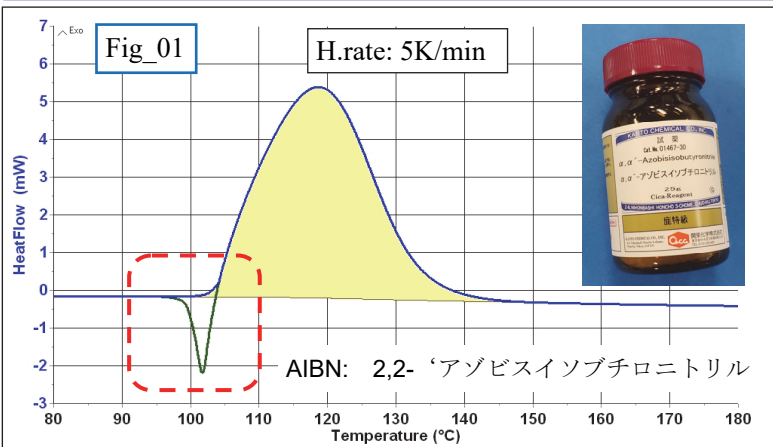


Technical Note テクニカルノート No.AKTS-13R/1 2023-06-25

Title: mLサイズ小型反応熱量計によるSADTの決定 (ガラスバイアル瓶)



SADT (加速発熱分解速度) を予測する場合、数個のDSC測定データとAKTSソフトウェアを使って求めることができます。SADTは輸送時の保管安全温度を求めることが多く、対象物質は固体が多くなります。

Fig_01はAIBN(アゾビスイソブチロニトリル) 1mgの5K/minのDSCデータです。AIBNの融点は107℃とされ、融解と同時に急激に分解します。

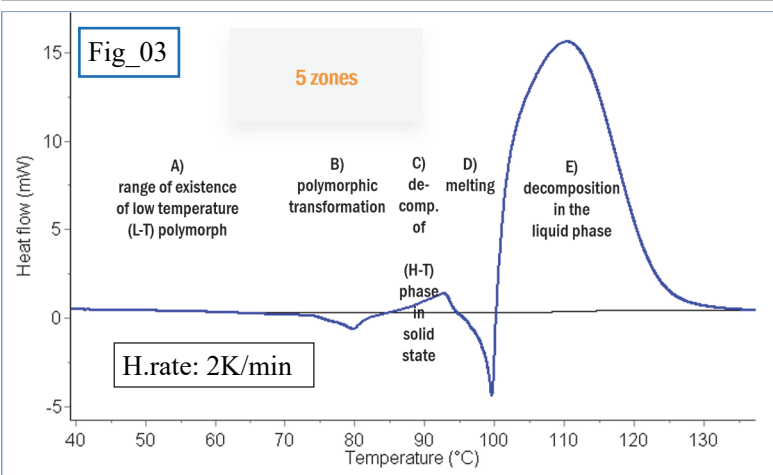
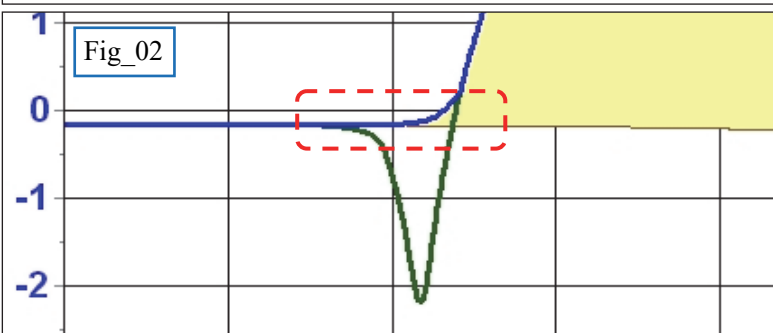
AIBNサンプルに限らず、室温で結晶多形など固相サンプルの熱分解における発熱反応は、融解すると同時に急激な発熱反応を起こす測定物質が多くあります。AIBNのような分解挙動を示す測定データには2つの問題点があります。

1つの問題点とは発熱反応を解析するときの赤破線部DSCベースラインをどのように定義するかという課題です。

1つの解決策はFig_02に示すように発熱反応前に吸熱反応がまるでなかったようにCustom interpolation機能を使って、Fig_02の青色曲線のようにDSC曲線を恣意的に定義するか、または吸熱反応がなくなったところをは発熱開始点とします。

もう一方の問題点是对象物質が保管輸送されるときに性状は固体物質(固相)であり、液相ではないという事実です。AIBNの融点が101~107℃であるのにDSCの発熱反応が液相での熱分解特性を測定することになります。液相の熱分解挙動から固相(結晶状態)の熱安定性を評価することは正しいでしょうか？明らかに無理があります。

Fig_03は第11回HFCS_EMSにてAKTSが発表したこの状況を説明する図です。



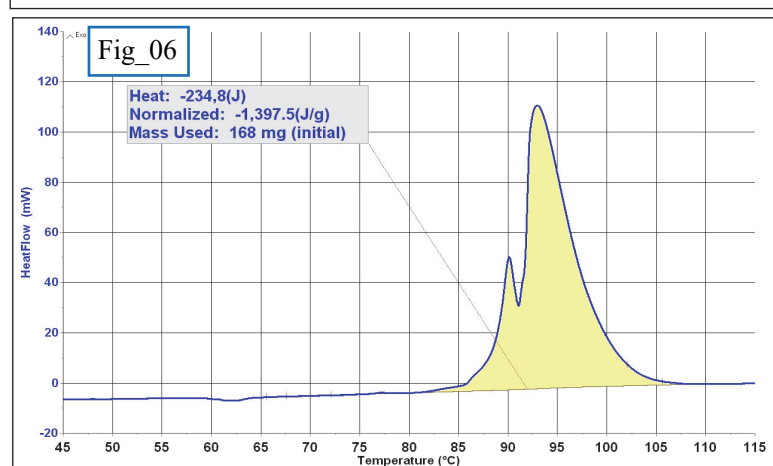
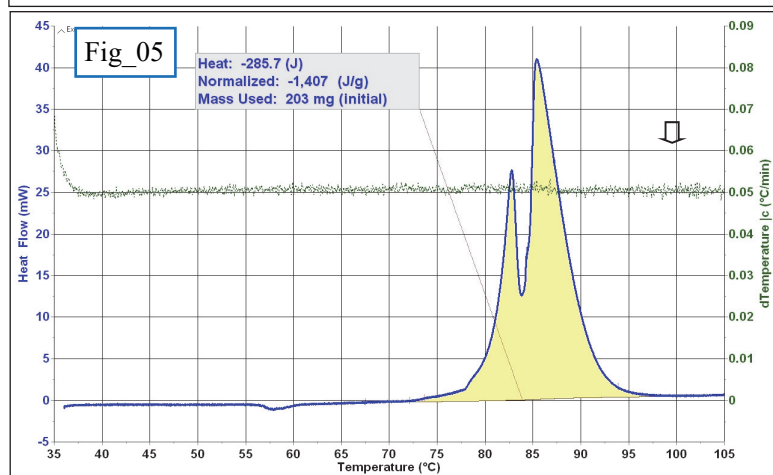
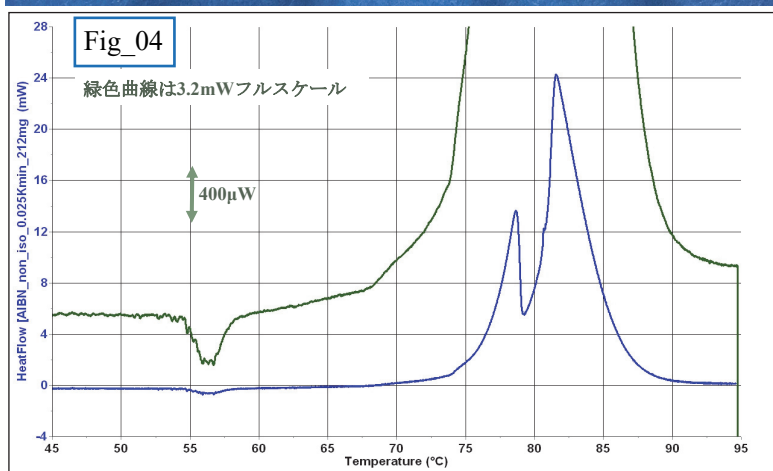
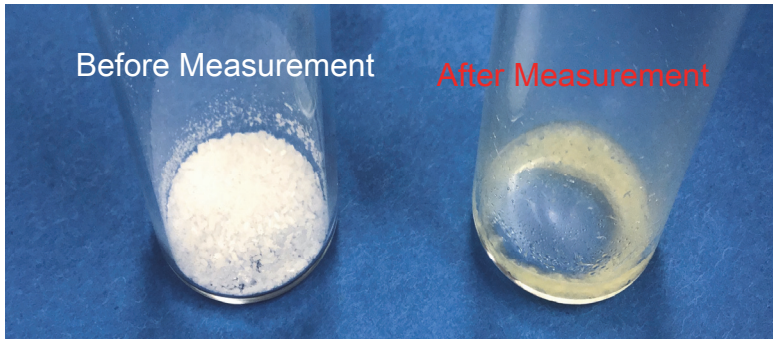
AIBNは40℃~140℃間で5種類のゾーンがあり、A) 低温結晶多形ゾーン、B) 結晶多形の相転移ゾーン、C) 高温固相における熱分解開始ゾーン、D) 固相の融解ゾーン、E) 液相における熱分解ゾーンとなります。

E) の液相における分解反応ではなく、55, 60, 65, 70℃の等温条件による高感度熱量計TAMによる熱流測定データから“SADT値”を算出しています。この等温測定では70℃で80時間、55℃では40日間の測定時間が必要になります。できるだけ短期間の測定で精度の高いSADT値を算出したいというニーズに対応するため、等温測定ではなく低い昇温測定 0.025, 0.05, 0.010, 0.20K/minとして解析しました。Fig_07の測定データを検討した結果、①昇温速度を通常のDSCデータでは0.5~8K/minですが、昇温速度を1/20として0.02K/min~0.20K/minで測定すること。②昇温速度が1/20になると熱流検出感度も20倍以上必要となるので、測定試料量は200mgぐらいが妥当です。このためにgスケールの熱量計(SuperCRCやCalvetあるいは同等品)を使用します。

Technical Note テクニカルノート

No.AKTS-13R/2 2023-06-25

Title: mLサイズ小型反応熱量計によるSADTの決定 (ガラスバイアル瓶)



SuperCRCと同等品のPalCRCがあり、15mLのガラスバイアル瓶を試料容器として測定しました。

ガラス・バイアル瓶容器は透明で測定中であっても測定試料の目視観察が可能です。2K/minで測定すると発熱開始すると白色の結晶粉末が一部透明になり、液相と固相が共存することが目視観察で確認できます。このために昇温速度を1/20として、融点以下で熱分解測定を実施しました。

Fig_04のデータは昇温速度0.025K/minです。発熱反応は65°C~95°Cの範囲となり、発熱ピーク高さは24mW_0.113W/gとなります。測定試料量が通常DSCの約100倍に近い212mgであるため、発熱プロセスが高い精度で測定可能です。発熱ピークが78°C付近で急激に吸熱したのち、再び発熱しています。測定後の試料状態は室温ではビーズ状の固体物質が測定中に液状になり再び室温で固相になっています。試料重量は212mgから73mg_34.4%重量減となり139mgになります。

Fig_05のデータは昇温速度0.050K/minです。発熱反応は68°C~99°Cの範囲となり、発熱ピーク高さは41mW_0.202W/gとなります。

緑色曲線は昇温速度が0.05K/min_等速であることを示しています。試料重量は203mgから71mg 35.0%重量減少して132mgになります。

上の写真・左は測定前のバイアル瓶内部のAIBNの充填状態、右は測定後のAIBNが固化した状態です。内部に白色結晶が析出しているように見えます。この写真から90°Cでは液相になったことを示しています。

Fig_06のデータは昇温速度0.20K/minです。発熱反応は80°C~100°Cの範囲となり、発熱ピーク高さは110mW_0.655W/gとなります。

試料重量は168mgから62mg_36.9%重量減となり132mgになります。

バイアル瓶はシリコン/PTFEのセパラムで密栓されていますが、発生した分解ガスはガラスバイアル容器内部から容器外にリークしています。

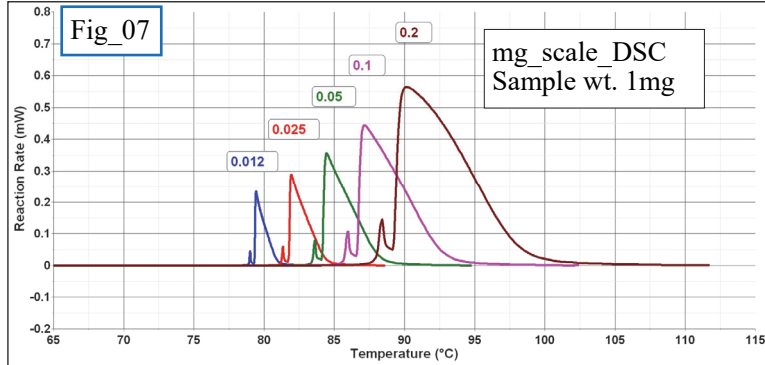
ガラスバイアル瓶容器ではAIBNの熱分解は発生分解ガスがリークするので、正しい熱量測定が不可能ということになります。

ガラスバイアルに代えて密閉耐圧容器での測定結果は次報としますが、ガラスバイアル瓶による測定データでの解析結果と高耐圧容器による完全密閉状態の測定結果を比較するため、以降の3,4,5,6ページにTMR24やSADTの解析結果を記載します。

次号のテクニカル・ノートNo.AKTS_14を併せて参照してください。

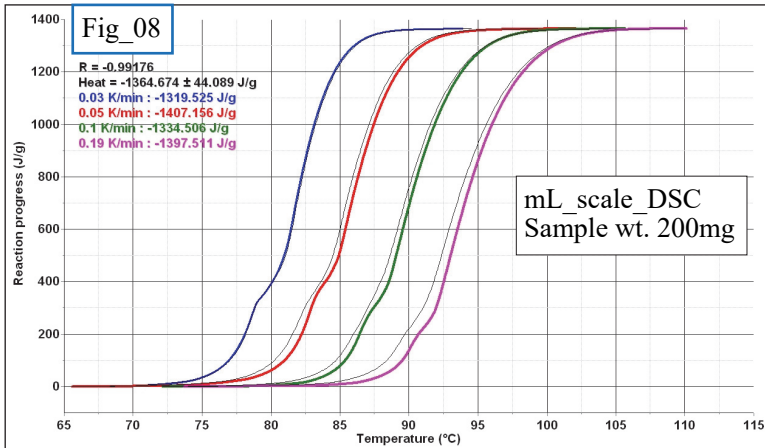
Technical Note テクニカルノート No.AKTS-13R/3 2023-06-25

Title: mLサイズ小型反応熱量計によるSADTの決定 (ガラスバイアル瓶)



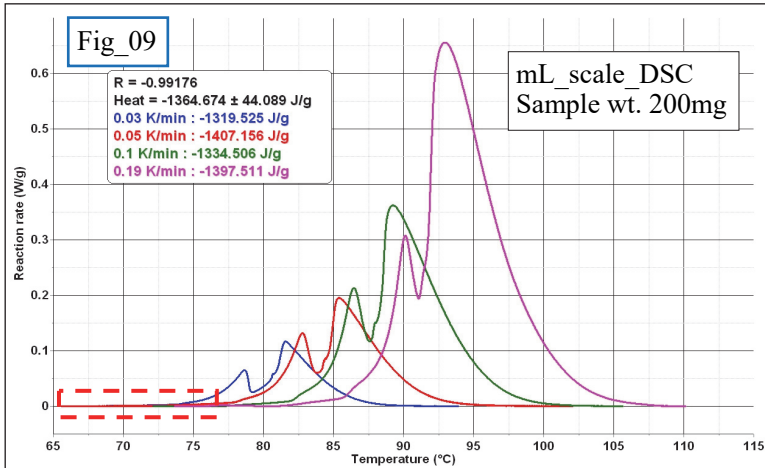
Fig_07は通常のDSCで測定試料重量1mg、昇温速度 0.5~10K/minの測定データのkineticsパラメータを算出し、もしDSCで0.01~0.2K/minで測定した場合、どのようなDSC測定データが得られるかを予測したものです。

昇温速度0.1K/minでは発熱開始点が85℃、発熱終了点が95℃となることが推定されます。実際には通常のDSCではシミュレーションデータのようにはならないのですが、この昇温速度ならAIBNの発熱反応を100℃までに終了させることが可能と判断できます。



Fig_08は昇温速度0.025~0.20K/min_4個の測定データの反応率曲線(発熱量曲線)を積分した多重書きです。発熱量は1364J/g±3.22%、各測定データの発熱速度と温度の平均相関係数R=-0.99176となり、反応予測するには申し分ないデータであることを示しています。

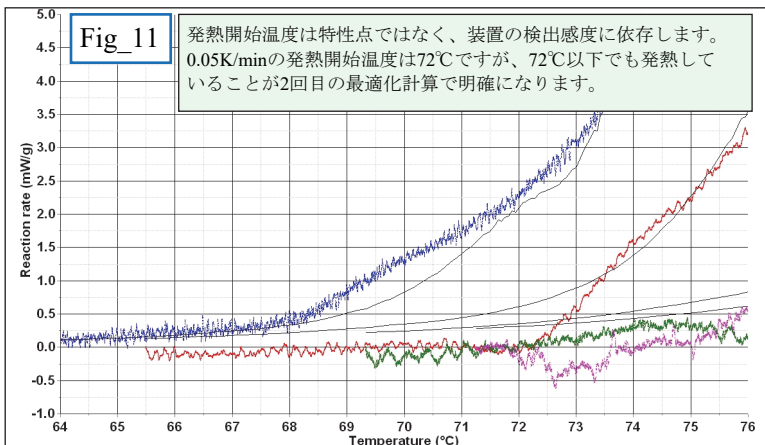
AKTS_ThermokineticsのFriedman法により活性化エネルギーなど反応速度論パラメータを算出する場合、昇温速度幅は1桁以上あることが推奨されており、0.025~0.20K/minの幅はこの条件をほぼ満足しています。mLサイズの熱量計は昇温速度を0.01K/minにすることも可能ですが、測定時間は65~95℃の30℃温度差を測定するには3,000min(50時間)必要となります。



Fig_09は昇温速度0.025~0.20 K/min_の4測定データの発熱ピークを積分した多重書きです。

一般のDSC測定データと違って、mLサイズの熱量計では熱流検出器や試料容器が大きくなるため、熱流信号の時定数が大きくなります。使用した熱量計の時定数はガラスバイアル瓶を試料容器とした場合、時定数は120~240sとなります。この測定は試料量が200mgであり時定数200sとして時定数補正をしています。

AKTSソフトウェアのFriedman法は他社のソフトウェアと違って、kinetics/パラメータを算出する場合、ユニークな2段階の最適化計算があります。とくに2回目の最適化計算は発熱開始初期(反応初期)の反応速度論パラメータに限定して実施されます。

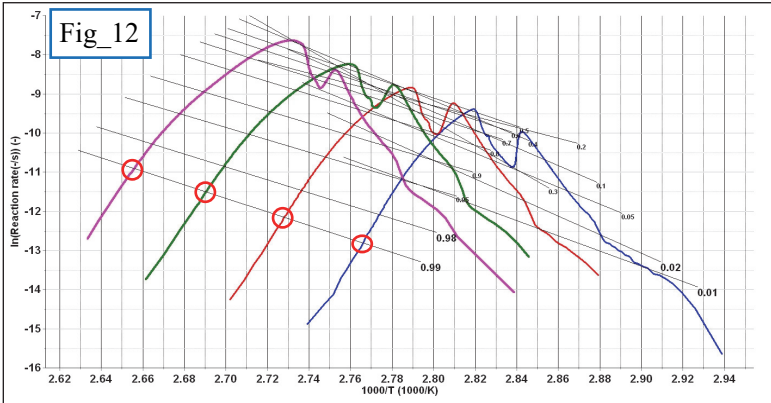


Fig_11はカラー曲線は発熱開始付近の実測された熱流信号です。一方の細い黒色曲線は最適化計算された熱流信号です。赤色曲線の発熱開始温度は72℃ですが、推定される発熱曲線は66℃で0.2mW/gの発熱があることを推定しています。このように熱量計の検出限界以下の発熱速度を推定することによりTMR24やSADTの推定することが可能になります。別の言い方をすれば熱量計の感度をさらに10~100倍にしていると云えます。

Technical Note テクニカルノート

No.AKTS-13R/4 2023-06-25

Title: mLサイズ小型反応熱量計によるSADTの決定 (ガラスバイアル瓶)



Fig_12は昇温速度0.025~0.20K/min_4個の測定データを規格化し、縦軸を発熱速度の対数とし横軸を絶対温度の逆数でプロットしたものです。それぞれの昇温速度の実測値について、反応率0.01%から99.99%まで0.01%刻みで右下りの黒色直線を引きます。

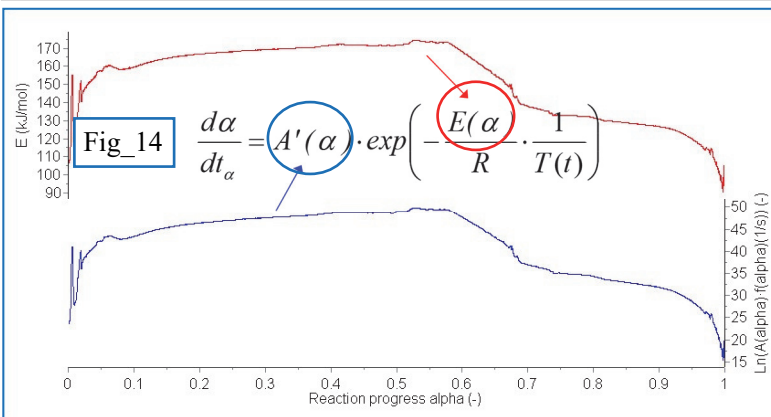
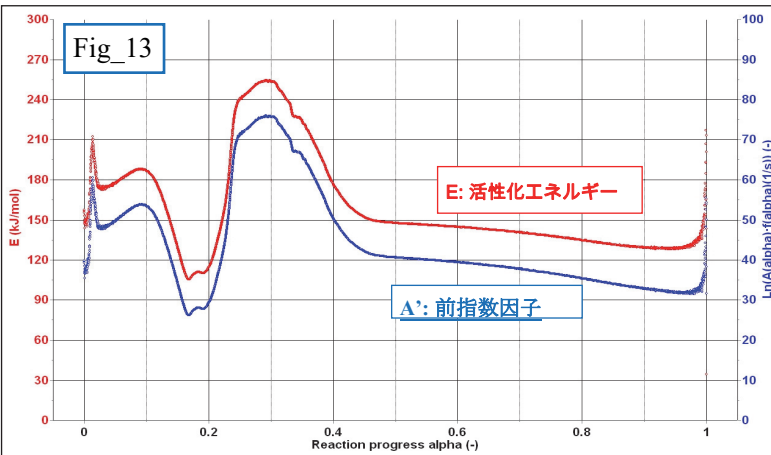
Fig_12の4個の赤丸点は反応率0.98(98%) における反応速度です。この4点を通る直線の傾きが反応率98%における活性化エネルギーを意味します。このようにしてFig_12の計算プロセスから活性化エネルギーが9999点算出されます。反応率毎に活性化エネルギーの相関係数 r が算出されます。

Fig_09で説明した平均相関係数Rはこの r の9999個の平均値です。R = -0.99あれば測定データとしてはkineticsパラメータの精度として申し分ないレベルと云えます。

Fig_13はFig_12の黒色曲線の傾きを9999個をプロットしたものが赤色曲線で活性化エネルギー曲線です。青色曲線は前指数因子です。

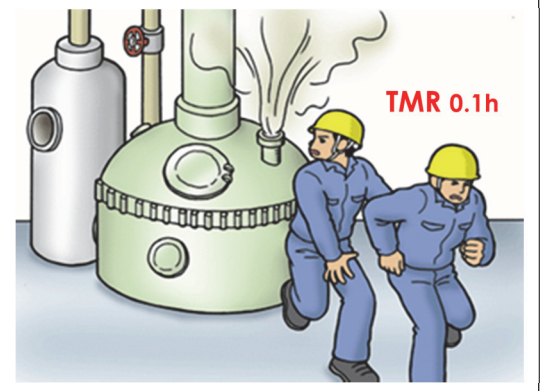
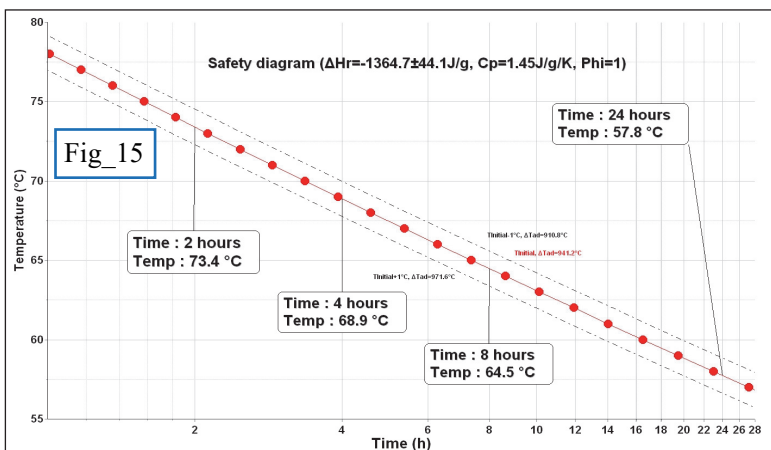
次ページ以降に紹介するシミュレーションは、ここで算出されたEとAを使って計算されます。

実測データの熱流曲線が途中で吸熱方向にシフトしているように活性化エネルギーも反応率10%~25%で低下しています。

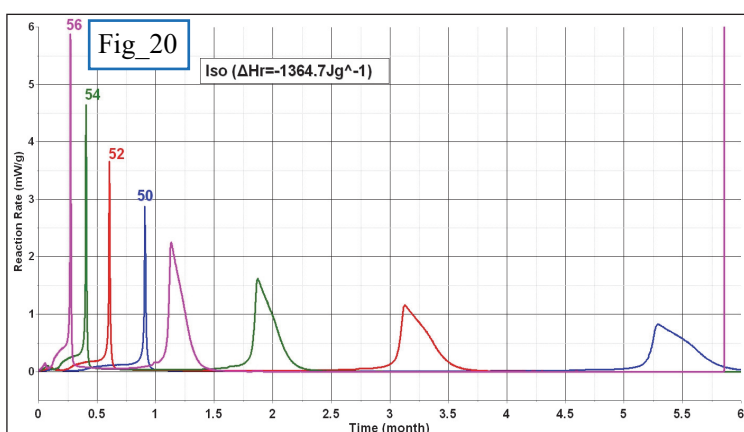
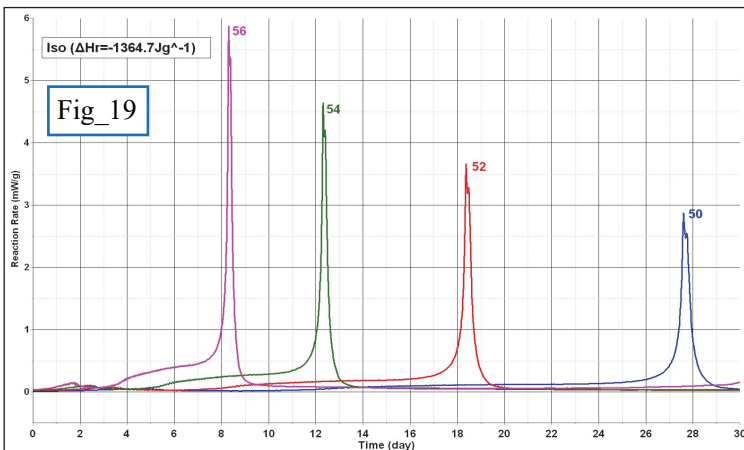
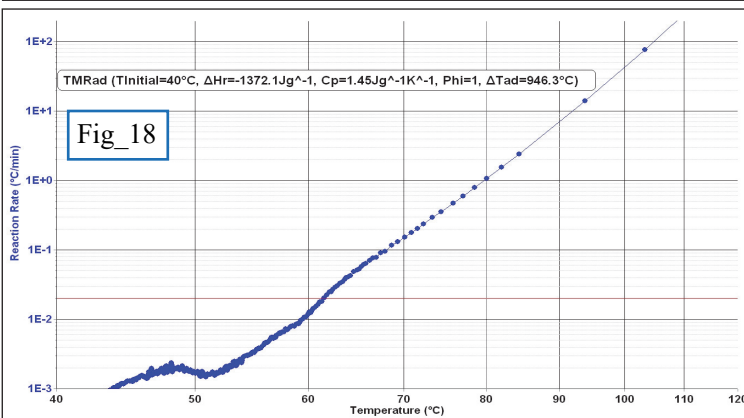
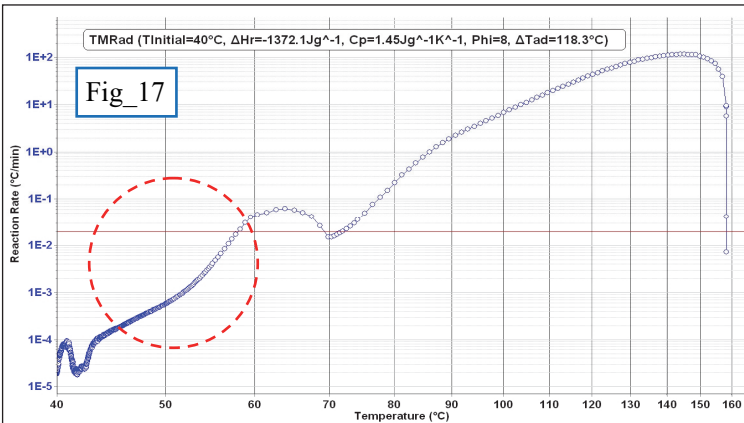


Fig_14は熱量計TAMを55, 60, 65, 70℃等温条件で数カ月におよぶ測定結果から得られたAIBNの分解プロセスのKineticsパラメータです。反応率が60%まで活性化エネルギーは160~170kJ/mol、その後140~120kJ/molに変化しています。Fig_13とFig_14の違いは密閉が不完全なガラスバイアル容器とDSC耐圧容器の条件によるものと推定されます。

Fig_15 はFig_14のkinetics/パラメータから **Time to Maximum Rate** TMR_{24} 57.8℃を算出しました。



Title: mLサイズ小型反応熱量計によるSADTの決定 (ガラスバイアル瓶)



Fig_17は得られた反応速度論パラメータから断熱熱量計ARCで測定した場合にはどうなるかをシミュレーションしたものです。

今回の測定は分解ガスがリークしているため、完全な密閉状態ではありません。

[あくまで参考例と考えてください。](#)

AIBNのような1000J/gを越える発熱量の物質を測定する場合、断熱温度上昇幅(総発熱量)をを求めることに留意すると熱慣性係数 ϕ 値を非常に大きくする必要があります。

この事例では $\phi = 8$ として予測しました。

ARCは発熱速度の検出感度が0.02K/minであり、 ϕ 値を大きくすると発熱初期の熱挙動がマスクされてしまいます。

一方で発熱開始初期の発熱速度を捉えてTMR24やSADTを推定する場合には ϕ 値をできるだけ1に近くする必要があります。

Fig_18は $\phi = 1$ でARC曲線を予測しました。

この場合は0.02K/minを越える温度は62°Cぐらいになると推定されます。AIBNのような化学物質を測定する場合はARC測定も ϕ 値をいくつか変えて複数回の測定の必要がありそうです。

DSC + AKTSソフトウェアによる解析で非常に便利な解析例は“等温シミュレーション”です。

Fig_19はFig_08のmL_DSCデータにより得られたKineticsパラメータを使って50, 52, 54, 56°C等温条件の熱流信号を予測したものです。56°C等温条件では8.5時間の誘導時間を持つ発熱ピークがあります。

このように等温条件で予測すると誘導時間とその後の発熱ピークと一緒に表示されるので分かりやすいです。

なおARCデータの場合はFig_11の赤破線枠のARC曲線が急激に増加する様子から自触媒反応があると判断します。

Fig_20は等温条件の時間軸を6カ月間として予測したものです。この場合、56°C等温条件では前者の誘導時間8時間と後者の誘導時間1.2日の2つの発熱反応があることがわかります。

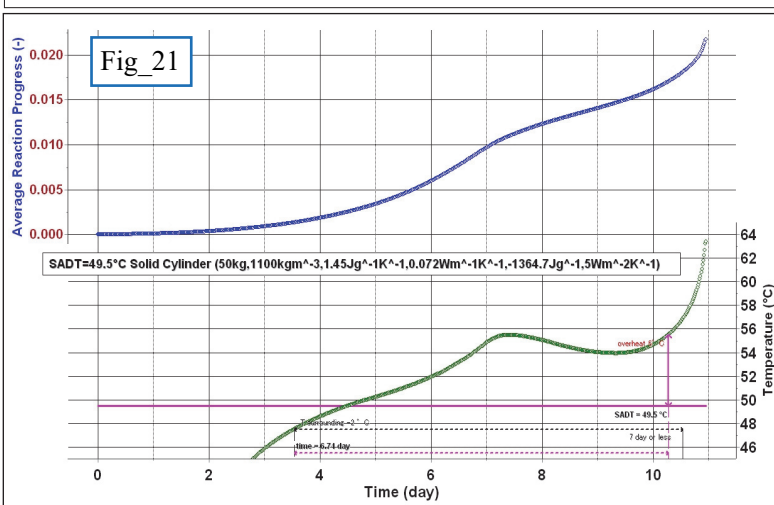
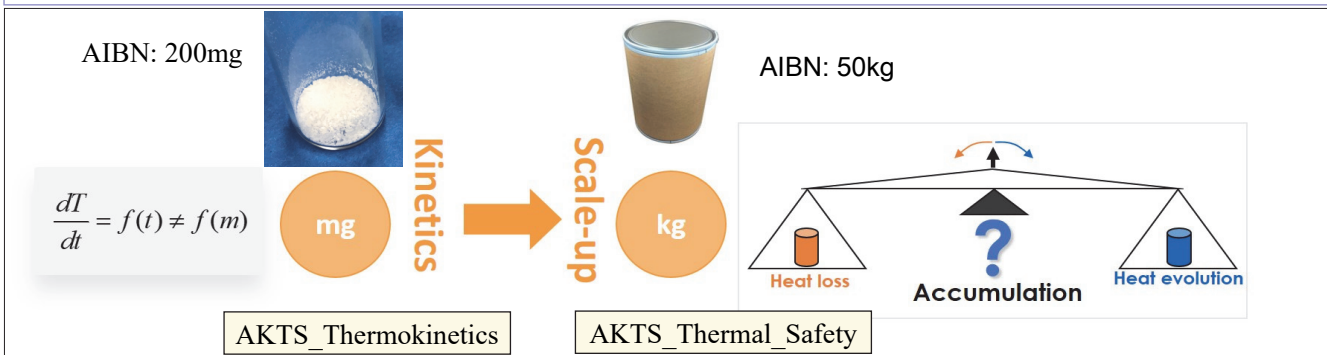
前者の発熱ピーク発熱量は全発熱量の25%程度、後者の発熱ピーク発熱量は全発熱量の75%程度となります。

このようにAIBNは室温より高い温度環境に放置すると分解してしまうことがわかります。

次にAIBNの安全指標のSADT(自己加速分解温度)がどうなるのか?を解析します。

Technical Note テクニカルノート No.AKTS-13R/6 2023-06-25

Title: mLサイズ小型反応熱量計によるSADTの決定 (ガラスバイアル瓶)

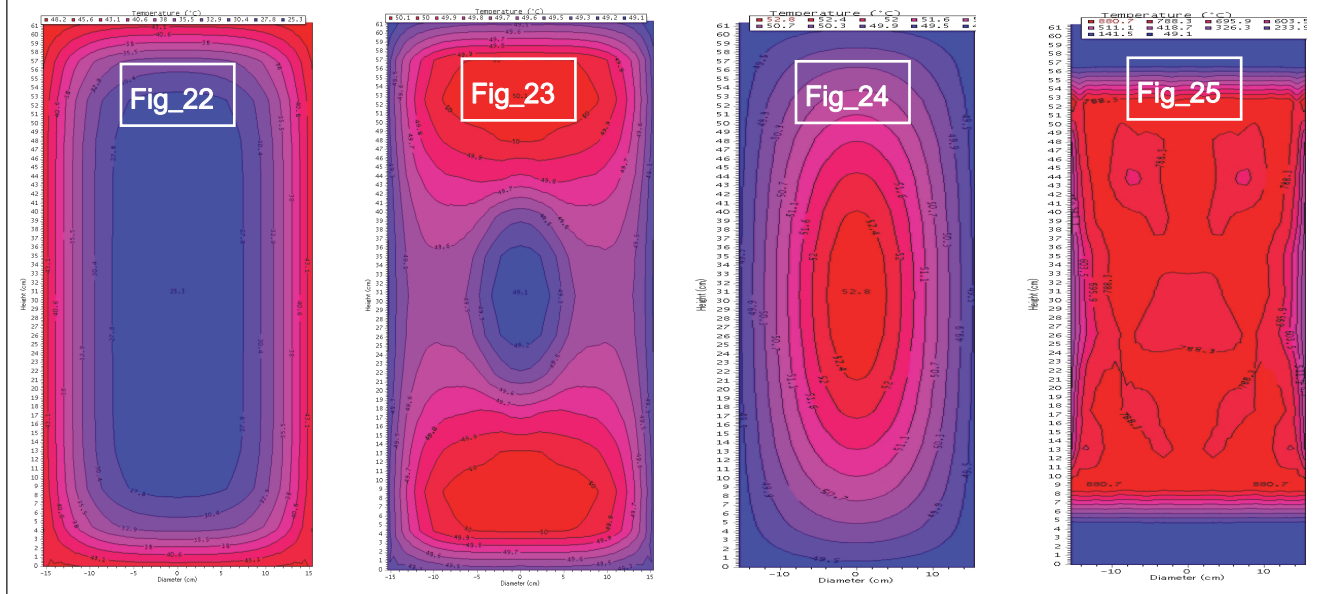


Fig_15は Thermal_SafetyソフトによるSADT値の算出結果です。SADTを算出するには

- ①AIBNの比熱容量 文献情報から1.45J/g設定
- ②AIBNの熱伝導率 文献情報から0.072W/m/K
- ③熱伝達係数 微風状態 5W/m²/K
- ④初期試料温度 25°C
- ⑤AIBNの比重 文献情報から1100kg/m³
- ⑥AIBNの状態 (固相、液相) 固相を選択
- ⑦AIBNの重量 50kg
- ⑧コンテナ 円筒形 直径：長さ=1：2

以上を設定後、計算スタートすると数10秒後に Fig_15が表示されSADTは49.5°Cとなります。なおコンテナを表面積が最も小さな直径44.2cm球形とした場合、SADTは47.2°Cになります。

Fig_22~25 : AIBN 50kgを円筒容器に収納してSADT温度49.5°Cで12日間、保持すると熱暴走します。



Fig_22 25°CのAIBN充填を49.5°Cの環境温度に保持して12時間後に中心部は25.3°C、表面温度は46.2°Cになります。

Fig_23 4.5日後には中心部49.1°C、上層と下層の中心部が50°Cになります。

Fig_24 6.5日後には中心部が52.8°Cと最も温度が高くなりました。

Fig_25 11日+数時間後には容器の上層と下層は140°Cぐらいに留まっていますが、中心部は880°Cとなり、収納容器は完全に破壊されて吹き飛んでいることとなります。(シミュレーションは圧力上昇による形状変化などは予測されていません。)