

OMNICAL

Thermal Analysis Instruments

pDSC II

Pressure Tracking DSC

圧力同時測定DSC

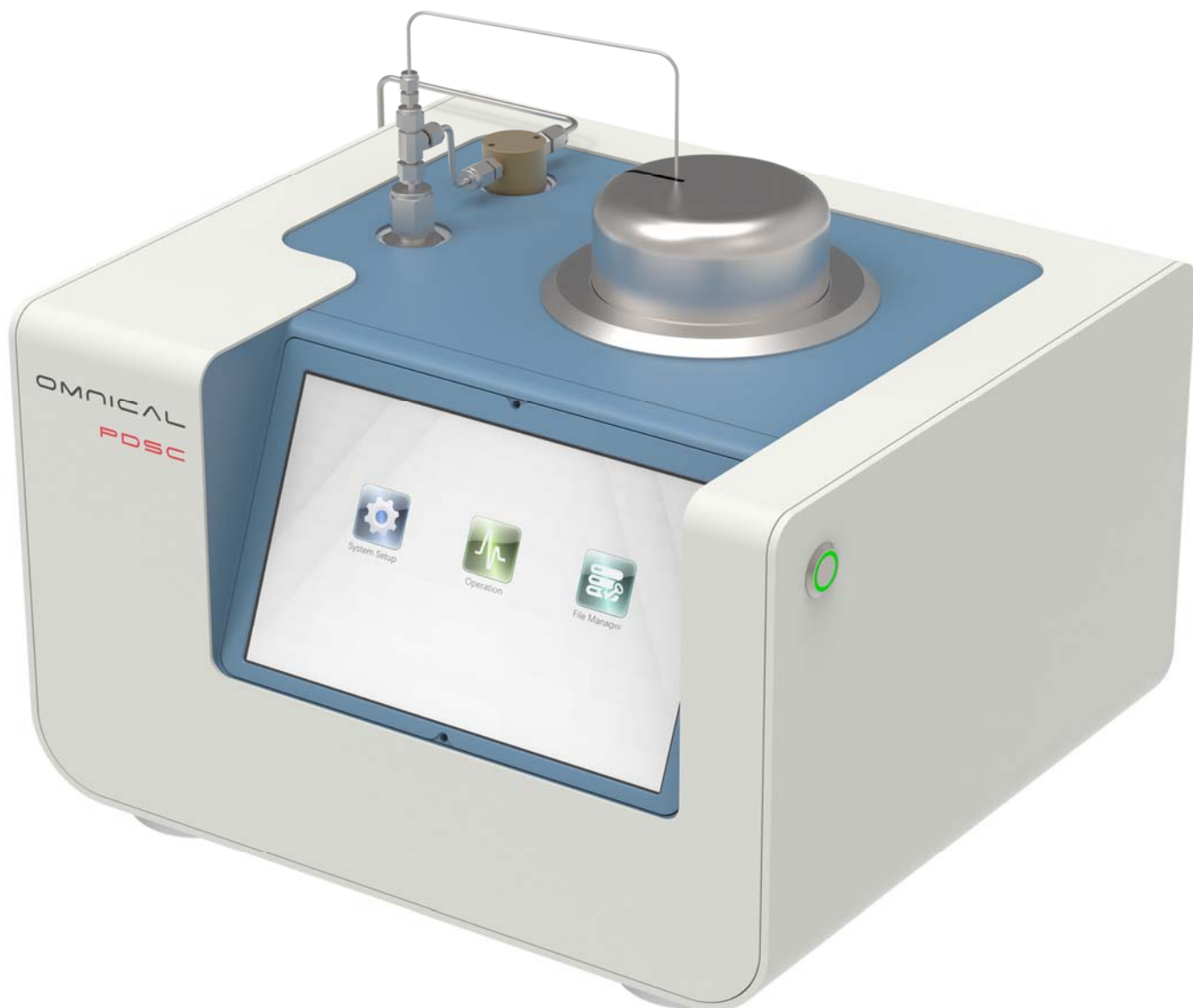


Photo1: p DSC II 測定本体部

p DSC II は熱危険性評価の最初のスクリーニングテストを目的として設計されたDSCです。
pDSC II は制御システムのWindows10化および各仕様をブラッシュアップして登場しました。
μLサイズのDSCに比べて、1000倍のmLサイズでDSC信号と圧力信号を同時測定します。

- 1) 反応開始オンセット温度
- 2) 反応による圧力上昇速度と圧力値
- 3) 反応による発熱速度と総発熱量

を400℃・40MPaまで測定します。

AKTS/TK_TSソフトウェアを使用により、さらに高度な熱危険性評価が可能になります。

目次

- p DSC II の特長 2
- p DSC II データの応用例 3~6
AKTS/TK_TSによる解析例
- p DSC II 用アクセサリー 7
解析ソフトウェア

Palmetrics

mLサイズDSCとは

化学物質の熱危険性評価の第一歩はDSCによるスクリーニングテストです。数mgの少量サンプルで短時間に測定可能なためよく普及しています。この測定はSealed Cell(密閉容器)を使うのでSC-DSC法と呼ばれ、密封雰囲気中で熱分解反応を測定します。密閉容器の耐圧仕様は5~10MPaです。



一方、化学物質の熱暴走反応は発熱反応だけでなく、圧力上昇による大きな破壊力も注目する必要があります。しかしμLサイズの耐圧容器内部の圧力を測定することは不可能です。そのため熱量信号と圧力を同時測定するにはARCやC80のような10~20mLの耐圧容器を使う必要がありました。μL-DSCとmL-DSCの間に位置するDSCとして開発されたのがpDSC IIです。

新しいpDSC IIは容器サイズが旧pDSCに比較して大幅にスリム化され、その結果、パルメトリクス製耐圧容器とほぼ同じサイズになりました。

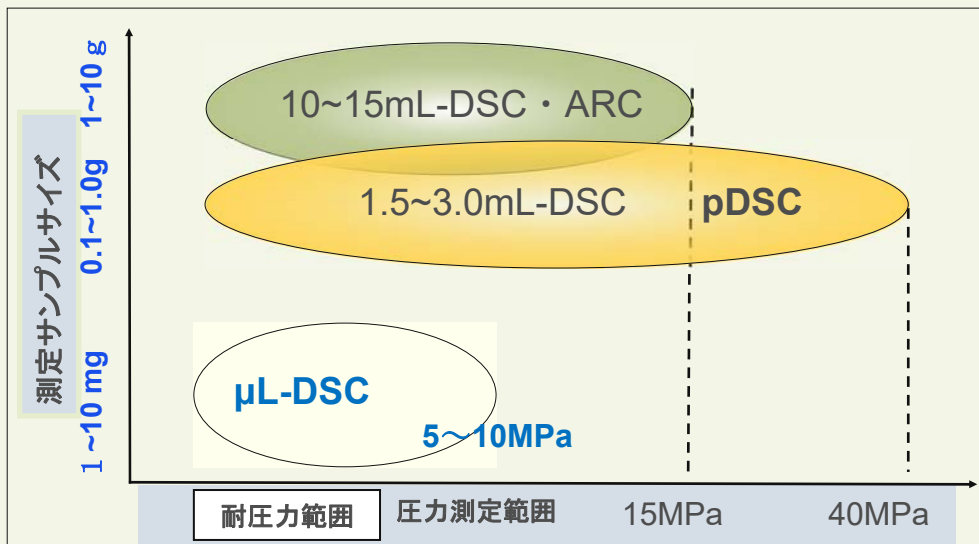


Fig-01: pDSC IIの測定守備範囲

DSC密閉容器内部に充填された1g以下の少量サンプルで圧力測定するための示差走査熱量計がpDSC IIです。DSC信号と圧力信号を同時に追跡・記録します。

熱量と圧力同時測定のメリット

熱分析の代表的な同時分析装置と云えばTG-DTAがあります。開放雰囲気中の熱分解による発熱反応をDTA信号で、分解ガス発生による熱重量減少をTG信号で測定します。

pDSC IIは、密閉雰囲気中の熱分解による発熱反応をDSC信号と分解ガス発生による圧力変化を圧力センサで同時測定します。

Fig-02はpDSC II用3mL標準耐圧容器に測定サンプルのDTBP100%・200mgを密閉空気雰囲気中で測定したデータです。青色曲線の発熱速度(mW)と薄緑色曲線の圧力変化速度(MPa/min)が一致し、発熱反応と分解ガス発生が同期しています。

圧力信号はDSC信号のように熱的遅れがないため、圧力速度ピーク温度はDSCピークよりも低くなります。DSC信号の熱的遅れを改善するには圧力信号ピークとDSC発熱ピークが一致するように時定数補正をすることができます。

pDSC II圧力同時測定のメリットを示す興味深い測定データ(赤破線枠内)を紹介します。DTBPの初期発熱開始付近(105~125℃)の小さな発熱ピークと圧力発生速度が減少するピークが同期しています。これはDTBPの空気雰囲気による酸化現象がDSCに発熱ピークと酸素消費による圧力上昇速度の減少が同時に起きていることを示しています。

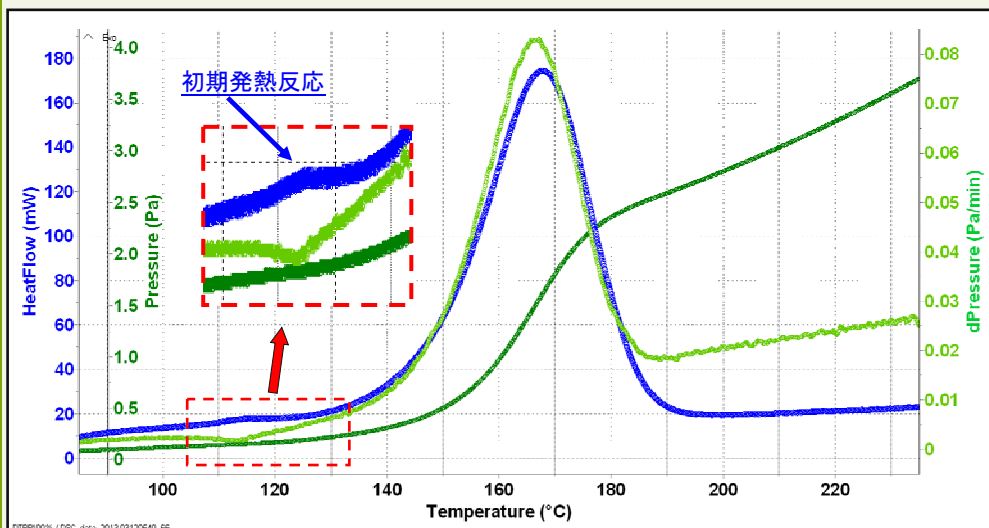


Fig-02: DTBP100%のpDSCによるDSC/圧力同時測定データ

pDSC II によるDTBP/Toluene15%の解析例

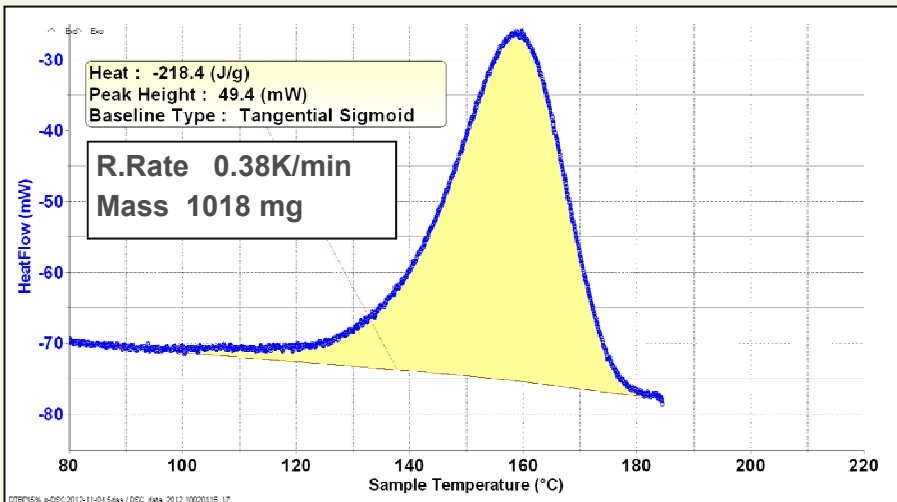


Fig-03: Heating Rate 0.38K/min

Fig-03からFig-05のDSCデータは総発熱量は同じでもオンセット温度やピーク温度が昇温速度によって系統的に変化します。AKTS/Thermokineticsソフトウェアは昇温速度の異なる3~5個の測定データからフリードマン法(Differential iso-conversional法)を使って反応速度論解析により活性化エネルギーなどの反応パラメータを求めます。

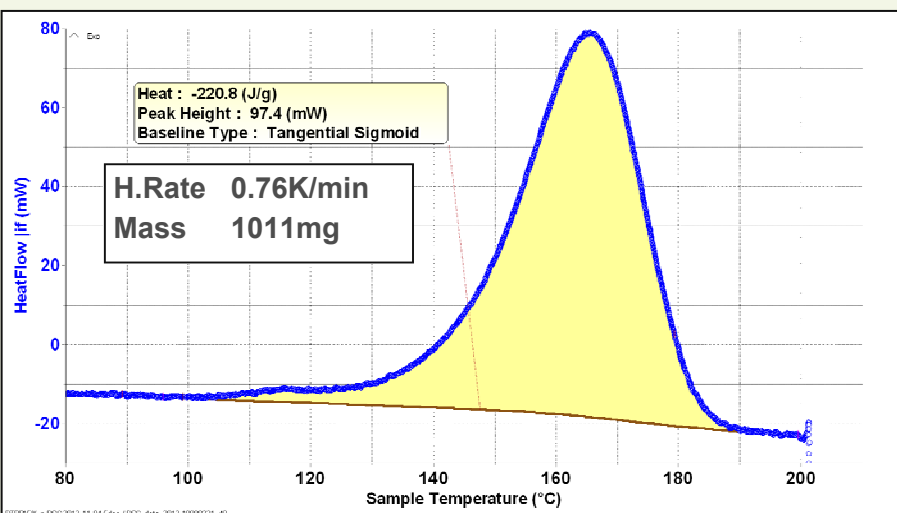


Fig-04: Heating Rate 0.76K/min

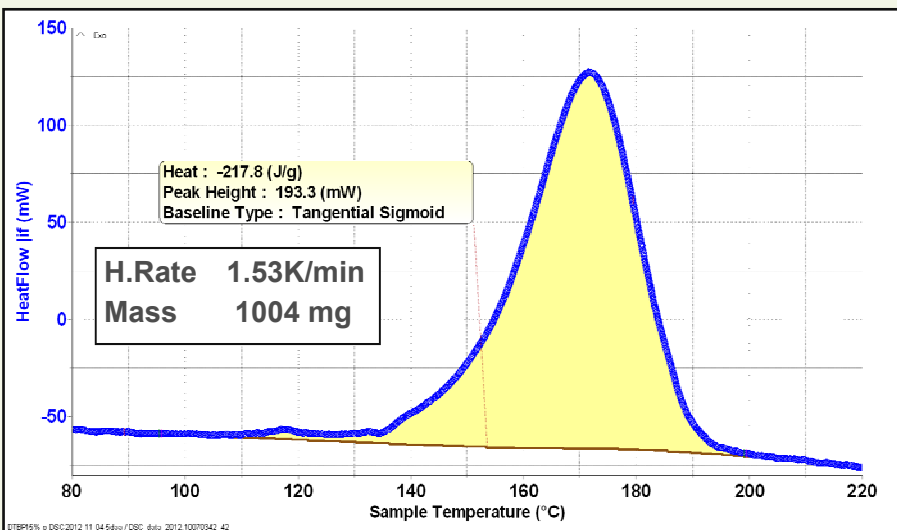


Fig-05: Heating Rate 1.53K/min

pDSC II 昇温測定データからAKTSソフトウェアを使って熱危険性評価をした事例を紹介します。測定試料はDTBP/トルエン15wt%溶液、サンプル量は約1グラム、試料容器はSUS標準容器(15MPa・250°C)を使用しました。0.2~1.6K/minの昇温速度の測定データ5個について、6ステップの解析を経てシミュレーションを行います。

第1ステップ

複数のDSC発熱反応曲線の
手動計算によるピーク積分実施



第2ステップ

ピーク積分曲線の1st最適化計算
によるDSCベースラインの確定



第3ステップ

1回目のKinetics計算実行



第4ステップ

初期反応に注目してKinetics
計算結果を更に2nd最適化計算



第5ステップ

活性化エネルギー、前指数因子の
Kineticsパラメータが算出される



第6ステップ

Kineticsパラメータによる
熱危険性評価シミュレーション

各測定データの発熱量を表-1に示します。

昇温速度 K/min	発熱量 J/g	Fig-No
0.19	-226.2	
0.38	-218.4	Fig-02
0.76	-220.7	Fig-03
0.76	-209.2	
1.53	-217.9	Fig-04
平均値	-218.5	R=0.99682

表-1

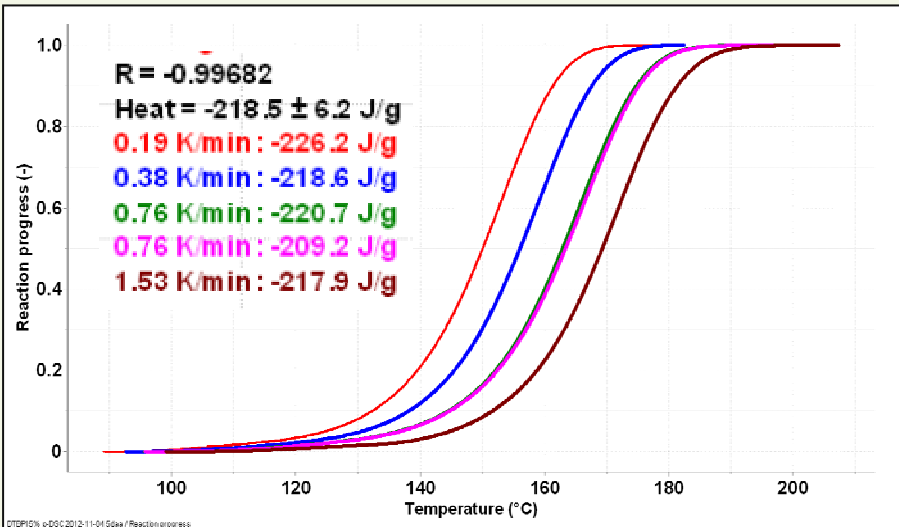


Fig-06 : 反応率曲線

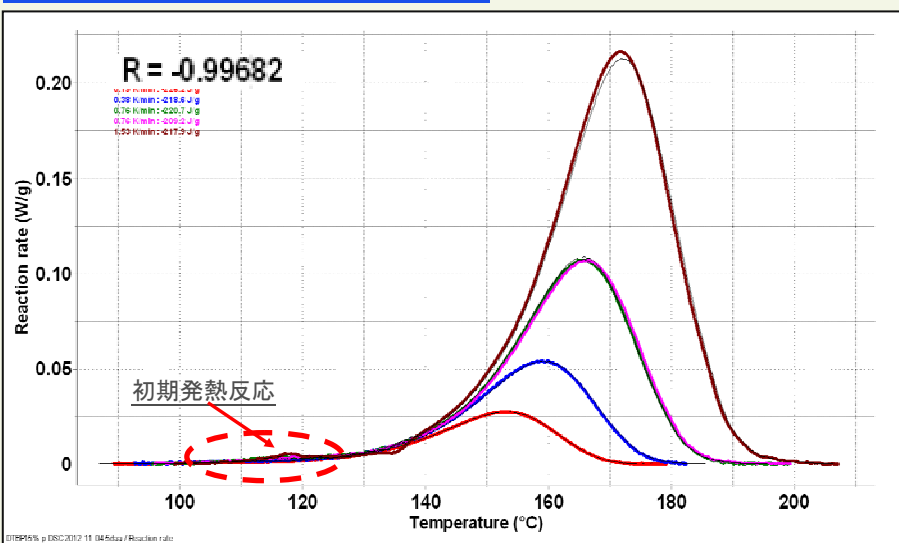


Fig-07 : 反応速度曲線 (最適化DSC曲線)

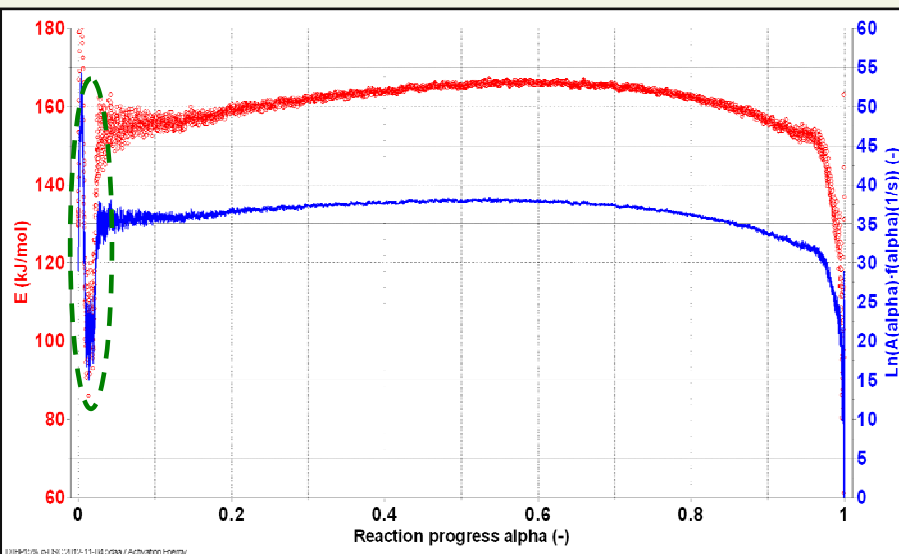


Fig-08 : 活性化エネルギーと前頻度因子

活性化エネルギーは分解率が5～95%の範囲で155～165kJ/molとほぼ一定値であり、単一反応と予測されます。Fig-07で示した初期発熱反応は反応率0～5%の範囲で起きています。またFig-02の初期発熱反応も同じ現象と推定されます。詳細な資料は別途テクニカル・ノートpDSC-01を参照下さい。

DSCベースラインの恣意性

DSCデータはピーク積分する範囲でベースラインが変動し、DSCベースラインをどのように判断するかで解析結果が左右されます。従来のデータ解析ではオペレータの恣意的な判断に一任されていました。AKTSソフトウェアは恣意的な判断ができるだけ、少なくなるように2種類の最適化計算をします。

2つの最適化計算

第1回目の最適化計算はDSCデータ間の平均相関係数のR値が-0.99近くなるようにそれぞれのDSCベースラインを微調整します。こうして得られたベースライン補正後のDSCデータから、フリードマン法により反応速度論解析を行い、反応速度論パラメータを算出します。

第2回目の最適化計算は得られた反応率シミュレーション曲線の反応開始点付近の発熱速度(反応速度)について最適化計算をします。この最適化計算によりpDSC IIの熱流検出感度を実質的に高感度測定を付与することになります。

Fig-06,07の最適計算した結果の黒色曲線が実測データ(カラー曲線)と重なり一致していることから、pDSC II測定データの精度は十分に高いと判断することができます。

昇温速度と測定サンプル量

pDSC IIは μ L-DSCの数100倍の試料量を扱うので測定サンプルのサンプリングに伴うパラッキ誤差がありません。昇温速度範囲は0.1～2.0K/min、昇温速度の最小、最大値の幅は1桁以上あればOKです。

pDSC IIの場合は測定サンプルがグラムスケールと多いために昇温速度はグラム0.2～1.6K/minとします。高エネルギー物質のように発熱量が1000J/g以上の場合には測定サンプル量は200～300mg程度とします。Fig-02のDTBP100%(発熱量1260J/g文献値)の測定例では測定サンプル量は200mg、圧力は4MPaまで上昇しています。

pDSC II耐圧容器は0MPa,25MPa,40MPaが測定目的に応じて選択できます。



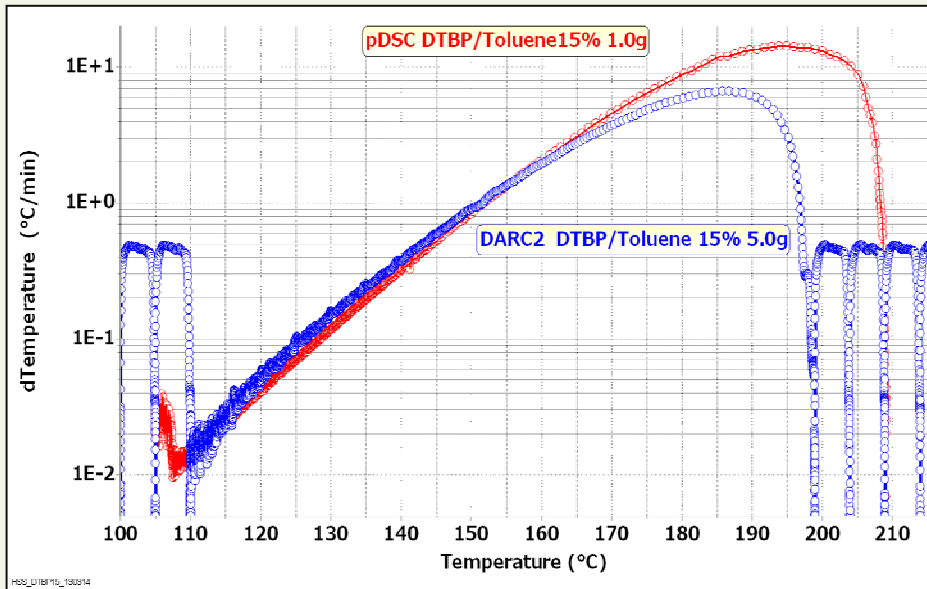


Fig-09 : 反応速度曲線（最適化DSC曲線）

pDSC II データから得られたARC曲線は105°C付近でDTBPの空気による酸化発熱反応のため0.02K/minを越えたのち自己発熱速度が低下し、再び113°Cで0.02K/minとなるのは113°Cです。DARCでは0.02K/minとなる発熱開始onset温度は110°Cでした。

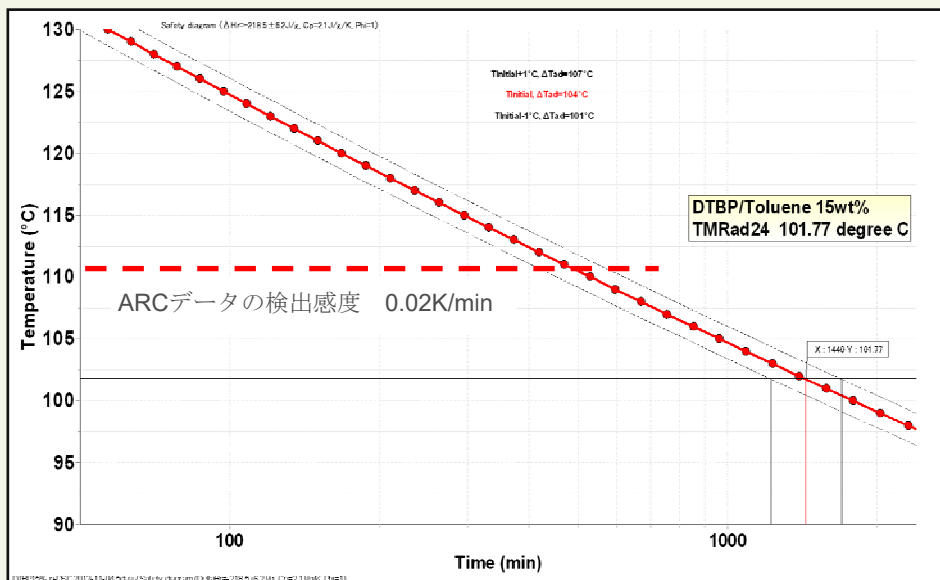


Fig-10 : pDSC IIデータからTMRad 24を算出

TMRad24はFig-10のグラフ上で時間軸1440min (24h)の位置の温度指示値です。



Photo-3: 熱慣性係数 $\phi=1$ で測定可能なDARC OmniCal社

Fig-10の赤色曲線はpDSC II データからARCデータ(熱慣性係数 $\phi=1.0$)に変換した予測データです。青色曲線は熱慣性係数 $\phi=1.0$ で測定可能なDARC ; OmniCal社の実測データです。表-2は pDSCとDARCの実測値の結果を比較したものです。

	pDSC	DARC
onset	105°C	110°C
最大昇温速度	15~16 K/min	7 K/min
断熱温度上昇幅	103°C	87°C
TMRad 24	101.7°C	102.7°C
発熱量 ΔH (J/g)	218~219	174
DTBP 重量換算	1450J/g	1160J/g

表-2

総発熱量の計算はCp値を2.0J/(g K)として計算しました。

pDSC II とDARC(断熱加速加速度熱量計)の測定結果を比較するとTMR24値は101.8~102.7°C、オンセット値は105°C~110°Cと双方ともほぼ同じ温度になります。総発熱量についてはpDSC II の発熱量がDARCの発熱量の20%増になります。一般的にDSCによる発熱量はARC測定の発熱量よりも10~30%ほど大きくなるのが知られています。

熱危険性評価の基本的な考え方から言えば、pDSC II の発熱量を採用すれば“より安全サイド”に危険性を予測することになります。

pDSC II は測定サンプルから発生した熱が熱流センサを経由してヒートシンクへ移動するときの熱流を計測します。一方、断熱熱量計のDARCでは測定サンプルから発生熱がすべて蓄積され、断熱温度上昇します。DARCで得られる断熱温度上昇幅 ΔT に測定サンプルの比熱Cpを積算して発熱量が求められます。Fig10のpDSC II データからTMRad24を算出するとき、測定サンプルの比熱Cp値が必要です。pDSC II、DARCデータを解析するときはいずれも測定サンプルの比熱Cpが必要になります。Cp値はpDSCで測定することができます。→Fig-12

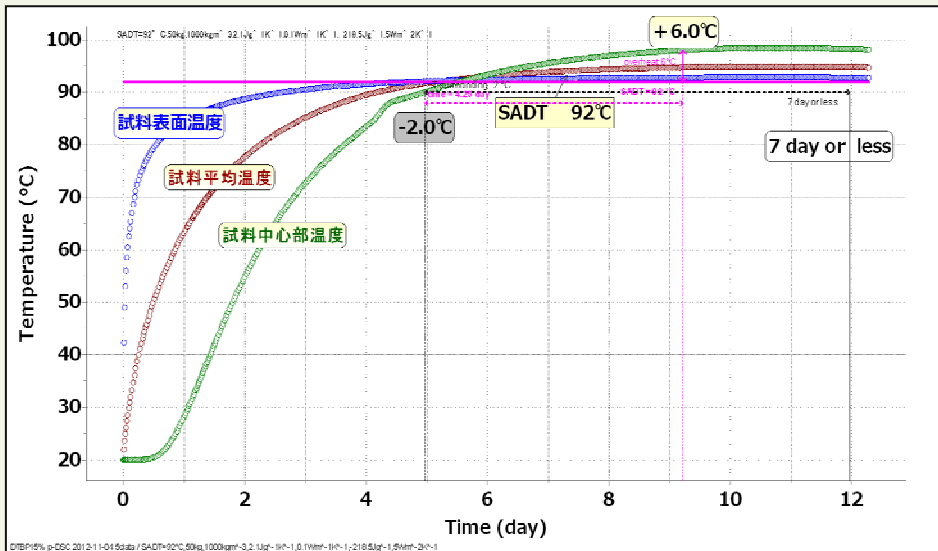


Fig-11 : 反応速度曲線 (最適化DSC曲線)

DTBP/トルエンの熱伝導率を0.1W/mKと仮定するとSADT予測値は92°Cとなります。

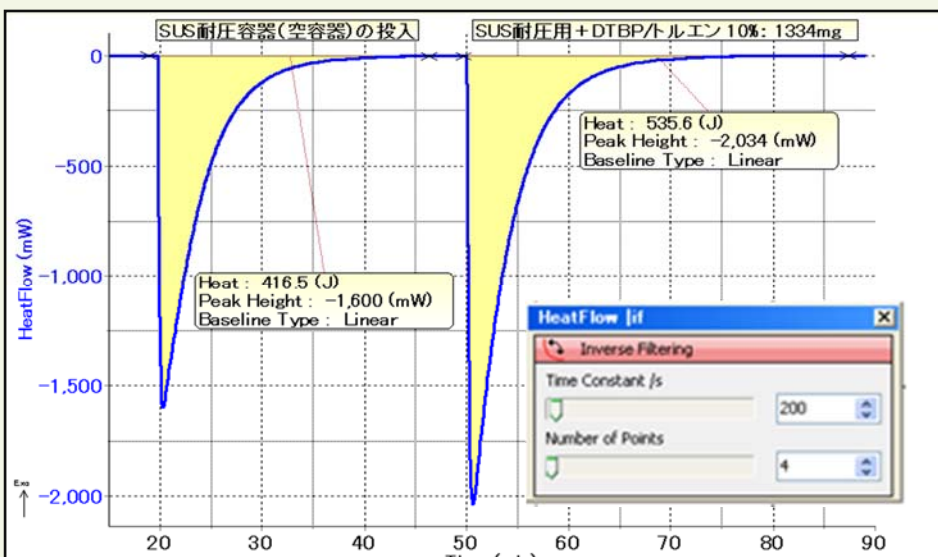


Fig-12 : pDSCによる比熱Cp値の測定

詳細な説明はテクニカル・ノート pDSC-04,05を参照してください。

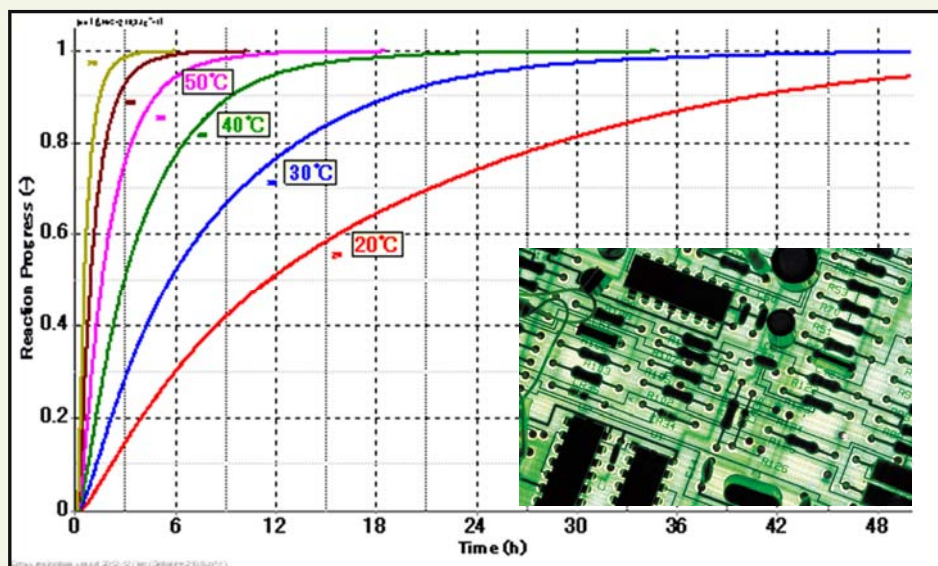


Fig-13 : pDSCによる熱硬化条件の最適化

詳細な説明はテクニカル・ノート pDSC-07を参照してください。

pDSC II データからSADTを求める

Self Accelerating Decomposition Temperatureとは輸送用に梱包された製品が、自己促進分解を起こす最低温度のことであり、周囲温度、分解機構、収納単位、製品の化学物質と収納容器の伝熱特性などによって決定される温度です。SADT値を測定するには通常、数100gの試料量が必要です。数mg～数gの測定試料でDSC測定し、これをAKTS/Thermal-Safetyで解析することでSADT値の算出が可能です。

Fig-11はDTBP/Toluene 15%のpDSCデータからSADTを求めたものです。

Cp 比熱測定が可能です。

pDSCを落下熱量計として操作することが可能です。以下の①～③の簡便な操作でCp値を測定できます。

- ①pDSCを69.8°Cに等温保持します。
- ②pDSCの熱流センサに空容器を挿入します。吸熱ピークが検出されます。
- ③空容器を取り出し、測定試料を充填した容器を熱流センサに挿入します。吸熱ピークが検出されます。

DTBP/Toluene 10wt%の比熱Cpは
②と③の吸熱ピークの差分をΔHとし
Cp=ΔH/(温度差ΔT)×試料重量です。
ΔT: 69.8°C-18.3°C=50.7K

試料重量: 1.334g から
Cp=119.1/(50.7×1.334)=1.76J/g K)
文献値1.75J/g Kに近い値となります。

熱硬化性樹脂の硬化条件最適化

異なる昇温速度で2液混合型室温硬化エポキシ樹脂の熱硬化プロセスをDSC測定し、3～4のDSCデータを得ます。Fig-13はDTBPの解析手順と同じようにデータ解析し、熱硬化反応のシミュレーションをしたものです。

20°Cから10°Cステップで70°Cまでの等温条件で熱硬化反応の反応収率曲線をプロットしたものです。実際の生産工程での温度条件を設定してシミュレーションすれば反応収率がどのようにになっているか？あるいはどのようにすれば熱硬化反応の最適条件が得られるか？シミュレーション可能です。

Photo04



Photo-04

- ①OmniCal 製 Closed 耐圧容器 1.5mL、耐圧15MPa・280℃ PTFEシール
 - ②バルメトリクス製 Closed 耐圧容器1.2mL、耐圧15MPa・280℃ PTFEシール
 - ③ パルメトリクス製 Closed 耐圧容器 1.0mL、耐圧40MPa・400℃ メタルフェラル式
- 圧力測定は、③耐圧容器の標準配管口径1/4inchを1/16inchへSwagelokフィッティングを使って変換して、圧力センサに接続します。

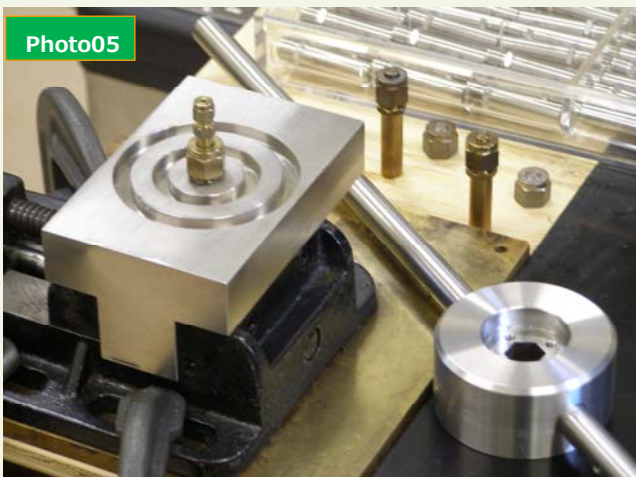
pDSC II はmgスケールDSCの耐圧容器では耐圧性能が低い場合、あるいは数mgの試料サイズでは熱流信号が低い場合などに、高耐圧容器を使うことにより、DSCデータが得られます。mg_DSCを補完するというgスケールDSCと云えます。

Photo-05

②の耐圧40MPa_400℃の高耐圧容器用蓋（1/4inchPlugの開栓治具です。高耐圧容器をSC-DSC法の密封条件で測定した場合、室温まで冷却しても高耐圧容器内の残存圧力が数10MPaになることがあります。安全に耐圧容器内部の圧力をリリースするためには必須の治具です。

Photo-05にセットされている耐圧容器の蓋部分の1/4ナットに1/4⇒1/16変換ジョイントを取り付けることにより、配管体積を最小にして圧力センサに接続することができます。

Photo05



応用範囲

ガラス・バイアル容器を使って

- * デンプンの糊化反応
テクニカル・ノートpDSC-06

- * 油脂の固体脂指数決定
- * 熱硬化性樹脂の
硬化条件の最適化
テクニカル・ノートpDSC-07

- * 加速試験による寿命予測

SC-DSC用密封容器による

- * 熱危険性スクリーニングテスト
- * 比熱測定（落下法）
テクニカル・ノートpDSC-04,05

圧力測定用耐圧容器による

- * 圧力測定
テクニカル・ノートpDSC-09

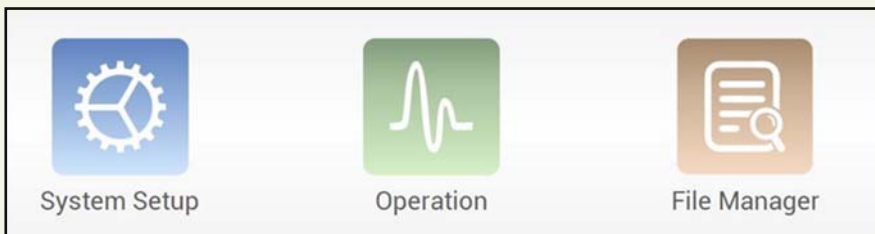
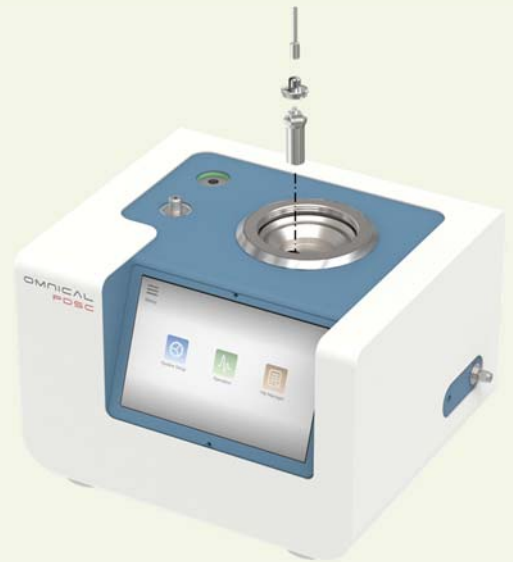
* ガス消費・ガス発生測定
外部ガスポンベとリンクして
p DSC II を**高圧DSC**として
使用することが可能です。
耐圧容器の圧力を1MPaを
越えてご使用になる場合、
**高圧ガス保安法に準拠することが
必要です。ご相談ください。**

AKTS解析ソフトウェアと

p DSC II の測定データを組み
み合わせるにより、通常の
mg_scale DSCでは得られ
ない様々な応用解析が可能
になります。

- * 熱分析汎用ソフトウェア
AKTS/TAdm
- * Kinetics解析ソフトウェア
AKTS/TK
熱量計
熱分析装置データ
ケルミネッセステータ
- * 寿命推定ソフトウェア
AKTS/TKsd
HPLCデータ
加速試験データ
- * 熱危険性評価ソフトウェア
AKTS/TS

p DSCII 基本仕様 Specifications	
Temperature range	25~400°C
Temperature precision	±0.01°C
Programmed temperature rate	0.1~3.0 K/min
Enthalpy precision	±1.0%
Heat flow stability	±0.05 mW
Sampling interval	1 ~30 sec
圧力測定時のPressure range	0 ~14MPa
Maximum data points	108,000 points
Sample volume	0.1 ~ 1.0 mL
耐圧容器の容積 (2種類から選択)	1.0mL, 1.5mL



pDSC II の操作パネルの
シンプルな制御コマンド

pDSC II 測定終了後、File Managerの操作で測定データ (CSVファイル) をUSBメモリに転送します。pDSC II のデータ解析は強力なAKTS_熱分析データマネジメントTAdmを使います。

THERMOANALYTICAL Data Management Software (TAdm)

Advanced Management of Data
Collected by any Thermoanalytical Method

THERMOKINETICS Software (TK)

Evaluation of Kinetic Parameters
from Conventional Thermoanalytical Data

THERMAL SAFETY Software (TS)

Evaluation of Safety Parameters TMRad, Safety Diagrams,
Simulation of ARC and Runaway Reactions, Determination of SADT

お問い合わせ先

Palmetrics

当社は、AKTS社ソフトウェアの日本総代理店 および
OmniCal社 p DSC II 製品の日本総代理店です。



株式会社パルメトリクス はんのう研究室

〒357-0038 埼玉県飯能市仲町27-20 コンドウ交栄ビル 202

電話 042-978-8655 FAX 042-978-8664

E-mail info@palmetrics.co.jp

詳しい情報は <https://www.palmetrics.co.jp> まで