

解 説

分子振動解析に基づいた
直鎖状高分子の熱容量予測横田 麻莉佳^a, 筑紫 格^b^a 日本大学医学部物理学分野^b 千葉工業大学大学院工学研究科

(受取日: 2021年4月27日, 受理日: 2021年6月29日)

Prediction of Heat Capacity of Main Chain Polymer
Based on Molecular Vibration AnalysisMarika Yokota^a and Itaru Tsukushi^b^a Division of Physics, Nihon University School of Medicine^b Graduate School of Engineering, Chiba Institute of Technology

(Received Apr. 27, 2021; Accepted June 29, 2021)

This study predicts the absolute values of heat capacities from the molecular formula per monomer for main-chain-type polymers below the glass transition temperature. The frequencies of the skeletal and group-vibration modes are calculated using the Tarasov and Einstein equations, respectively, and differences between the heat-capacities at constant pressure and constant volume are used to correct the predicted heat capacity. The contributions of skeletal vibrations to the heat capacity can be expressed by one- and three-dimensional Tarasov equations, and the contribution of group vibrations can be determined by summing the group-vibration heat capacities for functional groups and atoms constituting the monomer as obtained from the Einstein equation. The absolute value of the heat capacity is predicted from this combination of equations. The heat capacities of poly(1,4-butylene adipate) are predicted within an error range of $\pm 3.0\%$ from 80 to 200 K.

Keywords: Heat capacity, Main-chain-type polymer, Molecular vibration analysis, glass transition

1. はじめに

物質をエネルギーの側面から理解する際に必要不可欠なエンタルピーとエントロピーは熱容量の絶対値から決定できる。したがって熱容量は、物質の熱力学的特性を定量的に評価するために有用な物理量である。さらに、熱容量は物質の振動状態を直接反映する量であるため、熱容量の詳細な分析により、凝縮状態の構成原子または分子の振動状態に関する重要な情報を明らかにすることができる。測定された熱容量が、格子振動と分子内振動由来の熱容量および $(C_p - C_V)$ 補正項の和で表せるとして、熱容量を解析する方法は、分子振動解析と呼ばれる。ここで C_p は定圧熱容量、 C_V は定積熱容量である。1950年代には確立しているこの手法は、金属固体、結晶性化合物、分子性ガラスと徐々に適用範囲を広げてきた。¹⁻⁶⁾ 高分子への適用は、先行研究によって約 20 種類の試料で解析が行われており、試料は直鎖状高分子でかつ側鎖がほとんどなく、比較的高い結晶化度を持つ高分子であった。⁷⁻¹²⁾ そこで、我々はまず直鎖状高分子の中でもアモルファス状態の試料に着目して分子振動解析を行なった。さらに、複数の類について解析を行

うことで直鎖状高分子の分子振動解析の確立を目指した。更に得られた知見から、直鎖状高分子の分子構造式から固体の熱容量の絶対値を予測する方法を提案した。本稿では、まず一般的な熱容量の分子振動解析を紹介し、次に高分子における分子振動解析を解説する。最後に 300 K (室温) における高分子の熱容量の予測について紹介する。

2. 熱容量の分子振動解析

熱容量の分子振動解析の手法の前に、まずは基本となる熱容量の理論について紹介をする。1819年に発表されたデュロン・ブティの法則 ($3R$ 一定) は,¹³⁾ 固体元素の室温付近の熱容量によく一致を示していたが、温度を下げて行く途中で熱容量が急速に 0 J K^{-1} に近づく現象が見つかり、デュロン・ブティの法則は低温では成り立たないことが分かった。これはエネルギー等分配則の破綻をあらわす。そこで、固体原子の振動を量子化 (エネルギーが離散的) して量子統計を適用することで熱容量の温度依存性を説いたのが、1907年におけるアインシュタインの式 (以下アインシュタインモデルと呼ぶ) である。¹⁴⁾

$$C_V = 3R \frac{\left(\frac{\theta_E}{T}\right)^2 \exp\left(\frac{\theta_E}{T}\right)}{\left[\exp\left(\frac{\theta_E}{T}\right) - 1\right]^2} \quad R = 8.314 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1} \quad (1)$$

式(1)であらわすアインシュタインモデルの特徴として、1つの変数 θ_E で実際の熱容量の全体的な熱容量 (低温で T^3 に比例しながら 0 に近づく実際の熱容量に対してよりはやく熱容量が減少し、高温ではデュロン・プティの値) を説明することができる。

同一振動数 ν の調和振動子が $3N$ 個集まり、これらが独立に運動すると大胆に仮定したアインシュタインモデルは、低温から高温まで広い範囲の固体の熱容量を近い値で算出することができたが、低温での熱容量の温度依存性は正しく説明できなかった。これに対して 1912 年に説かれたデバイの式 (以下デバイモデルと呼ぶ) は、アインシュタインモデルでは無視されていた結晶内を伝搬する波動、特に波長の長い波を弾性体の振動として取り扱った。¹⁵⁾

$$C_V = 9R \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{x_D} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx$$

$$x = \frac{h\nu}{k_B T}, \quad x_D = \frac{h\nu_D}{k_B T} = \frac{\theta_D}{T}, \quad R = 8.314 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1} \quad (2)$$

ここで h はプランク定数、 ν_D は振動状態密度の最大周波数、 k_B はボルツマン定数である。式(2)であらわすデバイモデルの特徴として、1つの変数 θ_D で実際の熱容量の全体的な熱容量 (低温で T^3 に比例しながら 0 に近づき、高温ではデュロン・プティの値) を説明することができる。アインシュタインモデルでは実測の熱容量の温度依存性の特徴を説明することに成功したが、低温の温度変化が急激すぎた。デバイモデルは結晶を連続体として扱うことで振動数の分布を取り入れ、低温での実験結果を正しく説明した。また、アインシュタインモデルでは熱容量は振動子の角振動数によって決まったが、デバイモデルではカットオフ振動数 (ν_D) によって決まる。カットオフ振動数は、デバイモデルの熱容量を決定するデバイ温度 (θ_D) の関数である。

ここで、両者のモデルで得られる熱容量は定積熱容量 C_V である。一方、実験で得られる熱容量は定圧熱容量 C_p であることが圧倒的に多い。つまり、実験で得られた熱容量と、モデルによって得られた熱容量を比較するには C_V と C_p の差を補正しなければならないことに注意をする。

金属固体など単原子分子からなる物質の熱容量は格子振動寄与のみを考えればよいが、多原子分子の固体は格子振動とは別に、分子内で独自に振動運動するモードが存在するので熱容量は格子振動に加え局所的に起こる分子内振動の寄与を考えなくては行けない。したがって、多原子分子の熱容量の振動解析には以下の式を用いる。

$$C_{p,cal} = C_{V,group} + C_{V,skeletal} + (C_p - C_V) \quad (3)$$

右辺の第 1 項、第 2 項、第 3 項はそれぞれ分子内振動寄与の熱容量、格子振動寄与の熱容量、 $(C_p - C_V)$ 補正項¹⁶⁾である。また、単一金属の場合、格子振動寄与のみを考慮すれば良いので物質が持つ自由度 (N_{all}) は全て格子振動寄与の自由度 (N_{sk}) に与えられた。しかし、多原子分子の場合、格子振動寄与と分子内振動寄与の 2 種類を考慮しなくてはならないので自由度を分ける必要がある。この自由度の見積もりは熱容量の値に大きく影響するため、非常に重要である。詳しくは次の高分子熱容量における分子振動解析で説明する。

3. 高分子熱容量における分子振動解析

実際に我々が行なっている、ガラス転移温度以下 (T_g) の高分子熱容量の分子振動解析を紹介する。

3.1 T_g 以下の熱容量の算出

まず、 $(C_p - C_V)$ 補正項を除く振動寄与のみを含む T_g 以下の定積熱容量 (C_V) は、多原子分子の熱容量と同じく、分子内振動熱容量 ($C_{V,group}$) と格子振動熱容量 ($C_{V,skeletal}$) に分けられる。高分子の場合、モノマー単位で熱容量を解析している。分子内振動はモノマー内で生じている局所的な振動、格子振動はモノマーを越えて伝わっていく非局所的な振動と考えている。このように固体で生じる振動を 2 種類に分けることによって、 T_g 以下のモノマー 1 mol あたりのアモルファス高分子の定圧熱容量 ($C_{p,cal}$) は、式(3)で与えられる。

右辺の第 1 項はアインシュタインモデル (式(4))によって決定される分子内振動寄与の熱容量、第 2 項はタラソフモデル (式(5),(6))によって決定される格子振動寄与の熱容量、第 3 項は式(10)で与えられる、 $(C_p - C_V)$ 補正項である。これにより、振動の自由度の総数 (N_{all}) は N_{gr} (分子内振動の自由度) と N_{sk} (格子振動の自由度) に分けられる。 $N_{all} = 3n = N_{sk} + N_{gr}$ (n はモノマー単位の原子の総数であり、 N_{gr} と N_{sk} は自然数) 分子内振動寄与の熱容量は、式(4)から得られる。

$$C_{V,group} = \Sigma R \frac{\left(\frac{\theta_E}{T}\right)^2 \exp\left(\frac{\theta_E}{T}\right)}{\left[\exp\left(\frac{\theta_E}{T}\right) - 1\right]^2} \quad (4)$$

アインシュタイン温度 (θ_E) は、IR 吸収およびラマン散乱スペクトルから得られる、分子毎の基準振動 (ν_E) から $\theta_E = h\nu_E/k_B$ を用いて決定する。したがって、各 θ_E おける熱容量の和 (Σ) によって、 $C_{V,group}$ が算出できる。

格子振動寄与の熱容量は、式(5),(6)のタラソフモデルから算出される。¹⁷⁾

$$C_{V,skeletal} = N_{sk} \left[D_1 \left(\frac{\theta_1}{T}\right) - \left(\frac{\theta_3}{\theta_1}\right) \left[D_1 \left(\frac{\theta_3}{T}\right) - D_3 \left(\frac{\theta_3}{T}\right) \right] \right] \quad (5)$$

$$D_m \left(\frac{\theta_m}{T}\right) = 3mR \left(\frac{T}{\theta_m}\right)^m \int \frac{\theta_m x^{m+1} e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (6)$$

ここで、 m は次元をあらわす ($m = 1, 3$)。式(5),(6)には、 N_{sk} , θ_1 , θ_3 の 3 つのパラメーターが存在し、それぞれ、格子振動の自由度、1 次元デバイ温度、3 次元デバイ温度をあらわす。各次元のデバイ温度は、 $\theta_m = h\nu_m/k_B$ に従って、振動状態密度の最大周波数 (ν_m)、いわゆるデバイカットオフ周波数に対応している。

高分子固体に、3 次元のデバイモデルではなく、タラソフモデル (1,3 次元のデバイモデル) を適用する理由を以下に説明する。単一金属の熱容量は格子振動のみによって、多原子分子の熱容量は格子振動と分子内振動によってそれぞれ熱容量を再現できる。このときに格子振動はデバイモデルで満足がいく説明のできる系が多い。これは、単一金属や多原子分子でも単純な分子構造を持つ物質は、系全体を伝わる格子振動として等方的な振動を考えて差し支えないことを示している。しかし、高分子は、分子量が高くなればなるほど系全体を伝わっていく振動は、従来の 3 次元に等方的に伝わる振動に加えて、高分子がつながっている方向にも非局所的な振動が生じ、格子振動に異方性が生じると考えられる。格子振動の熱容量が大きく反映される 50 K くらいまでの熱容量において、高分子の熱容量は、分子性化合物に比べて低い値となり、デバイモデルで格子振動を再現することはできない。つまり、高分子の格子振動は、格子振動部分の熱容量に反映されるくらい異方的である。そこで、高分子の格子振動寄与による熱容量部分を説明するために、特定の方向 (1 次元, 3 次元) の格子振動を考慮したタラソフモデルを用いている。ここでは割愛するが、2 次元と 3 次元を組み合わせたデバイモデルはグラファイトのような層状化合物の格子振動寄与の熱容量に使用する。¹⁸⁾

式(4), (5), (6)で算出する熱容量は, C_V であり, 式(7)であらわす。

$$C_V = C_{V, \text{skeletal}} + C_{V, \text{group}} \quad (7)$$

一般に, C_p と C_V の差は次の式であらわす。

$$C_p - C_V = TV\alpha^2/\beta \quad (8)$$

ここで, 膨張率 α と圧縮率 β とは温度 T の関数であり, V はモル体積である。 α と β の値が不明な場合, 通常はネルンスト-リンデマン近似が使用される。

$$C_p - C_V = AC_p^2T \quad (9)$$

しかし, 線状高分子の($C_p - C_V$)補正項においては, Pan らによって式(10)が提案されている。¹⁹⁾

$$C_p - C_V = (3RA_0C_pT)/T_m \quad (10)$$

ここで, T_m は融解温度, R は気体定数, $A_0 = 3.9 \times 10^{-3} \text{ K mol J}^{-1}$ である。 $A_0 = 3.9 \times 10^{-3} \text{ K mol J}^{-1}$ の値は, Pan らによって得られた, 22 試料の線状高分子の膨張率, 圧縮率, 熱容量のデータから算出した平均値である。線状高分子の場合, 融点のみ用意できれば式(10)を用いて($C_p - C_V$)補正を行える。

3.2 T_g 以下の熱容量の分子振動解析の結果

我々はこれまで, 30 種類程度(ポリアルケン類, ポリビニル類, ポリアクリレート類, ポリメタクリレート類, ポリエステル類, ポリエーテル類)の T_g 以下における, 直鎖状高分子熱容量の分子振動解析を行ってきた。^{20,21)} ポリビニル類の一例として, ポリ塩化ビニル (PVC) 熱容量について得られた結果を Fig.1 に示す。Fig.1 においてそれぞれ, 白抜き丸は文献の測定値 ($C_p(\text{exp})$),²²⁾ 線(A)は分子内振動熱容量 ($C_{V, \text{group}}$), 線(B)は格子振動熱容量 ($C_{V, \text{skeletal}}$), 線(C)は定積熱容量の算出値 ($C_{V, \text{cal}}$), 線(D)は定圧熱容量の算出値 ($C_{p, \text{cal}}$) である。文献の測定値はモノマー1 mol あたりの熱容量である。また, Fig.1 の挿入図は測定値と算出値の誤差であり, $[\text{error} = (C_p(\text{exp}) - C_{p, \text{cal}}) / C_p(\text{exp})]$ にて求めた。354 K での熱容量の大きな変化は, ガラス転移によるものと考えられる。約 10 K ~ 350 K の温度範囲において, 式(3)で示される定圧熱容量の算出値 ($C_{p, \text{cal}}$) は, PVC 熱容量をよく再現しており, 誤差範囲は約 $\pm 2\%$ であった。

PVC の繰り返し単位 (CH_2CHCl) には 6 個の原子が含まれているため, 自由度の総数である N_{all} は $18 (= 6 \text{ 原子} \times 3)$ 自由度である。まず, PVC の自由度の総数 18 自由度中の $N_{\text{gr}} = 14$ 自由度は, 式(4)のインシュタインモデルで与えられる分子内振動寄与に対応する。1 自由度ごとに 1 つの振動運動が割り当てられるため, 分子内振動の周波数と振動運動は $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 領域での IR 分光測定の結果と理論計算からの振動の割り当てから 14 自由度を決定した^{23,24)}。室温で測定した $400 \sim 3000 \text{ cm}^{-1}$ の PVC 振動スペクトル中の, $1500 \sim 2800 \text{ cm}^{-1}$ の領域は振動運動がないため, この領域については考慮しなかった。14 自由度に対応する 14 個の分子内振動周波数 (ν_E) を, $\theta_E = h\nu_E/k_B$ より各インシュタイン温度 (θ_E) に換算し, 式(4)に代入することにより Fig.1 の線(A)であらわした分子内振動の熱容量 ($C_{V, \text{group}}$) を算出した。

PVC の自由度の総数 18 自由度から分子内振動の自由度 14 自由度を引いた $N_{\text{sk}} = 4$ を式(5)に代入し, 低温 ($\sim 100 \text{ K}$) の PVC 熱容量に対して式(5), (6)で示すタラソフモデルを用いてフィッティングすることで, $\theta_1 = 321 \text{ K}$, $\theta_3 = 60 \text{ K}$ を得た。Fig.1 の線(B)であらわした格子振動熱容量 ($C_{V, \text{skeletal}}$) は, 式(5), (6)に $N_{\text{sk}} = 4$, $\theta_1 = 321 \text{ K}$, $\theta_3 = 60 \text{ K}$ を代入することにより算出した。格子振動の自由度が 1 違うと低温領域の

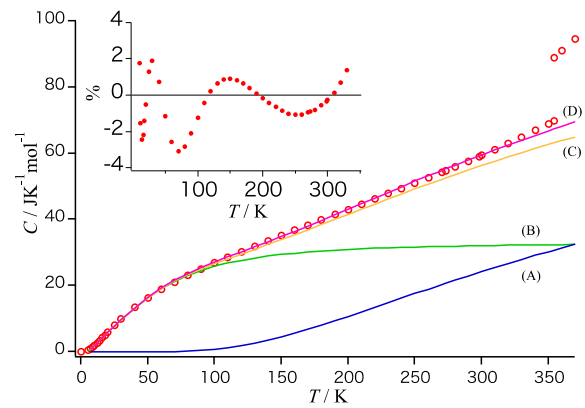


Fig.1 Heat capacity of PVC (poly (vinyl chloride)).²²⁾ ($N_{\text{sk}}=4$, $\theta_1=321 \text{ K}$, $\theta_3=60 \text{ K}$, $\theta_E=619\sim 4203 \text{ K}$, $A_0=3.9 \times 10^{-3} \text{ K mol J}^{-1}$, $T_m=546 \text{ K}$) red circle: measured value, (A): $C_{V, \text{group}}$, (B): $C_{V, \text{skeletal}}$ (C): $C_{V, \text{cal}}$ ($C_{V, \text{group}} + C_{V, \text{skeletal}}$), (D): $C_{p, \text{cal}}$ ($C_{V, \text{cal}} + (C_p - C_V)$). inserted figure: Error between measured and calculated values

熱容量は大きく変わるので, 格子振動の自由度はほぼユニークに決まる。 $(C_p - C_V)$ 補正は式(10)で算出し, $A_0 = 3.9 \times 10^{-3} \text{ K mol J}^{-1}$, $C_p = C_p(\text{exp})$, $T_m = 546 \text{ K}$ を使用した。他の試料の T_g 以下の熱容量解析も, PVC と同じ手順で行い T_g 以下の誤差範囲は最大で $\pm 2.5\%$ であり, おおむね固体状態にある熱容量をよく再現している。

4. 直鎖状高分子固体の分子構造式からの熱容量予測

4.1 広い温度領域の熱容量予測

およそ 30 種類にわたる T_g 以下の高分子熱容量の解析から得られた結論を以下に示す。

- I. 直鎖状高分子の熱容量は, モノマー単位で再現できる。
- II. モノマーに結合した官能基または原子の分子内振動の自由度の数および格子振動の自由度の数は, 試料の状態に依存しない。つまり, モノマーの分子構造式が判明すれば高分子の分子内振動の自由度の数と格子振動の自由度の数が得られる。
- III. モノマーに結合した官能基または原子の分子内振動寄与の熱容量は, 試料の状態に依存しない。つまり, モノマーの分子構造式が判明すれば, 分子内振動寄与の熱容量を算出できる。

上記の結論に基づいて, 直鎖状高分子固体の T_g 以下の熱容量を下記の手順で予測できると考えた。

1. 高分子を構成するモノマーの全自由度を求める。 $(N_{\text{all}} = 3 \times \text{原子数})$
2. N_{all} を分子内振動の自由度 (N_{gr}) と格子振動の自由度 (N_{sk}) に分割する。ここで N_{gr} は, モノマー中の各官能基自由度 (n_{gr}) と個数から決定する。 N_{gr} が判明すると, $N_{\text{sk}} = N_{\text{all}} - N_{\text{gr}}$ より N_{sk} を求めることができる。
3. 格子振動寄与の熱容量の絶対値はタラソフモデルであらわす (式(5), (6))。デバイ温度は, 34 種類の直鎖状高分子熱容量の分子振動解析から得られたデバイ温度の平均値, $\theta_{1, \text{ave}} = 492 \text{ K}$, $\theta_{3, \text{ave}} = 99 \text{ K}$ を用いる。
4. 分子内振動寄与の熱容量はインシュタインモデルであらわす (式(4))。インシュタイン温度 (θ_E) およびそれに伴う熱容量は, これまでの解析結果から各官能基または原子ごとの熱容量を明らかにしたので, その熱容量を用いる。
5. $C_p - C_V$ 補正は式(10)を用いる。 $A_0 = 3.9 \times 10^{-3} \text{ K mol J}^{-1}$, 融点は各試料の値を用いる。

パラメータを必要としない、上記 1 から 5 の手順に沿った熱容量の予測の結果として、ポリエステル類であるポリ(1,4-アジピン酸ブチレン) (以下 PBAG) の熱容量の絶対値および誤差の結果を Fig.2 に示す。

PBAG のモノマーの繰り返し単位は、 $(O(CH_2)_4O_2C(CH_2)_4CO)$ である。したがって、PBAG のモノマーは 2 つのタイプの官能基に分けられる (8 個の CH_2 と、2 個の COO)。これまでの解析結果から、^{20,21)} CH_2 の分子内振動寄与の自由度: $n_{gr}(CH_2) = 7$, COO の分子内振動寄与の自由度: $n_{gr}(COO) = 5$ が判明しているため、PBAG の分子内振動 (N_{gr}) の自由度の数は

$$N_{gr}(\text{PBAG}) = 8 \times n_{gr}(\text{CH}_2) + 2 \times n_{gr}(\text{COO}) = 8 \times 7 \text{ 自由度} + 2 \times 5 = 66 \text{ 自由度} \quad (11)$$

と決まる。式(11)から得られた、66 自由度という値は直接使用しないが、式(12)のように格子振動の自由度を求めるのに必要な値である。

$$N_{sk}(\text{PBAG}) = N_{all} - N_{gr} = 3 \times 30(\text{原子}) - N_{gr}(\text{PBAG}) = 90 - 66 = 24 \text{ 自由度} \quad (12)$$

次に、PBAG の分子内振動寄与の熱容量 ($C_{V,gr}$) は式(4)を用いることで算出できる。

$$C_{V,gr}(\text{PBAG}) = 8 \times c_{V,gr}(\text{CH}_2) + 2 \times c_{V,gr}(\text{COO}) \quad (13)$$

$c_{V,gr}(\text{CH}_2)$ と $c_{V,gr}(\text{COO})$ は各官能基の分子内振動寄与の熱容量である。各官能基が持つ熱容量は試料の状態に依存しないので、PBAG 中の $c_{V,gr}(\text{CH}_2)$ と 3.2 節で紹介した PVC (CH_2CHCl) 中の $c_{V,gr}(\text{CH}_2)$ は同じ熱容量の値である。

格子振動寄与の熱容量 ($C_{V,sk}$) は、式(5), (6)に式(12)と各デバイ温度は平均値 ($\theta_{1,ave} = 492 \text{ K}$, $\theta_{3,ave} = 99 \text{ K}$) を代入することで算出できる。

$$C_{V,sk}(\text{PBAG}) = 24 \times \left[D_1\left(\frac{\theta_1}{T}\right) - \left(\frac{\theta_3}{\theta_1}\right) \left[D_1\left(\frac{\theta_3}{T}\right) - D_3\left(\frac{\theta_3}{T}\right) \right] \right]$$

$C_p - C_V$ 補正は式(10)に $T_m = 516 \text{ K}$ (PBAG の融点) を代入して算出した。

Fig.2 中の記号はそれぞれ、白抜き丸は文献の測定値 ($C_p(\text{exp})$)、青線は分子内振動熱容量 ($C_{V,group}$)、緑線は格子振動熱容量 ($C_{V,skeletal}$)、橙線は定積熱容量の算出値 (C_V)、桃線は定圧熱容量の算出値 ($C_{p,cal}$) である。200 K での熱容量の大きな変化は、ガラス転移によるものと考えられる。また、Fig.2 の挿入図は誤差であり、 $[\text{error} = (C_p(\text{exp}) - C_{p,cal}) / C_p(\text{exp})]$ にて求めた。測定されている 80 K から T_g までの温度領域の誤差範囲は $\pm 3.0 \%$ であったことより、算出した熱容量は文献の測定値を十分に予測していることが分かる。

このように、前述の 1 から 5 の手順にて、PBAG のような直鎖状高分子のモノマーあたりの分子構造式から T_g 以下の熱容量の絶対値の予測が可能である。予測した熱容量は、格子振動由来の熱容量が大きく変化する低温領域では、再現性はよくないと考えられるが、高分子化合物の場合では格子振動の熱容量がほぼ変化しなくなる室温やそれより高い温度では、 T_g 以下の温度であれば高い確度で熱容量が予測できると考えられる。そこで、300 K (室温) の熱容量の絶対値を簡易的な手法で予測方法を以下に提案したい。

4.2 300K (室温) の熱容量予測

室温 (300 K) の熱容量の絶対値の予測を行うには、以下の条件が必要である。

- ① $T_g > 300 \text{ K}$ であること
分子振動解析の手法が適用できるのは、固体状態のみであり、予測も同様である。

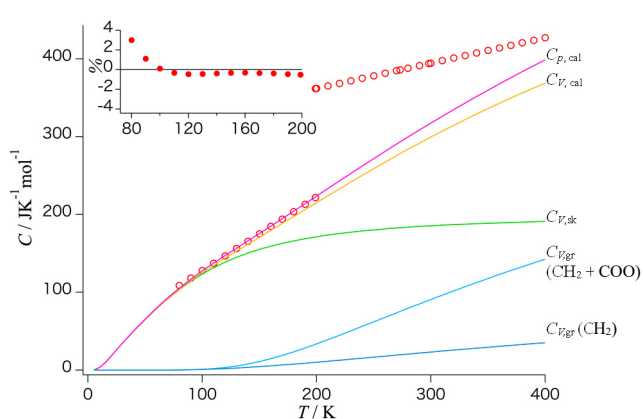


Fig.2 Heat capacity of PBAG (poly(1,4-butylene adipate)).²⁵⁾ ($N_{sk} = 24$, $\theta_{1,ave} = 321 \text{ K}$, $\theta_{3,ave} = 60 \text{ K}$, $A_0 = 3.9 \times 10^{-3} \text{ K mol J}^{-1}$, $T_m = 516 \text{ K}$).
inserted figure: Error between measured and calculated values.

- ② 直鎖状高分子であること
格子振動寄与の熱容量 (タラソフモデル) の算出に用いるデバイ温度は、34 種類の直鎖状高分子熱容量の分子振動解析から得られたデバイ温度の平均値 ($\theta_{1,ave} = 492 \text{ K}$, $\theta_{3,ave} = 99 \text{ K}$) である。したがって、直鎖状高分子以外の化合物の予測に使用した場合、格子振動由来の熱容量が大きく変化する低温領域では、再現性はよくないと考えられる。

以上の条件を満たしていれば、分子構造式と Table 1 を用いて、300 K (室温) の熱容量の絶対値を簡易的な手法で予測できると考える。実際に、ポリスチレン ($T_g = 373 \text{ K}$) の予測を行なった。まず、ポリスチレンのモノマーの繰り返し単位は ($\text{CH}_2\text{CHC}_6\text{H}_5$) なので、 CH_2 , CH , C_6H_5 のそれぞれ 1 個ずつの官能基に分けられる。

Table 1 に示した、高分子の代表的な各官能基と 300 K における分子内振動寄与の熱容量 ($C_{V,group}$) から、ポリスチレンの分子内振動寄与の熱容量 ($C_{V,group}$) は、

$$C_{V,group} = \text{CH}_2 + \text{CH} + \text{C}_6\text{H}_5 = 5.965 + 4.536 + 62.66 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 73.16 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad (14)$$

PS の分子内振動 (N_{gr}) の自由度の数は Table 1 より、

$$N_{gr}(\text{PS}) = 1 \times n_{gr}(\text{CH}_2) + 1 \times n_{gr}(\text{CH}) + 1 \times n_{gr}(\text{C}_6\text{H}_5) = 7 + 4 + 31 \text{ 自由度} = 42 \text{ 自由度} \quad (15)$$

格子振動の自由度は、

$$N_{sk} = N_{all} - N_{gr} = 3 \times 16 (\text{原子数}) - N_{gr}(\text{PS}) = 48 - 42 \text{ 自由度} = 6 \text{ 自由度} \quad (16)$$

Table 1 Characteristics of each functional group.

	$C_{V,gr}(300 \text{ K}) / \text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	n_{gr}
CH	4.530	4
CH ₂	5.965	7
CH ₃	11.31	10
phenyl	62.66	31
O	6.863	2
COO	8.89	5
COOH	12.50	7
CHCl	19.55	7
CCl ₂	13.17	5
CHF	18.06	7
CF ₂	15.79	5

Table 2 Prediction of polymer heat capacity (300 K).

Sample	monomer	exp (300K) / J K ⁻¹ mol ⁻¹	cal (300K) / J K ⁻¹ mol ⁻¹	error / %
polystyrene	CH ₂ CHC ₆ H ₅	127.4	126.2	0.9
polyvinylfluoride	CH ₂ CHF	59.91	58.22	2.8
polyoxymethylene	CH ₂ O	38.52	38.44	0.2
poly(4-methyl-1-pentene)	CH ₂ =CHCH ₂ CH(CH ₂)CH	145.4	144.8	0.4
poly vinyl benzoate	CH ₂ CHCOOC ₆ H ₅	166.2	165.0	0.7

また、式(5), (6)にデバイ温度の平均値 ($\theta_{1,ave}=492$ K, $\theta_{3,ave}=99$ K), $N_{sk}=1$ を代入して算出した、1 自由度あたりの格子振動寄与の熱容量は $C_{V,ave}=7.704$ J K⁻¹ mol⁻¹ なので、式(16)で求めた自由度から、ポリスチレンの格子振動寄与の熱容量 ($C_{V,skeletal}$)が求められる。

$$C_{V,skeletal} = 6 \text{ 自由度} \times 7.704 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \\ = 46.22 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad (17)$$

ポリスチレンの定積熱容量(C_V)は、式(7)に式(14), (17)の値を代入して、

$$C_V = C_{V,skeletal} + C_{V,group} \\ = 46.22 + 73.16 = 119.4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad (18)$$

($C_p - C_V$) 補正は式(10)に、 $C_V=119.4$ J K⁻¹ mol⁻¹, $A_0=3.9 \times 10^{-3}$ K mol J⁻¹, $C_p = C_p(\text{exp})$, $T_m=516$ K, $T=300$ K を代入して、 $C_{p,cal} - 119.4 = (3 \times 8.314 \times 3.9 \times 10^{-3} \times C_{p,cal} \times 300) / 516$

$$C_{p,cal} = 126.2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

この値は、測定値 $C_p(\text{exp}) = 127.4$ J K⁻¹ mol⁻¹ をよくあらわしており、[error = ($C_p(\text{exp}) - C_{p,cal}$) / $C_p(\text{exp})$] にて求めた誤差は 0.9 % であった。ポリビニル類の代表的なポリスチレン以外に、ポリアルケン類やポリオキソド類の試料も同様の手法で算出した結果を **Table 2** に示す。

これらの結果より、 $T_g > 300$ K かつ直鎖状高分子であれば、簡易的な手法で熱容量の予測を行えると言える。

5. おわりに

本稿は、固体熱容量の分子振動解析を紹介した上で、約 30 種類の直鎖状高分子の熱容量の再現に分子振動解析手法を適用し、得られた知見に基づきモノマー単位の分子構造式から直鎖状高分子の T_g 以下の熱容量を予測する手法について記述したものである。²⁶⁾

今後は、自由度の分類がまだ断定できていない官能基と原子を持つ高分子の熱容量を解析や、2 次元のデバイ温度が存在する系の解析をすることによって、さらに適用可能な高分子の範囲を拡大したいと考えている。

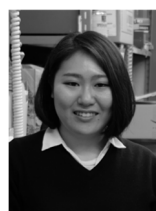
謝 辞

熱測定学会では多くの方々からご教示をいただきました。この場を借りて、御礼申し上げます。

文 献

- 1) O. Haida, T. Matsuo, H. Suga, and S. Seki, *J. Chem. Thermodyn.* **6**, 815–825 (1974).
- 2) Y. Tajima, T. Matsuo, and H. Suga, *J. Phys. Chem. Solids.* **45**, 1135–1144 (1984).
- 3) Y. Kume, H. Muraoka, O. Yamamuro, and T. Matsuo, *J. Chem. Phys.* **108**, 4090–4097 (1988).
- 4) Y. Miyazaki, Q. Wang, A. Sato, K. Saito, M. Yamamoto, H. Kitagawa, *et al.*, *J. Phys. Chem. B.* **106**, 197–202 (2002).

- 5) Y. Yamamura, N. Nakajima, T. Tsuji, M. Koyano, Y. Iwasa, S. Katayama, *et al.*, *Phys. Rev. B.* **66**, 014301 (2002).
- 6) T. Matsuo, T. Maekawa, A. Inaba, O. Yamamuro, M. Ohama, M. Ichi-kawa, *et al.*, *J. Mol. Struct.* **790**, 129–134 (2006).
- 7) B. Wunderlich, *Pure. Appl. Chem.* **67**, 1019 (1995).
- 8) B. Wunderlich, 'Thermal Analysis of Polymeric Materials', Springer Science & Business Media (2005).
- 9) M. Pyda, M. Bartkowiak, and B. Wunderlich, *J. Therm. Anal.* **52**, 631–656 (1998).
- 10) S. Yoshida, H. Suga, and S. Seki, *Polym. J.* **5**, 1–24 (1973).
- 11) S. Yoshida, H. Suga, and S. Seki, *Polym. J.* **5**, 25–32 (1973).
- 12) S. Yoshida, H. Suga, and S. Seki, *Polym. J.* **5**, 33–40 (1973).
- 13) E. S. R. Gopal, 'Specific Heats at Low Temperatures', Springer Science & Business Media (2012).
- 14) A. Einstein, *Ann. der. Phys.* **327**, 180–190 (1907).
- 15) P. Debye, *Ann. der. Phys.* **344**, 789–839 (1912).
- 16) W. Nernst and F.A. Lindemann, *Z. Elektrochem.* **17**, 817–827 (1911).
- 17) V. V. Tarasov and G. A. Yunitskii, *Russ. J. Phys. Chem.* **39**, 1109–1111 (1965).
- 18) V. V. Tarasov and G. A. Yunitskii, *Russ. J. Phys. Chem.* **24**, 111–112 (1950).
- 19) R. Pan, Manika Varma Nair, and B. Wunderlich, *J. Therm. Anal. Calorim.* **35**, 955–966 (1989).
- 20) M. Yokota, K. Sugane, I. Tsukushi, and M. Shibata, *Polymer Journal* **52**, 765–774 (2020).
- 21) M. Yokota and I. Tsukushi, *Polymer Journal* **52**, 1103–1111 (2020).
- 22) S. S. Chang, *J. Res. Natl. Bur. Stand.* **82**, 9–17 (1977).
- 23) R. R. Stromberg, S. Straus, and B. G. Achhammer, *J. Res. Natl. Bur. Stand.* **60**, 147–52 (1958).
- 24) S. Krimm, *Fortschr. Hochpolym. Forsch.* **2**, 51–172 (1960).
- 25) I. B. Rabinovich, V.P. Nistratov, A. G. Babinkov, K. G. Shvetsova, and V. N. Larina, *Polym. Sci. U.S.S.R.*, **26**, 826–831 (1984).
- 26) M. Yokota, I. Tsukushi, *Polymer Journal* **52**, 1113–1120 (2020).



横田 麻莉佳
Marika Yokota
E-mail: yokota.marika@nihon-u.ac.jp



筑紫 格
Itaru Tsukushi
E-mail: tsukushi.itaru@it-chiba.ac.jp