

論文紹介

1. Evolved Gas Detection (EGD)

高分子物質の熱的安定性を調べる分析法に、熱天秤による分析(TG)があるが、その他熱にともなう発生ガスを観測する方法があり、これはEGDまたはThermal Volatilization Analysis (TVA)と呼ばれる*。

TVAは、分解管におかれた試料を、一定昇温し、熱分解した時に発生する分解ガスを、低温トラップを用いて、ガスの蒸発速度によって変化する微小圧力変化を、ピラニゲージを用いて加熱温度とともに連続的にとらえる方法で、蒸発速度を温度の函数として記録させ分析するものである。

ここに紹介する論文は、I. C. McNeill等が種々のポリマーのmixtureについて、TVAを用いて精力的に研究している一部を紹介する¹⁾。

これによれば、TVAは熱的安定性のほか高分子の構造の違いを敏感にとらえるとともに、熱分解に対する組成や構造の影響、BlendとCopolymerとの識別、その他反応機構の推定について新しい情報を提供する。

彼等は、binary polymer blendとして、ポリビニールアセテートとポリビニルクロライド、ポリビニールアセテートとポリビニリデンクロライド、ポリビニールアセテートとポリクロピレン系についてのTVAを測定しその反応性を論じている。

図1は、ポリビニールアルコール(PVA)とポリビニルクロライド(PVC)のTVA curveである。はじめのピークは酢酸およびHClがとぶのに対応し、これはconjugated polyeneになり、次のピークは高沸点の炭化水素に切断されるのに対応している。この解析から(1)PVCからClが飛ぶのは、PVAから酢酸が飛ぶよりやや低い温度であること、(2)PVCの低温槽の温度を0°, -45°, -75°, -100℃にした時のピラニ-曲線のHCl脱離ピークは共に一致しているが、PVAの酢酸のピークは低い沸点のために各温度で異っている。

その他、PVBとPVCのmixedとunmixed filmについてのTVA曲線の違いから、(1)PVAからの酢酸によりPVCは安定化されず、270℃から220℃に蒸発温度が低下すること、(2)mixed状態においては酢酸の発生が減少するために主ピークが減少する、(3)-194℃の非凝縮性の物質はブレンド中では減少している点等を検出している。

また、N. Grassie等は²⁾ポリスチレンとPMMAの溶液

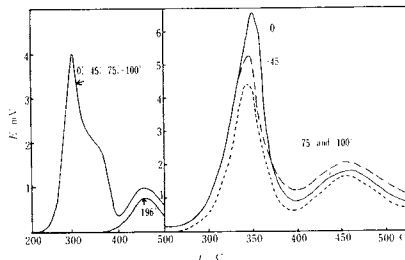


図1 PVAとPVCのTVA曲線

a) PVA, b) PVC, 試料100mg, 昇温速度5℃/min. Eはピラニゲージの出力電圧であり、発生速度に比例する。

からcastしたフィルムとそのcopolymerの熱分解をTVAを用いて比較検討した結果、ブレンドの分解には、ポリマー間の相互の反応はないが、その共重合体とは区別される結果を得、ブレンドと共重合体との区別を明確にTVA曲線に表現している。また、McGaughとKettleもethylacrylate-ethyleneのPolymerブレンドと共重合体の違いをEGDで識別している³⁾。

EGDは、分解にともなうガス発生温度をピークとして観測する点、TGの微分曲線と似ているが、いずれの場合でも発生した多成分ガスの分離観測には致っていない。従ってガス成分の分離には、ガスクロマトグラフやマススペクトルが使用される。

TVAと同じ系において、ガスの分離観測を行なわせるには、発生ガスを一度低温トラップを用いて吸着させ、吸着されたガスを昇温することにより、沸点の差による脱離分子を温度の函数としてとらえればよい⁴⁾。

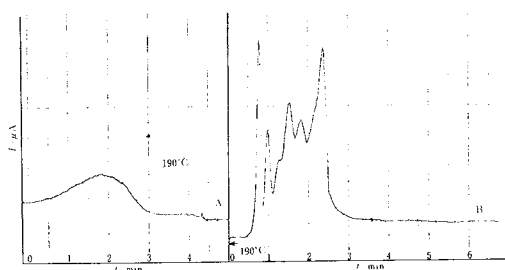


図2 (A)ポリエチレンのEGD曲線、T=190℃。(B)トラップ効果を利用したEGD曲線。Iはイオン電流である。

図2(A)は従来のEGDを用いてポリエチレンの熱分解を測定した結果であり、(B)はその脱離曲線である。

この方法は、金属の表面微細構造を知る上でよく触媒化学の分野で用いられている昇温脱離法に似ているが、これは主に、吸着エネルギー、ガス吸着量、脱離エネルギーを求め解析する手段として利用される。多結晶タングステン(CO)の脱離スペクトルは、比較的再現性のよいものとしてとりあつかわれている⁵⁾。

文献

* 国際熱分析連合命名法委員会では、Evolved Gas Detection (EGD) のみが認められている。

- 1) A. Jamison, I.C. McNeill, J. Poly. Sci. **12**, 387 (1974).
- 2) N. Graissie, etc., J. Appl. Poly. Sci. **12**, 831 (1968).
- 3) M.C. McGauch, S. Cottle, J. Poly. Sci. **5**, 719 (1967).
- 4) 金子, 江原, 第10回熱測定討論会。
- 5) P.A. Redhead, Trans. Faraday Soc. **57**, 641 (1961).

(江原勝夫)

2. 有機化合物における化学熱力学的諸量のcorrelation

化学熱力学上の計算過程において、熱容量、エンタルピー、エントロピー、自由エネルギー、生成エンタルピー等々は最も重要な量であるが、全ての物質についてこれらの完全なデータがそろっているわけではない。これらの量は互いに関係があり、ある量は他のデータから算出することもできるが、これらの計算に必要な量の値が簡単な計算によって推定できれば便利であるし、既にデータのある物質についても系統的な計算によって求めることができれば意義深いことである。

このような試みは一群の有機化合物の気体について古くから行なわれてきており、^{1,2)} Tableとして与えられている。^{3,4)} 現在では、原理的には、例えば熱力学関数の場合分光学的データより基準振動を全て求め、それぞれにインシュタイン関数をあてはめ、必要に応じて非調和項の補正を加えるなどすればよいことはわかっているから、科学上の興味というよりも応用上の価値が高いといえる。

最近 D.W. Scott が American Petroleum Institute Research Project 62の一環として Bureau of Mines でこのような計算を行なった結果を報告している⁵⁾のでこれについて簡単に紹介する。彼は alkane 類炭化水素のエントロピー、熱容量、生成及び異性化エンタルピーの値について、それぞれ 41, 98, 52 及び 15 の信頼できる実測値を用いて、それぞれの実験誤差内でフィットする 1 つの correlation を得ている。

熱力学関数の計算方法としては、最も理論的にしっかりしている K. S. Pitzer の方法⁶⁾を採用している。これは CH_3 , $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}-$, $=\text{C}=\text{}$ を質点と考えてまず古典的な分配関数を求め、(a) 量子効果, (b) 水素原子の運動, (c) 分枝についての補正を加える方法であるが、彼は更に進んだ点として (1) より多くの熱量測定データが手に入ることを、(2) 分光学的情報が豊富であることを、(3) 電子計算機を用いて最小 2 乗法が適用できることをあげている。熱力学関数は次式であらわされる。

$$F = [F_0(T)] + (n_1 + n_2 + n_3 + n_4 - 1)[C - C \text{ str}] + (n_2 + 3n_3 + 5n_4)[C - C - C \text{ bend}]$$

$$+ (n_2 + n_3 + n_4 - 1)[C - C - C \text{ tor}] + [F(\text{steric})] + [F(\sigma)] + n_1[\text{CH}_3-] + n_2[-\text{CH}_2-] + n_3[-\text{CH}-] + n_4[-\text{C}=\text{C}] + [F(\text{interaction})] \quad (1)$$

ここで F は自由エネルギー $-\{G^\circ(T) - H^\circ(0)\}/T$, エンタルピー $\{H^\circ(T) - H^\circ(0)\}/T$ あるいは熱容量 C_p° をあらわす(エントロピーは $S^\circ = -\{G^\circ(T) - H^\circ(0)\}/T + \{H^\circ(T) - H^\circ(T) - H^\circ(0)\}/T$ として得られる)。 $n_1 \sim n_4$ はそれぞれ分子内の CH_3 , $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}-$, $=\text{C}=\text{}$ の数である。() であらわされているのは、それぞれの寄与を与える working formula で、それらの式と係数あるいは値などは Table として与えられている。

生成エンタルピーについては次式を用いている。²⁾

$$\begin{aligned} \Delta H_f^\circ(298.15) &= \Delta H_f^\circ(0) + H_K \cdot K + H_{\text{conf}} \quad (2) \\ \Delta H_f^\circ(0) &= (n-1)H_{\text{CC}} + (2n+2)H_{\text{CH}} + (3n_1 + n_2 - 6)H_{\text{CC}} \\ &+ (n_3 + 4n_4)H_{\text{trig}} + n_{aa} + n_{bb} + n_{cc} + n_{33}H_{33} \\ &+ n'_{33}H'_{33} + n_{34}H_{34} + n'_{34}H'_{34} + n_{44}H_{44} \\ &+ n'_{44}H'_{44} + n_{4 \cdot 4}H_{4 \cdot 4} \quad (3) \end{aligned}$$

ここでもそれぞれの寄与をあらわす式と係数あるいは値などは Table として与えられている。

得られた correlation の応用例として、 C_3 から C_{10} に至る alkane 類炭化水素の全ての異性体について 298.15 K におけるエントロピー、熱容量、生成エンタルピーの値の計算結果を報告している。例えばエントロピーについてはコンマ数パーセント程度の誤差で値が得られている。これは 200 K より 1500 K までの温度範囲で使用でき、実験データのない温度領域で化学熱力学的諸量を求めることができるし、更にデータの全くない物質についても見積ることができる。しかし分子量が増したり、分枝が増すとだんだんずれが大きくなることは避けられない。なお、これと同様の方法で他の aliphatic compounds に適用することも可能であるとしている。

文 献

- 1) D.R. Stull, E.F. Westrum, Jr. and G.C. Sinke, "The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds" Wiley, New York (1969).
- 2) J.D. Cox and G. Pilcher, "Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds" Academic, New York (1970).
- 3) B.J. Zwolinski et al., "Selected Values of Properties of Hydrocarbons and Related Compounds" American Petroleum Institute Research Project 44, Thermodynamics Research Center, Texas A & M University, College Station, TX (Looseleaf data sheets, extant), (1973).
- 4) F.D. Rossini, K.S. Pitzer, R.L. Arnett, R.M. Braun and G.C. Pimentel, "Selected Values of Physical and Thermodynamic Properties of Hydrocarbons and Related Compounds" Carnegie, Pittsburgh (1953).
- 5) D.W. Scott, J. Chem. Phys. **60**, 3144 (1974).
- 6) K.S. Pitzer, J. Chem. Phys. **8**, 711 (1940).