

熱分析による反応速度解析

高分子材料や医薬品などの熱安定性試験は多大な時間を要しますが、熱分析装置を用いた反応速度解析を実施することで、保存時の分解（劣化）のような比較的低温で長時間をかけて生じる化学反応に対して、短時間で反応率の予測を立てること（等温解析）が可能です。また、反応の生じやすさの指標となる活性化エネルギーを求められるため、試料を安定に保存できる条件の検討も可能です。本稿では、LabSolutions™ TA を用いた反応速度解析プログラムによって、TG-DTA 測定および DSC 測定によって得られたデータを基に、分解（劣化）、硬化、脱水等の化学反応の活性化エネルギーを求め、また、等温解析を行った例を紹介します。

A. Kawaguchi

■ 原理

TG および DSC 測定の結果を用いた反応速度解析の原理について以下に示します。

[TG の場合]

TG で反応速度解析を行う場合、反応速度の式は式①のように表せます。

$$\frac{dx}{dt} = A \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right) g(x) \cdots \textcircled{1}$$

x : 反応率

R : 気体定数

A : 頻度因子

T : 絶対温度

ΔE : 活性化エネルギー

ここで、 $g(x)$ は x で一義的に決められる関数を示します。このような式で表すことが可能な化学反応において昇温速度を変えて測定を行うと、減量や増量を生じる反応は昇温速度が上がるにつれて高温側にシフトします。そのため、これらの結果から、同じ反応率（減量率）の時の温度の逆数に対して昇温速度の対数をプロットすれば直線が得られます。その直線の勾配から活性化エネルギー ΔE が求められます。

[DSC の場合]

DSC で反応速度解析を行う場合、 n 次反応の反応速度の式は式②のように表せます。

$$\frac{dx}{dt} = A \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right) (1-x)^n \cdots \textcircled{2}$$

このような式で表すことが可能な化学反応を DSC によって昇温速度を変えて測定すると、その反応に相当する吸発熱ピークは昇温速度が大きくなるにつれて高温側に移行します。この時、各測定のピークの位置は昇温速度に関わらず一定の反応率を示しますので、ピーク温度の逆数に対して昇温速度の対数をプロットすれば直線が得られます。その直線の勾配から活性化エネルギー ΔE が求められます。

また、DSC 測定の場合も、TG 測定の場合も、ある温度における反応時間 t は換算時間 θ を求めることで解析が可能となります。昇温速度 ϕ で定速昇温した場合の換算時間 θ は式③で表せます。

$$\theta = \frac{1}{\phi} \int_{t_0}^t \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right) dt \cdots \textcircled{3}$$

式①や式②で求めた活性化エネルギー ΔE を式③に代入すると、換算時間 θ を求めることができます。

ここで、等温下で測定した場合の換算時間 θ は式④で表せます。

$$\theta = \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right) t \cdots \textcircled{4}$$

反応が反応速度の式に従う場合、定速昇温の測定、等温下の測定に関わらず、 θ は全て等しくなります。このことから、式①～③で求めた活性化エネルギー ΔE や換算時間 θ を等温下で測定した場合の換算時間の式④に代入することで、一定温度 T で保持した時にその時の反応率 x となるまでの反応時間 t を求めることが可能です。これを等温解析と言います。

■ PETの熱分解

図1に、PETの熱分解過程を昇温速度を変えて測定した時のTG測定結果と、その結果を用いた反応速度解析結果を示します。この結果から、PETの熱分解における活性化エネルギーは約197 kJ/molであることがわかります。

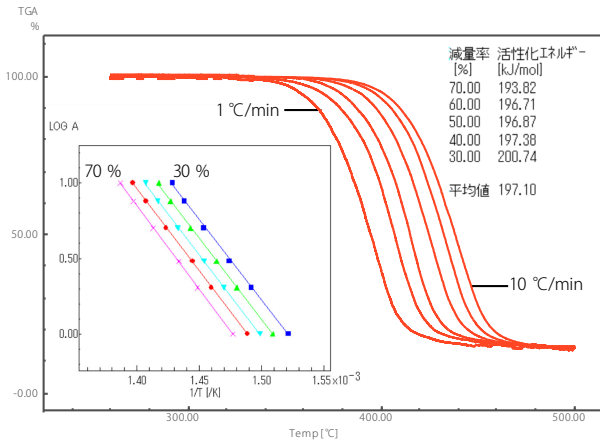


図1 PETの熱分解のTG測定結果および反応速度解析結果

続いて、図1の測定結果に対する等温解析結果を図2と表1に示します。この結果から、PETを360 °Cで保持した場合は70%分解(減量)するのに約2.7時間が必要ですが、300 °Cに保持した場合は同量分解するのに約138時間が必要であることがわかります。本解析では400~600 °Cという高温で得られたTGの測定結果をもとに、実測ではより長時間を要する低い温度での反応の進行予測を行いました。

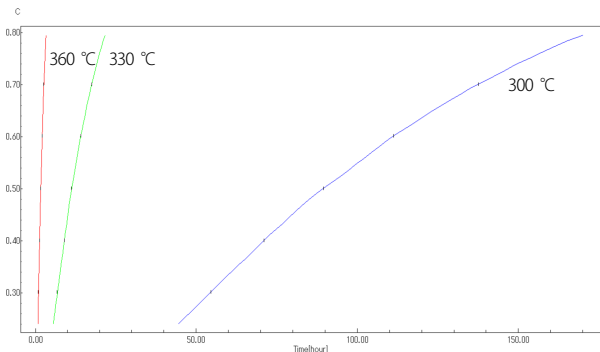


図2 図1のTG測定結果に対する等温解析結果

表1 図1のTG測定結果に対する等温解析結果

活性化エネルギー	197.10 kJ/mol			
解析温度	300.00 °C	330.00 °C	360.00 °C	
反応時間 [hour]				
0.30	5.46x10	6.98	1.08	
0.40	7.12x10	9.11	1.42	
0.50	8.97x10	1.15x10	1.78	
0.60	1.11x10 ²	1.42x10	2.21	
70%減量→	0.70	1.38x10 ²	1.76x10	2.74

■ エポキシ樹脂の硬化

2液を混合させると時間経過で硬化が進行するエポキシ樹脂系接着剤について、昇温速度を変えてDSC測定を行い、反応速度解析と等温解析を行いました。DSC測定結果を図3に、反応速度解析と等温解析の結果を図4と表2に示します。

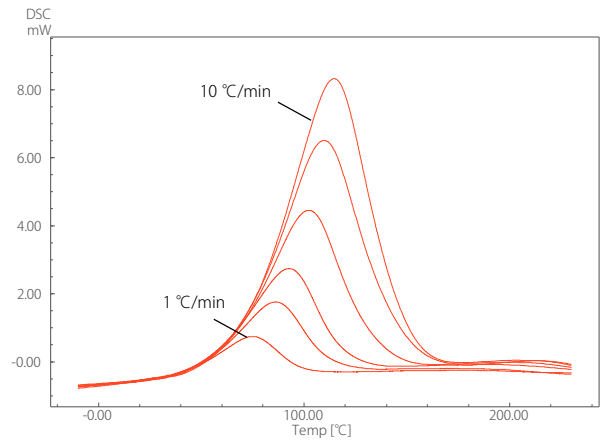


図3 エポキシ樹脂のDSC測定結果

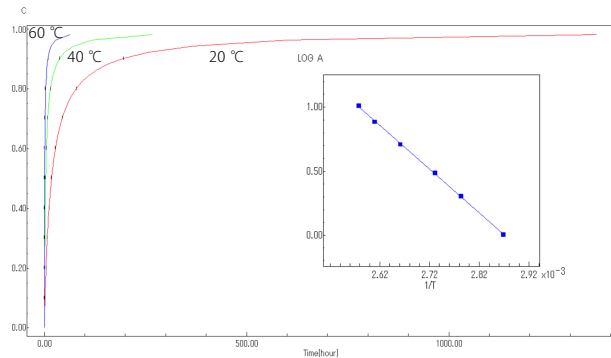


図4 図3のDSC測定結果に対する反応速度解析結果と等温解析結果

表2 図3のDSC測定結果に対する反応速度解析結果と等温解析結果

活性化エネルギー	62.21 kJ/mol			
解析温度	20.00 °C	40.00 °C	60.00 °C	
反応時間 [hour]				
0.1	1.88	3.69x10 ⁻¹	8.78x10 ⁻²	
0.2	4.28	8.38x10 ⁻¹	2.00x10 ⁻¹	
0.3	7.43	1.45	3.47x10 ⁻¹	
0.4	1.17x10	2.30	5.47x10 ⁻¹	
0.5	1.79x10	3.51	8.36x10 ⁻¹	
0.6	2.75x10	5.39	1.28	
0.7	4.42x10	8.67	2.06	
0.8	7.97x10	1.56x10	3.72	
90%硬化→	0.9	1.97x10 ²	3.86x10	9.19

反応速度解析結果から、エポキシ樹脂の硬化反応の活性化エネルギーは約62.2 kJ/molであることがわかります。また、等温解析の結果から、この試料を20 °Cで保持すると、硬化が90%進行するのに197時間かかることがわかります。本解析により、実際の工業プロセスで重要な熱硬化樹脂の最適硬化温度と時間を評価することが可能となります。

■ 硫酸銅五水和物の脱水

硫酸銅五水和物は加熱により、5分子存在する水が2分子、2分子、1分子と3段階に分かれて脱水します。各脱水反応は吸熱反応であるため、これを昇温速度を変えて DSC で測定し、反応速度解析を行いました。DSC 測定結果を図5に、反応速度解析結果を図6に示します。

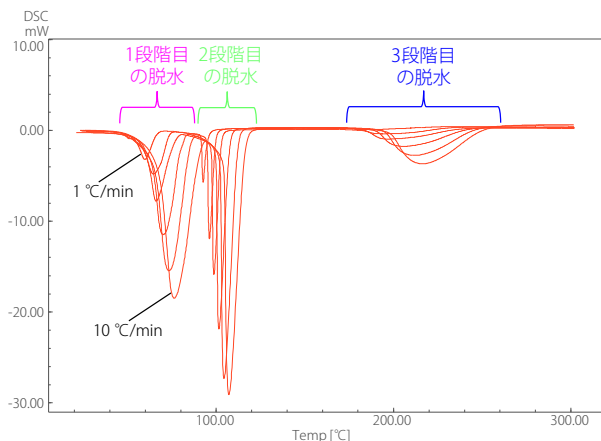


図5 硫酸銅五水和物のDSC測定結果

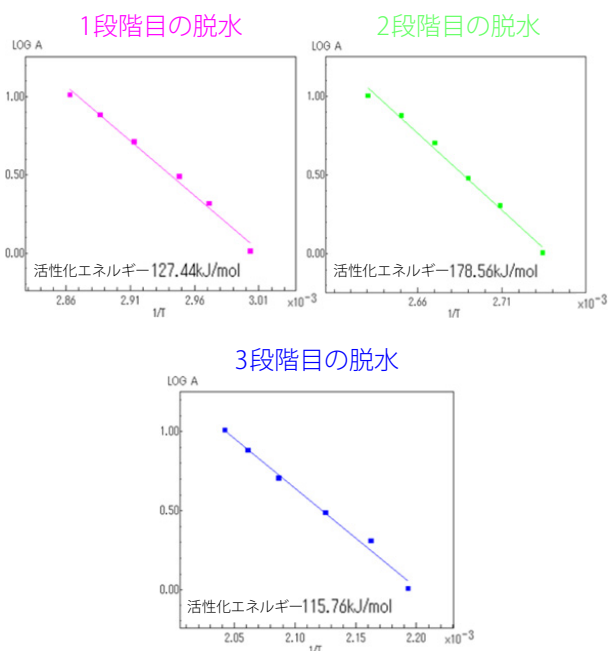


図6 図5のDSC測定結果に対する反応速度解析結果

図5より、脱水反応が3段階に分かれて生じることがわかります。また、図6の各脱水反応の反応速度解析結果から、各脱水反応の活性化エネルギーは、1段階目が約127.4 kJ/mol、2段階目が約178.6 kJ/mol、3段階目が約115.8 kJ/molとなっており、各脱水反応の活性化エネルギーが異なります。このことから、それぞれの水分子の結合状態に違いがあることがわかります。

LabSolutionsは、株式会社島津製作所の日本およびその他の国における商標です。

■ まとめ

本稿では反応速度解析により、各種反応の反応時間や活性化エネルギーを求めました。等温解析を行うことで、ある温度に保持した時に、その反応が何時間でどれだけ進行するかを知ることができます。また、活性化エネルギーを求めることで、その反応が生じるために外部からエネルギーがどれだけ必要かを知ることができます。これらの結果をもとに、光や温度などの外部環境に対して安定に試料を保存する方法を検討したり、酸化劣化などの長い時間をかけて生じる化学反応に対して、短時間の測定で反応率の予測を立てたりすることが可能です。