

## Technical Note テクニカルノート No.AKTS\_10R/1 2023-06-20

## Title: DTBP+Toluene20wt%の分解反応をモデルフリーで解析する。

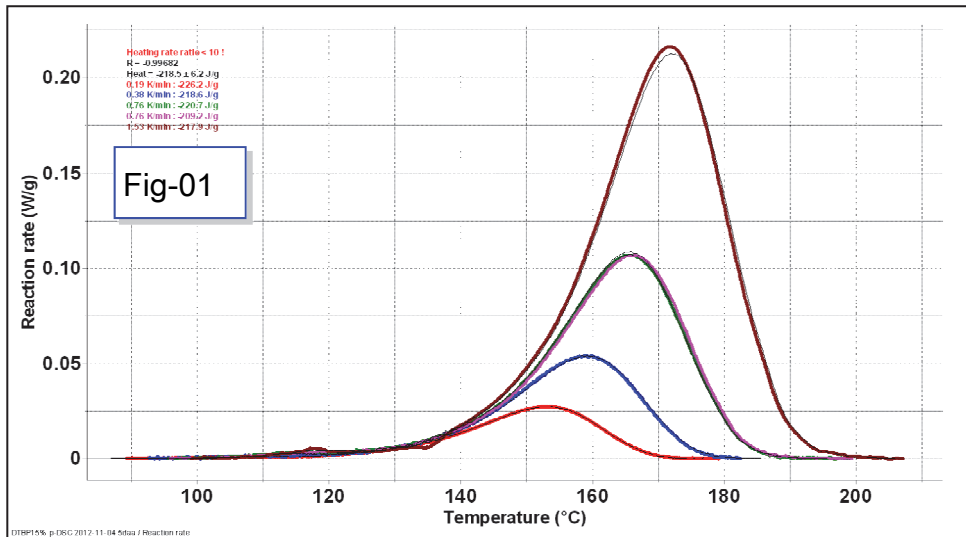


Fig-01はDTBP/Toluene15%をSUS316\_40MPa 1.2mLの耐圧容器に約1.00g 充填して昇温速度 0.1~1.5K/minのgスケールのDSC測定データです。

Fig-02はDTBP/Toluene20%をSUS316\_耐圧5MPa、容量50μLに約1.5~1.8mgを充填し1,2,4K/minのmgスケールの測定データです。同じ測定物質であってもmgスケールとgスケールという測定条件に違いにより発熱分解反応が異なる結果が得られています。

このノートはFig\_02の反応にみられる初期の1st\_peakと後半の2nd\_peak発熱反応についてAKTS\_TKにより解析します。

Differential isoconversional法（微分等価法）では発熱反応が複数反応によるものであっても1個のグローバルピークと捉えます。この発熱ピークを積分して発熱量を求めます。

発熱量357J/gの到達点を反応率が100%の終点と捉えます。

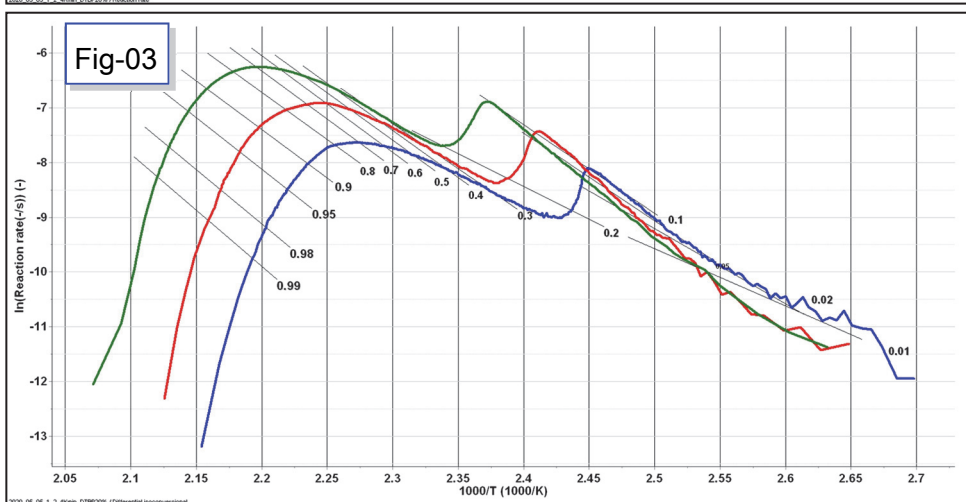
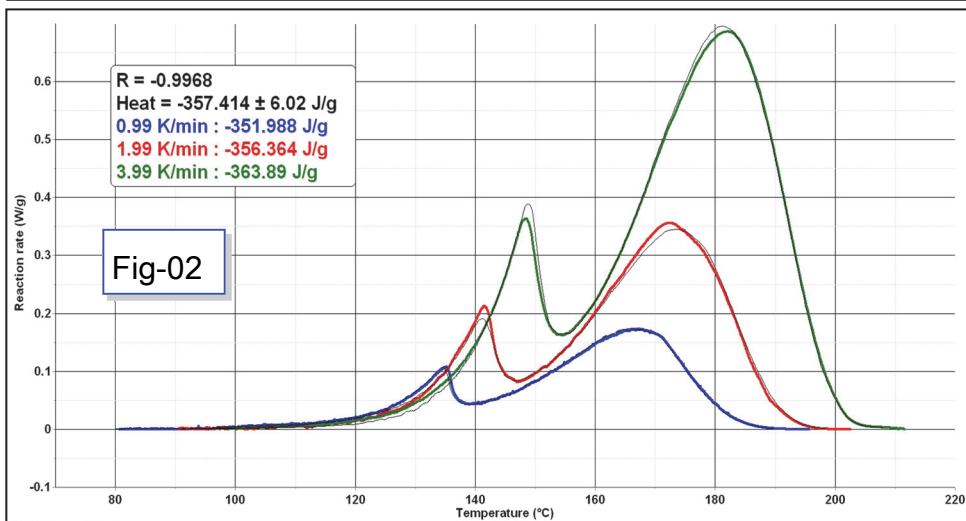
Fig-03は反応開始点の0%から終点の100%それぞれの測定データについて

横軸は温度の逆数1/1000T 縦軸は単位時間当たりの反応速度を対数プロットしたものです。

Fig-03の各測定データを反応率0.01%刻みで同一反応率となる点をプロットした右下がりの灰色直線の傾きが活性化エネルギーを示しています。

AKTSの微分等価法は反応がどのような反応モデルなのかは一切考えずに、ひたすら各反応率ごとに活性化エネルギーEaなどの反応速度論パラメータを算出します。

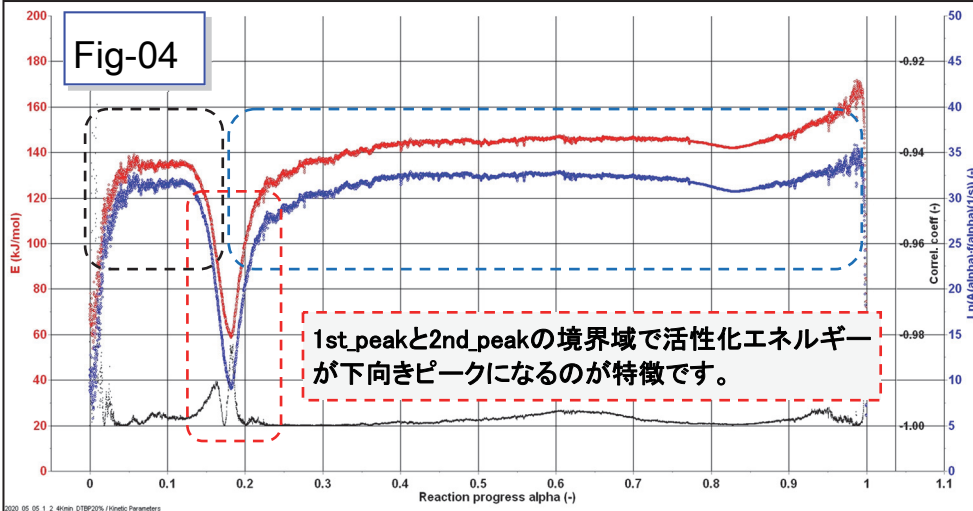
これらの得られた速度論パラメータに温度と時間を入力すれば反応予測が可能となります。



微分等価法は反応モデルに縛られず反応予測する解析手法です。反応モデル式に束縛されない代わりに、反応予測する精度が高いことが特長です。ただし反応モデル式がどうなっているかは不明です。3ページ以降に測定データから曲線近似により反応モデル式の解析を紹介します。

Technical Note テクニカルノート No.AKTS\_10R/2 2023-06-20

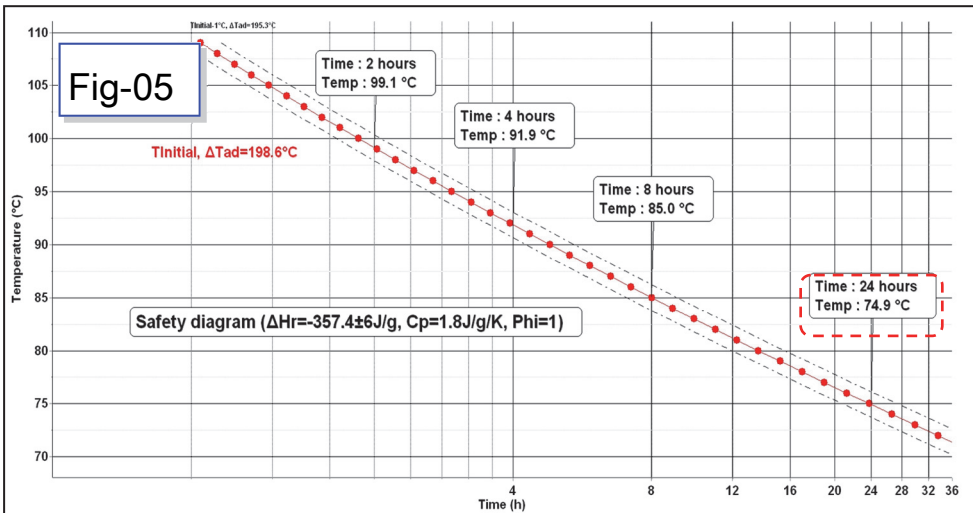
Title: DTBP+Toluene20wt%の分解反応をモデルフリーで解析する。



Fig\_04は反応率0から100% ( $\alpha=1$ )までの活性化エネルギー変化を示しています。黒破線枠の反応率0~15%の前半発熱反応と青破線枠の反応率15~100%が後半発熱反応に関連する活性化エネルギーです。前半発熱ピークと後半発熱ピークの活性化エネルギーを下記の表1に示します。

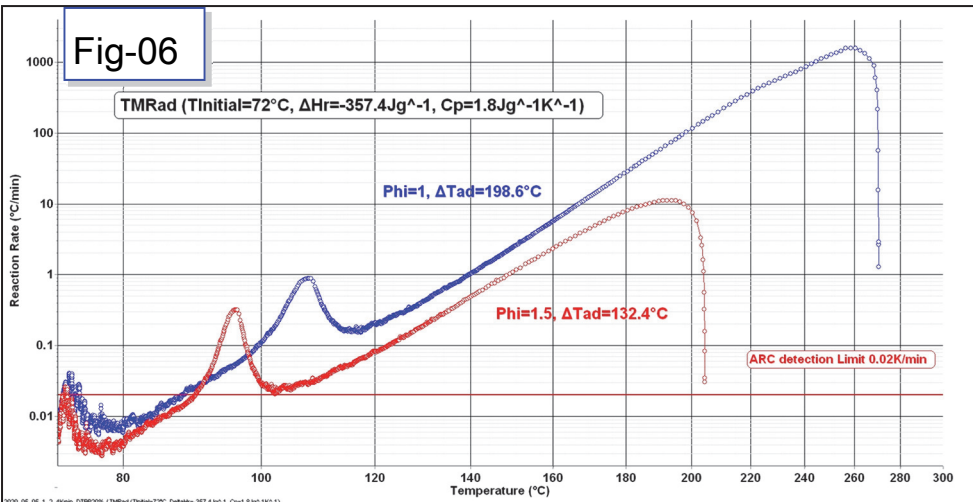
表\_1

反応	Ea	Ratio
1st_peak	135kJ/mol	0.17
2nd_peak	145kJ/mol	0.83



DTBPのような過酸化物の熱分解反応による発熱反応の解析目的は熱暴走反応の予測です。Fig-05は熱暴走反応予測の重要な特性値であるTMRad24の解析結果です。

TMRad 24: 74.9°C



Fig\_06はDTBP/Toluene 20%をSUS316 耐圧容器 5MPa 50μL1.5~1.8mgを充填したDSCデータから反応速度論パラメータを求め、得られたパラメータからARC熱量計で測定した場合の予測データです。

初期発熱ピークと後半発熱ピークに相当する発熱反応により断熱温度上昇曲線は2段階になります。1st\_peakと2nd\_peakの発熱反応がどのような反応モデルになるのでしょうか？

AKTS\_TKはモデルフリーの微分等価法ですが、TAKTS\_TKsdはModel\_Fitting法により反応モデルを特定する機能があります。

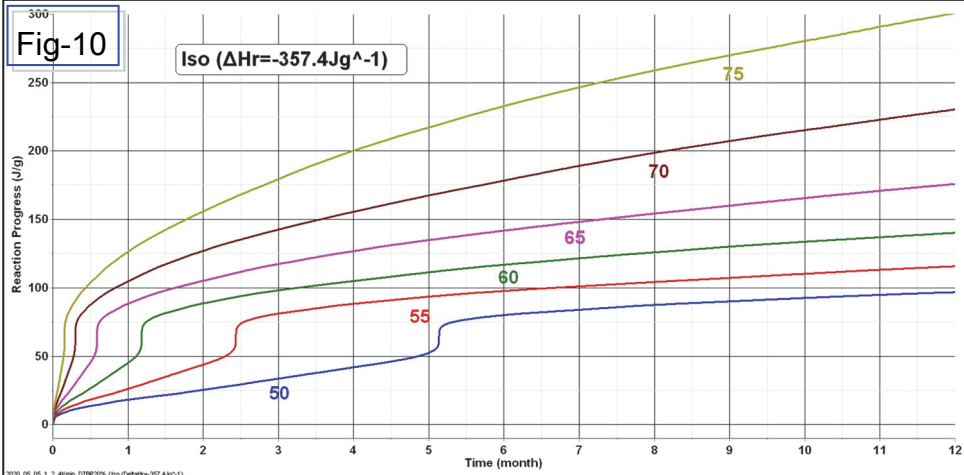
この機能を使うには等温条件の**反応率曲線データ**を求め、このデータをCSVデータにします。次ページにこのModel\_Fitting機能について紹介します。

Fig\_02のDSCデータからKineticsパラメータを求めて、ARCシミュレーションをすれば断熱昇温曲線も2段階になると予測されます。ただし実際のARCデータは試料量がg単位での測定になり、Fig\_01のpDSCデータのように発熱反応は1個に対応した1段階の断熱昇温曲線になります。Fig\_01のARCシミュレーション詳細についてはテクニカルノートpDSC No.1 を参照してください。

Technical Note テクニカルノート

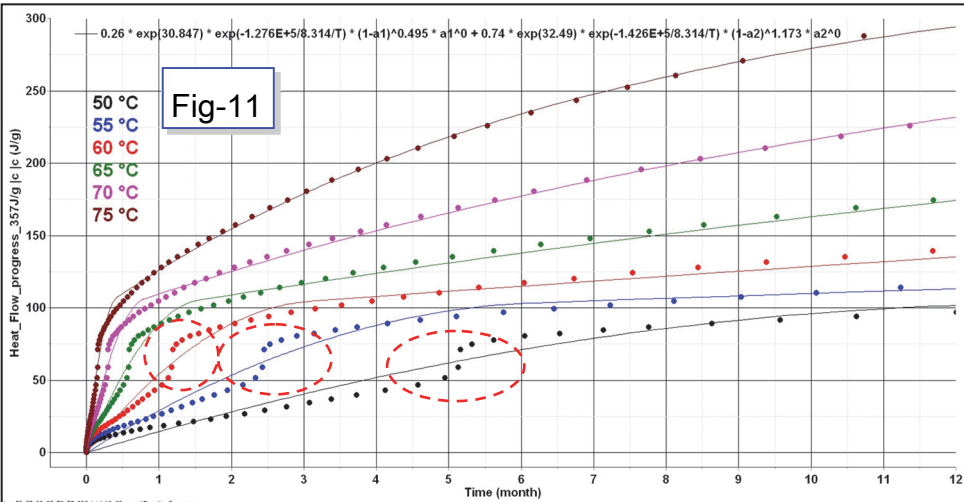
No.AKTS\_10R/3 2023-06-20

Title: DTBP+Toluene20wt%の分解反応をモデルフィッティング解析する。



Fig\_10の等温条件50~75°C Reaction\_progress(反応率曲線)です。実際に加速試験するとなれば12カ月を要します。DTBP/Toluene\_20%試料は75°Cで12カ月間経過してもその反応率は300/357(約84%)となっています。

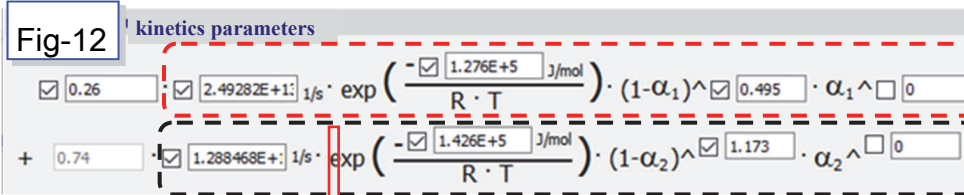
Fig\_10の予測曲線を1/100に間引いてCSVファイルを作成し、これを非連続データモードで間引きされたCSVファイルを読み込みます。



Fig\_11はデータ点数が大幅に間引きされたFig\_10を示します。解析操作の説明は省略しますが、自動計算により幾多の反応モデル式から曲線近似で最も妥当性のある反応モデル式を探索します。

今回は反応式が2つの反応式がそれぞれ加算されるものとして 反応1+反応2=反応率100%の条件で解析しました。

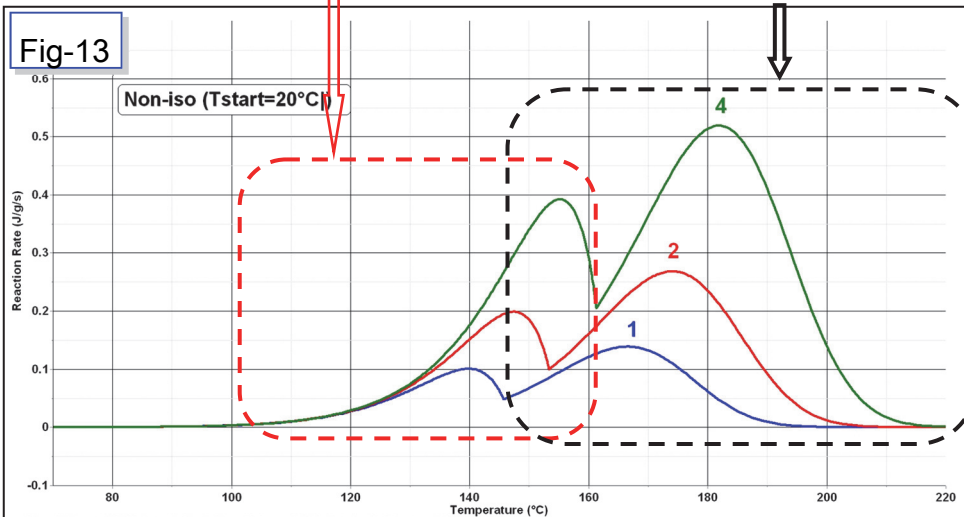
Fig\_11の計算結果を詳細に点検すると赤破線部分の反応率が急激に変化する箇所の曲線近似がうまくFittingされていません。



Fig\_12は曲線近似でNo.1となった反応モデル式です。

表1と比較すると活性化エネルギーはほぼ一致していますが、

反応	Ea	Ratio
1st_peak	127kJ/mol_0.26	
2nd_peak	143kJ/mol_0.74	

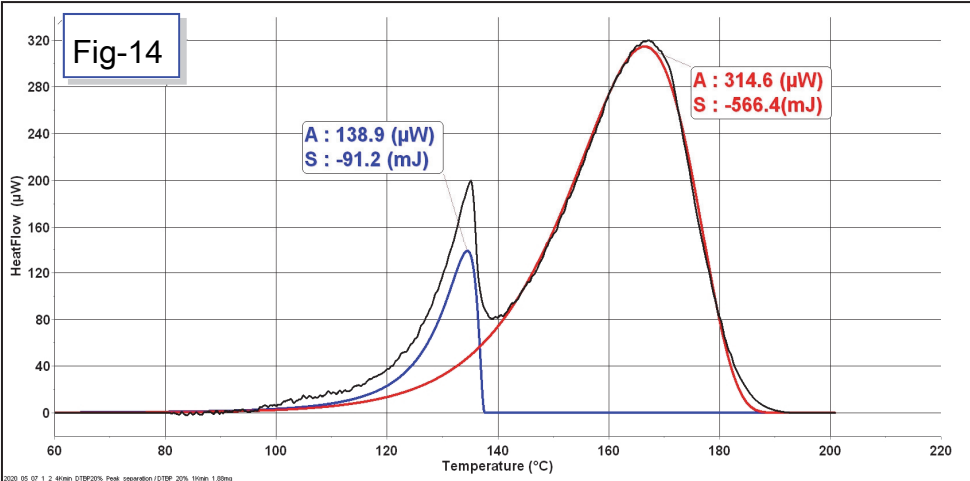


1st\_peak反応比率を大きく見積っています。

Fig\_13はFig\_02と同一条件の1,2,4K/minの予測データです。1st\_peakが反応比率として大きく、反応ピーク温度も高温側にシフトしていることがわかります。

次ページでその原因を検討してみます。

Title: DTBP+Toluene20wt%の分解反応をモデルフィッティング解析する。

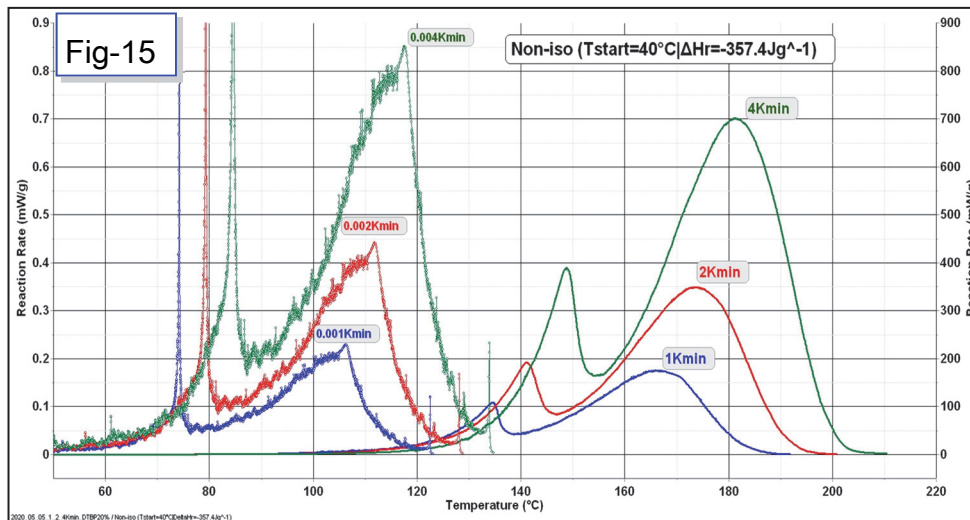


AKTS\_TKにはピーク分離機能があります。Fig\_14はFig\_02の1K/minデータをピーク分離した曲線です。1st\_peakが91.2mJ 2nd\_peakが566.4mJとなり2nd\_peak発熱量は総発熱量の14%です。この結果は表\_1の17%に近い値になります。

1st\_peak(青色曲線)を見るとピーク位置で反応速度が急激に減衰し、なんらかの原因で反応にブレーキがかかったように見えます。

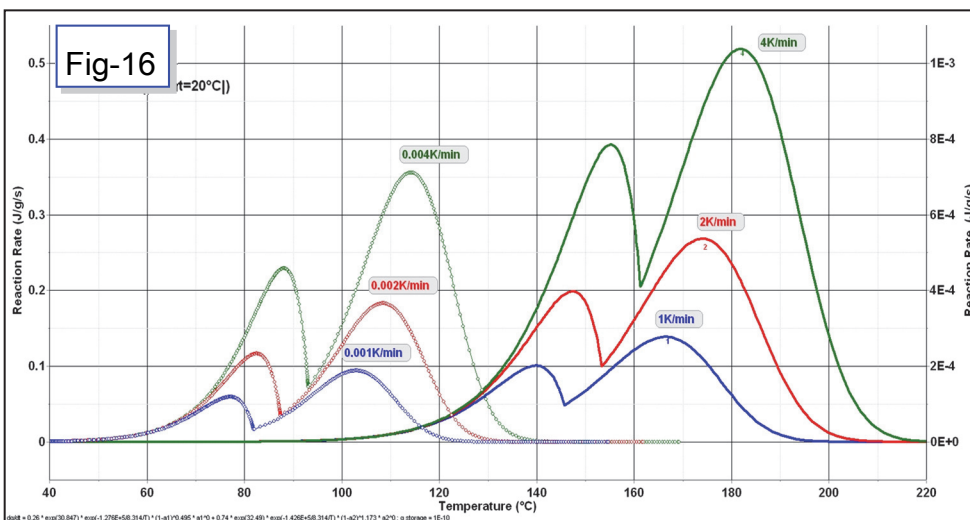
このように化学反応がある原因で急停止した場合のピークは数学的な計算処置によるピーク分離機能により正しく曲線近似されます。

しかし一般的な反応モデル式に対してModel\_Fittingする場合、曲線近似が対応できないことがあります。今回の事例のFig\_16では曲線近似が対応できていません。それに対してFig\_15のモデルフリーによる予測はどのような反応式で分解反応が起きているかは不明であっても、モデルフィッティングのような影響を受けず、的確な反応予測が可能です。



Fig\_15はモデルフリーで求めたKinetics\_Parameterを使って0.001~0.004K/minと1~4K/minの反応速度曲線(DSC曲線)と予測しています。昇温速度が1000倍も異なると反応が50~60℃シフトしています

Fig\_16は探索された反応モデル式(Fig\_12)で予測したDSC曲線です。複雑な分解反応を予測する場合、反応式として2個の反応式で正しい予測が可能なのか？が課題になります。



ピーク分離機能により1st\_peakと2nd\_peakに分けてそれぞれの反応をModel\_fittingして反応モデル式を探索するのでしょうか？が「テクニカルノートNo.AKTS\_11」を参照してください。