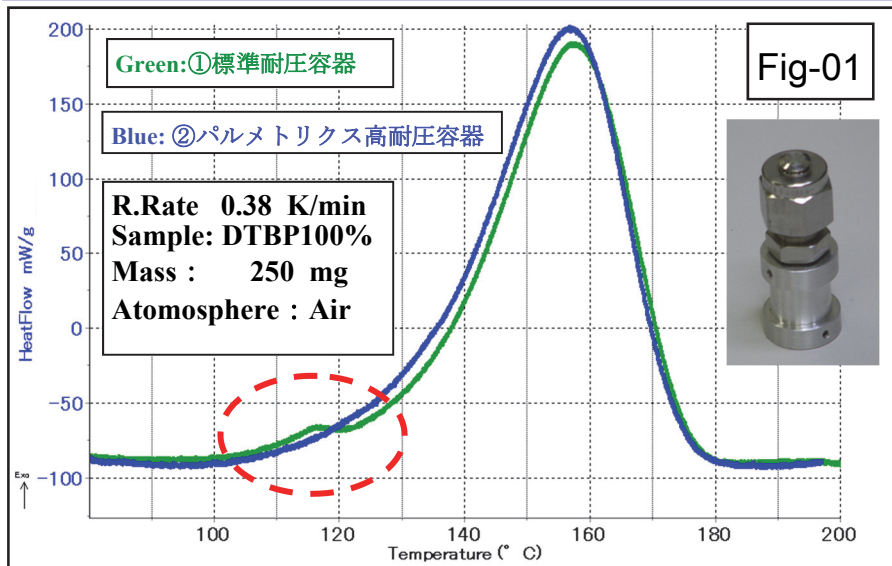


Title: pDSC用標準耐圧容器15MPa・250℃と高耐圧容器40MPa・400℃



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が必要が必要です。

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%(発熱量1270J/g)を使用しました。

Fig-01はDTBP(100%)約250mgについて①標準耐圧容器と②高耐圧容器の測定データで比較しています。

①では115℃をピークとする発熱反応が検出されます。

②ではこの発熱反応は未検出です。

②タイプは①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①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②耐圧容器のヘッドスペースが①に比較して約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。

①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。

②タイプは空気雰囲気による影響が少なく、不活性雰囲気置換する対策は不要です。

リチウムイオン電池関連の測定試料はグローブボックス内で充填します。

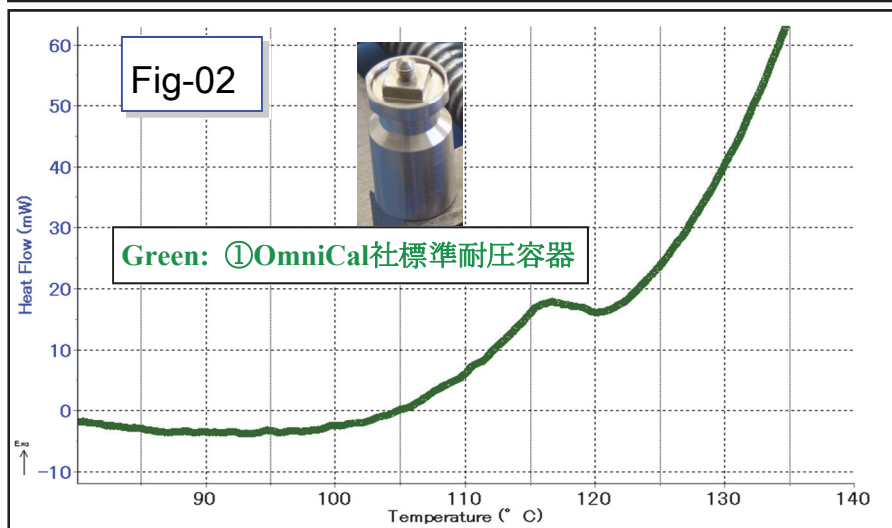
パルメトリクス製1.0mL耐圧容器

最高温度： 400℃

耐圧： 40MPa

材質： SUS316

シール材： SUS316 ダブルフェエール

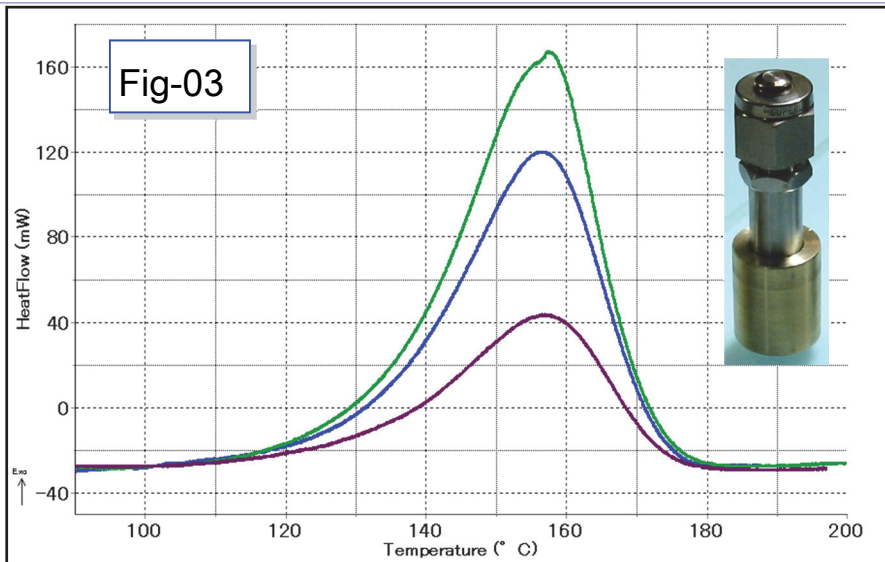


	①標準耐圧容器	②高耐圧容器
容量 (内容積)	3.6mL	1.4mL
最大充填量(実用レベル)	3.0mL(1.5mL)	1.2mL(0.6mL)
最高耐圧	10MPa	40MPa
最高温度	250℃	400℃
シール材質	PTFEシールテープ	SUSダブルフェエール
材質・重量	SUS316・23.2g	SUS316・30.6g
用途	低濃度試料用	高エネルギー試料用
操作性	簡便・脱着治具必須	装着治具必須

2023年OmniCal社は①の標準容器から新しくpDSC II用の耐圧容器に変更しました。

パルメトリクス製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・フェエールを使用し、操作が簡便です。

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



パルメトリクス製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** (紫色,青色,緑色の順)とした測定データです。

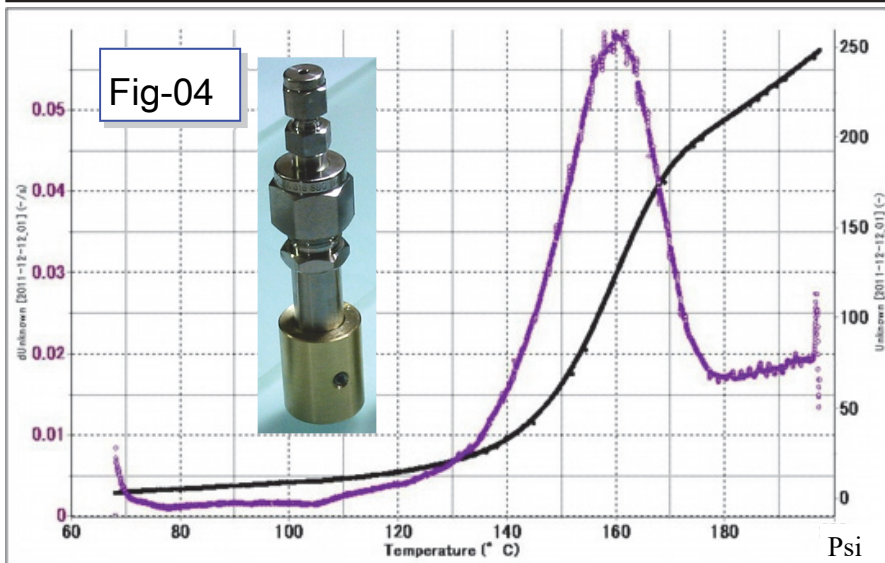
試料wt	発熱量 J/g
246mg	1250J/g
495mg	1260J/g
747mg	1050J/g

DTBP(100%)の場合、500mg (約0.6mL)まで試料重量と発熱量は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1.2mL高耐圧容器を使いDTBP/トルエン20%,500mgを圧力同時測定をした時の圧力データです。このデータによれば分解終了時の180°Cで圧力は200psi(1.4MPa)に上昇します。

この時の高耐圧容器ヘッドスペースVは  $V = 1.40 - 0.63 = 0.77\text{mL}$   
測定重量747mgの場合は  $V = 1.40 - 0.747/0.8 = 0.47\text{mL}$



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スケールの耐圧容器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。

液体試料の体積は100°C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。

**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開栓することになります。開栓時に耐圧容器内部から残留物が激しく飛び散るので労働安全上、危険な作業です。

必ず専用のプラグ栓脱着治具を使って開栓します。

\*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  $\Delta P$ は  
 $\Delta P = 1.4\text{MPa} \times 0.77/0.47 \times 7.47 = 17.1\text{MPa}$  となります。

注：トルエンの蒸気圧は無視

耐圧仕様が最大40MPaなので破裂する危険性はありません。

耐圧容器の内容積1.2mL、DTBP100%の密度0.8g/mLであることから容積としては凡そ1mL弱であり、最大試料量限度と言えます。



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

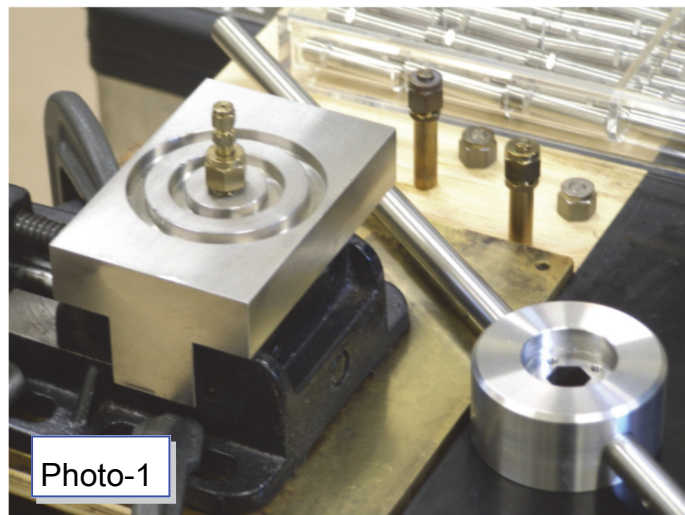


Photo-1

mL-DSC用高耐圧容器(400°C/40MPa)は高耐圧で安全に測定できる容器として当社で開発したものです。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1/4インチ Plugで圧力シールはSUS製フェールールです。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。

開栓すること自体、作業は簡単ですが、さまざまな測定実験を繰り返して使用した結果、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課題でした。

1/4インチ・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、残留物の分解生成物が周囲に噴き出します。高圧状態が充填された測定後の耐圧容器の開栓作業は“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開栓治具です。充填時の締め付作業にも使用します。

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。

耐圧容器上蓋はSuperLokという銘柄の1/4インチPlugなので、安価で部品調達が容易です。

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容易で、数10回の再使用が可能です。上蓋のPlugは汚れを除去するのが困難な場合は使い捨てとします。

耐圧容器はpDSC, pDSC II 以外にもニーズがあり、耐圧容器サイズはPhoto-3の①1.2mL, ②1.0mL, ③0.8mLの3種類があります。

従来機pDSCは①、②、③のいずれも使用可能です。

新モデルpDSC IIは熱流検出器部分の変更により②の1.0mLサイズが適しています。

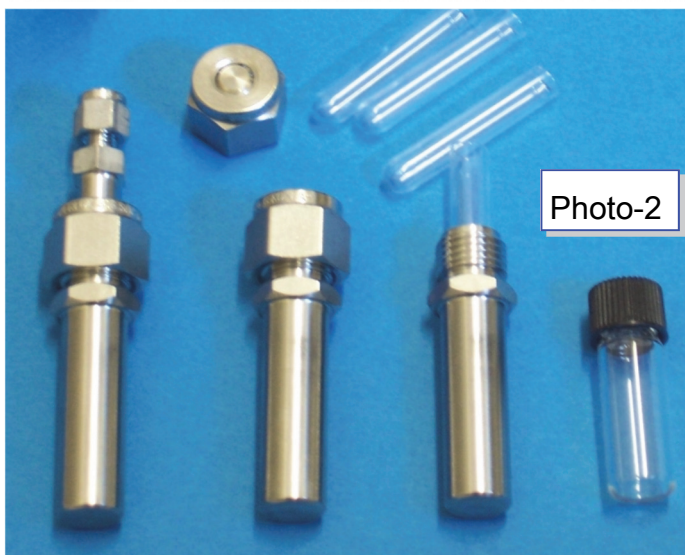


Photo-2

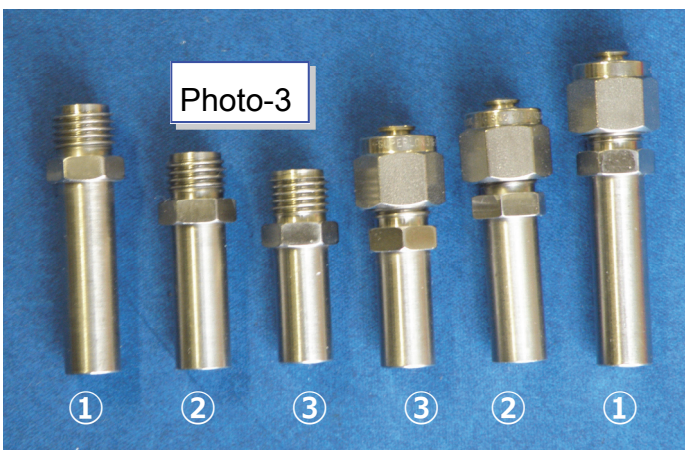


Photo-3

パルメトリクス製耐圧容器をpDSC、pDSC II に使用して反応速度論解析をする場合は熱流検出感度校正することが推奨されます。詳細はテクニカル・ノートNo.pDSC-11を参照して下さい。