

메타크릴산과 메타크릴산 글리시딜의 반응

朴 完 彬

釜山産業大 化學科

(1983년 5월 31일접수, 1983년 7월 8일 심사완료)

要約: 메타크릴산(MAA)과 메타크릴산 글리시딜(GMA)과의 반응을 triethylbenzyl ammonium chloride(TEBAC) 촉매 존재하에서 반응시키고 속도론적으로考察하였다. 반응은 $-d[\text{MAA}]/dt = k[\text{TEBAC}][\text{GMA}]$ 에 해당하였고 활성화에너지는 16.4 Kcal/mole이었다. 이 반응에서 cetyltrimethyl ammonium bromide(CTMAB)와 TEBAC는 효과적인 촉매임을 알수 있었다. 얻어진 데이터를 기초로 하여 가능한 반응機構를 檢討하였다.

1. 緒 論

알코올類, 페놀類, 카르복실酸類, 아민과 같은 活性水素를 갖고있는 化合物들과 에폭시 化合物과의 反應은 많은 研究者들에 의해서 다른 觀點에 의해서 研究되어왔다. 이 중에서 카르복실酸類와 에폭시基를 갖는 低分子 化合物과의 附加反應에 대한 研究는 비교적 많이 報告되어 있고¹⁻⁷ 아크릴 共重合體와의 反應은 M. Yoshino⁸, 邊等⁹, 西久保等¹⁰에 의해서 研究되었다.

그러나 反應條件, 에폭시와 카르복실酸 化合物의 種類, 촉매, 溶媒 등에 따라서 그 反應機構는 다르게 報告되어 있다. 특히 4次 암모늄鹽을 촉매로 한 비교적 詳細한 研究는 上島等⁷에 의해서 이루어 졌다.

한편 末端에 비닐基를 갖는 多官能性 모노머는 UV 및 電子線硬化 塗料를 비롯하여 각종 플라스틱의 架橋劑 등에 利用되며 最近 著者等¹¹은 耐水性 에틸렌塗料의 架橋促進劑로서도 利用 가능한 것을 發表한 바 있다.

이 多官能性 모노머를 습합 하는데는 여러가

지 方法이 있겠으나 本研究에서는 비교적 合成法이 간단한 酸과 에폭시 化合物과의 反應을 試圖하였다.

즉 메타크릴산과 메타크릴산 글리시딜을 4次 암모늄鹽인 triethylbenzyl ammonium chloride를 촉매로 하여 反應시켜 2-hydroxypropyl dimethacrylate (2-HPDM)을 合成하고 속도론적으로 考察하여 經驗式과 比較하였다.

2. 實 驗

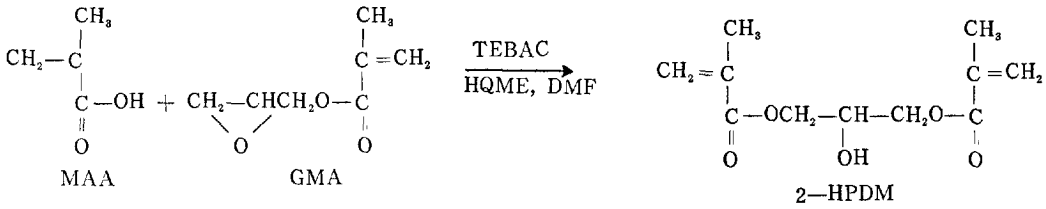
2-1. 試藥 및 試料

메타크릴산(MAA), 메타크릴산 글리시딜(GMA)는 Merck製 合成用 試藥을 減壓蒸溜하여 사용 하였다.

N,N-디메틸포름아미드(DMF), cetyltrimethyl ammonium bromide(CTMAB), pyridinium chloride는 Wako製 1級試藥, hydroquinone monomethyl ether(HQME)는 Merk製 試藥을 그대로 사용 하였다.

鹽化벤질 트리에틸 암모늄(TEBAC), 鹽化벤질 3.27, 트리에틸 아민 3.43, 아크릴산 에틸 1.14, DMF 1.14, 의 무게의 比로 섞어 1時間동

메타크릴산과 메타크릴산 글리시딜의 반응



안 還流시킨 후 過量的 벤젠으로 씻어내어 減壓 乾燥하여 사용하였다¹².

MAA와 GMA의 反應速度的 測定

所定量的 MAA, GMA, HQME(反應物에 대하여 1,000 ppm)을 DMF에 녹인 溶液을 還流冷却 管이 부착된 250ml의 플라스크에 넣고 反應直前에 TEBAC 觸媒를 녹인후 一定溫度로 유지된 oil bath 上에 넣어 反應開始 時間으로 하였다.

즉 아래와 같은 反應式에 의거 反應시켰다.

反應速度的 測定은 에타놀性 苛性소다 溶液으로 殘存하는 未反應酸을 定量하여 1l 當 含有하고 있는 酸의 物數로 나타내었다.

3. 實驗結果 및 考察

Table 1에는 MAA와 GMA를 각각 0.5 mole/l로 一定하게 하고 2%(0.01 mole/l)의 TEBAC 觸媒를 加하여 反應溫度 100°C에서 反應 시켰을때의 結果를 나타내었다.

여기서 重合禁止劑로서 HQME를 反應物에 對해서 1,000 ppm을 加하였다. 反應初期의 酸은 급격히 減少하고 있으며 4時間 후에는 약 80%의

Table 1. The Reaction of MAA with GMA in the Presence of TEBAC as Catalyst. MAA : 0.5mol/l, GMA : 0.5mol/l, TEBAC : 0.01mol/l, HQME : 1,000ppm to the Weight of Reactant, Temp. 100°C, Solvent : DMF.

Time(min)	MAA (mol/l)	In a/(a-x)	1/(a-x)-1/a
0	0.473	0	0
30	0.367	0.252	0.607
60	0.294	0.481	1.306
90	0.237	0.688	2.092
120	0.196	0.878	2.975
150	0.165	1.053	3.947
180	0.135	1.243	5.250
210	0.117	1.391	6.382
240	0.094	1.609	8.457

反應率을 나타내고 있다. 反應時間에 따른 未反應 MAA의 量을 同물比의 1次 및 2次 速度式에 代入한 값을 아울러 나타내었다.

이 값을 反應時間에 따라 1次速度式에 의거하여 플롯트 하면 直線關係를 나타내고 2次速度式에 의거하여 플롯트 하면 曲線으로 나타나는 것으로 보아 이 反應은 1次反應임을 알 수 있었다 (Fig.1).

한편 MAA, GMA 및 TEBAC의 濃度를 一定하게 하고 反應溫度를 80°C, 90°C, 100°C, 110°C로 變化시키면서 反應을 進行시켰을때의 結果를 Fig.2에 나타내었다.

反應溫度가 增加할수록 反應은 빨리 進行되

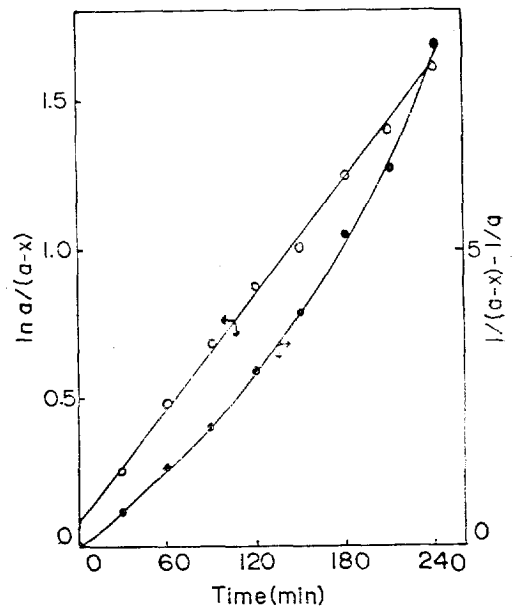


Fig. 1. First and second-order plots for the reaction of MAA and GMA in the presence of TEBAC as catalyst. MAA : 0.5 mol/l, GMA : 0.5mol/l, TEBAC : 0.01 mol/l, HQME : 1,000ppm to the weight of reactant, Temp. : 100°C, Solvent : DMF.

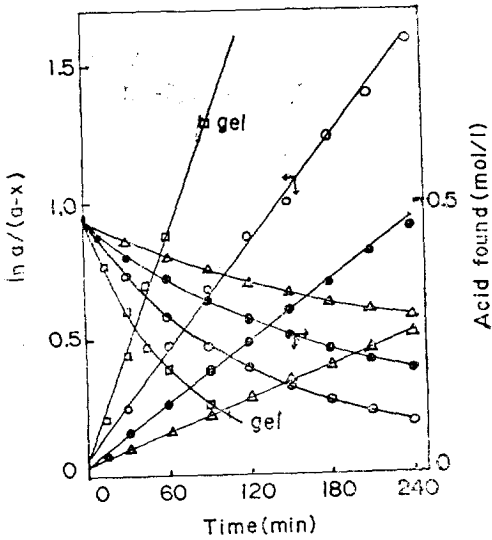


Fig. 2. First-order plots for the reaction of MAA and GMA at various temperatures (Δ : 80°C, \bullet : 90°C, \circ : 100°C, \square : 110°C) MAA: 0.5mol/l, GMA: 0.5mol/l, TEBAC: 0.01mol/l, HQME: 1,000ppm to the weight of reactant, Solvent: DMF.

있으나 溫度 110°C에서는 反應時間 90분이 지난 후에는 反應物이 젤狀으로 되어 反應을 더욱 進行시킬 수 없었다. 이 反應物은 DMF 등 極性溶媒에 잘 녹지않는 것으로 보아 3次元 網狀構造를 形成한 것으로 생각되며 이 溫度에서 反應

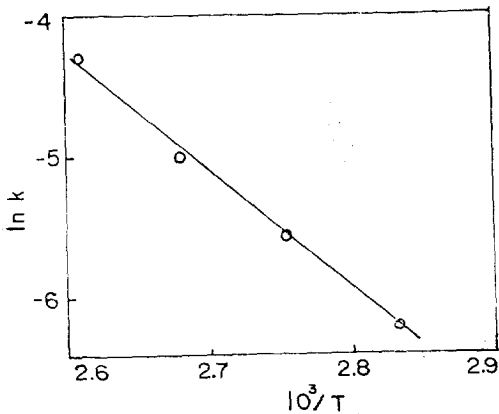


Fig. 3. The effect of temperature. MAA: 0.5 mol/l, GMA: 0.5mol/l, TEBAC: 0.01 mol/l, HQME: 1,000ppm to the weight of reactant, Solvent: DMF.

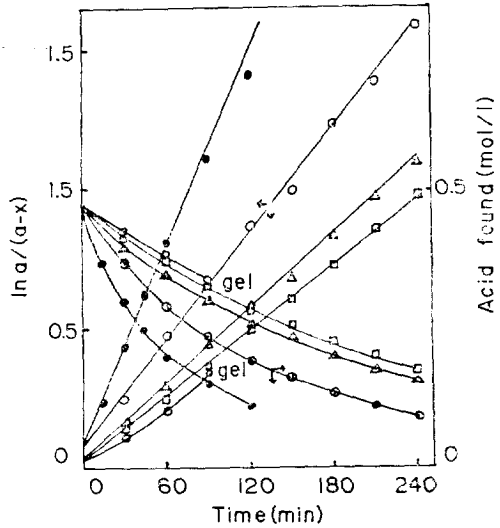


Fig. 4. First-order plots for the reaction of MAA and GMA at various catalyst concentration at 100°C (\odot : non, \square : 2.5×10^{-3} mol/l, Δ : 5×10^{-3} mol/l, \circ : 1×10^{-2} mol/l, \bullet : 2×10^{-2} mol/l). MAA: 0.5 mol/l, GMA: 0.5mol/l, HQME: 1,000 ppm to the weight of reactant, Solvent: DMF.

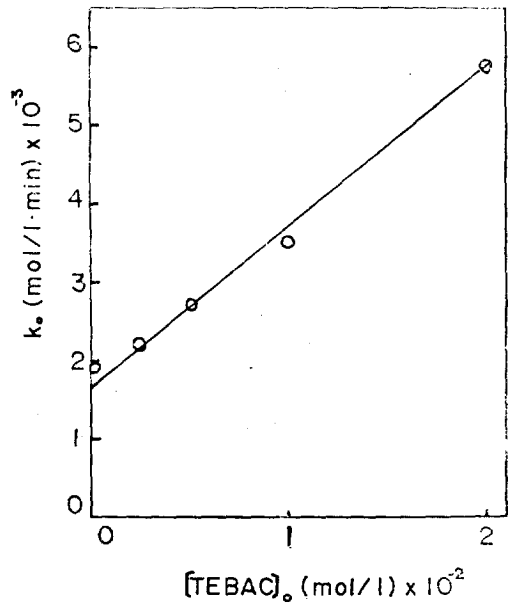


Fig. 5. The rate constant of the reaction as a function of catalyst concentrations at 100°C. MAA: 0.5mol/l, GMA: 0.5mol/l, HQME: 1,000ppm to the weight of reactant, Solvent: DMF.

시키기 위해서는 더 많은 HQME의 量이 必要하다고 생각된다.

역시 1次速度式에 의거하여 플롯 하던 直線을 나타내며 이때의 反應速度定數는 각각 $2 \times 10^{-3} \text{min}^{-1}$ (80°C), $3.75 \times 10^{-3} \text{min}^{-1}$ (90°C), $6.41 \times 10^{-3} \text{min}^{-1}$ (100°C), $1.35 \times 10^{-2} \text{min}^{-1}$ (110°C) 이었고 Arrhenius 式으로 부터 計算된 活性化 에너지는 16.4Kcal/mole 이었다(Fig.3).

Fig.4는 觸媒 TEBAC의 濃度の 影響을 나타낸 것으로 反應溫度에 100°C 에서 MAA와 GMA의 濃度を 一定하게 하고 觸媒濃度を 變化 시키면서 反應시켰을 때의 結果이다.

TEBAC의 量이 增加 함에 따라 反應速度는 增加하였고 無觸媒下에서도 反應이 進行되나 反應時間 90分후에는 凝胶됨을 알 수있었다. 反應速度定數는 $3.95 \times 10^{-3} \text{min}^{-1}$ ($2.5 \times 10^{-3} \text{mole/l}$) $4.54 \times 10^{-3} \text{min}^{-1}$ ($5 \times 10^{-3} \text{mol/l}$), $6.37 \times 10^{-3} \text{min}^{-1}$ ($1 \times 10^{-2} \text{mol/l}$), $1.1 \times 10^{-2} \text{min}^{-1}$ ($2 \times 10^{-2} \text{mole/l}$)이었다. 또 反應初期의 速度定數와 TEBAC 濃度は 直線關係를 나타내는 것으로 보아 이 反應은 觸媒 TEBAC 濃度の 1次에 比例함을 알 수 있었다(Fig.5).

Fig.6는 MAA의 反應次數를 決定하기 위하여 TEBAC 觸媒의 濃度を 一定하게 한 가운데 GMA의 濃度を 無視할 수 있도록 GMA의 濃度は MAA에 比하여 크게하고 MAA의 濃度を 變化 시키면서 反應시킨 結果이다.

反應時間과 MAA의 殘存量은 直線關係를 나타내어 反應은 MAA에 대하여 0次임을 나타내어 주고 있다. 또한 이 直線은 MAA의 初期濃度を 變化시켜도 이들 直線은 각각 平行한 것으로 보아 이 反應에서 酸 濃度は 關係가 없음을 알 수 있었다.

GMA의 反應次數를 決定하기 위하여 역시 TEBAC 觸媒의 濃度を 一定하게 하고 MAA의 濃도를 GMA에 比하여 크게 하고 GMA의 濃도를 變化시키면서 反應 시켰다. Fig.7에 나타낸

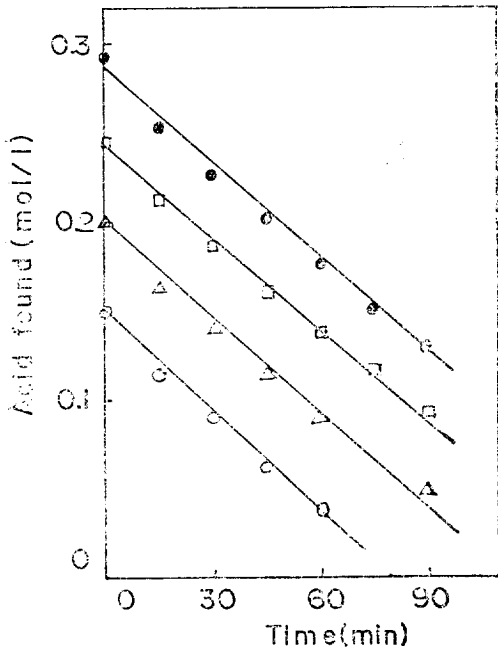


Fig. 6. Determination of the order of the reaction with respect to MAA. GMA : 1mol/l, MAA : (○ : 0.15mol/l, △ : 0.2mol/l, □ : 0.25mol/l, ● : 0.3mol/l), TEBAC : 0.01mol/l, HQME : 1,000ppm to the weight of reactant, Temp. 80°C , Solvent : DMF.

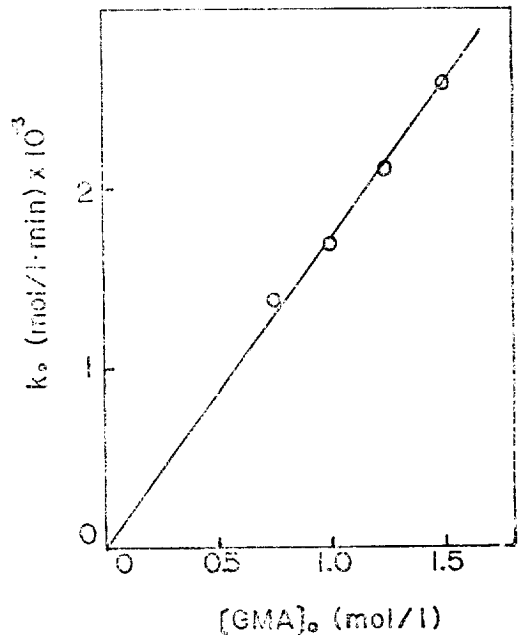
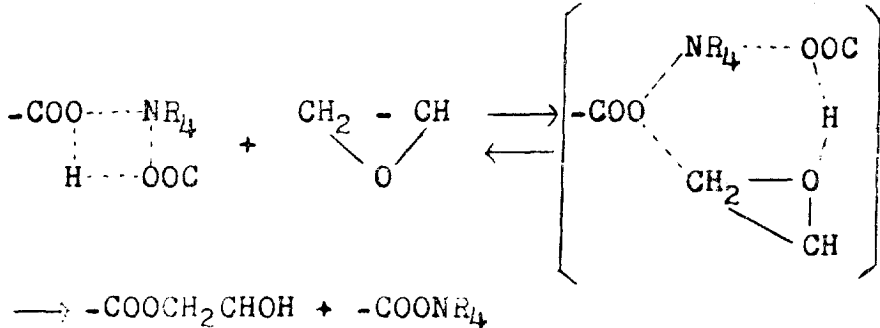
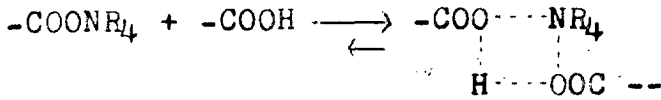


Fig. 7. Determination of the order of the reaction with respect to GMA. MAA : 0.3 mol/l, TEBAC : 0.01mol/l, Temp. 80°C HQME : 1,000ppm to the weight of reactant, Solvent : DMF.



바와 같이 反應初期의 速度定數와 GMA의 濃度는 直線關係를 나타내어 GMA 濃度에 1次에 比例함을 알 수 있었다.

따라서 TEBAC를 觸媒로 하는 DMF 溶媒中の MAA와 GMA의 反應은 GMA의 濃度の 1次 TEBAC 濃度の 1次에 比例함을 알 수 있었다.
즉

$$-d[\text{MAA}]/dt = k[\text{TEBAC}][\text{GMA}]$$

上島等⁷은 安息香酸과 페닐글리시딜 에테르와의 反應에서 實際의 觸媒는 $-\text{COONR}_4$ 라고 報告하였고 아래와 같이 安息香酸, 페닐 글리시딜 에테르, 암모늄鹽 各分子를 포함하는 遷移狀態를 거치는 反應을 提安하였다.

TEBAC 觸媒下에 MAA와 GMA의 反應도 酸과 에폭시 化合物과의 反應 임을 고려할 때 反應에서 酸-鹽 錯物을 形成하는 反應의 平衡은 오른쪽으로 기울어져있고 全反應은 3分子 錯物을 形成하는 두번째 反應에 의해서 支配된다고 하면 反應速度는 觸媒 TEBAC 및 GMA 濃도에 比例한다. TEBAC 濃度は 이 反應에서 대단히 적으므로 無視하면 經驗的으로 얻어진 速度式과 잘 一致한다.

한편 Fig.8은 觸媒鍾類에 대한 效果를 나타낸 것으로서 觸媒效果는 CTMAB > TEBAC > KOH > pyridinium chloride 順으로서 이때의 反應速度定數는 각각 $8.82 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ (CTMAB), $6.41 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ (TEBAC), $5.08 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ (KOH)

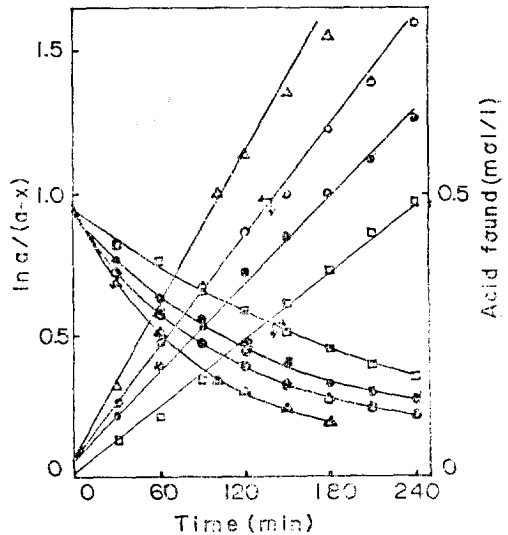


Fig. 8. Catalytic effect on the reaction of MAA and GMA at 100°C. (\square : Pyridinium chloride, \bullet : KOH, \circ : TEBAC, \triangle : CTMAB) MAA : 0.5mol/l, GMA : 0.5mol/l, catalyst concentration : 0.01mol/l, HQME : 1,000ppm to the weight of reactant, Solvent : DMF.

$3.91 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ (pyridinium chloride)이었다.

4. 結 論

DMF 溶媒中 TEBAC 觸媒 存在下에 MAA와 GMA의 反應에서

1. 反應速度는 觸媒 TEBAC와 GMA 濃度 각각 1次에 比例하고 MAA 濃度에는 關係가 없다

메타크릴산과 메타크릴산 글리시니딜의 반응

2. Arrhenious 式으로부터 얻어진 活性化 에너지는 16.4 Kcal/mole 이었다.

3. CTMAB와 TEBAC는 効果的인 觸媒임을 알수 있었다.

付記 本研究를 遂行하는데 協助해준 釜山産業大 化學科生 裴敬溥君에게 感謝의 뜻을 表합니다.

引用 文獻

1. S. Leon and W. John, *Ind. Eng. Chem.*, **48**, 91 (1956).
2. J.N. Bronsted and M. Kilpatrick, *J. Amer Chem. Soc.*, **51**(1929).
3. 酒井鎮美等, 日工化, 64, 2159 (1961).

4. H. Kakiuchi and Y. Tanaka, *J. Org. Chem.*, **31**, 1559 (1966).
5. 久馬達夫等, 日工化, 71, 1183 (1968).
6. 上島亮, 宗像秀明, 日工化, 71, 1183 (1968).
7. 上島亮, 宗像秀明, 日工化, 8, 1496 (1973).
8. M. Yoshino et al., *J. Paint Technol.*, **44**, 116 (1972)
9. 邊衡直, 朴完彬, 崔奎碩, *폴리머* **3**, 269(1979)
10. 西久保忠臣等, 日本高分子論文集, **32**, 604 (1975).
11. 幕內惠三, 朴完彬等, 日本色材協會誌, **56**, 80 (1983).
12. Japan Pat., 21, 022 (1966).

Reaction of Methacrylic Acid with Glycidyl Methacrylate

Wan-Bin Park

Department of Chemistry, Busan Sanub University, Busan, Korea

(Received May 31, 1983 ; Accepted July 8, 1983)

Abstract The reaction of methacrylic acid (MAA) with glycidyl methacrylate (GMA) catalyzed by triethylbenzyl ammonium chloride (TEBAC) was studied. It was found that the reaction was in good agreement with first-order kinetics, according to $-d[\text{MAA}]/dt = K[\text{TEBAC}][\text{GMA}]$ and the apparent activation energy was about 16.4 Kcal/mole. Cetyl trimethyl ammonium bromide (CTMAB) and TEBAC were found to be effective catalysts for this reaction. The plausible reaction mechanism was discussed on the basis of experimental data obtained.