

熱分析・熱量測定の実用例

熱分析、熱量測定が高分子、窯業その他の工業で広く利用されていることはいうまでもないが、最近ではやや特殊な工業分野での応用も徐々に浸透してきている。ここでは、そのうちから3例を挙げてみた。今後も工業以外の考古学、法医学その他の面白い分野での利用例などを機会をとらえて紹介したい。
(編集委員会)

1. たばこの熱分析

村松 茂登彦*

たばこは酒、コーヒーあるいは清涼飲料などの多くの嗜好品と異なり、熱分解や燃焼生成物である煙に転化されて味わわれるのが特徴である。このように熱的過程が介在するために、その品質の評価や改善にあたって熱分析が有力な手段になり得るであろうことは容易に想像されるであろう。現にTG、DTAなどの熱分析機器が製品化され、一般に広く使用され始めた1960年初頭には、たばこの研究者の多くも早速これの利用を試み、かなりの報告例もあるが、かならずしもクリアカットな結果は得られていない。これはたばこが本来農産物である上に、嗜好品としての効果的な香嗅味を形成させるために、葉たばこの乾燥、熟成、加工処理、ブレンドなどの種々の過程を経るために、内容成分が木材などよりも極めて豊富になり、約3千種類もの化合物を含有するからである。煙中には約1万種類にも及ぶ成分が含有されていると言われており、たばこの熱分解や燃焼には多くの素反応が関与することになり、素性の比較的確りしている無機化合物や合成高分子のように、現象の分析が一筋なわけには行かないのである。

しかしながら、たばこのTG-DTGあるいはDTA曲線を実際にとってみると、いくつかの特徴的なピークが示され、これらのピークのパターンが葉たばこの種類や種々の処理によって相違することは事実であり、初期の1960年代には、主として個々のたばこの含有する成分の特徴とTGあるいはDTA曲線のパターンを比較する形で研究が行なわれた^{1~4)}。これにより葉たばこの熱分解現象の輪郭がほぼ明らかにされたが、葉たばこの品種、着葉位置、等級等の評価する指標になり得るであろうとの指摘もなされた⁴⁾。また熟成²⁾、加熱処理²⁾、無機物の添加効果⁵⁾の判別手段としても活用されている。これら

* 日本専売公社中央研究所：横浜市緑区梅が丘

は一種のパターン判定とも言える定性的研究にとどまり、定量的あるいは速度論的議論は展開されず、熱分析の機能が十分に発揮されたものではなかった。これは前述の理由によるものと考えられるが、最近に到りDTA曲線の主要な吸、発熱ピークに着目し、Kissingerの方法によりみかけの反応速度パラメータを求める試み⁶⁾もなされるようになった。

筆者らは、紙巻たばこの燃焼時の熱収支と物質収支を総合的に解明することを究極の目的とする研究の一環として、TGならびにDSCを用いて重量減少の速度と反応熱について検討を行なって来た。熱分解の挙動は実験条件や試料等によって若干の差があるが、概略的にはいずれの報告例も大差がないと見なすことができるので、筆者の研究結果の一部⁷⁾をここに紹介させていただくことにする。

たばこのTG-DTG-DSC曲線は、不活性雰囲気下では、図1に例示するようなパターンを描き、DTG曲線に示すように、4つの重量減少ピークが認められ、これに続いて比較的緩慢な減量があり、たばこはピーク2から5の過程で次第に炭化して行く。空気気流中ではほぼ同様の現象を呈するが、他に450℃付近に炭化残渣の酸化燃焼によるシャープな減量ピークが生ずる。これらの

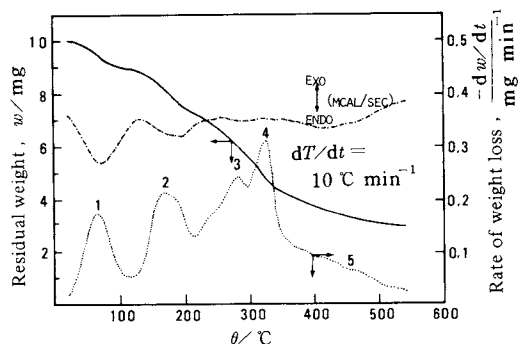


Fig. 1 Typical TG-DTG-DSC curves of a tobacco in the atmosphere of helium

減量は厳密には個々の化合物のその総和、あるいは多くの素反応の累積したものと考えられるが、比較的少量に存在する構成成分の熱反応が大きく影響していることは確かであり、ピーク2は糖類、3, 4は主として約50%の含有率を占める細胞膜質物の熱分解によるものと考えられる。煙中のタール成分はピーク2~5の炭化(熱分解)過程で生成することが知られている。またたばこの燃焼速度は、ピーク4の頂点温度が低温側にシフトしているものほど早い傾向があり、これによって燃焼性の良否の大きな判定が可能である。一方DSC曲線からは、ピーク1の蒸発熱に対応する吸熱ピークが示される以外は、不活性雰囲気下では、DTGの変化に対応するような顕著な吸、発熱ピークは認められない。 α -Celluloseなどの単一物質についての熱分析では、明確な吸熱ピークが示されるので、たばこの場合には他の物質による発熱反応と相殺されて、みかけ上このような結果になるものと推定される。

以上述べてきたことから明らかのように、たばこの場合には、反応機構の説明ができるような、あるいは全く異論の余地がないような真の速度パラメータを熱分析手法によって求めることは到底不可能である。しかし所要の目的を達成するために、大胆過ぎるきらいもないでもないが、下記のような整理を試みた。反応を上記の5領域に大別し、各領域の重量減少速度がそれぞれ、 $dC/dt = A \exp(-E/RT)(1-C)^n$ のアレニウス型の速度式に従うものと仮定し、Coats および Kissinger の解析法を併用し、みかけ上の速度パラメータを試算した。実験は赤外線急速加熱天秤を用い、 $2.5^\circ\text{C min}^{-1}$ から、紙巻たばこの自然燃焼時の温度上昇速度に近い $240^\circ\text{C min}^{-1}$ の昇温速度で、不活性雰囲気中で行なった。結果の一例を表1に示す。領域1の活性化エネルギーの値は、たばこの乾燥時の水分の揮散速度に関する鮫島の実験値⁸⁾、 $E = 17 \text{ kcal mol}^{-1} (n = 1.81)$ と一致し、領域2, 4の値はそれぞれ、OrsiによるGlucose, Fructoseの熱分解の値⁹⁾、 $E = 18 \sim 26 \text{ kcal mol}^{-1}$ 、布村によるCellu-

loseの熱分解の値¹⁰⁾、 $E = 45 \text{ kcal mol}^{-1} (n = 1)$ とよく一致した。領域4については、Tillerら⁶⁾のDTA解析による $E = 43 \text{ kcal mol}^{-1} (n = 1)$ とも一致した。

表1の各実験値を使用して求めた計算上のTG曲線と実測のそれとの比較を、昇温速度 $240^\circ\text{C min}^{-1}$ の場合について図2に例示する。両者の曲線はほぼ一致しているため、一応所期の目的を満たすような、みかけの速度パラメータが得られたことになる。

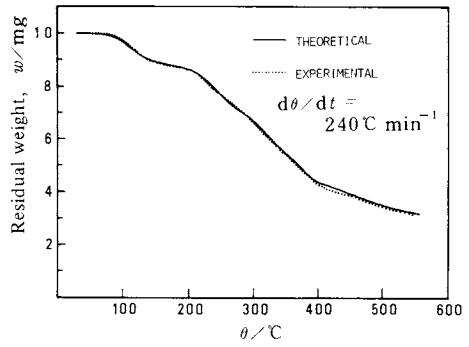


Fig. 2 Relation between experimental and theoretical TG curve.

これらの速度パラメータの利用例として、実際の紙巻たばこの自然燃焼時の未燃焼域に関する熱と物質収支の理論計算値を実験値と比較した結果を図3に示す。理論値は上記のパラメータによるたばこの消耗の他、水の蒸発熱、たばこの熱伝導、比熱、対流伝熱などの項を含む一次元モデルを作成し、これから導びかれた連立微分方程式の数値解から求めたものであり、実験値は熱電対による温度ならびに ^{32}P の透過率から実測した密度である。温度、密度の両者とも細部において若干のずれ

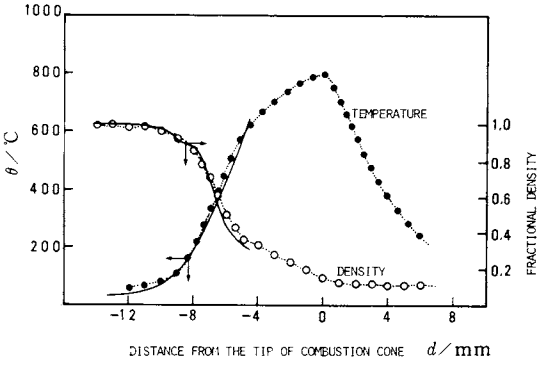


Fig. 3 Relation between experimental and theoretical profiles of temperature and density in the vaporization-pyrolysis zone of a cigarette
 — : Theoretical
 ●●●● : Experimental

Table 1 Apparent kinetic parameters of vaporization and pyrolysis of a tobacco

Zone	Order <i>n</i>	Activation Energy	Frequency Factor
		E kcal mol ⁻¹	A min ⁻¹
1	2	17.7	2.28×10^{11}
2	1	20.2	3.76×10^9
3	1	24.5	1.03×10^{10}
4	1	45.7	3.59×10^{16}
5	3	25.5	2.81×10^8

があるものの、大局的にはよい一致がみられる。高温部において理論値と実験値との間に相違する傾向が認められるのは、この領域が一次元モデルでは整理できない円錐状の燃焼コーン部に相当するためである。以上雖はあくではあるが、熱分析手法がたばこの燃焼過程の解析に有効に活用されることを例証したつもりである。

冒頭述べたように、紙巻たばこが製品化されるまでには多くのプロセスを経、これによって熱分解の挙動が影響される他、嗜好の多様化、喫煙衛生上の要請等から、今後熱処理による改質等が増大することが予想される。たばこは研究材料として厄介窮まりない代物ではあるが、熱分析は今後のたばこの研究に種々の形で貢献して行くものと考えられる。以上編集委員諸氏の御好意によりあえて投稿させていただいたわけであるが、多少なりとも興味をそそる趣でもあったならば望外の喜びとするところである。

文 献

- 1) R.J. Philippe et al., *Tobacco Sci.* 7, 21 (1963).
- 2) M.E. Edmonds et al., *ibid* 9, 48 (1965).
- 3) 山下ら, 専売中研報 No 117, 161 (1965).
- 4) 小尾ら, 分析機器 6, 389 (1968).
- 5) H. R. Burtone et al., *Tobacco Sci.* 13, 134 (1969).
- 6) C. O. Tiller et al., *Beitr. Tabakforsch.* 9, 7 (1977).
- 7) 村松ら, 未発表
- 8) 鮫島, 未発表
- 9) F. Orsi, *J. Thermal Anal.* 5, 329 (1973).
- 10) 布村, 材料 22, 913 (1973).

2. 油脂食品への熱分析の応用

新 谷 勲*

加工油脂業界では近年とくに物理的特性に関する研究が重要視されるようになった。古くからはX線回折や電子顕微鏡、また最近では核磁気共鳴などによる検討が行われているが、近年著しく進歩した熱分析による検討も行われるようになった。

油脂における熱測定は、油脂の融解、凝固現象を把握するための分析法である。油脂の昇温、降温によるサーモグラムは油脂の融解、凝固に伴う吸熱、発熱プロセスと結晶転移に伴う吸熱、発熱プロセスが直接反映しており、これらは構成するグリセリドの種類および量に裏付けられる。今回は食用加工油脂を対照としてこれらの測

* (財)日本食品油脂検査協会：東京都中央区日本橋浜町3-27-8

定法ならびに測定例について述べる。

1. 物性検討手段および工程管理への応用

1.1 加工油脂の融解、凝固挙動

カカオ脂は速融性で融解幅の狭いことが特徴とされ、同様のことがヤシ系油脂の場合にもみられる。これが食したときの口だけの冷涼感に重要な要因になっており、この融解挙動についてDTA^{1)~3)}やDSC^{4)~6)}による熱処理等の技術的問題について検討している。またマーガリン、バターおよびショートニングのような可塑性油脂食品の物理的性質については古くから種々の検討が行われている。とくにマーガリン、バターは保形性、口だけ性およびパンに塗るときの伸展性などの物理的要件が要求され、判定方法もいろいろあり一般には硬度、精度、固体脂指数などが測定されているが、昔はほとんど官能的な評価法に頼っていた。マーガリンの物性研究のため分離油脂を熱処理し、結晶を安定化した試料についてDTAによる検討も行われている。しかしマーガリン、バターは水と油を乳化し急冷ねり合せてつくられたものであるから、物性と対比するためには製品そのままで熱分析することが好ましい。この場合試料を融解して直接セルに充てんすることはできないので、あらかじめセルに α -Al₂O₃を入れコルクボーラーで試料を注意深く押出してのせ、セルを軽くタップして均一に充てんして測定すると再現性のあるDTA曲線を得ることができ、分離油脂と製品ではかなりの差がみられる⁶⁾。

1.2 熱量の測定

油脂の融解熱や転移熱量は従来比熱測定法から求められていたが、操作が煩雑で測定に長時間を要することから精度がよい熱量を求めることができなかった。標準物質として水銀、ガリウム、インジウム、亜鉛およびスズを用いてDTAを行い、検量線から融解熱および熱容量を短時間に測定できる^{7)~9)}。またココアバター、チョコレート、生パンの熱容量と比熱を測定し、これら製造機の加熱部および冷却部設計上の基礎データを得るのに利用した報告¹⁰⁾もある。

1.3 固体脂指数および水分

通常固体脂指数は膨張法で測定されるが操作時間が長く熟練を要すし、また最近NMRによる方法も検討されているが、装置があまりにも高価なため一般的でない。DTA、DSC曲線に現われる吸熱ピークは油脂の融解を昇温とともに連続的に示しているものと見なすことができ、しかもDSCでは吸熱ピーク面積は融解熱量に相当することから算出することができる。算出方法は各研究者によって差がみられるが、大体次の3方法に大別される。①完全固体から完全液体までの全融解熱量(ΔH_0)