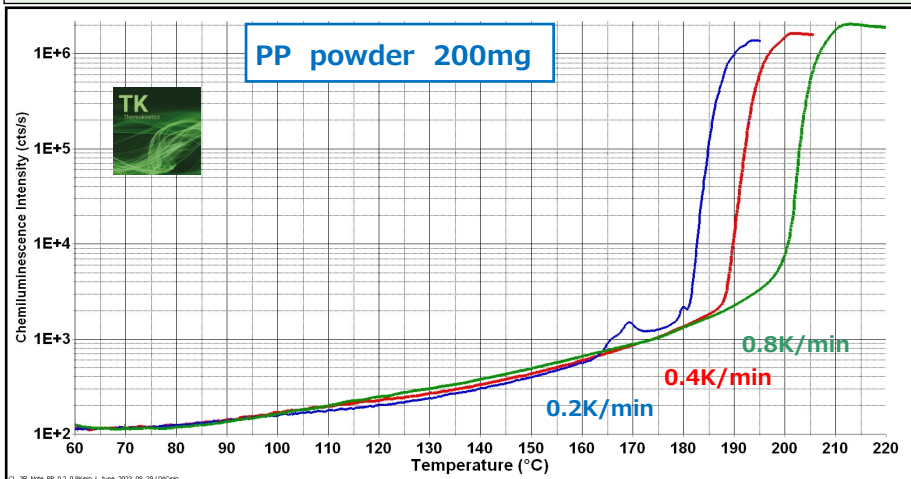


Title: ポリプロピレン粉末の昇温データから等温条件のCL強度曲線を予測 (OITの予測)

Fig_01 : 昇温速度 0.2、0.4、0.8K/minのCL強度曲線 ノーマル・スケール

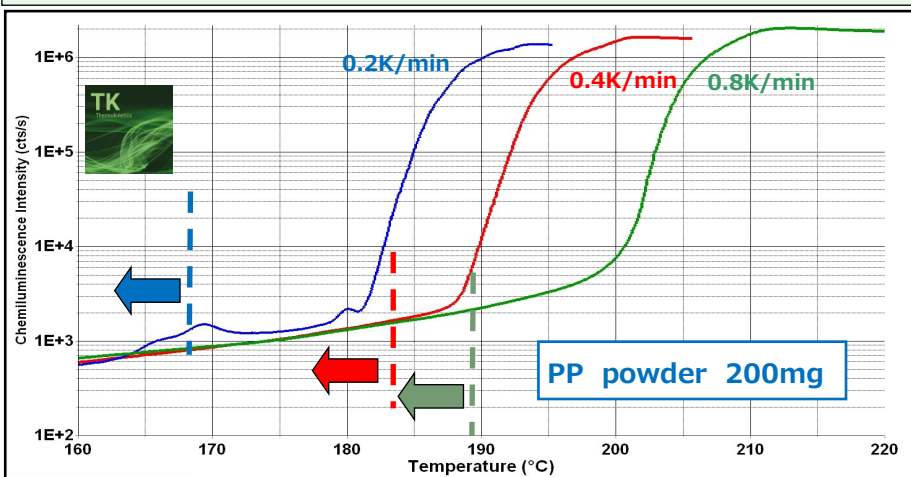


PP(粉末)200mgを昇温速度 0.2 ~0.8K/minの測定データを使って等温測定140,150,160℃におけるOITを予測します。

昇温測定データからOIT値を予測する場合、CLデータの始点と終点を適正に選ぶことが非常に重要です。このためにはFig_01のようにlog-log-plot表示がお薦めです。

Fig_02 : ピーク積分の終点温度 始点と終点を決めるとき、最も遅い昇温速度0.2K/minデータはPPが融点温度165℃以上を終点とします。(168.2℃終点に設定)

Fig_02 : ピーク積分の温度終点の決め方



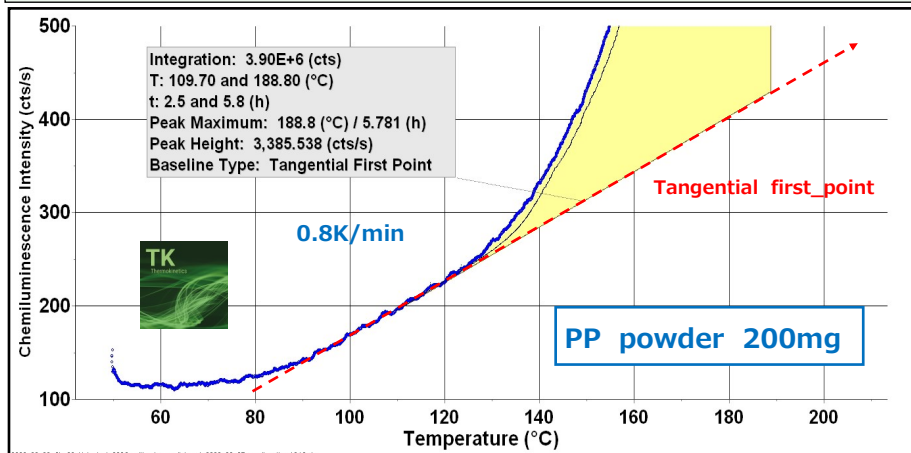
このピーク積分値は2.43E+7cts/gとなり、この積分値に合わせて他の昇温測定データの温度範囲を決めます。

その結果

0.4K/minデータは183℃, 0.8K/minデータは189℃となります。Fig_02の垂直の破線は終点温度を示します。

CLデータはすべて融点を越えますが、いずれのCLデータも急激に立ち上がり始めるところまでとすることが肝要です。

Fig_03 : ベースラインは始点から Tangential first_point を選択します



Fig_03 は0.8K/minのデータをピーク積分した表示例です。

ベースライン上でピーク積分するときは必ず **Tangential first_point** を選択します。CLベースラインが直線的に右上りのドリフト成分をキャンセルする方法として有効な操作法です。始点とは、CL強度が大きくなり始める位置のことです。log_log_plotにしてFig_02 と Fig_03に示すようにピーク積分することが、CLデータ解析の最も重要な解析操作法です。ただし、赤破線の傾きをどれくらいにするか？ということについて明確な定義ができないことが今後の課題です。等温測定データをピーク積分する場合、始点から水平にベースラインの定義するので簡単です。

TIPS A : Logスケール表示することで鳥瞰図的な見方と虫眼鏡機能での表示ができます。

CL信号のダイナミックレンジは5~6桁、あるいはそれ以上になります。

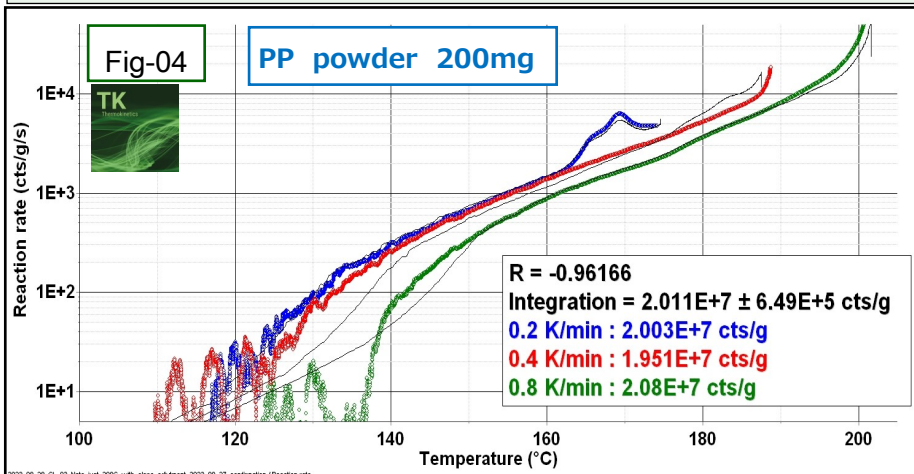
CLデータをLogスケールで表示して、CL強度信号がどの温度から増加するかを見おきましょう。

Fig_04の解析範囲が不相当であるという判断はLogスケールにして初めて可能になります。



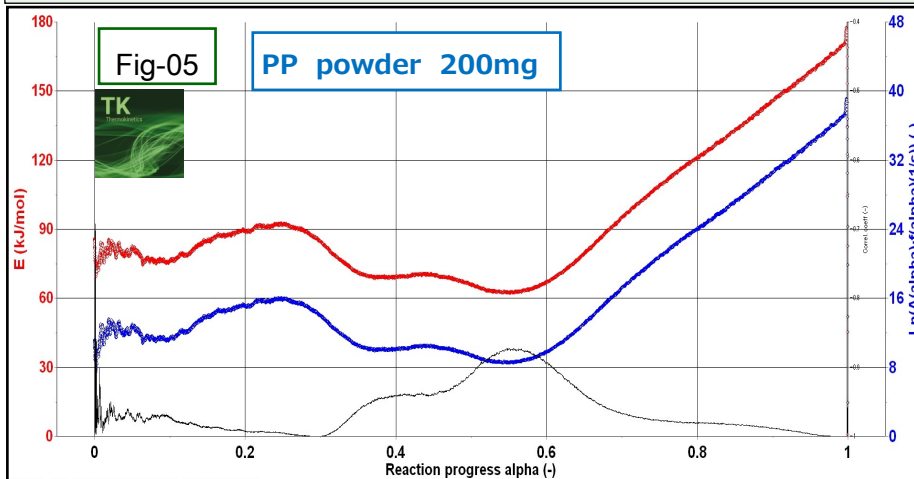
Title: ポリプロピレン粉末の昇温データから等温条件のCL強度曲線を予測 (OITの予測)

Fig_04 : 0.2,0.4,0.8K/min・CLデータのCL強度曲線 (Logスケール)



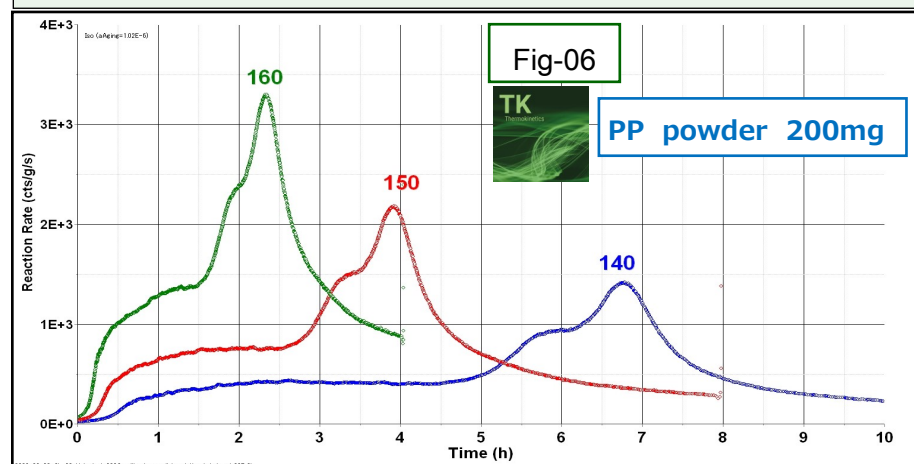
Fig_04はFig_02,03の操作手順に従ってピーク積分した結果得られた実測データ曲線と反応速度論的な最適化計算後の予測曲線です。解析精度を示唆する平均相関係数R値が-0.96166です。0.4K/minデータがR値を低下させているようなので0.4K/minデータを追加測定して測定データを4本にして解析すればR値が向上します。反応誘導期を推定する測定ではR値を-0.99以上にするよりも、PP融点165℃以下の温度領域で相関係数r値が-0.99になってさえいればOITを予測する上で問題はありませぬ。

Fig_05 : Fig_04から解析された反応率に対する活性化エネルギーの推移



Fig_05は反応率が0~30%までr値が-0.99に近い値になっています。反応率30~80%で相関係数rが2つのピークを描いている理由はFig_04の0.2K/minのCLデータが163~173℃の間で2つ小さなピークがあることに起因します。0.4,0.8K/minでは2つのピークらしきものはありません。測定データの再現性に由来しています。

Fig_06 : PP(粉末) の140~160℃のOIT予測



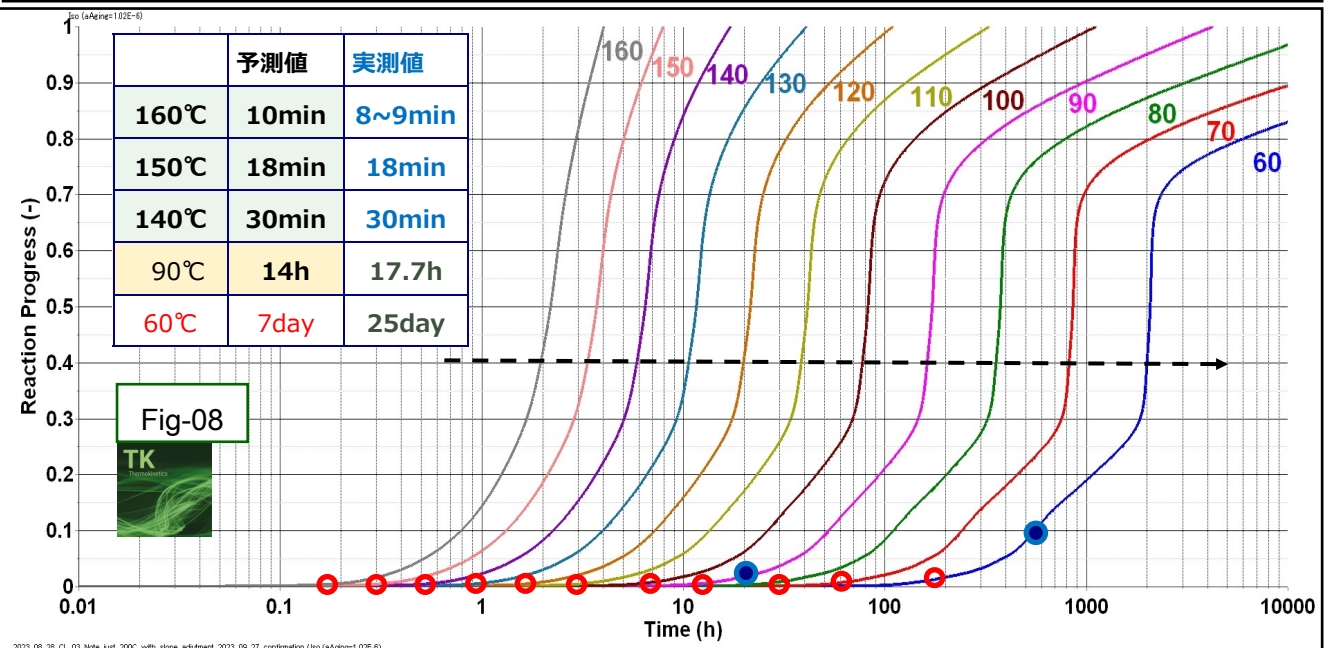
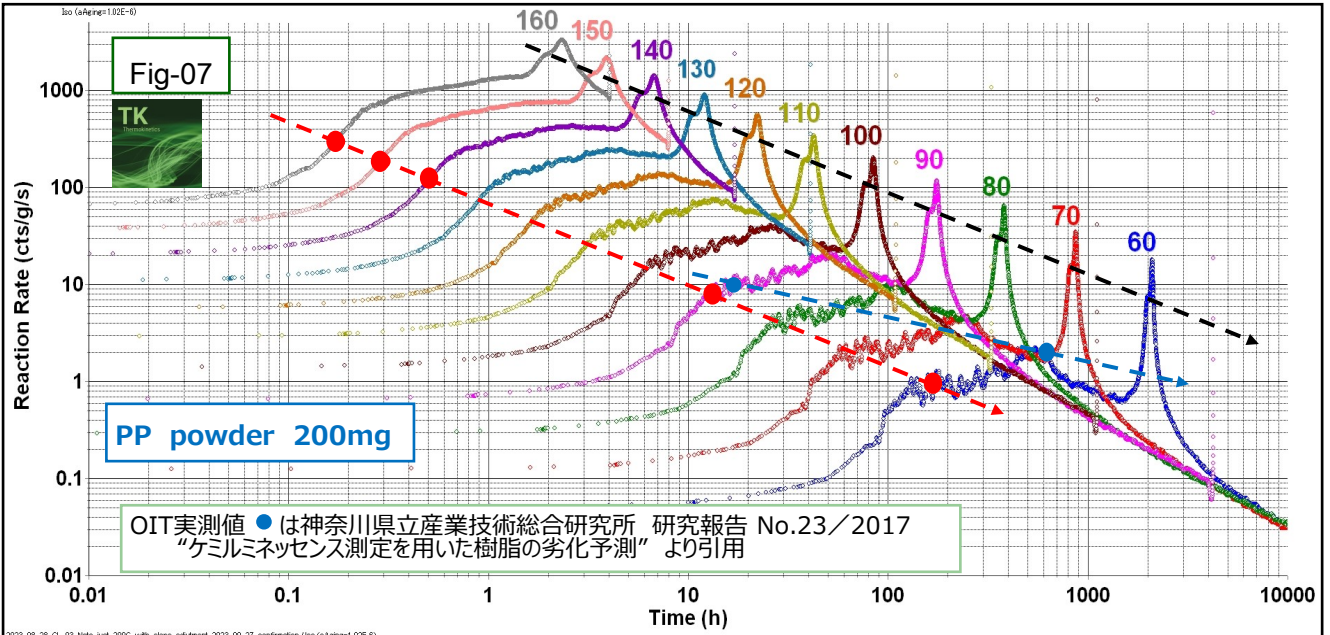
Fig_06は140,150,160℃の等温条件によるCL強度曲線です。OIT値は
140℃ 20~30min
150℃ 15min
160℃ 10min となっています。OIT予測曲線にも163~173℃の2つのピークが強く反映されています。150℃のCLピークで説明すると3段階あります。最初が15minぐらいのOIT値として定義できる初期の立ち上がり、2番目が3時間付近の立ち上がり、3番目が1時間付近のピークです。このようにOITは初期値だけでなく、特異点に関連するOITも読み取ることができます。

昇温測定データから150℃のOITだけを予測するなら、等温条件150℃でOITを実測した方がよほど楽です。解析目的が等温条件60~160℃の範囲で10℃ステップでOIT値を迅速に予測することであれば昇温測定データが効率的です。次ページに60~160℃のOITを表示します。



Title: ポリプロピレン粉末の昇温データから等温条件のCL強度曲線を予測 (OITの予測)

Fig_07 : PP(粉末)の60~160℃におけるOIT値予測曲線 log-log-plot と Fig_08 反応率曲線 log-plot



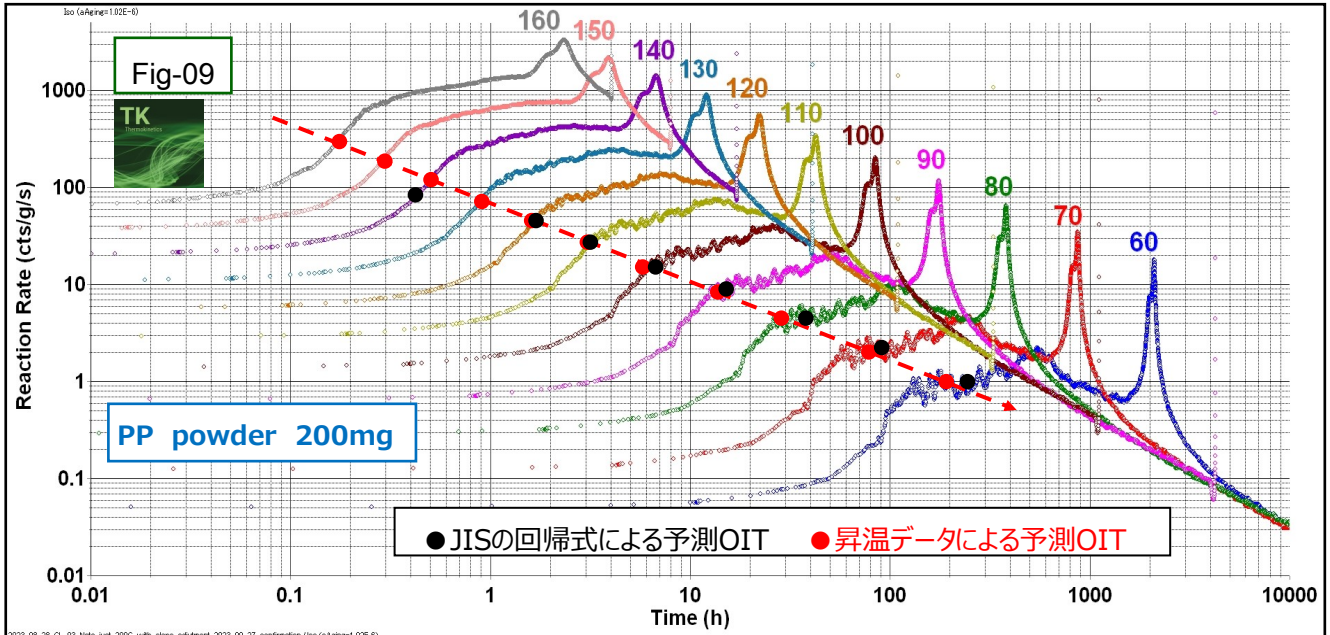
Fig_08のTableは等温条件によるOIT値5点の予測値です。これをFig_07の各CL強度曲線と経過時間のグラフ上に●でプロットします。Fig_07に表示した赤色破線は160,150,140℃のと90,60℃のOIT予測時間の5点を結ぶ直線です。文献情報の90℃,60℃のOIT値の実測値と比較すると60℃付近から赤色曲線上から外れていく傾向があるように見えます。

Fig_08の黒色破線はFig_07の各曲線にみられる3番目のピークを開始するCL曲線上の特異点となる反応進行率であり、反応率曲線上に当てはめると、反応率が40%に到達した時間になります。一方OITと読み取れる時間での反応進行率は低い等温条件になると次第に反応進行率が増加しています。したがってFig_07に示した赤色破線でOIT値を予測することは不適當であると云えます。

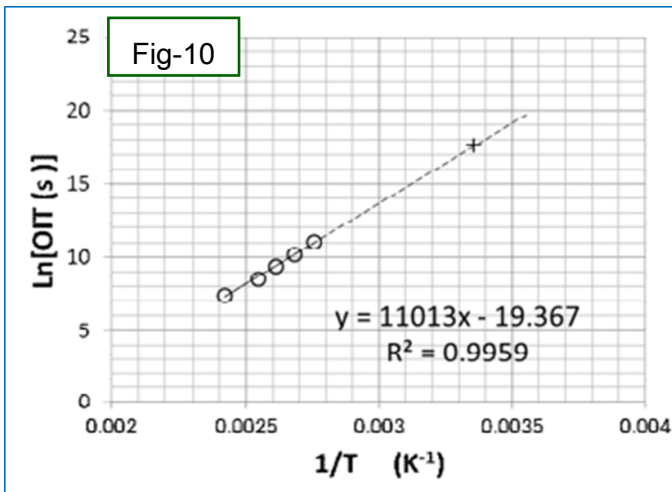
赤破線がCL強度曲線とクロスする点の時間がOITと評価できれば解析がシンプルになると当初は期待したのですが、実測値と合わないため、この読み取り法は採用できないと判明しました。

Title: ポリプロピレン粉末の昇温データから等温条件のCL強度曲線を予測 (OITの予測)

Fig_09 : PP(粉末)の60~160℃におけるOIT値予測曲線 log-log-plot と Fig_08 反応率曲線 log-plot



Fig_10 : 日本工業規格JIS K 7351 : 2018 附属書 F PPの酸化誘導時間(OIT)測定による寿命推定



1/1000T	等温 ℃	JIS実測 OIT_Ln	JIS実測	CL実測値 CL推定値*
0.002309	160			8min
0.002364	150			18min
0.002421	140	7.295	25min	30min
0.002545	120	8.661	96min	90min
0.002610	110	9.377	3.3h	3.1h
0.002681	100	10.159	7.2h	6 h
0.002755	90	10.974	16.2h	12 h
0.002833	80	11.832	38.2h	30 h
0.002915	70	12.736	94.4h	80 h
0.003003	60	13.705	248 h	200 h

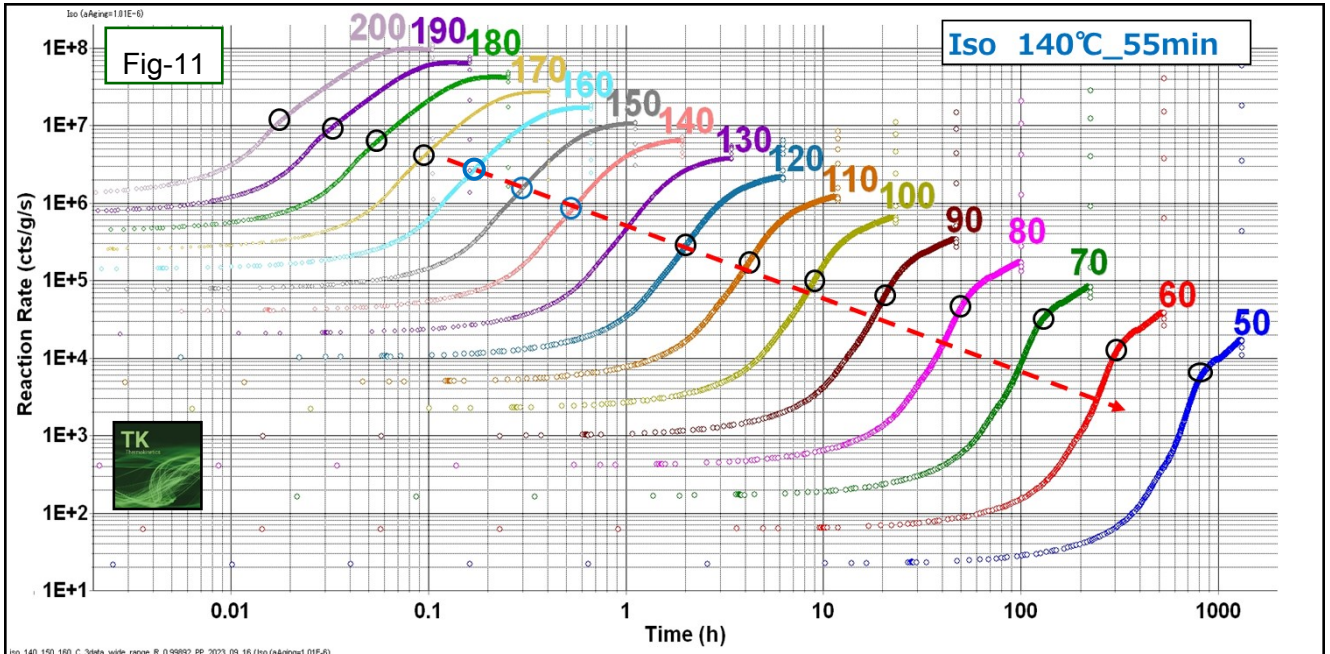
JISの附属書FはPPの酸化誘導期を予測する測定・解析法について述べています。
測定データは等温データを利用します。OITの実測等温データ5点は90,100,110,120,140℃であり1次式を仮定した回帰計算により $y = 11013x - 19.367$ を得る。
低温環境領域のOITは回帰式が成立すると仮定して推定される。例えば60℃のOITは $\text{Ln}(\text{OIT}) = 13.705$ が得られ、時間に換算すると248hとなり、**25℃のOITは約500日** になると記載されています。

CL推定値*はFig_09の赤破線直線上と各等温条件のCL曲線の交点がOITを示すと仮定してCL推定値としたものです。
このような仮定をしないで各等温条件の推定CL強度曲線から、TKソフトウェアのOxidation Induction Timeを定義する機能でOIT値を求めべきです。次ページのFig_11を参照してください。

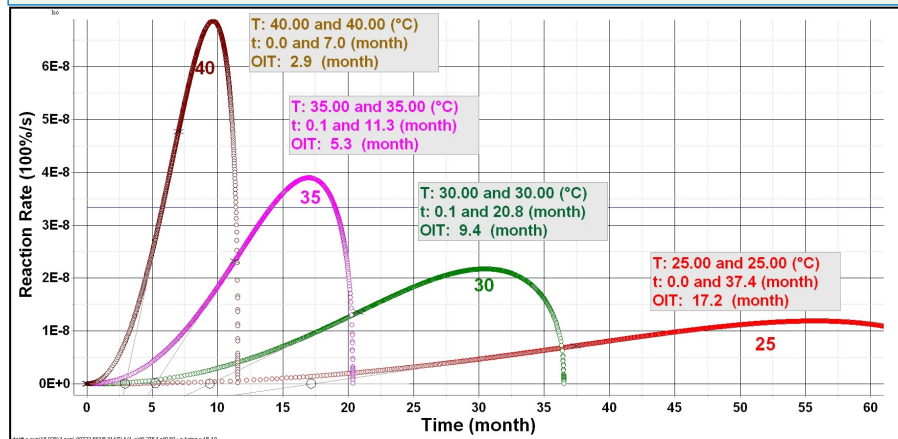
Fig-09とFig-10のグラフの共通点はOITの時間軸が対数表示であることです。Fig_09は縦軸が反応速度(CL強度)であり、Fig_10は絶対温度の逆数になっています。上のFig_09のグラフはOITが決定されたときのCL強度が読取れるという点で回帰式だけでOITを予測する手法よりも情報量が多いと云えます

Title: ポリプロピレン粉末の昇温データによるCL強度曲線の予測 (OITの予測)

Fig_11 : PP(粉末)の160,150,140℃ 等温測定 データから50~200℃におけるOIT値を予測 OIT読取機能使用



Fig_12 : AKTS / TAdm & TK のOxidation_Induction_Time読取機能

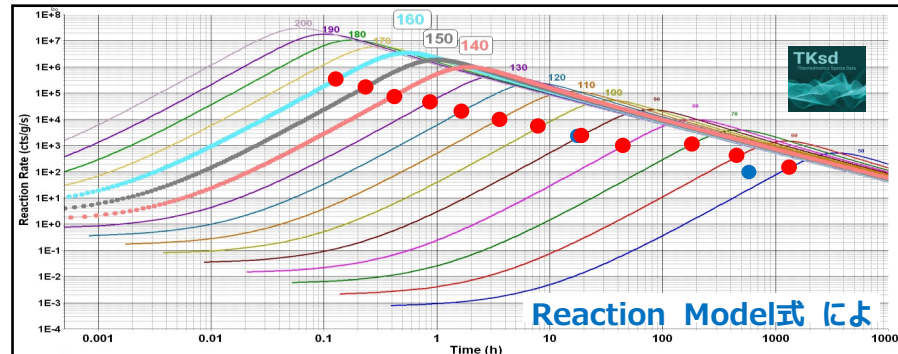


CL強度曲線の最大勾配となる位置の接線とベースラインの交点を求める機能を使用すれば、OIT値が最も大きくなる時間として読み取ることができます。Fig_12は等温条件25,30,35,40℃のOITを読取った結果です。

Fig_11の○のプロットは予測されたCL強度曲線をLog_logプロットからノーマルプロットに変更して、各々OITを読み取り、これをプロットしています。

この解析結果から、OITの予測値はlog_logプロットのグラフ上では赤破線のような直線はならないことを示しています。

なおテクニカル・ノートNo.CL_07では等温条件140,150,160℃のOIT実測データを積分曲線(反応進行率)にしてからデータを間引いて、反応モデル式を探索する解析をしています。得られた反応モデル式からFig_11と同じように各々の等温条件におけるCL強度曲線を算出しています。この場合も同じように解析すると等温条件におけるOIT時間はCL強度との間で直線関係が成立していません。



TKソフトウェアは昇温速度が異なる3個以上のCLデータがあれば、反応速度や反応率の推移を時間軸で示すマッピングが可能です。マッピングされた各CL強度曲線をlog_logプロットからノーマルプロットに変換して、Oxidation Induction Time機能を使って、個別にOITを読み取り、これをOIT予測値とすることが標準的な解析法です。