マレイミド類の γ 線固相重合^{*1,*2}

(昭和 44 年 6 月 24 日 受理)

山北 尋巳^{*3}・貝 沼 修^{*4}・早 川 浄^{*3}

N-置換マレイミド類の γ 線照射による固相重合を 70°C および 38°C で行なった。In-source 重合は非定常状態で進むと考えられる。その重合速度は *N*-置換基によって変わり、エチル->フェニル->メチル->ラウリル->*H*->*p*-メトキシフェニル-の順であった。また、後効果重合の収率は後期を除いて、 $Y=A \log (1+Bt)$ の形で表わされ、その重合速度はエチル->メチル->フェニル->ラウリル->*H*->*p*-メトキシフェニル-の順であった。*p*-メトキシフェニルマレイミドは液相では容易に重合するにもかかわらず、固相での照射によってはポリマーはえられなかった。このように *N*-置換マレイミドの γ 線照射による重合の起こり易さは、液相の場合とまったく異なる。これらの実験結果より、結晶中のモノマー分子の配列がマレイミド類の固相重合においては、重要な役割を果していると思われる。X線回折の結果によれば、ポリマレイミドを除いて固相重合で生成したポリマーには 2 種の特徴的な面間隔、すなわち全部に共通な約 5 Å の面間隔と置換基の大きさにより変化する面間隔の存在することが観察された。

1 緒 言

マレイミド類がマレイン酸誘導体モノマーのうちで、比較的重合しやすいことは従来から知られていたが、それらの固相重合の研究が行なわれるようになったのは最近のことである¹⁻⁴⁾。著者らは先に *N*-エチルマレイミドの固相 In-source 重合および後効果重合を詳しく検討したが⁴⁾、*N*-置換基の重合におよぼす影響は固相重合では液相重合の場合とは異なった因子に支配されると思われる。しかしマレイミド類のみならず一般に放射線固相重合において置換基の影響を検討した研究は少ない。したがって、この研究においては、右の一般式で表わされる *N*-置換マレイミドの γ 線固相重合を行ない、置換基 R と固相での重合性および生成ポリマーの構造との関係を調べることを目的とした。

また、これらの結果より、固相重合の機構についても考察した。

2 実 験

2.1 モノマー

N-メチルマレイミド：メチルアミンと無水マレイン酸から、Mehta らの方法⁵⁾によって合成し、エーテルにより再結晶した後、重合の直前に減圧で昇華して用いた。mp 96°C。

N-ラウリルマレイミド：*n*-ラウリルアミンと無水マレイン酸より Coleman らの方法⁶⁾によって合成し、エタノールより再結

晶した後、2回減圧蒸留を行なって精製した。mp 56°C。

N-フェニルマレイミド：K & K Laboratories Inc. の製品をエーテル-ベンゼン混合溶媒により数回再結晶した後、減圧昇華して用いた。mp 90°C。

N-*p*-メトキシフェニルマレイミド：*p*-アニシジンと無水マレイン酸より Searle の方法⁷⁾により合成し、エーテル-ベンゼン混合溶媒により再結晶した後、減圧昇華して用いた。mp 151°C。

マレイミド：尿素と無水マレイン酸より Tawney らの方法⁸⁾により合成し、酢酸エチルで再結晶した後、減圧で昇華して用いた。mp 93.5°C。

2.2 重 合

上記モノマーの 0.3~0.7 g をガラスアンプル中に入れ、 2×10^{-4} mmHg の真空中で融解した後、凍結、排気して封じ重合用試料とした。

In-source 重合の場合には 70°C または 38°C で γ 線照射した後、ただちに開管し、メタノールを加えて未反応モノマーを溶解しポリマーを沈殿させた。照射線量率は 5.2×10^4 R/hr であった。後効果重合の場合には -78°C、線量率 5.1×10^4 R/hr で 94 時間照射した後、70°C または 38°C で後効果重合した。生成ポリマーは In-source 重合の場合と同様にして取出し、ともに減圧乾燥して秤量により重合率を求めた。

2.3 X 線 回 折

生成ポリマーの X 線回折を理学電機製“ガイガーフレックス”2001 型により粉末法で行なった。ポリマー試料のうち、ポリラウリルマレイミドは粉碎が困難であったため、沈殿により生成した粉末をそのまま用い、その他のポリマーについては乳鉢で粉碎した試料を用いて測定した。また、固相重合のポリマーには元のモノマー結晶の配向性が残る可能性も考えられるため、別に溶媒に溶解した後、沈殿または蒸発乾燥した試料についても測定したが、結果にはあまり差は見られなかった。測定条件は管電圧 30 または 35 kV、管電流 15 mA、Cu ターゲット、Ni フィルターであった。

*1 この報文を「マレイミド類の重合に関する研究 (第 2 報)」とする。

*2 前報(第 1 報)、山北尋巳、早川 浄、工化、72、2122(1969)。

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

*4 Osamu KAINUMA 愛知工業大学：名古屋市千種区若水町。

1) 鍵谷 勤、伊津政寿、河合俊三、福井謙一、第 15 回高分子討論会要旨集 (1966) p.299; T. Kagiya, M. Izu, S. Kawai, K. Fukui, *J. Polym. Sci., Part A-1*, 5, 1415 (1967)。

2) V. S. Ivanov, M. Mamtzak, Yu. V. Medvedev, L. K. Levando, *Vysokomol. Soed.*, 7, 193 (1965)。

3) M. Yamada, I. Takase, N. Koutou, *J. Polym. Sci., Part B*, 6, 883 (1968)。

4) 山北尋巳、早川 浄、工化、72、2122 (1969)。

5) N. B. Mehta, A. P. Phillips, F. F. Lui, R. E. Brooks, *J. Org. Chem.*, 25, 1012 (1960)。

6) L. E. Coleman, J. F. Bork, H. Dunn, *J. Org. Chem.*, 24, 135 (1959)。

7) N. E. Searle, U. S. P., 2444536 (1948)。

8) 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 結果と考察

種々の N -置換マレイミドの In-source 重合を行なった結果を図1、図2に示した。ここに2種の照射温度を用いたのは、高温ほど重合速度は大であるが、モノマーの融点より少なくとも数度以下で照射する必要からである。これらの図より一般的な傾向として、重合は時間とともに加速されることがわかる。この理由としては、固相においては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ことが考えられる。しかし、図1、図2の結果は Baysal ら⁹⁾の停止反応を無視できる状態における関係式

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

ただし、 Y ：フラクションで表わした重合収率

$[M_0]$ ：モノマー初濃度， $[M]$ ：モノマー濃度

t ：時間

からははずれるので、何らかの形の停止反応を考慮しなければならないと思われる。これらのモノマーのうち N -エチルマレイミドについては、先に著者らは In-source 固相重合において一分子停止反応の寄与を考慮し、非定常状態の図的解法により実験結果との満足な一致を得た⁴⁾。したがって、これらの N -置換マレイミドについても N -エチルマレイミドと同様な取扱いが可能であると思われる。

図1 70°Cにおけるマレイミド類の固相 In-source 重合

線量率： 5.2×10^4 R/hr

△：フェニルマレイミド，●：メチルマレイミド，■：マレイミド，□： p -メトキシフェニルマレイミド

図2 38°Cにおけるマレイミド類の固相 In-source 重合

線量率： 5.2×10^4 R/hr

○：エチルマレイミド⁴⁾，●：メチルマレイミド，▲：ラウリルマレイミド

図1、図2の結果より、38~70°C の In-source 固相重合の速度の大きさは、重合の活性化エネルギーの違いがあまり大きくなければ、エチル->フェニル->メチル->ラウリル-> H -> p -メトキシフェニルマレイミドの順であると考えられる。このうち p -メトキシフェニルマレイミドは 70°C の照射によってもポリマーは得られなかった。

次に重合温度 70, 38°C における後効果重合の結果を図3、図4に示した。これらの図より、重合率 Y は重合の後期を除けば実験式としてはほぼ次の形¹⁰⁾で表わされ、

$$Y = A \log (1 + Bt) \quad (2)$$

ただし、 A, B ：定数

前報⁴⁾と同様の結果であった。 p -メトキシフェニルマレイミドは後効果重合においてもポリマーは得られなかった。また、マレイミドは後効果重合においては、特に重合率が低く正確な定量は困難であった。これらの結果より 38~70°C での後効果重合速度の大きさを N -置換基の違いにより比較すると、エチル->メチル-

図3 70°Cにおけるマレイミド類の固相後効果重合

照射温度 -78°C，線量率 5.1×10^4 R/hr，照射時間 94 hr

●：メチルマレイミド，△：フェニルマレイミド，■：マレイミド，□： p -メトキシフェニルマレイミド

図4 38°Cにおけるマレイミド類の固相後効果重合

照射温度 -78°C，線量率 5.1×10^4 R/hr，照射時間 94 hr

○：エチルマレイミド⁴⁾，●：メチルマレイミド，▲：ラウリルマレイミド

9) B. Baysal, G. Adler, D. Ballantine, P. Colombo, *J. Polym. Sci.*, 44, 117 (1960).

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

フェニル-ラウリル- H - p -メトキシフェニルの順序であると考えられる。この結果はほぼ In-source 固相重合の場合の順序と一致する。

井本¹¹⁾は均一系液相重合における種々のモノマーのラジカル重合のし易さと Q, e 値の関係について検討し、単独重合においては Q の値が大きいほど k_p は小さくなることを指摘している。また、 e 値については、その絶対値が大きいほど k_p は小さくなる事が知られている。表 1 はマレイミド類の均一系液相重合で得られた Q, e 値を示したものである。このうちメチルマレイミドおよびラウリルマレイミドの Q, e 値は著者らにより新たに求められたものであり、その共重合の条件などは表 1 の下段に示してある。この表の Q, e 値を見ると、特に明確な傾向は認められ

表 1 N -置換マレイミドの Q, e 値

モノマーの置換基	コモノマー	Q	e
エチル- ⁴⁾	MMA	0.78	1.57
フェニル- ¹²⁾	VAc	0.74	1.75
メチル- ³⁾	MMA	0.94	1.61
ラウリル- ^{b)}	アセナフチレン	(1.90)	(1.52)
H - ¹³⁾	塩化ビニリデン, MMA	0.41	1.33
p -メトキシフェニル- ¹²⁾	VAc	0.86	1.34

a) 60°C, シクロヘキサノ溶液中, 開始剤 AIBN

b) 26°C, ベンゼン溶液中, γ 線重合, Q, e 値はアセナフチレン-スチレン系共重合¹⁴⁾の r_1, r_2 から間接的に求めたため誤差が大きいと思われる。

ないので、液相における各モノマーの重合性にも極端な相違があるとは考えられない。しかし前述の実験結果に示されたように、固相での単独重合の起こり易さには著しい差が現われ、特にメトキシフェニルマレイミドは固相では実際上重合しないと見られる結果であった。著者らはこのモノマーが実際に単独重合し得ることを確かめるために、THF 溶液中 50°C で線量率 5.2×10^4 R/hr の γ 線を 5.4 時間照射し、81.6% の収率でポリマーを得た。したがって、メトキシフェニルマレイミドの重合において、立体障害や Q, e 値から推察される共鳴、静電的な因子はモノマーの重合を妨げるほどの影響をおよぼすとは考えられない。その他に放射線重合の場合には、重合性に影響する因子としてラジカル生成の G 値 (G_R) を考慮しなければならない。しかし、 G_R 値は放射線に対して安定なフェニル基を持つものでは一般に低い値をとるといわれているにもかかわらず、フェニルマレイミドは固相で比較的重合し易いので、 G_R 値も固相での重合性に対して決定的な影響をおよぼすとは考え難い。これらのことより、マレイミド類の固相重合の起こり易さは均一系での重合性にはあまり関係なく、他の物理的因子によると推定される。Hirshfeld ら¹⁵⁾は種々の固体モノマーの結晶中での分子配列と固相での重合性の関係を調べ、隣り合ったモノマー分子の反応性基の間隔がある距離以下の時のみ固相重合が起こり得ると報告している。もしマレイミド類の固相重合においてもこの考えが成立し、メトキシフェニルマレイミドの分子は重合に都合の悪い配列をしていて、一方、他のモノマ

図 5 固相重合により生成したポリマーの赤外吸収スペクトル (KBr 法)

(A): ポリメチルマレイミド, (B): ポリエチルマレイミド, (C): ポリラウリルマレイミド, (D): ポリフェニルマレイミド

ーでは重合可能な距離に配列していると仮定すれば、実験結果をある程度説明できるであろう。また、活性末端へのモノマーの動き易さも固相重合の起こり易さを決定する一つの因子であると思われる。

図 5 はメチル-, エチル-, ラウリル- および フェニルマレイミドの固相重合によるポリマーの赤外吸収スペクトルを表わしたものである。フェニル基の ν_{CH} を示すポリフェニルマレイミド以外では、モノマーの $=CH-$ に基づく 3000 cm^{-1} 以上の吸収が重合によって消失し、すべてのポリマーに 2900 cm^{-1} 付近の吸収が見られる。これらのスペクトルに現われた結果は、ポリマーがマレイミド 5 員環の $C=C$ 2 重結合において付加重合して生成したことを示している。またポリマレイミドについては同様のことがすでに報告されている¹⁾。

次に生成ポリマーの X 線回折図を図 6 に示したが、これら 4 種のポリマーにおいては、主要な二つのピークが特徴的である。しかしポリマレイミドについては、 γ 線照射により非晶性ポリマーを生成することが報告されている¹⁾。また著者らの結果においても同様に非晶性で、明瞭なピークを示さなかった。図 6 のピークについて面間隔を求めた結果をポリエチルマレイミドの結果⁴⁾とともに表 2 に表わした。Cubbon¹⁶⁾ は N -置換マレイミド類のラジカルおよびイオン開始剤

図 6 生成ポリマーの X 線回折図

I: ポリメチルマレイミド, II: ポリフェニルマレイミド, III: ポリ- p -メトキシフェニルマレイミド (THF 溶液 0.47 mol/l , 50°C で γ 線重合), IV: ポリラウリルマレイミド
I, II, IV は In-source 固相重合ポリマー

11) 井本 稔, 高分子, 14, 763 (1965).

12) 山田正盛, 高瀬 敏, 高分子化学, 23, 348 (1966).

13) G. V. Paesschen, D. Timmerman, *Makromol. Chem.*, 78, 112 (1964).

14) K. Ueberreiter, W. Krull, *Z. Physik. Chem.*, 12, S303 (1957).

15) F. L. Hirshfeld, G. M. Schmidt, *J. Polym. Sci., Part A*, 2, 2181 (1964).

16) R. C. P. Cubbon, *Polymer*, 6, 419 (1965).

表 2 *N*-置換マレイミドポリマーの面間隔

ポリマーの置換基	面 間 隔 (Å)	
メ チ ル-	10.1	5.0
エ チ ル- ^{a)}	10.65	5.0
フ ェ ニ ル-	13.0	5.1
<i>p</i> -メトキシフェニル ^{c)}	18.8	5.1
ラ ウ リ ル-	28.5	4.6

c) 50°C, THF 溶液中で 7 線重合。

による液相重合を行ない、得られたポリマーの X 線回折写真より求めた面間隔と置換基の大きさの関係より、一連のポリマーは一定の立体規則性の構造を持つと報告している。図 6 の結果を見ると、置換基の大きさにより $2\theta=8.75^\circ$ から 3.1° まで (面間隔 10.1~28.5 Å) 変化するピークと、置換基によりほとんど変化しない $2\theta=17.2\sim19.3^\circ$ (面間隔 5.1~4.6 Å) のピークが存在するが、これは Cubbon の得た傾向と同じである。表 2 のうちエチ

ルとフェニルマレイミドの値は Cubbon の結果とほぼ等しく、他のポリマーについては彼の結果から予想される値にほぼ一致した。したがって、本研究で得られたポリマーは Cubbon が液相重合によって得たポリマーと同様に立体規則性の構造を持つと推定される。このような立体規則性重合が起こる理由としては、マレイミド類の C=C の位置にカサの高い基がついていて付加重合し得る立体配置が極めて限定されることの寄与が大きいと考えられる。したがってマレイミド類の立体規則性重合のためには、結晶格子が重合を規制することを必ずしも必要としないであろう。しかしマレイミド類の固相重合においては、モノマー分子の配列が重合性を左右する可能性があるので、重合機構について明確な知見を得るためには、より詳細な結晶学的な研究を必要とすると思われる。

(昭和 43 年 5 月, 第 17 回高分子学会年次大会一部講演)

ジメタアリリデンペンタエリトリットおよびジクロチリデンペンタエリトリットの共重合^{*1}

(昭和 44 年 9 月 11 日 受理)

大内 辰郎・龍野 昇三・中山 利治・大岩 正芳^{*2}

ジメタアリリデンペンタエリトリット (DMAPE) およびジクロチリデンペンタエリトリット (DCPE) とモノビニル化合物との共重合を過酸化ベンゾイルを開始剤として種々の条件下で検討し、単量体中の DMAPE あるいは DCPE のモル分率が増加するにしたがって、重合速度、重合度ともに急激に低下することを見出した。またこれら共重合における各単量体の反応性比は 80°C において、次のように求められた。

St(M_1)-DMAPE(M_2) : $r_1=8.78$, $r_2=0.10$; AN(M_1)-DMAPE(M_2) : $r_1=0.89$, $r_2=0.04$; VAc(M_1)-DMAPE(M_2) : $r_1=0.33$, $r_2=3.00$; MMA(M_1)-DMAPE(M_2) : $r_1=2.88$, $r_2=0.16$

St(M_1)-DCPE(M_2) : $r_1=26.0$, $r_2=0.03$; AN(M_1)-DCPE(M_2) : $r_1=4.00$, $r_2=0.04$; VAc(M_1)-DCPE(M_2) : $r_1=1.25$, $r_2=0.74$

これらの値を用いて DMAPE および DCPE の官能基の Q , e 値を求めると、それぞれ DMAPE : $Q'=0.05$, $e'=-0.48$; DCPE : $Q'=0.01$, $e'=-0.32$ と算出された。

1 緒 言

著者らは先にジメタアリリデンペンタエリトリット (DMAPE) およびジクロチリデンペンタエリトリット (DCPE) の単独重合を行ない、メタアリリデン基およびクロチリデン基によるアリリデン性の退化性連鎖移動について報告し¹⁾、またジアリリデンペンタエリトリット (DAPE) と数種のモノビニルモノマーとの共重合についても述べたが²⁾、本報では DAPE の α, α' および β, β' 位の CH_3 置換体である DMAPE, DCPE の共重合を行ない、単量体の反応性比、重合速度および共重合度におよぼす CH_3 基の影響について検討した結果について述べることにする。

2 実 験

2.1 試 料

モノマーの DMAPE および DCPE は前報¹⁾と同様に精製して使用した。DMAPE : mp 115~116°C (文献値³⁾ : 115~116°C), DCPE : mp 57.5~58.0°C (文献値⁴⁾ : 58°C)。

コモノマーのスチレン (St), アクリロニトリル (AN), 酢酸ビニル (VAc), メタクリル酸メチル (MMA) および開始剤として用いた過酸化ベンゾイル (BPO) は既報³⁾と同様に精製して使用した。またベンゼンをはじめ、用いた溶媒はいずれも常法にしたがって精製した。

2.2 共 重 合

容量約 40 ml の重合管中に所定の開始剤、モノマー および溶媒を仕込み、ドライアイス-メタノール浴で冷却、脱ガス、窒素置換を繰り返した後、減圧下に溶封し、所定温度の恒温槽中で静置重合を行なった。一定時間後、反応混合物をヒドロキノンを含む非溶媒中に注ぎ込み、反応を停止させた。仕込みモノマー中の DMPE, DCPE 含量の高いところでは沈殿液が白濁したの

*1 本報を「ジアリリデンペンタエリトリットの重合に関する研究 (第 4 報)」とする。

*2 Tatsuro OUCHI, Shozo TATSUNO, Toshiharu NAKA-YAMA, Masayoshi OIWA 関西大学工学部応用化学科：吹田市千里山。

1) T. Ouchi, S. Tatsuno, T. Nakayama, M. Oiwa, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 投稿中。

2) 大内辰郎, 山本清香, 赤尾義輝, 中岡義男, 大岩正芳, 工化, 71, 1078 (1968)。

3) 阿河利夫, 石川 毅, 宮田信義, 小森三郎, 色材, 37, 338 (1964)。

4) U. S. P., 2739121 (1956)。