

DSCによる熱分解反応解析の一手法

飯田光明*, 桑原仁太郎*, 田中一三*

DSC測定結果から活性化エネルギー等の速度定数を求める反応解析において、装置に付随するタイムラグの影響を考察し、DSCの基礎方程式からその補正式およびそのための装置定数の測定方法を導いた。また、装置定数を知ればシミュレーションによって速度定数を定めることが可能であることを示し、PETNについて従来用いられている解析方法で得られた結果と比較した。

1. 緒言

示差走査熱量計(DSC)は、微量の試料から熱的な諸性質に関する多量の情報を得ることができることから、爆発危険性物質の危険性評価になくてはならない手法となっている¹⁾²⁾³⁾。

DSCから得られる情報には、転移点、転移熱、融点、融解熱、分解開始温度、分解熱などがあるが、さらにDSCの出力が試料の発熱または吸熱速度に比例することから、発熱分解ピークの反応解析によって活性化エネルギー等の速度論的なパラメータを得ることもできる。特に、最近ではDSC装置にいわゆるパソコンを連結したり、コンピューター組み込みのDSC装置が市販されるなど、温度、熱量はもちろん活性化エネルギーまでも測定者の手を煩わすことなく簡単に求められるようになってきた。

しかしながら、この種のデータ解析は装置が理想的にできていることを想定した計算法であり、熱分析の機器に付随するタイムラグの影響は無視されている。特に、発熱量及び発熱速度の大きい火薬類や爆発危険性物質の場合はタイムラグの影響は無視できない程大きくなると予想される。ここでは、そうしたDSC装置の特性を考慮したデータ解析と、その応用としての数値シミュレーションについて検討した。

DSC装置はその原理からPerkin-Elmer社製や島津製作所製の入力補償型DSC(power compensation DSC)と、Du Pont社製やMettler社製の熱流束型DSC(heat-flux DSC)の二つに大別される。ここでは、著者らの使用している熱流束型DSCについて考察した。

2. 熱流束型DSCの測定原理

DSCは試料を一定の速さで温度上昇させながら、その間の発熱量を測定するものである。実際には、試料温度を直接コントロールできないので、加熱炉の温度をコントロールする。熱流束型DSCセルのサンプルホルダ部分の構造をFig. 1に示した。この装置では、試料を入れた試料容器とリファレンスの空の試料容器をセル内に置き、加熱炉の温度 T_p を

$$T_p = T_0 + \phi t \quad (1)$$

のように変化させる。ここで、 T_0 は初期温度、 ϕ は昇温速度、 t は時間である。この場合、試料温度を T_s 、試料側の容器ホルダの温度を T_{sh} とすると、試料側の熱移動速度 dQ_s/dt に関して、

$$\frac{dQ_s}{dt} = \frac{T_s - T_p}{R_b + R_s} = \frac{T_{sh} - T_p}{R_b} = \frac{T_s - T_{sh}}{R_s} \quad (2)$$

の関係がある。ここに、 R_b 、 R_s はそれぞれ加熱炉とホルダ間およびホルダと試料間の熱抵抗である。試料に発熱がある時、その速度を dH/dt とすれば、

$$\frac{dH}{dt} = C_s \frac{dT_s}{dt} + \frac{dQ_s}{dt} \quad (3)$$

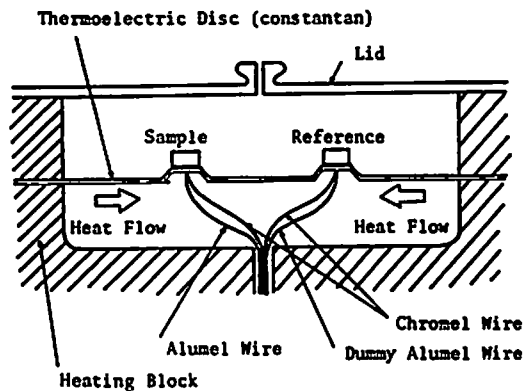


Fig. 1 Structure of heat-flux DSC cell.

昭和62年4月27日受理

*化学技術研究所 保安環境化学部

〒305 茨城県筑波郡谷田部町東 1-1

TEL 0298-54-4786

となる。ここに、 C_r は試料を含む容器の熱容量である。同様な関係はリファレンス側にも成立し、こちらは発熱がないので、

$$\frac{dQ_r}{dt} = \frac{T_r - T_p}{R_h + R_s} = \frac{T_{rh} - T_p}{R_h} = \frac{T_r - T_{rh}}{R_r} \quad (4)$$

$$0 = C_r \frac{dT_r}{dt} + \frac{dQ_r}{dt} \quad (5)$$

となる。添字 r はリファレンスを意味し、熱抵抗の値は試料側と同じとみなせる。(2)~(5)式はDSCの基礎方程式として多くの文献にも述べられている⁴⁾⁵⁾。

DSCでは(3)式左辺の dH/dt を求めることを目的とする。仮に試料を入れた容器がリファレンスの空の容器と同じように温度変化することが期待できて、 $C_r \cdot (dT_r/dt) \doteq C_r \cdot (dT_s/dt)$ が成り立つならば、(3)、(5)式から次式が得られる。

$$\frac{dH}{dt} \doteq \frac{dQ_s}{dt} - \frac{dQ_r}{dt} \quad (6)$$

(6)式右辺は(3)式に比べて測定しやすい量であり、DSCではこの値を求めて出力している。これを、

$$\Delta q = \frac{dQ_s}{dt} - \frac{dQ_r}{dt} \quad (7)$$

とおき、「DSC出力」と呼ぶことにする。 Δq は dH/dt そのものではなく近似値にすぎない。 Δq は(2)、(4)式から、

$$\Delta q = \frac{T_s - T_r}{R_h + R_s} = \frac{T_{rh} - T_{rh}}{R_h} \quad (8)$$

と書くことができ、したがってDSCではホルダ間の温度差を測って Δq を出力している。

3. DSCの特性および反応解析上の問題点

DSC測定では、試料温度を一定速度で上昇させる時の試料の発熱速度を試料温度の関数として求めることが理想である。しかし、測定原理で述べたことからわかるように、実際のDSC装置ではこれらの理想的条件からのズレが存在する。

DSC曲線を解析する上で誤差の原因となるポイントは三つある。第一は、試料温度 T_s を変化させるのに実際は加熱炉の温度 T_p をコントロールしていること、したがって試料温度 T_s が一定速度で上昇していないこと、第二に試料の発熱速度 dH/dt を出力すべきところを近似値 Δq に代えていること、第三に試料に直接センサーを入れることができないので、試料温度 T_s をホルダ温度 T_{rh} に代えていることである。

はじめに、加熱炉の温度 T_p と試料温度 T_s の関係について考える。(2)、(3)式から dQ_s/dt を消去して、

$$T_s + C_s (R_h + R_s) \frac{dT_s}{dt} = T_p + (R_h + R_s) \frac{dH}{dt} \quad (9)$$

が得られる。リファレンスの温度 T_r についても同様

に(4)、(5)式から dQ_r/dt を消去して、

$$T_r + C_r (R_h + R_s) \frac{dT_r}{dt} = T_p \quad (10)$$

となる。(9)式の場合も試料に発熱の無い場合は(10)式と同形である。(10)式は、電気回路などで入力信号に対して出力信号が遅れを伴う場合の典型的な方程式と同型で、この場合

$$\tau_r = C_r (R_h + R_s) \quad (11)$$

が遅れの時定数となる。(10)式をDSCの一般的な使用状態である(1)式の条件解くと、

$$T_r = T_p + \phi \left\{ t - \tau_r (1 - e^{-t/\tau_r}) \right\} \quad (12)$$

となる。ここで、 $t > \tau_r$ となる充分長い時間の後は(12)式右辺の最後の項は無視できるので、

$$T_r = T_p + \phi (t - \tau_r) \quad (13)$$

と書ける。即ち(1)式と比較して T_r は T_p よりも時間的に τ_r だけ遅れて一定速度 ϕ で上昇し、したがって T_p より常に $\phi \cdot \tau_r$ だけ低い温度を示すことになる。

試料温度 T_s についても、試料の発熱が起こらない間は時定数 τ_s を、

$$\tau_s = C_s (R_h + R_s) \quad (14)$$

に置き換えて T_r と同じようにみなすことができるが、発熱が起こった場合は(9)式に従って T_s は変化する。わかり易くするために(9)式をさらに微分すると、

$$\frac{dT_s}{dt} = \phi + \left(\frac{\tau_s}{C_s} \right) \frac{d^2H}{dt^2} - \tau_s \frac{d^2T_s}{dt^2} \quad (15)$$

となり、右辺第三項が第二項に比べて非常に小さいことから、試料温度の上昇速度は昇温速度にDSC曲線の微分曲線を加えた形で変化すると予想される。即ち、DSC曲線の勾配が急であるほど、試料温度の上昇速度は理想とする昇温速度(一定)からのズレが増大することになる。このことは、試料温度の上昇速度が一定であると仮定する積分法による反応解析において注意する必要がある。

次に、DSC出力 Δq と実際の試料の発熱速度 dH/dt との関係を考える。(9)式から(10)式を差し引き、さらに(8)、(13)、(14)式の関係を用いて、

$$\frac{dH}{dt} = \Delta q + \tau_s \frac{d(\Delta q)}{dt} + (C_s - C_r) \phi \quad (16)$$

が得られる。右辺第三項は試料に発熱がない時も一定の出力を与えるもので、DSCのベースラインを表すと考えられる。DSCの出力を我々は通常発熱または吸熱のない時のレベルをゼロにとっているので、(16)式との関係でいえば、次式で定義される D をDSCの出力として読み取っていることになる。

$$D = \Delta q + (C_s - C_r) \phi \quad (17)$$

この D を用いて(16)式を書き直すと、

$$\frac{dH}{dt} = D + \tau \frac{dD}{dt} \quad (6)$$

となり、理想の出力である dH/dt と実際の出力 D との関係は、先の(4)式の T_p と T_s と同様に時定数 τ だけの遅れを伴うものと解釈すればよいことがわかる。(6)式はDSC曲線 $D(t)$ を本来求めるべき dH/dt に補正する方法を示しており、しかもその誤差が $D(t)$ の変化率、つまりDSC曲線の勾配に比例する点は重要である。また、(6)式から反応の前後では $D=0$ であることからDSC曲線 $D(t)$ を反応開始から終了まで積分したものは dH/dt の積分値と等しいことがわかる。即ち、発熱量または吸熱量に関してはベースラインの読み取りさえ正しくできれば補正を施さなくても正確な測定ができることになる。

最後にDSCが試料温度として出力するホルダ温度 T_{sh} と実際の試料温度 T_s の関係について考える。(7)式を(2)、(4)式を用いて変形し(3)式の関係を考える。

$$T_s = T_{sh} + R_s(\Delta q) - R_s C_s \phi \quad (7)$$

が得られる。(7)式の D を用いて書き直すと、

$$T_s = T_{sh} + R_s D - R_s C_s \phi \quad (8)$$

となる。(8)式または(7)式によりDSCから出力されるホルダ温度を実際の試料温度に補正することができる。ここで、右辺第二項は出力に比例する補正項、第三項は主に昇温速度に依存する補正項である。

4. DSCの装置定数

前項で述べたような反応解析のためのDSC出力の補正を行なうため、あるいは後述するようなDSC曲線のシミュレーションのためには、DSCの装置定数である時定数および熱抵抗の値を知る必要がある。これらは(1)、(4)式から C_r 、 C_s 、 R_h 、 R_s の四つに還元される。

まず空の試料容器の熱容量 C_r は、容器がアルミニウム製であるからアルミニウムの比熱容量と容器重量から計算により求めるとができる。例えば、平均57mgの容器の場合180~220°Cで $C_r = 0.0133 \text{ cal/g}$ である。また試料も含めた容器の熱容量 C_s は、 C_r と試料の熱容量の和であり、試料の比熱が既知であればこれも計算で求めることができる。ただし、容器重量は試料重量の数十倍から百倍近くあり、例えば試料の比熱が0.2~0.4 cal/g·degと変わっても C_s の値の変化はわずか1.4%である。これに対し(8)式第三項で表されるベースラインは試料のみの熱容量に比例する値である。これを利用して、比熱既知の標準試料(例えばサファイア)のベースラインと比較することで、未知試料の比熱もDSCで測定することができる(試料に発熱

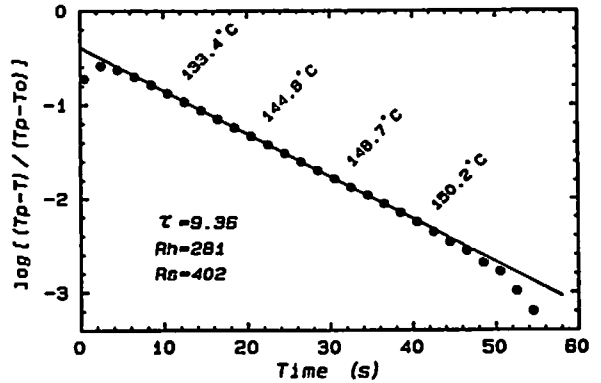


Fig. 2 An experimental plotting for the measurement of time constant and heat resistance. Sample is an empty sample pan with $T_s = 25^\circ\text{C}$ at $t=0$. The temperature of DSC cell is constant at $T_p = 151.0^\circ\text{C}$.

または吸熱のない時に限られる)。

次に、熱抵抗は以下に示す方法を考えて実験により求めた。加熱炉を温度 T_p で一定としDSCセル内の温度が一樣となった状態で初期温度 T_0 の空の試料容器を試料側ホルダに置くと、試料容器温度 T_s は次第に T_p に近づいていく。この場合 $dH/dt=0$ だから(9)式は簡単に積分でき、また T_s を(2)式を用いてホルダ温度 T_{sh} に書き換えると、

$$\frac{T_p - T_{sh}}{T_p - T_0} = \frac{R_h}{R_h + R_s} e^{-t/\tau} \quad (9)$$

が得られる。したがって、DSCが出力する T_{sh} を時間の関数として測定し、左辺の対数を時間に対してプロットすれば傾きと切片から時定数と熱抵抗を求めることができる。Fig. 2に筆者らの使用しているDu Pont社製の圧力DSCセルでの測定例を示す。得られた時定数と熱抵抗の値を温度範囲とともにTable 1に示した。Tableからわかるように時定数、熱抵抗ともに若干の温度依存性がある。熱抵抗の温度変化は比較的大きいが、これと高温ほど大となる容器熱容量との積で表される時定数の温度変化は相殺されて小さくなっている。これまでの計算では時定数を一定と仮定しており、ある反応を解析する場合などの狭い温度範囲ではこの仮定も妥当といえるであろう。

5. DSC曲線のシミュレーション

DSC曲線から活性化エネルギーを求めるような速度論的解析方法は種々提案され実際に適用されているが、既に述べたようにDSC出力の理想条件からのズレが存在する以上、これを補正することなしに正しい結果が得られないことは明らかである。ここではもっと直接的に発熱反応の型を仮定してDSC曲線をシミュ

Table 1 Measured time constants and heat resistances

Temperature range (°C)	τ (s)	R_h (K · s/cal)	R_s (K · s/cal)
130 - 150	9.53	2.8×10^2	4.1×10^2
180 - 200	9.10	2.6×10^2	4.0×10^2
230 - 250	8.53	2.5×10^2	3.8×10^2
320 - 350	8.41	2.2×10^2	3.9×10^2

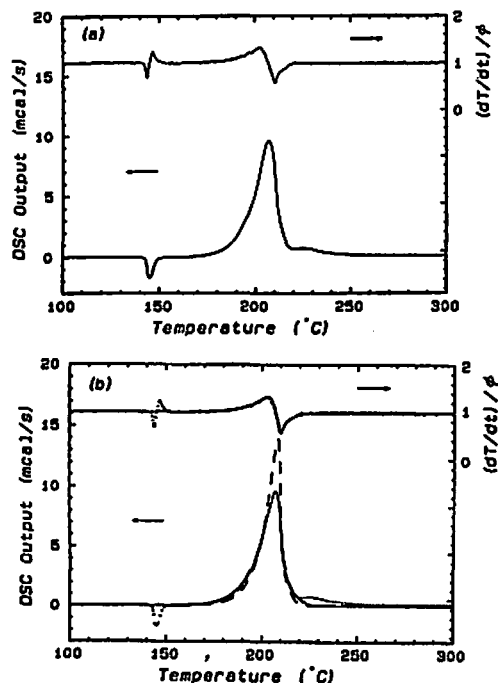


Fig. 3 Measured DSC curve of PETN, and its simulation curves. (a) Measured DSC curve of PETN (1.532mg, 10°C/min, 30atm). Upper curve is plotted sample temperature rising rate divided by heating rate. (b) Simulation curves (solid line; $E=48.0$, $\log A=20.1$, $n=1$, selected values to agree with measured DSC curve, dotted line; $E=61.9$, $\log A=26.5$, $n=0.94$, values obtained Freeman & Carroll analysis on measured DSC curve)

レーションする方法を試みた。

試料の発熱反応を例えば活性化エネルギー E , 前置数因子 A の一次反応と仮定すると試料の発熱速度は,

$$\frac{dH}{dt} = wQ \frac{d\alpha}{dt} = wQA(1-\alpha) \exp\left(-\frac{E}{RT_s}\right) \quad (2)$$

と表される。ここで、 w は試料重量、 Q は分解熱、 α は分解率、 R はガス定数である。この場合は反応の型を一次反応と仮定したが、もちろん二次反応やもっと

も複雑な反応式であってもかまわない。

実際の計算はまず、(2)式と(1), (9), (10)式の連立微分方程式をRunge-Kutta-Gill法により数値計算して T_s , T_r を求める。ここで、 w , Q は実際の測定における値を用い、装置定数は測定値を用いる。さらに得られた T_s , T_r から(8), (9)式を用いて Δq , T_{sh} を求めることで、DSC曲線のシミュレーションが可能となる。そこで、反応の型および A , E をいろいろ仮定した上で計算し、得られたシミュレーションカーブが測定したDSC曲線と一致すれば仮定値が正しいとの確認ができることになる。

ここではPentaerythritol tetranitrate (以下PETNと略記する)を例にとって説明する。Fig. 3(a)にPETNの発熱分解のDSC曲線を示す。測定はDuPont社製圧力DSCシステムを使用し、試料量1.532mg, 昇温速度10°C/minで密封セル, 30atmに加圧して行った。測定結果から分解熱930cal/gが得られた。またFig. 3(a)上部には試料温度(DSC装置からの出力であり実際にはホルダ温度)の上昇速度の昇温速度に対する比を示した。値は0.6秒おきに測定した温度の7項加重移動平均による微分値である。前項で述べたように、温度上昇速度はDSC曲線の微分曲線に近い形で変化しており、理想とする一定速度での温度上昇をしていないのは明らかである。しかもPETNの発熱量が大きいため設定した昇温速度の50%近い変化を示している。実際の試料温度の上昇速度の変化はこれよりさらに大きい。

さて、測定されたDSC曲線を理想的な出力であるとし、試料温度および試料の発熱速度として読み取って従来用いられてきた種々の方法で速度論的解析を行なうと、得られた結果はTable 2のとおりとなる。この中で、例えばポピュラーな方法であるFreeman & Carroll法によって得られた反応の型および活性化エネルギー等を仮定してDSC曲線のシミュレーションを行なうと、Fig. 3(b)の点線のカーブとなり、ドットで表したもとの測定されたDSC曲線よりも鋭いピークとなる。他の方法で得られた結果をもとに計算してもほぼ同様である。これらは明らかにDSC出力を理想的なものとして解析したことに原因がある。測

Table 2 Comparison of calculated kinetic parameters obtained by several methods on DSC curve of PETN.

Method ^{d)}	E (kcal/mol)	log A (1/s)	n ^{e)}
Multilinear regression	54.0	22.7	0.36
Freeman & Carroll	61.9	26.5	0.94
Differential	63.6	27.3	1
Integral	55.7	23.6	1

*^{e)} n=reaction order, $d\alpha/dt = (1-\alpha)^n \cdot A \cdot \exp(-E/RT)$

定されたDSC曲線は横軸の試料温度、縦軸の発熱速度ともに遅れを伴った出力だからである。

そこで、このような装置定数による遅れも考慮したシミュレーションによる方法で解析してみる。この場合、一次反応を仮定して活性化エネルギー、前指数因子の値を変えて計算を繰り返し、測定されたDSC曲線に最もよく一致するような値を捜す。その結果、Fig. 3 (b)に実線で示したようにE=48.0kcal/mol, logA=20.1(1/s)とした時に最もフィットするカーブが得られた。Fig. 3(b)上部に示した試料温度(試料側ホルダ温度)の上昇速度も計算とよく一致している。PETNの分解反応は、見かけ上一次反応で表されE=47.0kcal/mol, logA=19.8(1/s)が各種の方法で測定され一致した推奨できる値との報告があり⁶⁾⁷⁾, シミュレーションによる方法で得られた値はこの値に非常に近く、従来用いられてきた方法に比べより妥当なものと考えられる。

このようにDSC出力の理想条件からのズレを考慮に入れないと、従来の解析方法では誤った解析結果を導き出すのは明かである。しかも前記のように理想的出力からのズレは、装置定数を除けばDSC出力の勾配に比例する。したがって、PETNなど火薬類や多くの爆発危険性物質のように総発熱量が大きく、比較的狭い温度幅で発熱分解する試料を測定、解析する場合はこの点に充分注意を払わなければならない。極端な例として昇温速度20K/min, 総発熱量1cal(分解熱500cal/gの試料を2mg測定する場合に相当する), E=50kcal/mol, logA=20(1/s), 一次反応を仮定した時のシミュレーション結果をFig. 4に示した。Fig. 4(a)は時間軸, (b)は温度軸でプロットしてある。この例のように発熱量が大きくしかも昇温速度も速い場合は、DSC装置からの出力(実線)が実際の試料の発熱速度および温度(点線)と極端に異なっているのがわかる。また、ここでは示さなかったがシミュレーションによる方法では反応の型を例えば自触媒型の反応というように任意に設定できるという利点もある。さらに、平行反応や逐次反応にも応用が可能である。

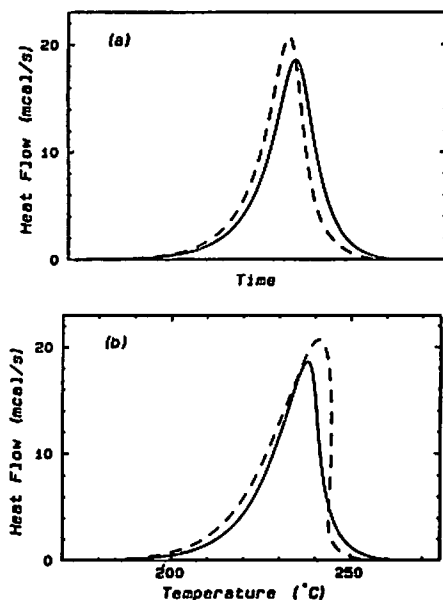


Fig. 4 A simulation example of influence of time lag on DSC curve. (a) solid line; Δq (DSC output), dotted line; dH/dt (rate of energy evolution by sample). (b) Ditto, as function of sample-holder temperature (solid line), or sample temperature (dotted line).

6. 結論

DSC測定による反応解析における問題点を、熱流束型DSCの作動原理から明かにした。即ち、DSCの出力は試料の発熱速度そのものではなく装置の熱抵抗、試料及び試料容器の熱容量、DSC曲線の勾配に比例する遅れを伴っていること、試料の温度上昇速度が一定ではないこと、DSCの出力する温度は試料温度ではなく昇温速度、発熱速度に比例する誤差を伴っていることである。したがって、速度論的な解析を行なう場合、特に火薬類や爆発危険性物質の分解反応の解析の場合にはこれらの補正が重要であり、そのための装置定数の測定方法を示し、補正式を導いた。

また、装置定数を知ればDSC曲線のシミュレーション

ンが可能であり、この方法によれば従来の速度論的解析法と比べてより妥当な結果が得られることを示した。

文 献

- 1) 竹山象三, 吉田忠雄, 工業火薬, 36, 238(1975)
- 2) 伊藤 葵, 吉田忠雄, 中村正隆, 植竹和也, 工業火薬, 38, 17(1977)
- 3) 日本化学工業協会危険物委員会編, "不安定物質の災害防止に関する指針", p.19 (1982)
- 4) R. A. Baxter, "Thermal Analysis", R. F. Schwenker, Jr. and P. D. Garn (eds.), p.65 (1969), Academic press
- 5) D. J. David, J. Therm. Anal., 3, 247 (1971)
- 6) R. N. Rogers, Thermochim. Acta, 11, 131 (1975)
- 7) T. R. Gibbs, A. Popolato (eds.), "LASL Explosive Property Data", p.219 (1980), Univ. of California Press
- 8) 例えば W. W. Wendlandt, "Thermal Methods of Analysis", p.45 (1964), John Wiley & Sons Inc. ; J. Sestak, et. al., Thermochem. Acta, 7, 333 (1973)

A Kinetic Analysis of Thermal Decomposition by DSC

by Mitsuaki IIDA*, Nitaro KUWABARA*, Kazumi TANAKA*

The effect of time lag on the heat-flux DSC curves has been discussed. From the basic equation of heat-flux DSC, formulae to correct errors caused by the time lag were derived. And a method of measuring the time constants of the apparatus was obtained. Using these constants, it was shown that kinetic parameters could be obtained by the simulation of DSC curves.

(*National Chemical Laboratory for Industry, Tsukuba Research Center, Ibaraki—Ken, Japan.)