

ポリグリシジルメタアクリレート溶液のキャラクタリゼーション

西内豊道・竹村和男

(教育学部有機化学研究室)

Characterization in Various Solutions of Polyglycidyl -methacrylate

Toyomichi NISHIUCHI, Kazuo TAKEMURA.

(Laboratory of Organic Chemistry, Faculty of Education)

Polyglycidylmethacrylate (PGMA) was prepared from pure monomer (GMA) in methylethylketone (MEK) using benzoylperoxide as initiator. The resulting PGMA was fractionated using MEK and methanol as solvent and precipitant, respectively. The viscosity and osmotic pressure of 1, 4-dioxane and MEK solution of each fraction were measured.

Relation between intrinsic viscosity ($[\eta]$) and molecular weight of PGMA was determined with the solution of each solvent at 30 °C.

The unperturbed molecular chain dimension $\langle R_0^2 \rangle$ of each fraction was estimated by Stockmayer-Fixman formula, and then the values of mean-square end-to-end distance $\langle R^2 \rangle$ and expansion factor α were further calculated with each fraction solution. It was found that $\langle R^2 \rangle / M$ was approximately proportional to α and a parameter B depended on the interaction between the polymer and the solvent. The steric parameter σ was 2.19 at 30 °C regardless of molecular weight of PGMA and species of solvent. Molecular weight distribution curve of the resulting PGMA was determined, and it was recognized that the polymer was formed relatively homogeneously in the range of 1500 to 25000 of molecular weight.

1 諸 言

グリシジルメタアクリレート (GMA) は、分子中にビニル基とエポキシ基とを有する二官能性モノマーで、それぞれの官能基がラジカル反応やイオン反応など異った反応をするので、ビニル系ポリマーや縮重合系ポリマーなどの改質にも利用することができる。工業的には現在塗料や接着剤や合成樹脂 (単独および共重合体) として、また繊維 (共重合体、グラフト体) などに用いて染色性、吸湿性の改質などにも利用されている。さらに、GMA モノマーあるいはポリマー (PGMA) の化学修飾により、種々の利用法もしくは有用な物質の製造も可能で、多くの研究例も報告されている。¹⁾しかしその溶液物性に関してはほとんど報告が見受けられない。そこで本報ではその粘度式、分子量分布、さらに溶液中の高分子鎖の広がりなどについて検討した結果を報告する。

2 実 験

2.1 GMAの重合

GMA は日本油脂 (株) 製品を減圧蒸溜して精製し重合に用いた。重合は 60 ml のメチルエチルケトン (MEK) を三つ口フラスコに入れ、分液ロート、冷却管を付し、N₂ 置換後減圧し、

80 °C に加熱し, GMA 45 ml, BPO 0.7 g の混合液を分液ロートから1時間かけて少量づつ一定速度で撈拌下に滴下する. その後 80 °C で1時間反応を償けた後, さらに MEK 10 ml, BPO 0.11 g の混合液を添加し, 1時間反応させる. ついで生成物を 500 ml の MEK 中に投入して均一に溶解し, これをメタノール 2 l 中に徐々に滴下して析出するポリマーを, もう一度溶解沈澱をくりかえし, さらに数回メタノールで洗い, ついでエーテルで洗った後, 室温で減圧乾燥し, 白色粉末状の精製 PGMA を得た. この方法でモノマーはほぼ完全に (98%) ポリマーとして得られた.

2. 2 分別および粘度, 滲透圧の測定

PGMA を 5 重量%濃度に MEK に溶解後, メタノールを沈澱剤として, 逐次分別沈澱法により 20 °C で分別を行った. 分別物を 1, 4-ジオキサンに溶解し, membran osmometer (Knauer 社製) を用い 30 °C で滲透圧を測定し, その結果から分子量および第 2 ビリアル係数を算出した. 溶液粘度は分別物の 1, 4-ジオキサンならびに MEK 溶液についてウペローデ型粘度計を用い 30 °C で測定した.

3 結果と考察

3. 1 固有粘度, 分子量, 第 2 ビリアル係数

Table 1 Results obtained by the experiment on the fractions of PGMA
Table 1-1 Solvent: Methyleneethylketone (MEK)

Fraction	\bar{M}_n ($\times 10^3$)	$A_2 \times 10^3$ ($\text{ml} \cdot \text{mol} \cdot \text{g}^{-2}$)	$[\eta]$ (dl/g) MEK, 30°C	$\langle R_g^2 \rangle^{1/2}$ ($\times 10^{-6}$ cm)	$\langle R^2 \rangle^{1/2}$ ($\times 10^{-6}$ cm)	α	$\langle R^2 \rangle_{fr}$ ($\times 10^{-12}$ cm)
F ₁	35.5	0.13	0.33	1.07	1.77	1.65	0.237
F ₂	32.3	0.32	0.30	1.02	1.67	1.64	0.216
F ₃	26.5	0.77	0.26	0.92	1.49	1.62	0.177
F ₄	23.9	0.89	0.25	0.88	1.42	1.61	0.160
F ₅	21.6	2.40	0.24	0.83	1.35	1.63	0.144
F ₆	18.4	4.71	0.20	0.77	1.21	1.57	0.123
F ₇	13.4	4.93	0.16	0.65	1.01	1.55	0.089
F ₈	9.6	6.22	0.15	0.55	0.88	1.60	0.064
F ₉	4.6	11.29	0.11	0.38	0.62	1.63	0.031
F ₁₀	2.6	20.02	0.09	0.29	0.48	1.66	0.017

Table 1-2 Solvent: 1,4-dioxane

Fraction	$[\eta]$ (dl/g) 1,4-dioxane, 30°C	$\langle R^2 \rangle^{1/2}$ ($\times 10^{-6}$ cm)	α
F ₁	0.49	2.02	1.89
F ₂	0.45	1.91	1.87
F ₃	0.38	1.69	1.84
F ₄	0.36	1.60	1.82
F ₅	0.29	1.44	1.73
F ₆	0.22	1.25	1.62
F ₇	0.21	1.10	1.69
F ₈	0.18	0.94	1.71
F ₉	0.14	0.67	1.76
F ₁₀	0.10	0.50	1.72

重合によって得られた PGMA を分別して得られた各フラクションについて、それぞれ求められた分子量、第2ビリアル係数、固有粘度ならびに算出されたその他の数値を一括して表1に示した。ただし固有粘度値は粘度実験値を Huggins 式 $\eta_s/C = [\eta] + k'[\eta]^2 C$ に適用してプロット(図1)し、これから得られた Huggins の定数 k' を用いて算出した補正值を示した。なお得られた k' 値は 0.538 (1, 4-ジオキサン溶媒, 30 °C) および 0.500 (MEK 溶媒, 30 °C) であった。

つぎに分子量と固有粘度との関係を図2に示したが、分子量1.3万位で屈曲した直線となった。このうち高分子量域の値を最小自乗法で整理して MHS 式を求めつぎの様に決定した。

$$[\eta] = 5.30 \times 10^{-4} \bar{M}_n^{0.87} \quad (1, 4\text{-ジオキサン}, 30\text{ }^\circ\text{C})$$

$$[\eta] = 9.25 \times 10^{-4} \bar{M}_n^{0.73} \quad (\text{MEK}, 30\text{ }^\circ\text{C})$$

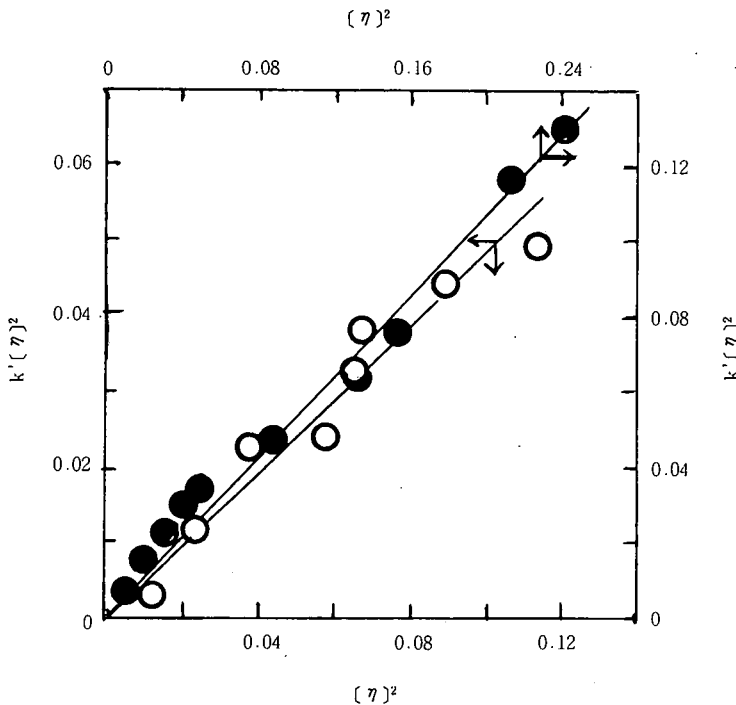


Fig. 1 Application of Huggins equation

○; Solvent (MEK), 30°C

●; " (1,4-dioxane), 30°C

この式は分子量1万以上, 少くとも3.6万迄は適用可能である。

つぎに 浸透圧 (1, 4-ジオキサン溶媒, 30 °C) 測定結果から求めた第2ビリアル係数 A_2 と分子量との関係を図3に示した。 A_2 は分子間の相互作用をあらわしており、分子鎖間の排除体積効果に関係し、良溶媒ほど大きくなる。図3によると、分子量 18,000~36,000 でよい直線性を示し、 $A_2 \propto \bar{M}_n^{-5.49}$ を得たが、この指数の絶対値5.49は一般のビニルポリマーの場合の 0.1~1.0 程度の値に比較して異常に大きい。これは高分子鎖の側鎖、とくにグリシジル基に基因するものと考えられる。もっとも、25,000~15,000 の比較的分子量領域ではまた別個に直線性を示し、この場合は $A_2 \propto \bar{M}_n^{-0.8}$ なる関係が得られる。すなわち、分子量18,000程度を境として、高分子

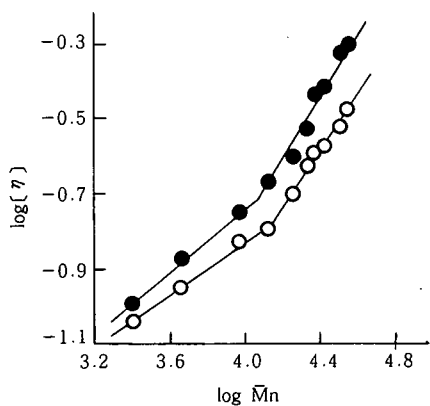


Fig. 2 Relation between intrinsic viscosity and molecular weight of PGMA
 ○; Solvent (MEK), 30°C
 ●; " (1,4-dioxane), 30°C

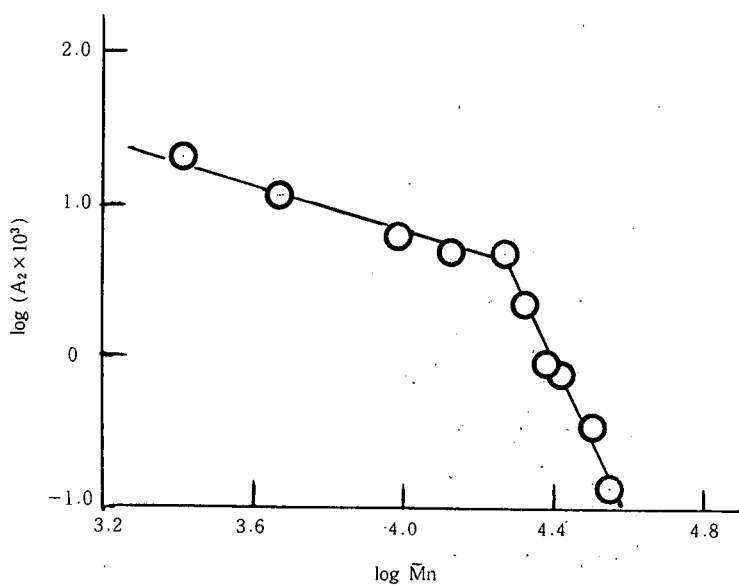


Fig. 3 Relation between second virial coefficient A_2 and molecular weight of PGMA in 1,4-dioxane at 30°C

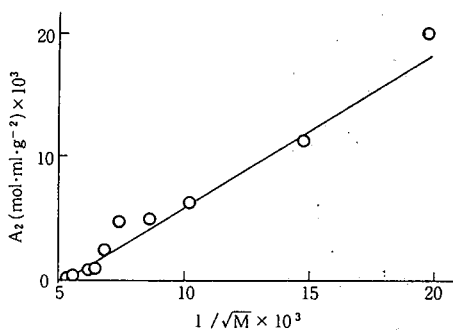


Fig. 4 Fitness of Sotobayashi-Übereiter formula

鎖の広がりや分子量との関係に変化が起ることがわかる。なお、広がりの係数 α^5 が良溶媒中で \sqrt{M} に比例するという仮定に基づく外林・Übereiter の式 $A_2 = (\text{const}/\sqrt{M}) + \text{const}$ を適用すると図4の如く、この場合は比較的低分子量域迄良い直線性を示した。

3.2 高分子鎖の広がり

Stockmayer-Fixman $[\eta]/M^k = K_\theta + CM^k$ ($C=0.51\phi B$) を用いたプロットを図5に示した。これから K_θ の値を求めたところ 3.8×10^{-4} が得られ、Flory の定数 $\phi = 2.1 \times 10^{21}$

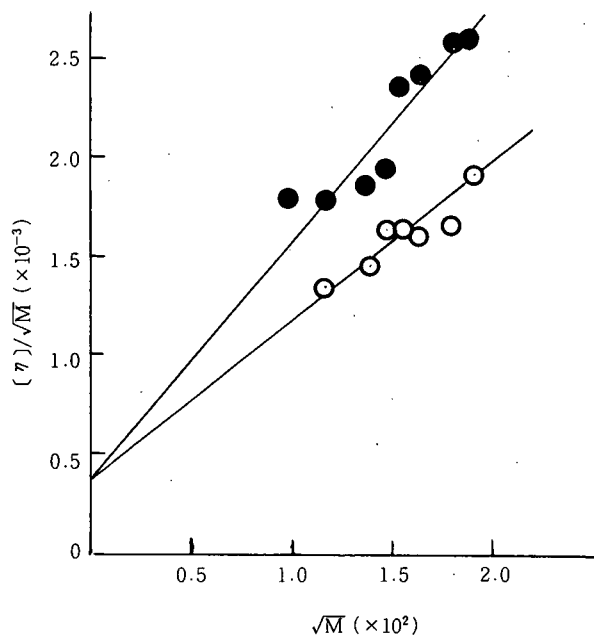


Fig.5 Stockmayer-Fixman plot in various solvents
 ○; MEK, 30°C
 ●; 1,4-dioxane, 30°C

として、非摂動鎖の末端間距離 $\langle R_0^2 \rangle^k$ を算出した。また溶媒と PGMA との間の相互作用の大きさを示す parameter B の値を求めた。さらに溶液中の高分子鎖系まり内の溶媒の非素抜けモデルを考慮すると、非 θ 溶媒中における高分子鎖末端間距離 $\langle R^2 \rangle^k$ は近似的に高分子鎖系まり等価球の回転半径 $\langle S^2 \rangle^k$ に比例するので $[\eta] = \phi \frac{\langle R^2 \rangle^{3/2}}{M_n}$ 式が近似的に成立することとなり、これから $\langle R^2 \rangle^k$ の値を求めた。また良溶媒系においては高分子鎖系まり

Table 2 Relation among exponential ϵ , parameter B, mean-square end-to-end distance $\langle R^2 \rangle$ and expansion factor α

Fraction	Solvent	Temp. (°C)	ϵ	$B \times 10^{27}$	$\langle R^2 \rangle^{1/2}^*$ ($\times 10^{-6} \text{cm}$)	α^*
F ₁	MEK	30	0.57	7.47	1.77	1.65
F ₁	1,4-dioxane	30	0.63	11.20	2.02	1.89

* Molecular weight of F₁ is 35500.

は多量の溶媒を含んで広がり、 $\langle R^2 \rangle^{1/2}$ は非摂動鎖の $\langle R_0^2 \rangle^{1/2}$ の α 倍になっていると考えられるので、鎖の膨脹係数 $\alpha = \langle R^2 \rangle^{1/2} / \langle R_0^2 \rangle^{1/2}$ の値を求めた。これらの結果は表1および表2に示した。

一般に良溶媒中では高分子鎖は溶媒との相互作用のために、次式の指数 ϵ の値は θ 溶媒の場合の値0.5より大きくなる。 $\langle R^2 \rangle^{1/2} \propto M^\epsilon$ この式の ϵ の値を求めるためにプロットして図6を得た。

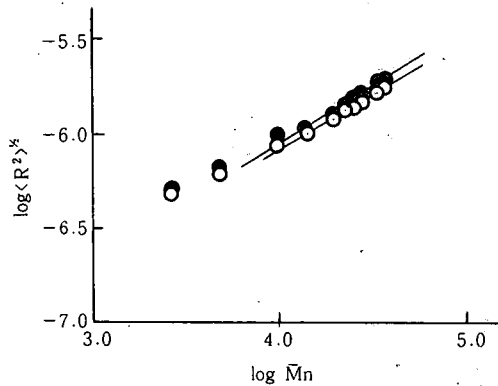


Fig. 6 Relation between $\log \langle R^2 \rangle^{1/2}$ and $\log \bar{M}_n$ in various solvents
○; MEK
●; 1,4-dioxane

両溶媒の場合についていずれも良い直線性を示したが、それぞれの直線の傾きから ϵ の値を求め、前記のBの値とともに表2に示した。それによると、高分子鎖と溶媒との相互作用に依存するparameter Bの値が大きくなるとともに指数 ϵ の値の0.5からのずれはより大きくなっている。また同表に併記した $\langle R^2 \rangle^{1/2}$ および α の値も、例えば分子量3.6万の場合をとってみても、同様の傾向で増大していることが認められる。結局 1, 4-ジオキサンや MEK などの非 θ 溶媒中における PGMA 分子鎖の広がり、高分子と溶媒との相互作用ならびに分子鎖長とに依存していることが理解される。

つぎに非摂動鎖の両末端間距離 $\langle R_0^2 \rangle^{1/2}$ と自由回転鎖の両末端間距離 $\langle R^2 \rangle_{fr}^{1/2}$ との比較、すなわち立体因子 $\alpha = \langle R_0^2 \rangle^{1/2} / \langle R^2 \rangle_{fr}^{1/2}$ の値を求め表2に示したが、これは PGMA 分子鎖の束縛回転の程度、すなわち高分子鎖の立体障害の効果をあらわし、温度がきまれば、溶媒の種類や分子量に無関係な parameter で、本実験ではほぼ一定値の2.19なる値が得られた。なお $\langle R^2 \rangle_{fr}$ は次式により算出した。

$$\langle R^2 \rangle_{fr} = nb^2 \frac{1 + \cos\theta}{1 - \cos\theta}$$

ただし、nは c-c 結合の数 (2p)、bはその結合の長さ (1.54×10^{-8} cm)、 θ は結合角の補角 ($70^\circ 32'$) である。この値は既報²⁾の 2-クロロエチルビニルエーテル・無水マレイン酸 (MA_nh) 共重合体の場合の1.38なる値に比較してやや大きい、遠藤ら³⁾の MA_nh -MMA や MA_nh -イソブチルビニルエーテル共重合体の場合の2.0や2.21などの値とほぼ同程度であった。

3.3 分子量分布

同じ実験条件で新たに重合した PGMA を同様に分別して得られた各フラクションの収量と分子量から積分分子量分布曲線を求め、さらにこれから質量分布曲線を得て図7に示した。それに

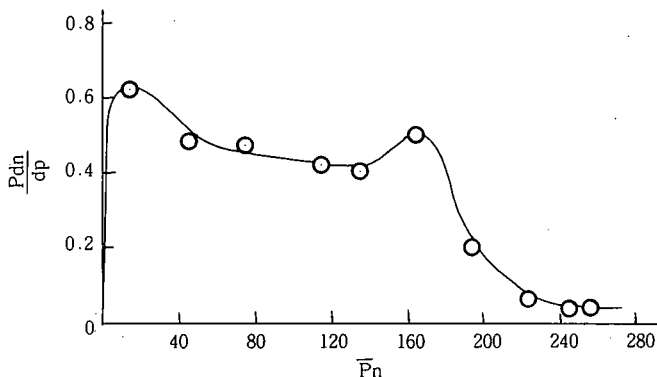


Fig. 7 Molecular weight distribution Curve

よると、本実験条件で合成した PGMA は 重合度 10~170 の範囲にほぼ均等に分布しているが、重合度250以上のものはあまり多く存在しておらず、逆に重合度30以下の比較的低分子量のものも多量に存在していることがわかった。

4 総 括

ポリグリシジルメタアクリレート (PGMA) を合成し、その溶液物性を検討した。

(1) PGMA の分別物の 1, 4-ジオキサン, メチルエチルケトン (MEK) 溶液の粘度, 浸透圧を測定し, MHS 式 $[\eta] = 5.30 \times 10^{-4} \bar{M}_n^{0.87}$ (1, 4-ジオキサン, 30 °C), $[\eta] = 9.25 \times 10^{-4} \bar{M}_n^{0.73}$ (MEK, 30 °C) を得た。分子量適用範囲は約 10^4 から少くとも 4×10^4 である。

(2) 高分子鎖の良溶媒中での広がりを検討し、鎖の膨脹係数 α の値を求めた。また高分子鎖の末端間距離 $\langle R^2 \rangle$ を求め、これは α や分子鎖と溶媒との相互作用に依存する parameter B とほぼ比例していることを認めた。

(3) 分子量分布曲線を求め、分子量 1,500~25,000の範囲のポリマーがほぼ均等に生成していることが認められた。

文 献

- 1) 大津隆行, 後藤国夫, 井本稔 高化, 21, 703 (1964).
岩倉義男, 栗田恵輔, "反応性高分子", 講談社 (1977) p. 7~77.
- 2) 西内豊道, 越智誠, 藤吉道郎, 井出鬼四郎, 石川健一, 高知大教育研究報告, 第3部, 第34号, p.21~28 (1982).
- 3) 遠藤隆一, 飯村弘茂, 竹田政民, 高化, 29, 44 (1972).
遠藤隆一, 服部雅晴, 竹田政民, 高化, 29, 48 (1972).

(昭和60年7月16日受理)

(昭和60年9月12日発行)