表2 半水セッコウの含量の測定算出結果

DTA 法			重量分析法			
D		半水塩の 含量 (%)	付着水分	結晶水分	水和水分	半水塩の 含量 (%)
平均値	標準偏差					
0.33	0.00	2.8	0.10	17.90	2.03	12.68
0.35	0.01	11.3	0.10	16.43	4.83	29.30
0.37	0.01	18.1(B)	0.09	17.17	3.48	21.43
0.45	0.03	29.3	1.60	15.98	4.84	28.83
0.47	0.00	38.0	0.10	15.50	6.37	38.16
0.53	0.01	40.0	0.09	14.36	7.18	42.70
1.39	0.03	77.7(A)	0.90	9.65	13.13	73.95
1.88	0.05	82.6	0.17	7.72	15.98	87.79

誤差は2.2%以内であることがわかる。このDTA法による x 値を水和水分よりの半水塩含量と対応してみると図3のようになり、

これより半水セッコウが20~30%以上しめる場合は、DTA法によっても数%の誤差で硫酸カルシウム二水塩と半水塩との共存体中のそれぞれの組成を定量しうることになる。また、この方法では試料調製の時間を含めて約3時間弱で判定できることから、迅速定量法として試験工業的に採用が可能であろうとみられる。なお、本実験を通じて α 型半水セッコウの加熱転移現象の特徴である2次脱水($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{III} \cdot \text{CaSO}_4 + 1/2 \text{H}_2\text{O}$)後の急激な発熱現象($\text{III} \cdot \text{CaSO}_4 \rightarrow \text{II} \cdot \text{CaSO}_4$)は、約70%以上水とが進行すると認められなくなることを併せ知得した。

(1958年6月6日、石膏石灰研究会講演会発表)

ポリ塩化ホスホニトリルの加熱変化^{*1,*2}

(昭和41年3月25日受理)

横山 正明・紺屋 栄^{*3}

1 緒 言

塩化ホスホニトリルが耐熱性にすぐれていることはよく知られている。Besson¹⁾によれば、塩化ホスホニトリルのトリマーは徐々に500°Cまで加熱すると不溶不融の非弾性固体にかわる。Schmitz²⁾はゴム状重合体を真空中で380°C以上に加熱すると解重合がおこり、トリマー、テトラマー、あるいは油状、ワックス状の生成物になることを報告している。また、Patat^{3,4)}は重合体の加熱減量速度を熱天秤を用いて測定し、その活性化エネルギーを求めている。著者は塩化ホスホニトリルのトリマーおよびトリマーを分離した油状の各種低ポリマーの混合物の両試料を重合させてえられる重合体について熱天秤と示差熱分析計を用い、室温から600°Cまでの加熱変化を調べたので報告する。

2 実験および考察

2.1 重合体の合成

塩化ホスホニトリルは既報⁵⁾の方法、反応条件で合成して、生成した結晶と油状分を分別し、結晶は石油エーテル、ベンゼンから再結晶を繰返し、mp 112~113°Cのトリマーをえた。油状分は100°C以下に加温して、乾燥空気を吹き込んで、合成のさい副生

した塩化水素を除去した。平均分子量650。この両試料を既報⁶⁾にしたがって、250°C、300°C、350°C、400°Cの各温度において窒素封管中で5時間重合させた。トリマーからは灰白色ゴム状弾性体、油状分からは黒色スポンジ状弾性体をえた。これらを供試体として用いた。

2.2 加熱変化測定装置

熱天秤は島津製作所製熱分析装置DT-10型用熱天秤付加装置TB-10型を用いた。示差熱分析計は上記装置の示差熱の部分を使用した。

2.3 加熱変化

重合体の耐熱性を加熱による重量減少から調べた。加熱減量は重合体を細かく切断して、その100mgを採取して加熱用小型白金皿にのせ、昇温速度10°C/min、記録計感度100mgフルスケール、また、示差熱曲線は試料を100mg、昇温速度10°C/min、記録計感度 $\pm 250 \mu\text{V}$ フルスケール、窒素の流速を30ml/minとして測定した。300°Cにおいて重合させたトリマーおよび油状分の重合体の加熱変化の結果を図1に示した。比較のためにトリマー自体の熱変化の結果も併せ図1に示した。トリマーは空気、窒素中ともに約100°Cから減量が始まり、195°Cまでに急激な減量がみられ、その減量値は約85~90%に達する。トリマーが昇華性のあることから昇華による減量と考えられる。示差熱曲線を見ると、113°Cに明瞭に融点に相当する吸熱ピークが、また、250°Cに気化によると思われる鋭い吸熱ピークがみられる。トリマー、油状分の重合体については、250°C、300°C、350°C、400°Cの各温度において重合させたものの加熱変化は、いずれもほとんど同様の結果を示したので、300°Cにおける重合体のみについての結果をのべる。

トリマーの重合体は約400°Cにおいて加熱減量は7~8%で、400°Cをこえると減量速度は急に増加して、600°Cにおいては76~82%の減量を示す。また、空気、窒素の両雰囲気の違いもみ

*1 この報文を「塩化ホスホニトリルおよびその誘導体に関する研究(第17報)」とする。

*2 前報(第16報)、紺屋 栄、横山正明、工化、68、2450(1965)。

*3 Masaaki YOKOYAMA, Sakae KONYA 工学院大学工業化学教室：東京都新宿区角管。

1) A. Besson, *Compt. Rend.*, 114, 1264 (1892)。

2) O. Schmitz-Dumont, *Z. Electro Chem.*, 45, 651 (1939)。

3) F. Patat et al., *Makromol. Chem.*, 6, 292 (1951)。

4) F. Patat, K. Frömling, *Monatsh. Chem.*, 86, 718 (1955)。

5) 横山、日化、80、1189 (1959)。

6) 横山、高分子化学、17、651 (1960)。

図1 塩化ホスホニトリルトリマーとポリ塩化ホスホニトリルの加熱減量曲線および示差熱曲線

1) 塩化ホスホニトリルトリマー, 2) トリマーの重合体 (300°C, 5 hr 重合), 3) 油状物の重合体 (300°C, 5 hr 重合)

試料量: 100 mg, 昇温速度: 10°C/min., 記録計感度: 100 mg フルスケールおよび $\pm 250 \mu V$ フルスケール (1 のみ 500 μV), 雰囲気: 空気。

られない。示差熱曲線は約 470~480°C までは吸熱，発熱の両ピークとも全くみられず，熱の出入はなく安定で，500°C をこえると分解にもとづく吸熱ピークを示している。減量速度の急激な増加を示す温度と示差熱ピークの温度は対応している。示差熱曲線においても空気，窒素の両雰囲気との差はほとんどみられない。

油状物の重合体についても，その重合温度のおよぼす加熱変化の相違はほとんどなく，同じような結果をえた。300°C における重合体の加熱変化は図1から明らかなように，トリマーの重合体と同様，400°C において 10~11% の重量減少できわめて少なく，良好な耐熱性を示し，示差熱曲線も 400°C まではほとんど熱の出入がなく，急速な減量に対応して 450~500°C に分解による吸熱

図2 塩化ホスホニトリルトリマーの重合体 (300°C, 5 hr 重合) の加熱残留物の赤外吸収スペクトル (KBr 錠剤法)
加熱温度: 1) 450°C, 2) 480°C, 3) 520°C, 昇温速度: 10°C/min

ピークがみられる。以上の結果から，ポリ塩化ホスホニトリルはトリマー，油状分からえられる両者とも従来の有機ポリマーに比べ，すぐれた耐熱性を有する。

2・4 重合体の熱分解

300°C で重合させたトリマーの重合体を加熱試料として示差熱分析用セルに入れて，10°C/min の昇温速度で加熱し，450°C，480°C，520°C の各温度で取り出し，その分解過程を赤外吸収スペクトルを測定することにより追跡し考察した。その結果を図2に示す。加熱温度の昇りとともに，P-N 結合の特定吸収 775 cm^{-1} は減退している。そして 520°C においてはホスハムあるいは窒化リン⁷⁾ に類似の吸収を示す。また，600°C まで加熱した残留物を元素分析した結果，リン 35.63% (26.73%)，窒素 11.74% (12.08%)，塩素 11.20% (61.18%) の値をえた。() は計算値を示す。リンの含量が増加しているのに対して，窒素含量はやや減少しており，塩素の含量は大きく減少している。

(昭和40年4月3日，日本化学会第18年会講演)

7) E. Steger, *Chem. Ber.* 94, 266 (1961).,

不飽和油脂の酸化の示差熱分析

—開放型示差熱分析装置(反応解析用)の試作および油脂，油性塗料の定性的測定—

(昭和41年4月18日受理)

高岡 京^{*1}・高橋 幹雄^{*1}・外山 修之^{*2}

1 緒言

有機物を対象とした示差熱分析 (DTA と略す) の測定では，

*1 Kyo TAKAOKA, Mikio TAKAHASHI 武蔵工業大学化学教室：東京都世田谷区玉川等々力町。

*2 Yoshiyuki TOYAMA 東洋大学工学部応用化学科：川越市。

試料の熱伝導が悪く，また比較的低温で相変化をとまうため，一般に熱伝導が良好で試料がこぼれないように円筒型セル¹⁾ が使用されている。

この型のセルは上記の点では良好であるが，DTA 測定時における雰囲気ガスの試料への影響が小さいと考えられる。液体試料

1) 山本，分析化学，11, 943 (1962)。