

[85] 不飽和二塩基酸誘導体の合成, 重合に関する研究

第15報^{*1} 水酸基をもつN-置換マレイミド誘導体と
ビニルモノマーとの共重合

(1969年1月23日受理)

山田正盛*・高瀬 巖*・塚野達郎*・上田善規*・向当宣昭*

要旨 N-置換基に水酸基をもつマレイミド誘導体 N-メチロール-(MMI), N-2-ヒドロキシエチル-(HEMI) および N-4-ヒドロキシフェニルマレイミド (HPMI) とスチレン (St), 酢酸ビニル (VAc), メタクリル酸メチル (MMA) および N-ビニルピロリドン (VPD) とのそれぞれのラジカル共重合を行なった。St および VPD との共重合はいずれのイミド誘導体ともほぼ 1:1 の交互共重合体を, VAc との場合はいずれもイミドリッチのコポリマーを生じ, MMA との場合は典型的なランダム共重合となった。モノマー組成とコポリマーの粘度との関係に, St および MMA の両者では相手のイミドが HPMI であるか, MMI あるいは HEMI であるかにより顕著な相違が存在したが, VAc の場合には著しい違いはなかった。これについては VAc ラジカルの大きな反応性によると解釈した。ただしいずれの組合せにおいてもイミド類のモル比が 60% を越えると粘度は低下した。これは多量の水酸基の作用によるものと推測したが特にその影響が顕著に認められた HPMI では共鳴構造の寄与が大きいものと考えた。測定されたイミド類の Q , e 値は MMI で $Q=0.49$, $e=1.32$, HEMI で $Q=0.43$, $e=1.42$, HPMI では $Q=0.80$, $e=1.39$ である。

1. 緒 言

N-置換マレイミドの構造と反応性との関係については,すでに著者らは N-4-N 置換フェニルマレイミドについて定量的に研究したところを報告したが^{1),2)}, N-置換基に水酸基をもつマレイミドの重合性についての系統的な研究は少ない。これについては著者らは3種の誘導体,すなわち N-メチロール-, N-2-ヒドロキシエチル-および N-4-ヒドロキシフェニルマレイミドのラジカル性単独重合および一部アニオン重合を研究し,モノマー中の水酸基の単独重合性に及ぼす影響について若干の知見を得た³⁾。ただし水酸基をもつ N-置換マレイミドの重合反応性は共重合反応性を調べることによって,より定量的に表わしうるわけである。

よってここでは相手モノマーに酢酸ビニル, スチレン, メタクリル酸メチルおよび N-ビニルピロリドンを与え,上記のマレイミド誘導体とのラジカル共重合を行ない,その反応性をいっそう明らかにしようとした。

2. 実 験

2.1 モノマー

N-メチロール-(MMI), N-2-ヒドロキシエチル-(HEMI) および N-4-ヒドロキシフェニルマレイミド

(HPMI) はいずれも前報³⁾と同様に合成,精製した。コモノマーとして用いたビニルモノマー類はそれぞれ市販品を常法により精製し,さらに使用直前に窒素中で蒸留して用いた。

2.2 開始剤および溶剤

アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) は市販品をエタノールから2回再結晶精製した。過硫酸カリウムは市販特級品をそのまま用いた。また有機溶剤類は常法により精製し,水はイオン交換水を用いた。

2.3 重合方法

重合はすべて封管中で行なった。すなわち所定量のモノマー, AIBN および溶媒を封管にとり,常法どおり窒素置換したのち溶封し,恒温槽中に静置して重合させた。所定時間後,封管内容物を適当な沈殿剤に滴下し,沈殿物をろ過,乾燥後秤量した。沈殿剤として MMI 系コポリマーでは酢酸エチルもしくはエーテルを, HPMI 系ではエーテルを, また HEMI 系ではエーテルもしくはイソプロパノールをそれぞれ用いた。ついで適当な溶剤-非溶剤系で再沈殿をくり返し,減圧下で乾燥して元素分析の試料とした。

共重合体の組成は窒素分析もしくは炭素分析の結果から計算した。モノマー反応性比は主として Fineman-Ross 法により,またときには Mayo-Lewis 法によって求めた。


2.4 粘度の測定

共重合体の還元粘度はジメチルホルムアミド (DMF)

* 福井大学工学部工業化学科 (福井市文京3丁目)

*¹ 第14報, 福井大学工学部研究報告第16巻 第2号

Table 1. Copolymerizations of styrene (M_1) with N-substituted maleimides, $\begin{array}{c} \text{CHCO} \\ \parallel \\ \text{CHCO} \end{array} \text{N-R-OH}$ (M_2) in solution at 60°C.

R group in M_2	M_2 (mol % in monomers)	Time (min)	Conversion (%)	N (%)	m_2 (mol % in copolymer)
CH_2 ^{a)}	80.0	10	10.04	65.24*	55.16
	60.0	10	9.59	66.94*	51.30
	50.0	10	6.46	65.12*	55.44
	40.0	10	5.69	66.37*	52.59
	20.0	20	6.48	67.07*	50.98
CH_2CH_2 ^{b)}	80.0	20	1.93	5.74	50.30
	60.0	30	8.44	5.72	50.10
	50.0	30	11.10	5.81	51.03
	40.0	30	7.80	5.54	48.25
	20.0	30	2.68	5.30	45.82
 ^{c)}	80.0	45	12.53	5.35	58.91
	60.0	30	6.05	5.20	56.50
	50.0	30	9.02	5.17	56.03
	40.0	30	7.71	5.14	55.52
	20.0	30	11.33	5.04	54.00

* C%

a) Dioxane solvent; AIBN 0.1 %; monomer concentration 1.22 mol/l

b) Methanol solvent; AIBN 0.1 %; monomer concentration 0.98 mol/l

c) Tetrahydrofuran solvent; AIBN 0.3 %; monomer concentration 1.46 mol/l

溶液中、オストワルド粘度計を用いて 30°C で測定した。

3. 結 果

3.1 スチレン (St) との共重合

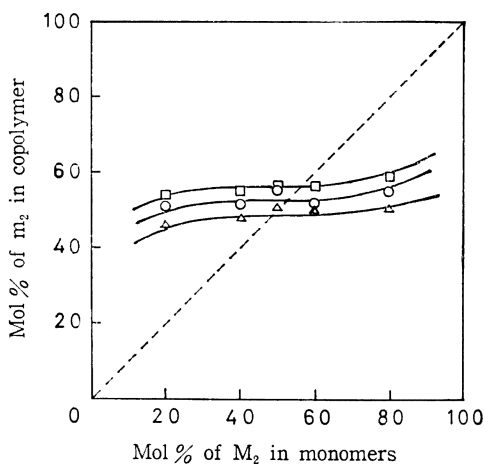
St と MMI, HEMI および HPMI との共重合結果を Table 1 に示す。St-HEMI 系は重合の進行に伴って白色のポリマーが沈殿する不均一系であったのに対し、他の系では終始均一系で進行した。

得られたコポリマーは MMI および HEMI 系とも白色粉末であるが、HPMI 系では淡い黄色に着色した。

再沈殿精製は MMI コポリマーについてはシクロヘキサノン-酢酸エチル系で、HEMI および HPMI コポリマーはテトラヒドロフラン-エーテル系で行なった。

Fig. 1 に共重合体組成曲線を示す。Table 1 および Fig. 1 から明らかのように、置換基によって多少の相違はあるが、いずれもほぼ 1 : 1 の交互共重合体を生成した。これはマレイミドおよび他の N-置換物とスチレンの共重合ですでに認められたことである。

Table 1 の結果から計算した r_1 , r_2 値および St の $Q=1.0$, $e=-0.8$ を用いて計算した各モノマーの Q , e 値を Table 2 に示す。同表には文献に示されたマレイミドおよび二三の他の N-置換マレイミド類の値をも参



□ : St-HPMI, ○ : St-HEMI, △ : St-MMI
Fig. 1. Copolymer composition curves for N-substituted maleimide (M_2)-styrene (M_1) system.

考のため併示した。

次に St-HEMI, St-HPMI 系のモノマー組成とコ

Table 2. Monomer reactivity ratios for styrene (M_1) with N-substituted maleimides(M_2) and Q_2 , e_2 values of N-substituted maleimides, $\begin{matrix} \text{CHCO} \\ | \\ \text{CHCO} \end{matrix} \text{N-R-OH}$.


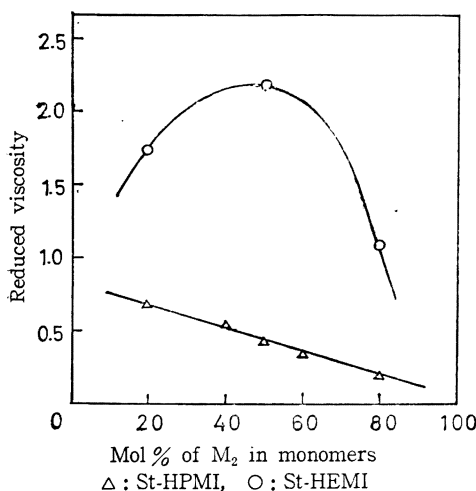
R group in M_2	Monomer reactivity ratio		$r_1 \cdot r_2$	Q_2	e_2
	r_1	r_2			
CH_2	0.01 ± 0.01	0.06 ± 0.03	0.0006	2.1	1.58
CH_2CH_2	0.04 ± 0.02	0.01 ± 0.01	0.0004	2.7	1.94
	0.08 ± 0.05	0.12 ± 0.05	0.0096	2.3	1.36
Maleimide ⁴⁾	0.1	0.1	0.01	1.8	1.34
N- <i>n</i> -Butyl ⁵⁾	0.025	0.06	0.0015	5.2	1.75

Table 3. Copolymerization of N-vinylpyrrolidone (M_1) with N-2-hydroxy-ethyl maleimide (M_2) in water at 60°C.

No.	M_2 (mol % in monomers)	Time (min)	Conversion (%)	C %	m_2 (mol % in copolymer)	η_{sp}/C ($C=0.5\text{g}/100\text{ml}$)
1	80.0	22	8.00	56.28	56.37
2	60.0	22	11.60	56.95	51.33
3	50.0	22	16.01	57.00	50.97	1.15
4	40.0	22	15.75	57.07	50.46
5	20.0	22	14.09	57.14	49.93	1.81

a) Monomer concentration 1.36 mol/l; $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 0.02 %

b) measured in dimethylformamide at 25°C

**Fig. 2.** Relation between monomer feed ratio and reduced viscosity of copolymer for N-substituted maleimide (M_2)-styrene (M_1) system.

ポリマーの還元粘度との関係を Fig. 2 に示す。St-HEMI 系には大きな動きがあるのに対し, St-HPMI 系

は一路低下の傾向をたどり, 兩者著しい対照をなしている。

3.2 N-ビニルピロリドン (M_1) と HEMI (M_2) の水中共重合

HEMI は水溶性モノマーであり, 50°C 以上の温水で均一重合が行なわれる。そこで, 水溶性モノマーである N-ビニルピロリドンとの共重合により水溶性コポリマーの生成が期待される。過硫酸カリウムを開始剤として行なった水中共重合の結果を Table 3 に示す。またコポリマーの組成曲線を Fig. 3 に示す。

重合は終始均一系できわめて容易に進行した。得られたコポリマーは白色粉末で強い吸湿性を有し, 水, DMF, ピリジン, 水-ジオキサン混合物などに可溶, アルコール, アセトン, ベンゼン, ジオキサン, エーテルに不溶性である。なお再沈殿精製はメタノール-エーテル系で行なった。Table 3 および Fig. 3 に見るように, 共重合は典型的な 1 : 1 の交互共重合であり, 生成コポリマーはかなり高い粘度を示している。Fineman-Ross 法で求めたモノマー反応性比は $r_1=0.02$, $r_2=0.07$ であり, これより N-ビニルピロリドンの $Q=0.14$, $e=-1.14$ として計算した HEMI の Q , e 値は $Q=0.38$, $e=1.42$ となった。

3.3 酢酸ビニル (VAc) との共重合

VAc を M_1 , マレイミド類を M_2 とする共重合の結果を Table 4 に示す。いずれの系においても重合は終始

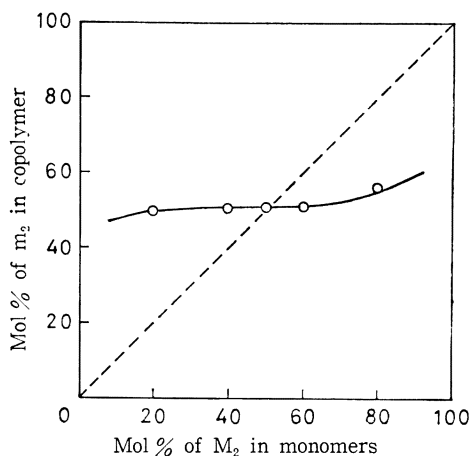


Fig. 3. Copolymer composition curve for HEMI(M_2)-N-vinyl pyrrolidone(M_1) system.

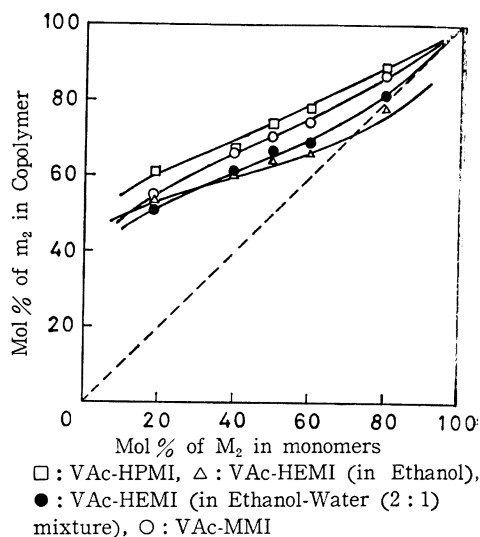
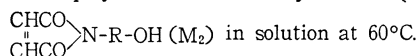



Fig. 4. Copolymer composition curves for N-substituted maleimide (M_2)-vinyl acetate (M_1) system.

Table 4. Copolymerizations of vinyl acetate (M_1) with N-substituted maleimides,



R group in M_2	M_2 (mol % in monomers)	Time (min)	Conversion (%)	N (%)	m_2 (mol % in copolymer)
$\text{CH}_2^{\text{a)}$	80.0	15	6.10	10.03	87.28
	60.0	30	10.25	8.91	74.09
	50.0	30	9.07	8.59	70.53
	40.0	30	8.23	8.24	66.74
	20.0	30	7.51	7.01	54.20
$\text{CH}_2\text{CH}_2^{\text{b)}$	80.0	30	5.40	8.42	77.34
	60.0	30	5.32	7.53	65.73
	50.0	30	4.75	7.37	63.77
	40.0	30	6.39	7.05	59.93
	20.0	30	6.32	6.48	53.44
$\text{CH}_2\text{CH}_2^{\text{c)}$	80.0	20	5.77	8.70	81.24
	60.0	30	8.18	7.80	69.15
	50.0	25	6.64	7.62	66.87
	40.0	30	7.72	7.15	61.13
	20.0	30	8.69	6.27	51.15
 $^{\text{d)}$	80.0	90	9.12	7.01	89.00
	60.0	90	9.28	6.57	78.19
	50.0	90	9.74	6.40	74.35
	40.0	90	10.24	6.07	67.43
	20.0	90	11.63	5.73	60.90


a) Dioxane solvent; AIBN 0.4 %; monomer concentration 2.20 mol/l

b) Ethanol solvent; AIBN 0.5 %; monomer concentration 3.18 mol/l

c) Ethanol-water (2:1) mixture solvent; AIBN 0.7 %; monomer concentration 3.18 mol/l

d) Dimethylformamide solvent; AIBN 0.5 %; monomer concentration 2.97 mol/l

Table 5. Monomer reactivity ratios for vinyl acetate (M_1) with N-substituted maleimides (M_2) and Q_2, e_2 values of N-substituted maleimides, $\begin{array}{c} \text{CHCO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CHCO} \end{array} \text{N-R-OH}$.

R group in M_2	Monomer reactivity ratio		Q_2	e_2	Polymerization solvent
	r_1	r_2			
CH_3	0.05	1.40	0.34	1.33	Dioxane
CH_2CH_3	0.05	0.86	0.32	1.47	Ethanol
CH_2CH_2	0.03	0.69	0.52	1.67	Ethanol-water (2 : 1) mixture
	0.02	1.78	0.82	1.53	DMF

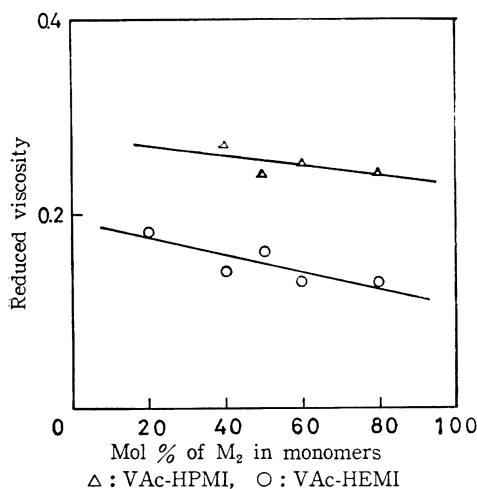


Fig. 5. Relation between monomer feed ratio and reduced viscosity of copolymer for N-substituted maleimide (M_2)-vinyl acetate (M_1) system.

均一系で進行した。得られたコポリマーは MMI, HEMI 系で白色粉末状であり、HPMI 系は淡黄かっ色に着色した。再沈殿精製は MMI コポリマーではシクロヘキサノン-酢酸エチル系, HEMI および HPMI コポリマーではアセトン-エーテル系で行なった。Fig. 4 に共重合体組成曲線を示す。これによるといずれの系ともコポリマー中のマレイミド含有量が 50 モル % を越えており、これらマレイミド類がいずれも VAc に比べ重合性が高いことを示している。また組成曲線は各モノマー系でいくつかの相違があるが、HEMI 系におけるエタノール中とエタノール-水混合物中における結果にもわずかに相違が認められる。

Table 4 の結果から計算した r_1, r_2 値および VAc の $Q=0.028, e=-0.3$ を用いて計算した各モノマーの Q, e 値を Table 5 に示す。

次に VAc-HEMI, VAc-HPMI 系のモノマー組成とコポリマーの還元粘度との関係を Fig. 5 に示した。

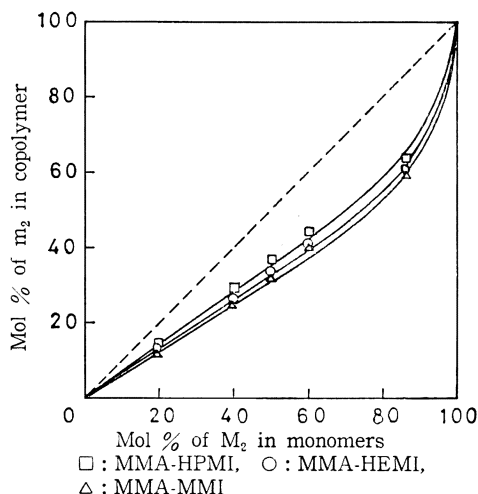


Fig. 6. Copolymer composition curves for N-substituted maleimide (M_2)-methyl methacrylate (M_1) system.


VAc-HPMI 系の粘度はいくらか高いがモノマー組成との関係はいずれも同じ傾向を取り変化は少ない。

3.4 メタクリル酸メチル (MMA) との共重合

MMA を M_1 , マレイミド類を M_2 として行なった共重合の結果を Table 6 に示す。MMA-MMI および MMA-HPMI の両系とも終始均一系で重合したのに対し、MMA-HEMI 系では高重合率で一部ポリマーが析出する不均一系となった。MMA-MMI および MMA-HEMI コポリマーについてはシクロヘキサノン-エーテル系で再沈殿精製した。これらのコポリマーはいずれも白色粉末状であった。一方 MMA-HPMI コポリマーはアセトン-エーテル系で再沈殿精製した。このコポリマーは微黄色に着色した。Fig. 6 に両者のコポリマー組成曲線を示す。

Table 6 の結果から求めた r_1, r_2 値および MMA の $Q=0.74, e=0.4$ として計算した MMI および HPMI の Q, e 値を Table 7 に示す。次に各モノマー組成の共重合から得たコポリマーの還元粘度をモノマー組成に

Table 6. Copolymerizations of methyl methacrylate (M_1) with N-substituted maleimides,
 $\begin{array}{c} \text{CHCO} \\ \parallel \\ \text{CHCO} \end{array} \text{N-R-OH } (M_2) \text{ in solution at } 60^\circ \text{C.}$


R group in M_2	M_2 (mol % in monomers)	Time (min)	Conversion (%)	N (%)	m_2 (mol % in copolymer)
$\text{CH}_2^{\text{a)}$	80.0	20	7.09	7.19	59.66
	60.0	20	10.80	5.09	40.34
	50.0	20	9.30	4.19	32.58
	40.0	20	8.75	3.24	24.70
	20.0	20	7.52	1.63	12.03
$\text{CH}_2\text{CH}_2^{\text{b)}$	80.0	20	11.34	6.75	60.13
	60.0	20	9.01	4.87	40.46
	50.0	20	7.69	4.12	33.49
	40.0	20	6.49	3.30	26.11
	20.0	20	5.08	1.68	14.46
 ^{c)}	80.0	60	2.39	5.65	64.10
	60.0	60	4.92	4.52	44.40
	50.0	50	4.84	3.81	36.30
	40.0	60	6.99	3.33	28.80
	20.0	60	9.07	2.00	14.40

a) Cyclohexanone solvent; AIBN 0.7 %; monomer concentration 2.17 mol/l

b) Tetrahydrofuran solvent; AIBN 0.7 %; monomer concentration 1.76 mol/l

c) Tetrahydrofuran solvent; AIBN 0.6 %; monomer concentration 1.47 mol/l

Table 7. Monomer reactivity ratios for methyl methacrylate (M_1) with N-substituted maleimides (M_2) and Q_2 , e_2 values of N-substituted maleimides, $\begin{array}{c} \text{CHCO} \\ \parallel \\ \text{CHCO} \end{array} \text{N-R-OH.}$

R group in M_2	Monomer reactivity ratio		Q_2	e_2
	r_1	r_2		
CH_2	1.66	0.27	0.64	1.30
CH_2CH_2	1.50	0.26	0.58	1.37
	1.35	0.35	0.78	1.27
Maleimide	2.50	0.17	0.43	1.32
N-Phenyl maleimide	0.98	0.30	1.18	1.51

ついてプロットすると Fig. 7 のようになり, Fig. 2 とよく似ている。これで見ると MMI 系では M_2 モル % が 50 ~ 60 % 付近で還元粘度は最大値を示し, これは Table 6 に見られる共重合速度の順序すなわち M_2 モル % において最も高い重合率を示しているのとはほぼ一致している。一方, HPMI 系では M_2 モル % の増大につ

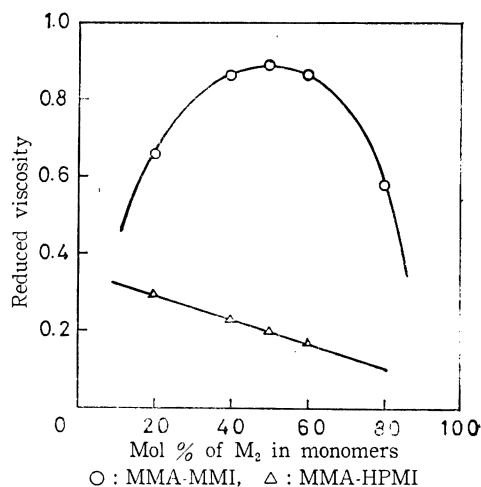


Fig. 7. Relation between monomer feed ratio and reduced viscosity of copolymer for N-substituted maleimide (M_2)-methyl methacrylate (M_1) system.
 ○ : MMA-MMI, △ : MMA-HPMI

れて重合率および生成コポリマーの粘度はいずれも低下する傾向を示している。そして全般的に MMI 系に比べて低い。次に MMA-MMI 系の 50 モル % の共重合に

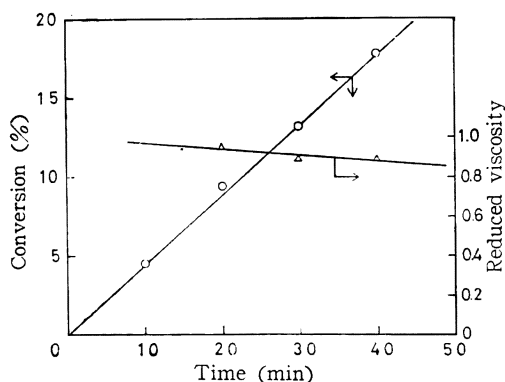
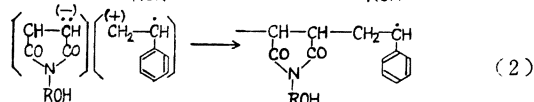
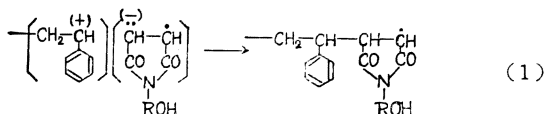


Fig. 8. Time-conversion and reduced viscosity of resulting polymer for the copolymerization of N-methylol maleimide-methyl methacrylate (50 : 50) system.

おける重合率と生成コポリマーの重合率および粘度との関係を図示すると Fig. 8 のようになり、重合率により粘度はあまり変化しないことがわかる。

4. 考 察

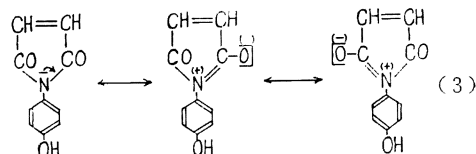
St との共重合の結果、MMI, HEMI および HPMI における r_1, r_2 値は小さく、したがって $r_1 \times r_2$ は Table 2 に示したようにいずれもきわめて小さい値となり、これらの共重合がすべてほぼ 1 : 1 の交互共重合であることは明らかである。これは他の N-置換マレイミド類とスチレンとの共重合において見出されていることと同様であり、このことは N-置換基の変化による極性効果および共鳴効果に優先して次の (1), (2) 式に示すような遷移状態における電荷移動型錯体形成の寄与が大きいものと考えられる。



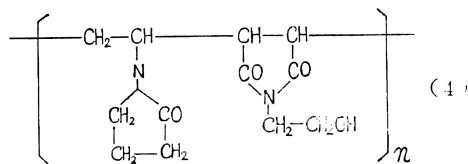
また Table 2 に見られるこれらマレイミド類の大きい Q 値は電荷移動型錯体形成によるものであることは、さきに Paesschen ら¹⁾ によって推論されたことと同様である。このようにして置換基に水酸基をもっているマレイミド類も無水マレイン酸同様、電子供与型モノマーと交互共重合を行なうモノマータイプとして取り扱われるべきであろう。

次に Fig. 2 の粘度曲線における HEMI 系と HPMI

系との相違は前報³⁾の単独重合におけると同様に N-置換基の影響と見ることができ。HEMI 系ではモル比 1 : 1 において粘度が最高値を示しているのは交互共重合に一般に見られることであり、Table 1 の最高重合率と一致している。それに対して HPMI 系では全般に粘度は低く、またモノマー組成中の HPMI 量の増加とともに粘度は低下した。これは HPMI モノマーおよびコポリマー中の水酸基の連鎖移動作用に基くものと考えられる。一般にフェノールの水酸基の連鎖移動定数は比較的小さいが、パラ位に電子吸引基が導入された場合著しく大きくなる⁶⁾。HPMI の水酸基について見ると、次の (3) 式に示すようにパラ位に二つのカルボニル基による電子吸引作用が働き、したがって水酸基の連鎖移動作用が増大するものと解釈される。

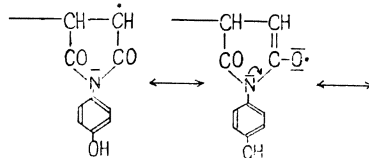


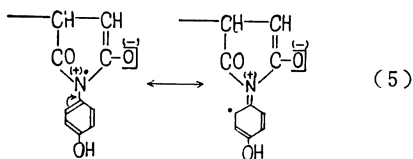
HEMI と電子供与性モノマーである N-ビニルピロリドン ($e = -1.14$) との水中共重合の結果 (Table 3) においても交互共重合が観察された。この際生じるポリマーは (4) 式に示す構造の水溶性ポリマーとして興味がある。



VAc との共重合結果において、いずれのマレイミド誘導体とも VAc より高い重合性を示したのは Table 5 に見るように Q 値が VAc のそれ ($Q = 0.03$) に比べてはるかに大きいことによると考えられる。そして N-置換基にフェニル基をもつ HPMI で最も大きい Q 値を示した。これは次の (5) 式のような共鳴構造の寄与によるものと推測する。

次に置換イミド-VAc 系の粘度曲線、Fig. 5 は他の共重合系 Fig. 2, Fig. 7 と著しく傾向を異にしている。この系ではコポリマー組成は Fig. 4 に見るようにイミドリッチであるから、イミドの反応性の影響は顕著に現われてよいはずであるのに全く反対であるのは VAc の






反応性に原因すると考える。すなわち VAc はその Q 値からも知られるようにそのラジカル反応性はすこぶる大きいから、イミドの反応性の違いが表面に現われる余地がないのであろう。

また HEMI との共重合系においてわずかに認められた溶媒の影響 (Table 4) については HEMI の親水性により、重合系に水を添加すればモノマーの重合反応性はいくらか高まると見られる。

MMA との共重合結果は St における交互共重合の傾向ならびに VAc におけるマレイミドリッチの傾向と異なり、むしろランダム共重合型の組成曲線を与えた。置換基の影響を Table 7 について見れば、 r_1 , r_2 値は MMI と HEMI 間にほとんど差がなく、HPMI で r_1 は小さく、 r_2 でわずかに大きい結果になった。これはまた Q においていくらか大きく、 e でわずかに小さい値として現われたのはフェニル基とメチレン基、エチレン基との違いとして理解される。また共重合速度を Table 6 から見ると、MMI および HEMI 系ではマレイミド仕込量の多いほど重合率が高くなる傾向を示しているのに対し、HPMI では反対の傾向であった。これは前報³⁾でも述べたように HPMI 中の水酸基の水素が (3) 式右边に示したように、カルボニル基の電子吸引性によって動きやすくなり、したがって連鎖移動のような副反応が伴って共重合の進行が遅くなるものと推測される。なお MMI 系で MMI の仕込モル % が 80 % の場合に重合速度の低下するもの、同様に多量の動きやすい水素に原因すると思われるが HEMI ではエチレン基のしゃへい効果が大きいので、その水素は 3 者のうち最も動きにくいものと考えられる。

以上のようにモノマー中の水酸基は単独重合におけると同様に共重合反応においても、特にモノマーモル % が片寄っているところでは、常に副反応をいくらか伴うため、正確な単体反応性は求めにくく、したがって各々

Table 8. Q , e values of N-substituted maleimides, $\begin{smallmatrix} \text{CHCO} \\ \text{CHCO} \end{smallmatrix} \text{N-R-OH}$ arranged from the data in Table 2, 5 and 7.

R group in M_2	Q	e
CH_2	0.49	1.32
CH_2CH_2	0.43	1.42
	0.80	1.39

のビニルモノマーとの共重合結果から求めた Q , e 値は Table 2, 5 および 7 に見るように相手モノマーによって多少の相違がある。これらのうちスチレンからの値を除いた他の値の平均値を各モノマーの Q , e 値として Table 8 に示した。このうち HPMI についてはその水酸基の水素は動きやすいので r_1 値にいくらか疑問があり、したがってこれから求めた Q , e 値の正確度にも検討の余地があるように思われる。しかし前報³⁾の水酸基のような動きやすい基をもたない N-置換フェニル誘導体の共重合においても全般的に Q は大きな値を与えた。これと比較すれば Table 8 の Q , e 値もだいたい妥当なものと思われる。

付 記： 実験試料の一部を提供していただいた荒川林産化学工業 (株) に深謝する。

文 献

- 1) 山田正盛, 高瀬 巖: 高化, **23**, 348 (1966)
- 2) 山田正盛, 高瀬 巖, 三島敏夫: 高化, **24**, 326 (1967)
- 3) 山田正盛, 高瀬 巖, 塚野達郎, 上田善規: 高化, **26**, 401 (1969)
- 4) G. V. Paesschen, D. Timmermann: *Makromol. Chem.*, **78**, 112 (1964)
- 5) L. E. Coleman, J. A. Conrady: *J. Polymer Sci.*, **38**, 241 (1959)
- 6) J. Brandrup, E. H. Immergut: *Polymer Handbook II-100* (1966) Interscience Pub.

Syntheses and Polymerizations of Unsaturated Dibasic Acid Derivatives

XV. Copolymerizations of N-Substituted Maleimides Having a OH Group with Vinyl Monomers

by Masamori Yamada*, Iwao Takase*, Tatsuo Tsukano*,
Yoshinori Ueda*, and Noriaki Koutou*

Three maleimide monomers which were characterized by the presence of a OH in N-substituted group, *i.e.* N-methylol-(MMI), N-2-hydroxyethyl-(HEMI) and N-4-hydroxyphenyl maleimide (HPMI) were copolymerized with styrene (St), vinyl acetate (VAc), methyl methacrylate (MMA) and N-vinylpyrrolidone (VPD), respectively, by radical initiator. St and VPD gave alternating copolymers with each maleimide derivative independently of monomer feed ratio. In the case of VAc the copolymers obtained were always rich in the imides. The reactions of MMA with imide derivatives were found to be a typical random copolymerization.

There were remarkable differences in the reduced viscosities between the copolymer St-HPMI and St-MMI or between MMA-HPMI and MMA-MMI according to the monomer feed ratios, but between VAc-HPMI and VAc-HEMI only some difference was observed which was explained by the high reactivity of VAc radical.

In the copolymerization of every monomer pair, the reduced viscosities of resulting polymers turned to decrease in the region of excess maleimide derivatives. This phenomenon was attributed to a large quantity of OH-groups in the reaction medium.

The Q , e values of maleimide derivative were as follow,

MMI: $Q=0.49$, $e=1.32$

HEMI: $Q=0.43$, $e=1.42$

HPMI: $Q=0.80$, $e=1.39$

* Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, Fukui University (Bunkyo-3, Fukui)