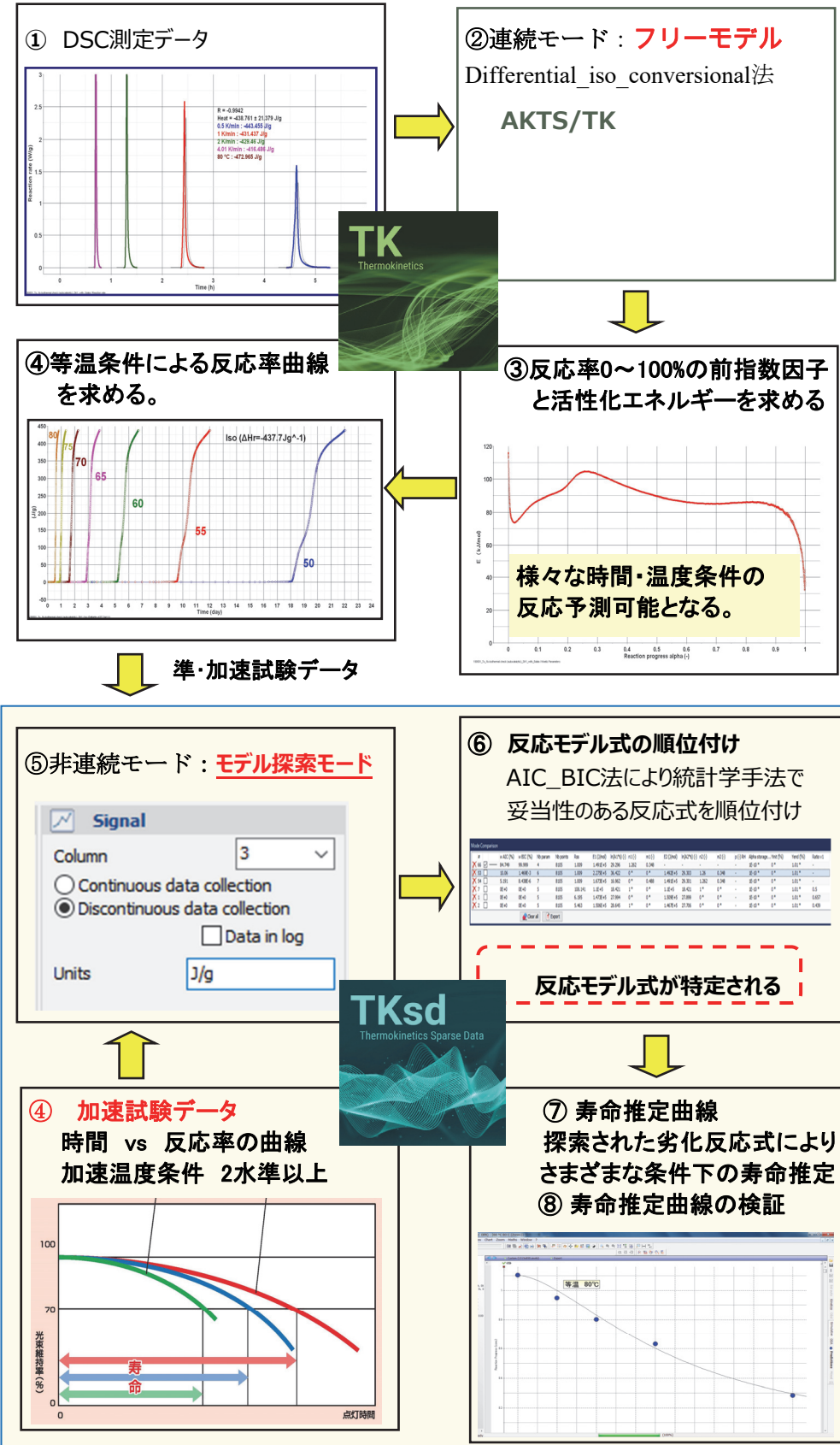


Technical Note テクニカルノート No.AKTS_07R/1 2023-06-15

Title: AKTS/TKとTKsdによるDSCデータからの反応モデル式探索

Fig_01: フリーモデル法とモデル法の解析フローチャート



AKTS社のThermokineticsにはTK,TKsd 2種類モードがあります。TKはフリーモデルにより反応過程を0.01%刻みで活性化エネルギーを求め、様々な温度と時間に対して反応予測する機能です。これが上段フローチャート①~④です。

一方のTKsdソフトウェアは加速試験データから寿命推定する機能です。これは加速データから最も妥当な反応モデル式を探します。得られた反応式から様々な温度・時間での反応率、言い換えると保存・貯蔵寿命を推定します。この寿命推定機能は下段黄色枠フローチャート④~⑧の操作になります。

この機能はVerion.5から計算速度が数倍に高速化され、実用レベルで使えるソフトウェアになりました。

フリーモデルによる結果から熱危険性評価などさまざまな予測が可能ですが、その反応式はどのようになっているのか? 知りたい場合があります。

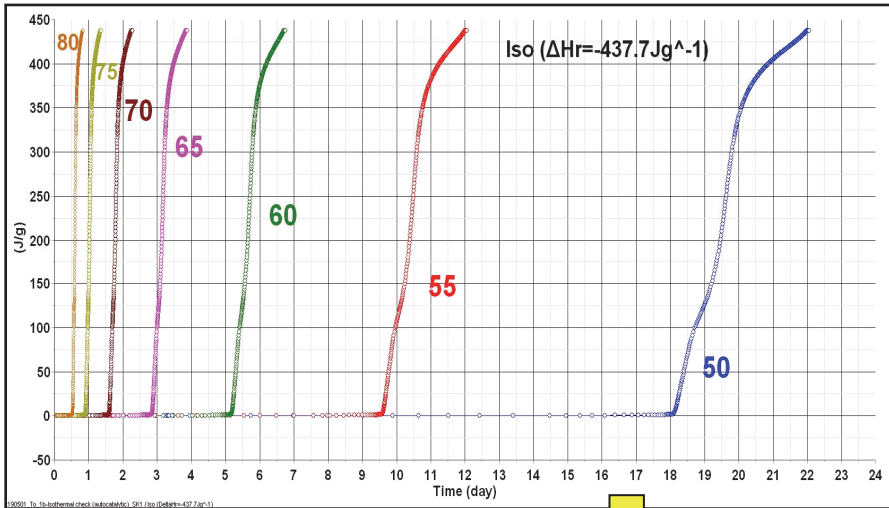
DSCデータに限らず、熱分析データから加速試験データと同じように様々な温度条件で反応率と時間の関係を示すcsvファイルを作成すれば、これらのデータを加速試験データと同様に扱えます。

得られる情報は反応モデル式であり、反応式がn次反応なのか、あるいは自触媒反応なのかを反応モデル式から知ることができます。

ThermokineticsにはTKとTKsdの全く異なる2つの解析モードが使用できます。ただし反応式は1stepと2stepまでなのであまりに複雑な反応解析には向きません。

Technical Note テクニカルノート No.AKTS_07R/2 2023-06-15

Fig_02 : DSC測定の等温条件は等温シミュレーションで求めます。

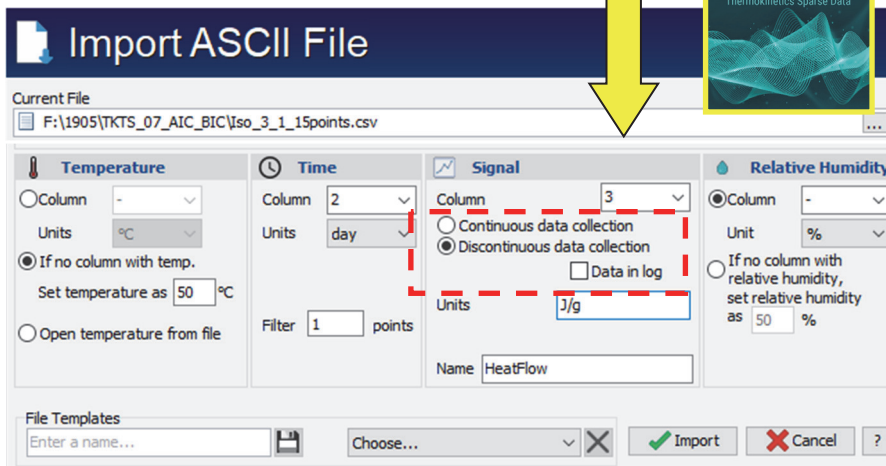


Fig_02は等温条件による反応率曲線を求めた結果です。

前ページ ④項目の測定データはテクニカルノートAKTS_06Rの測定サンプルで自触媒反応を示すことが推定されています。それでは自触媒反応がどのような反応モデルになっているかをこの解析データから反応モデルを探索してみます。解析データからCSVファイルへの変換は Export Chart data を使用します。

通常の加速試験データは測定時間が長くてデータ点数は数10点ですが、数10点で十分に解析が可能です。今回はDSCデータによる解析データなのでデータ点数は数100点となっています。データ点数は多くても支障ありません。

Fig_03 : 加速試験データの読み込み操作画面

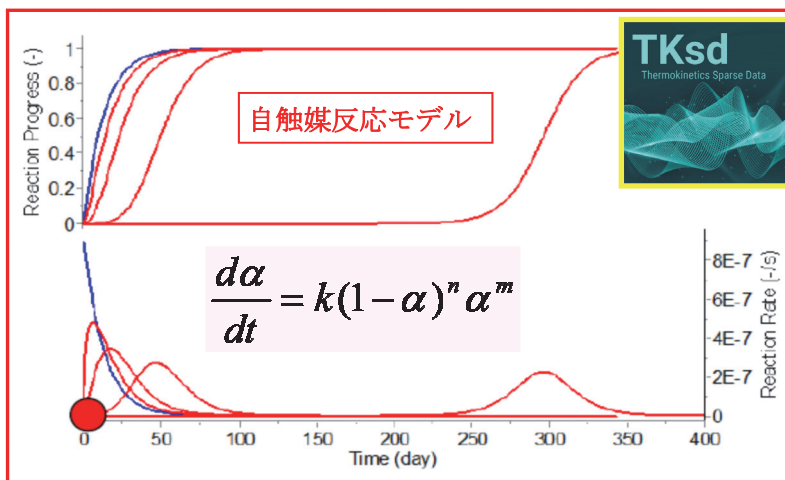


Fig_03は測定データの読み込み操作の画面で Continuous data collection を選択するとDSCデータのようにデータ収集間隔が1point/秒のような測定データです。

Discontinuous data collection を選択すると寿命推定のための反応モデル式探索モードになります。



Fig_04 : 自触媒反応モデルの反応率曲線と反応速度曲線



Fig_04の反応率vs時間の曲線とFig_02の測定データは時間軸がFig_01が24日、Fig_04は400日と異なりますが、反応率の温度依存性を示す点では同じです。

反応モデル式を求めることは即ちn,m の値を特定することです。

n,mをどのように求めるかの詳しい説明はテクニカルノート_LIB_13をご参照ください

結論は下段の反応モデル式が算出された式です。

n = 1.122, m = 1.031

活性化エネルギー 109.8kJ/mol

となりました。

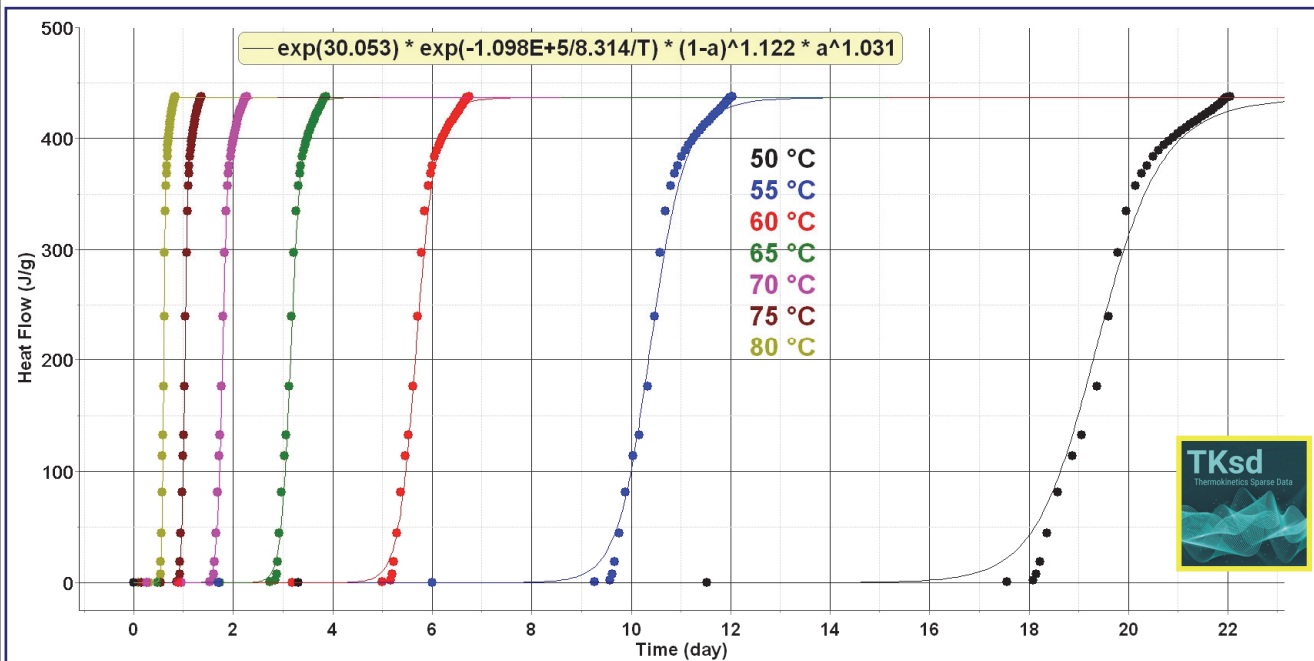
$$\checkmark 1.127\text{E}+13 \text{ 1/s} \cdot \exp \left(\frac{\checkmark 1.098\text{E}+5 \text{ J/mol}}{R \cdot T} \right) \cdot (1-\alpha)^{\checkmark 1.122} \cdot \alpha^{\checkmark 1.031}$$

Technical Note テクニカルノート No.AKTS_07R/3 2023-06-15

Fig_04 : 66通りの反応モデル探索の計算後、推定反応モデル式の順位付けテーブルが表示されます。

#	w AIC (%)	w BIC (%)	Nb param	Nb points	Rss	E1 (J/mol)	ln(A1*s) (-)	n1 (-)	m1 (-)	E2 (J/mol)	ln(A2*s) (-)	n2 (-)	m2 (-)	p (-) RH	Alpha storage...	Yinit (J/g)	Yend (J/g)
68	98.152	100	4	294	62246.299	1.098E+5	30.053	1.122	1.031	-	-	-	-	-	1E-10 *	0 *	437 *
55	1.848	2.69E-5	8	294	62144.568	1.098E+5	30.053	1.122	1.031	1.778E+5	17.246	2.999	0.355	-	1E-10 *	0 *	437 *
63	5.943E-10	1.003E-8	3	294	74727.983	1.098E+5	29.925	1 *	1.022	-	-	-	-	-	1E-10 *	0 *	437 *
65	1.973E-44	5.551E-42	2	294	1.291E+5	1.096E+5	29.607	1 *	1 *	-	-	-	-	-	1E-10 *	0 *	437 *
56	1.227E-143	1.25E-143	4	294	6.024E+5	1.091E+5	28.735	0.779	0.931	-	-	-	-	-	1E-10 *	0 *	437 *
57	6.903E-260	1.164E-258	3	294	3.747E+6	1.045E+5	24.136	-0.31	0 *	-	-	-	-	-	1E-10 *	0 *	437 *

Fig_05 : 探索順位第1位の反応式は $(1-a)^n a^m$ $n=1.122$ $m=1.031$ 活性化エネルギー $-\Delta E=109.8$ kJ/mol



Kinetics

Best model selection

Automatic (this process may take several minutes)

Custom

Initial value : y_init **End value : y_end**

y_init 0 y_end 437

Models

1 step : A -> ... More steps (available with 'Reaction Calorimetry Version')

2 steps : A -> ... ; A -> ...

2 steps : A1 -> ... ; A2 -> ... with A = A1 + A2

Kinetics parameters

$1.127E+13$ 1/s · exp $\left(\frac{-1.098E+5 \text{ J/mol}}{R \cdot T} \right) \cdot (1-\alpha)^{1.122} \cdot \alpha^{1.031}$

DSCデータの解析結果から等温条件50～80℃のDSCデータの反応率曲線を算出して、これを間引きしたものを加速試験データと見做して反応モデルを探索しました。

Fig_05が解析結果表示です。この反応が自触媒反応であることを反応モデル式を表現する指数n,mの具体的な数値を示すことができました。この機能は加速試験データから寿命推定のために劣化反応式を求め、得られた反応式から寿命推定をすることが目的としています。

この反応モデル式を特定する機能はいくつかの分解反応を伴う複雑な熱分解反応プロセスには対応できませんが、1段階あるいは2段階で起きるようなシンプルな反応については応用が可能です。



TKとTKsdは独立した機能ですが、価格構成的にはTKにTKsd機能が含まれており、価格は一体化されています。