

解説

企業における熱力学・熱的特性解析の役割

市原祥次

(受取日：2004年10月30日，受理日：2005年1月11日)

The Roles of Thermodynamics and Thermal Characterization in a Company

Shoji Ichihara

(Received October 30, 2004; Accepted January 11, 2005)

To explain the roles of thermodynamics and the measurements of thermal properties in a Japanese chemical company, four brief reviews related to thermal behaviors and the evaluations for them were shown. Thermodynamics and thermal characterization will be able to play important roles in many companies, though it is not yet well recognized because many researchers have not sufficient knowledge about thermal behaviors of materials.

1. はじめに

熱力学は、大学に入って最初に教わる教科のひとつで、その内容は、仕事，熱，内部エネルギー，熱力学第一法則，エントロピー，熱力学第二法則，自由エネルギー，状態の変化，相平衡，相律，転移，溶液と相平衡，化学平衡，熱力学第三法則，電気化学，表面・界面といったところである。物質の状態とその変化の基本的な事柄をここで教わる。製造業では，原料に何らかの変化を与えることによって製品とするのだから，熱力学は重要なはずである。しかし，定常運転に入っているプラントで物質の化学変化や状態の変化が問題になることがあるとすれば，何らかのトラブルが起きた場合であり，したがって，生産現場で熱力学が必要になる頻度はすくない。熱測定学会の立場からは，研究部門で熱に関係した部分がどのように扱われているかが問題である。

筆者は31年間，化学会社の研究部門に在籍した。その間，熱力学だけでなく，それを含む物理化学の有用性を感じた。しかし，多くの場合，企業で働く多くの研究者・技術者は物理化学の重要性をそれほど意識していないようにも見え

る。そこで先ず，熱力学や熱測定などがどのように使われているかという例をいくつか紹介する。重要か否かという議論以前に，多少でも現実を知っていただく必要があると考えるからである。

2. 熱力学・熱測定が重要な課題の例

2.1 押出成形シートの外観と融解熱

ポリマーを成形する場合，成形速度を速くすれば時間当たりの生産量が増えるので有利であるが，速くしすぎると成形品の外観が悪くなって売り物にならない。例えばポリプロピレン (PP) の押出成形シートの場合，シートに木目のようなムラムラが生じる。どうすれば外観不良を起さずに高速成形できるかということが課題である。

押出機は，軸の周りに螺旋状の出っ張りを有するスクリーンが，シリンダーと呼ばれる円筒の中に収められていて，スクリーンを回すことでポリマーを押し出機の先端の方へと送り出す装置である。シリンダーの外側にはヒーターが取り付けられていて，内部のポリマーを加熱するようになっている。押し機に入ったペレットは順次先のほうへと送られ，圧縮部と呼ばれるスクリーンの溝の深さが徐々に浅くなる

部分に達する。後方からはペレットが送られてくるが、先の方ほど断面積が小さくなるので、ペレットは無理やり狭いところに押し込められ、圧力が高くなると同時に、シリンダーとの間に強い剪断力が働き、摩擦により発熱してポリプロピレンが高温になる。すなわち力学的な仕事が熱に変換される。高温になって流れやすくなったポリマーは、スクリーンの芯の側へと回り込んで内側にあるペレットを融かす。スクリーンを高速回転させると、ポリマーの移動速度が上がり、シリンダー面に近いところにあったポリマーはより高温になり、熱劣化により分子量が低下する。他方、内側にあったポリマーは未だ十分に温度が上がらないうちに圧縮部を通り過ぎる。その結果として、熔融状態での弾性にムラが生じ、それが押し出されるので外観不良となる。

課題は、どのようにすれば少しでも速く成形できるかである。内側のポリマーが溶けていない状態で、シリンダー側のポリマーが大きな剪断速度で摩擦されるのが問題であると考えれば、ポリマーが早く融けるようにすればよいことになる。実際に、押出機に入る前のポリマーのペレットを互いに融着しない程度に暖めると、ムラムラが大幅に減少し、押出機先端の部分の圧力は高くなるが圧力変動は少なくなり、スクリーンの1回転あたりの押出量も15%ほど増加するという結果が得られた。もう一つは、PPが劣化するのが問題であるという考え方で、これに従えば、安定剤の添加量を増やせばよいという結論になる。この方法も、高速成形にはもちろん有効である。

2.2 包接結晶

次の例は、骨格の中心にビスフェノールAを有するビスマレイミドの話である。トルエンやキシレンを溶媒としてこの化合物を合成するのだが、目的とする化合物が溶媒であるトルエンやキシレンを包接して結晶化してしまう。この結晶は、成分数は二つであるが、見たところ相は一つのように見える。多少、温度を変えてみても見かけは変わらない。二成分系で温度と圧力を変数にできると考えると、相の数が一つでは具合が悪いので、結晶相のほかに蒸気相があるか、固体が2相あるかである。X線回折により固体は1相であることがわかったので、したがって気相が存在すると思うのが妥当である。このことは、包接結晶の融点より低い温度でも減圧にするか乾燥気体を流してやれば、この結晶は安定ではなくなり、目指す化合物が取り出せる筈だということを意味する。

この考え方にしたがって、減圧にしてみると、包接結晶は壊れるけれども、包接結晶が壊れてできたビスマレイミドが液体状態のままなかなか結晶化しないので、乾燥の効率がよくないことがわかった。長時間、高温に保持するとビスマレイミドが反応する恐れもある。そこで包接結晶

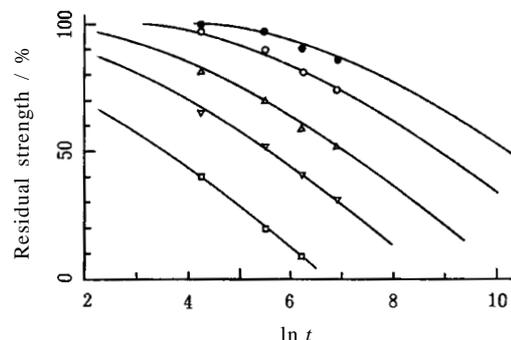


Fig.1 Plots of residual strength of fluororubber after aging against $\ln t$ at different temperatures. , 159 ; , 177 ; , 202 ; , 227 ; , 258 .

から少し溶媒を除去した後、溶媒を蒸発させないようにした状態でしばらく放置して結晶核を生成させ、それから再度蒸発させることにした。このやり方では、液化せずに粉末のまま乾燥することができた。

事ついでに、他の物質でも同じやり方を試してみた。ビスフェノールAは沸点が高いので、精製するにはフェノールとの包接結晶を作らせて、包接結晶とならなかったものを除去し、その後、包接結晶からフェノールを蒸発させて製品とする。普通は融けた状態でフェノールを蒸発させるが、包接結晶を減圧にするか、乾燥気体を送ることで乾燥することもできる。ビスフェノールAは核生成が早いので、核ができるまで放置する必要は無い。実際のプラントでは金属製の容器の中でフェノールとビスフェノールAの混合物が融けた状態で乾燥するが、上記の方法では粉末状態を保ったまま乾燥できるので、製品であるビスフェノールA中に微量に混入する金属酸化物の量が減少する。その結果、この方法で得られたビスフェノールAを原料とするポリマーの方が、通常のビスフェノールAを原料としたものより、微量の金属酸化物による着色が少ないこともわかった。

2.3 ポリマーの劣化

ポリマーの劣化は化学反応によるもので、反応速度論は熱力学の範囲には入らないが、熱分析でもこの程度のことができるという例として述べる。1) 図がまったく無いと、この文章を誰にも読んでもらえない可能性があるもので、紙数の関係で二つだけ引用する。試料はフッ素ゴムを架橋したものである。試料を様々な温度で一定時間保ったあと冷却して室温での強度を求め、強度残率を時間の対数に対してプロットした結果がFig.1である。このプロットは温度・時間の重ねあわせが可能であり、マスターカーブを得ること

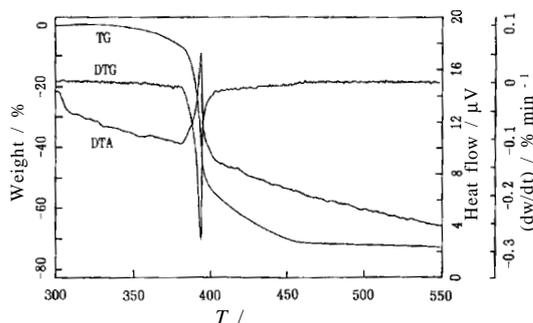


Fig.2 TG/DTA chart of fluororubber. Initial sample weight 1 mg and heating rate = 2 min⁻¹.

ができる。また、曲線間の間隔から活性化エネルギーを求めることができ、結果は128 kJ mole⁻¹であった。このことは、強度低下が単一の劣化過程によるものであることを示唆している。

この試料を、空气中、試料量約1 mg、昇温速度1 K min⁻¹で昇温したときのTG・DTA曲線をFig.2に示す。質量が約12%減少したあたりからは、大きな発熱を伴った急激な減量が見られるが、それより低温側では発熱は少なく、減量も緩やかである。昇温速度を1, 2, 5, 8 K min⁻¹と変えてTG曲線を測定し、質量が約12%減少するまでの間のTG曲線を用いて、速度論的解析を行った。その結果、反応は鎖のランダムな切断であり、活性化エネルギーは137 kJ mole⁻¹であるという結果が得られた。

TG曲線の解析から得られた活性化エネルギーと強度低下の活性化エネルギーは、誤差を考えればほぼ一致していると考えてよい。この結果から、強度がどこまで低下したら寿命であるということを決めておけば、何度では寿命は何年といったことを推定できる。安全のためには、活性化エネルギーは小さいほうの値を使って推定すればよい。

この実験では、エージング温度を120 から260 まで20 間隔としたが、あらかじめ反応速度論的解析を行っておけば、これほどの点数の実験を行う必要は無かったかもしれないし、TG測定の結果の解析だけでも良かったかもしれないと考えられる。

2.4 混合物のガラス転移温度

高分子材料では、二種類以上のポリマーを混ぜて使うことも多い。混ぜ方は様々であるがここでは省略する。ポリマーブレンドの世界では、二つの高分子の混ざりやすさを知るために、混合物のガラス転移温度が一つか二つか、二つの場合でも混ぜる前と同じか否かといったことをチェックすることが多い。まったく混ざり合わなければ、混合物のガラス転移温度は、それぞれのポリマーのガラス転移温度に対応して二つ現れる。均一に混ざる組み合わせの場合

には、ガラス転移温度は組成の変化と共に連続的に変化する。

ブレンド物のガラス転移温度の組成による変化を表す式として、Gordon-Taylor式²⁾ Wood式³⁾ Couchman式⁴⁾などが知られている。これらの式は、液体状態だけでなくガラス状態においても、体積(Gordon-Taylor式)、エンタルピー(Wood式)、あるいは、エントロピー(Couchman式)の加成性が成り立つと仮定して得られた式である。高分子の混合のエントロピーは非常に小さいので、少なくともCouchman式は多くの混合系に適用できてよい筈であるが、いずれの式も現実のポリマーブレンドのガラス転移温度を正しく表すことはできない。式と現実が合わないのは異種高分子間の相互作用のためであるとして、これらの式と実際のガラス転移温度のずれ方から相互作用を議論している論文も幾つかある。そこでこれらの式から相互作用を議論できるか否かが話題になったことがある。議論の内容は簡単なものであるが、半世紀の間、上述の式が使われてきたことを考えてここで紹介しておく。

例として混合のエントタルピー変化を考えるが、体積変化やエントロピー変化を考えても良い。二つの成分および混合物が全て液体状態にある温度 T_l を基準にすると、これらが全てガラス状態となっている温度 T における単位質量あたりのエンタルピー h は、近似的に

$$h_g(T) = h_l(T_l) - c_{pl}(T_l - T) + \Delta c_p(T_g - T) \quad (1)$$

とあらわすことができる。添え字 l あるいは g は、液体状態あるいはガラス状態の量を表わす。 c_{pl} は液体状態における比熱、 Δc_p はガラス転移温度 T_g における比熱変化である。右辺の最後の項はガラス状態における過剰エンタルピーを表わす。

w を重量分率とし、二つの成分を添え字1と2、混合物を添え字 B であらわすと、混合のエントタルピー変化は、平衡な液体状態では $h_B - (w_1 h_1 + w_2 h_2)$ となる。全てがガラス状態になると、この式で混合のエントタルピー変化を求めることができない。成分1と2はそれぞれのガラス転移温度でガラス化するが、均一混合物中のそれぞれの成分はブレンド物のガラス転移温度でガラス化するからである。成分1と2がそれぞれのガラス転移温度 T_{g1} と T_{g2} でガラス化した場合の $w_1 h_1 + w_2 h_2$ の値 h_{Ba} と、均一混合物混合物のガラス転移温度 T_{gB} でガラス化した場合の $w_1 h_1 + w_2 h_2$ の値 h_{Br} の差、すなわち、これらの前提で求めた混合のエントタルピーの差 $\Delta h_{Ba} - \Delta h_{Br}$ の値は、(1)式の近似を用いると、

$$h_{Br} - h_{Ba} = \Delta h_{Br} - \Delta h_{Ba} = w_1 \Delta c_{p1} T_{g1} + w_2 \Delta c_{p2} T_{g2} - (w_1 \Delta c_{p1} + w_2 \Delta c_{p2}) T_{gB} \quad (2)$$

となる。この式を均一混合物のガラス転移温度 T_{gB} を表す

ように書きなおすと、

$$T_{gB} = \frac{w_1 \Delta C_{P1} T_{g1} + w_2 \Delta C_{P2} T_{g2}}{w_1 \Delta C_{P1} + w_2 \Delta C_{P2}} - \frac{\Delta h_{Br} - \Delta h_{Ba}}{w_1 \Delta C_{P1} + w_2 \Delta C_{P2}} \quad (3)$$

右辺第1項はWood式と同じである。第2項の分子は Δh_{Br} も Δh_{Ba} も共に繰り返し単位の分率の積で近似することができるであろうから、均一混合物のガラス転移温度の組成依存性を式で表すことはできる。エントロピーで考える場合には、 h を s で、温度の項を全て $\ln T$ で置き換えればよく、比容積で考える場合には h を v で、比熱を $(v/T)_P$ で置き換えればよい。⁵⁾ こうして得られる式は幾何学的な関係を正しく表わしているため、混合物のガラス転移温度の組成依存性を正しく表すことができる。しかし例えば、(3)式の右辺第2項の値から、成分1と2の間の相互作用を議論することはできない。相互作用を考えなければ液体状態での混合の体積変化やエンタルピー変化を求めるのが妥当であるということになる。

3. 企業における熱力学・熱測定の位置づけ

3.1 熱力学などについて

化学会社の研究者の仕事は、ある物を造る技術を創り、それによって事業を創ることにある。その過程では様々な分野の考え方や知識が必要となる。一つの専門分野だけで成り立つ技術はない。技術は本質的に総合的なものである。難しさという点では、解析より総合化の方が難しい。全てに習熟した研究者が全体を考えて計画を立てればよいかもしれないが、そのような人は居ない。いたとしても全てを一人で考えるというのは効率が悪いし、抜けもやすい。

通常は、初期段階のテーマは、それぞれの分野の研究者が少人数のグループで研究を行う。大きなテーマの場合には、事業化に近い段階になるとプロジェクトを作る。プロジェクトになると、多くの人が参加して、様々な技術的課題についてある程度、多面的に検討する。しかし、研究の初期とか日常的な課題に関する研究についてはこのような体制はないし、プロジェクトになっても全ての課題に対応できる人が揃うとは限らない。このように、企業の研究には様々な段階がある。前節には、なるべく異なる状況の中での熱力学や熱測定に関係する話を示した。次に問題にしなければならないのは、ここに示した例が社内でのどのように受け取られたかという点である。

最初の例は、押出成形のグループにおける日常的な研究課題の例であり、流動による発熱や高温でのPPの劣化のことは解っている人たちの仕事である。しかし、熱力学の最初に教わる力学的な仕事の熱への転換といったことが意識されたわけではない。

二番目の例は、事業化検討の際の話題であるが、事業と

してはあまり大きなものではないので、プロジェクトにはならなかった。ビスマレイミドを合成していたのは入社以来、長年、合成研究に従事してきた人たちであり、構造解析や融解と結晶化といった熱的な検討を行ったのは、分析を日常業務としている人たちである。この物質が企業化された場合には合成のグループの人たちが初期の工業生産を指導することになっており、ここに述べた内容は、そのための重要な検討項目の一つであった。彼らは前節で述べた内容を充分には理解できず、包接結晶ができない溶媒を探そうとしたが成功せず、結局は事業化にも失敗した。

3番目の例は、フッ素ゴムを海底光通信ケーブルの中の光・光増幅用のレーザーモジュールの部品に使った場合、27年という寿命を保証できるか、というのが課題であった。レーザーモジュールの開発を担当していたのは主に物理・電子系の人たちであるが、ここで述べた解析の内容もかなりよく理解できたようである。レーザーモジュールも海底光通信ケーブルに採用され、結果が良かったので評価されたという面もあるかもしれない。この例では、熱分析を行ったのは分析グループであるが、残念ながら、その後も頼まれれば同じような解析ができるという状況には無いように思う。こうした解析は、高い頻度で必要となるわけではないが大変重要である。例えば、耐熱性の高いポリマーの探索研究をやっている、面白いものができるから、少し多量に作って成形機で成形してみようということになったことがある。しかし、成形機で成形できる温度にしたとき、ポリマーが劣化して十分な強度の成形品にはならなかった。この経験から、TGによる熱分解挙動の解析ができるようにし、それがここで述べた例で役に立った。また、これとは別のポリマーの研究を進めるか否かという話があったときには、熱分析により熱安定性の検討を行い、その結果に基づいて初期段階で研究を中止できたこともある。ただ、研究を中止させるということは難しいことで、次の良いテーマを見つけるか、それが与えられるまでは、前のテーマをあきらめきれない研究者が多い。

最後の例は、フェノール樹脂系のポリマーブレンドについて検討を始めたころに、同じような系でガラス転移温度の組成依存性と成分間の特別な相互作用の関係を述べている論文があるのを見つけて、若い研究者にその論文の問題点を説明するために考えたものである。ここに述べた例は、研究者間での議論の話であるから問題は無いが、一般に、数式を使った議論は、企業ではあまり受けが良くない。そのようなことを不得意とする上司が多いためかもしれないが、若い人もそうしたことをやりたがらない。その結果として、定性的なイメージだけの議論で研究を進め、現実的でない形に膨らんでしまったイメージを追いかけて失敗するというケースも見かける。

これまで述べてきたことで理解していただけるかどうか解らないが、熱力学をはじめとする物理化学は企業で研究してゆく際にも非常に重要である。ただ、熱力学的特性そのものが商品になることは殆んど無いから、熱力学が研究の主役になることは無い。横浜のみなとみらいや名古屋駅ビルでは蓄熱が行われているが、これも蓄熱剤ではなく蓄熱システムが主役である。とはいえ、とくに研究の出発点で物理化学的な観点からの考察や検討を進めておくことが、その後の研究の方向を左右する。ところが、初期段階ではごく少人数の同じ専門の人のグループで研究を行っていることが多く、こうした観点からのチェックが行われなことが多い。石油化学会社の研究所には、有機合成系の研究室で育った人が多かったためかもしれない。こうした人は、物理化学というと、どうも数学が難しくと答える人が多いが、少し深く話をしてみると、数学ではなく物理系の学問に弱いということであるらしい。

3.2 熱測定など

熱測定といっても、企業で熱量測定を専門的にやっている人は稀である。固体触媒などにおける吸着熱など役に立ちそうなところはあるけれども、熱量計を持っていて、定常的に使っているという話はあまり聞かない。熱分析については、ある程度以上の規模の化学会社で装置を持っていない会社は少ないであろう。最近の熱分析装置、例えばDSCを使えば、物質の転移挙動だけでなく、試料によっては結晶化速度や反応速度を求めることもできるし、TG/DTAあるいはTG/DTA/MSを使えば、分解反応も、ある程度定量的に解析できる。ただし、定量的な解析を行うためには、背景となる知識として、熱力学や反応速度論などが必要である。

会社の規模が小さいと、簡単な分析は各研究者が行い、習熟を必要とするものは外注の方が効率的である。少し規模が大きくなると、化学会社の研究部門には分析を仕事とするセクションを置くようになる。高分子関係の仕事を重視する会社では、分析とは別に物性のグループを置く会社もある。物性のグループを置く場合にも、分析と物性のグループをまとめて一つのセクションとしている会社と、別のセクションにしている会社がある。熱分析の装置が、先ずどちらに設置されるかも方針次第であるが、その後の利用のされ方は微妙に異なる。

分析の原点はidentificationであり、分析機器が発達していなかった時代には、DTAによる融点測定も分析の有力な手段であったかもしれないが、現在では、分析を目的として熱分析を使う場合は少ない。それでも熱分析の装置が分析のグループに設置されることも多いようである。DSCでは転移温度、TGでは熱分解挙動の測定という単純な測定の依頼が多いので、組織上は、定常作業としての分析と同様

に扱うほうが管理しやすいためであろう。しかし、熱分析を用いて定量的な解析を行う場合には、赤外線吸収とかNMRなどとはかなり違ったセンスが必要となる。こうした解析を必要とする頻度はそれほど高くないこともあって、多くの企業で熱分析に与えられている役割は転移温度や分解挙動の測定といった定常作業がほとんどである。ある分析の分野で著名な先生が熱分析をやっている人はマニアックな人が多いと言われていたことがあったが、多くの企業ではそのような人が育つ状況にはなく、それゆえに逆に、熱測定学会の初心者のための熱分析講習会は今後も続けることができるであろう。

4. 教育について

企業での教育というと、新入社員研修や部長研修、課長研修といった類のものと、安全教育くらいしかなく、大学の研究室のように勉強会とか雑誌会などをやろうとしても、メンバーの時間が合わないことが多く、長続きしない。したがって企業に入ってから、自分で勉強するしかない。educationは本質的にself-educationしかないのであって、学校の役割は、self-educationのtrainingを行うことであるという感じがする。

とはいえ、企業に入る前に十分な勉強をしてもらうことは望ましいことである。どう考えてよいかかわからないことがあったとき、ともかくここまで戻って考えれば何とかなるというベースになる分野をもっていることは大切である。中には、企業に入ってから基礎的な事柄についても多くのことを勉強している人もいるが、企業に入ってから基礎的なことを身につけるのは時間的にも大変である。基礎的なことは大学で身につけておいたほうがよい。せめて、必要となったときには、何処を調べればよいかくらいは自分で解らないと、適切な勉強もできない。どの分野のことを身につけておくことが好ましいかは、大学を出てからの仕事によって異なるであろうが、化学会社の場合、そのベースの一つとして、熱力学を含めた物理化学は非常に有用であると思う。ところが実際は、大学に入学したてのころに教わる熱力学などは、かなりの部分を忘れてしまっていることが多い。多くの学生の勉強の目的は単位をとることにあり、そのためには、試験である程度の成績をとる必要があり、効率よく適当なレベルの成績をとるためには、理解するより丸暗記する方を選ぶ学生が多く、そしてその結果として目的を達成したら短期記憶ないし中期記憶にしかかかっていない内容は忘れてしまうということの結果かと思う。

複数の専門分野を持っている人のほうが良い研究をするという研究結果がある。「創造の行動科学 - 科学技術者の業績と組織 - 」という本は、米国の組織の中で学術研究や開発研究をやっている研究者や技術者についての調査結果を

まとめたもので、昭和46年に翻訳版が出版されている。科学者や技術者の業績と専門領域の数の関係に関する調査結果についても載っている。この調査結果によると、どのような立場の研究者・技術者であれ、専門分野が一つとか二つといった人は、三つとか四つの専門領域をもっている人に比べて、研究結果の科学的貢献度やその有効性が低いという結果になっている。専門領域を広げるには、その基礎となる分野の幅が広いほうが良いだろうと考えられる。

熱力学や熱測定は、企業の中でそれなりの重要性を持っていると思う。日本熱測定学会は熱量測定や熱分析などのような熱測定をやっている人たちの学会である。熱分析などは、企業では分析などを担当している部門における人のローテーションの結果として、毎年のように初心者が生まれるので、初心者のための熱測定講習会といったものは長く維持されてきている。企業としては、これによって定常的な測定の機能を維持することはできるが、少し高度なことが必要になったときには、これでは対応できない。企業の中でも熱力学や熱測定は重要であるけれども、それを専門とする研究者を抱えられる会社は少ないし、適切な相談相手が社内にいるとはかぎらない。したがって、企業の研究者で熱力学や熱測定を必ずしも専門としていないけれどもそれを必要とする人が、自分のテーマの熱に関する部分をディスカッションしてもらうために、熱測定討論会に参加してくれるようになるためにはどうすればよいかという点が、企業と日本熱測定学会の関係についてのもう一つの問題であろう。

文 献

- 1) 市原祥次, 遠藤朱美, 高分子論文集 **57**, 583 (2000).
- 2) M. Gordon and J. S. Taylor, *J. Appl. Chem.* **2**, 493 (1952).
- 3) L. A. Wood, *J. Polym. Sci.* **28**, 318 (1958).
- 4) P. R. Couchman, *Macromolecules* **11**, 1156 (1978).
- 5) S. Ichihara, *Polymer J.* **32**, 823 (2000).

要 旨

化学会社の研究部門における熱力学や熱測定の役割を説明するために、熱力学または熱測定に関係する4つの研究の例とそれに対する評価を示した。熱力学や熱測定は、企業研究の中で重要な役割を果たすことができるが、このことが必ずしもよく理解されているとはいえず、したがって十分にその役割を果たしているとはいえない。

市原祥次 Shoji Ichihara
元 三菱化学(株)リサーチフェロー, 元
東京農工大学教授, TEL./FAX. 029-843-
0028, e-mail: sichhr@cc.tuat.ac.jp
研究テーマ: ポリマーブレンド, ガラス
転移
趣味: 雑学