

グリシジルア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 Acrylate

Toshiaki TSURU, Shizuo FUZISAKI and Sunao MURATA

Abstract

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

Monomer reactivity ratios for glycidyl acrylate—methyl methacrylate copolymerization, and for glycidyl acrylate—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、グリシジルアクリレート (GA) 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を、ベンゾイルパーオキシド (BOP) を重合開始剤として塊状重合で製造し、MMA-GA, MA-GA 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

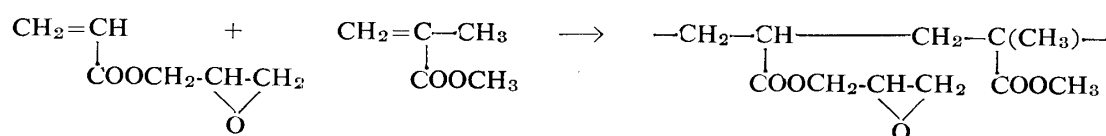
2.1 グリシジルアクリレートの合成

アクリル酸ソーダとエピクロルヒロリンの反応によりグリシジルアクリレートを合成する方法¹⁾もあるが、グリシジルメタクリレートの合成と同じように著者らはアクリル酸とエピクロルヒロリンとから直接

合成する方法²⁾により行った。沸点60~62°C/mmHg $n_D^{20}=1.4680$ の主溜分 (収率 50%) を得た。またGA 中のエポキシ基は HCl-DMF 法³⁾ にて定量し純度98%であることを確かめた。

2.2 GA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、水洗し無水ポウ硝にて一昼夜放置脱水後、ろ過して減圧蒸留し沸点 40~41.8°C/85mmHg 溜分を用いた。共重合はすべてガラス製重合管を用い塊状重合で行った。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ろ過後、数回メタノール洗浄しモノマーのにおいがなくなるまでくりかえし、55°Cにて減圧乾燥後、試料とした。



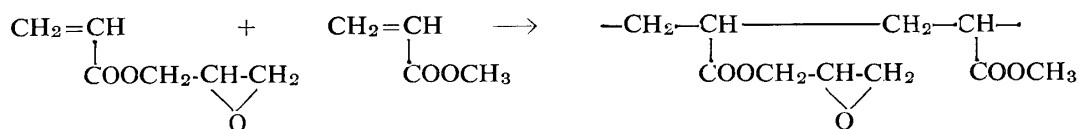
* 九州産業大学工学部工業化学科

** 工業化学科

2.3 GA 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 の主溜
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。

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

No.	Mole % in monomer		Polymer. time min	Polymer. rate wt%	Epoxy group %	Mole % in polymer	
	M ₁ (MMA)	M ₂ (GA)				m ₁ (MMA)	m ₂ (GA)
1	76.81	23.19	40	5.5	4.78	76.39	23.61
2	52.44	47.56	40	4.3	17.47	65.48	34.52
3	47.84	42.16	30	4.0	28.49	53.19	46.16
4	40.64	59.36	20	2.5	47.47	35.19	64.89
5	23.58	76.42	20	1.2	63.42	28.47	71.53
6	13.82	86.18	25	1.4	68.07	25.38	74.62

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

No.	Mole % in monomer		Polymer. time min	Polymer. rate wt%	Epoxy group %	Mole % in polymer	
	M ₁ (MA)	M ₂ (GA)				m ₁ (MA)	m ₂ (GA)
1	93.04	6.96	40	3.3	9.50	93.01	6.99
2	77.68	22.32	38	3.5	33.26	74.88	25.12
3	69.11	30.89	20	3.5	44.55	64.91	35.09
4	49.42	50.58	12	2.8	62.14	47.53	52.47
5	38.84	61.16	6	3.5	70.00	38.91	61.09
6	27.32	72.68	6	2.8	78.51	28.52	71.48

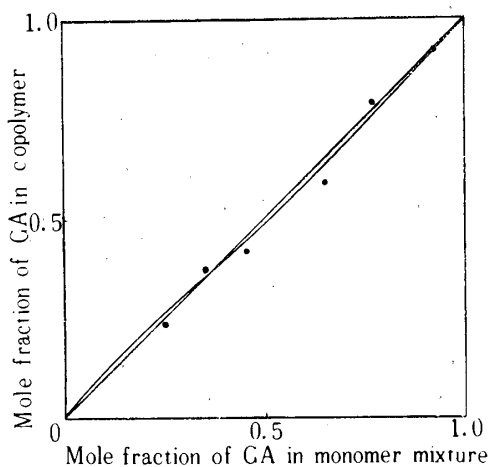


Fig. 1 Composition curve in MMA-GA copolymerization

Vol.22 No.3 (1972)

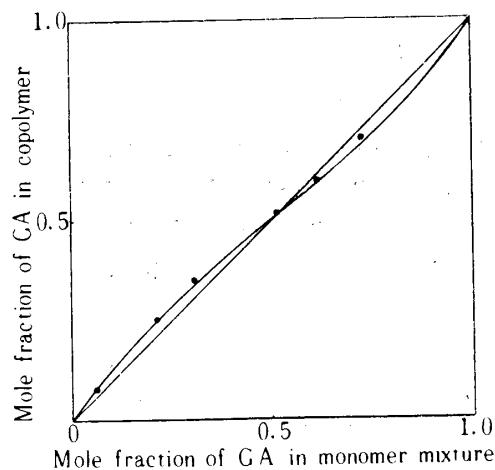


Fig. 2 Composition curve in MA-GA copolymerization

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

MMA-GA 共重合ならびに MA-GA 共重合においては曲線が非常に対角線に沿っていることから GA と MMA のモノマー組成とポリマー組成が殆んど等しく、また GA のモノマー組成とポリマー組成が殆んど等しい理想に近い共重合である。

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。

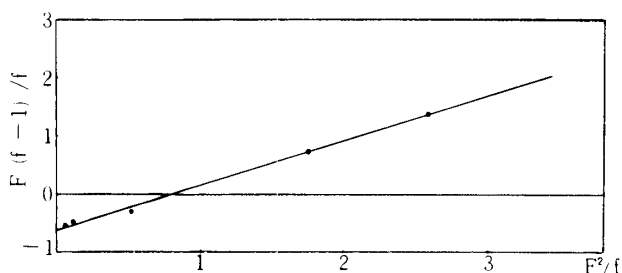


Fig. 3 Fineman-Ross plot in MMA-GA copolymerization

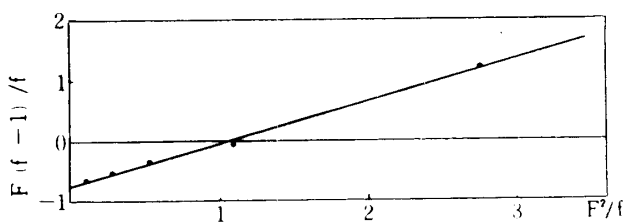


Fig. 4 Fineman-Ross plot in MA-GA copolymerization

Table 3 Monomer reactivity ratio

M ₁	M ₂	r_1	r_2	$r_1 r_2$
MMA	GA	0.69 ± 0.04	0.78 ± 0.05	0.53
MA		0.77 ± 0.04	0.83 ± 0.14	0.64

(Bulk polymerization at 60°C)

r_1, r_2 ならびに $r_1 r_2$ から判るとおり GA は MMA ならびに MA に対していづれも共重合性は極めて良好である。特に GA と MA の共重合においては、理想に近い交互共重合を行っていると考えられる。

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 GA の Q, e 値を求めると、

$$Q_2=1.12 \quad e_2=-0.34 \text{ (GA)}$$

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

$$Q_2=0.38 \quad e_2=-0.03 \text{ (GA)}$$

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

$$Q_2=0.53 \quad e_2=0.66 \text{ (GA)}$$

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)
村田, 藤崎, 津留: 山口大学工学部研究報告, 18, 35 (1967)
- 3) J. L. Jungnickel: 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. Poly. Sci., 54, 411 (1961)

(昭和46年12月15日受理)