

N-置換マレイミド共重合体の合成と熱安定性 (II)

N-ベンジルマレイミド共重合体

大石 勉*・百衣 正昭*・藤本 稔*・加藤 賢二**・鯉沼 康美**

Synthesis and Thermostabilities of *N*-Substituted Maleimide Copolymers. II.

N-Benzylmaleimide Copolymers

Tsutomu OISHI, Masaaki MOMOI, Minoru FUJIMOTO,

Kenji KATOH and Yasumi KOINUMA

Abstract

In order to improve the thermostabilities of the common polymers, that is, polystyrene [poly (ST)] , poly (methyl methacrylate) [poly(MMA)] , and poly (vinyl acetate) [poly(VAc)] , *N*-benzylmaleimide (BZMI) was copolymerized with ST, MMA, or VAc in the presence of azobisisobutyronitrile in benzene at 60°C. The thermostabilities of the copolymers obtained were investigated by thermal gravimetric analysis(TGA) and differential scanning calorimetric(DSC) measurements. The softening point, the initial degradation temperature, and the glass transition temperature of poly(BZMI-*co*-ST)s, poly(BZMI-*co*-MMA)s and poly(BZMI-*co*-VAc)s could rise with increasing the contents of BZMI in the copolymers.

1. 緒 言

N-置換マレイミド誘導体に関する研究報告は前報¹⁾ですでに述べたように年間300報にも及ぶ。しかし、*N*-ベンジルマレイミド (以下 BZMI と略記) に関するものは比較的少なく、これまでに約30報である。このうち熱安定性については耐熱性熱硬化性樹脂の組成²⁾に関して報告されている。これはエキボキシ樹脂の熱安定性向上について BZMI を共重合あるいは混合するものである。BZMI の熱安定性を論じた報告は他には見あたらない。BZMI の重合性・共重合性を論じた報告が

3 報^{3)~5)}あるが、他はすべて Diels-Alder 反応に関するものである。

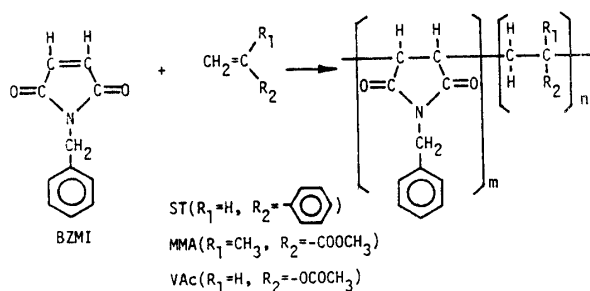
この論文では BZMI とスチレン (ST)、メタクリル酸メチル (MMA) および酢酸ビニル (VAc) との共重合体を合成し、得られたコポリマーの熱安定と組成について報告する。BZMI と熱可塑性樹脂の熱安定性が向上するのか興味を持たれる。また前報¹⁾で報告したように、*N*-シクロヘキシルマレイミド (CHMI) と ST から得られるコポリマーではほとんど耐熱性が向上しなかったこと、また *N*-フェニルマレイミド (PMI) と ST、および CHMI と ST から得られるコポリマーはわずかに黄味を呈すことなどから判断して、今回の BZMI と ST から得られるコポリマーは非常に興味あるところである。

なお、BZMI のモノマー反応性比 (r_1 , r_2)⁶⁾ およ

*工業短期大学部工業化学科

**日本油脂(株)大分工場

び Alfrey-Price⁷⁾のQ, e値については、著者らがすでに次のように報告している³⁾BZMI (M_1)-ST (M_2)系で, $r_1=0.02$, $r_2=0.04$, $Q_1=2.94$, $e_1=1.87$; BZMI(M_1)-MMA (M_2)系で, $r_1=0.14$, $r_2=1.54$, $Q_1=0.79$, $e_1=1.63$. つまり ST 系から算出したQ値は電荷移動錯体 (CT Complex) 形成のため異常に大きな値を示すことなどを明らかにした.



2. 実験

2.1 BZMI モノマー

BZMI は無水マレイン酸 (日本油脂 (株) 大分工場製造) とベンジルアミンから合成した³⁾. 無色針状晶,

mp 69-70°C. 収率 52%.

IR (cm^{-1}): 2938, 2868 (CH, CH_2) 2704, 2767 (-CONCO-), 1602 (C=C). $^1\text{H-NMR}$ (δ 値, ppm, 標準物質 TMS) 7.21 (m, 5H) phenyl 基; 6.56 (s, 2H) CH=CH; 4.58 (s, 2H) CH_2

元素分析: Found, C=70.80, H=4.91,

N=7.45%, Calcd. for $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{NO}_2$,

C=70.58, H=4.85, N=7.48%.

2.2 コモノマー, 開始剤, 溶媒, 沈澱剤

コモノマーである ST, MMA, VAc は常法により精製し, 開始剤である α, α' アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) はメタノールから再結晶し, 溶媒であるベンゼン, テトラヒドロフラン (THF) 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.

2.3 共重合

共重合方法は前報¹⁾に従って行った.

2.4 分析

各種分析装置も前報¹⁾と全く同様な装置を使用して同様な方法により測定した.

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

| run No | M_1 in monomer | | Polym. time h | Yield % | N-Analysis % | M_1 in copolymer mol% | M_n^b $\times 10^{-4}$ | M_w/M_n^b |
|--------------------|------------------|------|---------------------|------------|-----------------|----------------------------|-----------------------------|-------------|
| | wt% | mol% | | | | | | |
| 6-0 | 100 | 100 | 5.0 | 95 | 7.29 | 100 | 1.96 | 20 |
| 6-1 | 1.3 | 0.7 | 5.0 | 24 | 0.55 | 4.2 | 3.70 | 5.2 |
| 6-9 | 3.8 | 2.2 | 5.0 | 29 | 1.06 | 8.4 | 5.54 | 4.3 |
| 6-2 | 8.6 | 5.0 | 5.0 | 34 | 1.94 | 16.3 | 4.06 | 16.0 |
| 6-3 | 16.8 | 10.1 | 5.0 | 46 | 2.91 | 26.1 | 6.91 | 9.1 |
| 6-4 | 30.8 | 19.9 | 5.0 | 65 | 3.69 | 35.1 | 4.93 | 4.4 |
| 6-5 | 54.2 | 39.7 | 5.0 | 89 | 4.48 | 45.4 | 20.2 | 3.0 |
| 6-6 | 64.4 | 50.2 | 5.0 | 99 | 4.64 | 47.6 | 22.5 | 3.8 |
| 6-7 | 72.7 | 59.7 | 5.0 | 97 | 5.07 | 53.9 | 13.8 | 4.4 |
| 6-8 | 88.0 | 80.3 | 5.0 | 87 | 6.07 | 70.5 | 11.7 | 3.5 |
| 6-10 | 91.0 | 84.9 | 13.0 | 97.3 | 6.44 | 77.4 | 4.1 | 10.2 |
| 6-11 | 93.9 | 89.5 | 13.0 | 100 | 6.64 | 81.4 | 3.5 | 9.2 |
| 6-12 | 96.5 | 93.8 | 13.0 | 96.4 | 6.92 | 87.2 | 3.4 | 9.2 |
| 6-13 | 97.8 | 96.1 | 13.0 | 100 | 6.99 | 88.7 | 3.1 | 8.9 |
| 6-14 ^{c)} | 91.1 | 85.0 | 2.2 | 57.6 | 6.09 | 70.9 | 3.2 | 9.1 |
| 6-15 ^{c)} | 94.3 | 90.2 | 2.2 | 48.9 | 6.36 | 75.9 | 4.8 | 13.4 |
| 6-16 ^{c)} | 97.1 | 94.9 | 2.2 | 44.7 | 6.64 | 81.4 | 4.0 | 8.5 |
| 6-17 ^{c)} | 98.9 | 98.1 | 2.2 | 34.4 | 6.83 | 85.3 | 4.0 | 13.2 |

a) [AIBN] = 1.0×10^{-2} mol/L, $M_1 + M_2$ = about 1.0g, benzene = 2mL, b) By GPC, c) Benzene = 4mL.

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

| run No | M_1 in monomer | | Polym. time h | Yield % | N-Analysis % | M_1 in copolymer mol% | $M_n^{b)}$ $\times 10^{-4}$ | $M_w/M_n^{b)}$ |
|--------------------|------------------|------|---------------------|------------|-----------------|----------------------------|--------------------------------|----------------|
| | wt% | mol% | | | | | | |
| 7-1 | 1.3 | 0.7 | 14.0 | 71.1 | 0.26 | 1.9 | 8.76 | 4.9 |
| 7-2 | 4.1 | 2.2 | 14.0 | 70.5 | 0.32 | 2.3 | 6.78 | 5.6 |
| 7-3 | 8.8 | 4.9 | 14.0 | 70.1 | 0.56 | 4.2 | 6.32 | 5.1 |
| 7-4 | 17.3 | 10.1 | 14.0 | 82.7 | 1.02 | 7.8 | 6.54 | 3.2 |
| 7-5 | 31.8 | 20.0 | 14.0 | 81.7 | 1.80 | 14.5 | 9.73 | 2.4 |
| 7-6 | 55.5 | 40.0 | 14.0 | 87.3 | 3.41 | 30.9 | 10.1 | 2.7 |
| 7-7 | 65.4 | 50.2 | 14.0 | 94.8 | 4.15 | 40.0 | 8.28 | 2.8 |
| 7-8 | 73.3 | 59.5 | 14.0 | 96.3 | 4.81 | 49.0 | 6.70 | 4.0 |
| 7-9 | 88.2 | 80.1 | 14.0 | 96.8 | 5.85 | 65.7 | 5.27 | 4.6 |
| 7-10 | 91.3 | 84.9 | 13.0 | 96.0 | 6.51 | 78.1 | 3.9 | 14.8 |
| 7-13 | 98.1 | 86.5 | 13.0 | 96.9 | 6.97 | 87.9 | 3.2 | 13.2 |
| 7-14 ^{c)} | 91.4 | 85.1 | 7.0 | 82.0 | 6.51 | 78.1 | 3.0 | 14.2 |
| 7-15 ^{c)} | 95.0 | 91.0 | 7.0 | 81.1 | 6.77 | 83.5 | 2.6 | 16.7 |
| 7-16 ^{c)} | 97.8 | 96.0 | 7.0 | 83.6 | 7.05 | 89.7 | 2.8 | 14.3 |
| 7-17 ^{c)} | 99.0 | 98.1 | 7.0 | 85.3 | 6.98 | 88.1 | 2.3 | 14.9 |

a) $[AIBN] = 1.0 \times 10^{-2}$ mol/L, $M_1 + M_2 =$ about 1.0g, benzene = 2mL, b) By GPC, c) Benzene = 4mL.

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

| run No | M_1 in monomer | | Polym. time h | Yield % | N-Analysis % | M_1 in copolymer mol% | $M_n^{b)}$ $\times 10^{-4}$ | $M_w/M_n^{b)}$ |
|--------------------|------------------|------|---------------------|------------|-----------------|----------------------------|--------------------------------|----------------|
| | wt% | mol% | | | | | | |
| 8-1 | 1.9 | 0.9 | 16.0 | 44.2 | 0.23 | 1.4 | 10.4 | 8.3 |
| 8-2 | 3.8 | 1.8 | 16.0 | 47.3 | 0.52 | 3.3 | 13.2 | 4.7 |
| 8-3 | 11.1 | 5.4 | 16.0 | 47.2 | 1.67 | 11.7 | 10.2 | 4.4 |
| 8-4 | 19.7 | 10.1 | 16.0 | 54.2 | 2.57 | 19.4 | 27.7 | 2.6 |
| 8-5 | 36.4 | 20.8 | 16.0 | 65.7 | 3.79 | 32.1 | 28.0 | 4.8 |
| 8-6 | 59.6 | 40.5 | 16.0 | 83.0 | 4.97 | 47.6 | 14.9 | 4.2 |
| 8-7 | 68.7 | 50.2 | 16.0 | 86.7 | 5.02 | 48.4 | 15.6 | 3.5 |
| 8-8 | 76.3 | 59.7 | 16.0 | 92.4 | 5.28 | 52.4 | 13.9 | 3.8 |
| 8-9 | 88.9 | 78.7 | 16.0 | 97.4 | 5.78 | 60.9 | 8.7 | 5.2 |
| 8-10 ^{c)} | 92.3 | 84.6 | 7.5 | 89.7 | 6.75 | 80.9 | 3.1 | 15.2 |
| 8-11 ^{c)} | 95.2 | 90.2 | 7.5 | 89.0 | 6.97 | 86.2 | 2.3 | 14.3 |
| 8-12 ^{c)} | 97.6 | 94.9 | 7.5 | 83.5 | 7.14 | 90.5 | 2.4 | 13.0 |
| 8-13 ^{c)} | 98.3 | 96.4 | 7.5 | 78.2 | 7.04 | 87.9 | 2.5 | 15.1 |

a) $[AIBN] = 1.0 \times 10^{-2}$ mol/L, $M_1 + M_2 =$ about 1.0g, benzene = 2mL, b) By GPC, c) Benzene = 4mL.

3. 結果および考察

3.1 ラジカル共重合

BZMI と ST, MMA および VAc 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, MMA 系においては終始均一系で共重合は進行したが, VAc 系においては, 不均一系 (run 8-1~8-5) で, 沈澱が析出した。3種の系共に時間が経過するにつれて極端に粘度が上昇した。得られたコポリマーは run 8-1~8-2 を除きすべて白色粉末であった。BZMI-VAc コポリマーのうち VAc 含有率の高いコポリマー (run 8-1, 8-2) は白色固形物であった。前報¹⁾と同様に窒素の元素分析値から決定したコポリマーの BZMI の含有率を表に示した。これら3種のコポリマー組成曲線を Fig. 1 に示す。BZMI-ST 系の組成曲線は著者ら³⁾が先に報告したものと全く異なった。この傾向は CHMI-ST 系においても認められた。このことは前報でも指摘したように¹⁾, 溶媒 (THF ではなく今回はベンゼン) の差ではなく, 重合時間の差に起因するものである。また Fig. 1 に示すように, BZMI-ST 系および BZMI-MMA 系の組成曲線は CHMI-ST 系, CHMI-MMA 系とそれぞれ等しい型を示した。しかし BZMI-VAc 系は CHMI-VAc 系よりもかなり共重合性が向上した。

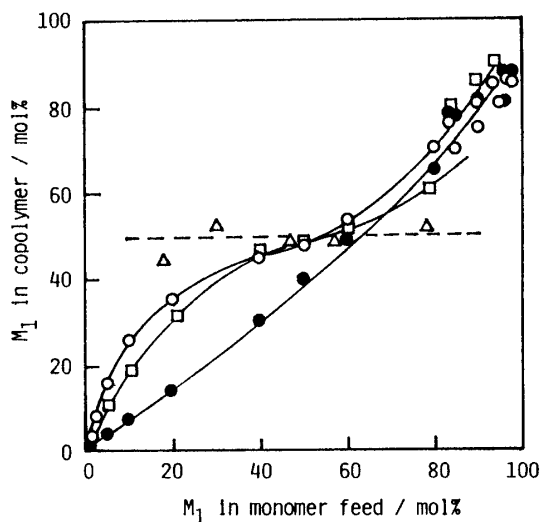


Fig. 1 Copolymer composition curves for (○) BZMI(M_1)-ST(M_2), (●) BZMI(M_1)-MMA(M_2), and (□) BZMI(M_1)-VAc (M_2) systems. [(.....)BZMI(M_1)-ST(M_2) reported by Oishi et al., see ref. 3].

溶媒量の影響を検討したが, 大差は認められなかった。つまり BZMI-ST 系コポリマーの場合, ベンゼン 2 mL (run 6-10~6-13) と 4 mL (run 6-14~6-17) 使用したが, ベンゼン 2 mL の方が若干粘度の上昇が大きく, また得られたコポリマーの BZMI 含有率が 5~6% 高かった。BZMI-MMA 系の場合は粘度, 含有率ともにベンゼン 2 mL (run 7-10, 7-13) とベンゼン 4 mL (run 7-14) 使用の差はなかった。

重合収率は BZMI-ST 系の場合, 仕込 BZMI の割合が 50mol% 以上の場合は 5 時間で定量的に得られ, 100% となるが, それ以下の仕込割合だと重合時間をさらに長くする必要がある。MMA 系の場合 CHMI が 1.3 wt% (0.7mol%) でも, 14 時間重合すれば 71% 収率でコポリマーを得ることができ, これは VAc 系 (Table 3) よりもかなり高くなった。

数平均分子量 (\overline{M}_n), 多分散度 [重量平均分子量 (\overline{M}_w)/ \overline{M}_n] を表 1~3 に併記した。ST 系においては \overline{M}_n は仕込組成 50mol% で最大値 22.5×10^4 を取った。MMA 系では仕込組成 40.0mol% (BZMI) で \overline{M}_n は最大値 10.1×10^4 をとり, また VAc 系では BZMI の仕込組成の 20.8mol% 付近で最大値を取った。つまりいずれの系においても \overline{M}_n , \overline{M}_w は最大値をとることが判った。また, BZMI の含有率が高くなると, $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ は異常に高い値を示した。これは CHMI 系についても認められたことであり, 判然としなないが, コポリマー精製時の THF/メタノールの割合にも関係があるであろう。さらに BZMI ホモポリマーの \overline{M}_n は約 20,000 であり, 高含有 BZMI-ST, MMA あるいは VAc コポリマーの合成は分子量の面から見れば難しい。

3.2 熱安定性

TGA-DSC 曲線を Fig. 2, 3 に示す。BZMI ホモポリマーの TGA-DSC 曲線 (Fig. 2) を見ると, 空気中でも 334°C まで重量減少は全く起こらなかった。しかし融点は約 250°C から 300°C で, それに対応して DSC 曲線に吸熱ピークが認められた (Fig. 2-A)。前報の CHMI ホモポリマー¹⁾の場合, 300°C 以内では融点は存在しなかったことから考えると, BZMI ホモポリマーの熱安定性は CHMI ホモポリマーよりは劣るといえるが, CHMI ホモポリマーの重量減少は 300°C からすでに生じていることからすれば BZMI ホモポリマーがより熱安定であると云えるかも知れない。特にプラスチックとして利用する場合, BZMI ホモポリマーのように融点が存在する方が加工の面からすればよいかも知れない。

BZMI-ST コポリマー (run 6-6) の DSC 曲線にはガラス転移点 (T_g がはっきりと認められ (Fig. 2),

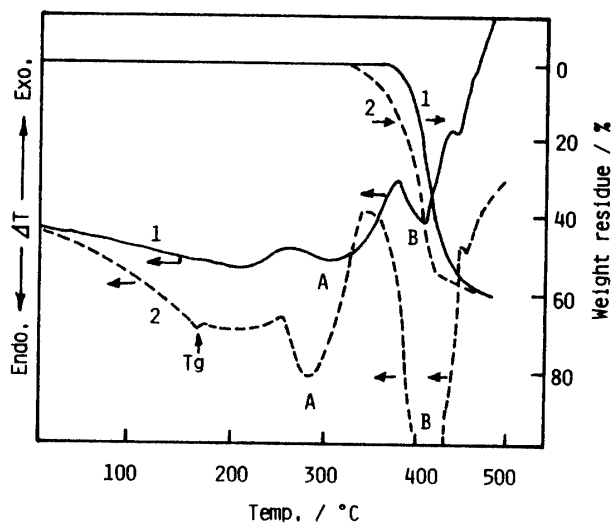


Fig. 2 TGA and DSC curves for (1: —) Poly(BZMI) [run 6-0], and (2: - - -) poly(BZMI-co-ST) [run 6-6] at a heating rate of 10°C/min in air.

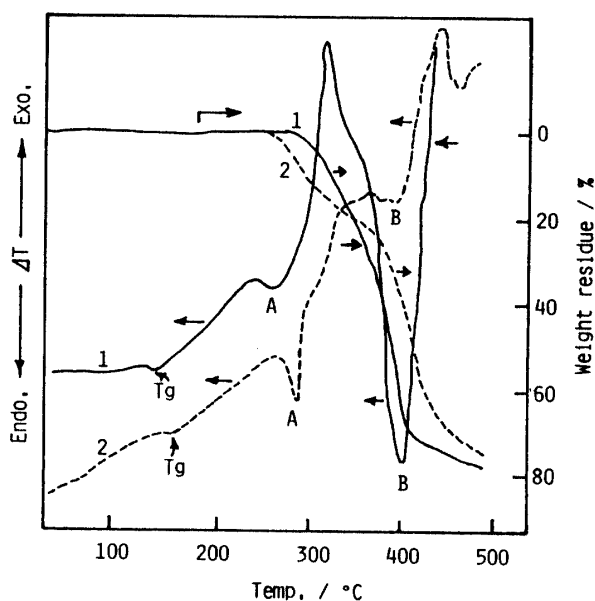


Fig. 3 TGA and DSC curves for (1: —) poly(BZMI-co-MMA) [run 7-6], and (2: - - -) poly(BZMI-co-VAc) [run 8-6] at a heating rate of 10°C/min in air.

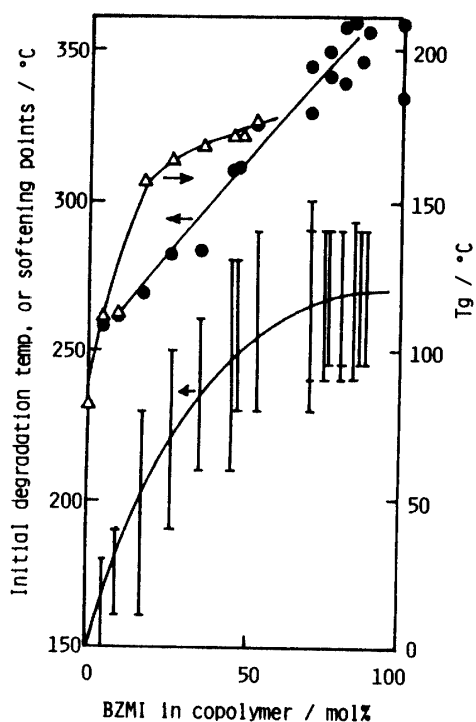


Fig. 4 Relationships between BZMI contents in poly(BZMI-co-ST) and (●) initial degradation temperatures, and (|) softening points, and (Δ) glass transition points (T_g).

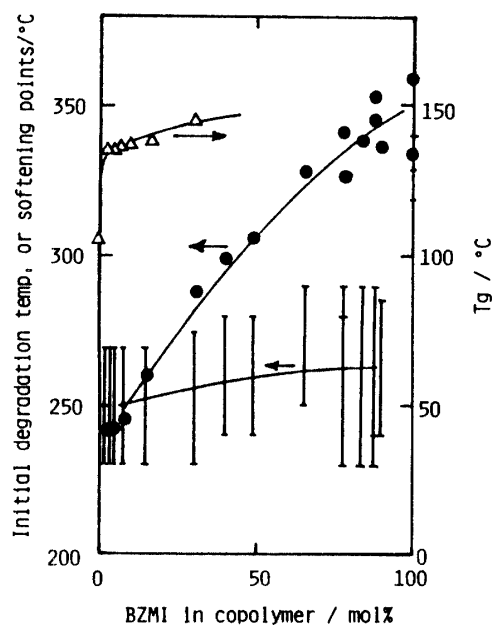


Fig. 5 Relationships between BZMI contents in poly(BZMI-co-MMA) and (●) initial degradation temperatures, and (|) softening points, and (Δ) glass transition points (T_g).

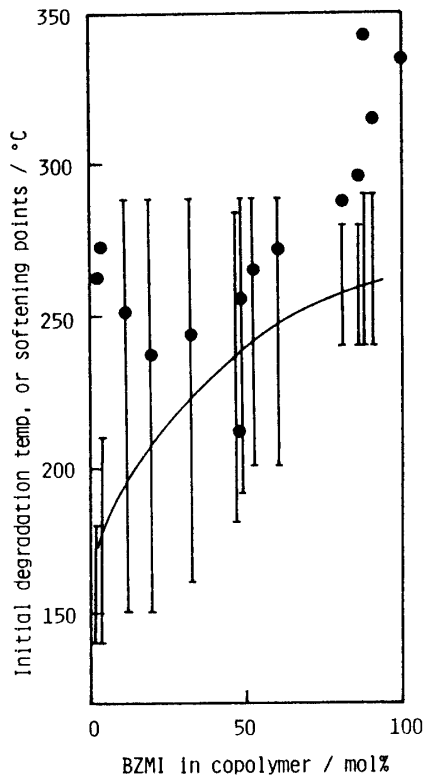


Fig. 6 Relationships between BZMI contents in poly(BZMI-co-VAc) and (●) initial degradation temperatures, and (|) softening points, and (△) glass transition points (T_g).

270°C付近でコポリマーの溶融のための吸熱ピーク(A)が現われ, 400°C以上で完全に分解のための大きな吸熱ピーク(B)が認められ, それに伴って重量減少は大きくなった。

BZMI-MMA, BZMI-VAc コポリマーの TGA-DSC 曲線 (Fig. 3) でも, 明瞭な T_g を認め, また BZMI-ST 系コポリマーとはほぼ同じ温度付近に溶融と分解 (A と B) のための吸熱ピークを認めることができた。これら 2 つの系のコポリマーの重量減少は ST 系に比較すれば若干低温 (約 250~270°C) から生じた。

軟化点 (融点), 重量減少開始温度およびガラス転移点 (T_g) を Fig. 4, 5, 6 に示す。まず BZMI-ST コポリマー (Fig. 4) 見ると, コポリマー中の BZMI 含有率の増加に従って軟化点, 重量減少開始温度および T_g すべてが高くなる傾向を示した。ここで特に注目すべきことは, 前報⁹⁾で報告した CHMI-ST コポリマーの T_g は CHMI の含有率に関係なくほぼ一定 (約 80°C) であったのに対し, 今回の BZMI-ST コポリマーの T_g は BZMI 含有率増加に伴って飛躍的に高くなったこと

である。このように高くなった理由は判然としないが, スチレン部分のフェニル基の π 電子とベンジル基のフェニル基の π 電子が何らかの相互作用をしたものと考えられる。

BZMI-MMA コポリマーの T_g , 重量減少開始温度は BZMI 含有率の増加に伴って上昇したが, 融点はほとんど変化せず一定であった。しかしポリ (MMA) の融点は Isotactic で 160°C, Syndiotactic で 200°C であること⁹⁾から判断すれば, BZMI を少量含有させるだけでポリ (MMA) の熱安定性を改良することができる。また T_g も高くすることができ, これは CHMI-MMA コポリマーのそれよりも若干高い (Fig. 5)。

BZMI-VAc コポリマーの重量減少開始温度と融点 (Fig. 6) は ST 系同様に BZMI 含有率の増加に伴って上昇した。しかし, T_g は仕込組成 50mol% (BZMI) [run 8-7] で約 160°C, 1 mol% [run 8-2] で約 114°C であった。しかし他のコポリマーには T_g がはっきりと認められなかったので Fig. 6 に T_g の値は記入しなかった。いずれにせよ, ポリ (VAc) の軟化温度は約 40°C⁹⁾であるから, BZMI を少量含有するポリ (VAc) を合成すれば, 熱安定性はかなり改良することができる。

4. 結 論

- (1) BZMI ホモポリマーは空気中でも 334°C まで重量減少はないが, 融点は 250~270°C である。
- (2) BZMI-ST コポリマーの軟化点, 重量減少開始温度および T_g はコポリマー中の BZMI 含有率の増加に伴い上昇する。
- (3) BZMI-MMA コポリマーの重量減少開始温度と T_g はコポリマー中の BZMI 含有率の増加に伴い上昇する。
- (4) BZMI-VAc コポリマーの軟化点, 重量減少開始温度はコポリマー中の BZMI 含有率の増加に伴い上昇する。
- (5) ポリ (ST), ポリ (MMA) およびポリ (VAc) の熱安定性改質材モノマーとして BZMI は期待できる。
- (6) 特に, CHMI-ST コポリマーでは T_g の改良は見られなかったのに対し, BZMI-ST コポリマーでは T_g を上昇させることができる。

参 考 文 献

- 1) 大石 勉・百衣正昭・藤本 稔・角田清治・土居内一範, 山口大学工学部研究報告 39, 129 (1988)。
- 2) 日本公開特許公報; CA, 95, 152273R

- 3) 大石 勉・木村 規, 高分子論文集, **33**, 685, (1976).
- 4) 大石 勉・木村 規, 山口大学工学部研究報告, **27**, 257 (1977).
- 5) 相田 博・高瀬 巖・長谷川敏樹, 福井大学研究報告, **32**, 231 (1984).
- 6) M. Fineman and S. D. Ross *J. Polym. Sci.*, **5**, 269 (1950).
- 7) T. Alfrey, and C. C. Price, *J. Polym. Sci.*, **2**, 101 (1947).
- 8) J. Brandrup and E. H. Immergut, "Polymer Handbook", John Wiley & Sons Interscience, N. Y., (1974), pp. V-51~59. p. III-139.
- 9) 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)