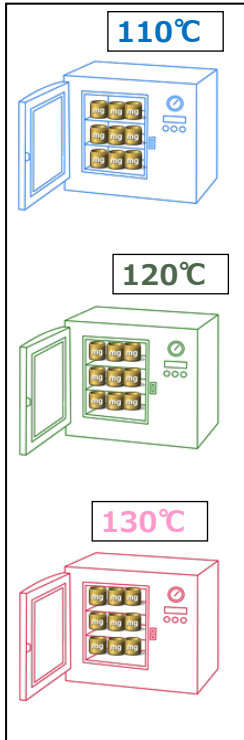


Title: ポリアミド6・粉末（酸化防止剤無添加）のケルミミ・加速試験データによるOIT予測

数少ない加速試験データから寿命予測する解析ツールがTKsdソフトウェアです。

加速試験の一例：複数の恒温槽で多くの試験検体を長期間にわたり、加速試験を実施



加速試験中の試料検体のケルミネッセンス強度測定を実施し、時間の経過によるCL強度の積分値データを収集



寿命評価の測定データとしてDSC, TG, TMAの熱分析装置, 等熱量計, ケルミネッセンスなどが使用されます。これらのシステムでは測定データは連続的に例えば1点/秒で数時間～数10時間にわたり測定されます。

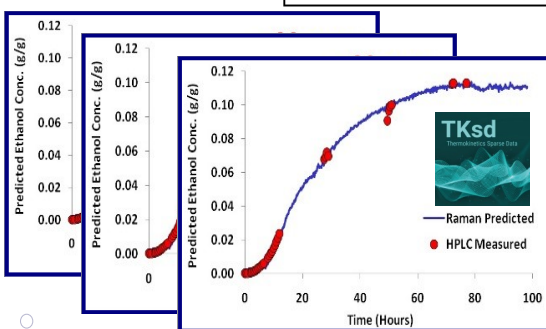
一方で寿命評価として試験サンプルを恒温槽に保管し、数100時間～数100日の長期間にわたって測定されるのが、加速試験データです。ただし計画された測定周期ごとに等温に設定された恒温槽から試験サンプルを取り出して測定します。破断試験や液クロマトの場合は、試験サンプルが消耗するので、多くの試験サンプルが必要です。

Fig_11のように温度水準が3水準なら、恒温槽3台を使つての加速試験になります。

通常は加速試験は時間間隔が数時間毎,あるいは数日毎の非連続データになります。AKTSはこのような非連続データを間引きデータと呼びソフトウェアの名称を“TKsd”と呼称しています。

ケルミネッセンス測定システムは通常、熱分析のDSCのように連続データですが、長期間の劣化プロセスを測定するとすれば非連続データとして測定することも可能です。

例えば130, 120, 110°Cに等温保持された恒温槽に加速試験サンプルをセットし、定期的に取り出してCL強度を測定します。

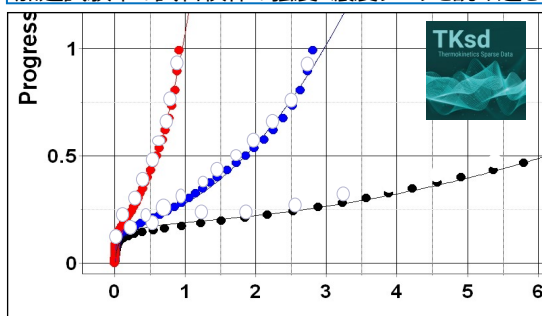


加速試験中の試料検体中の化学物質濃度の増加または減少量をHPLCで測定する。

HPLC装置



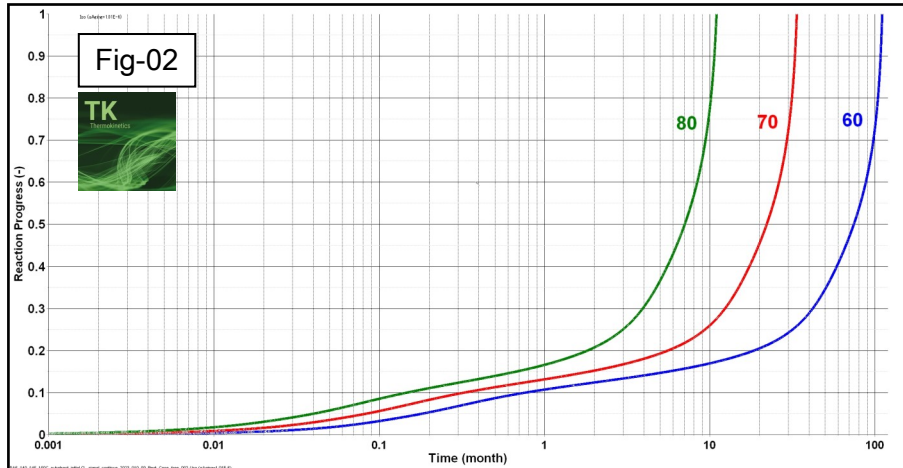
加速試験中の試料検体の強度・濃度データを読み込む



TKsd (TK Sparse_Data) は加速試験データのように3~4個の温度水準で各等温温度条件で7~8個の特性点の測定値しか得られないときに使用する寿命予測専用のソフトウェアです。数千~数万点の測定データが得られる熱分析データを対象としている訳ではありません。

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

Fig_02 : 0.2~0.8K/minのCLデータから等温条件60~80℃の反応率曲線



Fig_02のReaction progress曲線(反応進行率曲線)の60,70,80℃緑赤青のデータだけをFig_13に表示しています。各CLデータは5,000点の連続データですが、これを1/150に間引きします。この操作によりFig_11のCLデータを10年間におよぶ“加速試験データ”と見立て、TKsdにて反応モデル式を探索して見ました。

Fig_14はこの間引きデータを非連続データとして読み取りました状態です。(Kinetics計算がスタートした直後の状態です。)

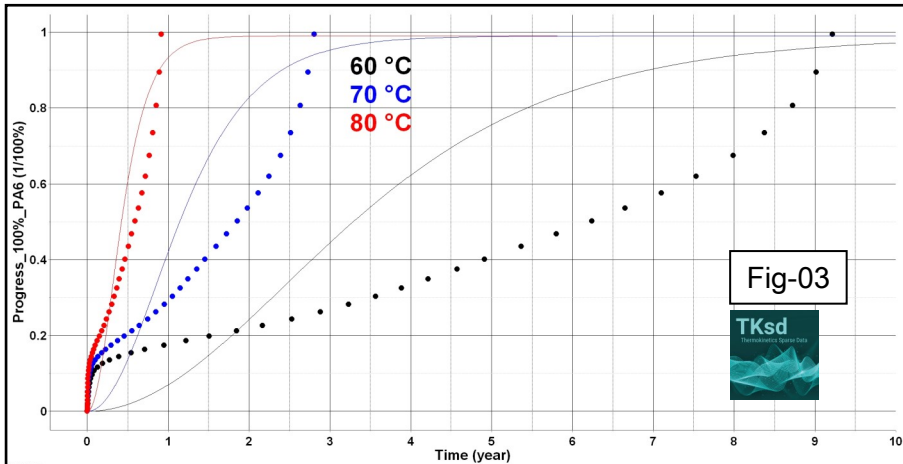
解析経過の詳細は省略しますが、その目的は酸化誘導時間をもつ酸化反応の反応モデル式を特定することです。

OIT値を予測する目的は既にテクニカルノートNo.CL-5Rで報告されています。

これによれば、OIT値は170℃~160℃に不連続になっています。フリーモデルのKinetics解析によれば反応進行率が10%~20%間で活性化エネルギーが75kJ/mol~120kJ/molへ非連続に変化しています。

TKsdソフトウェアは反応モデル式はある変化に対してA式+B式の2段階の反応モデルを探索することができます。反応モデル式探索についてはテクニカルノートNo.CL-07Rを参照してください。TKsdによる反応モデル式の探索は数10個の基本モデル式についてどの反応モデルが最も高いスコアが得られるかを競う計算です。短距離競走のランプタイムと違い計算時間は2, 3時間を必要とします。

Fig_03 : Fig_13の予測反応率曲線を1/150に間引いた反応率曲線

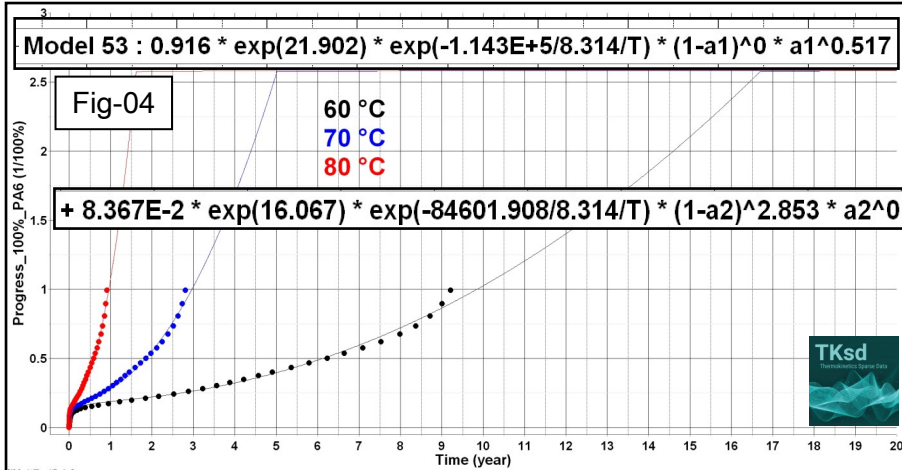


短距離競走に例えると数10人のランナーでランプタイムを競うように、反応モデル式と間引きデータ間の①回帰計算の残差平均値や②赤池情報量基準AICと③ベイズ情報量基準BICの数値、④計算パラメータの数のスコアの得点数から順位が決まります。スコアの採点はPCの計算能力を最大限に使用して数時間の計算の後、算出されます。誰を1位にするかはスコアの採点結果から客観的に決定することができます。

TKsd (TK Sparse_Data) は加速試験データのように3~4個の温度水準で各等温温度条件で7~8個の特性点の測定値しか得られないときに使用する寿命予測専用のソフトウェアです。数千~数万点の測定データが得られる熱分析データを対象としてはいません。

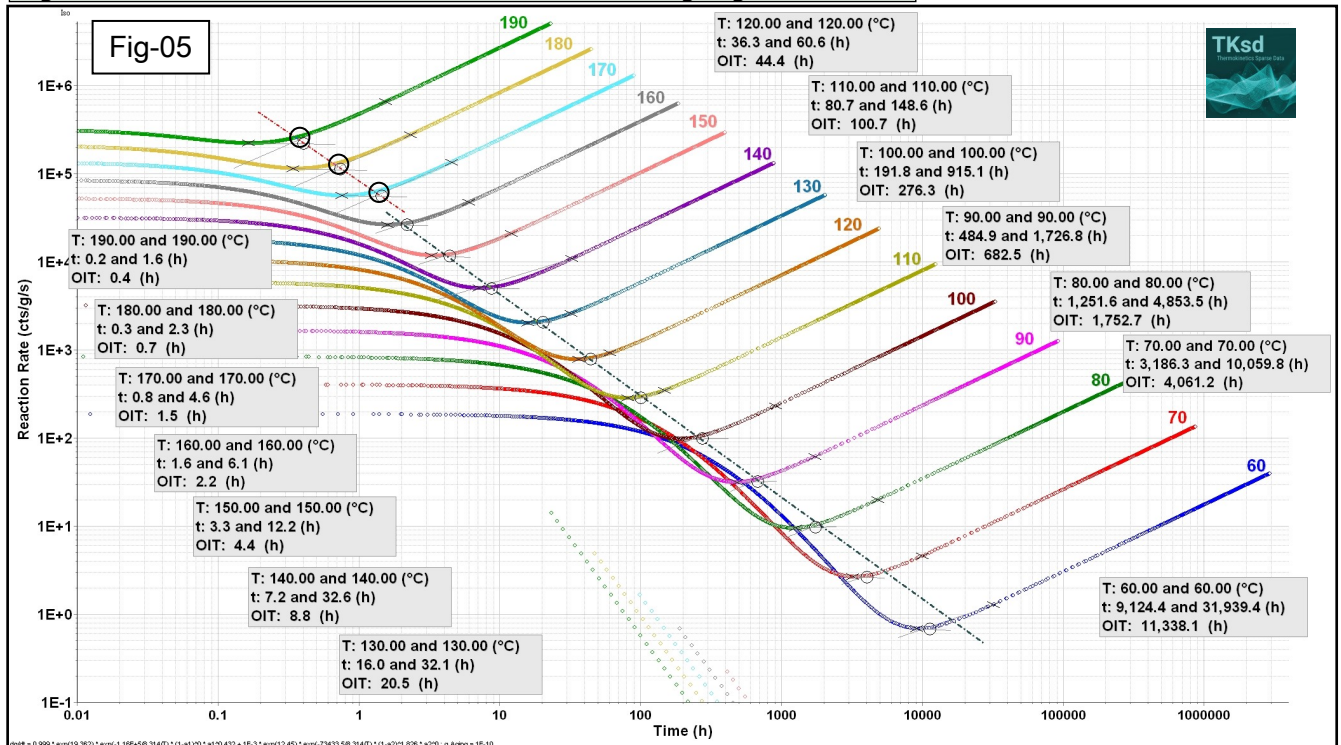
Title: ポリアミド6・粉末（酸化防止剤無添加）のケミルミ・加速試験データによるOIT予測

Fig_04 : 等温条件60~80℃の間引き反応率曲線から反応モデル式を探索



モデル式探索解析は1~2時間を要します。探索解析の結果のランクが1位に選択されたモデル式はModel 53でした。反応モデル式が2段階の反応になっています。反応ステップ2は反応進行率8.36%以上で起きる領域です。反応モデル式にa1^0.517の項があることから第2ステップの反応にOITの反応誘導期を持つ反応があることがわかります。

Fig_05 : 反応モデル式からY軸をCL強度、X軸を時間としたlog-logプロット



Fig_05は探索された下記の2ステップの反応モデル式を使用して、60℃から10℃ステップで190℃のCL強度(反応速度)と時間をLog-logプロットで表示したものです。TKsdソフトウェアにはLog-logプロット上で直接OITを読み取る機能があります。Fig_05の赤色破線と緑色破線の○印がOIT値です。OIT値はやはり160℃と170℃の間で不連続になっているように見えます。

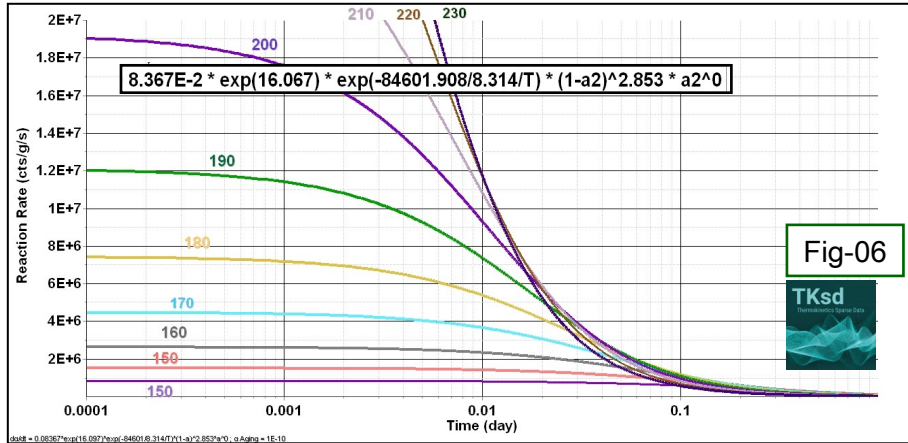
- 1-step目の反応式A 初期の8.36% $8.367E-2 * \exp(16.067) * \exp(-84601.908/8.314/T) * (1-a2)^{2.853} * a2^0$
- 2-step目の反応式B 後半の91.6% $0.916 * \exp(21.902) * \exp(-1.143E+5/8.314/T) * (1-a1)^0 * a1^{0.517}$

表題はケミルミ加速試験データとなっていますが、実際の測定データはケミルミネッセンス測定システムの連続昇温測定データからフリーモデル法でキネティックパラメータを求め、このパラメータを使って60, 70, 80℃等温測定データをシミュレーションして、このデータを1/150に間引いたデータを加速試験データとしています。

次ページに得られた2つの反応モデル式がどのような意味を持っているのかを調べてみます。

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

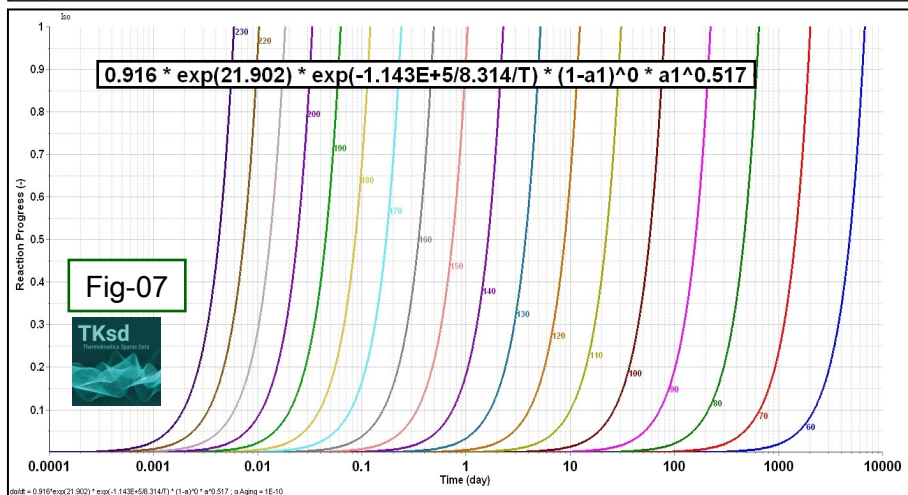
Fig_06 : 反応初期の反応の反応進行率8.36%の反応とは？



Fig_06によれば反応初期の反応はCL強度信号が減衰しています。反応式は(1-a)^{2.85}と表記されることから2.85次のn次式の曲線になっています。空気雰囲気中の昇温測定でCL信号が減衰することは、測定試料のPA6が測定前にすでに酸化物が生成されていたことを示すものです。

Fig_07は等温条件下の反応進行率曲線ですが、CL強度曲線で表示しても、これと似た曲線で、時間とともにCL強度が増加しています。言い換えると時間の経過とともに酸化物が加速度的に増加することを示しています。加速度的にCL強度が増加する反応がOIT(酸化誘導時間)を持つ反応であり、反応モデル式で“a^0.517”の項がOITがあることを示しています。

Fig_07 : 反応後半の反応進行率91.6%の反応とは



Fig_05の前ページのグラフを見てもOITが160℃~170℃で不連続点があることはわかりません。

Fig_08は昇温測定でのCL強度と時間のmappingグラフですが、一見して不連続点があることが見える利点があります。なおFig_08のグラフの最初が右下がりの曲線になる部分はFig_06の反応モデル式に由来することがわかります。この減衰曲線は等温条件60℃の場合、100時間後から400日後まで減衰していることがわかります。

TIPS:
測定試料がPPの場合、OITの測定は等温条件を150℃程度に設定します。この場合は昇温測定データの初期に見られるCL強度の減衰曲線が消滅し、酸化誘導反応によるCL強度信号が増加曲線になり、容易にOITを定義できるCL強度曲線が検出されるものと推定されます。

