

絶乾ポリ(N-ビニルピロリドン)の熱容量

ポリ(N-ビニルピロリドン) (PVP, Fig. 1)は水溶性, 低毒性, 化学的安定性といった特性をもつ合成ポリマーです. PVP は多量の間水(詳しくは, 次の記事で述べます)をもつため, 生体適合性に優れ, 代表的な生体適合性高分子として知られています. よって, PVP は医療分野において応用されており, 例としては人工腎臓の材料としてポリスルホン中空糸膜に添加し, 血小板の吸着を抑制するために利用されています. 生体適合性の高さには間水が関与していると考えられていますが, PVP については熱容量に基づく熱力学的な解析は行われていません. また, 含水 PVP の融解ピークの温度範囲が広いこと, 水和水量の決定には熱容量ベースラインが必要となりますが, DSC 測定のみからは決定できていません. そこで, 私たちは東レリサーチセンターと共同で, 断熱法と DSC 法により PVP の熱容量の推奨値を求め, 詳細な解析を行うことを目指しました. このことは, 間水を熱力学的に考察するのに必要不可欠です.

高分子の熱容量は, Wunderlich の ATHAS 法により解析できます. DSC や断熱型熱量計による測定では定圧熱容量 C_P が得られますが, 高分子の熱容量に対する Nernst-Lindemann の式(1)を用いて, より解析に便利な定積熱容量 C_V に換算します.

$$C_V = C_P - 3RA'_0C_P T/T_m^0 \quad (1)$$

ここで, R は気体定数, A'_0 は高分子の普遍定数で $A'_0 = 3.9 \times 10^{-3} \text{ K mol J}^{-1}$, T_m^0 は平衡融点です. 次にグループ振動の寄与 C_V^{group} を求め, C_V から C_V^{group} を差し引いて骨格振動の寄与 C_V^{skeletal} を求めます. C_V^{group} は式(2)により算出できます.

$$C_V^{\text{group}} = \sum C_V^{\text{Einstein}} + \sum C_V^{\text{box}} \quad (2)$$

第1項の C_V^{Einstein} は振動数 ν の調和振動子 1 mol の定積熱容量で, 式(3)から得られます.

$$C_V^{\text{Einstein}}/N_E R = E(\theta_E/T) \quad (3)$$

ここで, N_E は調和振動子の数密度, θ_E は特性温度, $E(\theta_E/T)$ はアインシュタイン関数です. 第2項の C_V^{box} は, 広い振動数範囲でグループ振動が分布しているとき, 次の box 分布で表されます.

$$C_V^{\text{box}}/N_b R = [\theta_U/(\theta_U - \theta_L)][D_1(\theta_U/T) - (\theta_L/\theta_U)D_1(\theta_L/T)] \quad (4)$$

ここで, N_b は box 分布の振動子の数密度, θ_U と θ_L はそれぞれ最高振動数 ν_U と最低振動数 ν_L の特性温度, D_1 は後述する1次のデバイ関数です.

以上から C_V^{group} が得られるので, 式(6)より C_P の実測値から $C_V^{\text{skeletal,exp}}$ を算出できます.

$$C_V^{\text{skeletal,exp}} = C_P^{\text{exp}} - C_V^{\text{group}} \quad (5)$$

また, C_V^{skeletal} は Tarasov の式(6)からモデル計算できます.

$$\begin{aligned} C_V^{\text{skeletal,cal}}/N_s R &= T(\theta_1/T, \theta_2/T, \theta_3/T) \\ &= D_1(\theta_1/T) - (\theta_2/\theta_1)[D_1(\theta_2/T) - D_2(\theta_2/T)] \\ &\quad - (\theta_2^2/\theta_1\theta_2)[D_2(\theta_3/T) - D_3(\theta_3/T)] \end{aligned} \quad (6)$$

ここで, N_s は骨格振動子の数, $\theta_1, \theta_2, \theta_3$ は特性パラメータ, D_1, D_2, D_3 はそれぞれ1次, 2次, 3次のデバイ関数です. 一般の高分子では $\theta_2 = \theta_3$ とおけるので, 式(6)は式(7)のように近似できます.

$$C_V^{\text{skeletal,exp}}/N_s R = D_1(\theta_1/T) - (\theta_3/\theta_1)[D_1(\theta_3/T) - D_3(\theta_3/T)] \quad (7)$$

未知の特性パラメータ θ_1, θ_3 は, $C_V^{\text{skeletal,exp}}$ と $C_V^{\text{skeletal,cal}}$ において平均2乗誤差が最小となるように決定されます. 一方, $C_V^{\text{skeletal,cal}}$ は式(8)で表されます.

$$C_V^{\text{skeletal,cal}} = C_V^{\text{cal}} - C_V^{\text{group}} \quad (8)$$

C_V^{cal} は求める高分子の熱容量であり、計算した θ_1 , θ_3 , $C_V^{\text{skeletal,cal}}$ を用いて得られます。

絶乾状態の PVP に対して、研究室既設の断熱型熱量計および Perkin-Elmer 製 DSC 8500 を用いて熱容量測定を行いました。熱容量測定は、断熱法では 15–330 K, DSC 法では 198–520 K の温度範囲で行いました。熱容量の測定結果を Fig. 2 に示します。 $T_g = 440$ K に PVP のガラス転移が観測されました。また、断熱法による熱容量 $C_p^{\text{adiabatic}}$ と DSC 法による熱容量 C_p^{DSC} は、240–330 K の温度範囲では相対誤差 0.4 %以内で一致しました。各装置特性を鑑みて、230 K 以下の $C_p^{\text{adiabatic}}$, 240–330 K の $C_p^{\text{adiabatic}}$ と C_p^{DSC} の算術平均, 340 K 以上の C_p^{DSC} を固体 PVP の熱容量の推奨値 $C_p^{\text{recommended}}$ として採用しました。一方、 T_g 以上の温度では高分子の熱容量は線形の依存性を示すので、実測値から液体状態の PVP の熱容量は式 (9) に従うことがわかりました。

$$C_p^{\text{liquid}} = (0.2909 \text{ J K}^{-2} \text{ mol}^{-1}) \cdot T + 101.9 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad (9)$$

PVP は昇温速度 10 K min^{-1} のとき 580 K で熱分解しますが、他の高分子については昇温速度の増加に伴って熱分解する温度が上昇することが知られています。そのため、PVP についても 600 K までの温度域での熱容量の計算値が必要です。実測値から計算した C_p^{cal} を Fig. 3 に示します。Tarasov の式の特性パラメータ θ_1 , θ_3 はそれぞれ 646.0 K, 81.9 K となり、ガラス転移前後の熱容量差 ΔC_p^0 は $29.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ となりました。 θ_1 , θ_3 , ΔC_p^0 は ATHAS データバンクに基づいたディーラーニング予測との相対誤差が 20 %以内となりました。したがって、今回、直接測定不能な温度域を含め、ベースラインとして利用できる C_p^{cal} を得ることができました。次の記事では、水和した PVP の熱容量の測定結果について紹介します。

(佐々田悠斗, 宮崎裕司)

発表

近藤圭祐, 佐々田悠斗, 宮崎裕司, 遠藤 亮, 澤田啓介, 萬 尚樹, 石切山一彦, 中野元裕, 中澤康浩, 第 58 回熱測定討論会(東京(ハイブリッド)), 2A1030(2022).

K. Kondo, Y. Miyazaki, Y. Sasada, K. Sawada, R. Endo, N. Man, K. Ishikiriyama, M. Nakano, and Y. Nakazawa, the 26th International Conference on Chemical Thermodynamics (ICCT-2023) (Toyonaka (Hybrid)), PS31PO-11 (2023).

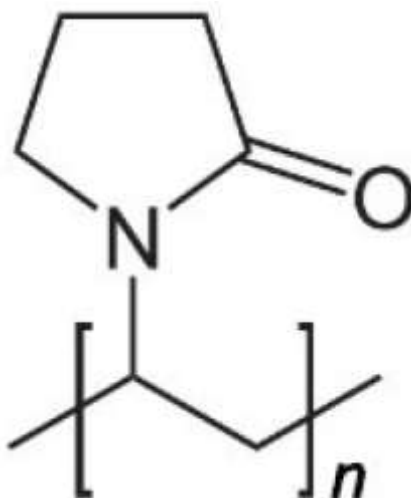


Fig. 1. Structural formula of PVP.

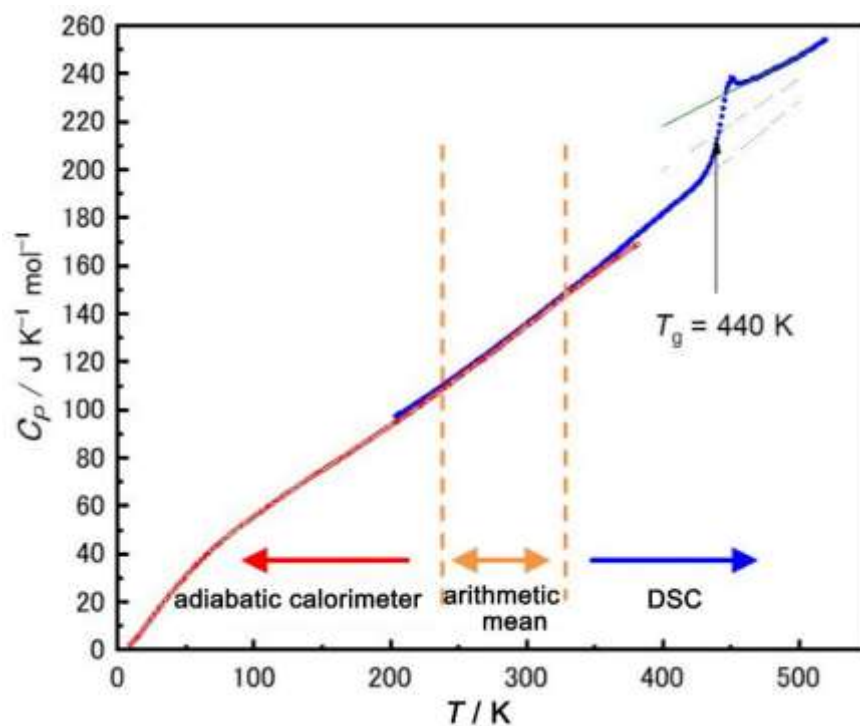


Fig. 2. Heat capacities of PVP measured by adiabatic calorimetry and DSC.

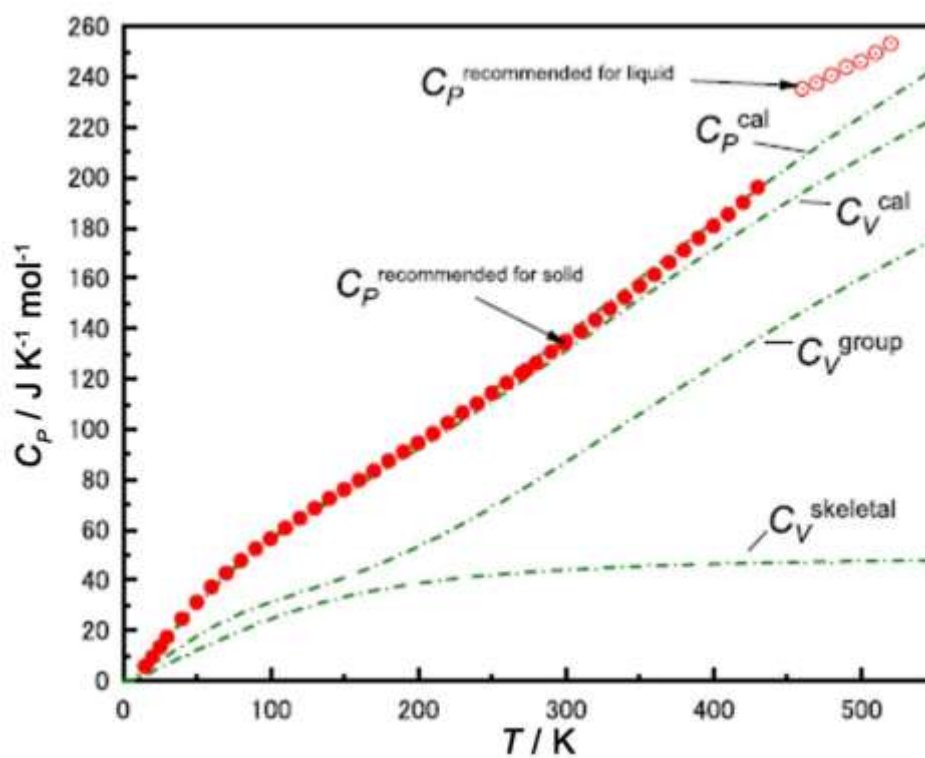


Fig. 3. Recommended heat capacities of PVP and analytical results by ATHAS method.