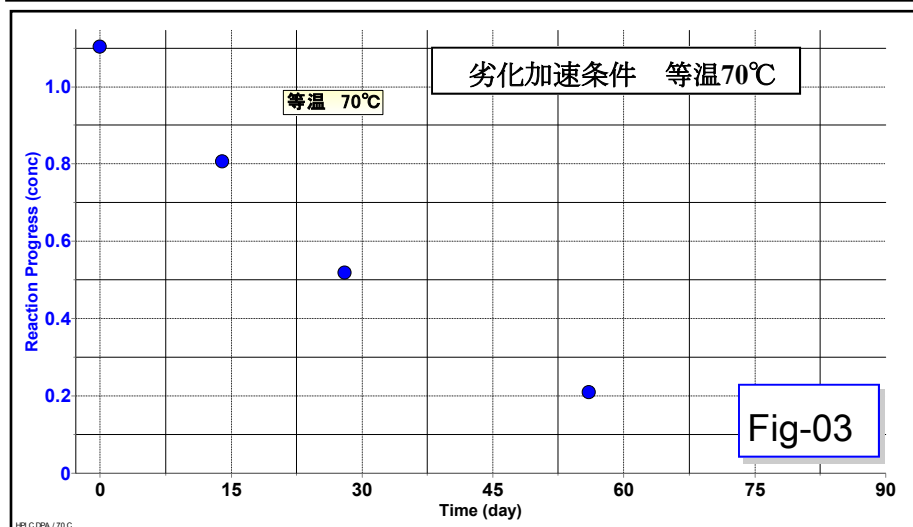
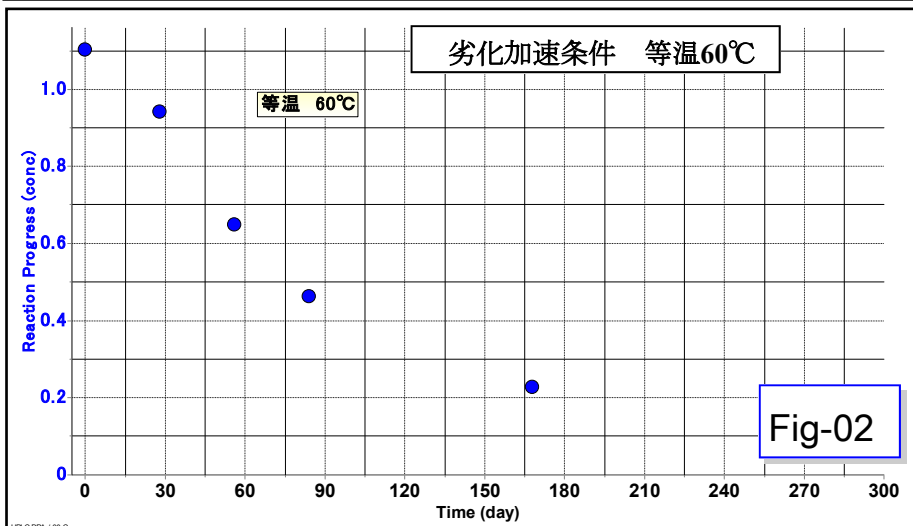
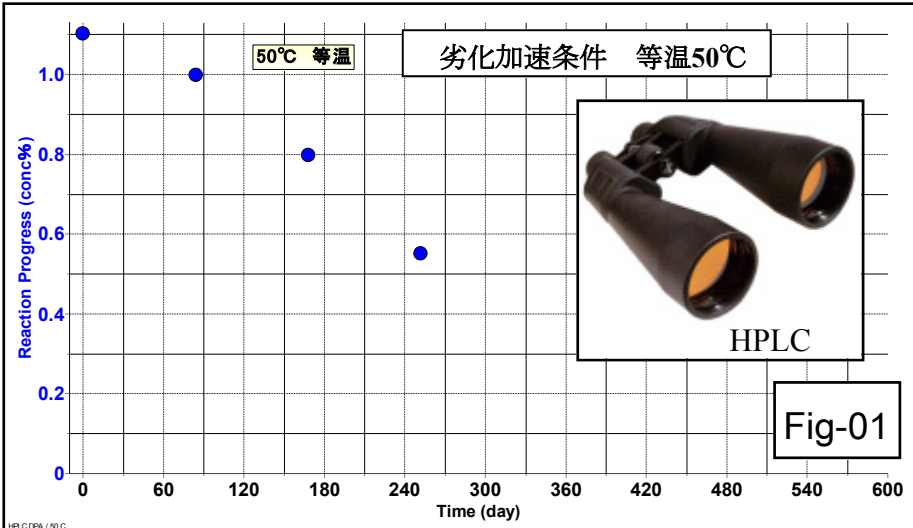


Technical Note テクニカルノート AKTS- 01 '12-10-15

Title: ジフェニルアミン(DPA)のHPLCデータによる寿命予測 解析例



熱量測定データから反応解析する場合、測定間隔が1点/secのように数1,000~数10,000点の測定データで解析します。このような測定データをin-situデータと呼称します。

しかし反応速度が小さく、熱量測定では熱流信号が得られない場合や加速試験が数ヶ月の長期にわたる場合、そのプロセスをin-situ測定することが困難です。

このような場合、ある特定物質の濃度データはHPLCやFT-IRの機器分析により得ます。このようにHPLCを使って得られる加速試験をex-situデータと呼称することにします

解析例は評価サンプルに含まれるDPA初期濃度値1.103%について

- 50°C 240日間で4測定
- 60°C 166日間で5測定
- 70°C 55日間で4測定
- 80°C 14日間で5測定

加速試験時間中の度変化量が重要であり、この事例では

濃度値の範囲

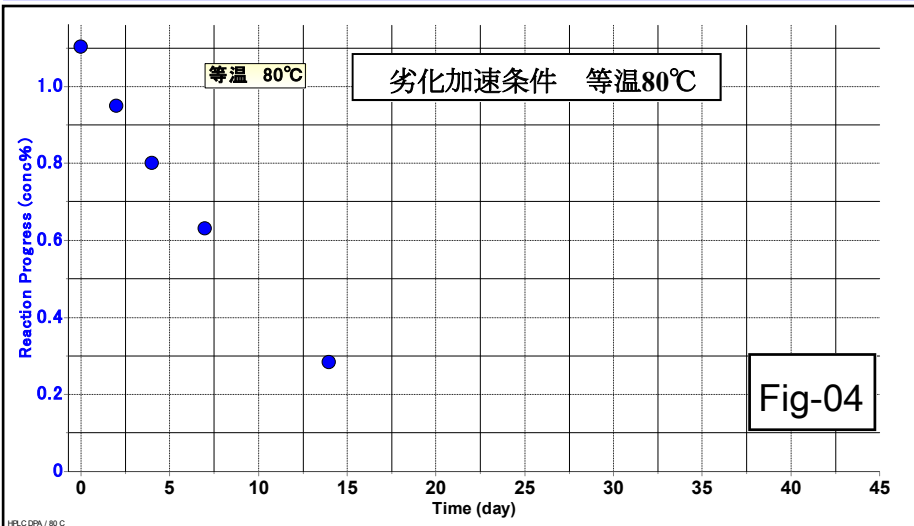
- 50°C 1.10~0.55%
- 60°C 1.10~0.21%
- 70°C 1.10~0.21%
- 80°C 1.10~0.29%

予測精度を向上させるには対象となる物質の濃度が0%となる変化量の70%減少するまでの測定データが均等に測定されていることが必要です。

DPA; ジフェニルアミンは火薬や推進剤の安定剤として使用されています。測定サンプルには初期段階で1.103%のDPAが含まれています。DPA(安定剤)が分解すると火薬や推進剤の熱安定性が低下します。

Technical Note テクニカルノート AKTS- 01 '12-10-15

Title: ジフェニルアミン(DPA)のHPLCデータによる寿命予測 解析例



加速試験温度として最高温度である等温条件80°Cでは加速試験期間は2週間程度であり、濃度変化は70%以上減少に達しています。
これに対応する70,60,50°Cの加速試験期間は一般論として1~2ヶ月、2~4ヶ月、4~8ヶ月となることを想定する必要があります。とくに自触媒反応のような場合、予測精度の向上させるためには長期間の加速試験が必要になります。

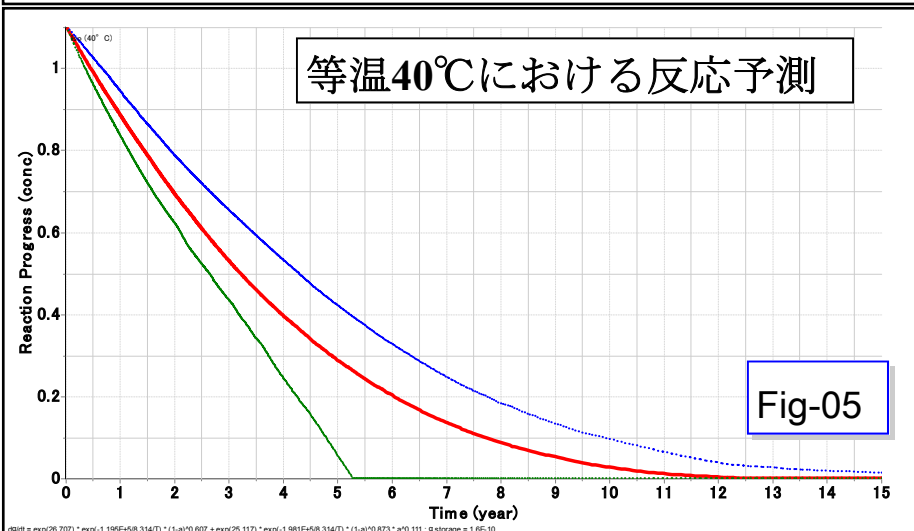
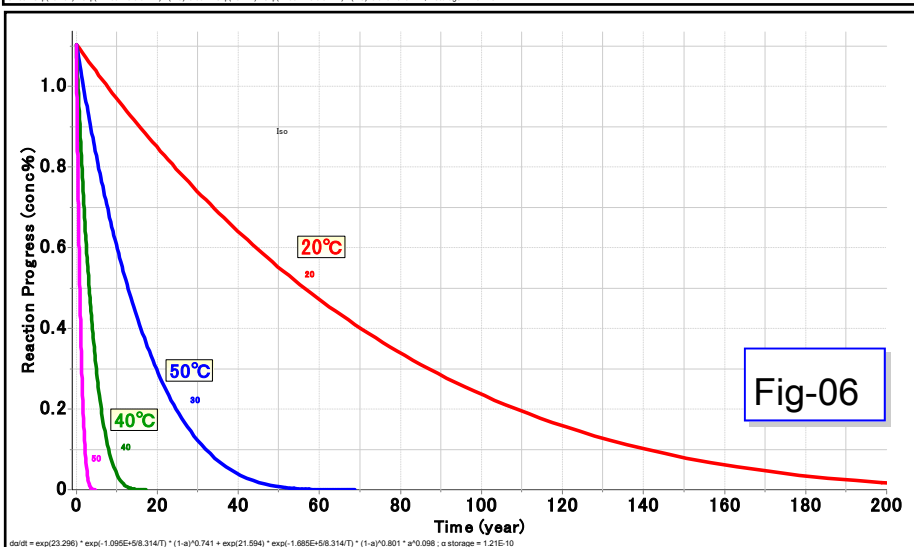


Fig-01からFig04の測定データをAKTS/Thermokienticsにより反応予測した一例がFig-05です。測定データを入手するのは大変な作業ですが、寿命予測は数分で解析可能です。HPLCデータによる反応予測は信頼性区間95%の計算機能があり、赤曲線の上下を挟む曲線は信頼性区間を示します。

40°C等温条件では初期濃度1.103%がほぼ0%なるまで12年残存濃度0.20%まで6年であることを示しています。



このように数か月間のHPLC濃度変化データから数年~数100年の寿命予測が可能です。Fig-06は時間軸を200年とし、加速試験条件を等温20°Cとした場合です。

予測精度を向上させるには前述したように
①適正な加速試験期間
②濃度範囲 (60~70%変化)
③分析機器測定精度
が重要です。

加速劣化試験から寿命予測する場合、対象物質が通常使用される温度環境と大きく違わない試験温度にする必要があります。このために比較的低い温度の50~100°Cで加速劣化試験が実施されます。

Technical Note テクニカルノート AKTS- 01 '12-10-15

Title: ジフェニルアミン (DPA)のHPLCデータによる寿命予測 解析例

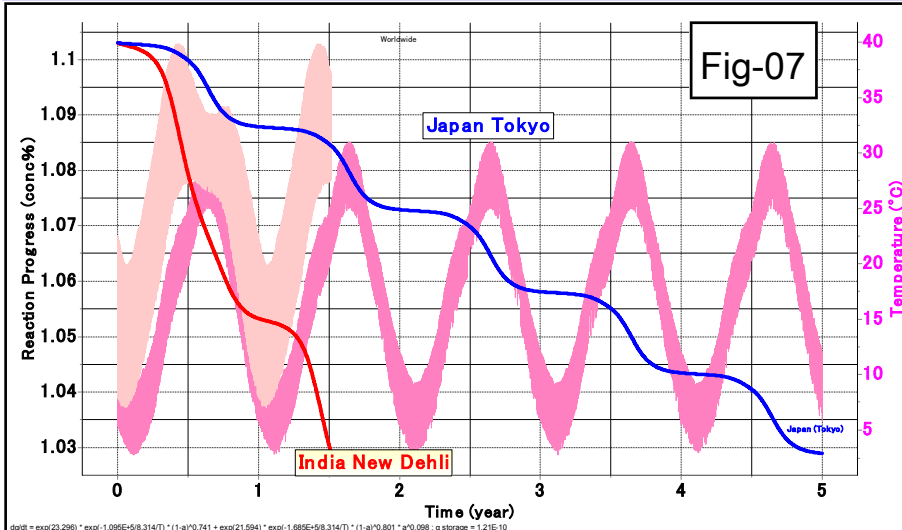
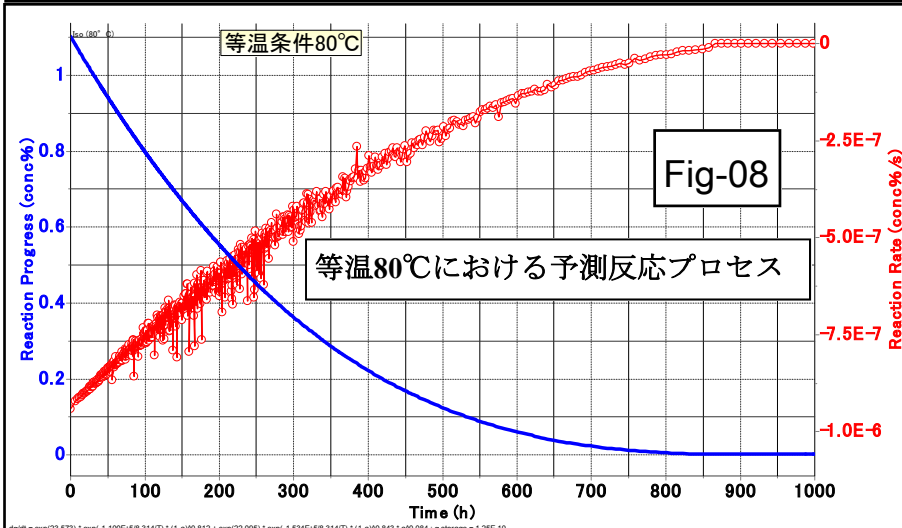


Fig-07は測定物質 (DPA)がインド・ニューデリー (赤色) と東京 (青色) の気候に晒されたときの分解挙動を示しています、肌/ピンク色は年間の温度変化を示します。DPAの含有率が10%減少する時間は東京の約5.0年に比較して平均温度が10℃高い気候のニューデリーでは1.5年となります。

測定データの解析から活性化エネルギーが求め、これを使って寿命予測が可能です。



通常、加速試験は等温条件で行います。Fig-08は等温条件80°Cにおける分解減少率 (1.1%→0.0%) と分解減少速度 (9E07%) を示します。残存率0.30%までの加速試験を実施時間は350時間(14.6日)の期間が必要です。今回の事例のように70,60,50°Cの加速試験する場合、低温条件の50°Cで50%減少率まで240日を必要とします。

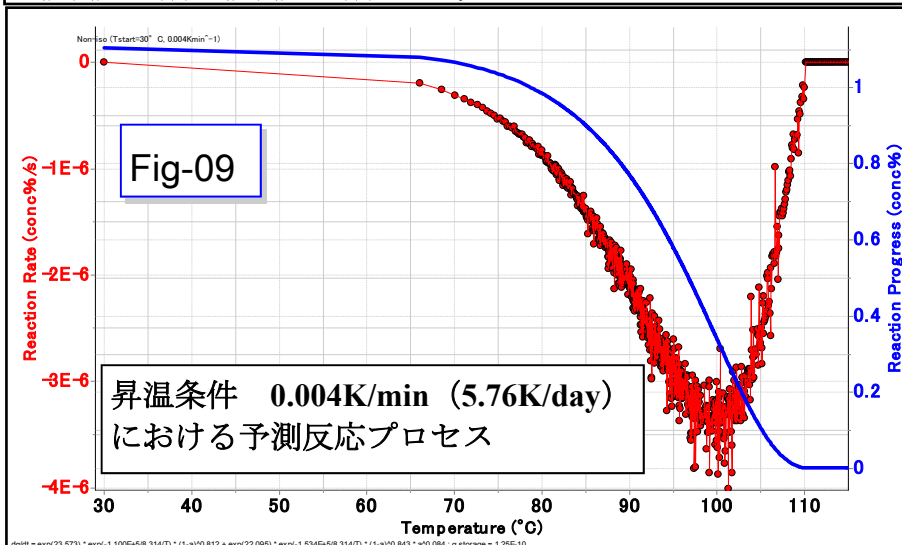
加速試験時間を短縮することはできないのでしょうか？

解決策は加速試験を昇温条件とすることにあります。

(テクニカルノートAKTS-05 参照)

昇温速度0.004K/minの場合110°Cまで昇温すれば残存率が0.0%となり、試験期間は約350時間です。残り0.008K/min,0.032K/min1の測定では更に短時間で加速試験を完了させることが可能です。

昇温試験の場合でも必ずしも残存率0.0%まで加速分解させる必要はなく60~70%の減少率を目途にします。



通常、加速劣化試験は等温条件で実施されます。しかし評価時間を短縮するには、マイクロカロリーメータで寿命予測評価すると同様に、複数の昇温データと等温データ1点から評価すれば時間短縮と予測精度の向上が可能です。