時間－温度換算則による劣化度評価手法の汎用性の検討

真 鍋 礼 男*・石 川 正 尚*・南 博 昭*・大 塚 正 人*

Study on Generalized Evaluation Method of Thermal Oxidation Degradation of Polymers by Using Time-Temperature Superposition Principle

Manabe, Norio*/Ishikawa, Masanao*/Minami, Hiroaki*/Otuka, Masato*

The thermo-oxidative degradation of PBT molded parts has already been evaluated in relation to mileage. However, in this study we attempted to evaluate thermo-oxidative degradation in relation to the product of thermal aging temperature and ageing time by applying time-temperature superposition principle law. The following contents became apparent as a result.

- Degradation could be evaluated by considering factors related to temperature, such as the car model and installation environment of parts.
- Service life could be estimated from the relation between the thermo-oxidation degradation and mechanical properties, while improving the precision of degradation evaluation.
- The applicable temperature range, originally between 80°C and 120°C, was extended up to 180°C.
- We also tried to apply this law to materials other than PBT such as PP and PA 66. As a result, it was found that PP and PA 66 were available in the temperature ranges between 80°C and 120°C and between 120°C and 150°C respectively.
- It was therefore suggested that this law could be further developed as a general-purpose method to evaluate degradation of polymers.

Key words : PBT, PP, PA 66, Py-GC/MS, FT-IR

1. 緒 言

近年、化石燃料の枯渇問題や環境保護の観点から自動車の低燃費化が要求されている。その対策の一環として金属部品の樹脂への代替が一層進展すると予想される。そのニーズを満足する樹脂として、5大エンジニアリングプラスチックの一つであるPBT（ポリブチレンテレフタレート）が挙げられる。優れた機械的及び電気的特性を有し難燃化が容易で、耐薬品性に優れ寸法安定性が高いため、電子部品、自動車部品、精密機器など幅広く使用されている。特に国内では、リレー、ECU（エレクトロニックコントロールユニット）ケース、ワイヤーハーネスなどに使用さ

れ、国内需要の約56%を占めている¹⁾。それに伴い市場で長期間樹脂製部品が光、熱、湿度などに晒される機会が多くなる。中でも熱に晒される場合、実用的な温度での熱酸化劣化度や寿命の推定は重要である。アレニウス則を適用した寿命推定法として、ULB 746 B²⁾やJIS K 7226³⁾が規定されている。前者は機械的物性値が10万時間で半減する温度を求める手法である。後者は比較的高温で短時間の促進試験を行い、寿命時間に相当する実用温度（温度指標）を求める方法である。いずれも寿命と温度の関係を求める手法であり、経年車より採取した部品の熱酸化劣化度を評価することは難しい。

PBTの熱劣化の評価に関する報告例としてGC/MS（ガスクロマトグラフ/質量分析装置）、TG（熱重量測定装置）を用いた熱分解^{4)~6)}、加水分解^{7),8)}及び熱酸化劣化^{9)~17)}が挙げられるが、分析的手法を用いた例は非常に少ない^{14)~17)}。Giannoni¹¹⁾は、長期熱エージング試験法と分析的方法（等温TG法による最大酸化時間）を比較した所、温度指数が低温では一致したが、高温では一致しなかったと報告している。斉藤ら¹⁴⁾はPBTの初期劣化をIR（赤外分光光度計）やTGで観測する難しさを報じている。最近、岡島ら¹⁵⁾は

* 住友電装(株) 開発実験部
鈴鹿市三日市町字中の池 1820 (〒513-8631)
Experiment & Evaluation Department, Sumitomo Wiring Systems Co., Ltd.
1820, Nakanoike, Mikkaichi-cho, Suzuka-city, Mie 513-8631, Japan
norio-manabe@gate.sws.co.jp
2013.8.19 受理

X線吸収端微細構造分光法を用いて紫外線照射したPBTの薄膜に酸無水物の形成を確認している。この様にいずれの方法も熱酸化劣化度を定量化するには不適切と思われる。

嘗て、筆者ら¹⁶⁾は反応熱分解GC/MS法を用いて熱酸化劣化でPBTに形成した酸無水物と試薬との反応で生成するメチル4-メトキシブチレート(MMB)量を劣化度の指標とすることを提案した。さらに、このMMB量と時間-温度換算則を適用した基準温度100℃における熱エージング時間との相関関係は、走行距離とMMB量とのそれよりも優れていると報告している¹⁷⁾。

本研究ではさらに検討を重ね、MMB量をDSC(示差走査型熱量計)で求めた任意の熱エージング温度と熱エージング時間の積で評価する手法並びに本法の他の樹脂への適用可能性について報告する。

2. 実験方法

2.1 試料作製

1) PBT 試料

市販のウインテックポリマー株式会社製PBT(PMMA換算平均分子量21,800)を用いて、射出成形機で量産されたコネクタを初期試料とした。

①ベンチ試験用PBTコネクタ：既報¹⁷⁾では恒温槽を用いて80℃、100℃、120℃で、今回、新たに140℃×8000時間、160℃×1500時間、180℃×300時間で所要時間熱エージングを行った試料を作製した。

②市場回収品：北アメリカで走行していた経年車のエンジンの特定箇所から、1台当たり1個ずつ計10個のコネクタを採取した(例a)。さらに、様々な地域で走行していた経年車34台の不特定箇所から計81個のコネクタを採取した(例b)。

③車の運転状態を想定して、温度と時間を変えた場合の熱エージング温度を推定するための試料を恒温槽を用いて作製した。下記の矢印の左側の温度と時間で熱エージング後、即右側の温度と時間で熱エージングを行った。

例a. 84℃×1時間→75℃×1時間 b. 84℃×1時間→60℃×24時間 c. 84℃×24時間→60℃×1時間

2) ポリプロピレン(PP) 試料

住友化学製AH585(難燃剤非含有)、プライムポリマー社製C606-W-B(難燃剤含有)、住友化学製NP361B(難燃剤含有)を用いて射出成形したプロテクターを初期試料とした。

①ベンチ試験用；恒温槽を用いて80℃と100℃は9000時間、120℃は3000時間、熱エージングを行った。

②熱エージング温度測定用試料；恒温槽を用いて40～160℃まで10℃間隔で温度を変え、各温度毎に24時間一定で熱エージングを行った。

3) ポリアミド-66(PA66) 試料

東レ製CM3006(PMMA換算平均分子量53,600)を用いて射出成形した結束バンドを初期試料とした。

①ベンチ試験用；100℃と120℃は7000時間、150℃は1000時間、恒温槽を用いて熱エージングを行った。

②熱エージング温度測定用試料；恒温槽を用いて60～210℃まで10℃間隔で温度を変え、各温度毎に24時間一定で熱エージングを行った。これを「そのままの試料」と

した。PA66は通常数wt%吸湿しているため、熱エージング後、故意に吸湿(25℃×80%RH×60h)させた後に、シリカゲル入り真空乾燥装置で25℃×2日間乾燥させた。これを「吸湿試料」とした。

2.2 測定

2.2.1 反応熱分解GC/MS法によるMMBの定量

2.1で作製したPBT試料の内、ベンチ試験用及び市場回収品について次の様な測定をおこなった。図1(a)コネクタの雄、雌のフード部、(b)にその嵌合状態、(c)にロック部の拡大図を示す。ロック部とは凹凸を付けた形状部でコネクタが抜けないように保持する機能を指す。筆者らの既報¹⁶⁾に準じ、この表面よりクライオミクロトーム(Microme社、HM-550)でサンプリングを行い、その内の約0.1mgを精秤して測定に供した。熱酸化劣化によりPBTに形成された酸無水物を水酸化テトラメチルアンモニウム(TMAH)を用いた反応熱分解GC/MS法によりMMB量を求めた。MMB量の単位は測定値を試料重量で除してwt%で表した。

2.2.2 DSC 測定

2.1で作製した試料の内、ベンチ試験用以外の試料について所定部位より約5mgサンプリングし、既報¹⁸⁾に準じた手法で、Perkin Elmer社製のDSC-7を用いて熱エージング温度を測定した。

2.2.3 ロック強度の測定

ロック部の引張り試験を行い、ロックが破損した時点

Fig.1 PBT connector and the measurement method of lock strength.

(a) : female and male connector ; (b) : assembled connector ; (c) : detail schema of dotted line in (b)

Fig.2 Flowchart for estimation method of thermal aging time

ロック強度とする。引張り試験機は島津製作所製（オートグラフ AGS-100 A）を用い、引張り速度はカーメカ規格に準拠し 200 mmmin^{-1} で行った。試料は 2.1 で作製した 140°C 、 160°C 、 180°C でベンチ試験用に作製した試料 PBT 製コネクタを用いた。

2.2.4 SEC（サイズ排除クロマトグラフ）による PBT の分子量測定

2.1 で 140°C 、 160°C 、 180°C でベンチ試験用に作製した試料の数平均分子量 M_n を測定した。SEC 装置は東ソー株式会社製、カラムは Polymer Labo 社製の HFIPgel を 2 本接続し、移動相はトリフルオロ酢酸ナトリウム 5 mmol l^{-1} 含有のヘキサフルオロイソプロパノール、RI（屈折率）検出器、標準試料は PMMA を用いた。

2.2.5 赤外分光（IR）測定

2.1 で作製した PP 及び PA 66 については、ベンチ試験用の試料を Nicolet 社製 FT-IR（Prostage 460 の顕微 ATR 法（ATR プリズム：Ge）を用いて表面分析を行った。なお、PP については酸化防止剤などの添加剤の吸収を除去するために、試料を熱アセトンで 4 時間抽出後、 $60^\circ\text{C} \times 6$ 時間真空乾燥し IR 測定を行った。劣化により生じたカルボニル基の吸収ピークを波形分離して得られた過酸化物のピーク 1715 cm^{-1} と基準ピーク 1460 cm^{-1} の吸光度の比を求め定量に用いた。PA 66 については、基準ピーク N-H の 3300 cm^{-1} の吸光度に対する劣化により生じたカルボニル基 1710 cm^{-1} の吸光度の比を求め定量に用いた。

3. 結果及び考察

3.1 熱エージング温度より求めた熱エージング時間の推定方法

3.1.1 時間-温度換算則の適用

本法則は高分子物質の緩和弾性率の温度と時間依存性について、NBS 配布のポリイソブチレン標準試料を用い、トボルスキーら¹⁹⁾が見出した法則である。各温度に対する特性値の曲線を横軸の時間軸に平行に移動（この時の移動量を移動因子という）して重ねると一本の曲線上にのり、これをマスターカーブと呼ぶ。この様に温度の違いを測定時間のスケールの長短によって補正すれば、温度と時間が互いに等価と考えることができる法則である。我々は劣化を化学的構造の変化、即ち酸素と化学反応した樹脂の変質²⁰⁾としてとらえ、アレニウス型の時間-温度換算則に適用した。その評価方法のフローチャートを図 2 に示す。

Fig.3 (a) Relationship between thermal ageing time and amount of MMB for bench test. (b) Master curve based on a reference temperature of 100°C superposed by means of a horizontal shift along the time axis. Thermal ageing temperature $\triangle$: 80°C ; $\blacklozenge$: 100°C ; $\square$: 120°C

図 3(a)に 80°C 、 100°C 、 120°C でのベンチ試験で得られたグラフを、図 3(b)に 100°C に重なる様に時間軸に沿って平行に移動した結果を示す。これより 100°C を基準とする一本のマスターカーブが得られた。よって、時間-温度換算則の適用が可能であることが確認できた。このマスターカーブの MMB 量(Y)と基準温度 100°C における熱エージング時間(t_{100})とは、相関係数が 0.893 で以下の様な関係式(1)で表すことができた。

$$Y = 3.07 \times 10^{-8} (\log t_{100})^{9.76} \quad (1)$$

次にアレニウス式より 100°C を基準温度とした場合の移動因子 (a_T) と任意の温度, 即ち熱エージング温度 (T_{th}) との関係式(2)が得られる.

$$\log(a_T) = -0.83(1/T_{th}) \times 10^3 + 2.24 \quad (2)$$

経年車より採取したコネクタについて求めた MMB 量及び熱エージング温度 T_{th} を各々式(1)及び式(2)に代入し t_{100} 及び a_T が得られる¹⁷⁾.

最後に, (3)式より熱エージング温度における換算時間 (t_{th}), 即ち熱エージング時間を求めることができる.

$$t_{th} = t_{100}/a_T \quad (3)$$

3.2 熱エージング温度と熱エージング時間の積による熱酸化劣化度の推定法

3.2.1 熱エージング温度の解釈

既報¹⁸⁾では温度或いは時間を固定した場合の熱エージング温度を DSC により求めた. しかし, 実車では車の走行状態により温度は変動しているので, それを反映した熱エージング温度 T_{th} の推定の可能性について検討した.

2.1 の 1) の③で作製した試料を用いて, 測定した結果を図 4 に示す. 温度が異なった場合, 同一エージング時間なら低温側を, エージング時間が異なった場合, 長時間の温度を検出していることより, 実車走行の状態がある程度反映されていることが分かった.

Table 1 Car model, mileage, amount of MMB, T_{th} , t_{100} , and t_{th} on connectors taken from the used cars

No.	1	2	3	4	5
Car model	A	A	A	A	A
Mileage/ $\times 10^4\text{km}$	4.6	3.4	1.9	4.7	17.2
Amount of MMB/ $\times 10^{-2}\text{wt}\%$	0.71	0.47	0.31	0.60	1.64
$T_{th}/^{\circ}\text{C}$	84	86	83	84	84
t_{100}/h	3,500	2,500	1,800	3,000	7,300
t_{th}/h	4,200	2,900	2,200	3,700	8,800

No.	6	7	8	9	10
Car model	B	B	C	C	C
Mileage/ $\times 10^4\text{km}$	9.6	16.0	5.9	31.7	6.8
Amount of MMB/ $\times 10^{-2}\text{wt}\%$	0.72	1.21	0.69	2.51	0.71
$T_{th}/^{\circ}\text{C}$	76	76	90	113	92
t_{100}/h	3,500	5,500	3,400	10,800	3,500
t_{th}/h	4,900	7,700	3,800	8,800	3,800

Car model A : Popular car (3000 cc) ; B : Small popular Car (1500 cc) ; C : Luxury car (4000 cc)

T_{th} : Thermal ageing temperature

t_{100} : Thermal ageing time at 100°C

t_{th} : Thermal ageing time at thermal ageing temperature

Fig.4 Measurement method of thermal ageing temperature by DSC when the thermal ageing conditions (temperature, time) change.

3.2.2 市場回収品（例 a）への適用例

表 1 に車種、走行距離、MMB 量、熱エージング温度 T_{th} 、熱エージング時間 t_{th} を示す。熱エージング温度は排気量 3000 cc 程度の一般大衆車 A が 83~86℃、1500 cc 程度の小型大衆車 B が 76℃、4000 cc 程度の高級車 C が 90~113℃ であった。走行地域が北アメリカで且つ試料採取部位がエンジンと固定されているため車種間の熱エージング温度の相異がよく反映されていることが分かる。また、走行距離と熱エージング時間の関係から算出される平均速度が、十数 kmh^{-1} から約 30 kmh^{-1} であった。運転者の使用環境、例えば田舎と都会で渋滞など交通事情が異なるが、想定される平均速度であり、ある程度現実的な熱エージング時間を反映していると考えられる。

1) 従来法の走行距離による評価

走行距離 (X) と MMB 量 (Y) の関係を図 5(a) に示す。相関係数が 0.968 の直線関係が得られ、以下の様な関係式で表せた。

$$Y = 7.15 \times 10^{-8}(X) + 0.0023 \quad (4)$$

Fig. 5 (a) Relationship between mileage and amount of MMB on connectors taken from the used cars (Example a). (b) Relationship between $T_{th} \times t_{th}$ and amount of MMB on connectors taken from the used cars (Example a).
 ■ : A Popular car (3000 cc) ; ○ : B Small popular car (1500 cc) ; ▲ : C Luxury car (4000 cc)

特に同一車種 A (No. 1 から No. 5) 間では両者の相関関係が良いことが分かる。しかし、直線から少しはずれる例が 2 つある。例 1 として、車種 A の No. 5 と車種 B の No. 7 の場合で、走行距離は約 16~17 万 km とほぼ同じにも関わらず MMB 量が 0.0164 wt% と 0.0121 wt% で約 3 割も大きな差がある。例 2 として、車種 B の No. 6 と車種 C の No. 8 の場合で、MMB 量が共に約 0.007 wt% 前後でほぼ同じにも関わらず走行距離は 9.6 万 km と 5.9 万 km で約 6 割も異なる。これらに共通していることは車種が異なること、即ち熱エージング温度が異なるにも関わらず、温度因子が反映されていないことが原因と推定された。

2) 熱エージング温度 T_{th} と熱エージング時間 t_{th} の積による評価法

図 5(b) に熱エージング温度 T_{th} と熱エージング時間 t_{th} の積と MMB 量との関係を示す。走行距離の場合と比べて良い相関関係 (0.991) が得られ、且つ上述の 2 例の問題が解消されていることが分かった。

例 1 の場合、No. 5 の熱エージング温度が 84℃ で No. 7 の 76℃ より 8℃ 高く、且つ t_{th} が 8800 時間と 7700 時間

Fig. 6 (a) Relationship between mileage and amount of MMB on connectors taken from the used cars (Example b). (b) Relationship between $T_{th} \times t_{th}$ and amount of MMB on connectors taken from the used cars (Example b).
 ■ : A Popular car (3000 cc) ; ○ : B Small popular car (1500 cc) ; ▲ : C Luxury car (4000 cc)
 The dashed circle : 16 connectors of about 650,000 km mileage

で1100時間長く走行したことになる。従って、その積で効いてくるので図5(b)中の矢印で示す様に、No.5の方が熱酸化劣化が進行していることになる。例2の場合、熱エージング温度はNo.6が76℃とNo.8の90℃より14℃も低

Fig.7 Relationship between amount of MMB and lock strength, and residual rate for Mn in accelerated thermal ageing.
○ : Lock strength ; ■ : Residual rate for Mn

Fig.8 (a)Relationship between thermal ageing time and amount of MMB on connectors for bench test. (b)Master curve based on a reference temperature of 100°C superposed by means of a horizontal shift along the time axis.
Thermal ageing temperature △ : 80℃ ; ◆ : 100℃ ; □ : 120℃ ; ▲ : 140℃ ; ◇ : 160℃ ; ■ : 180℃

いが、 t_{th} はNo.6が4900時間でNo.8の3800時間より1100時間多い。従って、その積で整理すると図5(b)中の矢印で示す様に、No.6の方の熱酸化劣化の進行が少ないということになる。以上のことより、従来の走行距離で評価する方法に比べ、時間-温度換算則を用いた本法の場合、車種及び部品の設置環境が異なっても温度因子が時間因子に反映されるため、熱酸化劣化度がよりの確に評価できると言える。

3.2.3 市場回収品(例b)への適用例

図6(a)に走行距離とMMB量との関係を示すが、相関係数が0.892と低下した。これは、主に破線で示した走行距離約65万kmの16個の試料のMMB量が走行距離では分離できなかったためであり、縦長の団子状にプロットされていることから分かる。本法(熱エージング温度 T_{th} と熱エージング時間 t_{th} の積)による結果を図6(b)に示す。上述の16個それぞれについて温度因子が時間因子に反映されるために分離でき、直線性が良くなり相関係数が0.997と高く、従来の走行距離による評価手法より優れて

Fig.9 DSC heating curves and those differential DSC curves for PP samples with various thermal ageing. Samples were annealed at 60, 80, 100, and 130°C for 24 h

Fig.10 Relationship between thermal ageing temperature and peak on-set temperature

いることが分かる。

3.3 ロック強度と MMB 量の関係

既報¹⁷⁾では 100℃×約 8000 時間熱エージングした試料の MMB 量が 0.02 wt% に達すると、機械的強度が脆化し始める変化点と推定された。今回 140℃～180℃ で熱エージングした試料を用いて、ロック強度及び数平均分子量(Mn)の保持率を MMB 量に対して整理すると図 7 のようになった。ロック強度が半減する時点の Mn の保持率は約 70% で、その両者の交点を下ろすと MMB 量 0.04 wt% に相当する。また、図 7 の走行距離約 65 万 km のコネクターは MMB 量が 0.04 wt% 以上で脆性破壊が必ず生じている。よって、脆性破壊は MMB 量が 0.02 wt% を越えると危険性が増し、0.04 wt% に近づくとより危険性が高まり、0.04 wt% を越えると筆致となることが明らかになった。

3.4 適用温度の拡大

以上の様に本手法は熱酸化劣化度を評価する上で有効で

Fig. 11 DSC heating curves and those differential DSC curves for PA 66 as-received samples with various thermal ageing. Samples were annealed at 60, 80, 140 and 180℃ for 24 h

Fig. 12 DSC heating curves and those differential DSC curves for PA 66 samples moistured after various thermal ageing. Samples which were annealed at 60, 80, 140, and 180℃ for 24 h were moistured (25℃×80% RH×6 h) → the dehumidification ([vacuum drying with silica gel] 25℃×for 2 days)

あるので、既報¹⁷⁾の適用温度範囲 80℃～120℃ を拡大することを検討した。2.1 の 1) の①で作製した 140℃, 160℃, 180℃ で熱エージングしたベンチ試験用試料について、MMB 量の経時変化を図 8(a)に、100℃ の基準温度に対して時間軸に沿ってシフトさせた結果を図 8(b)に示す。一本のマスターカーブが相関係数よく (0.965) 得られた。これより、この温度範囲にも時間-温度換算則が成立することが分かったので、最終的に 80℃～180℃ の広い温度範囲で成立することが明らかとなった。

4.1 PBT 以外の樹脂材料(PP, PA 66)への適用の検討

4.1.1 DSC による熱エージング温度の測定

①PP 材料；2.1 の 2) で作製した熱エージング温度測定用試料の DSC チャートの例を図 9 に示す。また、熱エージング温度と吸熱ピークの立ち上がり温度との関係を図 10 に示す。PBT と同様¹⁸⁾に、微分 DSC 曲線の立ち上がり温度が熱エージング温度を示すことが分かった。

②PA 66 材料；2.1 の 3) で作製した熱エージング温度測定用「そのままの試料」の DSC チャートの例を図 11 に示す。「吸湿試料」の DSC チャートの例を図 12 に示す。また、熱エージング温度と吸熱ピークの立ち上がり温度との関係を図 13 に示す。この様に試料が吸湿していた場合でも乾燥させることにより、PBT と同様¹⁸⁾に微分 DSC 曲線の立ち上がり温度が熱エージング温度を示すことが分かった。

4.1.2 FT-IR による測定

①PP 試料；図 14 に難燃材の含有していない AH 585 のベンチ試験用試料の測定結果を示す。左の図では 1715 cm⁻¹ に一個の吸収しか認められないが、波形分離した右図では過酸化物を示す 1715 cm⁻¹ を中心にその前後に種々の酸化劣化物の吸収が認められる。そこで、1460 cm⁻¹ の吸光度に対する過酸化物の吸光度 1715 cm⁻¹ の比の経時変化のデータを求めた。80℃ と 120℃ のグラフを 100℃ の基準温度に対して時間軸に沿ってシフトさせると図 15(a)の様に相関

Fig. 13 Relationship between thermal ageing temperature and peak on-set temperature.

◆：Thermal ageing 24 h；□：Thermal ageing 24 h→moisture absorption (25℃×80% RH×6 h)→the dehumidification (vacuum drying with silica gel] 25℃×2 days)

Fig. 14 FT-IR spectrums before and after waveform separation for PP thermal ageing samples at 100°C for 0~7000 h

Fig. 15 Relationship between thermal ageing time and ratio of absorbance at 1715 cm^{-1} and 1460 cm^{-1} on PP samples after waveform separation for bench test. Master curve based on a reference temperature of 100°C superposed by means of a horizontal shift along the time axis.
(a) : AH585 ; (b) : C606-W-B ; (c) : NP361B
Thermal ageing temperature $\triangle$: 80°C ; $\blacklozenge$: 100°C ; $\square$: 120°C

Fig. 16 Relationship between thermal ageing time and ratio of absorbance at 1710 cm^{-1} and 3300 cm^{-1} on PA 66 samples for bench test. Master curve based on a reference temperature of 120°C superposed by means of a horizontal shift along the time axis.
Thermal ageing temperature $\blacklozenge$: 100°C ; $\square$: 120°C ; $\bullet$: 150°C

係数 0.912 のマスターカーブが得られた。難燃材を含有する他の 2 種類の PP についても図 15(b), (c) に示す様に相関係数が 0.9 以上のマスターカーブが得られた。これより $80^\circ\text{C} \sim 120^\circ\text{C}$ の温度範囲において、材料組成に関係なく時間-温度換算則が成立することが分かった。

②PA 66 試料；図 16 の上の図に 3300 cm^{-1} の N-H 基の

吸光度に対するカルボニル基 1710 cm^{-1} の吸光度の比の経時変化を示す。図 16 の下の図に 120°C の基準温度対して時間軸に沿ってシフトさせて得られた相関係数 0.977 のマスターカーブを示す。PA 66 についても時間-温度換算則が成立する可能性が高いが、 100°C と 120°C の熱エージング時間が 7000 時間と少ないため、今後継続試験による確認が必要と思われる。

4. 結 言

従来、車の樹脂成形部品の熱酸化劣化度を走行距離との関係で評価していたが、温度因子が考慮されていなかったため、走行距離が同程度の場合の劣化度が明確にできなかった。そこで、既報¹⁷⁾に検討を重ねた結果、DSC で求めた熱エージング温度は実車の走行時の温度をある程度反映していることが分かったので、MMB 量を熱エージング温度と熱エージング時間の積で評価することを試みた。

それにより、以下のような事が明らかとなった。

- ・車種及び部品の設置環境の温度因子が時間因子に反映されるため、熱酸化劣化度がより実用的で且つ的確に評価できる様になったと言える。

- ・適用温度範囲も従来、 80°C から 120°C であったが、 180°C まで拡張が可能となった。

本法を PBT 以外の PP や PA 66 へ適用することを試みた。

- ・赤外分光法を用いたカルボニル基の吸光度を劣化度の指標とすることによって、PP は $80^{\circ}\text{C}\sim 120^{\circ}\text{C}$ 、PA 66 は $120^{\circ}\text{C}\sim 150^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で適用可能なことが分かった。

よって、この手法が樹脂全般にわたる劣化度の汎用的手法として成立することが示唆された。

参 考 文 献

- 1) 宇野智幸：プラスチックス, **60**(1), 65(2009)
- 2) UL 746 B, *Polymeric Materials-Long Term Property Evaluations* (1981)
- 3) JIS K 7226, 長期熱曝露後の時間-温度限界の求め方 (1998)
- 4) Montaudo, G.: *Polym. Degradation Stab.*, **43**(1), 13 (1993)
- 5) Dobkowski, Z. and Runnik, E. J.: *J. Thermal. Anal. Calorim.*, **48**(61), 393(1997)
- 6) 土屋敏明, 越塚朋和, 大川朋寛, 武田邦彦: シュミレーション, **22**(2), 123(2003)
- 7) Kellehfer, P. G., Bebbington, G. H., Falcone, D. R., Tyrann, R. J. and Wentz, R. P.: *Tech. Conf. Soc. Plast. Eng.*, 37 th, 527(1979)
- 8) 真鍋礼男, 豊田毅, 川村健一, 水野孝之: 日本化学会誌, 558(1998)
- 9) 佐藤俊二: 機械設計, **45**(6), 30(2001)
- 10) Lin, H. F., Lin, Y. C., Fann, D. M., Hsiao, J. M. and Lu, S. C.: *Soc. Plast. Eng. Annu. Tech. Conf.*, 50 th(1), 1558 (1992)
- 11) Giannoni, S.: *J. Mater. Res.*, **18**(6), 1342(2003)
- 12) Lebok, F. J.: *Werkstofftech.*, **18**(1), 15(1987)
- 13) Kaufmann, W.: *Kunst. GerPlast.*, **72**(8), 11(1982)
- 14) 斉藤憲洋, 伊東健, 藤澤健: 長野県工業技術総合センター研究報告, **2**, 54(2007)
- 15) 岡島敏浩, 原一広, 山本雅人, 関一彦: 分析化学, **59**(6), 477(2010)
- 16) Manabe, N. and Yokota, Y.: *Polym. Degrad. Stab.*, **69**, 183(2000)
- 17) 真鍋礼男, 南博昭, 石川正尚, 大塚正人, 中村篤: 分析化学, **60**(3), 275(2011)
- 18) 真鍋礼男, 南博昭, 石川正尚, 吉田博久: 高分子論文集, **67**(9), 211(2010)
- 19) Tobolsky, A. V. and Andrews, R. D.: *J. Chem. Phys.*, **11**, 125(1943)
- 20) Rivaton, A.: *Angew. Makromol. Chem.*, **216**, 155(1994)