

# 高分子材料の耐熱性 評価へのTGの応用

## Application of Thermogravimetry to Appraisal of Polymeric Materials

長田 慶子\*

### 1. はじめに

電気・電子機器の軽薄短小、高機能化をめざし種々の高分子材料が加速的に開発されている。材料の開発に際してはその特性の評価が重要であり、より多くの材料を短時間に評価できる手法の確立が望まれている。

熱分析は短時間に広い温度範囲を把握できるという特長をもち、古くから熱分析データに反応速度論を適用して反応の活性化エネルギー  $\Delta E$  を求め、このパラメータを用いて評価を行う方法が研究されてきた。しかしこれらの測定では微小変化を追うため、電気ノイズや振動ノイズがデータ処理に影響し、信頼性の高い値が得られないという問題があった<sup>1)</sup>。長時間の反応予測を行う場合にはこのパラメータ  $\Delta E$  のバラツキは誤差を拡大し、予測を困難にする。また高分子材料のように複雑な熱分解機構をもつ材料に対しては、予測に用いる理論式の取り扱いが問題となる。

そこでデータ処理法の検討、分解機構の検討を行い、高信頼性  $\Delta E$  算出可能で、高分子材料の分解反応予測可能な解析法 (Best-Fitting 法と名付けた) を検討した<sup>2),3)</sup>。またこの方法を利用して、高分子材料の熱分解反応解析、耐熱性の比較<sup>4),5)</sup>、長時間の反応予測<sup>6)</sup> などを行った。ここでは Best-Fitting 法の概要とその応用の一部を紹介する。

### 2. Best-Fitting 法の概要

反応速度式と Arrhenius 式を用いて、 $n$  次反応について次式が導かれる。

$$dx/dt = A \exp(-\Delta E/RT) (1-x)^n \quad (1)$$

ここで  $x$  は反応率、 $t$  は時間、 $A$  は頻度因子、 $\Delta E$  は活性化エネルギー、 $R$  はガス定数、 $T$  は絶対温度を表わす。定速で昇温させる時、式(1)は昇温速度  $\phi$  を用いて温度

$T$  の関数に変換することができる。すなわち、

$$(dx/dT)\phi = A \exp(-\Delta E/RT) (1-x)^n \quad (2)$$

式(2)において、 $T = T_i$  および  $T = T_{i+1}$  のときの2つの式を導き、その比をとると、

$$\left(\frac{dx}{dT}\right)_{T=T_{i+1}} = \exp\left(-\frac{\Delta E}{R}\left(\frac{1}{T_{i+1}} - \frac{1}{T_i}\right)\right) \left(\frac{1-x_{i+1}}{1-x_i}\right)^n \left(\frac{dx}{dT}\right)_{T=T_i} \quad (3)$$

ここで  $x_i, x_{i+1}$  はそれぞれ  $T = T_i, T = T_{i+1}$  の時の  $x$  の値であり、 $A, \phi$  は比をとることによって消去される。

TG 曲線から得られる材料特性の変化率を  $f(x)$  と表わすと単なる  $n$  次反応では、

$$f(x) \propto x \quad (4)$$

高分子主鎖の無秩序解裂反応では、ある反応率まで達したところで重量変化が観測されるとして、Shimha と Wall によって次式<sup>7)</sup>が導かれている。

$$f(x) \propto (1-x)^{L-1} (1 + (L-1)x) \quad (5)$$

ここで  $L$  は揮発しないで残りうる最小分子の繰返し単位数を表わす。

式(3)の左辺は反応率の1次微分を表わす。従って、測定データから式(4)あるいは式(5)を用いて反応率を求め、式(3)に求めた反応率と任意の  $n, \Delta E$  を与えることにより、熱重量微分 (DTG) 曲線を算出することができ、さらに TG 曲線を得ることができる。この時算出した理論曲線を測定データに fitting させれば活性化エネルギーを求めることができる。Fig. 1 にその fitting プロセスの例を示す。この場合  $\Delta E$  値は 20~25 kcal/mol 間にあることがわかる。計算間隔を小さくすればさらに精度の良い値が得られる。

この方法は従来のプロット法<sup>1)</sup>と異なり、ノイズの影響を受けないため、再現性良く信頼性の高い  $\Delta E$  を求

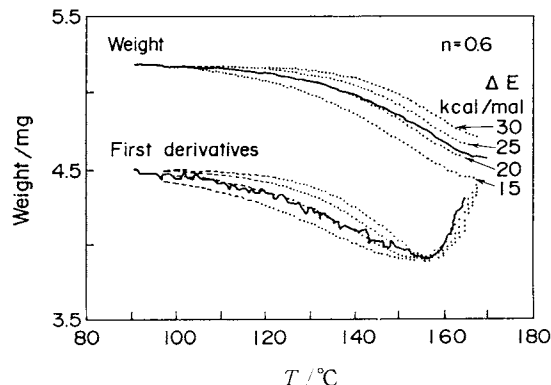


Fig. 1 TG and DTG curves: (—) Measured curves; (---) Estimated curves.

\* 三菱電機㈱生産技術研究所：尼崎市塚口本町 8-1-1  
〒661

めることができ<sup>8)</sup>、定温の反応予測を行う時の誤差を大幅に小さくすることができる。

### 3. 高分子材料への応用

一般に高分子材料は、たとえその構造が簡単であっても複雑な熱分解機構をもつものが多い。また、Best-Fitting法は非定温法であるため、定温法との相関性が重要となる。そこで数種の高分子材料についてその熱分解機構を考察し<sup>8)</sup>、鍵谷らが計算した定温のパラメータ、すなわち、C-C結合の解離エネルギー $D$ <sup>9)</sup>および反生長反応の活性化エネルギー $\Delta E_d$ <sup>10)</sup>との関係を調べた。Best-Fitting法により得られたパラメータ $\Delta E_t$ 値と定温法による $D$ 、 $\Delta E_d$ 値との間に良い相関性があることがFig. 2から理解される。

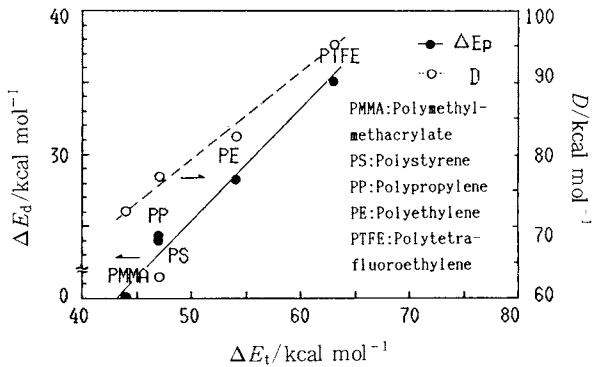


Fig. 2 Relationship between the activation energy  $\Delta E_t$  obtained by our method and the isothermal parameters:  $D$  is the C-C bond dissociation energy;  $\Delta E_d$  the activation energy of depropagation reaction.

高分子材料の熱分解反応は熱によるラジカル生成反応から始まる。従って高い $D$ 、 $\Delta E_d$ 値を示すものは耐熱性に優れているといえる。しかしこれらのパラメータを計算するためには高度の技術と時間を要する<sup>10)</sup>。これに比し、熱分析を用いたBest-Fitting法は数時間の実験で簡単に $\Delta E$ を得ることができる。そして、この $\Delta E$ はFig. 2に示すように定温法のパラメータと良い相関関係を持っているので、Best-Fitting法が高分子材料に関するにも有効な手段であることがわかる。

Fig. 3はエポキシ樹脂を変性した時の耐熱性向上の効果を調べたものである。ベースレジンとして、ビスフェノールA型エポキシ、硬化剤としてメチルテトラヒドロキシフタル酸無水物、変性樹脂としてビスマレイミドを用いた。Fig. 3において $\Delta E$ 値は変性率の増大とともに

高くなり、約20%で変性の効果が現れることがわかる。これは架橋密度が高くなるとともに、エポキシ網目とマレイミド網目が互いに絡み合った構造、すなわち Interpenetrating Networkが形成され、相間結合力の増大が起り、熱安定性が向上したためと推察された<sup>4)</sup>。

Fig. 4はポリイミドフィルムを290℃のオープンに放置し、その熱劣化度を調べたものである。 $\Delta E$ 値は一度初期値より大きくなり、それから劣化日数とともに減少していく。これは初期のフィルムに未反応部分が存在し、熱によりこれらの部分の反応が促進され、一度耐熱性が向上し、その後ラジカル生成反応が起り劣化が開始するためと考察された<sup>5)</sup>。

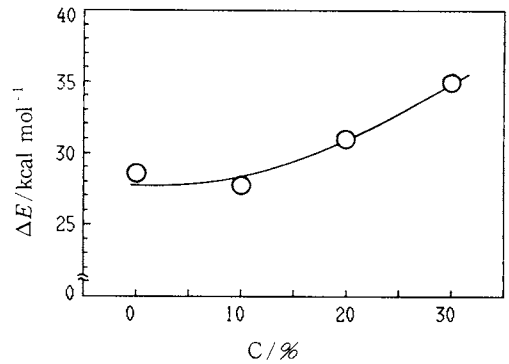


Fig. 3 Relationship between the concentration of Bismaleimide (C) and the activation energy ( $\Delta E$ ).

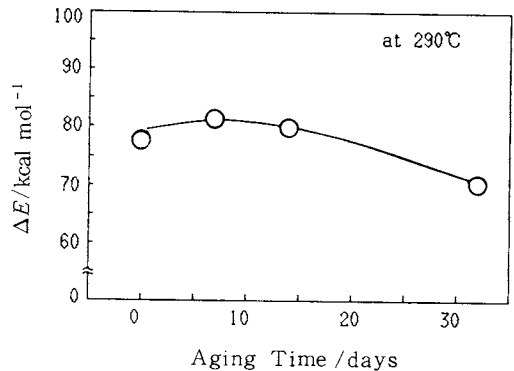


Fig. 4 Relationship between the aging time and the activation energy of Polyimide film ( $\Delta E$ ).

## 4. おわりに

以上述べたように Best-Fitting 法により、精度の良い高信頼性の  $\Delta E$  値が得られ、この方法が高分子材料の耐熱性評価に効果的であることがわかった。この研究についてはまだまだデータの蓄積を要するが、少なくとも現状でも材料のスクリーニングに利用可能である。

熱分析は熱による諸特性の変化を短時間に把握することができるという特長をもつ。この特長を活かし、今回対象とした重量特性以外にも機械的特性、電気特性、光学特性などの熱変化への幅広い応用研究が今後増々盛んに行われるであろう。

なお、本文中の 1 cal は 4.184 J である。

## 文 献

- 1) 絶縁材料耐熱性試験法調査専門委員会, 電気学会技術報告 (II部) No 134 (1982).
- 2) K. Nagata, T. Watanabe, F. Miyamoto, K. Ki-

mura and H. Nakajima, *Rep. Prog. Polym. Jpn.* **28**, 265 (1985).

- 3) K. Nagata, F. Miyamoto, T. Watanabe and Y. Shibuya, *Rep. Prog. Polym. Jpn.* **30**, 241 (1987).
- 4) 長田慶子, 宮本文行, 渡辺忠勝, 渋谷義一, 第21回熱測定討論会講演要旨集, 4 (1985).
- 5) 長田慶子, 渡辺忠勝, 渋谷義一, 第20回熱測定討論会講演要旨集, 84 (1984).
- 6) 長田慶子, 宮本文行, 渡辺忠勝, 渋谷義一, 第23回熱測定討論会講演要旨集, 198 (1987).
- 7) R. Simha and L. A. Wall, *J. Phys. Chem.* **56**, 707 (1952).
- 8) 長田慶子, 渡辺忠勝, 宮本文行, 中島博行, 電気化学研究会資料, EIM-85-25.
- 9) 三田達, “高分子の熱分解と耐熱性”(神戸博太郎編), 培風館 (1974) p. 217.
- 10) 鍵谷勤, “高分子の熱分解と耐熱性”(神戸博太郎編), 培風館 (1974) p. 363.

# 炭素材料実験技術(I)

編集：炭素材料学会

発行：科学技術社

体裁：B5版 160頁

定価：2,000円

炭素材料学会では、下記内容の「炭素材料実験技術(I)」を編集発行いたしました。ご購入ご希望の方はハガキに送付先、部数をご記入のうえ下記申込先へ代金相添えご送付下さい。

《目次》	
序	大谷杉郎
1. 偏光顕微鏡	山田泰弘
2. 電子顕微鏡	赤堀 宏
3. 高分解能電子顕微鏡の原理 とその炭素材料への応用	菟田 夜
4. 黒鉛材料の微構造観察	木村脩七
5. X線回折	稲垣道夫
6. X線測定法	稲垣道夫
7. X線光電子分光	池本 勲・黒田晴雄
8. ラマン分光	中溝 実
9. 直流微電圧	菱山幸宥・岸 昭雄
10. 熱物性	高橋洋一
11. 機械的性質	金 順一・宮内正行
12. 黒鉛結晶の弾性	都竹卓郎
13. プラシ特性	大久保勝弘
14. 吸着	細川健次・戸田雄三
15. 炭素および炭素製品の 試験方法	石尾右哉
索引	
資料編	

## ● 申 込 先

**科学技術社** 実験技術講座係

〒113 東京都文京区湯島 1-5-31  
電話 03-815-8163 振替