

TG-MSによる熱分解反応の速度論解析

TG測定で得られる熱分解反応の活性化エネルギー(ΔE)や頻度因子(A)は、昇温速度に依存せず、寿命予測の推算に用いる事が出来る物理量である。ここでは、TG-MS測定によりこれらの値を算出し、熱分解反応時間の推算を行った事例を紹介する。

試料：ポリプロピレン(PP)
 ※低分子量PPを使用
 温度範囲：室温～600℃
 昇温速度：2, 5, 7, 10℃/min
 雰囲気：He, 2.5% O₂/He, 21% O₂/N₂, O₂

以下の式を基に速度論解析を実施した。

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right) f(\alpha)$$

α : 重量減量率, t : 時間,
 A : 頻度因子,
 ΔE : 活性化エネルギー,
 R : 気体定数, T : 温度,
 $f(\alpha)$: 反応モデル,
 θ : 換算時間

$$\theta = \int \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right) dt$$

ΔE 及び A の算出

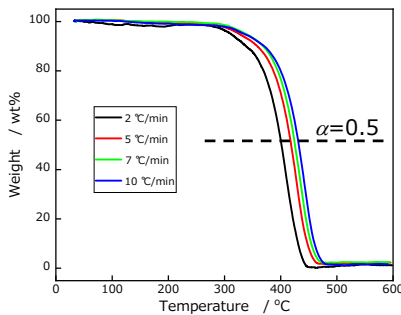


図 He雰囲気におけるTG測定結果

傾きから ΔE を算出。

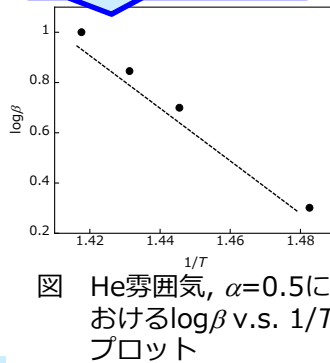
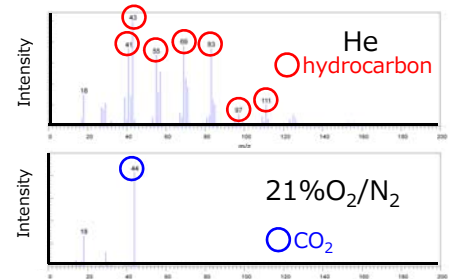


図 He雰囲気, $\alpha=0.5$ における $\log\beta$ v.s. $1/T$ プロット

異なる昇温速度 β の結果を用いて $\log\beta$ と $1/T$ をプロットすると、その傾きから ΔE が求まる。更に適切な $f(\alpha)$ を選択する事で、 A が算出される。

雰囲気による発生成分の相違



He雰囲気では主鎖の熱分解が主反応であるが、Air雰囲気では酸化によるCO₂の生成が主反応である。

表 各雰囲気における ΔE 及び A

	He	2.5% O ₂ /He	21% O ₂ /N ₂	100% O ₂
ΔE / kJ mol ⁻¹	190	66	86	96
A / sec ⁻¹	2.4×10^{11}	1.7×10^3	2.3×10^6	1.1×10^8

熱分解時間推算

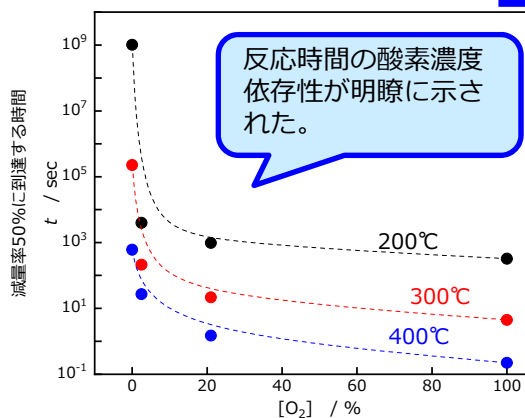


図 $\alpha=0.5$ に到達する反応時間の推算結果(PP)

反応時間の酸素濃度依存性が明瞭に示された。

上段の測定結果から得られた換算時間(θ)を用いて、任意の条件における反応時間を推算する事が出来る。任意の温度に保持した際、 $\alpha=0.5$ に到達する時間(反応時間)を推算すると・・・

- 酸素が共存すると、劇的に反応時間が減少する。
- 酸素濃度の増加に伴って、反応時間が減少する。

θ を求める事により、「減量率 v.s. 温度」のプロットを「時間 v.s. 温度」に変換出来る為、TG測定の結果から任意の条件による熱分解時間の推算が可能となる。

※ θ は「温度を無限大とした際に、任意の重量減量率に到達するのに要する時間」として定義される、測定条件に依存しない物理量である。