

Technical Note テクニカルノート

No.AKTS-14R/1 2023-06-25

Title: 0.8mL耐圧容器+小型反応熱量計によるAIBNのSADTの決定



0.80mL_耐圧容器
最40MPa/400°C
材質：SUS316

このテクニカルノートNo.AKTS_14は前号のNo.AKTS_13の追加版です。

AIBNのような、第5類**危険物**(自己反応性物質)でアゾ化合物に属する物質の熱分解反応を測定するには密閉容器を使用することが必須条件です。

前号のレポートではバイアル瓶のシーツはPTFE/シリコンで密栓していますが、密封は不完全で分解ガスがリークし測定後の測定試料重量が15%ほど減量しています。

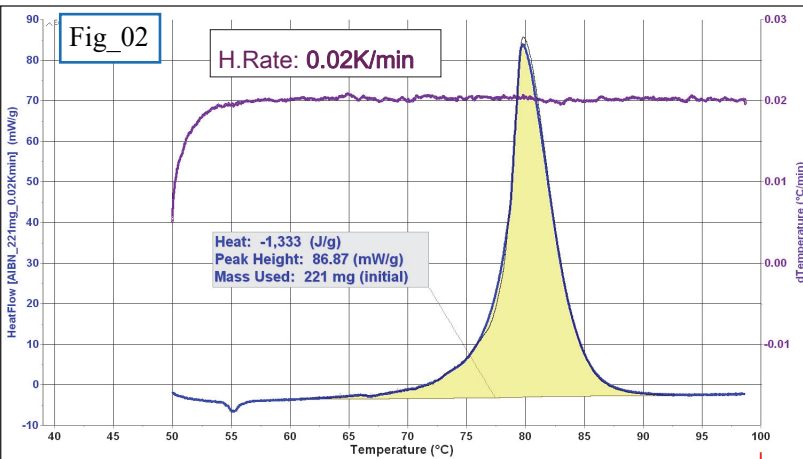
今回はmLサイズPalCRC_小型反応熱量計の15mLバイアル瓶に代えて、SUS316製、内容積0.8mL、耐圧40MPa_400°Cの高耐圧容器 (Fig_01) を使用して測定しました。

このノートをA4で出力したときFig_01耐圧容器の写真は**実物大サイズ**となっています。

紹介したい内容はAIBN (2,2'-アゾビスイソブチロニトリル) の融点 (101~107°C) を越えない融点以下の温度範囲、すなわち固相状態におけるAIBNの熱分解反応測定データから、AIBNが実際に保管・貯蔵される固相状態におけるSADTを予測することを目的としています。

このためにはDSCまたは熱量計の仕様は等温測定または**極低速度昇温測定**が必須条件となります。

今回は昇温速度を0.02~0.20K/minとすることにより発熱分解反応を融点以下の低温側にシフトさせ、AIBNを固相状態のまま熱分解反応を測定しました。



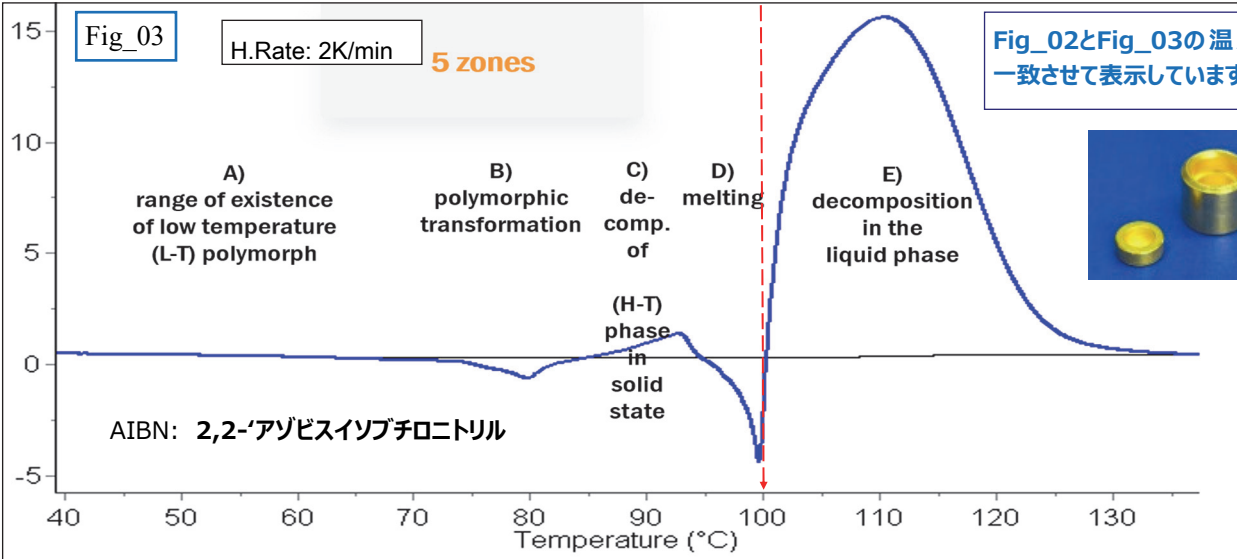
Fig_02は測定試料のAIBN(221mg)を耐圧容器に充填し、昇温速度：0.02K/minでA熱分解反応を測定したDSCデータです。

Fig_03の2K/minの測定データと比較して発熱反応を生ずる温度領域は

0.02K/min : 60~90°C

2K/min : 100~130°C

概ね分解温度範囲が40°C低温側にシフトし、かつ融解に起因する吸熱反応が0.02K/minの測定データでは検出されません。言い換えるとAIBNは固相状態で熱分解反応が進行していることが確認できます。



Fig_02とFig_03の温度軸は一致させて表示しています。

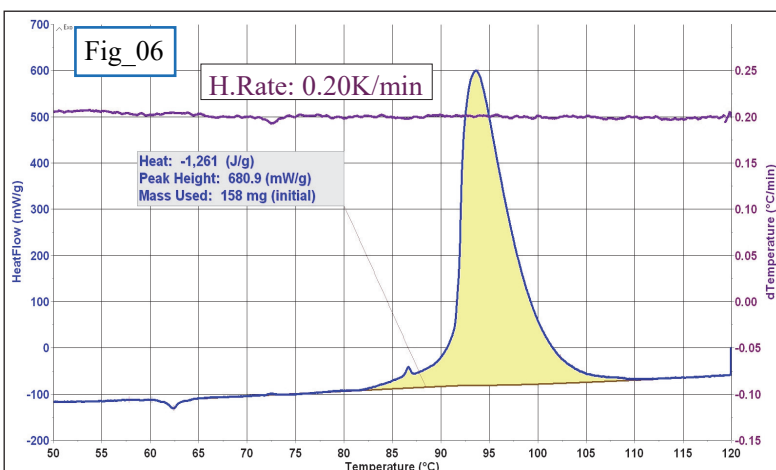
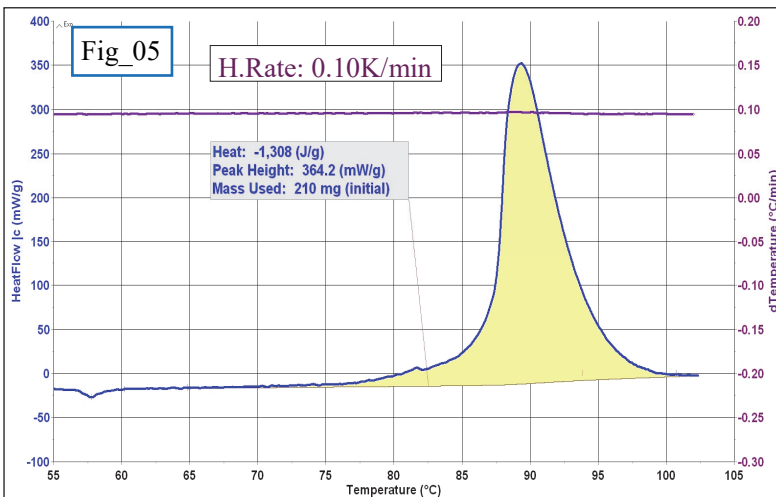
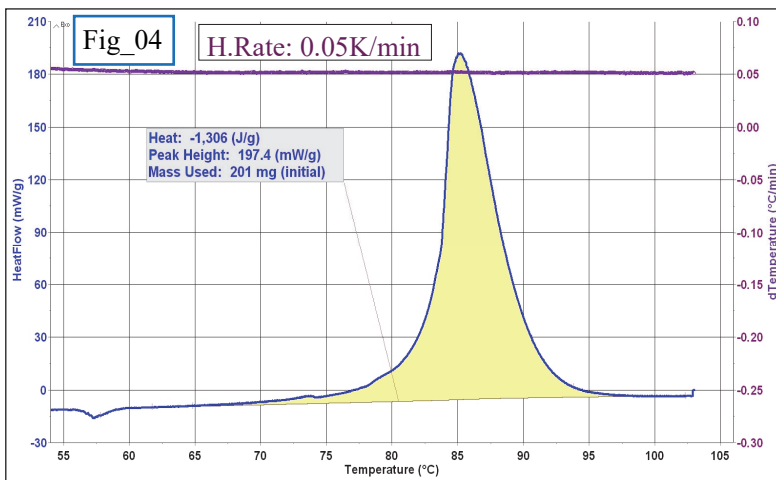
C80_Calvet, SuperCRCなど10mLサイズの熱量計を使って高エネルギー物質の昇温DSC測定をするには、耐圧・耐熱性能と試料サイズから考えると Fig_01のような1mLサイズの耐圧容器の方が適していると思います。

Technical Note テクニカルノート No.AKTS-14R/2 2023-06-25

Title: mLサイズ小型反応熱量計によるSADTの決定 超低速昇温制御

昇温・等温測定モードの可能なCALVET熱量計やSuperCRCのようなmLサイズDSCはmgスケールDSCに比較して、圧倒的な測定サンプル量による効果により高感度測定が可能になります。今回、使用したPalCRC（小型反応熱量計）の標準的な試料容器は容積は15mLガラス・バイアル瓶です。

ガラスバイアル瓶は溶媒に希釈された反応液を攪拌しながら合成反応させるには適していますが、高エネルギー物質の分解反応を測定するには耐圧容器が必要です。このためmLサイズDSCであるpDSCⅡ用の耐圧仕様 40MPa/400℃、材質SUS316とする高耐圧容器を流用しました。AIBN（アゾビスイソブチロニトリル）の試料量を200mg前後として、極めて低い昇温速度**0.025, 0.05, 0.10, 0.20K/min**の4測定としています。



このmL小型反応熱量計は等温条件で2つの物質を攪拌して発生する反応熱を測定する機能は当然ですが、混合した試料を昇温測定で反応熱を測定することが可能です。

昇温速度範囲は0.01~1.60K/minですが、超低速昇温速度は温度制御に使用する外部循環式恒温槽 (Huber CCK6s)の性能により達成しています。循環恒温槽 CCK6s は小型反応熱量計の基本モジュールの外部ジャケットに接続し、ジャケット内部の温度センサ (Pt100) によりカスケード温度制御しています。

測定後の温度設定を室温にセットしておけば循環恒温槽は外部ジャケットを室温まで自動的に冷却することができます。

Fig_03の0.02K/minは予め50℃に等温保持してのち、50℃~100℃の温度差 $\Delta T=50^\circ\text{C}$ を50/0.02=2500minで昇温するプログラムを設定します。時間を5000minと設定すれば、0.01K/minの昇温速度となります。

以上よりこのシステムは低速昇温制御が得意であることが観えます。

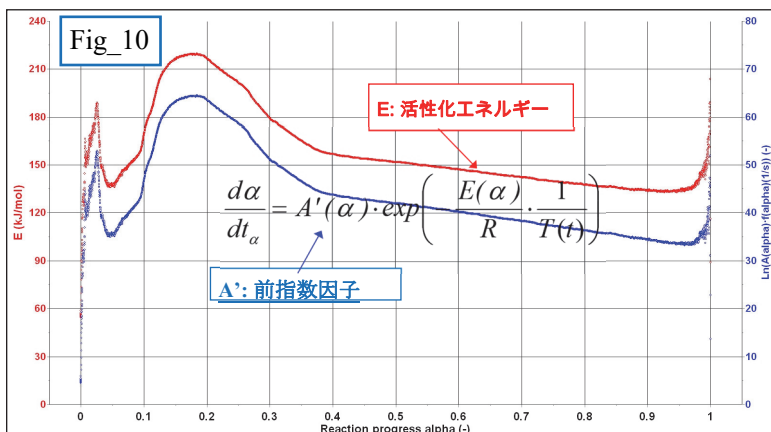
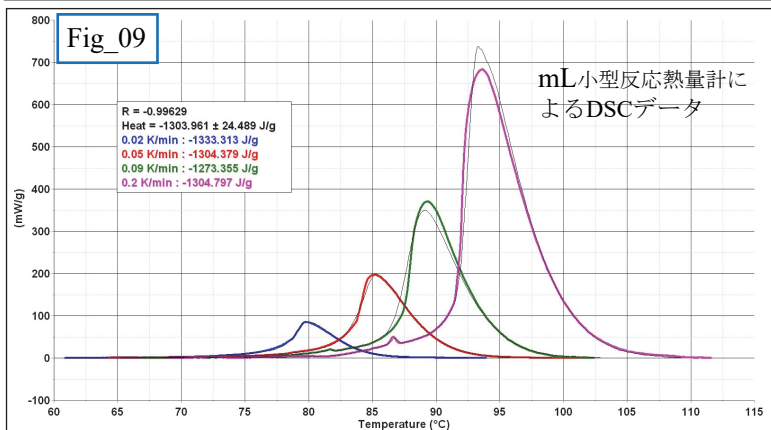
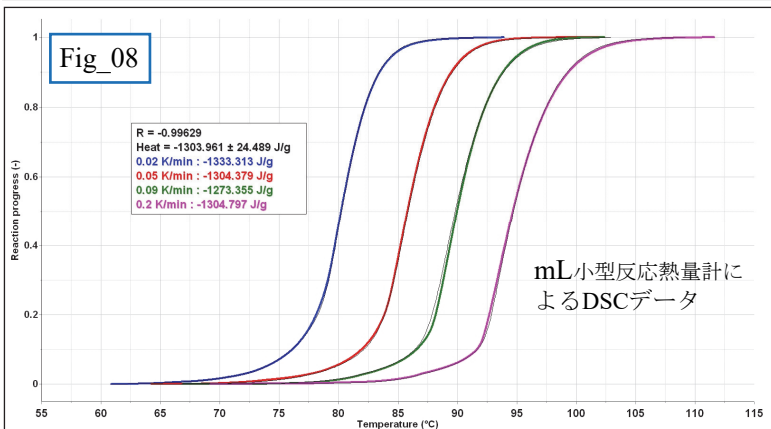
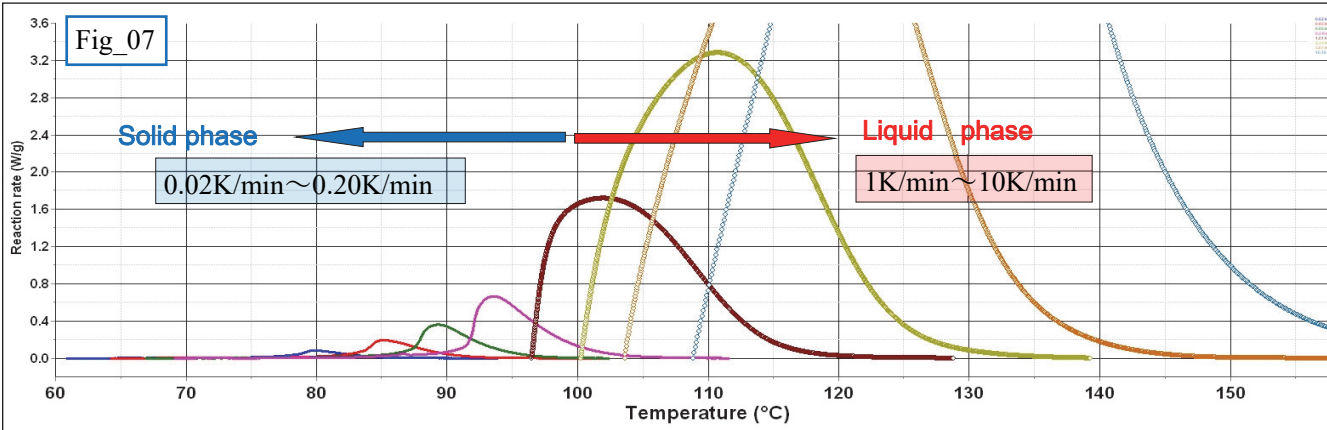
Fig_04のデータは昇温速度**0.05K/min**です。発熱反応は65℃~97℃の範囲となり、発熱ピーク高さは39.5mW_0.197W/gとなります。測定試料量が通常DSCの100倍に近い201mgであるため、発熱量が多くなるので高精度で測定可能です。86℃付近で発熱ピークとなります。AIBNの1/20の発熱量であっても十分に熱流検出が可能です。

Fig_05のデータは昇温速度**0.10K/min**です。発熱反応は70℃~102℃の範囲となり、発熱ピーク高さは76.5mW_0.364W/gとなります。

Fig_06のデータは昇温速度**0.20K/min**です。発熱反応は45℃~112℃の範囲となり、発熱ピークの高さは107mW_0.680W/gとなります。

このテクニカルノートの前号No.AKTS_13には同じくAIBNをガラスバイアル瓶に充填・密栓して測定・解析した事例を紹介しています。

Title: mLサイズ小型反応熱量計によるSADTの決定 液相の分解反応



Fig_07はAIBNを昇温速度0.02～0.20K/minと1～10K/minを並べて比較しています。左から4個の測定データがAIBNの融点（約100℃）以下の**固相状態**で測定され、右から4個の測定データが1,2,5,10K/minの**液相状態**の測定データです。

固相状態における低速昇温測定は発熱速度が低くなるので、mL_DSCのような高感度の熱流検出感度が要求されます。

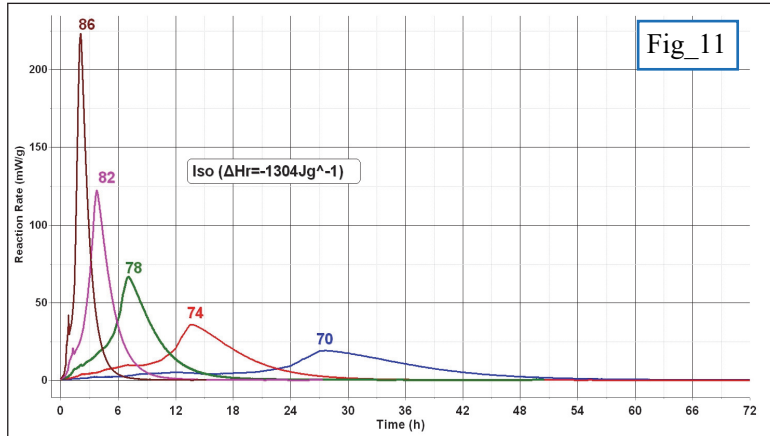
Fig_08は昇温速度0.020～0.20K/minのデータから得られた発熱速度量曲線です。発熱量は1303J/g±24.5J/g、発熱速度と温度の**平均相関係数 R=-0.99629**となり、反応予測するには精度として申し分ないデータであることを示しています。

Fig_09は同じくmLスケールDSCによる昇温速度 0.02～0.20K/minの発熱速度データで、発熱領域は70℃～110℃で、**AIBNの固相における発熱反応**です。したがって得られるTMR値やSADT値は固相状態における値が得られます。

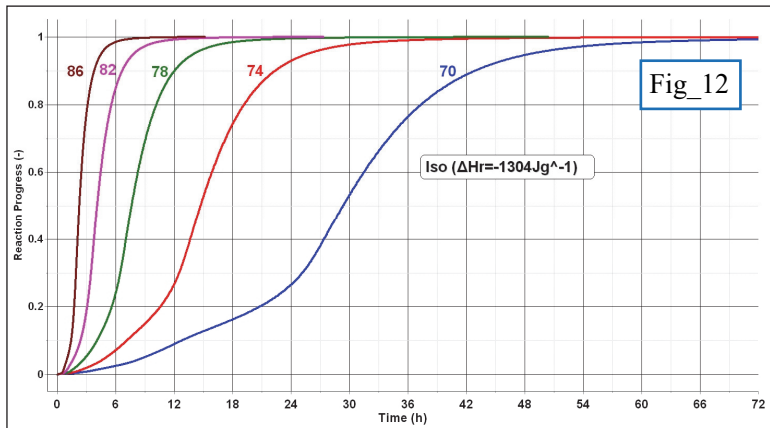
Fig_07の1～10K/minのDSCデータであってもTMRやSADTは解析できます。ただし分解し易い液相での発熱測定データによる解析結果は過度の安全サイドの値となります。

Fig_08の発熱領域の70℃～110℃は**ほぼ固相における発熱反応**です。Fig_10 活性化エネルギーと前指数因子のkineticsパラメータが得られました。発熱ピークは1個のピークですが、その反応機構はかなり複雑なものになりそうです。

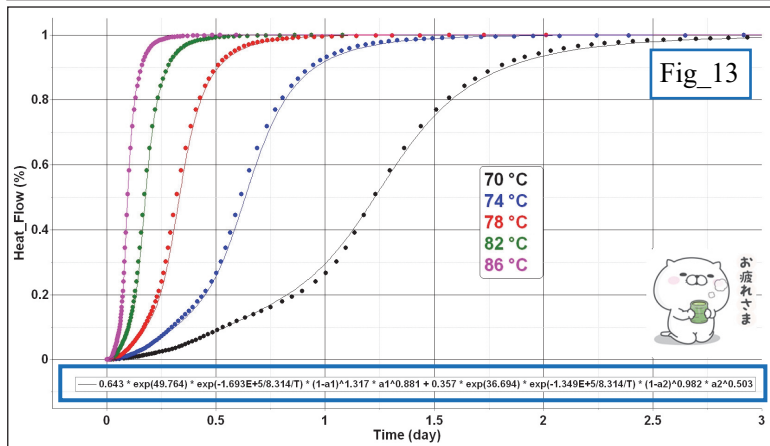
Title: mLサイズ小型反応熱量計によるSADTの決定 自触媒反応モデル式



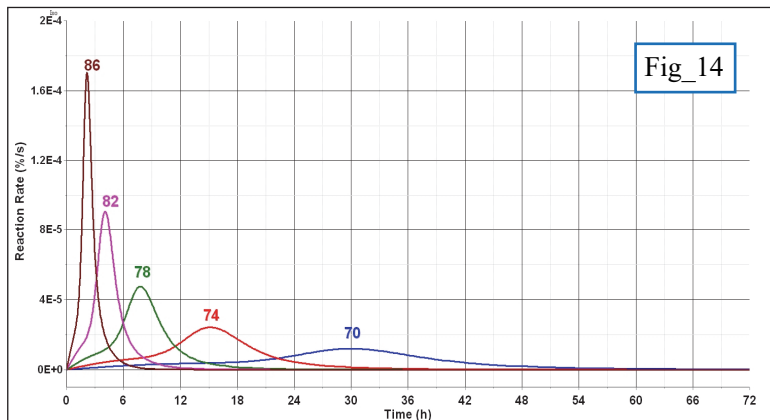
Fig_11



Fig_12



Fig_13



Fig_14

Predictions		
Temperature profiles		Sample controlled th
Iso	Non-Iso	Step
SADT	Thermal Stability Diagram	
Safety Diagram		TMRad
Automatic Report		
Isothermal conditions		

Fig_11はIso等温条件70,74,78,82,86℃とした時、AIBNはどのような発熱反応となるかを予測します。予測結果は発熱ピークに至る誘導時間に温度依存性が認められます。

このような特徴によりAIBNは自触媒反応があることを示しています。自触媒反応の有無は測定データを見ただけでは判別できませんが、等温データに変換してその反応速度(発熱速度)を表示させることにより簡単に見分けることができます。

Fig_12は等温条件の反応率曲線を表示しています。ThermokineticsのTKsdモードはこのような反応率曲線のsparse_data(間引きデータ)から反応モデルを予測することができます。通常の加速試験データでは測定データが数日、数週間ごとの間引きデータになります。これらの間引きデータから反応モデルを予測し、得られた反応モデルから寿命予測することができます。

このAIBNの反応率曲線をCSVファイルにすると各々の等温条件毎に2000点以上のデータ数がありますが1/20に間引きした反応率データ(CSVファイル)に変換します。

Fig_13はsparse_dataから数時間の計算時間を経て反応モデルを探索した結果は

反応A + 反応Bの2段階反応式となりました。

反応A : $\exp(49.764) * \exp(-1.693E+5/8.314/T) * (1-a)^{1.317} * a^{0.881}$

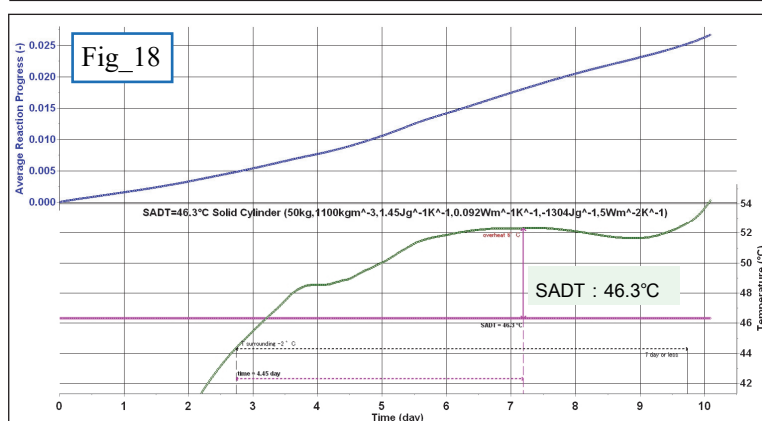
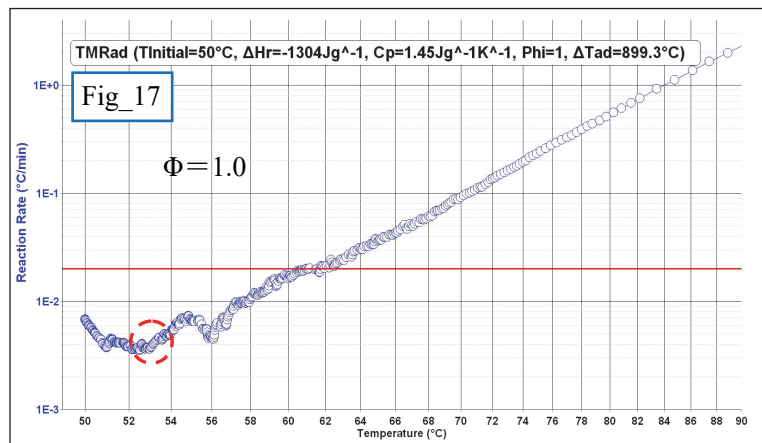
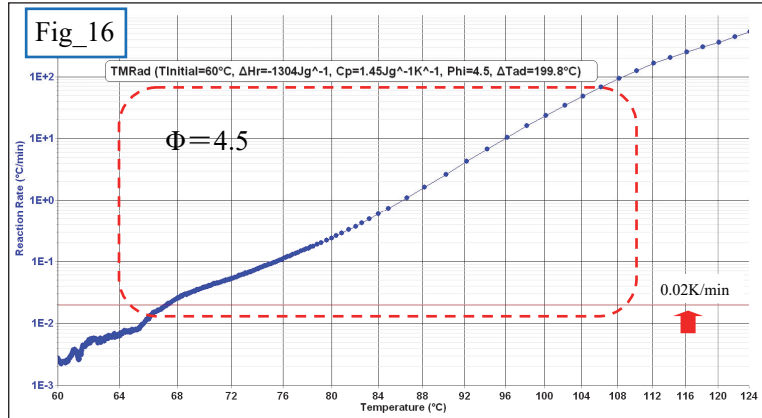
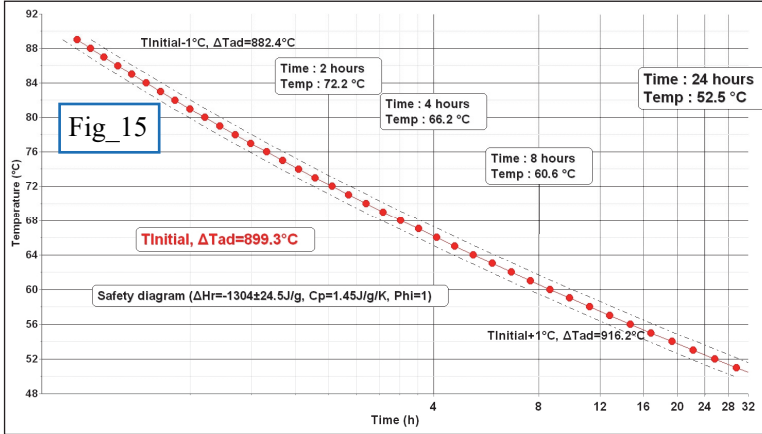
反応B : $\exp(36.694) * \exp(-1.349E+5/8.314/T) * (1-a)^{0.982} * a^{0.503}$

$a^{0.881}$ と $a^{0.503}$ の項は自触媒反応であることを示しています。

Fig_14はこの反応モデル式を使って等温条件70,74,78,82,86℃での発熱速度曲線(DSC曲線)を予測したものです。Fig_12とFig_14がほぼ同じ結果になることは当然のことですが、モデルフリー方式とモデル探索方式の両方を使うことにより、自触媒がどのような反応モデルになっているかを特定したことを意味します。



Title: mLサイズ小型反応熱量計によるSADTの決定 TMR24の算出



Fig_15はTMR2,4,8,24hを求めたものです。AIBNの比熱を1.45J/gK、熱慣性係数 $\phi = 1$ でTMRを算出しました。

Time to Maximum Rate₂₄ TMR₂₄ 52.5°Cを算出しました。

ARCでAIBNを測定する場合、融点を越えない温度範囲でARC温度曲線が得られた場合、TMRは同じく52.5°Cとなると予測されます。

一般的にはDSCデータの発熱量はARCの断熱温度上昇幅から推定される発熱量より大きいので、DSCデータから予測されるARCシミュレーションは厳密には一致するものではありません。ARCの測定条件がHWSモード、熱慣性係数 ϕ 値 = 4.5で測定した場合、温度上昇ステップ幅をかなり低い値にしないとARCの検出感度0.02K/min付近から断熱モードで測定することがかなり困難かもしれません。

Fig_16の赤破線枠内が予測されるARCデータです。

Fig_17は熱慣性係数 $\phi = 1$ のARCデータです。TMR24の52.5°Cは赤丸破線で示される付近です。測定データのDSC曲線の信頼性が高ければ、温度に対する昇温速度値が綿密にプロットされることになります。



Fig_18はSADTの解析結果です。

AIBNの物性値は文献から

比熱 : 1.45J/gK、

比重 : 1100kg/m³

熱伝導率を0.072 W/m/K. が得られます。

直径/高さ比を1 : 1の円筒容器

試料充填量 : 50kg

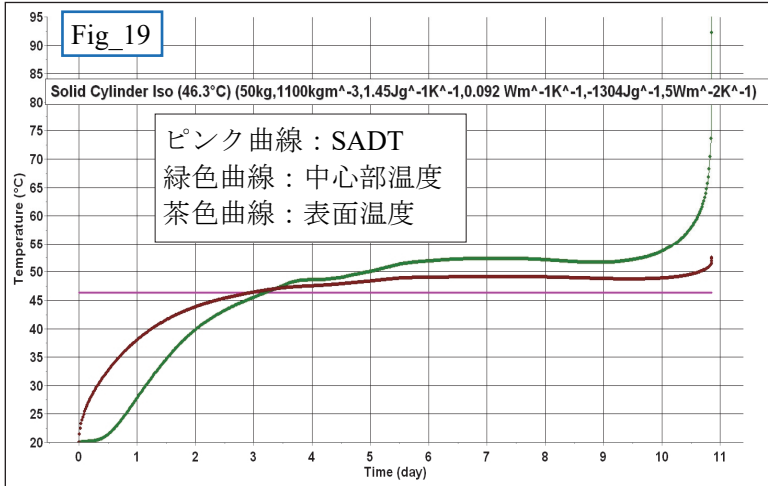
容器周辺の熱伝達係数U 5W・m⁻²K⁻¹

初期温度20°C

と仮定して解析したSADTの結果は**46.3°C**です。

46.3°Cという温度はどの程度、危険な温度なのでしょうか？

Title: mLサイズ小型反応熱量計によるSADTの決定



Fig_17によればSADT46.3°C温度環境に置かれたAIBNコンテナは2.7日後にはコンテナ中心温度がSADTの-2°Cとなり、7.2日後にはSADTの+6°Cになります。

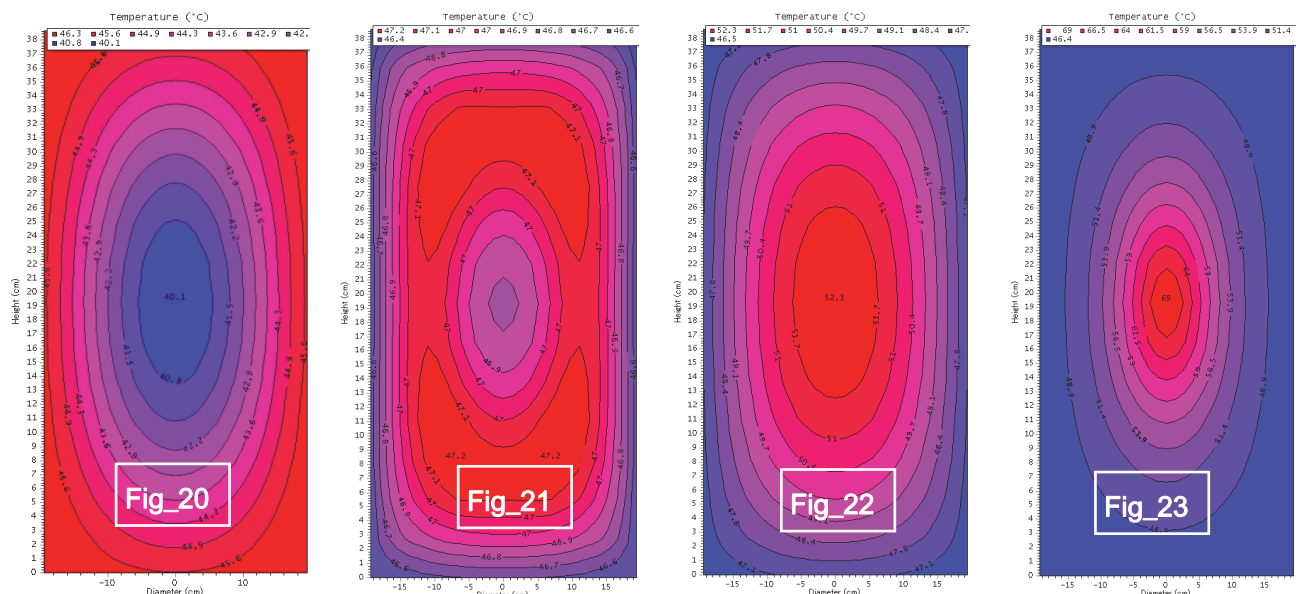
それでは7.2日以降はどうなるのでしょうか。

Thermal_Safety_SADT機能による解析によれば結論は**AIBNのSADTの46.3°C温度環境に晒して11日間を待たずにAIBNは熱暴走します。**

SADT環境に1週間以上、晒すことはかなり危険な状況になることを示しています。

SADTは定性値ではなく試料容積や環境条件で変化する値です。

Fig_20~23 : AIBN 50kgを円筒容器に充填して、SADT温度46.3.°Cで11日間弱保持すると熱暴走します。



Fig_20 25°CのAIBN充填を49.5°Cの環境温度に保持して3日5時間後に中心部は40.1°C、表面温度は45.6°Cになります。

Fig_21 3日12時間後には中心部46.3°C、上層と下層の中心部が47.2°Cになります。

Fig_22 9日後には中心部が52.3°Cと最も温度が高くなりました。

Fig_23 10日20時間後には中心部は69°Cとなり、熱暴走まで15分前の状態になります。

耐圧容器 + 超低速昇温測定のDSCデータにより、**固相状態のSADT**が決定できることが判明しました。

AIBNをバイアル瓶に密栓するか、あるいは耐圧容器に密閉するかによってSADTは49.5°Cから46.3°Cと3.2°C温度が低下し、密閉してガスリークをなくした方が若干、危険側になることが判明しました。

AIBN密閉条件の反応率曲線から**2段階反応の反応A + 反応Bの反応モデル式**を得ることができました。

一方のAIBNを密栓条件した反応率曲線からは反応モデル式を算出することができませんでした。

これは分解ガスのリークの影響より反応が複雑になり、2段階の反応モデルではモデルフィッティングできなかつたと推定されます。

Fig_03は第11回HFCS_EMSにおけるAKTS社の発表内容の一部です。この文献(PDFファイル)および口頭発表のパワーポイントファイルをご希望の方は info@palmetrics.co.jpまでご連絡ください。