

高静水圧 DTA

高見沢 徹一郎*

DTAは高圧下での相転移などを研究するのに、常圧下と同様に、簡便でしかも感度のよい手段である。高圧DTA装置はそれぞれの研究目的に適合するように設計される。本ノートでは高分子結晶などの研究に適した装置について述べるとともに、高圧下での転移熱の定量化についての検討結果を報告する。

有機化合物・高分子を対象とするので上限圧力・温度ともに余り高くはないが、厳密な熱力学データを得るため静水圧を用いる。また、高分子結晶は複雑な融解挙動を示すので高分解能マイクロDTAを採用する。

1. 高圧DTA装置の構成

装置の全構成を図1に示す。手動油圧ポンプと増圧器とにより液体媒体中に高静水圧を発生せしめ、これを圧力測定部およびDTA容器に導く。

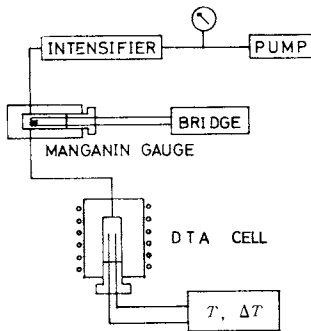


図1 高静水圧DTA構成図

1.1 圧力測定

マンガニン・ゲージにより圧力を測定した。高分子結晶の融点の圧力依存性は一般にかなり大きいので、十分な精度とともに厳密な校正が必要である。マンガニン・コイル抵抗の温度補正をはぶくため、増圧器、ゲージ容器および抵抗測定用ブリッジを一定温度に保った。基本的な圧力定点は0°Cにおける水銀の融解圧756.9 MPa (MPa=10 bar)とされる。この圧力は有機化合物を対象とする高圧装置には少々高すぎることを考慮して、わ

れわれは水銀の熱解析による簡便法を確立した。詳細は文献¹⁾を参照されたい。

1.2 圧力媒体の選択

流体媒体の選択に当っては種々の観点からの考慮が必要であるが、もっとも主要な点は被測定物との相互作用の有無と測定圧力・温度範囲内の圧力伝達の凍結が、とくに高圧配管中で起るか否かである。一般的にこれらは相反する効果であり、相互作用を減ずるために媒体の分子容を大きくすると低圧で凍結が始まってしまう。圧力伝達を保証しながら、測定物質を圧力媒体から如何に保護するかがそれぞれの工夫のしどころである。

一方、気体媒体でも相互作用の考慮なしにすませるわけにはいかない。He, N₂およびArがn-octadecane等の高圧下融点におよぼす効果が報告された²⁾。融点降下は上記の順に著しくなり、n-C₁₈-Ar系では200MPaで約23Kにも達する。ポリエチレン結晶に対しても同様で、また結晶高次組織により現われ方が異なるものと思われる。われわれが既に指摘したように³⁾、ポリエチレン折りたたみ鎖結晶の融点に関するWunderlichらのデータ⁴⁾にはN₂媒体による融点降下が明らかに認められる。

1.3 DTAセル

DTA設計に当ってまず問題となるのは加熱方式である。超高温固体圧DTAでは必然的に内熱方式を採用せざるを得ないが、有機物を対象とする場合には主として外熱方式がとられてきた。その利点として、工作の容易さとbase lineの安定性が挙げられる。高圧容器の熱容量が大きいので、手動電力調整で充分一定の昇温速度が得られる反面、注目する温度域よりかなり低温から加熱しはじめねばならず、また昇温速度範囲に限られるといった制約がある。内部加熱の場合には圧力媒体の過熱による擾乱が問題となり易い。外部加熱方式では温度範囲により圧力容器の材質を選択しなければならない。0~300°C範囲では、われわれはCr含有合金工具鋼(日立金属ヤスキ記号DBC, JIS SKD61相当)を使用した。より低温から350°Cまで拡張するにはSUS 27Bを用いる。ただし、ステンレス鋼は加圧による塑性変形が大きく、自緊により安定するまで2~3回の再加工が必

*九州大学工学部応用理学教室：福岡市東区箱崎
Kan'ichiro Takamizawa: Department of Applied
Science, Faculty of Engineering, Kyushu University

要である。より高温600℃程度まで使用し得るものとして Rene 41, Nimonic 90 といった高価な超耐熱鋼があるが、これを使用する場合高圧配管(SUS 27B)との接続部に工夫が必要となろう。通常、円筒状高圧容器が用いられ、一端から高圧配管を通して圧力が導入され、他端には試料・参照用熱電対を封入したプラグがとりつけられる。特色のあるものとして、竹村らによる加熱ブロックがある⁹⁾。3本の熱電対をとりつけ得る。

高圧下での温度測定には封入技術の点からシース型熱電対を使用するのが便利である。われわれはアルメルククロメル素子の thermocoax (Philips, 2ABAc 10, 外径 1mm φ) を使用した。プラグにシース外径より 0.1 mm 程度大きい孔をあけ、これにシース管を通して銀ロー付けすれば充分である。ただし、絶縁密閉型ではシース管に沿っての熱伝導が大きく指示温度が不正確となり⁶⁾、また微細な温度変化を検出し得ない。これをふせぐため熱電対接点をむきだしにした開放型にする必要がある⁵⁾。シース管絶縁物中への圧力媒体のもれはエポキシ樹脂で簡単に防ぎ得る⁵⁾。エポキシ樹脂の耐熱温度が、圧力とともに上昇するにしても、低く屢々補修しなければならないのが難点である。この問題が解決すれば高分解能高圧 DTA 測定は非情に容易となろう。

アルメルククロメル熱起電力におよぼす圧力の効果は 0.5 GPa まで ±0.002 mV の範囲内で認められなかった。

熱電対プラグの詳細⁹⁾を図2に示す。パッキングには Cu 環を用いた。熱電対接点を中心として試料をとりつけ、そのまわりをエポキシ樹脂で覆い、試料を固定するとともに圧力媒体である軽油から保護する。高分子または金属試料に対してこの固定法は容易であり、秤量も可能である。

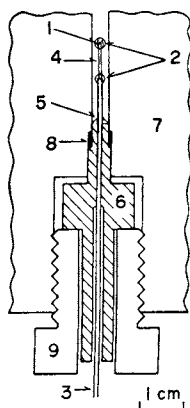


図2 高圧DTA熱電対用プラグ(中心測温型)

- (1) 試料, (2) エポキシ樹脂, (3) シース熱電対,
- (4) 熱電対素線, (5) 銀ロー, (6) プラグ,
- (7) 加熱ブロック, (8) 銅パッキング, (9) ネジ付プラグ

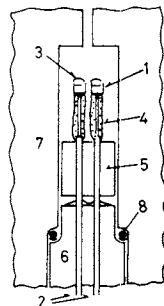


図3 高圧DTA検出部(試料外縁測温型)

- (1) 試料容器, (2) シース熱電対, (3) RTV シリコンゴム,
- (4) エポキシ樹脂, (5) スペース, (6) プラグ,
- (7) 加熱ブロック, (8) アーマーリング付O-リング

上記の試料中心測温型以外に、試料外縁部測温型を試作した(図3)。直径 2 mm, 高さ 1.5 mm の白金キャップの底部中心に熱電対接点を銀ロー付けし、その周囲と熱電対素線を被覆する。試料をキャップに充填後、その上部から室温加熱型シリコンゴムで蓋をする。なお、圧力媒体投入の影響のある場合にはエポキシ樹脂を併用する。試料・参照用熱電対を平行にとりつけたプラグは内径 10 mm の円筒高圧容器にとりつける。アーマー・リング付 O-リングによるパッキンは最も簡単で、密閉度もよい。

2. 高圧マイクロDTA装置の性能

試料中心測温型マイクロDTA(図2)による高圧DTA曲線の一例を図4に示す。500 MPaにおけるポリエチレン低分子量のびきり鎖結晶およびBiの融解である。後者は 234 mJ の吸熱に対応し、充分な感度で高圧測定を行ない得ることが判る。

DTA法による転移温度として、ピーク温度 T_p または立上り温度 T_i が用いられ、さらにこれらは実際の試料温度(添字 s) または一定の昇温を仮定した温度(添字 r)

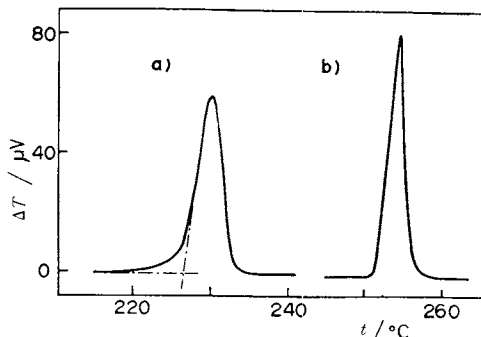


図4 高圧DTA曲線。昇温速度 6Kmin⁻¹。

- (a) ポリエチレン低分子量のびきり鎖結晶(層厚 27.6 nm)
1.03 mg, 499.5 MPa
- (b) ビスマス, 4.92 mg, 500.5 MPa

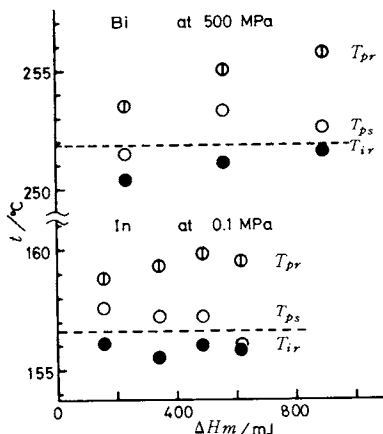


図5 DTA指示温度と試料量(融解熱量表示)
 T_p :ピーク温度, T_i :立上り温度
 添字 s, r :試料, 参照側基準

を基準として定められる。常圧のInおよび500MPaにおけるBiの融解について、これらと吸熱量(試料量)との関係を図5に示す。点線は融点の文献値を示す。ばらつきが少なく、文献値に近いものとして $T_{i,r}(=T_{i,s})$ を採用し、これに0.5℃の補正を加えて転移温度とした。なお、使用熱電対毎に熱起電力の較正を行なった³⁾。thermocoaxの熱起電力のばらつきは全般的に小さい。

3. 高圧下転移熱の定量

DTAピーク面積 A と試料量 m から比融解熱 ΔH を定量するには、式

$$\Delta H m = K A \quad (1)$$

における換算係数 K が装置定数でなければならない。小沢によれば⁷⁾、熱障壁-試料外縁部測温型のみがこの条件を満足し、換算係数 K は装置寸法と熱障壁物質の熱伝導率 λ の関数として与えられる。

$$K = 2\pi l \lambda / \ln(R_0/R_i) \quad (2)$$

ここで、 l は試料容器の長さ、 R_i はその半径、また R_0 は金属ブロックの半径である。図3の装置は近似的にこの条件を満たし得るものである。その定量性を検討した。高圧下転移熱はClausius-Clapeyron式により決定されるが、基準として使用し得るデータは非常に数少ない。Bridgman⁸⁾によるBiとGa、Nelsonらの n -alkanes⁹⁾などを用い得るにすぎない。これらによる換算係数と温度の関係を種々の圧力について図6に示す。圧力媒体としてジメチルシリコーン油(10cSt)を使用した。なお、Inの融解熱の圧力変化は理論的予想値¹⁰⁾を使用した。試料容器と金属ブロックの相対的配置が加圧、除圧に際して変化する可能性があるため、 R_0/R_i 比

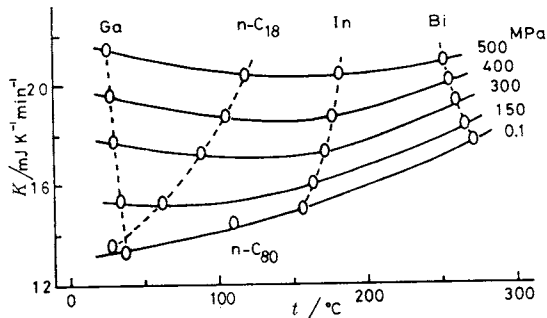


図6 種々の圧力における熱量換算係数 K の温度依存性

を大きくとってある。従って、常圧においては対流の効果が大きく、 K には λ の温度依存性とは逆の変化が現われているが、物質の種類にはよらない装置定数として整理し得る。低温域では圧力の増加とともに純熱伝導領域が広がってくる。使用媒体の熱伝導率の圧力・温度関係は不明であるが、例えば石油エーテルの値で代用すれば、150MPa以上、30~75℃間の K の圧力・温度依存性はともに λ の変化のみでは説明し得る。

現在まで高圧DTAによる転移熱の定量は不可能とされるか²⁾、または可能としながらも換算係数までは検討されなかった⁶⁾。標準試料の数を増して図6の結果を確定する要はあるにしても、高圧マイクロDTAより転移熱を決定し得ることが明らかとなった。貴重な微量試料について高圧下での熱力学的知見を広げられよう。

最後に、高圧測定に関して種々御教示頂いた竹村哲男教授に感謝する。

文 献

- 1) C. Nakafuku, K. Takamizawa, T. Takemura, *Rev. Sci. Instrum.* 47, 232 (1976)
- 2) A. Würflinger, G.M. Schneider, *Ber. Bunsenges. phys. Chem.* 77, 121 (1973)
- 3) K. Takamizawa, A. Ohno, Y. Urabe, *Polym. J.* 7, 342 (1975)
- 4) T. Davidson, B. Wunderlich, *J. Polym. Sci. Part A-2*, 7, 377 (1969)
- 5) M. Yasuniwa, C. Nakafuku, T. Takemura, *Polym. J.* 4, 526 (1973)
- 6) B. Turner, *High Temp. High Press.* 5, 273 (1973)
- 7) T. Ozawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 39, 2071 (1966); 日化 88, 532 (1967)
- 8) P.W. Bridgman, *Phys. Rev.* 6, 1 (1915), 48, 893 (1935)
- 9) R.R. Nelson, W. Webb, J.A. Dixon, *J. Chem. Phys.* 33, 1756 (1960)
- 10) I.M. Kutasov, *Izv. Acad. Sci. USSR, Phys. Solid Earth* 1974 (1) 44 (English)