl Methacrylate and Methyl Acrylate with Glycidyl Methacrylate

Toshiaki TSURU, Shizuo FUZISAKI and Sunao MURATA

Abstract

As one of the ways to obtain high polymers which have chemical reactivity, copolymers of glycidyl methacrylate with each methyl methacrylate and methyl acrylate were prepared using benzoyl peroxide as free radical catalyst in bulk.

Monomer reactivity ratios for glycidyl methacrylate—methyl methacrylate copolymerization, and for glycidyl methacrylate—methyl acrylate copolymerization were respectively determined. The Q - and e -values according to Alfrey-Price, were obtained from their monomer reactivity ratios in the copolymerization with each methyl methacrylate and methyl acrylate.

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、グリシジルメタクリレート (GMA) とメタクリル酸メチル (MMA) およびアクリル酸メチル (MA) との組合せによるそれぞれの共重合体、ベンゾイルパーオキシaid (BPO) を重合開始剤として塊状重合で製造し、MMA-GMA, MA-GMA 共重合におけるそれぞれの共重合組成曲線、モノマー反応性比 r_1 , r_2 および Alfrey-Price の Q , e 値を求め、これらの共重合性についてそれぞれ検討した。

2. 実験ならびに実験結果の考察

2.1 グリシジルメタクリレートの合成

メタクリル酸ソーダとエピクロルヒドリンの反応によりグリシジルメタクリレートを合成する方法¹⁾もあるが著者らはメタ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²⁾により行った。三口フラスコ (1 l) にメタクリル酸 142 g, エピクロルヒドリン 278 g, トリエチルメチルアンモニウムアイオダイド 1.5 g, ハイドロキノン 6 g を加え、室温 15°C でカク拌しながら炭酸ソーダ 65 g を少量づつ加えると白色乳状から粥状となり固化しはじめる。オイルバスで加熱し

次第に温度を上げると溶解しはじめ淡褐色液となる。反応温度 105°C ± 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澱物を生ずる。反応終了後吸引口過して、洗滌と分ち、口液をチッソ気流下ハイドロキノンを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 GMA を得る。無水ボウ硝にて一昼夜放置脱水後ハイドロキノンを加え直射光線を避け、ウイドマー精留管を使用して減圧蒸留し沸点 64~66°C / 6 mmHg, $n_D^{20} = 1.4523$ の主留分 60.2 g (収率 63.0%) を得た。また GMA 中のエポキシ基は HCl-DMF 法³⁾ で定量し純度 99.2% であることを確めた。

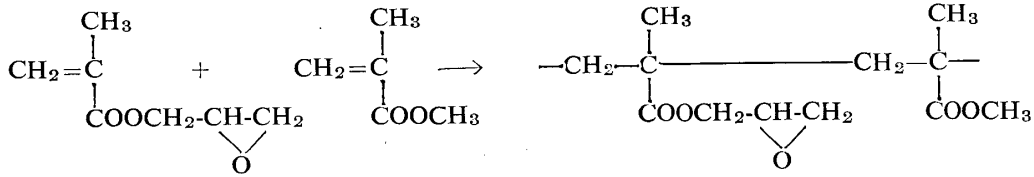
2.2 GMA と MMA との共重合体

メタクリル酸メチル (MMA) は市販品を 10% NaOH 水溶液にて数回洗浄後、水洗し無水ボウ硝にて一昼夜放置脱水後、口過して減圧蒸留し沸点 40.0~41.8°C / 85 mmHg 留分を用いた。共重合はすべてガラス製重合管を用い塊状重合を行った。まず重合管に所定量のモノマーと開始剤 BPO を仕込み管内空気をチッソ置換後、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 10% 以下にとどめる。重合物は精製メタノール中に洗滌せしめガラスフィルターにて口過後、数回メタノール洗浄しモノマーのにおいがなくな

* 九州産業大学工学部工業化学科

** 工業化学科

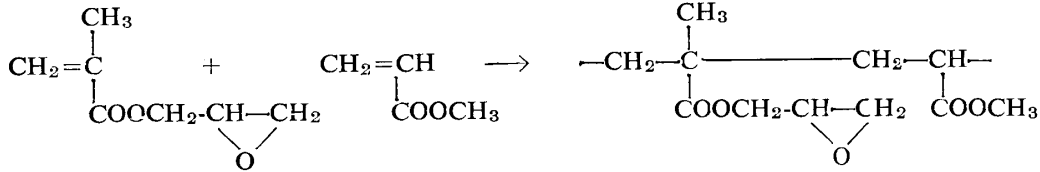
るまでくりかえし、55°Cにて減圧乾燥後試料とした。



2.3 GMA と MA との共重合体

アクリル酸メチル (MA) は市販品を前同様に処理

し、減圧蒸留して沸点24.0~25.2°C/85mmHgの主留分を用いた。重合方法は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すべてHCl-DMF法にてエポキシ基の定量から求めた。

共重合反応における MMA と GMA および MA と GMA の共重合性はいずれの場合も良好である。このことは Fig. 1, Fig. 2 の共重合組成曲線によく現わ

れている。Fig. 1 の曲線が対角線に沿っていることから大體理想的に共重合すると考えられ、MMA モノマー組成と GMA モノマー組成が等しく共重合体中に入りこんでいることが判る。MA-GMA 共重合初期においてはモノマー中の GMA のモル分率が小さいところではポリマー中に GMA が多く入っている。

Table 1 Copolymer composition with various monomer ratio in MMA-GMA copolymerization

No.	Mole % in monomer		Polymer. time min	Polymer. rate wt %	Epoxy group %	Mole % in polymer	
	M ₁ (MMA)	M ₂ (GMA)				m ₁ (MMA)	m ₂ (GMA)
1	88.89	11.11	20	3.5	18.70	86.06	13.94
2	76.68	23.32	16	5.5	29.08	77.59	22.41
3	63.47	36.53	13	5.6	47.98	60.62	39.38
4	37.63	62.37	15	7.8	71.38	37.07	62.93
5	19.95	80.05	20	6.2	81.65	25.27	74.73
6	13.89	86.11	21	3.6	83.84	21.48	78.52

Table 2 Copolymer composition with various monomer ratio in MA-GMA copolymerization

No.	Mole % in monomer		Polymer. time min	Polymer. rate wt %	Epoxy group %	Mole % in polymer	
	M ₁ (MA)	M ₂ (GMA)				m ₁ (MA)	m ₂ (GMA)
1	93.62	6.38	180	5.5	23.14	84.57	15.43
2	86.91	13.09	36	12.2	39.44	71.70	28.30
3	79.54	20.46	30	10.0	51.19	61.15	38.85
4	71.31	28.69	24	11.8	58.26	54.17	45.83
5	52.40	37.60	28	9.9	74.48	36.58	63.42
6	41.54	58.46	28	10.0	88.27	31.16	68.84

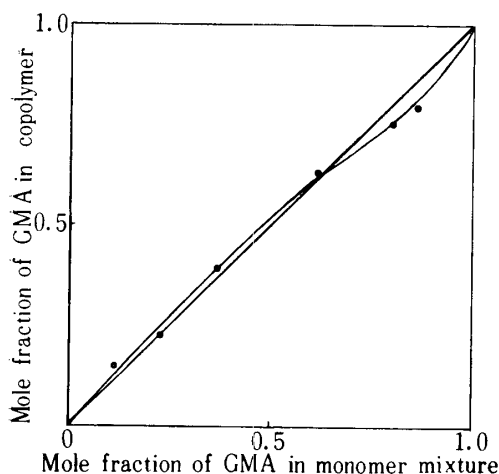


Fig. 1 Composition curve in MMA-GMA copolymerization

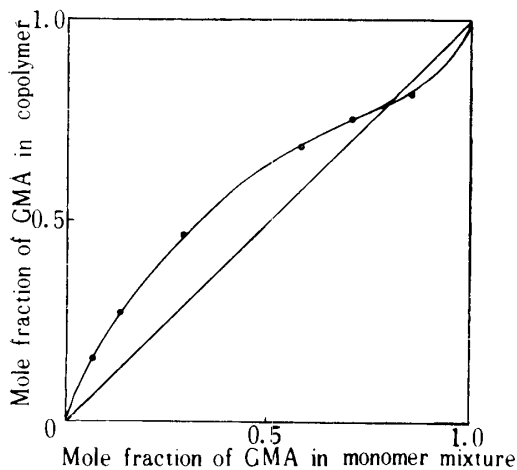


Fig. 2 Composition curve in MA-GMA copolymerization

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⁴⁾により算出した。

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

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

Table 1, Table 2 のモノマー組成比(F), ポリマ

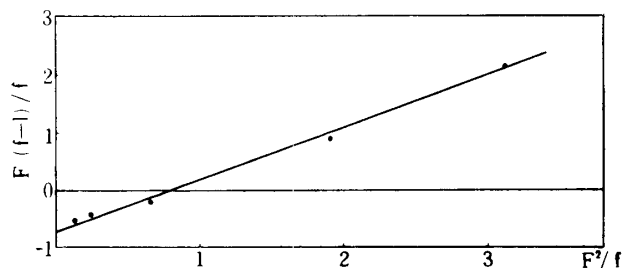
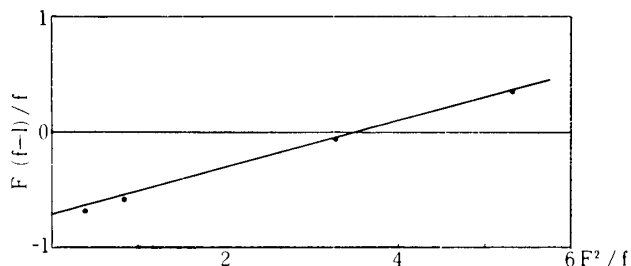


Fig. 3 Fineman-Ross plot in MMA-GMA copolymerization



Plot Fig. 4 Fineman-Ross plot in MA-GMA copolymerization

ー組成比(f), から求めた Fineman-Ross プロットは Fig. 3, Fig. 4 に示す。これより求めたモノマー反応性比 r_1, r_2 は Table 3 に示す。

Table 3 Monomer reactivity ratio

M ₁	M ₂	r_1	r_2	$r_1 r_2$
MMA	GMA	0.73 ± 0.04	0.80 ± 0.12	0.58
MA		0.30 ± 0.01	1.30 ± 0.10	0.39

(Bulk polymerization at 60°C)

r_1, r_2 ならびに $r_1 r_2$ の値から判るとおり GMA は MMA ならびに MA に対していずれも共重合性は極めて良好であると考えられる。

さらに得られたモノマー反応性比から Alfrey-Price⁵⁾ の Q, e 値を, MMA の $Q_1=0.74$ および $e_1=0.40$ から GMA の Q, e 値を求めると,

$$Q_2=1.32 \quad e_2=-0.31 \text{ (GMA)}$$

また MA の $Q_1=0.40$ および $e_1=0.60$ から GMA の Q, e 値を求めると,

$$Q_2=1.60 \quad e_2=-0.58 \text{ (GMA)}$$

の値が求められた。文献¹⁾⁶⁾⁷⁾はスチレンとの共重合において

$$Q_2=0.87 \quad e_2=0.40 \text{ (GMA)}$$

$$Q_2=0.78 \quad e_2=-0.02 \text{ (GMA)}$$

と報告されている。

(昭和44年6月, 第51回日本化学会・有機合成化学協会合同常会発表)

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. Lungnickel: Organic Analysis (1), Interscience

- (1953) p. 127
- 4) M. Fineman : J. Poly. Sci., 5, 259 (1950)
- 5) C. C Price : J. Poly. Sci., 3, 772 (1948)
- 6) G. H. Ham : Copolymerization, Interscience (1964)

- 7) F. M. Lewis, J. Young : J. Polymer Sci , 54, 411
(1961)

(昭和46年12月15日受理)