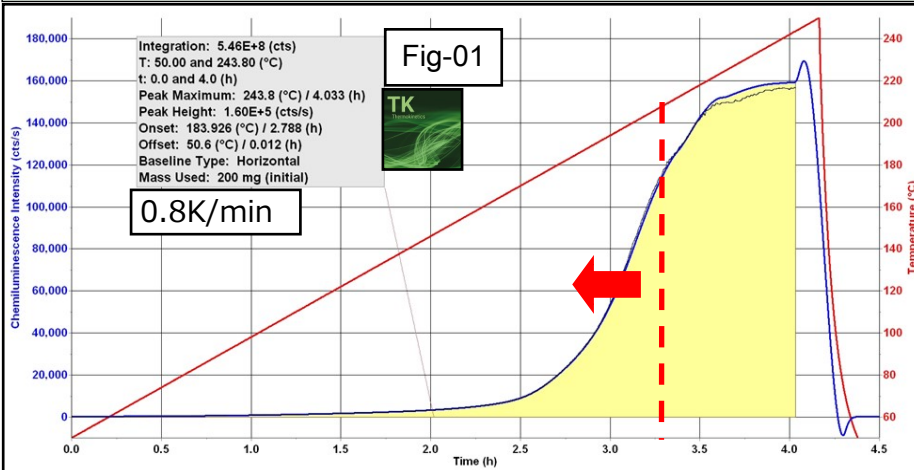


Title: ポリアミド6・粉末（酸化防止剤無添加）のケミルミ・データによるOIT予測

Fig_01 : 50~250°C(0.8K/min) の CL強度信号データ



PA6のOIT予測については テクニカルノートNo.**CL02R**と**CL05R**および**CL08**の3部構成になっています。

テクニカルノートNo.CL_2Rでは昇温データのCL強度曲線のピーク積分の仕方としてはConstant_CL法が推奨されました。次の課題はどの温度までピーク積分範囲はどのくらいが良いか？になります。

PA6のような結晶性ポリマーのOITを予測するには融点温度を把握しておくことが重要です。ポリマーが融液状態になると酸化反応が急激に進行し、CLピーク強度は数10万cts/g・sを越えるようになるからです。この場合CL信号強度が大きすぎるため、OITを予測するための低いレベルのCL強度予測精度が低下します。経験則になりますが、OITを予測する解析ではCLデータは融点を越えない温度範囲のデータで十分です。

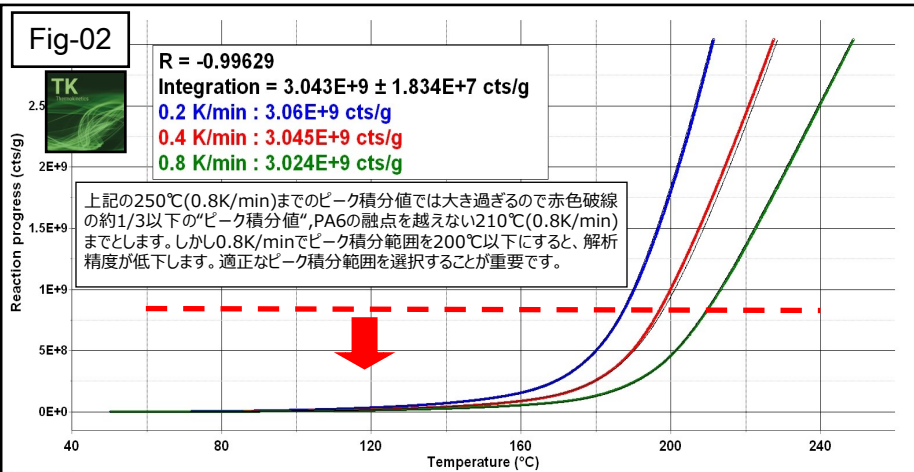
本事例のPA6に対して

- ①昇温速度が0.2,0.4,0.8K/minは**Fig_01,02**に示すように0.8K/minで融点を越えない210°C以下とします。
- ②0.2K/minデータは終点温度を180°C以上になるようにします。
- ①と②の条件を満足させるとピーク積分値は8.0E+8cts/g程度になります。

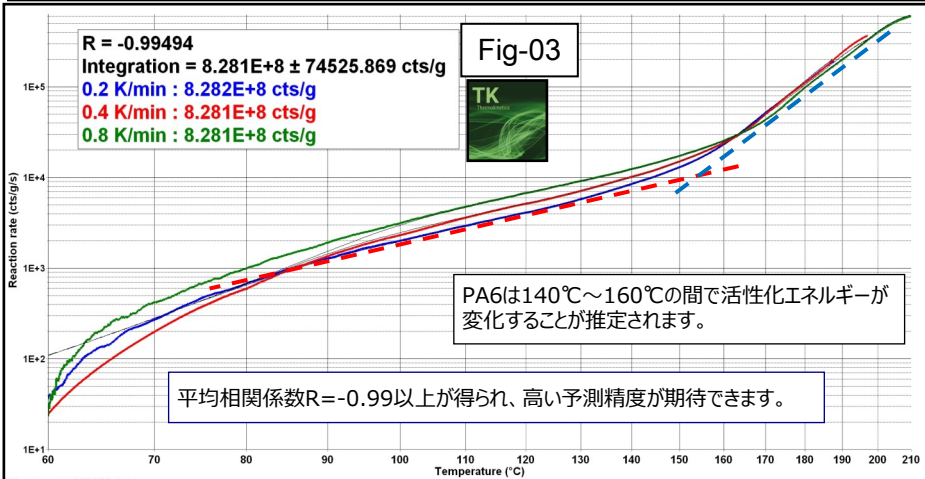
最高昇温速度データの終点温度に上限①を設定すること、および最小昇温速度データの終点温度に下限条件②を設定する場合、①②の温度範囲に測定対象のポリマーの結晶質状態と非晶質状態、および融液になる一歩手前の状態が含まれているようになります。

Fig_03は3個の昇温測定データから速度論パラメータ(ΔEと前指数因子)から温度を横軸にしてCL強度信号の関係をlog-log-plotで表示しています。赤色破線と青色破線の傾きには差があることがわかります。赤色破線と緑色破線の交点が約150~160°CになっていることがOITを予測する上で重要な意味を持っています。

Fig_02 : 適正なピーク積分範囲を選択する。



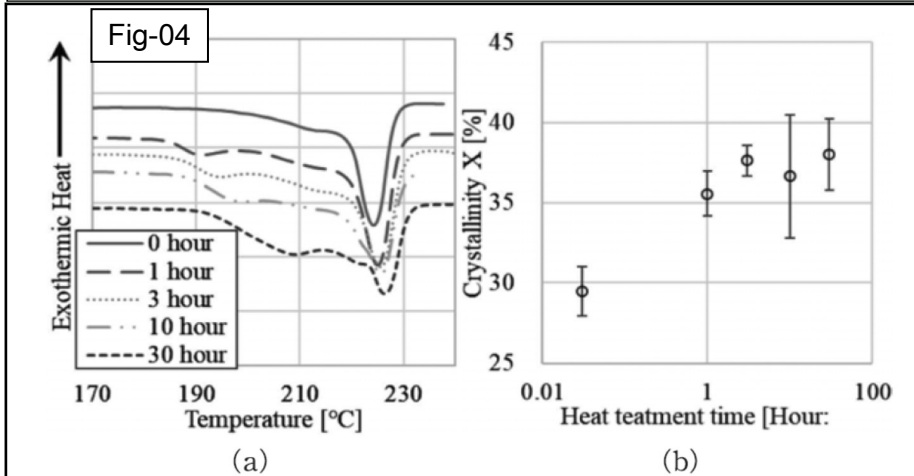
Fig_03 : 0.2~0.8K/minのCL強度曲線をピーク積分値8.28E8cts/gで標準化



PA6の融点以下におけるOIT予測するにはPA6が融液になっていない非結晶質と結晶質が混在している状態の昇温測定CLデータを使って解析することが必要です。今回の測定データの0.8K/minは250°Cまで測定されているので、0.8K/minデータのピーク積分の終点温度を210°Cにし、0.2,0.4K/minの測定データのピーク積分は0.8K/minのピーク積分値(8.3E+8cts/g程度)に統一しました。

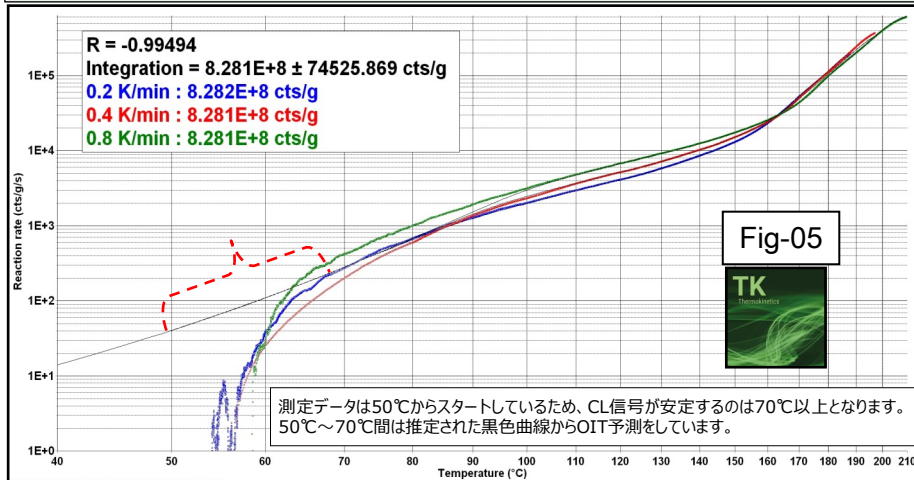
Title: ポリアミド6・粉末（酸化防止剤無添加）のケミルミ・データによるOIT予測

Fig_04 : 昇温速度 0.8K/minデータのピーク積分曲線



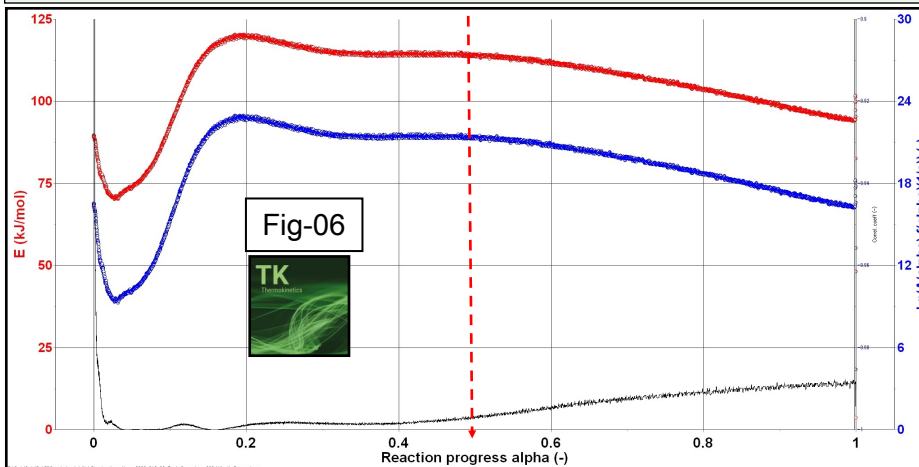
PA6の融点は225℃とされており、この値はDSCデータの吸熱ピークの形状により定義されます。Fig_04はPA6の昇温速度10K/min_DSCデータです。PA6は結晶化度により融解吸熱ピークの形状が異なることを示しています。このグラフからPA6の融解開始は180℃付近であり、180℃~230℃の範囲では融液と結晶質や非晶質が混在する温度範囲となります。今回は各データの最高温度が
0.8K/min 210℃
0.4K/min 195℃
0.2K/min 185℃ であり、PA6の融点以下で完全な融液状態にならない温度範囲のCL強度データを選択しました。

Fig_05 : ピーク積分値を8.28E+8cts/gとした場合のCL強度曲線 log-log-plot



Fig_05はTKソフトの最も強力機能である最適化計算により、測定温度範囲より低い温度領域でのCL強度信号を推定しています。赤色破線の細黒色曲線が70℃以下の**予測CL強度信号**です。CL信号は検出感度が高くても、それには限界があります。検出限界以下のCL信号を推定するのが最適化計算です。この事例ではピーク積分の始点温度を50~60℃にしていますが、始点温度を100℃~にしても解析結果は同じです。

Fig_06 : 昇温速度 0.2K/minデータのピーク積分曲線



Fig_06はFig_03からΔEなどのkineticsパラメータを算出したものです。
反応率10%でΔEは90kJ/mol
反応率20%で120kJ/mol
反応率30~50%間 110kJ/mol
反応率50~100%は110~90kJ/molと低下しています。

このように活性化エネルギーΔEは反応進行度(反応率)によって変化しています。とくに反応率0~20%でΔEが大きく変化しています。本ノートの後半で明らかになりますが、0~20%の反応率の間でOIT値が150~160℃間で不連続になりますがこの原因がΔEの不連続な変化によるものと推定されます。

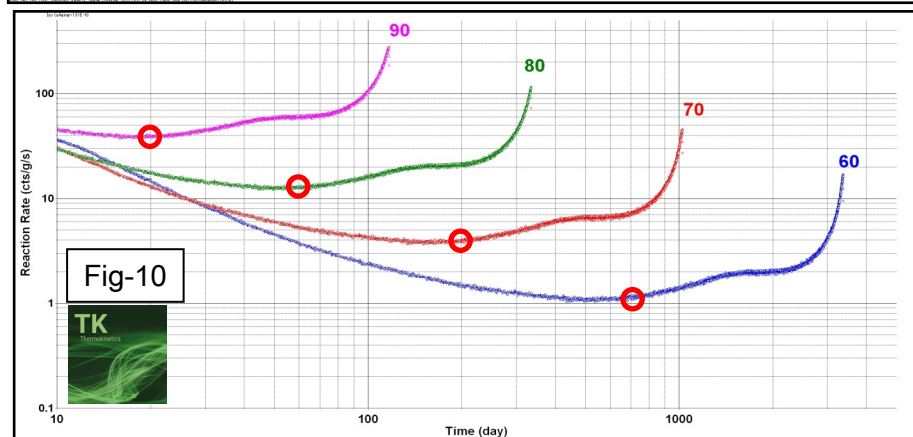
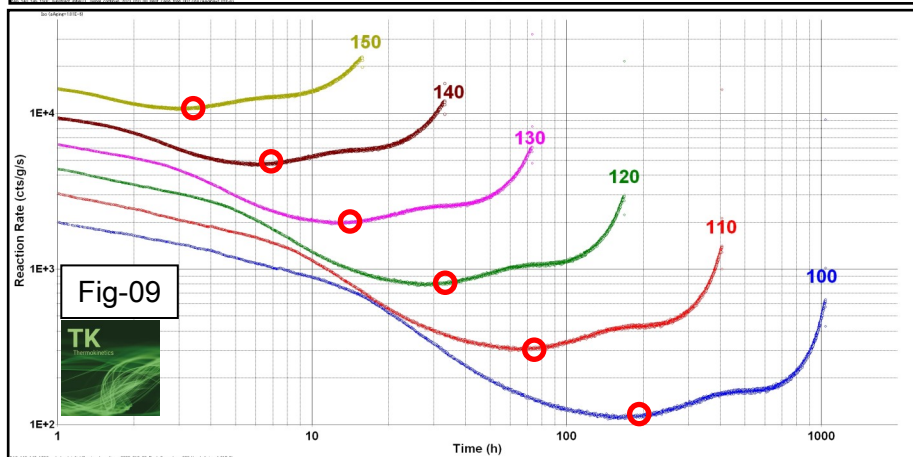
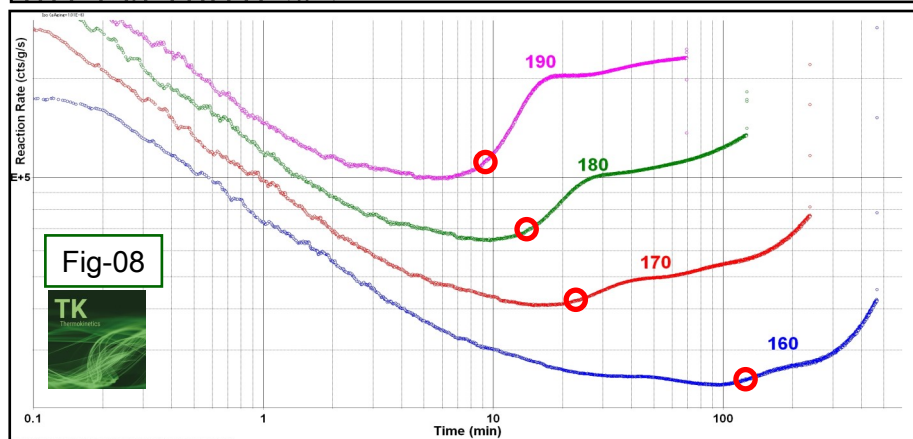
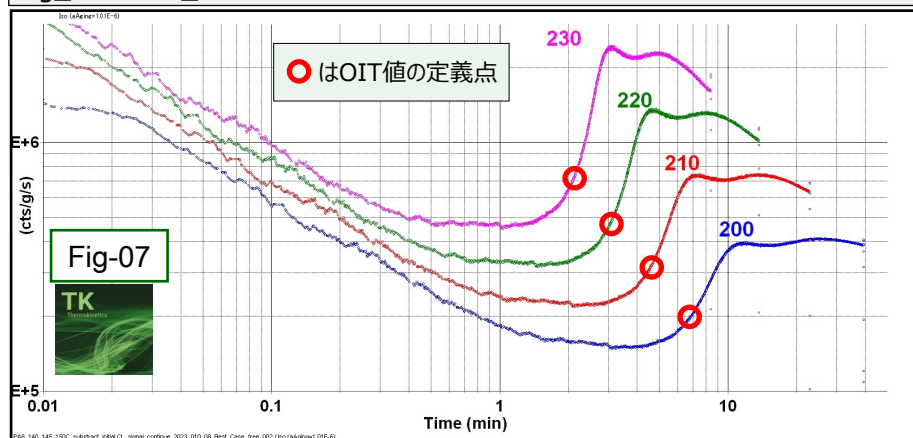
本ノートは数点の等温測定データからOIT値を読み取り、アレニウス式を使って**低温領域のOIT値を推定**する手法は、PA6の場合、間違ったOIT値を予測する可能性があることを指摘しています。CLデータに限らず、DSC、熱量計データから寿命予測する場合にも同様な事例が多くあります。

Technical Note テクニカルノート

No.CL-5RR/3

2024-03-26

Fig_03 : PA6_55~250℃等温条件のCL強度曲線 (酸化反応速度曲線)



Fig_06で得られたKineticsパラメータを使って、等温条件におけるCL強度信号曲線をシミュレーションします。TKソフトウェア上のCL強度信号曲線からOIT値を読み取ることが可能です。Fig_7~Fig_10はOIT値を4エリアに分け、OIT値を各々読み取りしています。実は150℃~160℃でOIT値が不連続点になっています。次ページFig_11を見ると不連続状態が判ります。同じく、反応率も不連続になることはFig_06のKineticsパラメータ曲線に反応率 $\alpha = 0.1$ と反応率 $\alpha = 0.2$ で活性化エネルギーが不連続になることが表示されています。Table_01の反応率は**反応率マッピングデータ**(次ページFig_12)から読み取ります。

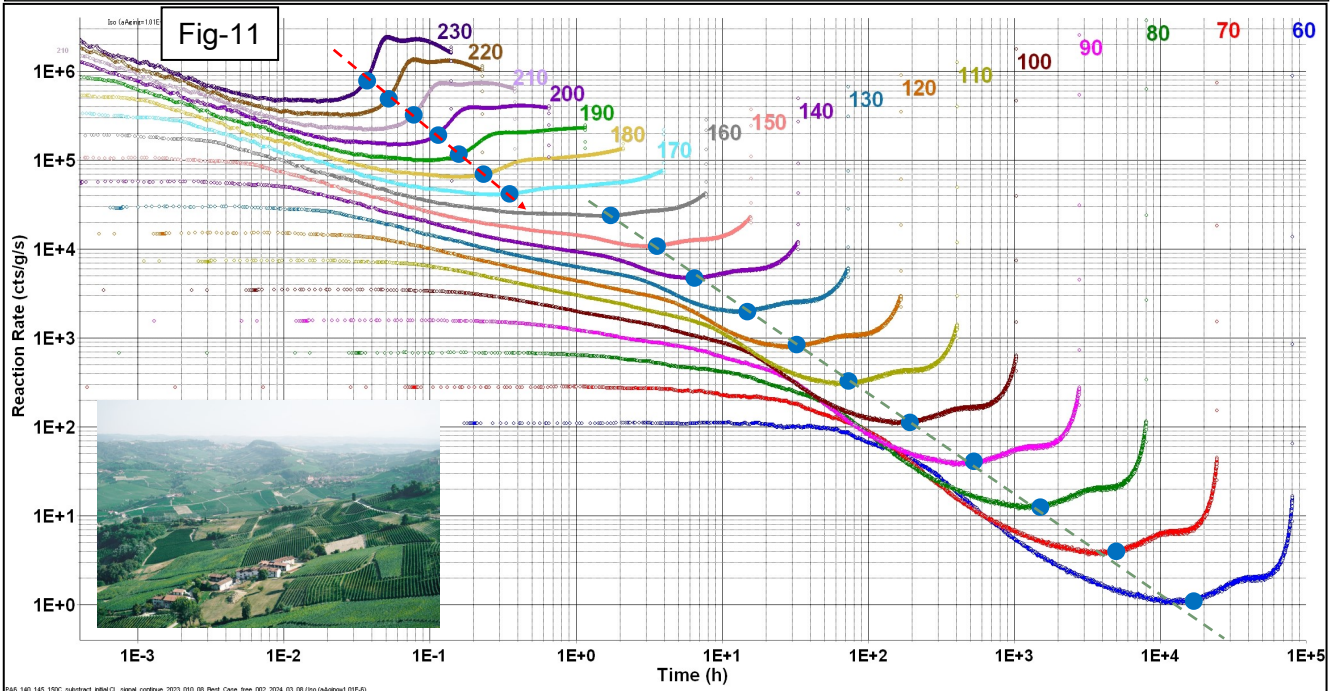
Table_01 :

等温条件	OIT	Reaction Progress
230℃	2.2min	0.08
220	3.1	0.08
210	4.5	0.08
200	6.7	0.08
190	9.0	0.08
180	13.2	0.08
170	20.7	0.08
160	108	0.18
150	3.5 h	0.18
140	6.8	0.21
130	13.8	0.21
120	34.1	0.20
110	78.7	0.19
100	199	0.20
90	22.9day	0.20
80	65.1	0.21
70	200	0.21
60	729	0.21

Fig_07~10はlog_logプロット表示ですが、実際のOIT読み取りはTKソフトウェアのノーマル・プロット表示上で実施しています。

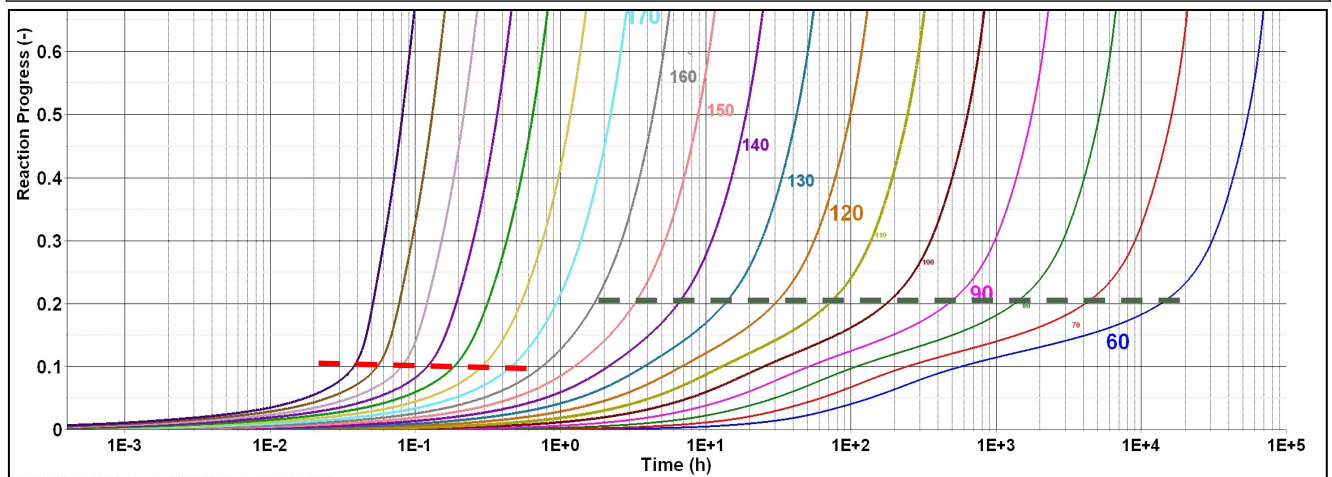
Title: ポリアミド6・粉末（酸化防止剤無添加）のケミルミ・データによるOIT予測

Fig_11 : 等温条件60~230℃の予測CL強度曲線 (こ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。)



Fig_11は前ページのFig_07からFig_10のOIT値を読取った値をCL強度曲線上に、マッピング・プロットしたものです。230℃~60℃までの広い温度範囲で各等温条件のCL強度曲線上のどこかにOIT値が定義されます。OIT値が鳥瞰図的に眺められるので、酸化誘導反応の状態が近景から遠景まで良く理解できるようになります。60℃~230℃まで10℃ステップでCL強度曲線を表示するにはlog_logプロットにします。230℃~170℃のOIT値がCL強度曲線上で赤色破線にプロットされ、一方の160℃~60℃のCL強度曲線も緑色破線の上にプロットされ、それぞれ各直線上に並ぶことがわかります。しかし赤色破線と緑色破線の傾きが少し異なるため、赤色破線と緑色破線は160~170℃で不連続になっています。赤色破線の傾きは170~230℃における活性化エネルギー ΔE を示し、緑色破線の傾きは160~60℃における活性化エネルギー ΔE を示しています。赤色破線と緑色破線が傾きの違いがあるというのは70℃~230℃間と60℃~160℃間の活性化エネルギーの違いがあることに起因しています。

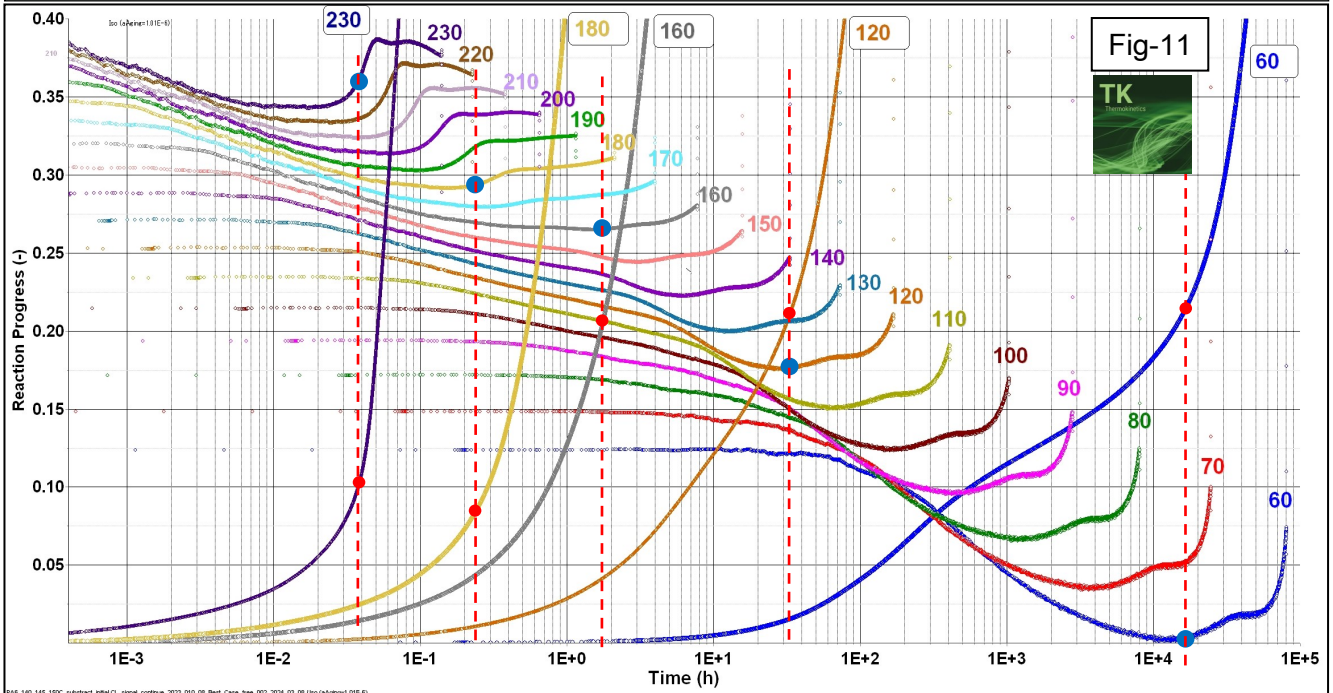
Fig_12 : 等温条件60~230℃の予測反応率曲線 (赤色破線と緑色破線はOIT値を読取った位置に注目)



Fig_12は反応進行度(率)についても、Logプロットで表示すると何かが見えてくるのではないのでしょうか？赤破線は反応進行率が0.1(10%)、緑破線は反応進行率が0.2(20%)を示す位置ですが、各破線を交点とする反応進行率以上で反応進行率曲線の傾きが大きくなっているように見えます。次ページで、それを明確にしてみたいと思います。

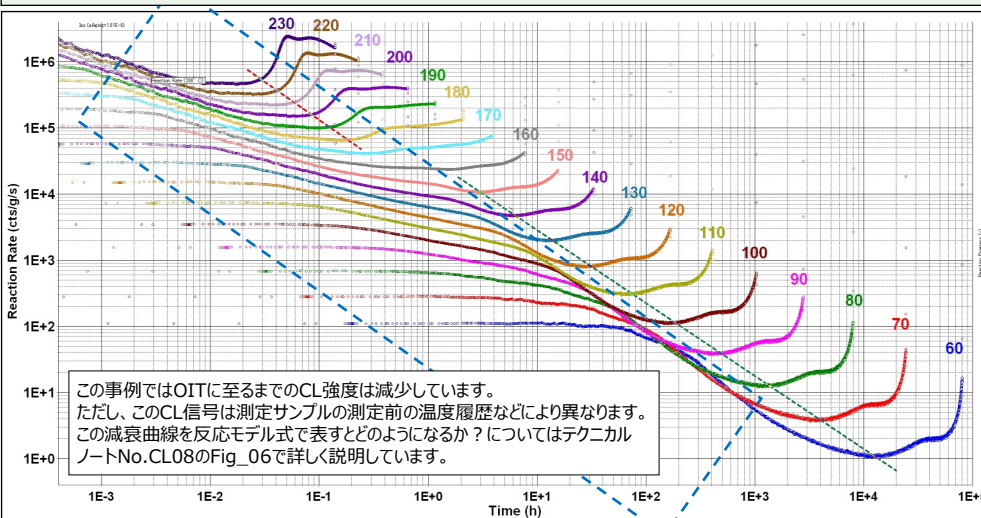
Title: ポリアミド6・粉末（酸化防止剤無添加）のケミルミ・データによるOIT予測

Fig_13 : 等温条件60~230℃のCL強度曲線とCL強度積分曲線のマッピング・プロット



Fig_13はTable_01のOITの読取値をCL強度曲線上にプロットし、反応進行率曲線を併せてプロットして関連を見てみたいと思います。230~180℃と160~60℃間でOITを●赤丸で反応進行率曲線上にプロットすると、230~180℃では0.10~0.08となり、160~60℃では0.21~0.22になっています。OIT値が170℃で不連続になるのと同時に、反応進行率も不連続になっていることがわかります。Reaction_Progress(反応進行率)が1とはなにを示すのでしょうか？ Fig_03に示した0.2~0.8K/minのCL強度曲線の赤色破線までのピーク積分値8.28E8cts/gに到達するのが"1"です。230~180℃の範囲ではピーク積分値が約1/10の8.28E7cts/gという定まった積分値に到達し、160~60℃ではピーク積分値が約1.73E8cts/gに到達するとOITが検出されることがわかります。CL強度積分曲線はすべてを表示すると煩雑になるので、等温条件を5個に絞って表示しています。

Fig_14 : 等温条件60~230℃の予測反応率曲線



Fig_14のマッピング表示のOIT値よりも右側のCL強度曲線は元の昇温測定データ(Fig_01)と見比べるとその傾向はlog_logプロットであっても理解できます。

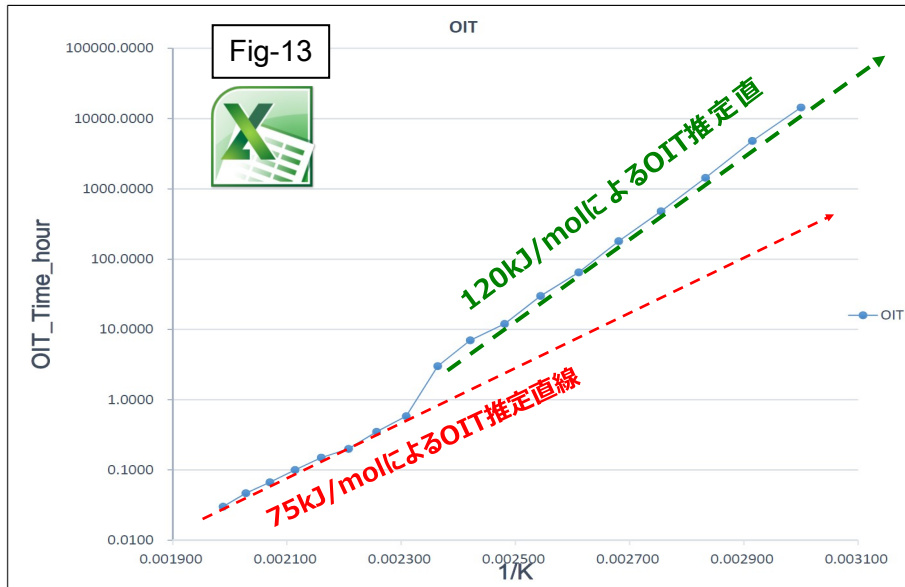
一方、OIT値よりも左側のCL強度曲線は右下りになり、CL強度が低下しています？等温条件230~200℃の予測データが2ページのFig_07です。これをノーマルプロットにすると典型的な減衰曲線に表示され、減衰CL信号がn次反応であることを意味しています。

ただし測定サンプル(PA6)が測定前に受けた熱履歴、あるいは光(UV)などの影響で過酸化物が生成されているとこの減衰曲線も様々なプロファイルになると推定されます。

TIPS : 昇温測定の場合、昇温初期のCL強度はそれまでに試料が酸化を受けた結果、生成した過酸化物濃度に比例してCL強度信号が発生し変化します。昇温開始時点までに熱履歴が全くなければ、CL信号はゼロレベルからスタートします。言い換えると、昇温開始時のCLデータを等温条件に変換した時、OITが検出されるまでのCL信号の変動は、変動が少ないものや変動の多いものなどさまざまで、同じにはならないようです。

Title: ポリアミド6・粉末（酸化防止剤無添加）のケミルミ・データによるOIT予測

Fig_13:Table_01のOIT予測値(logスケール)を横軸を等温条件とした曲線



Fig_13はTable_01の等温条件温度とOIT値を横軸(1/K),縦軸をOIT(単位h対数)で表示しています。

赤色破線上の230~160℃のOIT実測値の延長上では60℃のOIT値は約10日ですが、緑色破線上のOIT予測値によれば60℃で729日(1.64年)になっており、予測値が全く異なります。

この理由はFig_06で説明のように160~170℃を境界にして活性化エネルギーΔEが75kJ/molから120kJ/molに変化するためです。

このようにOIT値を予測する場合、反応進行率に毎に正しいΔEを把握することが非常に重要です。

Fig_14はASTM_E698法を使って簡易的に活性化エネルギーΔEを求めた結果です。予測されたΔEは約105kJ/molとなり75kJ/molと120kJ/molの中間値となっています。ASTM_E698は2段階の反応には対応不可能なのでこれは当然の結果です。

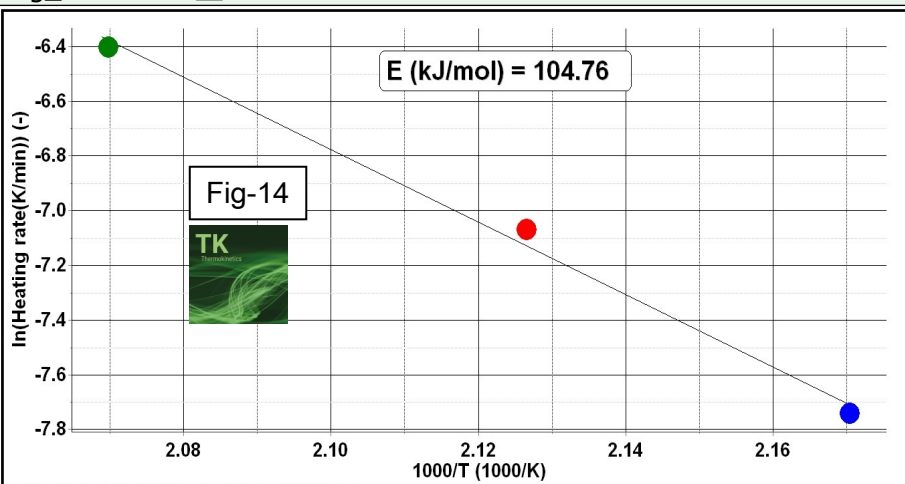
正しいΔEを求めるにはFriedman法をベースにしたTKソフトウェアを使うことが不可欠です。0.2,0.4,0.8K/minの昇温測定でCL強度データから、ΔEを算出し、これを使って広範囲の等温条件でのOIT値が予測できます。一方OIT値を実測して得られたOIT値のみから求めるには、多くの等温条件を設定する必要があり、実験には大きな負荷と多大な時間が必要で、

高い温度の等温条件にすれば、OITも1min~10minになり、測定精度を確保することが困難になります

この事例で示す測定条件は3個以上の昇温測定データ(0.2,0.4,0.8K/min)とし、雰囲気室を窒素から空気に切り替えることなく、測定が容易になります。

テクニカルノートNo.CL08はTKsdソフトウェアを使用して、OITが測定される酸化誘導期をもつ反応モデル式を探索して、誘導期を持つ理由を明らかにします。

Fig_14 : ASTM_E698法で求めた活性化エネルギーΔE ?



JIS K7351:2018 附属書F (参考) “酸化誘導時間(OIT)測定による寿命推定酸化誘導時間(OIT)の評価”によればFig_13のようにOITを実測して回帰計算により近似式を求めると説明されています。ただし“OIT温度が近似式に従うとすれば”という仮定を前提にしていることを忘れてはなりません。このためにPA6のOIT実測値から60℃のOITを推定する場合、例えば等温条件150℃以下の数点の実測OIT値を得る必要があります。測定時間が短いからといって150,160,170℃を選択すれば60℃のOIT値を誤った予測をすることになります。JISの附属書Fは、3~4個の実測OIT値があれば低温条件のOIT値がすべて予測可能であることを意味するものではなく、PA6(ポリアミド6)のように150℃を境界にして2種類の活性化エネルギーΔEが存在する可能性を考慮する必要があります。

等温条件のOITの実測条件と昇温測定でのOIT予測の相違点は実測条件は昇温中は不活性雰囲気、等温になってから酸化雰囲気に変更します。昇温法は非常にシンプルで最初から酸化雰囲気測定で雰囲気を切り替える必要がありません。