— 論 文 —

(日本化学会誌, 1985, (1), p. 101~105)

© 1985 The Chemical Society of Japan

2-(アミノまたはアニリノ)-4-アルコキシ-6-イソプロ ペニル-1,3,5-トリアジンの合成と重合

(1984年7月4日受理)

結城康夫*・国貞秀雄・小谷一郎・白木利昌・永井久芳

新しい型のイソプロペニル-1,3,5-トリアジンとして, *N*-アミジノ-*O*-アルキルイソ尿素類と塩化メタクリロイルとの反応により, 2-アミノ-4-(メトキシ [1], エトキシ [2])-6-イソプロペニル-1,3,5-トリアジンおよび 2-アニリノ-4-(メトキシ [3], エトキシ [4])-6-イソプロペニル-1,3,5-トリアジンを合成した。またビグアニドと塩化メタクリロイルとの反応により 2,4-ジアミノ-6-イソプロペニル-1,3,5-トリアジン [5] を合成した。

アゾビスイソブチロニトリルを開始剤, ジメチルスルホキシドを溶媒として [1]~[5] の単独重合, またスチレン, メタクリル酸メチル, アクリル酸メチル (M_1) をコモノマーとする共重合を行ない, 共重合パラメーター (r_1, r_2, Q_2, e_2) を求めた。

[1]~[4] ではいずれをコモノマーとしても $r_1 < 1, r_2 > 1$ の結果を得た。重合性について考察した。またホモポリマーおよびメタクリル酸メチル, アクリル酸メチルとのコポリマーにつき示差走査熱量計によりガラス転移温度を決定した。その結果ガラス転移温度は以下の順で高くなった。

コポリマー [5] > [1] > [2] > [3] > [4],

1 緒 言

2,4-ジアミノ-1,3,5-トリアジン類はビグアニドとカルボン酸誘導体との反応により合成される¹⁾。この方法により置換ビグアニドと塩化メタクリロイル, 塩化アクリロイルとの反応により, 種々の 2-アミノ-4-(置換アニリノ)-6-(イソプロペニルまたはビニル)-1,3,5-トリアジンが合成され, その重合性が検討されてきた^{2)~7)}。これらのグアナミン (2,4-ジアミノ-1,3,5-トリアジン) 型とは異なるモノマーとしては Coscia ら⁸⁾による 2,4-ジヒドロ-6-イソプロペニル-1,3,5-トリアジンおよび 2,4-ジメチル-6-ビニル-1,3,5-トリアジン, 瀬尾ら⁹⁾による 2-アミノ-4-フェニル-6-

(イソプロペニルまたはビニル)-1,3,5-トリアジン, 2,6-ジフェニル-6-イソプロペニル-1,3,5-トリアジンの合成と重合が報告されている。

ここでは新しい型のトリアジンモノマーとして, 従来ビグアニド合成の前駆体として研究^{10)~12)}されて来た *N*-アミジノ-*O*-アルキルイソ尿素類と塩化メタクリロイルとの反応により 2-アミノ-4-アルコキシ-6-イソプロペニル-1,3,5-トリアジンの合成を検討した。ついでその単独重合ならびに共重合について検討した。また 2,4-ジアミノ-6-イソプロペニル-1,3,5-トリアジンについてもメタクリル酸メチル, アクリル酸メチルとの共重合を行ない, アルコキシ体と比較検討することとした。

本報告で用いたモノマーはつぎの5種である。

2 実 験

2.1 *N*-アミジノ-*O*-アルキルイソ尿素類

N-アミジノ-*O*-メチルイソ尿素塩酸塩: 文献¹²⁾にしたがいシアノグアニジンと塩化亜鉛をメタノール中還流反応させ錯塩を得た。これを加水分解して合成した。収率 53.9%, mp 156°C (文献値¹⁰⁾ 158°C)。

N-アミジノ-*O*-エチルイソ尿素塩酸塩: 文献¹²⁾にしたがい前項と同様にして合成した。収率 49.8%, mp 160°C (文献値¹⁰⁾ 167°C)。

N-フェニルアミジノ-*O*-メチルイソ尿素塩酸塩: *N*-シアノ-

名古屋工業大学高分子工学科, 466 名古屋市昭和区御器所町

- 1) E. M. Smolin, "s-Triazines and Derivatives", Interscience Publishers (1959) p. 226.
- 2) C. G. Overberger, S. L. Shapiro, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 1061 (1954); C. G. Overberger, F. W. Michelloti, *ibid.*, **80**, 988 (1958).
- 3) 結城康夫, 高分子, **21**, 358 (1972).
- 4) Y. Yuki, T. Kakurai, T. Noguchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **43**, 2123 (1970).
- 5) 古田光和, 結城康夫, 長野正満, 高分子化学, **28**, 766 (1971).
- 6) 結城康夫, 六鹿広文, 鬼頭鏡貴, 高分子論文集, **36**, 385 (1979).
- 7) 瀬尾利弘, 金井俊孝, 加倉井敏夫, 日化, **1981**, 1013.
- 8) A. T. Coscia, R. L. Kugel, J. Pellon, *J. Polym. Sci.*, **55**, 303 (1961).
- 9) 瀬尾利弘, 法元琢也, 加倉井敏夫, 日化, **1982**, 485.

10) 河野賢太郎, 大戸敬二郎, 日化, **82**, 1672 (1961).

11) 河野賢太郎, 大戸敬二郎, 有合化, **20**, 649 (1962).

12) 長坂英樹, 市川英一, 大戸敬二郎, 有合化, **24**, 588 (1966).

No	R'	R
[1]	H	CH ₃
[2]	H	C ₂ H ₅
[3]	C ₆ H ₅	CH ₃
[4]	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅

N'-フェニルグアニジンをを用いて前項と同様に合成した。収率 28.5%, mp 135°C。

N-フェニルアミジノ-*O*-エチルイソ尿素塩酸塩: *N*-シアノ-*N'*-フェニルグアニジンをを用いて前項と同様に合成した。収率 51.8%, mp 128°C。

2.2 モノマー合成

2-アミノ-4-メトキシ-6-イソプロペニル-1,3,5-トリアジン [1]: *N*-アミジノ-*O*-メチルイソ尿素塩酸塩 30.4 g (0.20 mol) を水 40 ml に溶かし、水酸化ナトリウム 8.0 g (0.20 mol) を水 10 ml に溶かして加え、さらにアセトン 400 ml を加えた。0~5°C に冷却し、かきまぜながら塩化メタクリロイル 10.4 g (0.10 mol) を加えた。2時間後、水酸化ナトリウム 8.0 g (0.20 mol) と塩化メタクリロイル 10.4 g (0.10 mol) を加えた。一昼夜放置後、ろ別し、ろ液を濃縮して [1] 16.1 g (収率 48.4%) を得た。メタノールから再結晶した。mp 107°C。

UV $\lambda_{\text{EtOH}}^{\text{max}}$ nm (ϵ): 224 (18000), 270 s (2500)

¹H-NMR (DMSO-*d*₆) δ (ppm): 2.07 (3 H, s, CH₃), 3.93 (3 H, s, OCH₃), 5.58 (1 H, s, =CH), 6.40 (1 H, s, =CH), 7.40 (2 H, s, NH₂)

分析値 C 50.27%, H 6.36%, N 33.89%

C₇H₁₀N₄O としての

計算値 C 50.59%, H 6.07%, N 33.71%

2-アミノ-4-エトキシ-6-イソプロペニル-1,3,5-トリアジン [2]: *N*-アミジノ-*O*-エチルイソ尿素塩酸塩 33.2 g (0.20 mol) を用い、前項と同様に塩化メタクリロイルと反応させ [2] 20.4 g (収率 56.2%) を得た。エタノールから再結晶した。mp 105°C。

UV $\lambda_{\text{EtOH}}^{\text{max}}$ nm (ϵ): 213 (19300), 270 s (2700)

¹H-NMR (DMSO-*d*₆) δ (ppm): 1.32 (3 H, t, CH₃), 2.07 (3 H, s, CH₃), 4.35 (2 H, q, OCH₂), 5.54 (1 H, s, =CH), 6.37 (1 H, s, =CH), 7.35 (2 H, s, NH₂)

分析値 C 53.34%, H 6.98%, N 31.44%

C₈H₁₂N₄O としての

計算値 C 53.32%, H 6.79%, N 31.09%

2-アニリノ-4-メトキシ-6-イソプロペニル-1,3,5-トリアジン [3]: *N*-フェニルアミジノ-*O*-メチルイソ尿素塩酸塩 22.8 g (0.10 mol) を用い、前項と同様に塩化メタクリロイルと反応させ [3] 9.9 g (収率 41.0%) を得た。メタノールから再結晶した。

mp 105°C。

UV $\lambda_{\text{EtOH}}^{\text{max}}$ nm (ϵ): 242 s (19300), 262 (23700), 304 s, (6100)

¹H-NMR (DMSO-*d*₆) δ (ppm): 2.13 (3 H, s, CH₃), 3.96 (3 H, s, OCH₃), 5.63 (1 H, s, =CH), 6.47 (1 H, s, =CH), 7.1~7.8 (5 H, m, C₆H₅), 10.09 (1 H, s, NH)

分析値 C 64.67%, H 6.05%, N 22.99%

C₁₃H₁₄N₄O としての

計算値 C 64.43%, H 5.82%, N 23.12%

2-アニリノ-4-エトキシ-6-イソプロペニル-1,3,5-トリアジン [4]: *N*-フェニルアミジノ-*O*-エチルイソ尿素塩酸塩 24.2 g (0.10 mol) を用い、前項と同様に塩化メタクリロイルと反応させ [4] 11.5 g (収率 45.2%) を得た。エタノールから再結晶した。mp 84°C。

UV $\lambda_{\text{EtOH}}^{\text{max}}$ nm (ϵ): 242 s (19300), 262 (24400), 304 s, (6100)

¹H-NMR (DMSO-*d*₆) δ (ppm): 1.36 (3 H, t, CH₃), 2.12 (3 H, s, CH₃), 4.45 (2 H, q, OCH₂), 5.68 (1 H, s, =CH), 6.50 (1 H, s, =CH), 7.1~7.8 (5 H, m, C₆H₅), 10.12 (1 H, s, NH)

分析値 C 65.83%, H 6.39%, N 21.76%

C₁₄H₁₆N₄O としての

計算値 C 65.61%, H 6.29%, N 21.86%

2,4-ジアミノ-6-イソプロペニル-1,3,5-トリアジン [5]: 既報⁴⁾にしたがい、ビグアニドと塩化メタクリロイルから合成した。収率 58.0%, mp 252°C (文献値 251°C¹³⁾, 247°C¹⁴⁾)

¹H-NMR (DMSO-*d*₆) δ (ppm): 2.02 (3 H, s, CH₃), 5.38 (1 H, s, =CH), 6.20 (1 H, s, =CH), 6.57 (4 H, s, 2 NH₂)

2.3 重合

アゾビスイソプロピロニトリル (以下 AIBN と略記する) を開始剤とし、ジメチルスルホキシド (以下 DMSO と略記する) を溶媒として [1]~[5] の単独重合ならびに [1]~[4] (M₂) とスチレン (M₁) および [1]~[5] とメタクリル酸メチル、アクリル酸メチル (M₁) との共重合を行なった。[AIBN] = 1.5 × 10⁻³ mol/l, [M₁] + [M₂] = 0.36~0.39 mol/l として所定比で重合管に仕込み、脱気後封管として 60°C で所定時間重合させたのち、メタノールを沈殿剤としてポリマーを得た。重量法により重合率を求めた。また炭素、窒素の分析値からコポリマーの組成を求めた。

ポリマーの還元粘度 (η_{sp}/C) は DMSO を溶媒とし、濃度 0.2 g/dl で Ostwald 粘度計により 30°C で求めた。

2.4 ガラス転移温度 (*T*_g)

ホモポリマーおよびメタクリル酸メチル、アクリル酸メチルとのコポリマーの *T*_g は理学標準型 DSC を用い、試料量 8~10 mg, 昇温速度 20°C/min で測定し、交点法¹⁵⁾により決定した。

3 結果と考察

3.1 モノマー合成

モノマーの原料となる *N*-アミジノ-*O*-アルキルイソ尿素塩酸塩は長坂ら¹²⁾の方法により合成した。

13) 結城康夫, 大谷三夫, 高分子化学, 30, 275(1973).

14) J. T. Thurston, U. S. P., 2,461,943(1946); Chem. Abstr., 43, 3854(1949).

15) 神戸博太郎編, “熱分析”, 講談社 (1975) p.223.

これらの *N*-アミノ-*O*-アルキルイソ尿素塩酸塩を水酸化ナトリウムで中和し、塩化メタクリロイルと反応させ、目的とする2-(アミノまたはアニリノ)-4-アルコキシ-6-イソプロベニル-1,3,5-トリアジン [1]~[4] を合成した。これらのモノマーの構造は IR, ¹H-NMR, 元素分析により確認した。

また、ビグアニドと塩化メタクリロイルとの反応により 2,4-ジアミノ-6-イソプロベニル-1,3,5-トリアジン [5] を合成した。

¹H-NMR ではイソプロベニル基のメチルおよびメチレンプロトンが [1]~[4] では [5] にくらべていくぶん低磁場シフトした。さらに 2-アミノ-4-アニリノ-6-イソプロベニル-1,3,5-トリアジンの NMR を報告⁵⁾した。このモノマーの δ (ppm) (DM SO-*d*₆) は 2.10 (CH₃), 5.48 (=CH), 6.33 (=CH), 6.93 (NH₂), 9.37 (NH) であり、やはり [1]~[4] のイソプロベニル基の方が低磁場にシフトしている。また、[1] と [3], [2] と [4], [5] と 2-アミノ-4-アニリノ-6-イソプロベニル-1,3,5-トリアジンとをくらべると、アミノ基をアニリノ基にかえた方のイソプロベニル基の方が、低磁場にシフトすることがわかる。すなわちイソプロベニル基の低磁場シフトにおよぼす置換性の効果は以下の順であることがわかった。

なお、[1], [2] のアミノ基のプロトンは [5] のアミノ基のプロトンに比べ0.8ppmほど低磁場にシフトした。以上のことはアルコキシ基がアミノ基よりも電子求引性が高いことを示している。

3.2 重合

単独重合：AIBNを開始剤、DMSOを溶媒として [1]~[5] を単独重合させた。重合結果を表1に示す。[5] のホモポリマーは DMSO に不溶のため不均一系の重合となった。いずれも単独重合して白色粉末状のポリマーを得た。[5] にくらべ [1]~[4] の重合速度が大きく、とくに [3], [4] では重合速度が大きく、高粘度のポリマーが得られた。

Table 1 Homopolymerization of [1]~[5]

No.	[AIBN] (mmol/l)	[M] ₀ (mol/l)	Time (min)	Conv. (%)	η_{sp}/C^a (dl/g)	T_g^c (°C)
[1]	1.63	0.39	160	44.3	0.78	235
[2]	1.53	0.36	183	49.6	1.02	207
[3]	1.44	0.38	180	76.0	1.17	173
[4]	1.48	0.37	50	45.0	1.56	166
[5]	1.35	0.40	125	9.6	1.92 ^{b)}	— ^{d)}

a) $C=0.2 \text{ g/dl}$ at 30°C in DMSO.

b) $C=0.2 \text{ g/dl}$ at 30°C in formic acid.

c) By DSC at the heating rate of 20°C/min.

d) Not observed.

Fig. 1 Monomer-copolymer composition curves of [1] (M₂) with styrene (○), methyl methacrylate (●), and methyl acrylate (□) (M₁)

示差走査熱量計によりホモポリマーのガラス転移温度 (T_g) を求めたが [5] のホモポリマーでは観測されなかった。[1]~[4] のホモポリマーではメトキシ置換体の方がエトキシ置換体よりも高い T_g を示し、アミノ置換体の方がアニリノ置換体よりも高い T_g を示した。これはアミノ基の水素結合能などからみて妥当な結果と考えられる。

共重合：[1]~[4] とスチレン、メタクリル酸メチル、アクリル酸メチル (M₁) とを共重合させた。[5] についてはすでにスチレンとの共重合を報告⁴⁾したので、メタクリル酸メチル、アクリル酸メチル (M₁) とを共重合させた。重合率が5~10%となるように重合時間を調節した。いずれも白色のポリマーを得た。コポリマーの分析値からコポリマーの組成を求めた。モノマー反応性比 (r_1, r_2) は Fineman-Ross の方法より求めた。 r_1, r_2 を用いて描いた共重合組成曲線の一例を図1に示す。実験値はよく曲線上にのっている。

つぎにスチレンの $Q=1.0$, $e=-0.8$, メタクリル酸メチルの $Q=0.74$, $e=0.4$, アクリル酸メチルの $Q=0.42$, $e=0.60$ として Alfrey-Price の式から [1]~[5] の Q, e 値を求めた。以上の共重合パラメーターをまとめて表2に示した。表2には 2-アミノ-4-アニリノ-6-イソプロベニル-1,3,5-トリアジンの値も付記した。

[1]~[4] では、スチレン、メタクリル酸メチル、アクリル酸メチル (M₁) のいずれをコモノマーとしても、 $r_1 < 1, r_2 > 1$ の

Table 2 Copolymerization parameters

M ₂	M ₁	r ₁	r ₂	Q	e	1/r ₁
[1]	Styrene	0.16	1.75	2.57	0.34	6.4
	MMA	0.36	1.72	1.54	-0.29	2.8
	MA	0.12	3.34	1.97	-0.35	8.3
[2]	Styrene	0.19	1.93	2.37	0.12	5.4
	MMA	0.36	1.85	1.59	-0.24	2.8
	MA	0.20	3.07	1.38	-0.10	5.0
[3]	Styrene	0.12	3.20	3.76	0.17	8.1
	MMA	0.23	4.20	1.74	0.25	4.3
	MA	0.11	6.60	2.72	0.03	9.1
[4]	Styrene	0.16	3.10	3.18	0.03	6.2
	MMA	0.19	3.70	3.08	-0.20	5.3
	MA	0.09	6.50	4.32	-0.13	11.1
[5]	Styrene ^{a)}	0.66	0.97	0.89	-0.13	1.5
	MMA	0.57	0.35	0.78	-0.87	1.8
	MA	0.23	0.76	0.82	-0.72	4.3
AAIT ^{a)}	Styrene	0.39	0.78	1.07	0.29	2.1
	MMA	0.45	0.56	1.03	-0.77	2.2
	MA	0.14	1.55	1.43	-0.63	7.1

a) 2-Amino-4-anilino-6-isopropenyl-1,3,5-triazine^{b)}.

結果となった。これは $k_{11} < k_{12}$, $k_{22} > k_{21}$ のことであるので、ポリスチレンラジカル、ポリ(メタクリル酸メチル)ラジカル、ポリ(アクリル酸メチル)ラジカルあるいはポリ(イソプロペニルトリアジン)ラジカルのいずれに対しても、アルコキシル基の結合したイソプロペニルトリアジンモノマーの方が、他の3種の M₁ モノマーよりも反応性が高いことを示している。

さらに⁹⁾ 2-アミノ-4-(置換アニリノ)-6-イソプロペニル-1,3,5-トリアジンについて、電子求引性の置換基を結合した場合、同じ3種の M₁ モノマーに対して r₁ の減少と r₂ の増加という結果を報告した。Hammett の σ 値は $\sigma_{m-OCH_3} = +0.115$, $\sigma_{m-NH_2} = -0.16$ であり、イソプロペニル-1,3,5-トリアジンではイソプロペニル基と置換基が m 位の関係になり、アルコキシル基は電子求引性とみなされるので、上記の結果と対応している。

また [1] と [3], [2] と [4], [5] と 2-アミノ-4-アニリノ-6-イソプロペニル-1,3,5-トリアジンをくらべるとアミノ基をアニリノ基に置換しても、r₁ の減少と r₂ の増加がみとめられる。本来 1,3,5-トリアジン環は強く電子の不足した芳香環であり、電子供与性基より安定化される。アミノ基にくらべアニリノ基は交差共役によりトリアジン環に対して電子供与性が弱くなると考えられる。

以上から電子求引性の置換基によりイソプロペニル-1,3,5-トリアジンの重合性は r₁ の減少と r₂ の増加という結果になると予想される。またこのことは下式の共鳴の寄与が大きくなり、Q 値の増大として現われたと考えられる。

以上の考察はモノマー合成の項で述べたように、イソプロペニル基のメチル、メチレンプロトンの ¹H-NMR におよぼす置換基

の効果とよく一致している。

また、電子求引性の置換基により e 値は正の側へずれると考えられるが、スチレンと 2-アミノ-4-アニリノ-6-イソプロペニル-1,3,5-トリアジンとの結果を除き、対応する結果が得られた。

しかしながら、2-アニリノ-4-ジアルキルアミノ-6-イソプロペニル-1,3,5-トリアジンについて、スチレン、メタクリル酸メチル (M₁) をコモノマーとした場合も、r₁ < 1, r₂ > 1 という結果を得ている¹⁶⁾ので、さらに水素結合、立体効果などの他の因子についても検討する必要がある。

ガラス転移温度 (T_g): 著者ら⁹⁾はさきに示差走査熱量計を用いて、2-アミノ-4-(置換アニリノ)-6-イソプロペニル-1,3,5-トリアジンとメタクリル酸メチル、アクリル酸メチルとのコポリマーにつき、交点法により T_g を決定した。同様の方法により、[1]~[5]とメタクリル酸メチル、アクリル酸メチルとのコポリマーの T_g を測定した。コポリマー組成と T_g との関係を図 2 に示す。ポリ(メタクリル酸メチル)の T_g は 104°C¹⁷⁾あるいは示差走査熱量計を用いると 107°C¹⁸⁾, 114°C⁹⁾と報告されている。またポリ(アクリル酸メチル)では 10°C¹⁷⁾と報告されている。図 7

Fig. 2 The relation between T_g and m₂ content in copoly ([1]-MMA) (●), copoly ([1]-MA) (○) copoly ([3]-MMA) (■), copoly ([3]-MA) (□) copoly ([5]-MMA) (▲), and copoly ([5]-MA) (△)

16) 結城康夫, 国貞秀雄, 朝倉陸美, 日化, 1983, 1806.

Fig. 3 The relation between T_g and m_2 in content copoly ([2]-MMA) (●), copoly ([2]-MA) (○) copoly ([4]-MMA) (■) and copoly ([4]-MA) (□)

から, [1]~[4] ではトリアジンが 20 mol% まで急激に T_g は上昇し, あとは組成とともに直線的にホモポリマーの T_g に近づくことがわかる。[5] ではホモポリマーおよびメタクリル酸メチルとのコポリマーで, トリアジン組成が 50 mol% 以上では明確な T_g は観測されなかったが, [1]~[4] と同じ組成でくらべるともっとも高い T_g を示した。

また, アニリノ置換体よりもアミノ置換体 ([1] と [3], [2] と [4]) の方が, エトキシ置換体よりもメトキシ置換体 ([1] と [2], [3] と [4]) の方が高い T_g が得られた。これらは水素結合能などから, 妥当な結果と考えられる。

- 17) J. Brandrup, E. H. Immergut, "Polymer Handbook, 2nd. ed." John Wiley & Sons, New York (1975) p. III 146.
- 18) M. G. Huson, W. J. McGill, P. J. Swart, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, **22**, 149 (1984).

Preparation and Polymerization of 2-(Amino or anilino)- 4-alkoxy-6-isopropenyl-1,3,5-triazines

YASUO YUKI*, HIDEO KUNISADA, ICHIRO KOTANI,
TOSHIMASA SHIRAKI and HISAYOSHI NAGAI

Department of Polymer Technology, Nagoya Institute of Technology;
Gokiso, Showa-ku, Nagoya-shi 466 Japan

New isopropenyl-1,3,5-triazines, *e.g.*, 2-amino-4-(methoxy [1] and ethoxy [2])-6-isopropenyl-1,3,5-triazines and 2-anilino-4-(methoxy [3] and ethoxy [4])-6-isopropenyl-1,3,5-triazines were prepared by the reaction of the corresponding *N*-amidino-*O*-alkylisourea with methacryloyl chloride. 2,4-Diamino-6-isopropenyl-1,3,5-triazine [5] was also prepared by the reaction of biguanide with methacryloyl chloride. The homopolymerization of these monomers and their copolymerizations with styrene, methyl methacrylate and methyl acrylate (M_1) were carried out in dimethyl sulfoxide at 60°C using azobisisobutyronitrile as an initiator. The copolymerization parameters (r_1 , r_2 , Q_2 and e_2) were determined for these monomers. Monomer reactivity ratios obtained were $r_1 < 1$ and $r_2 > 1$. The glass transition temperature (T_g) of the copolymers of [1]~[5] with methyl methacrylate and methyl acrylate were determined by differential scanning calorimeter.