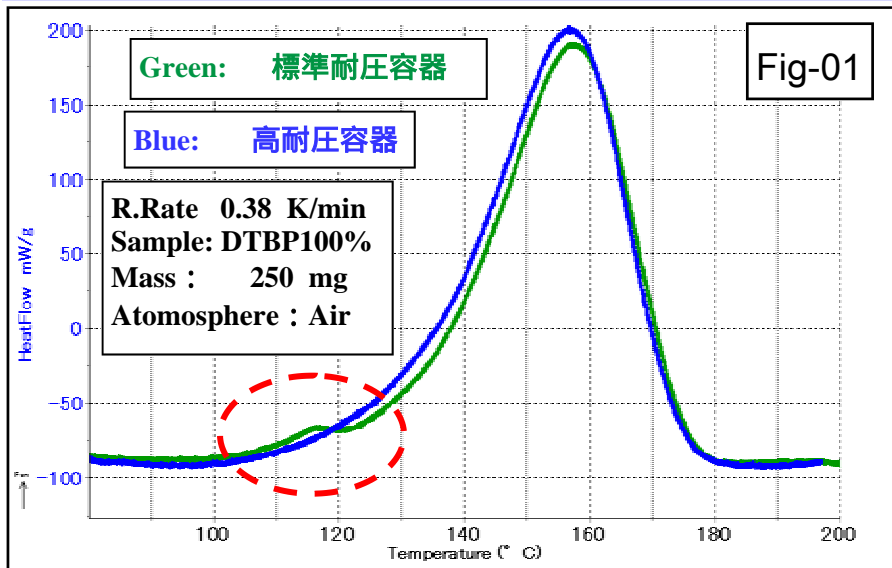


Technical Note テクニカルノート pDSC-03

12-12-15

Title: pDSC用標準耐圧容器15MPa・250 と高耐圧容器40MPa・400



p-DSCに使用される耐圧容器には標準耐圧型と高耐圧型があります。耐圧容器は使用目的により使い分ける必要があります。

それぞれの使用用途を一言でいえば低濃度試料用と高濃度・高エネルギー試料用です。

測定試料として高エネルギー物質のDTBP100%(分解発熱量1270J/g)を選択しました。

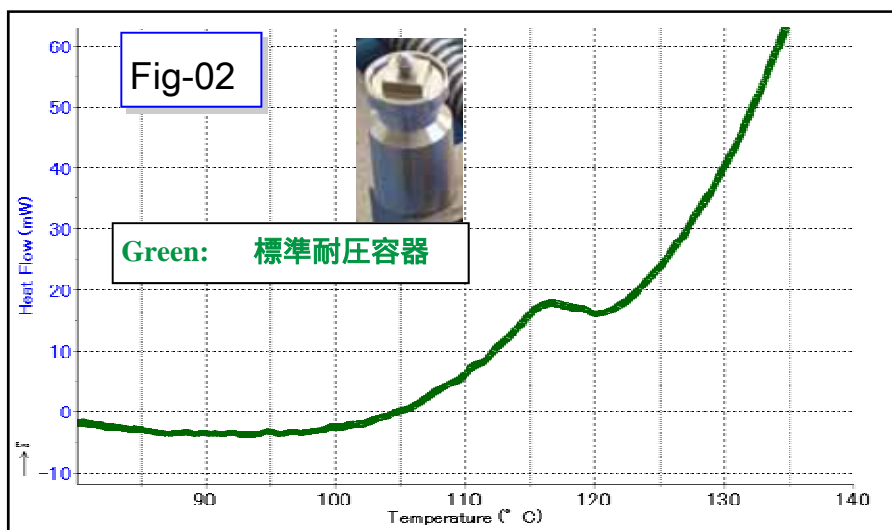
Fig-01はDTBP(pure)約250mgについて 標準耐圧容器と 高耐圧容器の測定データで比較しましたものです。

では115 をピークとする発熱反応が検出されます。

ではこの発熱反応は検出されません。

タイプは タイプより熱容量が大きいにもかかわらず応答と熱量検出感度は タイプと遜色がありません。

Fig-02はFig-01の赤印部分拡大図



高耐圧タイプでDTBPの初期発熱ピークが検出されない理由は耐圧容器のヘッドスペースが比較して約1/3、試料と空気との接触面積が1/5となり、空気との酸化反応が生じにくいと推定されます。

タイプでは空気による酸化を防止するにはグローブボックス内の試料充填します。

タイプは空気雰囲気による影響が少なく、不活性雰囲気へ置換する対策は不要です。

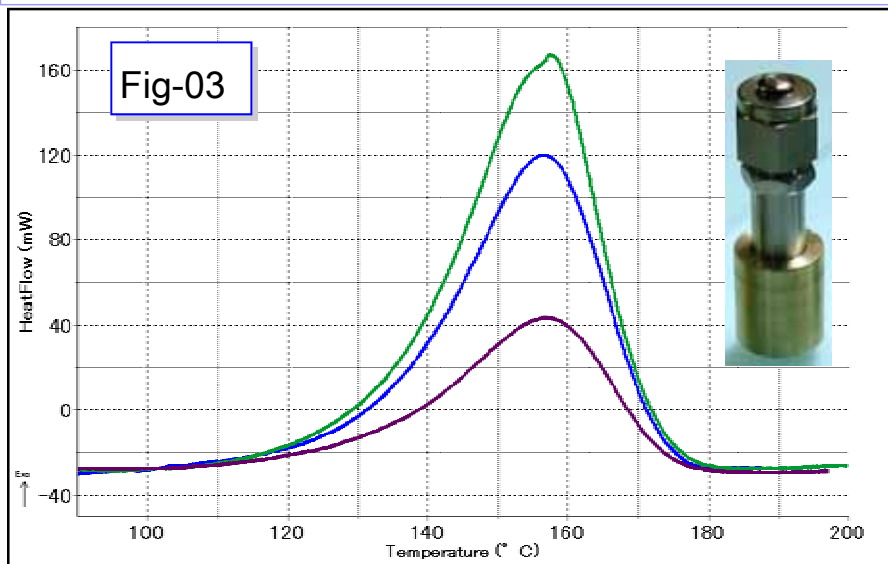
	標準耐圧容器	高耐圧容器
容量(内容積)	3.6mL	1.4mL
最大充填量(実用レベル)	3.0mL(1.5mL)	1.2mL(0.6mL)
最高耐圧	10MPa	40MPa
最高温度	250	400
シール材質	PTFEシールテープ	SUSダブルフェルール
材質・重量	SUS316・23.2g	SUS316・30.6g
用途	低濃度試料用	高エネルギー試料用
操作性	簡便・脱着治具必須	装着治具必須

高耐圧容器の内部構造は単純な円筒形であるため測定後の分解物の洗浄が容易です。圧力メタルシールは世界標準のダブル・フェルールを使用し、操作が簡便です。3ページ目に脱着治具や装着治具を紹介しています。

Technical Note テクニカルノート pDSC-03

12-12-15

Title: pDSC用標準耐圧容器15MPa・250 と高耐圧容器40MPa・400



汎用性の高い高耐圧容器についてどこまで測定試料を充填できるかを調べました。

Fig-03はDTBP(100%)重量を246, 495, 747mg (紫、青、緑の順)とした測定データです。

試料wt	発熱量 J/g
246mg	1250J/g
495mg	1260J/g
747mg	1050J/g

500mg (約0.6mL)まで試料重量と発熱量の比例関係があります。

ここで747mgを測定した場合の高耐圧容器内部圧力を推定してみます。

Fig-04は高耐圧容器を使ってDTBP/Toluene20wt%, 500mgの圧力同時測定をしたときの圧力データです。これによれば分解終了時(180)に圧力は200psi (1.4MPa)まで上昇します。この時の高耐圧容器ヘッドスペースは $1.40 - 0.63 = 0.77\text{mL}$

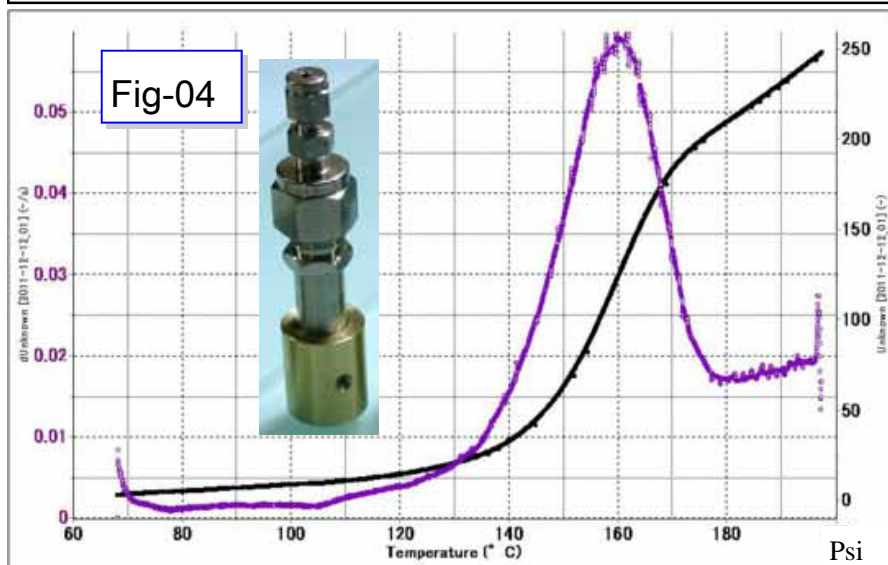
747mg測定例のヘッドスペース $V = 1.40 - (0.747/0.8)$ 約0.47mL

*ヘッドスペース比 $0.77/0.47$

*DTBPのWt比 $747/(500 \times 0.20)$

*推定圧力上昇値 Pは
 $P = 1.4\text{MPa} \times 0.77/0.47 \times 7.47$
 $= 17.1\text{MPa}$ となります。

耐圧が40MPaなので破裂する危険性はありませんが、耐圧仕様から言えば747mgは最大試料量限度と言えます。



密閉容器によるDSC測定は常に注意が必要です。mgスケールの耐圧容器で耐圧容器が破裂すれば装置の熱流検出器が破損します。mLスケールでは更に破壊力が増します。高耐圧容器は高エネルギー物質測定用ですが、未知試料についてはまずは試料重量は100mgぐらいで測定し、おおよその分解温度やガス発生量が判明した時点で測定試料の最適量を判断します。また液体試料の体積は100 温度上昇で15%増加すると考えるべきです。以上より一般的には高耐圧容器の最大測定試料量は500mgとします。大量の分解ガスを発生する測定サンプルはとくに注意が必要です。

標準耐圧容器は例えばDTBP/Toluene20~30wt%のような圧力上昇が小さい場合で熱量測定感度を上げたいときに使用します。この場合も測定サンプルは1.0~1.5mL以下とします。



重要: 高耐圧容器による測定後、冷却しても10~20MPaの分解ガス圧力が残っている状態でリリースすることになります。この作業は労働安全上、危険な作業なので必ず専用のプラグ栓脱着治具を使ってリリースします。

Technical Note テクニカルノート pDSC-03

12-12-15

Title: pDSC用標準耐圧容器15MPa・250 と高耐圧容器40MPa・400



Photo-1

mL-DSC用高耐圧容器(400 /40MPa)は高耐圧で安全に測定できる容器として開発されました。分解反応時に大量のガス発生する測定試料を使って性能仕様の確認がされています。高耐圧容器の蓋は配管材料に使用されているプラスチックで圧力シールはSUS製フェルールです。耐圧シールは高品質で信頼性があり、プラグ蓋は手締めから1/4回転すれば確実にシールできます。緩めること自体の作業は簡単です。さまざまな測定実験の結果、測定後の残存する高圧ガスをいかにして安全にリリースするかが問題になりました。プラグ蓋を緩めると高圧ガスが金属的な響きを持つ音とともにガスが激しく放出し、分解生成物が周囲に噴き出します。これは身の危険を感じさせる作業であり安全対策が必要でした。Photo-1は安全作業のために製作された高耐圧容器用プラグ蓋脱着治具です。



Photo-2

Photo-2は左から圧力同時測定用、密封用、インサート・ガラスチューブ、(シリンジ・バイアル)です。圧力同時耐圧容器は蓋部で1/4inch 1/16inchの接続金具で変換されて圧力センサーに接続します。測定試料がSUS316と反応しやすい場合、ガラスチューブをインサートすることができます。

高耐圧容器(下)は使い捨てを前提に開発された容器ですが、内部構造がシンプルで内部のクリーニングがし易く、数10回の再使用が可能です。

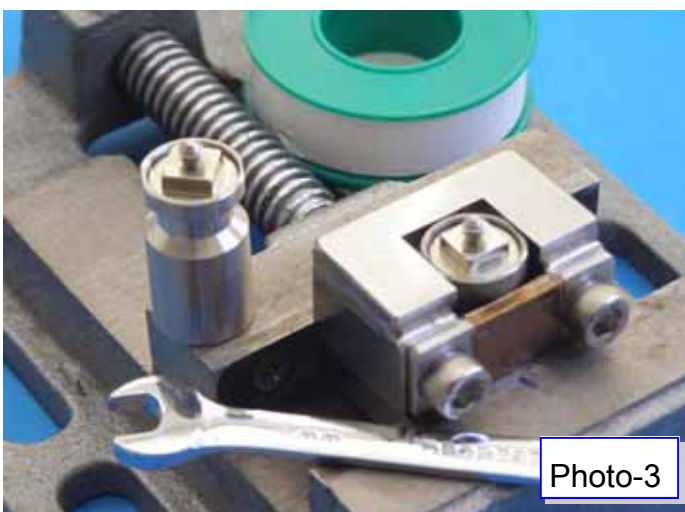


Photo-3

Photo-3は標準耐圧容器用脱着治具です。シール材としてPTFEシールテープを使います。蓋テープ部にシールテープを巻付け、シールをスパナで締付けます。この作業には専用脱着治具を使います。一般にPTFEシールテープの耐熱性は260℃と言われています。260℃を越える測定であっても昇温中に容器内部から分解ガスが漏れることはありませんが、冷却時に分解ガスが漏れることとなります。260℃以上で腐食性分解ガスが発生する測定試料は高耐圧容器を使います。耐圧容器の容量が大きいため、小さな反応は測定試料量を多くして熱量測定の精度を上げることができます。

熱量測定感度を重視する場合は標準耐圧容器を使います。発熱量と発生ガスが大きい高エネルギー物質の熱安全性評価するには高耐圧容器が適しています。