

# N-置換マレイミドの重合に関する研究 (第4報)

—塩化ビニルとN-置換マレイミドのラジカル共重合—

大石 勉\*・木村 規\*\*

Studies on Polymerization of N-Substituted maleimides IV.

Radical Copolymerization of Vinyl chloride and  
N-Substituted maleimides

Tsutomu OISHI and Tadashi KIMURA

## Abstract

Copolymerizations of vinyl chloride (VC) and N-substituted maleimides (RMI) were carried out at 60°C by using azobisisobutyronitrile as an initiator in tetrahydrofuran. It was found that copolymers contained more RMI than VC, not being concerned with monomer compositions. The monomer reactivity ratios were determined, and from these values, Q and e-values for RMI were calculated. In consequence of thermal analyses, these copolymers were decomposed at 300~350°C in nitrogen.

## 1. 緒 言

ポリ塩化ビニル (PVC) の改質の一方法として、塩化ビニル (VC) の共重合に関する研究は古くから数多くなされてきた。著者らは相手モノマーとしてN-置換マレイミド (RMI), すなわちN-シクロヘキシルマレイミド (CHMI), N-ベンジルマレイミド (BZMI), N-フェニルマレイミド (PhMI), N-(4-アセトキシフェニル) マレイミド (p-APhMI), N-1-ナフチルマレイミド (NMI), N-1-(4-アセトキシナフチルマレイミド (ANMI), N-2-フルオレニルマレイミド (FMI), N-2-(9-アセトキシフルオレニル) マレイミド (AFMI) をとりあげた。VCとこれら8種のRMIとの共重合を行ない、モノマー反応性比, Q, e値を算出し、コポリマーの熱的性質について若干の知見を得たので報告する。

なお、N-n-アルキルマレイミドとVCとの共重合<sup>1)</sup>, およびN-(4-置換フェニル) マレイミドとVCとの共

重合<sup>2)</sup> は大塚らによってなされている。また著者らがとりあげたRMIのうち、PhMI<sup>3)</sup>, p-APhMI<sup>3)</sup>, NM I<sup>4)</sup>, ANMI<sup>5)</sup>, FMI<sup>5)</sup>, APhMI<sup>5)</sup>, CHMI<sup>6)</sup>, BZMI<sup>6)</sup> のラジカル単独重合における動力学的研究がなされている。しかしVCとの共重合に関する研究はなされていない。

## 2. 実 験

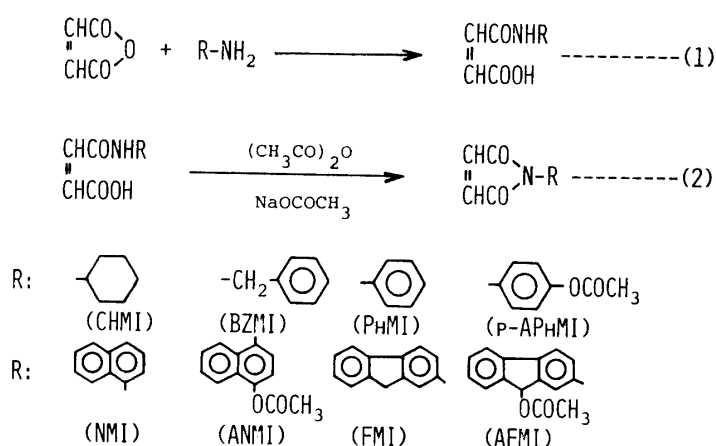
### 2.1 RMIの合成

RMIはSearle<sup>7)</sup>の方法により次の(1), (2)の経路で合成した。

いま1例としてBZMIの合成について述べる。すなわち、無水マレイン酸 0.3mol(29.5g)を1,000mlの三口フラスコに入れ、溶媒としてジエチルエーテル350mlを加え溶解させる。フラスコには還流冷却器、かきまぜ装置および滴下ロートをつける。これにベンジルアミン 0.3mol(32.1g)を100mlのジエチルエーテルに溶かしたものを約1時間で攪拌しながら滴下した。反応温度は常に0~5°Cに保ち、滴下後さらに1時間攪拌を続ける。反応終了後、白色沈殿を濾別し減圧下で乾燥してN-ベンジルマレイン酸 0.21mol

\* 工業短期大学部工業化学科

\*\* 工業化学科



Scheme 1

Table 1 Abbreviations, melting points and elementary analysis of N-substituted maleimides

Abbreviation	mp (°C)	H (%)		C (%)		N (%)	
		Calcd.	Found	Calcd.	Found	Calcd.	Found
CHMI	85~86	7.31	7.32	67.02	67.20	7.82	7.67
BZMI	68~69	4.85	4.91	70.58	70.80	7.48	7.48
PhMI	90~91	4.07	3.80	69.36	69.41	8.09	7.89
p-APhMI	159~160	3.92	3.77	62.34	62.66	6.06	5.88
NMI	116~117	4.06	4.08	75.32	75.04	6.28	6.56
ANMI	178~179	3.94	3.90	68.32	68.24	4.98	4.90
FMI	181~182	4.24	4.32	78.15	78.14	5.36	5.04
AFMI	219~220	4.10	3.99	71.47	71.76	4.39	4.55

(44.2g) を得た。(mp. 133~137°C, 収率 70.4%)

次にN-ベンジルマレアミン酸 0.2mol(41g) を 500 ml のナス型フラスコに入れ, 脱水剤として無水酢酸 120ml, 触媒として酢酸ナトリウム 2g を加え 93~95°C で 1 時間攪拌する。反応後 1 時間空气中で放冷し, 約 500ml の氷水の中に入れる。この溶液に炭酸水素ナトリウムを加え生成した酢酸および未反応のマレアミン酸を中和し, 沈殿を濾別する。これをエーテルで抽出して粗生成物を得た。(15g, 収率37.4%) これをエーテルあるいはメタノールで数回再結晶し, 無色針状結晶の BZMI(mp. 68~69°C) を得た。

得られた RMI は IR, NMR スペクトル, 元素分析値より確認を行った。表 1 に融点, 元素分析結果を示す。

## 2.2 VC, 開始剤, および溶剤

VC は 1, 2-ジクロロエタンの脱塩化水素反応により合成し, 常法により精製したものを使用した<sup>8)</sup>。開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル (AIBN), 溶剤としてテトラヒドロフラン (THF) を用いた。

AIBN は市販品をメタノールで再結晶し, THF は金属ナトリウムで脱水して蒸溜したものを使用した。

## 2.3 重合

洗浄した封管用ガラス管に RMI, VC および一定量の AIBN を溶解させた THF を仕込み, 窒素置換を行ない溶封した。これを 60°C の恒温槽中で振り混ぜながら重合させた。所定時間後開封し, その内容物を多量のメタノール中に投入してコポリマーを沈殿させた。沈殿を濾別してメタノールで十分洗浄した後, 減圧下で乾燥してコポリマーを得た。

## 2.4 コポリマー組成の決定

コポリマーの組成は窒素の分析値より求めた。

## 2.5 粘度の測定

コポリマーの還元粘度は THF 溶液中, 30°C でオストワルド粘度計を用いて測定した。

Table 2 Solution copolymerization of N-substituted maleimides ( $M_1$ ) and VC ( $M_2$ ) in THF 60°C

Monomer ( $M_1$ )	$M_1$ (mol%)	Time (min.)	Conversion (%)	N-Analysis (%)	$d(M_1)$ (mol%)	$\eta_{sp}/C^a)$ (dl/g)
CHMI <sup>b)</sup>	16.7	15	17.7	5.19	40.8	0.18
	30.1	15	14.9	6.12	55.7	
	40.8	15	15.4	6.27	58.5	
	52.7	15	14.4	6.51	63.8	
	66.1	15	13.4	6.88	72.0	
BZMI <sup>b)</sup>	17.2	15	22.0	5.38	46.1	0.14
	37.8	15	21.3	5.98	57.1	
	49.7	15	20.5	6.34	65.0	
	72.0	15	24.9	6.44	67.4	
	93.8	15	24.9	7.03	83.9	
PhMI <sup>b)</sup>	13.2	15	19.3	6.17	53.7	0.20
	42.8	15	10.5	6.46	58.9	
	56.1	15	8.9	7.02	70.4	
	54.2	15	10.0	7.00	69.9	
	61.9	15	9.6	7.62	85.5	
p-APhMI <sup>c)</sup>	20.0	15	25.6	4.61	46.3	0.14
	31.9	15	20.2	5.31	65.8	
	34.6	15	35.3	5.40	69.0	
	52.9	15	36.0	5.31	65.8	
	75.5	15	42.9	5.08	58.4	
NMI <sup>d)</sup>	24.6	60	2.3	4.57	43.0	0.13
	44.3	60	2.6	4.79	47.6	
	53.6	60	2.4	4.82	48.1	
	63.8	60	2.9	5.05	53.6	
	71.7	120	5.2	5.19	57.3	
ANMI <sup>e)</sup>	9.5	30	2.1	4.01	47.9	0.11
	16.2	30	8.4	3.52	34.9	
	34.2	30	5.3	4.00	47.6	
	54.2	30	3.0	4.06	50.5	
	70.1	30	7.2	4.35	60.6	
FMI <sup>f)</sup>	13.0	55	11.6	4.23	47.2	0.14
	30.0	28	12.6	4.30	49.2	
	41.0	14	5.8	4.66	59.9	
	75.0	16	2.2	4.73	61.4	
	85.0	17	4.2	4.62	64.3	
AFMI <sup>g)</sup>	8.0	30	5.9	3.54	45.0	0.13
	11.4	30	8.9	3.68	50.0	
	22.0	30	3.9	3.64	48.8	
	56.5	30	5.4	3.75	53.6	
	81.7	30	3.7	3.59	46.9	

a)  $\eta_{sp}/C$ ,  $C=0.1\text{g/dl}$  in THF at 30°Cb) AIBN= $1.82 \times 10^{-2}$  mol/l, THF=2mlc) AIBN= $1.82 \times 10^{-2}$  mol/l, THF=5mld) AIBN= $3.04 \times 10^{-2}$  mol/l, THF=5mle) AIBN= $6.82 \times 10^{-2}$  mol/l, THF=10mlf) AIBN= $6.08 \times 10^{-3}$  mol/l, THF=10mlg) AIBN= $1.82 \times 10^{-2}$  mol/l, THF=15ml

## 2.6 熱分析

熱分析は理学電機(株)のTG-DTA高温型により, 昇温速度 10°C/min で測定した。

## 3. 結果および考察

RMI と VC との共重合はすべて均一系で進行した。共重合結果を表2に示す。また共重合組成曲線を図1に示す。表2および図1から明らかなように, コポリマー中には, RMIが50%あるいはそれ以上含まれることがわかった。これは今までのメタクリル酸メチル(MMA)<sup>5)</sup>, アクリル酸メチル(MA)系コポリマーとは傾向を異にする。この最も大きな理由としては, VCのe値がMMA, MAよりも小さいこと, またVCモノマーが非共役系モノマーであることなどがあげら

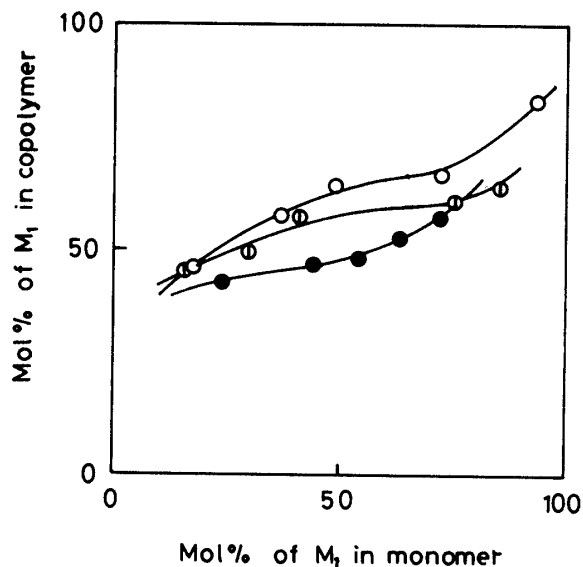


Fig. 1 Copolymer composition curves of N-substituted maleimides ( $M_1$ ) and VC ( $M_2$ ) in THF at 60°C

- : BZMI( $M_1$ )-VC( $M_2$ )
- : NMI( $M_1$ )-VC( $M_2$ )
- : FMI( $M_1$ )-VC( $M_2$ )

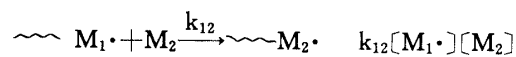
れる。次に Fineman-Ross 法により各 RMI のモノマー反応性比を求め, さらに VC の  $Q=0.044$ ,  $e=0.2$  としてそれぞれの RMI の  $Q$ ,  $e$  値を計算し, 表3に示した。表3に見るように,  $r_2$  はほとんど0かまたはそれに近い値になることから, VCラジカルに対してVCモノマーの付加する速さにくらべ, RMI( $M_1$ )の付加は圧倒的に速く進んでいることになる。



速度

Table 3 Monomer reactivity ratios for N-Substituted maleimides( $M_1$ ) and Vinylchloride( $M_2$ )

Monomer ( $M_1$ )	Monomer reactivity ratio		$Q_1$	$e_1$
	$r_1$	$r_2$		
CHMI	1.05	0.37	0.13	1.17
BZMI†	0.28	0.0	—	—
PhMI	1.26	0.062	0.98	1.79
p-APhMI	0.27	0.054	1.23	2.26
NMI	0.17	0.21	0.30	2.03
ANMI	0.17	0.23	0.27	2.00
FMI	0.14	0.095	0.70	2.28
AFMI	0.0	0.0	—	—

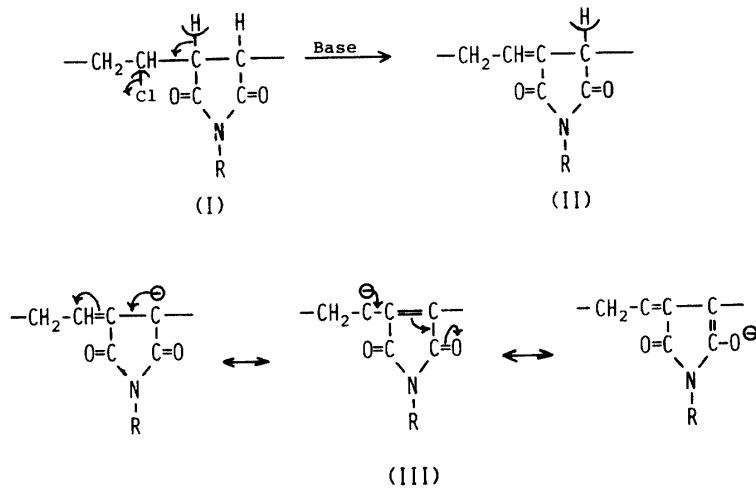


k : 速度定数

$$r_1 = k_{11}/k_{12}, \quad r_2 = k_{22}/k_{21}$$

コポリマーはVC単位特有のIR吸収スペクトルの他に, 1,715 $cm^{-1}$ にマレイミド特有の吸収を示した。またコポリマーは全般に白色から淡黄色で, 特にFMI, AFMI系コポリマーは淡褐色となった。コポリマーはすべてジオキサン, THF, ジメチルホルムアミド(DMF), ジメチルスルホキシド(DMSO), クロロホルム, シクロヘキサノン, ピリジンに可溶であった。またFMI, AFMI系コポリマーを除いてアセトンにも可溶であった。コポリマーはDMF, DMSO, ピリジンで処理するとピンク色を呈した。トリエチルアミンでも同様な傾向が見られた。このカラーポリマーは塩基で安定で酸で退色した。この機構はHassら<sup>9)</sup>も指摘しているようにポリマー中に二重結合が生じたためであろうと思われる。つまり, 次に示すように, (I)を適当な塩基で処理すると最も酸性度の強いイミドカルボニルの $\alpha$ 位のプロトンが引き抜かれ, HClが脱離して(II)となる。さらに(II)のイミド環のプロトンはカルボニル基に対して $\alpha$ 位でありしかもアリル位なので, 過剰な塩基で引き抜かれて(III)となり共鳴安定化する。この構造(III)により発色するものと考えられる。

次にNMI-VC系, FMI-VC系コポリマーの熱分析結果を図2に示す, PVCとくらべこれらのコポリマーは熱的に安定であることがわかる。しかし, これらのRMI-VC系コポリマーはVCよりもむしろRMIを多く含むため耐熱性は良くなるが, PVC自身の持



Scheme 2

つ特性が薄れる可能性が大いにある。また表2を見てもわかるように、これらのコポリマーの還元粘度  $\eta_{sp}/C$ , ( $C=0.1\text{g/dl}$ ) は大きくない。すなわち、高分子量のコポリマーは得られなかった。

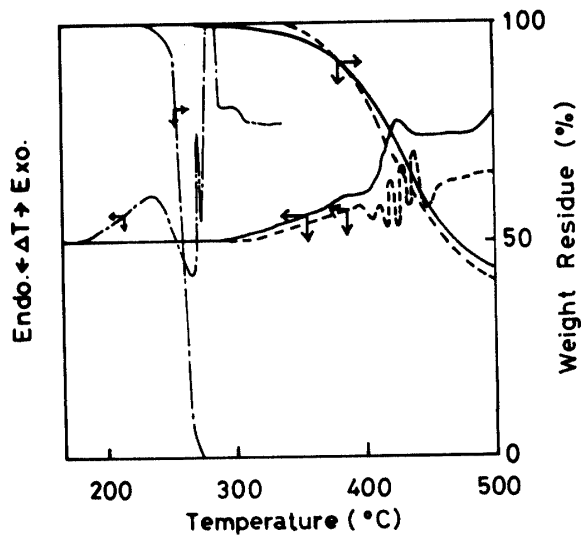


Fig. 2 DTA and TGA curves for the polymers at a heating rate of  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  in  $\text{N}_2$   
 — : NMI-VC copolymer  
 ..... : FMI-VC copolymer  
 - - - : PVC ( $n=1100$ )

参 考 文 献

- 1) 大塚三千夫, 松岡公明, 竹本喜一, 井本 稔: 工化誌, **72**, 2505 (1969)
- 2) 大塚三千夫, 松岡公明, 竹本喜一, 井本 稔: 工化誌, **73**, 1062 (1970)
- 3) 高瀬 巖, 三島敏夫, 山田正盛: 高分子化学, **26**, 393 (1969)
- 4) 大石 勉, 木村 規: 高分子論文集, **32**, 380 (1975)
- 5) 大石 勉, 木村 規: 同上, **33**, 141 (1976)
- 6) 大石 勉, 木村 規: 同上, **33**, 685 (1976)
- 7) N.E. Searle: U.S. Patent, 7,444,536 (1948)
- 8) 高分子学会編: “高分子実験学講座 9, 単量体合成法” (1957) 共立出版, pp.31~39
- 9) H.C. Hass, R.M. Macdonald: *J. Polymer Sci.*, **A-1**, **11**, 327 (1973)

(昭和51年9月22日受理)