

示差走査熱量測定用ガラスセルを用いた自己反応性物質の 熱的挙動観察

日大生産工(院) ○板橋 佑和 日大生産工(学部) 山田 彩乃
日大生産工 吉野 悟

1. 緒言

多様な新規物質が開発および製造される社会において、適切な化学物質管理を行うためには、物質の特性の把握が非常に重要である。中でも反応性の高い化学物質は、消防法に沿って圧力容器試験および熱分析試験により特性の把握と危険性評価が行われる。

熱分析試験に用いられる示差走査熱量測定(DSC)は、少量の試料で安全かつ簡便に危険性評価が可能である。一方で、試料が少量であるため、環境条件および不純物の混入等によって異なる結果を示す場合がある。特に試料容器は試料と接することから、ステンレス鋼(SUS)等の金属と反応する物質の熱挙動は、試料容器の影響を考慮して測定結果を検討する必要がある。これまでに秋吉らにより、SUSセルが酸および酸を含む化合物と反応して熱挙動に影響を及ぼすと報告されている。¹⁾吉野らは、ペーパーバーナーを用いて封入する高さ10 mmのガラスアンプルセルによるDSC測定を検討した。しかし、封入時にバーナーの熱で試料が熱分解を起こす可能性および体積がSUSに比べて大きいことによる熱挙動への影響が報告されている。²⁾そこで本研究では、ガラスアンプルを加工し、無機耐熱ボンドによって封入した新たな形状のガラスセルに着目した。

本研究では、ガラスセルを用いた自己反応性物質の熱的挙動観察を目的とし、まずはガラスセルの精度および再現性を確認するために安息香酸のサーマルサイクル測定を行った。次に金属と反応が報告されている³⁾ヒドロペルオキシドの Fig. 1 に示した *tert*-Butyl hydroperoxide(TBHP)の熱分析を行った。

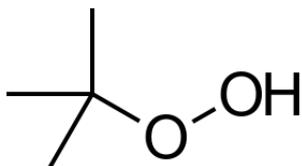


Fig. 1 Chemical structure of TBHP

2. 実験

試料は安息香酸(東京化成工業社製)およびTBHP(純度70%水溶液, 和光純薬工業製)を用いた。DSCはパーキンエルマー社製DSC 4000を用いた。試料容器はSUS密閉セル(約30 μ L)およびFig. 2に示したガラスセル(約45 μ L)を用いた。ガラスセルはメトラートレド社製のガラスアンプル(内径6 mm)を2本用い、それぞれを高さ5 mmおよび1 mmに加工して試料容器および蓋とした。それぞれを試料秤量後に無機耐熱ボンド(スリーボンド社製)で封入して30 $^{\circ}$ C, 12 hで無機ボンドを乾燥させて測定を行った。校正は、SUSセルと同様にインジウムを用いて行った。安息香酸のサーマルサイクル測定は、測定範囲50-200 $^{\circ}$ Cを1サイクルとし、昇温および冷却を計5サイクル繰り返して測定した。TBHPは測定範囲を30-300 $^{\circ}$ Cとして測定を行った。それぞれ試料量は約1 mgとし、昇温速度は5 K min $^{-1}$ とした。

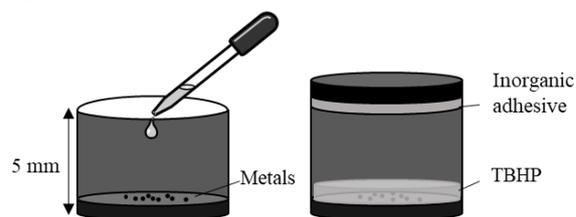


Fig. 2 Glass cell configuration diagram

3. 結果および考察

安息香酸のサーマルサイクル測定について、Fig. 3にSUSセルを用いたDSC曲線を、Fig. 4にガラスセルを用いたDSC曲線をそれぞれ示した。安息香酸の融点は122 $^{\circ}$ Cで、約100 $^{\circ}$ Cで昇華をはじめることが一般的に知られている。SUSセルを用いたDSC曲線から、1サイクル目は約110 $^{\circ}$ Cから、5サイクル目は約92 $^{\circ}$ Cから融解に由来する吸熱がそれぞれ観察され、吸熱開始温度に約20 Kの差が生じた。これは1サイクル目で安息香酸が昇華および冷却してSUSセル下部に試料が均一に密着することで熱伝導

Observation of thermal behavior of self-reactive substances using a glass cell for differential scanning calorimetry

Yuto ITABASHI, Ayano YAMADA and Satoru YOSHINO

率が向上し、吸熱開始温度が低下したと考えられる。

ガラスセルによる安息香酸のDSC曲線から、1サイクル目の吸熱開始温度は約111°Cで、5サイクル目の吸熱開始温度と変化は些少であった。一方で、1サイクル目の吸熱量が145 J g⁻¹でSUSセルの吸熱量(180 J g⁻¹)とおおよそ一致したが、ガラスセルの吸熱量は2サイクル目以降から減少し、5サイクル目は15 J g⁻¹となった。これはガラスセルの高さ(5 mm)による影響と考えられる。ガラスセルの高さはSUSセル(2.5 mm)の約2倍であり、安息香酸が昇華および冷却してセルの上部等に付着することで、2サイクル目以降はセル下部に位置する温度センサーに吸熱が検知されなかったと考えられる。

安息香酸のサーマルサイクル測定より、容器の高さの影響があるものの、ガラスセルはSUSセルと同様の精度および再現性が確認された。

TBHPのDSC曲線をFig. 5に示す。SUSセルを用いたDSC曲線から、80°Cから140°Cでピークを示す発熱挙動と280°Cから335°Cでピークを示す発熱挙動の2つが観察された。ガラスセルを用いたDSC曲線から、110°Cから165°Cでピークを示す発熱挙動が観察された。これらより、発熱開始温度にSUSセル(80°C)とガラスセル(110°C)で30 Kの差が生じた。これはSUSセルによってTBHPの熱分解が促進されたことに起因すると考えられる。また、SUSを用いたTBHPの熱挙動で観察された吸熱挙動および280°Cからの発熱挙動がガラスセルでは観察されなかった。したがってこの発熱挙動はTBHPの分解生成物とSUSセルの相互作用によって生じた発熱挙動であると考えられる。

4. まとめ

ガラスセルによる自己反応性物質の熱的挙動観察を目的とし、安息香酸を用いた精度および再現性の検討と自己反応性物質であるTBHPの熱分析を行った。安息香酸の熱分析より、セルの高さによる影響はあるもののSUSセルと同様の精度および再現性が確認された。SUSセルおよびガラスセルを用いたTBHPの熱分析より、SUSセルによる分解の促進およびSUSと分解生成物の相互作用が熱挙動へ影響を与えていることが確認された。

参考文献

- 1) 秋吉 美也子ら, Netsu Sokutei, 45(4), 161-167(2018)
- 2) 吉野 悟ら, 日本大学生産工学部第 49 回学術講演会講演概要, 315-316(2016)

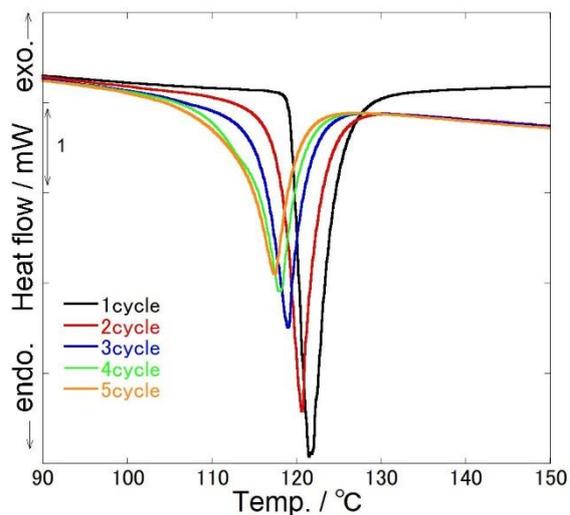


Fig. 3 DSC curves of benzoic acid using a SUS cell

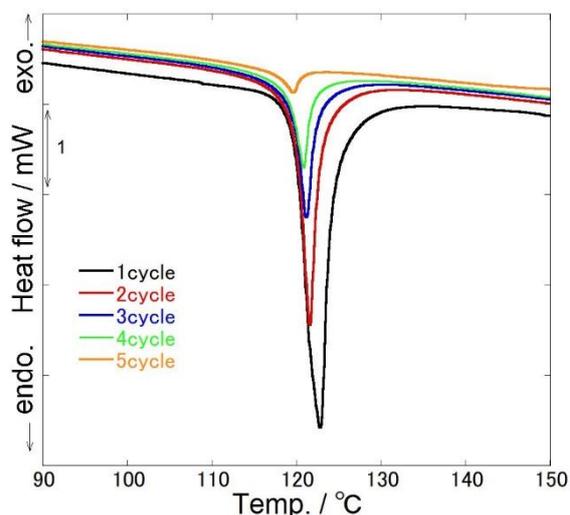


Fig. 4 DSC curves of benzoic acid using a glass cell

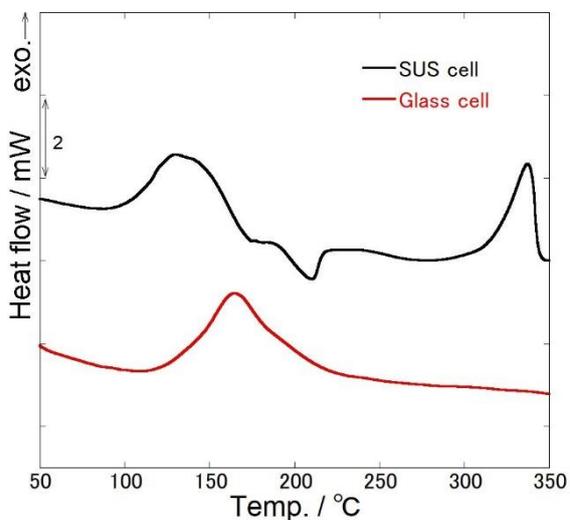


Fig. 5 DSC curves of TBHP using SUS cell and glass cell