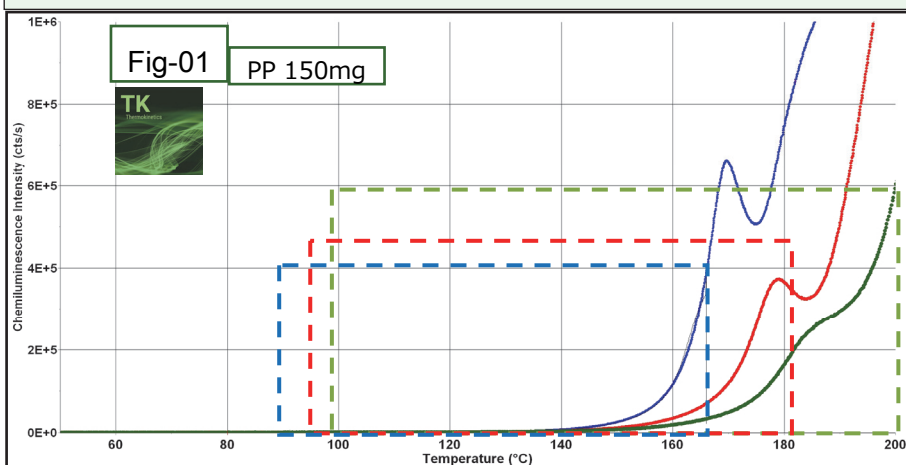


Title: ポリプロピレン粉末のケミルミネッセンス・データによるOITの決定と寿命予測

Fig_01 : 昇温速度 2.5~10K/min昇温データのCL強度曲線



AKTS反応速度論解析の対象となるデータはDSCやCL(ケミルミ)や熱量計データです。反応速度論解析をするにはCL測定データを解析する出発点はピーク積分です。

Fig_01はポリプロピレン(PP)粉末,重量200mg、空気フロー雰囲気、昇温速度2.5,5,10K/minでの実測データです。

PPの昇温測定データからOITを予測する場合、ピーク積分の反応開始点と反応終点を決めることが第一ステップです。

解析する温度範囲を決める基準として

①最小速度の測定データの終点がPP融点(165°C)を越えることです。

②CL強度が急激に増加する初期段階のCLデータを含めることです。

赤破線枠は10K/minデータが①②の条件を満足する始点、終点の範囲です。

Fig_02は2.5K/minの測定データの終点を165°Cとしてピーク積分(337万 cts/g)した結果です。

CLデータの解析操作で最も重要なことはBlank補正です。CLデータは測定試料なしでブランク測定した場合、温度上昇とともにCL強度信号が右上がりに増加します。CLピークが数100万cts/g/sの大きさに比較すれば、ドリフト量は1000分の1以下なので通常の測定ではCL信号のドリフトは無視します。

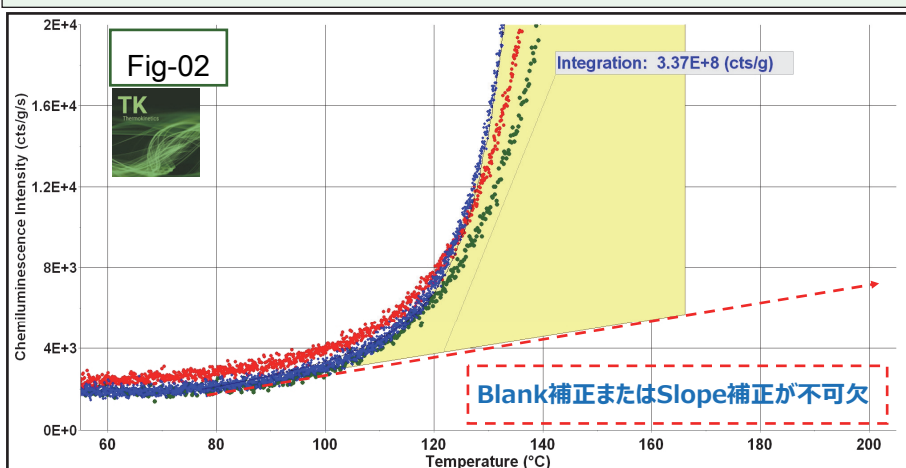
しかし測定目的が反応速度論解析によるOIT予測が目的の場合、このドリフトは無視してはなりません。

予測精度を求めるには、予め2.5,5,10 K/minのBlank測定ファイルを準備しておき、TKソフトウェアのSubtract機能によるBlank補正をします。

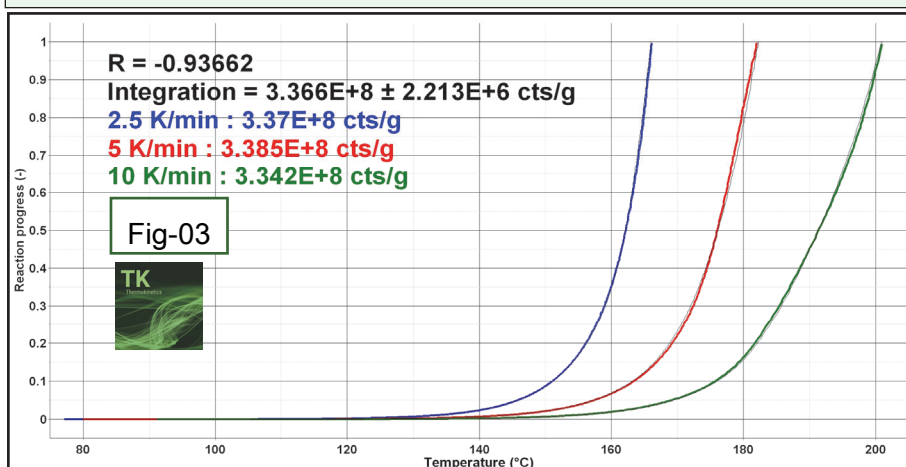
Fig_02はBlank測定ファイルの差引き計算に代えて、いわゆるスロープ調整(Tangential_First_point)によりCLベースラインの直線傾き補正を採用しました。

Fig_03は縦軸を反応率曲線とした表示です。反応率100%とはCL信号の積分値が336万cts/gまで到達した酸化物蓄積量の意味になります。

Fig_02 : 2.5K/min-CLデータを80°C~165°CまでSlope補正でピーク積分



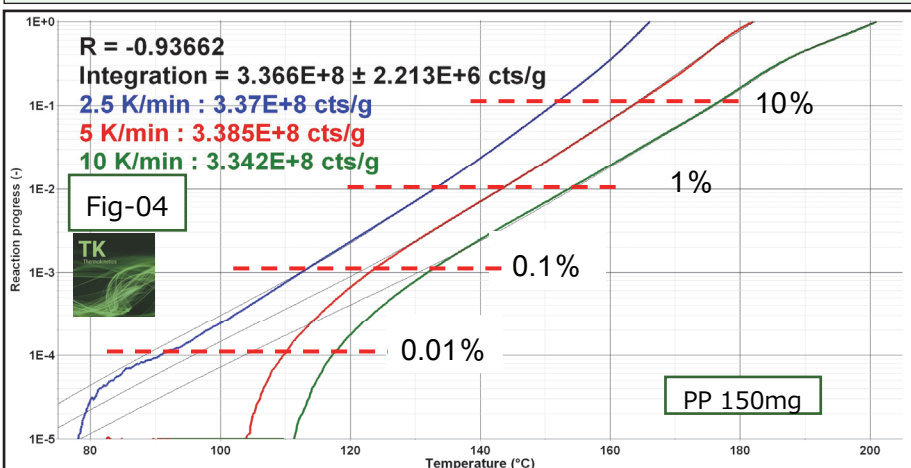
Fig_03 : 2.5K/minの温度範囲を最大165°Cとした場合の反応率曲線



昇温測定データからOIT値を予測するには、CL信号のドリフト補正のためにはBlankファイルが必要です。CL信号のドリフト補正をしないで解析すると、OIT値が全く読み取れなくなります。(予測精度以前の問題) CL信号のドリフトは操作に慣れるとスロープ補正機能で90%ぐらいはドリフトを削減することはできます。しかし操作そのものに恣意性があり、操作の仕方によってOIT値が大きく変動します。利用する昇温速度によりCLドリフトがどのようにになっているか、Blankファイルを準備しておくことを推奨します。

Title: ポリプロピレン粉末のケミルミネッセンス・データによるOITの決定と寿命予測

Fig_04 : 昇温速度 2.5~10K/min昇温データのCL強度曲線



Fig_04はFig_03の反応率の縦軸をLogスケールにしています。

Fig_03では平均相関係数R値が0.93レベルと決して良くありませんが、カラー色の実測値曲線と予測曲線が全く重なり合っており、良く一致しています。

どこに曲線がフィットしない原因があるのかわかりません。

Fig_04を見ると反応率0.1%までは実測データと予測曲線が一致していますが0.1%~0.01%では**予測曲線が実測データよりもCL強度信号を大きく見積**していることがわかります。

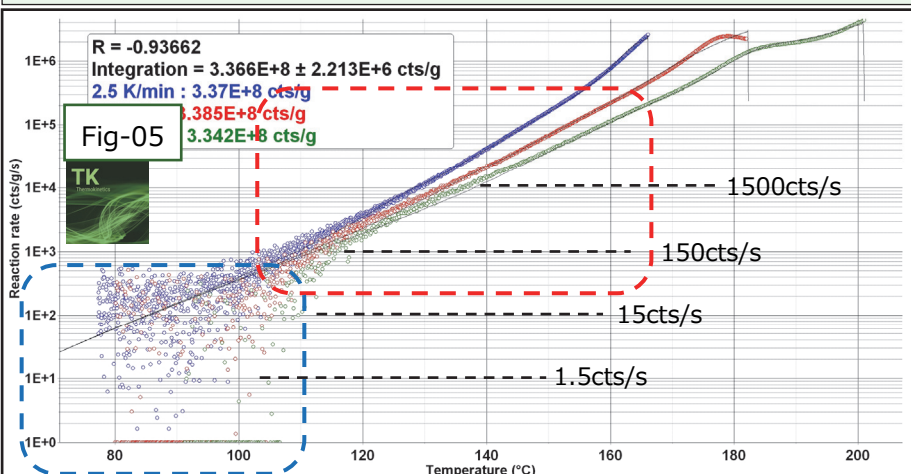
昇温測定データから140,150,160℃等温条件のOITを予測することは可能ですが、140℃以下のOITの予測精度は低下(OITが低い値を予測)することが推定されます。

TKソフトウェアは反応率を0.01%刻みで9,999個の活性化エネルギーを算出して、反応予測をします。低い温度領域のOITを予測するにはFig_04の事例では反応率1%以下の活性化エネルギーが主役になります。

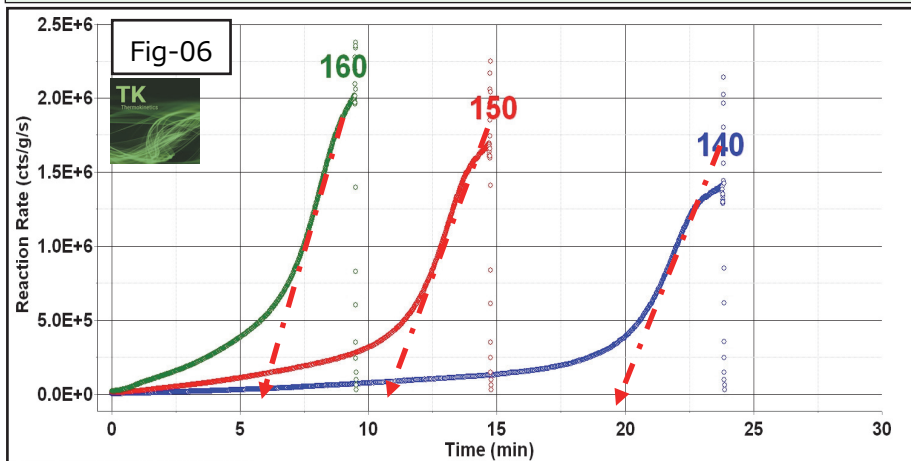
140℃以下のOIT予測精度を向上させるには昇温速度を1~2桁低くする。この結果、①ピーク積分値が1桁小さくなり、0.01~0.1%領域の分解能向上

②赤破線枠内のCL強度信号が急激に低下する実測データが得られる。

Fig_05 : 10K/minの温度範囲を最大203℃とした場合の反応率曲線



Fig_06 : 10K/minの温度範囲を最大203℃とした場合の反応率曲線



Fig_05は縦軸のCL強度信号FiをLogスケール表示しています。

青破線枠がバラついているのはCL信号がノイズを含めてバラツキがあるためです。予測されるCL強度曲線はバラツキの中心に位置しています。予測曲線は高めの値になってとは云え、赤枠破線のデータを使って青枠破線内を予測しています。

Fig_06はFig_03の解析結果から得られた反応速度論パラメータを使い、等温条件140~160℃におけるCL強度曲線を予測したものです。

このグラフからOIT値を読み取ると

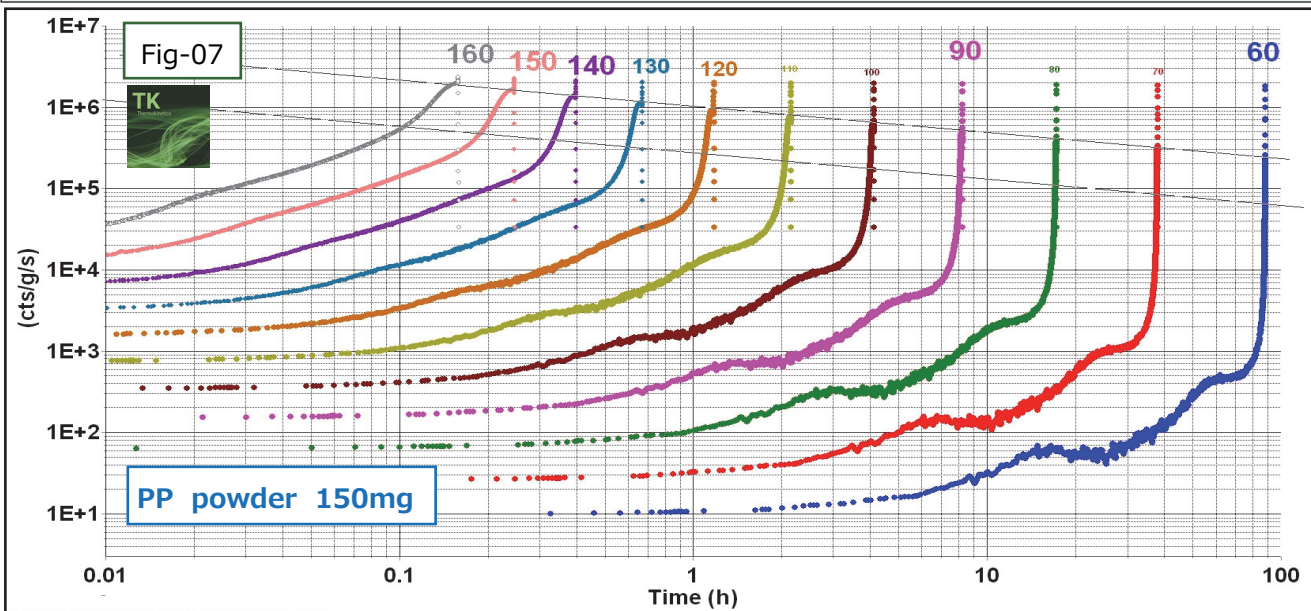
140℃ 20min
150℃ 11min
160℃ 6min となります。

CL-015555-2023-09-28 2.5 20step slope CL OIT note (JIS A4000) (JIS G)

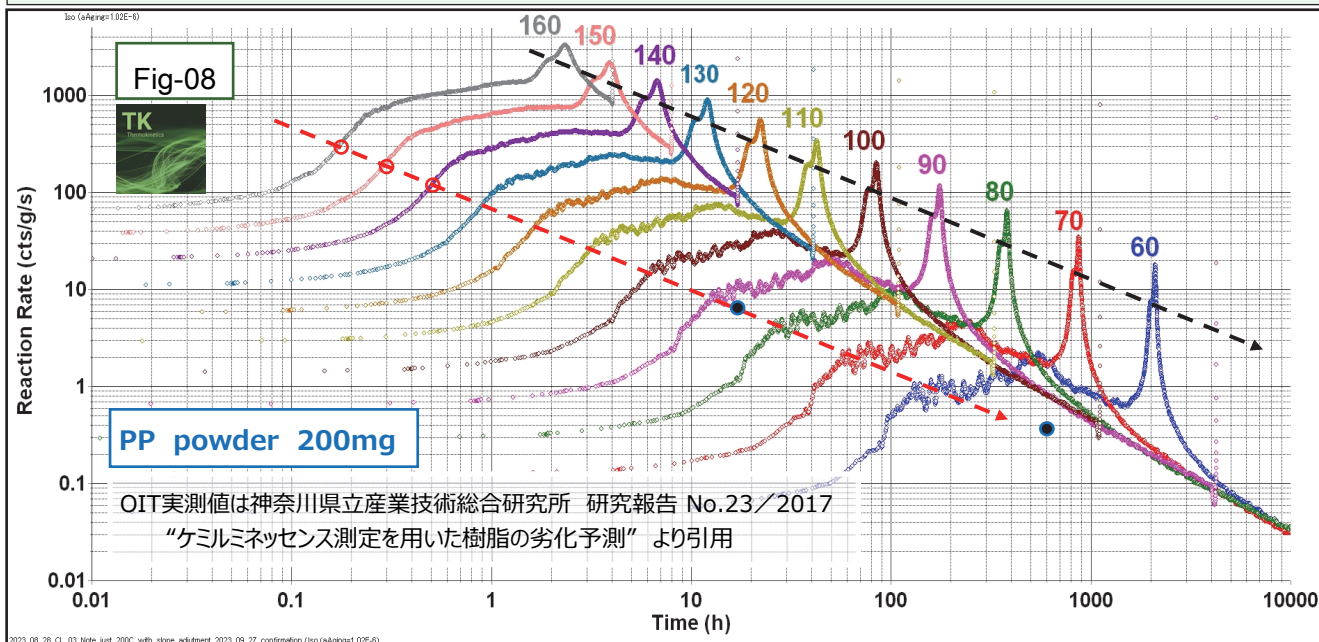
PP (粉末) の昇温速度0.035K/minのCLデータによれば、CL強度(速度)信号は 4段階あり ①50~90℃ ②90~120℃ ③120℃~165℃ ④165℃以上 となっています。したがって、広い温度範囲でOITを予測するには実測OIT値から予測するよりも、昇温測定データを使う方が適していると思います。ただし昇温速度は0.04、0.08、0.16K/minが必要です。

Title: ポリプロピレン粉末のケミルミネッセンス・データによるOITの決定と寿命予測

Fig_07 : 昇温速度 2.5~10K/minの昇温データによるOIT推定曲線 (CL強度曲線)



Fig_08 : 昇温速度 0.2~0.8K/minの昇温測定によるOIT推定曲線 (CL強度曲線)



OIT推定曲線はlog-log-plot表示すると便利です。

Fig_07は160, 150℃のOIT値は良いとしても140℃以下のOIT値は予測値とは言えないものです。

Fig_08は160℃~100℃の範囲であれば予測可能だと思います。幸い、文献からPPの90℃と60℃のOIT実測値が掲載されており、Fig_08のOIT値は90℃以下ではOITがかなり短くなっていることが推定されます。

AKTSソフトウェアはOIT値だけでなく、さまざまな温度におけるCL強度データをマッピングデータとして表示できます。

OIT以降の挙動も表示できるので寿命推定予測ツールとしても利用できます。

テクニカル・ノートNo.CL01Rの目的は昇温データから等温条件によるOITを予測することでした。最初は昇温速度が2.5~10K/minであったため、140℃以下の予測は不可能でした。次に0.2~0.8K/minデータでは100℃ぐらいまでは予測可能です。60℃のOITを狙うとすればさらに1桁低い昇温速度データがあれば予測可能と判断しています。

Palmetrics

〒357-0038 埼玉県熊谷市仲町27-20 コンドウ交栄ビル202

株式会社パルメトリクス はんのう研究室

電話 042-978-8655 FAX 042-978-8664