

Title: ポリプロピレン粉末のOIT実測データ（間引きデータ）による反応モデルの探索

ポリプロピレン(粉末)のOIT実測データから 以下の反応モデル式が探索されました。

$$\exp(18.738) * \exp(-92809.025/8.314/T) * (1-a)^{12} * a^{0.707}$$

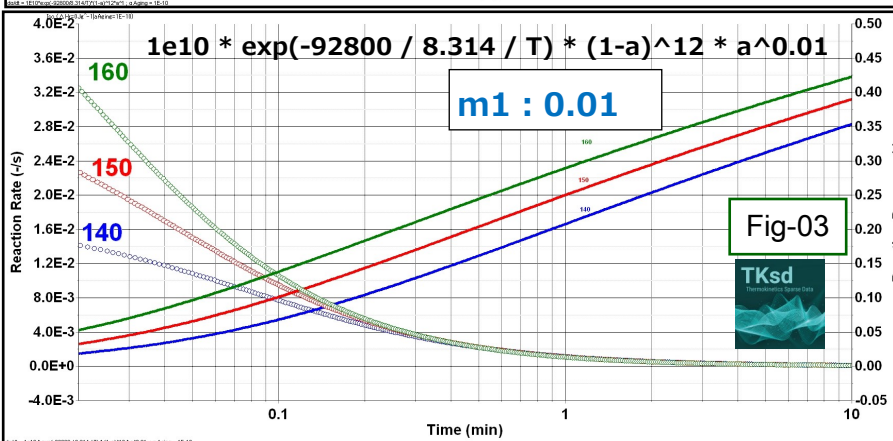
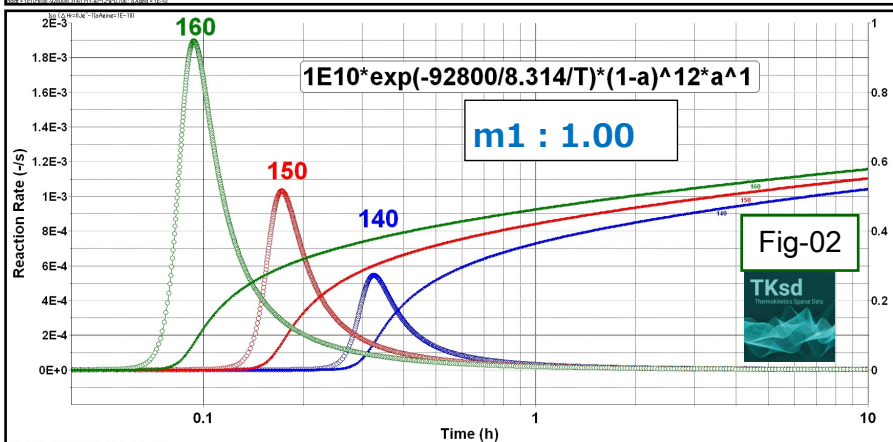
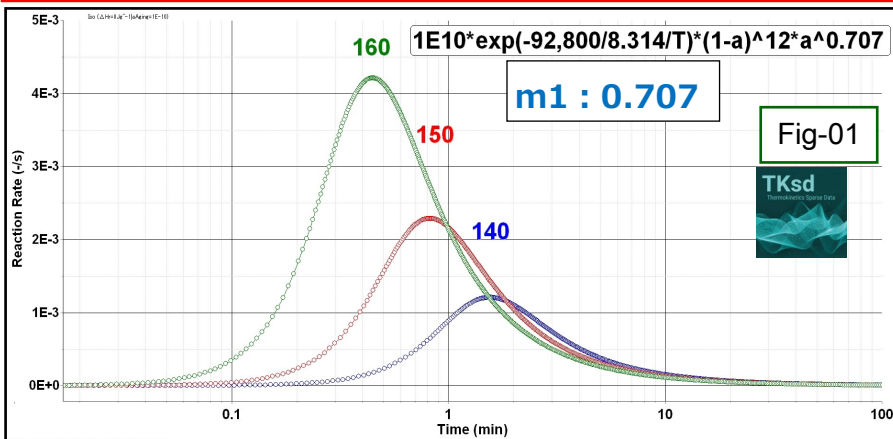
S字型モデル による反応式の記述

A1 : 前指数因子

E1 : 活性化エネルギー

n1, m1 により反応モデルを表現する。

$$\frac{d\alpha}{dt} = A_1 \cdot \exp\left(-\frac{E_1}{R} \cdot \frac{1}{T}\right) (1-\alpha)^{n_1} \alpha^{m_1}$$



反応モデル式が判ると何が良いのか？

ノートNo.CL06で紹介したポリプロピレンのOIT実測データは僅か1~2時間の短時間、140~160℃の等温条件で得られたCLデータです。これを加速試験データと見做し、TKsdソフトウェアを使って反応モデル式を探索しました。この結果が赤枠線内のモデル式です。

n1 : (1-a) の指数
n1=0 0次式
n1=1 1次式
n1=2 2次式 など
n1は整数である必要はありません。

m1 : a の指数
m1がゼロ以外の場合、自触媒反応や酸化誘導反応(OIT)を有する反応式であることを意味します。

高分子物質の寿命推定でOITを予測することが重要ですが、それを化学モデル式で表現したとき、m1の値が有理数として存在すればその反応は誘導期を持つ反応式です。

Fig_01は赤枠内の反応モデル式をTKsdソフトに書き込み、140~160℃等温条件でCL強度曲線を予測した結果です。CL強度のピーク位置の時間が等温条件に依存していることがわかります。

Fig_02はm1を0.707⇒1.0に変更した場合の予測曲線です。誘導時間がより短くなります。

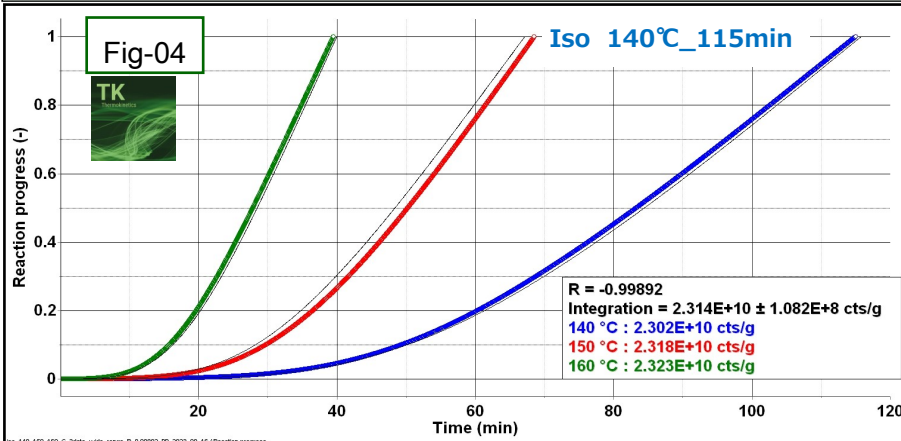
反応モデルは反応が完結するまでの式なのでCL強度データ（速度信号）はピークになります。

Fig_03はm1 = 0.01とした場合で、誘導反応はほぼ消え、n(12)次式となるので予測曲線は指数関数の減衰曲線になります。時間軸がlog-Plotのため直線の減衰曲線になっています。

このノートでは寿命推定のための反応モデル式の探索・決定について一部の情報しか提供できません。詳しくは“寿命推定 シミュレーションソフトウェア (AKTS/TKsd) リーフレット”を参照してください。当社HPの技術資料のテクニカル・ノート AKTS CLケミルミ・コーナーからダウンロードができます

Title: PP (ポリプロピレン) OIT実測データ (間引きデータ) による反応モデル式の探索

Fig_04 : 140,150,160°C等温条件のOIT実測データから算出した反応率曲線



Fig_05 : Fig_04の反応率曲線がデータを1/100に間引きしてCSVファイルを生成

#	Export	Signal Name	Unit	E+	Digits	Example
1	<input checked="" type="checkbox"/>	Temp [PP粉末酸化開始温度_ISO_140C]	°C	<input type="checkbox"/>		6 -12345.123412
2	<input checked="" type="checkbox"/>	Temp [PP粉末酸化開始温度_ISO_150C]	°C	<input type="checkbox"/>		6 -12345.123412
3	<input checked="" type="checkbox"/>	Temp [PP粉末酸化開始温度_ISO_160C]	°C	<input type="checkbox"/>		6 -12345.123412
4	<input checked="" type="checkbox"/>	Time	min	<input type="checkbox"/>		6 -12345.123412
5	<input checked="" type="checkbox"/>	Reaction progress [PP粉末酸化開始温度_...	-	<input type="checkbox"/>		6 -12345.123412
6	<input checked="" type="checkbox"/>	Reaction progress [PP粉末酸化開始温度_...	-	<input type="checkbox"/>		6 -12345.123412
7	<input checked="" type="checkbox"/>	Reaction progress [PP粉末酸化開始温度_...	-	<input type="checkbox"/>		6 -12345.123412

TKsdソフトウェアはもともと加速試験データから劣化反応モデル式を探索するために開発されました。

測定データは1日当りに1点とか1週間単位で1点を対象にしています。OITを実測するために等温条件データは共通ですが、測定時間がまるで違います。本ノートの主旨は寿命予測の予測精度は無視して、等温条件の加速試験データであれば、TKsdソフトウェアから反応モデル式が探索できることだけを紹介します。

Fig_04 : CL強度データから反応モデル式を探索するには

①測定データをピーク積分して、反応率曲線 (Program Progress曲線) を求めます。TKソフトウェアを使って3個の積分曲線を得ます。CL測定データのように微分信号曲線の場合はデータを積分曲線にして後に間引き処理をします。

Fig_05 : Exportation (データ変換機能) を使ってFig_04のデータを赤破線枠の間引き機能 (100点に1点だけを収録)により、6907点のデータを69点にします。合計のデータ数は69×3=207点となります。

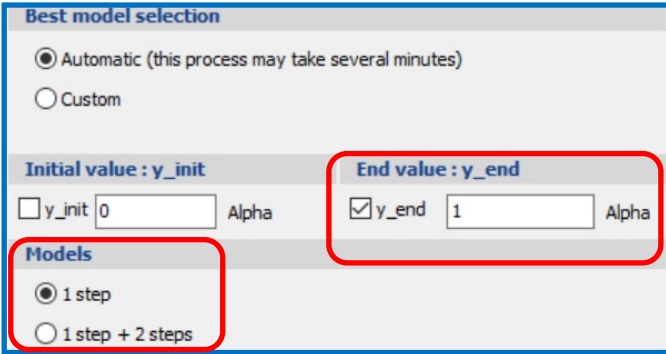
Fig_06はTXTデータとして間引きしたファイルをエクセルで表示した表です。

加速試験データの場合、エクセルで等温条件 (最低3水準) と経過時間の数表に、数10点の測定データを書き込んでデータ化します。

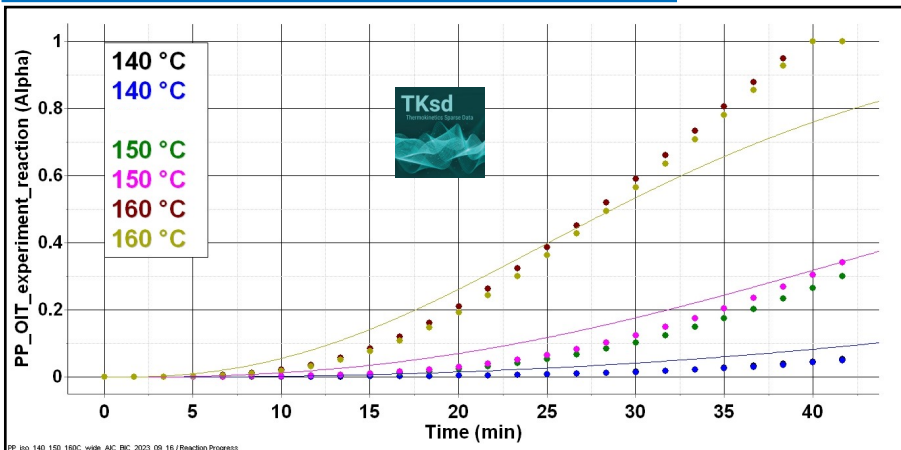
Index	Time (min)	Temp [PP粉末酸化開始温度_ISO_140C] (° C)	Reaction progress [PP粉末酸化開始温度_ISO_140C] (-)	Sim. (-)
1	0.016667	140	0	0.016667
2	1.683333	140	0.000031	1.683333
3	3.35	140	0.000101	3.35
4	5.016667	140	0.000211	5.016667
5	6.683333	140	0.000369	6.683333
6	8.35	140	0.000581	8.35
7	10.016667	140	0.000852	10.016667
8	11.683333	140	0.001191	11.683333
9	13.35	140	0.001606	13.35
10	15.016667	140	0.002115	15.016667
11	16.683333	140	0.002735	16.683333
12	18.35	140	0.003493	18.35
13	20.016667	140	0.00442	20.016667
14	21.683333	140	0.005551	21.683333

Title: ポリプロピレン粉末のOIT実測データ（間引きデータ）による反応モデル式の探索

Fig_07 : TKsdの計算スタート前のセット・アップ



ここからはTKsdの機能を使う操作になります。



Options		Statistic Parameters				Kinetic Parameters (step 1)				
#		w AIC (%)	w BIC (%)	Nb param	Nb points	RSS	E1 (J/mol)	ln(A1*s) (-)	n1 (-)	m1 (-)
10	<input checked="" type="checkbox"/>	76.89	97.16	4	129	4.402E+16	92809.025	18.738	12 *	0.706
1	<input type="checkbox"/>	23.11	2.84	5	129	4.409E+16	92806.288	18.759	11.031	0.705
3	<input type="checkbox"/>	8.88E-86	1.12E-85	4	129	9.807E+17	1.028E+5	21.319	0 *	0.549
9	<input type="checkbox"/>	3.67E-86	4.63E-86	4	129	9.942E+17	1.03E+5	17.197	11 *	0.55
13	<input type="checkbox"/>	1.02E-123	1.35E-122	3	129	3.864E+18	1.248E+5	27.773	12 *	1 *
14	<input type="checkbox"/>	1.02E-123	1.34E-122	3	129	3.864E+18	1.241E+5	27.571	11 *	1 *
4	<input type="checkbox"/>	3.17E-177	4.18E-176	3	129	2.61E+19	1.784E+5	23.715	0 *	0 *
12	<input type="checkbox"/>	6E-178	7.93E-177	3	129	2.678E+19	1.703E+5	21.413	11 *	0 *
7	<input type="checkbox"/>	4.7E-178	5.3E-178	4	129	7.648E+19	1.736E+5	22.84	10.855	0 *

Fig-09

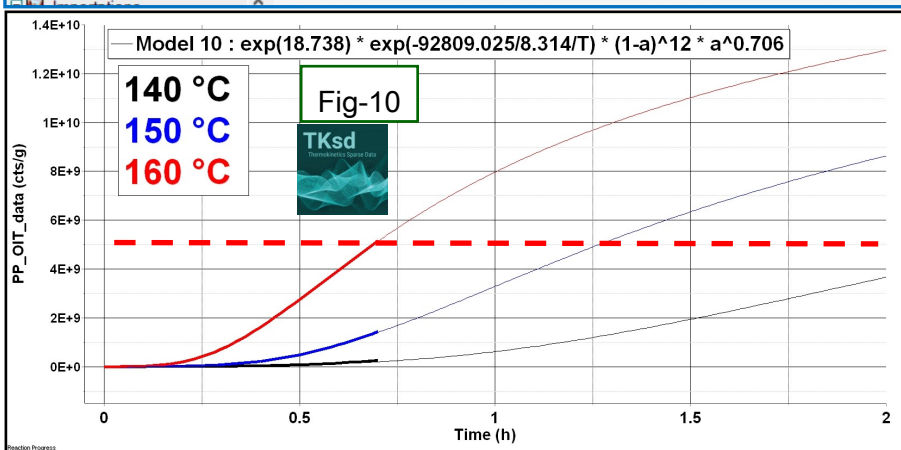


Fig-10

Fig_07は測定データをロードした後、自動計算に入る前に条件設定をする操作画面です。

測定データが劣化反応の終点まで達していない場合に、測定データが終点まであればY_end a = 1とします。

最終点mで達していなければ、レをいれて不明とします。

初期値がゼロあるいはゼロと推定できるなら0を記入します。

後は反応モデルを1stepモデルなのか1step + 2stepsの2段階モデルにするかを定義します。

2段階モデルにすると1段階モデルも併せて自動解析します。

Fig_08は自動解析スタート直後の画面です。データ数にもよりますが、計算時間は1~2時間となります。

Fig_09は解析終了後に探索モデルのランク付け順位が表示され、ランクトップのAICの評点が76.89%、BICの評点が97.16%と高得点です。

ランク付け2位以下は一気に評点が下がっているためこの事例では、No.10の反応モデルを正しいモデル式とします。

E1は活性化エネルギー92.8kJ/mol 前指数因子が18.738

n1 : 12
m1 : 0.706 (OIT特性を持つことを示す)

反応モデル式のn1,m2の数値が決定されています。

$$\frac{d\alpha}{dt} = A_1 \cdot \exp\left(-\frac{E_1}{R} \cdot \frac{1}{T}\right) (1-\alpha)^{n_1} \alpha^{m_1}$$

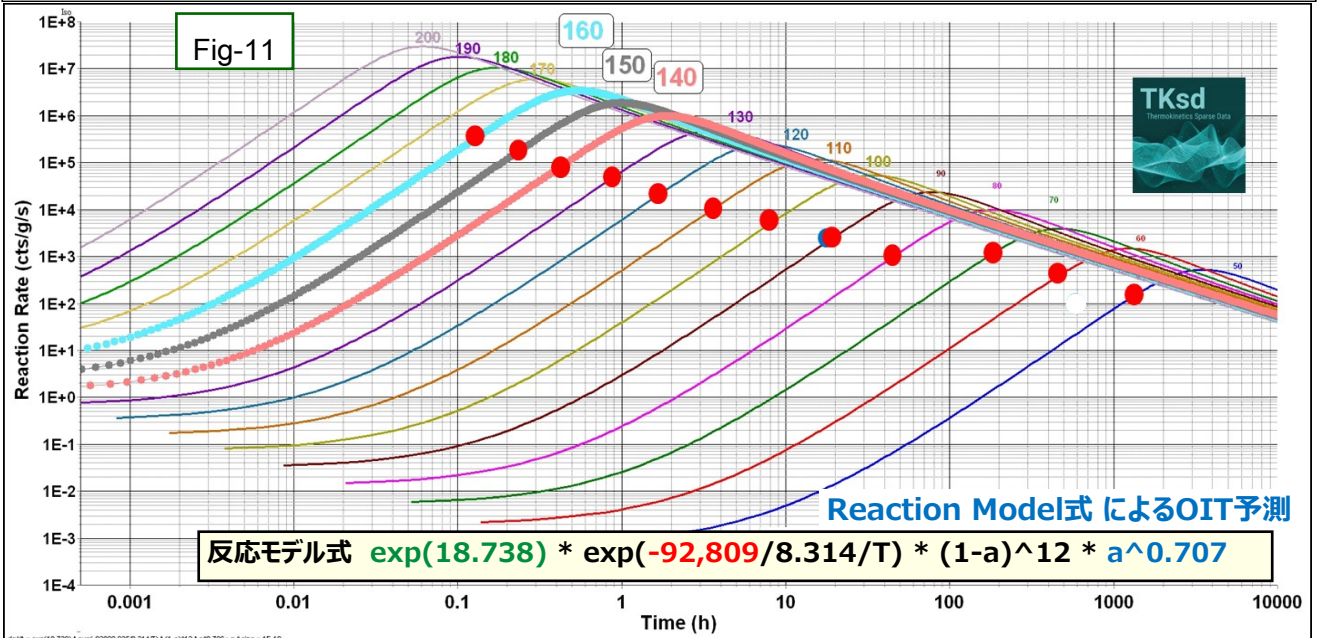
Fig_10の赤破線は等温条件160 °Cの40minにおけるピーク積分値です。

使用した間引きされたCLデータは反応終点まで測定データでなくても、計算プロセスは測定データの反応終点を予測して反応モデル式を求めています。

TKは熱分析装置の昇温測定データを使用するフリーモデルによる反応解析を目的とします。一方TKsdは加速試験データ（等温条件）による測定データを使用し、「寿命推定」に特化した解析ソフトウェアです。等温条件のCLデータを加速試験データに見立てて、解析するのでOITの予測を得意とします。

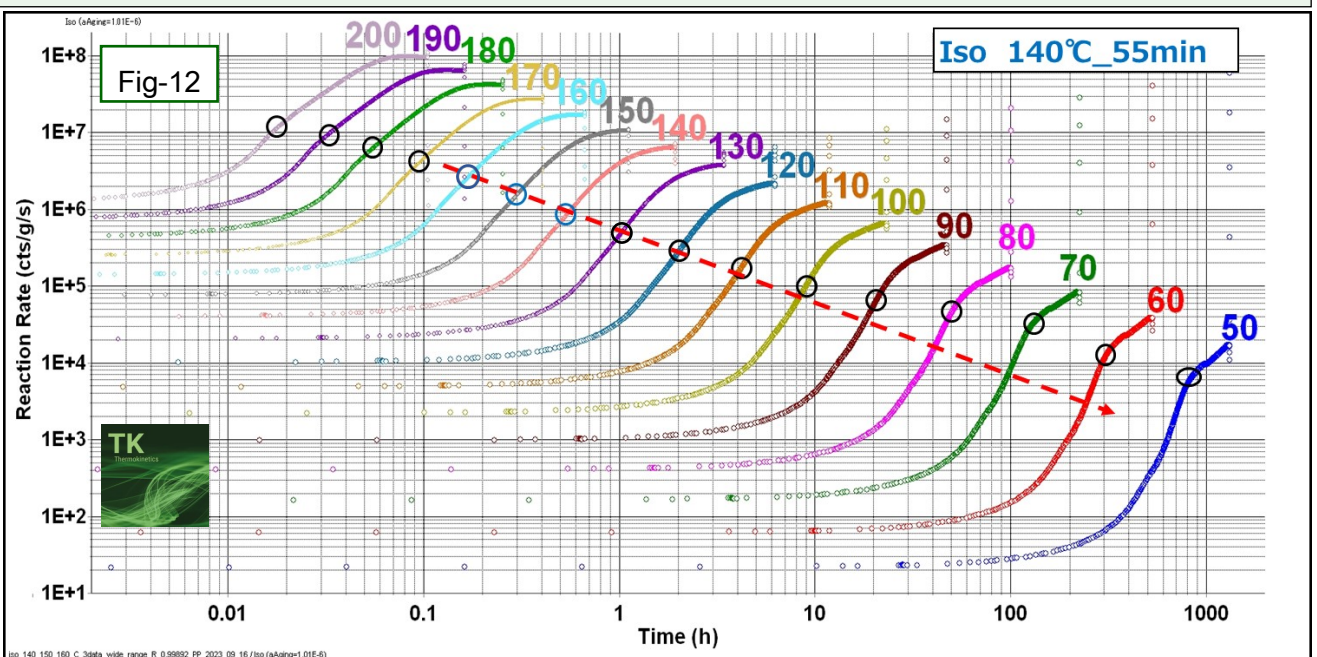
Title: ポリプロピレン粉末のOIT実測データ（間引きデータ）による反応モデル式の探索

Fig_11 : 140,150,160℃等温CLデータから反応モデル式を推定し、50~200℃等温条件によるOIT値の予測



探索された反応モデル式は $\exp(18.738)$ は全指数因子、 $-92,809\text{kJ/mol}$ が活性化エネルギーです。
同じく140,150,160℃の等温データからTK(フリーモデル)で算出した活性化エネルギーは95~75kJ/molです。

Fig_12 : 140,150,160℃等温CLデータからKineticsパラメータを求め、50~200℃等温条件のCL曲線を算出してOIT値を予測



Fig_11とFig_12はいずれも予測された等温条件のCL強度曲線を予測したのですが、それぞれの曲線について、TKソフトのOIT読み取り機能により予測OIT値をマッピングされたCL曲線上にプロットしました。当初はプロットされた点を結べば一定の直線関係が得られると考えていました。
Fig_11の反応モデル式から予測されるCL強度曲線から得られるOIT値は160℃~80℃まで直線的に変化します。また80~70℃でOIT値が不連続にOIT値が大きくなります。
Fig_12の場合は160℃~120℃までは直線的に変化していますが、120℃からは160℃~120℃の延長線から外れ始め、70℃~50℃でもOIT値の変化幅が違ってきます。Fig_11, 12で共通して言えるのは低温になればなるほど160,150,140℃の実測データのOIT値の延長線上からOIT値が大きくなる傾向があります。以上のことから赤色破線の直線はOIT値とは無関係と考えるべきです。
結論：等温条件の140℃55minのCL強度積分値と同一となる150,160℃データの3点から、TKによる解析法とTKsdの解析法で双方で等温条件50℃におけるOIT値を予測し、ほぼ同じようなOIT値を予測することが確認できました。