

N-置換マレイミド共重合体の合成と熱安定性 (I)

N-シクロヘキシルマレイミド共重合体

大石 勉*・百衣 正昭*・藤本 稔*・角田 清治**・土居内一範**

Synthesis and Thermostabilities of *N*-Substituted Maleimide Copolymers. I. *N*-Cyclohexylmaleimide Copolymers

Tsutomu OISHI, Masaaki MOMOI, Minoru FUJIMOTO,
Kiyoharu SUMIDA and Kazunord DOIUCHI

Abstract

The object of this report is to improve the thermostabilities of the common polymers, i. e., polystyrene [poly(ST)], poly(methyl methacrylate) [poly(MMA)] and poly(vinyl acetate) [poly(VAC)], by use of *N*-cyclohexylmaleimide(CHMI). CHMI was copolymerized with ST, MMA, or VAC in benzene at 60°C, using azobisisobutyronitrile as an initiator. The thermostabilities of the copolymers obtained were investigated by thermal gravimetric analysis(TGA)and differential scanning calorimetric(DSC)measurement. It was found that the initial degradation temperatures and the glass transition temperatures(T_g) of the poly(CHMI-co-MMA)s and poly(CHMI-co-VAC)s rise with increasing the content of CHMI in the copolymers. The softening points and the initial degradation temperatures of poly(CHMI-co-ST)s rise with increasing the CHMI contents in the copolymers, but T_g could not be changed.

1. 緒言

従来ある汎用ポリマーの改質, 特に熱安定性を改良する目的で, *N*-置換マレイミド誘導体を少量モノマーとして使用しコポリマーを合成する試みが数社で行われつつある。*N*-置換マレイミドの合成方法は古くからあるが^{1)~5)}いずれも実験室的でまた収率もよくない。このほど日油化学(株)で開発された方法は収率も従来の方法に比べ高く, 高純度でしかも合成方法は工場的であるから, 比較的安価に *N*-置換マレイミドを供給することができる。

この論文では, *N*-置換マレイミドのうち *N*-置換体にシクロヘキシル基を有する *N*-シクロヘキシルマレイミド(CHMI)を取りあげる。

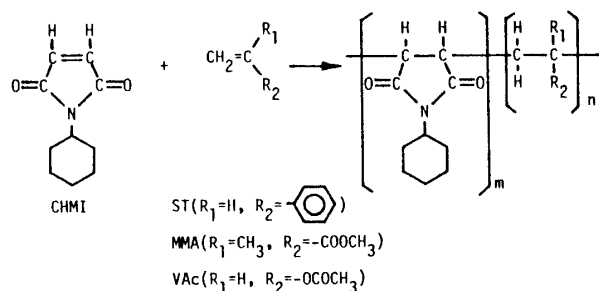
N-置換マレイミド誘導体に関する研究報告は Chem. Abst. (CAS)で調べる限りにおいて近年では年間300報にも及ぶ。そのうち圧倒的に多いのが環化反応に関するものであるが, CHMIについてみると, 年間2, 3報である。そのうち熱安定性に関する報告は塩化ビニール(VCl)とマレイミド共重合体のガラス転移点と耐熱性⁶⁾, ポリCHMIの熱分解⁷⁾などがある。また著者らもCHMIとスチレン(ST)⁸⁾, メタクリル酸メチル(MMA)⁹⁾, あるいはVCl⁹⁾との共重合性についてはすでに報告した。つまりモノマー反応性比(r_1 , r_2)やAlfrey-Price¹⁰⁾のQ, e値は決定している。しかし, これらの報告では反応性比を調べることを目的

*工業短期大学部工業化学科

**日本油脂(株)大分工場〔日油化学(株)〕

としたので、重合機構の考察に初期モノマー濃度が使用できるように低収率のコポリマーを得ているに過ぎない。今回は CHMI と各々のモノマーとの共重合体を収率良く得る方法、及び得られたコポリマーの組成と熱安定性について述べる。なお、CHMI のホモポリマーは 300°C まで熱安定で、それ以上になると徐々に重量減少は増加し、350°C 付近で著しくなり、380°C で 100% に達するという報告がすでになされている⁷⁾。

比較的熱安定であるポリ CHMI に対して、CHMI と ST, MMA あるいは酢酸ビニール (VAC) から得られるコポリマーの熱安定性がどの程度上昇するのか興味を持たれる。



2. 実験

2.1 モノマー

CHMI は日本油脂 (株) 大分工場より送付されたものをエタノール (80vol)/水 (20vol) で再結晶して使用した。mp. 88–89°C, 無色針状晶。

IR (cm^{-1}): 2940, 2860 (CH, CH_2), 2705, 2765 ($-\text{CO}-\text{N}-\text{CO}-$), 1600 ($>\text{C}=\text{C}<$). $^1\text{H-NMR}$ (δ 値, ppm, 標準物質 TMS). 6.45 (s, 2H) $\text{HC}=\text{CH}$: 3.85 (m, 1H) H in cyclohexyl; 1.73 (m, 10H) other protons in cyclohexyl group. 元素分析: Found, C = 55.49, H = 7.46, N = 7.83%, Calcd. for $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$, C = 56, H = 7.65, N = 8.18%.

スチレン (ST), メタクリル酸メチル (MMA), 酢酸ビニール (VAC) はそれぞれ常法により精製した。

開始剤である α, α' -アゾビスイソプロピロニトリル (AIBN) はメタノールにより再結晶し、溶媒であるベンゼンは常法により精製した。沈澱剤であるメタノールは市販一級品をそのまま使用した。

2.2 共重合

CHMI とモノマー (ST, MMA, あるいは VAC) を重合管に秤取し、AIBN を溶解したベンゼン溶液を

加えた。この重合管を真空ラインに接続し、液体窒素を用いて冷却し、真空脱気 (2×10^{-3} Torr) にした。次に乾燥窒素を流し、大気圧にもどした。液体窒素ジュワーピンを除去し、重合管のベンゼン、モノマーを溶液とした。これらの固-液操作を 3 回繰返し、乾燥窒素を満たした重合管をバーナーで熔封した。60°C に保たれている恒温槽に移し、一定時間重合管を振とうした。重合終了後、開封し、多量のメタノールに投入してコポリマーを沈澱させた。(CHMI-VAC 系ではエタノール)。ガラスフィルターで濾過し、コポリマーをメタノールで (CHMI-VAC 系ではエタノール) よく洗浄し、減圧乾燥した。コポリマーの一部はテトラヒドロフラン (THF)/メタノール系で再沈を 2 回繰返し、精製して物性測定の前試料とした。

2.3 分析

元素分析は (株) 柳本製作所の MT-2 型 CHN コーダーで行い、熱分析は理学電機 (株) の TG-DSC および熱機械分析 TMA により、昇温速度 10°C/min で測定した。分子量は GPC (Shimadzu LC-3 A) により決定した。カラムは島津製 HGS-15, 20, 40 を使用し、THF (1.5ml/min) を溶出液として用いた。

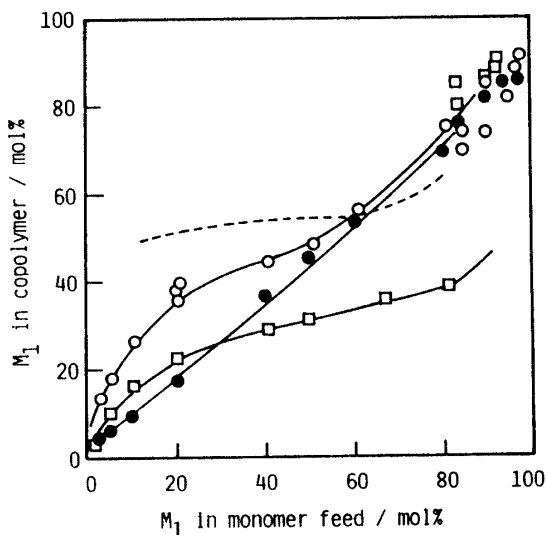


Fig. 1 Copolymer composition curves for (○) CHMI(M_1)-ST(M_2), (●) CHMI(M_1)-MMA(M_2), and (□) CHMI(M_1)-VAC(M_2) systems. [(·····) CHMI(M_1)-ST(M_2) reported by Oishi et al., see ref. 8].

3. 結果および考察

3.1 共重合

CHMI (M_1) と ST (M_2), MMA (M_2) および VAC (M_2) とのラジカル共重合結果を Table 1, 2, 3 にそれぞれ示す。ST 系, VAC 系では終始均一系で共重合は進行したが, MMA 系の一部 (run 4-6, 4-7, 4-8) は時間が経つにつれ, 沈澱物が一部析出して不均一系となった。また 3 種の系共に, 極端に粘度が上昇した。得られたコポリマーはすべて白色で, run 5-1, 5-2 を除き, すべて粉末であった。表には仕込組成の重量%も併記した。コポリマー中の CHMI の含有率は窒素の元素分析値より求めた値を示した。コポリマーの NMR および炭素の元素分析値からも組成を決定したが, 誤差が大であった。これらのコポリマーの組成曲線を Fig. 1 に示す。CHMI-ST 系の組成曲

線は先に報告⁹⁾した THF 中でのものより全く異った。これは重合溶媒の違いではなく, 重合時間に原因があると思われる。つまり THF 中での共重合は重合収率を上げるためのものではなく, 反応性比 (r_1, r_2) および Q, e 値を決定することにあつたので, 初期濃度で使用できる低重合率 (5%以内) でコポリマーを得なければならなかった。今回の共重合では実際に得られるコポリマーはほとんど定量的に収量を得ることを目的としており, 共重合時間も 15 時間と非常に長く行った。つまり今回のベンゼン中で得られた CHMI-ST コポリマーは, 仕込組成が 1:1 の場合には完全なる交互共重合体 ($M_1M_2M_1M_2M_1M_2\cdots$) であるのに対し, どちらかのモノマー仕込みの割合が多い場合にはかなりのブロック共重合体であると言える。今表 1 を見ると, 15 時間の重合では 20mol% 以下の仕込組成 (47

Table 1 Result of Radical Copolymerization of CHMI (M_1) with ST (M_2) in Benzene at 60°C^{a)}

run No	[M_1] ^{b)}		Polym. time h	Conversion %	N-Analysis %	d [M_1] ^{c)} mol%	Mn ^{d)} ×10 ⁻⁴	Mw/Mn ^{d)}
	wt%	mol%						
3-1	4.6	2.8	15	29.2	1.68	13.7	4.8	2.2
3-2	6.7	5.2	15	35.0	2.13	17.9	5.4	2.6
3-3	16.6	10.4	15	45.2	2.96	26.2	5.9	3.2
3-4	47.4	20.6	15	62.9	3.80	35.5	7.9	3.5
3-5	54.3	40.9	15	87.1	4.54	44.6	11.3	3.2
3-6	63.9	50.8	15	97.4	4.80	48.0	14.2	2.8
3-7	72.7	60.8	15	96.6	5.38	56.2	10.2	9.7
3-8	87.7	80.6	15	94.5	6.56	75.2	8.9	16.7
3-10	90.4	84.6	13.0	97.2	6.51	74.3	3.5	47.4
3-11	93.3	89.0	13.0	99.6	7.09	85.0	2.6	76.6
3-12	97.2	95.3	13.0	97.9	6.89	81.2	3.1	73.6
3-13	98.3	97.0	13.0	97.4	7.26	88.3	1.6	161
3-14 ^{e)}	90.6	84.9	1.8	58.0	6.25	69.9	7.2	14.0
3-15 ^{e)}	93.7	89.6	1.8	56.5	6.48	73.8	9.2	16.8
3-16 ^{e)}	97.1	95.1	1.8	48.5	6.92	81.9	17.8	13.7
3-17 ^{e)}	98.7	98.7	1.8	52.0	7.45	92.2	3.5	46.3
3-18 ^{e)}	32.7	22.1	5.0	54.5	4.16	39.8	9.2	3.0
3-19 ^{e)}	32.0	21.5	5.0	51.7	4.02	38.1	9.2	3.0
3-0-1 ^{f)}	100	100	2.2	34.5	7.37	-	1.4	138
3-0-2 ^{g)}	100	100	2.2	42.4	7.25	-	9.6	1.2
3-0 ^{h)}	100	100	14.0	100	7.02	-	2.6	2.3

a) [AIBN]= 1.0×10^{-2} mol/L, benzene = 2 mL, $M_1 + M_2 = ca. 1.0$ g, b) Concentration of M_1 in monomer feed, c) Concentration of M_1 in copolymer, d) Measured by GPC, e) Benzene = 4 mL, f) $M_1 = 0.606$ g (3.38×10^{-3} mol), benzene = 2 mL, g) $M_1 = 0.689$ g (3.85×10^{-3} mol), benzene = 4 mL, h) $M_1 = 0.644$ g (3.6×10^{-3} mol).

Table 2 Result of Radical Copolymerization of CHMI (M_1) with MMA (M_2) in Benzene at 60°C^{a)}

run No	[M_1] ^{b)}		Polym. time h	Conversion %	N-Analysis %	d[M_1] ^{c)} mol%	Mn ^{d)} x 10 ⁻⁴	Mw/Mn ^{d)}
	wt%	mol%						
4-1	4.0	2.3	24	85.5	0.55	4.1	7.4	2.2
4-2	8.7	5.0	24	85.3	0.74	5.5	5.8	2.1
4-3	16.7	10.1	24	86.4	1.18	9.0	6.0	2.1
4-4	31.1	20.2	24	90.0	2.11	17.1	7.6	2.5
4-5	54.3	39.9	24	95.6	3.95	36.3	8.8	3.7
4-6	64.2	50.1	24	96.1	4.65	45.1	3.0	11.4
4-7	72.9	60.0	24	95.6	5.27	53.6	4.1	16.9
4-8	97.7	79.9	24	94.8	6.26	69.2	2.0	25.5
4-10	90.6	84.3	13.0	97.3	6.66	76.3	1.1	417
4-11	94.2	90.1	13.0	98.7	6.98	82.3	3.4	204
4-12	96.7	94.2	13.0	97.4	7.13	85.3	2.8	110
4-13	98.6	97.5	13.0	95.4	7.14	85.5	8.7	6.9

a) [AIBN]= 1.0×10^{-2} mol/L, benzene = 2 mL, $M_1 + M_2 = ca. 1.0$ g, b) Concentration of M_1 in monomer feed, c) Concentration of M_1 in copolymer, d) Measured by GPC.

Table 3 Result of Radical Copolymerization of CHMI (M_1) with VAC (M_2) in Benzene at 60°C^{a)}

run No	[M_1] ^{b)}		Polym. time h	Conversion %	N-Analysis %	d[M_1] ^{c)} mol%	Mn ^{d)} x 10 ⁻⁴	Mw/Mn ^{d)}
	wt%	mol%						
5-1	2.1	1.0	24	27.6	0.35	2.2	7.2	3.3
5-2	9.9	5.0	24	34.5	1.43	9.7	11.2	2.9
5-3	18.9	10.1	24	41.0	2.23	16.1	19.9	3.0
5-4	34.4	20.2	24	55.4	2.96	22.6	21.3	3.7
5-5	58.4	40.3	24	75.2	3.57	28.8	14.6	6.4
5-6	67.4	49.9	24	81.9	3.78	31.0	16.5	6.6
5-7	81.1	67.4	24	91.0	4.14	35.1	3.2	37.2
5-8	89.9	81.0	24	94.6	4.38	38.0	3.2	13.4
5-10	92.1	84.9	13.0	95.4	7.17	84.2	1.3	144
5-11	94.9	89.9	13.0	96.7	7.26	86.2	1.1	223
5-12	97.5	94.9	13.0	97.8	7.49	91.7	1.0	142
5-13	99.1	98.1	13.0	98.7	7.45	90.7	1.2	120
5-18 ^{e)}	91.8	84.4	2.8	71.8	7.07	82.0	4.4	49
5-19 ^{e)}	94.8	89.8	2.8	71.2	7.29	86.9	3.0	92
5-20 ^{e)}	96.9	93.8	2.8	68.9	7.34	88.1	4.3	85
5-21	98.6	97.1	2.8	69.4	7.33	87.4	2.6	124

a) [AIBN]= 1.0×10^{-2} mol/L, benzene = 2 mL, $M_1 + M_2 = ca. 1.0$ g, b) Concentration of M_1 in monomer feed, c) Concentration of M_1 in copolymer, d) Measured by GPC, e) Benzene = 4 mL.

wt%) では収率はかなり低く, さらに重合時間を長くする必要がある. MMA 系では重合時間24時間で, いかなる組成のコポリマーも収率よく合成することができた (Table 2). 一方, VAC 系では, 24時間重合しても CHMI の仕込組成が低い場合は低収率となった (Table 3).

コポリマーの分子量を表 1, 2, 3 に併記する. 数平均分子量 (\overline{M}_n) は, ST 系で48,000~142,000でコポリマー中の CHMI の含有率50mol%付近で最大となった. 一方 MMA 系, VAC 系においては, コポリマー中の CHMI の含有率がそれぞれ30 (MMA 系), 20 (VAC 系) mol% 付近で \overline{M}_n は最大値を取った. 多分散度 [重量平均分子量 (\overline{M}_w) / \overline{M}_n] は CHMI の仕込組成割合が増大すると異常に高い値を示した. すなわち ST 系では CHMI 仕込組成の80mol%以上 (Table 1), MMA 系においては, 50mol%以上 (Table 2), VAC 系においては67mol%以上から得られるコポリマーの分子量分布は幅広くなった.

3.2 コポリマーの熱安定性

熱重量分析 (TGA) および示差走査熱量計 (DSC) 曲線を Fig. 2, 3 に示す. CHMI-ST コポリマーでは, 260~270°C に発熱ピーク, 400°C 付近に小さな吸熱ピークまた440°C 付近に大きな鋭い発熱ピークが認められた. 初めのピークはポリスチレンの分解, 後者の2つのピークはポリ CHMI の分解に基づくものであろう (Fig. 3). これらのピークに対応して, 重量減少が生じた (Fig. 2). CHMI-MMA コポリマーも ST 系コポリマーと同様な TGA パターンを示し, そのピークに応じて重量減少が生じた (Fig. 2, 3). また CHMI-VAC の場合には, 第2発熱ピークが320°C に現われ, ここで完全にポリ酢酸ビニール部分は酸化分解されると思われる.

Fig. 4, 5, 6 にコポリマー中の CHMI の含有率と初期分解開始温度 (TGA 曲線より決定), 軟化点 (柳本 Micro melting Apparatus より測定), およびガラス転移点 (DSC 曲線より決定) との関係を示す. まず, CHMI-ST コポリマーについてみると (Fig. 4) 軟化点は CHMI の含有率の増加に伴って上昇したが, 初期分解開始温度の上昇幅はわずかであった. またガラス転移点80~84°C で CHMI の含有率による差はほとんど認められなかった. CHMI の含有率が増大するにつれ, はっきりとしたガラス転移点 T_g を示さなかった. ポリスチレンの融点はアイソタクチックポリマーで235°C であり¹¹⁾, 我々の研究室で合成したポリスチレンは融点128~210°C であり, 立体規則性ポリマーではもちろん

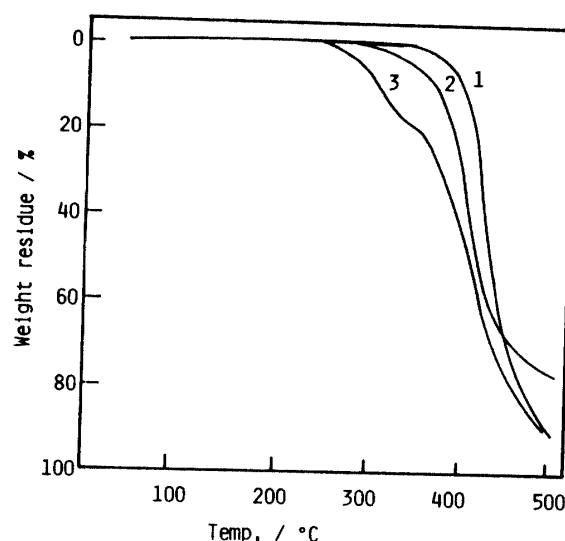


Fig. 2 TGA curves for (1) poly (CHMI-co-ST) [run 3-6], (2) poly (CHMI-co-MMA) [run 4-6], and (3) poly (CHMI-co-VAC) [run 5-6] at a heating rate of 10°C/min in air.

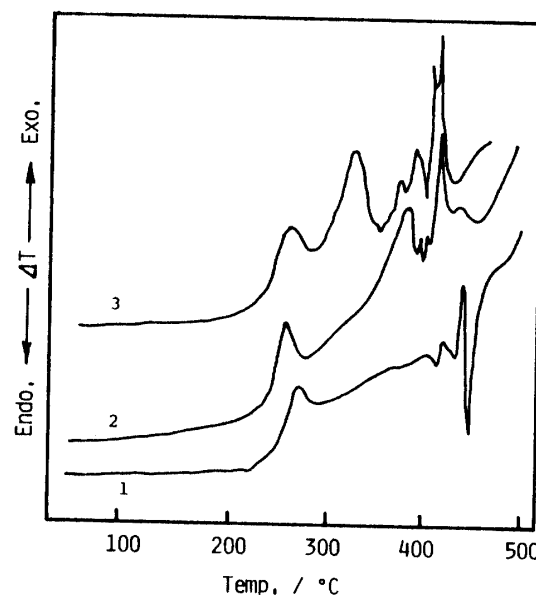


Fig. 3 DSC curves for (1) poly (CHMI-co-ST) [run 3-6], (2) poly (CHMI-co-MMA) [run 4-6] and (3) poly (CHMI-co-VAC) [run 5-6] at a heating rate of 10°C/min in air.

ない. 我々が合成したポリスチレンの重量減少開始温度は275°C (真空中) で, 文献値¹²⁾の256~294°C に比較し, 大差はなかった. また CHMI-ST コポリマーにしても初期分解温度は期待した程上昇しなかった. 次にガラス転移点 T_g を見ると, 文献値¹¹⁾の30~90°C を越え

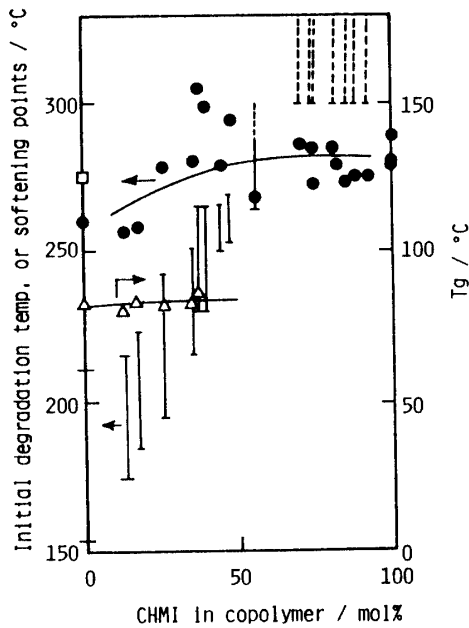


Fig. 4 Relationships between CHMI contents in poly (CHMI-co-ST) and (●) initial degradation temperatures, and (—) softening points, and (△) glass transition points (T_g). [(□): initial degradation temperature (see ref. 11)] .

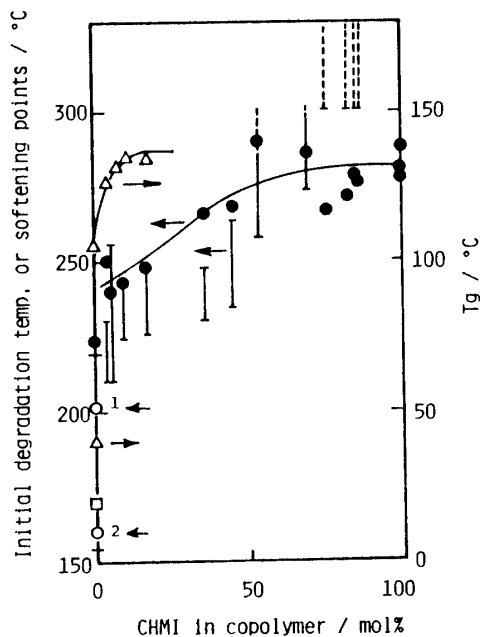


Fig. 5 Relationships between CHMI contents in poly (CHMI-co-MMA) and (●) initial degradation temperatures, and (—) softening points, and (△) glass transition points (T_g). [(○1) softening point of syndiotactic poly (MMA), (○2) softening points of isotactic poly (MMA), and (□) decomposition point of poly(MMA), see ref. 11] .

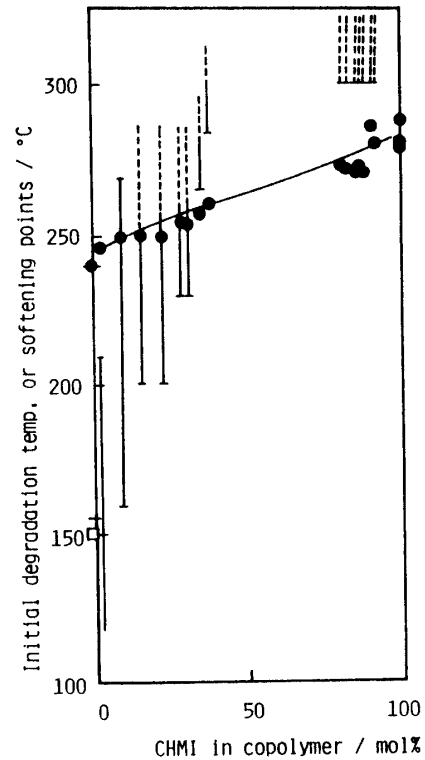


Fig. 6 Relationships between CHMI contents in poly(CHMI-co-VAC) and (●) initial degradation temperatures, and (—) softening points. [(□) decomposition point of poly(VAC), see ref. 11]

ることはできず、CHMI 含有ポリスチレンの効果は現われなかった。今一般に知られているポリスチレンの耐熱温度は65~95°C、変型温度70~100°Cであるから¹²⁾、これらの値を総合して考察しないといけませんが、CHMI-ST コポリマーでは熱安定性を上げるのは難しいと思われる。

次に CHMI-MMA コポリマー (Fig. 5) を見ると、融点はいずれも210°C以上となり、コポリマー中の CHMI 含有率の増加に伴い上昇した。いまポリ (MMA) の融点は Isotactic で160°C、Syndiotactic で200°Cであるから¹¹⁾、CHMI 含有ポリ (MMA) を合成すれば、かなり熱安定性を大きくすることができる。また T_g は128~134°Cでポリ (MMA) の T_g は (Isotactic 38°C, Syndiotactic 105または104°C)¹¹⁾ に比較すると高くなり、重量減少開始温度も文献値¹¹⁾ 170°Cに比較すれば、著者らの合成したコポリマーのそれは、240~290°Cとなり、優れていることがわかる。

CHMI-VAC コポリマーの重量減少開始温度は240°C以上で、CHMI 含有率の増加に伴って、わずかに上昇した。これはポリ (VAC) の分解温度150°Cに比較

すればかなり高温である。しかし軟化点はこの分解温度より非常に低く、CHMIが2.2mol%含有コポリマー (run 5-1) で約117°Cより軟化した。ポリ (VAC) の軟化温度は約40°Cであるから¹²⁾、CHMI含有ポリ (VAC) を合成すれば耐熱性はかなり改良できるといえる。また T_g についてはDSC曲線からは求めることができなかった。

以上述べたようにCHMI-ST、CHMI-MMA、CHMI-VACコポリマーの熱安定性を比較した場合、側鎖にカルボニル基のような極性基を有するモノマーとCHMIとのコポリマーでない、熱安定性は上昇しない。これはCHMIが2つのカルボニル基をもち、しかも五員環内には動きやすい窒素の孤立電子対も存在するので、モノマーが極性基を有する場合のみ相互作用があるからであろう。スチレンの場合には π 電子雲が存在するが、それだけではCHMI-STコポリマーとしても熱安定性を向上させることは難しい。

4. 結 論

- (1) CHMI-STコポリマーにおいては、300°Cで2%以内の重量減少しかないコポリマーを合成することができるが、従来あるポリ (ST) よりも重量減少開始温度の高いコポリマーを得るためには、CHMIの仕込組成を10mol% (16wt%) 以上にしなくてはならない。またガラス転移温度はほとんど上昇しない。
- (2) CHMI-MMAコポリマーでは、250°Cで1%以内の重量減少を生じるコポリマーもあるが、従来のポリ (MMA) よりも、融点、ガラス転移温度、重量減少開始温度共に高くなった。CHMIと共重合することにより、ポリ (MMA) の熱安定性を改良できると結論できる。
- (3) CHMI-VACコポリマーもMMA系コポリマーと

ガラス転移点を除き、ほぼ同様な傾向を示した。CHMIと共重合することによりポリ (VAC) の熱安定性を改良できると結論できる。

- (4) CHMI含有率の高いコポリマーの合成ではST系、VAC系においては均一系で重合が進行するが粘度が非常に上昇し、またMMA系は不均一系で重合が進行する。

参 考 文 献

- 1) N. E. Searle, U. S. Patent, 2, 444, 536(1948); C A, 42, 7346 (1948).
- 2) N. B. Metha, A. P. Phillips, F. F. Lui, and R. E. Brooks, *J. Org. Chem.*, 25, 1012 (1960).
- 3) Hoechst, B. Patent, 1187167 (1968)
- 4) L. E. Colemann, Jr., J. F. Bork, and H. Dunn, Jr., *J. Org. Chem.*, 24, 135 (1959).
- 5) R. C. P. Cubbon, *Polymer*, 6, 419 (1966).
- 6) H. Siegfried, J. Sergej, and U. Joachim, *Plaste Kautsch.*, 29, 622 (1982).
- 7) 漆崎美智遠・相田 博・鶴飼博彦, 福井大学工学部研究報告, 30, 97 (1982).
- 8) 大石 勉・木村 規, 高分子論文集, 33, 685(1976).
- 9) 大石 勉・木村 規, 山口大学工学部研究報告, 27, 257 (1977).
- 10) T. Alfrey, Jr, and C. C. Price, *J. Polym. Sci.*, 2, 101 (1947).
- 11) J. Brandrup and E. H. Immergut, "Polymer Handbook", John Wiley & Sons Interscience, N. Y. (1974), pp. V-51~59, p. III-139.
- 12) 村橋俊介, 小田良平, 井本 稔 編集, "プラスチックハンドブック", 朝倉書店 (1969), pp. 346~357, pp. 365~376, pp. 389~405.

(昭和63年4月15日受理)