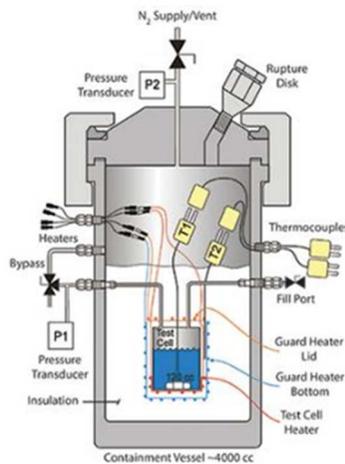
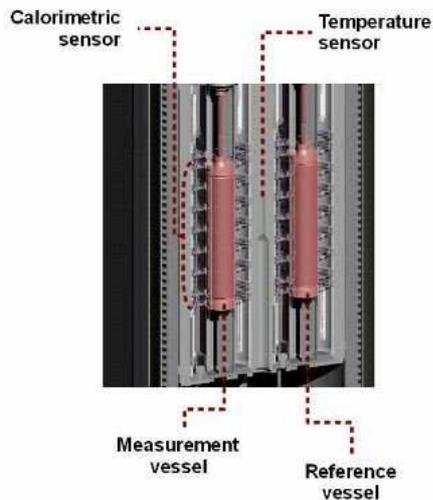


## Technical Note テクニカルノート

No.AKTS-17R/1 2025-05-01

## Title: "DSC\_ARC" + TS によるDTBPサンプルの解析 (CALVETデータとVSP2データ)



DIERS事業として開発されたベンチスケール熱量計として、Fauske & Associates社 (米国)の現在“VSP2”として知られている低熱慣性断熱熱量計があります。

DIERSの主な目的は、反応が乱れた状態に於いてシステムのエネルギーおよびガス放出率、緊急排出(プロダウン)プロセスに対する二相流の影響など、緊急ベントシステムの要件を評価することでした。

Calvet(C80)DSCデータとARCデータと言われるとそれぞれの熱量計システムはイメージできると思います。

VSP2と言われると、具体的なイメージが掴めないと思われるので、簡単にVSP2を写真と解析目的を説明します。

VSP2は正確な断熱条件での温度データ 取得を目指すシステムで ①発熱開始温度 ②全断熱温度上昇 ( $\Delta T_{ad}$ ) ③反応または混合熱 ④蒸気圧データ ⑤最大速度までの時間 (TMR) ⑥ 自己加速分解温度 (SADT)です。

Calvet(C80)は 試料容積が15mLとグラム・オーダのDSCとも言える高感度な双子型の熱量計です。

昇温速度は通常のDSCに比較して昇温速度は1桁小さな条件ですが、測定試料容器サイズが汎用DSCに比較すると約300倍となり、熱流検出感度は数100個のサーモパイルで校正され、高感度であることが特長です。

AKTSソフトウェアから見れば、Calvetシステムは試料量が大きく、昇温速度が低くても、解析操作は通常のDSCと共通です。DSCの試料量も普通のDSCとは3桁も違い、等温測定でも高感度測定が可能なので、応用範囲の拡大が期待できます。

Palmetrics

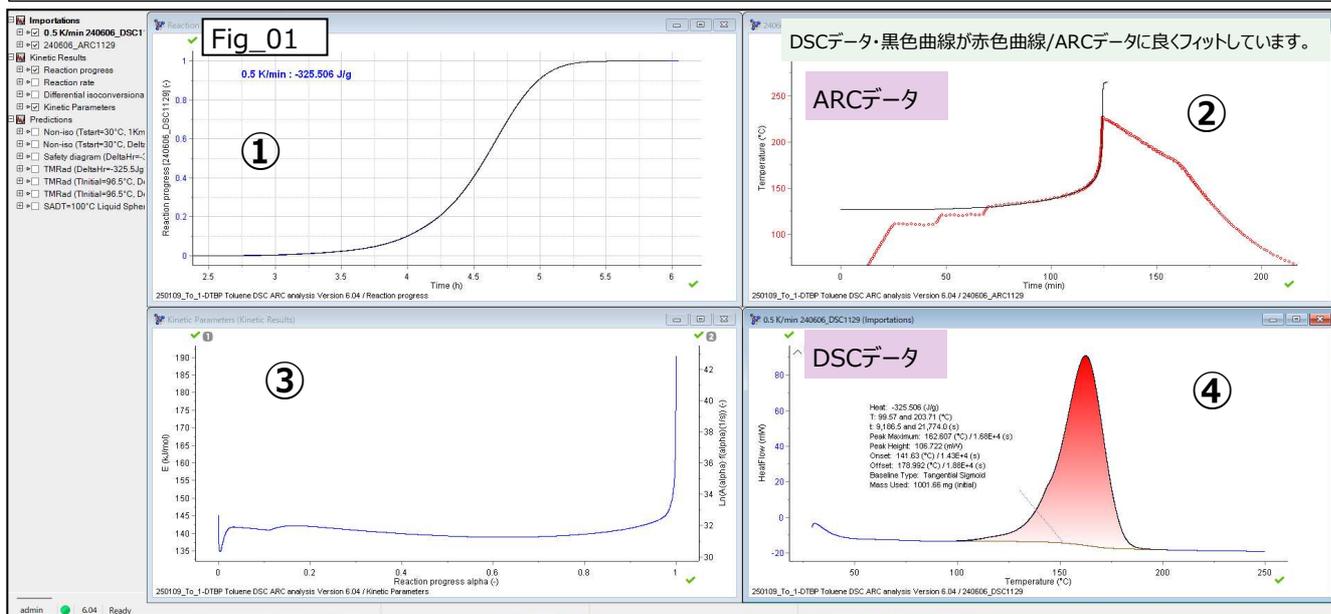
株式会社パルメトリクス はんのう研究室

〒357-0038 埼玉県飯能市仲町27-20 リバーサイド飯能 202  
電話 04-2941-3090 FAX 04-2941-3095

Technical Note テクニカルノート No.AKTS-17R/2 2025-05-01

Title: "DSC-ARC" + TS によるDTBP20%サンプルの解析

下図の4個の測定データの④は0.5K/minのDSC昇温測定データ(CALVET・SETARAM),②のデータがHWSEモードのARCデータです。TKソフトウェアでは、昇温速度の異なる数個のDSCデータの反応進行率に対する発熱速度に対して、相関係数R値が-0.99レベルとなるように、また発熱量のバラツキを10%以内になるようにピーク積分します。一方のDSC-ARCではDSCデータとARCデータは発熱開始点と発熱終了点の2か所を定義して、2つの測定データのFitting計算をすることにより反応速度論パラメータと反応次数が求められます。



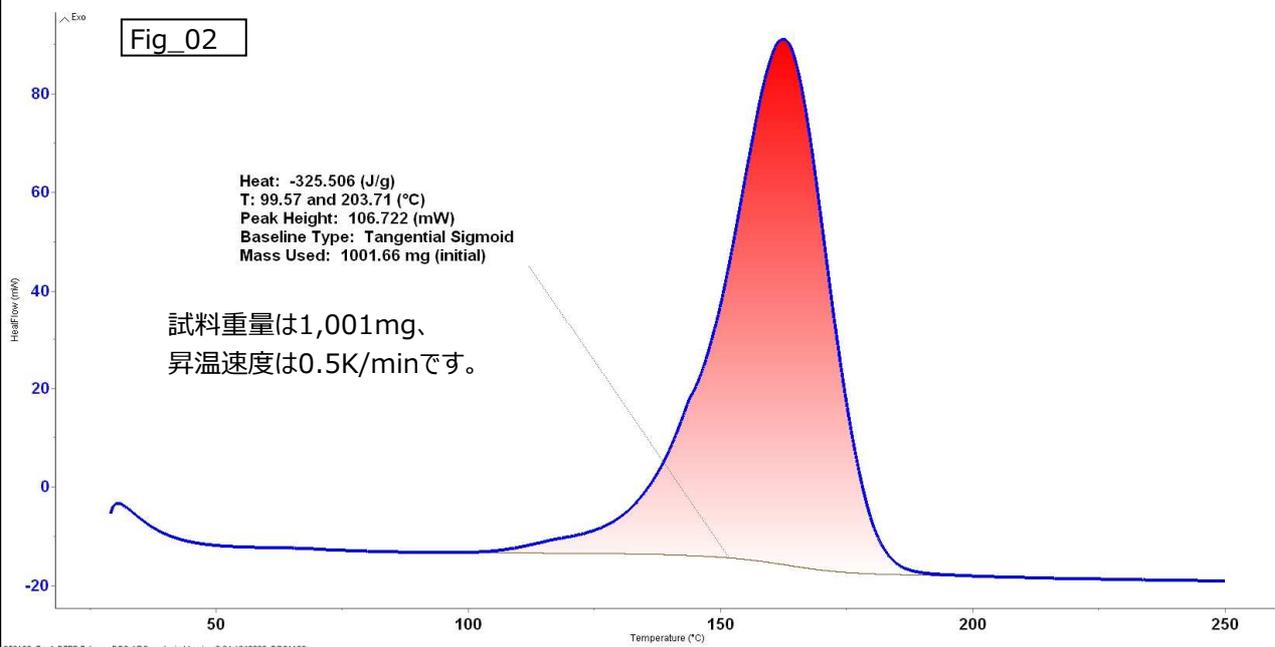
DSC\_ARCソフトウェアではどのような操作手順で解析しているかを操作01～操作10の10ステップで説明します。

01：DSCデータ (CSVファイル) を読み込みます。この事例では0.50K/minの昇温速度のCALVET-C80データです。CALVET熱量計の昇温速度は、最大2.0K/min以下であり、反応速度論解析には0.01～0.8K/minの遅い昇温測定が適正です。

02：次にARCデータ(CSVファイル)を読み込みます。ARCデータは温度曲線だけの測定データです。

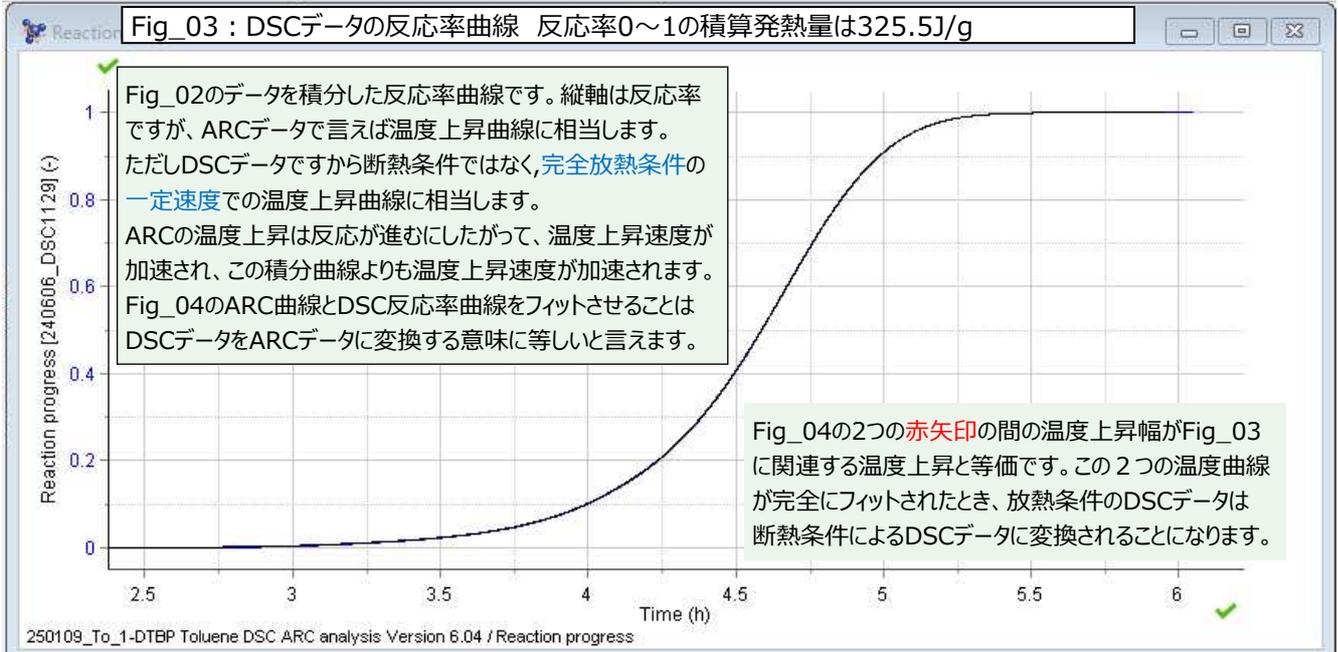
03：2つの測定データを読み込んだら、DSC(CALVET)データの発熱開始点と発熱終了点を定義して、④のようにピーク積分します。次ページにCALVETの昇温測定データの解析を示します。解析は容易であり、ベースラインの決め方には恣意性はあまりありません。

04：ARCデータについては、測定開始点からの温度上昇終了までのすべてデータ範囲が必要です。断熱追跡モードだけの測定データだけでは解析不可能です。解析するとき最も重要なことはHWSEモードの温度データ域と断熱追跡モードに到達後のARC温度曲線が必要です。



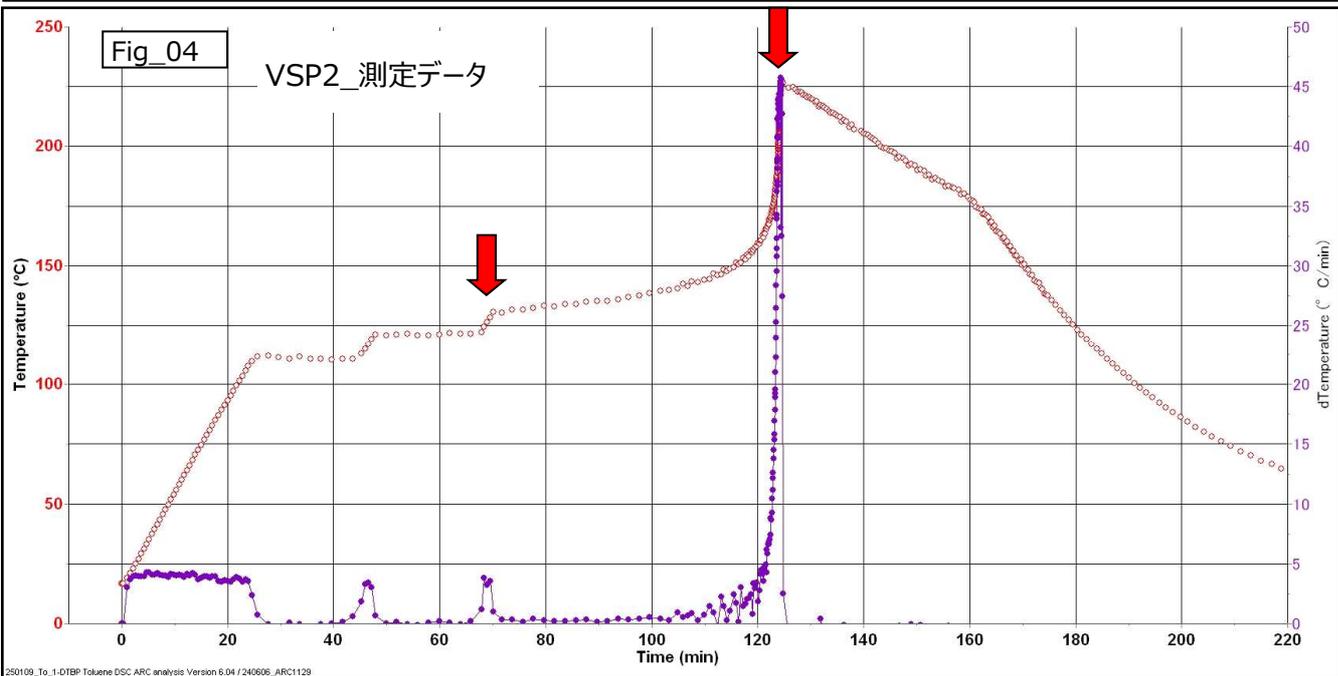
Technical Note テクニカルノート No.AKTS-17/3 2025-05-01

Title: "DSC\_ARC" + TSによるDTBP20%サンプルの解析



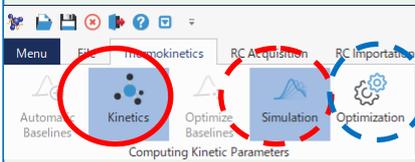
上図のDSCデータはCALVET\_C80の0.5K/minの測定データです。C80の試料量は1gを超え、大型試料DSC専用機といえます。通常のmgスケールDSCであれば、昇温速度は0.5~8K/minですが、CALVET(C80)では1桁低い0.05~0.8K/minが適正です。下段ARCデータは30℃~110℃までは25minで昇温し、その後HWSモードと昇温し、128℃付近から断熱追従モードになります。ARCデータはHeat-Wait-Searchモードの測定で130℃ぐらいから断熱温度上昇して、230℃ぐらいで断熱昇温が終了しています。ARC測定するには予め、測定試料重量と比熱容量、試料容器の重量と試料容器の比熱容量が既知であることが解析条件です。しかし、DSC\_ARCでは試料重量、φ係数が不明であっても解析が可能です。その原理はDSCデータによる発熱量と断熱上昇開始点から最大到達温度に至る温度差 $\Delta T$ から測定試料の比熱やARCシステムの熱慣性係数を推定することができるからです。測定試料のCpとCalvet-DSCデータのピーク積分値(325.5J/g) から断熱温度上昇幅を推定することが可能です。ARCデータの温度曲線を微分することにより、ARCの昇温速度曲線が得られ、昇温速度は45K/minを超えることが読み取れます。

05 : ARCデータの解析操作は下図で示される赤矢印で断熱モードとなる開始点温度と温度上昇が止まる終点温度を定義します。



Title: "DSC\_ARC" + TSによるDTBP20%サンプルの解析

06 : Kineticsコマンド (下の操作コマンドの**赤色丸枠**) をクリックします。



最下段の表示画面の①は(Reaction Progress-反応進行率)と ③には活性化エネルギー・前指数因子 Vs 反応率が作成されます。

活性化エネルギーはすべての反応率でおおよそ140kJ/molであることを示しています。

07 : 次に**赤色破線枠**のSimulationをクリックするとARC温度曲線上に断熱温度上昇開始点と温度上昇終了点が表示されます。

08 : 始点・終点の定義がOKであれば、**青色破線枠**Optimizationをクリックします。各Parameters値最適化計算がスタートします。

09 : 下の各Parametersの値はSimulationをクリックして得られた最適化計算前の値です。

最適計算終了後の各項の値は

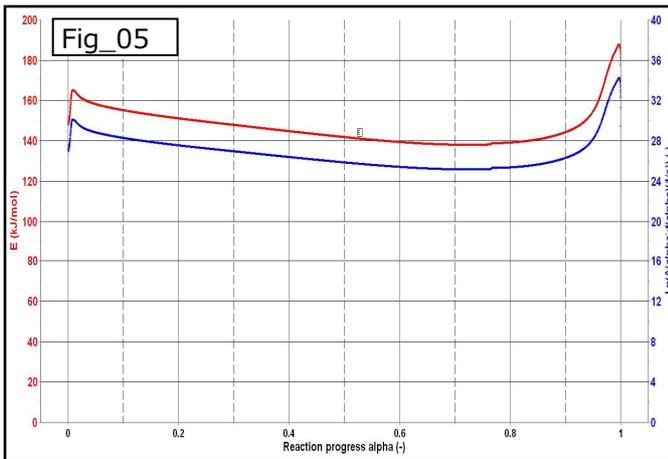
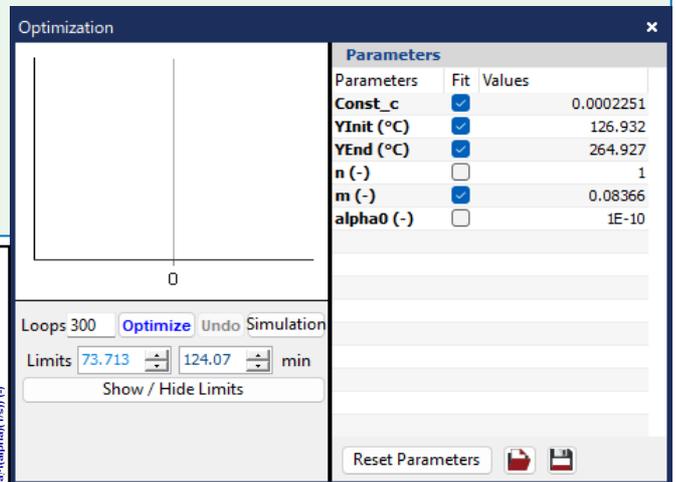
Const\_c: 0.0002251

Yinit ; ARCが断熱モードに切り替わった温度 126.922°C

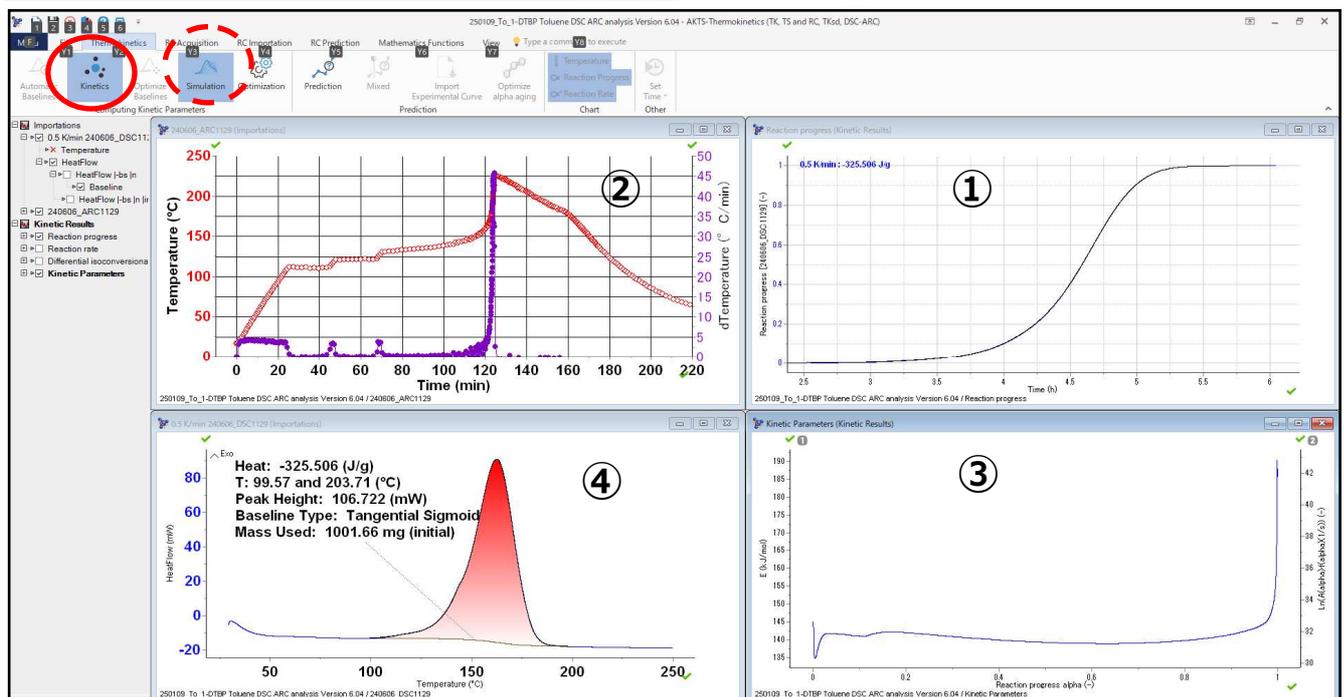
YEnd ; ARCの最大断熱上昇温した温度 264.927°C

n 反応次数n=1と定義しているの値は1のままです。

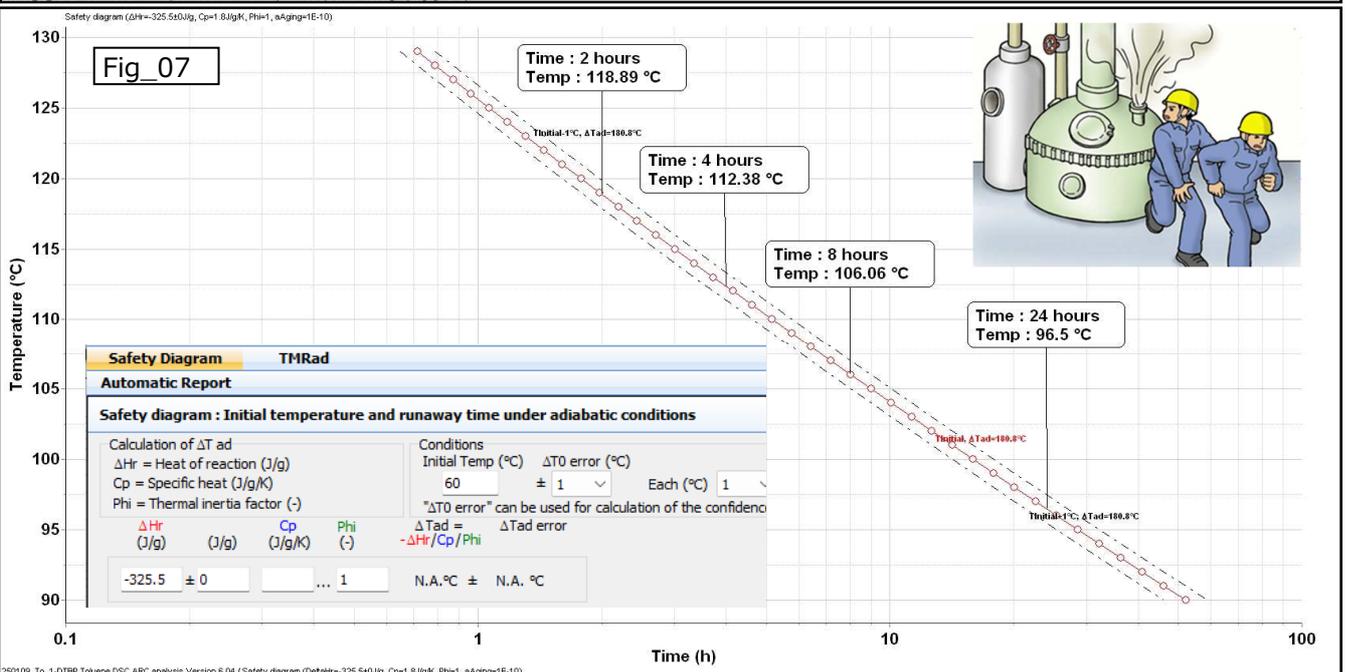
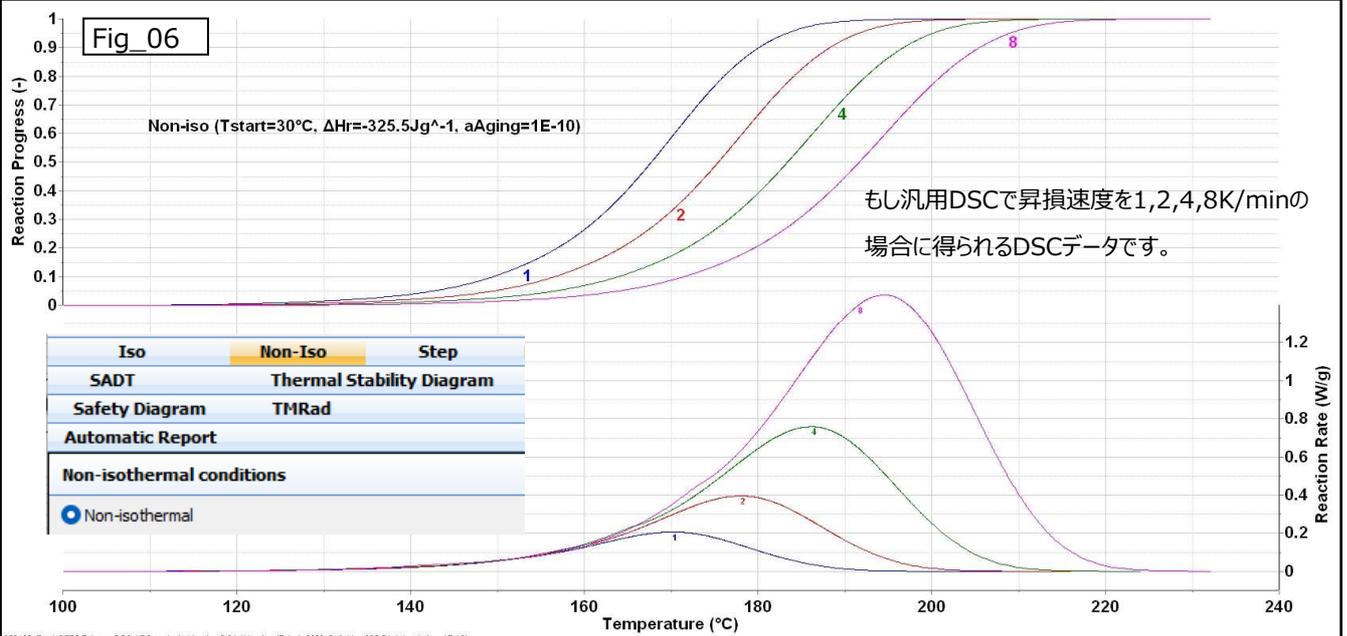
m m項の次数は0.08366となりました。



下段の③の反応速度論パラメータを丁寧に表示したのが Fig\_05です。赤色曲線が活性化エネルギーΔE、青色曲線がA : 前指数因子です。次ページのFig\_06、Fig\_07はこのΔEとAのパラメータを使って、反応予測をしています。



Title: "DSC\_ARC" + TSによるDTBP20%サンプルの解析



DSC\_ARCオプションの解析操作の手順を紹介するためのテクニカルノートですが、解析操作は極めて単純です。ARCの温度曲線から断熱温度上昇している温度曲線の始点と終点が判定できれば、それ以上の操作はありません。ARCデータが適度な測定条件により、HWSEモードでの断熱温度曲線が得られます。これに加えて妥当な昇温速度のDSC曲線が得られると、ARC-DSCソフトウェアはDSC曲線とARCデータをFitting計算により反応速度論パラメータ 活性化エネルギーと前指数因子を算出してくれます。Fitting計算でなにを解析しているのかの説明はテクニカル・ノートNo.AKTS-18も併せて参照してください。ARCデータは断熱条件が成立していることが必須条件なので、断熱条件における最大昇温速度がVSPの仕様範囲に収まるように試料重量を決める必要があります。

ARCやVSP2データと測定原理が異なるDSCデータを“Fitting”するとは、どのように理解すればよいのか？を簡単に説明するために作成したテクニカル・ノートです。