

バリウム有機酸塩の熱分解

横田 洋*, 熊谷俊弥**, 水田 進**

(昭和63年4月14日受理)

Pyrolysis of Barium Organic Acid Salts

Hiroshi Yokota*, Toshiya Kumagai**, Susumu Mizuta**

Pyrolyses of barium organic acid salts, i.e., caprylate, laurate, stearate and naphthenate, were studied in the temperature range of 25 ~ 600°C in Ar or air flow by thermogravimetry (TG) - differential thermal analysis (DTA), infrared and X-ray analyses. Decomposition reaction of the salts and immediate evaporation of the organic product were found to take place in the range of 400 ~ 500°C in Ar flow, where the pyrolysis temperature was independent of the organic parts of the salts. Pyrolysis in air flow was initiated at much lower temperatures than that in Ar flow, which was attributed to the combustion of organic part of the salts. The pyrolysis product of each salt was found to be BaCO₃ both in Ar and air.

1. 緒 言

金属有機化合物の熱分解により高機能性の複合酸化物の粉末および薄膜を合成するための基礎研究の一環として、前報ではイットリウム有機酸塩の熱分解について報告した¹⁾。本報では、バリウム塩の熱分解について述べる。バリウムを構成元素として含む複合酸化物としては、強誘電体の代表であるBaTiO₃, あるいは超電導体のBaPb_{1-x}Bi_xO₃, YBa₂Cu₃O_{7-δ}等が知られているため、その有機酸塩はこれらの物質の原料として広い用途があると考えられる^{2),3)}。これまで、バリウム有機酸塩の熱分解の研究としては、TGにより熱分解機構と熱分解反応速度を論じた研究⁴⁾⁻⁶⁾が知られているが、DTAの測定、赤外分析、あるいはX線分析による詳細な検討は行われておらず、また雰囲気の影響等にもふれられていないので、本研究ではこの点についてより詳細な検討を行う。尚、他に熱分析に関する研究として、DTAを用いたステアリン酸バリウムの転移温度と転移エンタルピー $\Delta_{tr}H$ の測定が行われている^{7),8)}。

2. 実験方法

2.1 原料

Table 1に示した如く、出発原料として市販の試薬を用いた。バリウム金属のカプリル酸塩、ラウリン酸塩、ステアリン酸塩は粉末、またナフテン酸塩は粘稠な液体である。

2.2 キレート分析

バリウムの各有機酸塩の原料試薬を1~2g秤取し、空気中約600°C(本論文では $t/^{\circ}C = T/K - 273.15$ を用いる)で焼成して有機成分を燃焼除去した後、希塩酸にて溶解し、EDTA標準液を用いたMg置換滴定(BT指示薬)により金属含量を求めた。

2.3 熱分析

各有機酸塩約100mgを白金容器に秤取し、約2.5cm³/sの流量のArおよび空気流中にて昇温速度100°C/h(0.028K/s)で室温より600°Cまでの熱重量測定(TG)および示差熱分析(DTA)を行った。

2.4 赤外分析

ラウリン酸バリウム、ナフテン酸バリウム原料試薬およびこれを空気中あるいはAr中にて300, 350, 400, 450, 500, 600°Cで各々20~30分間保持した時の残渣について、KBr錠剤法による赤外分析を行った。

2.5 X線分析

赤外分析に使用した試料のうち350°C以上の温度に保持した残渣、および熱分析に用いた試料すなわち600°C

* (株)荏原製作所: 東京都大田区羽田旭町11-1 〒144

** 化学技術研究所: 茨城県つくば市東1-1 〒305

* Ebara Corp.: 11-1, Hanedaasahi, Ohta-ku, Tokyo 144, Japan

** National Chemical Laboratory for Industry: 1-1, Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305, Japan

Table 1 Starting materials.

Reagent	Supplier	Grade	State
Barium caprylate	Soekawa Chemical Co.	Chemical	Powder
Barium laurate	Soekawa Chemical Co.	Chemical	Powder
Barium stearate	Soekawa Chemical Co.	Chemical	Powder
Barium naphthenate	Soekawa Chemical Co.	Chemical	Viscous liquid

まで加熱した残渣に対して粉末X線回折を行った。

3. 結果および考察

3.1 キレート分析

キレート分析より求めた原料試薬中の金属含有量を Table 2 に示す。分子量より推定される金属含有量とキレート分析値を比較するとカプリル酸塩とステアリン酸塩ではほぼ一致した値を示しているのに対し、ラウリン酸塩とナフテン酸塩では、キレート分析値が推定値より小さく、原料に過剰の有機成分が含まれていることがわかる。各試薬を空気中約 600℃ で焼成すると、いずれの試料も白色粉末が残渣として得られ、X 線分析よりこれらは BaCO₃ であることが確認された。この残渣粉末が 100% BaCO₃ であると仮定して焼成前後の重量変化から求めた原料有機酸塩の金属含有量を同じく Table 2 に示すが、キレート分析値と比較するとわずかに高い値が得られる傾向が見られ、残渣中に有機成分が残留していることが示唆される。

3.2 熱分析 (TG-DTA)

3.2.1 Ar 中における結果

Fig. 1 に各有機酸バリウムの Ar 気流中における熱分析結果を示す。DTA によるといずれの有機酸バリウムに

ついても室温より 200℃ にかけて及び 400～500℃ に数個の吸熱ピークが観察される。一方 TG では、カプリル酸塩とステアリン酸塩は室温から 400℃ 近くまではほとんど重量変化がないのに対し、ラウリン酸塩では 200～300℃ にかけて、またナフテン酸塩では室温～200℃ にかけてゆるやかな重量減少が見られる。その後いずれの曲線もほぼ一定の値を保った後、400～500℃ にてなめらかな S 字型の大きな減量曲線を示していることが観察される。

カプリル酸塩では 55℃、120℃、185℃ 前後に、ステアリン酸塩では約 155℃ に吸熱ピークが見られるが、これらの吸熱ピークは重量変化を伴わないため相転移による吸熱と考えられ、ステアリン酸塩については既往研究^{7),8)} とほぼ一致した転移温度を示した。ラウリン酸塩の 200～300℃ の減量はわずかな吸熱を伴う。また 300℃ での重量と 600℃ まで加熱した後の残渣重量との比は 2.6 であり、これはラウリン酸バリウムと BaCO₃ の分子量の比 2.7 にほぼ一致する。これよりこの 200～300℃ での重量変化は、不純物である有機成分が揮発したものと考えられ、前節のキレート分析の結果を裏付けている。また、ナフテン酸塩でも、100℃ 付近に減量及び吸熱ピークが見られており、ラウリン酸塩と同様に過剰に含ま

Table 2 Content of barium for starting materials.

Reagent	Molecular weight	Metal content (wt%)		
		1*	2**	3***
Ba-caprylate	423.3	32.4	32.6	33.0
Ba-laurate	536.0	25.6	21.8	23.3
Ba-stearate	704.3	19.5	20.0	19.9
Ba-naphthenate	537～738	(19.7)	18.6	19.6

* Atomic weight of Ba/Molecular weight of Ba-organic acid salts

** Calculated from chelatometry

*** Calculated from weight changes between starting materials and residues

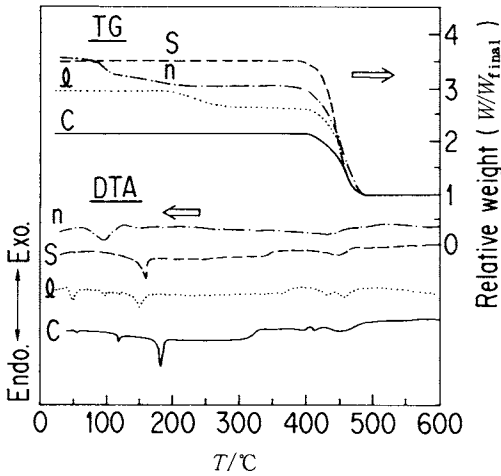


Fig. 1 TG-DTA curves of pyrolyses for barium salts of some organic acids in Ar flow at the heating rate of 100°C/h (0.028 K/s).

- C : caprylate
- l : laurate
- s : stearate
- n : naphthenate

れていた有機成分の揮発が生じていると考えられる。

400 ~ 500°Cでの大きな減量と吸熱は、すべての有機酸バリウムに共通であり、文献にも報告^{4)~6)}されている如く、次式の機構で分解反応が起こり、生成したケトン(RCOR)が直ちに揮発して減量してゆくものと推察される。



3.2.2 空気中における結果

空気中での熱分析の結果をFig.2に示す。空気中においてラウリン酸バリウムは、DTAによれば200°C以下ではAr中と同様に吸熱ピークを示すが、270°C、380°C、440°C前後に、各々発熱ピークが出現する。この発熱は、ケトン(RCOR)或いは有機酸バリウム[(RCOO)₂Ba]の有機成分の燃焼に帰因するものと考えるのが妥当である。次にTGでは、減量はAr中に比べてより低温で開始され、Ar中での分解が始まる400°Cでは既に減量が半分以上進んでいる。ナフテン酸バリウムでは、320°C、360°C、390°C前後に発熱ピークが現われており、ラウリン酸バリウムよりも狭い温度範囲で燃焼が生じている。またTGによれば、Ar中での分解が始まる400°Cでは減量はほぼ終了しかけている。空気中の場合は燃焼による発熱のため試料温度が実際には測定温度よりも高くなっていたのではないかとこの点も考えられるが、前報で述べたイットリウム塩の場合についてはこの様な雰囲気の違いが全く認められなかったため、バリウム塩の場合についてのこの様な雰囲気の効果はやはり有意であると考

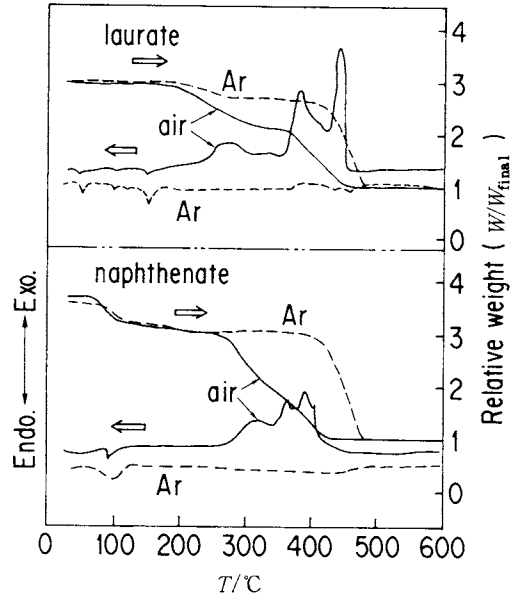


Fig. 2 TG-DTA curves of pyrolyses for barium laurate and naphthenate in Ar and air flow at the heating rate of 100°C/h (0.028 K/s).

えられる。そこでこの点については、赤外・X線分析結果を踏まえて後でより詳細に検討することとする。

3.3 赤外分析

赤外分析の結果をFig.3, 4に示す。まず、ラウリン酸バリウムについては原料試薬では2900cm⁻¹前後と1400~1600cm⁻¹に各々2~3本の大きな吸収ピークが見られる。前者はC-H結合に基づく振動、後者はカルボキシレートによる振動吸収である。また、その他に3500cm⁻¹付近に錠剤等への付着水によると考えられる幅広い吸収帯、1300cm⁻¹以下の低波数側にC-H結合系の振動に基づく一連の小さな吸収ピークが見られる。また、C=O伸縮振動に対応する1700cm⁻¹付近の遊離のカルボン酸によると考えられる。

焼成温度を変えた時の残渣の赤外スペクトルの変化はAr中と空気中焼成ともほぼ同一の挙動を示す。まず300°C焼成で1700cm⁻¹の酸によるピークが消失し、次に450°C焼成で2900cm⁻¹付近のC-H結合による吸収ピークと1400~1600cm⁻¹のカルボキシレートの吸収ピークが共に大きく減少し、かわって炭酸バリウムによる1450cm⁻¹付近の吸収ピークと850cm⁻¹や700cm⁻¹付近等の鋭い吸収ピークが見られるようになる。Ar中では2900cm⁻¹の吸収ピークは600°C焼成でも依然として少し残っており、有機成分の脱離が完全には進行しにくいことを表している。

次に、ナフテン酸バリウムの結果をみると原料の赤外

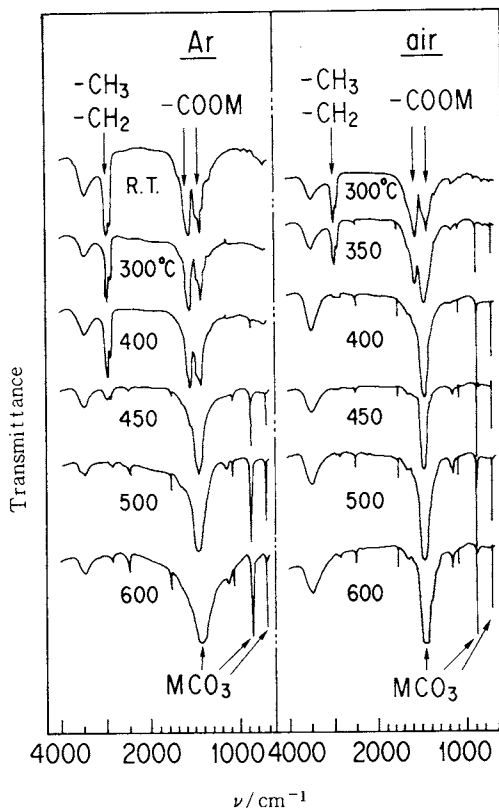
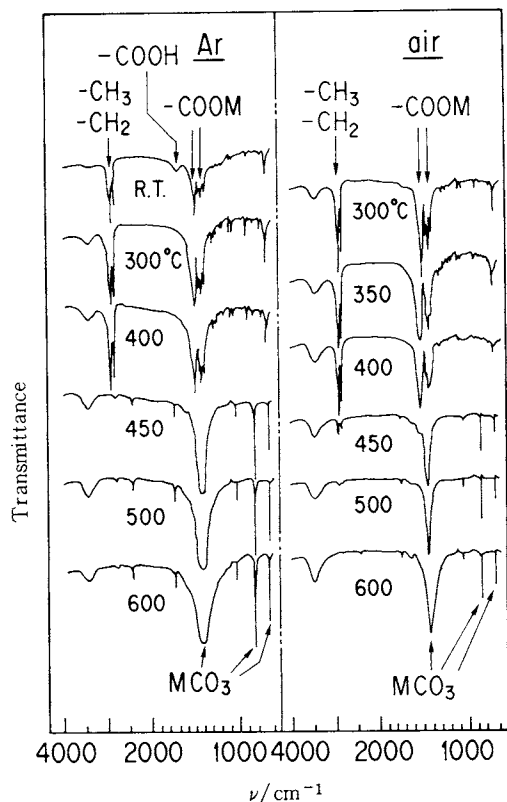


Fig. 3 Infrared spectra of barium laurate pyrolyzed at various temperatures for 20 ~ 30 min. in Ar and air flow.

Fig. 4 Infrared spectra of barium naphthenate pyrolyzed at various temperatures for 20 ~ 30 min. in Ar and air flow.

スペクトルはラウリン酸バリウムと同様 2900 cm^{-1} 付近と $1400\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ に各々 C-H結合とカルボキシレートによる吸収ピークがあり、Ar中では $400\sim 450\text{ }^\circ\text{C}$ にてそれらの有機基による吸収ピークが急減して炭酸バリウムの吸収ピークが現れる様子が見られるが、空気中では $350\sim 400\text{ }^\circ\text{C}$ にて有機基の吸収ピークの急減があり、炭酸バリウムの吸収ピークも $350\text{ }^\circ\text{C}$ にてすでにかなり大きく表れていることがわかる。

以上の結果よりラウリン酸バリウムではAr中、空気中とも $400\sim 450\text{ }^\circ\text{C}$ 、ナフテン酸バリウムではAr中では $400\sim 450\text{ }^\circ\text{C}$ 、空気中では $350\sim 400\text{ }^\circ\text{C}$ にて有機成分の熱分解あるいは燃焼が生じていることが判る。

3.4 X線分析

次に、 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 以上の高温における分解生成物の様子を明らかにするため、ラウリン酸バリウムおよびナフテン酸バリウムをAr中或いは空気中で所定の温度で焼成した時の残渣についてX線分析を行った。結果をFig. 5, 6に示す。ラウリン酸バリウムでは、Ar中 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 焼成の残

渣試料においては、小さく炭酸バリウムの回折ピークが観察されるが、空気中 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 焼成ではピークが現れておらず、 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 以上の温度の焼成により、Ar中、空気中のいずれの場合とも炭酸バリウムのシャープな回折ピークが見られるようになる。ナフテン酸バリウムでは、Ar中 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 焼成により、炭酸バリウムの回折ピークが小さく現られ始めるが、空気中焼成では $350\text{ }^\circ\text{C}$ ですでに炭酸バリウムのピークが明瞭に現われていることが判る。以上の結果からいずれの有機酸塩も熱分解により炭酸バリウムを生成すること、及び生成する炭酸バリウムの結晶化開始温度は、Ar中ではラウリン酸バリウム、ナフテン酸バリウム共に $400\text{ }^\circ\text{C}$ 前後、一方空気中ではラウリン酸バリウムが $450\text{ }^\circ\text{C}$ であるのに対し、ナフテン酸バリウムでは $350\text{ }^\circ\text{C}$ である事が判明した。

3.5 空気中での燃焼機構の検討

空気中での熱分析の結果と赤外・X線分析の結果を、炭酸バリウムの生成温度に着目して比較してみる。まず、ナフテン酸バリウムの場合は、赤外・X線分析によれば、

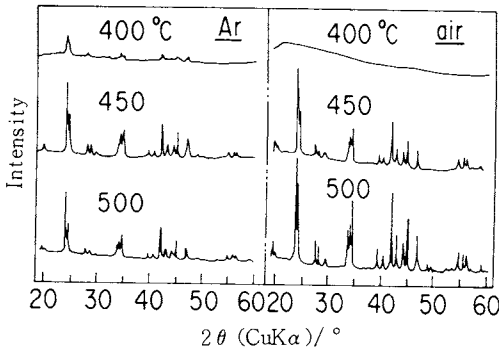


Fig. 5 X-ray diffraction patterns of barium laurate pyrolyzed at various temperatures for 20 ~ 30 min. in Ar and air flow. (Patterns of the final solid products at 500°C are confirmed to be BaCO₃.)

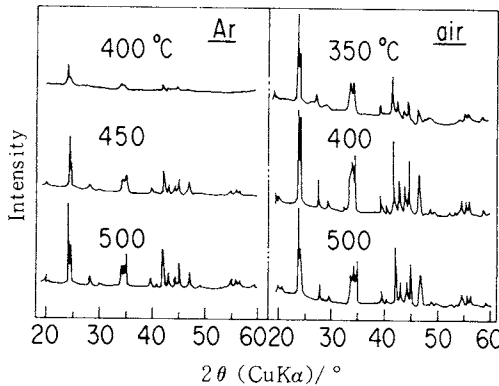
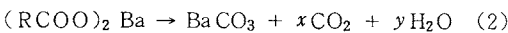


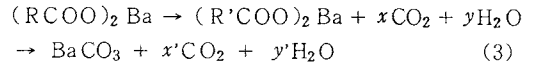
Fig. 6 X-ray diffraction patterns of barium naphthenate pyrolyzed at various temperatures for 20 ~ 30 min. in Ar and air flow. (Patterns of the final solid products at 500°C are confirmed to be BaCO₃.)

炭酸バリウムの生成と有機基の減少が350°C前後から起こっている。一方熱分析によれば、約270°Cより減量が始まり、第1の発熱ピークも270~340°Cで生じている。炭酸バリウムの生成する温度とほぼ一致した温度で減量および発熱が生じていることから、次式のごとく有機成分の燃焼と同時に炭酸バリウムが生成していると考えられる。



次にラウリン酸バリウムの場合は、赤外・X線分析によれば、450°Cにてはじめて明瞭に炭酸バリウムの生成が認められるのに対し、TGによれば、約200°Cより減量が始まり、400°Cまでには半ば以上の減量がすでに観測される。これより空気中での減量は(1)、(2)式に従

った分解ではなくカルボキシレートとは離れたところの直鎖の炭化水素部分の燃焼により生じていると考えられ、次の様な経路による反応が推定される。



(R'はRより短い炭化水素基を表す)

すなわち、長い直鎖の炭化水素基を有しているラウリン酸バリウムでは、端部の炭化水素の分解・燃焼がカルボキシレートにすぐには影響を及ぼさず、結果として(3)式のごとく段階的に燃焼が進むと考えられる。

3.6 イットリウム有機酸塩との比較

最後に前報で述べたイットリウム有機酸塩の熱分解と比較してみると(i)Ar中でのバリウム塩の熱分解温度は、いずれの有機酸塩においてもイットリウム塩の熱分解温度より高いこと、またTGの減量曲線のテーリングもバリウム塩の方がより小さいこと、(ii)イットリウム塩での減量開始温度はAr中と空気中でほとんど差がないのに対して、バリウム塩では空気中の方がAr中より著しく低くなること、(iii)熱分解によりイットリウム塩では、酸化イットリウムが生成するのに対し、バリウム塩では炭酸バリウムが生成することがわかる。

以上を総合すると金属イオンの塩基性が強くなるほど、金属イオンとカルボキシル基との結合が強まり、熱分解温度が高くなること、また熱分解温度が有機酸塩の炭化水素の種類の影響を受けにくくなること、さらに熱分解後炭酸塩が残渣として安定に生成することがわかる。またバリウム塩の場合は熱分解温度が高いために生成したケトン(RCOR)の脱離がより速やかに進行するので、Ar中の減量曲線のテーリングが小さいことも説明できる。また、空気中での熱分解機構の違いについても、有機酸イットリウムではまず熱分解が生じ、次にこれより生成したケトンが燃焼するのに対し、有機酸バリウム特に直鎖の炭化水素基を有するラウリン酸バリウムなどでは、熱分解に先行して炭化水素部の気化・燃焼が生じる。これはカルボキシル基付近での結合の切断が起こりにくいためと考えられる。

4. まとめ

バリウムの数種の有機酸塩原料について熱分析、赤外・X線分析により、熱分解機構の検討を行い、次のことを明らかにした。

- 1) Ar中では、塩の有機基の種類にほとんど依存せずに、400~500°Cの温度範囲で熱分野反応と有機成分の揮発が生起する。
- 2) 空気中では、有機酸塩分子の炭化水素部分の直接燃焼が起こり、Ar中より低い温度で熱分解が開始及び

終了する。

- 3) Ar中, 空気中いずれの場合でも各有機酸塩の熱分解あるいは燃焼反応による生成物は炭酸バリウムである。

文 献

- 1) 横田 洋, 熊谷俊弥, 水田 進, 熱測定 **15** (1988) 59.
- 2) J. Fukushima, K. Kodaira, T. Matsushita, *Amer. Ceram. Soc. Bull.* **55**, 1064 (1976).
- 3) T. Kumagai, H. Yokota, K. Kawaguchi, W. Kondo, S. Mizuta, *Chem. Lett.* **1987**, 1645.

- 4) K.N. Mehrotra, S.P.S. Saroha, R. Kackhwaha, *Tenside Detergents* **18**, 28 (1981).
- 5) K.N. Mehrotra, R.P. Varma, H.K. Bhargava, *Cellulose Chem. Technol.* **9**, 657 (1975).
- 6) K.N. Mehrotra, R.P. Varma, *Indian Journal of Chemistry* **9**, 703 (1971).
- 7) G.S. Hattiangdi, M.J. Vold, R.D. Vold, *Ind. Eng. Chem.* **41**, 2320 (1949).
- 8) Z.I. Buyanova, V.A. Dagaev, A.K. Maskaev, V.V. Tanchuk, *J. Appl. Chem. USSR* **50**, 1298 (1977).

有機・複合系新素材の試験・評価等補助事業報告書 高分子の熱分析手順とデータ解析——JIS化の基礎資料

B 5 版 124 頁 1,000 円 (送料込)

国際標準化機構 (ISO) や米国材料試験協会 (ASTM) の試験法の規格には, TG や DTA, DSC を用いて, 分解温度, 質量増減, 残分, 融解・転移温度, 融解・転移熱, ガラス転移温度などを測定する方法が規定されている。わが国でもこれらの試験法をJIS化する動きがあり, このための検討が(財)高分子素材センターで進められている。JIS原案作成に先立ち, 20を越える公的機関や民間会社で多くの共通試料と標準物質を用いて, プラスチックの熱的特性試験法の共同試験が行われた。

この共同試験に先立って, これらの試験の実態が調査されたが〔熱測定 **13**, 50 (1986) 参照〕, 熱容量測定もかなり実際に行われており, 成形加工などの点でも必要と

されることから, わが国独自のものとして熱容量測定の試験規格も検討され, 共同試験が行われた。

プラスチック, ICTA-NBSの標準物質, 純金属の共同試験結果は, 詳しく解析され, その結果にもとづいて, JIS化のための試験法原案が作成された。この報告書は高分子の熱分析に関係している人はもちろん, その他の分野の熱分析研究者にとっても有用なものと思われる。

この報告書をご希望の方は下記へ代金 (送料込み) 1,000 円を添えてお申込み下さい。

申込先 〒113 東京都文京区湯島 2-16-13

斉藤ビル 日本熱測定学会