

初心者のための熱物性測定

3. 熱分解

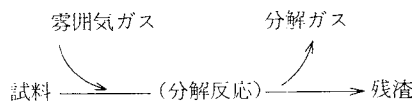
三田 達*

1. はじめに

本熱物性測定シリーズのこれまでの主題は、熱膨張、熱伝導、熱拡散率などであり、それらと今回の熱分解とは、同じ熱物性とは言っても本質的に異なる性格のものである。すなわち、前者はそれぞれはっきり定義された物理量であり、その測定にたとえ多くの方法があろうとも目指すのは単一の物性値である。これに対し、熱分解は一つの現象である。熱分解を調べる種々の方法、たとえば重量減少測定、発吸熱量測定、発生ガス分析などは、複雑な熱分解という現象を種々の断面から見ようとするものであって、決して同一量測定のための異なった方法ではない。同一量の測定であれば、どれかその物質に適した最も精密な、あるいは場合によっては最も簡便な方法一つを行えばよい。しかしある現象を知るには多方面の研究、多種の情報が必要である。重量減少で反応速度を測定しても、分解で何ができるかは分からないし、分解生成ガスを調べても、残った無機塩の結晶構造がどうなったか、あるいは残った高分子の分子量がどう変わったかは何も教えてくれない。結局、熱分解では、研究者が何を知りたいかに応じた多種多様な研究手法と測定手段が用いられることになる。

2. 熱分解の一般的特徴と測定対象

ここでは気体物質の熱分解は取り上げない。固相または融液のような凝縮系の熱分解を大まかに模式的に示すと次のようになる。



すなわち、外部の雰囲気(たとえば O_2 や H_2O などの気体、および圧力)の影響を受け、または受けずに熱分解が進行し、反応生成物のうちでその温度、圧力などの条

件で気体のものは凝縮相からガスとして分離し残渣を残す。ガス発生のない分解もあり得る。ある種の高分子、たとえばポリエチレンは、分解ガスが出ないうちに鎖がずたずたに切れてポリマーとしての性質が失われる。ガスと残渣が特定の化合物の場合もあり(無機物に多い)、種々の化合物の混合物の場合(有機および高分子物質に多い)もある。熱分解温度を上げると残渣はさらに分解する。こうして $1000^\circ C$ 以上の高温になると無機物の多くは酸化物に、有機物、高分子物質は完全にガス化するか炭素もしくは炭化物になる。もちろんこれらもさらに高温にすればやがて原子状に解離するであろうが、ここまで問題とすることは少ない。

無機物の熱分解は比較的単純である。たとえば、シュウ酸ストロンチウム水塩を加熱昇温すると、図1のように脱水、脱 CO 、脱 CO_2 がそれぞれ重ならず段階的に進行する。つまり各段階ごとの分解のしやすさが極端に違う、分解ガス成分が単純であるなどが特徴である。しかし構造の複雑な錯塩になると、配位子の脱離や異性化、などが重なりながら進行することも多く、段階的な重量減や、独立した発吸熱ピークが揃えにくくなる。

有機物や高分子物質では、明確な段階的反応を起こす方が珍らしい。ラジカルは試料でも生成物(すなわち残渣)でもあたり構わず反応するので $400\sim 600^\circ C$ までに全部気化するか、非常に安定な炭化残渣になるまで反応が一段落しないことが多い。しかし酸化熱分解などで、

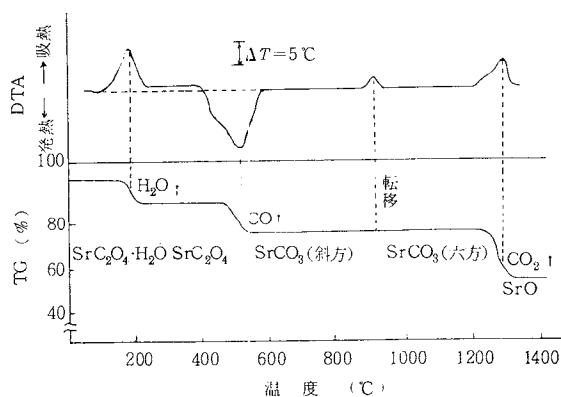


図1 シュウ酸ストロンチウムの分解のTG, DTA図

* 東京大学工学部境界領域研究施設：東京都目黒区駒場4-6-1 〒153

Itaru Mita: Institute of Interdisciplinary Research, Faculty of Engineering, The University of Tokyo, 4-6-1, Komaba Meguro-ku Tokyo, 153 Japan

残渣の性格が次第に変わって反応速度に大差が出、数段階に反応することもないではない。

熱分解は、結局は一種の化学反応であるから、こうした変化を調べるには、まずガスおよび残渣を含めた反応生成物が何であるかの同定とその量論的(物質収支の)研究が必要であり、さらにこれがどの温度でいかなる速度で進行するかという速度論(動力学的)的研究がこれに重なる。したがって次のようなものの測定が行われることになる。

i) ガス成分の種類、量。それらの生成の速度、温度依存性。無機物では単一成分のことも多い。

ii) 溜出分についての同様の測定。無機では少ないが、高分子などでは、高温分解時にはガスであっても常温では液体というオリゴマー程度の溜出成分が少なくない。ガス成分より分析が難しく、平均分子量、官能基、などの同定以上の分子種の確認に至らないことも多い。

iii) 残渣の種類と量、それらの温度、時間変化。残渣の量は重量で測定するのが最も一般的である。無機物ではガス成分の化学式を引き算すれば残渣が何か分かることが少なくない。残渣を無機材料として使う場合には、その化学組成のみならず、結晶状態なども重要なデータであり、これはまた分解反応の起こり方と無関係ではない。錯塩などでは、配位子の種類と組成だけでなく、これが外圏から内圏に移ったり、cis-transの異性化を起こしたりするのでこうした構造変化を確認する必要がある。

高分子では、初期残渣は、なお高分子であるので、分子量やその分布の変化、不溶ゲル成分、といった主鎖骨核に関する量、繰返し単位の化学構造の変化、そして、実用的立場から分解に伴う諸物性の変化、たとえば変色、誘電率、静的および動的弾性率などの力学物性、ガラス温度などの変化が問題になる。これらはすべて一般の高分子の構造や物性測定と同じである。

iv) 反応による発吸熱量。発生ガスや残渣に関する上記の諸測定は、一応、それぞれを熱分解反応の系から取出し、別個に適当な常温近辺で測定しても差し支えないし、そうせざるを得ないものも多い。これに対し、反応の発吸熱はまさに反応の起こっている過程でしか測定できない点で、他のものとは異質である。

3. 熱分解測定の諸方法

3.1 一般的方法

上記の測定対象から分かるように、熱分解の研究には非常に多種多様な測定法が必要となる。

i) ガス成分の分析には、当然ながらガスクロマトグラフィーと質量分析が有効な武器であり、同定のみなら

ず、発生量とその変化の測定にも使われる。同定をせず、定量のみを行うものとして、定容下の圧力または定圧下の体積測定がある。

ii) 溜出分は高分子系の分解に特有のものであるが、昇温ガスクロマトグラフィーや液体クロマトグラフィーなどのほか、変化した官能基を調べる諸方法として、IRやUV、NMRなどが用いられている。また分子量は中間域なので蒸気圧透過計などが有力である。

iii) 無機物、錯体、有機物、高分子の分解残渣の分析は、それぞれの分野で物質の同定、定量に用いられる諸方法がすべて必要に応じて用いられるので列挙することもないと思われる。たとえば高分子化合物であれば、分子量は熱分解の重要なパラメータであり、ゲル濾過クロマトグラフィー(GPC)、粘度測定、光散乱、浸透圧測定などにより求められる。無機化合物の熱分解残渣は比較的単純な化学組成のことが多いが、高分子系の残渣は、複雑な構造の混合物であり、十分な構造の同定は不可能に近い。むしろ熱分解による物性値、たとえば破断伸びとかねじれ振動の減衰の測定という方法が実際のであり、かつ僅かの熱分解に対し敏感に変化するのでよく用いられる。

残渣に関し、分野を問わず最も共通なのは重量変化の測定であり、加熱下での測定装置—熱天秤—が用いられる。

iv) 分解熱の測定に、本格的なカロリメトリーは用いられない。全分解熱を求めるよりは変化過程を調べる必要が強いからで、実際には、示差熱分析装置(DTA)と示差走査熱量計(DSC)のみが用いられている。

3.2 連続測定

既に述べたように、熱測定以外は、分解ガスなり残渣を反応系から取出して測定できるし、そうしている場合が多い。つまり熱分解の進行過程で、適当な時間間隔でサンプリングし、これを測定するものである。

これに対し、ある種の装置では、加熱部を測定装置の一部に組込むことにより加熱状態のまま連続的もしくは間欠的に必要な測定を行う。簡単な例をあげると、赤外吸収分光器の試料部を工夫し、金属網上に固定した高分子フィルムをヒーターで加熱できるようにすれば¹⁾、一定高温に保ちながら、自動的に適当な時間間隔で必要な波長域を繰返しスキャン(走査)できるし、またカルボニル基のような特定の波長に固定してチャートだけを流せば、その吸収の変化の自動連続測定となる。この方法は、一回ずつ試料を取出して測定する方法にくらべ、とくに新しい情報が増えるわけでは決してないことを特に強調しておきたい。しかし点の数を多くしてデータの精度を高め、また仕事の能率の点からは非常に違いがある。そ

のため、こうした装置の自動化は著しい。

3.3 熱分析

加熱下の連続測定の場合、加熱を一定温度でなく、適当なプログラムで昇温させる(普通は定速昇温)のが熱分析の方法であり、熱分解研究の重要な技法となっている。加熱下で連続測定できる市販の種々の装置は、ほとんどが、定温測定も温度走査もできるようになっている。

ICTAによる熱分析の定義は、“物質の任意の物理的性質のパラメータの温度に対する依存性をはかる一群の関連する技法の総称”であったが²⁾、これでは種々の温度での定温測定のデータから温度依存性を求める方法がすべて熱分析となるので、近年“物質の温度を調節されたプログラムに従って変化させながら、その物質のある物理的性質を温度の関数として測定する一群の技法”と改められた³⁾。たとえば、ディラメーターを用いて物質の熱膨張係数を求めるには、恒温槽の温度を次々に段階的に変えて体積を測定すればよいが、これを手動で一回一回定温にセットした場合は熱分析ではなく、プログラムの自動的に階段変化をセットし、測定も自動的に行えば熱分析となる。

上記二方法に本質的違いはなく、要するに装置が自動化されたかどうかだけの問題である。筆者は以前に、転移現象のように温度を昇降温させてはじめて観察される現象と、そうでない物理現象や定温でも進行する化学反応のようなものとは区別し、後者での昇温測定は単に便宜的なもので決して特殊な情報を与えるものではないから、熱分析という名称をやめ、定温測定に対応させて走温(または温度走査)測定法と呼んではどうかと提案したことがある⁴⁾。この考えは今も変わらないが、ここでは一応熱分析という言葉を使用して話を進める。

それでは、定温測定にくらべ温度走査測定のメリットは何か。もちろん自動化による省力、省時間が何よりであるが、熱分解ではとくに次の三点があげられる。まず第一に、ある反応の起こる温度域が簡単に分かる。定温法では試行錯誤でこれを定めることになる。第二に、一般に一つの反応は反応後期になると未反応量が減って速度が下がり全反応の観察に時間がかかるが、昇温法では、この過程で温度が上がることによって速度が増加して補われる。第三に、さらに昇温させて、上記反応の生成物自身の熱分解反応、さらに次の反応と、次々に反応を検出し検討できる。昇温重量減少図を見れば、熱分解が何段に進むかなどの情報は一目瞭然である。定温法では、生成物について、改めてまた分解温度域を試行錯誤で求め、云々ということになろう。

したがって、昇温測定、すなわち熱分析は、情報としては定温測定の場合とあまり変わらないが、その便利さ、

迅速さという意味で、圧倒的な差、むしろ質的な差と言えるほどの違いがある。ただし、後述のように、速度論的取扱いなどでは昇温法には危険な陥し穴があることに注意する必要がある。

4. 各種の連続測定装置

4.1 ガスの測定装置

分解ガスの連続測定は、種類(および量)を調べる発生ガス分析(EGA; Evolved Gas Analysis)と、量のみを測定する発生気体検出(EGD; Evolved Gas Detection)に分類される。両者とも熱分析の方法として定義されているが、この用語中には“熱…”のような温度変化を意味するものが全くないので、定温 EGA とか昇温 EGD のように区別するのがよい。そうすれば定温測定の場合にも用いられる。EGA、EGD の詳細については小出の総説⁵⁾を参照されたい。

種々の EGD 装置が考案されているが、高分子の分野では Jellinek の石英スプーンセル⁶⁾と、McNeil の熱蒸発分析装置(TVA; Thermal Volatilization Analysis)が有名である。前者は分解試料を封入した石英セルの上部に中空のスプーン状ゲージがあり、圧力変化に伴うスプーンの先端の変位をトランスデューサーで検出して自記する装置である。全体を恒温槽につけ定温で測定する。後者では、分解発生ガスは、4~5 個の並列流路を経た後合流し、液体窒素の主トラップを通して絶えず真空にひかれている。各流路には種々の低温(例えば 0°C、-78°C など)のトラップがあり、その流路ではその温度でトラップされない低沸点成分のみが通過する。したがって主トラップと各トラップ直後に置かれた微量圧力検出用のピラニーゲージから、各流路成分の気体の量が分かる。たとえば -78°C 流路と、0°C 流路の曲線の差は、0°C では気体だが -78°C では液化トラップされる成分の量である。つまり、この方法は非常に粗いが、一種の分別定量を行っていることになる。ただ分別成分が何かは分からず、分析としては中途半端であり、ガス定量の面では、全量定量は熱天秤で簡単にできる、などあまりメリットはなく、上記二装置とも発明者以外にはあまり拡がっていない。他のいくつかの特殊な EGD 装置でも同様である⁵⁾。

昇温 EGA を質量分析器(MS)で行うものを、熱質量分析(MTA; Mass Spectroscopic Thermal Analysis)と呼んでいる。MS 中に試料熱分解部を組込んで分解ガスを直ちに MS で分析する方法であるが、単純な無機ガスなら MS を使うまでもなく、複雑な有機の混合ガスでは、各種の娘ピークが重なって解析が難しいし、効率の割には高価であるなどの理由からこの方法の使用者も多

くない。

ガスクロマトグラフ(GC)による分析は、一回の測定に時間がかかるので連続測定はできない。しかし加熱は連続し(昇温または定温)、一定時間間隔ごとに発生ガスを自動的にGCへ送る方法を工夫すれば、一種の自動装置になり、事実そうした装置がメーカーの研究者から発表されたりした。しかしこれも普及していない。熱天秤からの分解ガスを、工夫して出口で回収して別にGCに導入してもよいわけで、すべてを一つの装置に、またすべてを連続的、半連続的に自動化して高価な機器とする必要もないであろう。結局、もっとも常識的なガス分析は、定温、昇温を問わず、適当な時間間隔で回収してGCで分析する、成分が不明のピークがあればMSで分析するという方法であろう。

4.2 残渣の測定装置

熱天秤を用いる定温および走温重量測定のうち、後者のみをとくに熱重量測定(TG; Thermogravimetry)と呼ぶ。改めて説明するまでもない程有名なこの方法の詳細については、大塚⁸⁾および久野・中川⁹⁾の講座を参照されたい。熱分解の立場から特に注意したい点は、重量減少は必ずしも熱分解を示すものでないことである。重量減少は、その温度、圧力などの条件下で気体となる成分が系から脱出するために起こるのであって、それ以上でも以下でもない。既に述べたように、主鎖がランダム切断するポリエチレンのようなポリマーでは、切断が十分進行して気化できるほどの低分子量成分が生成する前に、もはやポリマーとしての特性は全く失われてしまう。したがって少し違う意味もあるが、耐熱性ポリマーでTGを耐熱性の尺度と考えるのは危険である。逆に、重量減があったので分解と思ったら気化であったという話も、無機物にくらべ凝集エネルギーの小さい有機物に時々起こる。

熱分解残渣の連続測定で比較的良好に用いられるものに高分子分野の力学物性に関する諸測定がある。これは非振動(静的)条件での応力-歪関係の変化、たとえば一定応力下での伸び、を見る方式のものと、周期振動でその減衰から弾性率や損失弾性率を求める方式のものに分けられる。後者、すなわちDMA(Dynamic Mechanical Analysis)には、フィルムや強化プラスチックの試験片を直接測定する装置のほか、特殊なものとして、ガラスの組紐や各種材質のスプリングなどの支持体に支持されたプラスチックを測定するねじれ紐分析(TBA)や動的スプリング分析(DSA)がある。熱分析すなわち走温測定でも、動的方法では、減衰振動の間は温度を一定に保たなくてはならないので、真の連続測定はできず、段階的温度プログラムとするか、手動で一回測定ごとに温度を変える。

したがって厳密には熱分析と言えない場合もある。

加熱下の力学測定一般については、中村の講座¹⁰⁾を参照されたい。熱分解の研究に適用する場合には原則として定温測定に限られる。その理由は、これらの方法で得られる値(各種弾性率など)は熱分解がなくとも温度と共に変わるから、昇温測定をすると、その変化がその材料の熱的(物理的)性質によるものか、熱分解による(化学的)ものなのか分からないからである。古庄ら¹¹⁾は、各種プラスチックの空気中での定温TBAを測定し、いずれも200~300℃で相対剛性率が増加し熱酸化分解により分子が架橋、剛直化することを示した。さらに種々の温度のデータを、単一活性化エネルギー仮定で各温度に見合う分だけ時間軸をシフトすると(シフト因子 a)、すべてが見事一本の母曲線にのることを示した。図2にその一例を示す。

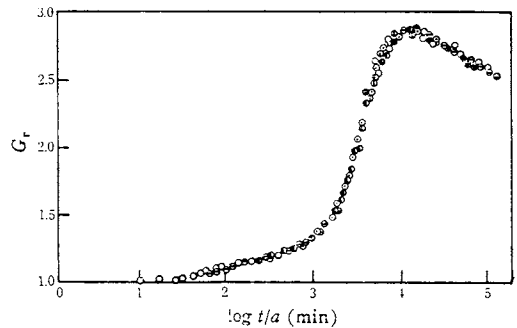


図2 ポリ塩化ビニルの比ずり弾性率の合成曲線 ($T_0=172^\circ\text{C}$)

○: 172℃, ⊖: 196℃, ●: 221℃, ⊙: 246℃
⊕: 271℃, ●: 294℃, ○: 319℃, ⊖: 343℃

熱分解を伴わない熱機械測定、つまり連続昇温測定は、それ自体がガラス温度などの特性を測定する一つの方法である。したがって、定温または昇温でプラスチックフィルムの試料を熱分解し、その分解の進行を、適当な時間間隔でとり出した試料をそれぞれ昇温機械測定にかけて分解に伴う T_g の変化を調べ、これから分解を論じることできる¹²⁾。特に分解研究のためでなく通常の昇温測定を2度行くと、2度目の結果が異なり、1度目の高温領域で熱分解があったことが分かることもある¹³⁾。

4.3 熱量測定

熱分解での熱量測定には、もっぱらDTAとDSCが用いられている。これら装置の詳細については、小沢¹⁴⁾および斎藤・小林¹⁵⁾(DTA)、三田¹⁶⁾および中川・市原¹⁷⁾(DSC)の講座を参照されたい。

熱分解反応の多くは吸熱であるが、そもそも熱分解では重量減による熱容量や伝熱状態の変化とか、気化熱の介入とかでDTAやDSCの定量性は悪い。しかも有機・

高分子系では化学変化が複雑で、得られた発吸熱量を素反応の熱化学と結びつけることはまずできない。したがって熱測定はTGの変化に対応して熱的にも変化があることを示すとか、それが反応条件でどう変るといった半定量的か定性的な使い方をすることが多い。もっとも気化を伴わない酸化分解(酸化は一般に発熱)のようにTGの変化と対応しない変化もあるし、同じ温度位置のTGとDTAのピークの示す現象が違う原因によることもある¹⁸⁾ので注意が必要である。また後述のように圧力が分解に種々影響するので、こうした問題を調べるには高圧DTAが有効である。

5. 熱分解測定に影響する因子

熱分解のデータは人により、装置によりかなり異なることが少なくない。同じ物質のTGの分解開始温度が50~60℃も異なったり、甚だしい場合には全く新しいDTAのピークが現われたりする。しかし、同じ試料で、同じ装置で、同じ条件で、同じ操作を行うと、一般にTGやDTAの再現性は非常によく、曲線がほとんど重なる位である(ただし分解生成物が測定系に付着したりするとデータが変わるから十分掃除する)。したがって多くの場合、問題は試料の違い、装置の違い、操作や試料形態や雰囲気の違いなどであり、この点についての十分な検討がなくては、熱分解の測定は、いつまでも、極端に言えば私のデータはこうでしたと言うだけで客観性のないものになってしまう。現在熱分解の諸測定にとってもっとも重要なのは、この問題ではないかと思うので、以下にやや詳しく注意を述べる。

5.1 試料自身

試料の形態、量などの影響については別に述べる。ここで問題とすることは、同じ名前と呼ばれる化合物が果してすべて同じ熱分解挙動を示すかということである。もちろん、純粋な単一物質ならその出所を問わず同じ筈であるが、高分子とか不溶性の無機物では僅かの構造差や不純物の影響を受けることがある。ポリアクリロニリルの場合、合成法に起因するイオン性不純構造があるとニトリル基の重合が起こりやすくなるため、熱分解挙動が大幅に変ることは、以前本誌で詳細に紹介した¹⁹⁾。図3には、耐熱性ポリマーの一つであるポリベンゾイミダゾピロンの熱分解挙動が合成法でいかに異なるかを示したものである¹⁹⁾。おそらく環構造の不完全さが原因である。こうした合成法による耐熱性の差は多くの例があり²⁰⁾、耐熱性ポリマーは純度の高いモノマーを非酸化雰囲気中で収率の高い方法で合成せよとの命題につながる。また、末端から解重合するポリオキシメチレンなどは末端をアセチル処理すると耐熱性は著しく上がる。

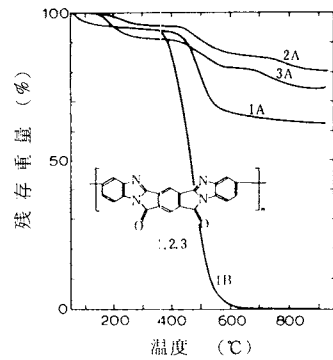


図3 ポリベンゾイミダゾピロンのTG図

試料 A: N₂ 下で合成, B: 空気中で合成

1: 熔融重合, 2: りん酸中, 3: DMF 中

市販のポリマーの多くは安定剤を含んでいるから、当然その効果が熱分解挙動に現われる。化合物としてのポリエチレンの熱分解を見たいならこうした安定剤をすべて除いて調べなくてはならない(それでも、種々の分子量の、また多種分岐の異なるポリエチレンの分解挙動は異なる)。これは安定剤も何もすべて含んだある特定のグレードの工業材料としてのポリエチレンの熱分解とはかなり違ったものであるが、両者ともポリエチレンと呼ばれるので混乱が起こる。

無機物でも、熱分解で生成した無機酸化物の反応性、その他の特性が、生成条件でいかに異なるかについての総説²¹⁾が示すように、同一物質の性質が、製法によってかなり変わることは珍しくない。したがって、当然熱分解反応そのものでも試料差を頭に入れておく必要がある。

以上のような熱分解挙動の試料差は、逆に、試料の同定に利用できる。たとえば、アニオン重合ポリメタクル酸メチルの方がラジカル重合物より熱分解温度が高いことは²²⁾、ラジカル停止反応で末端に熱的に不安定な二重結合ができることを裏づけるものである。また試料差が何に起因するのかが明らかになれば、その物質の熱分解に影響する因子、つまり分解機構を知る上で有用な知見を与えてくれる。

5.2 加熱方式

熱分解は、ふつう、ある一定温度で行わせるか、特定のプログラムで昇温加熱する(ほとんどは等速昇温加熱だが、特殊なプログラムとして後述のQ-デリバトグラフ方式がある)。そのほか、温度など気にせず、ただ熱分解して生成物を見ればよいというものはないわけではない。こうした加熱の仕方や加熱温度が、分解機構や生成物の種類に影響するであろうか。

多くの無機物質では、その影響は少ないようである。全くなければ温度による反応速度の違いが現象として表

れるだけである。熱分解のTGやDTA曲線が、昇温速度を大きくすると高温側にずれるのもその一つで、無機物のように活性化エネルギーが大きいと移動幅は小さく、分解は昇温速度に無関係にある固有の温度で起こるように見えることもある。高分子など有機物では活性化エネルギーが小さいために30~50℃も移動することが少なくないから、物質間の比較には同じ昇温速度で行うことが望ましい。こうした昇温速度依存性は後述するように速度論的解析で活性化エネルギーを求めるのに応用される。

Paulikらの考案したQ-デリバトグラフでは(Qは擬定温、擬平衡の擬quasiの頭文字)²³⁾、重量減少が始まると温度が一定となるようプログラムされている。したがってそのTG図はその分解反応が終るまでは一定温度線上、つまり垂直線上を動く。さらに、分解セルは開放型でなく、僅かの間隙で外に接し、発生ガスは一気圧になるまで飛散しない。この方法により、TG曲線は非常にきれがよくなり、数段階の分解反応がうまく分離されて観察されるようになる。図4にCuSO₄・5H₂Oの例を示す²³⁾。

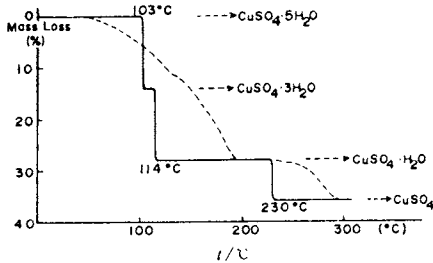


図4 CuSO₄・5H₂OのTG図

実線：Q-デリバトグラフ
 点線：開放容器，加熱速度1℃min⁻¹
 (熱測定6, 16(1979)より)

分解で多種の生成物を与える高分子では話はやや複雑である。まず定温熱分解を考えると、各種分解生成物の量比が分解温度で異なることも少なくない。たとえばポリアクリロニトリルは、低温ではほとんどモノマーを生成しないが、高温になるとモノマー収率が増加する²⁴⁾。高温でのモノマー収率の増加は一般的な現象であり、種々混在する競争反応のうち、解重合の活性化エネルギーが大きく、高温でその速度が急激に増加するためと解釈される²⁵⁾。昇温EGAで、昇温と共に、分解ガス量が増えるだけでなくその比率が変化する場合がよく見られる。これらの事実から、昇温測定で、昇温速度がおそく主として低温で分解が進むか、昇温速度が早く、分解が主として高温域で進むかで生成物の量比が異なるものと推定される。すなわち、昇温速度の影響もあり得ると考えられるがそうした研究はまだない。このような微妙な変化は

TGやDTAのような粗い方法では検出されにくいであろう。しかし、これらの熱分解曲線の昇温速度依存性が、単一速度定数の温度変化から予想される単純平行移動とならない場合もあり、その時にはこうしたメカニズムの変化まで考えることも意味がある。

5.3 雰囲気と圧力

雰囲気が反応性であれば当然影響する。酸化雰囲気は無機塩では影響は少ないがそれでも硫化物の酸化とか、シュウ酸塩から生成するCOの酸化などを起こすし、有機物質では当然酸化の影響は大きい。最も単純な一例をあげると、ポリテトラフルオロエチレンの純熱分解は主としてモノマー生成の吸熱反応であるが、酸素分圧と共に酸化による発熱反応へと変る²⁶⁾。

無機塩では分解ガスが原系と分解平衡の関係にあることが多い。この場合、分解は試料の平衡分解圧が雰囲気中の分解ガスの分圧を越える時ではじめて起こるから、たとえば炭酸塩では雰囲気として加えたCO₂圧が高いほど分解は高温にずれる。脱水反応でも同様にH₂O分圧が影響する。これらの例は大塚の総説⁶⁾を参照されたい。

反応性ガスが試料表面近傍を十分に流れているのか、単に容器上を流れているのか、流れがなく静止しているのかは測定に大きく響く。とくに分解ガスと測定雰囲気ガスが異なる場合には、前者が試料のまわりを覆いやすいことを念頭におかなくてはならない。この問題には後述の試料の形状なども関与し、分解反応測定技術上、予備実験などでよい条件を選ぶ必要のある、大事な点である。

試料自身や生成物の沸点が比較的高い有機、高分子系の熱分解では、不活性な気体の圧力も、容器から溜出する成分の大きさを規定する意味で非常に重要な意味をもつ。TNTの熱分解のDTAを開放セル中で行うと、試料の気化による吸熱ピーク(約280℃)のみしか見られないが、密封セルに小さなピンホールを1個あけたセルを用いると内圧が上がって気化が抑えられ、分解の鋭い発熱(約320℃)が観察される²⁷⁾。図5は耐熱ポリマーのモデルオリゴマーのTGで、真空下ではすべて気化するが、一気圧では、気化がかなり抑制され、その間に競合する架橋炭化が進行して約半量が残渣になる²⁸⁾。PANのTGに対する圧力効果については以前本誌¹⁸⁾で例示した。真空中では大きな成分まで溜出するから当然重量減は速い。ポリマーの昇温熱分解で真空下とN₂下での生成ガス成分の差を調べた例はないようだが、定温熱分解では多くの例があり、真空下では当然中間分子量の溜出成分が多い²⁹⁾。N₂下であれば、これらはさらに分解を受けて低分子化した後溜出するはずのものである。ちなみに、高真空下で溜出できる最大分子量は炭化水素で10³位まで

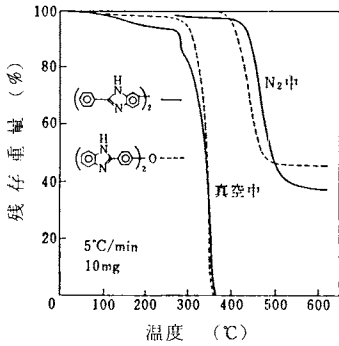


図5 ベンゾイミダゾールオリゴマーの気化と炭化の競争に及ぼす圧力の影響

であり、凝集エネルギーが大きい化合物ではずっと小さくなる。

5.4 試料および容器の形状と大きさ

10年ほど昔、TGやDTAのマイクロ化が進んだ時、それまでのマクロ装置(試料量50~100mg以上)とマイクロ装置(3~20mg)とでは無機物の熱分解挙動にかなり差のある例が多く見出され、試料量の重要さがはっきり意識されるようになった^{30,31)}。一例を示す(図6)³²⁾。同一物のデータとは思えないほどである。一般にはこれほどひどくはないが、通常試料量が少なくなると分解は低温側に移りピークのきれがよくなる。粒子が層状に厚く重なりと分解ガスの粒子表面からの離脱がおそく、これが分解に影響するというのが定性的な説明である。したがって、こうした影響のない真の分解反応が見たければ、試料量を変えた一連の実験を行う必要がある。一般に試料量が10mg程度以下で、セル中に薄く一層かそれ以下の量になると試料量の影響はないようである。これには

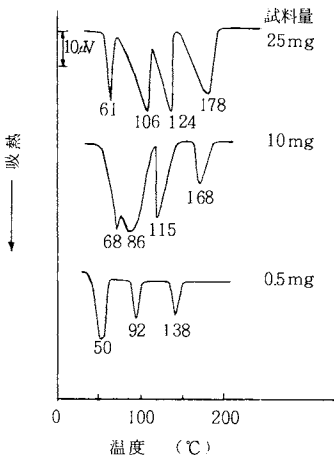


図6 塩化ストロンチウム(SrCl₂・6H₂O)のマイクロDTAとマクロDTAの示差熱曲線

既に述べたような雰囲気ガスが試料層に十分接するか、その上面を流れるのかといった、セルの構造とも密接な関係がある。

粒子の表面積を増やしてガス脱離を容易にということとで粒子を摩砕して粒度を下げると、却ってピークのきれは悪くなることが多い³³⁾。おそらく充填率が却って上がることで、結晶が崩れ、各粒子の分解反応の速度に分布ができるためであろう。

高分子の分解では、試料量の効果は比較的小さい。これは多くの高分子が分解時には液体であり、低分子ガスの液中での拡散が、分解実験のタイムスケールにくらべ十分早いと思われる。しかしポリアクリロニトリルの場合のように、発熱分解では、試料量が多いと熱の蓄積のための温度上昇がさらに反応を促進するというようにDTAのピークが必ずしも試料量に比例せず、それがTGに影響することもある¹⁸⁾。中間分子量成分の溜出しやすいタイプの分解では、容器の形状が問題となる。深い縦長のものでは、重いガスの系外への放出に時間がかかり、その間に二次分解を受けやすい。とくに試料の入った部分の温度分布は均一でも、容器上部の温度が低いと一種の分溜効果で高沸点ガスはなかなか出にくくなる²⁹⁾。

以上述べたように、熱分解は、分解条件の影響が大きく、またこれが熱分解の本質でもある。したがって、こうした条件に注意して客観的なデータを提示すると共に、それらの諸条件の影響の検討から熱分解にとって重要な因子を理解していくことが必要である。

6. 速度論的解析

6.1 反応形式

定温測定であれば、通常の化学反応同様、反応率 α と時間 t の関係、あるいは $(d\alpha/dt)$ と α の関係から反応形式や速度定数が求まる。熱分析(昇温法)では、しばしば n 次反応((1)式で $m=p=0$)が仮定されているが、一般に分解反応が n 次に従う保障はどこにもない。無機系にみられる固相反応では、そもそも自由分子の衝突頻度が濃度に比例するという意味での濃度とか、反応次数の概念は成立しない³⁴⁾。むしろ固体粒子の界面からのガスの拡散のような考えも含め、一般には

$$\frac{d\alpha}{dt} = k\alpha^m(1-\alpha)^n \{-\ln(1-\alpha)\}^p \quad (1)$$

のような形式で整理されることが多い³⁵⁾。高分子では $(1-\alpha)$ を、元と同じ分子量の未変質ポリマーとすることは実質的に不可能また無意味で、結局多くは重量残存率を用いる。これも濃度と対応しない(ポリマーでは重量と共に体積も減少するから繰返し構造が変らなければ

ベースモル濃度は変わらない)。種々の場合のポリマーの重量減の理論速度式がいかに複雑かは Boyd の総説³⁶⁾を参照されたい。

昇温測定(熱分析)から反応様式を求めるには、種々の異なった昇温速度のデータを解析する小沢の方法がある^{37, 38)}。しかしこの方法は結局は定温での $(d\alpha/dt) - \alpha$ 関係、もしくは $\alpha - t$ 関係図を求めるものである。とすれば、多数の測定と誤差介入の危険を伴うこの方法は、提案者自身述べているように³⁹⁾、定温法がうまく使えない時にも利用すべきである。最近の装置は、短時間で高い定温まで達するので、その間の初期分解を心配する必要もなくなりつつある。

6.2 活性化エネルギー

定温測定で得た k の温度依存性から ΔE を求めるのは常法だが、反応様式や k が不明でも ΔE は求められる。速度を α の任意の関数 $f(\alpha)$ で示すと、

$$\frac{d\alpha}{dt} = k f(\alpha) \quad (2)$$

これを積分して

$$\int_0^{\alpha_c} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = k t_c \quad (3)$$

この左辺は温度に関係なく一定、したがってある任意の反応率 α_c に達する時間 t_c は k (温度で変る) に逆比例する。故に、種々の温度での t_c を $1/T$ に対しプロットすると ΔE が求まる。反応と共に物性値 P が変る場合、 P が α の一価関数であれば ($P = g(\alpha)$)、一定の α_c の時には P も一定値 P_c 、したがって反応率が不明でも一定の P_c になる時間 t_c として ΔE を求めることもできる。

熱分析(昇温法)から ΔE を求める方法は、非常に多く提案されているが、その大部分は n 次型を仮定して。既述のようにこの仮定には根拠がなく、しかも n 次でないことが明らかな例でも一見こうした解析が正しく見え(たとえば直線性が成立)、誤った ΔE を与えることも示された⁴⁰⁾。したがって別な明白な証明がない限り n 次型の前提を使うべきではない。

一般の場合には、式(2)で $k = \exp(-\Delta E/RT)$ と書き直し、両辺の対数をとる。

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln A - \frac{\Delta E}{RT} + \ln f(\alpha) \quad (4)$$

今、任意の反応率 α_c を定めると、 $\ln A + \ln f(\alpha_c)$ は一定なので、種々の昇温条件で α_c に達した時の $\ln(d\alpha/dt)$ と $1/T$ をプロットすると ΔE が求まる。定速昇温 ($dT/dt = v$) なら、 $d\alpha/dt = (d\alpha/dT) \cdot v$ であるからこれを用いてもよい。図7は、古く Friedman が提案し⁴¹⁾、筆者が繰返し薦めている⁴²⁾ この方法を、最近大塚らがマグネサイトの熱分解に適用した例である⁴³⁾。大塚らはこの

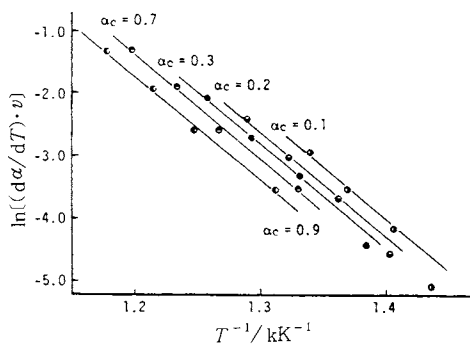


図7 マグネサイトのフリードマンプロット (熱測定4, 139(1977)より)

方法が、反応進行途中で反応機構、したがって ΔE が変わる場合にも有効であることを示した⁴⁴⁾。

この方法には $d\alpha/dt$ と α の両方が必要である。TG では α のみ(ある反応終了までの重量減を $\alpha = 1$ とするのであって、重量ゼロを1とするのではない)、DSC では $d\alpha/dt$ ($\equiv \dot{q}/Q$, \dot{q} は DSC の読み、 Q は全熱量)のみが測定されるから、それぞれ微分または積分で他方を求める。図上微分の精度は悪いが近年は電気回路でこれらを求める装置(たとえば微分重量測定、DTG)もある。

α もしくは $d\alpha/dt$ の一方のみから ΔE を求める近似法もある。式(2)を積分して式(3)とする時、定温でなければ右辺は、 $\int_0^{\alpha_c} A \exp(-\Delta E/kT) dt = (A/v) \int_0^T \exp(-\Delta E/RT) dT$ となる。この積分は解析的には解けないが近似解を用い、次式が得られる³⁷⁾。

$$\ln \int_0^{\alpha_c} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \ln \frac{A \Delta E}{R} - 5.330 - \ln v - 1.052 \frac{\Delta E}{RT} \quad (5)$$

左辺および右辺第二項までは一定なので、図7と類似のある α_c に対する $\ln v$ と $1/T$ のプロット(提案者の名を冠して小沢プロットと呼ぶ)から ΔE が求まる。この方法では定温の場合同様 α_c の代りに適当な物性値 P_c も使うことができる。

一方微分型のデータ ($d\alpha/dt$ 又は $d\alpha/dT$) のみの場合には、速度が最大になるピーク温度 T_m を用いる。定速昇温の場合、 T_m における α は v によらず近似的に一定という証明があり⁴⁶⁾、従って式(5)が成立するから、全く同様に $\ln v$ と $1/T_m$ のプロットから ΔE が分かる。この方法は、古く Kissinger⁴⁵⁾ が DTA に対し提案した方法である。しかし DTA では DSC と異なり基線からの高さは発熱速度 \dot{q} 、すなわち反応速度を表していないので、皮肉なことに厳密には DTA には適用できない。しかし熱応答時間の非常に速い DTA、たとえば最近のマイクロ DTA では上記の条件にほぼ近くなってきている。

なお、式(5)の近似および T_m で α が一定の近似は、 $\Delta E/RT=20\sim 60$ の範囲のもので、これをはずれると、上記二つの単一パラメータ法は利用できない。これらの詳細は小沢の総説⁴⁶⁾を参照されたい。

文 献

- 1) 神戸博太郎, 柴崎芳夫, 岩本恒夫; 東京大学航空研究所集報 **3**, 690 (1963)
- 2) 神戸博太郎編; 熱分析, 講談社(昭和50年), p. 5
- 3) 熱測定 **6**(2), 別冊, 53 (1979)
- 4) 三田 達; 熱測定ニューズレター **3**(4), 7 (1972)
- 5) 小出 力; 熱測定 **3**, 2 (1976)
- 6) H. H. G. Jellinek, J. E. Clark; *Can. J. Chem.* **41**, 355 (1963)
- 7) I. C. McNeill; *Eur. Polym. J.* **6**, 373 (1970)
- 8) 大塚良平; 熱測定 **2**, 79 (1975)
- 9) 久野栄進, 中川重雄; 熱測定 **7**, 80 (1980)
- 10) 中村茂夫; 熱測定 **8**, 27 (1981)
- 11) 古庄 昇, 小松 剛, 中川鶴太郎; 日化誌 1166 (1973)
- 12) J. M. Augl, H. J. Booth; *J. Polym. Sci. A-1* **11**, 2179, 2195 (1973)
- 13) J. K. Gillham, K. D. Hallock, S. J. Stadnicki; *J. Appl. Polym. Sci.* **16**, 2595 (1972)
- 14) 小沢丈夫; 新実験化学講座2, 基礎技術1熱圧力(日本化学会編), 丸善(1977), p. 87
- 15) 斎藤安俊, 小林久理真; 熱測定 **7**, 50 (1980)
- 16) 三田 達; 文献14), p. 109
- 17) 中川英昭, 市原祥次; 熱測定 **7**, 11 (1980)
- 18) 三田 達; 熱測定 **2**, 69 (1975)
- 19) F. Dawans, C. S. Marvel, *J. Polym. Sci. A*, **3**, 3549 (1965)
- 20) 三田 達; 工化誌 **73**, 1361 (1970)
- 21) 石井忠雄; 熱測定 **8**, 71 (1981)
- 22) 三田 達, 猪野省二, 神戸博太郎; 日化22年会(1969)
- 23) 土屋亮吉, 土原 章; 熱測定 **6**, 16 (1979)
- 24) 柴崎芳夫, 神戸博太郎; 高分子化学 **21**, 71 (1964)
- 25) 三田 達; “高分子の熱分解と耐熱性”(神戸博太郎編), 培風館(1974), p. 217
- 26) J. Chiu; *J. Polym. Sci. C*, **8**, 27 (1965)
- 27) 原 泰毅, 長田英世; 工火協誌 **39**, 100 (1978)
- 28) 横田力男, 三田 達, 神戸博太郎; 高分子化学 **29**, 476 (1972)
- 29) 三田 達; 高分子実験学6, 高分子反応(高分子学会編), 共立出版(1978), p. 282
- 30) 内田 博; 粘土科学 **11**, 126 (1971)
- 31) 山田清継; 粘土科学 **11**, 147 (1971)
- 32) 山本 明, 秋山純一, 沖野孝之; 分析化学 **17**, 1126 (1968)
- 33) 加藤忠蔵; 文献2), p. 197
- 34) 大塚良平; 文献2), p. 192
- 35) J. Šesták and G. Berggren; *Thermochim. Acta* **3**, 1 (1971)
- 36) R. H. Boyd; “Thermal Stability of Polymers, Vol. 1” (ed. by R. T. Conley), Marcel Dekker, N.Y. (1970) p 47
- 37) T. Ozawa; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **38**, 1881 (1965)
- 38) T. Ozawa; *J. Thermal Anal.* **2**, 301 (1970)
- 39) 小沢丈夫; 熱測定 **1**, 2 (1974)
- 40) T. Ozawa; *J. Thermal Anal.* **7**, 601 (1976)
- 41) H. L. Friedman; *J. Polym. Sci.* **C6**, 183 (1964)
- 42) 三田 達; (通信教育)機器分析基礎講座No.4, 熱分析, 日刊工業新聞社(1971以降), および熱測定講習会テキスト, p. 50 (1976)
- 43) 田辺幸夫, 大塚良平; 熱測定 **4**, 139 (1977)
- 44) 田辺幸夫, 大塚良平; 熱測定 **8**, 95 (1981)
- 45) H. E. Kissinger; *Anal. Chem.* **29**, 1702 (1957)
- 46) 小沢丈夫; “高分子の耐熱性”(神戸博太郎編), 培風館(1970), p. 267

O. Menis, H. L. Rook and P. D. Garn (eds.), **The State-of-the-Art of Thermal Analysis**, NBS Special Publication 580, U.S. Government Printing Office, Washington (1980). (X+258)頁. 定価\$7.00.

洋書店を通じるか、直接注文(\$8.75を上記発行所の Superintendent of Documents へて、小切手で送金)。1979年にNBSで開かれたworkshopの報告集(11報)。
(阪大理 崎山 稔)