

Technical Note テクニカルノート No.AKTS-15 ' 23-06-25

Title: 小型反応熱量計による過酸化ジラウロイルのSADTの決定



Fig_01

このテクニカルノート_AKTS_15は前号のテクニカルノート_AKTS_14の追加版です。

LPOなどのような、第5類**危険物**(自己反応性物質)でアゾ化合物に属する物質の熱分解反応を測定するには密閉容器を使用することが必須条件です。

mLサイズ小型反応熱量計PalCRCの15mLバイアル瓶に代えて、SUS316製、内容積0.8mL耐圧40MPa_400°C、高耐圧容器 (Fig_01) を使用して測定しました。

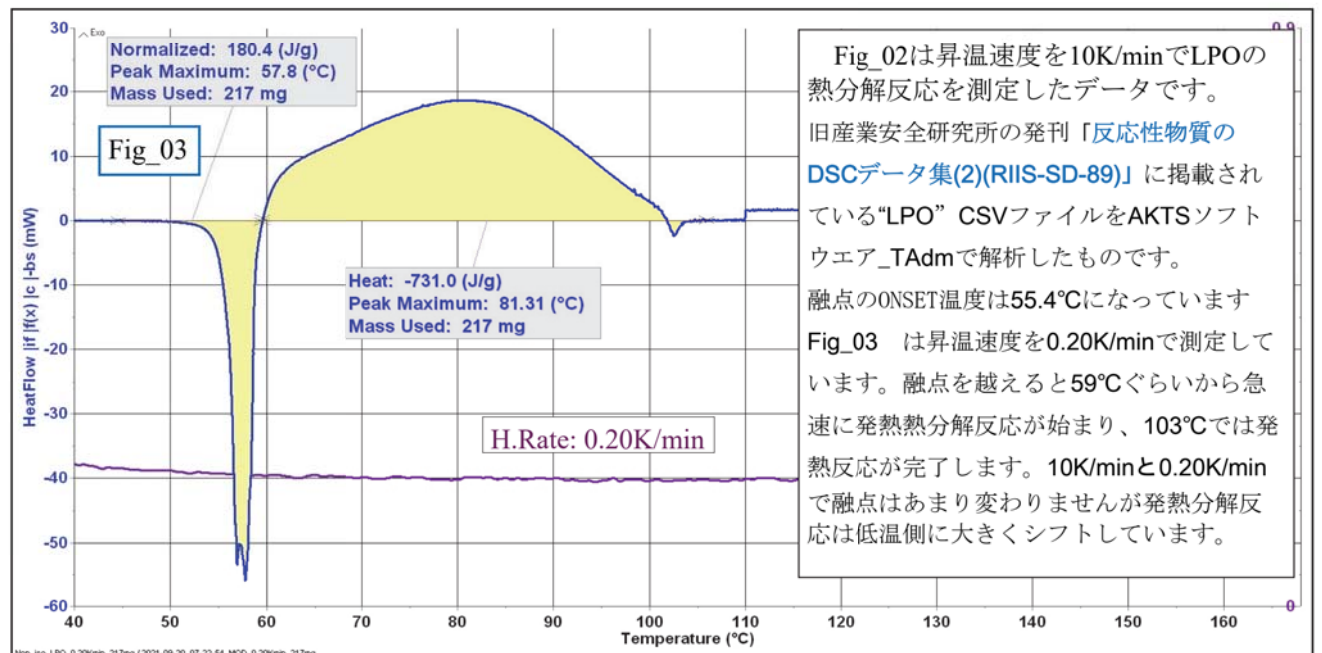
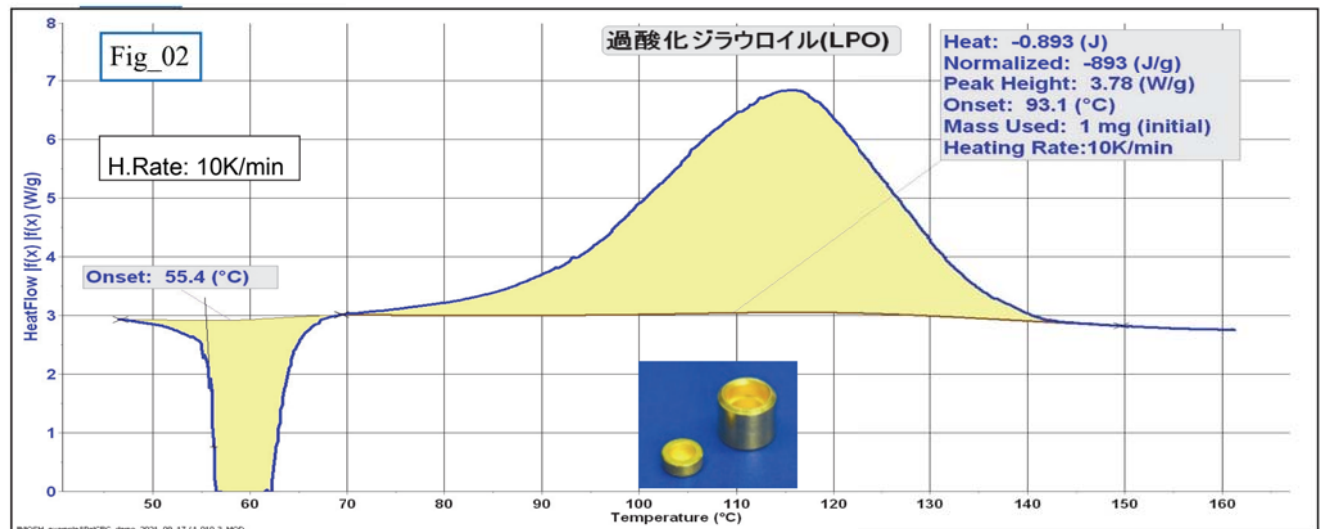
このノートをA4で出力したときFig_01耐圧容器の写真は**実物大サイズ**となっています。

SADT温度の推定が困難であるとされているLPO(過酸化ジラウロイル)の融点(53~57°C)を越えない融点以下の温度範囲、すなわち固相状態におけるLPOの熱分解反応測定データからLPOが実際に保管・貯蔵される固相状態におけるSADTを予測することです。

このためには等温測定または低速度昇温測定が必須条件となります。

今回は昇温速度を0.015~0.20K/minおよび51°C等温条件の測定データからSADTを算出することを試みます。**LPOは果たして融点以下の温度で発熱分解するのでしょうか?**

0.80mL_耐圧容器
最大40MPa/400°C
材質: SUS316



Fig_02は昇温速度を10K/minでLPOの熱分解反応を測定したデータです。

旧産業安全研究所の発刊「**反応性物質のDSCデータ集(2)(RIIS-SD-89)**」に掲載されている“LPO” CSVファイルをAKTSソフトウェア_TAdmで解析したものです。

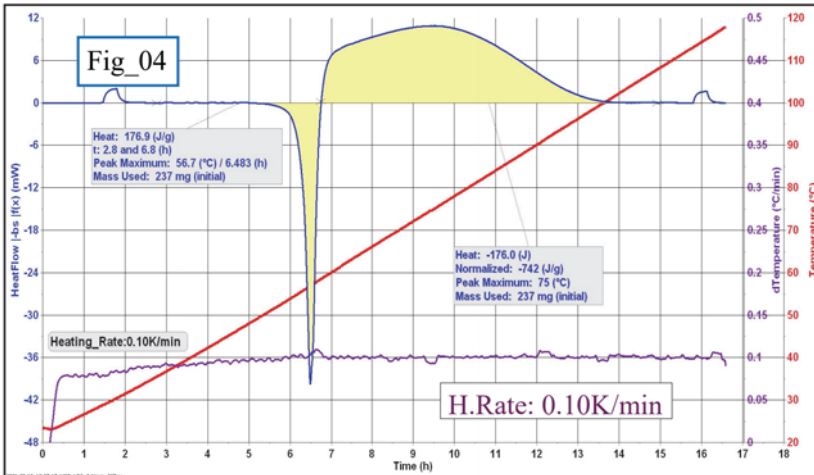
融点のONSET温度は55.4°Cになっています

Fig_03 は昇温速度を0.20K/minで測定しています。融点を越えると59°Cぐらいから急速に発熱熱分解反応が始まり、103°Cでは発熱反応が完了します。10K/minと0.20K/minで融点はあまり変わりませんが発熱分解反応は低温側に大きくシフトしています。

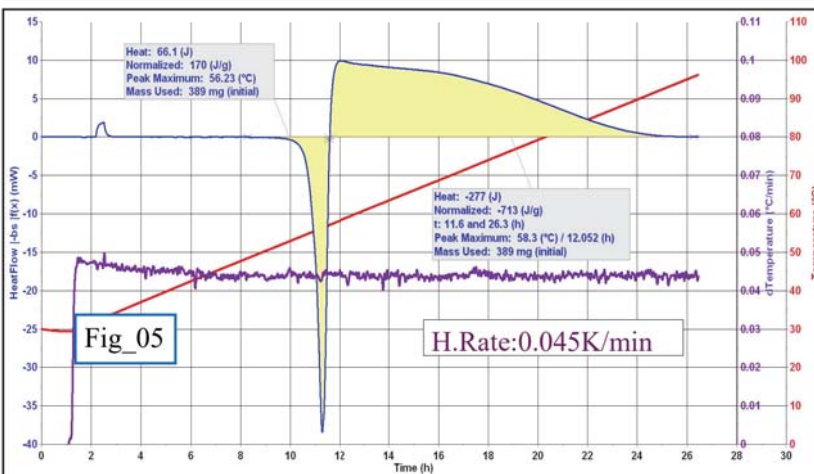
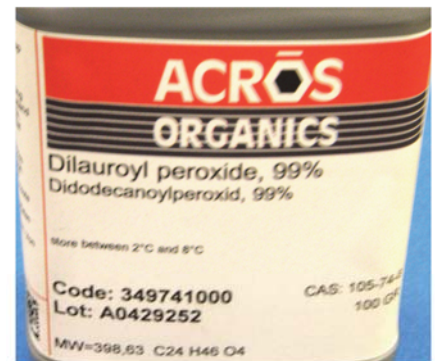
Technical Note テクニカルノート No.AKTS-15 '23-06-25

Title: 小型反応熱量計によるSADTの決定 超低速昇温制御

小型反応熱量計のPalCRCで高エネルギー物質の分解反応を測定するために試料容積0.8mL,耐圧仕様40MPa/400°C、材質SUS316とする耐圧容器を開発設計しました。LPO(過酸化ジラウロイル)の試料量を200~600mg前後とし、極めて低い昇温速度 0.20, 0.10, 0.045, 0.015 K/min の測定データが得られました。



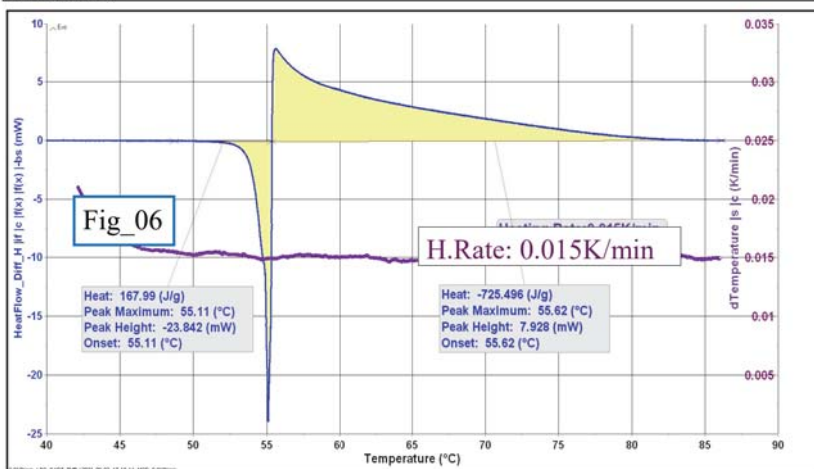
測定に使用したLPOの容器ラベルによれば製造メーカーはACROS Organic s 純度は99% 保管温度 2°C~8°C 消防法による危険物第5類、有機過酸化物 危険等級 II 輸入元：関東化学



昇温速度によって融解の吸熱ピークと発熱分解反応の発熱ピークの積分値を比較してみました。AIBNなどの過酸化物の場合、室温では固相(結晶)で融解を経てから熱分解反応となりますが、昇温速度が0.2K/min以下になると融解温度以下の領域から発熱分解反応が検出されます。

LPOについてもAIBNと同様に融点以下の固相から発熱反応を開始すると予測して昇温速度0.20~0.015K/minで測定したのですが、予想に反して融解しないと発熱分解反応がスタートしないことを示しています。また融解して液相になると発熱分解反応が急激に開始しています。

LPOを断熱式のARCで測定した場合も融解直後から急激に断熱昇温速度が一気に上昇してARCの昇温追従速度を越えるので測定が困難になると思われます。こうした状況に対してDSCやPalCRCでは等温モードで測定することができます。

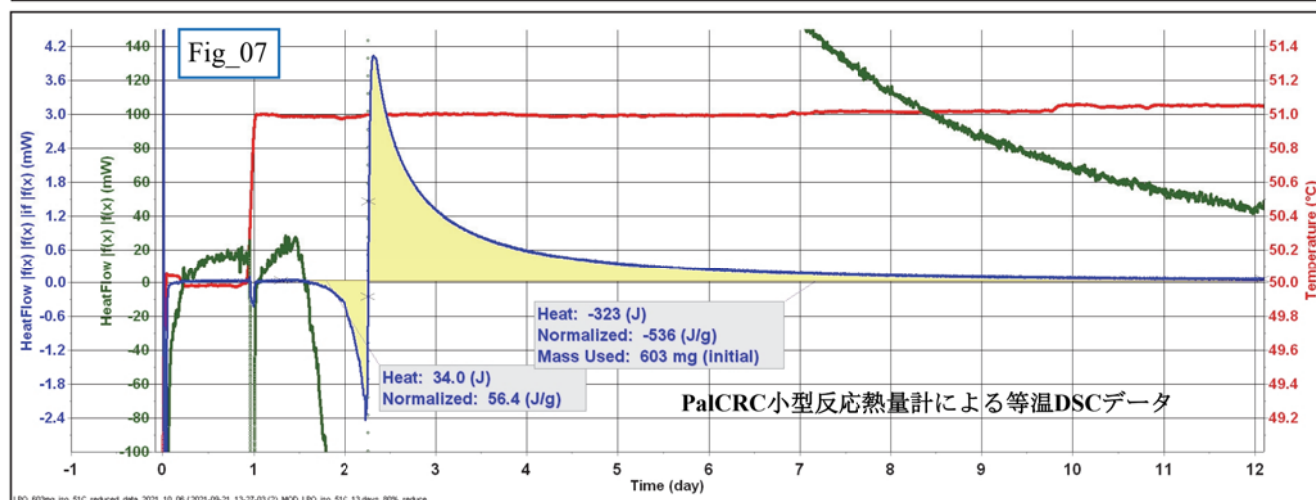


Technical Note テクニカルノート No.AKTS-15 ‘ 23-06-15

Title: 小型反応熱量計によるSADTの決定 超低速昇温制御

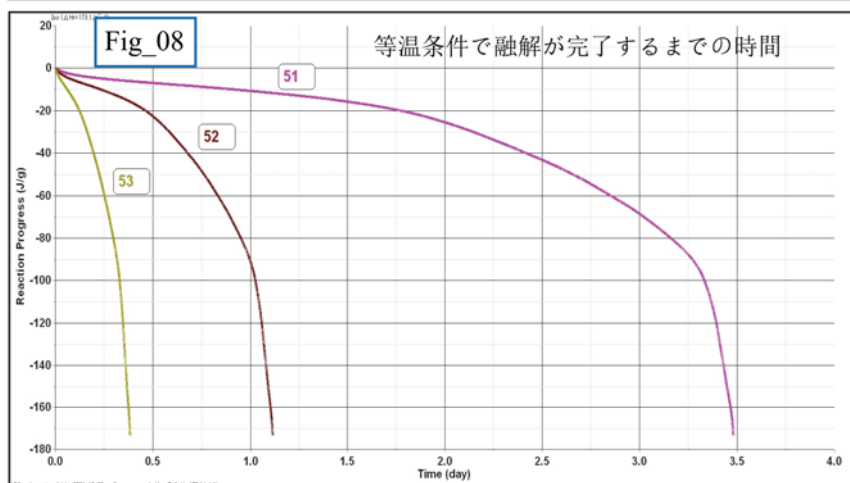
Table_01 : 融解による吸熱量と熱分解による発熱量の比率と昇温速度の関係

Fig No	H. Rate K/min	Sample weight	1 st peak endothermic	2 nd peak exothermic	2 nd /1 st Joule Ratio	Total heat 1 st +2 nd
06	0.015	370mg	168 J/g	-716J/g	4.26	-548 J/g
05	0.045	389mg	170	-713	4.19	-543
04	0.10	237mg	177	-742	4.19	-565
03	0.20	217mg	180	-731	4.06	-551
07	Iso_51C	603mg	56	-536	9.57	-480



Fig_07は51°C等温条件の測定データです。横軸の時間スケールの単位は日(day)です。

51°Cに到達後、約1半日経過すると融解反応が始まり、融解スタートから20時間経過すると、発熱分解反応が急激に開始します。最大発熱ピークは約4mW、発熱開始から5日後に約140μW、さらに10日後には40μWになります。発熱反応がPalCRCの検出限界の数μWになるまで更に数日を要します。このデータから51°C等温で融解反応が進行し融解反応が終了する前からは発熱分解がスタートしていることがTable_01から判断できます。等温測定では融解領域で発熱反応が共存し、そのため発熱反応熱が吸熱反応熱により、減少することがわかります。従って等温条件で融解反応により固相のLPOがどのように液相のLPOになるかが重要な視点になります。Fig_08はFig_03,04,05,06の昇温測定データからAKTS_TK_TSを使って51,52,53°Cにおける等温条件から融解プロセスを予測しました。



Fig_08の縦軸は融解熱(J/g)で180J/gに到達するとLPOが100%融解することを示します。

このように融解プロセスは等温条件では時間がかかるとしても融解が進行することがわかります。

固相状態のLPOが完全に100%液相にならなくても、液相の比率が大きくなれば熱分解速度が増大すると推定されます。

Fig_07は等温条件51°Cにおける実測値ですがFig_08の予測結果とほぼ一致しています。