

非定温速度論

1. はじめに

非定温速度論, または, 非定温動力学, non-isothermal kinetics という言葉を最初に使ったのは, 米国の NBS にいる Flynn のようである¹⁾。しかし, その概念は, Flynn 自身も述べているように¹⁾, 約 45 年前理研の赤平によってその端緒がつくられた²⁾。本多光太郎の熱天秤の創造 (1915 年)³⁾ と共に, 日本は熱分析の分野で, 2 つの新しいものを生み出したことになる。しかも, この 2 つの日本の大きな貢献が, ほぼ同じ時期に相次いでなされたことは, きわめて興味深い。

非定温速度論は, これまで温度一定の条件の下につくられてきた速度論を, 温度が変化する条件に拡張しようとするものであるが, 一般に速度論的研究はどのようになされるのであろうか。まず, モデルがつくられる。これは, 反応様式 (たとえば, 一次反応) と変化速度定数の温度依存性 (たとえば, アーレニウスの法則) の両方または一方を仮定することである。このモデルに, 温度変化などの条件を入れて, 数学という論理を道具として演繹的に, 変化率または変化速度を時間の関数として求めるのが, 速度論である。

こうしてつくられた速度論的關係は, 2 つの役割を果たしている。その一つは, モデルの検証である。もし, 測定により求められた変化率や変化速度の關係が, 演繹的に求められた關係と一致すれば, モデルは検証され, 活性化エネルギーなどの速度論的パラメーターが求められる。このことは, 科学的に見るならば, モデルが新しい限り, 既知の法則が測定対象においても成立ったことを示すのみであり, それ自体には新規性はない。むしろ速度論的パラメーターが集積され, 構造との関連などが論じられて, 初めて科学的には大きな興味の対象となろう。一方, 工学的には, 後述のように, 速度論的パラメーターを求めること自体に意味があり, 必要がある。逆に, 測定された關係と演繹的に求められた關係とが一致しなければ, モデルは検証されず, 科学的には, 新しい問題が提起され, 新しいモデルの考案が求められるという興味深い事態となるが, 工学的には大きな困難に直面したことになり, 危険を回避する方向で既存のモデル

小 沢 丈 夫*

に近似させ, 見かけの速度論パラメーターを決定することとなろう。速度論的關係のもう一つの役割は, 異なる条件での変化の時間的経過を予測することである。これは工学的に必要な役割である。

このように, 速度論の研究では, 複雑な演繹のために数学が有効な道具として使われるが, 一般に有効な方法は, 有効であればある程本質と見あやまれる危険をもちっており, 非定温速度論でもそのような傾向がみられる。たとえば, モデルの検証という目的を忘れ, 測定された關係を, 無理矢理, 演繹された關係に押し込め, 表面的な比較のみに終始する傾向がある。これは, あたかも, 研究所を初めとする社会的組織において, 目的の手段化, 手段の目的化による退廃が起こるのと同様な現象であり, 研究における退廃的傾向といえよう。

次に, なぜ非定温という条件を入れるのか, その必要を述べよう。第一に, 方法としての熱分析をあげることができる。速度論的な測定は, 定温で行なう方が望ましい。定温の場合の方が, 非定温の場合より, 変化率または変化速度と時間との關係がより単純であり, モデルから導かれた關係と測定された關係との比較がより容易であるからである。しかし, 被測定系を一定の温度にする間に, 被測定系での変化がかなり進行するようなときには, 定温での測定が困難となる。そこで, 変化がほとんど進行しない温度から, 予め定められたやり方で, 温度を変化させながら, 測定を行なう方法, すなわち, 熱分析的方法をとらざるをえない。熱分析による測定の結果から, モデルを検証したり, 速度論的パラメーターを求めるためには, 非定温速度論から導かれた方法を用いることとなる。

非定温速度論を必要とする第二の分野は, 工学的な過程である。筆者の關係する分野から例をあげると, 新幹線の電動機は, 強制風冷式であるが, それでも, 名古屋・米原間などでは, 電動機の温度はほぼ三角形の変化をする。このような温度変化にさらされたときの電動機の絶縁材料の熱劣化は, 工場などで定常的運転に使われる電動機の場合とは異なり, 耐熱寿命の推定も, 非定温

* 電子技術総合研究所: 田無市向台町 5-4-1

Takeo Ozawa: Electrotechnical Laboratory

速度論の立場から検討し直す必要がある。また、トランジスターやICなどの電子部品の封止は、硬化反応が完了していない未硬化樹脂を加熱加圧して、流動させて行なうが、この過程でも非定温条件下で硬化反応が進行しながら、成形が行なわれる。合成樹脂の成形や合成繊維の熔融紡糸の過程でも、非定温条件下で結晶成長が行なわれる。また、定温条件に制御された工程でも、温度制御の変動幅が大きければ、速度の加速・減速ばかりでなく、生成物の組成などにも変動が生ずるのである。

さらに、本質的に非定温の現象として、高分子や無機ガラスにおけるガラス転移現象がある。これらの物質を高温から冷却していくと、過冷却液体となり、さらに、分子運動が凍結されてガラス化するが、この現象は温度を変化させる非定温条件下で初めて観測される現象であり、また、分子運動の凍結という緩和過程であるため、速度論的現象である。

このように、非定温速度論が適用される分野は多いが、この小文では、均一化学反応、拡散、核生成・生長過程について、非定温速度論を述べる。この他の過程についても、速度論を非定温に拡張しなければならないが、かならずしも成功していないので、これらの未解決の問題についても列挙することとする。また、具体的な例は、適切に豊富な測定がある電気絶縁材料や高分子の中からあげた。

2. 均一化学反応

ただ一つの素過程より成る単純な過程、たとえば均一化学反応を初めに取り上げることとする。均一溶液内の化学反応などが、この例であり、一分子反応であれば、一次反応であり、二分子反応では二次反応となる。このような場合は、反応速度は、速度定数と未反応物濃度の一乗あるいは二乗の積であるが、一般には次のような式であらわすことができる。

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot g(x) \quad (1)$$

ここで、 x, t, k, g は、それぞれ、反応により生成または減少する化学構造の量、時間、反応速度定数、 x の関数である。 $g(x)$ は一次反応であれば、 $(1-x)$ となり、二次反応であれば、 $(1-x)^2$ となり、生成物が触媒作用をもつような場合は、 $x \cdot (1-x)^n$ となる。このような抽象的な数式としたのは、ここから演繹された関係が、具体的な個々の反応様式によらず、ただ一つの素過程から成る単純な過程に対し、一般的に成立つようにするためである。

われわれが反応を測定する場合、 x に直接比例する量を観測するとは限らない。たとえば、重量の増減、気体

の発生量についても、かならずしも x に比例しないことがある。高分子の主鎖の無秩序解裂による熱分解の場合には、主鎖結合が解裂する割合は、一次反応にしたがって増大するが、気体の発生、重量減少は一次反応にしたがわない。主鎖結合の解裂により、重合度の小さい分子が統計的に生成し、ある長さ以下になった分子が揮発するため、次のような複雑な関係となる⁴⁾。

$$1 - C = (1-x)^{L+1} \left(1 + x \frac{L+1}{N} \right) \quad (2)$$

ここで、 C, L, N は、それぞれ、変化率(重量減少率、気体発生率)、揮発しない系内に残る最小分子の重合度、初期重合度であり、 x はここでは主鎖結合の解裂の割合である。このように、われわれが観測している量の変化率 C と x とは比例せず、次のような関数関係にあるとしておく方が、より一般的な取扱いである。

$$C = f(x) \quad (3)$$

非定温速度論をつくるためには、(1)(3)式をもとにして、定温、非定温の両方の条件を含めた形で、 C と t あるいは、 dC/dt と t (または C)の関係を導かなければならない。そこで、反応速度定数 k の温度依存性を考慮して、

$$k = A \cdot k(T) \quad (4)$$

とする。ここで、 $A, k(T)$ は、それぞれ、定数、温度依存性を表す絶対温度 T の関数である。ここで、次の式で表わされるような換算時間 θ なる量を導入する⁵⁾。

$$\theta = \int_0^t k(T) dt \quad (5)$$

この新しい概念(新しい変数)の導入により、(1)式は次のようになる⁶⁾。すなわち、

$$\frac{dx}{d\theta} = g(x) \quad (6)$$

ここで、 $dx/d\theta$ は $dx/dt/k$ に等しい。この式から明らかなように、換算時間を導入すると、式の形は定温のときと同じになる。言い換えれば、定温のときは、(5)式において、 $k(T)$ が定数であるから、 θ と実際の時間 t とは比例する。したがって、 θ を導入して整理することは、非定温での変化を定温条件に換算したこととなる。また、定温条件での変化を含めて、 θ による整理は、あらゆる温度変化のときの反応を一つの実験母曲線にすることであり、この実験母曲線は、定温での測定から得られる曲線と同じ形となっている。

次に、具体的に、 θ と C 、あるいは、 $dC/d\theta$ と θ などの関係をみることにする。いくつかの典型的な場合について、 $f(x), g(x)$ を(2)(6)式に入れて解くと、表1のようになる⁶⁾。ここで、 $G(x)$ は(6)式を変数分離微分方程式として解くときの関数である。すなわち、

熱測定

表1 $f(x), g(x), G(x), dC/dA\theta$ の形

反応様式	$f(x)$	$g(x)$	$G(x)$	$dC/dA\theta$
n 次反応 ($n \neq 1$)	x	$(1-C)^n$	$\frac{1}{n-1} [(1-C)^{1-n} - 1]$	$(1-C)^n$
1 次反応	x	$(1-C)$	$-\ln(1-C)$	$(1-C)$
高分子主鎖の無秩序解裂*	$(1-x)^{L-1} [1+(L-1)x]$	$(1-x)$	$-\ln(1-x)$	$L(L-1) \times (1-x)^{L-1} x$
自触媒反応 ⁺	x	$C(1-C)$	$\ln \left\{ \frac{C(1-C_0)}{C_0(1-C)} \right\}$	$C(1-C)$

* (2) 式は $N \neq L$ として近似して計算した。この反応を DSC などのように、解裂反応を直接観測する方法で測定するときは、一次反応の式が適用される。

+ C_0 は θ が 0 のときの C の値である。他の反応様式では、 θ が 0 のときは C は 0 であり、 C が 1 のとき反応は完了する。

$$\int_0^x \frac{dx}{g(x)} = \int_0^{A\theta} dA\theta \quad (7)$$

$$G(x) = A\theta \quad (8)$$

つまり、 $G(x)$ は $\int_0^x dx/g(x)$ である。これらの関係を図示すると、図 1, 2, 3, 4, 5 のようになる。⁶⁾

実際に非定温で得られた測定値を θ を用いて整理したり、あるいは、非定温条件下での反応を予測するためには、実際の時間 t と θ との関係を求めなければならない。通常、反応速度定数はアレーニウスの法則に従う。そこで、ここでは、もっぱらアレーニウスの法則に従う場合についてのみ述べる。すなわち

$$k = A \exp(-AE/RT) \quad (9)$$

ここで、 AE , R は、それぞれ、活性化エネルギー、気体定数であり、定数 A は頻度因子である。以下に、4 種の典型的な場合について、 t と θ の関係を示す⁵⁾。

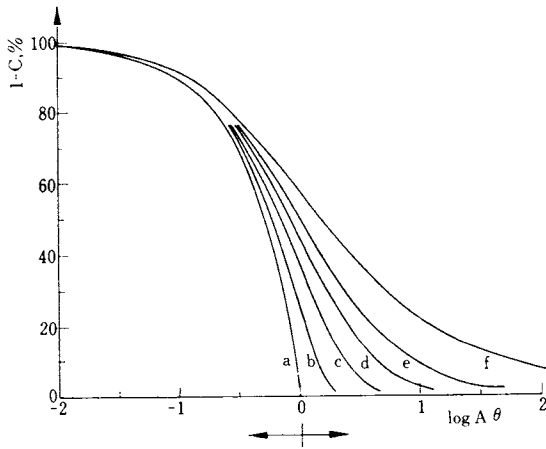


図2 n 次反応における C と $A\theta$ との関係。a, 0 次; b, 0.5 次; c, 1 次; d, 1.5 次; e, 2 次; f, 3 次。

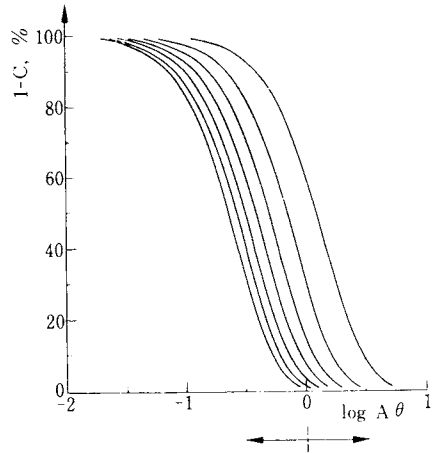


図1 高分子主鎖の無秩序解裂における C と $A\theta$ との関係。図中の 7 つの曲線は、右より、それぞれ、 $L = 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8$ に対応する。

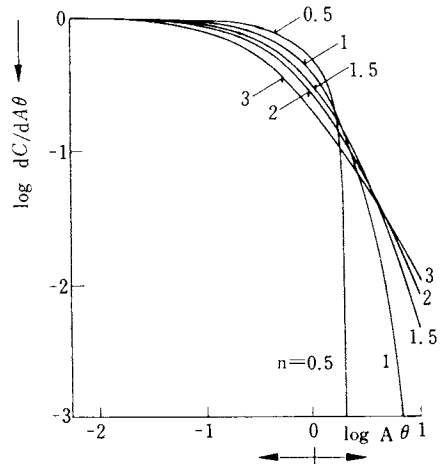


図3 n 次反応における $dC/dA\theta$ と $A\theta$ との関係。図中の数字は、反応次数を示す。

(i) 一定温度で反応が進行した場合、

$$\theta = t \exp(-\Delta E/RT) \quad (10)$$

(ii) 温度が T_1 から T_2 まで速度 a で昇温した場合、

$$\theta = (\Delta E/aR) \{ P(\Delta E/RT_2) - P(\Delta E/RT_1) \} \quad (11)$$

ここで、 P は P 関数と呼ばれ、Doyle により熱分析の解析のために導入されたものである²⁾。

$$P(y) = \exp(-y) / y - E_i(-y) \quad (12)$$

ここで、 E_i は次の積分指数関数である。

$$E_i(-y) = -\int_y^\infty \{ \exp(-y) / y \} dy \quad (13)$$

(iii) 温度が T_1 から T_2 まで次の11式に従い指数関数的に昇温する場合、

$$T = a + b \exp(-\alpha t)$$

$$\theta = \{ E_i(-\Delta E/RT_2) - E_i(-\Delta E/RT_1) \} / \alpha$$

$$- \exp(-\Delta E/aR) \{ E_i(\Delta E/aR - \Delta E/RT_2) - E_i(\Delta E/aR - \Delta E/RT_1) \} / \alpha \quad (15)$$

ここで、 a, b, α は定数である。

(iv) 吸着ガスの脱離スペクトル測定のように、温度が T_1 から T_2 まで10式に従い昇温する場合、

$$1/T = 1/T_0 - \alpha t \quad (16)$$

$$\theta = (R/a\Delta E) \{ \exp(-\Delta E/RT_2) - \exp(-\Delta E/RT_1) \} \quad (17)$$

このように、 θ を求めるためには、活性化エネルギーが必要である。熱分析測定値を、後述する方法で求めた活性化エネルギーを用いて θ を計算し、整理した例を示す。図6は、図中に示したような4種の昇温速度で測定した発生気体分析(EGA)の結果である⁸⁾。試料は、ポリメタクリル酸メチルであり、発生気体の同定・定量は、質量分析計で行なった。図6のたて軸は測定されたイオン電流であり、気体発生速度に比例する。この結果の解析により求められた活性化エネルギーは、49.2 kcal/mol である。この値を用いて求めた実験母曲線は、図7のようになる。反応が、ただ一つの活性化エネルギーで支配される単一の素過程から成る場合には、このように実験母曲線を求めることができる。この実験母曲線を理論的に求めた図3の曲線と比較すると、一次反応の曲線と一致することがわかる。一次反応の理論曲線を図7中に実線で示した。

図6, 7の反応は、ただ一つの活性化エネルギーで支配される単一の素過程から成ると述べたが、これには問題がある。すなわち、ポリメタクリル酸メチルの真空中での熱分解は、主鎖の解裂によりラジカルが生成し、ラジカル末端から単量体が次々とはずれる解重合反応であり、ラジカルは二分子反応により再結合する。したがって、この熱分解は、3

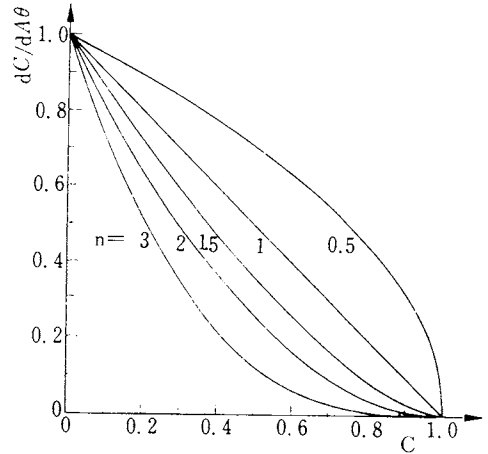


図4 n次反応における $dC/d\Delta\theta$ と C との関係。図中の数字は、反応次数を示す。

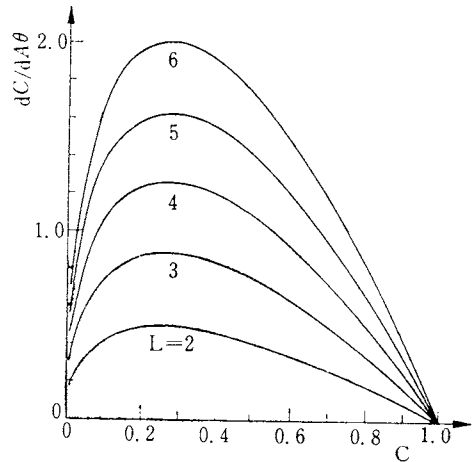


図5 高分子主鎖の無秩序解裂における $dC/d\Delta\theta$ と C との関係。図中の数字は、 L の値を示す。

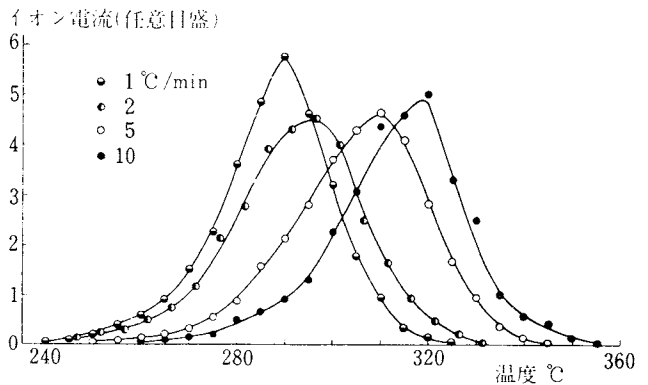


図6 ポリメタクリル酸メチルの真空中の熱分解により発生する単量体の EGA 曲線。昇温速度は図中に示した。

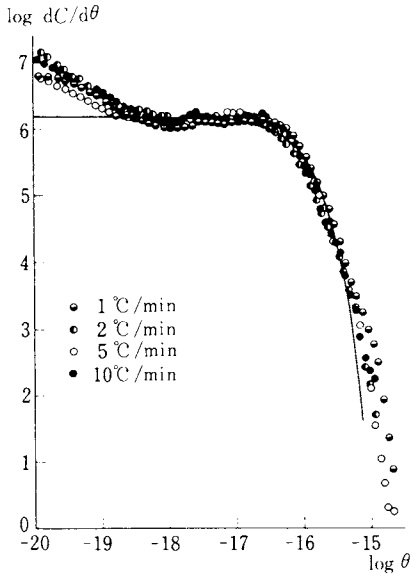


図7 図6の実験母曲線

つの素過程より成り、定温条件ではラジカルの生成速度と消滅速度とが等しい定常状態を仮定し、ラジカル濃度が一定であるとして、重量減少や気体発生が一次反応の式に従うことが説明されている。したがって、非定温条件でこの解重合反応を厳密に解くためには、3つの反応の速度定数の温度依存性を個々に考慮し、ラジカル濃度の変化を求め、その後で、ラジカル末端からの解重合による単量体生成速度を求めなければならないが、そのような厳密な解を求めることは困難であり、未だ求められていない。しかし、図7に明らかなように実験母曲線がつけられること、さらに、それが一次反応の理論曲線とよく一致すること、また、求められた速度論的パラメーターが定温測定のとほぼ一致していることは⁸⁾、ラジカル濃度について動的定常状態が成立していることを示すものと思われる。つまり、温度上昇に伴いラジカル濃度も変化するが、その値はその温度における定温反応のときの定常ラジカル濃度にほとんど等しくなっているためであろう。

このように、(1)式にもとづき、単一の素過程から成る均一反応について求められた関係は、十分な注意を払えば、近似的にそれ以外の場合にも適用できる。たとえば、固体の不均一反応の中で拡散律速の場合には、パラボラ則が成立し、重量変化、気体発生速度、反応熱を測定するときは、次の関係になる⁶⁾。

$$C = x \tag{18}$$

$$g(x) = 1/2C \tag{19}$$

$$G(x) = C^2 \tag{20}$$

$$dC/d\theta = 1/2C - 1/\sqrt{4\theta} \tag{21}$$

これを非定温に拡張して使う場合には、使われる温度範囲で常に拡散律速となっていることが条件であり、拡散によって移動する生成物あるいは反応物の量が、反応によって生成・消費される生成物あるいは反応物の量に等しくなる範囲でのみ使うことができる。このようなときのみ、拡散が事実上反応を構成する唯一の素過程と成るからである。さらに、次節で示すように、拡散もまた、換算時間の導入により非定温速度論をつくることができるからである。

また、固体反応で、試料の外側から内に向って反応が進行し、反応速度が反応面の面積に比例するような様式の固体不均一反応についても、上述の非定温速度論を適用することができよう。この場合も、単一の素過程より成るからである。しかし、試料片が複数で、その大きさに分布がある場合は、定温のときより非定温のときの方がより複雑となる。

以上のように、単一の素過程より成る反応や事実上唯一の素過程より成るとみなせる反応には、均一反応であれ、不均一反応であれ、(1)式から出発した上述の非定温速度論の関係を適用することができる。しかし、前述の解重合のように、複数の素過程から成りながら、全反応が(1)式のような形あるいはその積分形となっている場合が多い。たとえば、核が発生し、それが成長する次の Avrami-Erofeev 式が成立するような場合、

$$-\ln(1-C) = zt^n \tag{22}$$

定数 z がアレーニウスの法則に従うとして、(22)式を基礎にして、これをそのまま非定温に拡張すること⁹⁾は誤りである。その理由は、5節に示すが、このような複数の素過程から成る場合は、その個々の素過程を、一つ一つ非定温に拡張し、現実起っている一つ一つの素過程の進行を非定温の条件下で考察すべきであり、定温条件でまとめられた(22)式のような全反応式の形式的拡張を行なってはならない。素過程の一つ一つを個別に非定温に拡張すれば、活性化エネルギーが相互に異なるため、素過程の数だけの換算時間が必要となり、いわば多次元換算時間系となる。このことから、非定温への拡張が全反応式の形式的拡張というような単純なものではないことが理解できよう。

3. 拡 散

換算時間の導入によって、拡散の速度論も容易に非定温に拡張できる¹⁰⁾。拡散の基本方程式は、次の通りである。

$$D\nabla^2 \xi = \partial \xi / \partial t \tag{23}$$

ここで、 D 、 ∇^2 、 ξ は、それぞれ、拡散定数、ラプラスアン演算子、拡散する物質の濃度である。ここで、拡散定

数の温度依存性を考慮して、(D₀は定数)

$$D = D_0 h(T) \quad (24)$$

と置き、(5)式の換算時間を導入すると、

$$D_0 \nabla^2 \varepsilon = \partial \varepsilon / \partial \theta \quad (25)$$

となり、(23)式の t を θ で置きかえた式となる。したがって、初期条件、境界条件を入れて解いた解は、定温条件でも非定温条件でも同じ式となる。いくつかの典型的な場合について、 ε の変化を求め、そこから変化率 C を計算した結果を次に示す。これらはいずれも、初期には試料内で ε は一定(一様)であり、試料外では ε は常に零としている。

(i) 球状試料片

$$C = 1 - 6 \sum_{i=1}^{\infty} \frac{\exp(-i^2 \pi^2 \theta)}{i^2 \pi^2} \quad (26)$$

$$\frac{dC}{d\theta} = 6 \sum_{i=1}^{\infty} \exp(-i^2 \pi^2 \theta) \quad (27)$$

ここで、 θ は $D_0 \theta / r^2$ であり、 r は球状試料片の半径である。 θ も無次元化した時間であり、 $dC/d\theta$ は、 $r^2 dC/dt / D$ に等しい。

(ii) 無限円柱

$$C = 1 - 4 \sum_{i=1}^{\infty} \frac{\exp(-\beta_i^2 \theta)}{\beta_i^2 \theta} \quad (28)$$

$$\frac{dC}{d\theta} = 4 \sum_{i=1}^{\infty} \exp(-\beta_i^2 \theta) \quad (29)$$

ただし、 β_i は次の方程式の根である。

$$J_0(\beta_i) = 0 \quad (30)$$

ここで、 J_0 は0次のベッセル関数であり、また、 r は無限円柱の半径となる。

(iii) 無限平板

$$C = 1 - 8 \sum_{i=0}^{\infty} \frac{\exp\{-(2i+1)^2 \pi^2 \theta\}}{(2i+1)^2 \pi^2} \quad (31)$$

$$\frac{dC}{d\theta} = 8 \sum_{i=0}^{\infty} \exp\{-(2i+1)^2 \pi^2 \theta\} \quad (32)$$

この場合、 r は平板の厚さである。これらの関係を図示すると、図8のようになる。

ここで、拡散過程の非定温速度論的取扱いの具体例を一つ示そう。厚さが異なる二種のエポキシ樹脂の平板試料片からの残留溶剤のトルエンの揮発を、前述のポリメタクリル酸メチルの熱分解の場合と同様に測定すると、図9のようになる。拡散過程の特徴として、試料片の大きさによって測定結果が異なり、厚い試料片ほど高温側へ移動する。高分子中の拡散定数は、アレーニウスの法則に従わない場合があるので、ポリメタクリル酸メチルのときのように実験母曲線はつくれない。そこで、(31)式を用いて、 C から θ を求め、その値に対応する理論値 $dC/d\theta$ を(32)式より計算し、 C に対応する dC/dt の実測値と比例すると、 D/r^2 が求められる。ここから D を計算し、アレーニウス・プロットを行なうと、図10のように

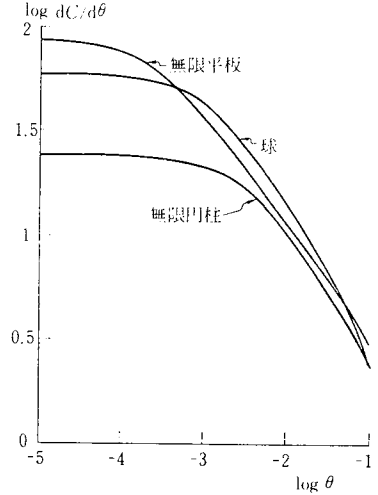


図8 拡散における $dC/d\theta$ と C との関係。

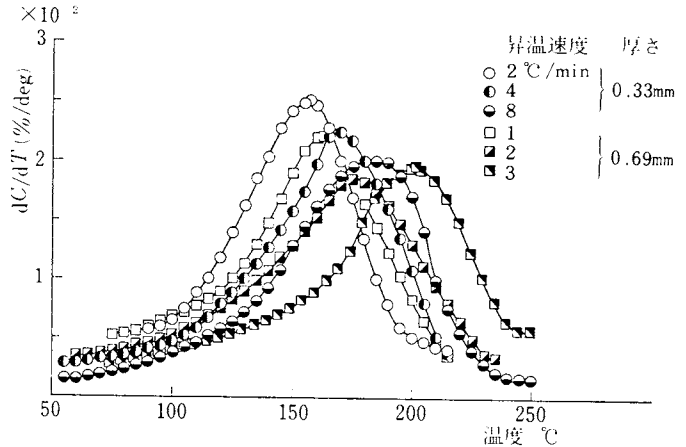


図9 エチレンジアミン硬化エポキシ樹脂平板からのトルエンの揮発のEGA曲線。平板の厚さと昇温速度は図中に示した。

なる。厚さが異なり、昇温速度も異なる測定結果から得られた拡散定数がほぼ一致することは、トルエンが拡散により揮発することを示すと共に、上記の拡散の非定温速度論の妥当性を示している。

4. “ブラック・ボックス”の速度論

機構・構造などを知らなくとも、外からのスイッチやボタンの操作で間違いなく使えるような機器は、ブラック・ボックスと呼ばれる。家庭の主婦にとって、テレビや洗濯機はブラック・ボックスであり、われわれにとって計算機はブラック・ボックスである。これと同じように、微視的にどのような反応が起っているかを知らなくとも、その結果として現われる特性の変化を速度論的に扱うことが可能である。これは、いわば“ブラック・ボ

ックス”の速度論と呼ぶことができよう。

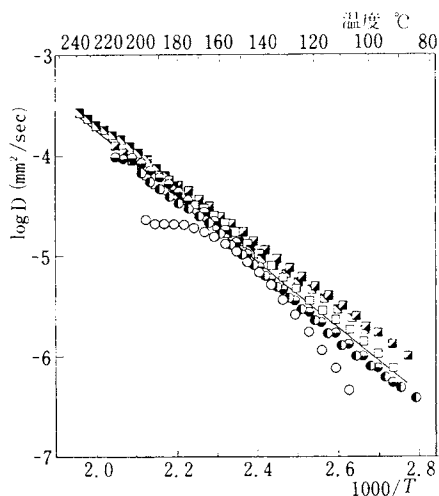


図10 図9の解析から得られたトルエンの拡散定数のアレーニウス・プロット。

この速度論の萌芽もまた、日本で芽生えている。1925年赤平らは、木綿、絹などの電気絶縁材料の耐熱性の評価をこの速度論の概念で行なっている¹¹⁾。しかし、この概念の萌芽も成長しないまま、1948年に至って、ウエスチングハウス社で同じく電気絶縁材料の耐熱性の評価を行なっていた物理化学者Dakinにより“ブラック・ボックス”の速度論の概念が確立された¹²⁾。

電気絶縁材料の曲げ強さ、絶縁破壊電圧、誘電率などの機械的特性や電気的特性は、その化学構造によって定まる。すなわち、これらの特性をPとすれば、

$$P = f(x) \tag{33}$$

xは(1)式に従い、生成または減少する。Pが熱劣化によって P_e まで低下したときを寿命とし、そのときのxの値を x_e とする。寿命を t_e で表わせば、(1)式より、

$$\int_{x_0}^{x_e} \frac{dx}{g(x)} = \int_0^{t_e} k dt \tag{34}$$

ここで、 x_0 は $t = 0$ におけるxの値である。積分して、

$$G(x_e) - G(x_0) = k t_e \tag{35}$$

P_e は一定値であり、したがって、 x_e も一定値であるから、(35)式の左辺の一定値である。そこで、

$$\log t_e = \Delta E / 2.303 RT + \text{const} \tag{36}$$

なる関係が導かれ、熱劣化を行なわせたときの絶対温度の逆数と寿命の対数とは直線関係となる。この関係を用いて、高い熱劣化温度での寿命から約10年の寿命を保証するための電気絶縁材料の最高使用温度が推定されてきた。Dakinによる実例を、図11に示す¹²⁾。また、この方法によって、エジプトのピラミッドの副葬品の布の退

色から、その年代を決定することもできる。(電気学会絶縁材料耐熱性試験法常置専門委員会における赤平委員の発言。)

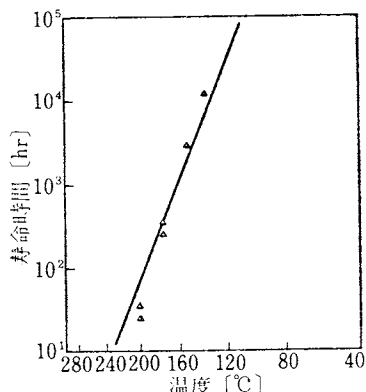


図11 マイラー・フィルムの絶縁破壊電圧が初期値の50%に低下する時間(寿命)の対数と熱劣化温度の絶対温度の逆数との関係。

ここでは、関数fやgの形によらず、つまり、特性と化学構造との関係や反応による化学構造の変化の様式が不明のまま、特性が一定値に達するまでの時間と反応温度とが関係づけられている。この論理をさらに進めていくと、寿命点のみならず、変化の全過程にわたって同様な関係が導かれる。すなわち、(35)式の左辺は、Pの一義的関数であるから、

$$P = \Phi(k t) \tag{37}$$

つまり、一定温度で反応を行なわせ、特性Pをたて軸に、よこ軸に時間の対数をとれば、異なる温度でのPの変化は、横移動により互に重ね合わせられる。移動の距離は、二つの温度の絶対温度の逆数の差と活性化エネルギーの積で定まる。実例の一つを示そう。熱分析の中に、ガラスの組織に高分子の試料を含浸させた試料片に、慣性盤をつけ、自由ねじれ減衰振動させ、試料片の剛性率と対数減衰率とを求める方法、Torsional Braid Analysis (TBA)がある。ポリ塩化ビニルを試料として、一定温度でTBAの測定を行なうと、図12のようなになる。この測定値を、前記の方法で整理し、重ね合わせを行なって実験母曲線をつくと、図13のようなになる¹³⁾。横移動の距離の対数と絶対温度の逆数とは直線関係となり、勾配は活性化エネルギーを与える。

“ブラック・ボックス”の速度論も非定温に拡張できる。(34)式を非定温条件でとけば、

$$G(x_e) - G(x_0) = A \theta_e \tag{38}$$

ここで、 θ_e は換算寿命である。すなわち、 θ_e は一定値となる。また、(37)式は、

$$P = \Phi(A \theta) \tag{39}$$

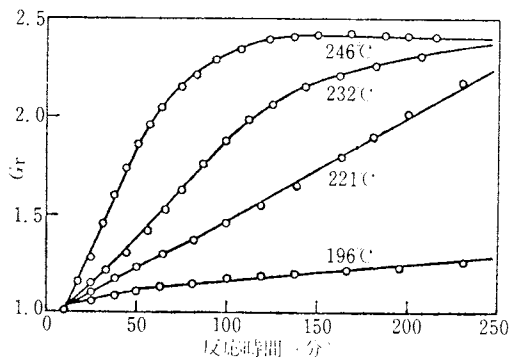
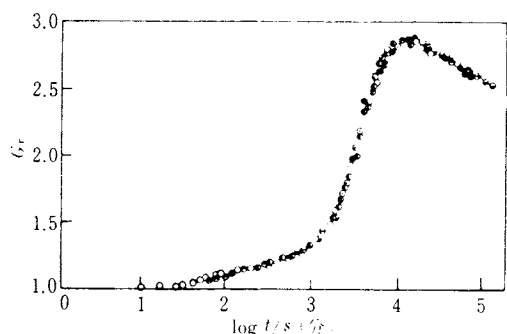


図12 ホリ塩化ビニルの空気中での定温劣化による剛性率の相対値, Grの変化。



○; 172°C, ⊖; 196°C, ⊙; 221°C, ●; 246°C
 ⊕; 271°C, ●; 294°C, ⊙; 319°C, ⊙; 343°C
 図13 図12の実験母曲線。172°Cを基準温度として、横移動した。Sはそのソフトファクターである。

となる。ここで、はじめに述べたように、温度がある範囲を定速で昇降温していたとき一定時間後に生ずる ρ の変化と、定温での ρ の変化とを比較してみよう。表2は

表2 定速昇降温劣化と定温劣化との換算時間の比較

活性化エネルギー keal/mol	定速昇降温 170 ~ 130°C	定温 150°C
20	1	0.83
25	1	0.75
30	1	0.67
35	1	0.58
40	1	0.50

これら2つの温度条件で同一時間おいたときの θ を比較したものである。一定に保つ温度は、定速昇降温の上下限の平均値である。表2で明らかなように、定速昇降温させるときの換算時間の方が大きい。換算時間は、反応の進行の度合を示すものであるから、定速昇降温の方が反応が加速される。それは、平均温度より下での減速より、平均温度より上での加速の方が大きいことを意味する。そこで、定速昇降温させたとときと同じ速度で反応が進行する温度を、赤平は1928年に等価温度と命名して

いる²⁾。これを T_e で表わせば、

$$\exp\left(-\frac{E}{RT_e}\right) = \frac{1}{R} \left[P_1 \frac{E}{RT_1} + P_2 \frac{E}{RT_2} \right] \quad (40)$$

の関係となる。ここで、 T_1, T_2 は下限および上限の温度である。

実際に定速昇降温させ、他方、等価温度で定温におき、反応の進行による特性の変化を観測してみたらどうなるであろうか。電気絶縁材料のアルキド樹脂ワニスガラス布に塗布した試料片を、155°と240°C間の定速昇降温させた場合と等価温度210°Cで定温劣化させた場合とを比較したのが、図14である。測定した特性は、平円板電極による絶縁破壊の強さである。この他、重量減少や厚さの減少も測定したが、いずれも2つの温度条件の間にほとんど差がない。一方、表面に2%の伸びを与えた状態での絶縁破壊の強さを測定すると、定速昇降温での劣化の方が、より速いことがわかる。ポリビニルホルマールを焼付けたエナメル線を2本より合わせた試料片を用いた同様の測定でも、重量減少では両者に差がないが、耐電圧特性は定速昇降温の方がより速く劣化する¹⁴⁾。このことは、重量減少や厚さの減少や平円板電極による絶縁破壊のように化学構造の変化のみに依存する特性に対しては、“ブラック・ボックス”の非定温速度論が適用できるが、伸張下での絶縁破壊やより合わせたエナメル線間の耐電圧には適用できないことを示しており、これらが化学構造の変化のみでなく、他の構造、たとえば複合された2つの素材間の接着のような組織に由来するものにも依存していることを示しているものと思われる。

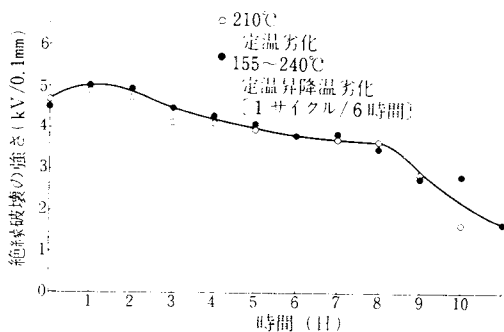


図14 アルキド樹脂ワニス・ガラスクロスの定温劣化と定速昇降温劣化による絶縁破壊の強さ(平円板電極法)の変化。

以上みてきた通り、特性が物質内の構造にのみ依存し、その構造の変化が中式に従うような事実上唯一の活性化エネルギーに支配される単一素過程より変化するならば、ここに述べたような“ブラック・ボックス”の非定温速度論を適用することができる。その基本となるものは、特性の変化が等しければ、換算時間も等しいという原理

である。この原理は、熱分析結果の速度論的解析において、きわめて有効なものとなる。

5. 核発生成長過程

液体からの結晶の成長やある種の結晶移転では、旧い相の中に新しい相の核ができ、この核は小さい間は不安定であるが、ある大きさを越えると安定化して成長していく。炭酸塩の熱分解により酸化物が生成する場合でも同様な過程をとることがある。このような核発生成長過程の定温速度式は、Avramiによって解かれた〔2式〕¹⁵⁾。後に、Evansは¹⁶⁾、容易にこの式を導く論理をつくり上げている。このEvansの論理を使うと、非定温への拡張も容易になる。

Evansは、この過程を雨滴による池の水面の波紋になぞらえた。雨滴により核が発生し、波紋の拡がりはその成長である。核発生成長過程と異なる点は、水面のある点に着目すると波紋は何回も通過するが、問題の過程では変化は一回限りである。そこで、着目している点での波紋の通過回数を、反応が起こる回数の期待値とし、ポアソン分布により、反応が起こっていない部分の割合を求めれば、物理的に意味のある解となる。波紋通過回数の計算は、 τ 時間に波紋がRだけ進むとすれば、着目している点から半径Rの円内に τ 時間以前までに落ちた雨滴は、必ず波紋を送っていることを考慮して行なえばよい。非定温への拡張は、波紋の進む速度と雨滴の落下確率が共に温度に依存することを考慮に入れて計算することによりなされる¹⁷⁾。

ここでは一般的な換算時間による整理があまり有効でないので、定速昇降温の場合についてのみ解くこととする。また、実際との比較のため、定速降温時の結晶成長についてのみ解を示すと、 T における期待値 E は、

$$E = \frac{g}{a^n} \int_{T_m}^T N_c(u) (R_c(T) - R_c(u))^{n-2} v(u) du \quad (4)$$

ここで、 T_m, u は、それぞれ、触点、変数であり、 N_c, R_c は、次の関数である。

$$N_c(u) = \int_{T_m}^u \nu(T) dT \quad (5)$$

$$R_c(u) = \int_{T_m}^u v(T) dT$$

ここで、 ν, v は、それぞれ、核発生速度、成長の線速度である。また、 g, n は、表3に示した値となる。なお、 n の値は表3には、偶発的な核発生の場合を示してある。核が予め存在していれば、 N_c は定数となり、 n の値は表3の値より1小さい値となる。

この期待値をポアソン分布の式に入れ、結晶化していない部分の分率、 $1 - C$ を求めると、次の関係を得る。

表3 g と n の値と核発生成長過程との関係

	一次元成長	二次元成長	三次元成長
n	2	3	4
g	核の面積	2π	π

$$\ln(1 - C) = X_c(T) / a^n \quad (6)$$

ここで、 $X_c(T)$ は、(4)式の積分を a^n で割ったものであり、温度のみの関数である。(6)式は、定速降温で結晶化を測定したとき、一定温度で左辺の対数を降温速度の対数に対してプロットすれば、直線が得られ、その勾配より n の値が、また、切片より $X_c(T)$ の値が得られることを意味する。

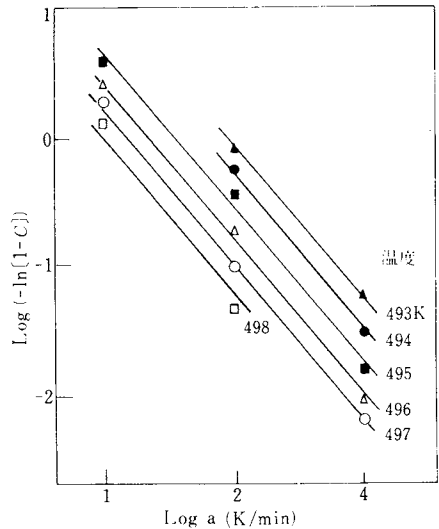


図15 ポリエチレンテレフタレート の冷却過程の結晶化の速度論的解析のためのプロット。

ポリエチレンテレフタレートについて、示差走査熱量計で実測した値を用いて、このようなプロットを行なった結果を、図15に示す。勾配より求めた値は4であり、核が偶発的に発生し、三次元的に成長していくことを示しており、定温での結果と一致した。しかし、この解析から求められる $X_c(T)$ は、(4)式で明らかなように、きわめて複雑な形をしており、 n が1の場合を除いては、核発生速度や成長速度の温度依存性を明らかにすることはできない。また、高分子の結晶化では、このような結晶化に続いて、残っている未結晶部分に二次結晶化が起こる。定速降温の場合は、二次結晶化が起こるときは、すでにかなり低温になっているので、ほとんど起こらないと思われるが、二次結晶化をも含めた解析はきわめて困難である。

(6)式は、(2)式をそのまま非定温に拡張したかに見えるが、(4)式で明らかなように、その内容はきわめて複雑な

$X_c(T)$ を含んでいることに注目しなければならない。実用的には、 $X_c(T)$ を用いて、異なる降温条件での速度論的な予測が可能である¹⁷⁾。

6. 熱分析結果の速度論的解析方法

熱分析結果から速度論のパラメータを得る方法は、数多く発表されており¹⁸⁾、少ない頁数の中ではそれらを書くことはできない。そこで、ここでは、これまで述べてきた非定温速度論から導かれる適用範囲の広い方法を説明し、その後、解析方法が内蔵する問題点を指摘することとする。

“ブラック・ボックス”の非定温速度論の基本となった原理、特性の変化が等しければ、換算時間も等しいという原理から、活性化エネルギーを求めることができる。熱分析では反応などがほとんど進行しない温度から定速で昇降温し測定を行なう。いま、 a_1 の速度で T_1 の温度のときの測定値と a_2 の速度で T_2 の温度のときの測定値とが等しければ、両者の換算時間も等しいから、41式より、次の関係が得られる。

$$\frac{\Delta E}{a_1 R} p\left(\frac{\Delta E}{RT_1}\right) = \frac{\Delta E}{a_2 R} p\left(\frac{\Delta E}{RT_2}\right) \quad (45)$$

一方、関数 p には次の2つの近似が成立つ⁷⁾。

$$\log p(y) \approx -2.315 - 0.4567 y \quad (46)$$

$$p(y) \approx \exp(-y)/y^2 \quad (47)$$

これを45式に入れたと、

$$\log a_1 + 0.4567 \Delta E/RT_1 = \log a_2 + 0.4567 \Delta E/RT_2 \quad (48)$$

$$\ln \frac{T_1^2}{a_1} - \frac{\Delta E}{RT_1} = \ln \frac{T_2^2}{a_2} - \frac{\Delta E}{RT_2} \quad (49)$$

を得る。つまり、測定値が一定値に達した点で昇降温速度の対数を絶対温度の逆数に対してプロットするか、 T^2/a の対数を絶対温度の逆数に対してプロットすれば、勾配より活性化エネルギーが得られる⁵⁾。

この方法が適用できるためには2つの条件がある。第一は単一の素過程から成る現象でなければならない。第二は測定値が試料内の物質構造にのみ依存するものであり、測定温度や測定のタイム・スケールに依存しないものでなければならない。“ブラック・ボックス”の非定温速度論で例をあげた絶縁破壊電圧などは、一定温度一定条件で測定しているのに対し、熱分析では定速昇降温下で測定をしているので、この点がとくに重要である。重量増減や気体発生量には適用できるが、吸発熱量、体積、力学物性などでは、測定しようとする現象による変化が十分大きく、温度変化によるこれらの測定量の変化が無視できる場合にのみ、適用できる。

このプロットは、微分型熱分析曲線のピークについて

も、適用できる。43式を温度で2回微分し、46式の近似を用いると、次の関係を得る。

$$\left\{ \frac{d f(x)}{d x} \right\}_{x=x_m} + G(x_m) \left\{ \frac{d g(x)}{d x} \right\}_{x=x_m} = \left\{ \frac{d f(x)}{d x} \right\}_{x=x_m} + \left\{ \frac{d^2 f(x)}{d x^2} \right\}_{x=x_m} \cdot g(x_m) \cdot G(x_m) \cdot 0 \quad (49)$$

すなわち、この式は x のピーク値 x_m のみを含む方程式であり、ピークでは x_m が一定となり、したがって、換算時間も一定値となることを意味している⁶⁾。図7の実験母曲線をつくるとき用いられた活性化エネルギーは、この方法で求められた。

活性化エネルギーを得るこの方法もまた、“ブラック・ボックス”であることを示す一つの実例を挙げよう。図16は、延伸したポリイミド・フィルムの加熱収縮を測定した熱機械測定結果から、活性化エネルギーを得るプロットを示している。¹⁹⁾

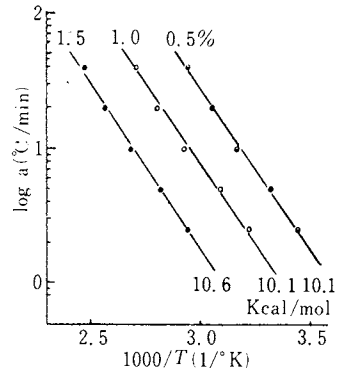


図16 12.5%冷延伸したポリピロメリットイミドの定速昇温による加熱収縮測定結果の解析。図中に示した収縮率に達した点における絶対温度の逆数と昇温速度の対数との直線関係より、図中に示したような活性化エネルギーが得られた。

活性化エネルギーが得られた後、測定値は C と θ 、 $dC/d\theta$ と θ 、 $dC/d\theta$ と C の関係に換算され、図1~5のような理論曲線と比較することにより、 A (または D_0/r^2)や反応様式(拡散の確認)が求められる。これは図7に例が示されている。もう一つの解析方法は、図9の解析で述べられたアーレニウス・プロットである。

これまで非定温速度論をつくる過程で、一般的抽象的関係を出発点とし、“ブラック・ボックス”化することに努めてきた。これは、非定温速度論をなるべく適用範囲の広いものとするためである。ここから導かれる速度論的解析方法も、適用範囲が広い、一方、これまで発表されている大半の方法は、 $g(x)$ が $(1-x)^n$ という特定の場合を出発点としている。このため、適用範囲が狭いばかりでなく、多様な現象をそのわく内に押し込めてしま

う危険がある。図17は ΔE 40 kcal/mol, A 10^{12} sec $^{-1}$, L 4 の高分子の主鎖の無秩序解裂反応を、もっともよく用いられている Freeman と Carroll の方法²⁰⁾ で解析した結果であるが、本来適用できないものであるにもかかわらず、直線関係が得られ、 ΔE 約 70 kcal/mol, n 約 1.3 という誤った結果となっている²¹⁾。これは、モデルから出発してある関係を演繹しても、その関係が成立つものがすべてモデルと一致するという論証はされていないこと、逆は真でないことを示している。適用範囲の広い方法を用いること、昇降温速度を変えて測定し、実験母曲線をつくること、2つ以上の方法で解析すること、できれば2種以上の測定量を測定することが、誤りを防ぐ方法であろう。

7. おわりに

非定温速度論の概要を述べてきたが、この他にも、ガラス転移²²⁻²⁵⁾、熱刺戟電流あるいは脱分極電流²⁶⁾、脱離スペクトル²⁷⁾などの解析方法が、非定温速度論的取扱いの中に入れることができるが、頁数の関係で省略した。さらに、複数の素過程より成る現象についても、非定温速度論をつくらなければならないが、多次元換算時間系となるため、解かれていない。これらは、今後の課題である。また、非定温条件下では、系内の温度分布は不可避であるが、それを無視して取扱っている。この点も適用にあたっては注意しなければならない。新材料開発のために、ここに述べた速度論を有力な武器として駆使している例があり²⁸⁾、参考となるところが多いと思われるので、最後に付記しておく、また、本文中 1 kcal は、国際単位系では 4.186×10^3 joule となることも付記しておく。

文 献

- 1) J.H. Elynn, "Thermal Analysis" (Ed. by R.F. Schwenker, Jr., P.D. Garn, Academic Press, N.Y. (1969) vol. 2, P.1111.
- 2) T. Akahira, Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Res. **9**, 165 (1928); *ibid.* Table No.3, 181 (1929).
- 3) K. Honda, Sci. Rept. Tohoku Univ. **4**, 97 (1915).
- 4) R. Simha, L.A. Wall, J. Phys. Chem. **56**, 707 (1952).
- 5) T. Ozawa, Bull. Chem. Soc. Japan **38**, 1881 (1965).
- 6) T. Ozawa, J. Thermal Analysis **2**, 301 (1970).
- 7) C.D. Doyle, J. Appl. Polymer Sci. **6**, 639 (1962); Nature **207**, 290 (1965).
- 8) R. Sakamoto, T. Ozawa, M. Kanazashi, Thermo-chimica Acta **3**, 291 (1972).
- 9) J. Sestak, "Thermal Analysis" (Ed. by H.G. Wiedemann, Birkhäuser Verlag, Basel, 1972) vol.

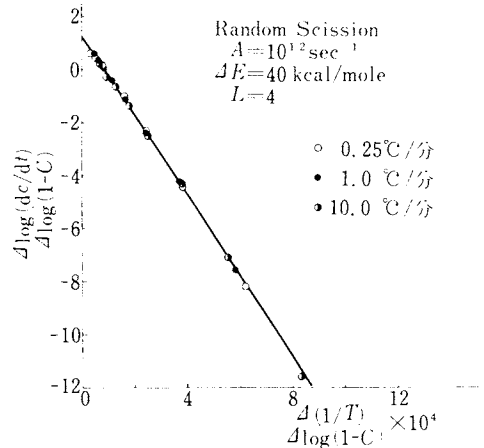


図17 高分子主鎖の無秩序解裂反応の Freeman と Carroll の方法による解析。

2. p.3.
- 10) T. Ozawa, J. Thermal Analysis **5**, No. 5-6 (1973) (掲載予定); *ibid.* **6**, No. 3 (1974) (掲載予定)
- 11) T. Kujirai, T. Akahira, Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Res. **2**, 223 (1925).
- 12) T.W. Dakin, AIEE Trans. **67**, 113 (1948); Electro-Technology **24** (Dec. 1960).
- 13) 古庄, 小松, 中川, 日化誌 **1166** (1973).
- 14) 小沢, 金子, 高橋, 昭和49年電気学会全国大会 (1974年3月, 東京) (発表予定)
- 15) M. Avrami, J. Chem. Phys. **7**, 1103 (1939); *ibid.*, **8**, 212 (1940); *ibid.* **9**, 177 (1941).
- 16) U.R. Evans, Trans. Faraday Soc. **41**, 365 (1945).
- 17) T. Ozawa, Polymer **12**, 150 (1971).
- 18) たとえば, J.H. Elynn, L.A. Wall, J. Res. Natl. Bur. Stds. **70A**, 487 (1966).
- 19) 加藤, 古知, 佐々木, 村上, 神戸, 材料 **2**, 472 (1973).
- 20) E.S. Freeman, B. Carroll, J. Phys. Chem. **62**, 394 (1958).
- 21) T. Ozawa, J. Thermal Analysis 印刷中; 第9回熱測定討論会 (1973年11月, 大阪)
- 22) 関, 化学と工業 **23**, 498 (1970).
- 23) B. Wunderlich, D.M. Bodily, J. Polymer Sci. **C6**, 137 (1964).
- 24) J.A. McMillan, J. Chem. Phys. **42**, 3497 (1965).
- 25) J.M. Barton, Polymer **10**, 151 (1969).
- 26) 深田, 高松, 物性 **12**, 513 (1971).
- 27) 杉田, 梁, 応用物理 **42**, 28 (1973).
- 28) D.J. Toop, IEEE Trans. Elect. Insulation **EI-7**, 25 (1972); *ibid.* **32**.