(日本化学会誌, 1975, (10), p. 1823~1827)

無水マレイン酸と *N*-アセチルエチレンジイミンとの共重合反応

(1975 年 3 月 12 日 受理)

鍵 谷 勤・八 田 博 司・上 野 徹*

等モルの無水マレイン酸と *N*-アセチルエチレンジイミンをアセトニトリル中 25°C で 24 時間反応させることにより褐色の沈殿物が生成した。生成物は、水、ジメチルアセトアミドに可溶で、クロロホルム、アセトン、ベンゼン、ジエチルエーテルに難溶もしくは不溶であった。また、非極性溶媒にくらべ極性溶媒を用いた場合には重合収率が大きくなった。

一方、二三のカチオンおよび含窒素系触媒を添加して重合を行なった結果、カチオン触媒よりも含窒素触媒において比較的高収率でポリマーを得ることができた。また、ビリジンがもっとも高い重合活性を示した。ビリジン添加量の増加とともに共重合収率が増大し、無水マレイン酸モノマーに対して、15 mol% のビリジンを添加したときの収率は無添加時の約 2 倍となった。

一方、無触媒において仕込組成を変えても共重合体組成は 1:1 で一定であり、等モル仕込み物のときにポリマー収率が最大となった。共重合体の赤外線スペクトルおよび NMR スペクトルは両モノマーが開環しアミドおよびエステル型で結合していることを示唆している。

1 緒 言

著者らはすでに、窒素原子を含む三員環の環状化合物であるアジリジンと環状イミドが無触媒で交互共重合することを報告した¹⁾。最近、無置換および 2-置換 2-オキサゾリンと無水マレイン酸、β-プロピオラクトンおよびアクリル酸などの共重合反応が報告されており^{2)~4)}、また、1,3-オキサジン類とアクリル酸との交互共重合も研究されている⁵⁾。

一方、*N*-アシルエチレンジイミンは、ヨウ化ナトリウム存在下で、2-置換 2-オキサゾリンへ異性化することが知られている⁶⁾。著者らは、無水マレイン酸と *N*-アセチルエチレンジイミンとの共重合反応が、室温、無触媒で容易に進行することを見だし、生成ポリマーの分光学的特性および物性を調べ、共重合反応におよぼす反応諸条件の影響を検討した結果について報告する。

2 実 験 の 部

2.1 モノマー

無水マレイン酸 (MAH) およびマレイン酸 (MA) は市販の特級品をそのまま用いた。*N*-アセチルエチレンジイミン (NAEI) は塩化アセチルとエチレンジイミンとの Schotten-Baumann 反応で合

成した⁷⁾。bp 41.5~43.0°C/20 mmHg (文献値⁷⁾ bp 38~39°C/17 mmHg)。

2.2 溶 媒

溶媒は市販の特級品を単蒸留および減圧蒸留して用いた。

2.3 重 合 方 法

硬質ガラス製試験管にモノマーおよび溶媒を入れ、液体窒素で冷却しながら真空脱気を 3 回くり返したのちに封管した。重合は静置法で行なった。生成ポリマーは、ジメチルアセトアミドに溶かし、ジエチルエーテルで再沈殿させて、分離後減圧乾燥した。

2.4 生成ポリマーの物性

粘度: 25°C におけるジメチルアセトアミド溶液の粘度を Ubbelohde 型粘度計を用いて測定し、還元粘度 (η_{sp}/c) を求めた。

赤外線スペクトル: 日本分光社製 DS-403 G 型赤外線分光器を用い、KBr 錠剤法および Nujol 法によって測定した。

NMR スペクトル: Varian 社製 H-100 型 (100 MHz) 核磁気共鳴測定装置を用い、アセトニトリル、およびジメチルホルムアミド溶媒を用い、室温で測定した。

共重合組成: 元素分析から求めた。

2.5 単独重合体の合成

2.5.1 無水マレイン酸単独重合体の合成: 2 g の MAH を 2 ml のアセトニトリルに溶かし、0.1 g のビリジン触媒を添加し、封管中室温、72 時間反応させたのちに、ジエチルエーテルで沈殿させて減圧乾燥した (0.5 g)。生成物は茶褐色粉末状の固体であった。

2.5.2 *N*-アセチルエチレンジイミン単独重合体の合成: NAEI モノマー 10 g に対して 0.1 g の NaI 触媒を添加し、70°C、24 時間加熱して、2-メチル-2-オキサゾリン (以下 MeOZ と略記す

7) S. S. Skorkodor, S. G. Ershona, N. V. Mikhailova, A. A. Vansheidt, *Zh. Obshch. Khim.*, 31, 3626 (1961); *Chem. Abstr.*, 57, 8555 f (1962).

* 京都大学工学部石油化学教室, 606 京都市左京区吉田本町

1) T. Kagiya et al., *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 43, 813 (1970).

2) 三枝武夫, 池田弘治, 日本化学会第 28 春季年会講演要旨集, IV, p. 2101 (1973).

3) T. Saegusa, H. Ikeda, H. Fujii, *Macromolecules*, 5, 354 (1972).

4) T. Saegusa, S. Kobayashi, Y. Kimura, *ibid.*, 5, 354 (1972).

5) 三枝武夫, “重合反応論(7)”, 化学同人 (1973) p. 189.

6) 鍵谷 勤, 成沢静夫, 前田種雄, 福井謙一, 工化, 69, 732 (1969).

Table 1 Copolymerization of *N*-acetyleneimine with maleic anhydride

No.	Monomer	Temperature (°C)	Solvent	Polymer yield (%)	η_{sp}/c (dl/g)	NAEI in copolymer (mol%)
1	NAEI	70	Acetonitrile	no product	—	—
2	MAH	70	Acetonitrile	no product	—	—
3	NAEI-MAH 1:1	25	<i>N,N</i> -Dimethylacetamide	73	0.16	50
4	NAEI-MAH 1:1	25	Acetonitrile	68	0.16	51
5	NAEI-MAH 1:1	25	Toluene	19	0.14	44

Polymerization time : 24 hrs, Solvent : 2 ml, Amount of total monomer : 10.4 mmol.

る)への異性化を行ない、2-メチル-2-オキサゾリン 2g を 2ml のアセトニトリルに溶かし、0.02 ml の $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 触媒を添加し、70°C で 24 時間反応させて重合生成物を得た (1.3 g)。生成物は黄色粉末状の固体であった。

3 実験結果と考察

3.1 無水マレイン酸と *N*-アセチルエチレンイミンの単独および共重合反応

NAEI および MAH 単独の場合には、70°C で 24 時間加熱しても重合生成物は得られなかった。一方、NAEI と MAH の等モルを室温、アセトニトリル中で混合することにより、反応系は時間とともにしだいに褐色に着色し始め、24 時間後には 68% の収率で重合生成物を得た。重合生成物は、水、ジメチルアセトアミドに可溶で、アセトン、クロロホルム、ベンゼン、ジエチルエーテルに難溶もしくは不溶であった。また、同条件で溶媒の種類を変え共重合を行なったが、ジメチルアセトアミドおよびアセトニトリルなどの極性溶媒の場合に重合収率が大きくなった。また、それぞれの溶媒における生成ポリマーの相対粘度および共重合組成は、いずれの溶媒の場合にもほぼ一定であった。

3.2 触媒添加効果

重合反応におよぼす各種、酸および含窒素系触媒の影響を調べて表 2 に示した。酸触媒の場合は無添加の場合とほぼ同収率であったが、含窒素系の触媒を用いた場合には、無添加にくらべ、いずれも収率は増加した。また、使用した触媒中、ビリジンはもっとも高収率であったので、ビリジン添加量と重合収率の関係を調べた。図 1 から、ビリジン添加量とともに重合収率は増加するが、MAH に対するビリジン添加量が 15 mol% のときに、無添加時の約 2 倍となった。このことは、NAEI と MAH はビリジンを添加しなくても重合するが、NAEI よりも塩基性の強いと思われる

Table 2 Effect of additives

No.	Catalyst (1/100 mol to monomer)	Copolymer yield (%)
1	blank	63
2	HCOOH	54
3	CH_3COCl	64
4	$(\text{CH}_3)_3\text{NH}$	73
5	NH	86
6		88

Polymerization time : 24 hrs, Temperature : 30°C,
Amount of each monomer : 5.2 mmol,
Solvent : Acetonitrile 2 ml

Py (mol%) based on MAH (NAEI/MAH=1)

Fig. 1 Effect of pyridine on the copolymerization of NAEI with MAH

Amount of each monomer : 5.2 mmol, Temperature : 30°C, Polymerization time : 8 hr, Solvent : Acetonitrile 2 ml

* Copolymer yield : Based on the total weight of monomers.

Fig. 2 Composition curve and conversion vs. monomer composition in the copolymerization of NAEI and MAH

Amount of total monomer : 10.4 mmol, Temperature : 25°C, Polymerization time : 24 hr, Acetonitrile : 2 ml

ビリジンは MAH に対して優先的に作用して反応を開始するものと考えた。

3.3 仕込モノマー組成と重合収率の関係

MAH および NAEI の仕込組成を変え、無触媒で共重合反応を行なった。仕込組成がどちらか一方にかたよっている場合、重合収率は非常に小さく、両モノマーは相手モノマーの添加により重

Fig. 3 Conversion and copolymer composition vs. polymerization time

Amount of each monomer : 5.2 mmol, Temperature : 25°C, Solvent : Acetonitrile 2 ml

Fig. 4 Infrared spectra of poly-NAEI, poly-MAH and copolymer

(1) : Poly-NAEI, (2) : Poly-MAH, (3) : Copolymer

重合率がいちじるしく増加した。また、仕込み組成によらず共重合体中の NAEI の含有率はほぼ 50 mol% で一定であった。

3.4 無水マレイン酸と*N*-アセチルエチレンジイミンの共重合反応における重合時間と重合収率の関係

MAH と NAEI の等モル組成物を、アセトニトリル中、無触媒で重合させると重合収率は図 3 のように増加したが、共重合組成は重合時間に無関係に一定であった。

3.5 無水マレイン酸, *N*-アセチルエチレンジイミン単独重合体および共重合体の赤外線スペクトル

図 4 に MAH および NAEI の単独重合体ならびに共重合体の赤外線スペクトルを示す。MAH 単独重合体には 1780 cm⁻¹ と 1720 cm⁻¹ にカルボニル吸収が観測された。

一方、共重合体の赤外線スペクトルには、MAH モノマーにおける (1850, 1785 cm⁻¹) の環状酸無水物の吸収はなくなり、MAH の飽和体である無水コハク酸の環状酸無水物の吸収 (1850, 1780 cm⁻¹) および MAH とエチレンの 7 線共重合で得た共重合体の環状酸無水物の吸収 (1860, 1780 cm⁻¹) も認められず、むしろ MAH 単独重合体 (1780, 1720 cm⁻¹) に近い (1785, 1735 cm⁻¹) に吸収が現われた。また、共重合体には MAH ポリマーに

Fig. 5 NMR spectra of poly-NAEI, poly-MAH and copolymer

(1) : Poly-NAEI, (2) : Poly-MAH*, (3) : Copolymer
Solvent : CD₃C≡N, 100 MHz, Room temperature
* Solvent : (CD₃)₂ND

における *trans*-ビニレンの 925 cm⁻¹ の吸収は減少した。上に述べたように *trans*-ビニレンは少なくなっているが、環状酸無水物の吸収が存在しないことから MAH モノマーは開環していると考えた。

一方、NAEI モノマーのアミドに基づくカルボニル (1680 cm⁻¹)、および環メチレン (1340 cm⁻¹) は消失し、NAEI 単独重合体における第三アミド吸収 (1630 cm⁻¹) が 1650 cm⁻¹ にシフトし、1540 cm⁻¹ にも現われたことにより、共重合体中の NAEI は開環して第二アミド型で結合していると考えた。

3.6 無水マレイン酸, *N*-アセチルエチレンジイミン単独重合体および共重合体の NMR スペクトル

図 5 に MAH および NAEI の単独重合体ならびに共重合体の NMR スペクトルを示す。MAH 単独重合体には、MAH モノマーのビニルプロトン (2.78 τ) はなく、開環したビニルプロトン (3.0 τ) とビニルが開いた環メチンプロトン (5.5~7.5 τ) の幅広いピークが現われた。また、NAEI 単独重合体には、NAEI モノマーの環メチレンプロトン (7.89 τ) およびアセチル基のメチルプロトン (7.95 τ) はなく、開環したメチレンプロトン (6.5 τ) およびメチルプロトン (7.82 τ) が確認された。

一方、共重合体の NMR スペクトルには、ビニルプロトン (3.2 τ と 3.8 τ)、メチレンおよびメチンプロトン (5.8 τ と 6.7 τ) メチルプロトン (8.19 τ) が確認でき、MAH と NAEI の両モノマープロトンは存在せず、NAEI 単独重合体におけるメチレンプロトン (6.5 τ)、メチルプロトン (7.82 τ) および MAH 単独重合体のビニルプロトン (3.0 τ)、環メチンプロトン (5.5~7.5 τ) も観測されなかった。このことから両モノマーは開環していると考えた。

3.7 DMF-希薄溶液中での無水マレイン酸-*N*-アセチルエチレンジイミンの反応

希薄溶液中での NMR スペクトルを図 6 に示す。両モノマー混合直後に比べ、25 時間後では、MAH モノマーのビニルプロトン (2.46 τ)、NAEI モノマーの環メチレンプロトン (7.82 τ)、メチルプロトン (7.91 τ) は減少し、MAH モノマーの開環によ

Fig. 6 NMR spectra of MeOZ-MAH copolymerization in $\text{DN}(\text{CD}_3)_2$

After 0.5 hr (1) and 25 hr (2) at 30°C

るビニルプロトン (3~4 τ) NAEI モノマーの開環によるメチレンプロトン (5.90~6.00 τ , 6.6 τ) メチルプロトン (8.12 τ) の増加とともに, MeOZ モノマーの環メチレンプロトン (5.70, 5.80, 5.90, 6.20, 6.30, 6.40 τ) とメチルプロトン (8.14 τ) が増加した。以上のことから, モノマーの希薄溶液中においては, 重合反応と MeOZ への異性化反応が併起しているものと考えた。

3.8 無水マレイン酸と 2-メチル-2-オキサゾリンの共重合反応

表 1 の No. 4 の条件下で NAEI を MeOZ に変え重合を行ない 51% の収率で褐色粉末状の重合生成物を得た。重合生成物は, NAEI と MAH からの重合生成物と同様に, ジメチルアセトアミド, 水に可溶で, ジエチルエーテルに不溶であった。

3.9 無水マレイン酸と 2-メチル-2-オキサゾリン共重合体の赤外線スペクトル

図 7 に MAH-MeOZ 共重合体は, MAH-NAEI の共重合体の赤外線スペクトルとよく類似しているが, MAH-NAEI に見られる第二アミド吸収 (1650, 1550 cm^{-1}) はなく, 第三アミド吸収 (1630 cm^{-1}) が確認された。このことから, MAH-MeOZ の共重合反応は, MAH-NAEI における重合機構とは異なっているもの

Fig. 7 Infrared spectra of NAEI-MAH copolymer and MeOZ-MAH copolymer

(1) : MeOZ-MAH copolymer

(2) : NAEI-MAH copolymer

と考えた。

4 結 論

無水マレイン酸と *N*-アセチルエチレンイミンは室温で容易に重合し, 等モル組成のときに重合収率が最大となり, 仕込み組成によらず等モル組成の共重合体を得られた。

一方, 共重合反応において塩基性触媒を添加すると重合収率はいちじるしく増加した。また, 共重合体中の無水マレイン酸と *N*-アセチルエチレンイミンは赤外線スペクトルおよび NMR スペクトルにより両モノマーが開環して結合し 1 対 1 の組成を形成していると考えた。また, 共重合反応において, *N*-アセチルエチレンイミンは重合反応と 2-メチル-2-オキサゾリンへの異性化反応が併起しているが, 共重合体の構造からは, 2-メチル-2-オキサゾリンからの第三アミドがほとんど観測されなかったことから, *N*-アセチルエチレンイミンは MeOZ への異性化後に重合するのではなく主反応は直接, 無水マレイン酸と共重合していると考えた。

(1974 年 6 月, 第 23 回高分子学会年次大会発表)

The Copolymerization of Maleic Anhydride with *N*-Acetyl Ethyleneimine

Tsutomu KAGIYA, Hiroshi HATTA and Toru UENO

Department of Hydrocarbon Chemistry, Faculty of Engineering
Kyoto University; Sakyo-ku, Kyoto-shi 606 Japan

Copolymerization of maleic anhydride with *N*-acetyl ethyleneimine was carried out at room temperature. The brownish copolymer obtained is soluble in water or dimethylacetamide, slightly soluble in chloroform or acetone, and insoluble in benzene or diethyl ether. The reaction between equimolar mixture of these monomers (Fig. 2), gives the copolymer in maximum yield. Aprotic polar solvent such as dimethylacetamide or acetonitrile is favorable for the copolymerization (Table 1). Effect of various basic and acidic additives was studied, and pyridine was found to promote the copolymerization. The copolymer yield increases with increasing amount of pyridine, and when pyridine, 15 mol % on maleic anhydride (Fig. 1), is

added, the reaction gives the copolymer in the yield by a factor of two. The copolymer is formed, however, with equivalent composition of monomers, irrespective of the reaction conditions such as monomer composition and reaction time. On the basis of IR and NMR measurements, it was concluded that both monomers copolymerize with equimolar composition in terms of ring-opening copolymerization, and form the copolymer having a structure of ester and amide linkages.