

Title: pDSCデータ(DTBP/Toluene15%の熱分解反応)の解析例

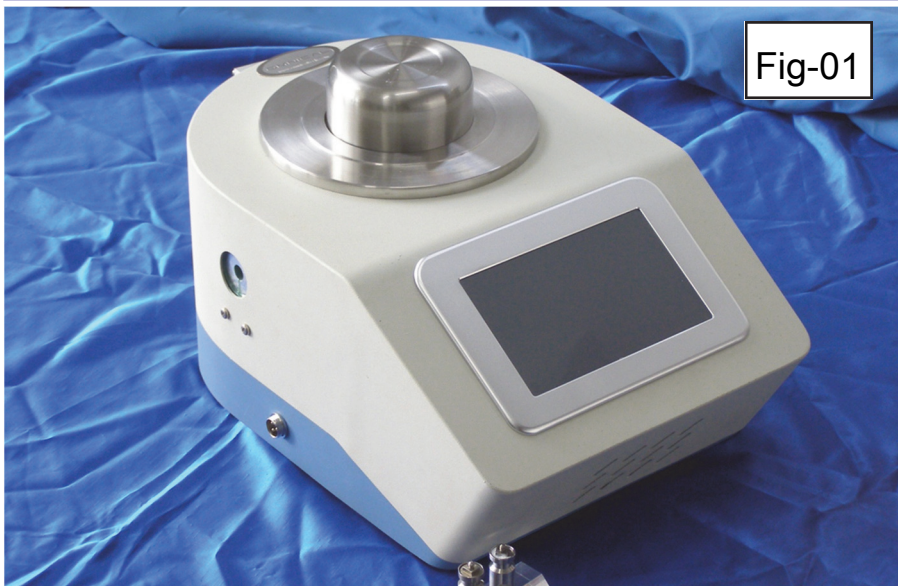


Fig-01

mLスケールのpDSC (OmniCal社) の測定例を紹介します。下の写真右側はp-DSC用標準耐圧容器(2.5mL)、左側はp-DSC専用バイアル(4mL)です。

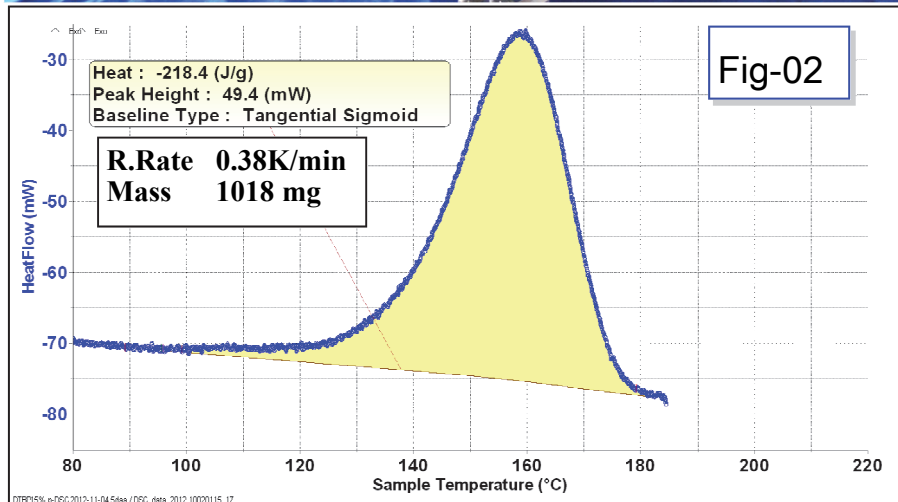


Fig-02

熱安全性評価の標準的な測定試料としてDTBP/Toluene15wt%が使用されます。p DSCの耐圧容器を使用しm試料重量 1000mg、昇温速度を0.2, 0.4, 0.8, 1 .6K/minとして測定しました。内容積2.5mLに約1mLサンプルを充填して測定しました。耐圧容器内部に空気1.5mLを密閉状態で測定しているため、酸化分解反応が起きる可能性があります。測定データをAKTS/TK・TSフルバージョンで解析しました。

各データのピーク積分値は  
0.19K/min -226.2J/g  
0.38K/min -218.6J/g(Fig\_02)  
0.76K/min -220.7J/g(Fig\_03)  
0.76K/min -209.2J/g  
1.53K/min -217.9J/ (Fig\_04)

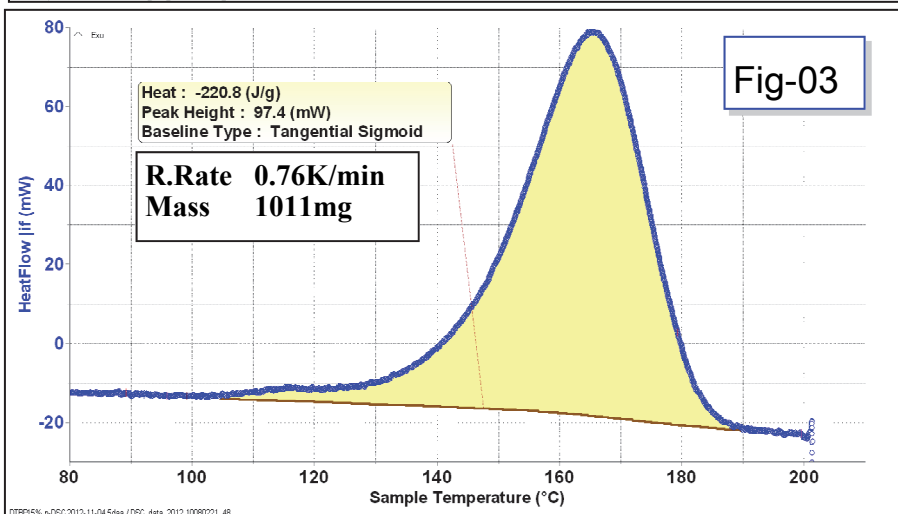


Fig-03

-----  
平均値 -218.5±6.2J/g  
R=-0.99682

テクニカルノートNo.AKTS-15の mgスケールDSC測定データと同様にgスケールDSCデータでも小さなショルダーが見られますが、その割合は小さくなっています。

このテクニカルノートは2012年に作成したもので、測定機器のp DSCも2023年現在、pDSC IIとなり進化しています。pDSC II用の耐圧容器はテクニカル・ノートNo.pDSC\_11を参照してください。

Title: pDSCによるDTBP/Toluene15%の解析例

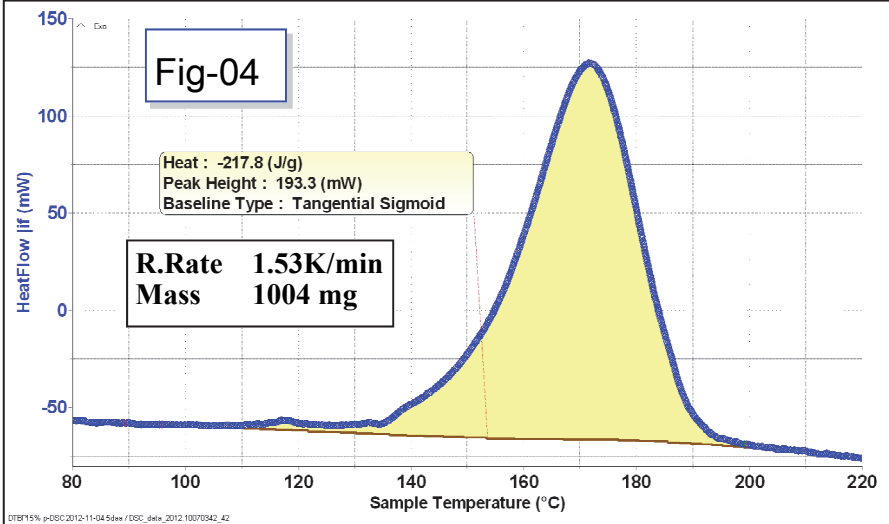


Fig-05は異なる昇温測定データの5個について発熱ピークを積分し、反応率曲線を求めたものです。p-DSCの発熱反応曲線は平均相関係数R=-0.99682と良い再現性があります。

①4~5個発熱反応ピークの積分計算する。



②求めた積分計算値のベースライン最適化計算 OBSL計算



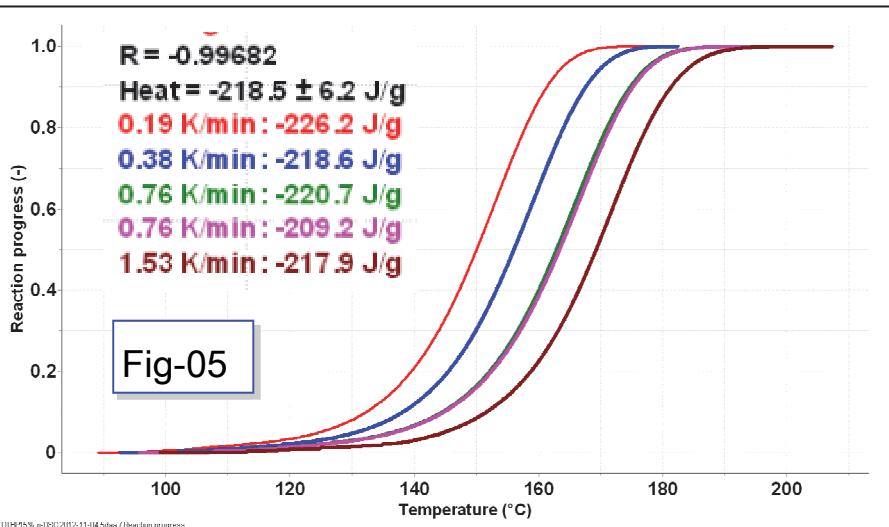
③Kinetics計算 実行



④Kinetics計算結果を Simulation計算

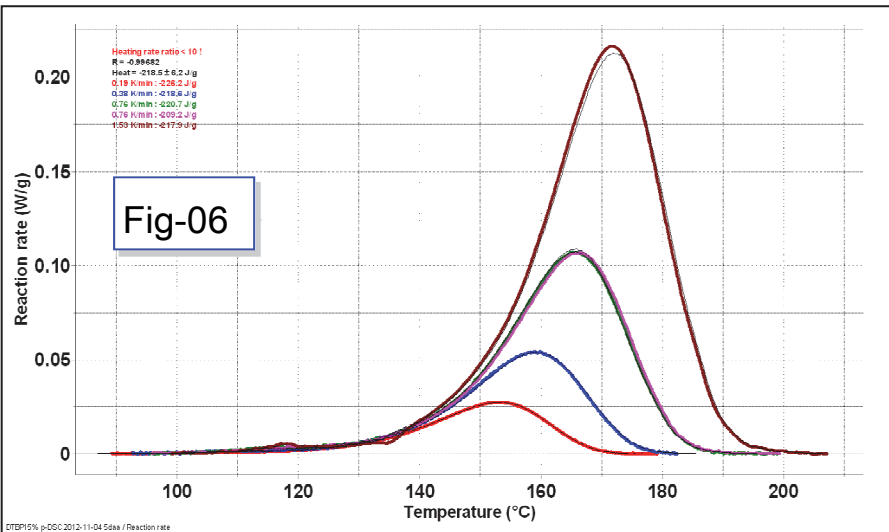


⑤活性化エネルギーをさらに測定データと比較最適化 Simulation結果をOEA計算



①~⑤の計算処理(約10分間)で Fig-05, Fig-06が得られます。

Fig-06は発熱反応速度をW/gで示した予測値(黒線)と実測DSCデータ(カラー線)が良く一致しています。



一般的にDSCとARCの分解発熱量の値を比較するとDSCの方が25%ほど大きい値を示す傾向があります。DSCの発熱量が大きくなる理由は別としても、大きな発熱量で熱危険性評価する場合、安全サイドに見積もることになります。

Title: pDSCによるDTBP/Toluene15%の解析例

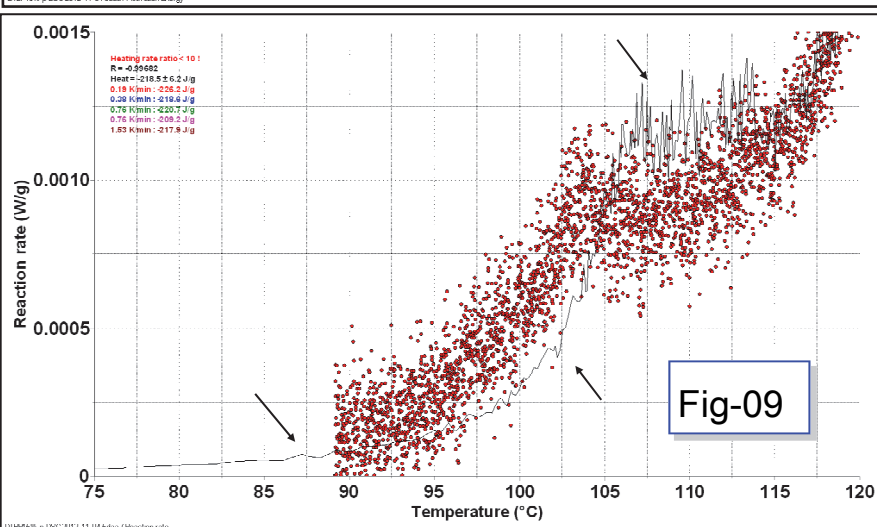
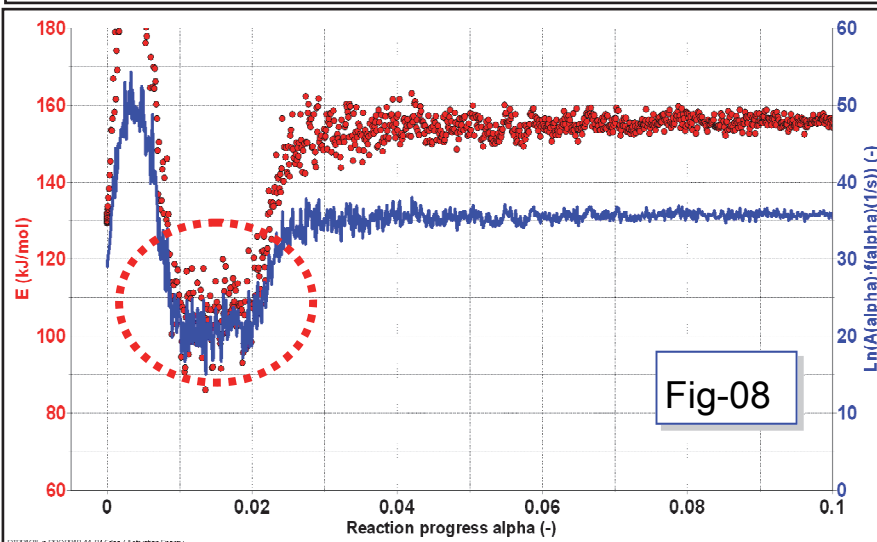
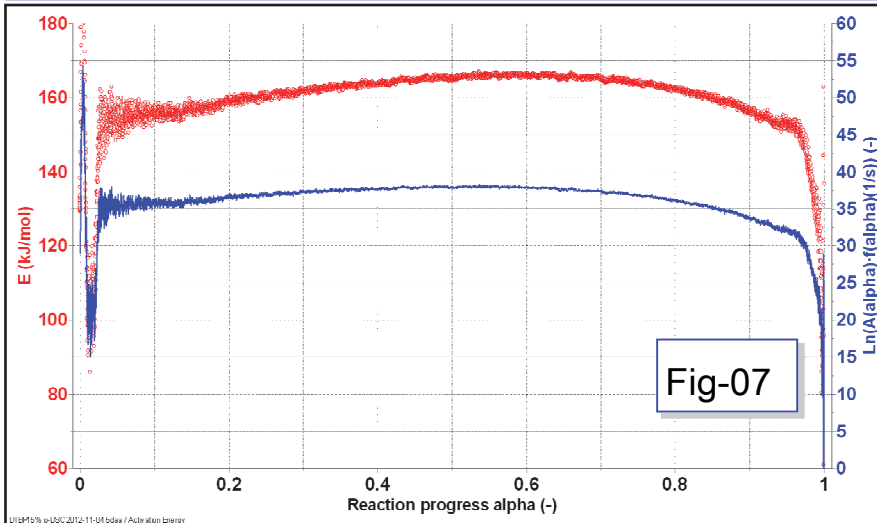


Fig-07は $\Delta E$ 活性化エネルギー(赤線)とA頻度因子(青線)を示し反応率3~95%で $\Delta E$ が145~165 kJ/molとなっています。とくに注目すべきは**反応率1~2%で活性化エネルギーが100~110kJ/molとなっており**、異なる活性化エネルギーを持つ領域があることが推定できます。

反応率1%以下のような反応初期は誤差が多く、 $\Delta E$ の値は評価することはできません。しかしFig-08の0.01~0.02 (1~2%) ではほぼ一定値 (110kJ/mol) です。この反応率1~2%の領域は発熱反応初期にわずかなショルダーと一致する反応です。小さなショルダーは耐圧容器内部の空気による酸化反応と推定されます。

一般に結晶転移や相転移と違って発熱反応開始点温度(オンセット値)は物質固有値ではなく、この事例ではpDSCの検出感度に依存する値です。

Fig-09は0.2K/minの発熱反応(実測値)を示しています。90~110°Cの発熱反応が0.001W/g(1mW/g)になります。

1mWという数字だけを見ると低感度のように見えますがmgスケールDSCでサンプル量1mgで1 $\mu$ Wの発熱です。

pDSCの熱流信号のノイズレベルは $\pm 0.025$ mW程ですが、AKTSソフトのOEA演算処理により、p-DSC本来の検出感度をのノイズレベル以下の感度までに改善しています。

87°C付近の矢印はOEA処理後の推定発熱曲線で、積分範囲以外の低温度領域の発熱を推定しています。

DTBPの分解発熱反応の活性化エネルギーは濃度が違っても活性化エネルギーそのものは同じはずです。テクニカル・ノート No.AKTS-03RにDTBP100%の解析結果を紹介しています。

Title: pDSCによるDTBP/Toluene15%の解析例

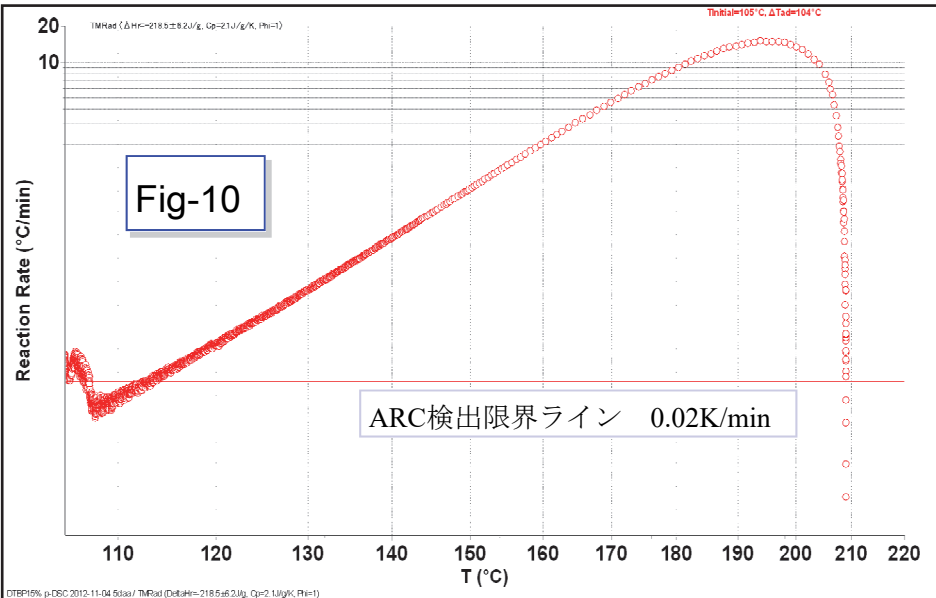


Fig-010は5個のp-DSCデータからARCデータ( $\phi = 1.0$ )に変換予測したものです。

断熱上昇開始点onset : 112°C  
最大追従速度 : 15~16K/min  
断熱温度上昇幅 : 96°C

ARC測定で初期発熱ピークが検出された場合、onset値は105°Cになりますが、初期発熱が終了すると発熱速度が0.02K/minを下回るため、断熱トラッキングが中断されると推定されます。115°Cから再び断熱温度上昇を開始するでしょう。

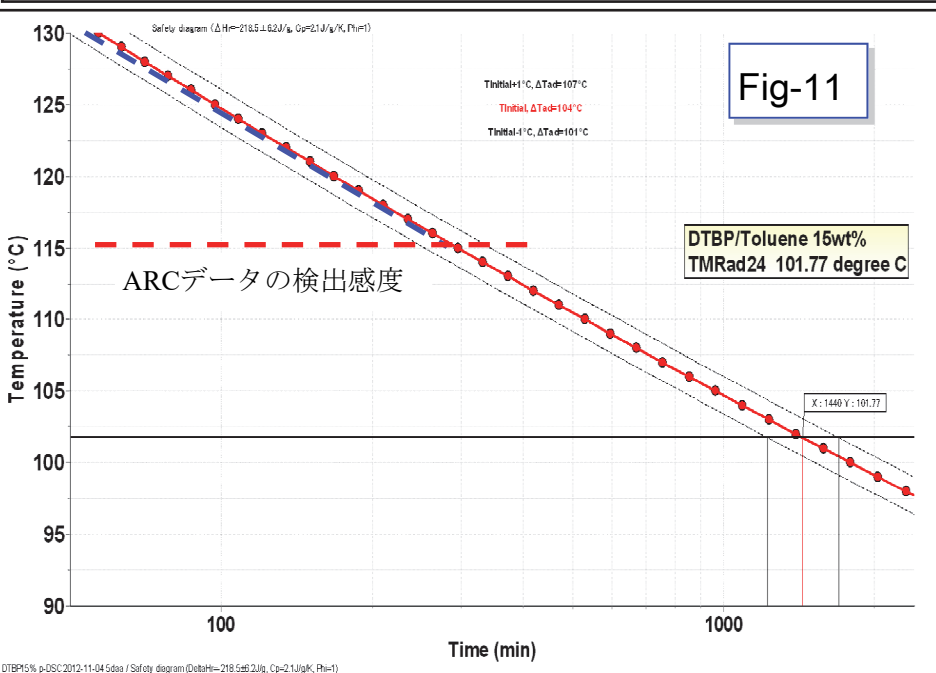


Fig-11はTMRad24を推定したグラフです。

DTBP15wt%のTMRad24値は101.7°Cとなります。ARC測定データ( $\phi = 1.0$ )からTMRad24を読み取るにはFig-11の青色破線の実測定値の延長上の時間軸1440minと交わる温度を読み取推定します。

最下段の表はDTBP/Toluene溶液20,25,30と100%についてそれぞれのTMRad24の予測値です。

DTBPの分解発熱量はDTBP濃度には依存しない一定値( $\Delta H = 1457$ J/g)です。活性化エネルギーについてもDTBPの濃度に依存せずDTBP15%と同じとし、DTBP100%の比熱 $C_p = 2.2$ J/gK その他の比熱は $C_p = 2.1$ J/gK と仮定しています。

テクニカルノートAKTS-09にpDSCによるDTBP100%濃度データの解析結果を紹介します。

wt%DTBP in Toluene	発熱量(J/g)	TMRad=24h 初期温度
15	-218.4	101.7
20	-291.4	98.67
25	-364.4	96.26
30	-437.1	94.30
100	-1457	82.88

TMRad24の値は、通常はARCデータから求めます。p-DSCによる方法は4個の昇温測定データから活性化エネルギーを求めてARCシミュレーション曲線を得ることによりTMRad24の値を高精度で求めることができます。