

塩化ビニルと *N-n*-アルキルマレイミドとの共重合^{*1}

(昭和44年5月21日受理)

大塚三千夫・松岡公明・竹本喜一・井本 稔^{*2}

1 緒 言

ポリ塩化ビニルの改質の一方法として、塩化ビニル (VC) の共重合につき検討してきたが、今回は相手モノマーとしてマレイミド誘導体、すなわち、*N*-メチルマレイミド (MMI)、*N*-エチルマレイミド (EMI)、*N-n*-プロピルマレイミド (PMI)、*N-n*-ブチルマレイミド (BMI)、*N-n*-ヘキシルマレイミド (HMI)、*N-n*-オクチルマレイミド (OMI) を採りあげた。VC とこれらの *N*-アルキルマレイミドとの共重合を行ない、反応性および性質に関して若干の知見を得たので報告する。なお著者が採りあげた *N*-アルキルマレイミドの重合および共重合に関しては、BMI とスチレンおよびメタクリル酸メチルとの反応性比を求めた報告¹⁾、EMI, BMI および OMI のラジカルおよびアニオン重合と生成重合体の構造についての報告²⁾、BMI のラジカルおよびアニオン重合における動力学的研究³⁾、MMI および BMI の重合速度と生成物の極限粘度や分子量についての報告⁴⁾があるほか、VC との共重合については *N-tert*-ブチルマレイミドとの共重合体に関する特許⁵⁾があるが、反応性についての報告は見当たらない。

2 実験方法

N-アルキルマレイミドは常法^{6,7)}により合成し精製して使用した。重合反応は前報⁸⁾にしたがって行なった。

3 実験結果および考察

VC と *N-n*-アルキルマレイミドとの共重合において単量体仕込み組成の変化が共重合体組成におよぼす影響を検討した結果、共重合体中の VC は単量体中のそれよりも常に低い値を示した。

*1 本報を「ビニル重合(第249報)」とする。前報は井本 稔、竹本喜一、須藤浩孝、奥野利文、高分子化学、投稿準備中。

*2 Michio OTSUKA, Kimiaki MATSUOKA, Kiichi TAKE-MOTO, Minoru IMOTO 大阪市立大学工学部応用化学科: 大阪市住吉区杉本町。

1) L. E. Coleman, Jr., J. A. Conrady, J. Polymer Sci., 38, 241 (1959).

2) R. C. P. Cubbon, Polymer, 6, 419 (1965).

3) Y. Nakayama, G. Smets, J. Polymer Sci., A-1, 5, 1619 (1967).

4) T. V. Sheremeteva, G. N. Larina, V. N. Tsvetokov, I. N. Shtennikova, J. Polymer Sci., C, 22, 185 (1968).

5) Farbwerke Hoechst A.-G., Neth. Appl. 6611986(1967); Chem. Abst., 67, 54589a (1967).

6) N. B. Mahta, A. P. Phillips, F. F. Lui, R. E. Brooks, J. Org. Chem., 25, 1012 (1960).

7) L. E. Coleman, Jr., J. F. Bork, H. Dunn, Jr., J. Org. Chem., 24, 135 (1959).

8) 松岡, 大塚, 竹本, 井本, 工化, 69, 137 (1966).

そのうち PMI の実験結果を表1に例示した。また Fineman-Ross 法により各アルキルマレイミドの相対反応性比を求め、さらに VC の $Q=0.044$, $e=0.2$ としてそれぞれのマレイミドの Q , e 値を計算し表2にまとめて示した。

表1 VC と *N-n*-プロピルマレイミドとの共重合
([AIBN]=0.14 mmol, ベンゼン 10 ml, 60°C)

単 量 体		重合時間 (min)	重合収率 (%)	塩 素 (%)	共 重 合 体		
VC (mmol)	PMI (mmol)				VC (mol%)	$[\eta]$ (dl/g)	外 観
30.3	3.5	25	6.4	18.7	52.3	0.16	無色粉末
27.0	6.6	25	8.9	14.5	43.2	0.19	"
23.6	10.1	20	7.4	11.9	37.2	0.19	"
20.2	13.6	20	9.3	9.5	30.9	0.25	"
16.8	17.0	20	9.8	7.6	25.5	0.32	"
13.5	20.1	20	8.2	5.4	19.0	0.38	"
10.1	23.6	20	3.6	3.5	12.7	0.53	"
0	33.7	20	17.2	0	0	0.67	"

表2 VC と *N*-アルキルマレイミドとの共重合における単量体反応性比と Q , e 値 ($(M_2)=VC$)

(M_1)	r_1	r_2	Q	e
MMI	3.12	0.01	6.36	2.06
EMI	2.41	0.02	3.11	1.94
PMI	2.02	0.04	1.51	1.79
BMI	2.08	0.04	1.50*	1.78*
HMI	2.03	0.06	0.98	1.65
OMI	1.84	0.06	0.99	1.68

* BMI とメタクリル酸メチルの共重合においては $Q=0.96$, $e=1.76$ である¹⁾。

表3 VC と BMI との共重合

水 300 ml, ポリビニルアルコール 0.25 g, アゾビス 2,4-ジメチルバレロニトリル 0.05 g, ラウリル酸モノソルビタンエステル 0.25 g, 60°C, 6 hr

単 量 体		重合収率 (%)	共 重 合 体		
VC (mol)	BMI (mol)		VC (mol%)	$[\eta]$ (dl/g)	溶解流出速度 (ml/sec)
2.21	0	55.7	100	0.89	$1.4 \times 10^{-3a)}$
2.21	0.03	47.4	97.5	0.83	$3.6 \times 10^{-3a)}$
2.21	0.07	52.5	95.8	0.81	$4.8 \times 10^{-3a)}$
2.21	0.16	58.6	88.4	0.83	$2.8 \times 10^{-3b)}$

a) 1 mmφ, 190°C, 150 kg/cm²

b) 1 mmφ, 180°C, 150 kg/cm²

共重合体は無色の粉末として得られ、その溶解性は例えば、VC-PMI 共重合体 (VC 37.2 mol% 含有) はシクロヘキサノン、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、ベンゼン、アセトンに可溶で、エチルエーテル、メタノール、石油エーテル、*n*-ヘキサンに不溶である。また共重合体の赤外吸収スペクトルでは、ポリ塩化ビニルの吸収のほかに 1770, 1700, 1400 cm⁻¹ のマレイミド特有の吸収がみとめられた。

また懸濁重合により VC-BMI 共重合体を合成し、種々の物性を検討し表3に示した。VC-BMI 共重合体は実験範囲内の組成では硬度、引張り強さ、衝撃強さの値はポリ塩化ビニルの値にほとんど近いが、溶解流出速度は BMI のモル組成の増加につれて増加することがみとめられた。