

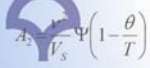
ポリマー材料実践講座 I

高分子の熱的特性

近畿化学協会 CA
塚根永芳



1. なぜ熱的特性が重要なのか
2. 融点・ガラス転移点の概念と分子構造の関係
3. 高分子を利用するのに必要な熱的特性
4. 熱的特性の評価方法
5. 実用的な耐熱性の指標とは
6. 熱分解の挙動と寿命予測
7. 燃焼性評価と試験法
8. 難燃化の方法



なぜ熱的特性が重要か

熱的特性が分からないと加工することも安心して使用することも出来ない

成形加工時の温度設定(プレス・ロール・押し出し・射出成型・ブロー等)

耐熱温度 熱変形温度(煮沸に耐えられるか?ハンダに耐えられるか?)

使用限界温度(長時間なら何度まで使えるか?)

高分子に特徴的な熱的性質

融点、ガラス転移点

熱分解温度

熱膨張率

結晶化温度

熱伝導率など

加工時に樹脂温度が不適切な時、 何が起こるか



一般的に結晶性ポリマーは、非晶性ポリマーを加工する場合よりも樹脂温度に対する許容差のマーヅンは少ない。

樹脂温度が高すぎる:ポリマー劣化、分子鎖が破壊される。添加剤が分解する。
物性低下。表面外観不良、不快な臭気。

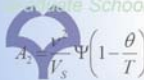
樹脂温度が低すぎる:均質な分子構造にならないので耐衝撃性低下、他の物性も大幅に変動。

不適切な融解温度の兆候

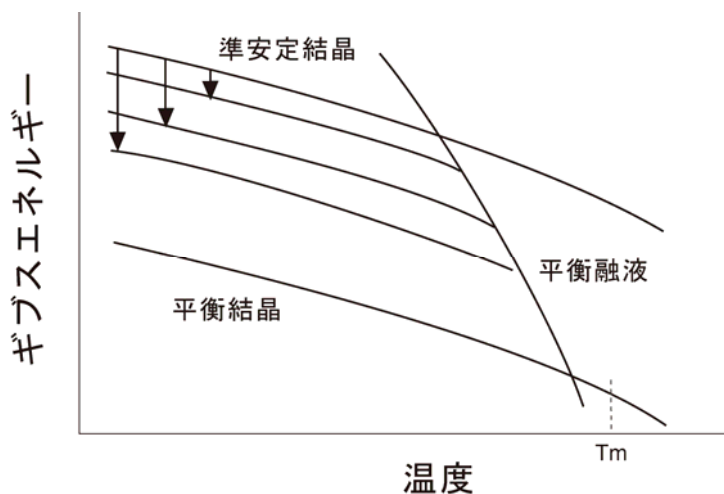
POM:樹脂が分解し、気泡が混入する。金型デポジットの増加、不快臭(ホルマリン)。物理的特性はあまり影響されない。

PA:変色。熱分解で機械的物性低下。

PBT、PET:靱性の低下。製品組立時や使用時に破損するという形で発生する。



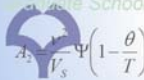
融点とは(ギブス自由エネルギー変化)



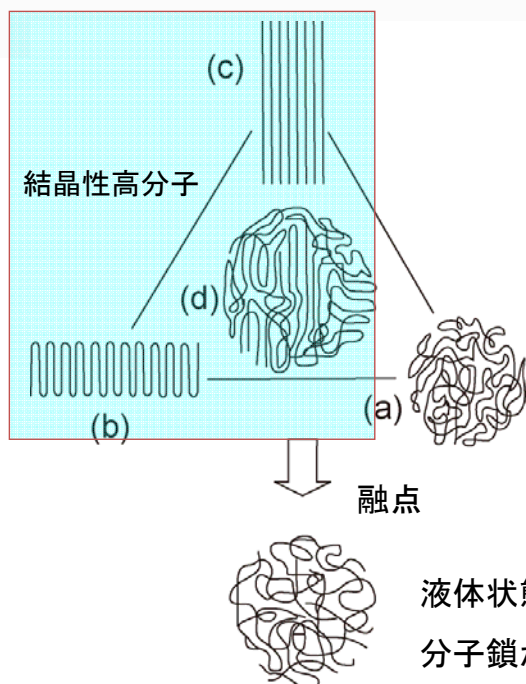
融点 T_m に於ける
結晶相のギブス自由エネルギー
: $G_c = H_c - T_m S_c$
液相の T_m に於ける
ギブス自由エネルギー
: $G_L = H_L - T_m S_L$
融点では $G_c = G_L$
($H_c - T_m S_c$) - ($H_L - T_m S_L$)
= $\Delta H_m - T_m \Delta S_m = 0$
 $T_m = \Delta H_m / \Delta S_m$
 $\Delta H = x \Delta H_m$ x : 結晶化度
 ΔH_m はDSCなどで求める

図1 高分子のギブスエネルギー変化

大学院高分子化学 講談社サイエンティク



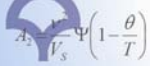
高分子の固体構造と融点



ある温度において形成される構造は自由エネルギーが最小の構造ではなく最大成長速度を持つ構造。結晶化の温度と時間が重要。

- (a) ランダムコイル
- (b) 折りたたみ結晶
- (c) 伸びきり鎖結晶
- (d) 結晶-非晶二相構造 (Wunderlichによる)

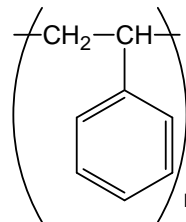
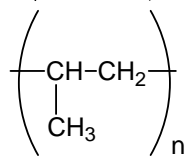
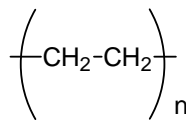
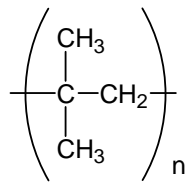
液体状態(ランダムコイル)
分子鎖が運動



融点と分子構造の関係 1

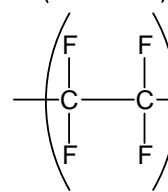
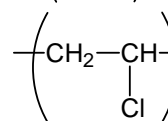
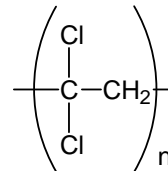
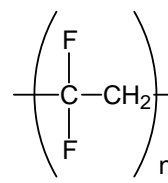
融点に及ぼす化学構造因子

対称性と大きさ



Tg	Tm
-70	65
-30	140
-10	180
100	250

対称性と極性

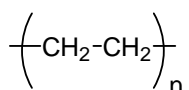
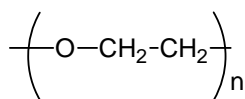
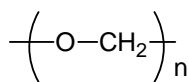


Tg	Tm
-40	(134-170)
-18	(212)
80	273(180)
126	330



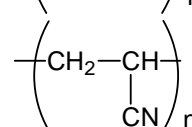
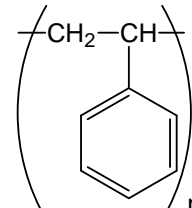
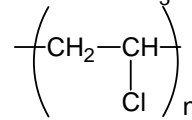
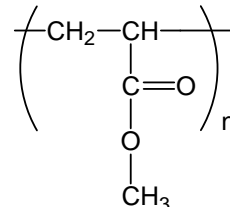
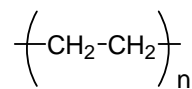
融点と分子構造の関係 2

主鎖ヘテロ原子



Tg	Tm
-82	181
-65	65
-30	140

極性



Tg	Tm
-30	140
8	
80	273
100	250
105	330



融点と分子構造の関係 3

縮合系エステル型	Tg	Tm	縮合系アミド型	Tg	Tm
	-60	60	ナイロン6 	50	228
	70	270	ナイロン66 	60	265
	150	270	ポリ- <i>m</i> -フェニレンイソフタラミド (Nomex) 	250	430
			ポリ- <i>p</i> -フェニレンテレフタラミド (Kevlar) 	520	600
			ポリピロメリットイミド (PPI) 	410	



融点と分子構造の関係 4

表1 立体規則性とシンジオタクティックPS (SPS)

APS アタクチックPS	IPS アイソタクチックPS	SPS シンジオタクチックPS
Tg=100°C Tm=なし	Tg=100°C Tm=240°C	Tg=100°C Tm=270°C
従来のポリスチレン非晶性	結晶化速度が非常に遅い	結晶化速度が非常に速い 結晶化条件により多彩な結晶相が出現



高分子	Tm (K)	ΔH_f (Kj/m)	ΔS_f (J/Kmol)
ポリエチレン	414.6	4.11	9.92
ポリ4フッ化エチレン	600	3.42	5.69
ポリプロピレン	460.7	6.95	15.10
ポリ1-ブチレン	411	7.00	17.00
ポリ1-ペンテン	403	6.28	15.60
ポリ4-メチル-1-ペンテン	523	9.96	19.00
ポリ4-フェニル-1-ペンテン	439	4.39	10.00
ポリフッ化ビニリデン	483	6.69	13.90
cis-1, 4-ポリブタジエン	284.7	9.12	32.00
trans-1, 4-ポリブタジエン	415	3.61	8.70
cis-1, 4-ポリイソプレン	301	4.31	14.40
trans-1, 4-ポリイソプレン	352.7	1.28	36.40
ポリオキシメチレン	457	9.79	21.40
ポリエチレンオキシド	342	8.66	25.30
ポリテトラメチレンオキシド	330	14.40	43.50
ポリエチレンアジペート	338	21.10	62.30

高分子	Tm (K)	ΔH_f (Kj/m)	ΔS_f (J/Kmol)
ポリエチレンセバケート	356	32.00	90.00
ポリエチレンテレフタレート	553	26.80	48.50
ナイロン-6(α 型)	533	25.60	48.10
ナイロン-8(γ 型)	491	17.70	36.00
ナイロン-6, 6(α 型)	553	67.80	122.20

$$T_m = \Delta H_f / \Delta S_f$$

融点が高い高分子：

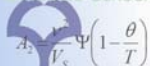
ΔH の大きいもの

：極性の高いもの。

ポリアミド、ポリエステル。

ΔS の小さいもの

：ポリ4フッ化エチレン、主鎖にベンゼン環を持つもの。



炭素数で1から4までは気体、5から17くらいまでは液体、それ以上で固体となり融点が常温を超える。20から40くらいはパラフィンワックスという分類。平衡融点に分子量依存性があるため、分子量分布が融点の分布として現れる。さらに、分岐など結晶に取り込まれない分子鎖の欠陥があるときには、分子鎖内の欠陥の分布も融点の分布となる。また、高分子鎖は折り畳まれて結晶化し、数十nm程度の薄いラメラ状の結晶となる。融解温度は平衡融点だけではなく、Gibbs-Thomson の関係式により、結晶の厚さや分子鎖折りたたみ面の界面自由エネルギーによっても左右される。溶融結晶化時に、結晶の厚さは均一ではなく、分子鎖の折りたたみも一様ではないので、これらの分布もGibbs-Thomson の関係式を通して融解温度の分布として現れる。

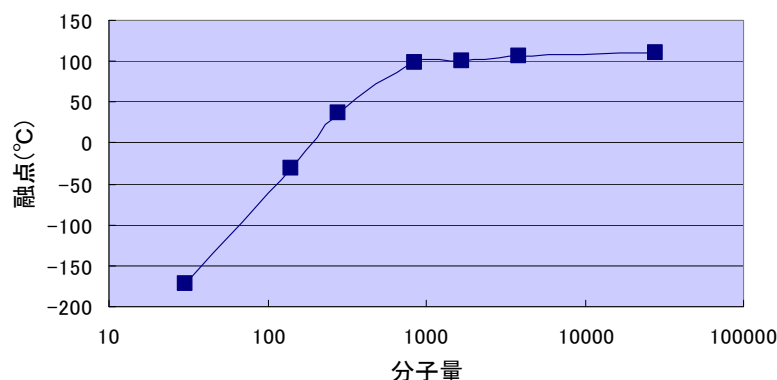
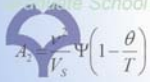


図3 ポリエチレンの融点の分子量依存性



ガラス転移点Tgの概念

自由体積理論

ガラス転移; 高温で液体である物質が温度降下により、ある温度範囲で急激にその粘度を増し、ほとんど流動性を失って非晶質固体になるという変化。熱平衡としての相転移ではなく、原子または分子のミクロな運動が急激に緩慢になり、凍結状態となるために生じる準安定な非平衡状態である。ガラス転移点の付近では比体積、膨張係数、比熱などは温度変化に対してかなり、顕著な折れ曲がりを示す。

プラスチックとして使えるのはTg以下。結晶性プラスチックの中にはTg以上でも弾性率があまり低下せず、使用できるものがある。プラスチックのTgあるいはTmは0~300°Cの範囲にどが入るため、機械的強さはこの範囲で著しい変化を示す。高温で機械的強さを十分に保持するプラスチックは少ない。実用的な耐熱温度は、荷重たわみ温度(熱変形温度)が用いられる。ガラス転移点は昇温・降温速度に依存する。

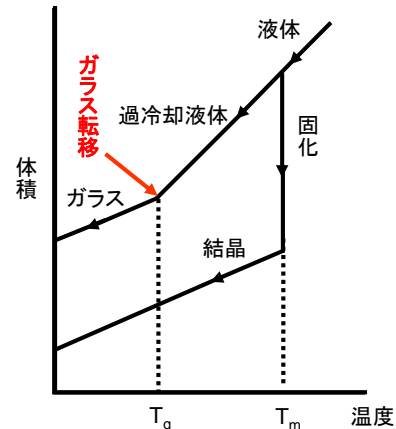
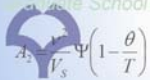
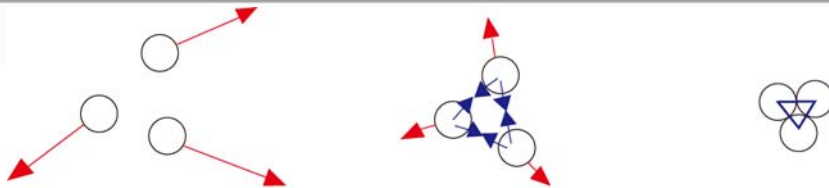


図4 ガラス転移点

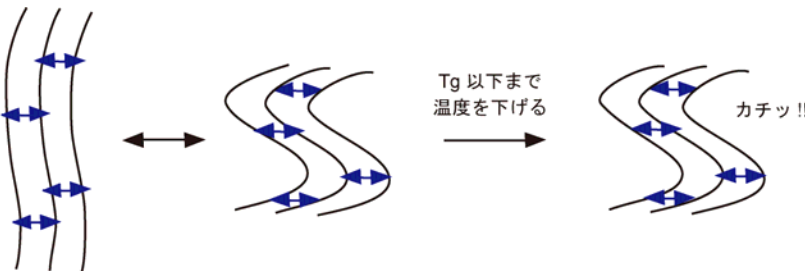


ガラス転移点の概念(分子運動)



気体: 自由に動ける 比Volume 800 分子同士が引合う力より自由に動こうとする力が大	液体: ある程度は自由に動ける 比Volume 1 引合う力と自由に動こうとする力が釣り合っている	固体: 自由に動けない 比Volume <1 引合う力の方が強い
--	---	--

高分子



分子鎖間は強くひきつけあっているが、分子鎖自身はある程度伸縮できる。(ゴム状態)

分子鎖自身も固定されてしまいもう動けない。(ガラス状態)

分子が長いので、ミクロ的にみると、部分部分の分子はまだある程度の運動を行うことができる。(ミクロブラウン運動)ゴム状態。

ガラス転移温度以下まで温度を下げると、分子鎖の部分的な運動性も失われて、ゴムから柔軟性は失われる。この状態をガラス状態という。



ガラス転移温度領域における物性の変化

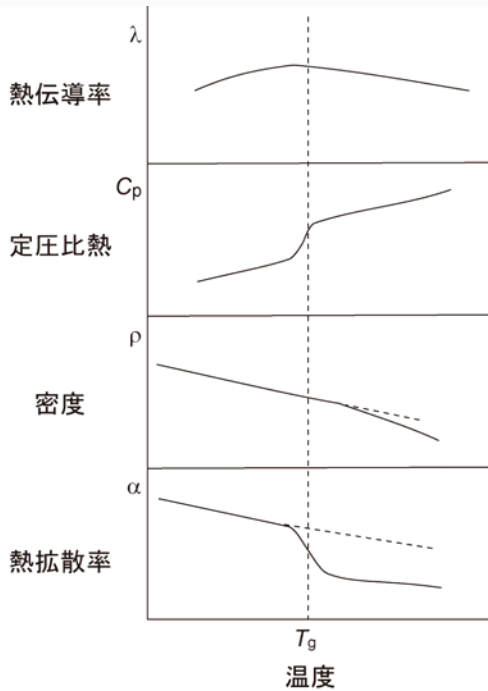


図5 いろいろな熱物性のガラス転移温度域における変化
野瀬卓平他大学院高分子化学講談社(2009)

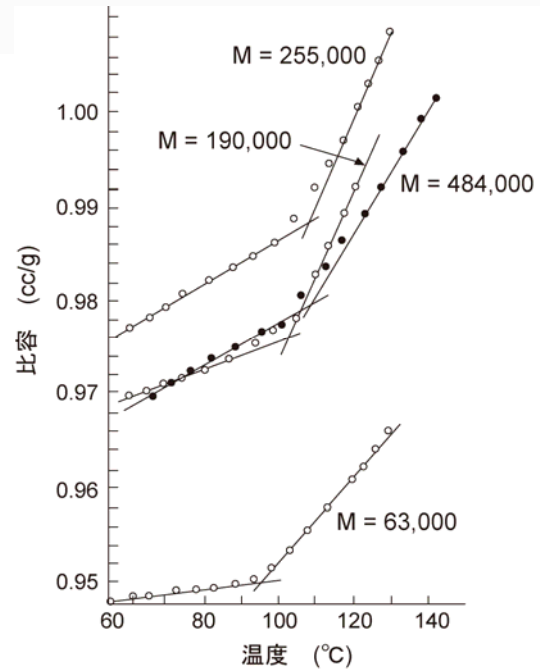


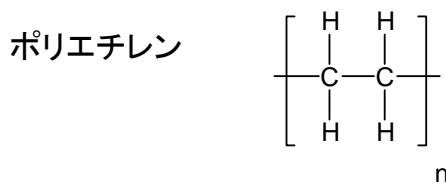
図6 ポリスチレンの比容と温度 (Jenckel)

斉藤信彦高分子物理学裳華房(1969)



ガラス転移温度に影響する因子 1

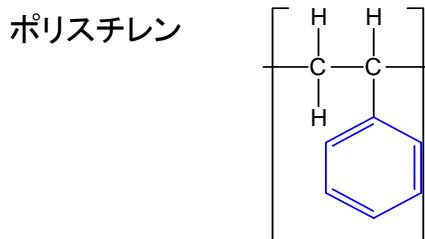
置換基の大きさ



$T_g: -80^\circ\text{C}$



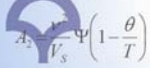
嵩高く固いベンゼン環が入ると
高くなる



$T_g: 100^\circ\text{C}$

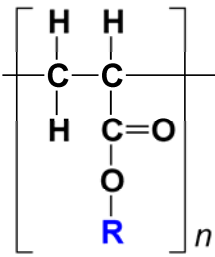
高分子の主鎖がたわみにくい = T_g は高い
 側鎖のかさばりが大きく、たわみにくい = T_g は高い
 ポリマーブレンド(異種の樹脂を混合した場合)
 非相溶系...各々の樹脂の2つの T_g が存在する。
 相溶系...各々の樹脂の T_g の中間に1つ存在する。

融点と分子構造の関係スライドも
参照のこと



ガラス転移温度に影響する因子 2

ポリ（アクリル酸アルキル）のメチレン鎖長とガラス転移温度



柔らかいアルキル鎖が長くなると低くなる

R	ガラス転移温度 (°C)
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ -\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	メチル基 9
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	エチル基 -24
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \quad \\ -\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	プロピル基 -48
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \quad \quad \\ -\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	ブチル基 -55

融点と分子構造の関係スライドも参照のこと



ガラス転移温度の分子量依存性

低分子量領域から分子量増大につれて急激に値が上昇し、一定値に近づく。PSでは引張強さが発現する分子量は約40,000で、図7も約40,000くらいから一定になっている。一般にガラス転移温度は、次式のように数平均分子量の関数として表される。

$$T_g = (T_g)_0 - K/M_n \quad (T_g)_0 \text{は分子量無限大のときのガラス転移温度である。}$$

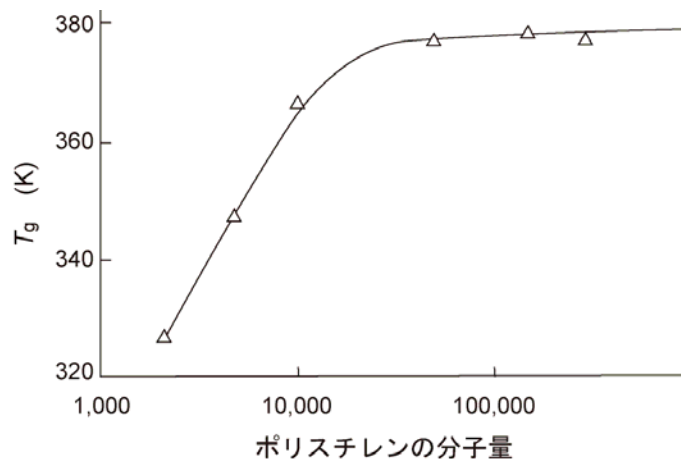
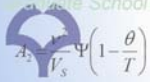


図7 ポリスチレンのT_gの分子量依存性

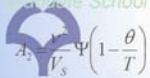
[A.S.Marshallら、J.Appl.Phys.、46、4223 (1975)]



代表的な高分子の融点とガラス転移点

高分子	ガラス転移点 $T_g/^\circ\text{C}$	融点 $T_m/^\circ\text{C}$
シリコンゴム(例)※分子量の高いものは樹脂	-123	(251でも使用可)
ポリイソブレン(天然ゴム)	-*70	28
ポリブタジエン	-85	
ポリ酢酸ビニル※ガムベースや接着剤など	30	
ポリエチレン	-110,-20	130
ポリプロピレン	-20	170
ナイロン6	47	225
ナイロン66	49	267
ポリエチレンテレフタレート	68,81	260
ポリ塩化ビニル	82	180
ポリ塩化ビニリデン	-18	212
ポリテトラフルオロエチレン	-110,20	320
ポリフッ化ビニリデン	-39	210
ポリメタクリル酸メチル	70	(140で熱変形)
ポリスチレン	100	230

主な用途: ゴム、 繊維またはプラスチック、 プラスチック



T_gとT_mの関係

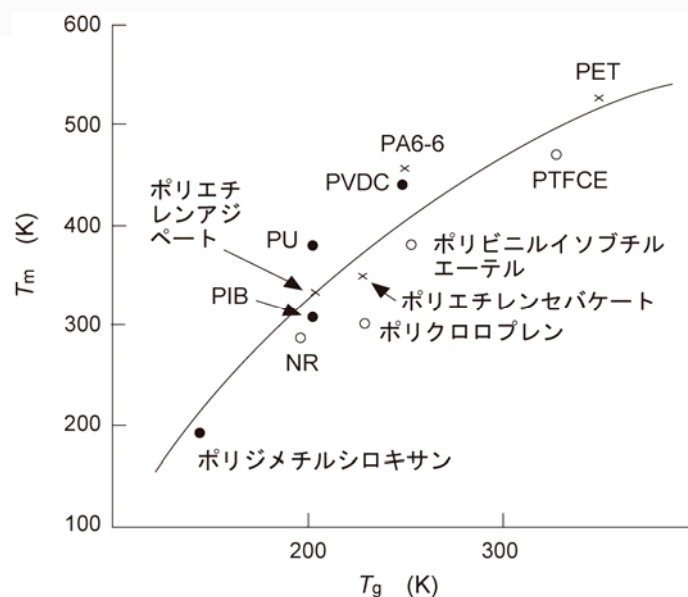
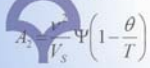


図8 各種プラスチックの T_g と T_m の関係

$T_g/T_m \approx 2/3$ (温度は絶対温度)の関係がある。

非対称性では $\approx 1/2$



物性値の分子量依存性と実用性

一般に引っ張り強さやガラス転移温度は、次式のように数平均分子量の関数として表現されることが多い。

$$T.S. = (T.S.)_0 - K_1 / M_n \quad (1)$$

$$T_g = (T_g)_0 - K_2 / M_n \quad (2)$$

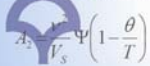
$(T.S.)_0$ 、 $(T_g)_0$ はそれぞれ分子量無限大のときの引張強さ及びガラス転移温度である。溶融粘度はある分子量以上では、重量平均分子量で表現されることが多い。

実用的なポリマーを設計する上で、引張強さが大きくガラス転移温度が高いポリマーをえるために分子量を大きくすることは意味があるが、ある程度以上の分子量になるとこれらの値はあまりアップしない。(ただし衝撃強度は高分子領域でも相当に増加し続ける。)溶融粘度は分子量の3.4乗に比例して急増し続け、しだいに溶融成形が困難となってくる。つまり、あまり高分子量のポリマーを使用することは得策ではない。実際はこれら物性のバランスを考慮し、用途に最も適合した分子量のポリマーが選択使用されている。

例1: 分子量100万以上の超分子量PEは機械的性能が卓越しているが流動性不良のため射出成形や押出成型が困難となり、ブロックを切削加工して使用されることが多い。

例2: パイプ材料としてのHDPEは極力高分子量のものを使い、ある程度成形性を犠牲にしてパイプ物性の向上を図っている。

例3: POMの高流動グレードや光ディスク基盤用PCは、極力分子量をおとし、物性を犠牲にしても成形性のアップに焦点がおかれている。



比 熱

比 熱

定圧比熱と定容比熱があり、通常は、定圧比熱をのことをいう。

定義: 1gの物質の温度を1K(または1°C)上げるのに、要する熱量。

単位 : J/g·K cal/g·°C

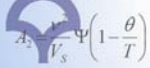
比熱は、絶対零度では0であるが、温度とともに増加する。

結晶性高分子の比熱は、結晶化度の大きなものほど小さい。

比熱もガラス転移温度付近で変化する。

表3 主な樹脂材料の比熱

ポリプロピレン	1.6~1.8
ポリ塩化ビニル	1.1~1.2
PTFE	1.1
ポリアミド	1.9
ポリアセタール	1.5
PES	1.1
PEEK	1.3



熱伝導率

熱伝導率(ねつでんどうりつ、Thermal conductivity)は、熱伝導度ともいい、熱伝導において、熱流束密度(単位時間に単位面積を通過する熱エネルギー)を温度勾配で割った物理量。その逆数を熱抵抗率(ねつていこうりつ)という。(一定温度差をつけた面間に流れる熱の速度である。

定義: 温度差1K、断面積1平方メートル、厚さ1mmの物質を流れる熱量。

熱流束密度を J 、温度を T 、温度勾配を $\text{grad}T$ とすると、熱伝導率 λ との関係は次のように表される。

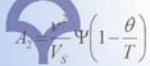
$$J = -\lambda \text{grad}T$$

熱伝導率のSI単位は $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ であり、 $\text{W}/(\text{cm}\cdot\text{K})$ も使われる。測定はレーザーフラッシュ法: 熱拡散率と比熱容量を測定し、別に求めた密度と合わせて熱伝導率を計算する(比熱容量も別に測定することがある)。均一材料の温度の過渡応答を測定理論に用いているため、複数の材料が接続している場合の測定には向かない。OA機器やIT機器、電気・電子部品、発光ダイオード(LED)照明部品、センサ部品などへの展開樹脂は、 $0.1\sim 0.53 \text{ W}/\text{m}\cdot\text{K}$ で、ガラスや水 $1/10$ 、鉄の $1/1000$ と小さい。比熱もガラス転移温度付近で変化する。

表4 主な樹脂の熱伝導率

単位: $\times 10^{-1} \text{ W}/\text{m}\cdot\text{k}$

ポリプロピレン	0.9
ポリ塩化ビニル	1.5 ~ 2.1
PTFE	2.5
ポリアミド	2.1
ポリアセタール	2.3
PES	1.8
PP	2.9



熱膨張率

表5 主な樹脂の熱膨張率

体膨張率(α)

比容(密度の逆数)の温度による変化の割合を表す。

線膨張率(β)

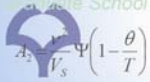
長さの温度による変化の割合を表す。単位: $1/\text{K}$

または、 $1/^\circ\text{C}$

等方性な物質では $\alpha = 3\beta$

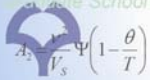
樹脂の熱膨張率は、温度依存性があり、転移点で急変する。そのため、寸法精度の要求される用途で樹脂を用いる場合、使用温度範囲内に転移点を持っていないことが、材料選択の重要なポイントになる。また、熱膨張率は、冷却固化の際の成形収縮の解析にも絶対必要なデータである。

略称	名称	熱膨張係数 ($\times 10^{-6}/\text{K}$)
ABS	アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン樹脂	74
PA・6	ポリアミド6	80
PA・66	ポリアミド66	90~100
PAI	ポリアミドイミド	31
PBI	ポリベンゾイミダゾール	23
PBT	ポリブチレンテレフタレート	100~110
PC	ポリカーボネート	70
PE・MD	中密度ポリエチレン	110
PEEK	ポリエーテルエーテルケトン	47
PEI	ポリエーテルイミド	56
PES	ポリエーテルサルホン	56
PET	ポリエチレンテレフタレート	60
PMMA	メタクリル樹脂	70
POM	ポリアセタール	90
PP	ポリプロピレン	110
PPE-M	変性ポリフェニレンエーテル	70
PPS	ポリフェニレンサルファイド	26~69
PVC	ポリ塩化ビニル(硬質)	70
EP	エポキシ樹脂	62
PI	ポリアイミド	54



代表的な熱分析手法

分析手法	主に何がわかるか(※対象試料はポリマー)
Differential Scanning Calorimeter (示差走査熱量計) 大容量DSCとしてカルベ式熱量計 C80	固体ポリマーの相転移挙動 (ガラス転移(TG)、結晶化(TC)、融解(MP) 等)
Thermal Gravimeter (示差熱天秤)	固体ポリマーの熱分解挙動 (分解温度、分解速度)
Thermal Mechanical Analyzer (熱機械分析装置)	固体ポリマーの熱膨張挙動 (熱線膨張係数)
Dynamic Mechanical Analyzer (動的粘弾性測定装置)	固体ポリマーの粘弾性挙動 (弾性率、粘度の温度依存性)
Thermal Flow Tester (Capillograph)	溶融ポリマーの流動特性 (粘度の剪断応力、剪断速度依存性)



PET樹脂のDSC曲線と各種転移温度

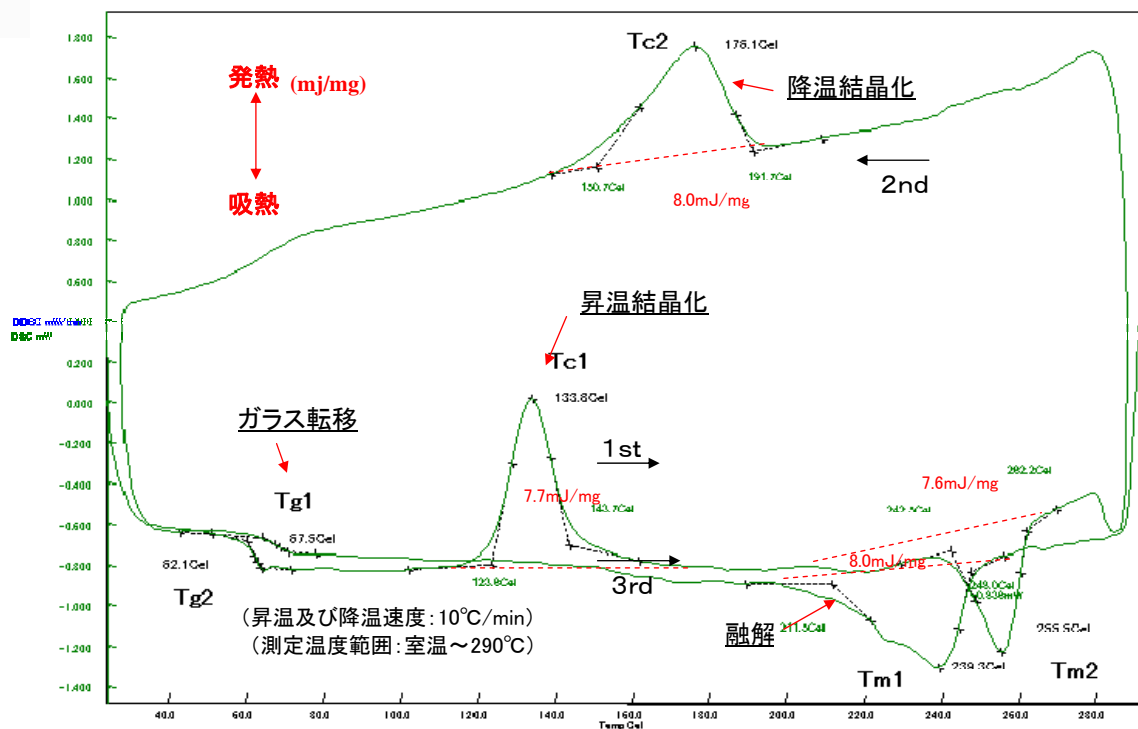
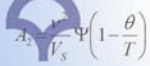


図9 PET樹脂のDSC曲線



動的粘弾性測定装置の例



図10 DMA装置外観

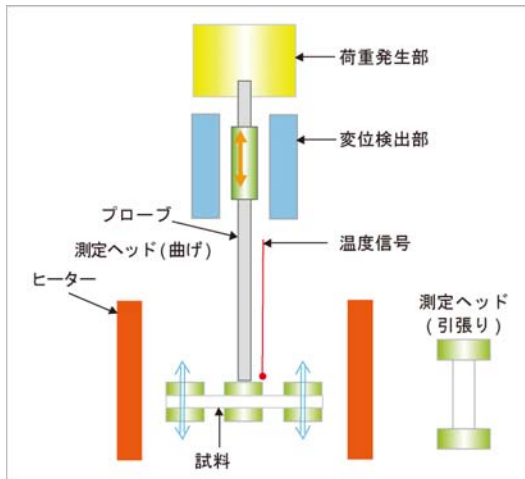
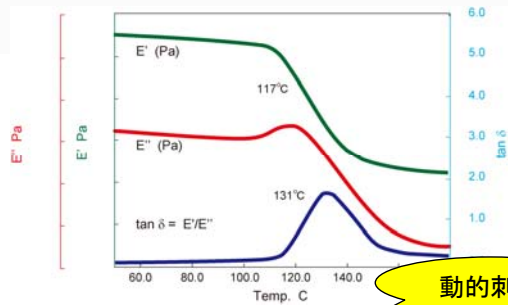
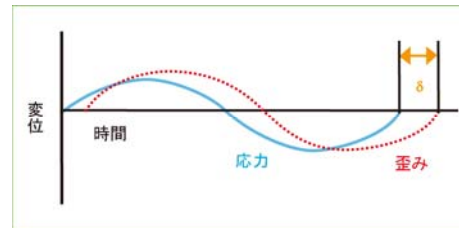


図11 DMA装置構成と原理

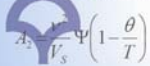


- ① サンプルにサイン波状の応力(歪み)を与える。
- ② その時生じてくる歪み(応力)波を検出する。
- ③ 二つの波の位相差(δ)を測定する。

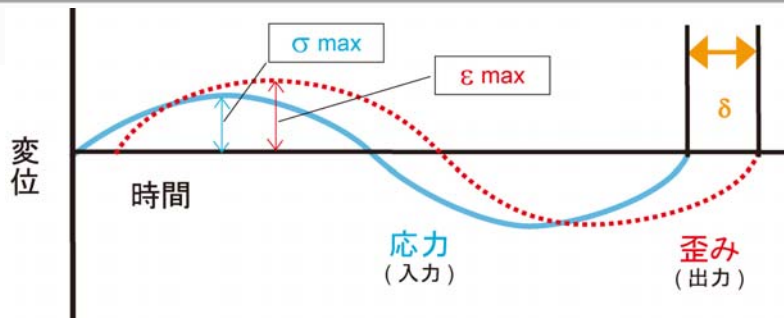


完全弾性体の場合は、δはゼロになり、完全粘性体の場合は90°、ポリマーの場合は位相差はその中間を示す。応力と歪みの関係から複素弾性率(E*)を計算することが出来、そしてE*とδから貯蔵弾性率(E')、損失弾性率(E'')が求まる。

図12 DMA出力データ



動的粘弾性測定



与えた応力(歪み)の振幅 と 検出された歪み(応力)の振幅 の比(=見かけ弾性率)をバネ成分(弾性成分)とダッシュポット成分(粘性成分)の動き(δ)に即して比例分配する。

弾性成分⇒貯蔵弾性率(E')、 粘性成分⇒損失弾性率(E'')

$$E^*(\omega) = \frac{\sigma_{\max}}{\epsilon_{\max}} \cdot \cos \delta + i \frac{\sigma_{\max}}{\epsilon_{\max}} \cdot \sin \delta$$

$$= E' + i E''$$

σ max: 応力振幅 ε max: 歪み振幅 δ: 位相差

これらの値から スプリング成分のE ダッシュポット成分のη の算出※が出来る。

DMS 及び DSC の重ね合わせデータ

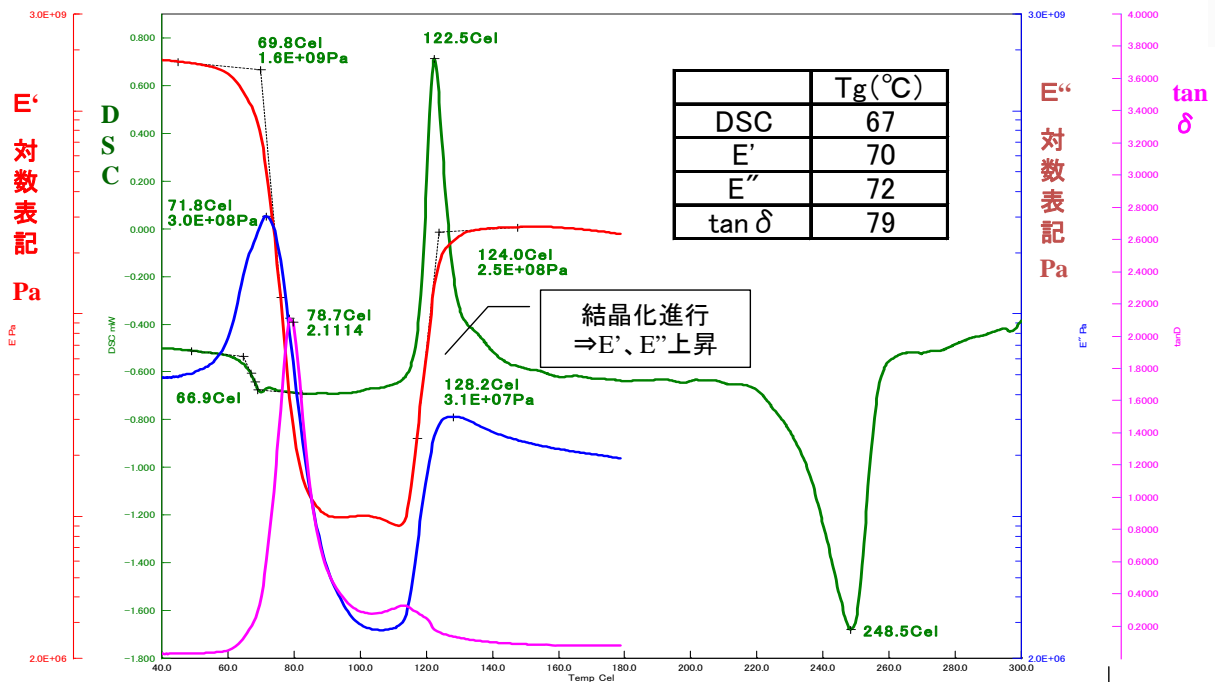


図13 PET樹脂フィルムのDMS曲線およびDSC曲線

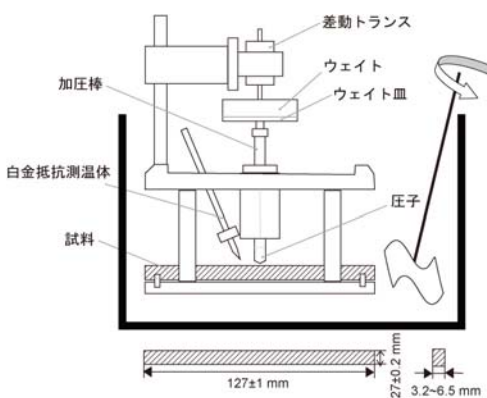
Tan δ = E'' / E'
E'': ダッシュポット成分由来
E': スプリング成分由来

実用的な耐熱指標・HDT(荷重たわみ温度)

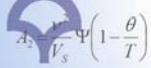
荷重をかけても適度な変形しか起こらない限界の温度を決定する方法に3種ある。

- ①ビカット温度試験: 針がポリマー中に1mm入った温度 試験片形状に関係が少ない。
- ②マルテンス温度試験: 片持ち試験片が6mm曲がる時の温度。ヨーロッパでよく用いられる。
- ③HDT荷重たわみ温度試験(日本では③がよく使用される。)

加熱浴槽中で試験片に3点荷重によって1.82MPa(18.6kgf/cm²)または0.46MPa(4.7kgf/cm²)の荷重を加え、2°C/minで温度を上げていく。すると、一般に被測定材料の機械的強度が下がるので試験片は徐々にたわむ。この変位量が0.254mmに達する温度を「荷重たわみ温度」とする。熱変形温度、加熱変形温度ともいう。



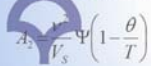
規格は [ASTM D648](#)、[JIS 7191](#)に詳細記載されている。結晶性プラスチックでは、HDTはガラス転移点と結晶融点との間にあり、理論的な値ではない。ガラス繊維で強化するとT_gは変わらないのに荷重たわみ温度は大幅に向上する。このように実用性を考慮して導入された概念で、試験片の形状や前処理の影響も受ける。異なる材料の性能比較には優れるが、直接設計の判断基準とするより参考とすること。短期耐熱性を示す指標として用いられる。経験的に使用時最高温度は〜10°Cとする。



耐熱性高分子の分子構造

表7 耐熱性高分子の分子構造と耐熱物性

分子構造	T _g (°C)	T _m	荷重たわみ温度	連続使用温度	材料名
	85	285	135	200	ポリフェニレンスルファイド [*] (PPS)
	190		175	160	ポリスルホン(PSF)
	225		203	180	ポリエーテルスルホン(PES)
	143	334	140	240	ポリエーテルエーテルケトン(PEEK)
	190			150	非晶性ポリアリレート(PAr)
	280		274	240	ポリアミドイミド [*] (PAI)
	410		360	280	ポリピロリットイミド [*] (PPI)

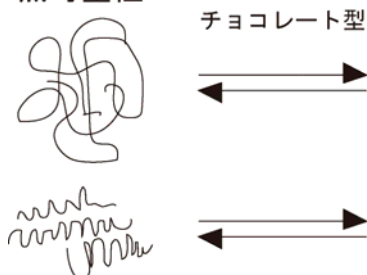


熱可塑性と熱硬化性の概念

熱可塑性: 熱を加える事によって塑性になる、熱で融けるという性質を言う。熔融状態とは樹脂分子が互いに位置関係を変えている状態。代表的な熱可塑性樹脂である塩ビやポリエチレンは、分子量が数万から数十万の線状分子が寄り集まった物であるので、温度が上がると、(=分子運動が激しくなると)拘束がないので(制限を受けるが)自由に運動できるようになる。分子量が30万~50万それ以上に大きくなると、互いが絡まりあい、融けても簡単に流動できなくなる。そのようなと、物性が通常のプラスチックとは非常に異なってくるので“超高分子量プラスチック”というカテゴリーに分類されるが、流動し難いといっても、大きな力をかければ流れるので熱可塑性樹脂の範疇である。熱可塑性樹脂の成型物は、壊れたら融かして元の原料樹脂に戻せるため、リサイクル、融着が可能である。

熱硬化性: 熱で硬化させる樹脂というよりエポキシ樹脂や不飽和ポリエステル樹脂、フェノール樹脂などのように縦横斜めに枝分かれして繋り、互いの位置関係が固定されている、つまり3次元架橋した高分子である。従って熱で融ける事も、溶剤にも溶けることもなく、高温にすれば分解するだけ。高温で無理に変形させれば、(塑性流動しないで)壊れる。壊れたら元には戻らないので リサイクルは出来ないし、融着も出来ない。

熱可塑性



熱硬化性





熱硬化性樹脂物性

表8 熱硬化樹脂の物性

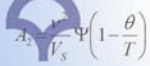
	ASTM 試験法	JIS 試験法	フェノール樹脂成形材料			尿素樹脂 (α -セル ロース充 てん)	メラミン樹脂		不飽和ポリエステル				
			水粉 充てん	セルロ ース 充てん	未 充てん		ホルムアルデ ヒド(セルロ ース充てん)	フノリック(木 粉・セルロ ース充てん)	チップド・ロ ーピング 充てん)	ガラス 繊維布 積層	SMC	BMC	未 充てん
透明性	-	-	不透明	-	-	半透明- 不透明	半透明- 不透明	-	-	半透明- 不透明	不透明	不透明	-
成形収縮率(%) 比重	- D792	- K7112	0.4-0.9 1.37-1.46	- 1.38-1.42	- 1.24-1.32	0.6-1.4 1.47-1.52	0.5-1.5 1.47-1.52	- 1.5-1.7	- 1.35-2.30	0.02-0.2 1.50-2.10	0.1-0.4 1.65-2.60	0.05-0.4 1.72-2.10	- 1.04-1.46
引張強さ(Mpa)	D638	K7113	34-62	25-45	34-62	38-89	34-89	41-55	103-207	207-345	48-173	21-89	4-89
破断時伸び(%)	D638	K7113	0.4-0.8	1.0-2.0	1.5-2.0	< 1.0	0.6-1.0	0.4-0.8	1.0-5.0	1.0-2.0	3.0	-	< 2-6
引張弾性率(MPa)	D638	K7113	5,500- 11,700	5,500- 11,700	2,800- 4,800	6,900- 10,300	7,600- 9,700	5,500- 11,700	5,500- 113,800	10,400- 17,200	9,700- 17,200	10,400- 17,200	2,100- 4,400
圧縮強さ(Mpa)	D695	K7181	173-214	152-214	82-103	173-310	228-310	179-207	103-207	1473-345	103-207	96-207	889-207
曲げ強さ(MPa)	D790	K7171	48-96	38-76	76-118	34-125	62-110	55-69	69-276	276-551	69-248	76-166	59-159
衝撃強さ(J/m)	D256	K7110	11-32	22-59	13-22	14-22	11-22	11-12	107-1,068	267-1,601	374-1,174	107-692	11-22
アイソットノッチ付 1.25×1.25cm)													
硬さ	D785	K7202	M100-115	M95-115	M93-120	M110-120	M115-120	E59-100	-	-	-	-	-
ロックウェル	D2240		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ショア	D2583		-	-	-	-	-	-	50-80	60-80	50-70	50-65	35-75
バーコル													



熱硬化性樹脂物性

表7-2 熱硬化樹脂の物性

	ASTM 試験法	JIS 試験法	フェノール樹脂成形材料			尿素樹脂 (α -セルロ ース充てん)	メラミン樹脂		不飽和ポリエステル				
			水粉 充てん	セルロ ース 充てん	未 充てん		ホルムアルデ ヒド(セル ロース充 てん)	フェノリック(木 粉・セルロ ース充てん)	チップド・ロ ーピング 充てん)	ガラス織 維布積 層	SMC	BMC	未 充てん
線膨張率(×10 ⁻⁶ /°C)	D696		3.0-4.5	2.0-3.1	6.8	2.2-3.6	4.0-4.5	1.0-4.0	2.0-5.0	1.5-3.0	1.4-2.0	-	5.5-10.0
荷重たわみ温度(°C) (1.81MPa負荷)	D648	K7191	149-188	149-177	74-77	127-143	177-199	104-163	177-260	177-260	193-260	149-199	193-260
体積抵抗率($\Omega \cdot \text{cm}$)	D257		10 ⁸ -10 ¹³	-	-	10 ¹² -10 ¹³	10 ¹²	-	-	10 ¹⁴	-	-	-
絶縁破壊強さ(kV/mm)	D149		10-16	12-15	10-16	12-16	11-16	9-13	14-20	14-20	15-20	12-15	15-20
誘電率(10 ⁶ Hz)	D150		4.0-6.0	-	-	6.0-6.8	7.2-8.4	-	-	4.0-5.5	-	-	-
耐アーク性(sec)	D495		< 10	-	-	85-150	110-140	-	-	60-120	-	-	-
吸水率(24hr)(重量 %)	D570	K7209	0.3-1.2	0.5-0.9	0.1-0.36	0.4-0.8	0.1-0.8	0.3-0.65	0.01-1.0	0.05-0.5	0.1-0.25	0.1-0.45	0.15-0.60
燃焼性(mm/min)	D635		自消性	-	-	自消性	自消性	-	-	自消性 -燃える	自消性 -ゆっくり 燃える	自消性 、不縁性	-
耐酸・耐アルカリ性	D543		酸化性酸 、強アルカリ に侵される	-	-	酸・アルカリに 侵される	強酸・強アルカリ に侵される	-	-	強酸・強アルカリに 侵される	強酸・強アルカリに 侵される	-	-
耐溶性	D543		侵されない	-	-	侵されない	侵されない	-	-	一部の溶剤に わずかに侵さ れる	一部の溶剤に わずかに侵さ れる	-	-



ポリマーの熱分解の様式

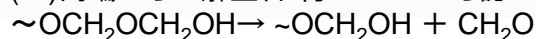
表9 ポリマーの熱分解の様式

解重合型(ジッパー型)ポリマー	熱分解型(ランダム分解型)ポリマー
ポリメチルメタクリレート	ポリエチレン
エステル系ポリウレタン	ポリプロピレン
ポリカーボネート	ポリ塩化ビニル
アクリロニトリルブタジエンスチレンゴム	熱硬化性樹脂
ポリスチレン	
ポリアセタール	
ポリテトラフルオロエチレン	

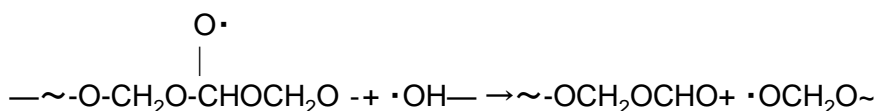
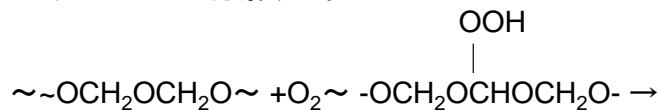


熱分解挙動の例(POMのZIPPING)

(i) 両端からの解重合: 約100° Cから認められる。

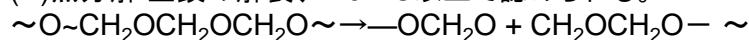


(ii) 自動酸化分解: 160° C近辺より始まり、酸素の作用によってヒドロパーオキシドが生成し、ラジカル的に分解する。

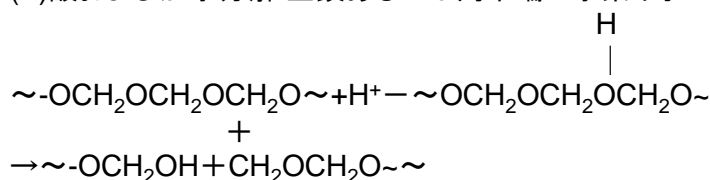


(iii) 自動酸化生成物による二次的な分解。

(iv) 熱分解: 主鎖の解裂、270° C以上で認められる。



(V) 酸および加水分解: 主鎖あるいは両末端に水素イオンが攻撃する。



反応速度論

小沢の方法

分解はアレニウス式に従い 次式によるとする。

$$\frac{dW}{dt} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) W^n$$

xを構造に依存する量、たとえば反応にあずかる基や破壊した結合等とすると、 $W = f(x)$ になる。通常 $W = x$ として、

$$-\frac{dx}{dt} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) g(x) \quad (1)$$

積分して

$$-\int_{x_0}^x \frac{dx}{g(x)} = A \int_{t_0}^t \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dt \quad (2)$$

一定加熱速度の場合は $T = at$

$$-\int_{x_0}^x \frac{dx}{g(x)} = \frac{A}{a} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dt \quad (3)$$

Doyle(J. Appl. Polym. Sci 5 285 (1961))により与えられた関係式により $E/RT > 20$ のとき、

$$\int \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dt = \frac{E}{R} P\left(\frac{E}{RT}\right)$$

$$\log P\left(\frac{E}{RT}\right) = -2.315 - 0.4567\left(\frac{E}{RT}\right) \quad (4)$$

$$\text{const.} = -\log P\left(\frac{E}{RT}\right) - 0.4567 \frac{E}{RT}$$

$$-\log \alpha_1 - 0.4567\left(\frac{E}{RT_1}\right) = -\log \alpha_2 - 0.4567\left(\frac{E}{RT_2}\right)$$

α :昇温速度

昇温速度を変えてTGA曲線を求め、同一の残存量について $\log \alpha$ と $1/T$ をプロットすると直線の傾斜から E が求められる。この方式では $-dW/dt$ を求める必要がない。

Bull. Chem. Soc. Japan 38 (11), 1881(1965) 39

反応速度論 小沢の方法

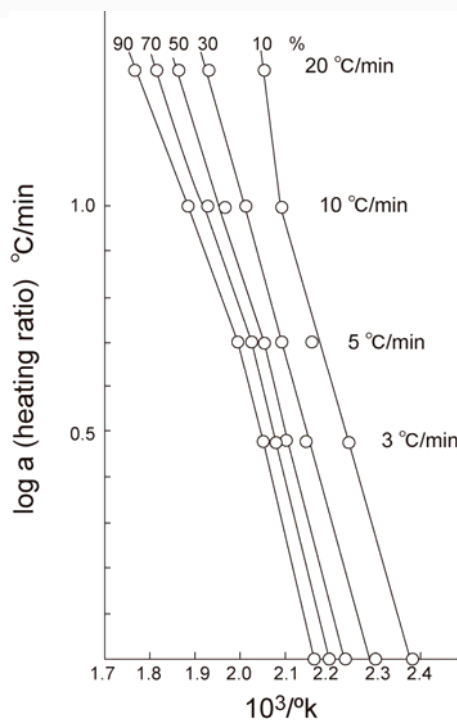


図15 Poly(isobutylene oxide)の熱分解挙動



熱分解動学的取扱い Freeman法

Freeman法

$$\text{分解速度} \quad \Delta \ln \left(-\frac{dw}{dt} \right) = n \ln W - \frac{E}{R} \Delta 1/T$$

W: サンプルの残存量
 n: 反応次数
 E: 活性化エネルギー
 R: ガス定数
 T: 温度
 t: 時間

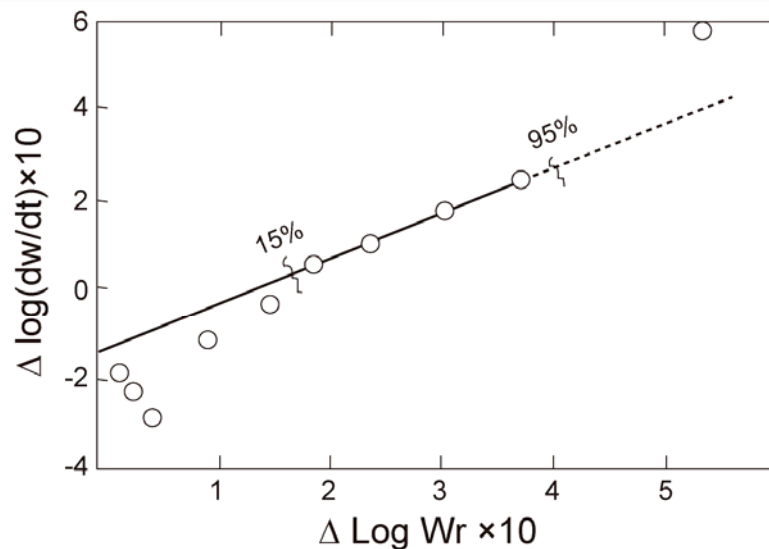
TGA曲線から $-dw/dt$ を求め、 $\Delta 1/T$ を一定にして $\Delta \ln(-dw/dt)$ と $\Delta \ln W$ をプロットする。
 直線の勾配から反応次数が、切片から活性化エネルギーが求まる。

J. Polym. Sci. 54, 253. (1961)

41

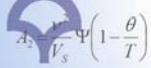


Freeman法の結果



Kinetics of the thermal degradation of polystyrene in vacuum
 $\Delta(1/T) = 1.0 \times 10^5 / \text{K}$

図16 Polystyreneの熱分解挙動



高分子の熱分解活性化エネルギー一例

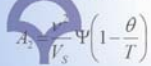
表10 高分子の熱分解活性化エネルギー

サンプル	雰囲気	Freeman method 活性化エネルギー EkJ/mol	反応 次数 n	小沢法 活性化エネルギー EkJ/mol
Polyisobutylene oxide	N ₂	64.9	0.37	56.0
Polyisobutylene oxide	Air	67.0	0.11	63.2
iso-PP	Air	94.6	1.40	

(表中のサンプルは研究室試作品であり、熱安定剤の作用が十分でなくやや低い値を示している。)

また、一般的に熱分解反応は分解の開始時期から、終期に至るまでマルチステップで進行する。

このことは図15から分解10%及び90%が直線にならないこと、また図16から分解15%未満の部分が直線から外れており、微分曲線に多数のピークが現れることから推察され、単純な反応ではない。しかしマルチステップの各ステップ毎の反応を解析して全体を推察することは出来る。分解の様式や活性化エネルギーを求めることにより、その高分子の総合的な熱安定性が推定できる。



耐熱寿命予測

高分子を一定の温度に保持した時の寿命を予測することは、商品設計上重要である。耐熱寿命はアレニウスモデルが良く用いられ、さらに湿度の影響を加味した耐熱・湿寿命予測はアイリングモデルが用いられるが、ここでは触れない。アレニウスの式: 反応速度定数を k とすると、

$$k = A \exp(-E_a/RT) \quad \ln k = -(E_a/R)1/T + \ln A = \ln 1/t_x \quad t_x \text{は物性が} x\% \text{低下するまでの時間}$$

ここで、 A は頻度因子、 E_a は活性化エネルギーである。この式は異なる温度での速度定数がわかれば、活性化エネルギーを求められることを示している。物性がある値まで($x\%$)低下した時間を寿命とすると、反応速度の逆数と定義できる。

①温度を何水準か選び、その温度で物性値の時間変化を測定する。②物性値がどの程度低下すれば寿命とするかを定義する。③各温度水準で寿命に達した時間を求める。図17。④縦軸に寿命時間の対数、横軸に評価した絶対温度の逆数を取りプロットする。図18。⑤各点を結ぶと直線となるので、外挿して目的とする温度における寿命時間を求める。直線の勾配から活性化エネルギーが、式に代入して反応速度定数、頻度因子が求められる。

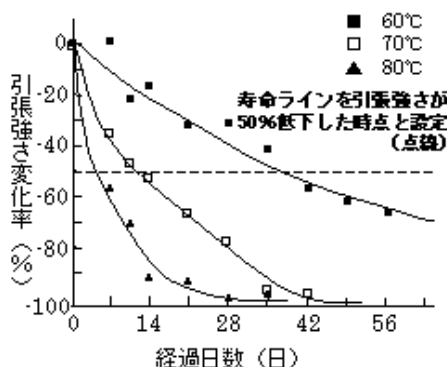


図17 促進劣化試験

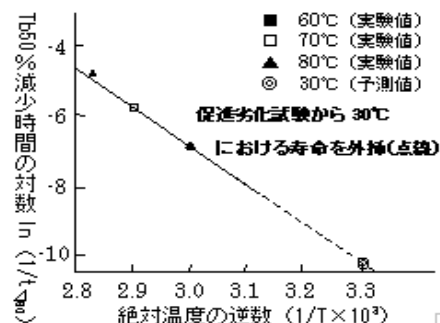
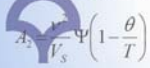


図18 アレニウスプロット

助化学物質評価研究機構資料



安全性の規格(電取法、UL規格)

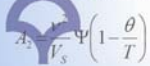
燃焼性:

プラスチック燃焼性に関する規制は国家、自治体の法規制と業界や工業会その他の民間団体、企業などの決めている各種規制を加えるとその数は極めて多数に上る。また、試験方法も多種多様であるが、エンブラに關係するものは電気用品取締法(電取法)

現在は電気用品安全法(電安法、PSE法)、IEC(国際電気標準会議)、UL、CSA(Canadian Standard Association)、ISO(国際標準化機構)、MVSS-302、危険物取締法である。プラスチックの難燃化方法はポリマー自体を難燃性にする方法と難燃剤を添加する方法があり、難燃剤としてハロゲン系化合物やリン化合物を加え、場合によっては難燃助剤を加えることもある。LCP、PAI、PPS、PEI、PTFE、PFA、FEP、E/TFEの様なスーパーエンブラはそれ自体難燃性を示す材料もある。

表11 安全性の規格

電取法⇒電安法	日本の電機製品の安全性についての規格
IEC	国際的な電機製品の安全性についての規格
UL	米国圏で最も重要な電機製品などの安全性についての規格
CSA	カナダで最も重要な電機製品などの安全性についての規格
ISO	様々な学問、産業に関する用語と試験法及び製品規格について標準化を扱う国際機関
MVSS-302	米国の自動車内装部品の燃焼性規格 現在、燃焼試験法を世界的に統一する動きがある。国際標準化機構(ISO)では、標準の燃焼試験法をISO規格にまとめている。また、電気製品関係については別途国際電気標準会議(IEC)で検討が行われ、各国の規制をIEC規格に整合させる動きがある。



UL規格とは

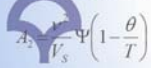
民間機関であるUL(Under Writers Laboratories Inc)が、米国・デラウェア州の法律に基づき「公衆の安全の試験」を目的とする非営利機関として認可を受け、独自に「新しい電気製品、部品、及び材料に関する試験評価、安全規格」を制定したものの。

プラスチック材料に関するUL規格

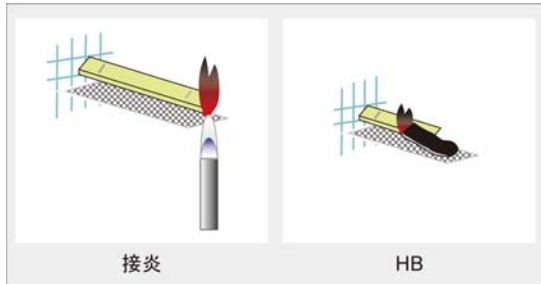
プラスチック材料に関するUL規格は、主にUL94とUL746である。UL94はプラスチック材料の燃焼性の規格。UL746はプラスチックの基本特性の評価規格。UL規格に認定されたプラスチック材料は、その評価値を「イエローブック」や「イエローカード」に記載される。UL規格で定められているものが世界的に認められている。

表12 U94燃焼試験法

試験方法	適用材料	燃焼性の区分
水平燃焼試験(図19)	徐燃性材料	94HB
垂直燃焼試験(図20)	難燃性材料	94V-0、94v-1、94v-2
94-5V燃焼試験	難燃性材料	94-5VA、94-5VB
発泡材料燃焼試験	難燃性材料	94HBF、94HF-1、94HF-2

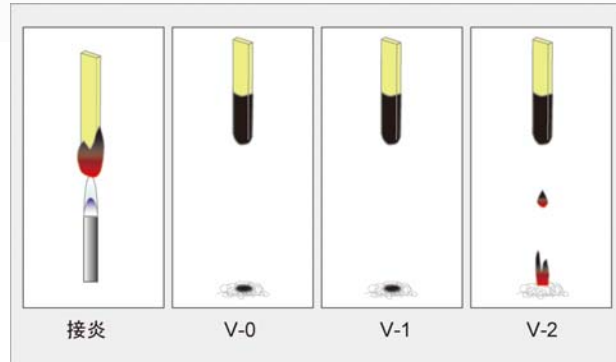


UL94規格



短冊状の試験片を水平に置いて燃焼させ、その燃焼が進む速度で合否判定するものです。試験片の厚みに応じて、40mm/分と75mm/分の2種類の基準があります。

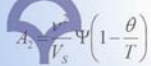
図19 UL94HB規格



5本の試験片を用いる。垂直に支持した短冊状の試験片の下端にバーナー炎をあてて10秒間保ち、その後バーナー炎を試験片から離す。炎が消えれば直ちにバーナー炎を更に10秒間あてたのちバーナー炎を離す。V-0、V-1、V-2の判定は、1回目と2回目の接炎終了後の有炎燃焼持続時間、2回目の接炎終了後の有炎燃焼持続時間及び無炎燃焼持続時間の合計、5本の試験片の有炎燃焼時間の合計、並びに燃焼滴下物(ドリップ)の有無で判定する。1回目、2回目ともにV-0は10秒以内、V-1とV-2は30秒以内に有炎燃焼を終えること。更に2回目の有炎燃焼持続時間と無炎燃焼時間の合計が、V-0は30秒以内、V-1とV-2は60秒以内に消えること。更に5本の試験片の有炎燃焼時間の合計が、V-0は50秒以内、V-1とV-2は250秒以内。また、燃焼落下物はV-2のみに許容される。なお、すべての試験片は燃え尽きないこと。

図20 UL94 V-0、V-1、V-2規格

出展: UMG ABS(株)資料



限界酸素指数(LOI)

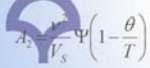
限界酸素指数LOIは、その材料が燃焼を継続するまたは一定量の材料が燃焼しつくすのに必要とする酸素の最少濃度で示す。したがって指数の高い材料ほど燃え難い材料である。表13はASTM D-2863に準じた方法で各種プラスチックの限界酸素指数を比較したものを示す。限界酸素指数0.27が自己消火性の臨界値として推奨される。フッ素樹脂は不燃である。

塩化ビニル樹脂は塩素を多く含有するので燃えにくい。しかし可燃性の可塑剤を加えたものは燃えるようになる。

ポリカーボネートは燃える時CO₂ガスが出るので燃えにくい。

表13 各種プラスチックの限界酸素指数

材料	限界酸素指数、LOI
ポリアセタール	16
ポリオレフィン	18
PBT	21
ナイロン66	28
難燃変性PPE	30
難燃変性PBT	33
難燃PC	34
LCP GF30 タイプII/G.P.grade	35
LCP GF30 タイプI/Heat resistant grade	47
PES GF40	47
塩化ビニル	48
4フッ化エチレン樹脂	95



難燃性 付与方法

高分子材料は燃えやすく、木材などと比較して発熱量が高い、燃焼速度が速い、有毒ガスの発生が多いという欠点がある。このためプラスチックの難燃化は重要である。プラスチックの燃焼は外部からの熱により加熱され、溶融、解重合、分解、気化、拡散、着火、燃焼の継続などの過程で進行する。

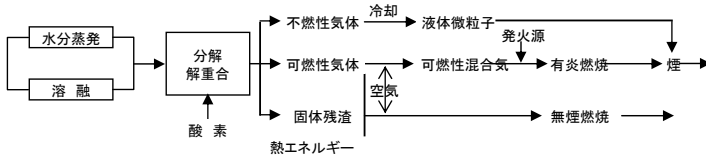


図21 プラスチックの燃焼プロセス

表14 高分子に用いられる難燃剤の例

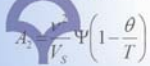
Polymer	Flame retardants
Acrylonitrile butadiene styrene	Octabromodiphenyl oxide
High impact polystyrene	Decabromodiphenyl oxide
Polyamide	Dechlorane plus
Polycarbonate	Tetrabromobisphenol A carbonate oligomer
Polyethylene	Chlorinated paraffin
Polypropylene	Dechlorane plus
Polystyrene	Pentabromocyclododecane
Polyvinyl chloride	Phosphate ester

難燃化にはプラスチック自体を改良する方法もあるが、難燃剤を添加する方法が一般的である。

①リン系難燃剤: 固相ないし熔融相でリン化合物が、リン酸⇒メタリン酸⇒ポリメタリン酸と変化して、生成したリン酸層が保護膜を形成、ポリメタリン酸による脱水作用による炭化皮膜の形成で酸素を遮断すると考えられる。

②ハロゲン系難燃剤: 気相で効果があり、臭素系と塩素系が用いられる。燃焼時に発生する活性の高いOHラジカル、Hラジカルと反応し、その濃度を低下させる。さらにプラスチックをハロゲン化して、その後脱ハロゲン化水素を起こして二重結合を生成して炭化を促進する。リン系は固相で、ハロゲン系は気相で効果を発揮するので、併用すると効果が高くなる。

③無機充填剤: ホウ素系化合物は熔融遮断層を形成する。水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウムは脱水吸熱反応による冷却効果があると考えられる。



難燃性 ナノコンポジットの利用

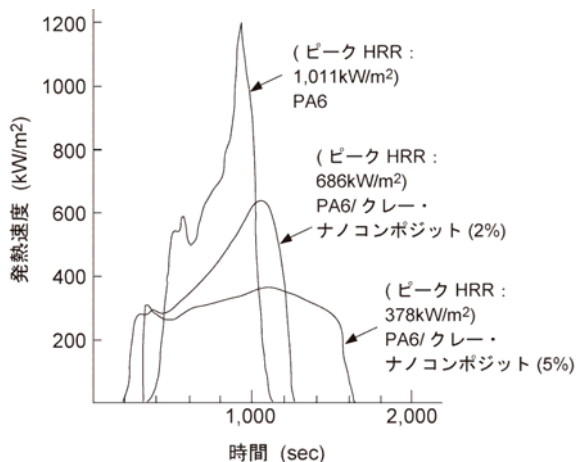


図22 PA6系の熱フラックス35KW/m²における放熱速度
J.W.Gilman et al. Chem Mater., 12, 1866(2000)

環境問題からハロゲンやリンを含まない難燃化が検討されている。

1995年GiannelisらはPCLと7.5vol%のシリケートとのナノコンポジットを作成し、燃焼が停止することを発見した。シリケート層が生成ガスが炎に拡散するのを防ぎ、ポリマーを熱流から遮蔽するためと考えた。図はPA6とそれのクレイナノコンポジットの熱フラックス35KW/m²における放熱(熱伝達)速度の時間的变化を示したもので、明らかにナノコンポジットの放熱速度が減少している。

しかし現状は、完全層剥離型ナノコンポジット単体で高いLOI値とV-0難燃を実現できるかは不明であるが、検討が諸所でされている。ナノ化技術と既存の難燃剤の併用も現実的には意義があると思われる。



参考文献



- Osswald/Menges、武田邦彦 “エンジニアのためのプラスチック材料工学”、シグマ出版
- 大阪市立工業研究所プラスチック技術協会“プラスチック読本”プラスチックエージ
- 鞠谷雄士他“図解プラスチック成形材料”、工業調査会
- L.E.Nielsen小野木重治、“高分子と複合材料の力学的性質”化学同人(1976)
- 濱田博晟、太田靖彦、“樹脂加工技術なぜなぜ100問”工業調査会(2004)
- “プラスチック入門” 工業調査会
- 小島盛男、“目で見る結晶性高分子入門”アグネ技術センター、(2006)
- 化学便覧 応用編Ⅱ
- 中條 澄、プラスチックエージ、51、129、(2005)