

ジアシルヒドラジン類の核剤作用の 熱安定性に関する研究

Heat Stability of Crystal Nucleating
Activity of Diacylhydrazines

吉川 俊夫*

Toshio YOSHIKAWA

Abstract: The property of diacylhydrazine(DHZ) as a crystal nucleating agent for polypropylene(PP) was studied by differential scanning calorimeter(DSC) by measuring the effect of additives on the crystallization temperature(T_c) of PP. Aromatic, aliphatic and mixed-type DHZ were synthesized and used as an additive. The nucleating activity of a DHZ was defined as the rise in T_c by its addition. From the T_c values observed, the eighteen DHZ's studied were classified into three groups; (a) DHZ's with thermally stable activity, (b) inactive DHZ's and (c) DHZ's with thermally unstable activity.

1. 緒言

前報^{1,2)}で、我々は、ジアシルヒドラジン(DHZ)にはポリプロピレン(PP)に対する核剤作用を持つものがあること、また、この核剤作用とDHZの銅害防止作用との間には統計的にプラスの相関があることを報告した。

DHZの銅害防止作用については、Gächter及びMüller³⁾による総説など多くの文献が見られる。しかし、DHZの核剤作用については前報が始めてのものである。

そこで、本研究ではDHZの核剤作用の基本的性質をDSCによって調べることにした。

DHZは有機核剤であるため、熱分解による活性の低下が特に問題になると思われる。本研究では、DSCによりPPの結晶化温度を測定する際の最高加熱温度(アニール温度、 T_a)に注目し、それが、核剤効果(PPの結晶化温度(T_c)の上昇)に

与える影響を観察した。その結果、核剤作用の性質によってDHZを3グループに分類することができた。また、加熱による失活が、DHZのPP中への溶解によることを支持する挙動を観察した⁴⁾ので報告する。

2. 実験

2・1 試料

ポリプロピレン(日石J170G)を熱キシレンから再沈殿し、常温で真空乾燥し、窒素置換した容器に入れ冷暗所に保管した。市販銅粉をヘキサソールで洗浄し、乾燥して使用した。共通して使用する酸化防止剤としては、Tetrakis[methylene-3',5'-di-tert-butyl-4'-hydroxyphenyl]-propionate]-methane(AOと略称)の市販品をそのまま使用した。

DHZのうち、N,N'-Dibenzoylhydrazine(Table1中の化合物A4)は市販試薬をそのまま使用した。

それ以外のDHZのうち対称形のDHZ(一般式: $RCONHNHCOR$)は塩化アシルと包水ヒド

*愛知工業大学総合技術研究所(豊田市)

ラジンの, 非対称形のDHZ (RCONHNHCO R') は塩化アシルと酸ヒドラジドの反応によって合成した. N, N'-ジメチルアセトアミドを溶剤, ピリジンを触媒として使用した. 生成物を再結晶した後, 融点, 赤外スペクトル (KBr錠剤法), 及び元素分析によって同定した.

2・2 DSC測定試料の調製

AOおよびDHZは乳鉢で粉砕し, 110°Cで真空乾燥して使用した.

前報¹⁾と同様, 銅粉及びAOを含む処方 (PP: 銅粉: AO: DHZ = 100: 3.0: 0.5: 0.5 (重量比)) を採用した. なお, 前報で, 銅粉とAOの核剤作用は無視できる程小さいことがわかっている.

PP, 銅粉, およびAOを100: 3.0: 0.5の重量比で精秤し, 乳鉢で混合して共通のベース混合物を調製した.

ベース混合物とDHZを103.5: 0.5の重量比で精秤し, 乳鉢で5分間混合して試料粉末を調製した. 試料粉末0.5gを, 200°Cで3分間プレスして, 厚さ0.1mm, 直径約7cmのフィルムを作成した. このフィルムから直径約6mmの円形を打ち抜きDSC測定試料とした.

2・3 DSCの測定

島津示差走査熱量計DSC-50を使用した.

加熱冷却のプログラムを下に示した.

加熱速度 10°C/分
T_aでの保持時間 10分
冷却速度 2.5°C/分

雰囲気: N₂気流中 (流量200ml/min)

冷却過程でのPPの結晶化ピーク温度 (T_c/°C) を測定した.

低温領域 (T_a < 170°C) では未融解PPの自己核発生現象によってT_cが不安定となり, 添加物の核剤効果が分離観察できなかった. また, 高温領域 (T_a > 230°C) ではPPのT_cが加熱サイクルとともに低下した. そのため, T_a = 175°C ~ 220°Cの範囲で測定を行った.

3. 結果と考察

本研究で使用した18種類のDHZを, 下に述べる核剤作用としての性質によってA, B, Cの3種類に分類してTable 1に示した.

化合物A1~A8は高活性グループで芳香族DHZである. Fig. 1に示したように, T_aの高低にかかわらずPPに対してほぼ一定のT_c上昇効果を示し, 安定した核発生能力を示す.

化合物B1~B6は不活性グループで, 片方または, 両方のアシル基が脂肪族アシル基のものである

Table 1 Code, Name and Melting Point of Diacylhydrazines

Code	Name of Diacylhydrazine	m.p. (°C)
A1	N-(4-Hydroxycarbonylbenzoyl)-N'-Benzoylhydrazine	297.2
A2	N-(4-Hydroxycarbonylbenzoyl)-N'-Acetylhydrazine	283.4
A3	N-(4-Methoxycarbonylbenzoyl)-N'-Salicyloylhydrazine	236.8
A4	N,N'-Dibenzoylhydrazine	244.0
A5	N,N'-Di-(4-methylbenzoyl)hydrazine	255.5
A6	N,N'-Di-(2-Naphthoyl)hydrazine	246.8
A7	N,N'-Di-(4-Phenylbenzoyl)hydrazine	306.1
A8	N-(4-Methoxycarbonylbenzoyl)-N'-(2-Naphthoyl)hydrazine	228.1
B1	N-(4-Methoxycarbonylbenzoyl)-N'-lauroylhydrazine	155.9
B2	N-(4-Methoxycarbonylbenzoyl)-N'-stearoylhydrazine	150.1
B3	N-Cinnamoyl-N'-lauroylhydrazine	178.1
B4	N-Cinnamoyl-N'-stearoylhydrazine	166.2
B5	N,N'-Dicaproylhydrazine	161.5
B6	N,N'-Distearoylhydrazine	138.1
C1	N-(4-Methoxycarbonylbenzoyl)-N'-benzoylhydrazine	190.6
C2	N-(4-Methoxycarbonylbenzoyl)-N'-phenylacetylhydrazine	191.0
C3	N-Cinnamoyl-N'-phenylacetylhydrazine	229.4
C4	N-(4-Methoxycarbonylbenzoyl)-N'-(4-phenylbenzoyl)hydrazine	264.5

Fig. 2で示したように、これらを添加した場合のTcはPPのTcに等しいか、または低く、むしろPPの結晶化を妨げていることがわかる。

化合物C1~C4はFig. 3に示したように、核剤効果が熱的に不安定なグループで、Taが上昇するとTcが低下する傾向を持つものである。

この傾向は、これらの化合物が測定中に熱分解するか、または、PP中へ溶解するためと思われる。

これがいずれによるかを推定するため、例として、化合物C3を選び、DSC装置から試料を取り出すことなく加熱サイクルを連続的に3回繰り返してTcの変化を観察した。

加熱サイクルのTaの配列と、各サイクルの冷却過程で観察されたTcの値をTable 2に示す。

No. 1, No. 2, 及びNo. 3は、Taをそれぞれ、175℃, 190℃, 及び220℃に固定して加熱サイクルを繰り返した場合である。Tcは加熱の繰り返しに対しては安定で、それぞれ、132.2℃, 131.1℃, 及び、125.5℃近傍で誤差範囲内で一定に保たれている。従って、加熱サイクル中にDHZが経時的に熱分解して失活してはいないことがわかる。

次に、各サイクルのTaを段階的に逐次異なった温度に設定して各サイクルのTcを測定した。

No. 4は各サイクルのTaを175, 190, 220℃と逐次高温方向へ設定した場合である。各サイクルごとのTcはそれぞれのTaでの等温サイクルの場合 (No. 1, No. 2, 及びNo. 3) の値にはほぼ一致し、それぞれ約132, 131, および125℃付近を示した。

Table 2 Effect of Sequence of Ta on Tc for Each Cycle
PP Composition of Compound C3

No.	Ta(°C) for Each Cycle	Tc(°C) for Each Cycle
1	175-175-175	132.18-132.14-132.09
2	190-190-190	131.11-131.34-131.22
3	220-220-220	124.25-124.95-124.87
4	175-190-220	132.16-131.45-124.26
5	220-190-175	125.03-125.04-125.02

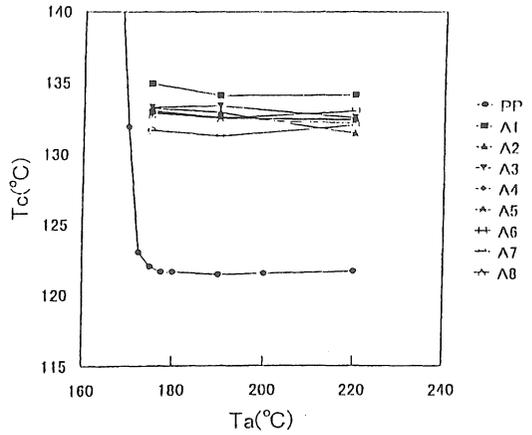


Fig.1 Diacylhydrazines with high Tc

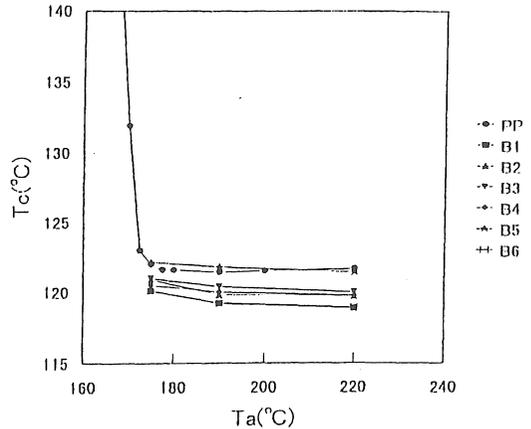


Fig.2 Diacylhydrazines with Low Tc

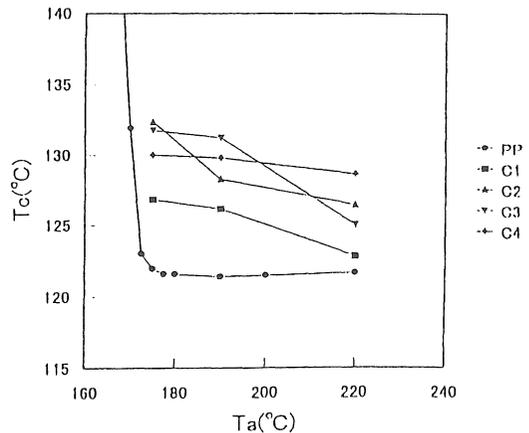


Fig.3 Diacylhydrazines with Ta-dependent Tc

No. 5は各サイクルの T_a を220, 190, 175℃と逐次低温方向へ設定した場合である。最初のサイクル($T_a = 220^\circ\text{C}$)で $T_c = 125^\circ\text{C}$ を示すが、それに続く $T_a = 190^\circ\text{C}$, 175°C のサイクルでは、それぞれの T_a に対応する温度(131, 132℃)まで T_c が回復せず、 $T_a = 220^\circ\text{C}$ に対応する $T_c = 125^\circ\text{C}$ 付近に止まり最初の加熱で部分的に失活したままであることがわかる。

これらの結果は、(1) DHZの分散結晶が核剤作用を持つ、(2) 加熱温度とともに溶解度が増加し、一部がPP中に溶解する、(3) 溶解したDHZは過冷却状態となって析出せず失活する、ことを示唆している。なお、化合物C3を添加した試料を、 $T_a = 220^\circ\text{C}$ で測定後、24時間室温に放置してから $T_a = 175^\circ\text{C}$ 、及び 190°C で測定を行ったが、 T_c は 125°C にとどまったことから、DHZのPP中での析出は非常に遅いと思われる。

化合物C1, C2, 及びC4も同様の性質を示した。

4. 結 論

DSCの試料加熱温度 T_a を $175 \sim 220^\circ\text{C}$ の範囲で変動させてPPの結晶化温度 T_c を測定することにより、核剤作用に関して、ジアシルヒドラジン(DHZ)を3種類に分類することができる。

- (1) T_a に影響を受けない、高く安定した T_c を持つ高活性芳香族DHZ。
- (2) 核剤作用を持たない脂肪族DHZ。
- (3) 加熱によってプロピレン中に一部が溶解し、冷却しても析出しないため核剤効果が熱的に不安定なDHZ。

文 献

- 1) 吉川俊夫, 木村圭一郎(ユービーイー科学分析センター), 「銅害防止剤の結晶核発生作用がポリプロピレンの銅害防止作用に及ぼす影響」, *Material Life*, 10[3] 143 ~ 148(July 1998)
- 2) 吉川俊夫, 木村圭一郎(ユービーイー科学分析センター), 「銅害防止剤の結晶核発生作用がポリプロピレンの銅害防止作用に及ぼす影響」, 愛知工業大学総合技術研究所研究報告, 創刊号, pp, 155-160(1999. 3)
- 3) Gächter, R, Müller, H.: *Plastic Additive Handbook*, 4th. Ed., 111pp(Hanser Publishers 1993)
- 4) 吉川俊夫, 木村圭一郎(ユービーイー科学分析センター), 「ジアシルヒドラジン類の核剤作用の熱安定性に関する研究」, *Material Life*, 11[4], 183 ~ 186(1999. 10)

(受理 平成12年3月18日)