

Application News

No. T158A

熱分析

熱分析による反応速度解析

はじめに

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。

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。

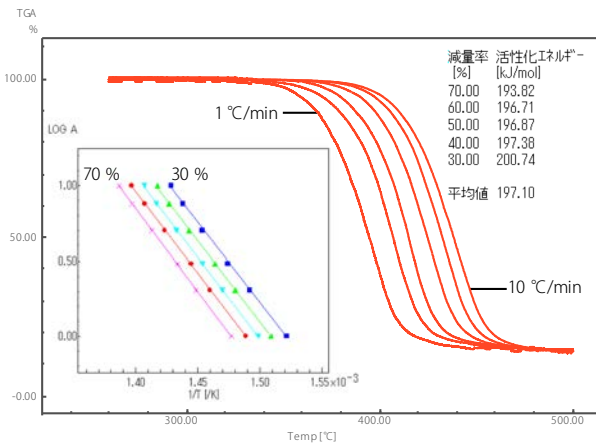


図1 PETの熱分解のTG測定結果および反応速度解析結果

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時間かかると予想されますが、300 °Cに保持した場合は同量分解するのに約138時間かかると予想されます。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。

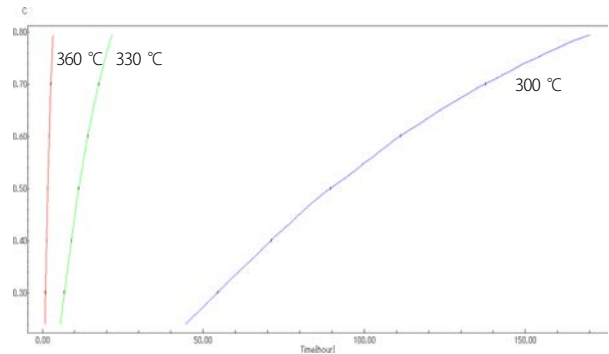


図2 図1のTG測定結果に対する等温解析結果

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。

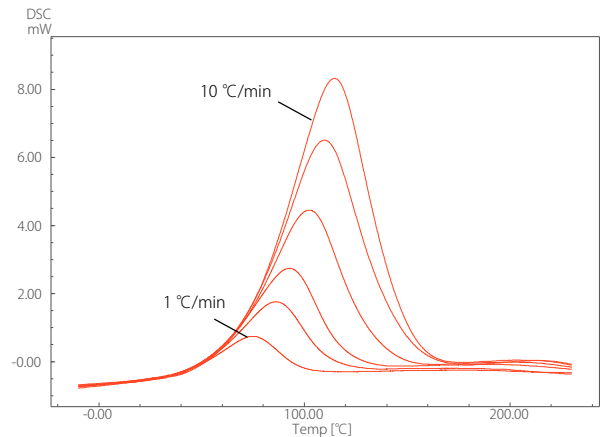


図3 エポキシ樹脂のDSC測定結果

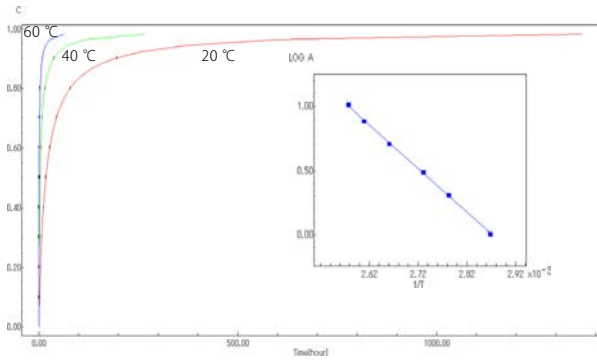


図4 図3のDSC測定結果に対する反応速度解析結果と等温解析結果

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	62.21kJ/mol			
解析温度	20.00°C	40.00°C	60.00°C	
反応時間 [hour]	0.1	1.88	3.69×10 ⁻¹	8.78×10 ⁻²
	0.2	4.28	8.38×10 ⁻¹	2.00×10 ⁻¹
	0.3	7.43	1.45	3.47×10 ⁻¹
	0.4	1.17×10	2.30	5.47×10 ⁻¹
	0.5	1.79×10	3.51	8.36×10 ⁻¹
	0.6	2.75×10	5.39	1.28
	0.7	4.42×10	8.67	2.06
	0.8	7.97×10	1.56×10	3.72
90%硬化→	0.9	1.97×10 ²	3.86×10	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℃で保持すると、硬化が90%進行するのに197時間かかると予想されます。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。

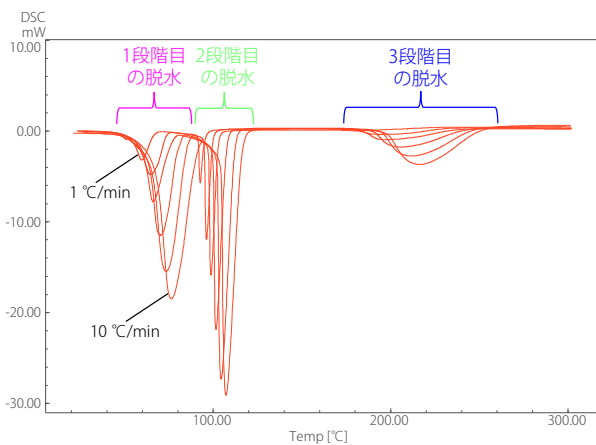


図5 硫酸銅五水和物のDSC測定結果

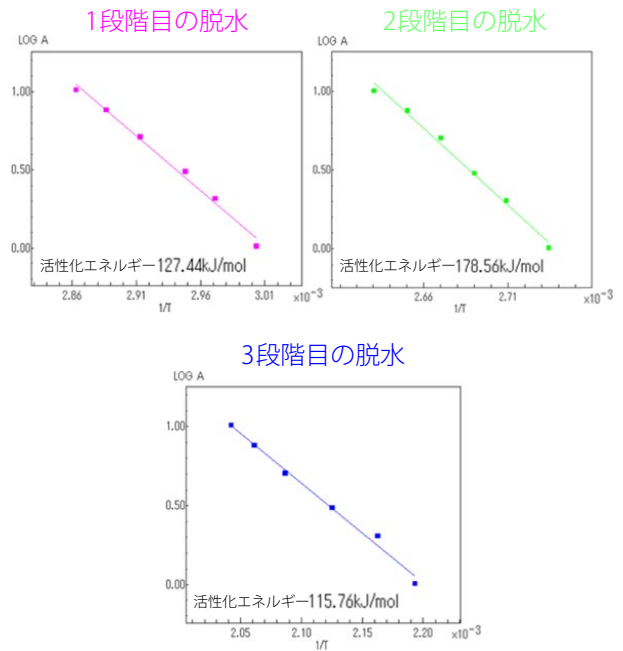


図6 図5のDSC測定結果に対する反応速度解析結果

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。

■ まとめ

本稿では反応速度解析により、各種反応の活性化エネルギーの計算や反応時間の予測を行いました。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エネルギーがどれだけ必要かを知ることができます。また、等温解析を行うことで、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。

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。