

不飽和二塩基酸誘導体の合成, 重合に関する研究 (第11報)

N-(2-プロピオニルオキシエチル) マレイミドおよび N-(3-アセトキシプロピル) マレイミドの重合, 共重合

山 田 正 盛*・高 瀬 巖**

Syntheses and polymerizations of Unsaturated Dibasic Acid Derivatives XI. Polymerization and Copolymerization of N-(2-propionyloxyethyl) Maleimide and N-(3-acetoxypropyl) Maleimide

Masamori YAMADA, IWAO TAKASE

(Received Apr. 10, 1968)

In order to obtain further information on the reactivities of N-substituted maleimides, homogeneous polymerization of N-(2-propionyloxyethyl) maleimide (POEMI) and the heterogeneous polymerization of N-(3-acetoxypropyl) maleimide (APMI) were carried out at 70°C using azobisisobutyronitrile (AIBN) as an initiator in benzene. It was found that the initial rate of polymerization, R_p was expressed by eq. (1) and (2).

$$R_p = K_1 [AIBN]^{0.75} [POEMI]^{1.5} \quad \dots\dots(1)$$

$$R_p = K_2 [AIBN]^{0.82} [APMI]^{0.5 \sim 1.0} \quad \dots\dots(2)$$

The over-all activation energy was obtained as 28.0 Kcal/mol (POEMI) and 28.1 Kcal/mol (APMI).

The reactivity ratios in the copolymerization of POEMI and APMI with vinyl acetate (VAc) were determined and Q, e values were calculated as follows :

for POEMI (M_1) — VAc (M_2)

$$r_1 = 1.02 \quad r_2 = 0.03 \quad Q_1 = 0.54 \quad e_1 = 1.57$$

for APMI (M_1) — VAc (M_2)

$$r_1 = 1.50 \quad r_2 = 0.03 \quad Q_1 = 0.55 \quad e_1 = 1.46$$

It was concluded that there is only some difference in the e-values between two monomers.

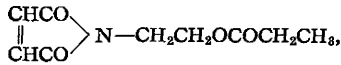
1 緒 言

著者らは現在まで N-置換マレイミド類の重合におよぼす置換基の効果について検討を行なってきた。研究の方法として, N-(4-置換フェニル) マレイミドの 4-置換基が変化したときの重合性を共重合反応における特定ラジカルに対する相対反応性の変化で考察する

のと, 脂肪族の N-置換基を小さいものから大きいものに変化させた場合, およびその末端に他の基を導入したときの重合性を検討する方法の両法をとってきた。前者の例として特定ラジカルに酢酸ビニル¹⁾, スチレン²⁾, メタクリル酸メチル³⁾の各ラジカルを選んで相対反応性と 4-置換基との関係を検討したものがあ

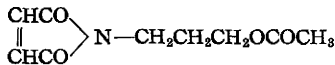
* 教授 ** 助手

り後者の例としては N-2-アセトキシエチル³⁾, N-2-メチルマレオイルエチル⁴⁾, N-2-オキシエチル⁵⁾, N-メチロール⁶⁾ などの各マレイミド類の単独重合性共重合性の検討がある。今回は N-置換マレイミドの重合性に対する置換基の影響を脂肪族であり、かつ大きさの等しい N-(2-プロピオニルオキシエチル)マレイミド(POEMI)



および

N-(3-アセトキシプロピル)マレイミド (APMI)



の両モノマーについて検討し、それらのラジカル重合性におよぼす N-2-プロピオニルオキシエチルと N-3-アセトキシプロピルの違いについて考察を行なった。両置換基は立体的な効果はほぼ同じであるから、重合性に対して極性効果とそれともなう共鳴効果が主として影響を示すと考えられる。本研究ではラジカル単独重合を動力学的に研究するとともに、酢酸ビニルとの共重合も行なって構造と重合性との関係についてならぬ手がかりを得ようとした。

2 実 験

2.1 POEMI, APMI の合成および精製

APMI は前報⁷⁾と同様の方法で合成し、エーテル溶液からの再結晶をくり返して精製した。mp 51.0°C, 元素分析の結果, 分析値 C% 54.78; H% 5.55; N% 7.04, 計算値 (C₉H₁₁O₄N) C% 54.82; H% 5.62; N% 7.10

POEMI は新しいモノマーである。これを図 1 に示した経路で合成した。

N-2-オキシエチルマレアミン酸⁷⁾ (I) の合成: 前報と同様の方法で合成し, アセトン溶液からの再結晶を 2 回行ない減圧乾燥した。mp 98°C。N 元素分析値 8.75% (計算値 8.80%)。

POEMI: (I) を 159g (1.0mol), 無水プロピオン酸 (市販 1 級品, bp 165~167°C のもの) 651g (5.0

mol), 無水酢酸ナトリウム 50g を混合し, 95~97°C でときどきふりまぜながら 1 時間加熱した。放冷後, 3.5 l の氷水中に注ぎ入れ 5 時間かきまぜを行なった。つぎにこの溶液より約 3 l のエチルエーテルで生成 POEMI を抽出し, 10% 炭酸ナトリウム水溶液による中和, 無水硫酸ナトリウムによる脱水の後, 濃縮, 冷却を行なって POEMI の結晶 59g を得た。収率 30%, エチルエーテル溶液からの再結晶をくり返して精製した。その物理定数を表 1 に示す。表 1 に示した POEMI を以下の重合実験に使用した。

表 1 POEMI モノマーの物理定数

融 点	50°C
元素分析	分析値 C%54.60, H%5.70, N%7.03 計算値 (C ₉ H ₁₁ O ₄ N) C%54.82, H%5.62, N%7.10
性 状	無色結晶
溶 解 性	エーテル, アセトン, ベンゼン, メタノールなど広範囲の有機溶媒に可溶, 水, 石油, エーテルに不溶

2.2 重 合 方 法

単独重合および酢酸ビニル (VAc) との共重合はすべて封管中, 溶液で行なった。開始剤はアゾビスイソブチロニトリル (AIBN), 溶媒としてベンゼンを用いそれぞれ常法にしたがって精製した。封管上部空間の窒素置換も常法にしたがって行なった。重合は所定温度の恒温槽中で静置した。重合終了後は内容物を大量のエーテルに投入し, 沈殿を口別しエーテルでよく洗浄したのち減圧下で乾燥し, 収量の測定から重合速度を計算した。VAc との共重合体はさらに, アセトン-エーテル系で再沈殿を行なって精製した。

2.3 ポリマーの組成分析ならびに還元粘度

生成ポリマーの分析は, 単独重合物については C, H 元素分析ならびに赤外吸収スペクトル (KB, 錠剤法) により行なった。還元粘度はポリマーのメチルエチルケント溶液 (POEMI ポリマー) またはアセトン溶液 (APMI ポリマー) の粘度をオストワルド粘度計を用いて 25°C で測定した。また融点は柳本製微量融点測定器によった。VAc との共重合体の組成は N 元素分析

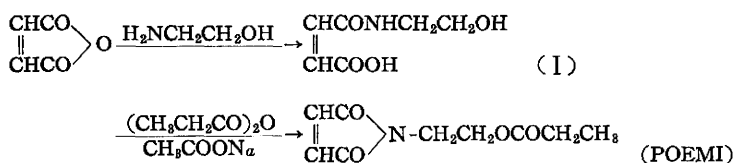


図 1 POEMI の合成経路

値より計算して求めた。分析は各試料とも3回行ないその平均値を分析値とした。

3 結果と考察

3.1 POEMI および APMI の単独重合

POEMI, APMI 両モノマーについて、モノマー濃度および開始剤濃度を一定に保ち、ベンゼン中で、POEMI については60, 65, 70, 75°C, APMI では60, 70, 80°C でそれぞれ重合を行ない、おのおの場合の時間-重合率関係を図2に示す。

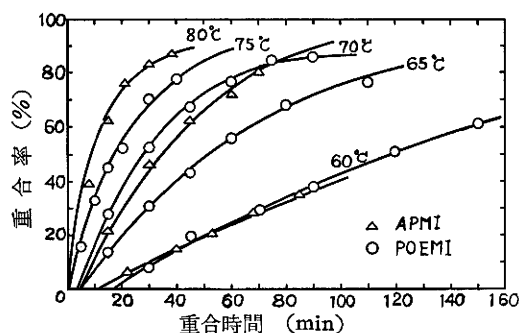


図2 POEMI, APMI の時間-重合率関係

POEMI : $[M]=1.30\text{mol/l}$,
 $[AIBN]=10.93\times 10^{-3}\text{mol/l}$
 APMI : $[M]=1.30\text{mol/l}$,
 $[AIBN]=31.10\times 10^{-3}\text{mol/l}$

図2からわかるように、両モノマーとも高温で容易に高重合率に達する。一部誘導期間の存在が認められるが、これは再結晶による精製で完全に除去し得なかったモノマー中のわずかな不純物の影響と思われる、重合温度の低いほど大きくなっている。また重合系は

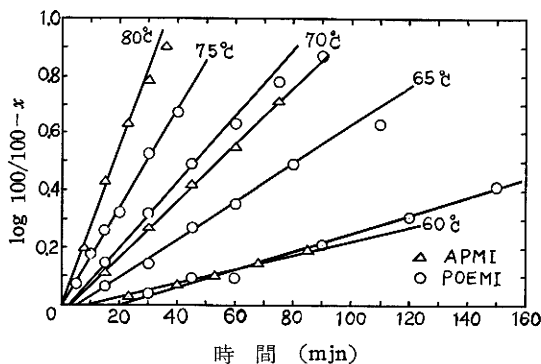


図3 $\log 100/100-x$ と時間の関係
 x = 重合率%

POEMI では生成ポリマーが溶媒ベンゼンに可溶の均一系であるのに対し、APMIでは不溶の不均一重合となり、重合の進行に伴って沈殿が増えてくる。これは後に示す重合機構にも関係することであるが、両モノマーの重合における著しい相違点である。図2の時間-重合率の関係を1次式にあてはめ、縦軸に重合率の対数、横軸に時間をとってプロットすると図3に示す直線が得られる。重合時間には誘導期の補正を加え、図3の直線の勾配より速度定数(k)を計算した。kの対数と絶対温度の逆数の関係を図4を示した。

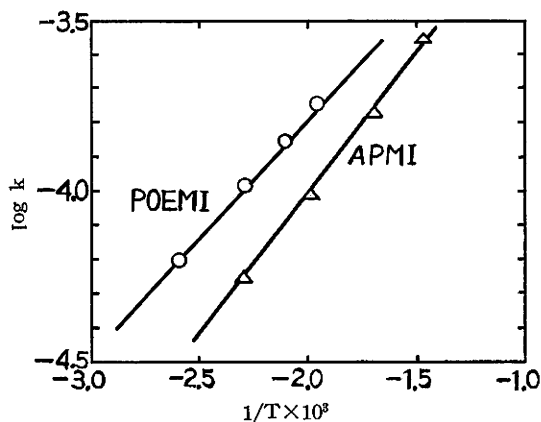


図4 速度定数(log k)と絶対温度の逆数(1/T)の関係

図4より全重合反応のみかけの活性化エネルギーとして、POEMIで28.0Kcal/mol, APMIでは28.1Kcal/molが得られた。また頻度係数(A)の値を後に示す重合速度式の定数(k)から求めた結果、POEMIで 4.7×10^{15} , APMIでは 4.6×10^{15} であり、両者ではほとんど差が認められない。これらの値は一般のビニル重合のそれに比べかなり大きいが、既報³⁾のN-(2-アセトキシエチル)マレイミドにおける活性化エネルギー31.3Kcal/mol, 頻度係数 3.1×10^{17} に比べいく分小さい⁴⁾。このような大きい活性化エネルギー、頻度係数は極性の大きなカルボニル基による分子間相互作用、イミドリリングの“ひずみ”などに原因すると思われるが、いまだ明らかでない。

次に、モノマー濃度を一定に保ち、70°Cで種々の開始剤濃度で重合を行ない、それぞれ時間-重合率曲線を求めた。この場合も図2で認められたと同様に誘導期が存在し、開始剤濃度の低い系ほどいづらか長い傾向を示した。しかしながら誘導期以後ではいずれの

*4 N-(2-メチルマレオイル)エチルマレイミドの重合においては活性化エネルギー28.7Kcal/mol, 頻度係数 9.3×10^{15} が得られているが⁴⁾, POEMI, APMIともこれに近い値である。

濃度においても重合率30%付近に達するまでは時間—重合率は直線関係を示した。この直線の勾配より重合速度 (R_p) を計算し、それとAIBN濃度の両対数関係を図5に示した。

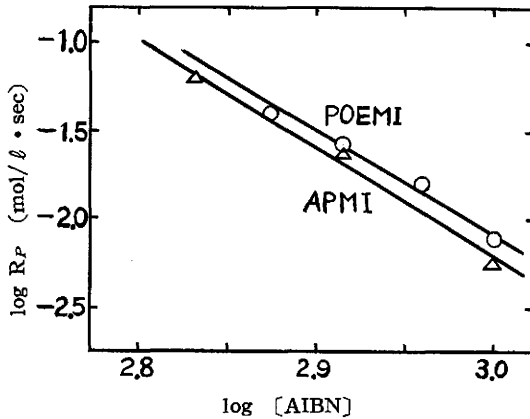


図5 重合速度の対数($\log R_p$)と開始剤(AIBN)濃度の対数の関係
[M]=0.86mol/l

図5から重合速度は開始剤濃度のPOEMIで0.75乗APMIで0.82乗にそれぞれ比例することがわかった。これは正常のラジカル重合と異なり、停止反応において2分子停止と1分子的停止の両方が起っていることを示している。特にPOEMIでは均一系重合であるから特異な1分子停止が想像される。ここで、生成ポリマーの赤外吸収スペクトルを図6および図7に、また元素分析結果を表2に示す。

図6、図7および表2から明らかなように、ポリマーはPOEMIおよびAPMIの両者とも正常な付加重合によって得られていることがわかる。

著者らはジメチルホルムアミド(DMF)中でのN-フェニル、N-2-ヒドロキシエチル、N-メチロールおよびクロルベンゼン—アセトン混合溶媒中でのN-フェニルの各マレイミドのラジカル重合において、いずれも均一系重合であるが重合速度はAIBN濃度の0.8乗に比例することを認めている⁶⁾。またベンゼン中でのN-(2-アセトキシエチル)マレイミドの不均一

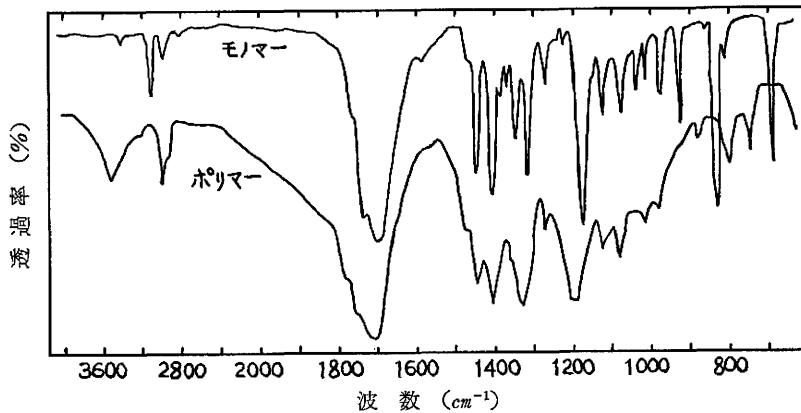


図6 POEMI モノマーおよびポリマーの赤外吸収スペクトル(KBr錠剤法)

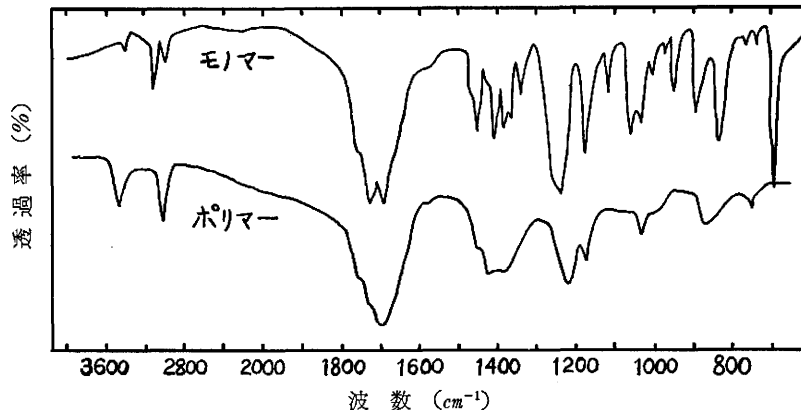


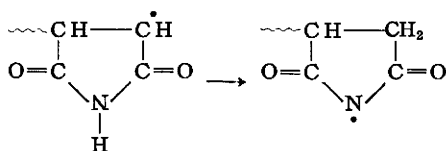
図7 APMI モノマーおよびポリマーの赤外吸収スペクトル(KBr錠剤法)

表2 生成ポリマーの元素分析

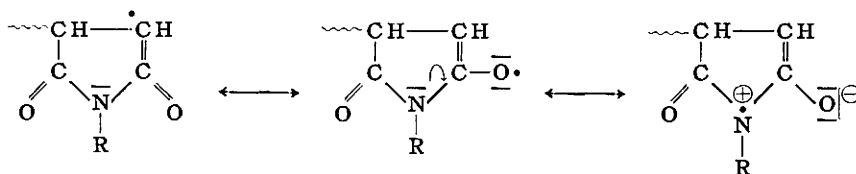
モノマー		AIBN 濃度 (mol/l)	温度 (°C)	時間 (min)	重合率 (%)	元素分析 ^{a)}		
種類	濃度 (mol/l)					C (%)	H (%)	N (%)
POEMI	1.30	1.09×10^{-2}	70	75	83.5	53.97	5.47	6.79
APMI	1.30	3.11×10^{-2}	80	30	83.6	54.65	5.74	6.87

a) 計算値: C 54.82%, H 5.62%, N 7.10%

重合ではAIBN濃度の0.6乗に比例した^{4), 6)}。さらに中山ら⁸⁾はマレイミドのDMF中の均一重合において、同様にAIBN濃度の0.8乗に比例するがN-n-ブチルマレイミドでは0.5乗の結果を得ている。著者らはまたN-(4-置換フェニル)マレイミド類の均一重合においてこの次数がほとんどの置換基で0.8次になり、1, 2の置換基では0.8より大きくむしろ1.0に近い場合のあることを認めている⁹⁾。こうしてマレイミドおよびそのN-置換物のラジカル重合においては、重合系の均一、不均一に無関係に開始剤濃度に関する $1/2$ 乗則の成立しない場合の多いことが明らかである。類似の環状モノマーの無水マレイン酸のラジカル重合では $1/2$ 乗則が成立している¹⁰⁾。これからマレイミド類における異常性はマレイミド環のN原子が生長ラジカルに影響をおよぼして1分子停止を起こすためと推測されるが、上記の中山ら⁸⁾はDMF中でのマレイミドの重合において次のように水素シフトによる安定なN-マレイミドラジカルの生成を推論している。



しかしながら水素シフトの証明は現在のところなされていない。著者らのN-置換物においてN-置換基のシフトによる同様の安定ラジカルの生成を考えることは困難である。むしろ次に示すような共鳴安定化による停止の可能性が推測される。



*5 同じベンゼン中でのN-2-(メチルマレオイル)エチルマレイミドの重合では0.75乗に比例した⁴⁾。

ただし、アリル化合物のように破壊的連鎖移動による停止の生ずる系では、重合がはやく止まる場合がほとんどであるのに比べ、著者らの場合はかなり高重合率まで重合が進み、また生成ポリマーの粘度もかなり大きい。これから見て典型的な破壊的連鎖移動ときめるのも早計であり、これに対する十分な説明は今後の検討にまづとしたい。

つぎに開始剤濃度を一定に保ち、70°Cでモノマー濃度をかえた場合の重合速度を図に8示す。この重合速度を決定する時間-重合率曲線において、いずれのモノマー濃度においてもやはり誘導期の存在が認められ、濃度の低い系においていくらか長かった。重合速度は誘導期終了後に得られる時間-重合率関係の直線部分の勾配から求めた。

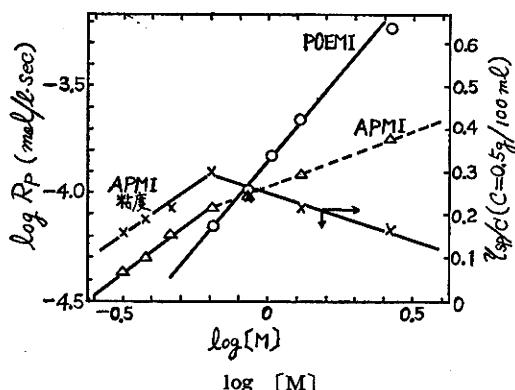


図8 モノマー濃度の対数と重合速度の対数および粘度の関係

POEMI: [AIBN] = 5.16×10^{-2} mol/l
APMI: [AIBN] = 10.30×10^{-2} mol/l

図8からわかるように POEMI では高濃度まで直線関係が成立するのに対し、APMI ではほぼ0.65mol/l に折点をもつ2本の直線となる。それ以下の低濃度では直線の勾配は1.0を示し通常のラジカル重合と同様である。APMI の高いモノマー濃度での異常性は、さきにものべたように生成ポリマーが溶媒ベンゼンに不溶の不均一重合であることに原因する。すなわち、生成ポリマーはモノマー濃度の低いうちから沈殿となって生じるが、ポリマーはモノマーにも不溶であるからモノマー濃度の上昇につれて不溶性ポリマーは反応系の液体部分に充満してモノマーの拡散を妨げたり、ポリマーラジカルが吸蔵 (Occlusion) によってその活性の一部を失ったりして重合速度を低下するものと考えられる。この生長反応の抑制は図8に同時に示した粘度の低下を起こす理由も説明する。ここで示した粘度は各モノマー濃度で重合した重合率20~25%付近のポリマーについて測定した値である。こうしてAPMIの重合では0.65mol/l 付近以下の低モノマー濃度において重合速度は通常のラジカル重合と同様にモノマー濃度の1次に比例する。一方、POEMI では図8からわかるように1.5乗に比例した。

3・2 POEMI および APMI の共重合

AIBNを開始剤としたPOEMI およびAPMI と VAc の共重合結果を表3、表4に示す。

表3、表4で見ると、POEMI および APMI のモル分率が大であるほど、共重合速度は小となる傾向を示している。表3、表4の結果より単量体-共重合体組成曲線をえがくと図9のようになる。

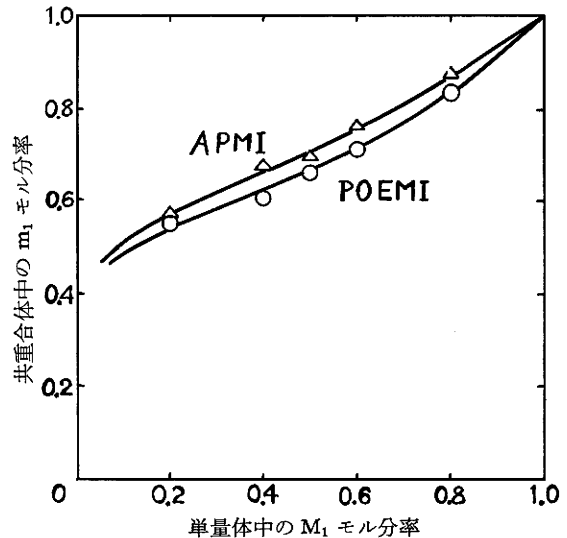


図9 POEMI(M₁) および APMI(M₁) と VAc(M₂) の共重合における組成曲線重合 (温度60°C)

図9から明らかなように POEMI, APMI の重合性は大きく、コポリマー中での含有率は高い。両者の比

表3 POEMI と VAc の共重合
([POEMI]+[VAc] : 1.500g, ベンゼン 5.0ml, AIBN 0.2, 重量%, 60°C)

仕込みモノマーモル分率		重合時間 (min)	重合率 (%)	生成ポリマーのN 元素分析値 (%)	共重合体組成モル分率	
[POEMI]	[VAc]				[POEMI]	[VAc]
0.200	0.800	30	6.7	5.24	0.551	0.449
0.400	0.600	40	9.9	5.54	0.605	0.395
0.500	0.500	45	7.2	5.80	0.661	0.339
0.600	0.400	60	7.4	6.04	0.713	0.287
0.800	0.200	60	7.3	6.54	0.835	0.165

表4 APMI と VAc の共重合
([APMI]+[VAc] : 1.400g, ベンゼン 5.0ml, AIBN 1.0, 重量%)

仕込みモノマーモル分率		重合時間 (min)	重合率 (%)	生成ポリマーのN 元素分析値 (%)	共重合体組成モル分率	
[APMI]	[VAc]				[APMI]	[VAc]
0.200	0.800	60	20.7	5.35	0.571	0.429
0.400	0.600	60	16.5	5.88	0.677	0.323
0.500	0.500	60	15.3	5.97	0.697	0.303
0.600	0.400	60	13.3	6.26	0.764	0.236
0.800	0.200	60	6.9	6.68	0.873	0.127

較ではAPMIの重合性は明らかに大きい。表3, 表4の結果より Fineman-Ross 法により共重合パラメーターを求めた。図10に Fineman-Ross プロットを示す。

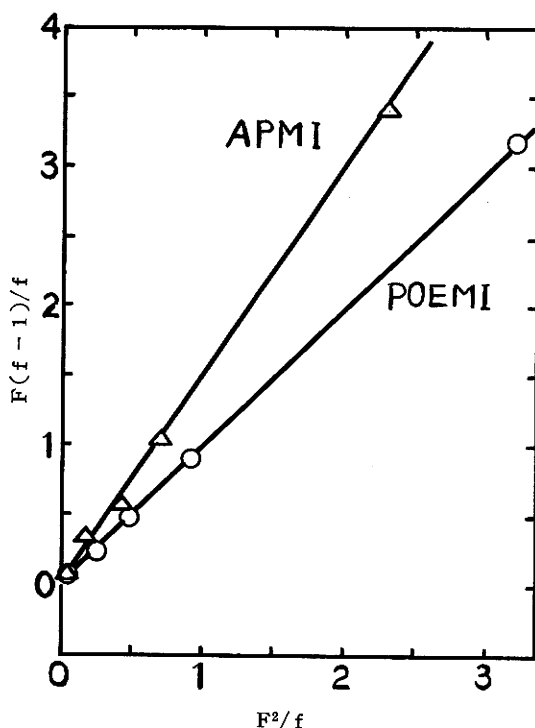


図10 APMI-VAc, POEMI-VAc 共重合における Fineman-Ross プロット
ただし F : 仕込みモノマー中の [APMI]/[VAc], [POEMI]/[VAc] モル比, f : 共重合体中の [APMI]/[VAc], [POEMI]/[VAc] モル比。

図10から

POEMI(M₁)-VAc(M₂)系

$$r_1 = 1.02, \quad r_2 = 0.03$$

APMI(M₁)-VAc(M₂)系

$$r_1 = 1.50, \quad r_2 = 0.03$$

が求められた。これまでの両 M₁ モノマーの重合性から見て r₂ にも多少の差はあると思われるが, VAc の非共役性のため r₂ 値はきわめて小さく, 図上で差を求めることは困難である。ただし r₁, r₂ 値は後の Q, e 値の計算に影響するので, さらに曲線合致法ならびに APMI においては重合率がやや高いので, Mayo-

Lewisの積分式により得られる r₁, r₂ 値を検討した。その結果上記の値にそれぞれほとんど一致したので Fineman-Ross 法で求めた r₁, r₂ 値を用い, VAc の Q = 0.028, e = -0.3 として算出した Q, e 値は次のようになる。

$$\text{POEMI} \quad Q = 0.54 \quad e = 1.57$$

$$\text{APMI} \quad Q = 0.55 \quad e = 1.46$$

これらの値はマレイミドの Q = 0.41, e = 1.33¹¹⁾ および N-2-オキシエチルアレイミドの Q = 0.40, e = 1.48^{5), *6)} に近い値である。図9に示された両者の共重合性の相違は図10に認められる r₁ の差程度であり, これは e 値においてわずかな相違として認められるが Q 値はほとんど等しい結果になる。

つぎに表5に POEMI と APMI の単独重合定数および共重合パラメーターをまとめて示す。

表5 POEMI と APMI のラジカル重合定数と共重合パラメーター

	POEMI	APMI
活性化エネルギー E : Kcal/mol	28.0	28.1
頻度係数 A : (sec ⁻¹)	4.7 × 10 ¹⁵	4.6 × 10 ¹⁵
速度式	$R_P = K[M]^{1.5} \cdot [AIBN]^{0.75}$	$R_P = K[M]^{1.5} \cdot [AIBN]^{0.82}$
r ₁	1.02	1.50
r ₂	0.03	0.03
Q	0.54	0.55
e	1.57	1.46

表5から明らかなように, POEMI と APMI の単独重合定数は速度式におけるモノマー濃度次数が異なるほかほとんど変わらない。モノマー濃度次数は重合系の均一, 不均一の違いによることはさきにも述べた。一方, 共重合パラメーターにおいて r₁ 値の相違がいくらか認められるが, これはさきにも述べたように e 値においてわずかな差として現われているが, Q 値ではほとんど等しい。したがって N-置換基の -CH₂CH₂O-COCH₂CH₃ と -CH₂CH₂CH₂OCOCH₃ では重合性にほとんど差を生ぜしめないと結論できる。ただし生成ポリマーのベンゼンに対する溶解性において著しい相違を示す。

3.3 単独重合体の粘度, 軟化点および溶解性

表6に POEMI ポリマーの溶液粘度の測定結果を示す。なお APMI についての粘度は図8に示してある。

*6 この場合の相手モノマーは VAc および N-ビニルピロリドンを用い, おのおのから得た Q, e 値の平均値を示した。VAc から Q = 0.41, e = 1.54, N-ビニルピロリドンから Q = 0.38, e = 1.42 である。

表6 POEMI ポリマー還元粘度

AIBN濃度 ^{a)} (mol/l)	重合温度 (°C)	重合率 (%)	η_{sp}/C ($C=0.5g/100ml$)
10.93×10^{-3}	60	51.5	0.70
10.93×10^{-3}	65	55.3	0.67
10.93×10^{-3}	70	52.4	0.64
10.93×10^{-3}	75	52.2	0.43
7.81×10^{-3}	70	56.6	0.65
3.90×10^{-3}	70	53.5	0.57

a) $[M]=1.30mol/l$

両ポリマーの還元粘度は重合条件が異なるので直接に比較はできないが、概観してAPMI ははるかに小さい。これはAPMIの不均一重合による影響と思われる。

また、ポリマーの軟化点はPOEMIポリマーで140~160°C、APMIポリマーでは135~150°Cであった。さきのN-アセトキシエチルマレイミドポリマーでは230~270°CであったからN-置換基の大きなものは分子中のカルボニル基による相互作用を弱めるものと考えられる。

POEMIポリマー、APMIポリマーともに白色粉末であり、前者はアセトン、酢酸エチル、ベンゼン、テトラヒドロフラン、塩化エチレン、DMFに可溶で、メタノール、エチルエーテル、石油エーテルに不溶であった。後者はベンゼンにわずかに膨潤するのみで溶解しないほかは前者と同様の溶解性を示した。

付記：本報告は工業化学雑誌 71 572~576 (1968) に掲載されたものに加筆の上転載したものである。試料の一部を提供していただいた荒川林産化学工業株式会社に、また実験に協力された土谷敬一、安村喜久治の両君に深く感謝の意を表する。

文 献

- 1) 山田正盛, 高瀬巖. 高分子化学, 23, 348 (1967), 福井大工報, 15, 45 (1967).
- 2) 山田正盛, 高瀬巖, 三島敏夫, 高分子化学, 24, 326 (1967), 福井大工報, 15, 175 (1967).
- 3) 山田正盛, 高瀬巖, 高分子化学, 22, 626 (1965).
- 4) 山田正盛, 橋本憲徳, 高瀬巖, 旭硝子工業技術奨励会研究報告, 11, 463 (1965), 福井大工報, 13, 277 (1965).
- 5) 山田正盛, 高瀬巖, 塚野達郎, 高分子学会北陸支部研究発表会 (昭和41年10月, 金沢大工)。
- 6) 山田正盛, 高瀬巖, 日本化学会第20年会一部発表(昭和42年3月31日, 東大)。
- 7) 山田正盛, 高瀬巖, 林和子, 橋本憲徳, 吉宮義信, 有機合成化学, 23, 68 (1965), 福井大工報, 13, 377 (1965).
- 8) Y. Nakayama, G. Smets, 国際高分子化学シンポジウム 東京 (1966) 講演要旨 II-26.
- 9) 山田正盛, 高瀬巖, 三島敏夫, 高分子学会北陸支部研究発表会 (富山大学), 1967年10月講演。
- 10) R. M. Joshi, Makromol. Chem., 53, 33 (1962).
- 11) G. V. Paesschen, D. Timmerman, Makromol. Chem., 78, 112 (1964).

(昭和43年4月10日受理)