前照射アミド-無水マレイン酸系による重合

(昭和 44 年 3 月 19 日 受理)

田村 肇・田中 誠・村田 二郎^{*1}

1 緒 言

電荷移動現象を重合反応に応用した研究はすでにかなり見られる。これらの研究は大きくつぎの二つに大別される。

一つは開始剤 (ABIN など) を使用した共重合でモノマー間に錯合体が生成し、これが生長反応に関与するもので、他方は開始剤を使用しないで錯合体が開始ラジカルの生成に関与する場合である。前者に属するものとして Garrett ら¹⁾ のスチレンと無水マレイン酸間の錯合体、岩月²⁾ の α -ジオキセンと無水マレイン酸の間の錯合体などがある。後者として は Bawn ら³⁾ のテトラヒドロフラン (THF) と無水マレイン酸 (MAH) の共存下でのメタクリル酸メチルの光重合における THF と MAH の錯合体、松田⁴⁾、Bamford ら⁵⁾ のピリジンと液体亜硫酸の錯合体とハロゲン化物との反応によるラジカル重合の開始などがある。著者⁶⁾ は THF と MAH の混合溶液に空气中、30°C で紫外線を照射したのち、この前照射溶液を開始剤とするビニル重合の開始機構について検討した結果、THF と MAH の錯合体が生成することを確認し、これを経てビニル重合を誘起する開始種が生成するものと推定した。本報ではアミドが種々の化合物 (電子受容体) と錯合体を生成することから⁷⁾、MAH を電子受容体とするアミド-MAH 系について検討し、上述の THF-MAH 系の挙動との比較を試みた。

2 実 験

2-1 試薬の精製および合成

スチレン (St), メタクリル酸メチル (MMA) および *n*-ブチルビニルエーテル (*n*-BVE) は常法により精製した。無水マレイン酸 (MAH) は市販品を減圧蒸留して使用した。*N,N*-ジメチルホルムアミド (DMF), *N,N*-ジメチルアセトアミド (DMA), 2-ピロリドン (PD), *N*-メチル-2-ピロリドン (MPD) は市販品を窒素気流中で数回減圧蒸留した。*N*-メチル- ϵ -カプロラクタム (MCP) 献 Benson ら⁸⁾ の方法で合成した。bp 118~119°C/20 mmHg (文は値 128°C/32 mmHg)。溶媒は常法により精製した。その他の試

薬は前報⁹⁾ と同様にして精製した。

2-2 活性種の生成と重合

アミド-MAH 系に空气中、30°C で 2 時間紫外線照射したのち、この溶液の一部を一定量 (5 ml) のモノマーに加え、ドライアイス-メタノール浴で凍結、脱気、溶解をくり返しのち封管とした。これを 30°C に保持した恒温槽中に静置し窒素雰囲気中で 24 時間暗重合させたのち、反応混合物を大量のメタノール中に注ぎ、えられたポリマーをガラスフィルターでろ過して減圧乾燥後秤量した。

3 結果および考察

3-1 錯合体の生成

DMF-MAH および MPD-MAH 錯合体はアミドおよび MAH の等モルクロロホルム溶液を用いて連続変化法⁹⁾ によりその組成を決定した。その結果を図 1 に示す。図から明らかなように [アミド]/[MAH]=1/1 のところに極大値が現れることから、アミドと MAH との間には 1:1 錯合体が生成することを確認した。

図 1 連続変化法による電子スペクトルの測定

○: MPD-MAH, ●: DMF-MAH
[アミド]=0.300 mol/l, [MAH]=0.300 mol/l, ref. [MAH]=0.300 mol/l
溶液を使用, 溶媒: クロロホルム

3-2 電気伝導度の測定

MAH を DMF および MPD に溶かした溶液を空气中、室温、暗黒下で放置したとき、および空气中、30°C で紫外線照射したときのそれぞれの系の電気伝導度の変化を示したのが図 2 である。暗黒下で放置したときでも長時間経過すると系の電気伝導度は増大するが、光照射を行なうと著るしく加速される。また光照射したアミド-MAH 系の可視部の吸光度は照射時間とともに増大し、電気伝導度の増加とよい対応を示すことから、可視部に吸収を有するイオン種 (イオンラジカルも含めて) が生成している

9) P. Job, *Compt. Rend.*, 180, 928 (1925); *Ann. Chim. Phys.*, [10] 9, 113 (1928); W. C. Vosburgh, G. R. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.*, 63, 437 (1941).

*1 Hajime TAMURA, Makoto TANAKA, Niro MURATA
大阪府立大学工学部応用化学科: 堺市百舌鳥梅町。

- 1) E. R. Garrett, R. L. Guile, *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 3958 (1953).
- 2) 岩月, 山下, 工化, 67, 1470 (1964).
- 3) C. E. H. Bawn, A. Ledwith, A. Parry, *Chem. Commun.*, 1965, 490.
- 4) 松田, 平山, 工化, 70, 2022 (1967).
- 5) C. H. Bamford, J. W. Reynolds, J. D. Seddon, *Makromol. Chem.*, 111, 247 (1968).
- 6) 田村, 阪上, 田中, 村田, 工化, 72, 304 (1969).
- 7) 例えば, O. D. Bonner, G. B. Woolsey, *Tetrahedron*, 24, 3625 (1968).
- 8) R. E. Benson, T. L. Cairns, *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 2115 (1948).

図 2 電気伝導度の経時変化

1: DMF-MAH 照射系, 2: MPD-MAH 照射系, 3: DMF-MAH 非照射系, 4: MPD-MAH 非照射系
ただし照射系は 30°C, 非照射系は室温にて測定。横軸は照射系では照射時間を, 非照射系では暗黒下での放置時間を示す。

ことを示唆する。

3.3 前照射したアミド-MAH 系による重合

MAH を DMF および MPD に溶かした溶液に空气中, 30°C で照射を行ない, 一定時間ごとにその溶液の一部をとり出して St 5 ml に加え, 暗黒下, 30°C で 24 時間重合させたときの照射時間と重合率の関係を表 1 に示す。図 2 および表 1 からわかるように電気伝導度の照射時間による増加に比例して, 重合率もほぼ同じ傾向で増加することから考えて, 照射により生成したイオン種 (イオンラジカルを含めて) が重合開始に関与するものと推定される。またアミドまたは MAH いずれか一成分ではほとんど重合活性を示さないことから, 図 1 に示したアミド-MAH 錯合体が重合の開始過程に関与するものと思われる。

表 1 照射時間と重合率の関係

照射時間(hr)	重 合 率 (%)	
	DMF-MAH	MPD-MAH
0	trace	1.35
0.5	4.30	11.37
1.0	—	11.82
1.5	5.32	13.79
2.0	6.72	12.88

重合条件: [アミド] $=6 \times 10^{-3}$ mol と [MAH] $=2 \times 10^{-3}$ mol の混合溶液に空气中, 30°C で紫外線照射したものに St 5 ml を添加して窒素雰囲気下, 30°C で 24 時間暗重合させた。

一方, 前照射したアミド-MAH 溶液を暗黒下, 空气中 (室温) で放置し, 一定時間ごとにこの溶液の一部をスチレンに添加して 30°C で 24 時間暗重合させたときの結果を表 2 に示す。これらの結果からわかるように, かなりの時間にわたってこの前照射溶液の重合活性が持続することがわかる。ただし非照射アミド-MAH 系を暗黒下で放置しても電気伝導度は増加し (図 2), 重合活性を示す。したがって, 放置中に一部活性種が新しく生成していることも考えられる。また種々のアミド-MAH 系を用いて, さらに St, MMA および *n*-BVE の重合を行ない, これらのモノマーに対する重合活性の有無, アミド-MAH 系に照射するときの雰囲気の影響および重合系での雰囲気の影響も併せて示した。活性種生成

表 2 放置時間と重合率の関係

系 放置時間(hr)	重 合 率 (%)	
	DMF-MAH	MPD-MAH
0	5.00	6.83
24	5.73	5.28
48	5.40	5.06
72	5.40	5.05
96	4.91	6.67
168	3.69	4.48

重合条件: [アミド] $=6 \times 10^{-3}$ mol と [MAH] $=2 \times 10^{-3}$ mol の混合溶液に空气中, 30°C で 2 時間照射したものを暗黒下で放置し, 各時間ごとに上記活性種 0.5 ml をスチレン 5 ml に添加して窒素雰囲気下, 30°C で 24 時間暗重合させた。

表 3 雰囲気の影響

系	活性種 生成条件	重合条件	重 合 率 (%)		
			St	MMA	<i>n</i> -BVE
DMF-MAH	A*	A	0.32	0	—
	A	N**	6.72	6.53	1.20
	V***	N	0	0	—
	非照射系	N	trace	0	0
DMA-MAH	A	N	6.19	5.96	0
	V	N	0	0	0
	非照射系	N	trace	0	—
PD-MAH	A	N	5.07	7.00	0
	V	N	3.54	0	—
	非照射系	N	6.33	0	—
MPD-MAH	A	A	0.88	0	—
	A	N	12.88	13.20	0.66
	V	N	2.55	0	0
	非照射系	N	1.98	0	0
MCP-MAH	A	N	9.47	6.63	0.51
	V	N	1.82	0	0
	非照射系	N	1.38	0	0

* 空气中, ** 窒素雰囲気中, *** 真空中

重合条件: [アミド] $=6 \times 10^{-3}$ mol と [MAH] $=2 \times 10^{-3}$ mol の混合溶液に 2 時間照射したものにモノマー 5 ml を添加して, 30°C で 24 時間暗重合した。

時に真空中で照射を行なった系および非照射系での重合開始能は St の場合は空气中で照射したときに比較して非常に小さく, MMA の場合には全く重合開始能に認められなかった。このことは酸素が開始種生成に関与することを示唆する。著者らはすでに前報⁹⁾において前照射した THF-MAH 系でラジカル, カチオン, アニオン三様の重合開始機構を推定した。表 3 に示したごとく空气中で重合を行なった系ではその重合率が著るしく小さいか全く重合しない。このことから重合がラジカル機構を経て進行することを示唆する。またこれらの系の *n*-BVE に対する重合開始能は著るしく小さい。松田ら¹⁰⁾はスチレンおよびその誘導体のルイス酸によるカチオン重合が DMF 中で完全に禁止されることを報告しており, 本報でも著者らの行なった *n*-BVE の重合で重合率が著るしく小さいのはアミドによりカチオン重合が禁止されることによるものと推定される。さらに St および MMA の重合がジフェニルピクリルヒドラジル, ヒドロキノン, ペンゾキノンのようなラジカル重合禁止剤によって完全に禁止され, イオン重合に影響をおよぼすと思われる塩化水素ガス, 水およびメタノールにより, St の重合は著しく抑制され, MMA の重合はメタノールの添加により完全に禁止される。これらの結果は重合開始種がラジカル, イオンの両作用を有することを示すものと考えられ, 著者ら⁹⁾がすでに報告した THF-MAH 系と類似の機構により重合が開始されるものと推定される。

10) N. Tokura, M. Matsuda, Y. Ogawa, *J. Polymer Sci.*, A 1, 2965 (1963).