

Title: pDSC (標準容器) による発熱量の比較

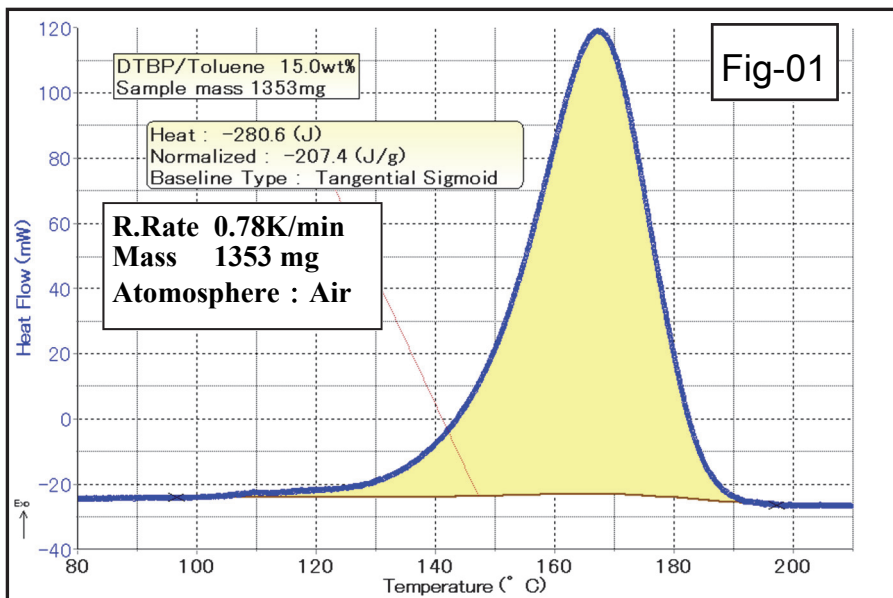


Fig-01

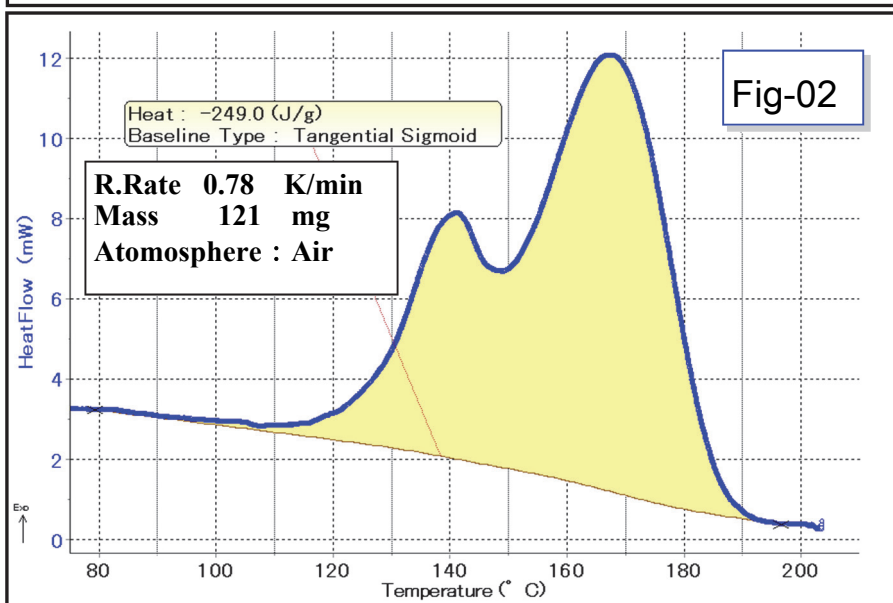
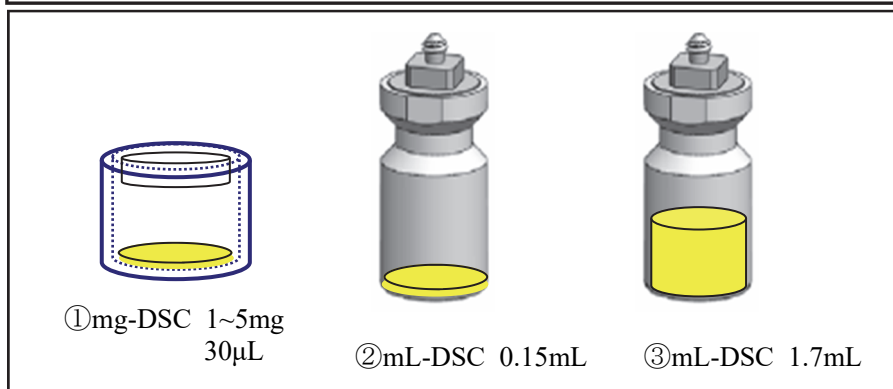


Fig-02



DSC装置は測定試料量と検出熱量(ピーク面積)の直線性が保証されています。そこでpDSCについてDTBP/Toluene15%の発熱量と試料重量の直線性を調べるため試料量1,353mg (Fig-01)と121mg (Fig-02)で比較しました。DTBPの発熱分解熱量はFig-01 -280.6J (-207 J/g) Fig-02 -30.1J (-249 J/g) 単位重量当り発熱量が25%も異なり、発熱ピークプロファイルはFig-02では2個の発熱反応となっています。

Fig-02の測定結果はmgスケールDSCでも似た傾向が認められており、予想通りの測定結果となっています。ここでmg-DSCとmL-DSCで測定試料量と密封耐圧試料容器の内容積を比較してみます。pDSCの耐圧容器は3.0mL標準耐圧容器を使用しています。

- ①mg-DSC 1~5mg 30µL
- ②mL-DSC 121mg 3000µL
- ③mL-DSC 1353mg 3000µL

①②は試料容器の試料重量と空気量の比率がほぼ同じです。③は②に対して試料重量が11倍。試料1353mg (比重0.8) の容積は1.7mL、容器内空気量は1.3mL ②の容器内空気量は2.85mLで③の容器内空気量と比較して2.2倍です。②と③の違いを測定試料の空気による酸化発熱と見做すことができます。

密封容器で測定する場合、容器内部の雰囲気(通常は空気)の影響を受けることがあります。酸化しやすい測定試料は容器内部の空気を不活性ガスに置換する必要があります。

2012年のモデルpDSCから10年を経て、2023年のpDSC II になりました。ここで紹介している標準容器は販売停止となりました。使用目的が密封雰囲気熱分解反応を測定するため、より耐圧性能を向上させました。その結果、新モデルpDSC II の耐圧容器は外径、内径を小さくし、容器の肉厚を大きくしています。

Title: pDSC(標準容器)による発熱量の比較

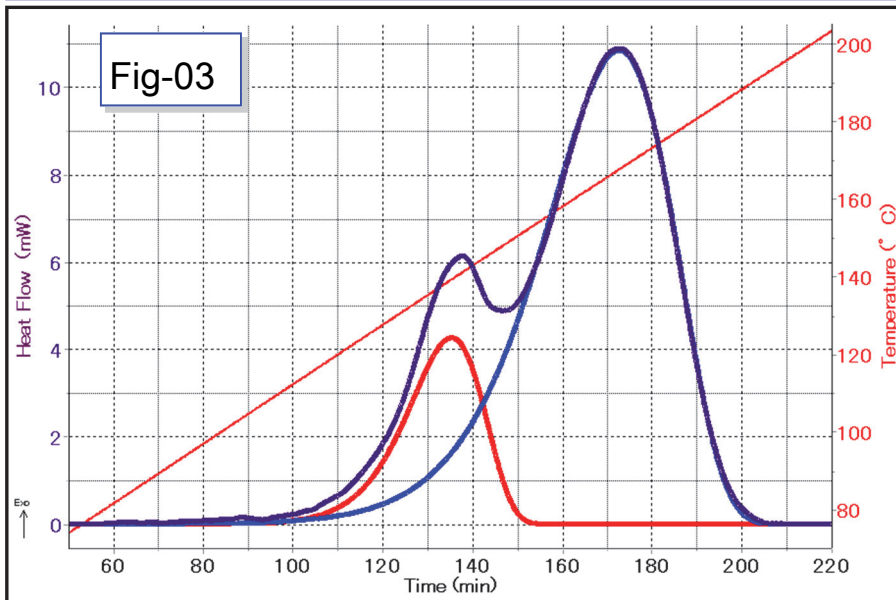


Fig-03は試料量121mgの測定データを2個の発熱ピークと見做し、AKTSソフトウェアのピーク分離機能による解析例です。

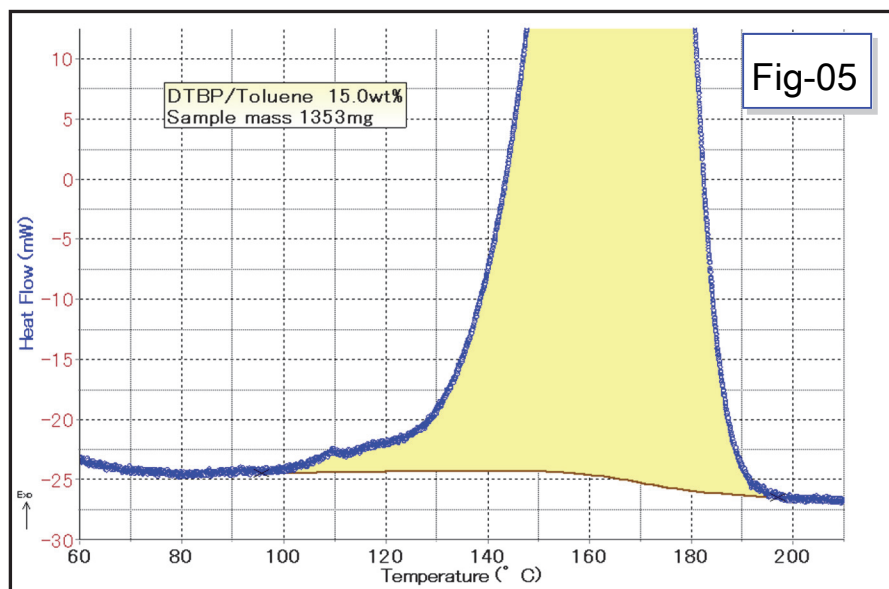
赤色曲線が初期発熱: 5.59J
青色曲線がメイン発熱 24.41J
紫色が曲線が赤と青の合計です。
総発熱量 5.59+24.41=30.00J
メインピーク発熱量の単位重量の発熱量は24.41/0.121=202J/gであり、Fig-01の発熱量207J/gとほぼ一致しています。

測定試料1253mg (約1.70mL)では空気による酸化発熱は検出されるのでしょうか？

Peak Nr.	Partial area (mJ)	Amplitude[A] (mw)	Position[B] (min)
1	-5589.49	4.26467	135.341
2	-24407.9	10.8383	172.669

Fig-05は測定試料1253mgの測定データを10倍感度を上げて表示するとわすかですが初期に発熱反応らしきショルダーがあります。なぜ試料量が大きくなると酸化による発熱ピークが激減するのでしょうか？

赤色曲線 (初期ピーク) ピーク高さ 4.26mW ピーク位置135.3min
青色曲線 (主ピーク) ピーク高さ 10.83mW ピーク位置 172.7min



測定試料121mgの測定データは容器内空気量2.85mLによりDTBPが酸化するとします。

測定試料1,353mgでは空気量が1.3mLなので酸化反応量は前者に比較して1.30/2.85で45.6%減となります。

一方、試料量121mgのDTBP総発熱量は121/1353と1,353mgの試料量のわずか8.9%になります。

従って1353mgケースの初期発熱量は121mgの初期発熱量と比較して $(1.30/2.85) \times 8.9\% = 4\%$ になります。

耐圧容器のガス置換方法

- ①耐圧容器に測定試料を充填します。蓋はしない状態です。この時点で耐圧容器内の測定試料は空気雰囲気です。
- ②ポリ袋に耐圧容器と耐圧容器セット治具を入れます。③ポリ袋内の空気を吸引してバシャンコにします。
- ④その後、ポリ袋内に窒素ガスを注入してポリ袋を膨らまします。耐圧容器のネジ蓋をすればガス置換は完了です。

Title: pDSC(標準容器)による発熱量の比較

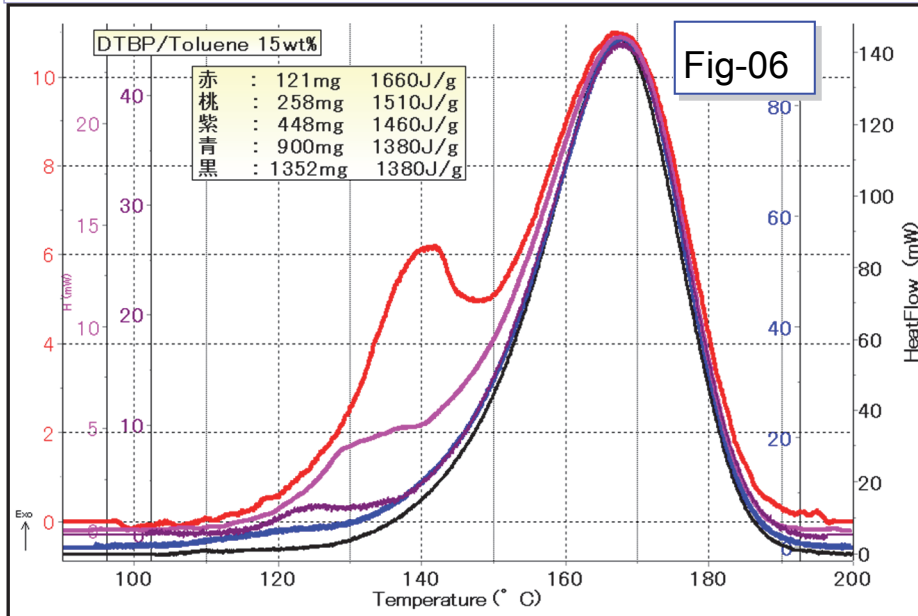


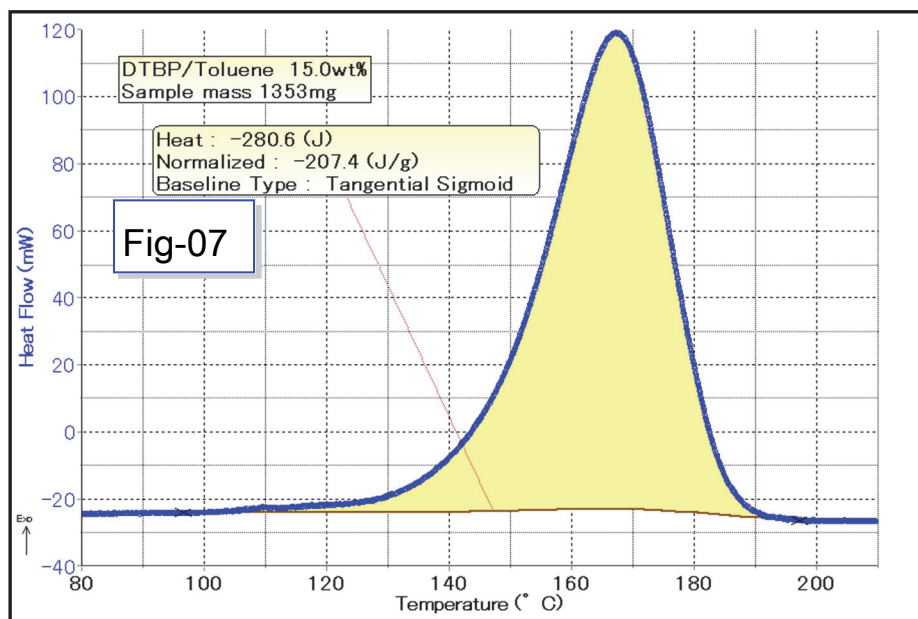
Fig-06はDTBP/Toluene 15wt% 試料を121mgから1352mgまで増加させた時の発熱量を示します。初期発熱ピークが検出されなければ $\Delta H = 1380\text{J/g}$ となるべきですが、測定試料量が少なくなり、容器内部の空気量が増加するにつれ、初期ピークの比率が増加することを示しています。

DTBP/Toluene濃度が低いほどこの傾向は顕著になります。空気による酸化防止するには容器内部に空気が混入しないように不活性気体で置換するか、測定試料を増やして相対的に空気量を低減すれば良いことになります。

Fig-06の発熱量は測定試料重量ではなく、DTBPの重量で規格化されています。121mgの場合 1660J/gとは発熱量28.03JをDTBP18.15mgで割り算した値です。測定試料が1352mgの発熱量は280.6J,これを試料重量で規格化すれば207.4J/g、DTBP重量で規格化すれば1380J/gとなります。DTBP/Tolueneの発熱量をDTBP重量で規格化すると空気酸化による発熱量の影響がよく見えるようになります。これと似た現象として、DTBP/Tolueneの濃度が低くなるとDTBP重量で換算した発熱量が増加する現象があります。これはDTBPとトルエンが反応していると推定されます。(テクニカルノート pDSC-06参照)

Fig-07はFig-01とほぼ同じ条件で測定試料を充填した後、容器内部を窒素ガス置換した場合の測定データです。

40MPa高耐圧容器(1.3mL)を使用した場合、試料充填後の空気量が小さいこと、試料と空気の触れる面積がより小さい効果もあって、空気による酸化は検出されません。



下図は1.2mLサイズの耐圧容器測定試料を0.60m L 充填したときの試料容積と内部空気容積の



なお、2023年登場した新モデルpDSC II では

パルメトリクス製1.0mL耐圧容器 (40MPa_400°C) を使用することになります。