

DSCによる2-アミノ-4-N-メチルアニリノ-6-イソプロペニル-s-トリアジンの熱的挙動

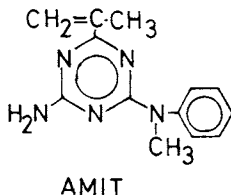
結 城 康 夫*

1. はじめに

ビニルモノマーの重合は発熱反応であり、重合熱は数多くのモノマーについて求められているが¹⁾、その測定手段としてDSCを用いた例は少ない。

三田ら²⁾はスチレンおよびMMAの定温DSC測定を行ない、その発熱面積とUV法により定量した残存モノマー量よりスチレンおよびMMAの重合熱として妥当な値を得ている。

著者らは以前より常温では固体のイソプロペニル-s-トリアジン類の合成と重合を検討してきたが、DSCによりその熱的挙動を調べた結果、2-アミノ-4-N-メチルアニリノ-6-イソプロペニル-s-トリアジン(以下AMITと略す)では融解後熱重合による発熱がみられるが、2-アミノ-4-アニリノ-6-イソプロペニル-s-トリアジンでは融解後の発熱はみられないことを知った。これは2-アミノ-4-アニリノ-6-イソプロペニル-s-トリアジンの融点、その天井温度以上であることを示唆した。そこで熱重合のみられるAMITについてDSCを用いてその熱的挙動を検討し、天井温度、重合熱などの知見を得た。^{3), 4)}ここではそれらの報告をまとめてAMITの熱的挙動について述べる。



2. 実験方法

2.1 DSC測定

理学標準型DSCを用い、試料1.5~3.0mgを精秤し、昇温速度を変えて測定した。熱量測定の標準サンプルとしてIn (mp 429.6K, $\Delta H = 28.4 \text{ J g}^{-1}$)を用いて見掛けの熱変化エネルギーを求めた。

2.2 重合率

DSC測定後の試料をジオキサン1mlに2~3日間浸せきした後エタノールを加えて、溶出したAMIT

モノマーをUV法により定量した。重合率はDSC測定時の重量損失がモノマーの気化により、かつ高温部に起きると仮定して、次の計算によった。

$$\text{重合率 (\%)} = \frac{100(b-y)}{a}$$

ただし a : 重合前の試料量, b : 重合後の試料量

y : UV法により求めた残存モノマー量

3. 結果と考察

3.1 ジモルフィズム

AMITは二形を示し、再結晶溶媒を変えることによって安定結晶(α 型)と不安定結晶(β 型)が得られる。⁵⁾

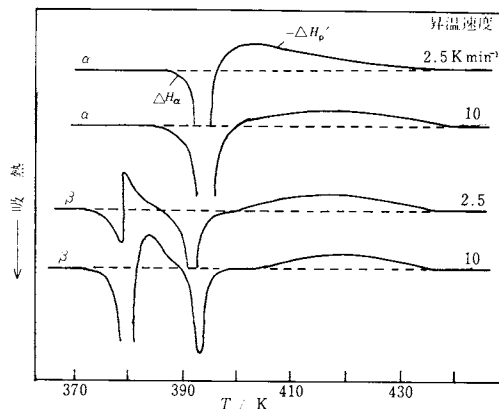


図1 AMIT- α および β のDSC曲線

昇温速度を変えて測定した α 型と β 型のDSC曲線を図1に示す。 α 型は391.7Kで融解後、熱重合による発熱がみられる。表1に α の各ピークの熱量を示す。 β 型は複雑なDSC曲線を示し、まず377.2Kで融解後 α への結晶化による発熱がみられ、ついで391.2Kで生成した α が融解し、その後熱重合による発熱がみられる。

表1 DSCによるAMIT- α の熱的挙動

Heating rate	Sample weight	ΔH_{α}	T_c	$-\Delta H_p$	Final conversion	$-\Delta H_p$
Kmin ⁻¹	mg	kJmol ⁻¹	K	kJmol ⁻¹	%	kJmol ⁻¹
1.25	3.090	32	424	38.3	71.8	53.2
2.5	2.805	31	428	33.2	66.7	49.8
5.0	2.915	32	434	23.9	50.6	47.3
10.0	2.095	32	438	14.3	29.4	48.6
20.0	1.549	29	438	4.6	11.9	(38.5)

* 名古屋工業大学：名古屋市昭和区御器所町
Yasuo Yuki: Nagoya Institute of Technology

表2 DSCによるAMIT- β の熱的挙動

Heating rate	Sample weight	$\Delta H_{\beta}'$	$\Delta H_{\alpha}'$	$-\Delta H_{cr}'$	ΔH_{β}	$\Delta H'$	T_c	$-\Delta H_p'$	Final conversion	$-\Delta H_p$
Kmin ⁻¹	mg	kJmol ⁻¹	kJmol ⁻¹	kJmol ⁻¹	kJmol ⁻¹	kJmol ⁻¹	K	kJmol ⁻¹	%	kJmol ⁻¹
1.25	3.145	1.3	32	1.3	32	31	433	26.1	56.3	46.5
2.5	3.050	7.5	30	6.7	31	23	436	22.5	44.0	51.0
5.0	2.485	15.1	29	15.5	28	13	436	11.1	23.3	47.7
10.0	2.100	24	15.5	8.4	31	7.1	437	5.2	10.7	47.0
20.0	1.990	25	4.6	1.7	28	2.9	438	3.3	6.5	51.1

377.2 K 付近の見掛けの融解熱を $\Delta H_{\beta}'$ 、 α への見掛けの結晶化熱を $\Delta H_{cr}'$ 、391.2 K 付近の見掛けの融解熱を $\Delta H_{\alpha}'$ 、見掛けの重合熱を $\Delta H_p'$ として各ピークの熱量を表2に示す。 $\Delta H_{\beta}'$ 、 $\Delta H_{cr}'$ 、 $\Delta H_{\alpha}'$ はいずれも昇温速度依存性があり、昇温速度が小さいほど $\Delta H_{\beta}'$ は減少し、 $\Delta H_{\alpha}'$ は増加する。この原因として遅い昇温では β の融解熱と α への結晶化熱との相殺が大きく、また速い昇温では α への結晶化が完結する前に α の融点に達することが考えられる。相殺した熱量を考慮すると β の真の融解熱 ΔH_{β} は(1)式で与えられる。³⁾

$$\Delta H_{\beta} = \Delta H_{\alpha}' + \Delta H_{\beta}' + \Delta H_{cr}' \quad (1)$$

また相殺した熱量 $\Delta H'$ は(2)式で与えられる。

$$\Delta H' = \Delta H_{\alpha}' + \Delta H_{cr}' \quad (2)$$

ΔH_{β} および $\Delta H'$ を表2に付記する。 ΔH_{β} は昇温速度によらずほぼ30 kJmol⁻¹の値となった。また $\Delta H'$ は昇温速度が小さいほど大なることがわかる。

3.2 天井温度および重合熱

天井温度は重合と解重合が平衡に達する温度として定義され(3)式が成立する。

$$T_c = \frac{-\Delta H_p}{\Delta S_p^0 + R \ln [M]_e} \quad (3)$$

ここで T_c は天井温度、 ΔH_p は重合熱、 ΔS_p^0 はモノマー1 mol 当りの標準エントロピー変化を示す。

古くからMMA^{6), 7)}、 α -メチルスチレン^{8), 9)}などのモノマーについて定温溶液重合が行われ、平衡モノマー濃度 $[M]_e$ から、その重合熱が決定された。

AMITについて定温DSC測定を行い、平衡モノマー濃度を求めた結果、(3)式が成立し、溶融状態濃度でのAMITの天井温度は442.0 Kであり、重合熱は-53.2 kJmol⁻¹であることがわかった。

ところでDSC曲線の縦軸は熱エネルギーの変化する速度を表わすので、熱重合による発熱曲線は重合速度の変化を表わす。¹⁰⁾したがって発熱終了温度は、重合が停止した温度を示す。この発熱終了温度を表1、表2に T_c として付記した。動的な測定である昇温DSCでは、 T_c は昇温速度とモノマーの重合速度に依存し、(3)式は成立しない。しかしながら昇温速度が大きく重合速度がそれに比べ小さい場合には、発熱終了温度はモノマーの溶融状

態濃度における天井温度とよく一致することがわかる。

次に見掛けの重合熱 $\Delta H_p'$ について考察する。 $\Delta H_p'$ は昇温速度に依存し、昇温速度が大となるほど減少する。三田らの方法を利用して、UV法によりDSC測定後の残存モノマー量を知り、DSC測定時の重合率を求め、表1、表2に付記した。重合率は昇温速度が大となるほど低下しており、 $\Delta H_p'$ の結果とよく対応している。

つぎに重合率と $\Delta H_p'$ との値よりAMIT 1 mol 当りの重合熱 ΔH_p を計算し、表1、表2に示した。 ΔH_p は昇温速度によらずほぼ-50.2 kJmol⁻¹の値が得られた。この値は平衡モノマー濃度から求めた値とよく一致している。

4. おわりに

同様に2-アミノ-4-*m*-トルイジノ-6-イソプロペニル-*s*-トリアジン、同じく*m*-クロルアニリノ-*s*-トリアジン、*o*-トルイジノ-*s*-トリアジンなどの昇温DSCおよび定温DSC測定を行い、その天井温度、重合熱を求めたが、両者の値はよく一致した。

したがってある種のモノマーについては昇温DSC法がその天井温度、重合熱を求める簡便な方法であることがわかった。

参 考 文 献

- 1) H. Sawada, Macromol. Chem. C3, 313 (1969)
- 2) K. Horie, I. Mita, H. Kambe, J. Polym. Sci. A-1, 6, 2663 (1968)
- 3) 結城康夫, 大内貴広, 高分子論集 31, 750 (1974)
- 4) 結城康夫, 大内貴広, 高分子論集 32, 97 (1975)
- 5) Y. Yuki, T. Taika, M. Nagano, Bull. Chem. Soc. Jap. 45, 3494 (1972)
- 6) S. Bywater, Trans. Faraday Soc. 51, 1267 (1955)
- 7) K.J. Ivin, ibid. 51, 1273 (1955)
- 8) H.W. McCormick, J. Polym. Sci. 25, 488 (1957)
- 9) D.J. Worsfold, S. Bywater, ibid. 26, 299 (1957)
- 10) 三田達, “熱・温度測定と熱分析 1970” 熱測定研究会編, 科学技術社, p.119.