112] 無水マレイン酸のコポリマー

第6報 N-カルバミルマレイミドとスチレンのコポリマー

(1966年5月17日受理)

野間 夫之*・丹羽 政三*・河出 明浩*

要 旨 N-カルバミル-マレイミドとスチレンの共重合をベンゼン中で70°Cで行ない、このコポリマーをジオキサン中で100°Cで熱分解した。熱分解コポリマーのIRスペクトルや元素分析などから、熱分解コポリマーはスチレン基(50~80 mol %), マレイミド基(5~30 mol %), およびマレアミン酸基(10~40 mol %)で構成されていることを知った。

1. 緒 論

N-カルバミル-マレアミン酸メチル(MCMと略記)とスチレン(Stと略記)の共重合でMCM-Stコポリマーを合成し、これをアルカリ-ケン化してから酸性にすることによりマレイミド(MIと略記)-Stコポリマーを得ようと試みたが、実際にはMI-マレアミン酸(MAと略記)-Stコポリマーの生じることはすでに報告した¹⁾。

MIはN-カルバミル-マレイミド(CMIと略記)の熱分解で合成できるが、その収率はあまり良好でない²⁾。その主な原因は熱分解中に重合が伴われるためであると考えられる。それでCMIとStの共重合によりCMI-Stコポリマーを合成し、この熱分解でMI-Stコポリマーを得る方法が考えられるので、それについて実験した。

2. 実験方法

CMIはP.O. Tawneyらの方法²⁾で合成し、無水酢酸からの再結晶をくり返して精製した。その元素分析値は炭素量43.02%(理論42.86%), 水素量2.97%(理論2.86%), 窒素量20.00%(理論20.00%)および酸素量34.01%(理論34.29%)であって理論量によく一致し、融点も文献値(157~158°C)²⁾に一致した。

Stは市販品を減圧蒸留してただちに使用した。

過酸化ベンゾイル(BPOと略記)は市販の特級品をそのまま使用した。

ベンゼンは濃硫酸、水酸化ナトリウム水溶液および水で洗浄し、塩化カルシウムで十分に乾燥して蒸留した。ジオキサンは水酸化カリウムで乾燥して蒸留した。メタノールは酸化カルシウムで乾燥して蒸留した。

CMIは無水酢酸にはよく溶解するが、ベンゼンにはほとんど溶解しない(70°Cの溶解度は0.04 g/100 g ベンゼン),したがって無水酢酸中での溶液共重合も考えられるが、今回はベンゼン中での共重合を試みた。CMIのほと

んどが溶解しておらず、コポリマーもベンゼンに溶解しないから、共重合は外見的には終始分散状態で進行する。CMIとStの混合物に1.0 wt%のBPOおよび200 wt%のベンゼンを加え、塩化カルシウム管付き逆流冷却器、窒素ガス導入管およびかきまぜ器を装着した三ツ口フラスコ中で70°Cに加熱した。一定時間後に室温に冷却し、大過剰のメタノールを加えて1夜放置した。未重合のCMIはMCMになって溶解するから、コポリマーをロ別し、ジオキサン-メタノール(10:1)を溶剤としメタノールを沈殿剤とする再沈殿をくり返し、さらにメタノールで数回洗浄し、45°Cで減圧乾燥した。

コポリマーの熱分解には、コポリマー1gに対し20 mlのジオキサンを加え、塩化カルシウム管付き逆流冷却器を装着したフラスコ中で100°Cに加熱した。コポリマーはジオキサンのみには溶解しないが、100°Cに加熱後20分ほどで完全に溶解し、冷却しても沈殿しない。一定時間後に室温に冷却し(ときに極少量の不溶物が生じるが、このときは不溶物をロ別し)、大量のメタノールを加えて熱分解コポリマーを沈殿させ、ジオキサンを溶剤とし、メタノールを沈殿剤とする再沈殿をくり返し、さらにメタノールで数回洗浄し、45°Cで減圧乾燥した。

コポリマーの炭素量および水素量は島津製作所製の微量分析装置UM3により、窒素量はマイクロケルダール法によった。IRスペクトルは島津製作所製の赤外分光光度計IR 27によりKBr錠剤法で求めた。

コポリマーの極限粘度数 $[\eta]$ はピリジン溶液の粘度を30°Cでオストワルド粘度計で測定して求めた。

3. 実験結果

3.1 共重合

CMI-St共重合の重合時間と重合率の関係をTable 1に示した。モノマー中のStのモル分率 f_s が小的时候は、低重合率で重合が実際的には停止するが、 f_s が大になれば高重合率に達しうる。

これらのコポリマーを元素分析した結果をTable 2に

* 同志社大学工学部工業化学教室(京都市上京区烏丸通今出川)

Table 1. Copolymerization of N-carbamylmaleimide (CMI) with styrene (St) in benzene at 70°C.

No.	CMI (g)	St (g)	Benzene (g)	f_s	Time (hr)	Conversion (wt%)	$[\eta]$ (dl/g)
16	8.43	1.57	20.0	0.20	8.0	—	0.348
27	8.43	1.57	20.0	0.20	16.0	33	
26	8.43	1.57	20.0	0.20	24.0	34	
35	5.74	4.26	20.0	0.50	4.0	25	0.570
34	5.74	4.26	20.0	0.50	8.0	67	
33	11.48	8.52	40.0	0.50	16.0	63	
29	11.48	8.52	40.0	0.50	24.0	70	
24	2.52	7.48	20.0	0.80	1.0	35	0.507
18	2.52	7.48	20.0	0.80	4.0	58	
14	2.52	7.48	20.0	0.80	8.0	55	
20	2.52	7.48	20.0	0.80	16.0	71	
19	2.52	7.48	20.0	0.80	24.0	79	

示した。コポリマーが CMI 基と St 基のみからできておれば、St 基のモル分率 F_s は窒素量 (wt%) (N) または炭素量 (wt%) (C) から計算でき、(N) から求めた St 基のモル分率 $F_s(N)$ および (C) から求めた St 基のモル分率 $F_s(C)$ は (1) 式および (2) 式で与えられる。

$$F_s(N) = \frac{2800 - 140 \times (N)}{2800 - 36 \times (N)} \quad (1)$$

$$F_s(C) = \frac{140 \times (C) - 6000}{36 \times (C) + 3600} \quad (2)$$

Table 2 に見られるごとく、 $F_s(N)$ と $F_s(C)$ とは一致しない。また元素分析値から酸素原子数対窒素原子数の比 (O/N) を求めると、大部分のコポリマーで理論値 1.5 よりかなり大である。これらのことはコポリマーが CMI 基と St 基のみからできていないことを推定させる。

CMI モノマーはメタノールと容易に反応して MCM モノマーを生じるから、コポリマー中の CMI 基も再沈殿や乾燥のときにメタノールと反応して MCM 基に部分的に変化することが考えられる。それでコポリマーをメ

タノール中で 65°C に 8 時間加熱したが、その IR スペクトルは MCM-St コポリマーの IR スペクトル¹²⁾とはかなり相違するから、CMI 基が MCM 基に変化したのではない。

(O/N) が理論値に近いコポリマー (試料 No. 33) とジオキサン中で十分に熱分解したコポリマー (試料 No. 45) との IR スペクトルを Fig. 1 に示した。メタノール処理

Fig. 1. IR spectra of the copolymer of N-carbamylmaleimide with styrene (A) and the pyrolyzed copolymer (B).

コポリマーの IR スペクトルは両スペクトルの中間的である。すなわち、メタノール処理により 1800, 1760, および 1585 cm^{-1} の吸収が減少して 1780 cm^{-1} の吸収が出現する。したがって再沈殿や乾燥中に CMI 基の一部が熱分解におけると同様に变化したものと考えられる。この実験の主目的は CMI-St コポリマーの熱分解で MI-St コポリマーを得ることであるから、未熱分解コポリマーの組成に関する実験は一応この程度に止めた。

これらのコポリマーの極限粘度数は 0.3~0.6 (Table 1) であり、高重合物と考えられる。

Table 2. Elemental analyses of the copolymers.

No.	f_s	Conversion (wt%)	C (%)	H (%)	N (%)	O (%)	O(atom)/ N(atom)	$F_s(N)$	$F_s(C)$
16	0.20	—	65.7	6.4	9.6	18.3	1.7	0.60	0.54
15	0.40	47	69.5	6.0	8.9	15.6	1.5	0.63	0.61
33	0.50	63	65.6	5.8	9.7	18.9	1.7	0.59	0.53
29	0.50	70	69.4	5.9	7.3	17.4	2.0	0.70	0.61
13	0.60	45	69.7	6.1	7.4	16.8	2.0	0.69	0.60
19	0.80	79	71.7	5.5	7.0	15.8	2.0	0.71	0.65

Table 3. Elemental analyses and limiting viscosity numbers $[\eta]$ of the pyrolyzed copolymers.

No.	f_s	Conversion (wt%)	C (%)	H (%)	N (%)	O (%)	O(atom)/N(atom)	$[\eta]$
16	0.20	—	69.1	6.5	6.2	18.2	2.6	—
26	0.20	34	68.5	6.3	6.1	19.1	2.8	0.399
15	0.40	47	72.7	6.3	5.6	15.4	2.4	—
31	0.40	43	71.6	6.1	5.9	16.4	2.4	—
29	0.50	70	70.0	7.3	5.8	16.9	2.5	0.588
13	0.60	45	70.8	6.1	5.8	17.3	2.6	—
23	0.60	—	70.7	6.6	5.9	16.8	2.5	0.616
14	0.80	55	75.5	6.6	4.7	13.2	2.5	—
19	0.80	79	79.8	8.4	3.2	8.6	2.4	0.546
20	0.80	71	79.5	6.7	3.7	10.1	2.4	—

3.2 熱分解

ジオキサン中で8時間加熱して得た熱分解コポリマーのIRスペクトル(Fig. 1 参照)は、MCM-St コポリマーのケン化生成物のIRスペクトル¹⁾およびMI-St コポリマーのIRスペクトル¹⁾とほとんど差異がないから、熱分解コポリマーの主体はMI基とSt基であろう。

熱分解コポリマーの元素分析値をTable 3に示した。元素分析値から(O/N)を求めると、2.4~2.8である。MI-St コポリマーの(O/N)の理論値は2.0であるから、熱分解コポリマーはMI基とSt基の他に、たとえばマレアミン酸(MAと略記)基、マレイン酸(MAcと略記)基、または無水マレイン酸(MAnと略記)基などを有することを推定させる。

熱分解は何時間程度でほぼ完了するかを知る目的で、コポリマー試料No. 29の5.0gをジオキサン100cc中で100°Cに加熱し、一定時間ごとに一部を取り出して熱分解コポリマーを収得し、その元素分析値およびIRスペクトルを求めた。ただしジオキサンの水分が(O/N)に影響する可能性のあることを考慮して、ジオキサンの乾燥に特に金属ナトリウムを使用した。熱分解が1時間以上になると、Table 4に見られるように元素分析値はほ

ぼ一定となり、IRスペクトルもほとんど変化しなくなるから、熱分解は1時間程度でほぼ完了していると考えられる。

コポリマーをベンゼン中で80°Cに8時間加熱してからIRスペクトルを求めたが、加熱前のIRスペクトルとほとんど差異がない。ジオキサン中では100°Cに1時間の加熱で熱分解がほぼ完了しており、メタノール中では65°Cで8時間の加熱でIRスペクトルがかなりに変化するから、ベンゼン中ではジオキサン中やメタノール中と異なり、熱分解が生じにくいことになる。

この実験では共重合の溶剤にベンゼンを使用したから、共重合中には熱分解はあまり生じないで、再沈殿や乾燥中に生じたものと考えられるが、共重合の溶剤にジオキサンを使用すると、共重合中に熱分解が相当に生じるものと考えられる。

熱分解コポリマーの極限粘度数は0.4~0.6であり(Table 3), 高重合物と考えられる。

4. 結 論

CMIとStをベンゼン中で共重合すれば、CMI-Stコポリマーが生じるが、再沈殿や乾燥中にCMI基の一部が熱分解と同様の化学変化を受けるので、(O/N)がCMI-Stコポリマーの理論値より大になるものと考えられ、熱分解が中途の試料より熱分解の完了した試料の方が組成を推定しやすいから、熱分解コポリマーの組成について検討した。

熱分解コポリマーの(O/N)もMI-Stコポリマーの理論値よりかなり大であるから、MI基とSt基以外にMA基、MAn基、またはMAc基のあることが考えられる。MA基はMI基がジオキサン中の微量の水分で加水分解されて生じることが考えられるが、MA基の加水分解は容易でないから¹⁾、MA基からMAc基の生成は考えにくい。

Table 4. Elemental analyses of the pyrolyzed copolymers.

No.	Time (hr)	C (%)	H (%)	N (%)	O (%)	O(atom)/N(atom)
29	0.0	69.4	6.0	7.3	17.3	2.1
41	0.5	70.5	6.0	6.3	17.2	2.4
42	1.0	71.1	6.1	6.2	16.6	2.4
44	4.0	71.1	6.0	6.3	16.6	2.3
45	9.0	71.0	6.0	6.2	16.8	2.4
46	15.0	71.1	6.0	6.2	16.7	2.4

MAAn 基および MAc 基の生成する反応として (4) 式が想定されるが、N-カルバミルマレアミン酸(CMA と略記)基の熱分解は容易でないから³⁾、この反応も考えにくい。

MAAn 基の IR スペクトルには 1860 と 1785 cm^{-1} とに顕著な吸収がある。熱分解コポリマーの IR スペクトルには 1780 cm^{-1} に強い吸収があるが、1860 cm^{-1} の吸収は認められず、MI 基の IR スペクトルには 1780 cm^{-1} に強い吸収があるから、熱分解コポリマーに比較的多量の MAAn 基の存在は考えにくい。

MAc 基の存否を IR スペクトルから判断するのは困難であるが、MAc-St コポリマーの IR スペクトルには 1180 cm^{-1} から 1220 cm^{-1} にわたる幅広い頂点の強い吸収が認められるけれども、熱分解コポリマーではこの幅広い吸収が認めにくいから、MAc 基の存在を積極的に支持す

る根拠は得にくい。

MCM-St コポリマーのケン化生成物は熱分解コポリマーと同一の IR スペクトルを示し、元素分析値から算定される MAc 基量は無視できるほどの量にすぎなかった¹⁾。

以上のような理由から熱分解コポリマーは St-MI-MA コポリマーであると考えた。St 基のモル分率 F_s 、MI 基のモル分率 F_i および MA 基のモル分率 F_a は炭素量 (wt %) (C) および窒素量 (wt %) (N) から次式で算出できる。計算結果を Table 5 に示した。

$$F_i = \frac{1512 \times (N) + 364 \times (C) - 33600}{216 \times (N) + 63 \times (C)} \quad (5)$$

$$F_a = \left\{ \frac{48 \times (N)}{7 \times (C) + 24 \times (N)} \right\} - F_i \quad (6)$$

$$F_s = 1 - (F_i + F_a) \quad (7)$$

$F_i/(F_i + F_a)$ はイミド化率であるが、試料ごとにかかりに相違する。試料 No. 29, 42, 44, 45 および 46 は同一のコポリマーを熱分解した結果である。イミド化率はかなりに変動するが、 F_s は一定である。熱分解の溶剤であるジオキサンの脱水に注意を払った No. 42, 44, 45 および 46 のイミド化率が No. 29 のイミド化率より著しへ高いから、ジオキサンの水分はイミド化率に関連があるかもしれない。

CMI と St をベンゼン中で共重合する場合、CMI の溶解度が St で著しく変わらなければ、溶解している CMI の St に対するモル比は、 f_s が 0.2 のときでさえ 4×10^{-3} 程度にすぎないが、コポリマーの F_s は多くの場合、0.5 ~ 0.6 である。CMI と St の付加化合物が生じ、この付加化合物の重合が特に容易であることなどが考えられるが、これらの点については実験を続行中である。

付 記: 本実験に助言を与えられた桜田先生、本実験に協力せられた久保田英嗣、杉村芳宏の諸君に感謝する。本実験の概要は日本化学会第 19 年会 (昭和 41 年 4 月 2 日、慶大) で発表した。

文 献

- 1) 野間央之, 丹羽政三, 加藤芳邦: 高化, **22**, 235 (1965); 野間央之, 丹羽政三, 加藤芳邦, 河出明浩: 高化, **23**, 245 (1966)

Table 5. Compositions of the pyrolyzed copolymers.

F_s : molar fraction of styrene unit, F_i : molar fraction of maleimide unit, F_a : molar fraction of maleamic acid unit

No.	16	26	15	31	29	13	23	14	19	20	42	44	45	46
F_s	0.53	0.54	0.58	0.56	0.55	0.57	0.56	0.64	0.76	0.72	0.54	0.54	0.54	0.54
F_i	0.17	0.08	0.25	0.25	0.12	0.16	0.18	0.17	0.04	0.16	0.28	0.31	0.28	0.30
F_a	0.30	0.38	0.17	0.19	0.33	0.27	0.26	0.19	0.20	0.12	0.18	0.15	0.18	0.16
$F_i/(F_i + F_a)$	0.37	0.81	0.59	0.56	0.27	0.37	0.40	0.46	0.17	0.57	0.61	0.66	0.61	0.64

- 2) P. O. Tawney, R. H. Snyder, C. E. Bryan, R. P. Conger, F. S. Dovell, R. J. Kelly, C. H. Stiteler: *J. Org. Chem.*, **25**, 56(1960)
3) 野間夫之, 丹羽政三, 河出明浩; 未発表

Copolymers of Maleic Anhydride

VI. Copolymers of N-Carbamyl-maleimide with Styrene

By Kaishi Noma*, Masazo Niwa* and Akihiro Kawade*

The copolymerization of N-carbamyl-maleimide with styrene was carried out in benzene at 70°C, and the copolymers were pyrolyzed in dioxane at 100°C. From the studies on IR spectra and elementary analyses of the pyrolyzed copolymers, it was found that the pyrolyzed copolymers consisted from styrene units (50~80 mol%), maleimide units (5~30 mol%) and maleamic acid units (10~40 mol%).

* Faculty of Engineering, Doshisha University (Karasuma-Imadegawa, Kamikyo-ku, Kyoto).