割を果していることを示すものであり、モノマーの種類によってはラジカル重合機構をコバルト型とニッケル型にわけて考える必要があるかも知れない。

いずれのビニルモノマー系でもポリイソプレンに対する ST およびビニルモノマーの共重合率はかなり高いことがわかる。上に

得られた一連の各種新構造共重合体と同様に、物性面で興味が持たれる。

(昭和 44 年 5 月 19 日, 第 18 回高分子年次大会講演発表)

本研究の発表を許可されたブリヂストンタイヤ株式会社, 実験に協力された小島 実, 河本 洋の各氏に感謝します。

γ 線 照 射 に よ る N-エチルマレイミドの重合

(昭和 44 年 4 月 5 日 受理)

山 北 尋 巳・早 川 浄^{*1}

N-エチルマレイミドの γ 線重合を固相および液相で行なった。固相の In-source 重合は非定常状態で進むと考えられ、低重合率においては 1 分子停止を仮定することにより、図的解法で停止反応の速度定数 (k_t) が求められた。しかし、ある重合率以上においては、重合はさらに加速され、生成ポリマーの $[\eta]$ も著しく上昇した。固相後効果重合のポリマー収率は、重合の後期を除いて $Y=A \log(1+Bt)$ で表わされる。一方、液相 In-source 重合の速度は固相の場合に比べてはるかに大きく、60°C における G(-M) は 70000 であった。これらの重合により生成したポリマーの X 線回折を行なった結果、液相重合でえられたポリマーは無定形であるのに対して、固相重合でえられたポリマーは結晶性であることが分った。この結晶性ポリマーは多分、スレオジアイソタクトチックな構造をもつと思われる。また、メタクリル酸メチルと N-エチルマレイミドの液相共重合も行ない、モノマー反応性比、 Q , e 値を求めた。

1 緒 言

α , β 置換エチレン化合物は一般に重合し難いものが多いが、その中でマレイミド類は重合により 5 員環の歪が弱められるために例外的に重合しやすいと言われている¹⁾。従来、マレイミド類の重合に関しては、液相の単独重合および共重合の報告がかなり見られるが²⁻⁶⁾、固相重合の報告は極めて少なく、マレイミド⁷⁾およびフェニルマレイミドの重合⁸⁾などについての報告が見られる程度である。予備的な実験によれば、N-アルキルマレイミドのうちで N-エチルマレイミドは比較的固相重合しやすいモノマーであった。著者らは固相重合の機構を調べるために、N-アルキルマレイミドの代表として N-エチルマレイミドの γ 線固相重合を行ない、速度論的考察および生成ポリマーの構造についての検討を行なった。また一方、これと比較するため、液相での塊状重合およびメタクリル酸メチルとの共重合を行ない、それぞれ G(-M) 値および Q , e 値などを求めることにより、液相均一系での重合性について考察した。

2 実 験

2.1 重合用試料

N-エチルマレイミドは K & K Laboratories, Inc. の製品をベンゼン溶液から再結晶し、さらに減圧で 2 回昇華して精製した (融点 45.5°C)。このモノマーの純度は FID 型のガスクロマトグラフによって確認した。単独重合の場合には、この精製モノマー約 0.3~0.5 g を入れたガラス・アンブルを真空系に接続し、液体窒素で冷却、 10^{-6} mmHg に排気してからコックを閉じ、融解、凍結、さらに排気した後、アンブルを封じて重合用の試料とした。

共重合のコモノマーであるメタクリル酸メチル (MMA) は常法にしたがって精製した。共重合用の試料も同様の方法によりガラス・アンブル中に封入した。

2.2 単 独 重 合

In-source 重合の場合には、0~60°C の温度範囲で ^{60}Co の γ 線を照射し、ただちにアンブルを開いてメタノールによりポリマーを沈殿させ、重量法によって重合率を求めた。

固相後効果重合の場合には、照射はすべて -78°C で ^{60}Co の γ 線によって行ない、続いて 0~38°C で重合を行なった後、重量法により重合率を求めた。

また、生成したポリマーの $[\eta]$ を DMF 溶液中、30°C で測定した。

2.3 液相共重合

N-エチルマレイミド、MMA を封入したアンブルを 60°C で γ 線照射し、共重合体を得た。次に、これらの共重合体中の窒素含有量を柳本製作所製 CHN コーダー MT-2 型により定量し、共重合組成を求めた。

2.4 ポリマーの X 線回折

液相および固相で生成したポリマーについて、理学電機製“ガイガーフレックス”2001 型 X 線回折装置を用いて粉末法で X 線

*1 Hiromi YAMAKITA, Kiyoshi HAYAKAWA 名古屋工業技術試験所: 名古屋市北区平手町。

- 1) R. M. Joshi, *Makromol. Chem.*, **62**, 140 (1963).
- 2) L. E. Coleman, Jr., J. A. Conrady, *J. Polymer Sci.*, **38**, 241 (1959).
- 3) G. Van Paesschen, D. Timmerman, *Makromol. Chem.*, **78**, 112 (1964).
- 4) R. C. P. Cubbon, *Polymer*, **6**, 419 (1965).
- 5) 山田正盛, 高瀬 巖, 高分子化学, **23**, 348 (1966).
- 6) Y. Nakayama, G. Smets, *J. Polymer Sci., Part A-1*, **5**, 1619 (1967).
- 7) T. Kagiya, M. Izu, S. Kawai, *J. Polymer Sci., Part A-1*, **5**, 1415 (1967); T. Kagiya, M. Izu, S. Kawai, K. Fukui, *J. Polymer Sci., B*, **4**, 387 (1966).
- 8) V. S. Ivanov, M. Mamtszak, V. Medvedev, L. K. Levando, *Vysokomol. Soed.*, **7**, 193 (1965).

回折の測定を行なった。測定条件は管電圧 30 kV, 管電流 15 mA, ターゲット Cu, フィルター Ni であった。

3 結 果

N-エチルマレイミドを融点以下の種々の温度で γ 線重合した時の重合率-時間曲線を図 1 に示した。各温度において、重合は時間 t とともに加速されているのが見られる。次に 38°C において照射線量率を 5.2×10^4 から 1.01×10^4 R/hr まで変化した時の低重合率における重合を図 2 に示した。図 1 と同様に重合は時間とともに加速され、非定常状態の重合であることを示唆している。図 2 には重合率 12% 以下の重合が示されているが、この値を越えるあたりから重合はさらに加速されるのが見られた。いま、重合率を t^2 に対して図示すると図 3 のようになり、重合率 10 数 % からの急上昇が明らかに示されている。図 4 は同じ重合における生成ポリマーの極限粘度 $[\eta]$ を重合時間に対して表わしたものである。ただし、この生成ポリマー中には 10~20% の DMF 不溶分が含まれているので、図 4 の $[\eta]$ は DMF 可溶分について測定したものである。各線量率における生成ポリマーの $[\eta]$ は最初、時間とともに徐々に増加しているが、図 3 と同様にある

図 1 固相 In-source 重合における照射温度の影響
線量率: 5.2×10^4 R/hr

図 2 固相 In-source 重合における線量率の影響
照射温度: 38°C, 図中の数字は線量率 (R/hr) を表わす。

図 3 固相 In-source 重合における t^2 と重合率の関係
照射温度: 38°C, 図中の数字は線量率 (R/hr) を表わす。

図 4 固相 In-source 重合における生成ポリマーの $[\eta]$
測定: 30°C, DMF 溶液, 図中の数字は線量率 (R/hr) を表わす。

値を越えると急速に増加する現象が見られた。

次に、後効果重合における重合温度および照射線量の影響を図 5, 図 6 に示した。これらの図に見られるように、重合速度は時間とともに低下し、重合率は最終的にはある極限值に近づくと思われる。図 6 の 7.92 MR と 7.95 MR の曲線はそれぞれ 5.3×10^5 および 5.1×10^4 R/hr の線量率で照射したものであるが、線量率の違いはほとんど影響をおよぼさないことがわかる。また図 7 は後効果重合で生成したポリマーの $[\eta]$ を重合時間に対して表わしたものである。後効果重合により生成したポリマー中にも一部 DMF 不溶性部分が含まれていたため、ここに示した値は DMF 可溶分について測定した結果である。この図において重合率の低い場合には、重合時間の増加による $[\eta]$ の増加はゆるやかであった。しかし、7.92 MR 照射の時の後期と 12.8 MR 照射の時には、 $[\eta]$ は急速に増加することを示している。この $[\eta]$ の急上昇する範囲は重合率にして約 12% 以上に相当し、In-source 重合において見られた重合率と $[\eta]$ の急上昇に似ている。

図 5 固相後効果重合における重合温度の影響
照射温度: -78°C , 線量率: 5.1×10^4 R/hr, 線量: 4.77 MR

図 6 固相後効果重合における照射線量の影響

照射温度: -78°C , 重合温度: 38°C
 $\blacktriangle$: 8.5×10^5 R/hr, $\bullet$: 5.3×10^5 R/hr, $\circ$: 5.1×10^4 R/hr

次に、*N*-エチルマレイミドの融点以上の液相における γ 線重合の結果を示したが(図 8), 固相の場合に比べて重合速度は著しく大きいことがわかる。また、固相の場合のような加速が見られないので、重合機構も明らかに異なることを示している。

図 9 はメタクリル酸メチル (M_1) と *N*-エチルマレイミド (M_2) の液相共重合の結果である。これより Fineman-Ross の方法によって求めたモノマー反応性は $r_1=1.52$, $r_2=0.168$ であった。

図 10 は生成ポリマーの X 線回折図を示したものである。固相重合により得られたポリマー (A) は容易に粉碎することができたが、液相重合によるポリマーは粉碎不可能で、また DMF やアセトン-メタノール混合溶媒などに不溶な部分をかなり多量に含んでいた。この不溶分は主として重合中に生成した架橋構造によるものと思われる。(A) の固相重合のポリマーについては、元のモノマー結晶の配向性が残っている可能性も考えられるので、ポリマーをそのまま粉碎したものと、アセトン-メタノール混合溶

図 7 固相後効果重合における生成ポリマーの $[\eta]$
測定: 30°C , DMF 溶液, 図中の温度は後効果重合の温度を示す。

図 8 *N*-エチルマレイミドの液相重合
線量率: 5.2×10^4 R/hr

図 9 メタクリル酸メチル (M_1) と *N*-エチルマレイミド (M_2) の液相共重合

重合温度: 60°C , 線量率: 6.0×10^3 R/hr

媒に溶解した後溶媒を除いたポリマーの両方について X 線回折の測定を行なったが、ともに結晶性であることを示した。一方、液相重合のポリマー (B) については、アセトン-メタノール可溶分

図 10 生成ポリマーの X 線回折図

(A)：固相後効果重合で生成したポリマー，(B)：液相重合で生成したポリマーのアセトン-メタノール混合溶液可溶分

についてのみ測定を行なったが、結晶性はほとんど見られなかった。

4 考 察

N-エチルマレイミドの固相における In-source 重合は図 2、図 3 の結果より、重合の活性点が時間とともに増加する非定常状態で進行すると考えられる。もし Baysal ら⁹⁾がアクリルアミドの固相重合に仮定したような停止反応を無視できる状態であれば、次の関係が成立つはずである。

$$Y \approx \ln[M_0]/[M] \propto t^2 \quad (1)$$

ただし、Y：モノマーの fraction で表わしたポリマー収率，
[M]：モノマー濃度，[M₀]：モノマー初濃度，t：照射時間

図 3 の結果は、この重合が低重合率において上式の関係よりわずかに外れており、また重合率が 12% をすぎるあたりから、上式の関係をはるかに越えて重合が加速されることを示している。いま、重合の活性点の生成速度が消滅速度より大きく非定常状態で重合が進むと考え、低重合率における上式からのずれを 1 分子停止によると仮定すると、次の関係が成立し、図的解法により k_t などの値を求めることができる¹⁰⁾。ここに 1 分子停止を仮定したのは、固相においてはポリマー末端の動きは大きく制限されるため、低濃度の活性点相互の停止は確率が極めて小さいと思われるからである。

$$R_p = k_p[P^*] \quad (2)$$

$$R_t = k_t[P^*] \quad (3)$$

$$[P^*] = \int k_i \cdot I[M]dt - \int k_t[P^*]dt \quad (4)$$

$$\frac{R_p}{[M_p]} = k_i \cdot I \cdot k_p \frac{\{[M_0]t - \int [M_p]dt\}}{[M_p]} - k_t \quad (5)$$

ここで R_p 、 R_t はそれぞれ成長および停止反応の速度、 k_p 、 k_t 、 k_i はそれぞれ成長、停止、開始反応の速度定数で、 $[M_p]$ は重合したモノマーのモル数で表わしたポリマー収量、 $[P^*]$ は重合の

活性点濃度、 I は線量率である。図 2 の結果より、

$$\left\{ [M_0]t - \int [M_p]dt \right\} / [M_p]$$

に対して $R_p/[M_p]$ をプロットすると図 11 のようになり、 $k_t = 0.017 \text{ hr}^{-1}$ が得られる。また、図 11 のそれぞれの直線の勾配を線量率 I に対してプロットすると、図 12 の直線関係となり、この実験に用いた線量率の範囲では上記の 1 分子停止機構に矛盾はないと思われる。図 12 から $k_i \cdot k_p = 4.29 \times 10^{-9} \text{ hr} \cdot \text{R}^{-1}$ が得られた。生成ポリマーの $[\eta]$ も図 4 のように照射時間とともに増加したので、さきに仮定した非定常状態を満足しているように見える。しかし、生成ポリマーの一部は不溶性であるので、 $[\eta]$ に関しては架橋反応とそれに伴う $[\eta]$ の変化をも考慮しなければならない。Kagiya ら⁷⁾は放射線固相重合で得られたポリマレイミドをただちに取出した場合は DMF に可溶であるが、アンプルのまま室温で放置すると不溶分を生ずると報告している。N-エチルマレイミドの固相重合の場合にもこのような重合後の架橋反応の可能性が考えられるので、 $[\eta]$ についてはなお問題があると思われる。

重合率 10 数 % 以上で見られた重合速度の急上昇は、 $[\eta]$ も同じように上昇していることより、成長反応速度の急激な増加に帰することができるであろう。この現象はほぼ一定の重合率に達

図 11 固相 In-source 重合における $\{[M_0]t - \int [M_p]dt\} / [M_p]$ と $R_p/[M_p]$ の関係

図 12 図 11 における線量率と直線の勾配の関係

- 9) B. Baysal, G. Adler, D. S. Ballantine, P. Colombo, *J. Polymer Sci.*, **44**, 117 (1960).
- 10) T. Kagiya, M. Izu, S. Machi, K. Fukui, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **40**, 1049 (1967).

した時起こることより、ポリマーの生成に伴って相が変化し、液体に近い状態になってモノマーの動き易さが大きくなったためと推定される。

次に後効果重合の結果を見ると、図 6 においてはこのような急激な重合率の増加は明らかでないが、図 7 においては 7.92 および 12.8 MR 照射の時に [7] の急上昇として表われているように見える。したがって後効果重合においても、重合率が 10 数 % を越える場合には定量的な取扱いをすることは困難であるかも知れない。図 5, 6 に見られるような重合の後期での重合率の飽和現象は、この重合において 1 分子のな停止反応が起こるとすれば次のような後効果重合の式¹¹⁾より理解することができるであろう。

$$\ln ([M_0]/[M]) = (k_p/k_t) [C_0] \{1 - \exp(-k_t \cdot t)\} \quad (6)$$

ただし、 $[C_0]$ は活性点初濃度を表わす。

実験結果の重合率と時間の関係は後期においては (6) 式の関係を満足しているが、初期においてはこの式からのずれが大きく、In-source 重合において仮定したような 1 分子停止による重合機構をそのまま適用することは困難である。この理由としてまず考えられるのは、後効果重合の初期においては活性点濃度または速度が極めて大きいことである。すなわち、図 6 に示した範囲では重合初速度は 1.5~30%/hr に達するのに対し、In-source 重合において重合率 12% 以下では、それぞれの曲線の最も速度の大きいところでも 0.17~0.5%/hr にすぎない。したがって、後効果重合の初期において活性点濃度の高い時には 2 分子停止の可能性も考えられる。従来、固相重合において In-source 重合と後効果重合を関係づけた報告は極めて少ない^{9,12)}。Morawetz はアクリルアミドなどの固相後効果重合は次の式で表わされ、

$$Y = A \log(1+Bt) \quad (7)$$

ただし、 $A=kR$, R : 照射線量, B : 照射線量に無関係な定数 この式を積分することにより、In-source 重合の式が得られると報告している¹²⁾。図 6 の結果は、後期を除いて同様に $Y=A \log(1+Bt)$ の形で表わされたが、この場合の B は幾分照射線量に依存し、 A は照射線量と比例関係にはなかった。一方、2 分子停止を仮定して後効果重合の式を求めると

$$Y = (k_p/k_t) \log(1+k_t[R_0]t) \quad (8)$$

となり、先の式と同じ形になるが (k_p/k_t) は照射線量に依存しないことになる。図 6 の結果を見ると、実験に用いた全照射線量域にわたってこの関係が満足されると思われぬ。したがって、 N -エチルマレイミドの後効果重合において後期を除いて成立っている $Y=A \log(1+Bt)$ の関係式は、現在のところ実験式としての意味しか見出すことができなかった。

図 8 に示した液相重合の重合率-時間曲線は、この重合において定常状態近似が成立つことを示唆している。この図の 60°C の値から計算したモノマー消費の G 値 $G(-M)$ は 70000 で、通常のラジカル重合性のモノマーの値と同じ程度であった。Kagiya ら⁷⁾ はマレイミドの放射線液相重合はラジカル性であると報告しているが、 N -エチルマレイミドの放射線液相重合についても同様であると思われる。一方、図 9 の MMA との共重合の結果より求めた r_1, r_2 の値に基づいて Q, e 値を計算した結果、 $Q=0.78$, $e=1.57$ が得られた。井本¹³⁾ は各種モノマーの液相におけるラジカル性単独重合において、成長反応速度定数 k_p と $(1/Q) \exp(-e^2)$ の間には相関関係があり、後者の値が大きいほど重合性の大きくなる傾向のあることを指摘している。 N -エチルマレイミドについて $(1/Q) \exp(-e^2)$ を計算すると 0.11 となり、通常のビニルモノマーに比べて小さい値であった。

図 10 の X 線回折の結果は、重合の相の違いが生成ポリマーの結晶性に影響することを示している。しかし、このことは必ずしも固相でのモノマーの配置がポリマーの立体的配置を規制することを意味するものではない。なぜならば、 N -アルキルマレイミドは均一系においてもラジカル開始剤およびイオン開始剤によって結晶性ポリマーを生成する⁴⁾ からである。図 10 (A) に見られる $2\theta=8.3^\circ$ および 17.6° の二つのピークはそれぞれ面間隔 $d=10.65 \text{ \AA}$, $5.0 \text{ \AA}$ に相当し、ポリマー (A) は Cubbon⁴⁾ の報告しているスレオジアイソタクチック・ポリマーとはほぼ同じものと考えられる。図 10 (B) のポリマーが非結晶性である理由としては、試料中に非直鎖状のポリマーが比較的多く含まれること、およびスレオジシンジオタクチックな配列が混って存在することが考えられる。 N -エチルマレイミドの固相重合において、モノマーの結晶格子が生成ポリマーの結晶構造を支配するか否かは今後の研究にまたなければならない。

(昭和 43 年 5 月, 第 17 回高分子学会年次大会で一部講演)

11) M. J. Hayes, D. C. Pepper, *Proc. Chem. Soc.*, 1958, 228.

12) H. Morawetz, *J. Polymer Sci., Part A-1*, 4, 2487(1966).

13) 井本 稔, 高分子, 14, 764 (1965).