The synthesis of Methacryloyloxymethyldimethylvinylsilan(MMDMVS) and copolymer of MMDMVS with Methyl Methacrylate

メタクリロイルオキシメチルジメチルビニルシランの合成及びメタクリル酸メチルとの共重合体合成

Naoto OOKI, Soichi INO and Yasuhiko SEKIMURA

Department of Applied Chemistry, Tokai University, 1117, Kitakaname, Hiratsuka, Kanagawa 259-12, JAPAN

TEL: 81-463-58-1211 (EXT. 4176), FAX: 81-463-58-8350

(Received 6, November 1997 Accepted 19, May 1998)

In order to improve adhesiveness of silicon rubber with acrylic resin, we tried to prepare a acrylic ester monomer containing Si-CH=CH₂ group. It was found that the reaction of chloromethyl dimethyl vinyl silan(CMDMVS) with sodium methacrylate(NaMA) at 50°C in DMSO for 18h gave MMDMVS in 78% yield. Further, the copolymerization of methyl methacrylate(MMA) with MMDMVS in the presence of azobisisobutyronitrile at 80°C for 7h in THF gave corresponding copolymer in which contains Si-CH=CH₂ group.

Key Words : Silicone rubber, Acrylic resin, Adhesive

I. INTRODUCTION

シリコンゴムは耐熱性、耐寒性に優れ、特に-60°Cから260°Cで十分なゴム状弾性を示すことから広い温度範囲で良好な材料である。更に生体内での影響が皆無に等しいなどの様々な特性を有している。近年では工業分野の他、医療材料としても活用されている。しかしながら、シリコンゴムはアクリル樹脂や各種金属に接着しないという欠点を有しており、接着性改善のために様々な研究がなされてきた。¹⁻³ そこで、本研究では、ポリシロキサン中の Si-H 結合と Si-CH=CH₂ 結合とが付加反応し、架橋を形成して硬化する¹⁻³ 付加型シリコンゴムに注目し、付加型シリコンゴムとアクリル樹脂とを接着させる可能性のあるポリマーの合成を行った。まず、Si-CH=CH₂ 結合を有するアクリルモノマーの合成条件について検討し、ついでこのモノマーと MMA とをラジカル重合し、共重合体を合成した。

II. EXPERIMENTAL

A. Synthesis of Methacryloyloxymethyldimethylvinylsilane

メタクリル酸のエタノール溶液に 16%水酸化ナトリウム水-エタノール溶液を反応させ、反応混合物をアセトン

中に滴下し、生じた沈殿物を吸引濾取し乾燥させ、メタクリル酸ナトリウム(以下 NaMA と略す)を得た。1L-4 つ口フラスコに DMSO⁴(600ml)と NaMA(26.4g, 244.2mmol)を加え回転子を入れた後、温度計、滴下管、還流冷却器を取り付け窒素置換した。更に、滴下管にクロロメチルジメチルビニルシラン(以下 CMDMVS と略す)(30.0g, 222.7mmol)と重合禁止剤の N-フェニル-1-ナフチルアミン(0.01g)を加え、攪拌しながら室温で 0.5 時間かけて滴下した後 50°Cで 18 時間攪拌した。反応混合物に蒸留水を加え攪拌した後、ジエチルエーテルで抽出し、飽和食塩水で 2 回洗浄した後、無水硫酸ナトリウムで乾燥し濃縮した。濃縮物を減圧蒸留(1mmHg, 38°C)し無色の液体のメタクリロキシメチルジメチルビニルシラン(以下 MMDMVS と略す)(32.0g, 173.7mmol, 78.0%収率)を得た。

B. Copolymerization of MMA and MMDMVS

重合用ガラスアンブル管中に MMA(2.17g, 21.68mmol)、MMDMVS (1.00g, 5.43mmol)、溶媒テトラヒドロフラン(14.78ml)、重合開始剤アゾビスイソブチロニトリル(0.0159g)を加えて窒素置換した後、封管し 80°Cで 7 時間加熱反応させた。反応物を多量のヘキサン中に滴下し

共重合物を沈殿させ、吸引濾取し減圧乾燥し共重合物 (2.30g, 重合率 72.60%)を得た。

III. RESULT AND DISCUSSION

A. Synthesis of MMDMVS

MMDMVS 3 の合成経路を Scheme 1 に示す。

NaMAとCMDMVSをDMSO溶媒中で反応させたところ目的化合物(MMDMVS)の生成を確認した。そこで反応条件について検討を行った。その結果をTable 1に示す。

TABLE 1. Synthesis of 3

Entry	1/ 2(eq.)	Solv.(ml)	Temp.(°C)	Time(h)	2/3 ^a
1	1.1	DMF(15)	30	4	96.5/3.5
2	1.1	DMSO(15)	30	4	69.5/30.5
3	1.1	DMSO(15)	30	12	35.9/64.1
4	1.1	DMSO(15)	30	18	48.9/51.1
5	1.1	DMSO(15)	40	12	30.9/69.1
6	1.5	DMSO(15)	40	12	33.1/66.1
7	1.1	DMSO(20)	40	18	34.3/65.7
8	1.1	DMSO(20)	50	18	7.4/92.6

a: Peak area ratio of 2 and 3 by GC.

Entry 1, 2 は溶媒について検討した。DMF は DMSO より NaMA に対する溶解性が低く、反応もほとんど進行しなかった。そこで以後この反応では DMSO を使用した。Entry 3 から 7 は NaMA の当量数、反応温度、反応時間を変化させて行った。しかしどの反応でもほとんど転化率に変化が見られなかった。Entry 8 では反応温度、反応時間を更に上げたところ大幅に反応が進行し、目的化合物 3 を収率 78.0% で得ることができた。また通算収率は 62.4% であった。

合成された MMDMVS の構造決定は、IR、¹H NMR で行った。

IR(neet, cm⁻¹): 1720(C=O), 1640(C=C), 1590(Si-C=C), 1160(C-O-C), 820(Si-C); ¹H NMR(300MHz, CDCl₃) δ 0.16(s, 6H), 1.93(t, J=1.5, 3H), 3.88(s, 2H), 5.50-5.52(m, 1H), 5.75(dd, J=19.5, 4.8, 1H), 6.02(dd, J=14.7, 4.8, 1H), 6.06-6.07(m, 1H), 6.14(dd, J=19.5, 14.7, 1H), ¹³C NMR(75MHz, CDCl₃) δ -4.224, 19.013, 57.327, 125.569, 134.087, 136.502, 137.073, 168.778

以上の結果から生成物が MMDMVS であることを確認

した。

この反応において DMSO が DMF より有効であったのは DMSO が NaMA に対して溶解性が高いためと思われる。Entry 8 の化合物 2 と 3 のガスクロマトグラフのピーク面積比から判断してこの反応はほぼ定量的に進行するものと考えられる。反応温度を 50 °C 以上にした場合、MMDMVS 中の二重結合の開裂が起こりラジカルが生成し、重合してしまう恐れがあるため反応温度についての検討はそれ以上行わなかった。反応温度 50 °C、反応時間 18 時間がこの反応において最適条件であった。

B. Copolymerization of MMA and MMDMVS

MMDMVS/ MMA 共重合体の合成経路を Scheme 2 に示す。

SCHEME 2. Copolymerization of MMA and MMDMVS

MMA と MMDMVS 3 とを種々の割合で混合し 80°C 7 時間で共重合を行った。合成したすべての共重合体は 70% 前後の重合率であった。MMA / MMDMVS 共重合物の同定は IR、¹H NMR で行った。

IR のチャートを Fig. 1 に、¹H NMR のチャートを Fig. 2 に示す。IR では、Si 原子に結合したビニル基 C=C による吸収が 1590cm⁻¹ に、エステル部 C=O に基づく吸収が 1720cm⁻¹ に確認できた。

¹H NMR では、0.2ppm 付近に Si-CH₃, 3.6ppm 付近に MMA 中の O-CH₃, 5.8 及び 6.1ppm 付近に Si-CH=CH₂ のプロトンピークが確認された。

FIG. 1. FT-IR Spectrum of MMDMVS/MMA copolymer

FIG. 2. ^1H -NMR Spectrum of MMDMVS/ MMA copolymer

以上の分析結果から重合物が MMA と MMDMVS との共重合体であることが確認された。

こうして合成した共重合体中の MMDMVS の含有率を調べるため蛍光 X 線分析により共重合体中の Si 原子の含有率を測定し、その結果をから共重合体中の MMDMVS の含有率(mol%)を求めた。その結果を Fig. 3 に示す。

Figure 3 より、これらの共重合体はランダム共重合をしていることがわかった。また、共重合体中の MMDMVS

FIG. 3. The content of MMDMVS in copolymer

の含有量が用いた両モノマー中の MMDMVS の含有量より多くなっていることから MMDMVS は MMA よりも成長ラジカルになり易く反応しやすいことがわかった。

IV. CONCLUSION

付加型シリコンゴムとアクリル樹脂とを接着させる接着剤の開発を目的として本研究を行い、次のような結果を得た。

1. 付加型シリコンゴム中の Si-H 結合と化学的に結合する可能性のある $\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 結合を有するアクリルモノマーの合成に成功した。最適条件は、NaMA:CMDMVS = 1.1:1 のモル比で 50°C 、18 時間の反応条件であり通算収率は 62.4%であった。
2. MMDMVS と MMA を種々の割合で混合しその共重合体の合成に成功した。また、この共重合体はランダム共重合をしていること、MMDMVS は MMA よりも成長ラジカルになり易く反応しやすいことが分かった。
3. Figure 1 から、今回合成した共重合体中には Si 原子に結合した $\text{CH}=\text{CH}_2$ 基が反応せず存在していることを確認した。

REFERENCES

- ¹ S. Uehara and H. Katuki, *J. J. Dent Mater*, 7 (5) 706-714 (1988)
- ² M. Kashima and H. Katsuki, *J. J. Dent Mater*, 10 (3) 319 - 327 (1991)
- ³ S. Uchiyama and H. Katsuki, *J. J. Dent Mater*, 11 (5) 719 - 725 (1992)
- ⁴ S. Yoneda, Z. Yoshida and K. Fukui, *Kougyoukagaku-kuzasshi*, 69 (4) 641 - 643 (1965)