

메타크릴산 메틸-메타크릴산 혼성중합체와 메타크릴산 글리시딜의 附加反應

邊衡直 · 朴完彬 · 崔奎碩*

韓國原子力研究所 放射線化學研究室
*漢陽大學校 工大 工業化學科

(1979년 5월 8일 접수)

Addition Reaction of Methyl Methacrylate-Methacrylic Acid Copolymer with Glycidyl Methacrylate

Hyung-Chick Pyun, Wan-Bin Park and Kyu-Suck Choi*

*Radiation Chemistry Laboratory, Korea Atomic Energy Research Institute,
Seoul, Korea*

**Department of Industrial Chemistry, Hanyang
University, Seoul, Korea*

(Received May 8, 1979)

要約: 鹽化 벤질 트리에틸 암모늄 촉매 존재하에 메타크릴산 메틸-메타크릴산(MMA-MAA) 혼성중합체와 메타크릴산 글리시딜(GMA)의 反應에 대하여 檢討하고 메타크릴산 메틸-메타크릴산 글리시딜(MMA-GMA) 혼성 중합체와 메타크릴산(MAA)의 反應과 比較하였다.

MMA-MAA 혼성중합체와 GMA의 附加反應에서는 2次, MMA-GMA 혼성 중합체와 MMA의 反應은 1次 速度式에 따른다.

얻어진 데이터를 基礎로 하여 可能的 反應 機構를 提示하였다.

Abstract: The reaction of methyl methacrylate-methacrylic acid (MMA-MAA) copolymer with glycidyl methacrylate (GMA) in the presence of triethylbenzyl ammonium chloride as catalyst has been studied and compared with that of methyl methacrylate-glycidyl methacrylate (MMA-GMA) copolymer with methacrylic acid (MAA).

It was found that the addition reaction of MMA-MAA copolymer with GMA was in good agreement with second-order kinetics. The plausible reaction mechanism was presented on the basis of experimental data obtained.

緒 論

에폭시기는 反應성이 풍부하기때문에 骨格에 에폭시기를 갖는 아크릴 混成 重合體는 電子線 및 UV 硬化塗料, 粉體塗料, 에멀존塗料等 그 用途가 많다. 아크릴 混成 重合體는 合成時에 單位體의 種類와 不飽和基의 濃度를 變化시킴으로써 임의로 塗膜의 性質을 조절할 수 있는 장점을 가지고 있다.

특히 메타크릴酸 글리시딜과 다른 單位體와의 混成重合物을 不飽和酸과 反應시켜 얻어지는 prepolymer의 電子線 硬化에 대한 研究는 Nordstrum¹等에 의해서 처음으로 發表되었으며 지금까지 그 種類에 대한 特許도 多樣하다.

本 研究에서는 그 prepolymer 合成에 대한 基礎 實驗으로 MMA-MAA 混成 重合體와의 GMA 反應을 速度論的으로 다루고 이미 發表된 MMA-GMA 混成 重合體와 MAA의 反應²과 比較하여 그 反應機構를 考察하였다.

實 驗

試藥 및 試料의 合成

메타크릴酸 메틸(MMA), 메타크릴酸 글리시딜(GMA), 메타크릴酸(MAA)은 Merck 製, 合成用 試藥을 減壓 蒸溜하여 사용하였다.

디메틸 포름아미드(DMF), 벤젠, 톨루엔은 Wako 製 1 級試藥用을 그대로 사용하였다.

鹽化 벤질 트리에틸 암모늄(TEBAC)의 合成 鹽化벤질 3.27, 트리에틸 아민 3.43, 아크릴酸 에틸 1.14, 디메틸 포름아미드 2.8의 比로 섞어 1시간 동안 還流시킨 후 과량의 벤젠으로 씻어 내어 減壓 乾燥하여 사용하였다³.

MMA-GMA 및 MMA-MAA 混成 重合體의 合成

Pyrex 製 樹脂 合成用 反應器를 사용하여 重量比로 1%의 過酸化 벤조일(B. P. O)이 含有되어 있는 MMA와 GMA 또는 MMA와 MAA 混合 溶液을 80°C의 벤젠 또는 톨루엔 中에 5~6시간 동안 滴下시키면서 重合시킨 후 重合

物을 메타놀에 沈殿시킨 다음 그 重合物을 50°C에서 減壓 乾燥하여 사용하였다.

混成重合體의 酸 및 에폭시 含量的 測定

混成重合體 中에 含有되어 있는 酸 및 에폭시의 含有量은 鹽化 피리딘-피리딘 法⁴으로 구했다.

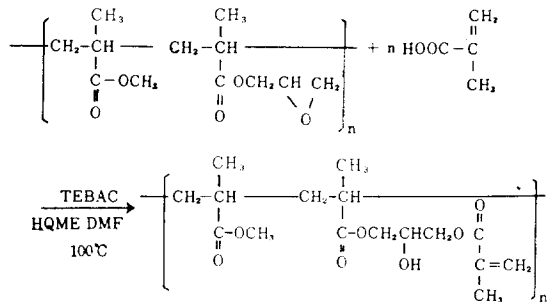
混成重合體의 固有粘度的 測定

30°C DMF 溶中에서 Cannon-Fenske 粘度計를 사용하여 測定하였다.

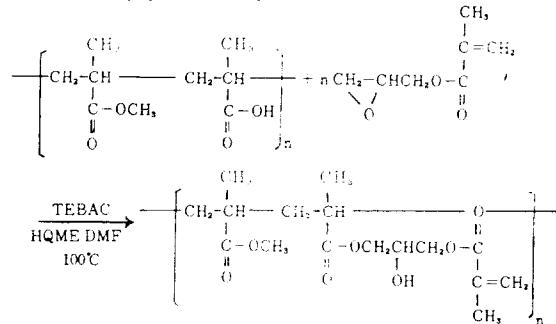
MMA-GMA 混成 重合體와 MAA 또는 MMA-MAA 混成重合體와 GMA의 反應速度的 測定

Pyrex 製 樹脂 合成用 反應器를 사용하여 恒溫水槽 中에서 DMF에 混成 重合體를 溶解시킨

(1) MMA-GMA Copolymer with MAA



(2) MMA-MAA Copolymer with GMA



다음 所定量的 MAA 또는 GMA와 그 單位體에 대해서 1000ppm의 hydroquinone monomethyl ether(HQME)를 加하고 攪拌시키면서 위와 같은 反應式에 의거 反應시켰다.

反應速度的 測定은 메타놀性 苛性소다溶液으로 殘存하는 未反應酸을 定量하여 試料 100g 中에 포함하고 있는 酸의 當量으로 나타내었다.

Table I. Acrylic Copolymers Synthesized under Various Conditions

Copolymer composition (Sample No.)	Mole ratio in monomer feed	Epoxy content (eq/100g) in copolymer	Acidity (eq/100g) in copolymer	Polymer composition in mole ratio	Intrinsic viscosity
MMA-GMA (1)	1 : 1	0.4117 (242.89)	—	1 : 0.6998	0.45
MMA-GMA (2)	1 : 0.5	0.2815 (355.23)	—	1 : 0.3910	0.63
MMA-MAA (1)	1 : 0.2	—	0.2311	1 : 0.3005	1.07
MMA-MAA (2)	1 : 0.4	—	0.3212	1 : 0.4731	0.42
MMA-MAA (3)	1 : 0.5	—	0.3979	1 : 0.6589	0.37
MMA-MAA (4)	1 : 1.5	—	0.6394	1 : 1.7736	0.90

Monomer mixture containing the BPO was fed into benzene or toluene at a constant rate.

實驗結果

混成重合體 合成時의 單位體의 組成, 몰比, 合成된 混成重合體의 酸 또는 에폭시의 含量, 固有粘度는 Table I 과 같다.

MMA-GMA 混成重合體는 비닐系 溶媒에 可溶性이나 MMA-MAA 混成 重合體는 粉末狀態로서 스티렌等 비닐系 溶媒에 不溶性이었다.

反應溫度 95°C에서 DMF 溶媒中 TEBAC 觸媒와 MMA-MAA 混成 重合體의 濃度를 一定하게하고 混成 重合體의 酸度에 해당하는 GMA와 反應시켰을 때 結果는 Fig. 1 과 같다.

混成重合體중의 酸의 含有量이 클수록 初期의 反應은 급격히 進行하며 反應 5 시간 후에는 酸의 減少는 거의 一定하였다. 反應은 2次 速度式에 의거하여 plot 하면 直線關係를 나타내며 그때의 反應 速度 常數는 $5.2 \times 10^{-2} l/mol \cdot min$ (No. 4), $4.5 \times 10^{-2} l/mol \cdot min$ (No. 5), $4.3 \times 10^{-2} l/mol \cdot min$ (No. 6), $4.2 \times 10^{-2} l/mol \cdot min$ (No. 7) 으로 세 混成 重合體의 酸도와 固有粘度에 관계없이 거의 一定한 값을 나타내었다.

한편 混成重合體 No. 3를 取하여 그 混成重合體, 觸媒, 混成重合體中 酸의 含量에 해당하는 GMA의 濃度를 一定하게하고 反應溫度를 85°C, 95°C, 105°C로 變化시키면서 進行시켰을 때의 結果를 Fig. 2에 나타내었다.

역시 2次反應에 해당하며 이때의 反應速度常數는 각각 $1.8 \times 10^{-2} l/mol \cdot min$ (85°C), $4.5 \times 10^{-2} l/mol \cdot min$ (95°C), $6.4 \times 10^{-2} l/mol \cdot min$

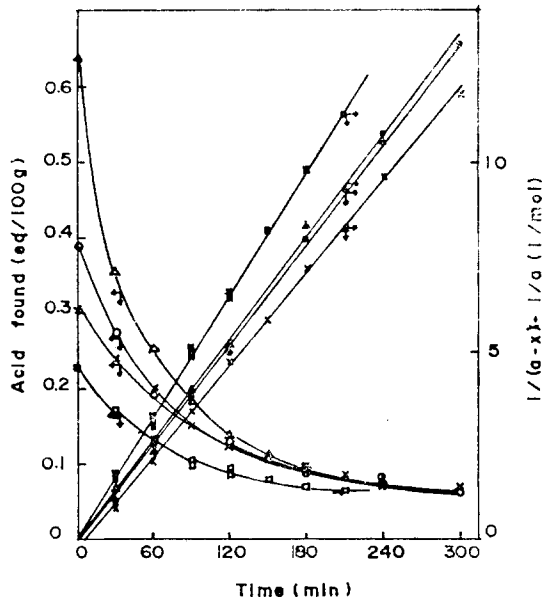


Figure 1. Reaction of MMA-MAA copolymer with GMA at 95°C. Copolymers No. (□ : 1, x : 2, ○ : 3, △ : 4). TEBAC : 1.6g, copolymer : 40g, HQME : 1000 ppm to the weight of GMA, DMF : 400ml. Black symbols designate second-order plots of the reaction.

(105°C)이었고 이때의 活性化 에너지는 10.9 kcal/mol 이었다.

Fig. 3는 觸媒 TEBAC의 濃度의 影響을 나타낸 것으로서 反應溫度 95°C에서 混成重合體와 GMA의 濃度를 一定하게 하고 觸媒濃度를 變化

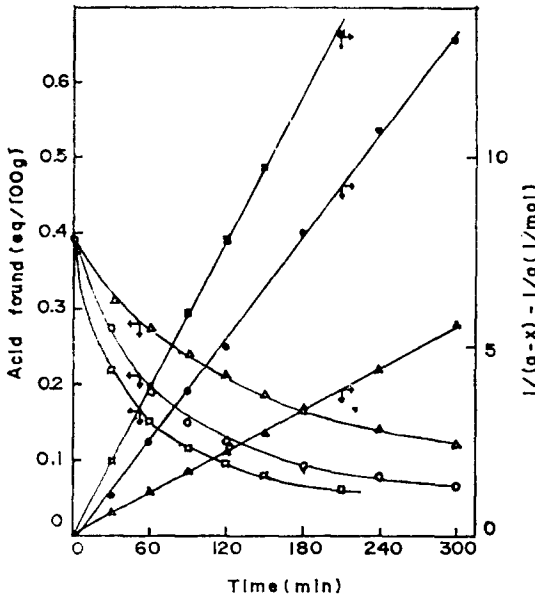


Figure 2. Effect of temperature on the reaction of MMA-MAA copolymer (No. 3) with GMA (\square : 105°C, \circ : 95°C, \triangle : 85°C). Copolymer (No. 3) : 40g, GMA : 21.86g, HQME : 1000ppm to the weight of GMA, TEAC : 1.6g, DMF : 400ml. Black symbols designate second-order plots of the reaction.

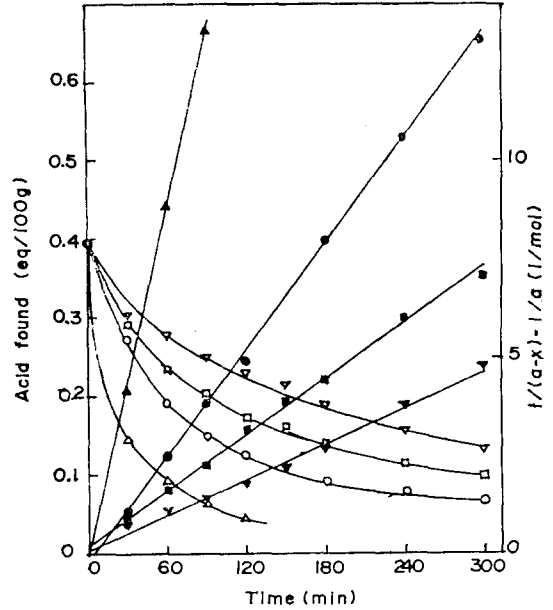


Figure 3. Reaction of MMA-MAA copolymer (No. 3) with GMA at various catalyst concentrations at 95°C (∇ : 0.4g, \square : 0.8g, \circ : 1.6g, \triangle : 3.2g). Copolymer (No. 3) : 40g, GMA : 21.86, HQME : 1000 ppm to the weight of GMA, DMF : 400ml. Black symbols designate second-order plots of the reaction.

시키면서 反應시킨 結果이다.

이때의 反應 速度 常數는 각각 4.5×10^{-2} l/mol·min (0.4g), 7.0×10^{-2} l/mol·min (0.8g), 13.5×10^{-2} l/mol·min (1.6g), 15.0×10^{-2} l/mol·min (3.2g)이었다. 또한 反應初期의 速度 常數와 TEAC의 濃度는 直線關係를 나타내는 것으로 보아 이 反應은 觸媒 TEAC 濃度에 1次에 比例함을 알 수 있었다(Fig. 4).

反應次數를 決定하기 위하여 GMA의 濃度の 變化를 無視할 수 있도록 GMA의 初期濃度を 크게하고 混成 重合體의 濃度を 變化시키면서 反應시켰다. Fig. 5에 나타낸 바와같이 反應初期의 速度常數와 混成 重合體중 酸의 濃度は 直線關係를 나타내어 共重合體 濃度の 1次에 比例함을 알 수 있었다.

그러나 MMA-GMA 混成重合體와 MAA의

反應에서는 (Fig. 6) Fig. 1에서와 同一한 條件下에서 反應시켰을 때 1次反應에 해당되며 그때의 反應速度常數는 각각 6.3×10^{-3} l/mol·min (No. 1), 7.0×10^{-3} l/mol·min (No. 2)이었다.

따라서 TEAC를 觸媒로 하는 DMF 중의 MMA-MAA 混成重合體와 GMA의 反應은 TEAC, 混成重合體, GMA 濃도에 각각 1次에 比例하였다.

$$-d[\text{GMA}]/dt = k_1[\text{TEAC}][\text{MMA-MAA}][\text{GMA}]$$

한편 MMA-GMA 混成重合體와 GMA의 反應은 本 實驗에서는 反應次數를 決定하지 않았으나 西久保等²의 報告에 의하면 TEAC와 MMA-GMA 混成重合體 濃도에 각각 1次에 比例한다.

$$-d[\text{GMA}]/dt = k_2[\text{TEAC}][\text{MMA-GMA}]$$

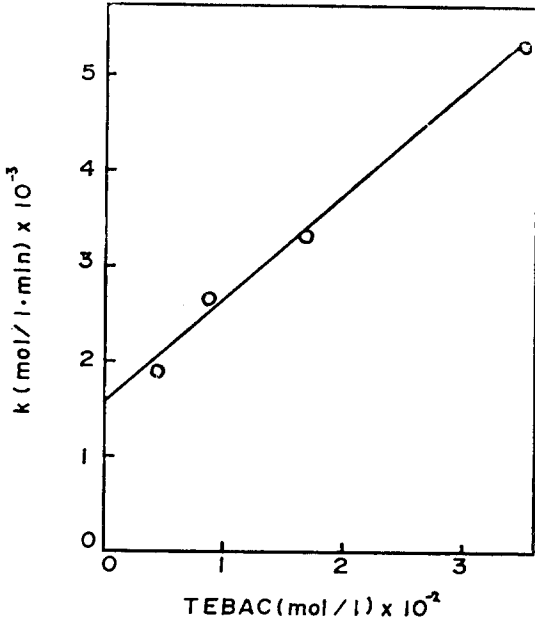


Figure 4. The rate constant of the reaction as a function of catalyst concentrations. Copolymer (No. 3) : 40g, GMA : 21.86g, HQME : 1000 ppm to the weight of GMA, DMF : 400mL.

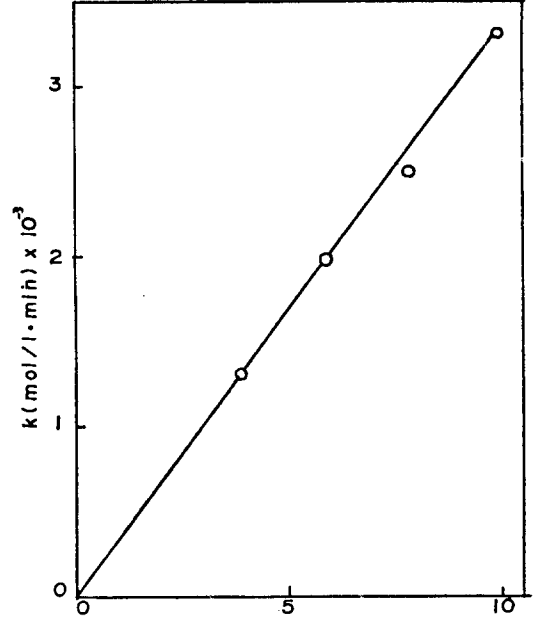


Figure 5. Determination of the order of the reaction with respect to MMA-MAA copolymer (No. 3). GMA : 21.86g, TEBAC : 1.6g, HQME : 1000 ppm to the weight of GMA, DMF : 400mL.

考 察

에폭시기를 갖는 低分子 化合物과 카르복실酸類와의 附加反應에 대한 研究는 비교적 많이 報告되어 있으나^{5~11} 에폭시기를 갖는 아크릴 混成重合體와의 反應에 대한 研究는 대단히 적고 M. Yoshino 等¹², 西久保等の 간단한 報告가 있을 뿐이다.

西久保等은 TEBAC 觸媒 存在下에 MMA-GMA 混成重合體와 酸類와의 反應은 前記한 바와같이 1次 反應에 해당된다는 것을 報告한 바 있고 上島等¹¹은 4級 암모늄 鹽 觸媒存在下에서 安息香酸과 페닐글리시딜 에틸의 反應은 1次 反應 이라고 하고 다음과 같은 反應機構를 提案하였다.

前記한 바와같이 同一한 에폭시기와 酸의 反應임에도 불구하고 MMA-GMA 混成重合體와 MAA 의 反應은 1次, MMA-MAA 混成重合體

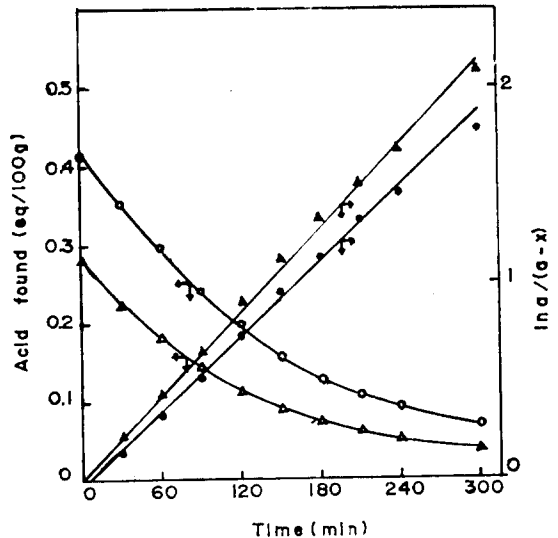
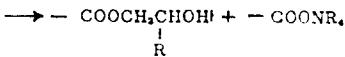
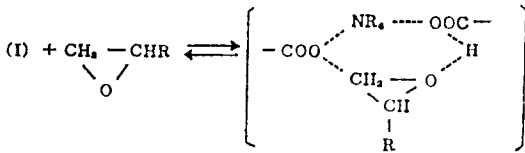
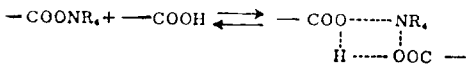


Figure 6. Reaction of MMA-GMA copolymers with MAA at 95°C. Copolymers No. (○ : 1, △ : 2). Copolymer : 40g, TEBAC : 1.6g, HQME : 1000 ppm to the weight of GMA, DMF : 400mL. Black symbols designate first-order plots of the reaction.



와 GMA의 반응은 2차 반응에 해당되는 것일 위의 반응機構에 基礎를 두고 설명한다면 다음과 같이 생각된다.

MMA-GMA 混成重合體와 MAA의 반응에서 MAA는 DMF 溶媒中에서 溶解되어 있어 水素結合을 形成하기 쉽고 따라서 1의 반응에서 平衡은 오른쪽으로 進行하며 [1]의 濃度는 $-\text{COONR}_4$ 濃度에 의해서 決定되고 反應速度式은 암모늄鹽과 MMA-GMA 混成重合體의 2次式이 된다. 여기서 암모늄鹽의 量이 매우 적으면 混成重合體의 1次式이 되어 西久保等이나 上島等の 報告와 같은 結果가 됨을 示唆한다.

그러나 MMA-MAA 混成重合體와 GMA의 반응에 있어서는 카르복실基가 混成重合體 骨格中에 固定되어 있어 1의 반응이 進行되기 위해서는 混成重合體에 매달린 이웃 카르복실基 사이 또는 骨格과 骨格의 카르복실基 사이에 이루어져야하기 때문에 反應은 前者보다 逆反應이 크다고 생각된다. 따라서 1의 반응은 암모늄鹽과

酸 즉 MMA-MAA 混成重合體 濃度에 의존되며 全反應速度는 암모늄鹽, 混成重合體, GMA의 3次가 되며 觸媒의 濃度를 無視하면 2次反應이 되는 것으로 思考된다.

引用 文 獻

1. J. D. Nordstrum and J. E. Hinsch, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.*, **9**, 155 (1970).
2. 西久保忠臣等., 日本高分子論文集., **32**, 604 (1975).
3. Japan Pat., **21**, 022(1966).
4. Robert E. Burge, Jr., and Bradford P. Geyer, "Analytical Chemistry of Polymers", Vol. 12, Part 1, 139, Gordon M. Kline, Interscience Publishers Inc., N. Y., U. S. A., (1963).
5. S. Leon and W. John', *Ind. Eng. Chem.*, **48**, 91(1956).
6. J. N. Bronsted and M. Kilpatrick, *J. Amer. Chem. Soc.*, **51**, (1929).
7. 酒井鎮美等., 日工化., **64**, 2159(1961).
8. H. Kakiuchi and Y. Tanaka, *J. Org. Chem.*, **31**, 1559 (1966).
9. 久馬達夫等., 日工化, **70**, 169(1967).
10. 上島亮, 宗像秀明, 日工化, **71**, 1183 (1968).
11. 上島亮, 宗像秀明, 日工化, **8**, 1496.
12. M. Yoshino et al., *J. Paint Technol.*, **44**, 116(1972).