チオ無水マレイン酸の重合および共重合^{*1,2}

(昭和 44 年 3 月 13 日 受理)

島 和 弘^{*3}・木下 雅 悦^{*4}・井 本 稔^{*4}

チオ無水マレイン酸 (TMAnh) の重合性および共重合性をアゾビスイソブチロニトリルを開始剤として塊状 60°C で検討した。TMAnh は単独重合し、約 5 個のモノマー単位からなるオリゴマーをえた。スチレン (St), フェニルビニルエーテル (PVE), メタクリル酸メチル, 塩化ビニル, アクリロニトリルおよびペンテン-1 との共重合は容易に進行し, St および PVE では交互共重合性がすぐれていた。えられた単独重合体, 共重合体について, 赤外吸収スペクトル, 元素分析および分子量測定結果から, その生成を確認した。また溶解性についてもしらべた。

St を M_1 , TMAnh を M_2 としたときのモノマーの反応性は $r_1=0.045$, $r_2=0.005$ となり, またこの値から得た TMAnh の Q , e 値はそれぞれ $Q=0.33$, $e=1.70$ であった。

1 緒 言

チオ無水マレイン酸 (III) は最近 Scharf ら¹⁾により, 1,2,3,6-テトラヒドロ無水フタル酸 (I) から (1) 式ではじめて合成された融点 28°C の黄色化合物である。一方, その重合性に関する報告はいまだみられないが, 類似構造の無水マレイン酸は, いろいろのビニルモノマーと容易に共重合し, 一般に交互共重合体をあたえることが知られており, チオ無水マレイン酸の重合性に興味をもたれる。

著者らは, チオ無水マレイン酸の重合性について, 基礎的な知見を得るために, その単独重合, およびスチレン, メタクリル酸メチル, フェニルビニルエーテル, アクリロニトリル, 塩化ビニル, およびペンテン-1 との共重合を試みた。その結果, ラジカル開始剤により, 低重合度の単独重合体および上記のビニルモノマーとの共重合体得られることが, 明らかとなったので報告する。

2 実 験

2.1 試 薬

スチレン, メタクリル酸メチル, アクリロニトリルおよびペンテン-1 は市販品を常法により蒸留精製して使用した。塩化ビニルは市販品を塩化カルシウム管中を通して乾燥させたものを使用した。フェニルビニルエーテルは Adelman²⁾の方法でフェノールおよび酢酸ビニルから, α -アセトキシエチルフェニルエー

ルを合成し, これを熱分解して得た。bp 58.5~59.5°C/19~20 mmHg, n_D^{20} 1.5225, チオ無水マレイン酸の合成に使用した 1,2,3,6-テトラヒドロ無水フタル酸, 硫化ナトリウム・9 水塩, 昇華イオウは, 市販品をそのまま使用した。開始剤として用いた 1,1'-アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) はメタノールで 3 回再結晶して使用した。その他の溶媒, 沈殿剤類は常法により精製のものを蒸留し初留と後留を十分に除いたものを使用した。

2.2 チオ無水マレイン酸の合成

標記についての詳しい報告がみられないので, Scharf ら¹⁾の方法に準じ, 以下のようにして合成した。

硫化ナトリウム・9 水塩 300 g, 昇華イオウ 30 g を乳鉢中で混合し, これに 1,2,3,6-テトラヒドロ無水フタル酸 (I) 150 g を加え, 混和して得られる赤褐色粘稠溶液を, 氷冷した 10% 塩酸中に滴下かきまぜし, 生成する 1,2,3,6-テトラヒドロチオ無水フタル酸 (II) をエーテルで抽出する。抽出物を減圧下に蒸留 (108~111°C/8 mmHg) して, 油状の粗 II 70.2 g を得た (収率 42.3%)。メタノールで結晶化, 再結晶して II の針状品を得た。mp 31.0~31.5°C (文献値¹⁾ 30°C), 元素分析値 C 57.24%, H 4.83%, S 19.05%; 計算値 C 57.12%, H 4.79%, S 19.07%。IR_{νC=O} 1710 cm⁻¹, UV $\lambda_{\text{max}}^{n\text{-Hexane}}$ 225 m μ (いずれも文献値¹⁾と一致した)。II の熱分解は窒素気流中, 450~480°C で行ない, 分解物を減圧下に蒸留 (65~65.5°C/10 mmHg) して, 黄色油状の粗チオ無水マレイン酸 (III) 14.0 g を得た (収率 27.2%)。リグロインより結晶化, 2 回再結晶を行ない淡黄色柱状の III の結晶を得た。mp 29.5~30°C (文献値¹⁾ 28°C), 元素分析値 C 43.22%, H 1.81%, S 26.96%; 計算値 C 42.09%, H 1.77%, S 28.12%。UV $\lambda_{\text{max}}^{n\text{-Hexane}}$ 231, 317 m μ (文献値¹⁾と一致)。NMR $\tau=2.90$ (CDCl₃), (文献値¹⁾ $\tau=2.8$ (CDCl₃)。IR (図 3)。

2.3 重合方法

チオ無水マレイン酸の単独重合およびいろいろのビニルモノマーとの共重合は内容積 10~20 ml のガラス製封管に, 所定量のモノマーおよび AIBN を秤取し, ドライアイス-メタノール浴で冷却し, 空気を排除したのち溶封し, 暗所 60±0.5°C のふりまぜ恒温槽中に行なった。得られた重合体はメチルエチルケトン-エーテル系で 2 回再沈殿精製し, 室温減圧下で 12 時間以上乾燥し, それぞれのポリマー収率を求めた。

2.4 重合体の組成分析

得られたチオ無水マレイン酸の単独重合体および共重合体は,

2) R. L. Adelman, *J. Org. Chem.*, 14, 1057 (1949).

*1 この報文を「ビニル重合 (第 231 報)」とする。

*2 前報, T. Otsu, M. Taniyama, M. Imoto, *Memoirs of the Faculty of Engineering, Osaka City Univ.* 印刷中。

*3 Kazuhiro SHIMA 塩野義製薬 (株) 研究所: 大阪市福島区鷺洲上 2 丁目。

*4 Masayoshi KINOSHITA, Minoru IMOTO 大阪市立大学工学部: 大阪市住吉区杉本町。

1) H. D. Scharf, M. Verbeek, *Angew. Chem.* 79, 870 (1967)。

その炭素およびイオウの元素分析値より組成を算出した。スチレンとの共重合におけるモノマーの反応性比は Fineman-Ross 法³⁾により決定した。またチオ無水マレイン酸および得られた共重合体の赤外吸収スペクトルは、臭化カリウム錠剤法により、日本分光 IRG 型赤外分光光度計で測定した。

3 結果と考察

3.1 チオ無水マレイン酸の単独重合

これまで一般に 1,2-ジ置換エチレンは単独重合をしにくいものとされ、その代表例として無水マレイン酸 (MANh) があげられている。しかし γ 線の照射⁴⁾, BPO による重合⁵⁾ などの方法によって単独重合することが報告されており、チオ無水マレイン酸 (TMAnh) もラジカル開始剤により単独重合する可能性が考えられたので、それを試みた。

TMAnh の AIBN を開始剤とする単独重合の結果を表 1 に示す。

重合は終始均一系で進行した。重合開始約 3 時間後より、反応系は次第に赤褐色を呈し、時間とともに着色は著しくなった。

得られた重合体は淡あずき色の無定形粉末であり、赤外吸収スペクトル (図 4) から TMAnh の単独重合体であることが確認された。この単独重合体はその分子量測定の結果から、両末端に開始剤切片をもつと仮定した場合、TMAnh が平均約 5 単位重合しているものと推定されるが (式 2), この場合の元素分析の計算値は C 47.6%, H 3.11%, N 3.96%, S 22.3% であり、窒素の分析値がかなり小さい。しかし、片末端にのみ開始剤切片をもつ

と仮定すれば、窒素以外の分析値が計算値とかなり異なることになる。この結果は重合体組成中の $\cdot\text{CN}$ 窒素が検出され難いためか、または開始剤切片の構造が何らかの変化を生じたものかは明らかではないが、TMAnh の単独重合では、4~6 単位の低重合度の重合体を得られることが知られた。MANh の場合でも BPO を開始剤としたとき、約 4~11 単位の重合体しか得られておらず⁵⁾, TMAnh のラジカル単独重合においても、ラジカルのモノマーおよび開始剤への移動が著しいことが考えられ、このため、単独重合はするものの、高分子量のものが得られないものと思われる。得られた重合体はテトラヒドロフラン (THF), ジメチルスルホキシド (DMSO), ジメチルホルムアミド (DMF), アセトンおよびメチルエチルケトンなど極性溶媒には可溶であるが、*n*-ヘキサン, リグロイン, ベンゼンなど非極性溶媒およびエーテルには不溶であった。

3.2 共重合

AIBN を開始剤とする TMAnh とスチレン (St), メタクリル酸メチル (MMA), アクリロニトリル (AN), ペンテン-1 (Pent),

表 1 チオ無水マレイン酸の単独重合 (60°C)

チオ無水マレイン酸 (g)	AIBN (g)	重合時間 (hr)	収量 (g)	元 素 分 析				分子重量 ^{a)}
				C(%)	H(%)	S(%)	N(%)	
1.33	0.0164	210	0.022	49.92	3.22	20.71	—	—
2.66	0.200	200	0.545	48.62	3.38	21.35	1.53	713

a) 溶媒: アセトン, 蒸気圧法, 2 回の平均値。

表 2 チオ無水マレイン酸 (M_2) といろいろのビニルモノマー (M_1) との共重合 (60°C, AIBN: 10^{-2} mol/l)

M_1	単量体組成 ($[M_1]/[M_2]$)	重合時間 (hr)	重合率 (%)	元 素 分 析 値			共重合体組成 ($[m_1]/[m_2]$)	平均分子量
				C(%)	H(%)	S(%)		
スチレン	0.75	2.0	29.2	65.12	4.63	14.00	1.01	2870 ^{a)}
メタクリル酸メチル	0.81	6.5	28.0	55.22	6.36	8.42	2.33	6460 ^{b)}
アクリロニトリル	1.22	7.5	4.1	61.28	4.83	7.79	2.60	—
ペンテン-1	0.79	60	8.6	56.57	5.71	18.36	0.53	4130 ^{b)}
フェニルビニルエーテル	0.69	210	9.3	60.36	4.39	13.84	1.02	1860 ^{b)}
塩化ビニル	1.27	210	5.7	45.24	4.36	19.33	0.49	—

a) 溶媒: 1,2-ジクロロエタン, 蒸気圧法 b) 溶媒: メチルエチルケトン, 蒸気圧法

フェニルビニルエーテル (PVE) および塩化ビニル (VC) との共重合の結果を表 2 に示す。共重合はいずれも均一系で進行したが、AN の場合、重合開始約 2 時間後より生成共重合体の沈殿が認められた。それぞれのビニルモノマーの TMAnh との共重合速度は、表 2 に示されているように、St との場合が最も早く、MMA, AN, Pent, PVE, VC の順に減じており、とくに PVE および VC との共重合速度が遅いことが注目される。表 2 に示した単量体組成での共重合において、得られた St および PVE との共重合体は、その組成がほぼ 1:1 であって交互共重合性がすぐれているようにみえる。これに対し、MMA および AN としては交互共重合体とならず、ビニルモノマーが過剰である。これらの結果は、MANh とそれぞれのモノマーとの共重合において、得られた共重合体組成中に占めるモノマー分率とまったく類似の傾向を示している。一方、Pent および VC との共重合体の組成では TMAnh が過剰となっていることが見いだされた。これらの共重合速度、共重合体組成は、後に述べる TMAnh と St との共重合解析より得られた Q, e 値がそれぞれ $Q=0.33$, および $e=1.70$ であることから考えて妥当なものと思われる。

得られたそれぞれの共重合体はいずれも白色でもろいポリマーであって容易に粉末とすることができるとは電荷性が著しい。それぞれの共重合体の、いろいろの溶媒への溶解性を調べた結果を表 3 に示す。表 3 に示されるように AN との共重合体は検討したいずれの溶媒にも不溶であった。またいずれの共重合体も DMSO および DMF に溶解した場合、橙~深青色に着色することが認められ、溶媒との間で、電荷移動型の相互作用が生じていることが推定された。

表 3 共重合体の溶解性

溶 媒	共 重 合 体					
	St	MMA	VC	Pent	PVE	AN
DMSO	○	⊙	○	○	○	×
DMF	○	⊙	○	○	○	×
THF	△	○	○	○	○	×
MEK	⊙	○	○	○	○	×
アセトン	△	○	○	○	○	×
ベンゼン	×	○	×	○	×	×
<i>n</i> -ヘキサン	×	×	×	×	×	×
酢酸エチル	⊙	○	○	○	○	×
クロロホルム	△	○	×	○	○	×
1,2-ジクロロエタン	○	○	×	○	○	×

DMSO: ジメチルスルホキシド, DMF: ジメチルホルムアミド, THF: テトラヒドロフラン, MEK: メチルエチルケトン
○: 可溶, ⊙: 影響後徐々に可溶, △: 影響不溶, ×: 不溶

3) M. Fineman, S. D. Ross, *J. Polymer Sci.*, 5, 269 (1950).

4) J. L. Lang, W. A. Pavelich, H. D. Clarey, *J. Polymer Sci.*, A-1, 1123 (1963).

5) R. M. Joshi, *Makromol. Chem.*, 53, 33 (1962).

St との共重合体を 1 N の水酸化ナトリウム溶液中で加温溶解したのち塩酸性としたとき、硫化水素が発生し、析出する沈殿物の赤外吸収スペクトルは、St-MAnh 共重合体について、同一操作を行なって得た沈殿物のスペクトルとほぼ一致した。この事実より、加水分解後の共重合体組成中には、 $-\text{COSH}$ 基は残存せず $-\text{COOH}$ となることが知られた。

さきに述べたように、TManh は St と交互共重合体をあたえたと予想される。いろいろの仕込み単量体組成での St(M_1) と TManh(M_2) との共重合の結果を表 4 に示す。またそれぞれのモノマーの反応性を Fineman-Ross 式で求めると図 1 のようになり、 $r_1=0.045$, $r_2=0.005$ が得られた。これは St と MAnh との交互共重合性が大きいことを示すものである。図 2 はこの値

表 4 スチレン (M_1) とチオ無水マレイン酸 (M_2) との共重合 (60°C, AIBN: 2×10^{-2} mol/l)

単 量 体 組 成			元 素 分 析 値			共重合体組成 [m_1]/[m_2]
[M_1]	[M_2]	[M_1]/[M_2]	C(%)	H(%)	S(%)	
0.4×10^{-2} M	2.0×10^{-2} M	0.2	65.79	4.66	14.06	1.003
1.4 "	2.0 "	0.7	65.09	4.59	13.77	0.961
1.0 "	1.0 "	1.0	65.38	4.76	13.57	0.935
4.0 "	1.0 "	4.0	67.24	4.91	12.81	0.838
9.0 "	1.0 "	9.0	68.27	5.10	11.75	0.719

図 1 Fineman-Ross 法による r_1 , r_2 の決定

図 2 スチレン (M_1) とチオ無水マレイン酸 (M_2) の共重合曲線

を用いて計算した単量体組成と共重合体組成との関係を示したものであり、実験点とよく一致した。

St の $Q=1.0$, $e=-0.8$ としたときの TManh の Q , e はそれぞれ $Q=0.33$ および $e=1.70$ で、これは類似構造の MAnh の $Q=0.235^{(6)}$, $e=2.65^{(6)}$ にかなり近い値であって、TManh の重合挙動が MAnh のそれと類似している事実をよく支持している。

3.3 赤外吸収スペクトル

TManh およびその単独重合体の赤外吸収スペクトルを図 3, 4 に示す。TManh のスペクトルは図 3 にみられるように、 1730 cm^{-1} および 1690 cm^{-1} に環状酸無水物基のカルボニル基に起因する特性吸収帯をもち、さらに 1040 cm^{-1} 付近に $-\text{C}-\text{S}-\text{C}-$ に起因する吸収帯、 810 および 660 cm^{-1} に *cis* 型二重結合に起因する吸収帯が認められる。図 4 の単独重合体のスペクトルでは 1700 cm^{-1} 付近の $\nu_{\text{C=O}}$, 1040 cm^{-1} 付近の $-\text{C}-\text{S}-\text{C}-$ に起因する吸収帯が認められるが、図 3 でみられた *cis* 型二重結合に帰属される吸収帯は消失しており、TManh の単独重合体であることが確認された。また、それぞれの共重合体のスペクトル図においては、 1700 cm^{-1} および 1040 cm^{-1} 付近の TManh に起因する特性吸収帯および成分モノマーに帰属される吸収帯の存在が認められ、重合体組成中に TManh およびそれぞれのモノマーが存在することが確かめられた。

図 3 チオ無水マレイン酸の赤外吸収スペクトル

図 4 ポリチオ無水マレイン酸の赤外吸収スペクトル

(昭和 43 年 10 月, 第 17 回高分子討論会で一部講演)

6) M. C. de Wide, G. Smets, *J. Polymer Sci.*, 5, 253(1950).