

熱分析によるポリマーの熱分解の研究について

— ポリアクリロニトリルの例を中心に —

三 田 達*

1. はじめに

現在、ポリマーの熱分解の研究や、耐熱性の評価に、熱分析の諸方法がかなり広く用いられている。比較的短時間に、広い温度範囲にわたって分解反応の挙動を知ることができるという熱分析の利点は改めて強調するまでもない。しかし、その便利さのゆえに、やや安易にまた無反省に使い過ぎるきらいがないとはいえないように思う。たとえば、ポリマーの分解は一般に複雑で、条件が変わると同じポリマーでも同じ結果を与えるとは限らないし、また分子量や製造条件の差による僅かの構造上の差で分解挙動がかなり変ることがあるのに、あるポリマーのあるTG曲線がその名のポリマーの分解挙動を完全に代表すると思ったり、また動力学的解析には大変難しい問題が含まれているのに、根拠のない単純な仮定の上での解析を行ったりする例がしばしば見られる。

なまじの動力学的解析を行うよりも、むしろ上記のような諸条件の違いによる分解挙動の差の検討から分解の本質を理解することの方が、熱分析の有意義な使い方のように思われる。また異種ポリマー間の耐熱性の比較にしても、どういう条件下で比較すべきかなど、熱分解に関する熱分析の特質を知ることではじめて分ってくる。たとえば比較的単純な分解挙動のポリメタクリル酸メチル(PMMA)とポリエチレン(PE)を考えよう。PMMAは解重合型の熱分解でほとんどモノマーのみを生成する。したがって分解開始点となる僅かの不完全構造の存在がTG図を大きく変えるから試料差は大きい、分解時の圧力はあまり影響しない。これに対し、PEはランダム分解で種々の大きさのオリゴマーが溜出するので、分解時の圧力や容器の形状が気化のしやすさと関係してTG図を変えるが、不完全構造の影響は小さい。

ポリアクリロニトリル(PAN)は、これらのいずれとも違う型の分解をするが、微量の不完全構造も、圧力その他の条件も分解に大きく影響する。したがって、その研究は、熱分析の方法を用いる時の問題点を考えるのに適

当な例と思われる。最近Grassieは、そうした点に注意を払いながらPANの熱分解を各種の熱分析的手法で詳細に研究している。^{1~6)} そこでこれを中心にしながら、なお他の例なども少し混じえて、熱分析によるポリマーの熱分解の研究の特色や問題点を示してみよう。

2. 熱分解における種々の熱分析的方法

熱分解でも、定温で各種の変化量を測定する研究の方がずっと多いが、それでも他の反応の研究にくらべると走温測定^{*}つまり熱分析の利用が増えている。TGと走温EGA^{**}がもっとも有力な方法であるが、DTA、DSC、熱機械測定(TMA)なども用いられている。

TG TGをポリマーの分解の研究に用い始めたのはかなり古く、たとえば1951年に、Van Krevelenら⁸⁾は、ポリスチレンなどのTGから分解の速度論的解析を試みているし、我国でも鶴田らが⁹⁾各種ポリマーのTG曲線を示している。これは、JellinekやMadorskyが熱天秤を定温で用いてポリマーの熱分解の研究を本格的に始めた時期より僅か数年おそい程度である。その後60年代に耐熱性ポリマーの研究が盛になると、その耐熱性の目安にTG曲線を示すのが一般的な習慣とさえた。1967年にはReichがポリマーの熱分解のTGの精しい総説を書いている。¹⁰⁾ 速度論的解析法も、その前後の頃に数多く提案されている(後述)。

走温EGA 熱分析で発生したガスをガスクロマトグラフィーや質量分析器で分析することは、定温分解では古くからもっとも重要な研究手段であるが、走温測定では、さらに、ガスの種類や成分が温度領域でどう変わるか

* 筆者は前に、昇降温過程をまとめて走温過程と呼ぶことを提案した。⁷⁾

** ICTAおよび本学会の命名委員会では、発生気体分析(EGA)を熱分析の用語として提案しているが、発生気体の分析は定温でも非常に広く行われている。しかもEGAには、DTA、DSC、TGのように走温測定(熱分析)であるという意味の言葉が全く含まれていない。それ故、“走温”を前に冠して定温測定でないことを示すのが望ましい。

* 東京大学宇宙航空研究所：東京都目黒区駒場4-6-1
Itaru Mita: Institute of Space and Aeronautical Sciences, University of Tokyo

という定温測定にはないもう一つの有効な情報を与えてくれる。

定温で非常に盛んな熱分解ガスクロマトグラフィーを、走温で行なうことは誰でも考えることであり、装置も市販されている。しかし、こうした研究が思ったより少ないのは、発生ガスを間歇的に集めて分析する方法は、回数が少ないと温度依存性の知識が不十分となり、そうかといって数多く行なうのは、情報量の割には手間が大変であるというような理由かも知れない。定温の熱分解ガスクロマトグラフィーでも、ポリマーを一度にすべて分解して分析する場合が大部分で、分解経過の時間変化を見る例は少ない。

1965～6年頃に Shulman¹¹⁾や Friedman¹²⁾が始めた走温的な質量分析も、高価であるため少数の人々しか用いていないが大変有効な方法である。

定温でしばしば用いられるガス圧変化の連続測定は走温では行われていないが、その代り、McNeilは、¹³⁾ 分解ガスをいくつかの温度のトラップを通し、その温度で凝縮しない成分の量をピラニゲージで連続測定する方法を提案し、熱蒸発分析 (TVA, Thermal Volatilization Analysis) と呼んでいる。3～4 種の成分に分留されるだけで、個々の物質を同定、定量する場合ほどの情報量はないが、大凡の分解挙動を知るには便利である。ここで紹介する Grassie らの PAN の分解の研究では、この方法が用いられている。

DTA, DSC ポリマーの分解への DTA の応用は TG よりおそく、おそらく、1959 年の Anderson ら¹⁴⁾の不飽和ポリエステル例などが初期のものである。その後、しばしば TG 図と並べられるようになったが、複雑な形の曲線でベースラインが分りにくく、また各ピークの意味が不明という場合や、単に TG と対応した位置に吸熱ピークがあるといった程度のもが多く、有意義なデータは少ない。DSC でも同様である。

それでも、TG に現われない反応の検出とか、ポリテトラフルオロエチレンの分解は吸熱だが雰囲気中の酸素量と共に発熱に変化し酸化に変ったとか、¹⁵⁾ ポリイソシアネートの分解が種類によってモノマーへの解重合 (吸熱) であったり三量体への巻き戻し (発熱) である¹⁶⁾ というように、発熱か吸熱かということだけでも、場合によっては重要な知識である (神戸¹⁷⁾や三田¹⁸⁾の総説参照)。

TMA 各種の TMA (熱機械測定) は、物理変化としての力学的性質の温度依存性を見るのが本来の用法であろうが、TBA などは、化学変化 (硬化、分解など) に伴う力学的性質の変化から反応を論じるのにも役立つ。たとえば古庄らは、^{19,20)} 種々のポリマーの熱分解の走温 TBA から、どのようなポリマーが架橋しやすいかを調べ

ている。ただ、シフトファクターとか活性化エネルギーなどケモレオロジー的な定量的取扱いは、走温でなく定温 TBA を行なっている。

その他の方法 熱分解の諸段階での、残存ポリマーの分子量や架橋度の変化、赤外や紫外分光による官能基や構造の変化、元素分析による組成変化、などの追跡は、定温分解で広く行われている。もちろん走温分解でもこうした方法は有効であるが、ただ、これを熱分析といえるのかどうかよく分らない。しかし、多くの走温 EGA や走温 TBA などが、走温過程で間歇的に発生ガスなり残存ポリマーを調べるのと本質的な違いはない。それに赤外などでは、わざわざポリマーを取出さなくても、分解系中でそのまま測定することもできる。これなどは、熱機械測定などの用語に対応させて、熱光学測定とか熱赤外測定とでも呼べようか、同様に、熱分子量測定だの熱元素分析などと呼んでこれらを熱分析の一手法と見ることもできようが、却って滑稽であろう。つまり、こうした方法を熱分析であるとかないとかいうことはあまり意味のないことで、むしろ、ある分析法なり物性測定法 (重量、力学量、光学量、分子量などに対し) があり、たまたまそれが定温でなく走温過程で (つまり熱分析的に) 測定されたという程度に考えるべきであろう。

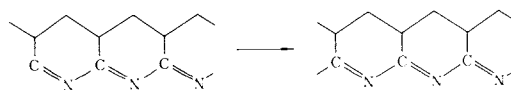
このほか、熱分解では PAN の炭化による電気伝導度変化の測定が定温分解過程でも走温分解過程でも行われている。Chiu は、この後者を他の一般の走温での電気伝導度測定と合わせ、電気的熱分析 (Electrothermal Analysis) と呼んでいるが、²¹⁾ 前述の諸例同様、走温の場合だけ特別な呼称を必要とするのかどうか疑問である。

3. PAN の熱分析の代表例

3.1 PAN の熱分解の概要

本総説は、熱分解の機構を論じるのが目的ではなく、熱分析的方法の特色や問題点を示すことが中心である。しかし、現象の理解には機構の大略を知っておく方がずっと分りやすいし、それに、熱分解の研究がそもそも機構解明を目的とすることが多いとすれば、どういうことが分るかを示すには機構の説明が不可欠になる。

不活性ガス中の PAN は、加熱により、ニトリル基が

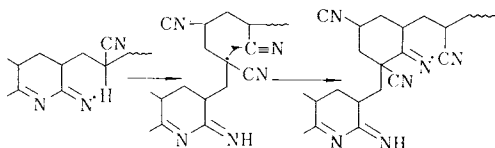


上記のように重合して共役し着色する一方、一部主鎖の切断が平行して起り、充分低分子量化したものは種々の大きさのオリゴマーとして溜出して重量減が起る。切断をまぬかれた残渣は、脱水素などで芳香環化し、ついで架橋、縮合環化を経て炭化し、1000℃でも数%の残渣を

示す。空気中では上記の重合や切断のほか酸化も起り、高温ではこれが優先して、600℃程度ですべてのポリマーが失われる。

以上は既にほぼ確定されたPANの熱分解の概要であるが、後述のGrassieらの熱分析データの代表例(§3.2)は、まさにこの機構に対応し、これを裏づけるものである。さらに彼らは、これらの諸反応が反応条件(§4)や試料の違い(§5)によってさまざまな程度に変わることから、次のような機構を提案している。

まずニトリルの重合は、主としてPAN合成時の不完全な構造を開始点としてラジカル的に進む。しかしイオン性開始基が存在すると、イオンの重合が低温で容易に進む。いずれにせよ、アタクチックな構造などのため、共役系は比較的短かく、 $(\text{C}=\text{N})_n$ の n は5以下と考えられる。しかしそれで重合が停止するのではなく、連鎖移動で、下記のように新しい共役鎖生成の重合が始まる。主鎖の切断は、この重合温度(260~300℃)とほぼ同



じか少し高温から起り始めるから、溜出するオリゴマーは、共役系を含んで着色していることも、ほぼ無色のこともある。共役末端のイミンからアンモニアが、また重合しないで残ったニトリル基からHCNが生成する。そして350℃を過ぎると脱 H_2 による芳香環化が進行する。

3.2 PANの熱分解の代表的熱分析データ^{1),3)}

それでは、上記の反応がどのような熱分析曲線になって現われてくるのであろうか。典型的な例を見てみよう。

DTA ラジカル塊重合でつくったPANについて、試料量10mg, N_2 下, 昇温速度10℃/minで得られたDTAとTG曲線を図1に示す。260℃前後の大きな発熱がニトリル基の重合である。発熱は大変大きく、試料温度 T_s と標準温度 T_r との温度差 ΔT ($\equiv T_s - T_r$)は34℃にも達する。ピークが傾いているのは、発熱で試料温度が急上昇した後再び降下するからである。これは大事な点で、動力学的解析でしばしば用いる、試料の等速昇温という条件は、この場合全く成立していない。横軸が試料温度でなく標準温度だとピークは垂直で一見正常だから、この温度逆転の現象を見落しやすい。横軸の温度が何か、あるいは試料温度はどうなっているか注意が必要である。試料量が少くなると、 ΔT も小さくなり、試料温度が下る前にプログラム昇温で追いつくから、横軸が試料温度でもピークは正常となる。(後の図6参照) それでも等速昇温は崩れている筈である。

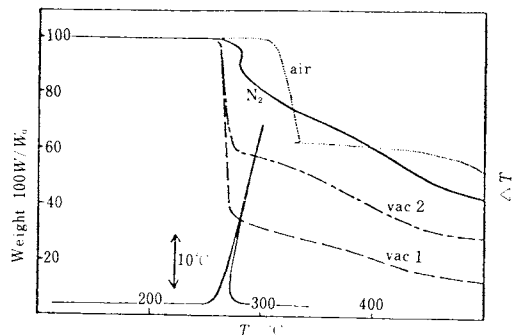


図1 塊重合PANのDTAおよびTG図

(試料量 10mg, 昇温速度 10℃/min)

横軸の温度は、DTAでは試料側の温度 T_s , TGでは試料容器近傍(本分参照)の温度。

vac 1は測定値, vac 2はスパッターによる損失を補正した値。

TG TGでは、上記の発熱に対応する270℃近辺から始まる約10%程度の激しい重量損失があり、その後、少しおそい重量減少が500℃近辺まで、ついで、図には示していないがさらにゆっくりとした重量減が測定上限の1000℃まで続く。初期の鋭い重量減は、他のデータなども合わせて考えると、DTAに見られるニトリル基の重合による急な発熱で温度が上昇し、そのため主鎖の切断が促進されて重量減になったものと思われる。この部分のTG図が少し低温側に曲っているのは、DTAの場合同様発熱後の温度低下があるからである。Grassieらの用いたTGの熱電対は、白金製試料ポットの外側2mmの位置にあって試料内にはないが、それでもこれだけの異常が観察されるから、試料内の昇温(発熱)、降温(熱放散)、再昇温(プログラム)の変化はかなり大きいものと見られる。(真空、空気中のデータの説明は後出)。

TVA 図2は、試料量100mgのTVA図で、実線、点線、破線は、それぞれ、0, -75, -196℃のトラップを通過した分解生成ガスのピラニゲージの指示値である。270℃近傍に急激な分解があることは、DTA, TGと共通である。この部分および400℃までのゆっくりした分解での生成物は、主に0℃と-75℃の間で凝縮する成分と-75℃と-196℃の間で凝縮する成分とがほぼ半々位である。凝縮しやすい成分の大部分が NH_3 とHCNであることが確かめられた。400℃を越すと-196℃でも凝縮しない成分が出はじめ、500℃を越すとほとんどこの非凝縮成分のみである。この成分が主に水素ガスであることも確かめられた。なお、このTVAの装置では、分解容器から溜出はするが、装置の冷い部分に凝縮してとどまり、ガス成分としての検出にはかからない液状溜分がかなり

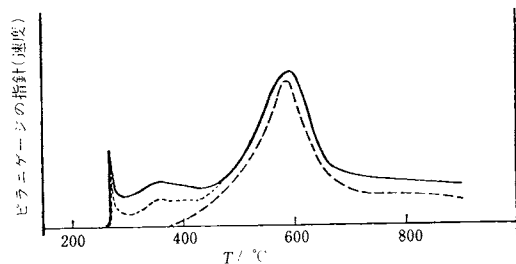


図2 PANのTVA図(試料量 100mg)
実線、点線、破線はそれぞれ、0, -75, -196
℃のトラップを通過した成分を示す。

ある。

走温分光分析 上記の液状成分は、270℃前後の急激な分解時には、ほぼ無色から薄黄色で、赤外分析からも、ニトリル基がそのまゝで主鎖がランダム分解したオリゴマーとみなせる。これに対し300℃以上で溜出する液状成分は、こはく色から赤に強く着色し、赤外分析からも $(\dot{C} \equiv N)_n$ の共役系を含むオリゴマーであることがわかる。

残存ポリマーは240-50℃までは無色で270℃前後の発熱域を通ると、黄 → 濃褐色となり、ニトリルの重合による変化と対応し、赤外分析も、これを裏づける。そして350℃以上では、ほとんど黒色となり、脱水素による縮合環化、炭化に対応する。

以上のDTA, TG, 走温TVA, 走温分光分析など各種熱分析のデータは、前に述べた機構とよく対応している。

4. 実験条件の影響

4.1 試料量などの影響¹⁾

ラジカル重合でつくったPANのニトリル重合に関するN₂下のDTAは、表1に示すように、試料量が増加するとピーク時の T_p が下り、 ΔT が増加する。 ΔT の増加は、試料量と共に容器の熱容量や熱放散の試料の単位重量あたりの効果が小さくなることから理解できる。 ΔT が大きいとニトリル重合は急速に進行するから T_p は低くなる。しかし T_g はむしろ試料量と共に高くなっている。なお、同条件でのこのDTAの再現性は、温度で±2℃、 ΔT で±10%程度であった。

表1 試料量の発熱ピークへの影響
(昇温速度 10℃/min, N₂下)

試料量	W/mg	10	5	1
ピーク温度	T_p /℃	264	266	276
温度上昇	ΔT /℃	33	12	1

図3から分るように、TGに対する試料量の影響も非

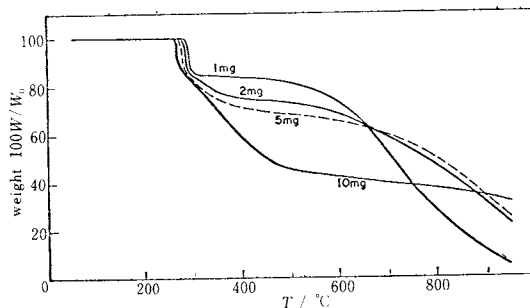


図3 TGの試料量依存性
(昇温速度 10℃/min, N₂下)

常に大きい。初期の急な重量減は、DTAの発熱と同様、試料量の増加と共に低温側(標準温度で)に移り、かつ、重量減もやや大きくなる。その後600℃あたりまでの重量減も、あまり再現性は良くないが、大凡、試料量の多いものほど重量減が大きい。これは拡散律速反応とは逆の傾向である。

上述の試料量のDTAへの影響は既に述べたような理由からほぼ予想できる変化である。しかしTGへの影響は必ずしも理解し易いものでなく、また重要である。というのは、多くの場合、反応は反応率(TGなら重量減少率)のみの関数と仮定されるからである。したがって、拡散律速反応のように、この仮定の成立しない場合以外は、TG曲線は試料量に依存しない筈である。PANではこの仮定は明らかに成立しておらず、その仮定にのった動力学の解析を拒否する。他のポリマーでもこの前提が正しいかどうか実験的に確認することがまず必要である。

反応が反応率のみで決まるということは、ある反応率たとえば20%なら20%の重量減の時、残りのポリマーの構造や性質は反応条件や反応過程に無関係に常に同じであることを意味する。ところが熱分解のような複雑な反応では、20%重量減までの過程や条件で、ポリマーの構造や性質が異なり、したがってそこでの反応速度も、その後の反応経過も異なる可能性がある。PANの場合、その原因となるのはニトリルの重合である。試料量が多いと、熱の放散が少ないから ΔT が大きくなることはすでに述べたが、そのために切断反応が促進されて重量減が増える。また、この発熱の程度は、試料のつめ方その他伝熱に関する条件が変ると変る。PANのTGの後半の再現性の悪いのはそうした理由であろう。こうした問題の少ないポリマー、たとえばPMMAなどについての筆者の経験では、TGの再現性は大変よく、曲線そのものは複雑であっても±2℃位の範囲で一致する。もっともPANのTGの再現性の悪い原因について、Grassieらは、もう一つ、微量の酸素の効果もあるのではないかと考えている。

Grassie らは、さらに PAN の粒径を 150 メッシュ程度から粗大なものまで変えているが、その影響は小さかった。

4.2 昇温速度の影響¹⁾

PAN の N_2 下の熱分解におけるニトリル重合の DTA のピークは、昇温速度の増加と共に大きくなり、かつ高温側に移動する (表 2)。TG の初期分解の位置も、それ

表 2 昇温速度の発熱ピークへの影響
(試料量 10mg, N_2 下)

昇温速度	$\phi/^\circ\text{C min}^{-1}$	10	5	1
ピーク温度	$T_r/^\circ\text{C}$	264	258	244
温度上昇	$\Delta T/^\circ\text{C}$	33	ca.20	2.5

に対応して高温側に移る (図 4)。後の動力学的解析の項でも述べるが、一般に、もし反応が唯一の速度定数で支配されるならば、DTA や TG の曲線は昇温速度の増加と共に高温側にほぼ平行移動する筈である。この前提は、ニトリルの重合とそれに付随した重量減ではほぼ成立している (ca. 300°C まで)。しかしその後の TG 曲線 (図 4) では全く成立せず、曲線は形が違ったり交差したりしている。ただ、ごく粗くいえば、800°C までの範囲では高速昇温ほど重量減が大きい。おそらく、高速昇温では、ニトリル重合よりもやや高温で起る主鎖の切断の寄与が大きくなるものであろう。しかし既に述べた再現性の問題もあって、はっきりしたことはいえない。

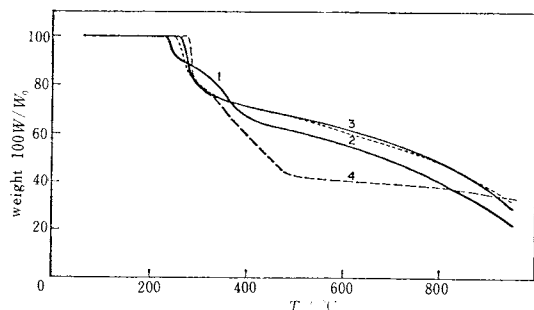


図 4 TG の昇温速度依存性 (試料量 10mg, N_2 下)

1: 1°C/min, 2: 5°C/min
3: 10°C/min, 4: 20°C/min

4.3 圧力の影響^{1,3)}

PAN の熱分解の DTA の 270°C 前後のピークの挙動は、 N_2 下でも真空中でもあまり変わらないが、ピークの高さ ΔT が真空中で少し大きく (たとえば試料量 1mg, 10°C/min で N_2 下なら ΔT は約 1°C, 真空中なら約 2°C), N_2 流による冷却効果が認められる (図 6 参照)。

これに対し、TG は N_2 下と真空中とでは大きく変る (図 1)。試料量 10mg, 10°C/min の条件での初期の急な重量減は、 N_2 下で約 10% 程度なのに真空中では 70% にも達する。また真空中では加熱速度の違いが N_2 下より大きく影響する。こうした圧力による違いは、ランダム切

断で種々の大きさのオリゴマーが溜出する時によく見られる。つまり、減圧下では、 N_2 下で気化できなかった大きな分子量のオリゴマーまで気体として TG のバスケットから溜出できるため重量減少が非常に大きくなるのである。つまり、 N_2 下にくらべ真空中で切断が促進されたわけではない。このことは、TG で測定するのが重量減少であって分解反応ではないという、当然だがしばしば感違いされている解釈に注意を与えてくれる。常圧で気体の生成物しか生じない分解では、減圧はほとんど影響ないから、たとえば HCl しか生成しないポリ塩化ビニルの初期分解 (50% 程度まで) の TG 曲線は、 N_2 下でも真空中でも変わらない。²⁾

Grassie らの TVA ではガス成分しか検出できず、その際、分解容器からは溜出するが途中で凝縮する液体成分があることは既に述べた。500°C までの分解で、この溜分は 50~55% もあって、TVA 測定にかかるガス成分の量 15~20% よりもはるかに多い。熱分解、とくにランダム切断を含む分解では、このようにガス成分はむしろ少量成分であることが多いのに、その分析のみから分解機構が論じられることがときどきある。TVA は真空中で行われているが、これを N_2 下で同様に操作したところ、ガス成分の量 20% は変わらないが、液状成分は僅か 5% に減り、TG 同様の圧力依存性が現われた。 N_2 下で溜出できないこの成分は、さらに高温での分解、低分子量によって溜出できるようになる。

4.4 酸化¹⁾

空気中での熱分解は酸化反応も含んでおり、多くの場合、TG による重量減は低温に移って分解が促進され、DTA のピークは分解の吸熱から酸化の発熱へと変わる。また N_2 下でなら炭化残渣を残すポリマーも、空気中ではほとんどのものが酸化で完全にガス化消失する。

PAN はむしろ例外で、400~500°C までは、普通空気中の方が重量減少は少ない。しかしそれより高温では他のポリマー同様、酸化分解がいちじるしく、ほぼ 600°C

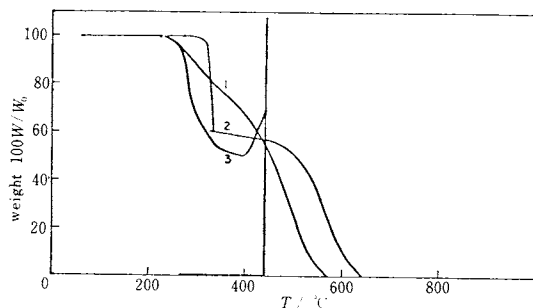


図 5 空気中、酸素中の PAN の TG (試料量 10mg)

1: 空気中 1°C/min, 2: 空気中 10°C/min
3: 酸素中 1°C/min

で残渣がなくなる(図5)。酸素中の曲線(No. 3)は大変奇妙に見えるが、これは発火、燃焼が起ったためで、TGがそうした現象の検出に役立つことを示している。DTAでは、TGの急な重量減に対応する300~330℃にブロードな大きな発熱が見られる(図6)。約 1.3×10^3 Pa (10 torr)の空気でもほぼ同じピークを示すから、僅かの空気の効果が大きいことが分る。一方、酸素がニトリルの重合を抑制するため、270°近辺のピークは見えなくなる。酸化の発熱と共にニトリルの重合も起り、ポリマーは強く着色するが、赤外分析から、 N_2 下と空気中でニトリル基のピークが同程度減少した時の着色は空気中の方がずっと強く、共役系の長さはあまり変わらなくても、酸化にもとづく発色団が生成して影響を与えるものと考えられる。

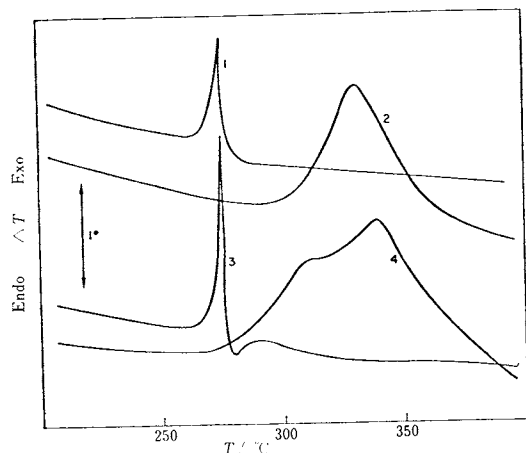


図6 PANのDTAに対する雰囲気の影響
(試料量 1mg, 昇温速度 10℃/min)
1: N_2 , 2: 空气中, 3: 真空中,
4: 減圧 1300Pa

Grassie らは酸化についてはあまり詳しく調べていないが、一般に酸化は酸素の拡散などの影響もあり、実験条件で非常に変わる反応の一つである。

4.5 熱処理²⁾

あらかじめ適当な熱処理を行った試料の熱分析から熱処理の影響を見ることは、ポリマーの結晶化やガラス温度の研究では珍しくない。またDSCなど熱量測定による反応の研究では、適当な熱処理過程で反応を一部進行させ、その後の走温測定から、熱処理段階での反応を推定する前処理法というのがある。¹⁸⁾ 熱分解では、こうした熱処理を利用した例は少ないが、以下のPANの場合のように、比較的簡単に行なえて、かなりの情報が得られることもある。

PANの試料を N_2 下熱天秤中で、ニトリルの重合に由来する270℃の発熱のすぐ前まで加熱した後冷却するとか、

もっと低温で長時間熱処理すると、その後の走温測定は無処理の場合と違って来る。表3に、180~190℃での熱処理の効果を示す。熱処理では重量減がほとんどないのに着色し、その後のDTAの発熱ピークも消失する。つまり、ニトリルの重合が熱処理過程で進行すること、ニトリル重合と重量減とは別の現象であることを示す。着色は N_2 下ではこれ以上熱処理しても変化せず、共役系がある程度の短かさで限界になることが分る。走温で脱水素が始まる高温になると色はほとんど黒となる。

表3 PANのDTAに対する熱処理効果
(熱処理温度 180~190℃, N_2 下)

時間 t/h	1	2	5	7.5	10	16	65
重量損失率/%	0.4	0.6	0.6	0.8	0.5	0.8	2.0
色	淡黄	淡黄	黄	金	金	金褐	褐
発熱温度 $\Delta T/^\circ C$	27.5	24	24	17.5	10	3	0.5

N_2 下で熱処理したポリマーの N_2 下および真空中のTG図を見ると(図7)、未処理ポリマーのニトリル重合に付随する270℃前後の急な重量減がなく、これがニトリル重合の発熱による昇温で分裂が促進されていたことを裏書きする。しかし、300℃以上での分解では N_2 下と真空下のTG曲線に差があり、種々の大きさのオリゴマーが溜出していることが分る。このことはまた、ニトリル重合の共役系があまり長くないことも示している。とこ

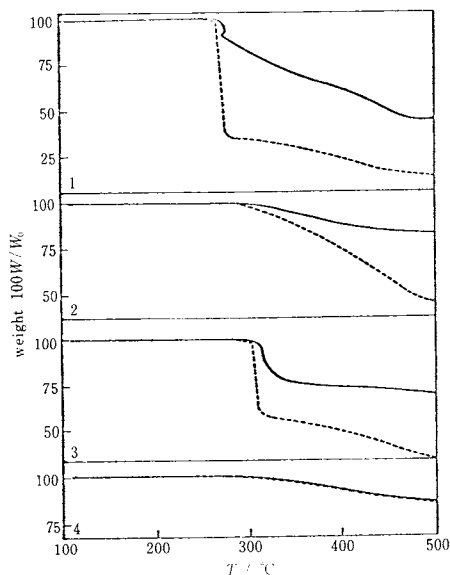


図7 PANのTGに対する熱処理の影響
(試料量 10mg, 昇温速度 10℃/min)
実線は N_2 下, 点線は真空中

1: 未処理ポリマー, 2: N_2 下220℃で7時間処理
3: 空气中220℃で1時間処理
4: 空气中220℃で7時間処理

ろが、空气中で酸化的熱処理を充分行った試料では、 N_2 下でも真空中でも全く同じTG図を示し(No.4), もはや、いわゆるランダム分裂でなく低分子ガス成分のみを生じる切断である。さらに高温、900℃までのTG図でも、酸化処理試料は N_2 下と真空中で差がない。

TVAのデータも、ほぼこれらを裏づけるもので、 N_2 下処理試料では初期のピークがなくなる点以外は未処理とほぼ同じであり、酸化処理試料は、反応容器からは溜出する途中で凝縮する液体成分がなくなる。このほか、酸化熱処理したポリマーでは、分解の初期つまり300℃前後から非凝縮性ガスが発生し、COと推定される。

5. ポリマーの構造の影響

5.1 製法の差による僅かの構造の違いの影響³⁾

同じ名のポリマーでも、分子量のほか、製法によって末端基や分岐、その他の僅かの構造差があり、これが熱分解に影響することがある。たとえばラジカル重合PMMAは末端に二重結合が少しあって、これが解重合の開始点になり易いため、こうした不完全構造のないアニオン重合PMMAより分解しやすい。²²⁾ 閉環縮重合の耐熱性ポリマーでは、閉環が不完全だと耐熱性がおちる。²³⁾

PANではどうであろうか。Grassieらは、塊状重合、DMF中の溶液重合、レドックス開始剤によるスラリー重合という3種のラジカル重合、および液体アンモニア中のLiなどによるアニオン重合でつくったPAN(それぞれの製法は、分子量その他細かい点でさらに何種かに分れる)の熱分析を行った。

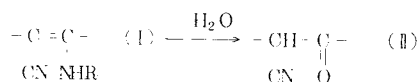
表4から分るように、アニオン重合体のDTAの発熱ピークは、ラジカル重合体にくらべ高温側(標準温度で)に移り、 ΔT は非常に小さい。系中のイオン性不純物か、合成法による末端アミノ基によるイオンのニトリル重合が既に低温で一部進行しているため、発熱が少いものと推定される。また、500℃における全重量減はラジカル重合体とあまり変わらないが、途中のTG曲線の挙動はか

表4 各種PANのDTA, TG

異なる試料数		ラジカル重合			アニオン重合
		塊状	DMF中	スラリー	
		9	10	8	8
DTA	$\Delta T/^\circ C$	平均 33 (範囲) (26~38)	平均 30 (範囲) (12~48)	平均 23 (範囲) (13~44)	平均 6 (範囲) (2~13)
	$T_g/^\circ C$	平均 264 (範囲) (262~264)	平均 261 (範囲) (254~275)	平均 282 (範囲) (265~303)	平均 300 (範囲) (295~308)
重量減少率/%	N_2 下	平均 39 (範囲) (29~56)	平均 37 (範囲) (33~42)	平均 35 (範囲) (28~39)	平均 37 (範囲) (28~41)
	真空中	平均 78 (範囲) (60~86)	平均 60 (範囲) (57~72)	平均 59 (範囲) (42~80)	平均 58 (範囲) (47~70)
重量減少率/%	真空中	平均 36 (範囲) (28~50)	平均 26 (範囲) (23~28)	平均 30 (範囲) (22~45)	平均 30 (範囲) (25~40)

なり違っており、微少構造差の影響が歴然と現われる。

ラジカル重合体間の差はやや小さいが有意の差である。たとえばスラリーポリマーの ΔT がやや小さくて T_g が高いのは、幾分アニオン重合体に近い。これはイオン性のレドックス触媒(過硫酸塩+亜硫酸塩)の断片残渣の存在によるものであろう。DMF溶液重合体では、溶媒が残っていると加熱乾燥過程で着色するし、DTAの ΔT が小さくなる。そのためか、一般にデータがばらついている。塊重合ポリマーのデータがもっともばらつきが少なく、また分子量の影響もほとんどないことが確認された。分子量が効かないことから、ニトリル重合の開始点は、末端ではなく、分子内の異常結合、おそらく生長ラジカルがニトリル基と反応して生じるエナミン(I)が



その開始点と推定されている。(I)は加水分解でケトニトリル(II)に変る筈で、事実、塊重合やスラリー重合のPANをHCl処理すると、 ΔT が小さくなり T_g は高温へ移動する。アニオン重合ポリマーなどはHCl処理で熱分析挙動に変化がない。

このほか、空气中のTGの挙動も、試料差の影響が非常に大きい。これに対し、 N_2 下でのTGの差は比較的小さい。

5.2 少量の共重合成分の効果⁵⁾

少量成分が熱分解に大きく影響するのであれば、むしろ、これを積極的に共重合などで導入して効果を見するという方法もある。

Grassieらは、アクリル酸(AA)、メタクリル酸(MAA)、イタコン酸(IA)などの酸や、アクリルアミド(AAm)を少量共重合で入れたPANの熱分析を行った。酸成分の導入と共にDTAの発熱ピークは大変ブロードになり、また ΔT は小さく T_g も下がる。AAの場合の例を図8および表5に示す。同じ含有率ならAA<MAA<IAと影響が大きくなる。AAmの効果は小さい。しかしDSCで求めたニトリル基あたりの発熱量はほぼ35~40kJ/degで酸成分の種類や量によらないから(ホモポリマーの場合のみ、

表5 AN-AA(アクリル酸)共重合体の熱分析
(試料量 10mg, 昇温速度 10℃/min, N_2 下)

試料のAA含有率		0	1/50	1/21	1/5
DTA	$\Delta T/^\circ C$	44	13	6.0	3.6
	$T_g/^\circ C$	325	286	276	267
DSC	CNあたりの発熱 $\Delta H/kJ \cdot mol^{-1}$	25.3	-	42.3	38.5
TG	重量損/%	500℃まで 37	34	40	40
	100℃まで	70	-	54	56

切断がはげしく、それによる吸熱のため、少し値が低い、反応総量はほぼ同じであり、酸はただ反応開始温度を下げ、また活性化エネルギーの低いイオン重合であるためピークがブロードになるものと考えられる。

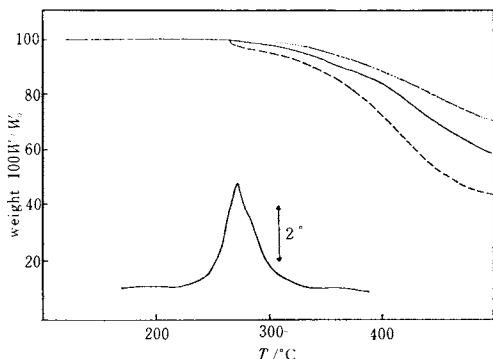


図 8 AN-AA (5/1) 共重合体の DTA と TG
(試料量 10mg, 昇温速度 10°C/min)
実線: N₂ 下, 破線: 真空中, 点線: 空气中

ニトリルのラジカル重合による急な発熱がないので、TG 曲線 もなだらかになり、また N₂ 下と真空中の TG の差も小さい。TVA, 赤外のデータなども含めると、イオン重合の機構を種々論じることができるようになる。

5.3 類縁ポリマーとの比較⁶⁾

PAN では共重合の相手成分が増えると、ニトリル基が連続して隣接できなくなるため、ニトリル基の重合は不可能となる。だから、スチレンとの共重合体は炭化せず、100% 消失し、モノマーさえ生成するようになる。²⁴⁾ しかし、ニトリル基が隣接していても重合が必ずおこるとは限らない。Grassie らは、PAN の α 水素がニトリル、メチル、フェニールで置換したポリマーがいずれも解重合型でほとんどモノマーのみを生成することを熱分析から示した。すなわち、TG は炭化残渣なく、また N₂ 下と真

空中の差がない、DTA は鋭い大きな吸熱、TVA はほとんど単一成分という結果が得られる。一方 α 位を Cl としたものはずっと低温で脱 HCl が主反応となる。こうした事実の集積から、ニトリル基を含むポリマーの化学構造と熱分解の一般的な関係が議論できるようになる。²⁵⁾

6. 速度論的解析について

熱分析の速度論的解析の一般論および問題点については、小沢の優れた総説²⁵⁾が本誌の創刊号を飾っている。ただ一般論であるためやや抽象的であるし、熱分解以外の広い分野にわたっているので、こゝでは前記の PAN の熱分解の実験事実と対比しながら、もっと実際の立場から眺めて見たい。なお、速度論的解析は本来定温で行なうのが望ましく、走温法による解析はやむを得ない時に限るべしとの小沢の見解には、筆者も全面的に賛成である。

通常 TG や DSC などの走温解析の出発点となる式は、反応率を x とすると

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot g(x) \quad \dots\dots\dots (1)$$

であり、反応が n 次なら、 $g(x) = (1-x)^n$ となる。普通、 $dT/dt = \phi = (\text{一定})$ の等速昇温の条件と、 $k = A \exp(-\Delta E/RT)$ の関係を用いて積分するが、その時、活性化エネルギー ΔE を含む指数部分の積分が解析的に解けないことと、 $g(x)$ が一般形式のまゝでは具合悪いことから、種々の近似や n 次反応仮定が使われ、多数の解析法が提案されている(神戸の総説,²⁷⁾ Reich らの著書,²⁸⁾ 三田の資料²⁹⁾など参照)。そのうち TG に関する主なものを分類したのが表 6 である。積分法とは、TG なら重量減の値そのまゝ、DSC ならその温度までの面積、のように反応量-温度のデータを利用するもの、微分法とは TG の微分である DTG とか DSC のような、反応量の変化

表 6 代表的な TG 曲線解析法の分類

一本の曲線から			
使用データ	反応型式	C vs x	提 案 者 (発表年)
積 分 法	n 次仮定	*	Van Krevelen(1951) ⁸⁾ , Horowitz(1963) ³⁰⁾ , Coats(1964) ³¹⁾
微 分 法	n 次仮定	*	Reih(1965) ³²⁾ , Friedman(1969) ³³⁾
	n 次, n 既知	*	Fuoss(1964) ³⁴⁾
	任意, 既知	*	Doyle(1961) ³⁵⁾
差 分 法	n 次仮定	*	Freeman(1958) ³⁶⁾ , Reich(1965) ³⁷⁾
昇温速度の異なる複数本の曲線から			
積 分 法	任意	*	Flynn (1966) ³⁸⁾ , Doyle(1962) ³⁹⁾
	任意	C=f(x)	Ozawa(1965) ⁴⁰⁾
微 分 法	n 次仮定	*	Kissinger(1957, DTA 用) ⁴¹⁾ , Anderson(1964) ⁴²⁾ , Reich(1964) ⁴³⁾
	任意	*	Friedman(1964) ⁴⁴⁾
	任意	C=f(x)	Ozawa(1970) ⁴⁵⁾

速度もデータに利用するものである。

一回の走温実験のみから解析する方法は、本質的に反応型式が既知か、少なくとも n 次型式であることが分っている場合に限られる。しかし、1 次か 2 次かは分らないが n 次型式であることだけは分っているということは、実際にはほとんど考えられない。したがって実際には、はじめから n 次型式と仮定して n や ΔE を求めることが多いが、こうした恣意的な仮定が大変誤ったパラメータを与えるおそれがあることは小沢⁽²⁶⁾や Zako⁽⁴⁶⁾が指摘した通りである。それにポリマーの熱分解機構を考えた場合、 n 次型式が成立するのはごく稀と考えた方がよいであろう(ポリマーの定温熱分解の速度論に関する Boyd の総説⁽⁴⁷⁾参照)。

それ故、一般の、反応型式不明の場合には、いくつかの昇温速度の実験が必要である。それから ΔE が求められる。さらに小沢の方法では、反応型式を理論式との比較から推定することができる。もっとも、この方法は原理的には多くの走温データから結局定温での反応率-時間(積分法)または反応速度-反応率(微分法)の図をつくることに帰着するから、はじめから定温測定する方が、面倒も誤差も少いかもかもしれない。TG などの定温測定では、その温度まで達するのに時間がかかり部分的に反応する点に速度解析上の弱点があるとされていたが、最近では高速昇温で定温になる熱天秤も開発されてきて、その懸念もうすれてきた。小沢法の優れたもう一つの点は、反応量 x (たとえば化学結合の量、濃度など)と実測量 C (たとえば重量、発熱量)とが概念として明確に区別されている点にあるが、これ以上は触れない。

しかし、こうしたもっとも一般的で制約の少ない小沢法でも問題がないわけではない。まず、等速昇温の条件であるが、Grassie らの PAN の DTA や TG の例では、これが全く成立しない——昇温速度の値が変わるだけでなく、急昇温-降温-再昇温といった変化すらある——ことは既に述べた。一般に標準物質は等速昇温でも、試料は自身の発吸熱のためプログラム通りの温度では進まない。したがって、このずれが近似的に無視できる程度か、解析に影響するほど大きいものかを確認しなくてはならない。ただ、この問題は本来、実験的、装置的な問題であって、たとえば DSC のように熱の補償系があるとか、試料量を小さくすると、かなり解決される筈である。

次に式(1)の $g(x)$ は、反応が反応率 x のみの関数で試料量によらないことを示している。これは拡散律速系以外の場合は、基本的には正しいであろう。Chatterjee⁽⁴⁸⁾は、TG について、反応率 x でなく反応量(厳密には測定量)である重量を用いた n 次式

$$-\frac{dW}{dt} = kW^n \quad \text{つまり} \quad \frac{dx}{dt} = kW_0^{n-1}(1-x)^n \quad \dots\dots (2)$$

を提出したため、もし二次反応なら、同じ試料が 1kg あるときと 1g ある時では同一分解率に達するのに時間が 1000 倍も違うのかと冷笑される破目⁽⁴⁹⁾におちいった。濃度の場合や拡散律速の場合と混同してはいけない。ところで(1)式が成立するなら、試料量によらず同じ TG 曲線となる筈であるが、PAN ではこれが事実と反することを既に見てきた。その理由の一部は、昇温速度の変動の場合に説明したように、発吸熱反応による熱の蓄積や放散があって、これが試料量によって変って、試料の熱履歴を変えするためといえる。したがって、これもかなり実験的、装置の工夫で解消でき、原理的難点ではないと考えられる。しかし、ともかく現実には試料量で TG 曲線に変化があれば、(1)式にもとづく解析は正しくなる。

ところで、原理的、本質的な立場から見ても、熱分解では(1)式が成立しない場合が少なくないのではないかと疑いがある。(1)式は、反応が唯一つの速度定数で支配されていることを示すが、実際のポリマーの熱分解では、分解気化、炭化、その他程々の反応が共存するから、たとえば

$$\frac{dx}{dt} = k_1 g_1(x) + k_2 g_2(x) + \dots\dots\dots (3)$$

のような複雑な関係である可能性が強い。そうすると、もはや単一速度定数仮定にもとづく小沢の理論や他の理論は用いることができない。

もしも(1)式が成立つならば、昇温速度を変えた種々のデータは、昇温速度の大きいものほど高温側には平行移動した形になる筈である(完全に平行ではない)。ところが、既に述べたように PAN の熱分解の TG 図は、この仮定が事実と反することをはっきり示している。この PAN の例ほどひどくなくても、いわゆる小沢プロット($\ln \phi$ と一定反応率に達する温度 T_x の逆数の関係)が直線でないとか、各反応率でのこの直線の勾配(ΔE に比例)が異なるとかすれば、やはり(1)は成立しないことになる。逆にそういうことがなければ、(1)式が成立している可能性は非常に高い((1)が成立するとはいえないのは他の反応型式からでも同様の結果を得る可能性があるからで、これは速度論的解析の限界である)。

速度論的解析が可能かどうかを知り、もし可能ならばその解析を行うために、もし不可能ならば何が問題かを知るために、つまりいずれにしても、熱分析では、まず昇温速度と試料量の影響を調べることが、望ましい。

◇ ◇ ◇

はじめに述べたように、ポリマーの熱分解は大変複雑であり、これまで主として定温で行われてきた大きな研究があるにもかかわらず、たとえば確定的な、本当の意味での素反応速度定数が求められているものはごく僅か

に過ぎない。分解の大略の特徴を定性的につかまえるということが漸く可能になってきた段階といえよう。そういう意味で、熱分析という、そもそもかなり粗い、しかし簡便な方法を用いるのに比較的適した分野といえよう。PANの研究例がそれをよく示している。だからといって熱分析が万能であるはずもなく、他の多くの測定手段による結果と相まってはじめて分解の本質がよく理解できるものであろう。とくに、同じある量の測定や分析を定温で行なうのと走温（つまり熱分析）で行なうのとは相補的な意味があり、あまり両者を分けて考える必要はないものと思われる。

参 考 文 献

- 1) N. Grassie, R. McGuchan, Eur. Polym. J. **6**, 1277 (1970)
- 2) idem., ibid. **7**, 1091 (1971)
- 3) idem., ibid. **7**, 1357 (1971)
- 4) idem., ibid. **7**, 1503 (1971)
- 5) idem., ibid. **8**, 243 (1972)
- 6) idem., ibid. **8**, 257 (1972)
- 7) 三田達, 熱測定研究会ニューズレター **3** (4), 73 (1972)
- 8) D.W. Van Krevelen, C. van Heerden, F.J. Huntjens, Fuel **30**, 253 (1951)
- 9) 鶴田四郎, 小林清三郎, 大森正, 工化 **54**, 524 (1951)
- 10) L. Reich, D.W. Levi, "Macromolecular Review, Vol. 1" ed. by A. Peterlin et al., Interscience, N.Y. (1967), p173
- 11) G.P. Shulman, H.W. Lochte, Polymer Preprint **6**, 36 (1965), J. Appl. Polym. Sci. **10** 619 (1966)
- 12) H.L. Friedman, Tech. Rept. AFML TDR-64.274 (1965)
- 13) I.C. McNeil, Eur. Polym. J. **6** 373 (1970)
- 14) D.A. Anderson, E.S. Freeman, J. Appl. Polym. Sci. **1**, 192 (1959)
- 15) J. Chiu, J. Polym. Sci. **C8**, 27 (1965)
- 16) Y. Iwakura, K. Uno, N. Kobayashi, J. Polym. Sci. A-1, **6**, 2611 (1968)
- 17) 神戸博太郎, 高分子 **9**, 389 (1960), 工化 **69** 1603 (1966)
- 18) 三田達, "熱・温度測定と熱分析 1970" 熱測定研究会編, 科学技術社 (1970) p119
- 19) 古庄昇, 小松剛, 中川鶴太郎, 日化 **1166** (1973)
- 20) N. Furusho, T. Komatsu, T. Nakagawa, Bull. Chem. Soc. Japan **48** 396 (1975)
- 21) J. Chiu, Analyt. Chem. **39**, 861 (1967)
- 22) 三田達, 猪野省一, 神戸博太郎, 日化 22年会 (1969)
- 23) 三田達, 工化 **73**, 1361 (1970)
- 24) S. Igarashi, H. Kambe, Makromol. Chem. **79**, 180 (1964)
- 25) 三田達, "高分子の熱分解と耐熱性" 神戸博太郎編 培風館 (1973), p217
- 26) 小沢丈夫, 熱測定 **1**, 2 (1974)
- 27) 神戸博太郎, プラスチック **18** (11) 8 (1967) "高分子測定法=構造と物性上" 高分子学会編, 培風館 (1972), p 210
- 28) L. Reich, S.S. Stivala, "Elements of Polymer Degradation, McGraw 1971, [岡村誠三, 山岡仁史, 辻孝三訳, ポリマーの分解 化学同人]
- 29) 三田達, 第9回熱測定討論会パネル討論資料 (1973) 要旨集 p 140
- 30) H.H. Horowitz, G. Metzger, Analyt. Chem. **35** 1465 (1963)
- 31) A.W. Coats, J.P. Redfern, Nature **201**, 68 (1964)
- 32) L. Reich, H.T. Lee, D.W. Levi, J. Appl. Polym. Sci. **9**, 351 (1965)
- 33) H.L. Friedman, Polym. Lett. **7** 41 (1969)
- 34) R.M. Fuoss, I.O. Sayer, H.S. Wilson, J. Polym. Sci. **A-2**, 3147 (1964)
- 35) C.D. Doyle, J. Appl. Polym. Sci. **5** 285 (1961)
- 36) E.S. Freeman, B. Carroll, J. Phys. Chem. **62** 394 (1958)
- 37) L. Reich, Polym. Lett. **3** 231 (1965)
- 38) J.H. Flynn, L.A. Wall, Polym. Lett. **4** 323 (1966)
- 39) C.D. Doyle, J. Appl. Polym. Sci. **6** 639 (1962)
- 40) T. Ozawa, Bull. Chem. Soc. Japan **38**, 1881 (1965)
- 41) H.E. Kissinger, Analyt. Chem. **29**, 1702 (1957)
- 42) H.C. Anderson, J. Polym. Sci. **C-6**, 175 (1964)
- 43) L. Reich, Polym. Lett. **2**, 621 (1964)
- 44) H.L. Friedman, J. Polym. Sci. **C-6**, 183 (1964)
- 45) T. Ozawa, J. Thermal Analysis **2**, 301 (1970)
- 46) J. Zakó, J. Thermal Analysis **5**, 239 (1973)
- 47) R.H. Boyd, "Thermal Stability of Polymers" ed. by R.T. Conley, Marcel Dekker, N.Y. (1970) p47
- 48) P.K. Chatterjee, J. Polym. Sci. **A-3**, 4253 (1965)
- 49) A. Bruido, Polym. Lett. **6**, 349 (1968)