

Technical Note テクニカルノート No.TN-37/1 3-April '08

Title: 酢酸ナトリウム3水和物の融解⇔結晶化に伴う吸発熱

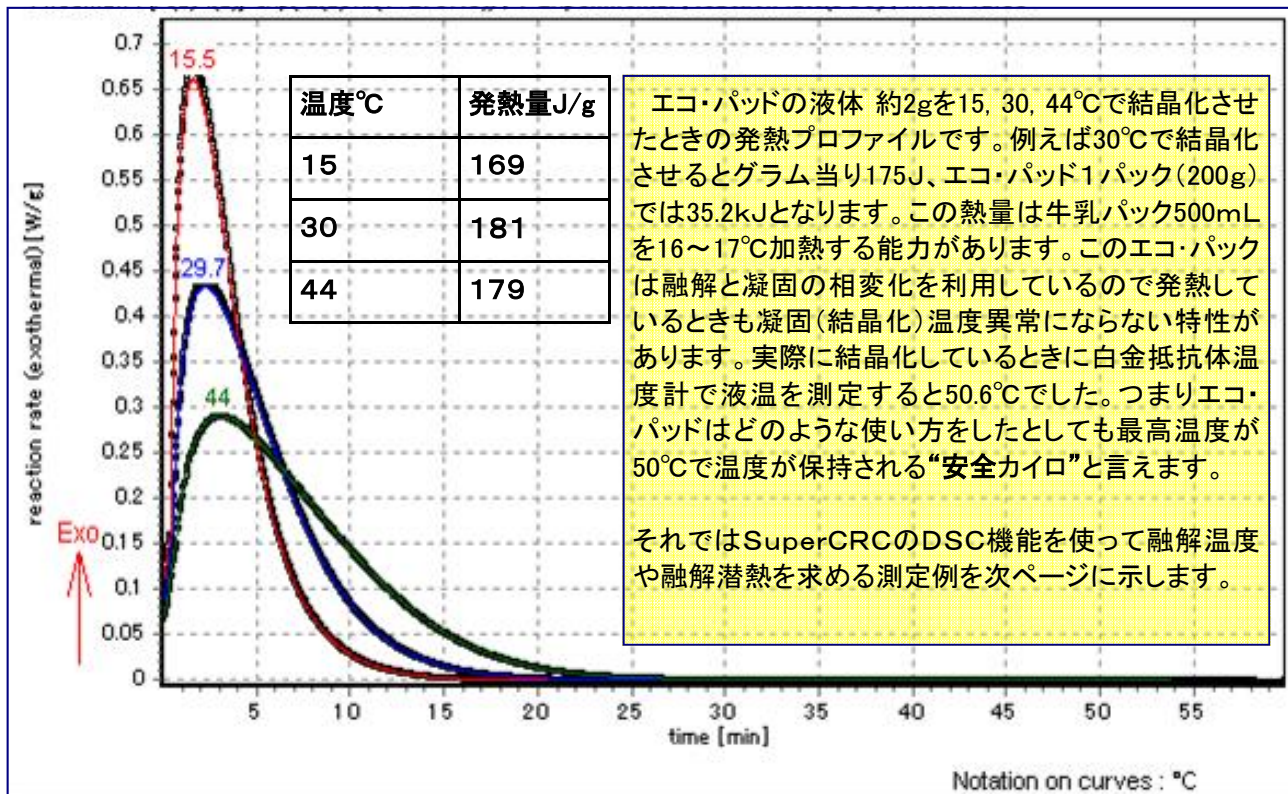
酢酸ナトリウムには無水塩と3水和物があり、3水和物は加熱すると、58°Cで融解し水溶液となります。この水溶液を室温に戻しても析出や結晶化せず、過飽和状態のまま液状を保ちます。この液体に機械的な衝撃、あるいは“たね結晶”の数粒を入れると液はただちに白濁し結晶化します。この現象は過飽和からの析出、あるいは過冷却からの凝固ともいえる結晶化であり、大きな発熱が検出されます。

融解と結晶化(凝固)は可逆反応ですから、何回でもこの可逆反応を繰り返すことができます。このプロセスを利用した、生活に身近な例として潜熱蓄熱材や携帯カイロがあります。



市販されている携帯カイロに“モーリアン ECO PAD”があります。繰り返し利用できることからエコという名称になっています。

主成分は酢酸ナトリウム3水和物です。この3水和物の融点は58°C、融解熱は264J/g(文献値)です。携帯カイロとしての使い勝手が良くなるように、この3水和物の少量の水を加え凝固点が50°Cに調整されています。それではこの携帯カイロの凝固熱(発熱量)はどれくらいでしょうか？



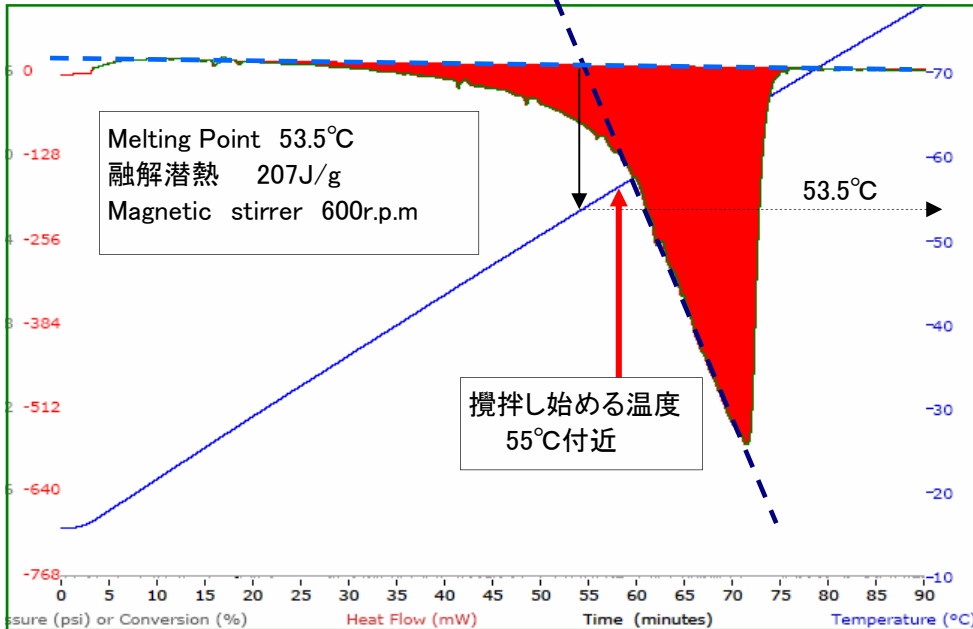
エコ・パッドの液体 約2gを15, 30, 44°Cで結晶化させたときの発熱プロファイルです。例えば30°Cで結晶化させるとグラム当たり175J、エコ・パッド1パック(200g)では35.2kJとなります。この熱量は牛乳パック500mLを16~17°C加熱する能力があります。このエコ・パックは融解と凝固の相変化を利用しているので発熱しているときも凝固(結晶化)温度異常にならない特性があります。実際に結晶化しているときに白金抵抗温度計で液温を測定すると50.6°Cでした。つまりエコ・パッドはどのような使い方をしたとしても最高温度が50°Cで温度が保持される“安全カイロ”と言えます。

それではSuperCRCのDSC機能を使って融解温度や融解潜熱を求める測定例を次ページに示します。

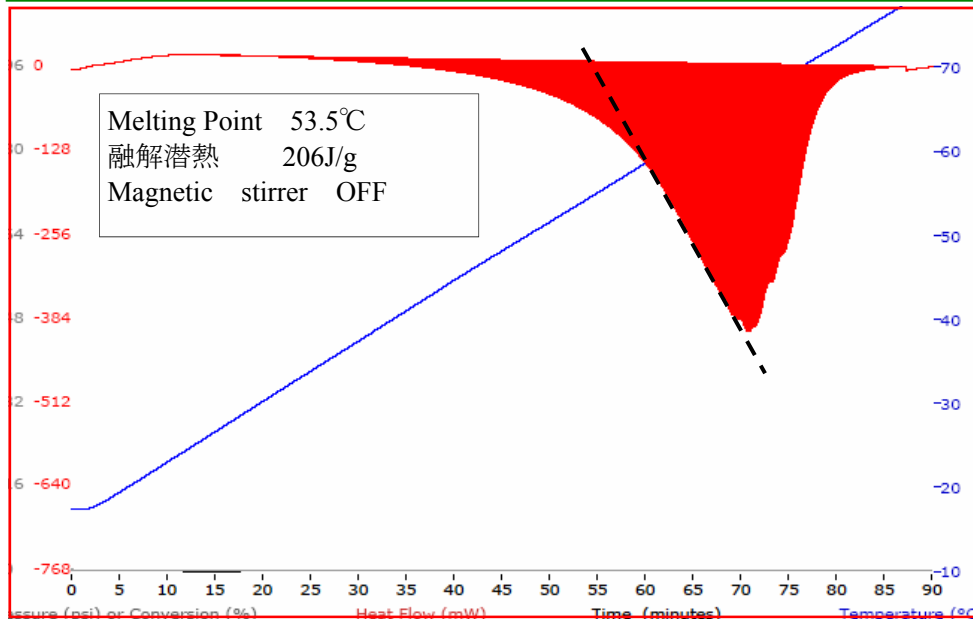
エコ・パッドの中には丸い金属片が入っており、この金属片を両指で押します。この書劇をトリガーにして過飽和物の結晶化が始まり、発熱します。結晶化が終了するまでエコ・パッド内部は融点50°Cで一定保持されるので、安全なカイロと言えます。

Technical Note テクニカルノート No.TN-36/2 3-April '08

Title: 酢酸ナトリウム3水和物(スラリー状物質)の融解熱測定



SuperCRGのDSCモードにより、結晶化したエコパッド液体を、15°C~80°Cまで0.7K/minで昇温した時の融解プロセスのプロファイルです。30°Cぐらいから融解開始し、68°Cで融解終了となります。熱分析のDSCによる融点の定義はピークにいたる最大勾配の接線とベースラインの交点です。この定義に従うと融点は53.5°Cです。酢酸ナトリウム・3水和物(100%)の融点 58°C(文献値)より4.5°C融点が低い値になっています。一方、エコパッド溶液を攪拌しながら結晶化させた場合の結晶化温度は55.2°C、攪拌しないでゆっくり結晶化させた場合は50.6°Cです。



正確な融解プロファイルを測定するには、バイアル内部のサンプルを攪拌し、温度分布が均一になるようにします。サンプル温度が均一になると、発熱中のサンプルからバイアルの内壁を経由して熱流検出器に熱が逸散し易くなるので、吸熱ピーク高さが50%ほど大きくなります。攪拌しない場合、融解終了の温度は72~73°C(0.7K/min)となります。このように液体・固体の混合サンプルでは攪拌することにより反応を早く、均一にすることができるので攪拌機能は非常に重要です。

■代表的な潜熱蓄熱体の種類と性能

主原料	酢酸ナトリウム水和物
融解温度 °C	42
凝固温度 °C	39.4
潜熱量 J/g	164
(温度範囲) °C	35→45
比熱(固/液) J/gK	3.6/2.7
密度(固/液) kg/立方メートル	1390/1350
体積変化 %	4以下

床暖房の蓄熱材で使用される酢酸ナトリウム・3水和物は水の配合比が多く、融点が42°C、凝固点が39.4°C、発熱量は164J/gとなっています。

このページの測定データからの結論: 粘性の大きなスラリー状のサンプルは反応中に温度が不均一になり易いので、攪拌しながら測定することが不可欠です。