

論 文

TG-DTA-FTIR 同時測定法による ポリアセタール樹脂の熱酸化分解挙動解析

斎藤幸廣*, 小林佐敏*, 西田弘一**

(受取日: 1998年7月2日, 受理日: 1998年7月13日)

The Thermo-Oxidative Degradation of Polyacetal Resin by TG-DTA-FTIR

Yukihiro Saito*, Satoshi Kobayashi* and Kouichi Nishida**

(Received July 2, 1998; Accepted July 13, 1998)

The thermo-oxidative degradation of polyacetal resins and paraformaldehyde have been studied with non-isothermal thermogravimetric method. The evolved gases by the thermo-oxidative degradation of polyacetal resins and paraformaldehyde were identified by simultaneous thermogravimetry-differential thermal analysis-Fourier transform infrared spectroscopy (TG-DTA-FTIR). The polyacetal copolymer was more stable than the homopolymer since the DTG peak temperature of the copolymer was about 28 degrees higher than the peak of homopolymer. It was found that the activation energy (ΔE) for the thermal degradation of homopolymer, the copolymer and paraformaldehyde were $121.8 \text{ kJ mol}^{-1}$, $133.7 \text{ kJ mol}^{-1}$, and 79.8 kJ mol^{-1} , respectively. The value for the paraformaldehyde gives an agreement with the binding energy of OC-H bond. It was found that the thermo-oxidative degradation of polyacetal resin was accompanied by endothermic reaction and elimination of formaldehyde. In the case of the homopolymer, the desorption of formaldehyde gases was observed at the melting point.

1. 緒 言

ポリアセタール樹脂は、高強度、高剛性に加えて耐疲労性、耐摩擦・磨耗性が優れていることから電子機器の機構部品に多く使用されている。しかし、ポリアセタール樹脂

は、その分子構造上紫外線に弱く、熱安定性が他のエンジニアリングプラスチックより劣ることが知られている¹⁾。近年、ポリアセタール樹脂の成形性や成形品の性能に重要な役割を果たす配合剤の研究・開発が進み、新しい配合剤が実用化されている²⁾。

* 松下通信工業株式会社 品質管理部 品質技術グループ, 〒224-8539 横浜市都筑区佐江戸町600番地
Quality Management Department, Matsushita Communication Ind.Co., Ltd., 600 Saedo-cho, Tsuzuki-ku,
Yokohama, Kanagawa 224-8539, Japan

** 元 松下通信工業株式会社 品質管理部 品質技術グループ

一般的に、ポリマーの成形性やリサイクルを検討する場合、ポリマーの融解現象、結晶化度、熱分解開始温度等が評価される。しかし、ポリマーの熱安定性や熱分解挙動を評価するには、さらに速度論的な解析を行い分解反応の活性化エネルギーを評価し、同時に熱分解過程で発生する分解ガスを同定し、ポリマーの分解開始機構を知る必要がある。

そこで、市販のポリアセタール樹脂のホモポリマーとコポリマーの熱安定性を評価することを目的に、示差熱天秤 (TG-DTA) を用いた昇温熱重量測定法 (Non-isothermal method) による熱酸化分解反応の速度論的解析を進め、さらに示差熱天秤とフーリエ変換赤外分光分析装置 (FTIR) を接続した TG-DTA-FTIR 同時測定法 (TG-DTA-FTIR 法) により熱分解で生成する発生ガスを同定することで熱酸化分解挙動の解析を行った³⁾。

なお、ポリオキシメチレンの分解開始機構についての文献はあるが^{4,5)}、市販のポリアセタール樹脂の熱分解反応の速度論的な解析および熱分解で生成する発生ガスの同定を基にした熱酸化分解挙動については明らかにされていない。そこで、本報告ではポリオキシメチレンの分解開始機構についての文献を参考にして、パラホルムアルデヒド試薬を標準物質に選び、市販のポリアセタール樹脂のホモポリマーとコポリマーの熱酸化分解挙動を解析した。

2. 実験

2.1 試料

市販のポリアセタール樹脂のホモポリマーとコポリマー試料としてそれぞれデュボン社製デルリン 500PNC10 およびポリプラスチック社製ジュラコン M90-44 を選択し、ダ

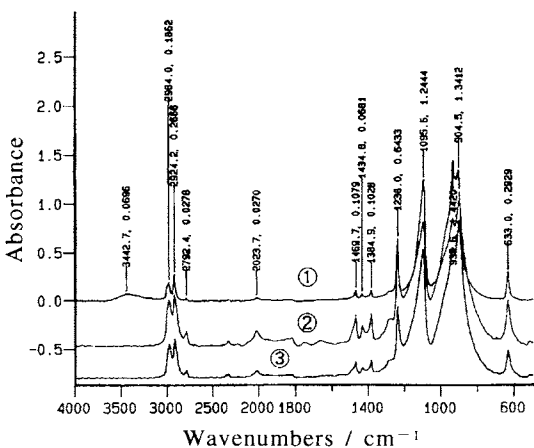


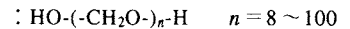
Fig.1 IR spectra of polyacetal resins and paraformaldehyde. ① Paraformaldehyde, ② Polyacetal copolymer, ③ Polyacetal homopolymer.

ンベル試験片を調製して試料とした。また、標準物質として関東化学社製パラホルムアルデヒド試薬 (Extra pure reagent) を用いた。

2.1.1 FTIR スペクトル

ポリアセタール樹脂のホモポリマーとコポリマーおよびパラホルムアルデヒドの1次構造は一般的に次のような構造式で示される。

- 1) ホモポリマーの1次構造: $X-(\text{CH}_2\text{O})_n\text{-Y}$
- 2) コポリマーの1次構造: $A-(\text{CH}_2\text{O})_n-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{-B}$
- 3) パラホルムアルデヒドの1次構造



ただし、X,Y および A,B は末端の処理により異なる。ポリアセタール樹脂のホモポリマーとコポリマーおよびパラホルムアルデヒド試薬の FTIR スペクトル (IR スペクトル) を Fig.1 に示す。これら3試料はほぼ同じ IR スペクトルを示す。しかし、パラホルムアルデヒド試薬の IR スペクトルには分子末端の水酸基に基づく幅広い特性吸収帯が 3440 cm^{-1} 付近に存在する。また、ホモポリマーの IR スペクトルには 1750 cm^{-1} 付近に $\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動に基づく吸収帯と 1640 cm^{-1} 付近にアミド I に基づく吸収帯がわずかに確認された^{6,7)}。

2.1.2 融点と融解熱

ポリアセタール樹脂の熱安定性は、そのポリマーの結晶化度と融解挙動に影響される。そこで、島津製作所製示差走査熱量計 DSC-50 によりホモポリマーとコポリマーの融解ピーク温度および融解熱量を測定した。その測定結果を Fig.2 に示す。ホモポリマーとコポリマーの融解ピーク温度

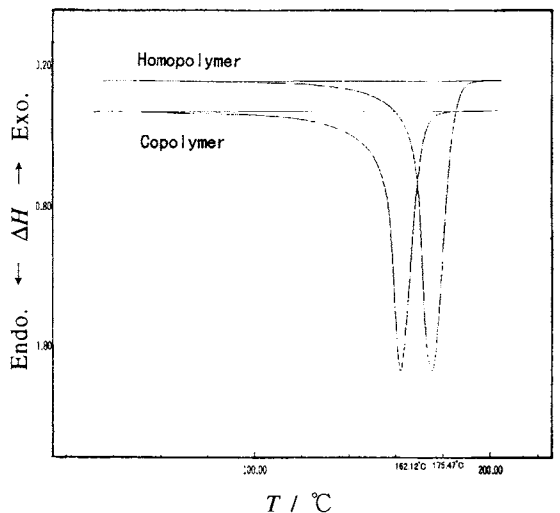


Fig.2 DSC curves of polyacetal homopolymer and copolymer.

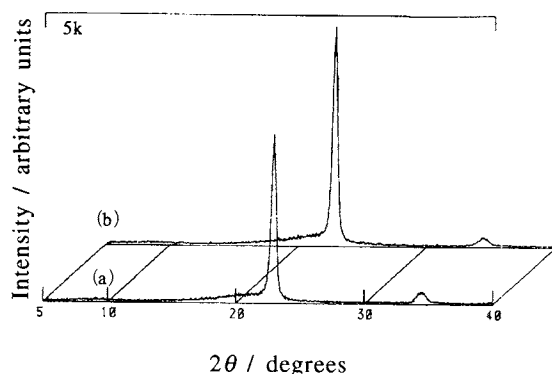


Fig.3 X-ray diffraction profiles of Polyacetal homopolymer (a) and copolymer (b).

はそれぞれ175.5℃, 162.1℃となり, ホモポリマーの融解ピーク温度がコポリマーより約13℃高い。また, ホモポリマーとコポリマーの融解熱量はそれぞれ166.7Jg⁻¹, 148.7Jg⁻¹となり, ホモポリマーの融解熱量がコポリマーより18Jg⁻¹大きい値を示した。

2.1.3 X線回折による結晶化度

ポリアセタール樹脂の融解挙動は, 結晶性に影響される。そこで, ホモポリマーとコポリマーの結晶性を確認するためにX線回折法により結晶化度を測定した。測定試料はJISダンベル試験片をそのままの状態で用い, 理学電機製X線回折装置RAD-Bシステムにより結晶化度を測定した。その解析結果をFig.3に示す。ポリアセタール樹脂のホモポリマー, コポリマーはともに2θ 22.8°の回折ピークが観測され, 強度はコポリマーの方が強く観察された。しかし, ポリアセタール樹脂の結晶化度はホモポリマーで82.0%, コポリマーで82.2%となり, その結晶化度にほとんど差が見られなかった。

2.2 試料の調整

ポリアセタール樹脂の熱酸化分解過程の反応速度論的解析と発生ガス分析を実施するに当たって, 液体窒素温度で試料の凍結粉碎を行い分析用フルイにより30~200メッシュの粉体を調製した。また, 熱分解は試料が融解してから起こるため, 粉体試料は融解時に固体から液体に相変化し, 2次凝集により比表面が変化する。そこで, 2次凝集の影響をできるだけ避けるために約5mgの粉体試料を熱分析用α-アルミナ(約70mg)に分散して用いた。

2.3 装置

TG-DTAは赤外線高速加熱炉付きのTG-DTA装置(マック・サイエンス製TG-DTA2000)を用い, FTIRとTGAインターフェースはBIO-RAD製FTS-40およびTGA/IR2を用いた。TGA/IR2インターフェースには, 加熱ガスセル,

検出器, 温度調節器が内蔵されている。熱分解ガスはTG-DTA反応管の先端から, トランスファーラインを通してTGA/IR2インターフェース内の加熱ガスセルに導入され, パージチューブからインターフェース外に放出される。

2.4 測定条件

2.4.1 TG-DTAの測定条件

TG-DTAのセラミックセル(h=5mm)に熱分析用α-アルミナ約70mgと粉体試料約5mgを入れて混合した後, 5℃min⁻¹にて室温から300℃まで赤外線高速加熱炉で昇温した。分解ガス(HCHO)と水蒸気(H₂O)との反応を考慮して分解雰囲気乾燥空気とし, パージガス流量を100mlmin⁻¹とした。また, 熱分解ガスの凝縮防止と2次分解を考慮して, TG-DTA反応管の先端部, トランスファーライン, 加熱ガスセルの加熱温度を250℃に設定した。

2.4.2 FTIRの測定条件

FTIRの検出器にMCT(Mercury Cadmium Telluride)を用い, スペクトル分解能8cm⁻¹, 時間分解能2.35sスペクトル⁻¹, 波数領域4000~700cm⁻¹, 測定時間60minで行った。また, 60min間測定した全波数領域と特定波数領域のIRスペクトルをグラム・シュミット・アルゴリズム(G/S)でプロットし全発生ガスと特定発生ガスのプロファイルとした⁸⁾。

2.5 熱酸化分解挙動の評価方法

2.5.1 TG-DTAによる解析

TG-DTAで測定した熱重量曲線(TG曲線), 微分熱重量曲線(DTG曲線), 示差熱曲線(DTA曲線)から分解開始温度と分解ピーク温度を求め, さらに重量変化と熱的变化から試料の熱酸化分解挙動を解析した。

2.5.2 TG-DTA-FTIR法による発生ガス分析

ポリアセタール樹脂の熱酸化分解に伴う発生ガスはホルムアルデヒドガスが主成分であり, 他の成分としては二酸化炭素, 水蒸気および末端処理剤と配合剤に基づく幾つかの有機ガスが考えられる。しかし, BIO-RAD-EPA気相標準スペクトル集にホルムアルデヒドのIRスペクトルが登録されていない。そこで本報告では, パラホルムアルデヒド試薬の熱分解ガスをTG-DTA-FTIR法により分析して, ホルムアルデヒドガスの基準IRスペクトルを決定した。

なお, パラホルムアルデヒド試薬の熱分解ガスをTG-DTA-MS法により分析したところ, 発生ガスは質量数28, 29, 30のMSスペクトルが確認されホルムアルデヒドガスのEPA標準MSスペクトルと一致した⁹⁾。

TG-DTA-FTIR法で求めたホルムアルデヒドガスの基準IRスペクトルと気相IRスペクトルの特性吸収帯¹⁰⁾を参考にして, 次の5つの特性波数領域(FG)を指定した。

(1) FG.3000~2800cm⁻¹の波数領域

(ホルムアルデヒドのC-H特性吸収帯)

- (2) FG.2400 ~ 2300 cm^{-1} の波数領域
(CO_2 の特性吸収帯)
- (3) FG.1800 ~ 1680 cm^{-1} の波数領域
($\text{C}=\text{O}$ の特性吸収帯)
- (4) FG.1300 ~ 1000 cm^{-1} の波数領域
($\text{C}-\text{O}-\text{C}$ の特性吸収帯)
- (5) FG.1000 ~ 900 cm^{-1} の波数領域
(オレフィンの $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 特性吸収帯)

指定した特定波数領域のIRスペクトルから作成した5種類の発生ガスプロファイルに、全波数領域における全発生ガスプロファイル (G/S) を加えてポリアセタール樹脂の熱酸化分解挙動を解析した。また、TG-DTA-FTIR法で測定した気相IRスペクトルの検索にはBIO-RAD-EPA気相IRスペクトル集 (約3500スペクトル) を用いた。さらに、測定した気相IRスペクトルは低分子に特有な吸収帯形状を示すため、吸収帯の振動数だけでなく、分子の回転スペクトルの形状を考慮して発生ガスの同定を行った。

2.5.3 昇温法による反応速度の解析

示差熱天秤を用いた熱分解過程の反応速度の解析には、等温法 (Isothermal method) と昇温法 (Non-isothermal method) とがある。昇温法による反応速度の解析方法は昇温速度を変えた3回以上の熱重量曲線のデータから、反応速度を求める解析法であり、解析の原理は反応速度式を積分し、近似式を用いて解析する積分法である¹¹⁾。また、ポリアセタール樹脂の熱安定性の目安として用いられている解重合温度は、202 ~ 222 $^{\circ}\text{C}$ にあり、その熱分解の重量変化が1次反応に従うことが報告されている¹²⁾。そこで、本報告では5, 7, 10, 15, 20 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ の5つの昇温速度を用いた。TG-DTAの測定はTG-DTA用セラミックセルを用い、乾燥空気のバージガス流量は100 ml min^{-1} とし、室温から300 $^{\circ}\text{C}$ まで赤外線高速加熱炉で昇温した。なお、解析方法は測定した各5昇温速度でのTG-DTG曲線から、加熱温度

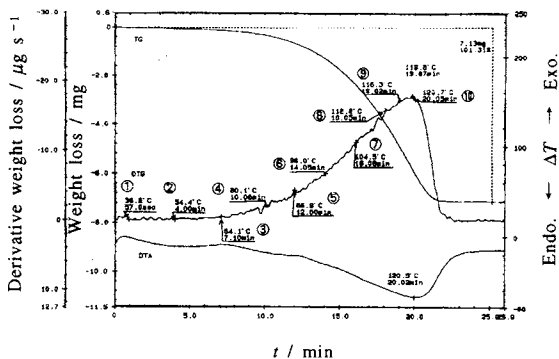


Fig.4 TG, DTG, DTA curves of paraformaldehyde.

と重量変化の昇温速度依存性を測定し、その重量変化率10%ごとにおける昇温速度の対数と絶対温度の逆数をプロットして各直線の勾配から分解反応の活性化エネルギーを求めた。

3. 結果と考察

ポリアセタール樹脂の熱酸化分解挙動については、標準物質として選定したパラホルムアルデヒドとポリアセタール樹脂のホモポリマーとコポリマーの分子構造が異なるため、パラホルムアルデヒド試薬、ホモポリマーおよびコポリマーについて解析した。

3.1 パラホルムアルデヒド試薬の熱酸化分解挙動

パラホルムアルデヒドは、種々の分子量のものを含んだ重合度8 ~ 100の線状の水和ポリマーであり、ホルムアルデヒドの含有量は吸着水あるいは結合水等が存在するために通常80 ~ 95%とされている。また、Fig.1のパラホルムアルデヒド試薬のIRスペクトルには、ポリマー末端の水酸基に基づく幅広いスペクトルが3440 cm^{-1} 付近に確認される。

3.1.1 TG-DTAによる解析

パラホルムアルデヒド試薬のTG-DTAによる解析結果をFig.4に示す。パラホルムアルデヒドのTG曲線は室温ですでに減量が観察されるとともに、約60 $^{\circ}\text{C}$ から熱分解が始まり150 $^{\circ}\text{C}$ で完全に終了している。また、これに対応してDTA曲線120.5 $^{\circ}\text{C}$ に吸熱ピークが認められ、この吸熱ピーク温度がDTG曲線のピーク温度119.8 $^{\circ}\text{C}$ と良く一致している。

3.1.2 TG-DTA-FTIR法による発生ガス分析

パラホルムアルデヒド試薬の発生ガス分析結果をFig.5, Fig.6に示す。Fig.5に示したホルムアルデヒド (HCHO) のC-H伸縮振動に基づく発生ガスプロファイル (1) とC=O伸縮振動に基づく発生ガスプロファイル (3) が、Fig.4に示したDTG曲線とDTA曲線と良く一致した。さらにFig.6に示した発生ガスのIRスペクトルから発生ガスの主成分はホルムアルデヒドであることが確認された。また、Fig.5に示した二酸化炭素のC=O伸縮振動に基づく発生ガスプロファイル (2) が熱酸化分解過程の後半に急激に変化し、保持時間21 minにピークを示した。さらにFig.6のIRスペクトルから保持時間20 ~ 21 minに二酸化炭素の発生が確認された。以上の結果から、乾燥空気雰囲気におけるパラホルムアルデヒド試薬の熱酸化分解反応は分子末端からの解重合による脱ホルムアルデヒド反応であり、その分解はDTA曲線から吸熱反応であることがわかった。

3.1.3 昇温法による反応速度の解析

パラホルムアルデヒド試薬を5つの昇温速度でTG-DTGを測定し、その重量変化の昇温速度依存性と重量変化率10%ごとの温度における昇温速度の対数と絶対温度の逆数をプロットした解析結果をFig.7に示す。また、各昇温速度

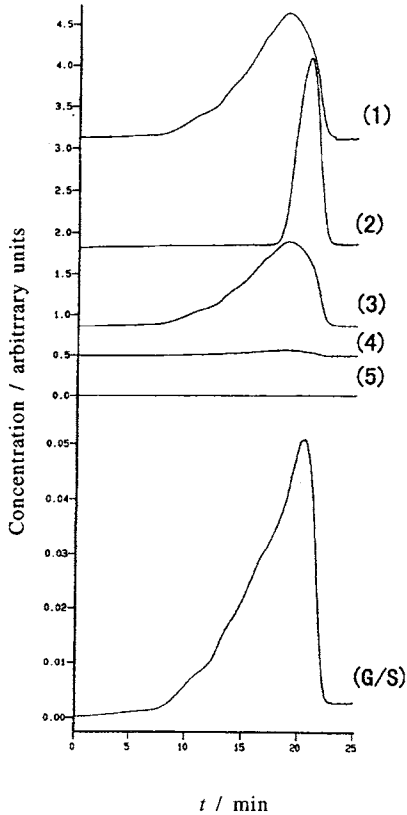


Fig.5 Evolved gas profiles of paraformaldehyde calculated from interferograms with TG/DTA/FT-IR.

(1) FG: 3000 ~ 2800 cm^{-1} (C-H), (2) FG: 2400 ~ 2300 cm^{-1} (CO_2), (3) FG: 1800 ~ 1680 cm^{-1} (C=O), (4) FG: 1300 ~ 1000 cm^{-1} (C-O-C), (5) FG: 1000 ~ 900 cm^{-1} ($\text{CH}=\text{CH}_2$)

におけるDTG曲線のピーク温度を **Table 1** に示した。さらに **Fig.7** から各重量変化率における直線がお互いにほぼ平行で、勾配がほぼ等しいため、それらの直線の勾配から分解反応の活性化エネルギーを求めた。その解析結果を **Table 2** に示した。

Fig.7 のDTG曲線は1つの分解ピークを示し、**Table 1** から各ピーク温度の平均値は122.16℃で変動係数が6.7%と小さいため、その重量変化の昇温速度依存性が確認された。また、**Table 2** に示した分解反応の活性化エネルギーは分解初期から最後まで変化が少なく、活性化エネルギーの平均値は79.8 kJ mol^{-1} で変動係数が2.3%と小さい値を示した。そして、パラホルムアルデヒド試薬の分解反応の活性化エネルギーはOC-Hの結合解離エネルギー (74 ± 6

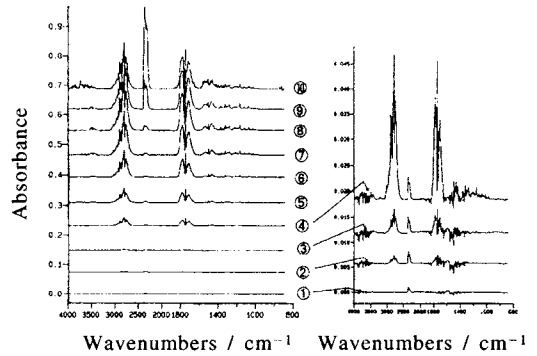


Fig.6 Evolved gas IR spectra of paraformaldehyde at each time with TG/DTA/FT-IR.

① Scan time = 0.94 min, 36.2℃, ② Scan time = 4.00 min, 54.4℃, ③ Scan time = 7.10 min, 64.1℃, ④ Scan time = 10.08 min, 80.1℃, ⑤ Scan time = 12.00 min, 86.9℃, ⑥ Scan time = 14.04 min, 96.0℃, ⑦ Scan time = 16.08 min, 104.5℃, ⑧ Scan time = 18.04 min, 112.2℃, ⑨ Scan time = 19.02 min, 116.3℃, ⑩ Scan time = 20.55 min, 120.7℃.

Table 1 Heating rate dependence of the DTG peak temperature of polyacetal resins and paraformaldehyde.

Heating rate ℃ min ⁻¹	homopolymer copolymer paraformaldehyde		
	5	244.0	271.7
7	249.3	275.2	116.0
10	252.8	282.3	122.3
15	261.6	289.6	129.0
20	266.5	297.7	131.3
Average	254.84	283.30	122.16
Standard deviation	9.138	10.586	8.176
Coefficient of variation	3.6	3.7	6.7

kJ mol^{-1}) とほぼ等しい値を示した¹³⁾。

3.2 ホモポリマーの熱酸分解挙動

ポリアセタール樹脂ホモポリマーに選定した材料はアルリン500PNC10であり、ポリマー両末端をエステル化した樹脂にポリアクリルアミド系安定剤を配合した一般グレー

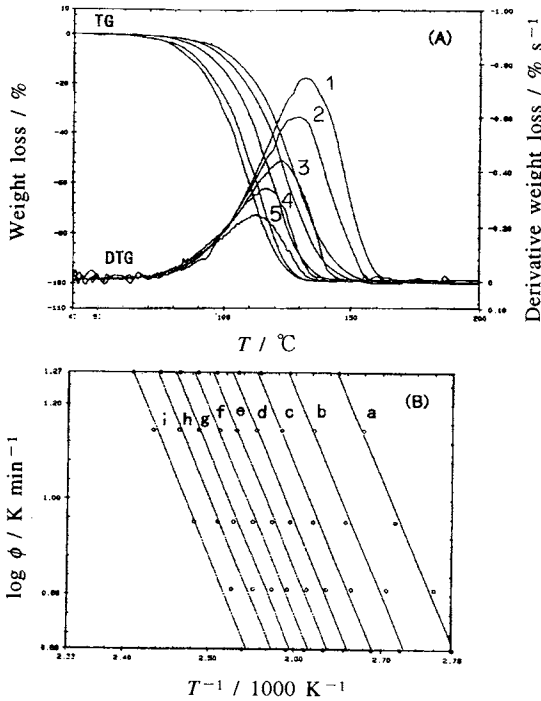


Fig.7 TG, DTG curves of paraformaldehyde (A) and the plots of $\log \phi$ vs. T^{-1} of the paraformaldehyde from TG-curves (B). Heating rate; 1, 20 °C min⁻¹; 2, 15 °C min⁻¹; 3, 10 °C min⁻¹; 4, 7 °C min⁻¹; 5, 5 °C min⁻¹. Fractional weight; a, 10 %; b, 20 %; c, 30 %; d, 40 %; e, 50 %; f, 60 %; g, 70 %; h, 80 %; i, 90 %.

Table 2 Activation energy (ΔE) of thermo-oxidation polyacetal resins and paraformaldehyde by non-isothermal thermogravimetric method.

Weight loss %	homopolymer kJ mol ⁻¹	copolymer kJ mol ⁻¹	paraformaldehyde kJ mol ⁻¹
10	138.686	158.753	79.335
20	144.475	155.665	79.071
30	146.551	143.105	79.106
40	138.535	137.246	82.059
50	127.687	132.586	81.126
60	122.032	126.803	81.994
70	110.570	121.325	79.806
80	100.016	117.131	79.659
90	67.886	110.788	76.097
Ave.	121.826	133.711	79.806
Standard deviation	25.578	16.631	1.825
Coefficient of variation	21.0	12.5	2.3

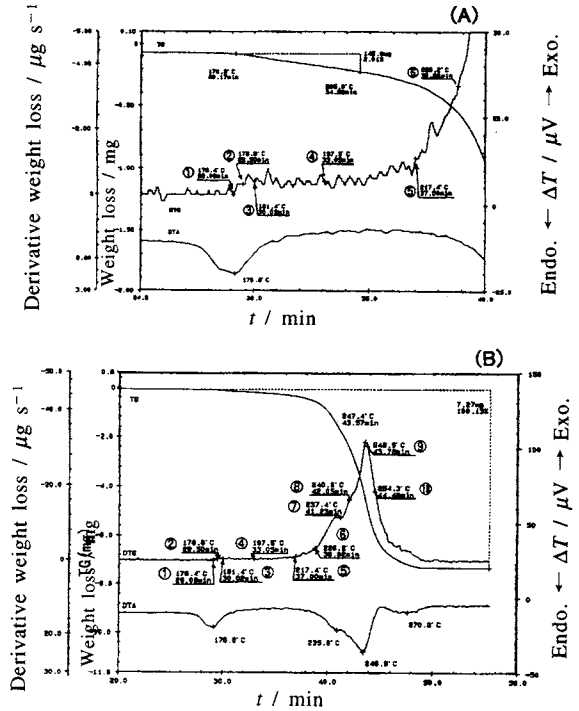


Fig.8 TG, DTG, DTA curves of polyacetal homopolymer. (A) at the melting process, (B) in the total stage of thermo-oxidative degradation.

ドである。Fig.1のホモポリマーのIRスペクトルには1750 cm⁻¹付近にC=O伸縮振動に基づく吸収帯と1640 cm⁻¹付近にアミドIに基づく吸収帯がわずかに確認されている。また、試料の融解ピーク温度はDSC法で175.5 °Cとなり、結晶化度はX線回折法で82.0 %であった。

3.2.1 TG-DTAによる解析

ホモポリマーのTG-DTAによる解析結果をFig.8に示す。Fig.8に示したDTA曲線からホモポリマーの融点は176.8 °Cであるが、融解開始温度(170 °C)付近からTG-DTG曲線の重量変化が微量ではあるが減量し始めている。しかし、TG-DTG曲線から熱酸分解開始温度は200 °C付近に存在し、熱酸分解過程は200 °C~235 °Cの初期分解と235 °C~275 °Cの後期分解からなり、その分解反応は280 °Cで完全に終了している。これに対してDTA曲線でも235 °C付近の小さな吸熱ピークと247 °C付近の大きな吸熱ピークが認められ、この吸熱ピークの温度がDTG曲線のピーク温度246.9 °Cと良く一致している。

3.2.2 TG-DTA-FTIR法による発生ガス分析

ホモポリマーの発生ガス分析結果をFig.9, Fig.10に示す。Fig.9に示したホモポリマーの全発生ガスプロファイル

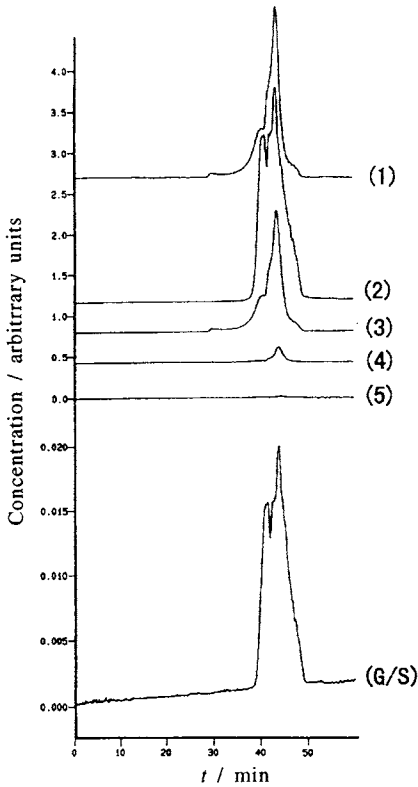


Fig.9 Evolved gas profiles of polyacetal homopolymer calculated from interferograms with TG/DTA/FT-IR.

(1) FG: $3000 \sim 2800 \text{ cm}^{-1}$ (C-H), (2) FG: $2400 \sim 2300 \text{ cm}^{-1}$ (CO_2), (3) FG: $1800 \sim 1680 \text{ cm}^{-1}$ (C=O), (4) FG: $1300 \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ (C-O-C), (5) FG: $1000 \sim 900 \text{ cm}^{-1}$ ($\text{CH}=\text{CH}_2$)

(G/S) は、初期分解過程で発生する分解ガスが多いため、Fig.8に示したDTG曲線とは一致しなかった。しかし、全発生ガスプロファイル (G/S) は、ホルムアルデヒドガス (HCHO) のC-H伸縮振動に基づく発生ガスプロファイル (1) とC=O伸縮振動に基づく発生ガスプロファイル (3) と良く一致した。このホルムアルデヒドによる発生ガスプロファイル (1) (3) から、ホモポリマーが融解すると同時にホルムアルデヒドガスが発生し始めることが確認された。その結果、ホモポリマー融解時の微量な重量変化がホルムアルデヒドガスの発生によることが明らかとなった。また、Fig.9の二酸化炭素のC=O伸縮振動に基づく発生ガスプロファイル (2) が、全発生ガスプロファイル (G/S) とほぼ同じプロファイルを示すことから、二酸化炭素が熱酸化分解過程全域にわたって発生していることがわかった。Fig.10

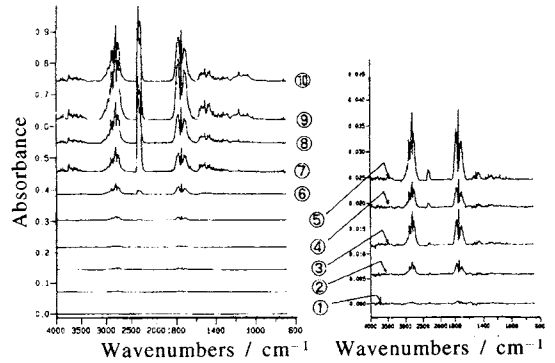


Fig.10 Evolved gas IR spectra of polyacetal homopolymer at each time with TG/DTA/FT-IR.
 ① Scan time = 29.08 min, 176.4°C , ② Scan time = 29.51 min, 178.9°C , ③ Scan time = 30.02 min, 181.4°C , ④ Scan time = 33.04 min, 197.5°C , ⑤ Scan time = 37.00 min, 217.4°C , ⑥ Scan time = 38.81 min, 226.2°C , ⑦ Scan time = 41.24 min, 237.4°C , ⑧ Scan time = 42.06 min, 240.6°C , ⑨ Scan time = 43.79 min, 248.9°C , ⑩ Scan time = 44.49 min, 254.3°C .

の発生ガスのIRスペクトルから二酸化炭素は分解初期に多く発生することを見いだした。

以上の解析結果から乾燥空気雰囲気におけるホモポリマーの熱酸化分解反応は脱ホルムアルデヒド反応が主体で、DTA曲線から吸熱反応であることがわかった。

なお、熱酸化分解初期に多く発生する二酸化炭素はホモポリマー両末端のエステル結合からの分解ガスと推定した。また、ホモポリマーの融解時に発生するホルムアルデヒドガスはポリマー内部に残存している吸着ガスもしくは不安定なヘミアセタール末端から発生する分解ガスと推定した。

3.2.3 昇温法による反応速度の解析

ホモポリマーを5つの昇温速度でTG-DTG曲線を測定し、その重量変化の昇温速度依存性と重量変化率10%ごとの温度における昇温速度の対数と絶対温度の逆数をプロットした解析結果をFig.11に示す。また、各昇温速度におけるDTG曲線のピーク温度をTable 1に示し、さらにFig.11から各重量変化率における直線がお互いにはほぼ平行で、勾配がほぼ等しいためこれらの直線の勾配から分解反応の活性化エネルギーを求めた。その解析結果をTable 2に示した。しかし、Table 1に示した各DTG曲線のピーク温度の平均値は 254.84°C で変動係数が3.6%と小さいが、Table 2に示すようにホモポリマーでは熱酸化分解過程の初期、中期、後期で活性化エネルギーが異なり、その平均値は 121.8

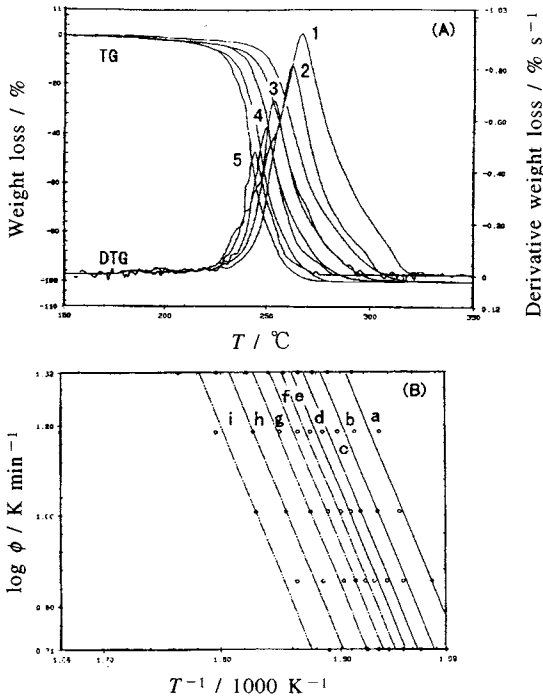


Fig.11 TG, DTG curves of polyacetal homopolymer (A) and the plots of $\log \phi$ vs. T^{-1} of the para-formaldehyde from TG-curves (B). Heating rate; 1, $20^\circ\text{C min}^{-1}$; 2, $15^\circ\text{C min}^{-1}$; 3, $10^\circ\text{C min}^{-1}$; 4, 7°C min^{-1} ; 5, 5°C min^{-1} . Fractional weight; a, 10 %; b, 20 %; c, 30 %; d, 40 %; e, 50 %; f, 60 %; g, 70 %; h, 80 %; i, 90 %.

kJ mol^{-1} で変動係数が21.0%と大きい値を示した。

なお、ホモポリマーの基本構造はパラホルムアルデヒドと同じポリエーテルであるにもかかわらず、その活性化エネルギーは約 40 kJ mol^{-1} 高い値を示した。特に熱酸化分解の初期および中期過程で約 140 kJ mol^{-1} と大きな活性化エネルギーを示すことからホモポリマーの両末端の安定化と配合剤の効果が大きく作用しているものと推定した。

3.3 コポリマーの熱酸化分解挙動

ポリアセタール樹脂コポリマーに選定したジュラコン M90-44 は高分子量フェノール系酸化防止剤が配合された一般グレードであるが、コポリマーはホルムアルデヒドとオレフィンオキドを共重合したポリマーであり、ポリマー分子の主鎖と末端に $-\text{C}-\text{C}-$ 結合のような基が導入され成形性や熱安定性が改善されている。また、試料の結晶化度はX線回折法で82.2%となり、ホモポリマーとはほぼ同じ結晶化度を示し、試料の融解熱量は 166.7 J g^{-1} でホモポリマー

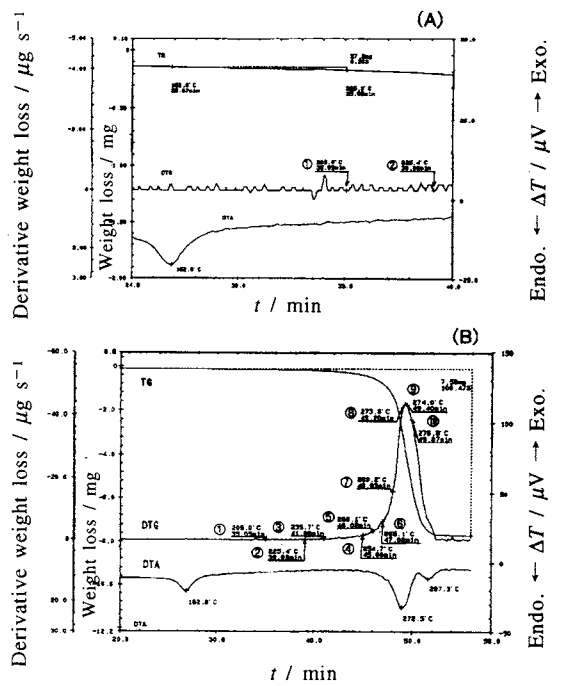


Fig.12 TG, DTG, DTA curves of polyacetal copolymer. (A) at the melting process, (B) in the total stage of thermo-oxidative degradation.

より 18 J g^{-1} 小さい値を示した。さらに、試料の融解ピーク温度はDSC法で 162.1°C となり、ホモポリマーより約 13°C 低い温度を示した。

3.3.1 TG-DTAによる解析

コポリマーのTG-DTAによる解析結果をFig.12に示す。Fig.12に示したTG-DTA曲線からコポリマーの融点は 162.8°C であり、TG曲線はホモポリマーのように融解開始温度付近からの重量変化は認められなかった。また、TG-DTG曲線から熱酸化分解開始温度は 220°C 付近にあり 273.9°C に熱酸化分解ピークが存在し、その分解反応は 295°C で完全に終了している。これに対応してDTA曲線にも 272.5°C に大きな吸熱ピークがあり、 285°C にも小さな吸熱ピークが認められた。

3.3.2 TG-DTA-FTIR法による発生ガス分析

コポリマーの発生ガス分析結果をFig.13, Fig.14に示す。Fig.13に示した全発生ガスピロファイル (G/S) は、Fig.12のDTG曲線とFig.13のホルムアルデヒドに基づく発生ガスピロファイル (1) (3) とも良く一致した。また、Fig.13の二酸化炭素に基づく発生ガスピロファイル (2) とFig.14の発生ガスのIRスペクトルから、乾燥空気雰囲気ではコポリマーの熱酸化分解全域にわたって二酸化炭素の発生が認

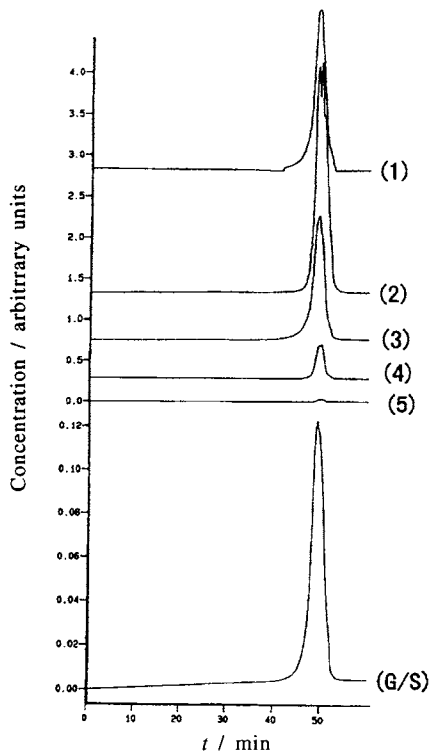


Fig.13 Evolved gas profiles of polyacetal copolymer calculated from interferograms with TG/DTA/FT-IR.

(1) FG: $3000 \sim 2800 \text{ cm}^{-1}$ (C-H), (2) FG: $2400 \sim 2300 \text{ cm}^{-1}$ (CO_2), (3) FG: $1800 \sim 1680 \text{ cm}^{-1}$ (C=O), (4) FG: $1300 \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ (C-O-C), (5) FG: $1000 \sim 900 \text{ cm}^{-1}$ ($\text{CH}=\text{CH}_2$)

められた。ただし、コポリマーの発生ガスの特徴として、エーテル結合 (C-O-C) に基づく発生ガスプロファイル (4) に特性吸収を示す発生ガスが観察された。この発生ガスは Fig.14 の IR スペクトル変化から熱酸化分解の中期、48 min 以降に発生していることから Fig.14 の IR スペクトル⑧ (49.20 min) と② (39.08 min) との差スペクトルを求め、解析したところ有機酸エステルと推定された。その差スペクトルを Fig.15 に示す。以上の解析結果より乾燥空気雰囲気におけるコポリマーの熱酸化分解反応は、分解全域で二酸化炭素が、また分解中期から有機酸エステルが認められるが脱ホルムアルデヒド反応が主体であり、DTA 曲線から吸熱反応であることがわかった。なお、コポリマーは、融解時の発生ガスが認められず、分解開始温度がホモポリマーより約 20°C 高く、熱酸化分解の初期過程における発生ガスがホモポリマーより少ないため、融解時の熱安定性はホ

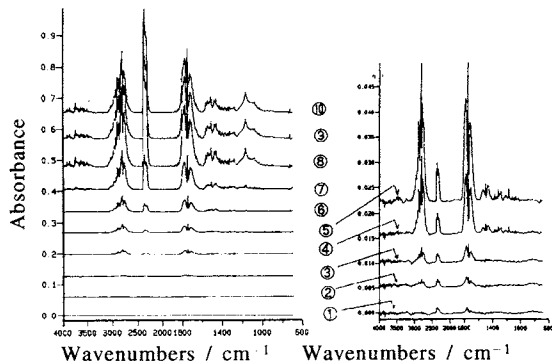


Fig.14 Evolved gas IR spectra of polyacetal copolymer at each time with TG/DTA/FT-IR.

① Scan time = 35.04 min, 205.0°C , ② Scan time = 39.08 min, 225.4°C , ③ Scan time = 41.08 min, 235.7°C , ④ Scan time = 45.00 min, 254.7°C , ⑤ Scan time = 46.02 min, 260.1°C , ⑥ Scan time = 47.01 min, 265.1°C , ⑦ Scan time = 48.03 min, 269.2°C , ⑧ Scan time = 49.20 min, 273.8°C , ⑨ Scan time = 49.40 min, 274.0°C , ⑩ Scan time = 49.87 min, 278.8°C .

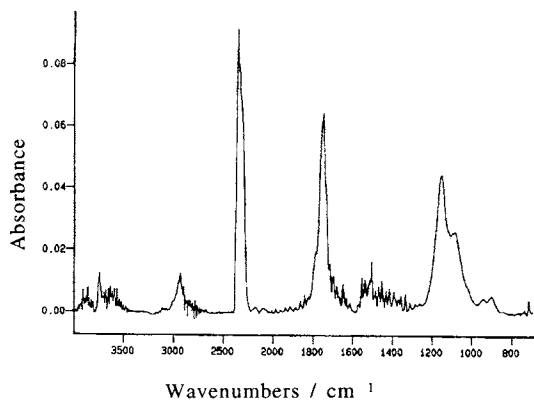


Fig.15 IR subtract spectrum of evolved gas of polyacetal copolymer. Sample; Scan time = 49.40 min, Reference; Scan time = 39.08 min.

モポリマーより優れていることがわかった。

3.3.3 昇温法による反応速度の解析

コポリマーを5つの昇温速度でTG-DTA 曲線を測定し、その重量変化の昇温速度依存と重量変化率10%ごとの温度における昇温速度の対数と絶対温度の逆数をプロットした解析結果を Fig.16 に示す。また、各昇温速度におけるDTG

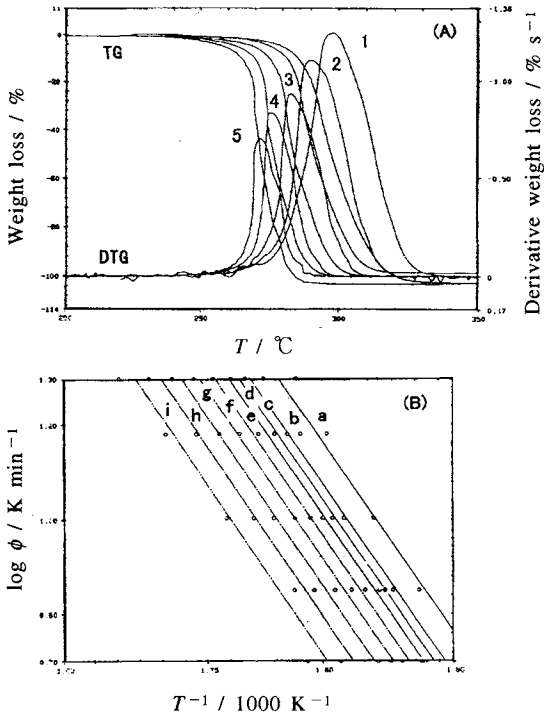


Fig.11 TG, DTG curves of polyacetal copolymer (A) and the plots of $\log \phi$ vs. T^{-1} of the polyacetal copolymer from TG-curves (B). Heating rate; 1, $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$; 2, $15^{\circ}\text{C min}^{-1}$; 3, $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$; 4, $7^{\circ}\text{C min}^{-1}$; 5, $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Fractional weight; a, 10 %; b, 20 %; c, 30 %; d, 40 %; e, 50 %; f, 60 %; g, 70 %; h, 80 %; i, 90 %.

曲線のピーク温度を **Table 1** に示した。さらに、**Fig.16** の各重量変化率における直線がお互いにはほぼ並行で、勾配がほぼ等しいことが確認されたので、各重量変化率における直線の勾配から分解反応の活性化エネルギーを求めた。その解析結果を **Table 2** に示す。しかし、**Table 1** に示した各DTG曲線のピーク温度の平均値は 283.3°C で変動係数が3.7%と小さいが、**Table 2** に示すようにコポリマーでも熱酸化分解過程の初期、中期、後期で活性化エネルギーが異なり、その平均値は 133.7 kJ mol^{-1} で変動係数が12.5%であった。

なお、ホモポリマーに比較してコポリマーはTG-DTG曲線の分解ピーク温度が約 28°C 高くなり、さらに、熱酸化分解の全域にわたって高い活性化エネルギーを示し、特に分解初期過程における活性化エネルギーが約 20 kJ mol^{-1} 大きい値を示した。これは共重合による基本構造やポリマー両末端の違いと配合剤を含めた安定化技術によるものと判断

した。

4. 結 言

ポリアセタール樹脂の熱酸化分解挙動を昇温法による速度論的な解析とTG-DTA-FTIR法を併用して評価した結果、コポリマーはホモポリマーに比較して熱安定性が優れていることが確認された。

4.1 TG-DTAによる熱酸化分解挙動について

市販のポリアセタール樹脂のホモポリマーとコポリマーでは熱酸化分解挙動が異なり、ホモポリマーは融解開始と同時に重量減少が始まり 200°C 付近から熱酸化分解が始まるが、コポリマーでは融解開始時には重量減少が認められず 220°C 付近から熱酸化分解が始まっている。この評価結果から熱安定性はコポリマーの方がホモポリマーよりも優れていることが明確となった。

4.2 発生ガス分析について

パラホルムアルデヒド試薬を標準物質として、市販のポリアセタール樹脂の熱酸化分解に伴う発生ガスをTG-DTA-FTIR法により分析したところ、発生ガスの主成分はホルムアルデヒドガスであり、他に二酸化炭素と有機酸エステルおよび微量の水蒸気が認められた。しかし、ホモポリマーは融解時ホルムアルデヒドガスの発生が認められ二酸化炭素も熱酸化分解の初期過程に多く発生するが、コポリマーでは融解時からの発生ガスは認められず二酸化炭素も熱酸化分解の全域にわたって発生する。この評価結果からコポリマーはホモポリマーより熱酸化分解の初期過程における発生ガスが少ないことが明確となった。また、ホルムアルデヒドガスに基づく発生ガスプロファイル (1) (3) がDTG曲線と非常に良く一致している。

4.3 反応速度解析について

昇温法によりポリアセタール樹脂とパラホルムアルデヒド試薬の熱酸化分解の反応速度を求めたところ、熱酸化分解反応の活性化エネルギーは、ホモポリマーで 121.8 kJ mol^{-1} 、コポリマーで 133.7 kJ mol^{-1} 、パラホルムアルデヒド試薬で 79.8 kJ mol^{-1} となり、ポリマーの1次構造により異なることがわかった。また、パラホルムアルデヒド試薬の活性化エネルギーは熱酸化分解過程ではほぼ一定であるが、ポリアセタール樹脂では熱酸化分解の初期、中期、後期過程で活性化エネルギーが異なる。特に分解初期(重量変化率10%)の活性化エネルギーはホモポリマーに比較してコポリマーの方が約 20 kJ mol^{-1} 高く、熱安定性に優れていることが確認された。この評価結果からポリアセタール樹脂の乾燥空気雰囲気における分解反応の活性化エネルギーはポリマーの1次構造とポリマー両末端の違いにより異なり、さらに、配合剤を含めた安定化技術により初期過程での活性化エネルギーが異なることが明確となった。

ポリアセタール樹脂は成形温度と分解開始温度が近いために成形加工時に成形機内で樹脂の分解反応が起こりやすく、分解ガスがスクリー、金型、成形品の表面に付着固化したり、または、その分解ガスが成形品内部に残り気泡発生の原因になる。今回の解析結果から、ホモポリマー樹脂の方が耐熱性が低く、問題になる可能性が大きいこと、また、リサイクルを考える場合もホモポリマー樹脂の場合、分解による物性低下に対する配慮が必要があることが明確となった。

謝 辞

本研究を進めるに当たりポリアセタール樹脂に関する情報、技術資料、分析用試料を提供して頂いたデュボン・ジャパン・リミテッドとポリプラスチック(株)およびパラホルムアルデヒド試薬のTG-DTA-MS同時測定法による発生ガス分析で協力していただいた(株)マック・サイエンスの方々から深く感謝いたします。

文 献

- 1) 栗原福次, 高分子化学 **22** [245], 539 (1965).
- 2) E. R. Novak, K. Shinohara and R. n. Ruiz-Alsop, *Polymer Preprints, Japan* **41** [1], 81 (1992).
- 3) 木下良一, 寺本芳彦, 吉田博久, 熱測定 **19** [2], 64 (1992).
- 4) V. W. Kern and H. Cherdrón, *Macromol. Chem.* **40**, 101 (1960).
- 5) S. Igarashi, I. Mita and H. Kambe, *Bull. Chem. Soc. Japan* **37**, [8], 1160 (1964).
- 6) A. Novak and E. Whalley, *Trans. Faraday. Soc.* **55**, 1486 (1959).
- 7) 北沢 亨, 田所宏行, 松本豊一, 今津 績, 高分子化学 **19** [203], 148 (1962).
- 8) 西田弘一, 熱硬化性樹脂 **16** [4], 31 (1995).

- 9) 西田弘一, 中野辰彦, 高橋一好, *Polymer Preprints, Japan* **40** [2], 419 (1991).
- 10) R. A. Nyquist, *The Interpretation of Vapor-phase Infrared Spectra, Volume I. Group Frequency Data*, SADTLER
- 11) T. Ozawa, *Bull. Chem. Soc. Japan* **38** [11], 1881 (1965).
- 12) R. N. Macdonald, U.S. Patent, 2,768,994 (1956)
- 13) 「化学便覧」基礎編II-324, 9・14・3, 結合解離エネルギー.

要 旨

ポリアセタール樹脂の熱安定性を評価することを目的にホモポリマーとコポリマーおよびパラホルムアルデヒドのTG昇温法による速度論的な解析とTG-DTA-FTIR同時測定法による発生ガス分析を行い、ポリアセタール樹脂の熱酸化分解挙動の解析を行った。

乾燥空気雰囲気におけるポリアセタール樹脂の熱酸化分解挙動は、TG昇温法で求めた微分熱重量(DTG)曲線のピーク温度が各昇温速度においてホモポリマーよりもコポリマーの方が約28℃高く耐熱性が優れている。同様に、昇温法による速度論的な解析結果から、熱酸化分解反応の活性化エネルギーはホモポリマーで121.8 kJ mol⁻¹、コポリマーで133.7 kJ mol⁻¹となり、コポリマーの方が熱酸化分解の活性化エネルギーが約12 kJ mol⁻¹大きい値を示した。また、パラホルムアルデヒドの熱酸化分解の活性化エネルギーが79.8 kJ mol⁻¹となり、ポリマーの1次構造の熱安定性に対応することがわかった。一方、乾燥空気雰囲気における熱酸化分解の発生ガス分析では、ポリアセタール樹脂およびパラホルムアルデヒドの発生ガスのプロファイルから脱ホルムアルデヒド反応が主体であり、DTA曲線から吸熱反応であることがわかった。そして、ホモポリマーの場合は樹脂内部の取着ホルムアルデヒドと考えられる発生ガスが融解時にFTIRで観察された。