

試料制御熱分析および速度論的分離解析法による 無機固体および高分子の 熱分解反応における速度論的解析

山田 秀人

防衛大学校 応用化学科

(受取日:2020年4月27日,受理日:2020年6月29日)

Kinetic Analysis of Thermal Decomposition of Inorganic Solids and Polymer by Sample Controlled Thermal Analysis and Kinetic Deconvolution Analysis

Shuto Yamada

Department of Applied Chemistry, National Defense Academy of Japan

(Received Apr. 27, 2020; Accepted June 29, 2020)

Practical usefulness of sample controlled rate thermal analysis (SCTA) and kinetic deconvolution analysis for simultaneous overlapped thermal decomposition processes of inorganic solids and polymer were reviewed. The principle and techniques of SCTA, especially controlled rate evolved gas analysis- thermogravimetry (CREGA-TG), was compared with conventional measurements. A physico-geometrical kinetic interpretation is described based on the results of a kinetic study using TG and the microscopic observation of the reaction process. As exemplified by successful kinetic approaches to the thermal decomposition process, the applicability and the usefulness of kinetic deconvolution are discussed. It was concluded that kinetic deconvolution serves as a tool to characterize the simultaneously overlapping kinetic processes of thermal decomposition of inorganic solids and polymers, as long as the overlapping reaction processes are kinetically independent.

Keywords: Thermal decomposition, sample controlled thermal analysis (SCTA), kinetic analysis, kinetic deconvolution

1. はじめに

化学反応の速度論的解析は、熱分析の開発当初からの 研究対象であり、現在もより信頼性の高い解析結果を得る ため、熱分析の測定手法ならびに数学的解析法について研 究が進められている。その対象となる試料は、無機固体か ら高分子のような複雑な有機化合物までと幅広い。無機固 体の熱分解反応は、種々の無機材料合成の工程における重 要な化学反応プロセスであり、これらの前駆物質の反応性 や反応プロセスの研究を目的として、熱分析が広く用いら れている。¹⁾その反応の速度論的知見は、反応条件の設定 やプロセス制御に関する基礎的情報としての有用性が期待 されており、熱分析を用いた速度論的解析が行われてき た。²⁾また、高分子の熱分解反応は、高分子材料の熱安定 性と寿命予測などの観点から、その速度論的研究は熱分析 が開発された当初からの興味深いテーマの一つであり、多 くの重要な速度論的解析手法が提案されている。今日においても,産業規模での高分子製品の開発,生産及び再利用 に関するための知見を得る重要な方法として熱分析が広く 使用されている。¹⁾

熱分析の対象となる固相反応の速度論的解析は、種々の 一定温度における速度挙動の解析から各温度における見か けの速度定数 k を求め、その温度依存性を解析する等温的 方法によって行われてきた。熱分析を用いた等温的測定に おいては、試料を比較的速い昇温速度で目的温度まで加熱 した後、温度を保持することで反応の進行に伴うある物理 量の変化を時間の関数として測定する。等温的測定におい ては、目的温度まで試料を加熱する間においても反応が進 行することがあるため、反応初期のデータについての速度 論的取り扱いが困難となる。このため、一定の昇温速度で の加熱などによる非等温的測定の結果を用いて速度論的解 析を行う種々の非等温的方法 3.4) が考案された。非等温的



Fig.1 Conceptive diagrams for the general thermal analysis (a) and SCTA (b).

測定においては、反応初期においても制御された条件によ り反応が進行するため、等温的方法における問題を回避す ることができる。一方で、気体生成物を発生する熱分解反 応などの固相反応を非等温条件下において追跡する場合、 熱の出入りに伴う自己冷却や生成物気体の発生による自生 雰囲気などの問題が生じる。⁵⁾ここで、自生雰囲気とは、あ らかじめ測定に適用したパージガスなどの反応雰囲気に対 して反応自体により発生した気体生成物が試料粒子内部及 び試料堆積層内で作り出す反応雰囲気を意味する。そのた め新しい温度制御の方式や装置が開発されてきており、試 料制御熱分析(Sample Controlled Thermal Analysis; SCTA)⁶⁾ はその代表例といえる。

また,従来の速度論的解析は,単一素過程を仮定してい るものの実際の反応においては複数の素過程が複雑に重複 して進行する場合も少なくない。このような多段階反応は, 化学反応の多段階性に加えて,不均一反応における反応の 物理幾何学的挙動における多段階性の両方からのアプロー チにより検討することが肝要であり,発生気体分析との複 合測定及び測定中の試料の形態観察の結果に基づいて熱分 析で得られた速度論的データに対して数学的処理を行うこ とにより反応素過程の速度論的パラメータを見積もる解析 法も提案されている。^{7,8)}

本報では、測定手法の開発の一例として、古くから速度 論的解析への応用が期待されてきた SCTA,特に速度制御 発生気体-熱重量測定(Controlled Evolved Gas Analysis-TG; CREGA-TG)の原理と測定例について解説する。また、無 機固体及び高分子の熱分解反応における総括反応の速度論 的特性に対する化学反応機構および物理幾何学的機構の影 響について試料観察及び速度論的分離解析法から明らかに した例を紹介しながら、複数の反応過程が部分的に重複し て進行する熱分解反応における速度論的分離解析法の適用 性及び有用性について議論する。

2. 試料制御熱分析(SCTA)

2.1 SCTA の原理と特徴

Fig.1 に一般的な熱分析法および SCTA の概念図を示す。 一般的な熱分析法では、あるプログラムされた温度変化に 伴う試料の物理量 Xの変化を測定する (Fig.1(a))のに対し、 SCTA においては測定対象である試料の熱的挙動に伴う物



Fig.2 Schematic diagram of the CREGA-TG.

理量Xの変化速度を任意に設定した値やプログラムに従っ SCTA によって制御される物理量 X は, 微分熱重量 (DTG) 信号及び生成物気体の発生速度など反応速度に関係するも のを用いる。近年では、市販されている TG 装置において も DTG 信号を制御信号として用いる速度制御モードが搭 載されていることが多い。減量速度を制御する等速度制御 法においては、減量速度を一定値に保つように試料温度を 変化させることから、反応終結までの時間が反応の総減量 量とプログラムした速度制御値に依存する。そのため、等 速度制御法においては、ゆっくりとした一定の反応速度に おいて反応過程を追跡できることから、非等温的条件によ り得られる速度論的データを用いた速度論的解析において 問題とされる自己冷却及び加熱の効果の影響を抑制するこ とが可能である。さらに、生成物気体の発生速度も一定速 度になると考えられるため、反応中の自生雰囲気の変化の 軽減も期待される。また、複数の独立した反応が近接した 温度域で進行する反応の場合、等速度制御法により得られ る温度プロファイルにおいて各反応過程の終了時に確認さ れる温度ジャンプから反応段階の実験的分離が可能8)であ る。

2.2 速度制御発生気体-熱重量測定(CREGA-TG)

固体の熱分解反応を熱分析手法で追跡する場合,熱分析 測定中の分解速度は,反応で発生する気体生成物の生成速 度に対応するため,反応雰囲気中の発生気体の濃度は,反 応速度の変化に直接対応して変動する。固体の熱分解反応 の多くが可逆反応であるとされており,反応中の自生雰囲 気の変化は,反応速度に大きな影響を与えると考えられる。 同一の反応過程で同時あるいは逐次的に二種類以上の気体 生成物を生じるような反応に対しては,発生気体分析 (EGA)により,それぞれの気体生成物の発生速度をモニ

ターしながらある特定気体成分の発生速度を一定に保つような速度制御発生気体分析と熱分析法を組み合わせること により反応の速度論的挙動の詳細を明らかにする必要がある。

Fig.2 に、著者らによって開発された CREGA-TG 装置 ⁹の概略図を示す。EGA 部として TG-DTA 装置のパージガス 出口に赤外線 CO₂計及び湿度計を接続し、熱分解における 生成気体中の CO₂濃度及び H₂O 濃度をモニターする。気体 発生速度の制御は、CO₂ 計で測定される信号を分解反応の 過程で生じる CO₂濃度を一定に維持するようにプログラム された PID コントローラーに出力する。温度制御は、等速 加熱の温度プログラムでの測定中、試料パンの底部に接触 配置された熱電対からの温度を温度プログラム用の別の PID コントローラーに出力し制御を行った。気体発生速度 制御あるいは直線的昇温プログラムに基づく温度制御を伝 達する二つの異なる PID コントローラーからの出力信号を



Fig.3 Typical TG-DTA-EGA curves (a) and typical CREGA-TG curves (b) for the thermal decomposition of NaHCO₃ (15.0 mg) under flowing N_2 (200 cm³ min⁻¹).

適切に選択することで加熱炉を介して試料を加熱すること で速度制御を可能にする。

Fig.3 に N₂気流中 (200 cm³ min⁻¹), 昇温速度 $\beta = 20 \text{ K min}^{-1}$ で加熱した際の炭酸水素ナトリウムの熱分解反応の TG-DTA-EGA の結果及び排出ガス中の CO2 濃度を 0.10 g m⁻³ に 制御して得た CREGA-TG の結果を示す。一般的な非等温 加熱条件における測定においては、反応による吸熱の DTA ピークを伴うスムースな減量曲線が得られる。DTA の明確 なピークは、試料温度と温度プログラム間のずれがあるこ とを示唆しており、サンプル粒子間には自己冷却効果によ る温度分布が発生していると考えられる。また、熱分解の 生成物気体である CO₂ と H₂O が同時に発生し、DTA の吸 熱ピークと同じ温度で各ピークは最大値を示す。このよう な生成気体の発生速度の変化により測定中の試料近傍の生 成気体濃度は、反応過程において変化すると予想される。 この自生雰囲気の変化は、化学平衡の観点から反応速度に 影響を与えるため、速度論的解析に用いる速度論データと しては適さない。一方, CREGA-TG における分解反応は, 反応中の CO2 濃度を約 0.10 g m⁻³ に維持することにより, 直線的な減量曲線を示し一定の速度で進行する(Fig.3(b))。 このことから、CREGA-TG を用いた測定により、反応過程 における反応雰囲気を定量的に制御することが可能である。

CREGA-TG におけるパージガス中の特定の気体成分の ベース濃度の調整あるいは気体発生速度の値の変更により, 反応雰囲気を制御した測定が可能となる。炭酸水素ナトリ ウムの熱分解反応における速度論的挙動に対する反応雰囲 気中のH2O及びCO2濃度の影響を評価するために,パージ ガス中のH2O及びCO2濃度を変化させた場合のCREGA-TG測定から得られた温度プロファイルをFig.4に比較して 示す。測定中のCO2のベース濃度を0.1から0.3gm⁻³に増 加させることで反応温度は高温側にシフトし(Fig.4(a)), 化学平衡の観点において正常な結果を示した。一方で,H2O のベース濃度を増加させた場合,反応温度は低下し

(Fig.4(b)),反応雰囲気中のH₂Oによる反応性の促進が確認された。¹⁰⁾同様の挙動は,合成マラカイトの熱分解反応でも明らかにされており,⁹⁾ CREGA-TG は,自生雰囲気を含んだ反応雰囲気を定量的に制御した条件下での速度論的データの測定に適した方法であるといえる。



Fig.4 Comparison of the temperature profiles of the CREGA-TG measurements carried out under various concentrations of CO_2 (a) and H_2O (b).

3. 速度論的分離解析法

3.1 反応速度式

固相反応の速度式は、反応中の温度プロフィールの如何 に係わらず、次式で表すことができる。²⁾

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t} = A \exp\left(-\frac{E_{\mathrm{a}}}{RT}\right) f(\alpha) \tag{1}$$

ここで、 α は反応率、Aは Arrhenius の前指数因子、 E_a は見 かけの活性化エネルギー、Rは気体定数、Tは絶対温度で ある。また、 $f(\alpha)$ は動力学的モデル関数と呼ばれ、固相の熱 分解反応等に対しては、反応界面の進行の律速段階及び幾 何学を反映する関数である。^{11,12)} Table 1 に、無機固相反 応に適用される主な動力学的モデル関数を示す。¹³⁾式(1)で 示した基本的な速度式は、理論的には温度変化の様式に関 係なく適用が可能であると考えられている。

Table 1 Typical kinetic model functions $f(\alpha)$ for the solid-state reactions and random scission models for polymer degradation.

Model	Symbol	$f(\mathcal{Q})$
Phase boundary- controlled	R <i>n</i> (<i>n</i> =1,2,3)	$n(1-\alpha)^{1-1/n}$
One-dimensional diffusion controlled	D1	$\frac{1}{2\alpha}$
Two-dimensional diffusion controlled	D2	$-\frac{1}{\ln(1-\alpha)}$
Three-dimensional diffusion controlled (Jander eq.)	D3	$\frac{3(1-\alpha)^{2/3}}{2[1-(1-\alpha)^{1/3}]}$
Three-dimensional diffusion controlled (Ginstling-Brounshtein eq.)	D4	$\frac{3}{2[(1-\alpha)^{-1/3}-1]^2}$
Nucleation and growth (Avrami-Erofeev eq.)	Am (m = 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 3, 4)	$m(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{1-1/m}$
Random scission	RS (L=2)	$2(\alpha^{1/2}-\alpha)$

3.2 等変化率法

種々の温度条件下における測定から(da/dt)の異なる一 連の速度論的データが得られる場合,微分型の等変化率法 として知られている Friedman 法^{14,15)}を適用することがで きる。任意の α における反応速度と温度の関係を用いて、次 式に従い $\ln(d\alpha/dt)$ に対して T^{-1} をプロットすると、傾きが $-E_a/R$ となる直線が得られる。

$$\ln\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}\right) = \ln[Af(\alpha)] - \frac{E_{\mathrm{a}}}{RT}$$
(2)

このプロットは Friedman プロットと呼ばれ,種々の温度制 御プログラムを用いて得られた速度論的データにおいて α に依存した反応挙動の変化を考慮せずに E_a 値が求められ ることや α に依存した E_a 値の変化の有無から基本的な Arrhenius 型の速度式への適応性を評価できることから, 等温的及び非等温的条件での速度論的データの解析におい ても比較的適用範囲が広く信頼性の高い方法とされてい る。¹⁶⁾

3.3 動力学的モデルと前指数因子の決定

等変化率法により信頼性の高い E_a 値が求められた場合, 次式にしたがって($d\alpha/dt$)exp(E_a/RT)に対して $f(\alpha)$ をプロット すると, 適当な $f(\alpha)$ を用いた場合に直線が得られ, 傾きはAとなる。¹⁷⁾

$$\frac{d\alpha}{dt}\exp\left(\frac{E_{a}}{RT}\right) = Af(\alpha)$$
(3)

また,式(3)の左辺は,小沢の一般化時間 θ^{4,18)} を用いると 温度無限大における反応速度 (dα/dθ) に対応し,次式が得 られる。

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}\theta} = Af(\alpha) \tag{4}$$

これは、測定条件下での温度における速度論的関係を温度 無限大に外挿した場合を仮定した微分型の速度式であり、 速度論的データ温度条件に関わらず成立する。¹⁹⁾ このため、 式(3)に基づいた解析は従来の等温的及び非等温的解析 のみならず SCTA においても同様の取り扱いが可能とな る。¹¹⁾ そのため、種々の温度無限大における速度論的デー タが得られた場合、測定条件に関わらず導出した f(a)から 式(4)に基づいた(da/dθ)(da/dθ)a=0.5 と aの関係から得られる 実験母曲線と Table 1 に示した動力学的モデル関数から得 られる理論母曲線との比較が可能となる。

3.4 速度論データの実験的分離と速度論的分離解析

固体の熱分解反応においては、単一の反応が進行し完結 する反応だけではなく、複数の反応過程が部分的あるいは 同時に重複しながら進行する多段階反応も多く存在する。 この場合、総括的な熱分解反応は試料中の化合物がそれぞ れの速度論的挙動を示しながら個別に反応する累積的な反 応となる。

総括反応を構成する反応過程 i が N 個存在し、反応過程 間での相互作用がないと仮定すると式(1)に基づき次式が 得られる。⁸⁾

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t} = \sum_{i=1}^{N} c_i A_i \exp\left(-\frac{E_{\mathrm{a},i}}{RT}\right) f_i(\alpha_i) \tag{5}$$

また、総括反応の α と各反応過程 *i* における見かけの α_i の関係は次式で表すことができる。

$$\alpha = \sum_{i=1}^{N} c_i \alpha_i \not \otimes \vec{\mathcal{V}} \sum_{i=1}^{N} c_i = 1$$
(6)

ここで, ci は総括反応に対する各反応過程 i の寄与率である。部分的に重複した熱分解反応の速度論的解析を行う場合,(1)測定条件の調整及び試料制御熱分析(SCTA)など用いて実験的に減量過程を分離する方法,及び(2)熱分析で

得られた速度論的データに対して式(5)が成り立つと仮定 し、数学的に分離することで各反応過程の速度論的パラ メータを見積もる方法が考えられる。最も単純なケースと して考えられるのは、共沈法で得られた無機化合物など試 料が分解温度の近接した複数の固体反応物の混合物の場合 である。Fig.5に1moldm⁻³ZnCl2水溶液と1moldm⁻³Na2CO3 水溶液を混合して得られる塩基性炭酸亜鉛-炭酸亜鉛の共 沈物の熱分解過程を実験的に分離した際の結果を示す。⁸⁾ 試料のX線回折及び熱分解における質量分析により、低温 域で塩基性炭酸亜鉛が分解した後、炭酸亜鉛の分解が以下 の反応式によって進行することが明らかとなっている。⁸⁾

$$Zn_5(CO_3)_2(OH)_6 \rightarrow 5ZnO + 3H_2O + 2CO_2$$
 (7)

$$\mathbf{Zn}_{5}\mathbf{CO}_{3} \rightarrow \mathbf{ZnO} + \mathbf{CO}_{2} \tag{8}$$

式(7)及び(8)の化学平衡から予想される通り、反応雰囲気中の CO2の影響により、TG-DTG 曲線は高温側にシフトした

(Fig.5(a))。CO2を混合した場合,各反応段階が明確に分離 され,総括反応に対する各反応過程 i の寄与率 ci は c1=0.57 及び c2=0.43 であった。また、反応で生じる CO2 量を一定 値に制御した CREGA-TG の結果においても,熱分解の途 中に観測される温度ジャンプによって各反応段階を明確に 分離可能である(Fig.5(b))。その結果,見積もられる ciの 値は、パージガスに CO2 を混合した場合の値とよい一致を 示した。8)上記の結果は、重複した多段階反応過程に対し て実験的手法による分離が可能であることを示していると 考えられる。一方で、Fig.5(a)の反応雰囲気中の CO2 による TG 曲線の形状の変化及び高温側へのシフトが示すように、 実験的分離は、実験に用いた温度以外の要因による各反応 段階の速度論的挙動の変化の結果により可能となると考え られる。そのため、高分子の熱分解反応など複雑な熱分解 反応の速度論的議論で必要とされるような一定条件下での 総括的な速度論的挙動に対する各反応段階の速度論的特性 を評価する上では、実験的分離は必ずしも適した方法とは いえない。

熱分析法で得られた速度論的データに対して,式(5)が 成り立つと仮定し,分光法やクロマトグラフィーなどの波 形分離で用いられる Weibull 及び Fraser-Suzuki²⁰⁾などの フィッティング関数を用いて各反応段階に分離する数学的



Fig.5 Typical results of the experimental deconvolution for the thermal decomposition of co-precipitated zinc carbonates ($m_0 = 5.0 \text{ mg}$): (a) TG–DTG curves at $\beta = 10 \text{ K min}^{-1}$ in flowing N₂ and N₂–CO₂ (80 % CO₂), and (b) typical results of SCTA under constant evolution rate of CO₂.



Fig.6 Typical result of the kinetic deconvolution for the thermal decomposition of co-precipitated zinc carbonates at $\beta = 5$ K min⁻¹.

分離解析法は一つの解決策となりうる。"数学的に分離し た後、得られた各反応過程のフィッティングデータに対し て, Friedman 法を用いることにより速度論的パラメータを 見積もることが可能となる。しかしながら、この数学的分 離法は、解析結果として得られる動力学的モデル関数や速 度指数が数学的分離に用いた統計的関数の種類により変化 する可能性がある。総括反応の速度論的データを用いた等 変化率法による解析結果あるいは種々の統計的関数を用い て数学的に分離して得られた速度論的データの速度論解析 結果に基づく各反応過程の速度論的パラメータが初期値と して許容できる場合、実験的に得られた速度論的データに 対して式(5)に基づいた非線形最小二乗分析による速度論 的分離解析を適用することにより,各反応過程 i における c_i, E_{ai} 及び $f_i(\alpha_i)$ 等の速度論パラメータを見積もることがで きる。⁸⁾ その際に f(a)として採用可能な関数として経験的 な動力学的モデル関数である Šesták-Berggren 式(SB(m, n, p)) ^{13,21,22)}が挙げられる。

$$SB(m, n, p) = c\alpha^m (1 - \alpha)^n [-\ln(1 - \alpha)]^p$$
(9)

この式中の m, n, p で示された冪指数を変化させることによ り Table 1 に挙げた f(α)を近似的に表すことが可能である。 Fig.6 に,実験的分離(Fig.5)で用いた塩基性炭酸亜鉛及び 炭酸亜鉛の共沈物の熱分解過程に対する速度論的分離解析 の結果を示す。8)昇温速度を変化させて得た速度論的デー タに対して同様の速度論的分離解析を行った場合にも、反 応初期における試料表面の反応については分離が困難であ ったものの, 各フィッティング間の相関係数 R² = 0.984 で 速度論的分離解析による分離が可能であった。また、cl,ave = 0.54 及び c_{2,ave} = 0.46, 各反応過程における E_{a,i} は E_{a,1,ave} = 151 kJ mol⁻¹ 及び $E_{a,2} = 129$ kJ mol⁻¹ が見積もられた。⁸⁾ また, 速度論的分離解析により得られた各反応過程の SB(m, n, p) に対して理論母曲線との比較を行ったところ,一段階目の 塩基性炭酸亜鉛の熱分解反応は、フィッティングがうまく できなかった反応初期の影響により詳細の決定は困難で あったものの, 二段階目の炭酸亜鉛の熱分解反応は核形 成-成長型により反応が進行することが明らかとなった。8) これらのことから、速度論的分離解析は部分的に重複した 固体の熱分解反応の速度論的特性を明らかにする手法の一 つとして有用であると考えられる。

4. SCTA および速度論的分離解析法の 速度論的解析への応用例

4.1 炭酸銀の熱分解反応

炭酸銀の熱分解反応は、酸化銀を介して銀を生成する反



Fig.7 Typical TG-DTA curves for the thermal decomposition of silver carbonates at $\beta = 5 \text{ K min}^{-1}$.

応温度の異なる二段階の反応により進行する反応である。 しかしながら、その反応経路はかなり複雑であり、試料及 び反応条件によって反応性が変化することが古くから報告 されている。²³⁾ Fig.7 に反応性の異なる炭酸銀を N₂気流中 (80 cm³ min⁻¹)、 $\beta = 5$ K min⁻¹で加熱した場合の TG-DTA 曲線を示す。全ての試料において反応終了時の減量率は、 炭酸銀から銀を生成する次の反応式を仮定した場合の理論 値に一致する。

$$\operatorname{AgCO}_3 \to 2\operatorname{Ag} + \operatorname{CO}_2 + \frac{1}{2}\operatorname{O}_2 \tag{10}$$

一方で各試料の熱分解反応は Fig.7 において Type I~III で 表すように異なる三つの反応経路を示す。この試料ごとの 反応性の変化は、試料製造時の前処理方法や添加剤の影響 によるものとされている。²⁴⁾ しかしながら、この反応経路 の変化は、反応性が低い Type II 及び III であっても非等温 加熱時の昇温速度が低くなると一段階目の減量割合が増加 するなど加熱条件においても影響をうける。²⁵⁾ このような 熱分解反応における反応経路の違いは、減量が進行する温 度範囲から、炭酸銀から酸化銀を生成する反応に特徴づけ ることができる。反応性の異なる Type I 及び II の炭酸銀を それぞれ β =5 K min⁻¹ で 473 K まで加熱し部分的に分解さ



Fig.8 Typical deconvolution results of the kinetic rate data, recorded under constant mass-loss rates, for thermal decomposition of Ag₂CO₃ to Ag₂O.

せた際の SEM 画像の比較から,部分的分解後の Type I で は表面に細孔が確認されたのに対し、Type II の試料では比 較的滑らかな表面が観察された。25)このことから、多くの 固体の熱分解過程で観察されるような反応初期の表面生成 物層の形成による生成物気体の拡散除去に対するインピー ダンス効果が反応経路を変化させる要因として示唆された。 前述の昇温速度に依存した一段階目の減量率の変化は、炭 酸銀の熱分解反応の速度論的解析において非等温的方法が 適用できないことを暗示しており、このような場合には等 温条件あるいは等速度制御条件下での測定により得られた 速度論データの速度論的解析により特性評価が可能となる。 しかしながら、等温条件及び等速制御条件下の速度論デー タに対する等変化率法による解析結果は, α に依存した Ea値の変化や単一の f(a)によるフィッティングが不可能で あるなど、式(1)が成立する前提条件を超えた結果を示し た。25) このことは炭酸銀から酸化銀への熱分解が SCTA の ようなゆっくりとした反応速度で進行する条件下において も複数の速度論的過程によって構成されていることを示し ている。そのため,炭酸銀から酸化銀を生成する反応にお ける速度論的挙動の詳細を議論するためには、表面生成物 層の形成とその後の試料内部での反応といった異なる物理 幾何学的過程が独立に重複して進行する反応を仮定した速 度論的分離が必要であると考えられる。Fig.8 に等速制御条 件下で得られた Type I および II の速度論的データに対し, 式(5)が成り立つと仮定して速度論的分離解析を行った結 果を示す。Type Iの反応の大部分が表面生成物層を仮定し た初期の反応過程に制御されており、内部の反応に対応す る二段階目の反応は、総括反応の終盤で主として進行する ことがわかる。また, Type II においては Type I とほぼ真逆 の ciを示すことが明らかとなった。25) この一連の結果は, 固体の不均一反応の総括反応の速度論的特性における複雑 な挙動が速度論的分離解析に基づいた物理幾何学的プロセ スの相互作用により解釈できることを示唆している。

4.2 ポリ乳酸の熱分解反応

高分子の熱分解反応は、熱分解速度論解析における結果 と化学反応機構を関連付けて議論できる分解プロセスであ ると考えられる。速度論的挙動と化学反応機構との相関関 係において f(a)も一般的な一次反応をはじめとする n 次反 応モデルのみならず、無秩序開裂型を記述するモデル関数 が分子レベルでの化学反応の速度論的議論から導出されて いる。^{3,26,27)}例えば、ポリ乳酸の熱分解は、融解した試料中 でシス脱離による無秩序開裂および分子内エステル交換反 応によるバックバイティングなど化学反応により進行する と推定されており,^{28,29)}多くの速度論的研究において、無秩 序開裂型モデルが f(a)として適用されてきた。^{30,31)}

Fig.9 に等温条件および直線的非等温条件下で得られた 分子量の異なるポリ-L-乳酸(PLLA3: 325 k < Mw < 460 k, PLLA7: Mw > 700 k)の熱分解反応における速度論的データ に対して,等変化率法を用いて見積もられた Ea 値を示す。 PLLA の分子量に依らず反応初期 (α<0.15) での E_a値の増 加及び $\alpha = 0.3$ 付近での E_a 値の変動が確認された。この E_a 値の変動は、前述した PLLA の熱分解反応を構成する化学 反応である無秩序開裂とバックバイティングとの競合によ る化学反応機構との相関により説明されている。融解した 試料中では高分子鎖の開裂と再結合の繰り返しや構成単位 由来の生成物の分解は,質量変化を伴わずに進行すると考 えられる。一方で, TG によって反応速度を追跡する際の質 量変化は,揮発性生成物の拡散の結果のみに起因するため, その速度論的挙動は化学反応機構の違いのみならず、生成 気体の拡散過程をはじめとする物理幾何学的イベントに大 きく依存する不均一な特性を示すことが予想される。



Fig.9 The values of E_a evaluated for the thermal degradation of PLLA3 and PLLA7.

PLLA の熱分解反応の速度論的挙動について, 化学反応 機構の違いに加えて, 熱分解中の試料融液で生じる物理幾 何学的現象の変化を Ea 値の変動を示す要因の一つとして 考慮するため, 加熱中の試料の形態について光学顕微鏡観 察を行った。³²⁾ 顕微鏡観察における物理幾何学的現象の観 察から, PLLA の熱分解反応は, 反応初期の温度域におけ る融解した PLLA 試料表面における反応とそれに続く連続 的な気泡の形成および消失を特徴とする二つの異なる現象 が観察された。この物理幾何学的現象の変化は, 一般に均 一系を仮定する融液中での化学反応機構を反映すると仮定 した速度論的挙動に対して影響を与えると考えられる。



Fig.10 Typical results of the kinetic deconvolution for the thermal degradation of the purified PLLA3 under isothermal (T = 563 K) (a) and linear nonisothermal conditions ($\beta = 1 \text{ K} \text{min}^{-1}$) (b).

TG から得られた速度論データに対して物理幾何学的プロセスの異なる二つの独立した速度論過程を仮定し,速度論的分離解析を適用した。Fig.10 に等温および直線的非等温条件下での PLLA3 の熱分解における速度論的分離の結果を示す。種々の一定温度及び昇温速度における測定結果に対する速度論的分離解析の結果,加熱条件によらず二つの反応過程を説明する各反応過程の速度論的パラメータが得られた。³²⁾速度論的分離解析により得られた *f*(α)と核形成-成長型および無秩序開裂型モデルの実験母曲線をFig.11 に示す。一段階目の実験母曲線(Fig.11(a))から,分子量に

よる反応初期の気泡の生成過程の違いを説明可能とするような速度論的モデル関数が見積もられた。一方で、反応中期~終盤への反応段階である二段階目においては、どちらの試料においても無秩序開裂型モデル(RS)にはフィット せず、A(*m*=1.81)に対して良い一致を示した(Fig.11(b))。このことからPLLAの熱分解反応における減量過程は、化学反応機構のみでの議論は困難であり、熱分解反応中に生じる物理幾何学的変化により均一には進行しないことが明らかとなった。³²⁾したがって、融液で進行する高分子試料の熱分解反応の速度論的挙動を解釈する際には化学反応機構との相関関係のみならず物理幾何学的現象の寄与について考慮しなければならない。また、高分子の熱分解のような複数の化学反応機構が進行する場合においても、速度論的分離解析法を用いた物理幾何学的過程を加味した速度論的解釈により詳細な議論が可能であるといえる。



Fig.11 Comparisons of the optimized kinetic model with theoretical models: (a) the initial reaction stage and (b) the established reaction stage.

5. まとめ

CREGA-TGをはじめとする SCTA は、気体生成物による 自生雰囲気及び反応雰囲気中の特定成分気体が反応に影響 を及ぼすような反応に対して有効な測定法である。一方、 無機固体における表面生成物層のインピーダンス効果を示 す反応及び融液となった状態で分解が進行する高分子の熱 分解反応など反応過程の進行において物理幾何学的プロセ スが変化する反応においては、反応の特性に応じた温度制 御法など測定条件の検討が重要である。また、反応過程に おいて化学反応機構及び物理幾何学的現象の変化が試料の 形態観察あるいは生成物の分析等により認められ、総括反 応を構成する各反応過程が独立に進行すると仮定できる場 合、速度論的分離解析法を適用することで詳細な速度論的 議論の展開が期待される。

謝 辞

本報ならびに一連の研究を進めるにあたり,広島大学の 古賀信吉教授には大学院在学中より継続してご指導ならび にご助言を賜りました。また,防衛大学校の土屋雅大教授 には高分子の熱分解反応に関する発生気体分析をはじめと する手法についてご指導いただきました。この場をお借り して深く感謝いたします。また,研究成果の多くは広島大 学古賀研究室の卒業生との共同研究の成果であり,改めて 感謝申し上げます。

文 献

- 日本熱測定学会、「熱量測定・熱分析ハンドブック」、 丸善出版 (2008).
- S. Vyazovkin, N. Koga, and C. Schick, "Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry" chapter 6, Elsevier Science B. V. (2018).
- 3) J. H. Flynn and L. A. Wall, J. Res. Natl. Bur. Stand. A. Phys. Chem. **70A**, 487-523 (1966).
- 4) T. Ozawa, Bull. Chem. Soc. Jpn. 38, 1881-1886 (1965).
- S. Vyazovkin, K. Chrissafis, M. L. Di Lorenzo, N. Koga, M. Pijolat, B. Roduit, N. Sbirrazzuoli, and J. J. Suñol, *Thermochim. Acta* 590, 1-23 (2014).
- 6) J. Rouquerol, Thermochim. Acta 300, 247-253 (1997).
- A. Perejon, P. E. Sanchez-Jimenez, J. M. Criado, and L. A. Perez-Maqueda, *J. Phys. Chem. B* 115, 1780-1791 (2011).
- N. Koga, Y. Goshi, S. Yamada, and L. A. Pérez-Maqueda, J. Therm. Anal. Calorim. 111, 1463-1474 (2012).
- N. Koga and S. Yamada, Int. J. Chem. Kinet. 37, 346-354 (2005).
- 10) S. Yamada and N. Koga, *Thermochim. Acta* **431**, 38-43 (2005).
- N. Koga, J. Málek, J. Šesták, and H. Tanaka, *Netsu Sokutei* 20, 210-223 (1993).
- 12) H. Tanaka, N. Koga, and A. K. Galwey, J. Chem. Educ. 72, 251-256 (1995).
- 13) J. Šesták, J. Therm. Anal. 36, 1997-2007 (1990).
- 14) H. L. Friedman, J. Polym. Sci. Part C: Polymer Symposia 6, 183-195 (1964).
- 15) T. Ozawa, J. Therm. Anal. 31, 547-551 (1986).
- 16) 吉田博久,古賀信吉,「熱分析第4版」,講談社サイエンティフィック (2017).
- 17) N. Koga and J. M. Criado, Int. J. Chem. Kinet. 30, 737-744 (1998).
- 18) T. Ozawa, Thermochim. Acta 100, 109-118 (1986).
- 19) N. Koga, Thermochim. Acta 258, 145-159 (1995).
- 20) R. D. B. Fraser and E. Suzuki, Anal. Chem. 38, 1770-1773 (1966).
- 21) J. Šesták and G. Berggren, Thermochim. Acta 3, 1-12 (1971).
- 22) J. Šesták, J. Therm. Anal. Calorim. 110, 5-16 (2011).
- 23) W. D. Spencer and B. Topley, J. Chem. Soc. 0, 2633-2650 (1929).
- 24) P. A. Barnes and F. S. Stone, *Thermochim. Acta* 4, 105-115 (1972).
- 25) N. Koga, S. Yamada, and T. Kimura, J. Phys. Chem. C 117, 326-336 (2012).
- 26) R. Simha and L.A. Wall, *Kinetics of Chain Depolymerization*, J. Phys. Chem. 56, 707-715 (1952).
- 27) P. E. Sánchez-Jiménez, L. A. Pérez-Maqueda, A. Perejón, and J. M. Criado, *Polym. Degrad. Stab.* 95, 733-739 (2010).
- 28) F. D. Kopinke, M. Remmler, K. Mackenzie, M. Möder, and O. Wachsen, *Polym. Degrad. Stab.* 53, 329-342 (1996).
- 29) O. Wachsen, K. H. Reichert, R.P. Krüger, H. Much, and G. Schulz, *Polym. Degrad. Stab.* 55, 225-231 (1997).
- 30) Y. Fan, H. Nishida, Y. Shirai, Y. Tokiwa, and T. Endo, *Polym. Degrad. Stab.* 86, 197-208 (2004).
- 31) F. Carrasco, L. A. Pérez-Maqueda, P. E. Sánchez-Jiménez, A. Perejón, O. O. Santana, and M. L. Maspoch, *Polym. Test.* 32, 937-945 (2013).
- 32) M. Yoshikawa, Y. Goshi, S. Yamada, and N. Koga, J. Phys. Chem. B 118, 11397-11405 (2014).



山田 秀人 Shuto Yamada E-mail: shtymd@nda.ac.jp