〔90〕 2-メチルおよび 2-フェニル-N-ビニル イミダゾールの重合および共重合

(1964年2月28日受理)

村橋俊介*·野桜俊一* 梅原 明*·小畑和宏*

要 旨 N-ビニル化合物の重合の一環として 2-メチル-N-ビニルイミダゾール (MVI) および 2-フェニル-N-ビニルイミダゾール (PVI) の重合,共重合を行ない,モノマーの 反応性より芳香族性窒素のビニル 基に及ぼす影響を検討した。 MVI,PVI はラジカル触媒で容易に重合し,溶液中で高分子電解質としての挙動を示す白色重合体を与えるが,典型的なアニオン,カチオン,チグラー重合触媒では重合しない。 St または,MMA (M_i) と MVI (M_2) との共重合よりそれぞれ r_i =8.97, r_2 =0.069, r_i =3.48, r_2 =0.003 を得,これより Q_2 =0.15, e_2 =-1.61 を得た。一方 MMA (M_i) と PVI (M_2) との共重合より r_i =3.50, r_0 =0.006, Q_2 =0.34, e_2 =-1.58 を得た。 MVI,PVI の共重合パラメーターおよび HV スペクトルはモノマーにおいてビニル基とイミダゾールの窒素との間に主として次の共役があることを示すものである。

1. 緒 言

N-ビニルイミダゾール類の 重合と 重合体の 物性は主 として Schuster 6^{10} , Lawson 6^{20} により静電防止剤, イオン交換樹脂の製造, アクリル繊維の染色性向上などの目的で反応性高分子としての応用的見地から検討されてきたが, モノマーの反応性に関する系統的な検討は少ない。

本報では 2-メチル- および 2-フェニル-N-ビニルイミダゾールの重合性の検討とモノマーの重合特性に関する考察を行なった。

2. 実 験

2.1 モノマー

2.1.1 2-メチル-N-ピニルイミダゾール (MVI)

東邦レーヨン(株)製を 炭酸カリウムで 乾燥後蒸留し、ついで水素化カルシウムで乾燥後精留してやや吸湿性の無色透明液体 bp $66.3 \sim 66.7$ °C/4 mmHg, n_B° 1.5271 を得、ガスクロマトにより不純物の存在しないことを確認して使用した。

ピクレート mp 193°C, 組成式 $C_{12}H_{11}N_5O_7$ 理論値 C 42.74, H 3.29, N 20.77 分析値 C 42.88, H 3.61, N 20.48

2.1.2 2-フェニル-N-ピニルイミダゾール (PVI)

東邦レーヨン製を少量の水とともに 5 wt% の活性炭と振ったのち、炭酸カリウムで乾燥後 $3 回蒸留し、無色透明液体 bp <math>123.5 \sim 124.5 ^{\circ}\text{C}/1.5 \sim 1.7 \text{ mmHg}$, $n_{1}^{\circ}\text{C}$

1.6180, mp 24.2°C を得た。

ピクレート mp 170°C, 組成式 $C_{17}H_{18}N_5O_7$ 理論値 C 51.13, H 3.28, N 17.53 分析値 C 51.35, H 3.30, N 17.29

2.1.3 スチレン(St), メチルメタクリレート(MMA)

市販品を常法³⁾ により精製し、ガスクロマトにより不 純物の存在しないことを確認して使用した。

2.2 触 媒

アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) 市販品をメタノールより 再結晶, 乾燥したものを 用いた。 mp 102° C, BF_3 Et₂O, TiCl₄ は市販品を蒸留したもの (それぞれ bp 125.6° C, 136.4° C), その他の触媒は 市販品を そのまま使用した。

2.3 溶 媒

ベンゼン,トルエン,エタノールなどすべて常法⁰により精製乾燥したものを用いた。

2.4 単独重合

原則として窒素置換した 12×80 mm の硬質ガラスアンプル中に所定量の触媒,モノマーを入れ脱気の後,窒素封入または窒素気流中所定温度で静置重合させた。

得られた重合体は MVI, PVI の場合ともメタノールを溶剤, エチルエーテルを沈殿剤として3回再沈殿して精製した。

2.5 単独紫外線重合

石英ガラス窓をもつ紫外線照射容器中にモノマー4 ml に溶媒としてメタノール 2 ml を加え,脱気窒素置換後低温浴中で紫外線照射を行なった。光源は SHL 100-UV (東芝)超高圧水銀灯を用い,光源と試料間の距離は 25 cm に保った。

^{*} 大阪大学理学部高分子学科(大阪市北区中之島)

2.6 共重合

単独重合の場合と同様のガラスアンプル中に所定量の 触媒と2種のモノマーをそれぞれ異なる割合で入れ、脱 気後真空溶封し、60±0.01℃ に保った 恒温浴中で 静置 重合させた。所定時間経過後開管し、内容物を沈殿剤中 に注いで重合を停止させ、得られた共重合体を3回再沈 殿させた後、真空乾燥した。

St-MVI の場合, 沈殿剤として $^{+}$ マーイソプロパノール $^{+}$ 1 溶液, MMA-MVI の場合は $^{+}$ マーエチルエーテル $^{+}$ 1:1 溶液, また溶剤としては それぞれ, ベンゼン-メタノール $^{+}$ 1:1 溶液, メチルエチルケトンを用いた。

2.7 共重合体組成の決定

共重合体中の MVI または PVI 成分の分析はミクロデュマ法による窒素分析によった。

2.8 紫外吸収スペクトルの測定

日立 EPS-2 型自記分光光度計によりいずれもエタノール溶媒で常温で測定した。

3. 実験結果

3.1 単独重合

現在まで N-ビニルイミダゾール類の重合はラジカル 開始剤を用いて行なわれ、適当な条件下では線状重合体 が生成することが知られている 10 。

われわれは重合性および重合体の性質を検討するために MVI, PVI の単独重合を行なった。

MVI は重合性高く、たとえば封管中で室温放置でも 塊状重合するが PVI の重合性はやや劣る。Table 1 に 塊状および溶液ラジカル重合の結果を示した。

MVI は塊状重合の場合,または溶液重合で溶媒が重合体可溶(エタノール),不溶(ベンゼン)いずれの場合とも重合率の上昇とともにゲル化が起こり,不溶の重合体を生成する。一方 PVI は重合時間を長くしても重合率は上らず,溶剤可溶の重合体を生成する。

MVI, PVI 重合体はいずれも水, 希酸, メタノールなどの極性溶媒に可溶, エーテル, ベンゼン, アセトン, ヘキサンなどには不溶である。 軟化点は MVI 重合体では 237~251°C, PVI 重合体では 259~272°C である。

また MVI は、レドックス開始剤 $(K_2S_2O_8+NaHSO_8)$ または紫外線により重合し、特に後者の場合、低温で Table 2 のように高重合度の重合体を与えるが、PVI はほとんど重合しない。

Table 1. Radical polymerization of MVI and PVI.

(Catalyst: AIBN, 0.5 mol% for monomer, Temperature: 60±0.01 °C)

Monomer (mol × 10 ⁻²)		Solvent	Time (min)	Conversion (%)	Properties of polymer
MVI	1.8	Bulk	3.5	4.6	+
MVI	1.8	Bulk	120	~90	_
MVI	1.8	Benzene 2 m <i>l</i>	11	8	+
MVI	1.8	Benzene 2 ml	120	86	_
MVI	2.8	Ethanol 3 m <i>l</i>	25	32	+*
MVI	2.8	Ethanol 3 m <i>l</i>	180	97	_
PVI	0.6	Bulk	330	50	+
PVI	1.8	Benzene 3 m <i>l</i>	230	15	+
PVI	1.8	Ethanol 3 m <i>l</i>	230	23	+**

+: Soluble in CH3OH, -: Gelation

* $[\eta]_{0.1 \, N \text{ ag. HCl}}^{30} = 2.5$

Α	nalysis of M	VI polymer	Formula: C ₆ H ₈ N ₂		
	Calcd.	C 66.64,	H 7.46,	N 25.90	
	Found	C 66.71,	H 7.59,	N 25.50	
**	$[\eta]_{0.1\ N\ \mathrm{aq.}\ I}^{30}$	_{HCl} =0.7			
A	nalysis of PV	'I polymer	Form	ula : C ₁₁ H ₁₀ N ₂	

Calcd. C 77.62, H 5.92, N 16.46 Found C 77.30, H 5.61, N 16.27

Table 2. Photo-polymerization of MVI and PVI with UV light.

(Temperature: -78°C, Solvent: CH₃OH, 2 ml, Monomer: 4 ml)

Monomer	Time (hr)	Conversion (%)	[η] ⁸⁰ _{0.1N} aq. HCl
MVI	7	7.0	7.9
PVI	16	trace	_
PVI	37.5	trace	_

Fig. 1 および 2 に MVI, PVI 各単独重合体の IR スペクトルを示す。1640, 1500, 1130 cm⁻¹ にイミダゾールの特性吸収帯が認められる。また重合体中には一部 吸着水分の存在が認められる。

次に MVI, PVI についてのイオン重合を次記の触媒

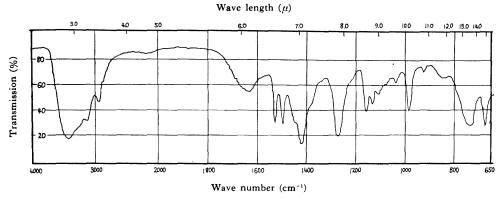


Fig. 1. IR spectrum of poly-MVI (KBr).

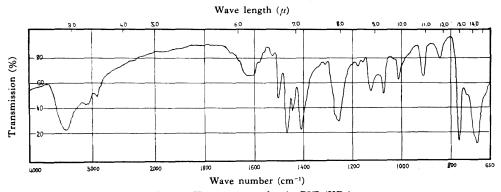


Fig. 2. IR spectrum of poly-PVI (KBr).

を用いて試みた。

K, NaNH₂, BF₃Et₂O, TiCl₄, VCl₄, Cl₃CCOOH, AlEt₃, SnCl₄, CH₃NO₂, I₂, C₆H₅MgBr, HgCl₂
MVI についてはこのほか

Na, BuLi, Na-Naphthalene, KOH, AlBr₃ FeCl₃, HClO₄, SO₂, Raney Ni, Al₂O₃, AgNO₃ も試みた。温度は常温または −40~−78°C である。この結果 MVI, PVI ともいずれの カチォン, アニオン重合触媒を用いても重合体は生成しない。

また、両モノマーについて チグラー重合触媒を 用い、Al/Ti~0.5 または 1 の場合についても 試みたが、MVI の場合熱重合によると考えられる少量の低重合体が生成するほかは 重合が起こらない。 MVI の場合、変性チグラー触媒として $AlEt_a$ -ピリジン- $TiCl_4$ 系の触媒についても行なったが同様に重合は起こらない。

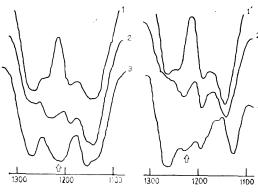
上記の 諸例のうち 酸性触媒を 用いたときは 多くの場合, 少量の不溶物が得られるが, この不溶物は明りょうな融点をもつ結晶で, IR スペクトルで 末端二重結合の 残存が認められることより, モノマーから生成したなんらかの塩であると考えられる。

3.2 共重合

St, MMA と MVI, MMA と PVI の各組合せについて共重合を行なった。

得られた重合体が共重合体であることの確認は、共重合体と考えられる物質および相当する各単独重合体の混合物の溶媒抽出による分別状態を IR スペクトルから比較検討することにより行なわれた。すなわち溶媒としては MVI-MMA 重合体では 30% メタノール水溶液、PVI-MMA 重合体ではベンゼン-ヘキサン 1:1 溶液で、抽出は常温で5回くり返した。この結果、共重合体と考えられる物質の IR スペクトルは抽出操作の前後で変化しないのに反し、重合体混合物では抽出により 2 種に分別されてそれぞれ一方の成分のみのスペクトルを与えることにより共重合体の生成を確認した。

また MMA との共重合体の IR スペクトルにおいて、MVI, PVI の場合とも組成がモル比 1 に近いところで Fig. 3 に示したように、各モノマーの単独重合体混合物には認められない 新しい吸収帯が $1210\sim1220\,\mathrm{cm}^{-1}$ 付近に MVI-MMA 共重合体の場合、特に明りょうに現われる。この吸収帯の帰属は現在不明であるが、MVI、



Wave number (cm-1) 1: Poly MMA-poly MVI (1:1) artificial mixture, 2: MMA-MVI (77:23) copolymer, 3: MMA-MVI polymer, 3': MMA-PVI (1:1) copolymer

Wave number (cm-1) 1': Poly MMa-poly PVI (70:30) artificial mixture, 2': MMA-PVI (69:31) co-(33:67) copolymer

Fig. 3. Characteristic absorption band of copolymer (KBr).

PVI とも MMA とは交互共重合しやすいことよりイミ ダゾールとエステルの分子内相互作用によるものと考え られる。

次に モノマーの 相対反応性比を 決めるために MVI, PVI の共重合を行なった。Table 3~5 に得られた共重 合データを示す。

Table 3. Bulk copolymerization of St (M_1) and MVI.

(Temperature: 60±0.01°C, Catalyst: AIBN, 0.5 mol% for total mol of monomer, Monomer: 3.63×10⁻² mol (Total))

M_1 (mol%)	Time (min)	Conversion (%)	N-Analysis (%)	$m_1 \pmod{00}$
8.0	45	2.30	13.06	50.53
17.0	55	2.54	8.63	66.80
25.0	30	0.98	6.34	76.22
25.0	70	3.34	6.37	76.10
37.0	60	3.61	3.94	85.27
50.0	60	2.72	2.59	90.34
50.0	70	4.75	2.51	90.63
62.0	60	4.14	1.70	93.66
75.0	60	5.87	1.09	95.94

モノマーおよび共重合体中の St または MMA をそ れぞれ M_1 , m_1 , モノマーおよび共重合体中の MVI, PVI をそれぞれ M₂, m₂ とすればモノマー組成と共重 合体中の組成の関係は Fig. 4 のようになる。

Table 4. Bulk copolymerization of MMA (M₁) and MVI.

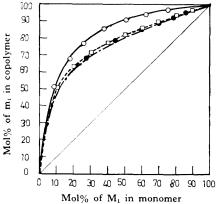
(Temperature: 60±0.01°C, Catalyst: AIBN, 0.05 mol% for total mol of monomer, Monomer: 3.74×10⁻² mol (Total))

M ₁ (mol%)	Time (min)	Conversion (%)	N-Analysis (%)	m ₁ (mol%)	
10.02	7	8.85	13.08	51.44	
20.03	10	8.11	9.85	63.78	
30.09	10	5.96	7.88	71.19	
39.97	10	4.53	6.26	77.22	
49.99	10	5.00	4.86	82.39	
60.04	15	7.33	3.87	86.01	
70.03	15	6.62	2.69	90.30	
80.41	15	6.27	1.72	93.82	
90.14	15	5.88	0.89	96.81	

Table 5. Bulk copolymerization of MMA (M₁) and PVI.

(Temperature: 60±0.01°C, Catalyst: AIBN, 0.5 mol% for total mol of monomer, Monomer: 3.10×10⁻² mol (Total))

M_1 (mol%)	Time (min)	Conversion (%)	N-Analysis (%)	m ₁ (mol%)
27.26	20	8.85	7.19	68.67
44.39	22	10.68	5.09	79.16
60.17	24	10.48	3.47	86.42
69.32	29	10.93	2.66	89.82
78.35	25	10.82	1.82	93.17
85.88	25	10.92	1.15	95.77



○: St-MVI system, □: MMA-MVI system, •: MMA-PVI system

Fig. 4. Copolymer composition curves for MVI and PVI systems.

M ₁		M_2	r ₁	<i>r</i> ₂	r_1r_2	Q_2	e_2
St	1	MVI	8.97 ± 0.10	0.069 ± 0.025	0.619	0.19	-1.49
MMA	1	MVI	3.48 ± 0.01	0.003 ± 0.019	0.010	0.10	-1.73
MMA		PVI	3.50 ± 0.001	0.006 ± 0.001	0.020	0.34	-1.58

Table 6. Copolymerization parameters of MVI and PVI.

以上の 結果を Fineman-Ross 法により 相対反応性比を求め、それより St の Q=1.0, e=-0.8, MMA の Q=0.74, e=0.40 として各モノマーの Qe を求めた。 結果を Table 6 に示す。

得られた結果は MVI に関する山路らの St との共重合結果 (Q=0.35, e=-1.42) 5 とよく一致し,またこの値は他の N-ビニル化合物の Qe 値よりみて妥当であると考えられる。

4. 考 察

N-ビニル化合物のイナン重合性についてはまだ実験例が少なく、したがって統一的な検討は加えられていないが、N-ビニルモノマーの塩基性の点からイオン重合性を検討すると、塩基性がアルキルアミンと同程度に高いと考えられる N-ビニルアルキルアミン類はカチナン重合条件下、たとえばヘキサン中低温で SnCl₄-HCl 系ではインモニウム塩を形成し重合は起こらないことが知られている 6 0。 Table 7 に N-化合物の塩基性と対応する N-ビニル化合物の重合例を示した。このほかに N-ビニル化合物ではないがピリジン (pKa 5.2) の 2-ビニル、4-ビニル化合物はチグラー触媒 12 0、 6 1、 6 1、 6 1、 6 1、 6 2、 6 1、 6 3、 6 3、 6 4、 6 5、 6 4、 6 5、 6 5、 6 7 などの有機金属化合物 6 90で重合することが知られており、いずれの場合とも塩基性が小さいモノマー群においてイオン重合が可能であることが知られている。

一方 MVI, PVI はそれぞれの共重合より求めた e 値

が St などに比べて大きい負の値をとることから高いカチオン重合性が予想されるが,次に述べる理由でカチオン重合しないと 考えられる。 すなわちイミダゾールは Albert® により 5 員環中に電子放出性の配置 =CH-NH-CH= を含むため π 過剰 N 複素環芳香族化合物に分類され,Table 7 に示すように塩基性が比較的高いため,酸性触媒とは塩を形成しやすいと考えられる。事実カチオン重合触媒の多くは 重合を開始せずに 塩を形成する。この場合イミダゾール環の二重結合をもつ窒素のほうが単結合性窒素よりも電子密度が高いために,塩の形成は二重結合性窒素が関与するものと考えられている。

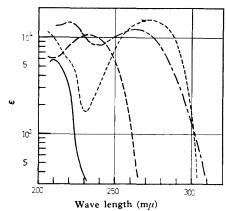
次に MVI, PVI およびこれらの母体である 2-メチルイミダゾール (MI), 2-フェニルイミダゾール (PI) の UV スペクトルを Fig. 5 に示す。 PVI については PI 核に基くと思われる吸収が 特に長波長部で大きいため, ビニル基の 共役状態は 明らかでないが,MI の $208~\text{m}\mu$ の極大吸収は イミダゾール環の π 電子系に 基く吸収であることが 知られている π ため,MVI の場合には明らかに深色移動および濃色効果が認められ,ビニル基とイミダゾール環との間には何らかの共役の存在を暗示している。

一方 MVI の極大吸収 233 m μ ($\log \varepsilon_{max}$ 4.03) はエナミンのそれ,たとえばエチル-ブチルビニルアミン (λ_{max} 231 m μ , $\log \varepsilon_{max}$ 3.62) 22 に対応していること,また MVI の共重合パラメーター Q 値は共役モノマー

Table 7. Basicity of some N-compounds and ionic polymerization of corresponding N-vinyl monomers.

N-compound	Basicity, p K_a	Ionic polymerization of N-vinyl compound
Imidazole	7.167)	?
2-Methyl imidazole	$7.9^{7)}$	no polymerization
Pyrrole	$\sim 0.4^{8)}$	SO ₂ , BF ₃ , Protonic acid ¹¹⁾
Indole	Comparable with pyrrole9)	Protonic acid ¹⁹⁾
Carbazole	<-18)	BF ₃ Bu ₂ O, TiCl ₄ , BuLi-TiCl ₄ , AlR ₃ -TiCl ₄ ^{13),14}
Triazole	$2.30^{7)}$	$\mathrm{BF_{3}Et_{2}O^{15)}}$
Diphenyl amine	0.856)	BF ₃ , AlEtCl ₂ , SnCl ₄ , FeCl ₃ ¹⁶⁾
2-Pyrrolidinone	-0.8^{8} *	$\mathrm{BF_3Et_2O^{17)}}$
Carbamate		SnCl ₄ ¹⁸⁾

^{*} measured in CH3NO2



---: 2-Phenyl imidazole²¹⁾ (PI), ——: 2-Methyl imidazole (MI), ——: MVI, —--: PVI

Fig. 5. Ultraviolet spectra of imidazole derivatives.

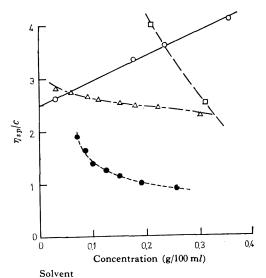
と、非共役モノマーの中間の値を示すことと考え合わせると、ビニル基はイミダゾール芳香環との共役と考えるよりは、Hart²³⁾がビニルカルバゾールについて提唱したように、次のような二重結合と窒素原子との共役を考えたほうがよいと思われる。

e 値が負の値をとることもこのような共役構造と矛盾 しない。

MVI, PVI 重合体はいずれもイミダゾールによる塩基性をもつ重合体であり、溶液中ではイオンの共存により特異な挙動を示すと考えられる。 Fig. 6 はオストワルド型希釈粘度計を用いて MVI 重合体各濃度における溶液粘度の測定結果である。ここで水、希塩酸中では高分子電解質特有の粘度曲線を与える。しかし通常適用される Fuoss 式 24 $\eta_{sp}/c=A/(1+B\sqrt{C})$ には適合しない。水溶液中では特に濃度が大きい場合に測定値の時間的上昇が認められる。この点は空気中の炭酸ガスの影響によるものか,または他の原因によるものかは現在不明である。一方イオン濃度を増加する目的で塩酸の濃度を上昇させると通常の高分子の粘度挙動と同様になる。

上に示したような 粘度異常現象は PVI 重合体についても同様に認められる。したがって本実験における粘度 測定は すべて $0.1\,N$ 塩酸水溶液中で行ない,それを一応分子量の目安とした。

付 記: 本研究を行なうにあたってモノマーを提供された東 邦レーヨン株式会社に厚くお礼申上げる。なお,本研究の大要 はゴムおよび高分子研究発表会 (1963年11月,名古屋)にて報 告した。



lacktriangle: H_2O , \Box : 0.004 N HCl aq., \triangle : EtOH

Fig. 6. Viscosity of poly-MVI in various solvents.

文 献

- C. Schuster: Ger. P 847347(1952); 912504(1954);
 941999(1956); 942538(1956); 963057(1957);1009809
 (1957); 1028338(1960)
- 2) J. K. Lawson: USP 2949444 (1960)
- 大津隆行,竹本喜一: ピニル重合実験法,(1960) 共立出版
- A. Weissberger, E. S. Proskauer, J. A. Riddick, E. E. Toops, Jr.: Organic Solvents, (1955) Interscience
- 山路 功,沢田昌子: 日化第 16 年会講演集, (1963)
- G. Opitz, H. Hellmann, H. W. Schubert: Ann., 623, 117 (1959)
- 7) G. Dedichen: Ber., 39, 1831 (1906)
- 3) N. F. Hall: J. Am. Chem. Soc., 52, 5115(1930)
- 9) A. Albert: Heterocyclic Chemistry, (1959) Athlone Press
- 10) C. A. Streuli: Anal. Chem., 31, 1652(1959)
- 11) W. Freudenberg: Brit. P 624819(1949)
- 12) 松田芳郎ほか: 特許公報,昭 36-286
- O. F. Solomon, M. Dimonie, K. Ambrozh, M. Tomesku: J. Polymer Sci., 52, 205(1961)
- J. Heller, D. O. Tieszen, D. B. Parkinson: J. *Polymer Sci.*, A 1, 125(1963)
- H. Hopff, M. Lippay: Makromol. Chem., 66, 157 (1963)
- 16) P. Longi: Atti. Accad. Nazl. Lincei, Rend. Classe Sci. Fis. Mat. Nat., 31, 273(1961); Montecatini: Brit. P 927967 (1963)

- C. E. Schildknecht et al.: Ind. Eng. Chem., 41, 2891 (1949)
- R. C. Schulz, H. Haltmann: Makromol. Chem., 65, 106(1963)
- 19) 川崎和彦: 塩野義年報, No. 5, 57(1955)
- G. Natta, G. Mazzanti, P. Longi, G. Dallasta,
 F. Bernardini: J. Polymer Sci., 51, 487 (1961)
- G. Leandri, A. Mangini, F. Montanari, R. Passerini: Gazz. chim. Ital., 85, 769 (1955)
- 22) G. Opitz, H. Hellmann, H. W. Schubert: Ann., 623, 112(1959)
- 23) R. Hart: Makromol. Chem., 47, 143(1961)
- 24) R. M. Fuoss: Disc. Faraday Soc., 11, 125(1951)

Polymerization and Copolymerization of 2-Methyl- and 2-Phenyl-N-Vinyl Imidazole

By Shunsuke Murahashi*, Shun-ichi Nozakura*, Akira Umehara* and Kazuhiro Obata*

The polymerization and copolymerization of 2-methyl-N-vinyl imidazole (MVI) and 2-phenyl-N-vinyl imidazole (PVI) are described. MVI and PVI were easily polymerized with free radical initiators to give linear polyelectrolytes. No polymer could be obtained with typical cationic, anionic or Ziegler type catalysts presumably because of relatively high basicity of the imidazole.

The photo-polymerization of MVI at low temperature gave high molecular weight polymer but, in case of PVI, no polymer was obtained. The reactivity ratios in the copolymerization of MVI with St or MMA, and of PVI with MMA, have been determined and the Q and e values were caluculated as follows:

```
for St (1)-MVI (2) r_1 = 8.97, r_2 = 0.069; Q_2 = 0.19, e_2 = -1.49 for MMA (1)-MVI (2) r_1 = 3.48, r_2 = 0.003; Q_2 = 0.10, e_2 = -1.73 for MMA (1)-PVI (2) r_1 = 3.50, r_2 = 0.006; Q_2 = 0.34, e_2 = -1.58
```

In view of the UV spectra of imidazole derivatives, and their copolymerization parameters, it seems reasonable to assume that the vinyl group in N-vinyl imidazole is conjugated mainly with N atom adjacent to the vinyl group.

^{*} Department of Polymer Science, Faculty of Science, Osaka University (Nakanoshima, Osaka)