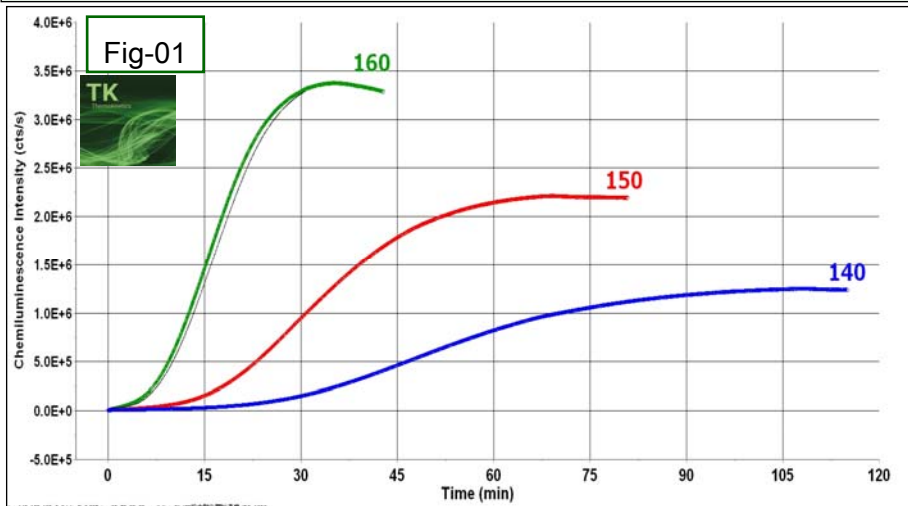


Title: ポリプロピレン粉末のOIT実測データによる130℃以下のOIT予測

Fig_01 : 140, 150, 160℃等温条件のPP(粉末)OIT実測データ



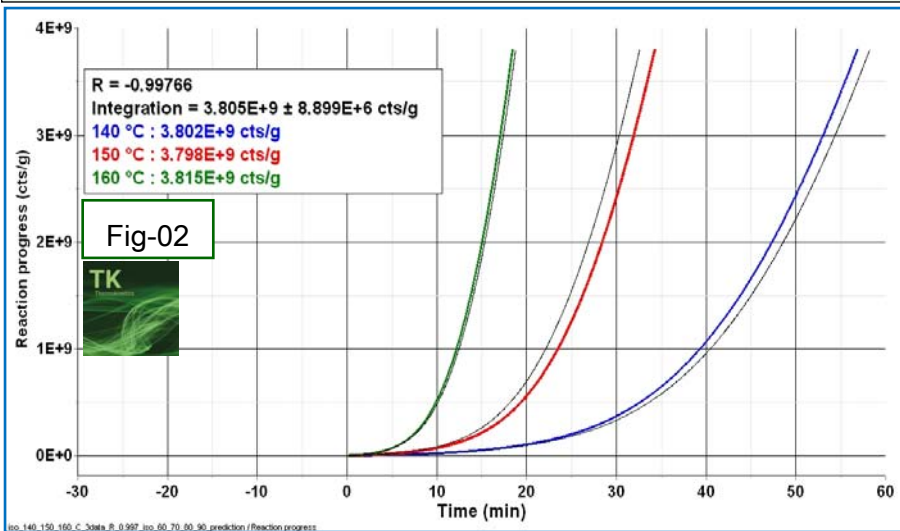
Fig_01は東北電子産業のCLAシステムによるPP(粉末・空気雰囲気)のOITの実測データです。

測定サンプルのOITのさまざまな等温条件による誘導期を予測するには

- 1) 3個の昇温速度が異なる昇温CL測定データ あるいは
- 2) 3個の等温条件が異なる等温測定データです。

1)は直接、OITデータを測定しているので予測精度は高くなると云えます。本ノートでは2)のケースで140,150,160℃の等温条件のOIT実測データから140℃より低い130℃以下の等温条件におけるOITのCL強度データを予測します。

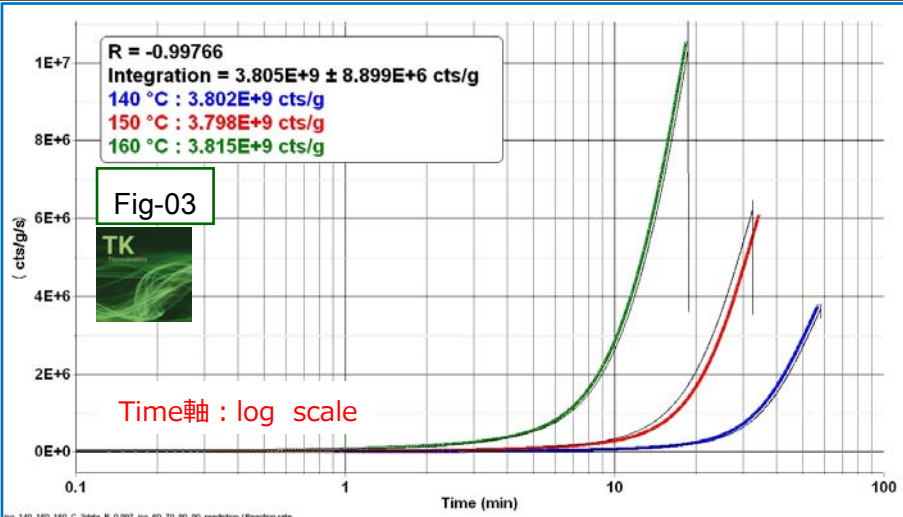
Fig_02 : 140, 150, 160℃実測等温データから算出した反応率曲線



CLデータの反応速度論パラメータを求めるとき、ある等温条件CLデータから得られたピーク積分値が他の等温CLデータのピーク積分値は同一値となるようにCLデータの終点を決めます。

Fig_02はピーク積分値3.8E9cts/gとなるように終点を決めた結果
160℃等温条件で約18min
150℃等温条件で約34min
140℃等温条件で約57min
のCLデータを積分しています。この結果、平均相関係数R=0.9976と良好な値になっています。

Fig_03 : 140,150,160℃実測等温データから得られたCL強度データ曲線



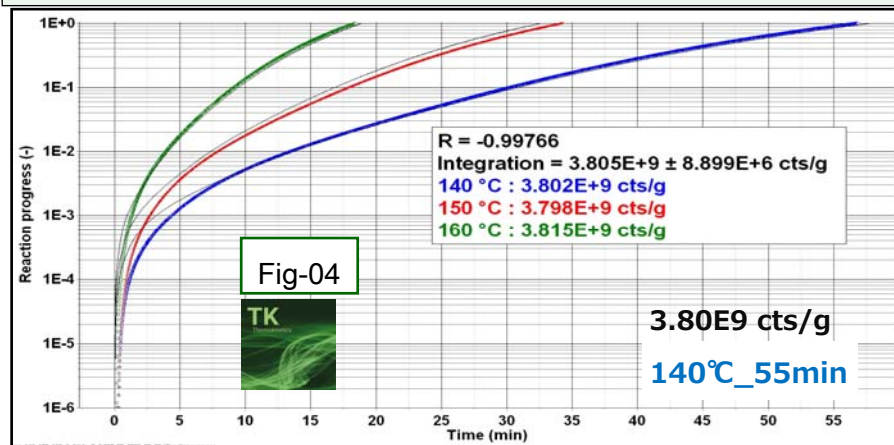
昇温測定CLデータからOITを予測する場合、ピーク積分の温度範囲が重要ですが、等温測定の場合はどうなるのかを調べるため、次ページではピーク積分値を2.31E10cts/g(Fig_02)の約6倍のピーク積分値として解析した場合の解析結果を比較しています。

Fig_03はCLデータ実測値から得られたCL強度データ(カラー色曲線)と細黒色曲線(CL強度の予測曲線)は良く一致しています。このlogプロットの実測データからOIT値を読み取ると

160℃ 8~9min
150℃ 18min
140℃ 30min
になっています。

Title: ポリプロピレン粉末のOIT実測データによる130℃以下のOIT予測

Fig_04 : Fig_02のCLデータを反応率曲線 (Logスケール) で表示



Fig_04, Fig_05はともに反応率をlogスケールとして140~160℃の実測CLデータ曲線と最適化計算後の予測曲線(細黒色)を表示しています。Fig_4, Fig_5ともに平均相関係数Rは-0.99766,-0.99892であり、差がありません。DSCデータではR値だけで予測精度が決定されます。CLデータはR値と併せて酸化反応開始する付近の実測曲線データと推定曲線のフィット具合をLogプロットで点検することが推奨されます。

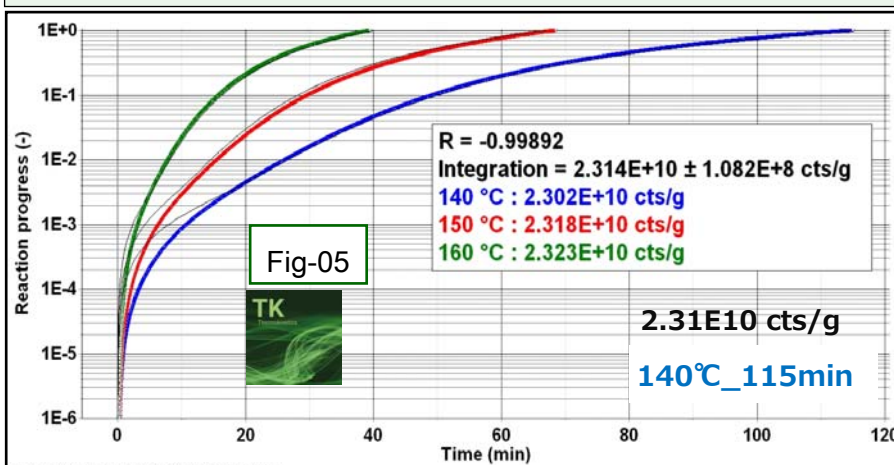
Fig_04で測定開始後の5min間は実測値と予測値が一致していません。窒素雰囲気から空気雰囲気に切り替えに伴うものか、あるいは160℃では酸化反応が進行し易くなるためなどが考えられます。遅れと云っても反応率がせいぜい0.3~0.4%の範囲です。

CL強度信号は反応開始点とピーク位置では信号の大きさが4桁も違いがあるため、数1000cts/g/sレベルであってもCLデータは全体のデータの中に隠れてしまうことになります。

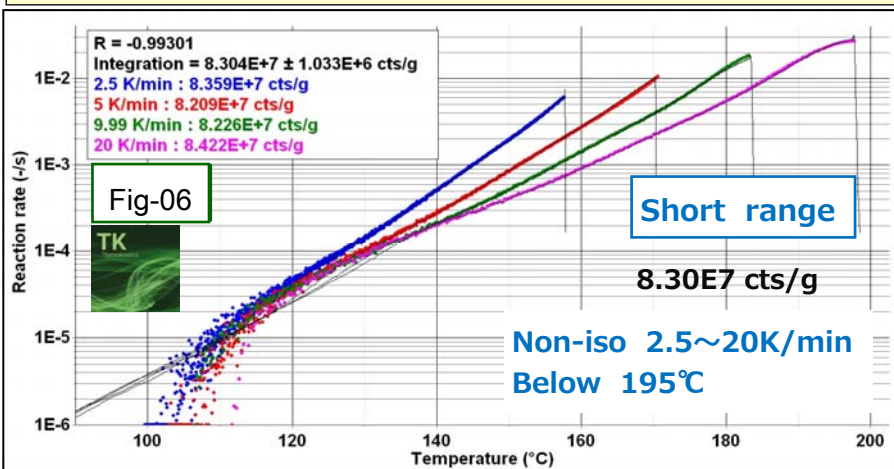
Fig_06はFig_04,05と違って、昇温測定データによるCL強度曲線です。昇温のCLデータからOITを予測するにはCL生データで見て酸化誘導反応がスタートし、生データ上でOITが推定できる温度を終点としてピーク積分することが解析操作の基準です。この温度範囲をShort rangeと称しています。

Fig_04のCLデータ積分値 3.8E+9に対して、Fig_06の昇温CLデータのピーク積分値は8.3E+7cts/gです。データサイズが1/46と小さくなります。等温データ並みのデータサイズにするには昇温速度を1/10にしてピーク積分値を10倍大きくすることができます。

Fig_05 : Fig_01のCLデータの全領域を反応率曲線 (Logスケール) で表示



Fig_06 : 2.5~20K/min昇温測定データから得られたCL強度曲線 Logスケール

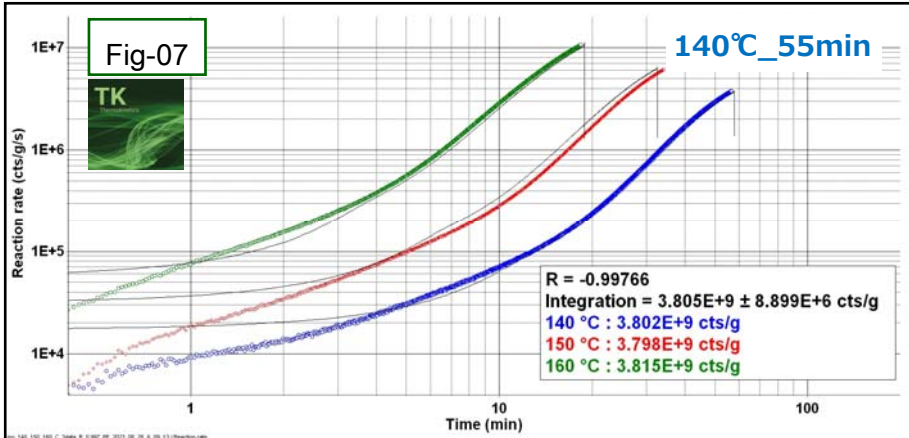


本ノートはCLデータのピーク積分時間を55minと120minで比較した場合、解析結果に相違点があるかどうか?の比較 およびOITのシミュレーションすることが目的です。このため3,4,5ページに掲載するグラフは上から140℃_55min,140℃_115min,および昇温測定データに推奨されるShort_rangeによるOITの予測結果を表示しています。

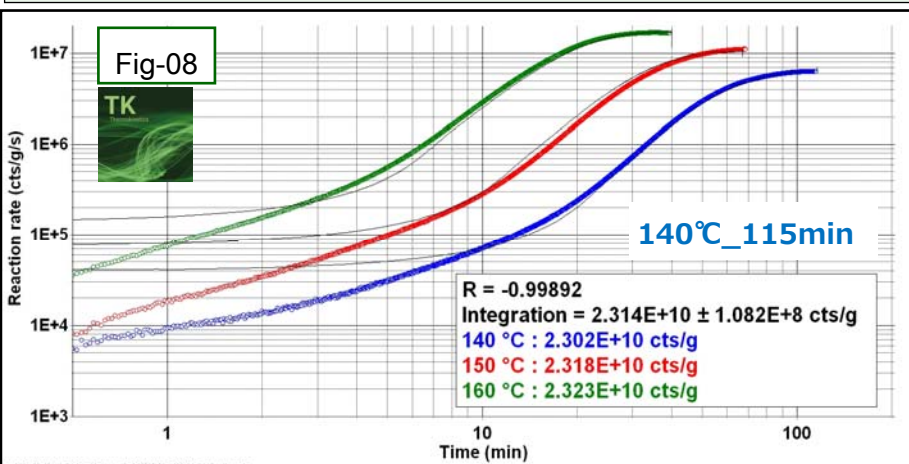


Title: ポリプロピレン粉末のOIT実測データによる130℃以下のOIT予測

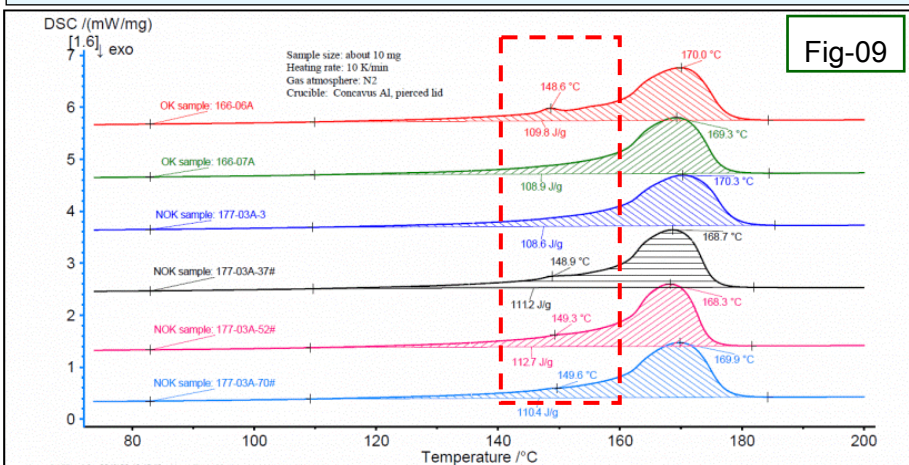
Fig_07 : Fig_04のCLデータをCL強度(速度)曲線 log-log-plot



Fig_08 : Fig_05のCLデータをCL強度(速度)曲線 log-log-plot



Fig_09 : ポリプロピレンのDSC測定による融解プロセス 10K/min



上記のFig_09は ネット・ジャパン <https://www.netzsch.co.jp/application/> に掲載されているアプリケーション “ポリプロピレン(PP)の品質管理、および欠陥品解析による商品廃棄を効果的に防ぐ方法”からDSC測定例を転記したものです。PPのCLデータによりOITを実測定するとき、PPのDSCデータがどうなっているかを知っておくことが不可欠です。HPで測定事例が閲覧できることは有用な情報源です。

Fig_07, Fig_08 はOIT実測データのCL強度曲線ですが、解析時にはlog-log-plotの使用を推奨します。OITを実測するには等温条件の温度制御、窒素フローから空気フロー切替など高度な測定操作が必要です。

Fig_08は測定開始後、CL強度信号が、反応速度論から推定されたCL強度曲線に到達するには160℃で3min、150℃で6min、140℃で8minを要しています。測定開始直後のこれらの時間的なズレは測定上、避けられないものですが、測定データの良否を判断するには便利なツールです。

PPのOITを実測する場合の等温条件はPPの融点と密接な関連があるので、DSCデータからPPの融解プロファイルを調べてみました。

PPは結晶化度が高いポリマーでその結晶化度はおよそ40~70%で、残りが非晶質成分です。結晶質と非晶質を比較すれば、結晶質の方が耐熱性、あるいは耐酸化性があります。従って結晶質が融解して融液になれば酸化速度が加速されると思われます。

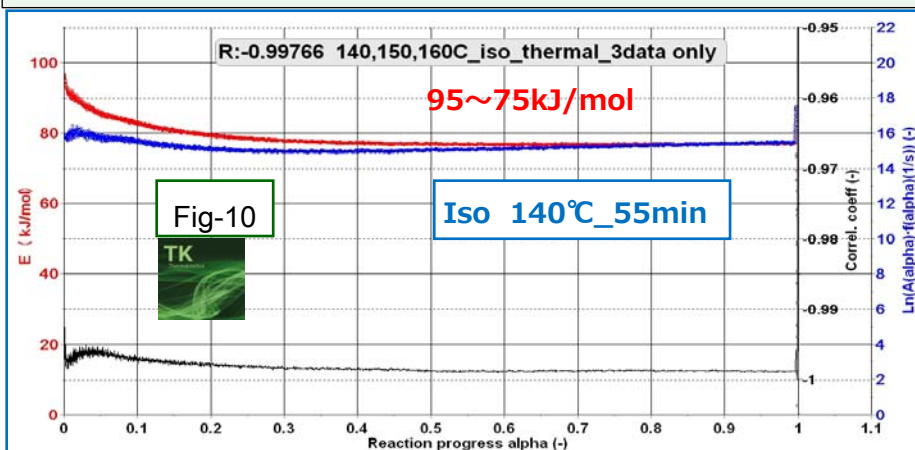
Fig_09は、昇温速度が10K/minのDSCデータです。これによれば融解開始点は120℃、吸熱ピークは160~170℃、融解終了点は175℃となっています。

PPのOITの実測温度条件はCLのJIS規格によれば150℃等温条件が推奨され、事例の条件も140,150,160℃となっています。この温度域をFig_09に赤破線枠で表示しています。

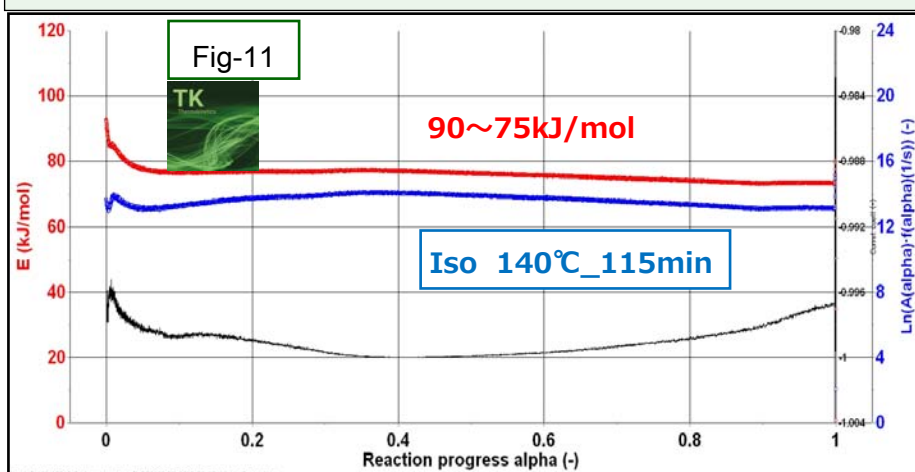
PPを“結晶質+非晶質”の物質という側面で見ると、140℃で1/20、150℃で1/10、160℃で1/5の結晶質が融解し、その他の結晶質、非晶質が絶妙な配合比になっています。もし融点の公称値165℃以上の等温条件で測定するとすべてが融液状態のCLデータとなり、わずかな融液、結晶質、非晶質の酸化特性が測定データに含まれないこととなります。そのため適正な等温条件は140~160℃となるのでしょうか。

Title: ポリプロピレン粉末のOIT実測データによる130℃以下のOIT予測

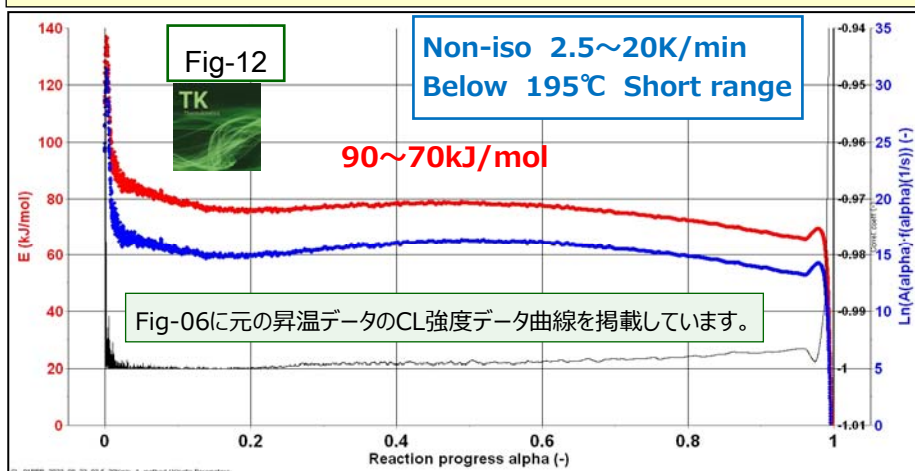
Fig_10 : Iso_140℃_55minCLデータで得られたkineticsパラメータ



Fig_11 : Iso_140℃_115minCLデータで得られたkineticsパラメータ



Fig_12 : No.CL_01RのFig_11(昇温測定CLデータによるOIT予測)を再掲載



OIT値を予測が測定目的としたとき、140℃_55min,140℃_115minのいずれでも解析結果には大差がないことはFig_10,11のKineticsパラメータ曲線が良く表しています。活性化エネルギー ΔE はどちらも75kJ/molであり、殆ど差がありません。

得られたKineticsパラメータが算出されれば、必要とする等温条件を設定すれば、さまざまな温度条件でのOIT値を予測することができます。

Fig_10, 11に示される等温条件のCLデータから得られたKineticsパラメータは正しいのでしょうか？

Fig_10,11とほぼ同じグラフをテクニカル・ノートNo.CL01R_Fig_11で見ることができます。(Fig_12参照)

本ノートの140℃~160℃等温条件によるOIT実測データからFig_11,12の ΔE 曲線を求めました。

一方で昇温測定データから ΔE 曲線を求め、どのような解析をしたらFig_10,11と同じ ΔE 曲線が得られるようになるかを検討しました。

“どのような解析”というのは“ピーク積分温度範囲をどうするか？”と同義です。

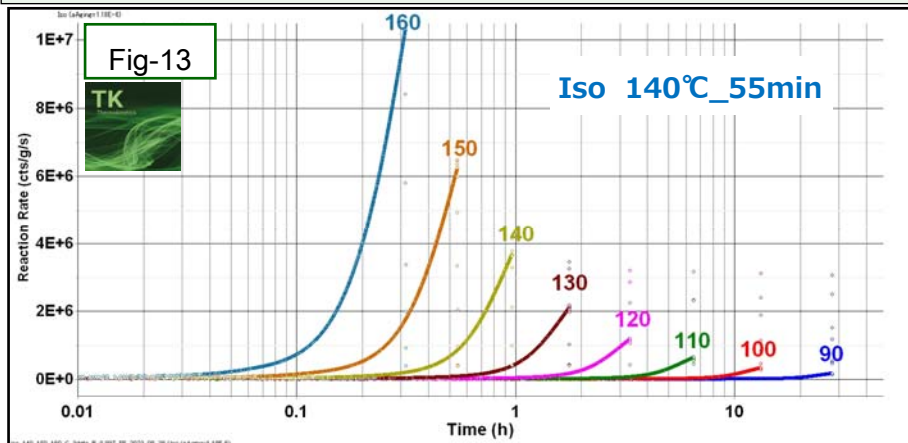
Fig_12のCL測定データは昇温測定2.5~20K/minのデータから解析したもので、ピーク積分の温度終点は20K/min_190℃
10K/min_183℃
5K/min_170℃
2.5K/min_155℃の解析結果です。

昇温速度が0.1~0.8K/minではピーク積分の終点温度は違ってきますが、この温度範囲”は必ず見つけ出すことができます。

Fig_10,11とFig_12 はポリプロピレンのOITをシミュレーションするにはどのようなCLデータを測定したら良いか？
得られたCLデータをどのように解析したら良いか？
の道筋が見えるようになった最初のテクニカル・ノートです。
併せてテクニカル・ノートNo.CL01Rもご参照ください。

Title: ポリプロピレン粉末のOIT実測データによる130℃以下のOIT予測

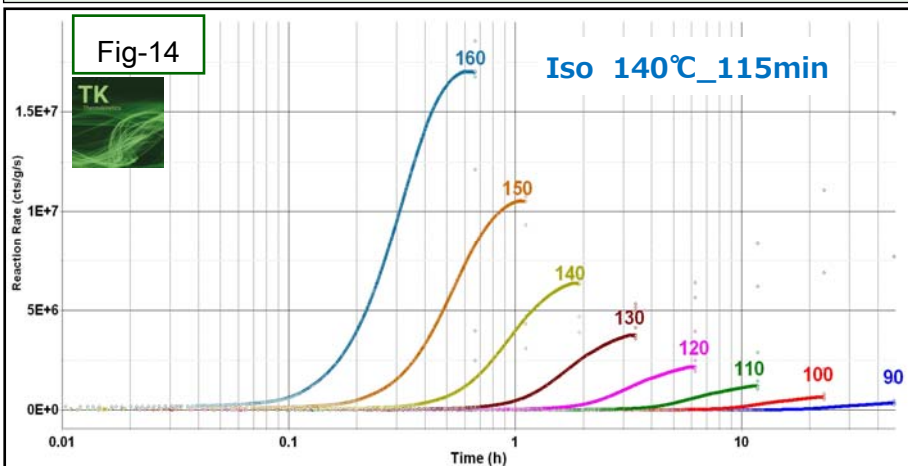
Fig_13 : 140℃_55minのピーク積分値で解析した160℃~90℃のOITの予測



Fig_13とFig_14のOITの予測値を比較しても読取誤差の範囲で一致しています。当然のことですがOIT実測データのFig_03とも一致しています。時間軸をLogスケールにしてもCL強度曲線は直線になっていないので読取値は恣意性があります。



Fig_14 : 140℃_115minのピーク積分値で解析した160℃~90℃のOITの予測



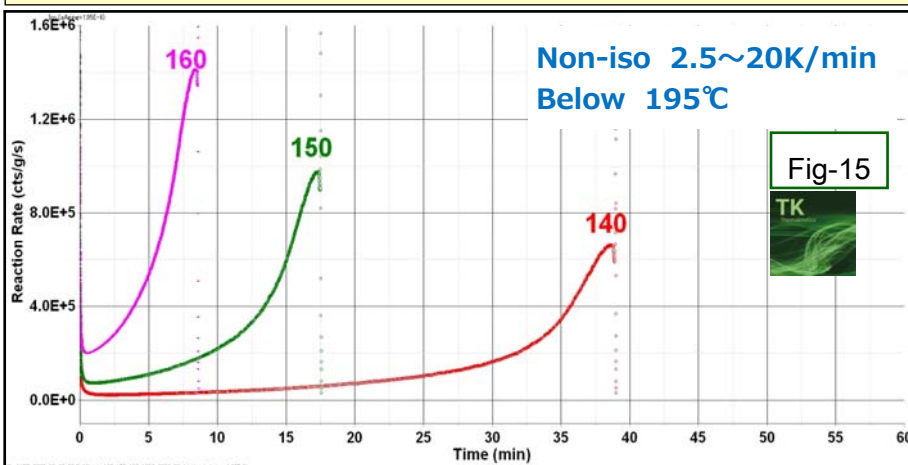
Fig_15はFig_12の2.5~20K/min昇温測定データから得られたkineticsパラメータを使って、OIT値を予測した結果です。

Fig_01の等温測定とFig_06の昇温測定は使用したケルミ測定システム、PP(粉末)サンプル、測定重量、空気フロー流量などは同一です。

Table_01

等温	Fig_13,14	Fig_15
140℃	30min	32min
150℃	18min	13min
160℃	10min	5min

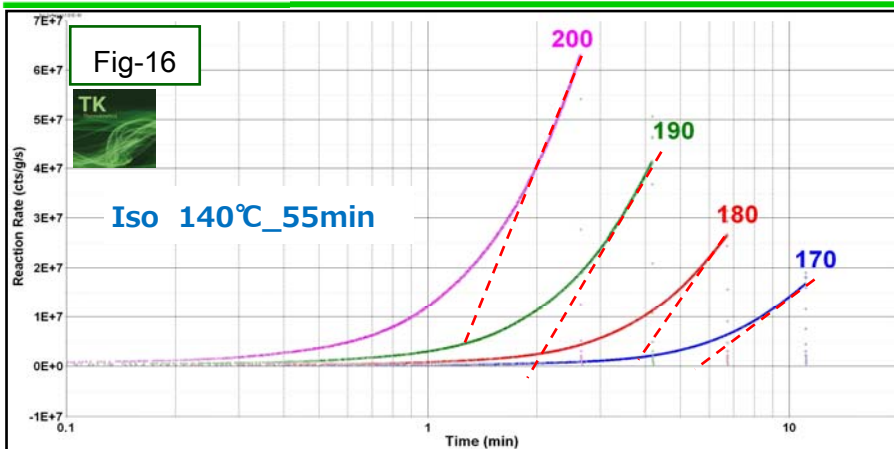
Fig_15 : 2.5~20K/min昇温測定データから得られた140~160℃のOIT予測



Fig_13,14の140℃,150,160℃等温測定データによる実測OIT値とFig_15の2.5~20K/minの昇温測定から予測したOIT値が一致すれば、昇温測定のOIT値予測値が検証されたこととなります。

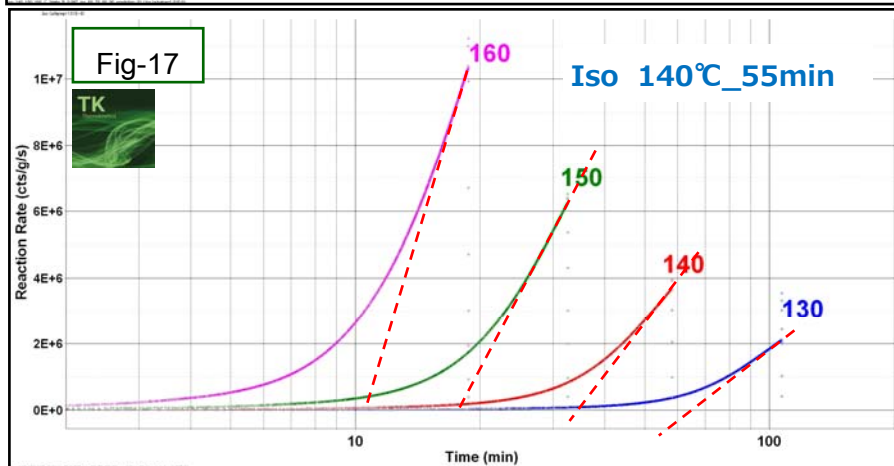
Table_01の結果を見る限り、予測データは等温測定と昇温測定で補完できると思われます。

DSCデータからTKソフトウェアを使って反応誘導期を予測する場合昇温測定データから解析された“予測誘導時間”を、等温測定データから得られた測定データを1点加えて一緒に解析することで、反応誘導時間の予測精度を向上させることをAKTSでは推奨しています。

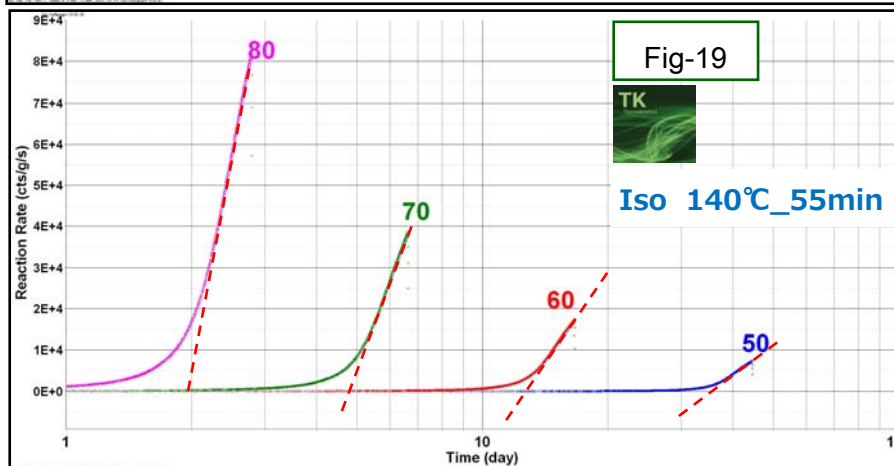
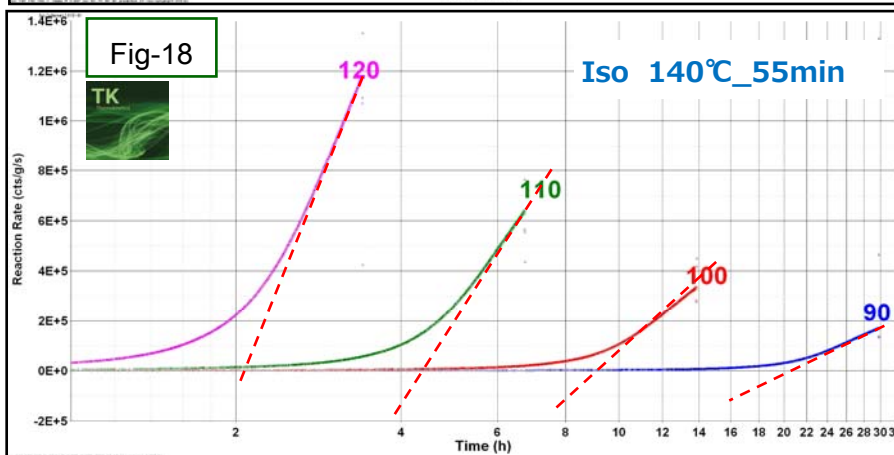


OIT値を表示する場合、時間軸が min,h,day,week,month,yearとなり、1枚のグラフでは時間軸だけlogスケールにするのが普通です。寿命推定の結果を表示する場合はCL強度信号の表示桁は1E8~1桁の範囲になるので log_logプロット出力が便利です。ただし本事例ではCL強度(速度)が最大値になっていないため最大勾配が得られず、OITが読み取れません。そのため、本ページは時間軸だけを対数軸教示にしています。

以下が200℃~50℃のOIT予測値

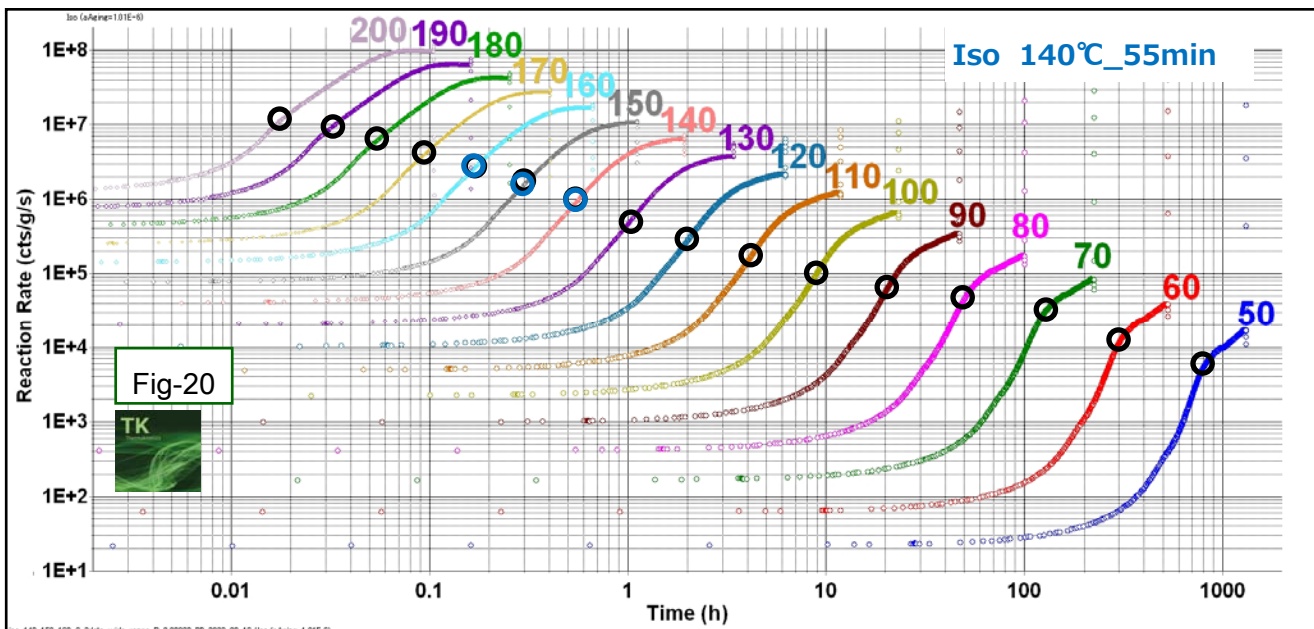


温度℃	OIT予測	h 単位
200	1.1min	0.018
190	2.0min	0.033
180	3.9min	0.065
170	5.5min	0.092
160	10.5min	0.175
150	18min	0.30
140	32min	0.53
130	64min	1.07
120	2.1 h	
110	4.4 h	
100	9.0 h	
90	20.5 h	
80	2day	48
70	4.8day	115
60	12day	288
50	33day	792



Title: ポリプロピレン粉末のOIT実測データによるOITの予測

Fig_20 : 等温条件140~160℃のOIT実測データ3点から解析した50℃~200℃のOITの予測 (マッピング)



結論01 : Fig_03の実測データからOIT値を読取ると**160℃_8~9min 150℃_18min 140℃_30min**になっています。Fig_20にこのOIT値を**青丸**で示します。黒丸は前ページのTable_01の予測OIT値です。この黒丸ラインは1つの直線ではなく、3種類の直線が連結しているように見えます。その原因の1つはFig_10のkineticsパラメータの ΔE が必ずしも一定ではなく、初期段階の反応(反応率0~20%)で ΔE が変化している可能性があります。

このようにLog-log・plotで表示すると各等温条件におけるOITが1枚の鳥瞰図的のグラフで表示できるのは便利です。ただし両対数プロットではOIT値を読取ることができないことがあります。その場合はOITは対数プロットで表示して読み取ってください。

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。この事例では60℃のOIT予測値(288時間)は実測値25日(600時間)の約1/2になっています。

なおFig_20のlog-log-plot表示から、CL強度曲線上のOITが読み取れないため前ページのTable_01は、時間軸のみ対数表示にしてOITを読取っています。

結論02 : Fig_20の log-log-plotでグラフ上で130~170℃のOIT予測値を通るラインは直線になっています。Log-log・plotが直線になるということはこの反応が**べき関数**になっていると思われます。空気雰囲気中で過酸化物質が増加する反応モデルがどのような化学反応式で表現されるか?に興味ある事項です。テクニカル・ノート**No.CL-07**では今回の140~160℃のOIT実測データをそのまま使用し、TKsdソフトウェアによる反応モデル式を探索した結果を紹介します。

結論03 : 昇温測定データではピーク積分の温度範囲を決めることが非常に重要です。CLの等温測定ではPPのOIT実測条件の等温条件140℃~160℃の範囲で見ると、データ収集時間(ピーク積分値)は影響が確認できませんでした。

PPのOIT測定でJISで推奨されている等温条件150℃はTKソフトウェアでKineticsパラメータを求めて、OIT値を予測する場合に適切な温度条件であることが確認できました。

PPの極低速昇温(0.035K/min)のCLデータによれば80℃以下になると150~160℃の活性化エネルギーよりもさらに大きく推定されます。等温条件80℃以下でOITを予測する場合、予測値と実測値が一致するかを検証する必要があります。

昇温測定(0.2~0.8K/minデータ)と等温測定(140~160℃データ)はどちらの解析結果がOITの予測精度が高いですか? 一般論としては広い温度範囲のCL強度信号が測定できる昇温測定に軍配を上げたいところです。一方、もともとOIT測定は等温条件の測定手法なので、OITの検証・実測データであれば、狭い温度範囲の予測なら等温測定に軍配があがります。両手法を併用し、実測データで補完検証すべきです。