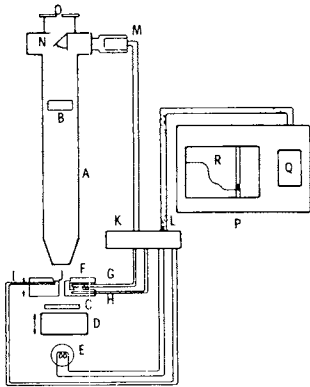


高分子の転移現象の熱光学分析

屈折率や濁度等の光学物性の温度依存性を測定する熱光学分析 (Thermo-optometry) は、物質の構造や状態の物理的・化学的变化を検出する手段の一つとして便利な方法ではあるが、それだけでは定量的な知見を得るのに十分ではない。更に、DSC や TMA 等の他の手段で同一条件下で測定することで、光学物性の変化が何に起因するか理解できる。熱光学分析には熱光度測定、熱屈折測定、熱ルミネッセンス測定、高温顕微鏡測定等がある。偏光顕微鏡を用いて、複屈折を利用して定温法で高分子の結晶化現象を解析することは古くから行われてきた。近年、複屈折の大きさを位相差ではなく光量として光電素子を用いて検出し、走査法により自記記録方式で高分子の転移現象を解析した研究が増加しているの、その一端を紹介する。

この方法は Magill<sup>1)</sup> により提案され、Clough<sup>2)</sup> により理論的に考察された。Barrall II<sup>3)</sup> の装置の模式図を図 1 に示す。装置の基本要素は、光源 (E)、偏光子 (C)、試料ホルダー (J)、検光子 (B)、受光部 (M) と記録計および温度制御部 (P) である。



A—Unitron MPS 顕微鏡、B—検光子、C—偏光子、D—可動 Abbe コンデンサー、E—タングステンランプ、F—ホットステージ、G—ヒーター、H—制御用熱電対、I—試料温度測定用熱電対、J—試料室、K—ヒン端子、L—Du Pont モジュールへの被覆ケーブル、M—光電セル、N—鏡、O—接眼鏡、P—Du Pont 900 DTA モジュール、Q—演算部、R—X-Y レコーダー

図 1 偏光強度測定装置の模式図

入射光の強度  $I_{入射}$  は、試料を通過するときに、

$$I_{入射} = I_{透過} + I_{吸収} + I_{散乱} + I_{インコヒーレンス}$$

に分かれるが、 $I_{散乱}$  の小角部と  $I_{透過}$  が同時に測定され、 $I_{吸収} + I_{インコヒーレンス}$  は無視する。受光部で受光した光の

強さ  $I$  は、複屈折  $\Delta$  と次の関係がある。

$$I = I_0 \sin^2(\delta/2)$$

$$\delta = 2d \cdot \Delta / \lambda_0$$

ここで  $d$  は試料の厚さ、 $\lambda_0$  は測定する波長である。

測定例としては、Kovacs<sup>4)</sup> は高分子フィルムを、延伸するか表面をひっかくことで秩序を与えて複屈折を生じさせて、 $I-T$  曲線を測定している。無定形高分子として PMMA と PS を、結晶性高分子としては PET と Poly(diphenyl phenylene oxide)、PP を選び、 $I-T$  曲線上で  $T_g$  は極小として現われ、結晶化が進行すると増大して極大点をもち、融解すると減少することを見出ししている。Arneri<sup>5)</sup> は数種類の酢酸セルロースの転移や構造変化を DSC と併用して研究し、重なっていたガラス転移、結晶化、秩序相の融解、熱分解の過程を分離できたとしている。Miller<sup>6),7)</sup> は、イオウ、PET に対して DTA や TMA と併用することで、ガラス転移、一次転移等を識別している。Haberfeld<sup>8)</sup> は架橋 PE について再結晶時の速度と過冷却度を測定して結晶化過程が単一でないこと、冷却時の結晶化については、DSC より高感度で検出できることを見出ししている。

この方法の問題点としては、結晶粒子が大きくなるほど散乱角は小さくなり、強度も強くなるために、透過光の中に散乱光が混ざり込んでくる他の緩和現象を隠してしまうこと、加熱中に試料に形状変化が生じた場合、特に延伸試料では熱収縮が大きいのに厚さ等の補正ができないこと、更に、屈折率は温度により異なるのに、無視できるものとして補正されていないことがあげられる。

利点としては、試料の量が少なくても良いこと、感度が高いわりには SN 比が良いこと、構造やコンフォメーションの変化に起因する転移を鋭敏に検出することができる。ガラス転移のように構造変化によらない転移に対しては、延伸等によりあらかじめ秩序を与えておかないと検出が困難である。

文 献

- 1) J. H. Magill, *Nature* 187, 770 (1960); *Polymer* 2, 221 (1961)
- 2) S. Clough, M. B. Rhodes, R. S. Stein, *J. Polym. Sci. C*, 18, 1 (1967)
- 3) E. M. Barrall II, J. F. Johnson, *Thermochim. Acta* 5, 41 (1972)
- 4) A. J. Kovacs, S. Y. Hobbs, *J. Appl. Polym. Sci.* 16, 301 (1972)
- 5) G. Arneri, J. A. Sauer, *Thermochim. Acta* 15, 29 (1976)
- 6) G. W. Miller, *J. Appl. Polym. Sci.* 15, 1985 (1971)
- 7) G. W. Miller, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* 13, 1831 (1975)
- 8) J. L. Habelfeld, J. A. Reffner, *Thermochim. Acta* 15, 307 (1976)

(木村正生)

## カルコゲンクロマイトの生成熱測定

カルコゲンクロマイトは、一般式  $M\text{Cr}_2\text{X}_4$  ( $M$ : 2価金属,  $X=\text{S, Se, Te}$ ) であらわされる物質で、最近、強磁性半導体として注目されている。スピネル構造が大部分であるが、 $\text{Cu}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ 、 $\text{M}\text{Cr}_2\text{S}_5\text{Se}$ 、

$\text{CuCr}_2\text{Se}_{4-x}\text{Cl}_x$  などのように金属が2種類、SとSeがおきかわったもの、またハロゲンが入ったものなど、種々作成され、電気的、磁氣的、光学的性質が測定されている<sup>1)</sup>。例えば  $\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$  に対して、 $x$  に対する熱起電力、電気抵抗の依存性は非常に特異である<sup>2)</sup>。

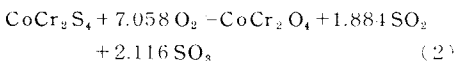
最近 Kleppa 等は、酸化物スピネルについて生成熱を求め、遷移金属の場合、結晶場安定化エネルギーなどとの関係を求めている<sup>3)</sup>。酸化物の場合は  $2\text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$  という非常に良い溶媒があり、また気相のふんい気をあまり注意しなくても良いが、硫化物その他となると、溶媒の問題、蒸発、酸化の問題があり、なかなか扱いづらいのが現状である。しかし上に記した以外にも多くの特異な現象を示すカルコゲンクロマイトに対し、光学的性質あるいは電子的性質の他に、熱力学的性質(生成熱など)を系統的に求めることは意義あるものと考え、なかなか報告は見られなかった。極く最近これらの物質に対してとりくんだ報告が見られたので紹介しようと思うが、何分にも未開拓の分野であるので、データも乏しく詳しい考察はできないが、扱っている物質が新しくかつ実験も比較的簡単なので、敢えて記事をお許し願いたい<sup>4)</sup>。

実験は 1070K まで使用可能な Calvet 型熱量計を用いて行なっている。試料は 50~100mg のペレットとし、室温から 975K への熱量計へ落下させ、酸化させることで熱量を求めている。例えば  $\text{CoCr}_2\text{S}_4$  の場合、酸化後はすべて  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  になっていることが X 線回折で確認されている。またすべて酸化されたかは、再度この試料を落下させることでチェックしている。発生ガスは  $\text{SO}_2$  と  $\text{SO}_3$  であるが量的には平衡比で存在するとしている。また上記ガスは非常に少ないので、 $P(\text{O}_2) = 0.21 \text{ atm}$  と仮定する。



の平衡反応の平衡定数より 975K では  $\{P(\text{SO}_2)/P(\text{SO}_3)\} = 0.892$  と求まる。

係数を合わせ上記平衡定数を代入すると、 $\text{CoCr}_2\text{S}_4$  の酸化反応として



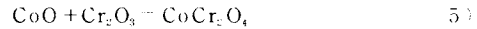
が求まる。 $\text{FeCr}_2\text{S}_4$  の場合、酸化生成物は  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  と  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  であるので、(2) 式と類似の式の係数は若干変

る。

一方、落下のためのエンタルピー変化も考慮に入れるので、観測される  $\Delta H$  は、

$$\Delta H = \Delta H(975\text{K}) - \{H(975\text{K}) - H(298\text{K})\} \text{CoCr}_2\text{S}_4$$

となる。右辺第 2 項については文献値を外そうして求めている。 $\Delta H$  は 1 回の実験で  $\text{CoCr}_2\text{S}_4$  に対して  $-518.1 \pm 1.2 \text{ kcal}_{\text{th}}$  と求まった。気相反応を含み、かつ反応が完結するかどうかは気になるが、かなり精度は良いようである。一方、標準生成熱を求めるためには elementary な反応を組み合わす必要がある



の反応を利用する。なお(5)式の  $\Delta H$  には前述の Kleppa 等のものを使用している。

$$\Delta H_f^\circ(298\text{K}, \text{CoCr}_2\text{S}_4) = -106.1 \pm 1.6 \text{ kcal}_{\text{th}} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_f^\circ(298\text{K}, \text{FeCr}_2\text{S}_4) = -109.3 \pm 1.9$$

$$\Delta H_f^\circ(298\text{K}, \text{CuCr}_2\text{S}_4) = -98.5 \pm 1.9$$

なお最後に以上 3 つの値と 2 元化合物  $\text{MeS}$  の生成熱の間の関係を

$$\Delta H_f^\circ(298\text{K}, \text{M}\text{Cr}_2\text{S}_4) = (0.0972 \pm 0.025 \Delta H_f^\circ(298\text{K}, \text{MeS}) + 86.19 \pm 2.02 \text{ kcal}_{\text{th}} \text{ mol}^{-1}) \quad (8)$$

とし、未知の化合物の標準生成熱を予想しているが、この値に対しては今のところ実測値がないのでなんともいえない。しかし、遷移金属の特殊性を考慮に入れていないのでかなり粗い近似と思う。また誤差に関しては、前述の値はかなり小さいのであるが、2 元化合物からのスピネル生成反応の生成熱(約  $-3 \text{ kcal}$  としている)に換算すれば同じ程度の大きさになり、定量的議論はむずかしくなるのではないかと思う。

論文は短かく、また実測は上記 3 種であるが、データが蓄積されてくれば、かなり面白い考察ができるのではなかろうか。

## 文 献

- 1) 増本 剛等、日本金属学会会報, 10, 113 (1971); 10, 183 (1971)
- 2) F.K. Lotgering, R.P. Van Staple, G.H.A.M. Van der Steen, J.S. Van Wieringen, *J. Phys. Chem. Solids* 30, 799 (1969)
- 3) A. Navrotsky, O.J. Kleppa, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 30, 479 (1968); F. Muller, O.J. Kleppa, *ibid.* 35, 2677 (1972)
- 4) J.A. Kessler, YU.D. Tretyakov, I.V. Gordeyev, V.A. Alferov, *J. Chem. Thermodyn.* 8, 101 (1976)

(前川 尚)