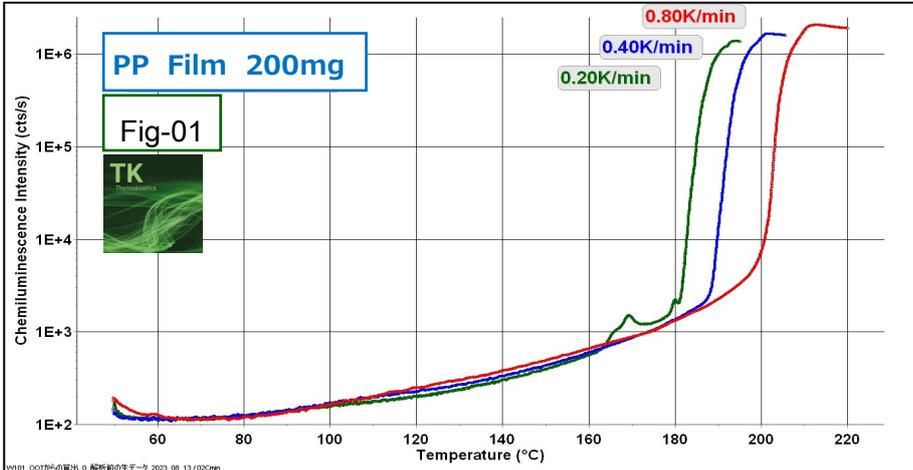


Title: PP・フィルムのケミルミネッセンス・データによる酸化誘導時間OITの予測

Fig_01 : 昇温速度 0.2~0.8K/minデータのLogスケール・CL強度曲線



PP(フィルム重量200mg)で0.2,0.4,0.8 K/minの昇温測定データから、160℃以下の等温条件のOIT値を予測します。

Fig_01はCL強度曲線をLogスケールで表示しています。

Fig_02は後述のTIPS_1,2に留意してCL強度信号をピーク積分して解析したCL強度信号の予測曲線です。

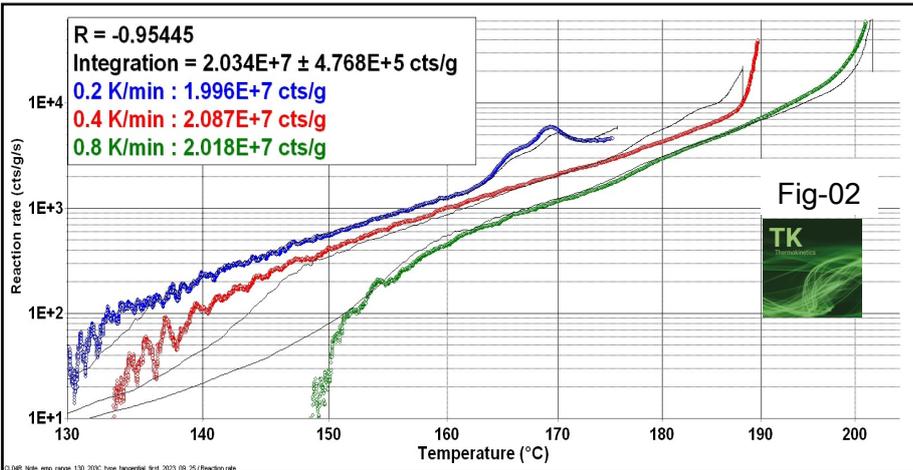
詳しくはFig_05,06,07の説明をご覧ください。

Fig_03は OIT 予測値です。

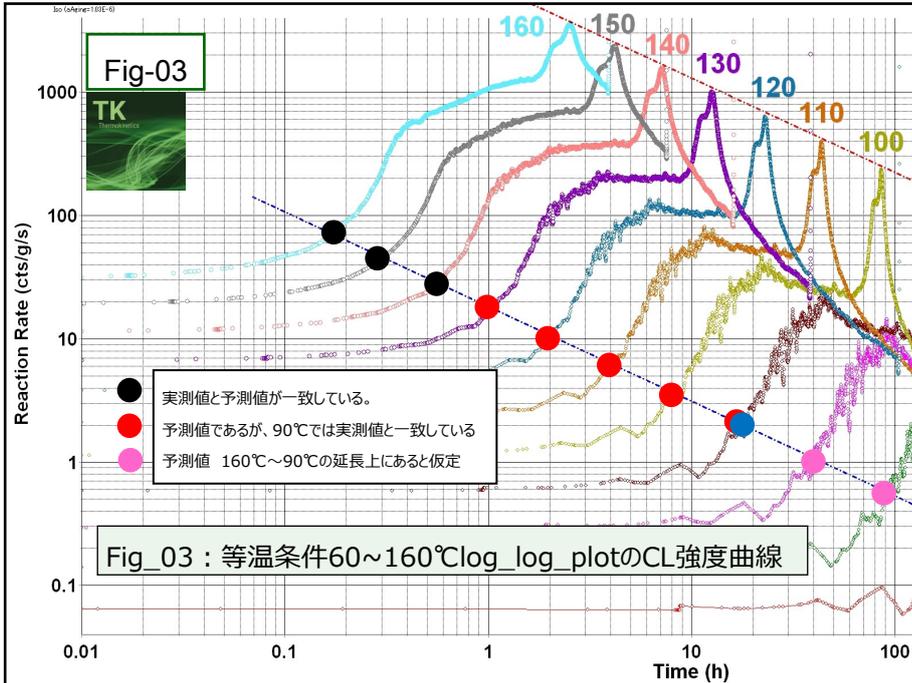
Table_01 :

等温	予測OIT値	実測値
160℃	8~9min	8~9min
150	18	18
140	35	30
130	1hour	
120	2	
110	4	
100	8.5	
90	18	17.7 hour
80	40	
70	90	
60	9.2 day	25 day

Fig_02 : 昇温速度0.2~0.8K/minデータのlogスケールCL強度曲線



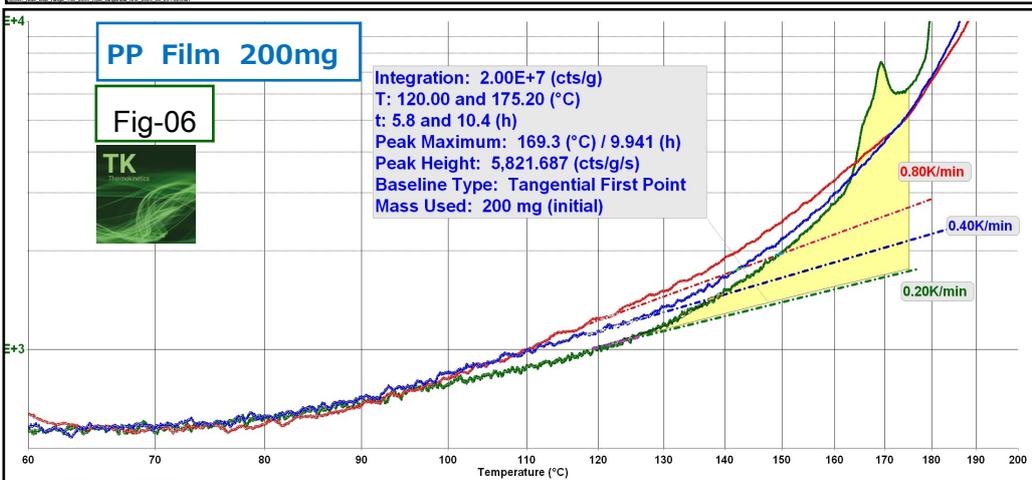
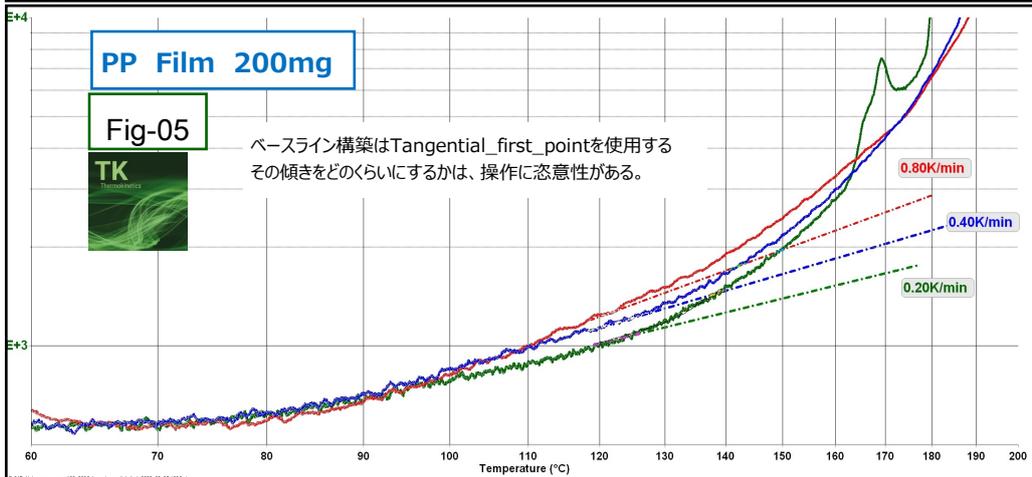
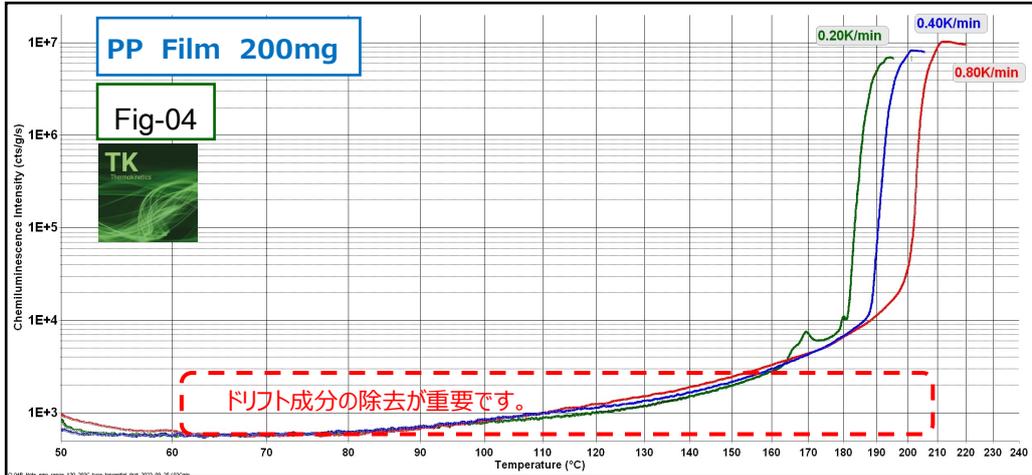
神奈川県立産業技術総合研究所 研究報告 No.23/2017 “ケミルミネッセンス測定を用いた樹脂の劣化予測”によれば PP粉末(添加剤未添加)のOIT実測値と予測値はそれぞれ90℃、17.7時間、17.6時間、および60℃、25日、7日と報告されています。



Fig_03 : 等温条件60~160℃log_log_plotのCL強度曲線

Title: PP・フィルムのケルミネッセンス・データによる酸化誘導時間OITの予測

Fig_04,05,06 : 昇温測定データのCL強度信号のドリフト成分を低減する操作法



TIPS_01 : log-logプロット表示でCLベースラインSlope補正をするというのは、一体どのような意味を持つのでしょうか？テクニカルノートNo.CL_07で等温条件のOIT実測データを間引き処理した疑似加速試験データを作成します。このデータを使って反応モデル式を求めた結果、酸化誘導期の挙動を明確に説明する反応モデル式 $(1-a)^{12} \cdot a^{0.707}$ が得られました。この係数 **0.707** がPPを酸化誘導反応とさせる**モデル式**です。PPのCL強度信号を両対数Plotで直線補正するというのが、0.707次の反応誘導反応がどこからスタートするかを定義していることに相当します。

一方、等温条件のCL実測データは温度上昇に伴うドリフト成分が含まれていません。その意味ではPPのOITを解析する場合、**昇温測定よりも等温測定を使用する方が**、Fig_05,06で説明している特殊なCLベースラインの定義をしなくて済む分、解析操作が**シンプルになります**。ただしPP以外のポリマー 例えばPA7ではドリフト成分を無視して解析が可能です。

Fig_04のデータを見るとCL強度信号の最大ピーク値は700~800万cts/g/sと非常に大きいのですが、それに対するCL強度信号ベースライン変動は200~3,000cts/g/sです。これを大きな最終ピーク高さと比較するならばベースライン変動による積分値は全体のピーク積分値に比較すればわずかです。

しかしOITを予測する場合はCL信号が1万cts/g/sぐらいを対象とするためPPのCL信号以外のドリフト信号が無視できなくなります。

ピーク積分する場合、CL強度信号が大きくなり始めるところを**反応開始点**とします。

この場合、CLベースラインの始点をゼロベースラインと見做してドリフト成分を無視してピーク積分します。

測定サンプルがPA7の場合はこの操作で問題になりませんが、PPの場合、ドリフト成分を含む積分値が反応開始点の動きを不鮮明にします。結果としてn次反応のような減衰曲線が得られるだけで、反応誘導期を持つ特徴的な反応が検出不可能になります。

いずれの昇温速度でも80°CぐらいからCL強度が増加しています。昇温速度が高いほどCL強度は高くなります。昇温速度が4倍になるとCL強度は2倍となっています。

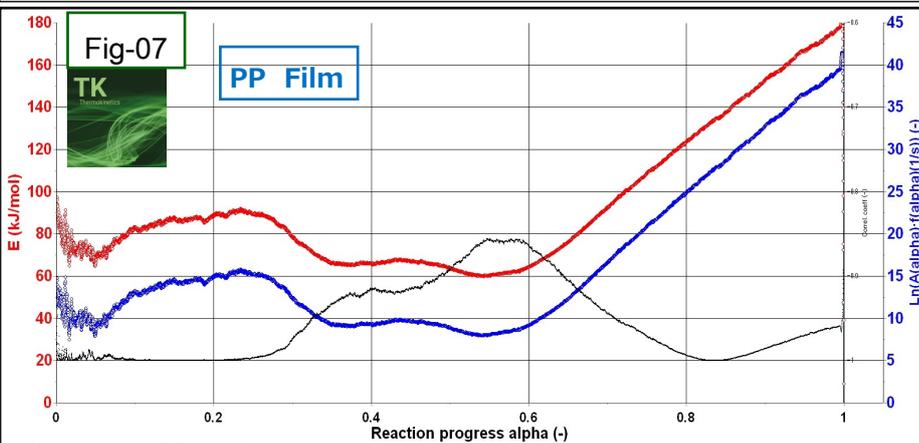
今回はいわゆるSlope補正によってドリフト成分を削減させていることとなります。

Log-logプロットで直線補正をしているのでドリフト成分は直線ではなく、べき関数で表現される反応式の反応曲線での変曲点を求めています。これが反応誘導期のある反応曲線ということになります。

この操作方法は試行錯誤的に見つけ出したもので、理論的な裏付けは未だされていません。

Title: PP・フィルムのケミルミネッセンス・データによる酸化誘導時間OITの予測

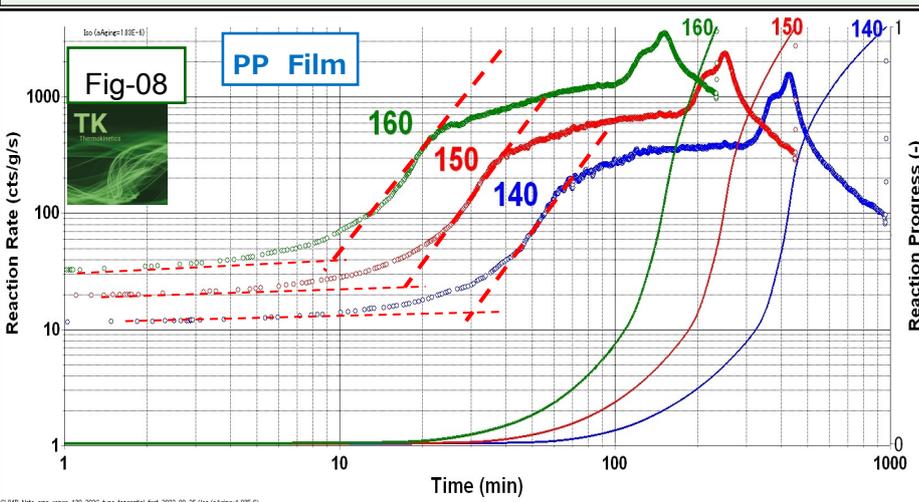
Fig_07 : 活性化エネルギーが130~110kJ/mol (ピーク積分 C_CL法)



Fig_07はFig_02のCLデータにより得られたKineticsパラメータです。活性化エネルギー ΔE は初期の80~90kJ/mol、中盤は65~70kJ/mol、後期は60~180kJ/molと増加

平均相関係数R値は-0.954と良い値ではありません。その原因はPPの融点を越えてCL強度が急激に大きくなる温度領域でCL強度曲線実測値と予測曲線がフィットしていません。しかし融点以下の温度で実測データと予測曲線は良くフィットしているため、160℃以下のOIT値を予測する場合には影響が少ないと思われます。

Fig_08 : PP(フィルム)等温条件140~160℃のCL強度曲線と反応率曲線

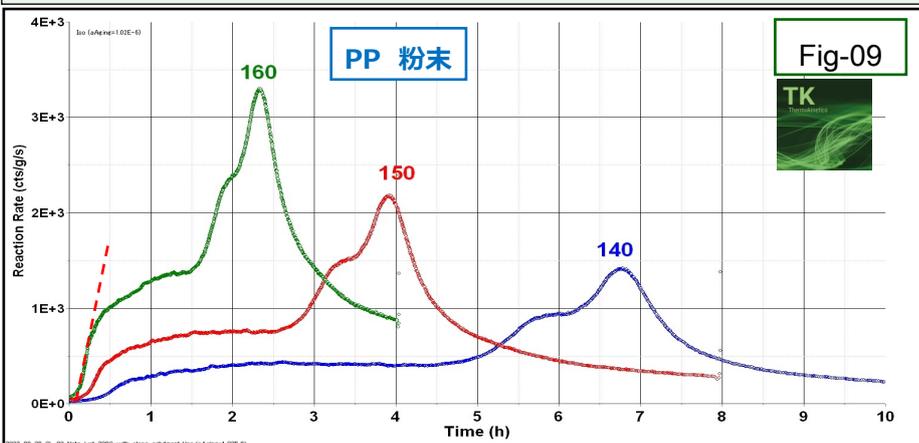


Fig_08は140, 150, 160℃等温条件におけるCL強度予測曲線です。

テクニカル・ノート No.CL_01R5のPP粉末実測CLデータのOITによれば160℃等温条件で8~9min、150℃等温条件で18min、140℃等温条件で30minとなっています。

Fig_08のPP(フィルム)のOIT値は160℃等温条件 8~9min、150℃等温条件 18min、140℃等温条件 30minと予測値が実測値とほぼ同じです。

Fig_09 : PP(粉末)の140~160℃のOIT予測曲線



Fig_09はテクニカルノートNo.CL03RのPP(粉末)のOIT予測結果から転記したものです。

PPフィルムに比較して、OIT値が少し短くなっています。解析データは違いますが操作手順は本ノートと同じ考え方で解析しています。なおFig_09データはノーマルスケール表示です。



TIPS_02 : CLデータを解析するときの要点は5点あります。

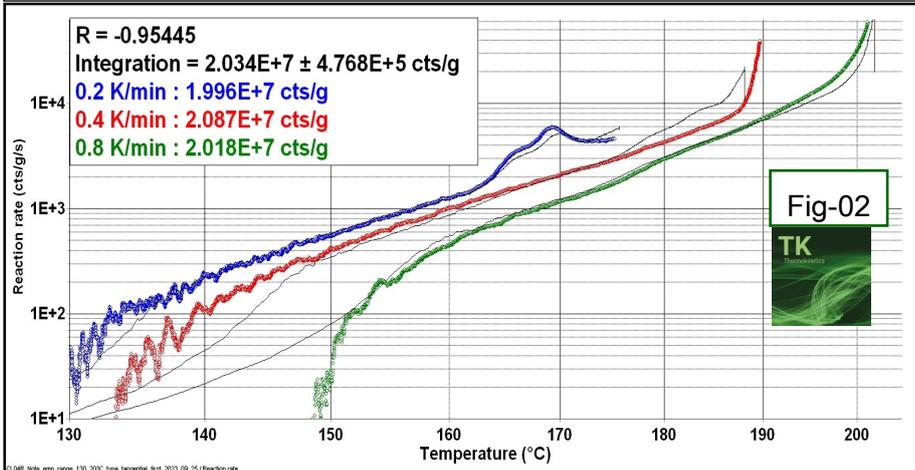
- ①Logスケール表示の利用 ②ピーク積分方式 (Constant_CL法)
- ③ピーク積分する温度範囲の 始点と 終点を決定すること
- ④OITの予測する場合、全ピーク積分値の数%のデータを利用する。
- ④CL信号のドリフト成分の差引、またはBlank補正による低減化が必須

Palmetrics

〒357-0038 埼玉県飯能市仲町27-20 コンドウ交栄ビル202
株式会社パルメトリクス はんのう研究室
電話 042-978-8655 FAX 042-978-8664

Title: PP・フィルムのケルミネッセンス・データによる酸化誘導時間OITの予測

Fig_02 : R値が-0.95445 を-0.99にする必要がありますか

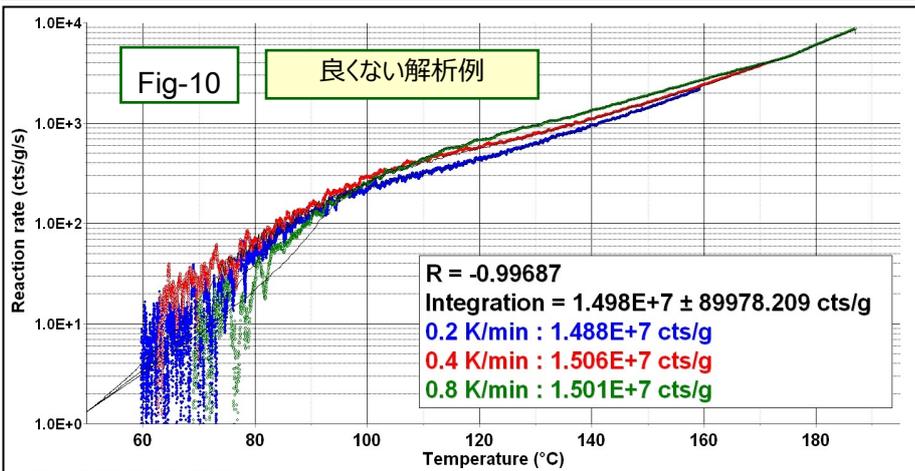


Fig_02の解析データから160℃以下のOIT値の予測値が実測値と少し異なるという課題が残っています。

Fig_10ではFig_02の解析範囲を低温側に20℃移動させ、0.8K/minの終点温度を190℃以下に狭くしてみました。平均相関係数R値が-0.99687と良い値になりましたが、140,150,160℃のOITは解析不可能でした。

原因は反応開始点をすべて50℃とし、終点温度を160,170,190℃に設定した結果です。50℃からのCL信号が等温データに変換したときCL強度が減衰するドリフト成分140,150,160℃の等温条件のCL強度信号に重なるためOITの読取が不可能でした。

Fig_10 : 始点以降のドリフト成分を含むためR値が良くてもOITが予測できない例



Fig_10は R値が-0.9968以上あり、一見すると問題がないのですが、等温条件に変換したときCL強度信号の減衰曲線（ドリフト成分）OITのCL強度が増加する曲線に重なるためOITの予測が不可能になります。

Fig_11はR値が-0.99662と良い値ですが、OIT値が1~2桁大きい値を予測してしまいます。

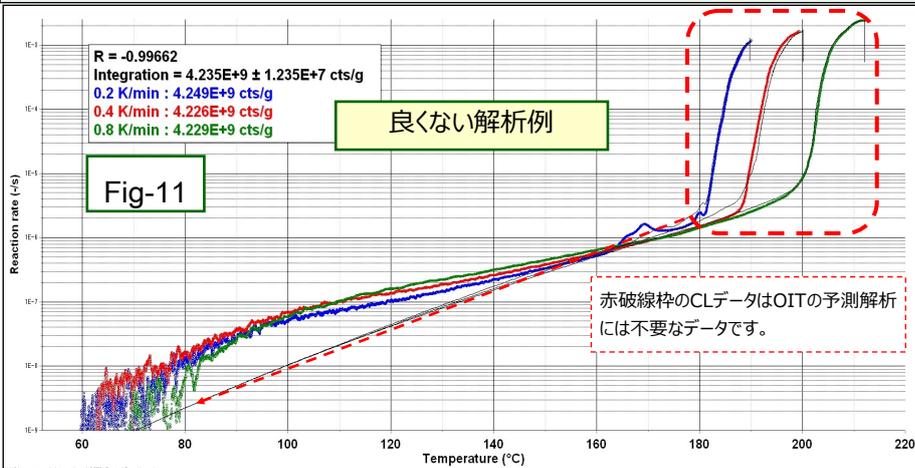
原因は160℃以下の予測されるCL強度信号が相対的に更に低くなるためです。昇温測定データが酸化誘導反応を起こす温度を越えて、爆発的にCL強度が増加しているデータを取り込んで解析すると、CL強度信号の総積分値が大きくなり、相対的に低温領域の情報量が小さくなります。この結果、OITの予測精度が無視される結果となります。

PPの90℃~50℃の温度範囲でOIT値を高精度で予測するには

昇温測定ではなく、等温測定で直接OITを測定します。

この場合の等温条件は140,130,120℃さらに加えて90℃までを設定すると解析が容易で、かつ実用的と思われる。

Fig_11 : 終点温度が高すぎるため、160℃以下の予測CL信号が低く見積もられる。



1ページTable_01の90℃(25日)と60℃(17.7時間)のOIT実測値は神奈川県立産業技術総合研究所 研究報告 No.23/2017 “ケルミネッセンス測定を用いた樹脂の劣化予測” からの引用です。