

Properties and Applications of Indene/Maleic Anhydride Copolymer and Related Copolymers



成瀬 義弘
Yoshihiro Naruse

ハitek 研究所 化学
研究センター 主任研
究員(課長)**



高木 正人
Masato Takagi

ハitek 研究所 化学
研究センター 主任研
究員(課長)・工博



杉浦 啓之
Keiji Sugiura

ハitek 研究所 化学
研究センター 主任研
究員(掛長)



榎本 憲秀
Norihide Enomoto

化学事業部 樹脂部 主
査(掛長)



山本 誠司
Seiji Yamamoto

化学事業部 樹脂部

1 緒 言

コーラタール中に含まれるインデン留分は従来インデン・クマロン樹脂として利用されている程度であり、インデンを含むラジカル重合生成物についてはほとんど知られていない。著者らはインデンを含むコーラタールナフサと無水マレイン酸とから高収率で共重合体が得られることを見だし、当初はその加水分解物を分散剤として利用することを提案した¹⁾。さらに、インデン・無水マレイン酸共重合体の耐熱性に注目し²⁾、種々の共重合性モノマーを含む多元共重合体(2元系を含め“IMA 樹脂”と呼ぶ)の熱的性質、溶融特性、相溶性などを測定して樹脂改質材としての応用の基礎資料を得た。IMA 樹脂の分散剤への応用としては、セメント、顔料およびセラミックスについて検討した。さらに、IMA 樹脂のスルホン化物およびエステル化物を試作し、その特性と用途の可能性を検討した³⁾。

本報告では IMA 樹脂の特性および期待される用途を紹介する。

* 平成3年12月25日原稿受付

** 現鉄鋼研究所 表面処理研究部被覆・複合材料研究室長

要旨

インデンを含む新規な共重合体(IMA 樹脂)を開発した。インデン・無水マレイン酸2元系およびフェニルマレイミド、スチレン等を含む多元共重合体は交互共重合体であり、その数平均分子量は2000~50000程度である。インデンを含む共重合体のガラス転移温度 T_g は類似のスチレン系共重合体に比べ約30°C高く、3元共重合体ではフェニルマレイミド含有量依存性が大きい。また、無水マレイン酸部位の変性(加水分解、エステル化)やスルホン化により、各種誘導体を製造できる。IMA 樹脂は、高耐熱性であることおよび無水マレイン酸量を容易に変化できることから、樹脂改質材や相溶化剤として利用できる。IMA 樹脂のナトリウム塩やアンモニウム塩はセメント、顔料およびセラミックスに対して優れた分散性を示す。また、スルホン化 IMA の Na 塩も良好な分散性やキレート化性能を示す。

Synopsis:

A new type copolymer including indene, called IMA resin, has been developed. Indene/maleic anhydride copolymer and multi-system copolymers including styrene and N-phenylmaleimide are alternative copolymers whose number-average molecular weight ranges from 2000 to ca. 50000. Glass transition temperature T_g of the indene-system was higher by about 30°C than that of the styrene-system and increased with higher dependence on N-phenylmaleimide content in terpolymers. Various derivatives of IMA can be obtained by modification of the anhydride group such as hydrolysis, esterification, and sulfonation. Owing to excellent thermal properties and easiness of control of maleic anhydride content, IMA can be applied as resin modifier and compatibilizer. Sodium and ammonium salts of IMA possessed excellent performance as a dispersant for cement, pigments and ceramics. Sodium salt of sulfonated IMA also possessed excellent performance as a dispersant or a chelating agent.

2 IMA 樹脂の特徴

2.1 インデン・無水マレイン酸共重合体の構造と分子量分布

インデン(IN)と無水マレイン酸(MAh)は、スチレン(St)とMAhの場合⁴⁾と同様に、交互共重合体を生成する。しかも、IN-MAh系ではSt-MAh系の場合⁵⁾と異なり、IN/MAhの仕込み比によらず、常にIN/MAh=1/1の共重合体⁶⁾が得られた。これはインデンの自己重合性がスチレンのそれより低いためと考えられる。IN-MAh 2元系は Fig. 1 に示す構造を有する。NMR 測定による詳

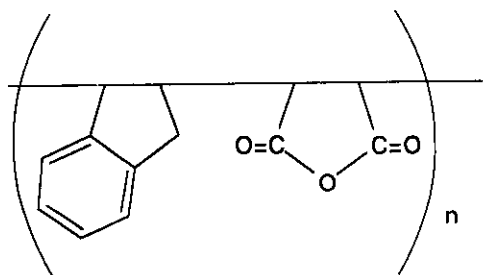


Fig. 1 Structure of indene maleic anhydride copolymer

細な構造に関しては別途報告した^{6,7)}。Fig. 1 のように、IMA 樹脂は剛直なインデン骨格を有するため、スチレン系樹脂より耐熱性が高いという特徴がある。

IN-MAh 共重合体の数平均分子量 (M_n) は通常 4000~20000 の範囲にあり、多分散度 (M_w/M_n) は約 2 である (M_w は重量平均分子量)。連鎖移動剤を用いると、 M_n が 2000 程度の共重合体を作ることができた。

2.2 多元共重合体および IMA の誘導体

IMA 樹脂は、IN および MAh 以外の共重合成分、例えば St、フェニルマレイミド (PMI)、アクリロニトリル (AN) などを共重合することにより、各種の多元共重合体に変性できる。このような変性は耐熱性、流動性、相溶性などの樹脂物性を目的に応じて変えるために行われる。また、無水マレイン酸の反応性を利用することにより、水溶性高分子 (加水分解) やエステル化物 (アルコールとの反応) を得ることができる。さらにインデン骨格をスルホン化後 MAh 骨格を加水分解することにより、スルホン化 IMA 塩を誘導することができる。これらの関係を機能、用途との関連で整理して Fig. 2 に示す。

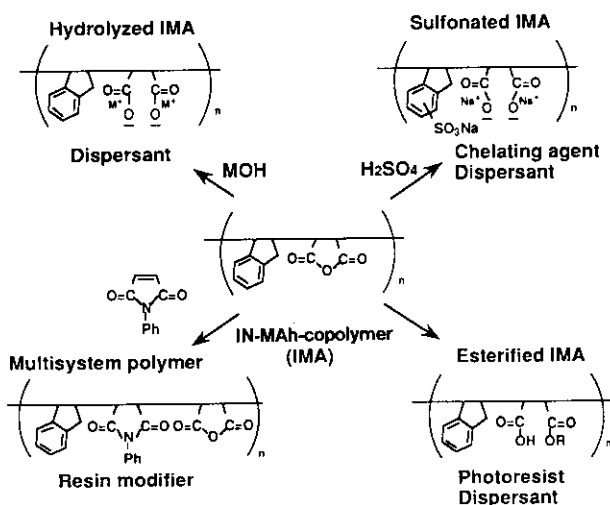


Fig. 2 IMA derivatives and their potential applications

3 IMA 樹脂の特性と用途

IMA 樹脂の耐熱性、反応性などを利用して樹脂改質材としての用途展開を図るためには、多元共重合体を含めた IMA 樹脂の物性範囲を明らかにする必要がある。ここでは、物性の測定法と結果について述べ、樹脂改質材としての応用の可能性を示す。

3.1 物性評価法

各種組成の IMA 樹脂を合成し、以下のようにして物性を把握した。

- (1) 共重合体の組成は元素分析 (C, H, N, O) により各成分含有量を求めた。一部の例を除き、共重合体のモノマー組成比は仕込みモノマー組成比にはほぼ一致した。
- (2) 分子量測定は乾燥した樹脂をテトラヒドロフラン (THF) の 0.1 wt% 溶液として、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) によりポリスチレンを標準物質にして行った。
- (3) 熱的特性としては、熱天秤による熱分解温度の測定および示差熱天秤によるガラス転移温度 (T_g) の測定を行った。
- (4) 熱溶融特性はフローテスターにより溶融温度の温度依存性を測定し、粘度が 5×10^5 mPa·s (5000 ポイズ) になる温度を $T_{(5000)}$ と定義した。
- (5) 相溶性パラメータ δ は Small の式⁸⁾ により計算した。すなわち、既報⁹⁾ では密度はすべて 1.1 として δ を求めたが、今回は実測密度

$$\delta = \rho \sum F_i / M \quad \dots \dots \dots (1)$$

ρ : 密度

M : 分子量

$\sum F_i$: モル吸引力定数

を使用した。また、AS 樹脂との相溶性を溶剤キャスト法および共沈殿法に基づいて評価した。

3.2 物性測定結果

3.2.1 共重合体の組成と分子量

IN-MAh 2 元共重合体の交互共重合性は高く、IN/MAh の仕込み比によらず IN/MAh=1/1 の交互共重合体が得られた。通常の合成条件では、数平均分子量 M_n は 4000~20000 で、多分散度 M_w/M_n は約 2 であった。連鎖移動剤の使用により、 M_n が 2000 程度までの IMA 樹脂を合成できた。IN-MAh-PMI および St を含む 3-4 元系においても (IN+St)/(MAh+PMI)=1/1 の共重合体が得られた。これらの系では M_n は 40000~50000 程度になった。

3.2.2 IMA 樹脂の熱特性

IMA 樹脂 (IN-MAh) の熱分解温度および T_g は St-MAh (SMA 樹脂) に比べ約 30°C 高い。また、PMI を含む 3 元系共重合体の T_g と PMI 含有量との関係を Fig. 3 に示す²⁾。IN 系と St 系の共重合体の T_g (°C) はそれぞれ式 (2) および (3) で与えられる。

$$T_g(\text{IMA}) = 238 + 0.50[\text{PMI}] \quad \text{相関係数 } r = 0.98 \dots \dots (2)$$

$$T_g(\text{SMA}) = 209 + 0.22[\text{PMI}] \quad \text{相関係数 } r = 0.88 \dots \dots (3)$$

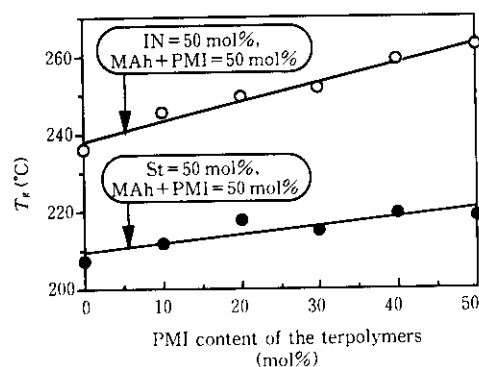


Fig. 3 Relationship between T_g of the terpolymers and phenylmaleimide content

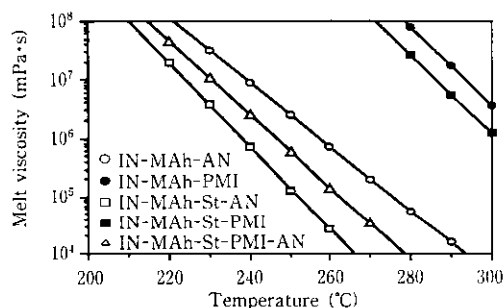
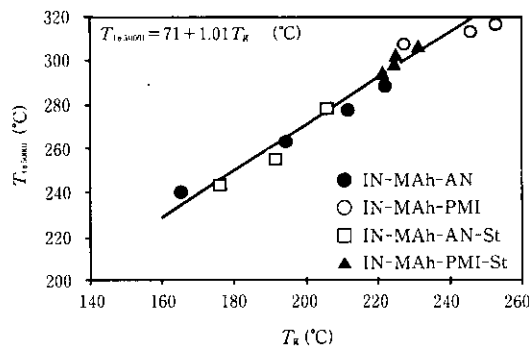


Fig. 4 Melt viscosity of multi-system copolymers

Fig. 5 Relationship between glass transition temperature, T_g , and temperature at which melt viscosity reaches 5000 poise, $T_{(\eta=5000)}$

IMA の T_g は, SMA より約 30°C 高く, PMI 含有量に対する依存性が高い。このように, インデンを含む共重合体は高い T_g を有するので樹脂の耐熱性改良などに利用される可能性がある。

また, IN, MAh, St, PMI および AN の 4-5 元系を含む各種共重合体 (81°C, メチルエチルケトン (MEK) 中で合成) の溶融粘度の温度依存性を測定した結果を Fig. 4 に示す。IMA 樹脂の溶融粘度は比較的高いが, 温度依存性は大きく, 17 ないし 18°C 温度を高くすれば粘度は一桁小さくなる。AN を含む IMA 樹脂の粘度は相対的に低いが, 粘度の温度依存性は共重合するモノマーの種類に関係なくほぼ一定であった。

また, IN, MAh, St, PMI および AN の 4 元系を含む各種共重合体の T_g と溶融温度 ($T_{(\eta=5000)}$) の関係を Fig. 5 に示す。同一の条件で合成した IMA 樹脂に関しては, 共重合モノマーの種類によらず式 (4) の関係が成立する。

$$T_{(\eta=5000)} = 71 + 1.01 T_g \quad (^\circ\text{C}) \quad (4)$$

2 元～多元共重合体の T_g , $T_{(\eta=5000)}$, 相溶性パラメータ (δ) はそれぞれ次に示す範囲にあった。

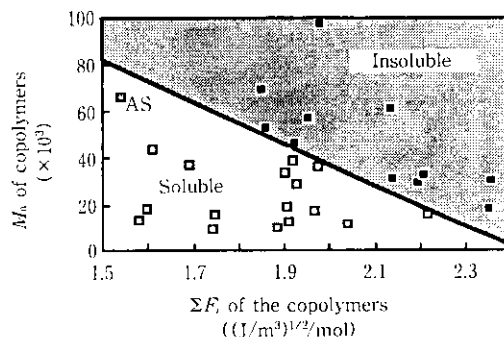
$$T_g: 164\text{--}263^\circ\text{C}$$

$$T_{(\eta=5000)}: 220\text{--}330^\circ\text{C}$$

$$\delta: 9.68\text{--}10.13$$

3.3 相溶性の評価

異種高分子の相溶性を予測する方法の一つとして, Flory-Huggins-Scott の理論が知られている⁹⁾。この方法では, 高分子のモル吸引力定数の総和 ($\sum F_i$), 比重 (ρ) および繰り返し単位の分子量 (M) から相溶性パラメータ (δ) を $\delta = \rho \sum F_i / M$ で算出し, 各高分子の δ の差から相溶性を予測する。IMA 樹脂と ABS 樹脂のマトリックス樹脂である AS 樹脂との相溶性を溶剤キャスト法お

Fig. 6 Solubility relation determined by casting method with THF between AS and IMA resins based on M_n and $\sum F_i$ calculated by Small's method

よび共沈殿法で評価した場合, 2 種の評価法の結果は一致した。しかし, δ の差から予想できる相溶, 非相溶の結果とは必ずしも一致しなかった。一因として, IMA 樹脂の密度を正確に求めるのが困難であることが考えられる。そこで, 他の方で相溶性を予測する可能性を検討した。化学的相互作用がない高分子対では, 高分子の極性の差と分子の大きさの差が相溶性を決定する最も重要な因子であると考えられている¹⁰⁾。極性は $\sum F_i$ で, 分子の大きさは GPC で得られる M_n で表現できる。Fig. 6 は, IN-St-MAh-PMI 4 元系 IMA 樹脂に対して, 組成および分子量の異なる樹脂を試作して AS 樹脂との相溶性を評価した結果である。極性と分子量を適切に選択すれば, 高 T_g で AS 樹脂に相溶する IMA 樹脂が得られる。

3.4 樹脂改質材への応用

上述の IMA 樹脂の特徴から, 樹脂改質材としての利用が考えられる。具体的には,

- (1) ABS 樹脂の耐熱性向上
- (2) MAh の反応性を利用した PA 系アロイ
- (3) PC の流動性改善¹¹⁾

などである。

たとえば ABS 樹脂の耐熱性向上のためには, IMA 樹脂の T_g および AS 樹脂との相溶性, 溶融粘度が重要である。溶融粘度は Fig. 4 で与えられ, T_g , $T_{(\eta=5000)}$ は Fig. 5 の関係が成立する。また, IN-St-MAh-PMI 系の 4 元共重合体については T_g は次式で与えられた。

$$T_g = 213 + 0.53[(\text{IN}) + (\text{PMI})] \quad (^\circ\text{C}) \quad (5)$$

AS 樹脂との相溶性は Fig. 6 で決定できる。

ブレンド樹脂の耐熱性の指標である T_{gm} は Fox¹²⁾ の式から予測することができ, 目標とする T_{gm} を得るための IMA 樹脂の重量分率が決定できる。

4 IMA 水溶性塩の分散特性

4.1 水溶性塩の調製

顔料等の分散剤用には, 水酸化ナトリウムによる加水分解を行い, IMA 樹脂の Na 塩 (IMA Na 塩) を得た。また, セラミック用にはアンモニア水で加水分解することにより, IMA 樹脂の NH_4 塩 (IMA アンモニウム塩) を調製した。Na 塩の調製法を以下に示す。イオン交換水に所定量の水酸化ナトリウムを溶かし, これに所定量の IMA 樹脂を加え, 攪拌しながら 70~90°C で 1~2 時

間反応させ、透明黄褐色の IMA Na 塩水溶液を得た。加える水酸化ナトリウム量は IMA 樹脂の中和度により異なるが、ここでは中和度 0.6~1.0 で調製した。

4.2 分散性の評価方法

4.2.1 セメント

モルタル試験により、スランブ (JIS A1101 準拠)、空気量 (JIS A1128 準拠)、凝結時間 (JIS 6204 付属書 1 の貫入抵抗試験) を測定した。モルタル試験の標準的な条件を Table 1 に示す。なお、スランブの測定には高さ 15 cm のミニスランブコーンをを用いた。スランブ残存率は式 (6) で定義した。

$$\text{スランブ残存率(\%)} = \frac{\text{60 分後のスランブ}}{\text{添加直後のスランブ}} \times 100 \quad \cdots (6)$$

4.2.2 顔料およびセラミックス

ビーカーに所定量の分散剤を溶解させたイオン交換水を用意し、これに所定量の試料をホモキサーを用いて攪拌しながら徐々に加えた。全量加えた後に 1 500 ないし 2 300 rpm の高速回転で 10 分

間 15 分間攪拌して均一なスラリーを得た。調製直後 (60 rpm で 1 分後)、25°C における粘度を B 型粘度計を用いて測定した。

4.3 分散性の評価結果

4.3.1 セメント分散特性

測定結果の一例を Fig. 7 に示す。a)~d) に見るように、スランブ、空気量などの特性は IMA 分子量に大きく依存する。また、図中の ○, ● は製造条件が異なることを示すが、空気量以外の特性は製造条件に依存しないことがわかる。コンクリート添加剤としては、大きいスランブ、少ない空気量、短い凝結時間および大きいスランブ残存率を有することが望ましいが、分子量、分子量分布を適切に選択することにより、IMA Na 塩は優れたセメント分散特性を発揮することがわかる。

4.3.2 顔料

塗料、製紙分野で多量に使用されている各種顔料に対する IMA Na 塩の分散性を、IMA の分子量、添加量、中和度などを変えて測定した。測定結果の一例を紹介する。Table 2 は通常用いられるスラリー濃度における各種顔料に対する IMA の分散性の分子量依存性を示す。数値はスラリー粘度を表し、各 M_n において粘度が最小となるときの値である。

4.3.3 セラミックス

分子量の異なる IMA アンモニウム塩水溶液を用い、各種セラミックスに対して、添加量を変えてスラリー粘度を測定した。各分子量に対し、粘度が最小になる添加量は異なるが、その最小粘度を Table 3 に示す。セメント、顔料を含め、 M_n 4 000~5 000 程度の IMA Na 塩の分散性がよいが、炭化ケイ素の場合は M_n が大きい方が分散性はよい。

以上のように IMA 樹脂の Na 塩およびアンモニウム塩はセメント、顔料、セラミックス等の分散剤としての機能を有する。各種分散剤に対する分散性を市販分散剤 (ポリアクリル酸, SMA 系) と比較すると、同等 (重質炭酸カルシウム, クレー, 水酸化アルミニウム) あるいは優れた分散性能 (セメント, 沈降性炭酸カルシウム, 炭化ケイ素, ジルコニア, カーボンブラック) を示した。

Table 1 Experimental conditions of mortar tests

W/C ratio (%)	48.0
Composition of mortar mixture	
Cement (g)	1 000
Water (g)	480
Sand (g)	2 380
Cement Type	Ordinary portland cement
Specific gravity	3.16
Sand Production place	Sakuragawa River, Ibaragi prefecture
Fineness modulus	2.45

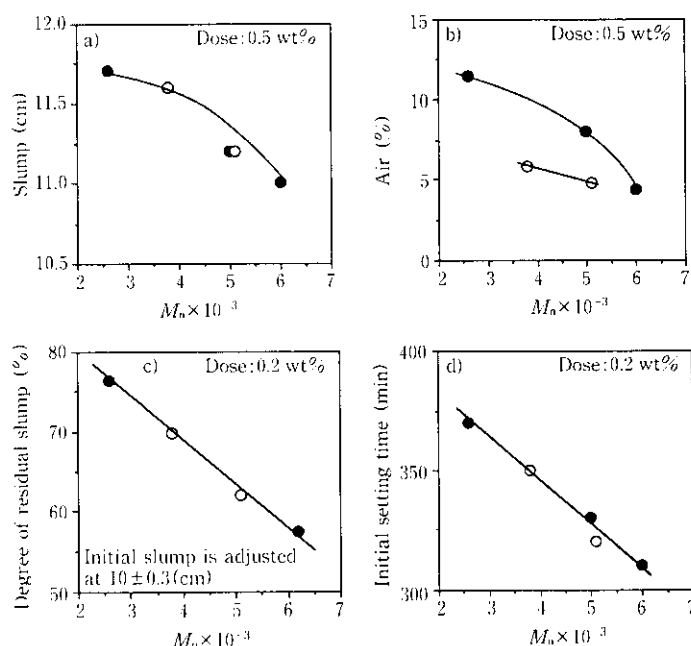


Fig. 7 Results of mortar tests: Dependence of performance—(a) slump, (b) entrained air, (c) degree of residual slump, and (d) initial setting time—on M_n of IMA

Table 2 Effect of molecular weight of IMA on dispersion of various pigments

Pigments	Concentration of slurry (wt%)	Viscosity of slurry ^{a)} (mPa·s)			
		M_n 1 900	M_n 4 400	M_n 10 300	M_n 23 800
Clay (Amazon-88)	70	430	606	1 366	3 300
CaCO ₃ (Whiton P-30)	75		73	93	125
CaCO ₃ (Hakuenka PZ)	60		445	177	343
Al(OH) ₃ (Higilite H-42)	65	70	116	290	479
TiO ₂ (Tipaque R-550)	75		160	1 050	2 770

^{a)} The figures indicate the minimum viscosity at a given dose

Table 3 Effect of molecular weight of IMA on the dispersion of various ceramics

Ceramics	Concentration of slurry (wt%)	Viscosity of slurry ^{a)} (mPa·s)			
		M_n 4 400	M_n 9 200	M_n 10 300	M_n 28 000
Al ₂ O ₃ (AL-160SG)	70	45	71		151
ZrO ₂ (TZ-3Y)	70	234		1 640	
SiC (DUA-2)	60	103	96		56
Si ₃ N ₄ (E-10)	73	210		214	

^{a)} The figures indicate the minimum viscosity at a given dose

5 その他の誘導体

前述した IMA 樹脂の応用以外に、Fig. 2 に示したように、IMA 樹脂をスルホン化することによりスルホン基を有する水溶性塩が得られる。スルホン化 IMA Na 塩は、分散剤としても有効¹³⁾であり、また、Ca に対する高いキレート性を示した¹⁴⁾。IMA 樹脂の無水マレイン酸基の反応性を利用して、各種アルコールで変性することにより、エステル化物が得られる¹⁵⁾。さらに、不飽和のアルコールを用いると光硬化性となり、耐熱性のレジスト材として利用できる¹⁶⁾。

6 結 言

インデンを利用した新規な共重合体 (IMA 樹脂) を開発した。

- (1) インデン・無水マレイン酸 2 元系は類似のスチレン・無水マレイン酸共重合体に比べ、 T_g が約 30°C 高い耐熱性樹脂であり、フェニルマレイミドを共重合させることにより、さらに耐熱性は向上する。
- (2) IMA 樹脂の各種物性は、これら 2, 3 元系に加え、スチレン、アクリロニトリルを含めた多元共重合体により、幅広く熱的性質、熔融特性、相溶性等を変えることができ、樹脂改質材としての用途が期待できる。
- (3) 酸無水物基の変性により、各種誘導体を得ることができる。Na 塩水溶液はセメント、顔料等の分散剤としての応用が期待される。
- (4) 各種アルコールで変性することにより得られるエステル化物としての各種用途も期待できる。

参 考 文 献

- 1) 川崎製鉄㈱: 特開平 1-103938
- 2) 山本誠司, 榎本憲秀, 成瀬義弘: 第 40 回高分子年次大会, 京都, (1991), 3-11-24
- 3) 成瀬義弘, 榎本憲秀, 山本誠司: 第 41 回高分子年次大会, 岡山, (1991), 3P2b-26
- 4) L. F. Kimm, L. L. Stotskaya, B. A. Krentsel, V. P. Zubov, V. B. Golubey, and I. L. Stoyachnko: *J. Macromol. Sci. Chem.*, A12 (B) (1978), 1197
- 5) B. E. Buchak and K. C. Ramey: *Polymer Letters Edition*, 14 (1976), 401
- 6) 榎本憲秀, 山本誠司, 成瀬義弘: 第 39 回高分子年次大会, 京都, (1990), 1-14-03
- 7) N. Enomoto, S. Yamamoto, and Y. Naruse: IUPAC International Symposium on New Polymers, Kyoto (Japan), (1991), 21
- 8) P. A. Small: *J. Appl. Chem. Phys.*, 9 (1941), 440
- 9) 秋山三郎, 井上 隆, 西 敏夫: 「ポリマーブレンド」, (1981), 61
- 10) 高分子学会編: 「高性能ポリマーアロイ」, (1990), 33
- 11) 川崎製鉄㈱: EP 0393685 A1
- 12) T. G. Fox and P. J. Flory: *J. Appl. Phys.*, 21 (1950), 581
- 13) 川崎製鉄㈱: 特開平 2-97505
- 14) 川崎製鉄㈱: 特願平 3-111324
- 15) 川崎製鉄㈱: 特開平 3-47875
- 16) 川崎製鉄㈱: 特願平 3-22225