

高分子のガラス転移点付近における気体の溶解熱

福地賢治*, 荒井康彦*

(昭和54年8月20日受理)

Molar Enthalpy of Solution of a Gas in Polymer
near Glass Transition Point

Kenji Fukuchi* and Yasuhiko Arai*

The molar enthalpy of solution of gaseous *m*-xylene in polystyrene near the glass transition point was determined through the thermodynamic relation between Henry's constant and the molar enthalpy of solution. In the relation between Henry's constant and temperature, a peak was clearly represented at the glass transition temperature, t_g . Further it has been found that the molar enthalpy of solution changes sharply near t_g and it becomes almost zero at t_g .

1. 結 言

高分子の熱的性質たとえば熱容量はガラス転移点においてピークを示すことが知られている。また熱伝導率はガラス転移温度(t_g)以下では温度とともに増大し、 t_g 以上では温度とともに減少することが示されている¹⁾。これらの例に見られるように高分子のガラス転移点付近における種々の熱的性質には、興味深いものがあるが、本研究では気体の溶解度を測定し、その温度変化より溶解熱を求めた。

2. 実 験

高分子としてはポリスチレン(昭和電工製, “エスプライト”)を用い、気体試料としては*m*-キシレンを使用した。ポリスチレンの粘度平均分子量は 3.09×10^5 であり、*m*-キシレンは市販特級品(半井化学, 99%)である。ポリスチレンの比容測定結果^{2,3)}をFig.1に示すが、これより $t_g=83^\circ\text{C}$ であることがわかる。高分子に対する気体の溶解度の測定にはガスクロマトグラフ法を用いたが、実験方法の詳細についてはすでに報告⁴⁾してあるので省略する。なおヘンリー定数の測定精度は $\pm 3\%$ 以内である。ガスクロマトグラフ法により比保持容量 V_g を測定する

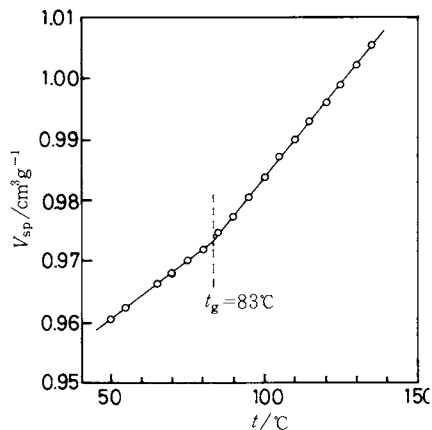


Fig. 1 Relation between specific volume and temperature for polystyrene

と、次式でヘンリー定数を決定することができる。

$$H = \frac{273R}{V_g M_2} \quad (1)$$

ここで M_2 は溶質気体の分子量であり、 R は気体定数である。

(1)式で与えられるヘンリー定数は重量分率基準のもので、気体の溶解度とは次の関係にある。

$$P y_2 = H w_2 \quad (2)$$

ここで P は気体の全圧、 y_2 は気相中の溶質のモル分率であり、 w_2 は溶媒(ポリマー)相における溶質の溶解度(重量分率)を意味する。各温度での比保持容量を測定し、(1)式によりヘンリー定数と温度の関係を示したのが

*九州大学工学部化学機械工学教室：〒812 福岡市東区箱崎 6-10-1

Department of Chemical Engineering, Kyushu University, 6-10-1, Hakozaki, Higashiku, Fukuoka 812

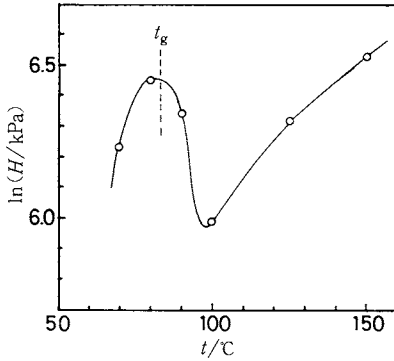


Fig. 2 Relation between Henry's constant and temperature near t_g (polystyrene-*m*-xylene system)

Fig.2である。図中に点線で示したのが比容測定より得られたガラス転移温度であるが、ヘンリー定数の値はこの付近でピークを示していることがわかる。

3. 考 察

気体の溶解度 (x_2 , モル分率) と溶解熱との関係は、熱力学関係式より次式で与えられる^{5,6)}。

$$\left(\frac{\partial \ln x_2}{\partial T}\right)_P = \frac{\bar{h}_2 - h_2^g}{RT^2} \quad (3)$$

ここで \bar{h}_2 は溶媒 (ポリマー) 相中の溶質の部分モルエンタルピーであり、 h_2^g は純溶質気体のモルエンタルピーである。したがって $\bar{h}_2 - h_2^g$ が溶解熱 ΔH_{soln} を意味する。いまモル分率基準のヘンリー定数 $H^*(P_{y_2} = H^*x_2)$ と (2) 式の重量分率基準のヘンリー定数との間には、溶解度が十分小さい場合 $H = (M_1/M_2)H^*$ の関係があるので、 x_2 は次式で与えられる。

$$x_2 = \frac{P_{y_2}(M_1/M_2)}{H} \quad (4)$$

ここで M_1 は溶媒 (ポリマー) の分子量である。したがって溶質の分圧 (P_{y_2}) が一定条件のもとでは (3), (4) 式より次式が導かれる。

$$\Delta H_{\text{soln}} = \bar{h}_2 - h_2^g = -RT^2 \left(\frac{\partial \ln H}{\partial T}\right)_P \quad (5)$$

すなわち Fig.2 に示されるヘンリー定数のデータから溶解熱を求めることができる。

Fig.2 の曲線の勾配を各点で求め、それより溶解熱を算出し、図示したのが Fig.3 である。図に見られるように、ガラス転移温度において溶解熱は特徴ある変化を示している。すなわち t_g より十分高い温度では溶解熱は負であり発熱を伴う。 t_g においては Fig.2 に見られるようにヘンリー定数はピーク (極大) を示すので、その点における勾配は 0 となるため溶解熱も 0 となっている*。すな

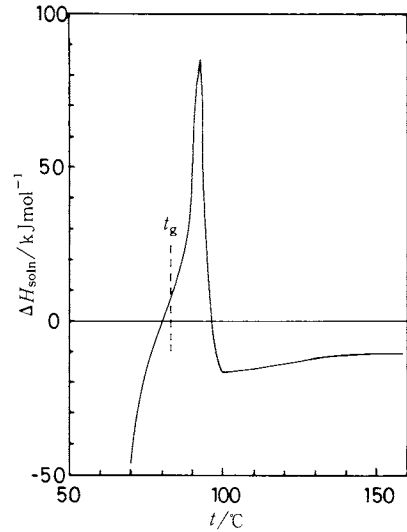


Fig. 3 Molar enthalpy of solution of gaseous *m*-xylene in polystyrene near t_g

わち t_g の前後で気体の溶解熱は負から正に変化し、溶解熱 0 の点がほぼ t_g に相当するものと思われる。

川上ら⁷⁾ は比保持容量がガラス転移温度で極小となることを示し、この点は DSC で測定した t_g とほぼ一致することを報告している。本研究でも熱的性質である溶解熱が特徴ある変化を示すことが確認された。このようにガラス転移点における物性の変化は興味深いものがある。またガスクロマトグラフ法による測定は簡単であるので、ガラス転移温度の決定にも応用されるものと思われる。

謝 辞

ポリスチレンは東北大学斎藤正三郎教授より御送付いただいた。またヘンリー定数の測定には研究室の山下藤洋氏に協力していただいた。ここに謝意をあらわします。

文 献

- 1) 和田八三久編, "高分子物性工学" オーム社 (1967)
- 2) 森山喜貴, 東北大学工学部卒業論文 (1977)
- 3) 長藤正博, 吉山茂樹, 荒井康彦, 荻原宏二郎, 斎藤正三郎, 化学工学協会第 12 回秋季大会要旨集 G4-312 (P.588) (1978)
- 4) 長藤正博, 山下藤洋, 吉山茂樹, 荒井康彦, 九州大学工学集報 **52**, No.5 (1979)
- 5) 榎友彦, 野村昭之助, 安田元夫訳, "デンビ化学熱力学 (下)" 広川書店 (1973)
- 6) 小島和夫, "プロセス設計のための相平衡" 培風館 (1977)
- 7) 川上満泰, 江頭 誠, 鹿川修一, 化学工学協会第 10 回秋季大会要旨集 A214 (P.63) (1976)

* 一般にすべての溶質気体に対して、ヘンリー定数が t_g 付近で極大を示すとは限らないと思われる。なお、ここでは割愛したが *n*-デカン系でもピーク (極大) が観測された。