

論文 安定剤添加樹脂材料の市場寿命予測*

Field Life Forecasting for Plastics Materials which Contain Stabilizing Agents

江頭孝治 加藤文夫 若林宏之
Koji EGASHIRA Fumio KATO Hiroyuki WAKABAYASHI

A decrease in heat stabilizers within plastics is discovered to occur through both chemical reactions and physical phenomenon (such as leaching) conforming to an exponential decay. The thermal degradation life can be accurately forecasted using an Arrhenius plot which takes into account the decrease in heat stabilizer content. Field data was collected and analyzed, verifying this prediction.

Key Words : Recycling, Plastic, Heat resistance, Degradation life forecasting, Stabilizer decreasing, Arrhenius plot, Exponential decay

1. 序 論

樹脂材料の熱酸化劣化を防止する安定剤の処方は樹脂材料を高湿雰囲気下で連続使用させるための有用な一法である。近年はリサイクル、異種樹脂材料間の統合化といった要請も強く、安定剤の最適処方技術は今後ますます樹脂材料開発上のキー技術の一端を担うものとなる。

安定剤は一般的に複合樹脂材料中のそれ以外の混合物（ポリマ、ガラス繊維、等）に対して高価であり、また安定剤の添加は複合樹脂材料の機械的強度を向上させることはないため、その添加量は製品に設定される保証期間に対して必要最小限に留められるべきである。すなわち製品保証期間と、樹脂材料が熱酸化劣化することにより製品機能を満足できなくなる時間（以下耐熱寿命）とがほぼ等しくなるような最適量を処方するために、市場における耐熱寿命を正確に予測する必要がある。

本研究では、樹脂材料に添加する耐熱安定剤の反応および逃失による減少は指数関数によることを見出し、樹脂材料の市場での耐熱寿命がアレニウスプロットへの安定剤減少項の導入で高精度に予測可能であることを理論的に導出した。市場回収データを用いてこれを検証した。

2. 従来 of 寿命予測

2.1 加速温度評価と市場温度の処理

長期の製品保証期間に対し、短期間が好ましい製品開発においては、樹脂材料の耐熱寿命評価に際し適度な加速条件の設定が有用である。

(1) **アレニウスプロット**¹⁾²⁾ 物質の温度と化学反応速度の関係はアレニウス式を基礎として記述することはよく知られている。反応速度は(1)式で示される。

$$\frac{dC}{dt} = -kC^n \quad (1)$$

C : 反応物質の濃度 t : 時間
 k : 反応速度定数 n : 反応次数

k は(2)式のアレニウス式で表される。

$$k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (2)$$

A : 頻度因子 E : 活性化エネルギー
 R : 気体定数 T : 絶対温度

ここで反応が $n=1$ の1次反応であることを認め、(1)式を解いて k に(2)式を代入する。

$$\ln t = \ln\left\{A \ln\left(\frac{C_0}{C}\right)\right\} + \frac{E}{RT} \quad (3)$$

C_0 : $t=0$ における初期濃度

時間 $t=H$ で濃度が $C=C_H$ であり、このとき樹脂材料の濃度と置き換え可能なある特性値で耐熱寿命が評価されると定義し、(3)式の数部をそれぞれ α と β で書き換えて次式を得る。

$$nH(T) = \alpha + \beta \frac{1}{T} \quad (4)$$

$H(T)$: 温度における耐熱寿命

(4)式は耐熱寿命 $\ln H$ と $1/H$ が直線関係にあることを

*自動車技術会1998年春季大会学術講演会前刷集No. 983 講演番号267 原稿を加筆のうえ転載

示すアレニウスプロットである。

(2) **ポリプロピレンの熱酸化** 本研究ではエンジンルーム内で実用中のある製品（以下本製品）を対象に考察する。本製品はポリプロピレン（以下PP）を採用している。PPも長期にわたる高温下での使用においては熱酸化劣化する。これは高分子一般の自動酸化反応スキームで説明される³⁾。またPPの場合、その酸化過程に金属（特に銅害が著明）が介在するとポリマヒドロペルオキシドをレドックス反応にて分解促進するため劣化が加速されることが知られている⁴⁾。本製品に採用したPP（以下本PP）は、本製品の耐熱性要請により安定剤が処方されている。

(3) **加速温度評価** 本PP試験片を140, 150, 160℃にて銅片接触下で加速熱酸化劣化させた（試験片の形状は直径20mm, 厚さ1.0mm, 各温度水準で5片用意）。本PPとその他成分が同一で安定剤のみ未処方のPPも用意した。目視観察にて試験片表面に劣化によるクラックが発生した最短時間（本製品はこのクラック発生時を耐熱寿命とする）をTable 1に示す。

Table 1 Heat degradation life for the polypropylenes that are contacting with copper

Temperature (°C)	Heat stabilized PP (h)	Non-heat stabilized PP (h)
160	320	
150	818	17
140	2184	27
130		41

(4) **市場温度の処理** 市場におかれた本製品の温度は連続的に変動するが、これを出現最低温度から最高温度まである程度の温度レベル毎の分布に集約して考える。ある温度レベル T_n の出現時間が $h(T_n)$ のとき、耐熱寿命 $H(T_n)$ に対するその比 $h(T_n)/H(T_n)$ を温度 (T_n) における寿命消費率とし、全出現温度レベルにわたるこれらの総和（以下 総寿命消費率）が1となれば、材料が寿命に至ると考えるロビンソン則⁵⁾を本研究では適用する。

$$\sum_{T_n} \frac{h(T_n)}{H(T_n)} = 1 \quad \rightarrow \text{寿命} \quad (5)$$

T_n : 市場におけるある出現温度

$h(T_n)$: T_n の出現時間

2.2 従来法による市場寿命予測

本PPおよび安定剤未処方PPの耐熱寿命がアレニウ

スプロットに従うと考え、各点を直線関係で結んで低温側に外挿、同時に本製品の保証期間（12年）にわたる市場総出現温度時間分布（5℃刻みで高温側に集約した本製品の温度時間分布を外気温の高い地域の外気温で補正）をFig. 1に示す。

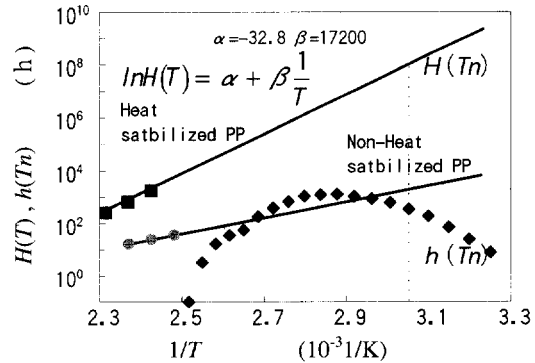


Fig. 1 Arrhenius plot of a PP degradation life and circumstance temperature distribution of the product

Fig. 1の外挿線に基づき、(5)式を計算しTable 2を得る。本PPの総寿命消費率は1に達しないため、本製品の保証期間内で寿命に至らないことが予想される。一方、未処方のPPは総寿命消費率が1を大きく上回り、保証期間を満足できないことが予想される。

Table 2 Life-consumption-rate summary for heat stabilized PP vs non-heat stabilized PP

Heat stabilized PP	Non-heat satabilized PP
0.008	19.5

3. 市場回収調査

3.1 予測の検証

外気温の高い地域を考慮して本製品を23台回収した。ほかに未使用品を用意した。なお、いずれの回収品も回収時点でクラック発生等の異常は認められなかった。

(1) **回収品の加速温度評価** 回収品および未使用品を150℃雰囲気中に放置、耐熱寿命 H を求めた。ここで回収品が市場におかれた時間をあらためて t 年（以下市場期間、回収品のそれは1.3年から12.6年）とし、各回収品の t に対して H を $H(t)$ としてその関係をFig. 2に示す。

(2) **予測の不一致** 例えば12年後の予想される加速

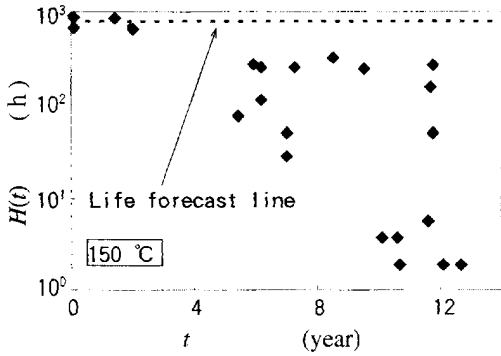


Fig. 2 Relation between field period and heat degradation life of collected products from the field

温度 150°C での耐熱寿命は, Table 1 の試験片データおよび 2.2 で計算した 12 年間での総寿命消費率を用いて次のように計算できる.

$$818 \cdot (1 - 0.008) = 811 \quad (6)$$

Fig. 2 の点線は, (6) 式に基づいた市場期間に対する加速温度 150°C での耐熱寿命予測線である. 実際の回収品の耐熱寿命はこれをはるかに下回るものがある. 本 PP に関して, 従来の寿命予測方法では正確な予測ができないことが明らかになった.

3.2 安定剤の解析

本 PP では安定剤の処方がなされている. 予測が外れた原因を解析するには安定剤の挙動を知る必要がある. 本 PP に処方されるイオウ系安定剤 (以下 S 系安定剤) の挙動に興味ある現象が認められた.

回収品の S 系安定剤を溶媒抽出し, ガスクロマトグラフ法で定量分析した. 抽出作業のために製品の板厚で平均化される S 系安定剤含有量を初期値 \bar{S}_0 , 回収品で $\bar{S}(t)$ として, これらの比 (以下残存率) $\bar{S}(t)/\bar{S}_0$ を市場期間 t に対して整理し Fig. 3 を得た. なお, 残存率は抽出効率で補正した. 本 PP の S 系安定剤の大幅な減少が確認された (薄肉の部分で特に顕著).

さらに, 安定剤残存率と加速温度 150°C での残存耐熱寿命の関係 (本製品をあらかじめ分割し, それぞれ測定した) を Fig. 4 に示す.

両者の単回帰分析結果は寄与率 77% であり, 相関が高い. すなわち S 系安定剤が市場期間経過とともに減少し, 耐熱寿命を短くさせたとと言える. このことは安定剤が処方された樹脂材料では, その安定剤の市場期間中の減少挙動を考慮しないまま寿命予測を行うことはできないことを示唆する.

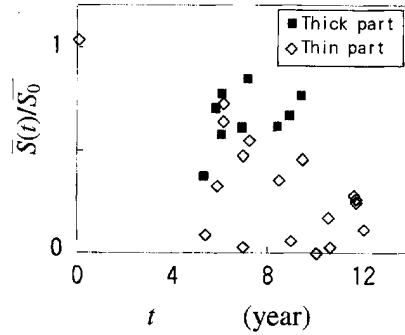


Fig. 3 Relation between field period and remain rate of sulfuric stabilizer

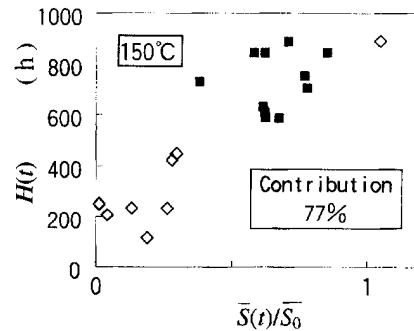


Fig. 4 Relation between remain rate of sulfuric stabilizer and heat degradation life

4. 安定剤減少モデル

樹脂に添加された安定剤は成形時等, 溶融ポリマが固化する際にその結晶中に入り込めず, 非晶領域に存在する⁹⁾. 安定剤とポリマの化学的な結合を設計しない限り安定剤はポリマ中を移動できて, 表面に至った安定剤は雰囲気あるいは水分等の外的接触で逃失することが想像できる.

ここで, 劣化防止反応による正当な減少と逃失による不当な減少を考慮した安定剤の減少モデル (以下本モデル) を導入する.

Fig. 5 中, 劣化防止反応は不可逆 1 次反応であるとして, 前出 (1) 式に S 系安定剤の反応速度定数 k_s , 同濃度 S を用いて (7) 式で表される. 逃失は S 系安定剤の拡散係数 D_s を用いてフィックの第 2 法則 (8) 式で表される.

$$\frac{dS}{dt} = -k_s S \quad (7)$$

k_s : S 系安定剤の反応速度定数

S : S 系安定剤の濃度

$$\frac{\partial S}{\partial t} = D_s \frac{\partial^2 S}{\partial x^2} \quad (8)$$

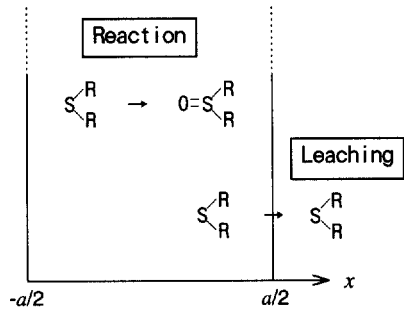


Fig. 5 Model of decrease in sulfuric stabilizer according to chemical reaction and physical phenomenon

D_s : S系安定剤の拡散係数

厚さ a の平板中に $t=0$ で均一に濃度 \bar{S}_0 の S系安定剤が存在し、表面に移動する安定剤は外的接触により速やかに取り去られて残留しないと考えると、本モデルの初期および境界条件は (9), (10) 式で示される。

$$\text{初期条件: } t=0, S=\bar{S}_0 \left(-\frac{a}{2} < x < \frac{a}{2}\right) \quad (9)$$

$$\text{境界条件: } t>0, S=0 \left(x=-\frac{a}{2}, \frac{a}{2}\right) \quad (10)$$

a : 本モデルの板厚

(7), (8) 式から反応と逃失を伴う S系安定剤の濃度変化は、次の偏微分方程式で表される⁹⁾。

$$\frac{\partial S}{\partial t} = D_s \frac{\partial^2 S}{\partial x^2} - k_s S \quad (11)$$

(11) 式はラプラス変換法により常微分方程式に変換でき⁹⁾, (9), (10) 式の条件の下、これを解くと S系安定剤の濃度 S が t と平板厚さ方向の位置 x で (12) 式のように記述される。

$$S(t, x) = \frac{4\bar{S}_0}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \left\{ \frac{(-1)^n}{2n+1} \right\} \cos \left\{ \frac{(2n+1)\pi}{a} x \right\} \exp \left\{ -\frac{(2n+1)\pi^2 D_s}{a^2} t - k_s t \right\} \quad (12)$$

いま S系安定剤の平板中の分布は問わないとし、 $-a/2$ から $a/2$ まで (12) 式を積分して板厚 a で平均した $\bar{S}(t)$ を導き、残存率 $\bar{S}(t)/\bar{S}_0$ を求める。

$$\frac{\bar{S}(t)}{\bar{S}_0} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp \left\{ -\frac{(2n+1)\pi^2 D_s}{a^2} t - k_s t \right\} \quad (13)$$

(13) 式は無限級数であるが t が大きいとき 2 項以降の寄与は小さく第 1 項 ($n=0$) で近似できる⁹⁾。すなわち残存率は拡散係数、反応定数 (いずれも温度の関数)、板厚に依存して指数関数で減少する。

5. 安定剤添加樹脂材料の寿命予測

5.1 経時変化アレニウスプロット

市場における安定剤の減少が考慮された本 PP の耐熱寿命の温度関係式を導出する。本 PP の S系安定剤残存率と残存耐熱寿命の関係に注目すると、それは Fig. 4 に示した通り線形関係があり、 $\bar{S}(t=\infty)/\bar{S}_0$, $H(t=\infty)$ はともに 0 と考えるべきであるから、 $H(t)$ は原点を通る傾き $H(t=0)$ の直線であるとみなせる。

$$H(t) = H(0) \cdot \left\{ \frac{\bar{S}(t)}{\bar{S}_0} \right\} \quad (14)$$

Fig. 4 は加速温度 150°C における関係であるが、他の温度で相関が異なるとは考えにくく、(14) 式を絶対温度 T で一般化して (前述の通り $\bar{S}(t)/\bar{S}_0$ は温度の関数)、両辺の自然対数をとると (15) 式を得る。

$$\ln H(T, t) = \ln H(T, 0) + \ln \left\{ \frac{\bar{S}(t)}{\bar{S}_0} \right\} \quad (15)$$

$H(T, t)$: 市場期間 t を経過した本 PP の温度 T における耐熱寿命

(15) 式の右辺について、 $\ln H(T, 0)$ は (4) 式を意味するから置き換え、 $\bar{S}(t)/\bar{S}_0$ には t が大きいときの (13) 式を代入して (16) 式を得る。

$$\ln H(T, t) = a + \ln \frac{8}{\pi^2} + \beta \frac{1}{T} - Mt \quad (16)$$

$$Mt = \frac{\pi^2 D_s}{a^2} + k_s$$

(16) 式は本 PP 市場回収品の S系安定剤残存率と耐熱寿命の事実関係をもとにして、S系安定剤が劣化防止反応と逃失によって時間経過とともに指数関数で減少するという立場で導出したアレニウスプロットである。すなわち、耐熱寿命を記述するアレニウスプロットが市場期間 t の経過で刻々と書き替えられてゆくことを意味している。これを本研究で経時変化アレニウスプロットと呼ぶことにする。

5.2 安定剤減少因子

t が大きいとき、残存率 $\bar{S}(t)/\bar{S}_0$ は (13) 式の第 1 項で表される指数関数である。 M は安定剤の減少因子と言え、これを前出 Fig. 3 の回収品データを利用して直接読み取る。回収対象の各車両は必ずしも同じ熱付加等を受けるものでないから、最も S系安定剤が減少したレベルにフィッティングさせる。初期値は $\bar{S}(0)/\bar{S}_0 = 0$ とした (Fig. 6)。

市販の表計算ソフトを利用し M の近似を求め、Fig. 1 から読み取る α, β と共に (16) 式に代入して、本 PP の経時変化アレニウスプロット (17) 式を得る。

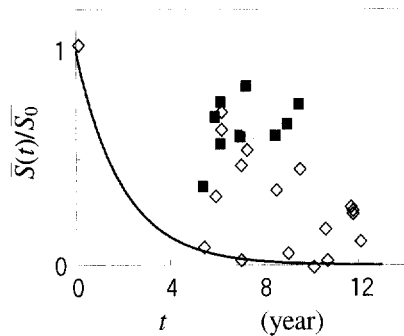


Fig. 6 Field data of the sulfuric stabilizer's remain rate as fitted by an exponential decay

$$\ln H(T, t) = -33.6 + 17200 \frac{1}{T} - 0.504t \quad (17)$$

5.3 経時変化アレニウスプロットによる市場寿命予測

(17) 式を用いて本 PP の市場における耐熱寿命をあらためて予測する。やはり (5) 式のロビンソン則を用いるが、市場で出現する温度の最小サイクルは 1 年であるから (5) 式の分子について向こう 1 年間分の T_n の出現時間を意味する $h(T_n, 1)$ を定義する。Table 3 に、 t を 12 年、15 年として計算した総寿命消費率を示す。

12 年を経過したのち、本 PP のさらに向こう 1 年での寿命消費率は 1 に満たないから 13 年後では本 PP は寿命に至らないと予測できる。15 年経過では向こう 1 年以内に寿命に至ると予測でき、寿命に至るのは 15 年経過後ほぼ 0.722 年分に相当する熱付加が加わった時点であることが予測される。

本研究では回収データを利用して安定剤減少因子を求めたが、これを事前に知ることができれば真の寿命予測が可能になる。ただし変動する市場温度、その他製品に付加される外的環境（被水、気流、振動等）も考慮されなければならない。樹脂-安定剤系の拡散係数及び反応速度定数を求める実験条件の設定は今後の課題である。

6. 結 論

樹脂材料に添加される安定剤が劣化防止反応と逃失によって指数関数で時間減少することを論理的に示し、安定剤添加樹脂材料の寿命予測にはこの安定剤の減少を考慮した寿命予測式を用いる必要を提言した。本研究で対象とした材料について、安定剤残存率の市場回収データを用いてその寿命予測式を具体的に導出、寿命予測シミュレーションを実施した。提言手法により

Table 3 Life-consumption-rate summary for the PP calculated with a time mutation Arrhenius plot

T_n (°C)	$h(T_n, 1)$ (h)	$\frac{h(T_n, 1)}{H(T_n, 12)}$	$\frac{h(T_n, 0.722)}{H(T_n, 15)}$	$\frac{h(T_n, 1)}{H(T_n, 15)}$
125	0.01	0.00038302	0.00138272	0.00191512
120	0.34	0.00752760	0.02717464	0.03763801
115	1.73	0.02182940	0.07880414	0.10914700
110	3.68	0.02607885	0.09414465	0.13039426
105	5.80	0.02273462	0.08207199	0.11367312
100	18.74	0.03999045	0.14436554	0.19995227
95	39.37	0.04498898	0.16241022	0.22494490
90	70.52	0.04241679	0.15312461	0.21208394
85	111.07	0.03454021	0.12469014	0.17270103
80	125.05	0.01973340	0.07123757	0.09866699
75	129.89	0.01020051	0.03682383	0.05100254
70	108.71	0.00416305	0.01502860	0.02081524
65	83.30	0.00161426	0.00582749	0.00807132
60	62.58	0.00053417	0.00192837	0.00267087
55	35.05	0.00014038	0.00050677	0.00070190
50	19.73	0.00003421	0.00012349	0.00017104
45	7.25	0.00000546	0.00001970	0.00002728
40	2.55	0.00000081	0.00000293	0.00000406
35	0.82	0.00000011	0.00000039	0.00000054
	\sum_{T_n}	0.27691628	0.99966779	1.38458142

当該樹脂材料の市場寿命予測が高精度化される。

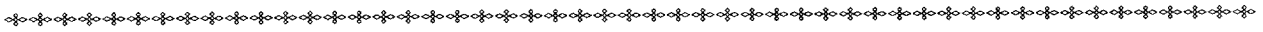
本研究により、バージン材への耐熱安定剤最適処方設計のみならず今後予想されるマテリアルリサイクルの際の最適再処方設計、異種樹脂材料間の統合化検討等に有用な基礎的知見が得られたと考える。

＜参 考 文 献＞

- 1) 早川 浄：高分子材料に対する寿命予測技術，高分子材料の寿命評価・予測法，第 4 章，アイピーシー (1994)。
- 2) 古田 洋子：エンジニアリングプラスチックの劣化と安定性，高分子化合物の劣化と安定性，第 5 章，アイピーシー (1987)。
- 3) 大沢 善次郎：高分子の劣化と安定化，武蔵野クリエイイト，p. 7 (1992)。
- 4) Wolfram Schnabel, 相馬 純吉 訳：Polymer Degradation, 高分子の劣化, 裳華房, p. 220 (1993)。
- 5) 文献 1)。
- 6) 文献 1), p. 198。
- 7) 国井 大蔵, 古崎 新太郎：工学基礎講座 23 移動速度論, 培風館, p. 165 (1992)。
- 8) 滝沢 章：コンピュータでみる高分子材料中の物質

移動, 講談社, p. 19-22 (1994).

9) 文献8), p. 42.



〈著 書〉



江頭 孝治 (えがしら こうじ)
材料技術部
非金属材料研究, 同応用技術研究
に従事.



若林 宏之
(わかばやし ひろゆき)
材料技術部
非金属材料研究, 同応用技術研究
に従事.



加藤 文夫 (かとう ふみお)
材料技術部
非金属材料研究, 同応用技術研究
に従事.