N-ビニルコハク酸イミドの共重合

(昭和32年2月18日受理)

古川淳二・鶴田禎二・福谷秀夫・山本直樹*

N-ビニルコハク酸イミド (VSI) と、アクリロニトリル (AN), アクリル酸メチル (MA), スチレン (St) およびブチルビニルエーテル (BVE) の塊状共重合を、過酸化ベンゾイルを開始剤として 60°C で行った。測定結果から、VSI をモノマー (1) として求めた共重合反応性比 r および VSI の Q, e 値はつぎのとおりとなった (カッコ内はモノマー (2))。 r_1 0.16, Q_1 0.12, e_1 -0.37, r_2 0.54 (AN); r_1 0.4, Q_1 0.21, e_1 -0.25, r_2 1.2 (MA); r_1 0.09, Q_1 0.10, e_1 -0.12, r_2 7.0 (St); r_1 15, Q_1 0.15, e_1 -0.3, r_2 0 (BVE)。これらの値を基礎として、VSI の構造と反応性との関係を考察した。

著者らは、N-ビニルコハク酸イミド (VSI) が、ビニルエーテルとコハク酸イミドとを出発原料として、容易に合成できることを発見して、これを報告^{1,2)}したが、このモノマーは大きい単独ラジカル重合性を持ち、また、他のビニルモノマーとの共重合も可能であることがわかった。このうち酢酸ビニルとの共重合³⁾およびこれと関連あるビニロンの染色性改善に関する研究⁴⁾の二報告は、すでに別に発表済あるいは発表予定であるので、本報では酢酸ビニル以外の数種のモノマー、すなわちアクリロニトリル (AN), アクリル酸メチル (MA), スチレン (St) およびブチルビニルエーテル (BVE) と N-ビニルコハク酸イミドとの共重合について行った実験およびその結果の考察を中心として報告する。

実験の部

1. 試薬類

N-ビニルコハク酸イミド：前報²⁾のごとくして製造したものを、エーテルから2回再結晶し、石油エーテルで洗った後、38°C で減圧乾燥して用いた。白色板状結晶。mp 48~49°C。

アクリル酸メチル⁵⁾：水蒸気蒸留を2回くり返し、ボウ硝および塩化カルシウムで脱水、精留し、bp 79.5~80.6°C の留分をとり、反応直前に減圧蒸留をした。

アクリロニトリル⁶⁾：5% 硫酸、ついで 5% カセイソーダ溶液で洗った後、塩化カルシウムで脱水して精留し、反応直前さらに蒸留した。bp 77°C。

スチレン⁷⁾：最初に 10% カセイソーダ溶液、次に水で洗ったのち水蒸気蒸留にかけ、塩化カルシウムで脱水後、減圧蒸留した。使用直前さらに減圧蒸留をくり返した。bp 55°C (33 mmHg)。

ブチルビニルエーテル⁸⁾：pH 7.5~8.0 のカセイカリ溶液で数回洗い、粒状カセイカリで乾燥後蒸留したものを、使用直前に再蒸留したものをを用いた。bp 92~93°C。

過酸化ベンゾイル⁹⁾ および使用した溶剤類¹⁰⁾はそれぞれ常法にしたがい精製した。

2. 重合反応

重合反応は 60±0.1°C に調節された回転式恒温槽中でおこなった。所定量の両モノマーおよび過酸化ベンゾイルを入れ、窒素

置換した数本の封管を、回転羽根 (30~35 rpm) に取りつけ、一定時間ごとに、封管をとり出して冷却し、開管後メタノールを加えて、ポリマーを沈殿させ、水と煮沸して、揮発分を除去し、乾燥後、ポリマーの生成量をはかり、重合率を算出した。各ポリマーはマイクロデュマ法により窒素を分析し、成分比を求めた。

実験結果ならびに考察

相手モノマーとして、MA, AN, St および BVE を用いて行

第1表 アクリロニトリル (AN) と N-ビニルコハク酸イミド (VSI) との共重合

実験番号	モノマー初濃度			BPO 濃度 (mol%)	重合時間 (min)	重合率 (%)	生成ポリマー	
	AN (g)	VSI (g)	モル比 (AN/VSI)				N含有率 (%)	成分モル比 (AN/VSI)
N1-1	3.42	0.90	9:1	0.01	30	1.2	23.21	9.0:1.0
2	"	"	"	"	60	4.1	23.07	8.9:1.1
N2-1	2.88	1.69	8:2	"	30	1.5	20.02	7.6:2.4
2	"	"	"	"	45	1.5	20.27	7.8:2.2
3	"	"	"	"	60	3.1	20.14	7.7:2.3
4	"	"	"	"	90	11.1	19.98	—
5	"	"	"	"	120	9.6	18.55	—
N3-1	2.40	2.42	7:3	"	30	1.6	18.32	6.7:3.3
2	"	"	"	"	50	5.6	19.51	7.4:2.6
3	"	"	"	"	70	7.3	18.79	7.0:3.0
N4-1	1.90	3.16	6:4	"	30	4.1	17.47	6.2:3.8
2	"	"	"	"	50	8.6	17.53	6.3:3.7
N5-1	1.54	3.64	5:5	"	25	2.4	16.55	5.7:4.3
2	"	"	"	"	40	7.9	16.31	5.4:4.6
3	"	"	"	"	55	10.3	16.54	5.6:4.4
N6-1	1.60	5.63	4:6	"	15	1.6	16.00	5.2:4.8
2	"	"	"	"	25	3.0	16.01	5.2:4.8
3	"	"	"	"	35	6.4	16.15	5.3:4.7
N7-1	0.80	4.38	3:7	"	30	1.4	15.97	5.2:4.8
2	"	"	"	"	40	3.1	16.10	5.3:4.7
3	"	"	"	"	50	2.1	16.02	5.2:4.8
N8-1	0.40	3.75	2:8	"	30	2.9	14.78	4.2:5.8
2	"	"	"	"	40	5.7	14.15	4.0:6.0
3	"	"	"	"	50	7.0	14.75	4.2:5.8
N9-1	0.40	8.47	1:9	0.005	60	3.0	12.70	2.1:7.9

第2表 アクリル酸メチル (MA) と N-ビニルコハク酸イミド (VSI) との共重合

実験番号	モノマー初濃度			BPO 濃度 (mol%)	重合時間 (min)	重合率 (%)	生成ポリマー	
	MA (g)	VSI (g)	モル比 (MA/VSI)				N含有率 (%)	成分モル比 (MA/VSI)
M1-1	3.43	0.39	9.3:0.7	0.01	45	4.5	1.69	9.0:1.0
M2-1	3.14	0.79	8.5:1.5	0.005	65	4.8	2.32	8.5:1.5
2	"	"	"	"	75	6.9	2.15	8.6:1.4
M3-1	2.78	1.21	7.7:2.3	"	80	18.5	2.94	8.0:2.0
2	"	"	"	"	100	36.5	2.81	8.1:1.9
M4-1	2.44	1.64	6.8:3.2	"	75	2.0	3.91	7.2:2.8
2	"	"	"	"	90	3.2	3.69	7.5:2.5
M5-1	2.07	2.10	5.9:4.1	"	45	0.3	4.66	6.7:3.3
2	"	"	"	"	75	3.3	5.13	6.4:3.7
3	"	"	"	"	90	6.4	4.08	7.2:2.8
M6-1	1.86	2.86	4.9:5.1	"	50	3.3	6.22	5.3:4.7
M7-1	0.93	3.82	3.7:6.3	"	60	19.8	6.62	5.0:5.0
M8-1	0.47	4.29	1.3:8.7	"	40	3.3	9.70	2.5:7.5

9) たとえば、松本、工化 58, 670 (1955)。

10) 桑田、"溶剤" (1953) (丸善、東京)。

* 京都大学工学部工業化学教室：京都市左京区。

1) J. Furukawa, A. Onishi, T. Tsuruta, S. Oshima, *Bull. Chem. Soc. Japan* 27, 184 (1954); 古川、大西、鶴田、工化 60, 170 (1957)。

2) 古川、大西、鶴田、工化 60, 350 (1957)。

3) 古川、鶴田、福谷、山本、志賀、工化 60, 353 (1957)。

4) 古川、鶴田、森、大西、大前、小笹、諸熊、工化投稿中。

5) 鈴木、立道、伊藤、工化 56, 246 (1953)。

6) E. R. Blout, H. Mark, "Monomers", Interscience, New York (1951), Acrylonitrile p. 11.

7) *ibid.* Styrene p. 15.

8) *ibid.* Vinyl ether p. 9.

第3表 スチレン (St) と N-ビニルコハク酸
イミド (VSI) との共重合

実験 番号	モノマー初濃度			BPO 濃度 (mol%)	重合 時間 (min)	重合 率 (%)	生成ポリマー	
	St (g)	VSI (g)	モル比 (St/VSI)				N含有 率(%)	成分モル比 (St/VSI)
S1-1	3.00	0.75	8.3:1.7	0.02	255	1.8	—*	—
2	"	"	"	"	345	2.5	—*	—
3	"	"	"	"	415	3.0	—*	—
S2-1	2.40	1.60	6.4:3.6	"	155	1.0	—*	—
2	"	"	"	"	285	1.7	0.92	9.3:0.7
3	"	"	"	"	355	2.1	0.96	9.3:0.7
S3-1	2.05	2.05	5.5:4.5	"	195	0.6	1.52	8.5:1.5
2	"	"	"	"	375	2.0	—	—
S4-1	1.70	2.55	4.6:5.4	"	250	0.9	2.25	8.2:1.8
2	"	"	"	"	330	1.3	—	—
S5-1	1.80	3.24	4:6	1.0	370	11.8	2.46	8.1:1.9
2	"	"	"	"	400	13.4	2.53	8.0:2.0
3	"	"	"	"	430	13.7	2.36	8.2:1.8
S6-1	1.35	3.78	3:7	"	370	11.2	2.98	7.7:2.3
2	"	"	"	"	400	13.5	2.96	7.7:2.3
3	"	"	"	"	430	12.1	2.98	7.7:2.3
S7-1	0.90	4.32	2:8	"	350	9.5	3.81	7.0:3.0
2	"	"	"	"	380	13.3	4.66	6.3:3.7
3	"	"	"	"	410	13.5	4.69	6.3:3.7
S8-1	0.45	4.86	1:9	"	350	18.6	7.31	4.1:5.9
2	"	"	"	"	380	27.4	8.10	3.1:6.9

* 分析誤差範囲以下

第4表 ビニルブチルエーテル (BVE) と N-ビニル
コハク酸イミド (VSI) との共重合

実験 番号	モノマー初濃度			BPO 濃度 (mol%)	重合 時間 (min)	重合 率 (%)	生成ポリマー	
	BVE (g)	VSI (g)	モル比 (BVE/VSI)				N含有 率(%)	成分モル比 (BVE/VSI)
E1-1	3.87	0.54	9:1	1.0	55	5.8	9.41	1.9:8.1
2	"	"	"	"	120	6.5	9.11	2.2:7.8
3	"	"	"	"	450	6.9	9.37	2.0:8.0
E2-1	"	1.21	8:2	"	30	9.3	10.05	1.2:8.8
2	"	"	"	"	45	15.6*	9.92*	1.4:8.6
3	"	"	"	"	75	17.3*	9.48*	1.9:8.1
E3-1	"	2.07	7:3	"	20	16.2*	9.92*	1.4:8.6
2	"	"	"	"	35	23.6*	9.90*	1.4:8.6
3	"	"	"	"	45	26.1	—	—
E4-1	1.56	1.29	6:4	0.2	35	5.2	10.42	0.9:9.1
2	"	"	"	"	60	6.5	10.61	0.6:9.4
3	"	"	"	"	90	6.1	10.43	0.8:9.2
E5-1	"	1.94	5:5	"	30	2.2	10.82	0.4:9.6
2	"	"	"	"	60	6.6	10.73	0.5:9.5
3	"	"	"	"	90	6.2	10.65	0.6:9.4
E6-1	"	2.92	4:6	"	30	7.0	10.80	0.4:9.6
2	"	"	"	"	60	7.2	10.94	0.3:9.7
3	"	"	"	"	90	8.1	10.69	0.6:9.4
E7-1	0.77	2.26	3:7	0.1	30	5.4	10.32	1.0:9.0
2	"	"	"	"	60	5.9	10.53	0.7:9.3
3	"	"	"	"	90	6.1	10.47	0.8:9.2
E8-1	0.77	3.89	2:8	0.07	30	0.3	11.51	—
2	"	"	"	"	90	1.1	10.82	0.4:9.6
3	"	"	"	"	210	0.3	10.23	1.1:8.9
E9-1	0.39	4.35	1:9	0.1	30	12.4	10.84	0.4:9.6
2	"	"	"	"	45	9.9	10.64	0.6:9.4
3	"	"	"	"	60	11.9	10.74	0.5:9.5

* 重合率やや大にすぎることがあるが、BVE の反応性小のために、これから算出した成分モル比の値の偏倚は大きくない。

った共重合実験の結果を、第1表から第4表までに示した。St および MA の場合には、重合反応はすべて均一系で進行したが、BVE あるいは AN を相手モノマーとし、VSI の初濃度が小さ

い場合には、生成ポリマーが、モノマー混合溶液から分離して、不均一反応となった。

St の共重合速度は、AN、MA にくらべてかなり小さく、BVE の時は、最も小であった。これらの表のデータから、共重合におけるモノマーの反応性比を求めた。この際 VSI をモノマー (1) とし、均一反応からのデータには、Mayo-Lewis の積分式¹¹⁾を用い、また、不均一反応からのもの¹²⁾に対しては、微分式¹³⁾を用いて、それぞれ r_1 , r_2 を算出した。なお、モノマーの各組に対する r_1 , r_2 の値から、VSI の Q - e 値を求めた。これらの結果、および前報³⁾酢酸ビニル (VAc) との共重合の実験結果をとりまとめて第5表に示した。

第5表* N-ビニルコハク酸イミド (モノマ
ー (1)) の共重合反応性

モノマー (2)	r_1	Q_1	e_1	r_2	Q_2	e_2
ブチルビニルエーテル**	15	0.15	-0.3	0	0.015	-1.6
スチレン	0.09	0.10	-0.12	7.0	1.0	-0.8
酢酸ビニル	6.05	0.12	-0.3	0.18 ₆	0.022	-0.3
アクリル酸メチル	0.4	0.21	-0.25	1.2	0.42	0.6
アクリロニトリル	0.16	0.12	-0.37	0.54	1.2	0.44

* Q_2 , e_2 の値は文献 11 a) または 11 b) のデータを採用した。** エチルビニルエーテルの値¹²⁾を用いた。

第5表に見られるとおり、VSI の Q 値は、0.10~0.21 となり、これは酢酸ビニル (0.022) やアルキルビニルエーテル (0.015) にくらべて、はるかに大きい値を示している。このことは、すでに前報³⁾で指摘したように、VSI においては、ビニル基から窒素原子をとおして、2個のカルボニル基へ、共役系が長くのびたことに基くものであろう。

ビニル化合物の Q 値と、 β -炭素局在化エネルギー、 L_β との間には、一つの対応関係があることは、すでに Evans¹³⁾ によって示唆されているが、実際、著者らの計算¹⁴⁾によると、VSI の L_β は、 -1.782β となり¹⁵⁾、 Q の実験値と考え合せて、合理的な値となっている。 e 値が、酢酸ビニルやビニルエーテルにくらべて、やや (+) になったことも、隣接カルボニルの影響として理解できよう。また、N,N-メチルビニル-(β -トルエン)-スルホンアミド¹⁵⁾の単独ラジカル重合は、ほとんど不可能であることについても前報で言及したが、これは SO_2 基が共役系には、ほとんど寄与していないことを示すものと見られ、VSI の重合反応性と比較して興味深く思われる。

本研究は、昭和 31 年度文部省科学試験研究費によって行われた。

- 11) a) F.R. Mayo, F.M. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* 66, 1594 (1944); b) G. M. Burnett, "Mechanism of Polymer Reactions", Interscience, New York (1954), p. 245~300; c) T. Alfrey, Jr., J. J. Bohrer, H. Mark, "Copolymerization", Interscience, New York (1952) p. 8~15.

※1 重合率を 10% 以内、多くは 5% 程度にとどめた。

- 12) C.C. Price, T.C. Schwan, *J. Polymer Sci.* 16, 577 (1955).

- 13) M. G. Evans, J. Gergely, E. C. Seamon, *J. Polymer Sci.* 3, 866 (1948).

- 14) 笛野, 鶴田, 古川, 日化 78, 1075 (1957).

※2 他のモノマーの L_β ($-\beta$) 値, AN (1.696); MA (1.783);

- VAc (1.885); St (1.704); VE (1.841).

- 15) 古川, 大西, 鶴田, 工化 59, 1230 (1956).

本誌定価 (前金) 1冊金 300円 (送料金 15円)

送金宛名

東京都 (神田局区内) 神田駿河台 1丁目 5番地

社団法人 日本化学会

振替貯金口座 東京第 6058 番

昭和 32 年 8 月 2 日印刷 昭和 32 年 8 月 5 日発行

発行兼編集人

東京都千代田区神田駿河台 1丁目 5番地

印刷人

東京都新宿区市ケ谷本村町 27 番地

発行所

東京都千代田区神田駿河台 1丁目 5番地

印刷所

東京都新宿区市ケ谷本村町 27 番地

社団法人

岩城広吉

平尾秀吉

社団法人

日本化学会

新日本印刷株式会社