メタクリル酸グリシジルのホモポリマー

UDC 542.952.63
:678.743.3
:547.422.2/391.3

およびコポリマーの熱硬化反応*

Thermosetting reactions of glycidylmethacrylate
homo and copolymers野 間 央 之**
NOMA Kaisi四十宮 竜 徳***
YOSOMIYA Ryutoku福 村 正***
FUKUMURA Tadasi木 谷 雅 晴***
KITANI Masaharu

要 旨

メタクリル酸グリシジルのホモポリマーおよびコポリマーの酸触媒による熱硬化反応を検討した。

(1) メチルエチルケトン 50% 含む溶媒中の GMA ホモポリマーを 120°C, 30 分熱処理する時, リン酸濃度 0.176 モル/l の触媒濃度で最も熱硬化性がよかった。

(2) ケトンの種類および量の硬化反応に及ぼす影響は, ケトン置換基の全炭素数の小なるもの程効果が大きい。アセトン>メチルエチルケトン>ジエチルケトン>n-ブチルケトン>ブチルエチルケトン

また全溶媒中のケトン濃度が 10% 以上になってもその効果は認められない。

(3) エポキシ反応率と熱処理時間の関係は, 直線関係にあり, 反応速度は残存エポキシ基に対し 2 次反応であつた。

(4) グリシジルメタクリレートコポリマーにリン酸をエポキシ基/リン酸 1.5 モル比加えて 150°C, 30 分熱処理するとすぐれた物理的性質, 化学的性質を示した。またリン酸を含んだコポリマーの貯蔵安定性もすぐれていた。

1. 緒 言

メタクリル酸グリシジル (GMA と略記) は反応性に富むエポキシ基を含むため, 近年熱硬化アクリル樹脂のコモノマーとして広く使われている。このエポキシ基の開環には通常, 鉍酸, 二塩基酸, 酸無水物, アミン類によっているが, その応用データの報告はきわめて少ない。鉍酸としてたとえばリン酸を用いて GMA 共重合物の熱硬化反応に関し 2, 3 の報告にもみられるように¹⁻³⁾, この場合溶剤中にケトンを含むことが必要条件であり, その硬化反応機構は次のように起こるものと予想される⁴⁾。

この硬化機構からも予想されるように, リン酸およびケトン濃度, またはその種類により硬化後の試料の性質にもかなり影響されるものと考えられる。われわれはこれらの知見を得るために本実験を行なったので簡単に報告する。

2. 試料と実験方法

GMA モノマーは市販品を窒素気流中で精留を繰り返す, 屈折率 $n_D^{25}=1.448$, 沸点 75°C/10 mmHg の留分の

昭 39. 2. 19 受理

* 本報を熱硬化アクリル樹脂に関する研究第 2 報とする。

** 京都大学工学部高分子化学教室

*** 高分子化学工業(株) 研究所

ものを用い、ケトンおよびリン酸は市販試薬一級品をそのまま実験に用いた。GMA のホモポリマーおよびコポリマーはベンゼンまたはトルエン溶液中（モノマー濃度 3.0 mol/l 以下）で、触媒として AIBN を用い重合温度 50°C にて常法に従い窒素置換封管重合により得たものを用いた。

硬化反応の目安は 所定条件下で熱処理した試料皮膜 (20×20×1 mm) をトルエン、トリクロロエチレン（トリクレンと略記）、市販ラッカーシンナー中に室温（約 21°C）で 24 時間浸し、その時の溶出率、重量膨潤度を次式より算出した。

$$\text{溶出率}(\%) = \frac{(\text{原試料重量}) - (\text{膨潤試料乾燥後重量})}{(\text{原試料重量})} \times 100$$

$$\text{重量膨潤度}(\%) = \frac{(\text{膨潤試料重量}) - (\text{原試料重量})}{(\text{原試料重量})} \times 100$$

さらに熱処理後の試料の赤外線吸収スペクトルより 910 cm^{-1} の吸収強度比を比較検討した。

3. 結 果

3.1 リン酸濃度の硬化反応に及ぼす影響

GMA ホモポリマーのトルエン-メチルエチルケトン (50/50) 混合溶液の試料に種々濃度のリン酸を加え、50°C で 1 時間予備乾燥を行なったのち 120°C で 30 分の熱

図-1.1 リン酸濃度と架橋効果の関係

図-1.2 リン酸濃度と架橋効果の関係

図-1.3 リン酸濃度と架橋効果の関係

図-2 エポキシ基とリン酸比率の架橋効果に及ぼす影響

図-3 エポキシ基とリン酸の比率とエポキシ基の吸光度変化

処理を行ない、各有機溶媒に対する溶出率、重量膨潤度を測定した結果を図-1.1~3 に示す。これらの図から明らかなようにいずれの有機溶媒の場合においてもリン酸濃度 0.176 mol/l の時、溶出率、膨潤度共に最小値を示し、この時のエポキシ基/リン酸（モル比）は図-2 に示すように約 1.5 の時最良の結果を得た。

また各試料の赤外線吸収スペクトルより 910 cm^{-1} の吸収強度比を求めると図-3、に示すようにエポキシ基/リン酸が 1.5 以上では吸収強度比はほとんど 0 であり、

エポキシ環はほとんど全部開環したものである。

またリン酸を過剰モル比使用した場合、試料皮膜中にリン酸が残存しているため溶出率、膨潤度に大きく影響したものと考えられる。

3.2 ケトンの硬化反応に及ぼす影響

先の硬化機構から推察されるように、最初リン酸エステルと環状ケタールが生成するが、この両者の生成比は

図-4 ケトン種類と架橋効果の関係

ケトンの量に影響される。またケトンの種類によっても環状ケタールの生成量にかなりの相異があるものと考えられる。今、ケトン類としてアセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、*n*-ブチルケトン、ブチルエチルケトンを使用し各ケトンを溶媒の 50 重量%用いて、リン酸 0.176 mol/l を加え 50°C で 60 分間予備乾燥の

図-5 溶出率とエポキシ基の吸光度におよぼすケトン量の影響

ち 120°C、30 分熱処理した試料をトリクレン中に 24 時間浸漬後、溶出率、膨潤度を測定した結果を図-4、に示すがケトンの種類により硬化反応にかなりの相異が表われている。熱硬化の効果に及ぼすケトン種類の影響は、

アセトン>メチルエチルケトン>ジエチルケトン>*n*-ブチルケトン>ブチルエチルケトンであり、ケトン置換基の全炭素数の小なるものほどその効果大であった。

さらにケトン量の影響について図-5、に示すように全溶媒中 10 重量%以上の濃度では、トルエンに対する溶出率、および赤外線吸収スペクトルの 910 cm⁻¹ の吸収強度比から硬化反応におよぼす顕著な相違はほとんど認められない。

図-6 熱処理条件の変化とエポキシ基消失率の関係

図-7 エポキシ反応率と処理時間の関係

3.3 熱処理条件の影響

種々の熱処理条件のもとで熱処理を行なった各種試料の赤外線吸収スペクトルの 910 cm⁻¹ の吸収強度比の変化よりエポキシ基消失率(反応率)と熱処理条件との関係を求めると、図-6、に示すように硬化反応は処理温度に大きく影響されていることが残りようである。これより処理時間と反応エポキシ量/残存エポキシ量との関係を求めると図-7、のようにほぼ直線関係を満足する。すなわち反応エポキシ量を x 、処理時間を t とすれば次の(1)式の関係がある。

図-8 エポキシ消失率に及ぼすケトン量と熱処理条件の影響

$$k_1 t = x / (1 - x) \quad \dots\dots\dots (1)$$

k_1 : 見かけの反応速度恒数

(1) 式を微分すれば

$$dx/dt = k_1 (1 - x)^2 \quad \dots\dots\dots (2)$$

このことはエポキシ基の反応速度は残存エポキシ量の2乗と比例関係にあり、酸触媒を用いた場合の硬化反応はエポキシ基に対し2次反応であることを意味する。

さらにケトン濃度の影響について、ケトン量と熱処理条件との関係を求めると図-8、に示すようにエポキシ基消失率はケトン濃度にほとんど影響されないことがわかる。このことは、このような熱硬化反応ではケトンも一種の触媒的作用として働くものと考えられる。

3.5 熱硬化性アクリル樹脂への応用

GMA を主成分とする種々組成のコポリマーをトルエン/メチルエチルケトン (80/20) 混合溶媒中 50°C で重合し、得られた試料にリン酸を (エポキシ量/酸) 1.5 モル比加えて、50 μ 厚軟銅板 (100×50 mm) にスプレー

表-1 熱硬化性アクリル樹脂の 2, 3 の応用試験例

モノマー		組成									備考
メタクリル酸グリシジル		19.2			17.7				14.5		モル %
アクリル酸エチル		40.4			38.1				35.5		
メタクリル酸メチル		40.4			44.2				50.0		
応用測定結果											
熱処理条件		(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)	(1) 130°C×30 分 (2) 150°C×30 分 (3) 170°C×30 分
物理性	硬 度	3H>	3 H	3H<	3 H	3 H	3H<	2H<	2H<	3H<	鉛筆 (三菱ユニ)
	ゴバン目	100	100	100	98	100	100	97	99	100	1 m/m ² クロスカット 100 ケ中, セロテープハクリ残目数
	エリクセン (mm)	6.5	7.0	7.0	6.5	6.7	6.7	5.4	6.5	7.0	ボンチ 14 mm ϕ
	耐衝撃	表 裏	○ ◎	◎ ◎	○ △	◎ ◎	◎ ◎	△ ×	◎ ○	◎ ○	500 g/lm
化学性	耐屈曲	表 裏	ミクロクラック OK	OK OK	OK OK	OK OK	OK OK	ミクロクラック OK	OK OK	OK OK	4 mm ϕ /180°
	耐熱水	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	80~85°C, 3 hr
学 性	耐酸	○	◎	◎	○	◎	◎	○	◎	◎	塩酸 (3%) 常温 72 hr
	耐アルカリ	○	◎	◎	△	◎	◎	△	○	◎	カセイソーダ (3%) 常温 27 hr
	耐汚染	赤 青 口紅	○ △ ◎	◎ ◎ ◎	△ × ◎	◎ ○ ◎	◎ ◎ ◎	○ × ◎	○ ◎ ◎	◎ ◎ ◎	マジックインキ 24 hr 資生堂
学 性	耐溶剤	ツヤビ ケ	OK	OK	ツヤビ ケ	OK	OK	ツヤビ ケ	OK	OK	醋ブチ/MIBK (20/80) 70 ストローク

注 1) 各試料平均 (4 ケ所) 膜厚 30 μ 2) 階段評価困難なものは OK 標示による

3) 階段記号標示は 5 点満点法による。◎ (5) ○ (4) △ (3) × (2) ×× (1)

塗装し種々の熱処理を行なったのちの塗膜性能試験結果を表-1, に示す。塗膜諸性能はペースモノマーとなるモノマーの種類によりかなり左右されるので、表-1からは熱処理条件を種々変化させた場合の硬化の効果の詳細は検討できないが、耐溶剤性、耐化学薬品などから 150°C×30 分の熱処理で十分効果があるように思われる。酸触媒を用いた場合、最も問題となる貯蔵安定性について 30°C と 20°C の明暗所に放置した 50 % 濃度の試料の経日粘度変化 (約 90 日間) は、いずれの場合にも顕著な差異はほとんど認められなかった。

付記：本実験にあたり御助言賜りました京都大学工学部高分子化学教室、松田一郎先生に深謝する。

文 献

- 1) A. E. Brachman, J. C. Fang : J. Org. Chem., 24, 1369 (1959)
- 2) U. S. P. 2, 692, 876
- 3) U. S. P. 2, 723, 971
- 4) J. A. Simms : J. Appl. Polym. Sci., 5, 58 (1961).
- 5) H. Dannenberg et al. : Anal. Chem., 28, 86 (1956)

刊行物紹介

159. 937. 51+535. 6+7. 017. 4

色彩学概論 三浦寛三著, 1963, 214×155 mm, 本文 34 字詰 27 行横組通し 216 ペ, 色図版 6 葉, さし図多数, 東京, 創文社, 淡青クロース装, 700 円。

光と視覚, 色帯 (スペクトル), 物体色, 色彩の三属性, 表色法, 原色と補色, 対比と同化, 色彩の感情, 調和色, 色彩と構成, 色の和名, 工業用色名, 色料について型の如くあっさりと述べた。創意, 創見などは期待するのが無理であろう。著者の一応の努力と要領のよさに敬意を表しておく。小, 中, 高校あたりの図工の先生方には歓迎されるであろう。(H-S)

532. 135 (05)

計量管理 [特集・粘度測定] 12 [10] (1963—10)

計量管理協会発行 コロナ社発売 170 円

粘度計雑感, 粘度計, 粘度標準液, 自動時間粘度計など 6 題目を収録。(H-S)

53. 081. 7(083)“1961”(058)“55”

物性定数 1 集 1963 化学工学協会編, 1963, 264×185 mm, 9+350 ペ, 東京, 丸善, 3500 円

前々年 (1961) 1 年間に発表された物性定数に関する世界各国の研究を, 物性別に系統的に紹介し, 測定値をなるべく原文のまま豊富に採録する。以後逐年刊行の予定。(H-S)

620. 193. 08-669. 1

Testing ferrous metals for corrosion resistance.

K. A. Chandler 編 (BISRA 腐食試験方法小委員会), 1962, 248×187 mm, 27 ペ, 図 10, London, The British Iron and Steel Research Association, 11 Park Lane, London, W. 1. 紙装かりとじ, 3 S. 6 d. 麻布の O 店では発注後半年もかかったうえ代金 1000 円を請求してきた。

試験片の調製, 実験室試験, 暴露試験, 実用試験, 腐食度の評定などについて要領概説。(H-S)

653. 8. 011. 2:159. 938

マーケティングのための心理測定 吉田正昭著, 1962-12-25, 213×155 mm, 通し 501 ペ, 索引なし, 東京, 日本能率協会刊, 2000 円

商品の価値とか顧客の好みとか, 心理学で扱われるような量の測定を論じたもの。序論 心理測定と人間行動, 本論 基礎的手法, I 統計以前の問題, II 閾と等価刺激, III 感覚尺度構成法, IV 感情・嗜好の実験美学, V 態度尺度構成法, VI 検査の理論, VII 因子分析法, VIII 行動・学習での量, IX 計画と分析, X 正規性の問題, XI 標本抽出と推定, 応用編 モチベーションリサーチ, I 価値の合成, II 嗜好の構成とペースナリティ, III 各業界を通じての一流会社のイメージ。(H-S) 665. 1/・3(021)(08)

油脂化学製品便覧 その便覧編集委員会編, 委員長土屋知太郎, 外委員 7 名, 執筆者 90 名, 1963-10-30, 218×155×65 mm, 8+1253+22 ペ, 各章の初めに茶色紙細目, 東京, 日刊工業新聞社刊, 42 字詰, 38 行, 5000 円。

製品便覧と言っても型録の寄せ集めではない。基礎編 (6 章), 製品編 (24 章), 資料編 (5 章) の 3 編と索引からなる。製品編 12 章には塗料用加工油脂, 漆, カンシュー殻油, 塗料そのもの, 印刷インキなどを収め, この章の編集者は浅原照三, 執筆者は小菅喜一, 田島裕穂, 日月紋次, 小川陸夫, 松井悦造, 山田貞吉, 生明京一郎の諸氏。色材関係の事項は他の諸章特に 15. 文房具用油脂などにも散見する。(H-S)

678. 026. 32-492. 2:66. 096. 5

Organic coating using the fluidised bed technique.

L. O. gilbert, Report No. 62-3183, 1962-9-20, 262×200 mm, iv+41 ペ, 図 7, Washington, D. C. Office of Technical Services, U. S. Dept. of Commerce, 紙装針金とじ, \$ 1. 25。

プラスチック粉の流体化層中に高温の被塗体を浸して融着塗膜を作る方法の原理, 利害, 装置, 材料, 実用目的, 操作法, 塗膜の欠陥および原因, 将来の見通しについて簡略に述べる。(H-S)