

マイクロDSC測定における両親媒性単量体の熱重合反応に対する固体表面の影響

柴崎芳夫

(平成4年9月27日受理)

Influence of Solid Surface on the Thermal Polymerization of Amphiphilic Monomers in Micro DSC Measurements

Yoshio Shibasaki

(Received September 27, 1992)

Influence of solid surface on the addition polymerization of two amphiphilic compounds containing different functional groups ($C=C$ or $C\equiv C-C\equiv C$) nearby polar head groups has been studied. In the addition polymerization, a solid surface seems to effect on both of initiation and propagation reactions, or on either one, and hence acceleration or suppression of the polymerization should be caused. In this study, mechanisms for suppression of polymerization of N-octadecyl acrylamide (ODAAM) and heptadeca-2, 4-dienoic acide (HD-2, 4-DA) by the surface effect of aluminium pan were examined comparing their γ -ray irradiation postpolymerization with the thermal polymerization in micro DSC measurements. In the polymerization of ODAAM, it was found that the initiation reaction was predominantly suppressed by the surface effect, because this monomer polymerized easily when free radicals had been generated previously by γ -ray irradiation. The initiation reaction of HD-2, 4-DA also seems to be affected by anchoring of COOH groups on the aluminium surface.

1. 序 論

両親媒性化合物のLB膜や蒸着膜などの有機超薄膜中では、比表面積の増大のためにバルク結晶に比べて分子間力が弱められて融点や転移点が低下したり、さらに基板表面のエピタキシャル効果により新たな分子凝集状態が出現するなど、基板表面の影響を無視できなくなる。近年、極微量の試料を用いた示差走査熱量測定(DSC)において、ステアリン酸や長鎖エステルなどの両親媒性化合物の相転移挙動が試料量によって顕著に変化することが明らかになり¹⁾⁻³⁾、さらにn-アルカンのような無極性

化合物においても類似の現象が報告されている⁴⁾。

一方、我々はN-オクタデシルアクリルアミド³⁾およびジアセチレン基を含む長鎖脂肪酸⁵⁾の無触媒熱重合が、極微量の試料を用いた場合にはアルミニウム製容器との相互作用により、強く抑制されることを見出した。本研究では、これらの長鎖単量体の付加重合反応に対する金属表面の影響をさらに詳しく解明するために、通常の熱重合の他に γ 線照射による後効果重合の挙動をDSCにより測定し、両者の結果を比較検討した。すなわち、 γ 線照射により予めフリー・ラジカルを生じさせて熱重合の挙動を調べ、単量体分子が金属表面に強く吸着されたとき、付加重合における開始反応と生長反応のうち、どちらに主として影響するのかを明らかにしようと試みた。単量体分子の熱分解などの副反応を伴わない場合には、上記の問題点が明確に判別でき、固体表面の影響は

埼玉大学理学部化学科：〒338 浦和市下大久保255
Department of Chemistry, Faculty of Science, Saitama
University: 255 Shimo-okubo, Urawa 338, Japan

主に重合開始反応に関与することが期待される。

2. 試料および方法

試料のN-オクタデシルアクリルアミド(ODAAm, $\text{CH}_2=\text{CHCONH}(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$, mp 74.3~74.5°C)はステアリアル

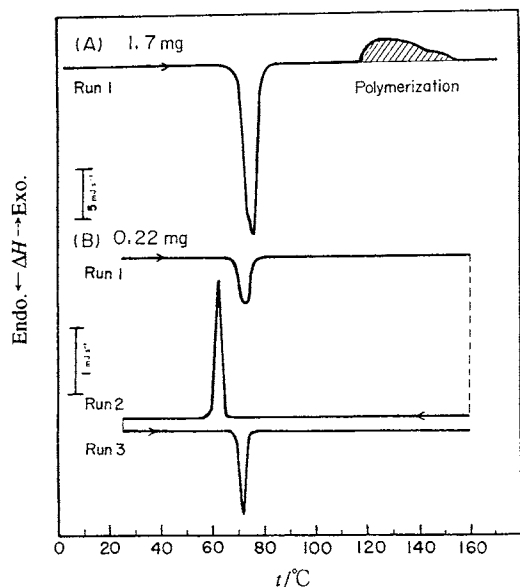


Fig.1 Effect of sample weight on the DSC curves of ODAAm: (A) 1.70 mg, (B) 0.22 mg. DSC20, 5°C min⁻¹, Al pan.

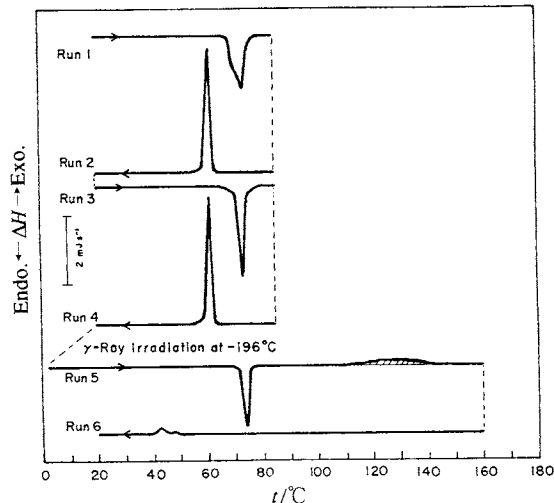


Fig.2 DSC curves for the γ -ray irradiated postpolymerization of ODAAm: 0.39 mg, DSC 20, 5°C min⁻¹, Al pan, γ -ray of 1 Mrad in liq. N₂.

ミンとアクリル酸塩化物より合成し、メタノールから再結晶により精製した。ヘプタデカ-2,4-ジエン酸(HD-2, 4-DA, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{-C}\equiv\text{C-C}\equiv\text{C-COOH}$, mp 58.8~59.0°C)は東京化成から購入し、そのまま用いた。熱分析はセイコー電子工業製のDSC20型を用い、走査速度5°C・min⁻¹で測定した。 γ 線照射後効果重合のDSC測定は、試料をAl製のDSC容器に入れて真空下でガラス管中に封入し、液体窒素冷却下で⁶⁰Co- γ 線を1~3Mrad照射(日本原子力研究所高崎研究所)した後、ドライアイスで予冷したDSC装置の試料室に液体窒素で凍結した試料を手早くセットし、DSC曲線を測定した。

3. 結果と考察

3.1 N-オクタデシルアクリルアミド

Fig.1(A)に示すように1~3mg程度の試料を用いたODAAmのDSC測定においては75°C付近に大きな融解ピークを示し、115°Cから155°Cにかけて熱重合による発熱ピーク(斜線部分)が現れる。160°Cで折り返すと残留モノマーの結晶化ピークが極めて小さくしか出現しなかったことから、熱重合が効率よく起こることがわかる。しかしながら、ある臨界値以下の極微量では熱重合が強く抑制された。一例としてFig.1(B)に0.22mgを用いたときのDSC曲線を示す。160°Cまで加熱および冷却しても発熱ピークが現れず、モノマー分子の融解と結晶化のピークのみが現れたので(Run1~3)、熱重合が強く抑制されることがわかる。ただし、極微量の試料を容器に入れて、大部分の分子が固体表面に吸着された場合でも、昇・降温を8~10回繰り返すうちに熱重合が起こることが確認された。したがって、モノマー分子が固体表面に吸着すると、単に生長反応が抑制されるばかりでなく、重合開始反応が起こり難くなるので、重合反応が抑制されるものと推定される。

そこで、固体表面による重合反応の抑制機構をさらに詳しく検討するために、 γ 線を照射してフリー・ラジカルを発生させ、後効果重合の過程をDSC測定により追跡した。一例として0.39mgの試料を用いたときのDSC曲線をFig.2に示す。85°Cまで2回昇温して容器表面にモノマー分子を十分に接触させ(Run1~4)、液体窒素冷却下(-196°C)で γ 線照射した後、重合過程をDSC測定により追跡した。昇温曲線(Run 5)にはモノマーの融解ピークと重合の発熱ピークが現れ、また降温曲線(Run6)には50~40°Cにブロードな吸熱ピーク(生成した櫛型ポリマーの結晶化に対応)だけが観察され、残留モノマーの発熱ピーク(60°C付近)は現れなかった。無触媒熱重合の場合には完全に重合が抑制される0.18mgや0.11mgの場合でも効率よく重合した。次に、DSC曲線のピーク面積

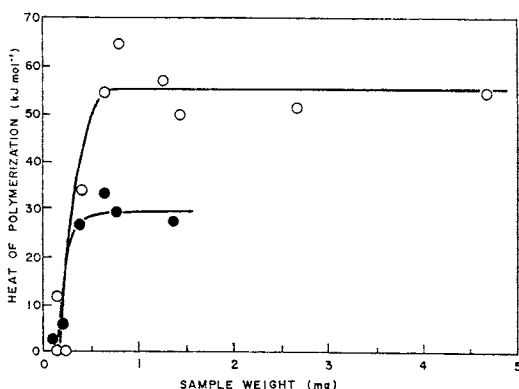


Fig.3 Effect of γ -ray irradiation on the molar heat of polymerization of ODAAm: (○) thermal polymerization, (●) γ -ray irradiation postpolymerization (1 Mrad at -196°C). DSC20, $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$, Al pan.

から求めた重合熱の試料量依存性をFig.3に示す。熱重合の場合には0.5~5mgの範囲でモル重合熱はほぼ一定であるが、0.5mg以下では重合ピークが急激に減少し、0.2mg付近で観察できなくなる。これに対し、 γ 線照射後の重合ではモル重合熱の値は前者の50~60%である。Fig.2のRun3のモノマーの融解ピークに比べてRun5のそれが50~60%に減少していることから、モノマー分子のかなりの部分が結晶中で固相重合したものと推定される。さらに、 γ 線照射後の重合の場合にも、試料が極微量のときはモル重合熱が著しく小さい値であるが、その原因は単純な熱重合の場合と異なる。つまり、系内に生じたフリーラジカルにより、容器表面に強く拘束されたODDAm分子も昇温過程で重合し、通常の熱重合温度に達する前にモノマー分子がほとんど全て消費されたのが主たる原因であろう。これらの結果を総合すると生長反応は容器表面の影響によりほとんど抑制されていないと考えられる。

結局、 γ 線照射によりフリー・ラジカルを予め生成させた場合には、表面効果による重合の抑制はみられない(DSCの冷却曲線に残留モノマーの発熱ピークが検出されない)ことから、ODDAmの熱重合に対する容器表面の影響は、主として重合開始反応に対してであり、生長反応にはあまり関与しないことがわかった。すなわち、極微量の試料を用いたときの熱重合反応の抑制は、融点より 40°C 以上も高温で熔融状態にあるにもかかわらず、容器表面に吸着したモノマー分子の熱運動が強く抑制されて、重合官能基相互の衝突による生長ラジカルの発生が阻止されるためであろう。

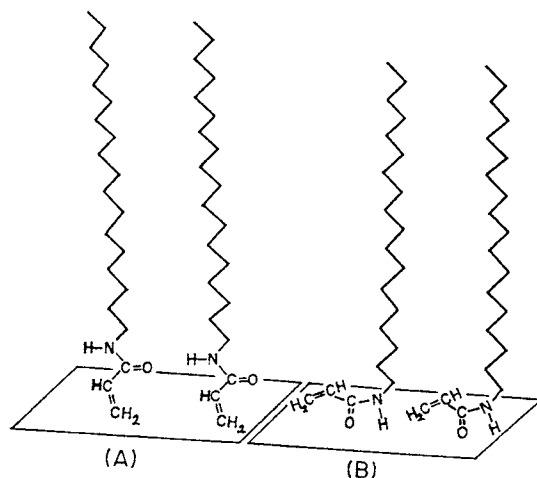


Fig.4 Schematic representation of molecular arrangements of ODAAm on the metal surface: (A) weak adsorption or in a lamellar crystal, (B) strong adsorption by hydrogen bond formation.

金属表面におけるODAAm分子の配列状態をFig.4に模式的に示す。Fig.4(A)に示すような配列状態(弱い吸着状態あるいは層状結晶中)をとれば、ODAAm分子は重合開始および生長反応ともに好都合である。これに対し、強く吸着した分子(Fig.4(B))では、重合官能基($\text{C}=\text{C}$)に隣接するアミド基とAl製容器表面との強い相互作用(水素結合形成などによるアンカー効果)により官能基部分の運動の自由度が減少し、重合開始反応が強く抑制されると考えられる。

3.2 ヘプタデカ-2, 4-ジエン酸

HD-2, 4-DAは $100\sim 200^{\circ}\text{C}$ の範囲で効率的に熱重合するが、モル融解熱およびモル重合熱は試料量依存性を示した^{5),6)}。すなわち、極微量量の試料を用いた場合には、Fig.5に示すように融解熱が増大する傾向を示し、2回目以降の昇温、あるいは容器中に封入してから長時間放置し、試料が容器表面にあらかじめ十分に吸着(または塩を形成)した後に測定した場合には、Fig.7(A)に示すごとく減少した。一方このモノマー分子は $\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}$ グループと COOH 基が直接結合しているために、重合反応と並行して 150°C 付近から脱 CO_2 反応を引き起こし(発生ガスのTG/FT-IRおよび残渣のIRスペクトルから確認)⁹⁾、DSCによる熱重合の定量的な研究を若干妨害することがわかった。そこで、ODAAmの場合と同様に、 γ 線をあらかじめ照射してフリー・ラジカルを発生させて重合開始反応を速やかに起こさせることにより、HD-2,4-DA分子の熱重合に対する金属表面の影響を解明しよう

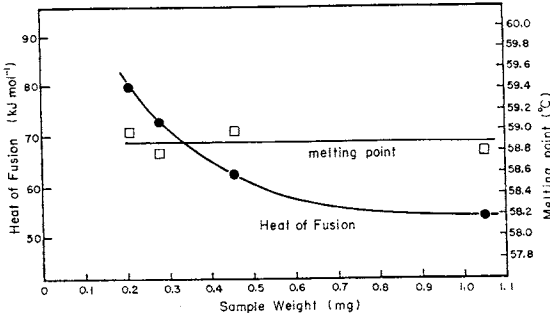


Fig. 5 Effect of sample weight on the molar heat of fusion and melting point for HD-2, 4-DA: DSC 20, 5°C min⁻¹, Al pan.

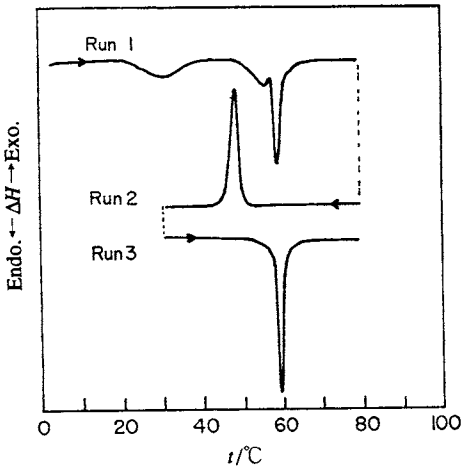


Fig. 6 Effect of γ -ray irradiation on the melting behavior of HD-2, 4-DA: DSC20, 5°C min⁻¹, γ -ray of 3 Mrad in liq. N₂.

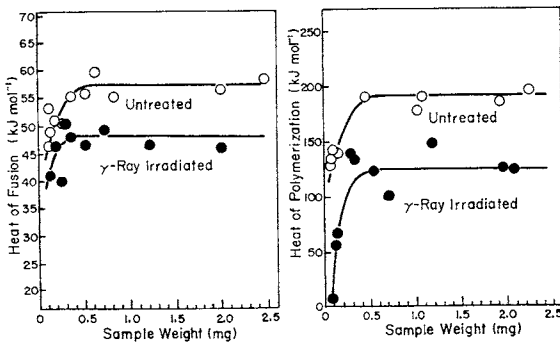


Fig. 7 Effect of γ -ray irradiation on the molar heat of fusion and molar heat of polymerization of HD-2, 4-DA: DSC20, 5°C min⁻¹, Al pan, γ -ray of 3 Mrad in liq. N₂.

と試みた。

Fig. 6に γ 線照射試料のDSC曲線を示す。低温側に新しいブロードなピークが現れたが(Run1), 再度の昇温曲線(Run3)には観察されなかった。また室温で γ 線を照射した場合には1本のピークしか現れなかった。したがって、低温側ピークは、液体窒素中に急冷凍結して γ 線照射したことにより、一部の試料の分子配列が変化したこと起因すると思われる。Fig. 7(A)と(B)にモル融解熱とモル重合熱をそれぞれ未照射の場合と比較して示す。 γ 線照射試料では、表面効果がほとんど現れないと思われる0.5~2.5mg領域においても、融解熱が約80%に低下し重合熱は約70%に減少した。この結果から、液体窒素から取り出してDSCセル中で加熱融解する過程で約20%のモノマー分子は重合し、さらに熱重合開始までに約10%重合したものと推定される。極微量試料の場合、実測されるモル重合熱の低下が著しいのは、金属表面に吸着あるいは塩を形成して、またはその影響により、分子の配列・充填状態が強く規制されているモノマー分子⁶⁾を、 γ 線照射により生じたラジカルが、通常の熱重合温度領域においても重合させることができなかったことによるとと思われる。なお、HD-2,4-DAの熱重合は脱CO₂反応を伴うので⁶⁾、熱重合が抑制されたか否かを確認することを試みなかった。したがって、現時点では幾分確実性に欠けるが、HD-2,4-DAの場合は、前述のODAAmとは異なり、重合反応に対する固体表面の影響は重合開始と生長の両素反応の抑制であると結論される。

4. 結論

金属表面と強い相互作用(化学吸着または塩を形成)をする極性基に隣接して重合官能基をもつ両親媒性モノマーの熱重合反応は、極性基のアンカー効果により重合官能基の熱運動の自由度が拘束されるので、著しく抑制される。 γ 線照射によりフリー・ラジカルを反応系に導入して重合開始反応を有効に引き起こし、DSC曲線から求めた重合熱を未照射試料のそれと比較して検討したところ、金属表面はビニル化合物の付加重合に対し、生長反応よりもむしろ開始反応に主として影響を及ぼすことがわかった。一方、ジアセチレン基を含む長鎖脂肪酸では、開始反応と生長反応の両方が表面効果により抑制されると考えられる。

5. 謝辞

本研究を行うにあたり、有益な御助言をいただいた埼玉大学名誉教授福田清成先生に深く感謝致します。本研究は原研施設利用共同研究(一般研究)として遂行された。

文 献

- 1) Y. Shibasaki and K. Fukuda, *Thermochim. Acta* **123**, 191 (1988).
- 2) 柴崎芳夫, 熱測定 **15** (4), 163 (1988).
- 3) Y. Shibasaki and K. Fukuda, *Thermochim. Acta* **183**, 199 (1991).
- 4) K. Takamizawa and Y. Urabe, *Chem. Lett.* **1990**, 63.
- 5) 柴崎芳夫, 吉村江美子, 福田清成, 西本右子, 高分子学会予稿集 **41**, 203 (1992).
- 6) Y. Shibasaki, K. Fukuda and Y. Nishimoto, *J. Thermal Anal.*, in press.
- 7) D. A. Outka, J. Stöhr, J. P. Rabe and J. D. Swalen, *J. Chem. Phys.* **88**, 4076 (1988).

要 旨

極性基に近接して異なる重合官能基(C=CまたはC≡C-C≡C)を含む2種の両親媒性化合物の付加重合に対する固体表面の影響を研究した。付加重合においては、固体表面は開始反応および生長反応、またはいずれか一方、に影響を及ぼし、重合の促進または抑制が引き起こされる。本研究では、マイクロDSC測定におけるγ線照射後効果重合と熱重合を比較して、N-オクタデシルアクリルアミド(ODAAm)とヘプタデカ-2,4-ジエン酸(HD-2, 4-DA)の重合の抑制機構を検討した。ODAAmの重合においては、γ線を照射してフリーラジカルをあらかじめ生成させたときは容易に重合したので、表面効果により重合開始反応が主に抑制されることがわかった。HD-2, 4-DAの重合開始反応もまたCOOH基のアルミニウム表面への固定によって影響を受けると思われる。

国際会議のお知らせ

右記のように仏伊西地中海三国の国際会議が開催されます。関心のある会員は事務局までご連絡下さい。

Journées Méditerranéennes
de calorimétrie et d'analyse
Thermique

J.MED.CAT.93

CORTE - 12 au 16 Sept. 93
CORSE - FRANCE