

不飽和二塩基酸誘導体の重合に関する研究

(第 2 報)

マレイン酸およびフマル酸のメチルビニルエステルの合成, 重合について

山田正盛*・高瀬巖**

Polymerizations of Unsaturated Dibasic Acid Derivatives (II) Synthesis and Polymerizations of Methylvinylmaleate and fumarate

By Masamori Yamada and Iwao Takase

Methylvinylmaleate and fumarate were synthesized by Vinyl Interchange Reaction of vinylacetate with monomethylmaleate or fumarate and their physical properties were determined.

The cyclization polymerizations of above monomers with radical initiator were studied and the initial rate of polymerization of fumarate was about thirtytimes as large as that of maleate.

Residual double bond in polymers and infrared spectra of polymers indicated the formation of 5-membered lactone ring in both polymers and 4-membered lactone ring in polymaleate. The difference of percent cyclization between two polymers was discussed.

1. 緒 言

1 個の分子中に 2 個の二重結合をもつモノマーの合成およびその分子内, 分子間重合については最近多くの研究が発表されている¹⁾。不飽和二塩基酸のモノ不飽和アルキルエステルも上のモノマーに入る可きものである。著者らはこの種のモノマーとしてマレイン酸およびフマル酸のメチルビニルエステルの合成および重合の研究を行った。この方面の研究としては一昨年 Barnett 氏²⁾ らの報告が発表せられた。氏らはマレイン酸モノメチルエステルと不飽和アルコールとのエステル化反応および転位反応によりマレイン酸およびフマル酸のアリルおよびブテニルエステルを合成し, それらの環化重合を行ったが氏らの合成法ではビニルエステルは得られないわけである。

著者らは Adelman 氏³⁾ のビニル交換反応にならってマレイン酸及びフマル酸のモノメチルエステルと酢酸ビニル (以下酢ビと略称) とを触媒の存在において反応せしめて新化合物である上記モノマーを合成した。つぎにその環化重合を行ない最もでき易い 5 員環のほかマレエートの場合, 特に 4 員環の生成を認めた。よってこれを報告し Barnett 氏らの結果と併せて, 同じ系列のモノマーの重合データの充実に寄与しようとするものである。

2. 実 験

2・1 試 料

酢ビは市販品を数回蒸溜して貯え, 使用直前さらに蒸溜した。

モノメチルマレエートの合成法は第 1 報⁴⁾ と同じである。

モノメチルフマレートの合成法はジメチルマレエートに微量の臭素を添加し, 日光にあててジメチルフマレートに転位せしめる Mayo 氏らの方法⁵⁾ をモノメチルマレエートに適用した。転位は急

* 福井大学教授 ** 文部技官 (福井大学)

速に定量的に進んだ。生じたモノマレートはテトラヒドロフランを溶媒として再結晶により精製した。融点 143°C は H. Erlenmeyer 氏⁶⁾らの値と一致し酸価、ケン化価も理論値にほぼ一致した。

アセチル硫酸水銀は無水酢酸と濃硫酸を 4°C をこえない温度で徐々に混合して先ずアセチル硫酸をつくり、これの酢酸溶液に酢酸水銀を加え、生じた白色沈澱をグラスフィルターでろ過したものをそのまま用いた。

他の試薬は市販一級品を使用した。

2・2 モノマーの合成

(i) メチルビニルマレエートの合成法は Adelman 氏³⁾にならいモノメチルマレエートと酢ピとを室温または加温において反応せしめた。触媒はいずれの場合も酢酸水銀—硫酸またはアセチル硫酸水銀を使用した。

(a) 室温、酢酸水銀—硫酸触媒の実験法をのべると酢ピ 258 g (3 モル), モノメチルマレエート 65 g (0.5 モル), 酢酸水銀 1.25 g を三ツロフラスコに取り激しくかきまぜながら濃硫酸 0.32 ml を滴下した。液温を 30°C 以下に保った。かきまぜを約 5 hrs 継続した後止め、そのまま 65 hrs 放置した。つぎに反応物質を 7%炭酸ソーダ水溶液及び飽和食塩水で酸性のなくなるまで洗い、塩化カルシウムで脱水、減圧蒸溜に付した。6~8 mm Hg で $65\sim 73^{\circ}\text{C}$ の溜分 56 g を得、これを粗ジエステルとした。

(b) 触媒としてアセチル硫酸水銀を用いる場合には酢ピ 258 g (3 モル), モノメチルマレエート 65 g (0.5 モル), アセチル硫酸水銀 1.88 g を三ツロフラスコに取り前同様に反応せしめた。その結果 6~7 mm Hg で $63\sim 72^{\circ}\text{C}$ の溜分約 50 g を得た。

(c) 加温の場合は (a) と同じく試料を取った反応フラスコの上部空間をまず炭酸ガスまたは窒素で置換した後、硫酸を徐々に滴下し、上記の不活性ガスをわずかに通じながら温度を 70°C にあげ 3 hrs 保った。かきまぜは終始行った。反応物質の中和、洗滌、脱水を (a) と同様に行った後、常圧で酢ピを回収し次に 5 mm Hg で $63\sim 73^{\circ}\text{C}$ の溜分 35 g を得た。

(a) 加温でアセチル硫酸水銀触媒を用いる場合は (b), (c) を組合せた条件で行った。試みに触媒を 2 倍用いた場合も結果にほとんど違いはなかった。

反応条件ならびに結果を一括して第 1 表に示した。

アセチル硫酸水銀を触媒とした場合は酸価の低いものが得られた。

(ii) メチルビニルマレエートは固体であるから酢ピとの反応には溶媒としてアセトンを用いた。前のマレエートと同量の反応物質に対しアセチル硫酸水銀を 3.6 g 取り、かきまぜながら 70°C に 5 hrs 保った。つぎにアセトン及び未反応酢ピを減圧下に除き残りを 10%炭酸ソーダ水溶液で中和した後、石油エーテルで可溶物を抽出した。この溶液から溶媒を蒸発し残渣を 1 回石油エーテルから再結晶して、白色結晶状のメチルビニルマレエートを収率約 38% で得た。

(i) の生成物は減圧蒸溜、(ii) は再結晶により精製したものについて測定した定数を第 2 表に示した。

第 1 表 メチルビニルマレエートの合成

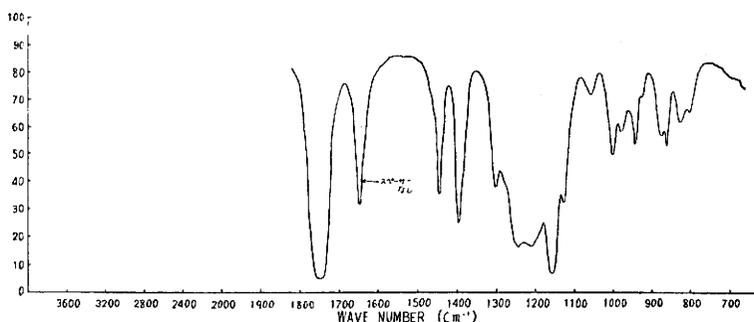
Exp.	反 応 条 件			生 成 物	
	温 度 ($^{\circ}\text{C}$)	時 間 (hr)	触 媒	収 率 (%)	酸 価
a	室 温 (約 30)	65	酢 酸 水 銀 硫 酸	74	8.4
b	"	"	アセチル硫 酸 水 銀	69	3.5
c	70	3	酢 酸 水 銀 硫 酸	47	24.4
d	"	3	アセチル硫 酸 水 銀	46	2.4

第2表 メチルビニルマレエート及びフマレートの諸定数

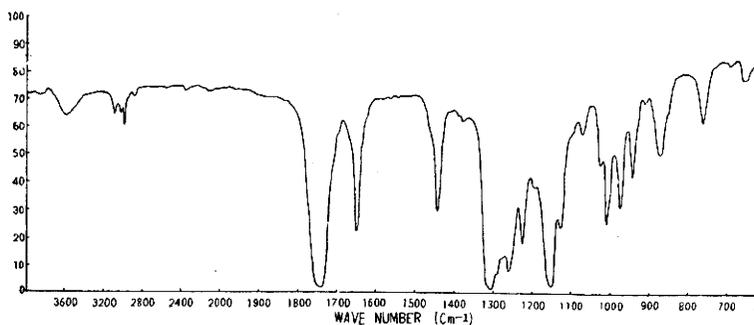
試料	沸点 (°C)	融点 (°C)	比重	屈折率	分子屈折	
					実測	計算
メチルビニルフマレート	82.5~83.0 (10 mm Hg)	—	1.1268 (D ₄ ²⁰)	1.4504 n _D ²⁰	37.27	36.90
メチルビニルマレエート	—	32	1.1052 (D ₄ ³⁵)	1.4575 n _D ³⁵	38.51	36.90

炭素 (%)		水素 (%)		蒸気圧計算	水への溶解度
実測	計算	実測	計算		
53.31	53.84	5.26	5.16	0.25 mm Hg (20 °C)	1.69 g/100 ml H ₂ O (11 °C)
53.88	53.84	5.23	5.16	—	—

第1~2図にモノマーの赤外線吸収スペクトルを示した。



第1図 メチルビニルマレエートの赤外線吸収スペクトル



第2図 メチルビニルフマレートの赤外線吸収スペクトル

3. 重 合

3.1 塊状重合

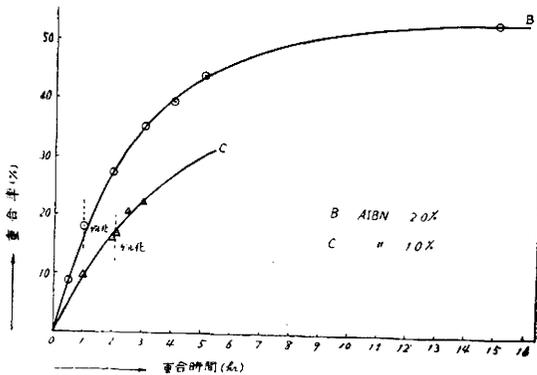
空間を窒素で置換した封管中でアゾビスイソブチロニトリル (AIBN) を開始剤として塊状重合を行った。未反応モノマーは石油エーテルで抽出した。実験結果を第3~4表, 第3~4図に示した。

第3表 メチルビニルマレエートの塊状重合
試料 5,5786 g (0.0358 mol) 窒素中 重合温度 75 °C

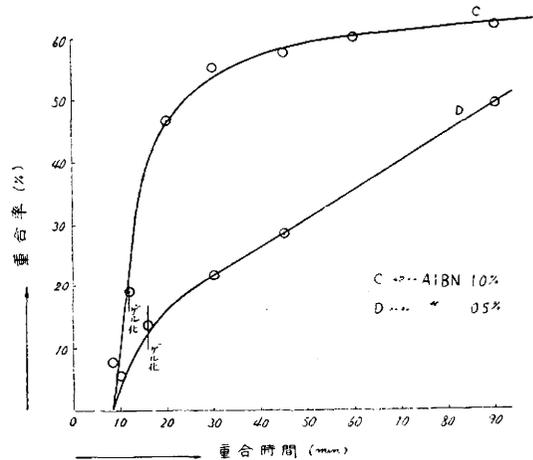
Exp.	AIBN (%)	重合時間 (min)	重合率 (%)	ゲル化	ポリマーの着色	重合初速度 (mol/l. min)
B 1	2.0	30	8.8	なし	微黄色	—
B 2	"	60	17.9	あり	黄色	—
B 3	"	120	27.5	"	"	0.02
B 4	"	180	35.3	"	"	—
B 5	"	240	39.4	"	黄褐色	—
B 6	"	300	44.0	"	"	—
B 7	"	900	53.7	"	"	—
C 1	1.0	60	9.7	なし	微黄色	—
C 2	"	120	15.9	"	"	—
C 3	"	125	16.7	あり	黄色	0.01
C 4	"	145	20.5	"	"	—
C 5	"	180	22.0	"	"	—

第4表 メチルビニルフマレートの塊状重合
試料 3,3510 g (0.0217 mol) 窒素中 重合温度 75 °C

Exp.	AIBN (%)	重合時間 (min)	重合率 (%)	ゲル化	重合初速度 (mol/l. min)
A 1	1.0	9	7.8	なし	—
A 2	"	12	17.3	あり	—
A 3	"	20	46.7	"	0.32
A 4	"	30	55.2	"	—
A 5	"	45	57.7	"	—
A 6	"	60	60.0	"	—
A 7	"	90	62.1	"	—
D 1	0.5	10	5.5	なし	—
D 2	"	16	13.5	あり	0.13
D 3	"	30	21.9	"	—
D 4	"	45	28.7	"	—
D 5	"	90	49.5	"	—



第3図 メチルビニルマレエートの塊状重合



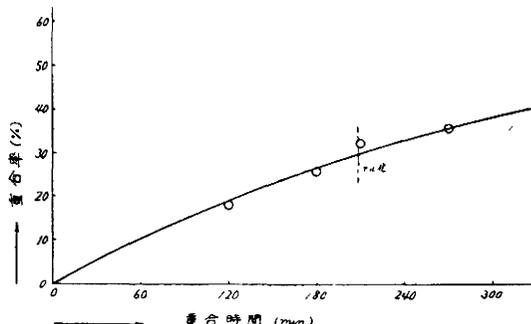
第4図 メチルビニルフマレートの塊状重合

ポリマレートは第3表に示すように着色したがポリフマレートは着色しなかった。

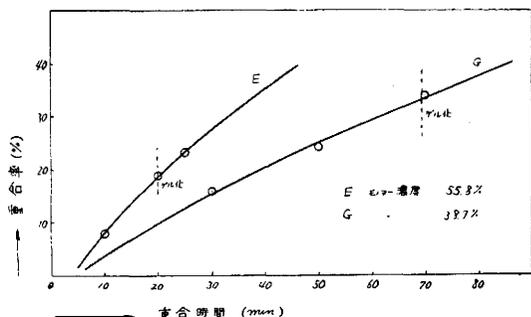
図の重合曲線によればマレートには誘導期間が存在しなかったがフマレートには存在した。ゲル化点は開始剤の量に関係する処少なく、重合率 15~20% 付近にあった。重合曲線の横軸との交点において切線を引き、その傾きから近似的の重合速度を求めた。この値も表に示してあるが、フマレートはマレートの約30倍も大きいことになる。この傾向はすでに Lewis 氏⁷⁾らによりジアルキルマレート及びフマレートの共重合において示されておる。氏らの場合フマレートの反応性はマレートの約20倍大きくこれをトランス型の共鳴安定性に因るものと説明している。

3・2 溶液重合

ベンゼンを溶媒とする溶液重合を前節塊状重合とはほぼ同様にして行なった。生成ポリマーはベンゼンに溶解するのでゲル化が起るまでは重合は均一系で進行した。石油エーテルで沈殿をくりかえした精製ポリマー中の残存二重結合を Siggia 氏⁸⁾, Barnett 氏ら⁹⁾ にならって測定し、この値から推定環化率を計算した。また 2, 3 の試料について適当な有機溶剤を溶媒としてオストワルド粘度計により粘度を測定し、赤外線吸収スペクトルにより環化の状況をうかがった。これらの結果を第5~6表, 第5~6図に示した。



第5図 メチルビニルマレートの溶液重合



第6図 メチルビニルフマレートの溶液重合

第5表 メチルビニルマレートの溶液重合

モノマー濃度 55.9% (重量) AIBN 2.0%, 窒素中 重合温度 70°C

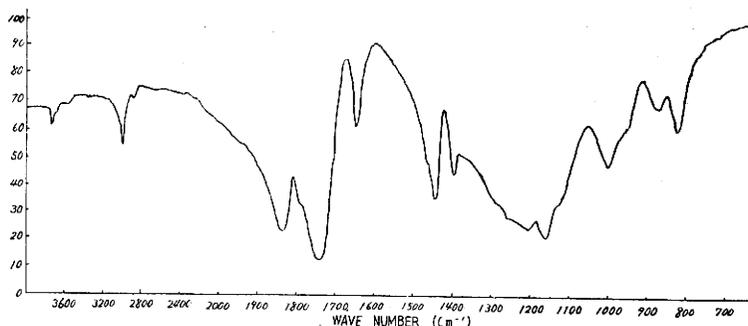
Exp.	重合時間 (min)	重合率 (%)	ゲル化	粘度 $[\eta]_{25^{\circ}\text{C}}$ (テトラヒドロフラン)	ポリマー中の二重結合 (モル%)		推定環化率 (モル%)
					ビニル残基	マレイン酸残基	
F 1	120	17.7	なし	0.086	9.3±0.5	19.5±0.7	71
F 2	180	25.6	"	—	—	—	—
F 3	210	31.9	あり	—	—	—	—
F 4	270	35.4	"	—	—	—	—

第6表 メチルビニルフマレートの溶液重合

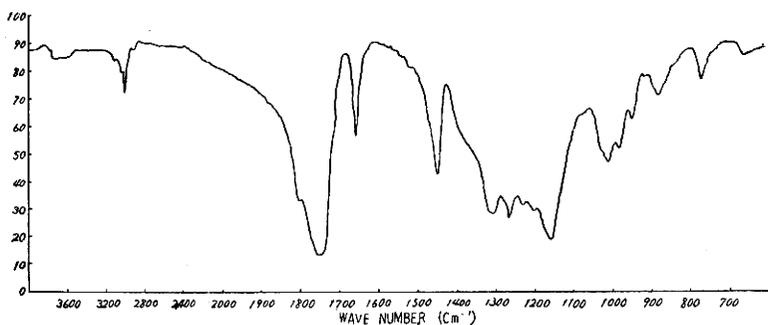
AIBN 2.0%, 窒素中 重合温度 70°C

Exp.	モノマー濃度 (Wt.%)	重合時間 (min)	重合率 (%)	ゲル化	粘度 $[\eta]_{25^{\circ}\text{C}}$ (メチルエチルケトン)	ポリマー中の二重結合 (モル%)		推定環化率 (モル%)
						ビニル残基	フマル酸残基	
E 2	55.8	10	7.8	なし	0.086	—	—	—
E 3	"	20	18.9	あり	—	—	—	—
E 1	"	25	23.3	"	—	—	—	—
G 1	38.7	30	15.9	なし	0.075	—	—	—
G 2	"	50	24.2	"	—	14.7±0.5	20.6±0.6	65
G 3	"	70	33.9	あり	—	—	—	—

ポリマーの赤外線吸収スペクトルを第7～8図に示した。



第7図 ポリメチルビニルマレートの赤外線吸収スペクトル



第8図 ポリメチルビニルフマレートの赤外線吸収スペクトル

ゲル化しないポリマーは極めて軽い白色の粉末であり、クロロホルム、アセトン、テトラヒドロフラン、ピリジンなど広範囲の極性溶媒に溶解する。固有粘度は相当低くしたがってポリマーの分子量はかなり低いものと推定される。

塊状重合にくらべてゲル化は高い重合率において起るのは当然であるが、反応性の大きいフマレートの方は塊状重合と余りかわらない低重合率でゲル化した。

環化率はこれまでの環化重合に行なわれている計算法に従い、全然環化しないと考えた鎖状重合物の二重結合数を100%とし、これと実際の定量により測定された二重結合数との差は環化により消失したものとした。この環化率は表に見る様にポリフマレートよりポリマレートの方が高い値を示した。

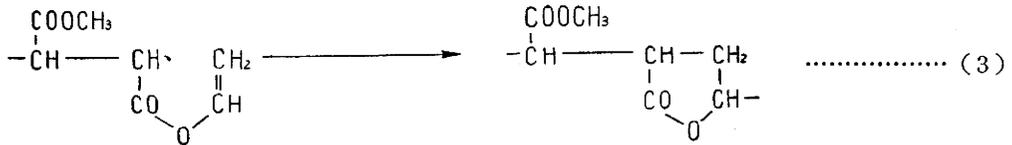
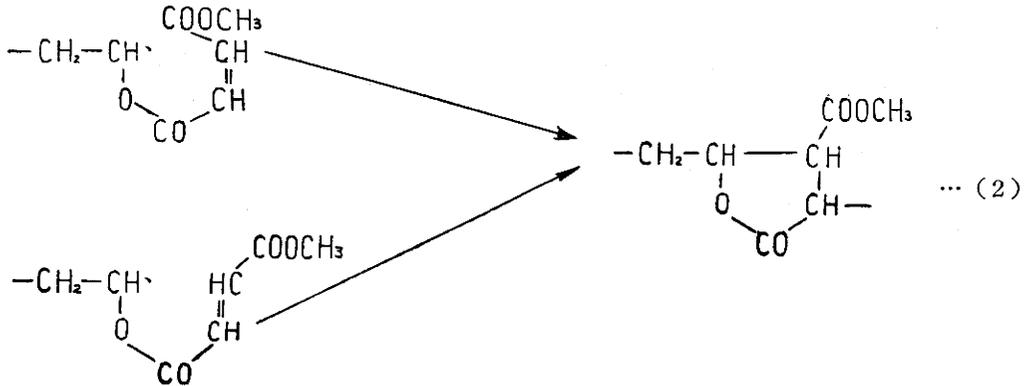
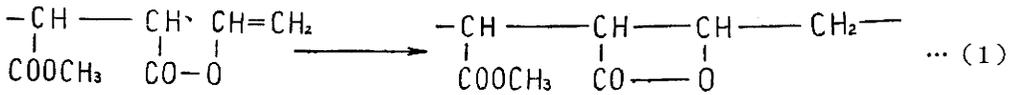
5. 考 察

いま第1～2図モノマー、第7～8図ポリマーの赤外線吸収スペクトルを比較すると第1～2図の 1658 cm^{-1} , 1010 cm^{-1} , 980 cm^{-1} , 880 cm^{-1} などの吸収がそれぞれ大きく減っているのが目立つ。また 1260 cm^{-1} から 1310 cm^{-1} にかけての大きな吸収も減っているがこれらは重合によって二重結合が失なわれたための当然の結果と考えられる。

つぎにモノマーに存在しないで両方のポリマーに現われた吸収として注目されるのは $1789\sim 1800\text{ cm}^{-1}$ の吸収である。これは H. Hall 氏⁹⁾, S. Searles 氏ら¹⁰⁾ による *γ*-Butyrolactone のカルボニルの吸収とほぼ一致している。すなわち重合により生じた環に5員環が存在することを示す。

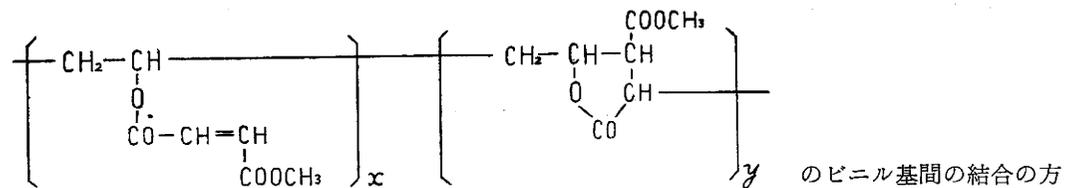
さらにポリマレートとポリフマレートとを比較して認められる違いはマレートに 1840 cm^{-1} の吸収が存することである。これは S. Searles 氏らによれば4員環のラクトンの吸収に相当するこ

とから、ポリマー中にこの種類の環の存在が推定される。以上の4, 5員環の生成機構を化学式で示せば

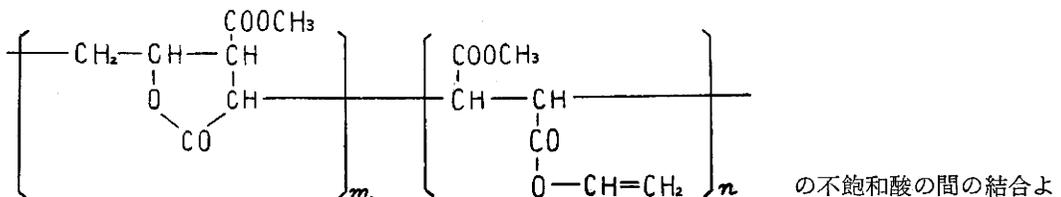


Barnett²⁾ 氏はマレイン酸アリルエステルの環化において5員環と6員環の両者を生じるが5員環生成の立体障害がやや少ないと述べている。著者らの場合も同じ見解によってマレイン酸ビニルエステルでは4員環を生じやすい筈であり、これは赤外線吸収スペクトルにより明らかにされた。ただしポリマレエートのやや高い環化率はこの4員環の寄与によるものかどうかは、4員環、5員環を示す吸収曲線の吸光率を測定する必要があると定量的のことは後日にゆずりたい。

つぎにポリマレエート、ポリフマレエートいずれの場合も残存二重結合は酸の方に多いのであるから



が



り起り易いことになる。これはマレイン酸ならびにフマル酸のエステルの単独重合速度が一般のビニル化合物のそれに比べてはるかに低いことから理解し得ることである。

5. 要 旨

モノメチルマレエート及びモノメチルフマレートと酢酸ビニルとのビニル交換反応によりメチルビニルマレエート及びメチルビニルフマレートを合成し、それらの諸定数を定めた。

ラジカル性開始剤により上のモノマーの環化重合を行ない、フマレートの初期重合速度はマレエートの約30倍であることを確かめ、残存二重結合の定量及び赤外線吸収スペクトルの検討により、マレエートでは4員環及び5員環、フマレートでは5員環の生成していることを推論した。

付記 この報告は「高分子化学」第19巻1月号(昭和37年)に掲載の同じ標題の論文に補筆したものである。試料無水マレイン酸ならびに赤外線吸収スペクトルの撮影で荒川林産化学工業(株)にお世話になった。また赤外線吸収スペクトルは本学鯨井教授に検討して頂いた。実験には当時の学生前敏雄、松山茂春両君の熱心な協力を得た。ともに厚く感謝申上げる。

文 献

- 1) C. S. Marvel and E. J. Gall; *J. Org. Chem.* **25** 1784 (1960)
G. Paesschen et al; *Makromol. Chem.* **37** 46 (1960)
麻生忠二; *工化誌* **63** 188, 363 (1960)
R. C. Schulz et al; *Makromol. Chem.* **44~46** 281 (1961)
三宅泰治 *工化誌* **64** 359 (1961)
上記以前の文献は麻生; *高分子* **8** 519 (1959)
- 2) M. D. Barnett et al; *J. A. C. S.* **81** 5946 (1959)
- 3) R. L. Adelman; *J. Org. Chem.* **14** 1057 (1949)
- 4) 山田, 高瀬 *高分子化学* **18** 85 (1961)
- 5) F. R. Mayo and C. Walling; *Chem. Revs.* **27** 351 (1940)
- 6) H. Erlenmeyer et al; *Hel. Chim. Acta.* **20** 1008 (1937)
- 7) F. M. Lewis and F. R. Mayo; *J. A. C. S.* **70** 1533 (1948)
- 8) S. Siggia; *Quantitative Organic Analysis via Functional Groups*, John Wiley and Sons New York
- 9) H. K. Hall; *J. A. C. S.* **80** 6428 (1958)
- 10) S. Searles; *J. A. C. S.* **75** 71 (1953)

(受理年月日 昭和37年1月22日)