

AKTS_OM_kmj シリーズ

CL データの解析のガイド_PA6 (ナイロン 6) を事例として

株式会社パルメトリクス 2024_03_31

Kinetics 解析による代表的な寿命推定解析は以下①と②の 2 通りあります。

① : non-iso データによる Kinetics_model_free
 昇温測定データ (数個) による反応速度論解析(反応式を使わない手法)

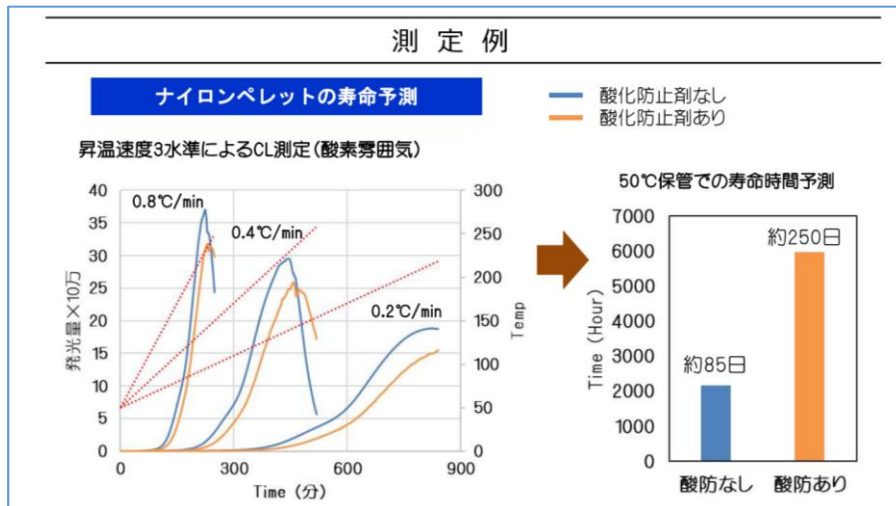
② : iso データによる Kinetics_model_free
 等温測定データ (数個) による反応速度論解析(model_Free)

① ② の OIT 推定や寿命推定精度を向上させるには Slow_Rate 昇温と適度な等温条件
 この操作マニュアルでは①の解析手法についてのみ記載します。

このテキストはテクニカル・ノート No.CL_02R と CL_05R を補足説明する内容です。

測定データは下記の測定例にあるナイロンペレットの測定データを東北電子産業より提供していただきました。

このテクニカル・ノートは東北電子産業の HP の分野別チラシの clfy2022_006 (PDF ファイル) で掲載されています。



この操作手順書の次ページ Fig_01, 02, 03 は上記の 0.2,0.4,0.8K/min の測定データです。

DSC データでは**ピーク位置**をユニークな反応の通過点とする考え方があります。この考え方を CL データにも踏襲するとピーク積分の終点は 0.8K/min が 243℃、0.4K/min が 231℃、0.2K/min が 219℃となっています。

終点は CL データのピーク位置としました。反応開始点は 50℃の Cl 強度のレベルをゼロ・ベースラインと見做します。

つまり反応開始点は 50~55℃とします。CL データのベースライン設定モードは horizontal first_point 開始点の位置をゼロと仮定してピーク終点まで水平方向の直線をベースラインとします。

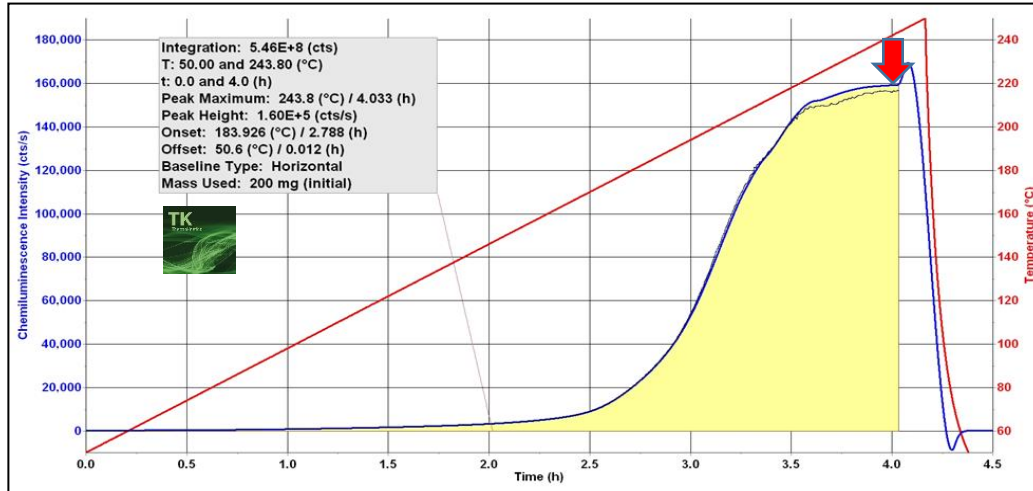
Horizontal（ベースラインを0とする）ではありません。表示例は間違っ Horizontal になっています。

ピーク積分は DSC データの解析よりも単純です。（昇温 DSC データではこのようなベースライン設定はしません。）

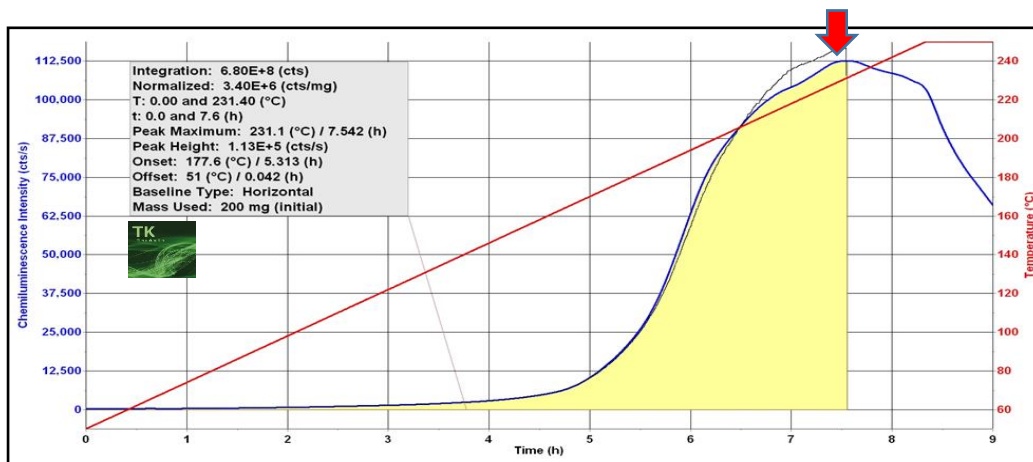
Fig_01～Fig_06 で説明している内容は、CL データは DSC データのようにピーク位置を終点としてピーク積分することは不適当であり、Constant_CL 法でピーク積分することを推奨するための解説です。

実際の操作手順は Fig_07～Fig_28 で解説しています。

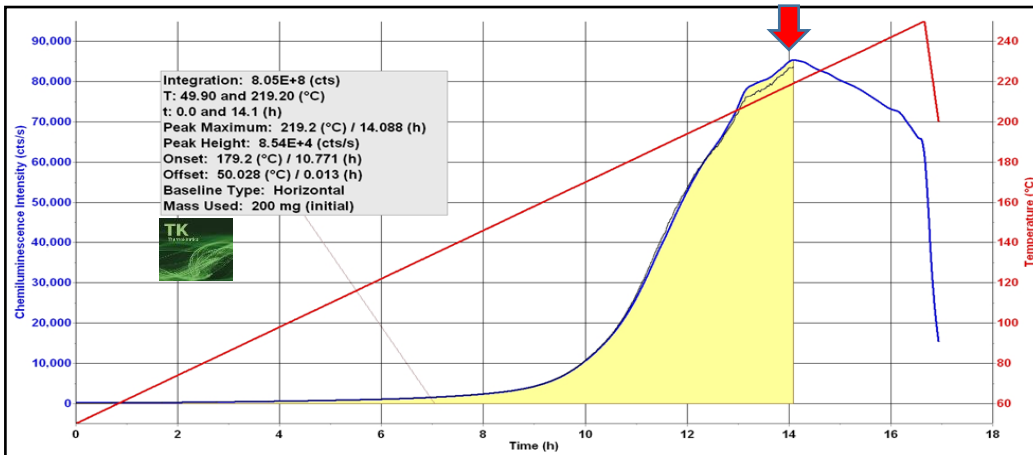
Fig_01



Fig_02

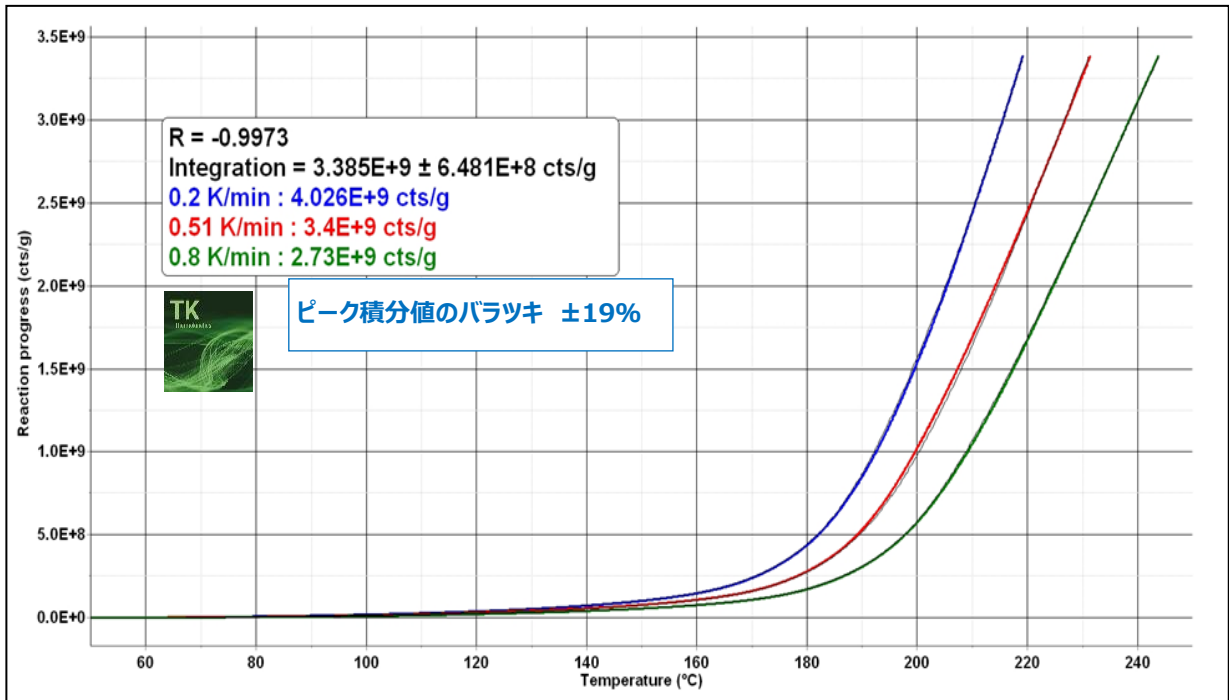


Fig_03



Fig_04 :

ピーク積分値は平均値が $3.385E9$ cts/g そのバラツキは $6.48E8$ なので $\pm 19\%$ あります。
通常、ピーク面積のバラツキは $\pm 10\%$ 以下であることが予測精度を担保する限界の基準です。

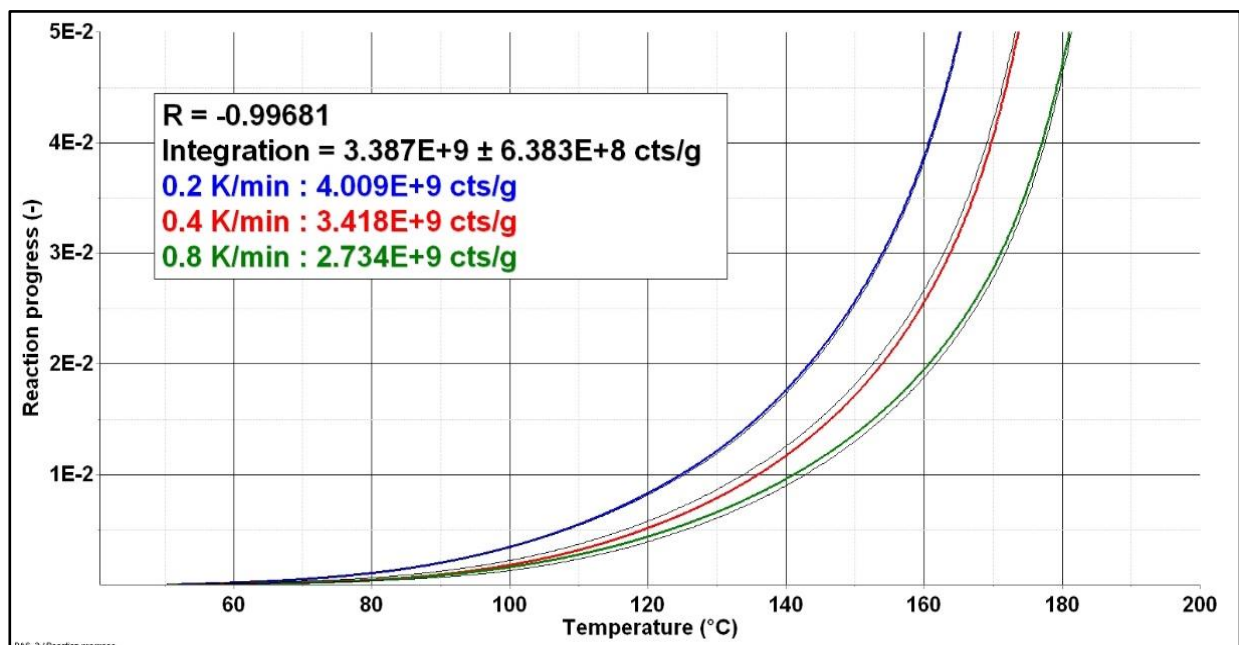


Fig_05 :

しかし R 値が -0.993 であることは解析結果の信頼性を担保しているように見えます。

そこで反応率のノーマルスケールの縦軸スケールを 20 倍程度拡大してみると、0.4,0.8K/min の実測値が予測値とすれていることがわかります。

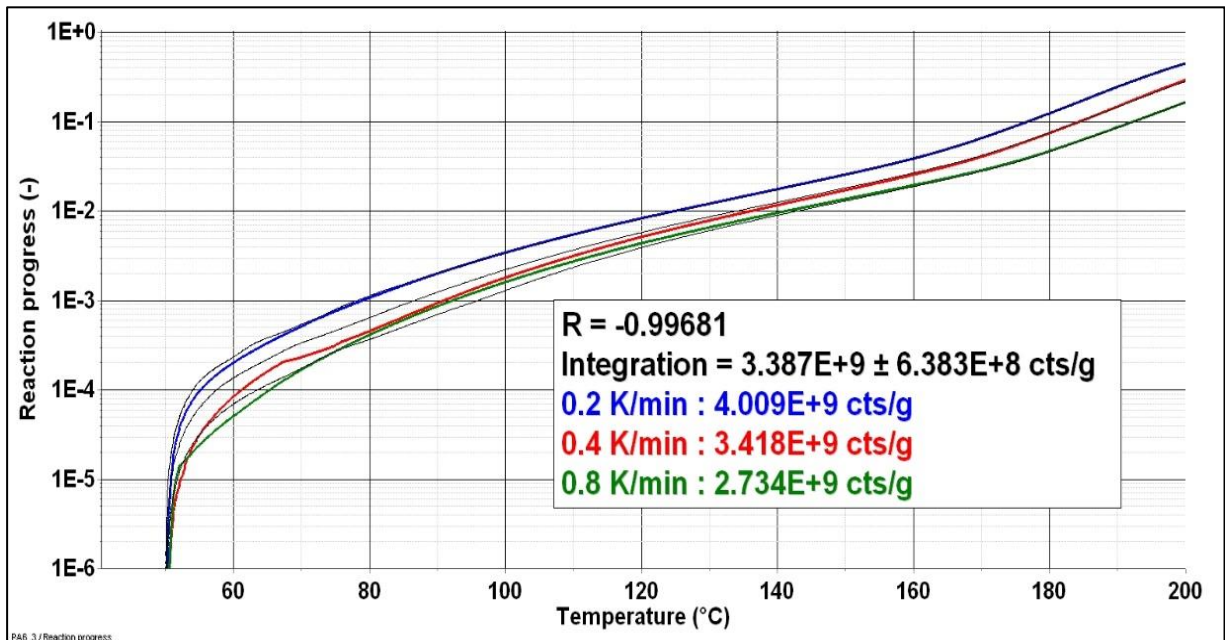
Fig_05



Fig_06 : Fig_05 を Log スケールで表示します。

低い温度領域で実測値と予測値の違いが明瞭になる反面、反応率 10%を越えると逆に実測値と予測値の差がわずかになります。なによりも、各昇温速度のピーク積分値のバラツキが大きいが非常に気がかりです。

Fig_06



Fig_05 : ピーク積分値のバラツキが±19 を改善するには？

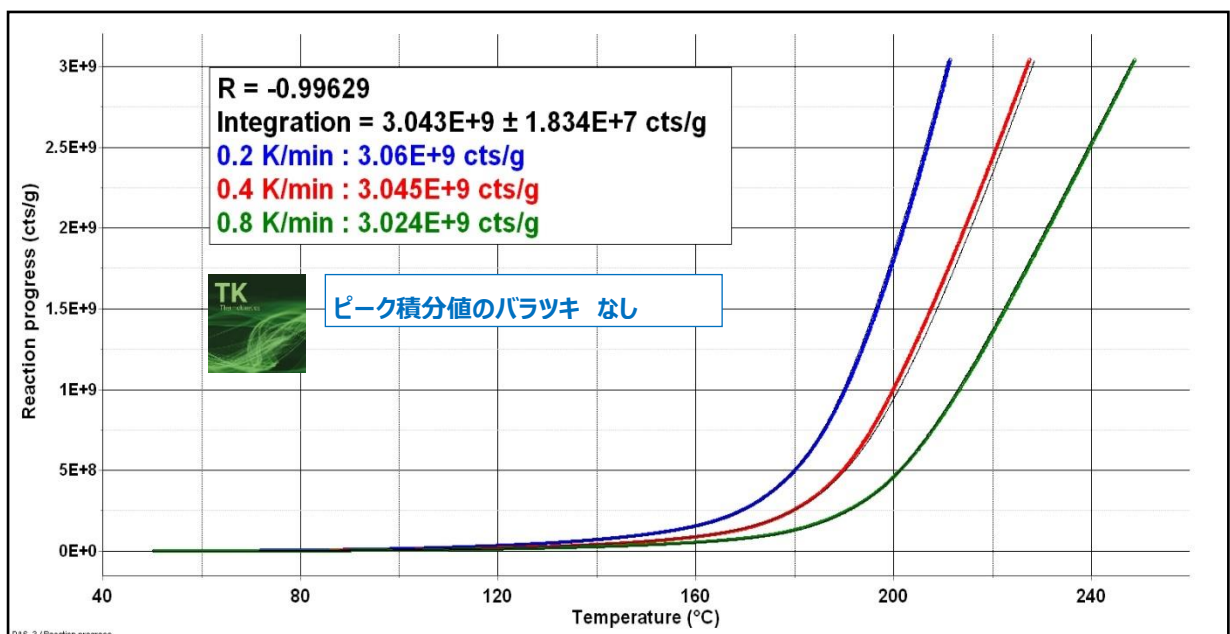
最大昇温速度 0.8K/min データのある基準で定義した温度を終点とします。

この終点によりピーク積分した値を A 値とすれば、他の昇温速度の CL データのピーク積分値を A 値となるように終点の温度を定義します。

CL データ特有の手法であり、これを Constant_CL 法 あるいは CL_Constant 法と呼称することにします。

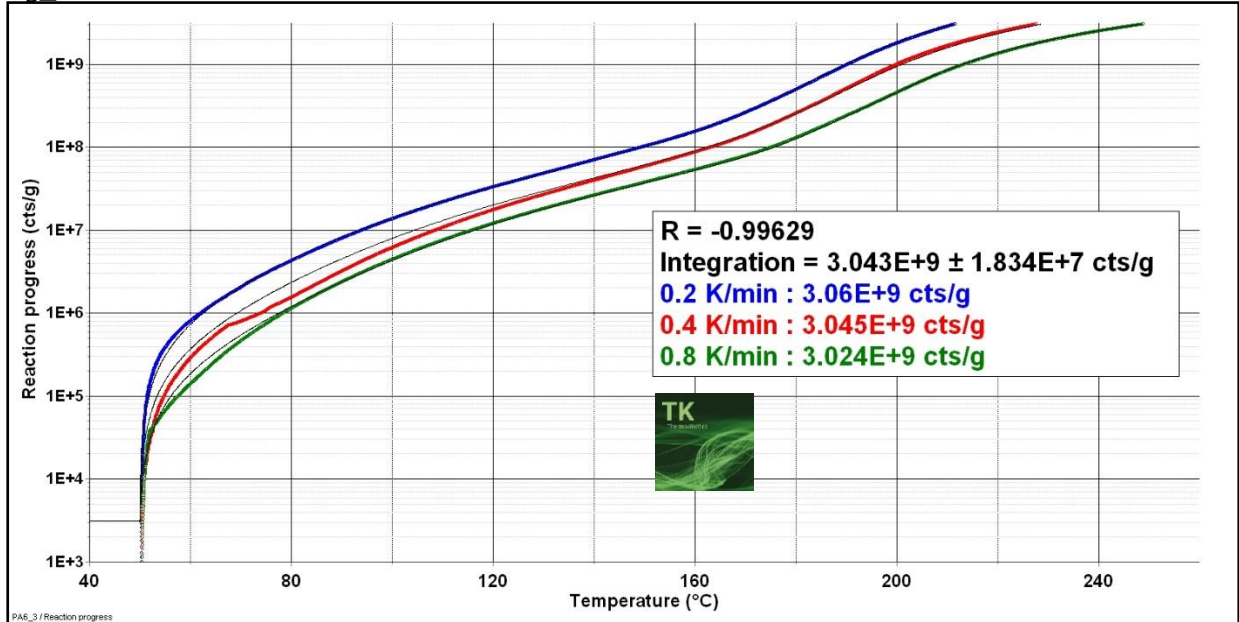
この事例では 0.8K/min の CL_データの終点を 250℃に設定して積分値を決めています。

Fig_07



Fig_08 : Fig_07 の縦軸の反応進行率（以降は反応率とします）を Log スケールにした表示です。
 Fig_07 のノーマル表示では実測値と世族値の反応率が $\alpha = 0.05$ （5%）以下では差が読み取れません。
 Log スケール表示は低反応率部分の実測データと予測値の差が判別し易くなります。
 ただし逆に反応終点の差は不鮮明になります。目的に応じてノーマルスケールと使い分けします。

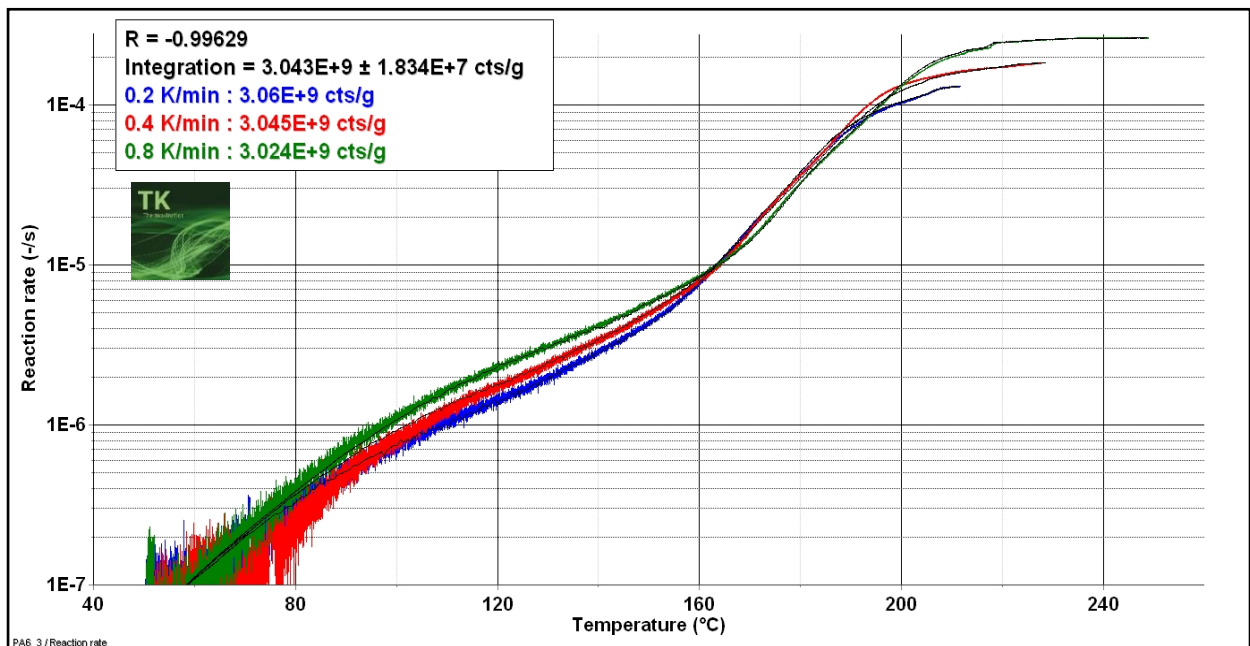
Fig_08 :



Fig_09 Fig_07 の縦軸を CL 強度（速度）に変更した表示例です。

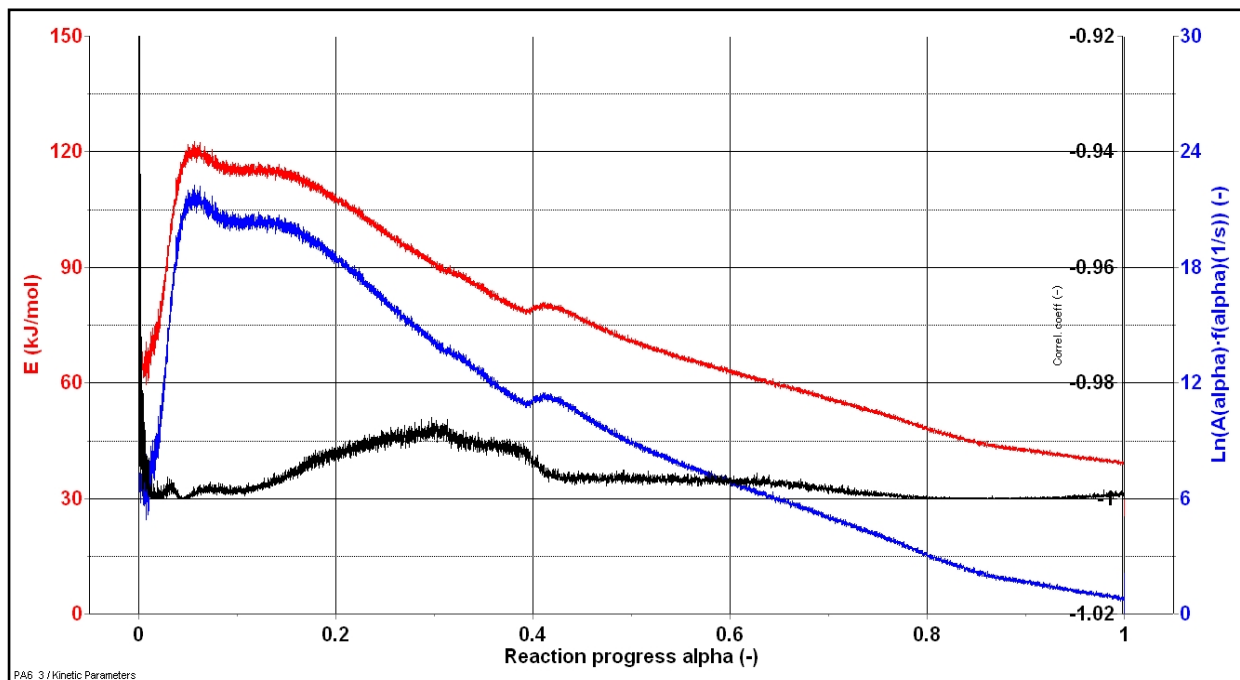
OIT を融点より低い温度領域で予測する場合には融点以下の実測曲線と予測曲線が一致していることが予測値を担保します。この場合、縦軸を Reaction Rate（CL 強度データ）軸にします。

Fig_09 :



上図の Fig_09 を見ると酸化反応が 50℃~100℃、100℃~160℃、160℃~190℃ 190℃以上の4種類の温度領域で酸化反応が変化しているように見えます。

Fig_10



Fig_10 の活性化エネルギーは反応率 10%ぐらいから大きく減少しています。

このようになった理由は 0.8K/min データのピーク積分範囲を 250℃にしたことによります。

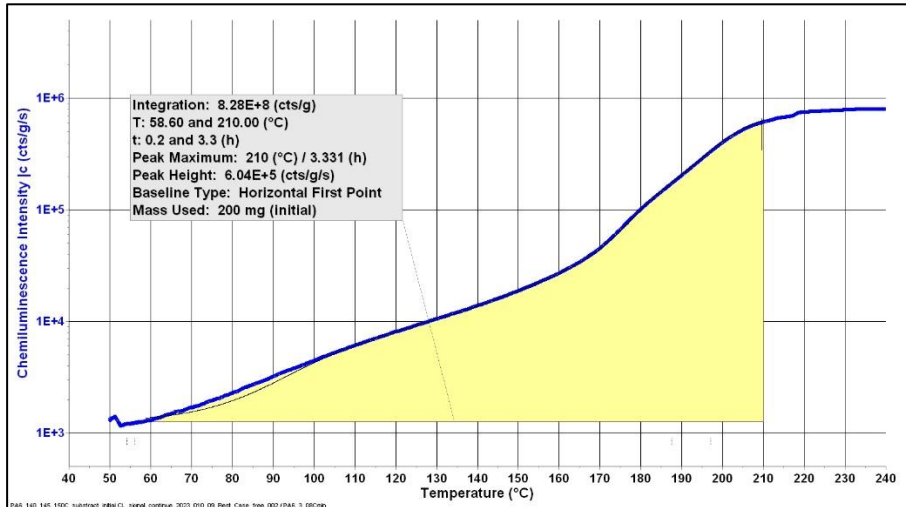
一般的に PA6 の融点は 220℃と云われています。250℃は完全に融解していることとなります。

結果的には 0.8K/min データのピーク積分範囲を 210℃にすることで解析精度が向上しています。

PA6 が完全に液相になる温度までを積分範囲にすると、CL 強度が爆発的に増加する酸化現象を取り込むことにより、CL 強度が増加する初期プロセスの情報量が低減することを避ける必要があることを意味しています。

以下の Fig_11,12,13 が PA6 の CL データを積分するときの正しい操作です。

Fig_11 0.8K/min データは 58.6~210℃までをピーク積分することにします。積分値は 1.66E+8cts となります。



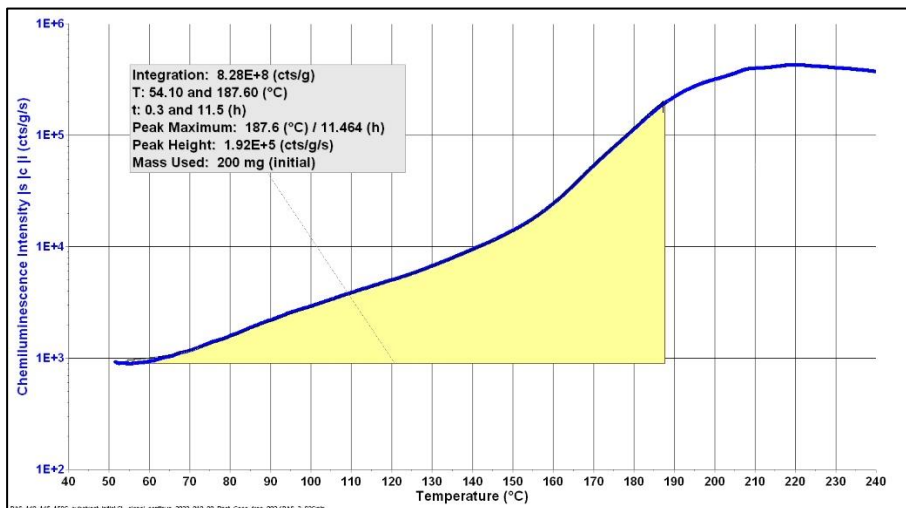
Fig_11 :

CL 強度軸は log スケールです。CL 強度が飽和しているように見えるのは log スケールのためです。

昇温開始における CL 強度は 1000cts/g/s です。

0.8K/min データのピーク積分値が 8.28E+8cts/g であれば、他の 0.4,0.2K/min の積分値も同じ値になるように積分範囲を選択します。

Fig_12



Fig_12 :

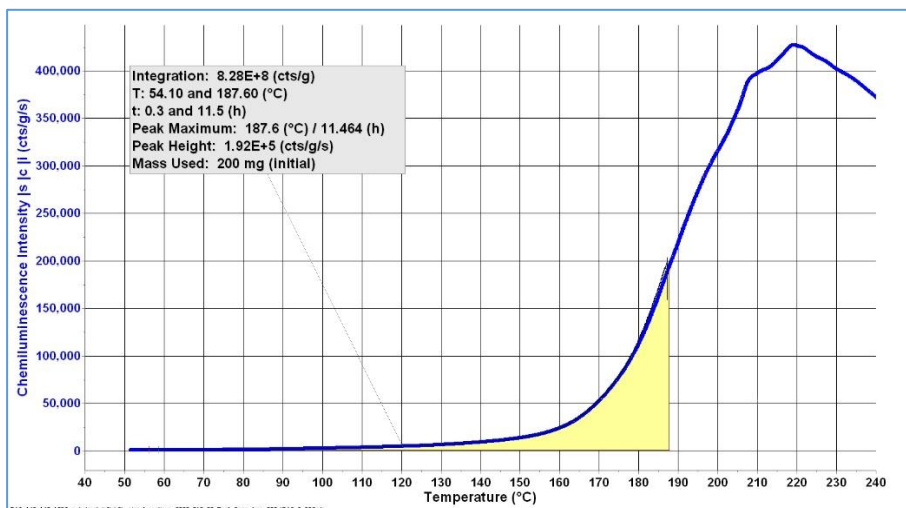
0.2K/min データのピーク積分値が 0.8K/min のそれと同じ値にすると、積分温度範囲が狭くなります

CL 強度(速度)が少し低下する傾向があるように見えますが Fig_10 の表示を Fig_11 では縦軸を標準スケールにしています。ピーク値と比較すれば 40%ぐらいです。

CL データを解析するには反応初期のデータに絞って解析することが必要です。そのためには縦軸を log スケールにして、反応開始時の測定データがよく見えるようにすることをお勧めします。

試料重量 1g で規格化すると初期の強度が 1,000cps/g/s, 生データでは約 200cps/s となります。

Fig_13

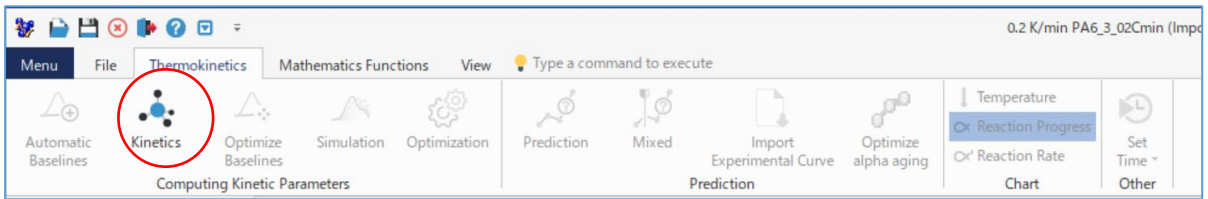


ベースラインは Horizontal first Point を選択します。200cps/s をゼロ・ベースラインと見做します

CL データを解析するときの基本戦略は、測定データのすべてを利用するのではなく、どこまでの測定データを使用するか？が重要です。

ここでは 0.4K/min のピーク積分の解析は省略します。

Fig_14

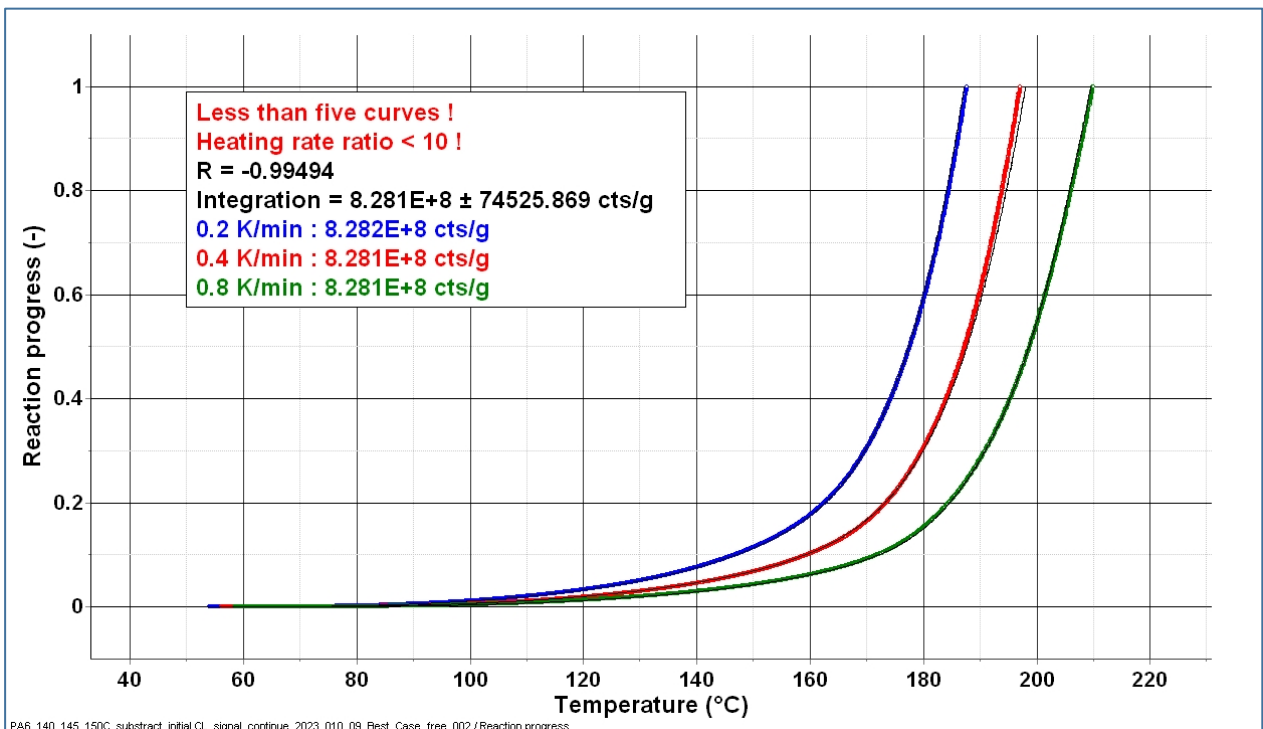


0.2,0.4,0.8K/min データのピーク積分操作が終了したら、赤丸枠の Kinetics をクリックします。
 3 個の測定データのピーク積分を元にして、残敵的な反応速度論解析（活性化エネルギーなど）が
 下記のようにされます。

Fig_15 :

昇温速度を 2 倍則で測定すれば、反応進行率曲線は曲線が等間隔で並びます。
 AKTS は測定データを 5 個とすることを推奨しています。
 0.2K/min と 0.8K/min はその違いが 4 倍しかありません。
 AKTS は 1 最小桁と最大速度の差が 1 桁以上あることを推奨しています。
 この原則に従えば、さらに 0.1K/min と 0.05K/min のデータが必要になります。

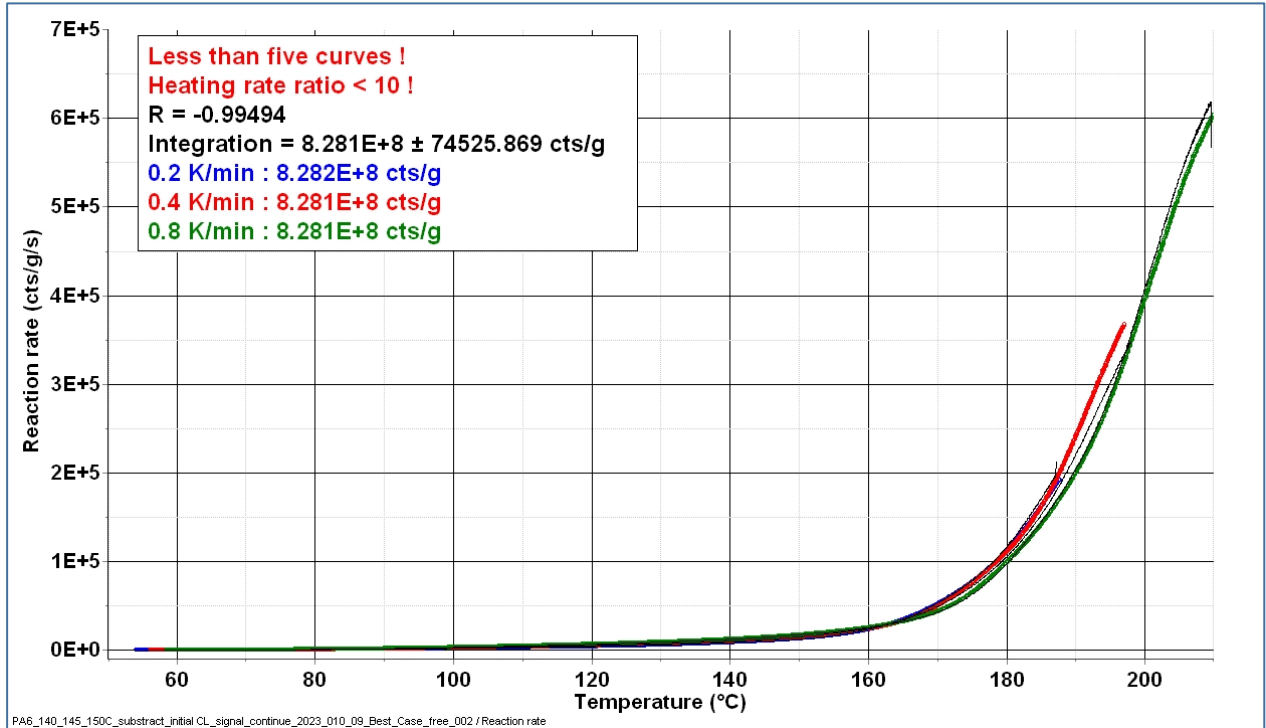
Fig_15 : 反応率進行率曲線



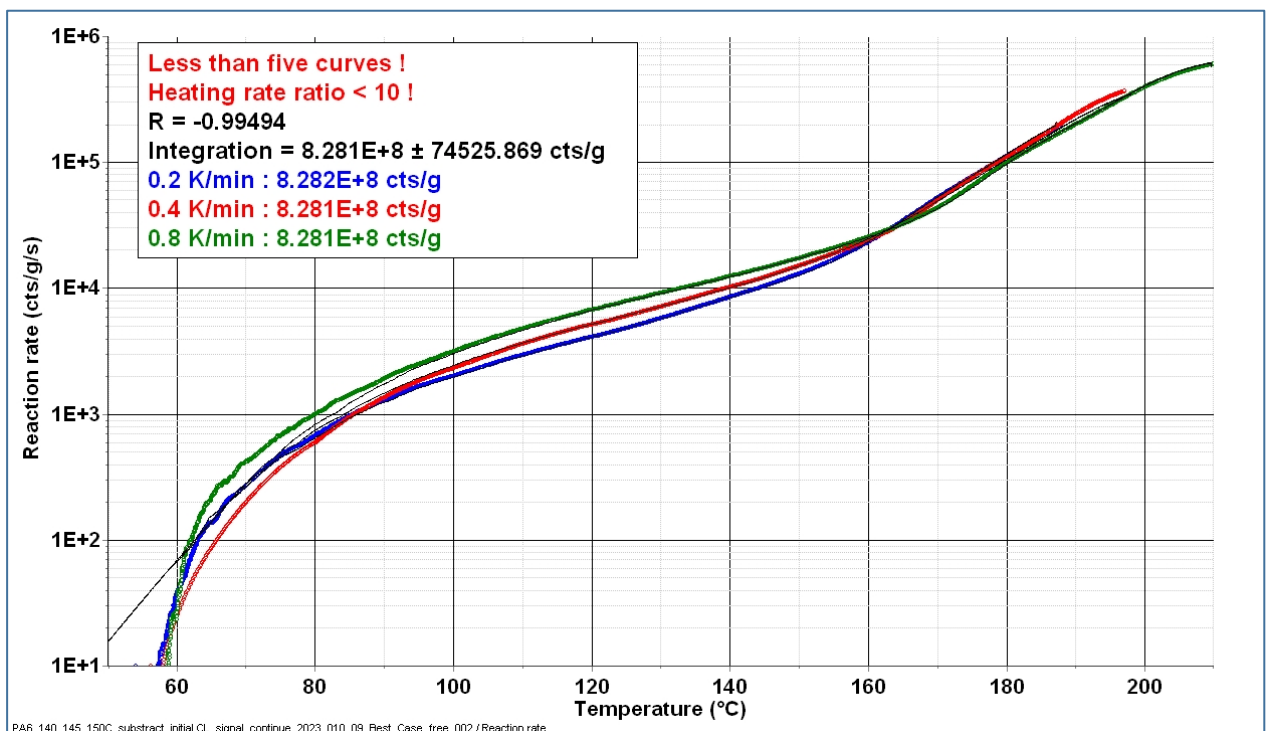
Fig_16 : 反応速度曲線 (CL 強度曲線) 表示の悪い例

DSC データの DSC 信号の範囲は 0.1mW~数 100mW です。一方 CL データは解析範囲をかなり絞ったとしても 100~600,000cts/g/s です。標準スケールで表示すると、数 100~1000cps/g/s レベルの挙動を読みとることが出来ません。CL データは log-log プロットで表示することを推奨します。

Fig_16

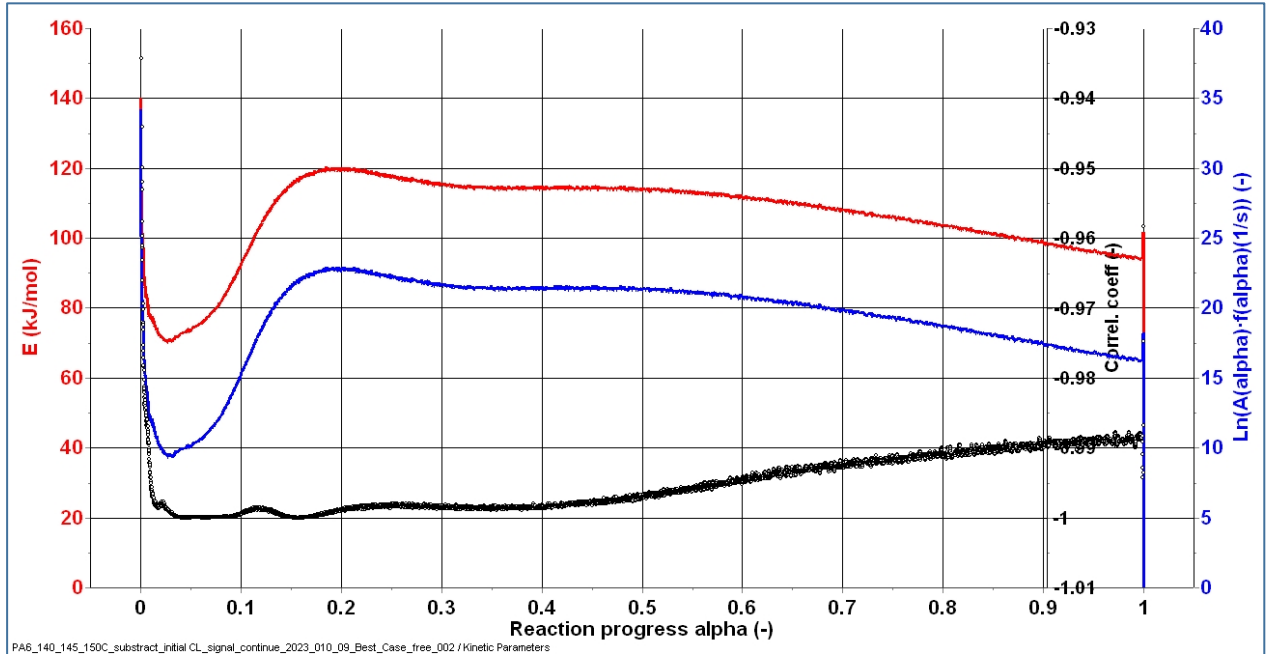


Fig_17 log_log スケール表示



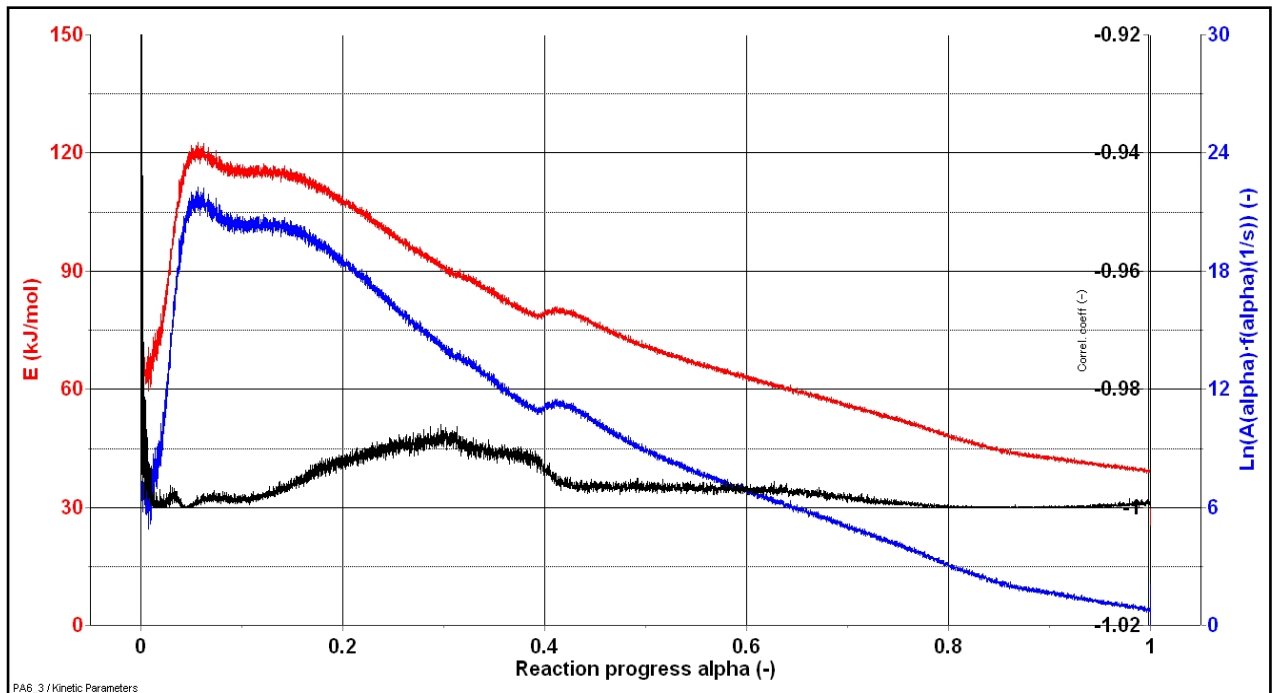
Fig_18 得られた Kinetics パラメータの表示 (Fig_15 のデータから算出しています。)

活性化エネルギーが最も高いところは反応進行率(0.8K/min_210℃をピーク積分終点とする)が 20%±5%ぐらいのところ です。OIT が不連続になる反応進行率も 10~20%のところにあります。詳しくはテクニカル・ノート No.05RR を参照 Fig_18



Fig_10 を再表示しています。

0.8K/min データを 250℃までの温度範囲でピーク積分した場合の Kinetics パラメータ



ピーク積分範囲を 0.8K/min で 250℃と 210℃にしたときの差は 210℃~250℃で活性化エネルギーが 95kJ/mol から 40kJ/mol に低下していることです。つまり融点を越えると活性化エネルギーが低くなることです。

融点を越えると CL 強度が増加することがわかります。250℃以上にすると更に活性化エネルギーが低下するものと思われます。

最初の Kinetics 解析が完了したら(Fig_15 まで操作)、次の操作は赤□枠の **simulation** をクリックします。

DSC 測定データの場合は Optimize Baseline をクリックするのですが、CL データではこの操作は不要で、次の操作の Optimization をクリックします。

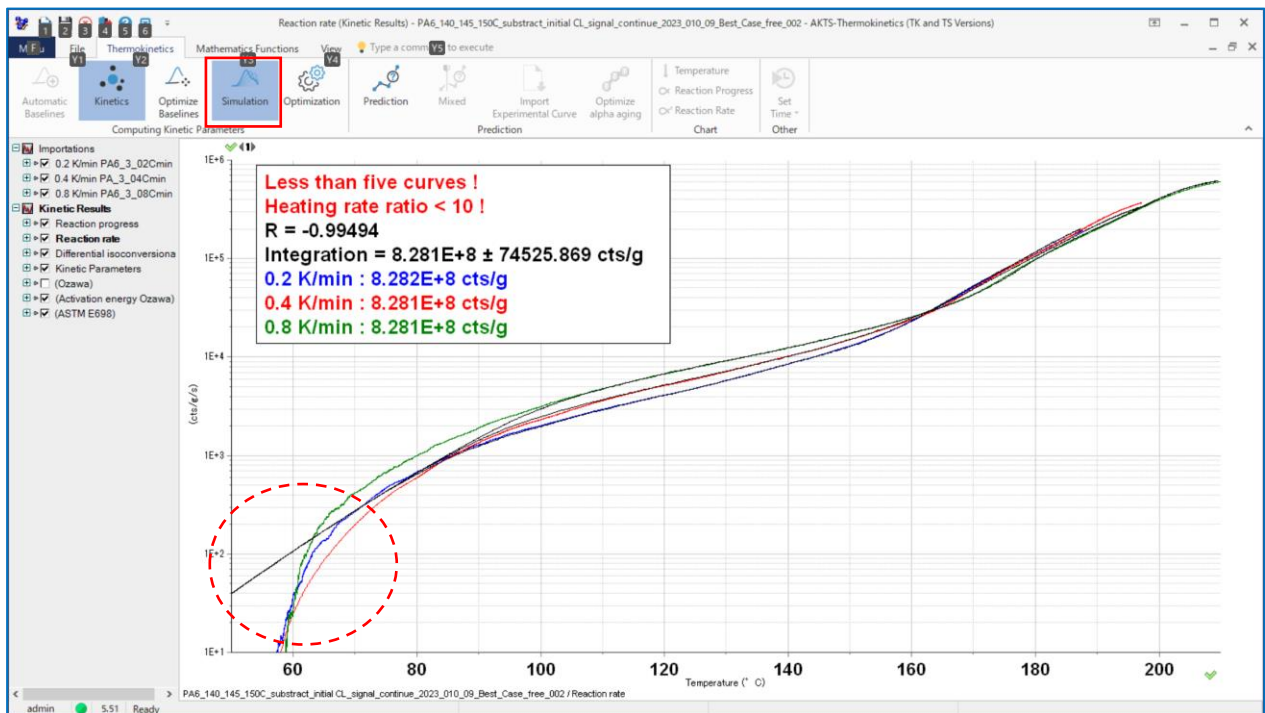
この最適化計算により、Kinetics 解析が完全に完了します。Optimization とはなにを計算しているか？といえは測定開始後の CL 強度信号がどの温度から CL 強度が増加しているか？言い換えるとどこから酸化反応がスタートしているかを計算しています。酸化反応がどこからスタートするかは通常は測定データの onset 値（立ち上がり）を意味します。しかし、東北電子産業の CL 測定システムといえども、検出限界が存在します。Optimization 計算により、検出限界以下の温度で CL 信号がどのように CL 強度が増加するかを反応速度論の観点から予測するものです。

Fig_19 の赤丸破線に見られる黒色曲線は optimization 計算が完了すると 65℃以下の温度範囲で CL 強度がどのようになっているかを予測している。

東北電子産業の CL システムは 50℃がスタート温度であるが、昇温スタート直後の測定試料温度は周囲温度には追従することができず、ある遅れがあり、正しい CL 信号を検出することができません。これは CL システムに限らず、熱分析装置に見られる現象です。

これによれば昇温速度が異なっても、CL 強度は違いがなく、1本の曲線に見えます。昇温速度による差がでてくるのは 85℃ぐらいからです。

Fig_19

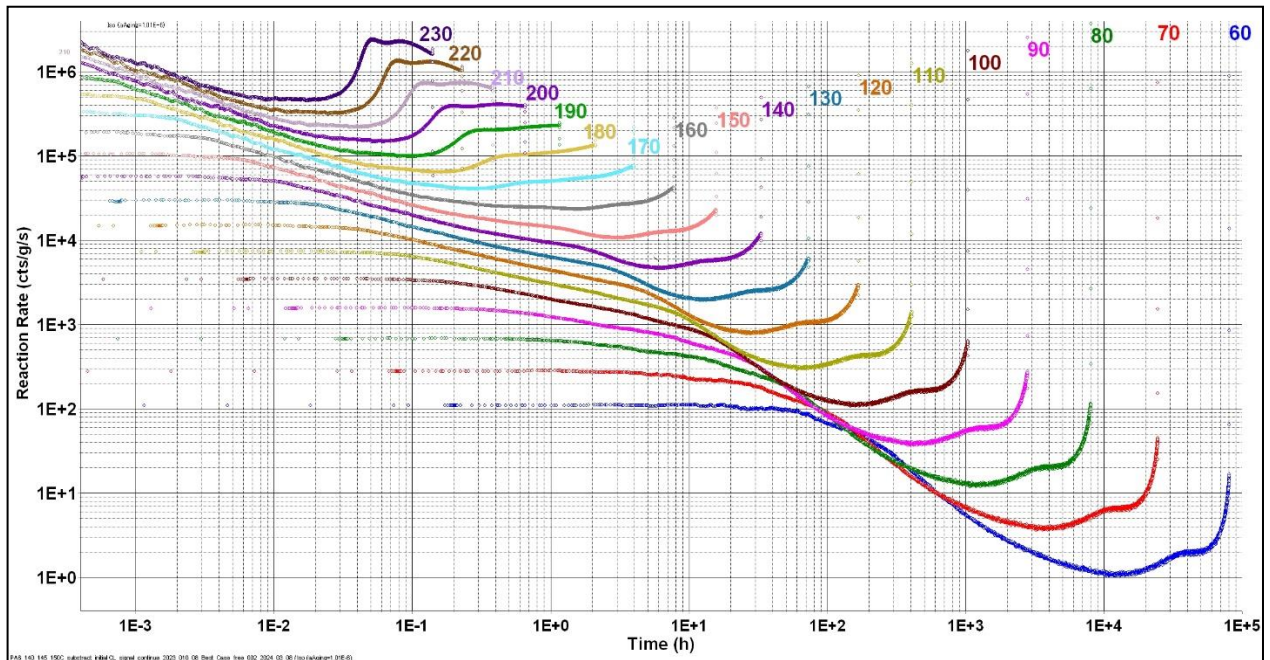


Fig_20 : テクニカル・ノート No.05RR の Fig_11

(等温条件 60~230℃の予測 CL 強度曲線と時間のマッピング表示から OIT 値の傾向を把握することができます。) についての解析手順を以下に示します。

このマッピング解析は等温条件 60℃から 10℃ステップの 18 ステップで 230℃までの CL 強度曲線を予測するものです。PA6 では OIT が等温条件 170℃付近に不連続点があるのですが、マッピング表示により OIT の不連続点があることが表示できます。

Fig_20

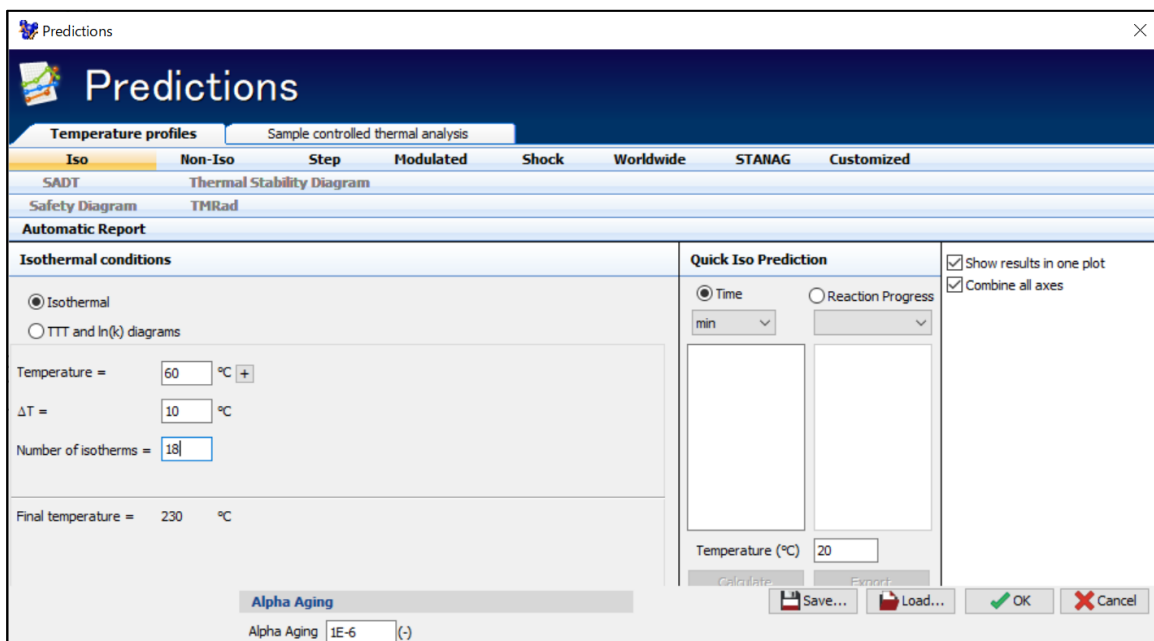


Fig_21 : 等温条件の予測は Iso を選択し、クリックします。

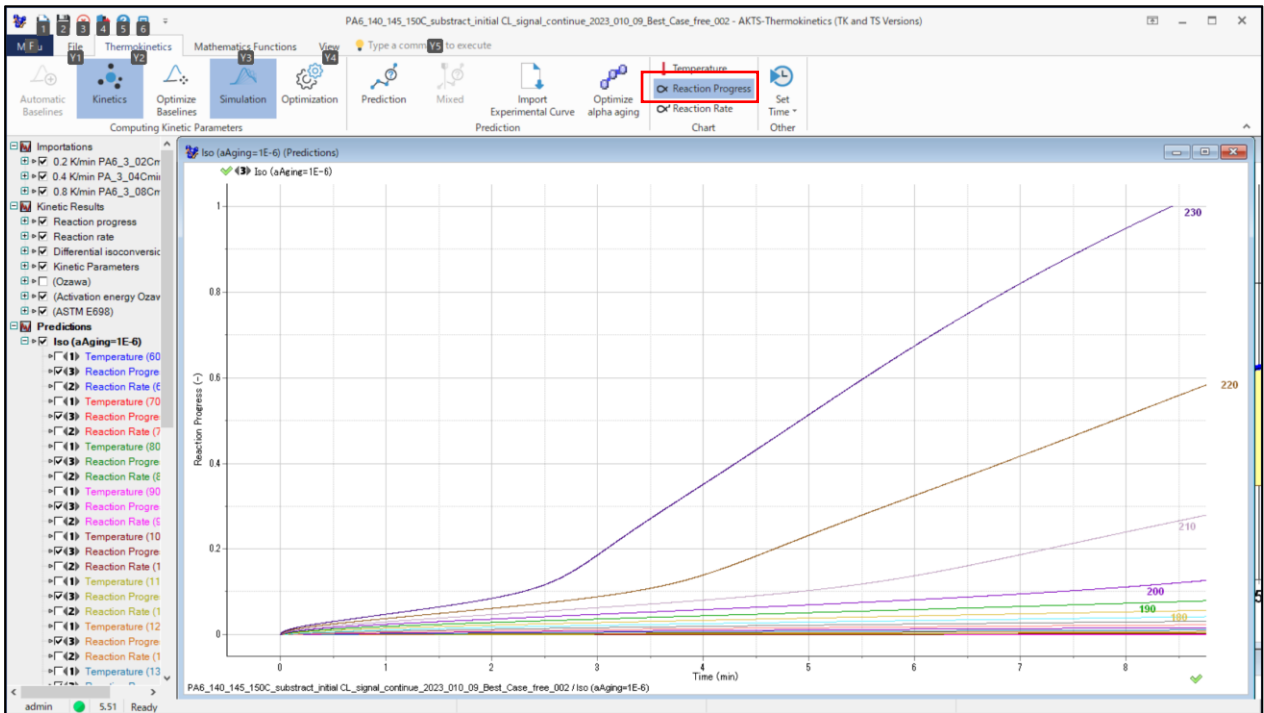
下記の表示になります。 Isothermal を選択します。

Temperature 60℃(最初の等温条件)温度ステップ 10℃ step 数 18 個 60~230℃を設定したことになる。

OK をクリックすると次ページの Fig_20 が表示されます。

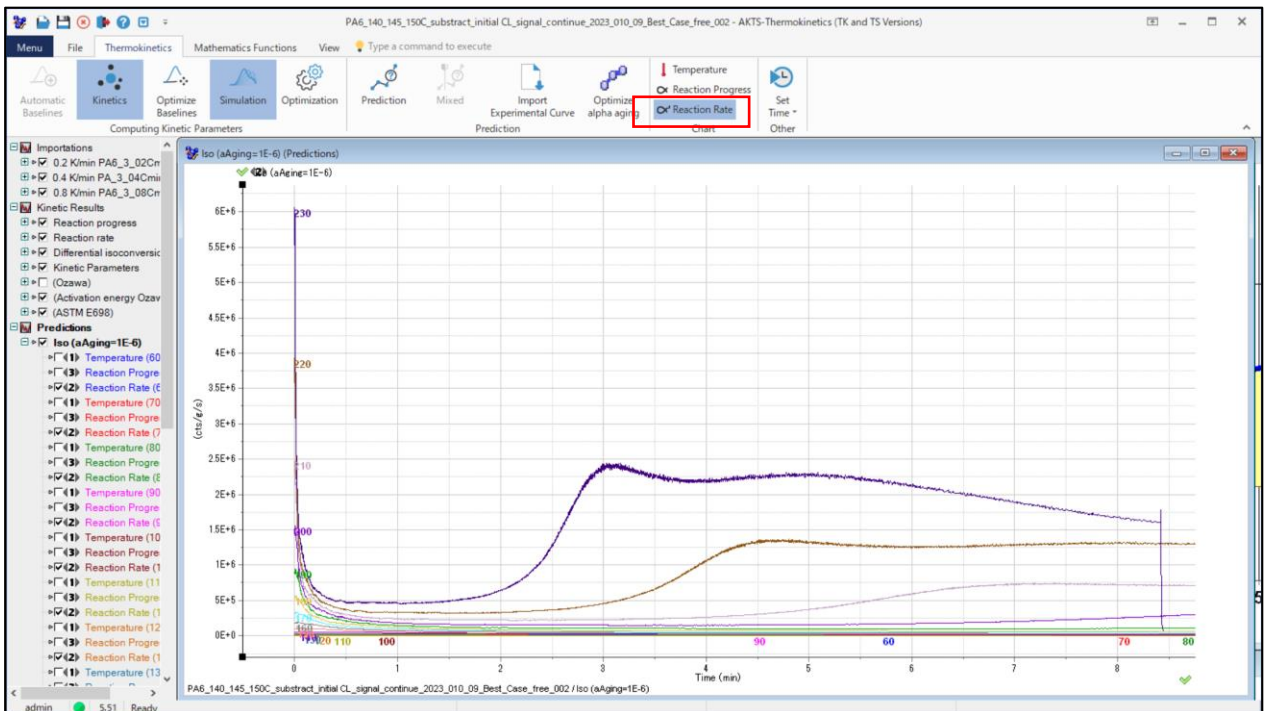


Fig_22 : 赤線枠 Reaction Progress にすると反応進行率曲線が表示されます。



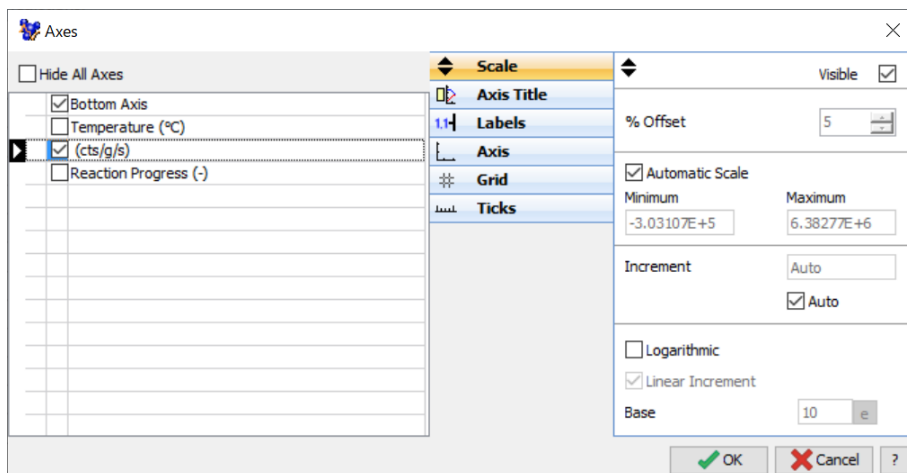
Fig_23 : Reaction Rate をクリックすると反応速度(CL 強度)曲線が 18 本表示されます。

60°C から 230°C の広い温度範囲を一括して表示させるには標準スケールではなく、両対数表示 Log-log_plot にする必要があります。(CL 強度信号軸と時間軸の両方を対数表示することが必要です。)

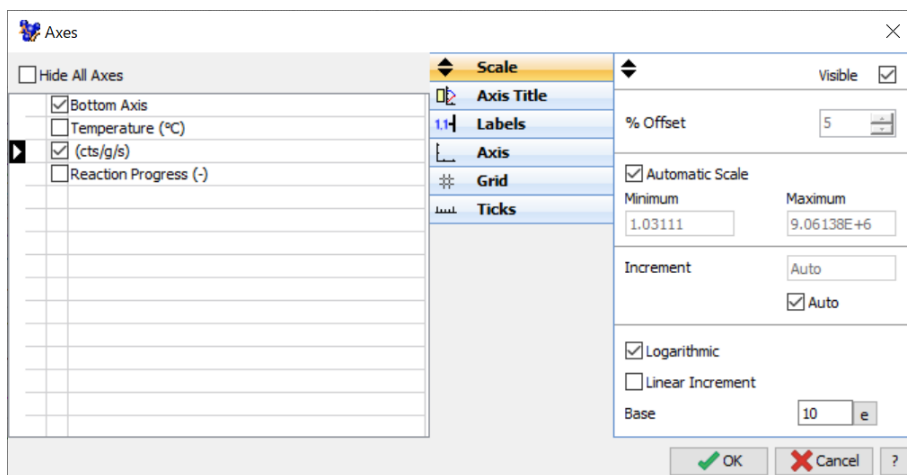


Axis 設定を呼び出します。（軸上で右クリックすると表示されます。）

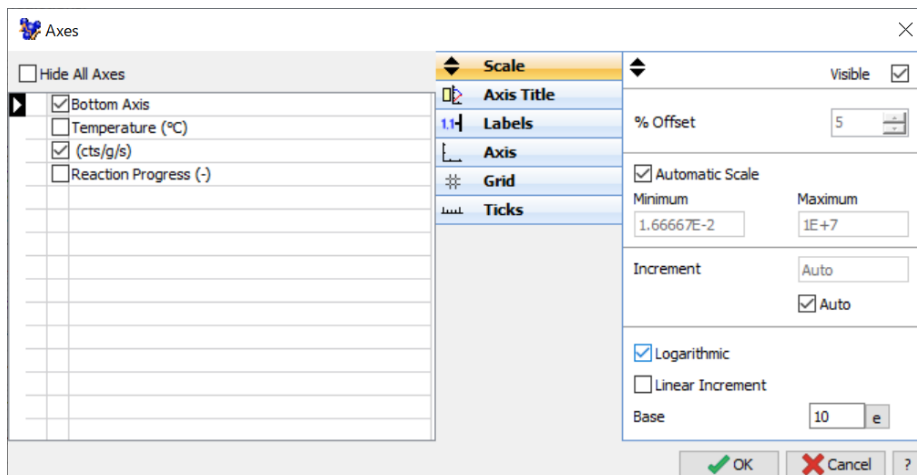
Fig_24 : CL 強度信号が標準スケールになっています。次ステップの Fig_25 で Log スケールを設定します。



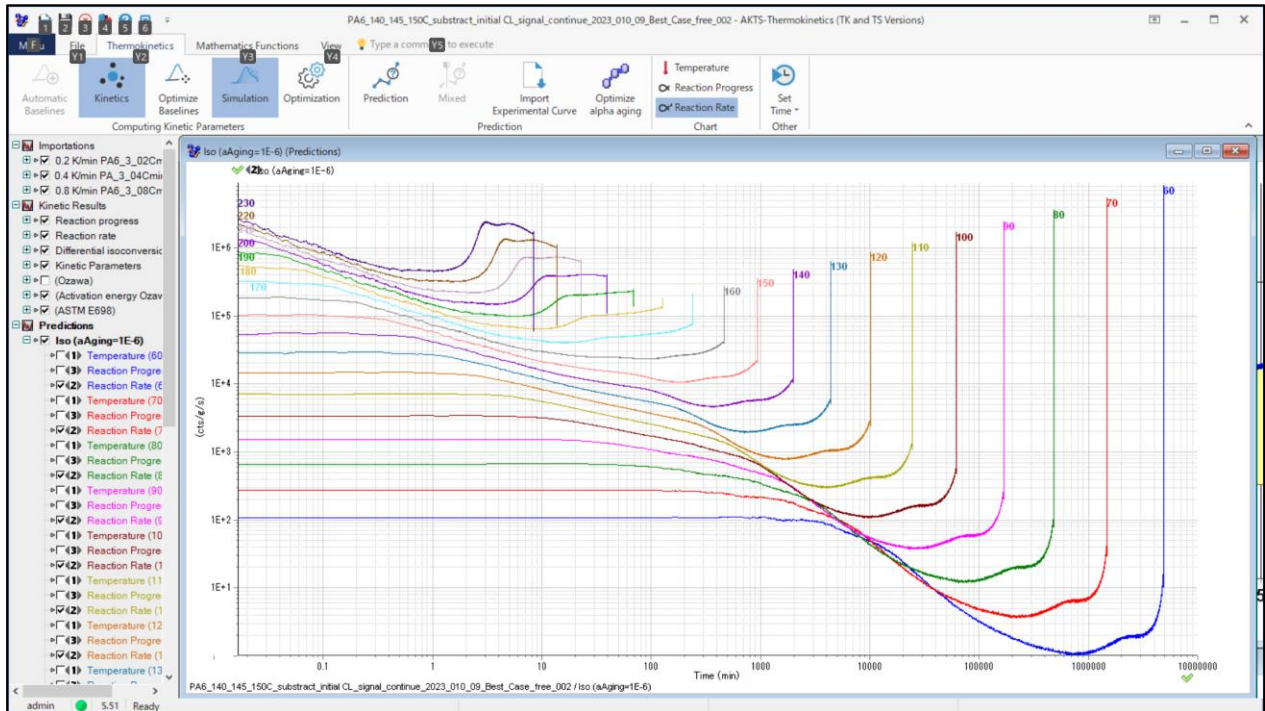
Fig_25



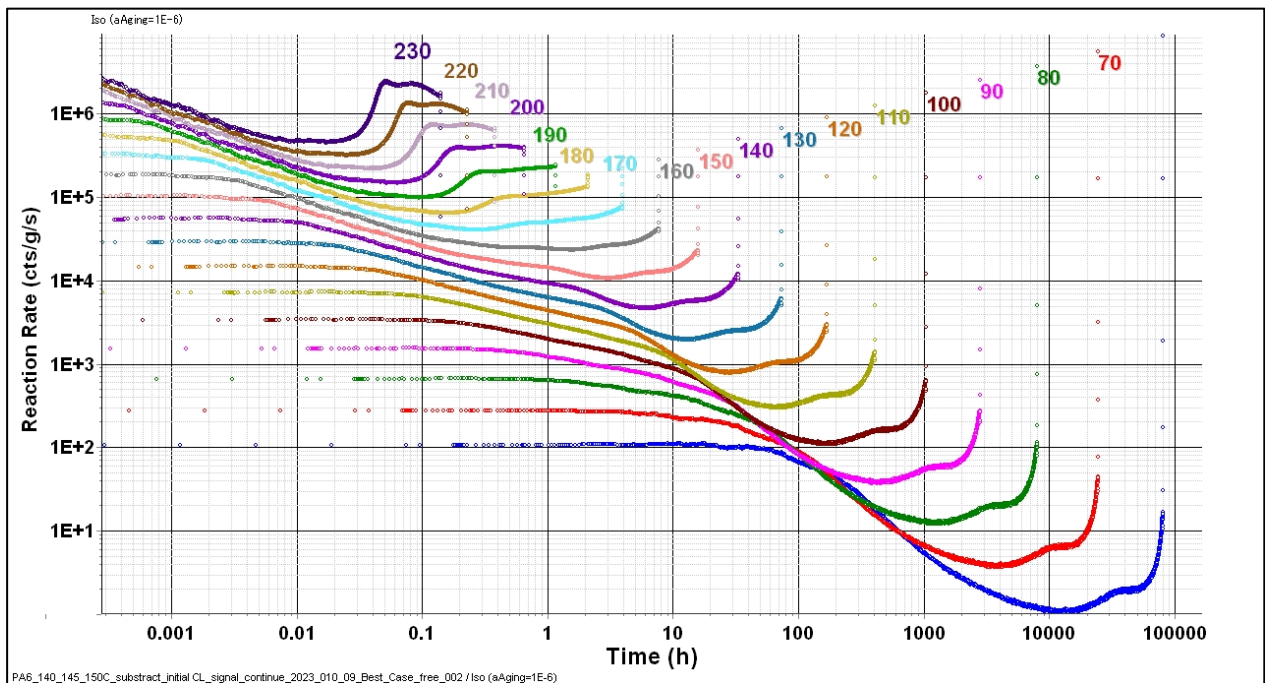
Fig_26 : ここでは時間軸を対数プロットを選択しています。



Fig_27 OK をクリックすると Log_log_plot で CL 強度曲線と時間軸が表示されます。
これがマッピング表示です。



Fig_28 : GUI 機能を使って、グラフ表示を見やすくします。



等温条件 60°C～230°Cの CL 強度/時間の Mapping データからわかること。
テクニカル・ノート No.CL_05RR をご覧ください。

https://www.palmetrics.co.jp/_src/5968/CL_05RR_2024_03_26.pdf?v=1711624018871

