

Technical Note テクニカルノート No.AKTS\_11R/1 2023-06-20

Title: DTBP+Toluene20wt%の分解反応をピーク分離して解析する。

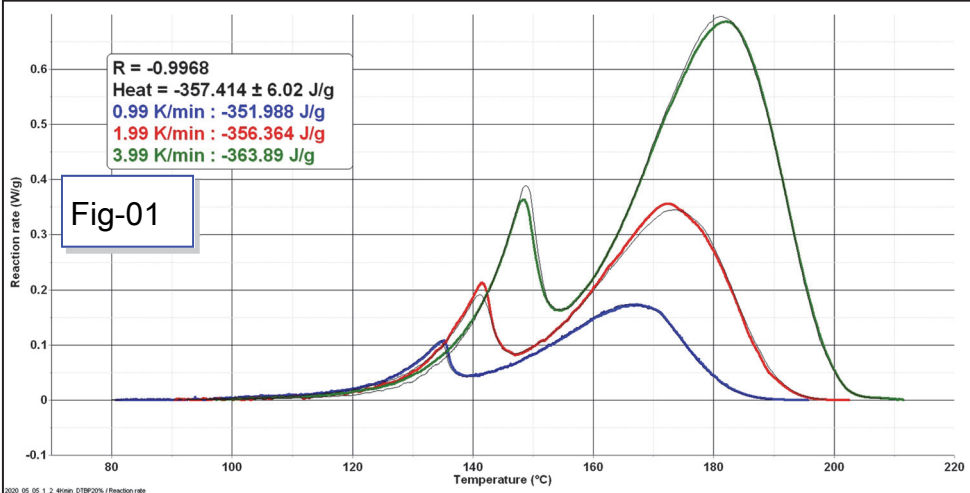
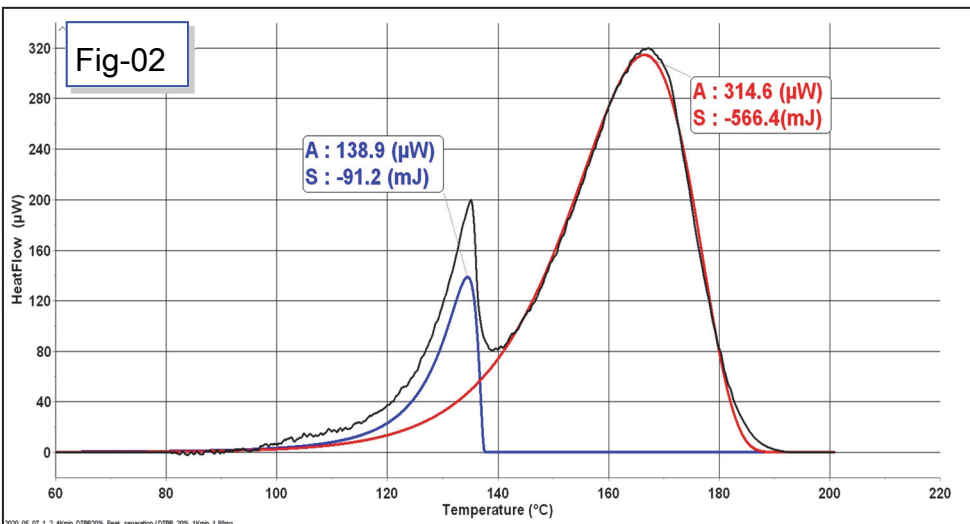


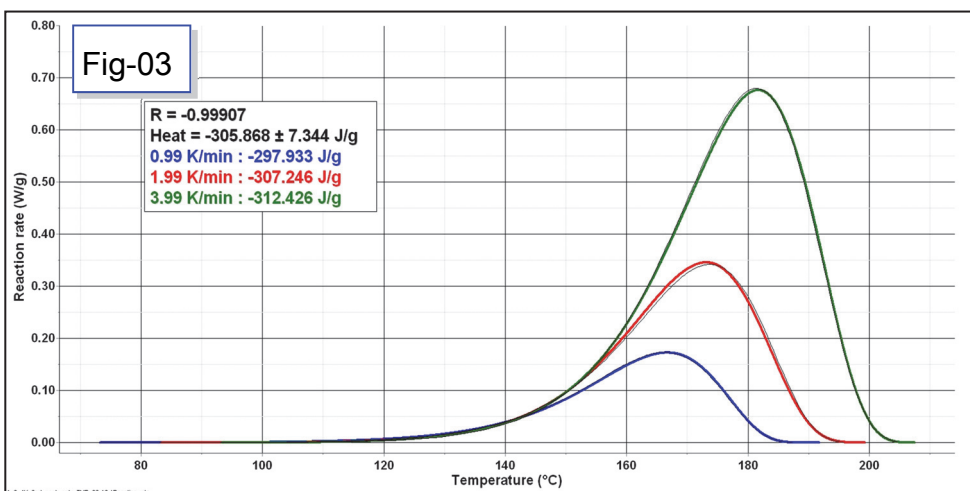
Fig-01はDTBP/Toluene20%をSUS316製耐圧容器 40MPa容量1.2mLに1.00gを充填し、昇温速度 1, 2, 4 K/minでの測定データです。1st\_peakと2nd\_peakからなる2つの反応があります。

Fig\_02は Fig\_01の1K/min測定データをAKTS\_TKTSのピーク分離機能による解析結果です。これによれば1st\_peakと2nd\_peakの発熱量の比は91.2mJ : 566.4mJで、1st\_peakは総発熱量の13.9%となっています。



ピーク分離機能は曲線近似計算ですが、波形を2個の波形に分離するとき2つのピークの和が元のピークとの残差が最も低くなるように計算しています。この計算処理にどのような反応モデルか？というアルゴリズムは一切ありません。Fig\_13で後述する反応モデルを予測する曲線近似計算とは全く異なっています。

このテクニカルノートではピーク分離した1st\_peakと2nd\_peakから得られる各々の微分等価法による活性化エネルギーEaなどkineticsパラメータとModel\_Fittingで得られた各々の反応モデル式を比較することを目的とします。



Fig\_03は2nd\_peakのみについて1,2,4K/minデータをピーク積分した状態です。解析精度を示すR平均相関係数は-0.9991となりピーク分離された3個の2ndピークは速度論的には非常に良い相関があることとなります。

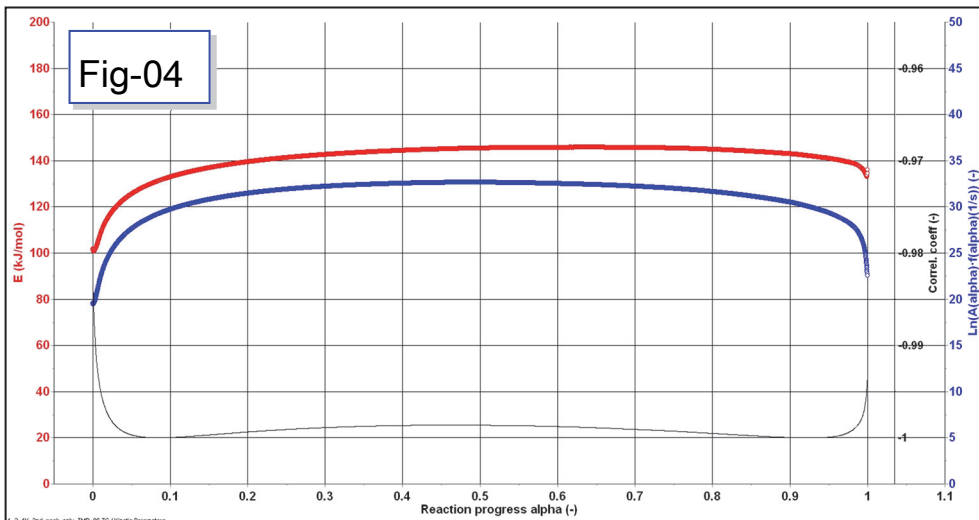
微分等価法は反応モデルに縛られず反応予測が可能な解析手法です。反応率を0.01%刻みで得られたKineticsパラメータにより反応予測する高い精度が特長です。反応予測する場合、ピーク分離して個別に各々のピークを解析する必要はありません。ただし反応モデル式がどうなっているかは不明です。ピーク分離して個別に反応モデル式を探索する方が精度が高くなる事例を紹介します。



Technical Note テクニカルノート No.AKTS\_11R/2 2023-06-20

Title: DTBP+Toluene20wt%の分解反応をピーク分離して解析する。

Fig\_04 : 2ndピークから得られたKinetics\_parameter



Fig\_04は2nd\_peakデータのみから得られた反応率0%~100% (α=1)ま kinetics\_parameter の変化を示します。

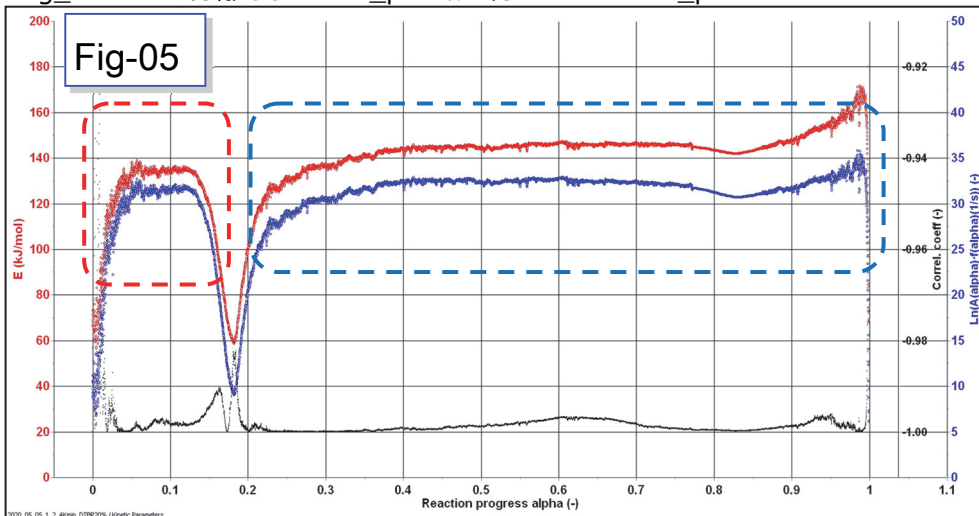
Fig\_05はピーク分離はしないで生データのまのGlobal\_peakから得た kinetics\_parameter です。

Fig\_05青色破線枠がFig\_04に相当し, Eaは約145kJ/molです。Fig\_06赤破線枠は1st\_peakのみから得られた kinetics parameter です。

Eaは145kJ/mol~120kJ/molですが反応率α=0.9以降は急激にEa値が低下します。

なお1st\_peakの解析の詳細についてはテクニカルノート AKTS\_No.12 に示します。

Fig\_05 : ピーク分離なしGroval\_peakから得られたKinetics\_parameter

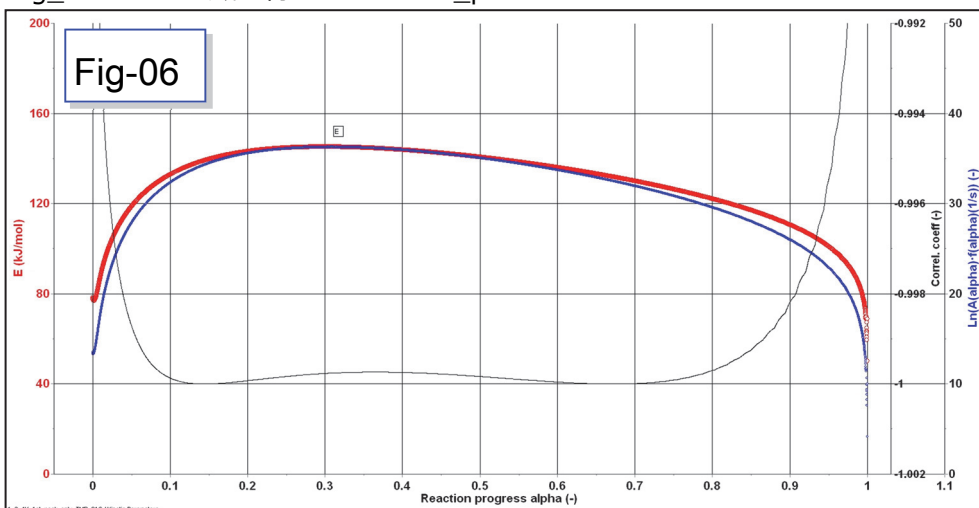


モデルフリーの微分等価法では活性化エネルギーEa値は連続に変化する量です。

当然の帰着ですが, Fig\_04と Fig\_06の結果をつなぎ合わせるに Global\_peakから得られた Fig\_05 の結果とほぼ一致しています。

反応	Ea	Ratio
1st_peak	137kJ/mol	
2nd_peak	144kJ/mol 119kJ/mol	0.77 0.23

Fig\_06 : 1stピークから得られたKinetics\_parameter



表\_1

表1は1st\_peakと2nd\_peakの各々を反応モデル探索して得られた反応モデルのEa項のみを比較したものです。

Fig\_04の2nd\_peakの活性化エネルギーEaは変化が少なく, 1個の反応式で表現できそうです。

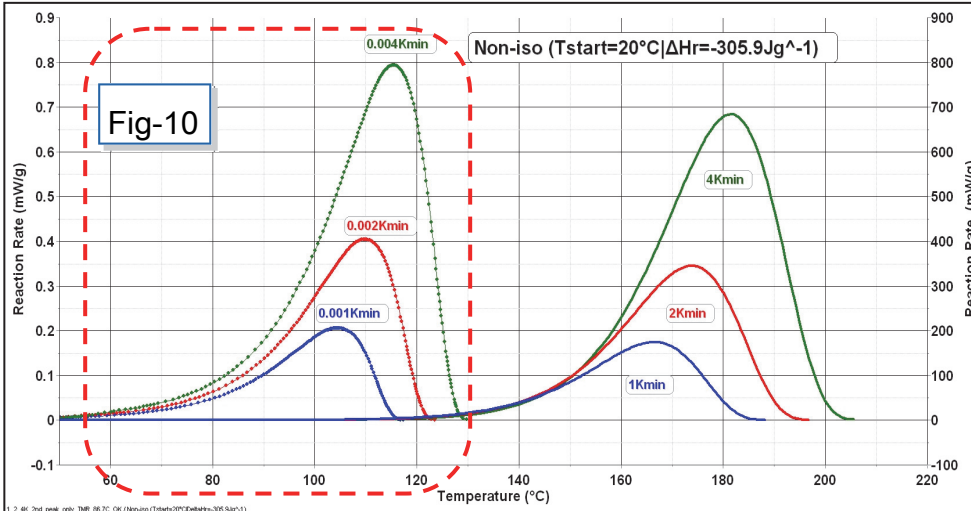
しかし, 2nd\_peakの曲線近似計算すると, 2個の反応モデル式の組み合わせがベストフィットしました。



Technical Note テクニカルノート No.AKTS\_11R/3 2023-06-20

Title: DTBP+Toluene20wt%の分解反応をピーク分離して解析する。

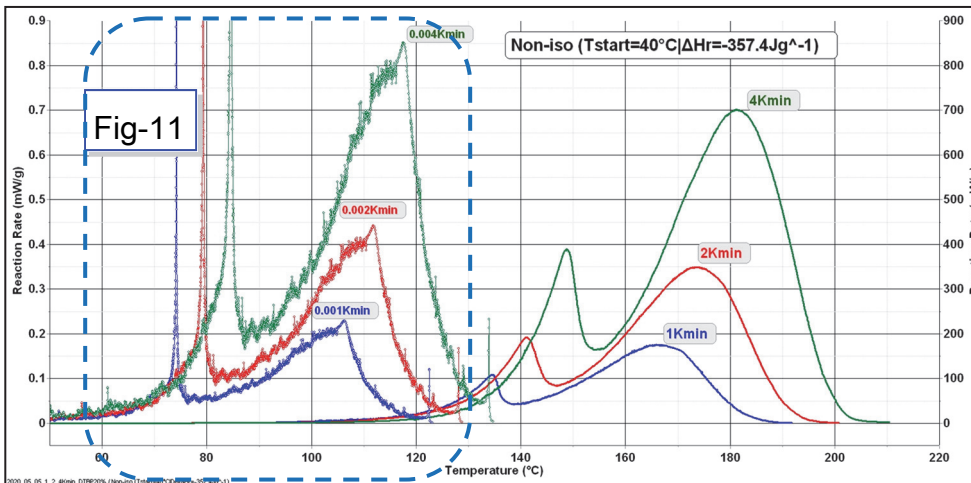
Fig\_10 : 2ndピークのみから得られたKinetics\_parameterによる反応予測



Fig\_10は反応ピークのそれぞれをピーク分離後、2ndピークを微分等価法で反応予測したものです。ピーク分離すると各ピークは数式で表現される関数となり、そのピークにはノイズが含まれなくなります。0.001K/min~0.004K/minの赤破線枠の予測データはFig\_11の実測データから直接、微分等価法で解析した青色破線枠2ndピークの予測結果と非常に良く一致しています。

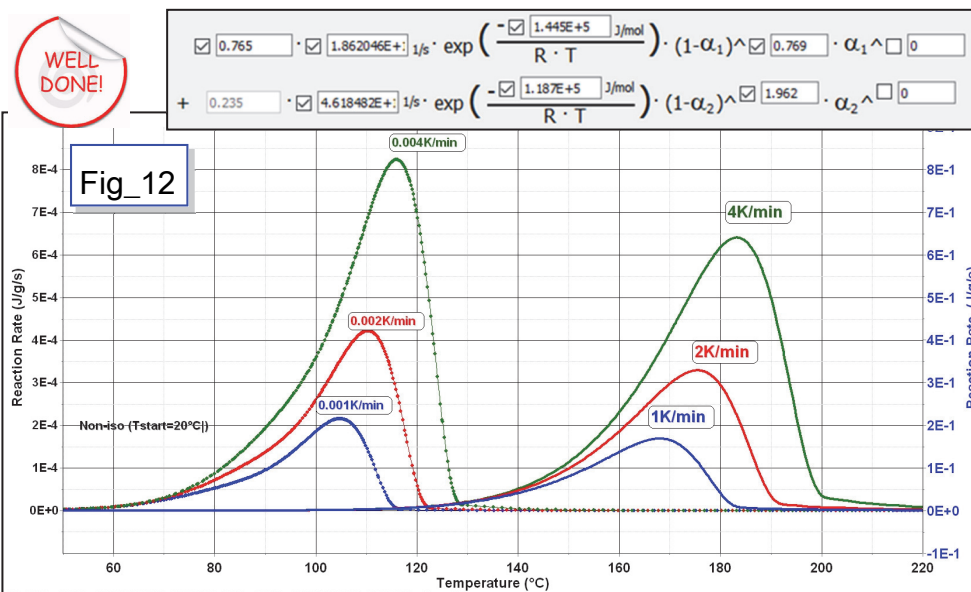
Fig\_11の解析結果はピーク分離することはないでグローバルピークを一括して解析したものです。このような解析が微分等価法ではむしろ一般的です。

Fig\_11 : グローバルピークから得られたKinetics\_parameterによる反応予測



Fig\_10とFig\_11の熱流感度は0.001K/min~0.004K/minの場合、1W/gスケールであり右側1, 2, 4K/minのスケールは1000W/gです。昇温速度が1/1000になると発熱速度も約1/1000になります。

Fig\_12 : 2ndピークのみModel\_Fittingで得られた反応式による反応予測



Fig\_12の化学反応式はReaction1とReaction2を加算したになっています。Reaction1のEa 145kJ/mol Reaction2のEa 118kJ/mol

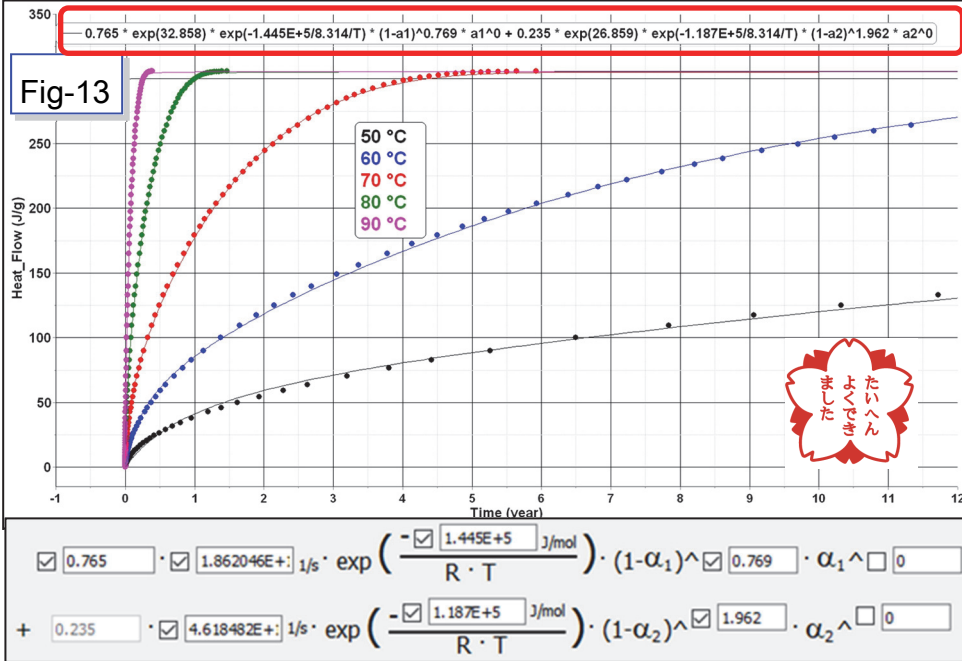
Fig\_05\_kinetics\_parameterと比較すると反応率0.2まで100~120kJ/mol、それ以降は140~145kJ/molとなっており、2つの反応式として回帰計算した方が良いと判断できます。

Fig\_10とFig\_12の予測結果が良く一致した理由はピーク分離した2ndピークが予測される化学反応モデル式とモデルフリーの予測結果とフィットしているからです



Technical Note テクニカルノート No.AKTS\_11R/4 2023-06-20

Title: DTBP+Toluene20wt%の分解反応をピーク分離して解析する。



反応モデル式を推定する場合、  
反応式 = 反応式1のみ  
反応式 = 反応式1 + 反応式2  
の2つ選択肢があります。

Fig\_13のModel\_fittingは  
Reaction1+Reaction2 を選択  
自動計算してNo.1に探索された  
反応式と曲線近似のフィットの度  
合いを示しています。

Fig\_14 の Model\_fittingは  
Reaction\_1\_onlyを選択して  
自動計算してNo.1に探索された  
反応式と曲線近似のフィット度  
合いを示しています。

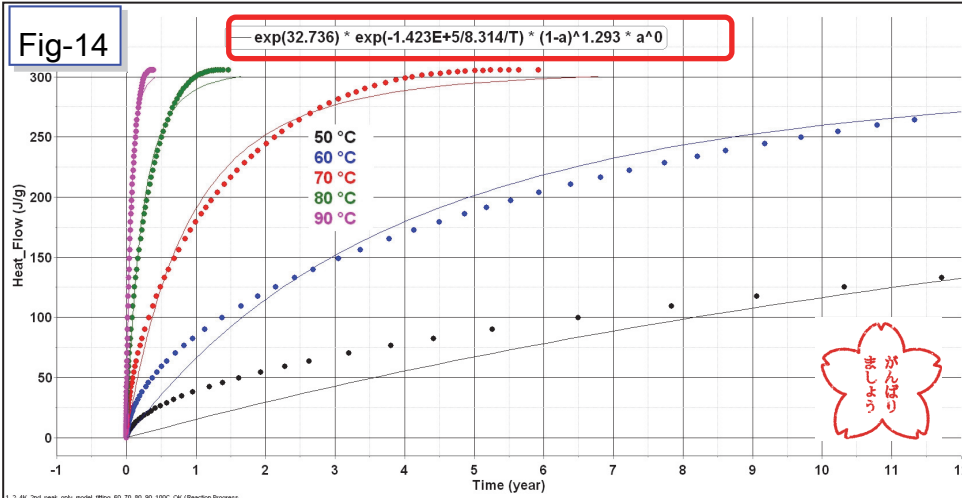
当初は2nd\_peakは反応式1の  
みで満足できる反応モデル式が得  
られると常識的に判断しました。  
しかし得られた反応モデル式を使っ  
て、実測データの1,2,4K/minと  
比較すると

Fig\_15に示すように悪くはないが  
予測曲線(破線データ)と実測デー  
タ(実線データ)が一致しません。  
Reaction1+Reaction2 モデル  
で再計算してFig\_13の反応モデ  
ル式が得られました。この2個の  
反応モデル式で実測データと比較  
すると予測データはほぼ完全に一  
致しました。

このようにFig\_13とFig\_14ではど  
ちらが正しいか？は反応モデル式  
を使って予測した曲線と実測デー  
タの曲線と比較することで判断が  
できます。

なおModel\_Fitting計算時間は  
数10分間必要ですが、最初から  
Reaction1+Reaction2 を選択  
して計算すればReaction1\_only  
を含めて順位付けされて反応モデ  
ル式が探索されます。

熱安全性評価のためにTMRや  
SADTを算出する場合、測定デー  
タをピーク分離して解析した場合に  
予測値が高めになります。  
このレポートはNo.AKTS\_12Rを  
参照してください。



Fig\_15 : Fig\_13とFig\_14で得られた反応モデルによる1,2,4K/minの予測

