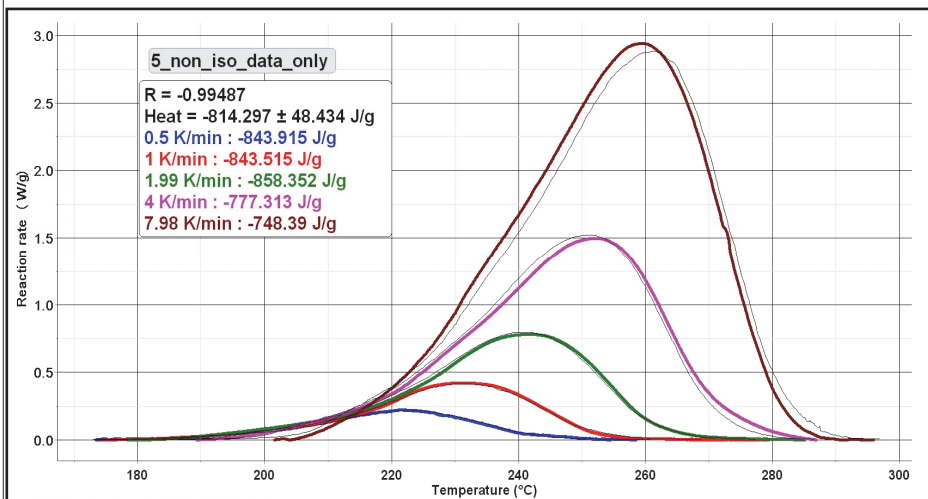


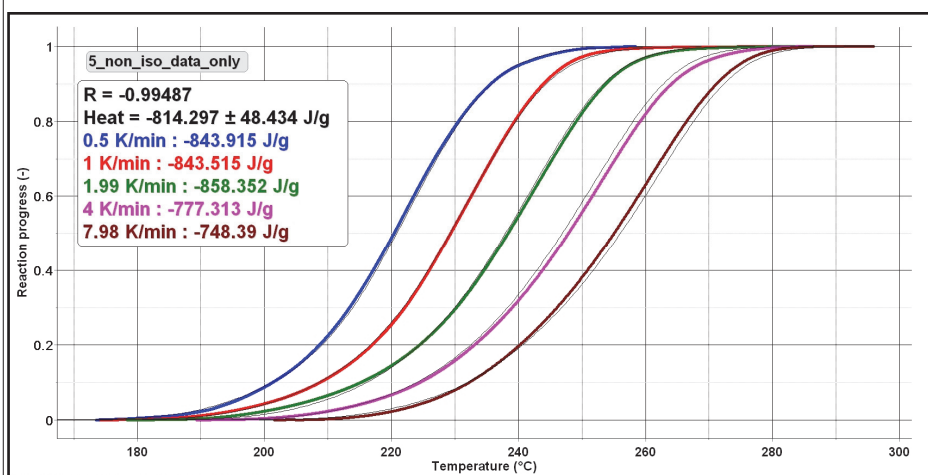
## Technical Note テクニカルノート No.AKTS\_05R/1 2023-06-15

## Title: 昇温測定データに等温測定データ (0K/min)を加える効用

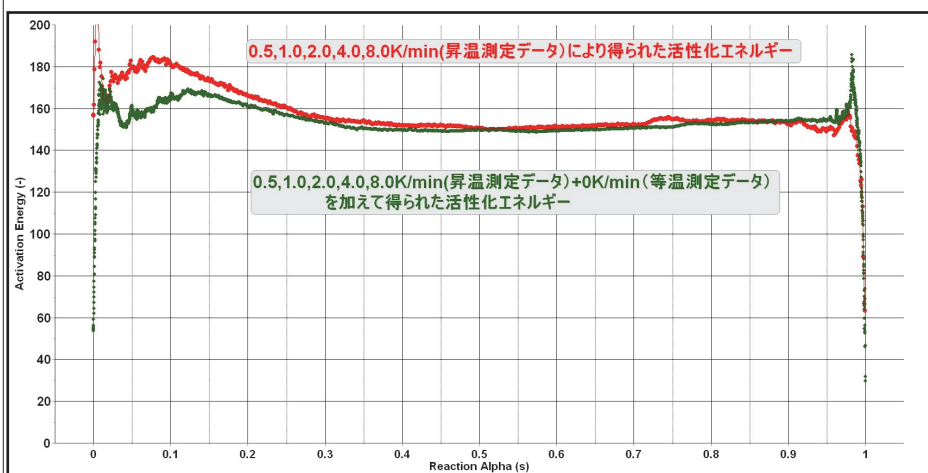
Fig\_01 : 5個の0.5~8K/minの昇温データのみによる反応速度曲線



Fig\_02 : 5個の0.5~8K/minの昇温データのみによる反応率曲線



Fig\_03 : 昇温データ5点のみと昇温データ点+等温データ1点による活性化エネルギーの差



0K/minデータの効用は一般的な0.5~8.0K/minのデータでは最小速度と最大速度の比が  $8.0/0.5 = 16$  です。0K/minが加わることでその比は  $8.0/0 = \text{無限大} \infty$  となり、非常に広い Window幅で反応速度をフローアップするからです。

テクニカルノートAKTS\_05Rの目的は等温測定データを加えることにより熱危険性予測の精度が改善されることです。

同じくAKTS\_06R\_06では測定サンプルが自触媒反応を示す場合、等温測定データ(0K/min)を1点のみ加えることにより予測精度が向上することを紹介しています。

それではn次反応の場合には、等温測定データを加えることで熱安全性評価に影響があるのでしょうか？

Fig\_01、02は測定サンプルがn次反応を示す測定例です。Fig\_01の各曲線はDSC曲線を規格化したものと言えます。

Fig\_02は昇温速度が2倍の比率で0.5,1,2,4,8K/minと増加させると各反応率曲線が昇温速度順に等間隔に並びます。

5個の各昇温データは精度も高く、測定データと反応速度論解析結果の平均相関係数Rは0.99487となっています。

Fig\_03は解析結果で**赤色曲線は5個の昇温測定データのみ**で算出された活性化エネルギーです。

これでなんら問題はなさそうですが、念のため5個の昇温データに1個の等温データを加えて算出されたのが**緑色曲線**です。

この事例のようにほぼn次反応を有するような測定サンプルでも等温データを1点加えると  $\alpha = 0.15$  の低反応率領域の活性化エネルギーが影響を受けていることがわかります。

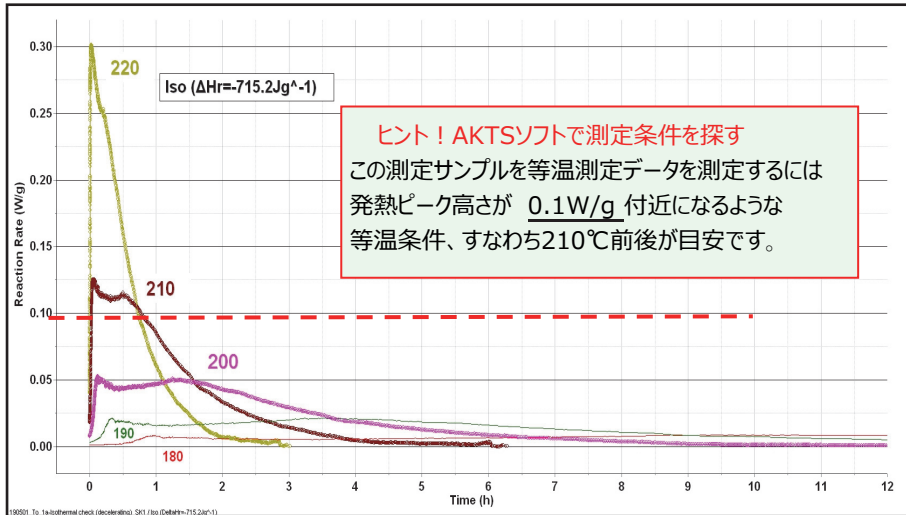
反応初期の活性化エネルギーが低下すれば、TMRad24hなど安全指標値が変化します。

結果として等温データを加えることによりTMRad24h値が安全サイドに判定されることになります。



Technical Note テクニカルノート No.AKTS\_05R/2 2023-06-15

Fig\_04 : DSC測定の等温条件は等温シミュレーションで求めます。



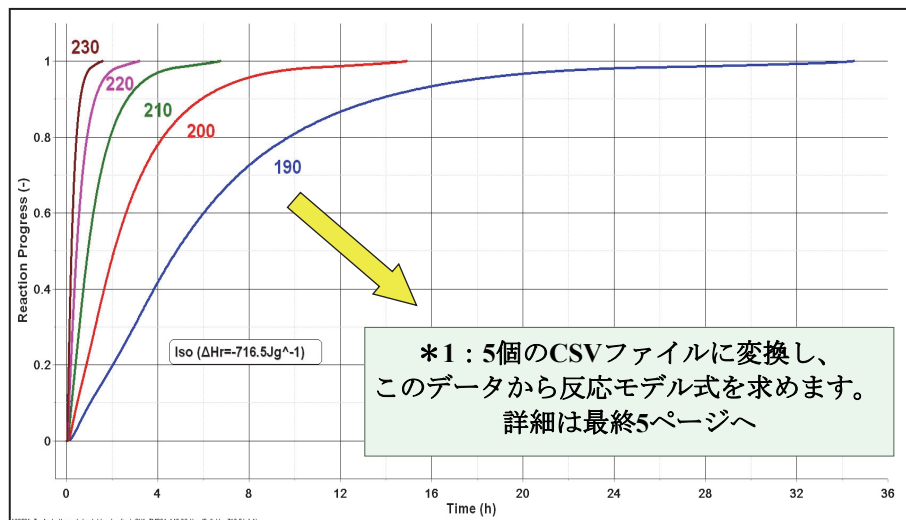
等温測定データが予測精度の向上に  
効用あるなら等温データは何℃で等温保  
持測定したら良いのでしょうか？

Fig\_04は昇温データの解析結果から  
180,190,200,2210,220℃等温条  
件における発熱速度、即ちDSC曲線を  
予測したものです。

一般のDSC機器で等温測定する場合、  
発熱ピークが0.1W/g程度は問題なく測  
定できます。

Fig\_04の赤破線が熱流検出感度が  
0.1W/gレベルです。等温条件を210、  
あるいは220℃に設定すれば等温測定  
データが得られることがわかります。

Fig\_05 : 等温条件における反応率 vs 時間軸で表示



この事例のような発熱反応を示すのが  
**n次反応**の特徴です。

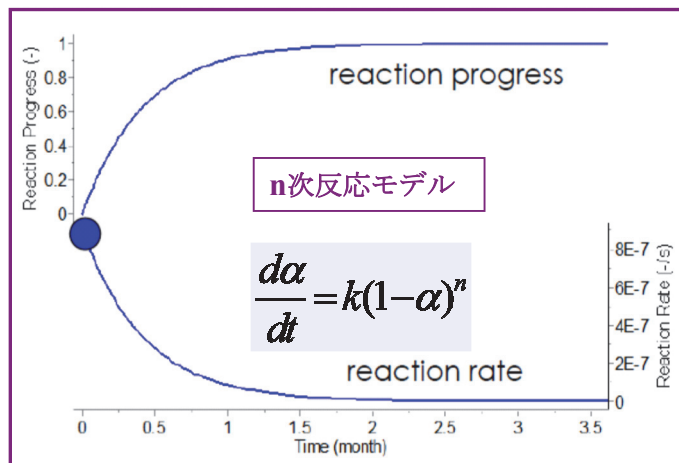
ただしこの反応は純粋なn次反応に加え  
て、自触媒反応がわずかに混在してい  
るようです。

Fig\_05は同じく等温条件における反応  
率曲線です。反応開始時点から反応率  
曲線が逆比例で反応が終結しています。

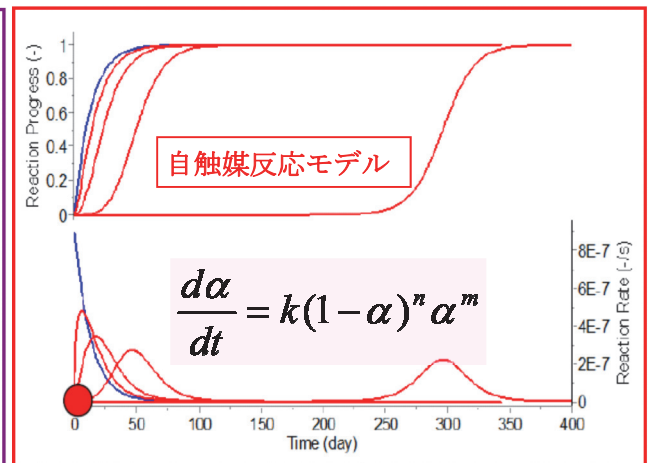
n次反応は等温条件のDSC曲線は  
Fig\_06のようになります。

自触媒反応モデルでは等温条件で表示  
した時、Fig\_07のような形状になること  
を視覚で覚えておけば、AKTSソフトでさ  
まざまな測定データを解析するときに役立  
ちます。

Fig\_06 : n次反応モデルの反応率曲線と反応速度曲線



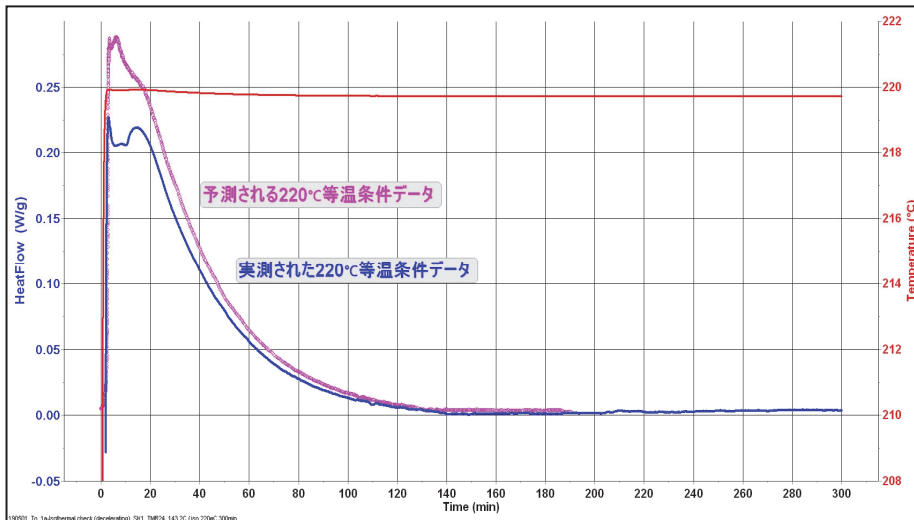
Fig\_07 : 自触媒反応の反応率曲線と反応速度曲線



\*1この事例の反応モデル式はn次モデルと自触媒反応モデルが混在しているものと予測されます。この反応はどのような反応式でしょう？  
Fig\_05の反応率曲線からAKTS/TKsdの機能（寿命推定）は統計手法も織り込んだ測定データのFitting機能で残差が最小となるよ  
うな反応モデルを探索し、反応次数のn,mを求めることができます。

Technical Note テクニカルノート No.AKTS\_05R/3 2023-06-15

Fig\_08 : 220°C等温条件による予測データと実測データの比較



Fig\_08はFig\_04のヒントに従って等温条件220°Cで実測したDSCデータです。

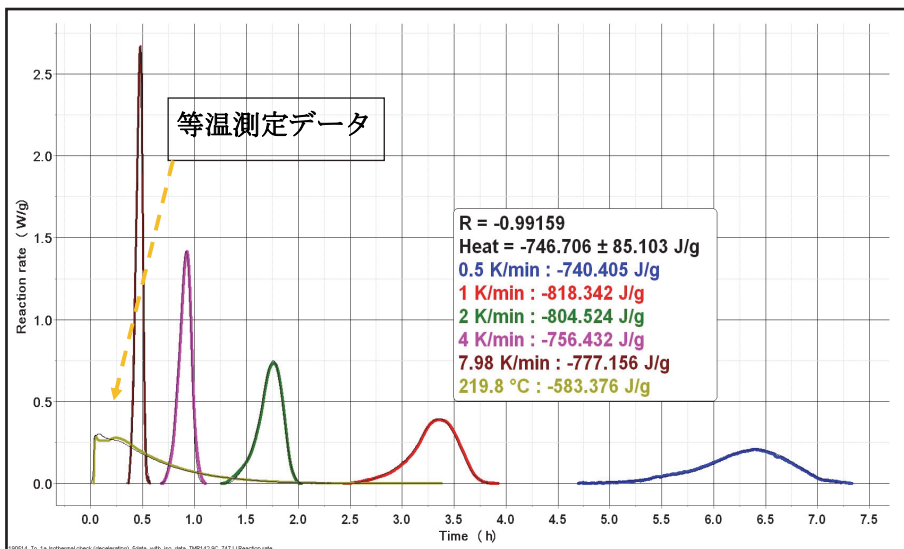
**予測される等温データと実測された等温データ**が

ほぼ一致しています。

ただし実測データの発熱量が約6%低いことや、実測データや予測データにはともに第1ピークの後に自触媒反応のような第2ピークがあることが判ります。

検証データでも表現できる等温測定データが得られたので、この“0K/min”データと他の昇温データ5個を加えて6個の測定データから再度反応解析を行います。

Fig\_09 : 昇温データ + 等温データによる解析\_発熱速度曲線



Fig\_01のように昇温データだけの場合は温度軸で表示します。

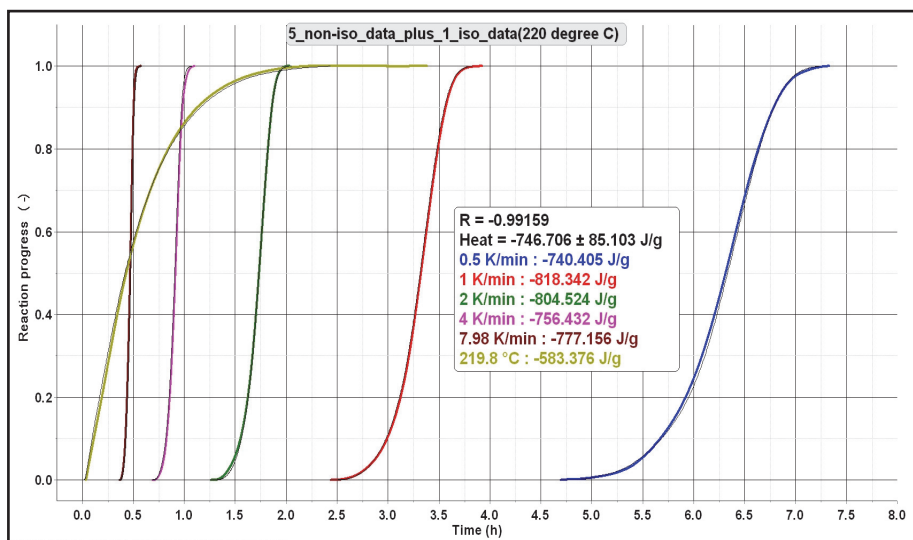
等温データは Fig\_09のように時間軸で表示すると、昇温と等温の測定データの違いが良く理解できます。



等温データは低い発熱速度の部分測定することになるので、DSCの最高感度付近で測定することになります。

DSCの熱量感度校正は昇温測定がベースになっているため発熱量が低く検出される傾向があります。今回の等温データでは8%低くなっています。

Fig\_10 : 昇温データ + 等温データによる解析\_反応率曲線



昇温データ + 等温データの解析昇温Windowと等温Windowと多面的に反応を捕らえているといえるでしょう。

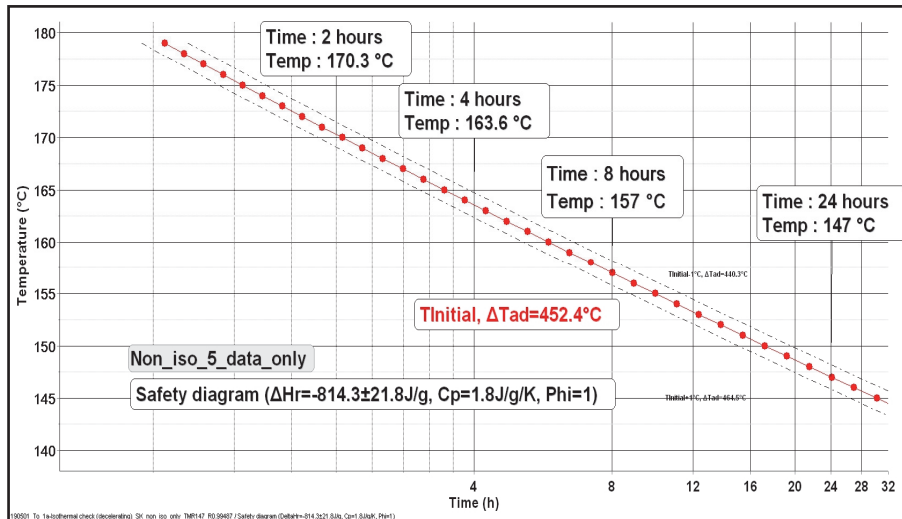
テクニカルノートAKTS\_06Rは自触媒反応の測定サンプルです。

自触媒反応データと“ほぼn次反応データ”を比較すると、自触媒反応の方が等温測定データが比較的容易に行うことができ、かつ等温データを加えるメリットが大きいです。

注：自触媒反応は等温条件では誘導時間を持つ発熱ピークがあるので、DSCにとって苦手の等温測定であっても、鋭い発熱ピークが得られるからです。

Technical Note テクニカルノート No.AKTS\_05R/4 2023-06-15

Fig\_09 : TMRad2,4,8,24hの算出例



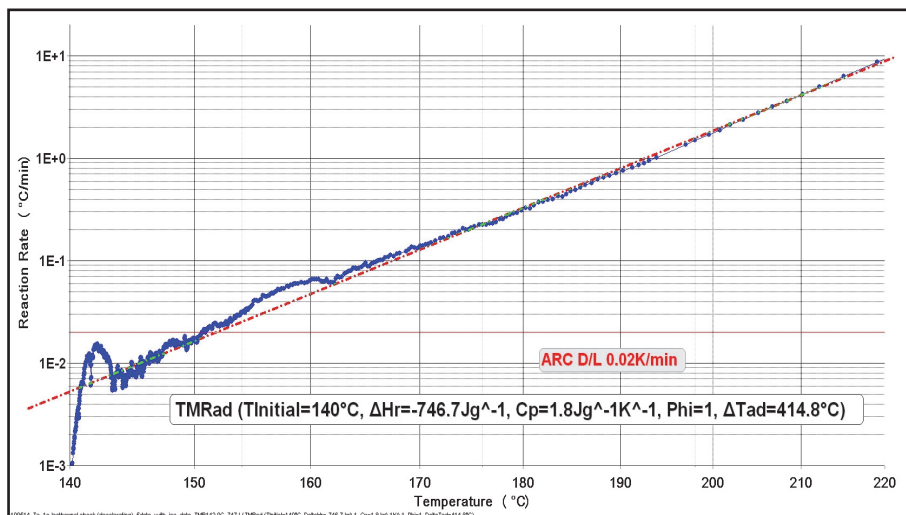
昇温データ5点と等温データ1点で再解析した結果が1ページFig\_03の緑色曲線です。緑色曲線は低反応率領域で活性化エネルギーが赤色曲線より低い値になっています。

Fig\_09は昇温測定データ5点のみで算出したSafety Diagramです。

TMR値で等温データ有無の効果を比較すると等温データを加えることでわずかな値ですが安全サイドの値となります。

Table\_1 : 算出されたTMR値の比較  
Fig\_10は昇温5点+等温1点測定データから算出したARCデータはΦ = 1に補正し、Cp値を1.8J/gK としました。DSCデータの発熱量とCp値から断熱温度上昇幅414°Cとなります。

Fig\_10 : ARCデータシミュレーション φ=1

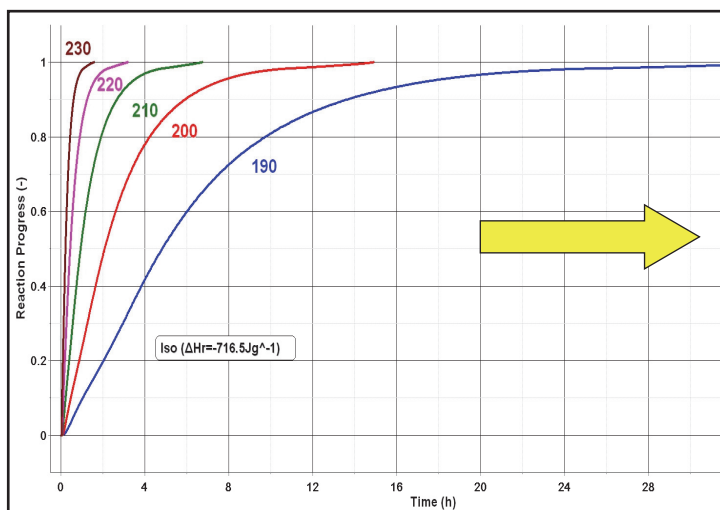


測定サンプルがn次反応を示す場合、ARC曲線は赤破線(直線)にフィットします。

自触媒反応のARC曲線例はテクニカルノートNo.AKTS\_06Rの6ページを参照してください。

TMR値	昇温データ 5点のみ	昇温+等温 6点
2h	170.3	169.3
4h	163.6	161.6
8h	157.0	154.2
24h	147.0	142.9

Fig\_11 : 反応率曲線から反応モデル式を推定は非連続データモード (寿命推定モード) で解析可能です。



Fig\_05の反応率曲線データをCSVファイルに変換し、改めてAKTS/TKsdの“非連続データ”モードで読み込むことにより反応モデル式を探索し、決定することができます。

別名“寿命推定モード”あるいは、AIC法\_BIC法モード と呼称します。

測定データは加速試験による化学変化量、物性値変化量などが対象です。

DSCの昇温データ、等温データも短時間で実施する一種の加速試験と云えます。通常の加速試験データの時間軸は数日間、数週間、数ヶ月となります。

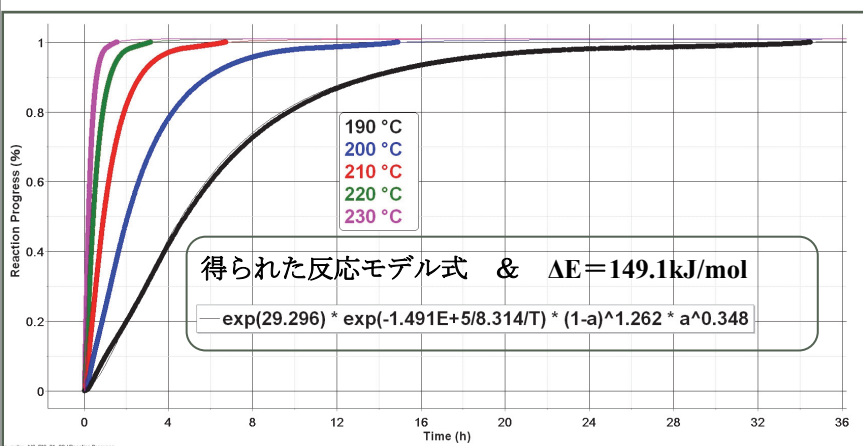
対応可能な反応式は1step または 2stepの反応モデル式に限定されています。

Technical Note テクニカルノート No.AKTS\_05R/5 2023-06-15

Fig\_11 : 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...	Yint (%)	Yend (%)	Ratio v1
66	84.749	99.999	4	8105	1.009	1.491E+5	29.296	1.262	0.348	-	-	-	-	-	1E-10*	0*	1.01*	-
53	10.06	1.469E-3	6	8105	1.009	2.279E+5	36.422	0*	0*	1.492E+5	29.303	1.26	0.348	-	1E-10*	0*	1.01*	-
54	5.191	8.438E-6	7	8105	1.009	1.673E+5	16.962	0*	0.488	1.492E+5	29.301	1.262	0.348	-	1E-10*	0*	1.01*	-
7	0E+0	0E+0	5	8105	108.141	1.1E+5	18.421	1*	0*	1.1E+5	18.421	1*	0*	-	1E-10*	0*	1.01*	0.5
1	0E+0	0E+0	5	8105	6.195	1.473E+5	27.994	0*	0*	1.509E+5	27.899	0*	0*	-	1E-10*	0*	1.01*	0.657
2	0E+0	0E+0	5	8105	5.463	1.506E+5	28.645	1*	0*	1.467E+5	27.706	0*	0*	-	1E-10*	0*	1.01*	0.439

Fig\_11 : 探索順位第1位の反応式は1段階反応で  $(1-\alpha)^n \alpha^m$



この反応は純粋なn次式ではなくn次の次数が1.262と自触媒反応成分としてm=0.348が積算されます。この反応式の $\Delta E$ 活性化エネルギーは**149kJ/mol**と計算されています。

AKTSのDifferential\_iso\_convertional法はFig\_03に示すように反応初期で最大**165kJ/mol** その後は**150kJ/mol**を示しており、ほぼ一致しています。

Fig\_13はm=0とした純粋なn=1.282次式の反応速度曲線です。

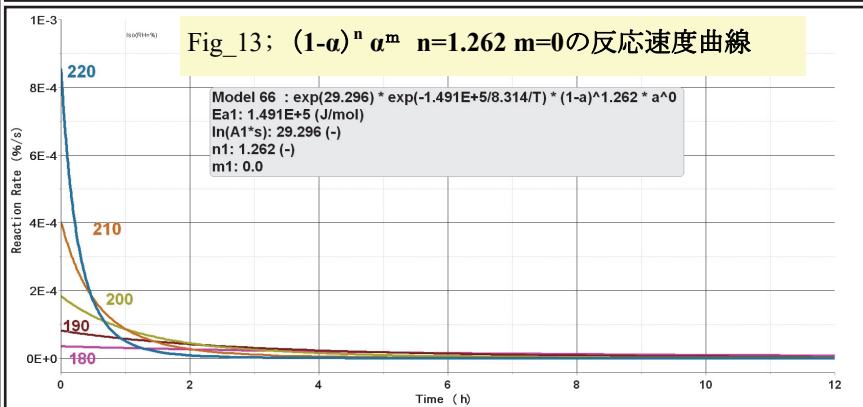
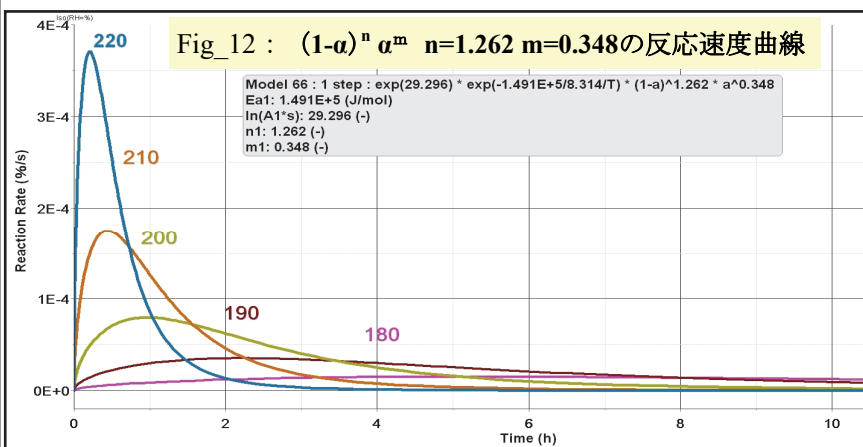
しかし純粋なn次式の場合はDSCによる等温測定データを高精度で測定することは困難です。その理由としてDSCが等温状態になりDSC信号が安定化するまでの間は測定不可能な時間ですが、n次反応は最初が最も発熱速度が大きく、反応速度は指数関数的に減衰してしまうからです。

一般の測定サンプルは今回の測定サンプルのように純粋なn次式ではないので、DSC等温データが入手可能です。

Fig\_12はm=0.348の自触媒反応成分を含む場合の反応速度曲線です。

Fig\_12とFig\_13で純粋なn次反応とわずかな自触媒成分が含まれる反応の違いを比較できます。

この機能は寿命推定に関連するシンプルな劣化反応に対して使用することができます。



テクニカルノートNo.AKTS\_05とAKTS\_06は2019年当時にAKTSと一緒に開催したセミナーの要旨をまとめたものです。AKTSソフトウェアの最も基本的な機能を紹介しています。HPの更新と事務所の移転に伴い、内容の一部を再編集して再発行しました。