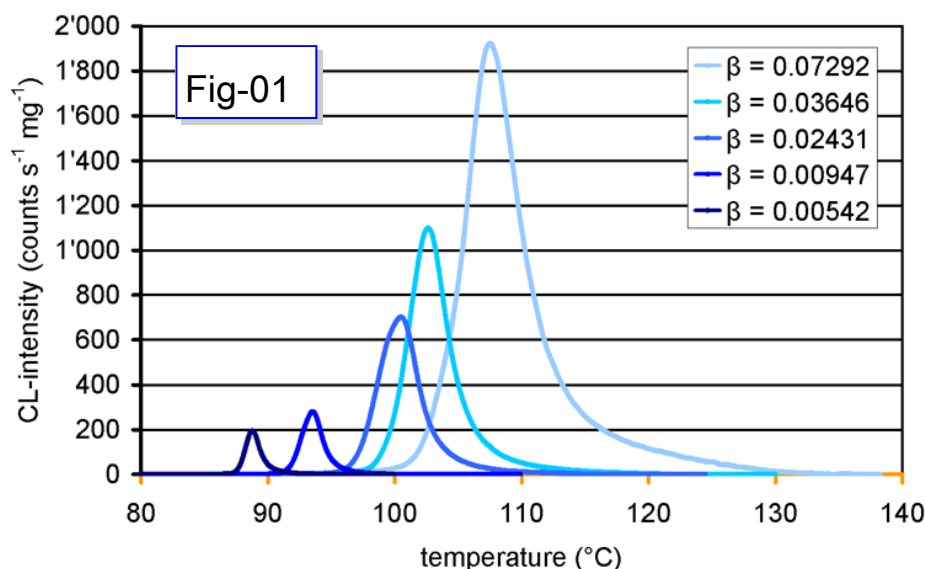


Technical Note テクニカルノート ACL-07/1 '12-07-12

Title: NR(天然ゴム)の活性化エネルギーと寿命推定評価



測定サンプル：天然ゴム
(酸化防止剤を含まず)
最終ページのFig-04にNR
の酸化防止剤の有無による
比較例を示します。

測定条件：昇温モード
昇温速度 β ：0.00542K/min
～0.07292K/min
空気雰囲気：30mL/min

β ：0.0054K/minの場合、
測定時間は1週間です。
5個の測定データを得る
には2週間が必要です。

Fig-01:反応がある活性化エネルギーを持つために、異なる昇温速度で得られた反応ピークは昇温速度が低いほど、ピーク位置は低温側にシフトします。このような測定データが得られたら、反応速度論解析が可能です。

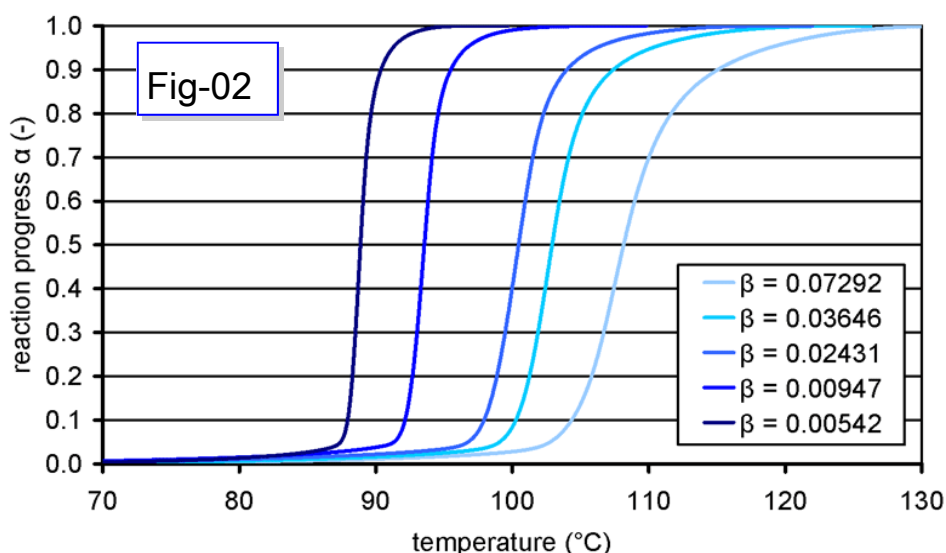


Fig-02はFig-01のCLピークを積分し、反応率(0.0-1.0)を温度軸でプロットしたものです。天然ゴムの酸化プロセスの反応率の昇温速度依存性を示しています。

CL測定データはDSC測定データのようにベースラインが変動することがないので、DSCよりも積分計算による誤差が少ないことが利点です。

AKTS/Thermokineticsによれば等温測定データから反応速度論解析が可能です。

この事例のような測定サンプルの場合、CLピークが収斂するまで測定することが必要です。しかし測定前に最適な等温保持時間を設定できないので、却って測定に時間を要することになります。そのためかDSCデータによる反応解析では等温測定データが採用されていません。

しかし、数個の昇温測定データを解析結果から、最適条件の等温測定データを1個追加することにより、寿命予測シミュレーションの精度をさらに向上させることができます。

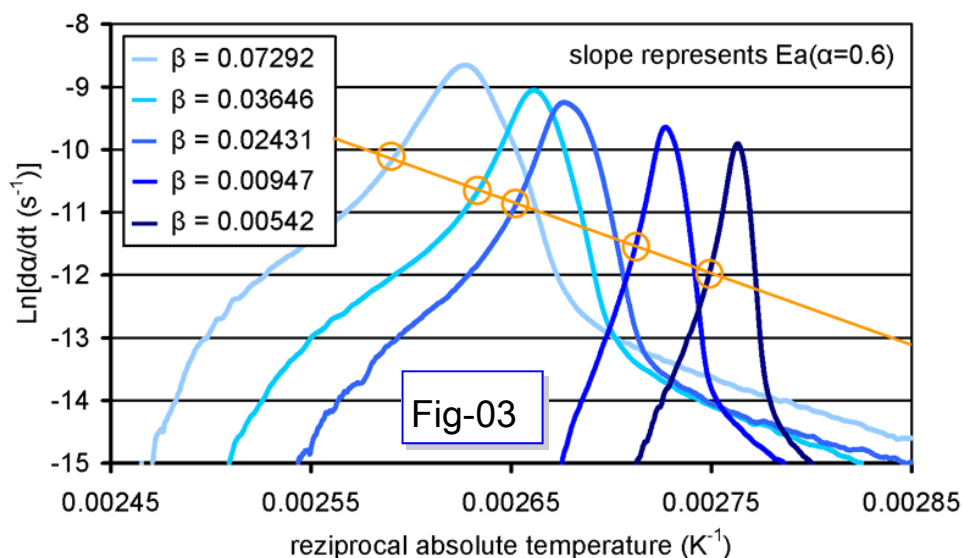
CL測定データから寿命推定など反応速度論解析をする場合、非等温(昇温)条件による測定データを3個以上あれば可能です。また昇温測定データを測定することが一番効率的です。

PalMetrics

〒350-1328 埼玉県狭山市広瀬台2-16-15 さやまIC21
電話 04-2941-3090 FAX 04-2941-3095

Technical Note テクニカルノート ACL-07/2 '12-07-12

Title: NR(天然ゴム)の活性化エネルギーと寿命推定評価



昇温測定データを測定する場合、最初に0.072K/minで測定します。CLピークのonsetからピークを経て、もとのベースラインに戻るか、ピークが収斂するまで測定します。これで昇温の上限温度が決定されます。

AKTS/Thermokinetics は得られた5個のCLピークをそれぞれを9999に分解します。温度の逆数1000/T と反応速度率のグラフを作成します。Fig-03は反応率 $\alpha=0.600$ に到達したときの温度と反応速度を**オレンジ○**でプロットしています。

各昇温速度から得られた**オレンジ○**の各プロットを結んだ直線の傾きが活性化エネルギーを表します。

AKTS/Thermokinetics は α が0.01%から99.99%までの9999個の各データから各反応率毎に活性化エネルギーを算出します。

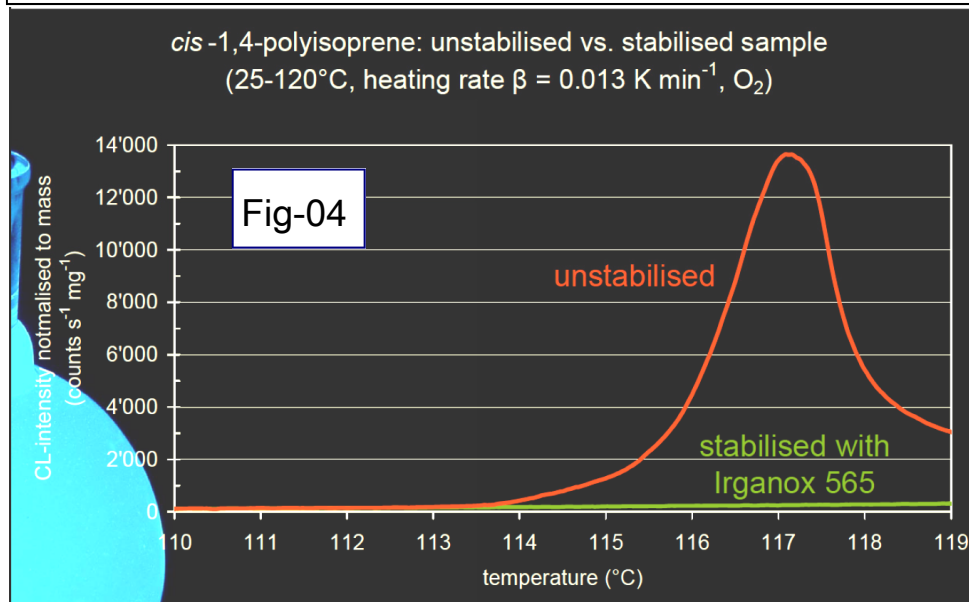


Fig-04は昇温速度 β が0.013K/minでFig-01の β が0.00947と0.02431の中間値です。空気中では推定CLピーク(Max)高さは、400~500 counts/s・mgですが酸素100%雰囲気では14,000 counts/s・mgでピーク強度が30倍大きくなっています。

このようにDSCと同様に測定サンプルの雰囲気(ガスの種類・湿度)により反応が大きく変化することに留意する必要があります。

CL装置による昇温測定データは熱的に加速試験をしながらCL信号を測定しています。さらに酸化を加速させるには測定サンプル雰囲気を空気から酸素に変更、あるいは高压空気/酸素にすることが考えられます。

ポリマーの酸化防止剤などによる耐酸化性の効果を短時間で評価するには便利です。

ただし酸化防止剤が配合された製品の寿命推定をするには実際に使用される雰囲気と温度範囲で評価すべきです。

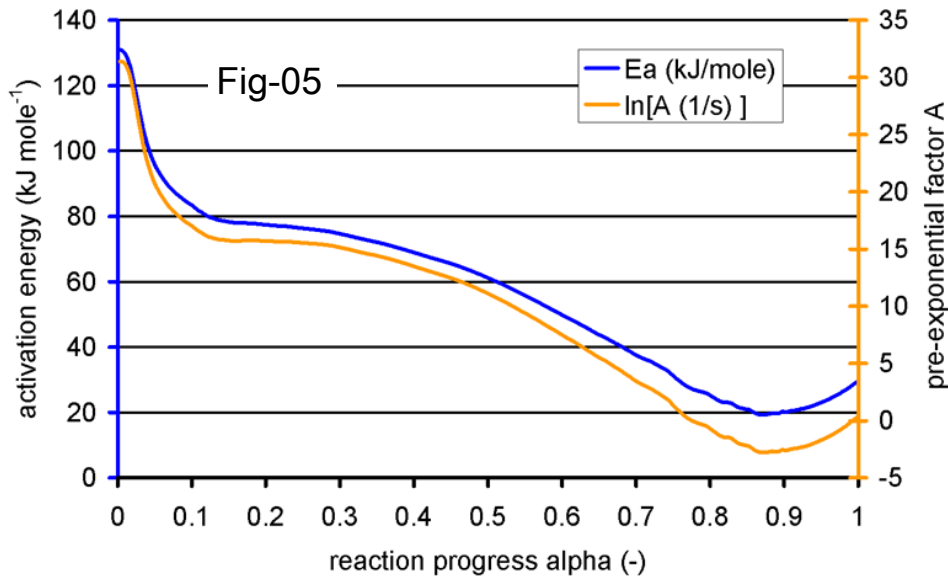
昇温測定データから反応速度論解析をする場合、3~5種類の異なる昇温測定データが必要です。DSCの昇温速度は通常0.5~8.0K/minですが、CL測定の場合は、さらに1桁低い昇温速度になるようです。

PalMetrics

〒350-1328 埼玉県狭山市広瀬台2-16-15 さやまIC21
電話 04-2941-3090 FAX 04-2941-3095

Technical Note テクニカルノート ACL-07/3 '12-07-12

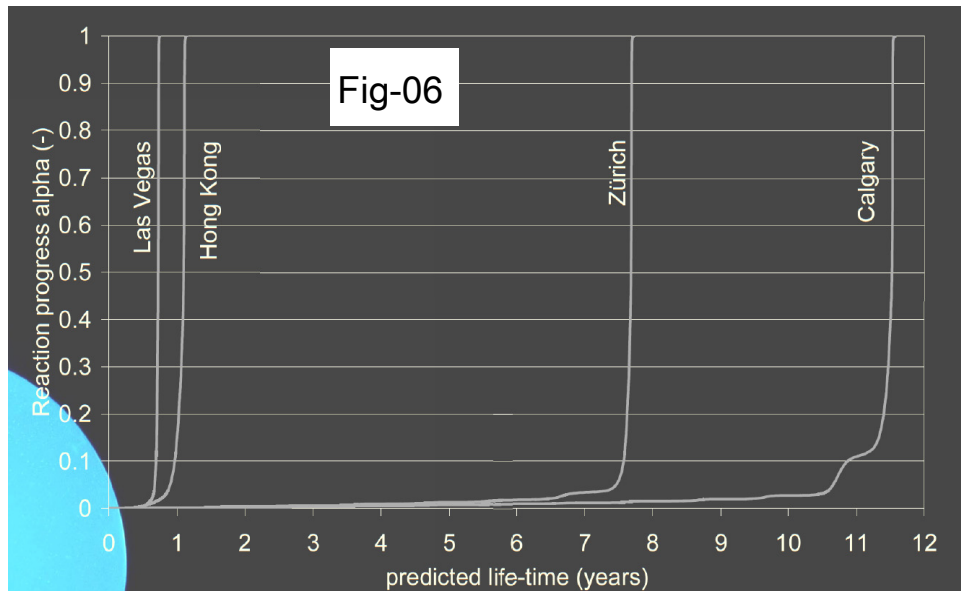
Title: NR(天然ゴム)の活性化エネルギーと寿命推定評価



AKTS/Thermokineticsを使用しないで ΔE を求めるとすれば、Fig-01のCLピーク温度を横軸 ($1000/T$) と縦軸を昇温速度 (対数) でプロットすればピーク付近の ΔE が求められます。あるいはOITのようにピーク開始温度のonset値と昇温速度の対数でプロットすれば反応初期の ΔE が求まることになります。

自由モデルのFreedman法はすべての反応率における ΔE が算出されます。

AKTS/Thermokineticsは反応式を想定しないフリーモデルにより活性化エネルギー ΔE (青色線) と前指数因子 (橙色線) を算出します。反応初期の ΔE が大きく、その後 ΔE が減衰し、単純反応ではないことが推定できます。



AKTS/ThermokineticsのPrediction (予測) 機能によりさまざまな温度環境で劣化反応がどのように進行するかをシミュレーションします。

温度環境条件は希望の温度条件ファイルによりカスタマイズすることができます。ポリマー材料で生産された部品が実際に使用される温度環境での劣化をシミュレーションすることができます。

Fig-06は測定サンプル (天然ゴム) をラスベガス,香港,チューリッヒ,カルガリー,の気候温度に晒した場合に反応収集率の変化をシミュレーションしたものです。暑い気候のラスベガスでは1年未満で100%の反応を起こしています。一方、低温気候のカルガリーでは10年経過してから急速に反応が100%に達することがわかります。このように温度が低ければ誘導時間が長くなることを示しています。

昇温測定データから反応速度論解析をする場合、3~5種類の異なる昇温測定データが必要です。DSCの昇温速度は通常0.5~8.0K/minですが、CL測定の場合は、さらに1桁低い昇温速度になるようです。

PalMetrics

〒350-1328 埼玉県狭山市広瀬台2-16-15 さやまIC21
電話 04-2941-3090 FAX 04-2941-3095