

DSCによる蒸発熱および昇華熱の測定

田中 則章*, 黄 東榮**, 細谷 文夫***,

田村 昌三**, 吉田 忠雄**

反応性化学物質の危険性予測を行うためには、その物質の標準生成エンタルピー(ΔH_f°)を知る必要がある。 ΔH_f° を推定する方法として分子軌道法を用いる方法があるが、ここで得られる ΔH_f° は気相の値である。実在する爆発物や不安定物質の多くは凝縮相である。そこで、ビンホールセルと減圧DSC(示差走査熱量計)との組合せにより、反応性化学物質の蒸発熱(ΔH_v)、昇華熱(ΔH_s)を求める方法を検討した。減圧でのDSCの装置係数は減圧度、昇温速度によって変化するので、測定条件が変わる毎に係数の補正が必要である。ビンホール径は、0.1mm以下が好ましい。昇温速度20℃/minが適切である。この条件下で、安息香酸および2, 4-DNT(ジニトロトルエン)の50~760mmHgの ΔH_v を測定したところ、蒸発温度は低めに出るが、蒸発熱は実用上問題のない精度で得られた。

1. はじめに

反応性化学物質の危険性予測にCHETAH¹⁾やREITP²⁾などの計算による方法が使われている³⁾。これらの方法を使うためには物質の標準生成エンタルピー(ΔH_f°)が必須である。 ΔH_f° は実験によって求められるが、特に不安定物質の ΔH_f° を求めることは容易ではない。

ΔH_f° を推定する方法の一つにグループ加成性則がある。Bensonの加成性則⁴⁾が良く知られているが、不安定な結合を含むグループ値は知られていないものが多い。 ΔH_f° を推定するもう一つの方法として分子軌道を用いる方法がある。筆者らは先にAM1法⁵⁾を用いて、硝酸エステルの ΔH_f° は直接、ニトロ化合物の ΔH_f° は経験的な補正を行うことによって間接的に実験値に近い値を求め得ることを示した⁶⁾。

分子軌道法を用いる方法は合成されていない物質についても推定が行えるという点で予測法としては優れているが、得られた値は気相の値であるという問題点

がある。実在する爆発物や不安定物質の多くは凝縮相である。分子軌道を用いて得られた ΔH_f° が実測値と一致することを示すためには、昇華熱や蒸発熱が分からなくてはならない。

昇華熱や蒸発熱をDTAを用いて推定する方法が原ら⁷⁾によって開発されている。原らは方法は圧力とその圧力における沸点との関係をビンホール付DTAを用いて求め、これをClapeyron-Clausiusの式に入れて、 ΔH_v (蒸発エンタルピー)を求めるものである。

筆者らは、ビンホールセルとDSCとの組合せを用いて、蒸発ピーク面積から ΔH_v 又は ΔH_s (昇華エンタルピー)を求める方法を検討したのでその結果を報告する。

2. 実験

2.1 試料

DSCの装置係数を決定するための標準物質として、硝酸カリウムおよび錫(いずれもNBS-ICTAのStandard Reference Material)を使用した。融解熱、蒸発熱測定試料として、安息香酸(和光純薬(株)試薬特級)および2, 4-ジニトロトルエン(2, 4-DNT, 日本化薬(株))を選んだ。

2.2 セル

セルはセイコー電子工業(株)のアルミニウム製シェルセル(内径4.5mm, 高さ2.5mm)にドリルで直径0.1mm又は0.2mmの孔を明け付けたビンホールセルを使用した。

2.3 測定装置

DSCは島津製作所(株)製モデルDSC-41(熱流東

平成11年2月27日受理

*住友化学工業(株)プロセス研究所
〒792 愛媛県新居浜市惣開町5-1
TEL 0897-37-2809**東京大学工学部反応化学科
〒113 東京都文京区本郷7-3-1
TEL 03-812-2111***細谷火工(株)技術開発センター
〒197 東京都秋川市菅生大沢1847
TEL 0425-59-2578

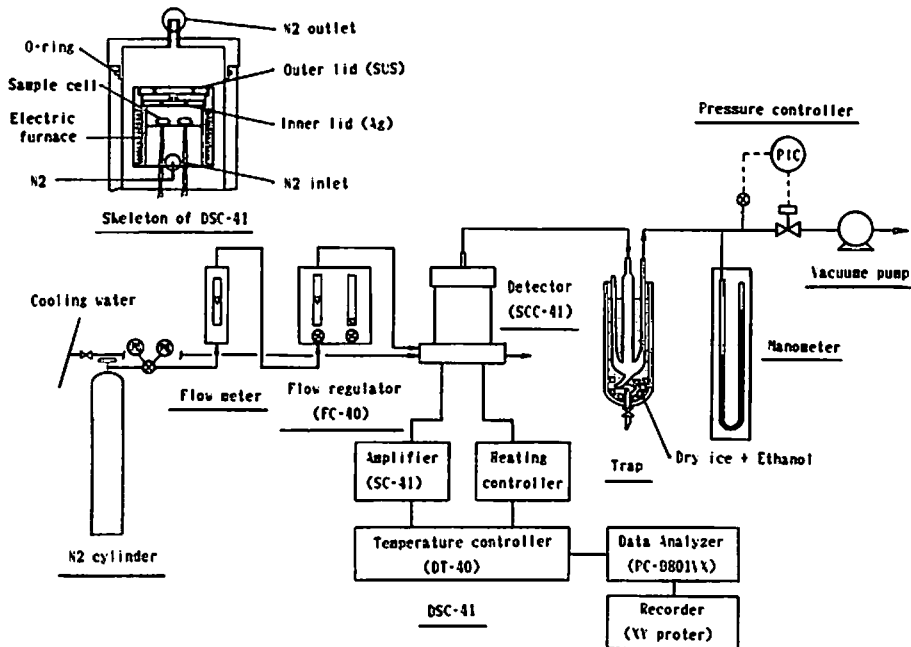


Fig. 1 Outline of reduced pressure DSC system.

型)を用いた。一般にDSCは酸化性ガス、腐食性ガスに弱いため、センサー部がこのようなガスに曝されないように空室ガスの排気ラインを変更し、減圧で使用できるように改造した。このため加熱炉部は、内蓋と外蓋を置くだけで、シールド(遮熱カバー)は用いなかった。装置の概略図をFig. 1に示す。

試料量は、標準物質のとき5~10mg、測定試料のとき2~3mgを用いた。空室ガス量は、大気圧下のとき流量計(島津製作所(株)モデルFC-40)で40ml/minに調整した弁開度で減圧下でも使用した。吸熱開始温度は外挿開始温度(Extrapolated onset temperature)

を採用した。また、吸熱量は島津製作所(株)製のデータ処理プログラムを用いて日本電気(株)製パーソナルコンピュータPC-9801で計算して求めた。装置係数はデータ処理プログラムの中に下記演算式が入力されている。

$$(\text{吸発熱量}[\text{J/g}]) = A(BT^2 + CT + D) \times (\text{ピーク面積}) / W$$

W : 試料量[g], T : ピーク温度[$^{\circ}\text{C}$]

DSCの場合、装置係数は温度に無関係であることがわかっている⁹⁾ので、 $B=0$, $C=0$, $D=1$ として係数Aを求めた。

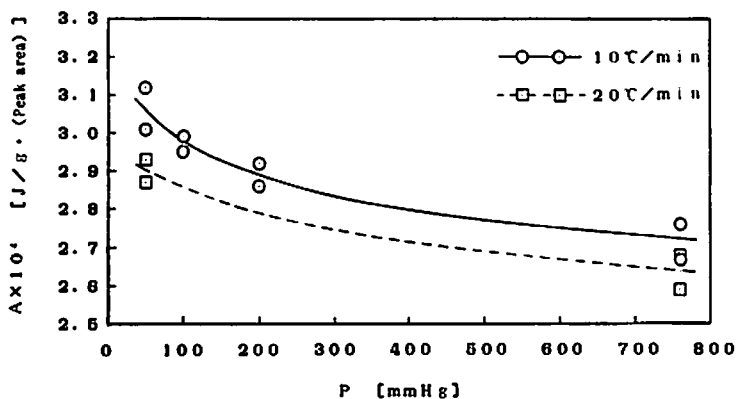


Fig. 2 Relationship between DSC equipment coefficient (A) and pressure (P) by measuring heat of transition of KNO_3 .

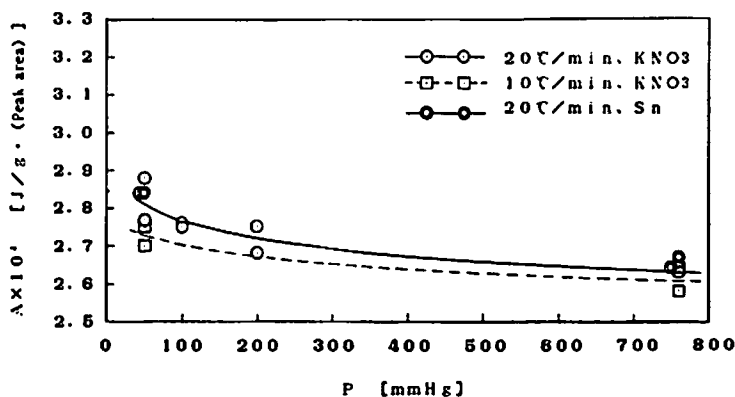


Fig. 3 Relationship between DSC equipment coefficient (A) and pressure (P) by measuring heat of fusion of KNO_3 and Sn.

3. 結果と考察

3.1 DSCの装置係数Aの算出

(1) 圧力の影響

硝酸カリウムの転移熱および融解熱を測定して求めたDSC-41の装置係数AをFig. 2, Fig. 3に示す。硝酸カリウムの転移熱および融解熱の文献値は、信頼性が高いと考えられる次の値を用いた⁹⁾。

転移熱: 12.86 cal/g¹⁰⁾ (128°C)

融解熱: 22.75 cal/g¹¹⁾ (334°C)

Fig. 2, Fig. 3から、Aの値は圧力が下がると大きくなる傾向があることが分かる。また、転移熱から求めた値は融解熱から求めた値より高い装置係数を示した。そこで標準物質として錫の融解熱(14.4 cal/g¹⁰⁾, 232

°C)からAの値を求め、Fig. 3に示した。錫のAの値は硝酸カリウムの融解熱から求めた値にほぼ等しい。Fig. 2とFig. 3でAの値が異なる原因については分からないが、ここでは錫の測定結果と一致したFig. 3の方を用いることにする。

(2) 昇温速度の影響

Fig. 2, Fig. 3に昇温速度10°C/min, 20°C/minのデータをプロットした。昇温速度の影響もわずかに見られ、昇温速度が遅い方がAは小さい。

3.2 安息香酸の融解熱, 昇華熱の測定

先に求めた装置係数Aを用いて、融解熱, 蒸発熱が分かっている安息香酸の測定を行った。

(1) ピンホール径の影響

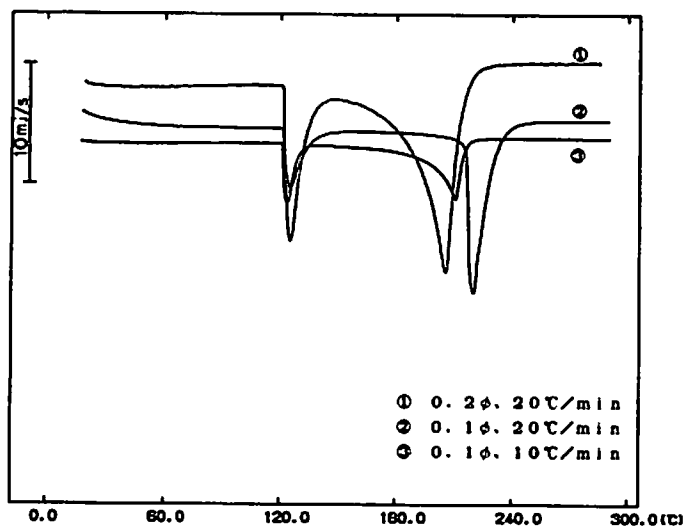


Fig. 4 Effect of pinhole diameter and temperature rate for DSC curves of Benzoic Acid (290 mmHg)

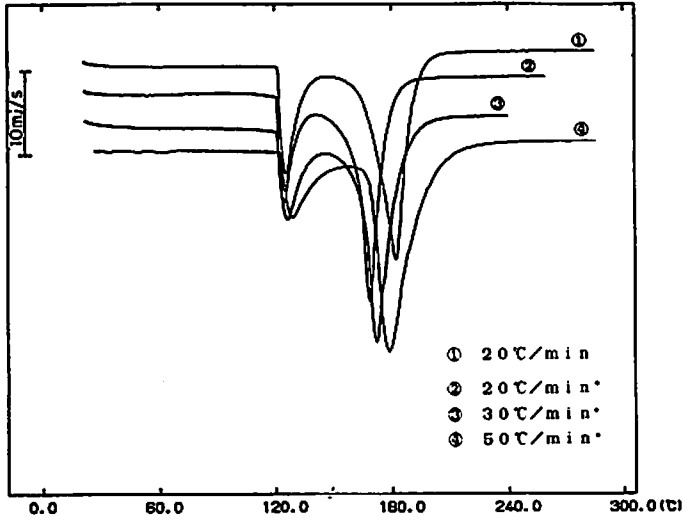


Fig. 5 Effect of temperature rate for DSC curves of Benzoic Acid. (0.1 ϕ pinhole cell, 50 mmHg).

Fig. 4 に圧力290mmHgにおけるDSCチャートを示した。昇温速度20°C/minでは、0.1 ϕ と0.2 ϕ とでは明らかに0.1 ϕ の方が融解熱ピークと蒸発熱ピークとの間のベースラインが明確でシャープな吸熱ピークが得られている。これは孔径が大きいと沸点に達する前に蒸発が開始するためであり、ピンホール径は小さい方がよい。0.1 ϕ で測定した蒸発開始温度は216°Cであった。この値は290mmHgの安息香酸の蒸発温度217°C¹⁰⁾

と一致している。

(2) 昇温速度の影響

Fig. 4 にピンホール径0.1 ϕ 、圧力290mmHgにおけるDSC出力の昇温速度による影響を示した。10°C/minでは蒸発のピークがゆるやかで、20°C/minの方が良いことが分かる。したがって、0.1 ϕ ピンホール、290mmHgの条件下では、昇温速度20°C/minが良いと判断できる。さらに0.1 ϕ ピンホールで圧力50mm

Table 1 ΔH_v and ΔH_m of Benzoic Acid by DSC. (20°C/min)

Pressure (mmHg)	Fusion		Evaporation(1)		Total absorption		Evaporation(2)		Pinhole dia. (mm ϕ)	DSC Equipment coefficient A (J/g·(peak area))
	T_m (°C)	$\Delta H_m^a)$ (cal/g)	T_v (°C)	$\Delta H_v(1)^b)$ (cal/g)	T_m (°C)	$\Delta H_{Total}^c)$ (cal/g)	T_v (°C)	$\Delta H_v(2)^d)$ (cal/g)		
760	120	35.0	217	120	120	180.0	216	146.1	0.1*	2.63×10^{-4}
290	121	34.2	216	113	121	172.0	216	138.0	0.1	2.69×10^{-4}
200	121	33.8	190	116	121	171.9	190	138.0	0.1	2.72×10^{-4}
100	121	31.6	169	105	121	167.9	168	134.0	0.1	2.76×10^{-4}
50	121	33.5	164	113	121	172.5	163	138.6	0.1	2.81×10^{-4}
Literature ¹⁰⁾ (760)	122	33.9	249	120	122	153.9 ^{e)}	249	120	—	—

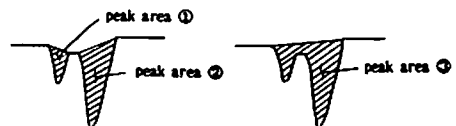
a) ΔH_m is the value calculated by peak area ①

b) $\Delta H_v(1)$ is the value calculated by peak area ②

c) Total heat of absorption (ΔH_{Total}) is the value calculated by peak area ③

d) $\Delta H_v(2) = \Delta H_{Total}(\text{Total heat of absorption}) - \Delta H_m(\text{Literature})$

e) $\Delta H_m(\text{Literature}) + \Delta H_v(\text{Literature})$



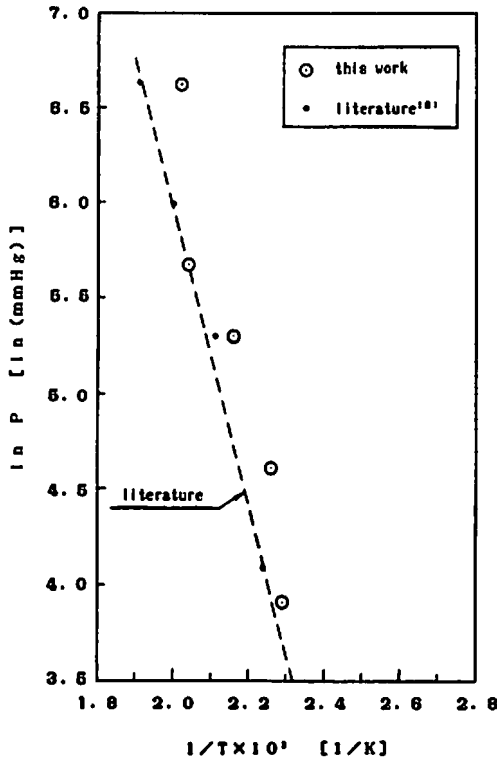


Fig. 6 Relationship between vapor pressure (P) and temperature (T) for Benzoic Acid

Hgにおける昇温速度の影響を調べた。その結果をFig. 5に示す。①は290mmHgの時最も良かった0.1^φピンホールを使って、20℃/minの条件で測定した50mmHgのデータである。圧力が下がると融解と蒸発の間のベースラインが明確でなくなっている。そこで昇温速度をさらに上げて改善できないか調べた。②③④はそのデータである。ただし0.1^φのピンホールは別のロットのものである。先のロットと区別をするた

め*印をつけた。同じ0.1^φのドリルを用いているが、先の0.1^φとは若干孔径が異なっているようで①と②とは同じピークにならなかった。②の方がピークの形が悪くなっているのが僅かに孔径が大きいと思われる。②(20℃/min)、③(30℃/min)、④(50℃/min)はこのセルを用いた結果である。昇温速度を30℃/min、50℃/minと上げると、融解熱、蒸発熱のピーク共に高温側へ移動する。また、ピーク開始はシャープになるが、ピークの終わりはテーリングを起しピーク後ベースラインに戻るのが遅れる。これは融解温度と蒸発温度に近い場合は特に問題がある。したがって50mmHgにおいても、昇温速度は20℃/minが適しており、ピークの形を改善するためにはピンホール径をさらに小さくするのが効果的と言える。しかし0.1^φ以下のドリルは入手困難で、ピンホールの孔明けも容易ではないため、0.1^φのピンホールセルで融解熱、蒸発熱の測定を行った。

(3) 融解熱、蒸発熱の測定

0.1^φまたは0.1^φピンホールセルを用いて昇温速度20℃/minの条件下で測定した。その結果をTable 1に示す。Table 1に示すように蒸発熱は2つの方法で求めた。蒸発熱(2)は文献値より大きな値を示しており、蒸発熱(1)の方がより文献値に近い。各々ベースライン間を結んで熱量を求めた方が正しいようである。蒸発熱は一般に圧力が下がるほど大きくなる傾向にあるが、今回の測定結果ではその傾向は見られない。これは圧力が下がるほど融解後すぐに蒸発が開始し、融解熱と蒸発熱の間のベースラインが下がり明確でなくなるため、ピーク面積を過小に評価してしまうためで、ピンホール径を小さくすれば改善されようと考えられる。

(4) 蒸気圧

Fig. 6にDSCの蒸発開始温度と圧力との関係をプロットした。破線は安息香酸の蒸気圧の文献値¹⁰⁾であ

Table 2 ΔH_v and ΔH_m of 2,4-DNT by DSC (20℃/min)

Pressure (mmHg)	Fusion		Evaporation		Pinhole dia. (mm ^φ)	DSC Equipment coefficient A (J/g · (peak area))
	T _m (°C)	ΔH _m (cal/g)	ΔH _v (°C)	ΔH _v (cal/g)		
760	67	27.7	289	77.6	0.1*	2.63 × 10 ⁻⁴
290	67	26.8	241	81.2	0.1*	2.69 × 10 ⁻⁴
200	67	27.3	238	85.5	0.1*	2.72 × 10 ⁻⁴
100	67	27.2	207	84.3	0.1*	2.76 × 10 ⁻⁴
50	67	27.3	193	88.2	0.1*	2.81 × 10 ⁻⁴
Literature (760mmHg)	70.5 ¹²⁾	26.1 ¹²⁾	300 ¹⁰⁾ 304 ⁸⁾	85.7 ⁸⁾ (50~760mmHg)	-	-

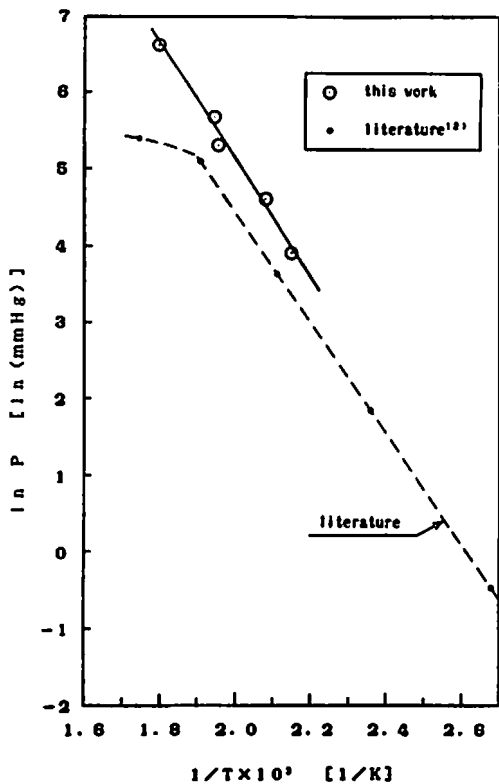


Fig. 7 Relationship between vapor pressure (P) and temperature (T) for 2,4-DNT

る。測定点はバラツキが見られ、全般に低温側へシフトしている。これはピンホール径が大きいため沸点に達する前に蒸発が開始するためである。文献値と一致している点はFig. 4で比較的美しいピークが得られた290mmHg, 0.1 μ ピンホールセルを用いて測定した点である。蒸気圧温度を知る目的であれば、Fig. 5に示したように昇温速度を上げてやればテーリングは起こすけれどもピーク開始点はシャープになるのでより正確な沸点を求めることができる。文献値の蒸気圧の傾きから ΔH_v を求めると127 cal/gが得られた。760 mmHgにおける ΔH_v の文献値120 cal/g⁽¹⁰⁾より若干大きい。

3.3 2,4-DNTの融解熱、蒸発熱の測定

反応性化学物質として、2,4-DNTを選び融解熱、蒸発熱の測定を試みた。

(1) 融解熱、蒸発熱の測定

0.1 μ ピンホール、昇温速度20 $^{\circ}$ C/minの条件下で測定した結果をTable 2に示す。0.1 μ のピンホールを使ったため、蒸発のピーク開始点はシャープではなかったが、融解熱、蒸発熱は文献値⁽¹²⁾と比較的良好一致している。2,4-DNTの場合融解温度と蒸発温度が

離れているため、その間のベースラインが明確であるためである。

(2) 蒸気圧

Fig. 7にDSCの蒸発開始温度と圧力との関係をプロットした。破線は2,4-DNTの文献値⁽¹²⁾である。測定点は安息香酸の時と同じ理由で文献値より低温側へシフトしている。文献値の方は253 $^{\circ}$ C以上($1/T=1.9 \times 10^{-3}$ 以下)では一部分解が起こり、うまく測定できていないが、DSCではもう少し広い範囲まで測定できそうである。文献値の蒸気圧の傾きから ΔH_v を求めると78.6 cal/gで、文献値85.7 cal/g⁽¹²⁾より若干小さい。

4. まとめ

(1) 硝酸カリウム、錫を使って、減圧下でのDSCの装置係数Aを求めた。Aの値は減圧度によって変化する。また昇温速度によっても若干変わるので測定条件が変わる毎に補正する必要がある。

(2) ピンホールセルを使って、代表的物質として安息香酸および2,4-DNTの融解熱、蒸発熱の測定を試みた。

① ピンホール径を小さくすることにより、ピークの形は大幅に改善される。ピンホール径は0.1 μ 以下が好ましい。

② 昇温速度は20 $^{\circ}$ C/minが適切である。遅すぎると蒸発が沸点より低い温度から始まり、融解熱と蒸発熱の間のベースラインが不明確になる。一方速すぎるとピーク温度が高温側へシフトすると共にテーリングを生じる。

③ 0.1 μ 以下のドリルは入手困難でピンホールの孔明けも容易ではないため、0.1 μ ピンホールセルで測定を行った。ピンホール径が若干大きいため、蒸発温度は全般にピークがなだらかで低温側へシフトしているにもかかわらず、蒸発熱は実用上問題のない精度で得られている。ピンホール径を小さくすることによりさらに改善できると考えられる。

文 献

- 1) W. H. Seaton, E. Freedman, D. N. Treweek, "CHETAH—the ASTM Chemical Thermodynamic and Energy Release Evaluation Program", ASTM DS51 (1974)
- 2) 大内博史, 宇田川玲子, 吉田忠雄, 「混合危険予測のための改良プログラム」, 安全工学, 22, 12(1983)
- 3) 吉田忠雄編著, 「化学薬品の安全」, 大成出版社(1982)
- 4) 吉田忠雄, 田村昌三編著, 「反応性化学物質と火工品の安全」, 大成出版社(1988)

- 5) S. W. Benson, "Thermochemical Kinetics", Academic Press, New York (1976)
- 6) M. J. S. Dewar, E. G. Zeobisch, E. F. Healy, J. J. P. Stewart, "AM1: A Molecular Model", J. Am. Chem. Soc., 107, 3902 (1985)
- 7) 黄 東榮, 松永猛裕, 田村昌三, 吉田忠雄, 「分子軌道法の火薬化学への応用(VI), MNDO法およびAM1法による含窒素化合物の ΔH_f° 」, 工業火薬, 49, 328(1988)
- 8) 原 泰毅, 長田英世, 「ニトロ化合物の熱反応性 (K), 芳香族ニトロ化合物の沸点および蒸発熱の測定」, 工業火薬, 37, 5, 233(1976)
- 9) 田中則章, 「SC-DSCによる標準物質の測定と装置係数の算出」, 未発表データ
- 10) 日本化学会, 「化学便覧基礎編」, 丸善(1984)
- 11) 神戸博太郎, 「熱分析」, 講談社サイエンティク(1975)
- 12) Rudolf Meyer, "Explosives", Verlag Chemie (1977)

Measurement of Evaporation and Sublimation Heat Using DSC

by Noriaki TANAKA*, Dong-Rong HWANG**, Fumio HOSOYA***,
Masamitsu TAMURA** and Tadao YOSHIDA**

Standard enthalpy of formation (ΔH_f°) is a important factor to evaluate hazard of reactive chemicals. Molecular orbital method is one of the methods to estimate ΔH_f° of the chemicals. But ΔH_f° from this method is the value in gas phase. Therefore, we studied to measure heats of fusion (ΔH_m), evaporation (ΔH_v), and sublimation (ΔH_s) using differential scanning calorimetry (DSC) under reduced pressure and with pinhole sample cell. DSC equipment coefficient is varied by pressure and heat rate. The pinhole diameter of sample cell is desirable less than 0.1mm.

The heat rate of about 20°C/min is suitable. Under these conditions, ΔH_m and ΔH_v of benzoic acid and 2,4-DNT (dinitrotoluene) were measured under 50~760 mmHg. Though temperature of evaporation is lower than boiling point under the pressure, the ΔH_m and ΔH_v is got with accuracy enough to evaluate the reactive hazard.

(*Process Technology Laboratory, Sumitomo Chemical Co., Ltd. : 5-1
Soubirakichou, Niihamashi, Ehimeken 792, Japan

**Department of Reaction Chemistry, Faculty of Engineering, Tokyo University :
Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113, Japan

***Technology Development Center, Hosoya Kako Co., Ltd. : 1847 Ohsawa,
Sugao, Akigawashi, Tokyo 197, Japan)