元素分析値 (図 4) でも 30% 減量点より炭素はほぼ一定率で増加するに対し、窒素は急増し、酸素は急減している。

以上のことより 238~320°C 間では、DMU のメチロール基の縮合反応 (反応 2) によって生じたエーテル基が熱分解してメチレン基となる反応が起こっていると考えた。

また 30% 減量点で 1025 cm⁻¹ (エーテル) のショルダーとして残っていた OH も 40% 減量点で消失していることから、少量残留していたメチロール基も縮合または脱ホルムアルデヒド反応を起こしたものと思われる。

減量の激しい 60% 減量点 (348°C) 付近より、IR においてシアマル酸の鋭い特性吸収が現われはじめ 80% 減量点 (508°C) で消失した。MMU の場合と同様に IR によりシアマル酸含量を測定し表 2 に示した。60% 減量点で反応 (4), (5) が最も激しく起こっていると考えられる。元素分析値 (図 4) では、この減量域では窒素が急減し、炭素は一定率で増加し、酸素は徐々に増加することから尿素骨格の分解を示している。

表 2 DMU の加熱変化物中のシアマル酸含有率

減量率 (%)	温度 (°C)	含有率 (%)
60	348	27.0
65	360	20.6
70	380	12.4

それゆえ 320~400°C 間の激しい減量は、DMU の縮合物の熱分解反応と考えられ、MMU の場合と同様、尿素骨格の分解によりシアマル酸を生成した。320°C にピークを示す発熱については、その原因を究明し得なかったが、熱分解反応の激しい温度域であるため 2 次的な反応 (分解物の 2 次的反応) によるものではないかと思われる。

(昭和 38 年 11 月, ゴムおよび高分子研究発表会一部講演)

(昭和 40 年 10 月, 第 11 回化学系学協会連合講演会一部講演)

御教示を得た大阪ワニス東京研究所長三原一幸博士, 工学院大学教授横山正明博士に, また全面的御援助を得た武蔵工業大学教授茂木今朝吉博士, 藤代暁子氏に深謝致します。

示差走査熱量計によるジアリルフタレート樹脂の硬化反応の研究

(昭和 41 年 4 月 18 日 受理)

神戸 博太郎・柴崎 芳夫^{*1}

あらかじめ種々の程度にゲル化させたジアリルフタレート樹脂が硬化する際の重合熱を示差走査熱量計を用いて測定した。ジアリルフタレート樹脂の硬化過程には、140°C および 200°C 付近に二つの発熱ピークがあらわれた。ゲル化が進んだ試料では二つのピークとも高温側にずれた。赤外吸収スペクトルの 1660 cm⁻¹ と、1600 cm⁻¹ の吸光度比の変化から、低温側にあらわれる発熱ピークの前後で残留する二重結合の減少した量を求め、ピーク面積から、実際に反応したアリル基 1 個当りの発熱量を計算すると 19.4 kcal/mol となった。このピークの位置は昇温速度が速くなると高温側にずれ、発熱量は減少した。高温側のピークは、なお残留するアリル基の反応に基づくものであるが、単量体の蒸発による吸熱ピークと重なるので、反応熱の測定はできなかった。

1 緒 言

ジアリルフタレート (DAP) 樹脂は電気的性質、特に誘電特性がよいので、レーダードームなどに使われているが、その物理的性質は重合度および重合方法によって大きく変化する。Simpson^らは DAP 樹脂を化学的に加水分解させて、残留二重結合を定量し、分子構造と、枝分れの度合いを調べた。Gordon²⁾, Spurr^らは赤外吸収スペクトルの変化を定量的に追跡して、残留二重結合の割合とゲル化点の関係を求め、また重合初期の活性化エネルギーとして 15.9 kcal/mol という値を得ている。Clampitt^ら⁴⁾は示差熱分析装置を用いて、トリアリルシアヌレート樹脂の

重合反応を研究し、硬化過程が 2 段階に進むことを見出し、その反応熱を測定した。

著者らは、示差走査熱量計 (Differential Scanning Calorimeter, 以下 DSC と略記する), 赤外線分光光度計および熱天秤を用い、DAP 樹脂の硬化過程を研究し、その反応熱を測定した。

2 実 験

2.1 試 料

試料はあらかじめ種々の程度まで重合させてゲル化したものを用いた。減圧下で 1 回蒸留した単量体を約 0.5 ml ずつ小さなガラス管に入れ、十分に脱気してから真空に封じ切り、最初の 4 時間は 80±2°C で加熱し、それ以後は 90~95°C で加熱してゲル化度の異なる DAP 樹脂のプレポリマー試料を合成した。なお重合触媒として 2% の過酸化ベンゾイルを加え、室温で透明になるまで十分にかきまぜた。各試料の不飽和度は後に述べるように赤外 (IR) 吸収スペクトルにより測定した。

2.2 装置および測定方法

2.2.1 示差走査熱量計 Perkin-Elmer 社製の DSC-1 型を用いた。本装置を用いることにより、描かれたピーク面積から直

*1 Hiroto KAMBE, Yoshio SHIBASAKI 東京大学宇宙航空研究所: 東京都目黒区駒場町。

1) W. Simpson, T. Holt, R. J. Zeite, *J. Polymer Sci.*, 10, 489 (1953).
2) M. Gordon, *J. Chem. Phys.*, 22, 610 (1954).
3) R. A. Spurr, B. M. Hanking, J. W. Rowen, *J. Polymer Sci.*, 37, 431 (1959).
4) B. H. Clampitt, D. E. German, F. R. Galli, *J. Polymer Sci.*, 27, 515 (1958); *ibid.*, 28, 438 (1959).

ちに発熱量または吸熱量を算出することができる。直径 5 mm, 深さ 1 mm, 肉厚 0.1 mm のアルミニウム製のカップに試料を入れ、同じ肉厚のアルミニウム板をかぶせて成型器を用いて固く蓋をし、DSC 装置により約 30 ml/min の流速の窒素気流中で種々の昇温速度で加熱し、試料に流入する熱量の温度変化を測定、記録した。1 回に用いる試料は 10~15 mg である。室温で液状の試料の場合は、KBr の結晶を 100 メッシュ程度に粉碎して担体としてカップに入れ、その上に試料を滴下して KBr 粒子の間に試料を保持させてから蓋をした。ゼリー状のもの、または固体を削って粉末状にしたものは、担体を入れずにそのままカップに入れて蓋をした。昇温速度は 1°C/min から 16°C/min の間で変えたが、多くは 4°C/min の昇温速度で 70°C から 250°C の温度範囲で測定した。

2・2・2 熱天秤 用いた熱天秤は神戸ら⁵⁾が試作したもので、タングステンのパネ秤の伸びを差動トランスを用いて検出し、自記させるものである。1 回に用いる試料は 10 ± 0.4 mg である。昇温速度は 2°C/min および 4°C/min で室温から 550°C までの重量減少を測定した。

2・2・3 赤外吸収スペクトル 赤外分光光度計は島津製作所製の IR-27 型を用いた。液体の試料は液体セルを用い、またゼリー状および固体粉末状の試料は KBr 錠剤法によって、IR スペクトルを測定した。

3 結果と考察

3・1 DAP 樹脂の不飽和度

重合時間による DAP 樹脂試料の IR スペクトルの変化を図 1 に示す。各試料の不飽和度は、 1660 cm^{-1} の炭素-炭素二重結合の伸縮振動の吸光度と、 1600 cm^{-1} の芳香環の骨格振動の吸光度との比 ($U = D_{1660\text{ cm}^{-1}}/D_{1600\text{ cm}^{-1}}$) を測定し、単量体の吸光度比 (U_0) に対する試料の吸光度比 (U_t) の % で表わした。なお吸光度は図 1 に破線で示したように、基準線を引いて記録紙上から入射光強度 I_0 と透過光強度 I とを測定し、 $D = \log(I_0/I)$ で求めた。

重合時間による試料の不飽和度の減少の仕方を図 2 に示す。図中の数字は試料番号を示す。

図 2 重合時間による DAP 樹脂試料の不飽和度の減少
(図中の数字は試料番号を示す)

図 3 DAP 樹脂の DSC 曲線^{a)}

試料: No. 6, 昇温速度: 4°C/min, 試料の重量: 13.2 mg, 感度: 4 mcal/full scale

a) 低温側ピークの乱れは樹脂の硬化によって容器との接触状態が変化するために生ずるものである。

温速度 4°C/min で測定した DSC 曲線を図 3 に示す。図 3 からわかるように、二つの発熱ピークが現われる。第 1 ピークは 92°C から発熱が始まり、137°C に頂点をもち 160°C で終る。第 2 ピークは 176°C から始まり、210°C 付近で頂点に達し、240°C で終る。図 3 に示した鎖線を基準線と考えて、それぞれの面積を測定すると、第 1 ピークの面積は第 2 ピークの面積の約 4 倍であった。Simpson ら¹⁾ および神戸、柴崎ら⁶⁾ の DAP 樹脂のプレポリマーの加水分解と、IR スペクトルの研究によれば、図 4 に示すように、DAP は重合に際して単量体のうち約 1/3 は 2 個のア

図 1 重合時間による DAP 樹脂の IR スペクトルの変化
(No. は図 2 を参照)

3・2 DAP 樹脂の DSC 曲線

DAP 樹脂の No. 6 試料 (ゼリー状, 不飽和度 62.5%) の昇

図 4 DAP 樹脂の構造

5) 神戸, 五十嵐, Aeronautical Res. Inst., Univ. of Tokyo, Report, No. 376 (1963).

6) 柴崎, 山田, 土屋, 神戸, 第 14 回高分子学会年會講演 (1965).

リル基が環状に反応して主鎖につながり、残り約 2/3 は 1 個のアリル基だけが反応して、もう一つのアリル基は未反応のまま主鎖に吊り下がっているような構造になっている。そしてアリル基が 15 ないし 20 個連らなって 1 本の分枝をつくり、ゲル化が進むと分枝の平均の長さはあまり増加しないで、枝の数がしだいに増加することがわかっている。したがって、本研究で得られた DSC 曲線の二つのピークには、プレポリマー中に残留する単量体の重合による発熱と、吊り下がっている未反応のアリル基の橋かけ反応による発熱とが関与しているものと考えられる。

Spurr ら³⁾の研究によると、2% の過酸化ベンゾイルを触媒として DAP 樹脂を 60°C、80°C あるいは 95°C で重合させると、数時間で不飽和度の減少がきわめて遅くなり、やがて平衡値に達する。いったん平衡に達した試料を更に高温に加熱すると、再び硬化反応が進行して不飽和度が減少する。

ある程度重合反応が進行してゲル化したとき、残留する二重結合の大部分は、前述の枝分れた炭素-炭素主鎖から吊り下がっている形のアリル基である。一方、ゲル化が進行すると未反応の単量体が樹脂中を拡散し難くなる。そこで反応速度が急激に低下し、発熱が第一のピークを形成するのである。しかし、より高温になると、樹脂中の単量体の拡散速度は大きくなり、また吊り下がっているアリル基の運動も活発になるので、反応速度が再び増加し、第 2 ピークが現われるのであろう。250°C 付近になると、反応できる残留二重結合が減少し、再び発熱量が少なくなり、第 2 ピークは終る。

3.3 不飽和度による DSC 曲線の変化

不飽和度の異なる試料について、4°C/min の昇温速度で DSC 曲線を測定し図 5 がえられた。No. 1 から No. 4 までの試料で基準線が大きく変化するのは、試料が粘稠液体であるため、加熱する間に単量体および低重合度のものが、アルミニウム製の容器と蓋とのわずかな間隙から流出するためである。ゼリー状の No. 5 から、針がささらないほど硬くなった No. 12 までの各試料で

図 5 DAP 樹脂の不飽和度による DSC 曲線の変化

昇温速度: 4°C/min, 感度^{a)}: 4 mcal/full scale, 試料の重量: 10~15 mg
(図中の数字は試料番号を示す)

a) No. 11 と No. 12 は、感度が 2 mcal/full scale である。

は、基準線はほとんど変化しなかった。第 1 ピークの頂点の温度は、試料の不飽和度が低下するほど高温側にずれ、単位重量当りのピーク面積は小さくなる。180°C から 240°C にかけて現われる第 2 ピークは非常に複雑な挙動を示す。ピークの頂点の位置は、第 1 ピークと同様に不飽和度が低くなると高温側にずれる。それと共に、No. 7 の試料までは発熱側に現われていたピークが、ゲル化が進んで硬い固体に変化するにしたがって、吸熱側にあらわれるようになる。この吸熱ピークは、DSC 曲線にかなりの乱れを伴うことから、低分子物質の蒸発によるものと思われる。これらの試料の重量減少を、昇温速度 4°C/min で窒素気流中で測定して得た微分熱重量 (DTGA) 曲線を、図 6 に示す。これより、DTGA 曲線の低温側ピークは単量体の蒸発によるものであることがわかる。DTGA 曲線の低温側ピークの終る 230°C までの重量減少は、No. 1 では 24%, No. 3 では 22%, No. 6 では 14%, No. 11 では 11% である。図 5 と図 6 とを見比べると DSC 曲線の第 2 ピークは重量減少速度が最も低下した温度領域に対応しているように見えるが、DSC の温度と熱天秤の温度とは測定条件が違うので、±10°C 程度のずれがあるものと思われる。また DSC の場合には、アルミニウム容器中に試料が封入されているので、単量体の蒸発する温度が高温側にずれたとも考えられる。したがって、DSC 曲線の吸熱ピークと DTGA 曲線の低温側ピークが対応すると考えるのが妥当であろう。

図 6 DAP 樹脂の DTGA 曲線

昇温速度: 4°C/min, 雰囲気: 窒素気流中, 試料の重量: 10±0.4 mg

—: 単量体, — —: No. 1, — · —: No. 3,
- - -: No. 6, — · —: No. 11.

試料が液体またはゼリー状であまりゲル化の進んでいない場合には、第 1 ピークでゲル化する。ゲル化が更に進み網目が密になると、いったん反応速度が低下する。より高温になると単量体または残留したアリル基が動きやすくなり、再び反応が進んで第 2 ピークが現われる。それと同時に、180°C から 240°C 付近で未反応単量体の蒸発による重量減少が起こるので、ゲル化の進行に伴う発熱と単量体の蒸発による吸熱とが、たがいに打消し合う。No. 1 から No. 4 までの試料では、No. 6 または No. 7 の試料に比べて第 2 の発熱ピークがあまり大きくないのは、そのためであろう。一方、No. 8 から No. 12 程度までゲル化が進行した試料では、未反応単量体の量も少なく、また架橋密度も高い。したがって高温まで加熱したときゲル化した網目構造の中にとり残されている単量体の蒸発による吸熱の方が、残留二重結合の反応による発熱に比較して強く現われるため、みかけ上吸熱ピークになるのであろう。同一の昇温速度で加熱したとき、アルミニウム容

器から蒸発する温度が高温側にずれるのは、樹脂が硬化すると、樹脂中に残存する単量体などの低分子物質の拡散速度が遅くなるためと考えられる。

二つのピークの面積を測定し、試料の単位重量当りの面積と、IR スペクトルから求めた不飽和度との関係を図7に示す。点はかなりばらつくが、第1ピークの面積は不飽和度に対してほぼ直線関係にある。第2ピークは不飽和度の減少に伴って発熱（正の面積）から吸熱（負の面積）に変わり、逆S字型に変化する。この図から、不飽和度が20%になると第1、第2ピークとも面積がゼロになることが推測される。すなわち、約20%のアリル基が網目構造の籠の中に閉じこめられて反応できずに残留する。しかし、昇温速度が変われば、反応できないで残るアリル基の割合も変化するとと思われる。

図7 DAP樹脂の不飽和度とDSCピーク面積との関係^{a)}

○：第1ピーク 感度：4 mcal/full scale

△：第2ピーク 試料の重量：10~15 mg

a) 同一不飽和度に2個の点がある場合には●と▲とが対応する。

3.4 重合熱の測定

昇温速度 4°C/min で 70°C から 160°C まで加熱して得られた DSC 曲線の第1ピーク面積と、160°C まで加熱したものを急冷してとり出した試料の不飽和度の変化量から、第1ピークにおけるアリル基の二重結合の重合熱を求めた。アリル基の二重結合1個当りの発熱量 ΔH は次の式で計算される。

$$\Delta H = \frac{M}{2} \left(\frac{100 A k}{m_0 \Delta x} \right)$$

ここで M は DAP の単量体の分子量 (246)、 A はピーク面積 (cm^2)、 m_0 は初期重量 (mg)、 Δx は不飽和度の変化量 (%), k は DSC 曲線のピーク面積と発熱量の換算係数 (mcal/cm^2) である。スズの融点 (231.8°C) における融解の潜熱 (14 kcal/g) から求めた換算係数 k の値は、 $k = 23.35 \text{ mcal}/\text{cm}^2$ であった。各試料について、アリル基1個当りの重合熱を測定した値を表1に示す。このうち異常に発熱量の大きな No. 8 と、小さすぎる No. 12 の値を除いて、算術平均すると、実際に重合反応に関与した DAP 樹脂の発熱量は 157.3 cal/g であった。また、アリル基の炭素-炭素の二重結合1個当りの重合熱の平均値は 19.4 kcal/mol となる。Clampitt ら⁴⁾ が示差熱分析により、トリアリルシアヌレートに対して求めた第1段のゲル化の発熱量は、156 cal/g であった。トリアリルシアヌレートの分子量は 249 であり、DAP は 246 であるから、Clampitt らも述べているように、トリアリルシアヌレートの硬化の第1段では三つのアリル基のうち、2 個だけ反応すると考えると、分子1個当りの発熱量は本研究の値と

表1 アリル基の重合熱

$k = 23.35 \text{ mcal}/\text{cm}^2$ (DSC の換算係数)

試料 No.	重量 m_0 (mg)	第1ピークの面積 A (cm^2)	試料の不飽和度 (%)	不飽和度の変化 Δx (%)	反応した DAP 樹脂の発熱量 (cal/g)	アリル基1個当りの発熱量 ΔH (cal/C=C)
1	12.8	23.7	100.5	34.3	123.4	15,220
1 ^{a)}	13.5	28.9	100.5	34.3	142.4	17,550
2	10.8	20.3	91.2	29.2	147.7	18,160
3	10.1	16.3	75.5	31.5	117.1	14,430
4	15.1	17.8	81.4	13.5	195.4	24,100
4 ^{a)}	17.0	17.6	81.4	13.5	175.5	21,650
5	15.5	26.5	64.2	20.7	187.8	23,300
6	15.1	24.6	62.5	20.5	181.5	22,400
7	16.1	28.8	56.7	25.7	160.5	19,800
8	15.5	28.1	48.2	12.5	331.0	40,700
8 ^{a)}	15.5	28.1	48.2	9.3	429.0	52,900
9	14.3	21.2	49.7	18.3	185.0	22,850
10	13.5	13.2	41.0	17.7	126.2	15,570
11	4.0	2.1	34.6	8.3	145.2	17,800
12	8.0	0.2	27.2	8.9	12.8	1,580
平均値 ^{b)}					157.3	19,400

a) 再現性を調べた。

b) No. 8 と No. 12 を除いた算術平均値。No. 8 は不飽和度の測定誤差により通常のものに比べて約2倍の値になった。また No. 12 は発熱量が少なく、ピーク面積の測定誤差により他に比べて約 1/10 の値になったので除外した。

よく一致する。

3.5 昇温速度による DSC 曲線の変化

DAP 樹脂の発熱は、硬化過程におけるアリル基の重合反応による発熱であるから、結晶の転移または融解などとは異なり、反応速度が比較的遅いので、DSC 曲線のピークの現われる温度およびピーク面積は、昇温速度に大きく影響されると思われる。そこで、DAP No. 6 を試料として用い、1°C/min, 2°C/min, 4°C/min, 8°C/min, 16°C/min の5種の昇温速度で DSC 曲線を測定

図8 昇温速度による DSC 曲線の変化

試料：DAP No. 6, 試料の重量：10~15 mg, 感度：4 mcal/full scale

図9 昇温速度と第1ピークの温度の関係

した。図8に昇温速度によるDSC曲線の変化を示す。昇温速度が大きくなるとピークの高さは高くなり、同時にピークの頂点は高温側にずれた。ピーク頂点の温度に対して昇温速度の対数をプロットすると図9に示したように、きれいな直線に乗ることがわかった。また昇温速度によるピーク面積の変化を表2に示す。第1ピークの面積すなわち、発熱量は、昇温速度が大きくなると減少するが、それほど著しいものではない。第2ピークは基準線の引き方による面積の測定誤差が大きく、また単量体の蒸発と硬化に伴う体積収縮によるDSCセルと、試料容器との接触面積の変動による曲線の乱れが大きく、データのばらつきが著しいので、昇温速度の影響は明らかでない。いずれにしても、1°C/minから8°C/minの間の昇温速度であれば、十分に反応熱を測定し得ることがわかった。

表2 昇温速度によるピーク面積の変化

試料: DAP No. 6 感度: 4 mcal/full scale

昇温速度 (°C/min)	ピーク 番号	ピーク面積 (cm ² /mg)	発熱量 (cal/g)	ピーク面積 の比率 (%)
1	1	2.08	35.20	78.6
	2	0.57	9.57	21.4
2	1	1.96	33.15	89.3
	2	0.24	3.98	10.7
4	1	1.91	32.20	71.3
	2	0.77	13.00	28.7
8	1	1.88	31.81	91.5
	2	0.18	2.96	8.5
16	1	1.65	27.90	80.5
	2	0.49	6.77	19.5

ポリエステル混合系のエステル交換反応の示差熱分析

(昭和41年4月16日受理)

清 造 剛*1・柏原 秀紀*1・今村 力造*2

2種類のポリエステルを混合して加熱溶融すると、エステル交換反応を起こしてブロックコポリマーを生成するが、その変化の過程を主として示差熱分析法により追跡した。供試したポリエステルはポリエチレンテレフタレートとポリエチレン-1,2-ジフェノキシエタン-*P, P'*-ジカルボキシレートである。通常の融点測定の結果では、その混合比が1:1に近いほど融点降下に時間を要し、その平衡到達融点も低下するが、同じ組成のランダムコポリマーの融点よりも高い値が得られた。示差熱測定の結果、ポリマーの混合状態によって示差熱曲線の結晶化ピークや融解ピークの位置や形状に相異が認められた。また交換反応の進行に伴いおのおのホモポリマーの融解ピークは次第に低温側に移行し、その後一方のピークが消失するが、その場合ランダムコポリマーにおいて結晶する成分がこのブロックコポリマーにおいても支配的であった。またサーモグラムの結晶融解ピークの肩の広がり方からマイナー成分のポリマー連鎖が細分化する過程が推定される。

1 緒 言

ポリエステルを混合して加熱溶融すると、エステル交換反応を起こしてブロックコポリマーを生成することが知られているが、ポリエチレンテレフタレートとポリエチレンセバケートを供試して研究した Charch ら¹⁾は、その過程を図1のように示している。

すなわち、最初の段階では一方のポリマー鎖中に他方のポリマー鎖が大きなブロック状に入り、中間段階ではそれがより小さなブロック状となり、最終の平衡に達した状態ではランダムコポリマーとなる。しかし、モノマーを共縮合させることによって得られるコポリマーと比較するとより高い融点を示すことは図にみられるとおりである。

ポリエステル系のブロックポリマーの合成にエステル交換反応を利用することは有力な手段である。しかし研究も少なく、詳細な知見を欠く、本研究はこのようなエステル交換反応の進行の過程を主として示差熱分析法を用いて追跡し、ブロックポリマー生

図 1

成の過程を検討した。供試したポリエステルは、ポリエチレンテレフタレート (Tと略す) とポリエチレン 1,2-ジフェノキシエタン-*P, P'*-ジカルボキシレート (Bと略す) である。

*1 Tsuyoshi KIYOTSUKURI, Hidetoshi KASHIWABARA 京都大学工学部高分子化学教室: 京都市左京区吉田泉殿町。

*2 Rikizo IMAMURA 京都工芸繊維大学繊維学部繊維化学教室: 京都市北区大將軍坂町。

1) W. H. Charch, J. C. Shivers, *Text. Res. J.* 29, 538 (1959).