

Application News

No. T149A

熱分析
Thermal Analysis

DTG と Py-GC/MS を用いた CFRP の発生ガス分析

Evolved Gas Analysis of CFRP by DTG and Py-GC/MS

炭素繊維複合材料（炭素繊維強化プラスチック：CFRP）に使用される樹脂としてはエポキシ樹脂が一般的ですが、耐熱性に限界があるため、高耐熱性を有するポリイミド樹脂を用いた CFRP が開発されています。今回、熱硬化性ポリイミドをマトリックスとし、炭素繊維に含浸させてシート状にした複合材料の中間素材であるプリプレグを測定対象としました。ここで用いた DTG と Py-GC/MS の組み合わせにより、加熱した時に起こる質量変化の定量と発生ガスの定性を行うことが出来、分解反応を詳細に解析することが可能となります。

A. Naganishi

■ポリイミド複合材料

Polyimide / Carbon Fiber Composites

エポキシ樹脂を母材とする CFRP は耐熱性が 120 °C 程度であり、高温部材に適用することができません。より耐熱性に優れた CFRP としてポリイミド樹脂を用いた研究が進められています。ここでは熱硬化性ポリイミドのプリプレグ (Fig. 3) を対象としました。

(試料提供：宇宙航空研究開発機構 (JAXA) 航空本部 複合材料技術研究センター様)



Fig. 1 DTG-60 (TG-DTA) の外観
Overview of DTG-60

示差熱・熱重量同時測定装置は、測定対象を加熱し、その時に起きる蒸発、揮発、脱離、分解などの質量変化を伴う反応を TG で定量的に測定し、同時に示差熱変化を DTA で測定します。



Fig. 2 Py-GC/MS の外観
Overview of Py-GC/MS

Py-GC/MS とは、測定対象を加熱し、その時に発生する揮発成分（揮発、脱離、分解等）のマスペクトルを測定します。マスペクトルのライブラリ検索を行うことにより、化合物の定性や微量成分の定量を行うことができます。また、EGA（発生ガス分析法）モードを使用することにより、加熱温度と発生ガスの温度相関（サーモグラム）を測定することも可能です。

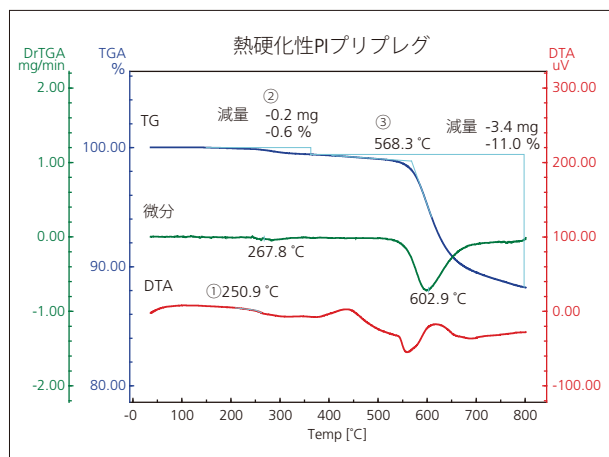


Fig. 4 熱硬化性ポリイミドプリプレグの TG-DTA 曲線
TG-DTA Curves of Polyimide Prepreg

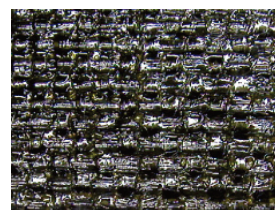


Fig. 3 熱硬化性ポリイミドプリプレグ
Polyimide Prepreg

Table 1 装置および分析条件
Instruments and Analytical Conditions

DTG	Instrument : DTG-60 Heating Rate : 20 °C/min Hold Temp. : 800 °C Atmosphere : N ₂
Py-GC/MS	Instrument : QP2010Ultra+EGA/PY-3030D Atmosphere : He Column : UA-DTM 2.5 m × 0.15 mm.I.D. PY Temp. : 100 °C (5 min) – 20 °C/min – 800 °C

■分析結果

Results

Fig. 4 は熱硬化性ポリイミドプリプレグのTG-DTA 曲線です。DTA 曲線より 250 °C 付近にポリイミドのガラス転移(①)が見られます。また、TG 曲線より 270 °C 付近に 0.6 % の微量な重量減少(②)が見られます。さらに 550 °C 付近から大きな重量減少(③)を伴う分解が始まっています。これらの重量減少時に発生するガスの詳細な分析を Py-GC/MS で行いました。

Fig. 5 のサーモグラムより 270 °C と 610 °C にガスの発生によるピークが見られます。Fig. 6 では、得られたマススペクトルから定性された成分と加熱温度に対する発生ガスごとの EGA サーモグラムを示しています。Fig. 4 の TG 曲線に見られる 270 °C 付近の減量は、NMP (N-メチル-2-ピロリドン) と同定されました。NMP は熱硬化性ポリイミドを溶解させるために用いた溶媒に相当します。NMP が残留していると成形時にボイドになるだけでなく、ガラス転移温度を下げてしまうので、残留 NMP の確認に Py-GC/MS は有効です。また、600 °C 付近に発生する分解ガスの成分を詳細に分析するとアニリン、フェノール、CO、CO₂ が発生していることがわかりました。これらは、芳香族ポリイミドの分解物と予想されました。Py-GC/MS を用いるとこの様により詳細なガス発生機構を確認することができます。また、Fig. 4 の微分曲線に見られるピークと Fig. 5 のサーモグラムに見られるピークがほぼ一致していることから、Fig. 4 による定量分析結果と Fig. 6 による発生ガス定性分析に相関があることがわかりました。

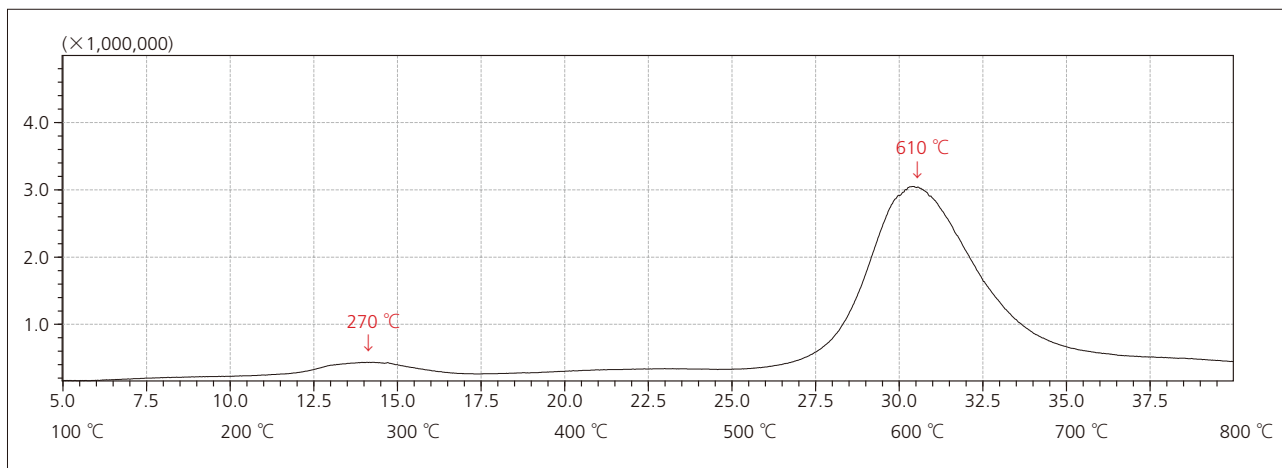


Fig. 5 熱硬化性ポリイミドプリプレグのサーモグラム
Thermogram of Polyimide Prepreg

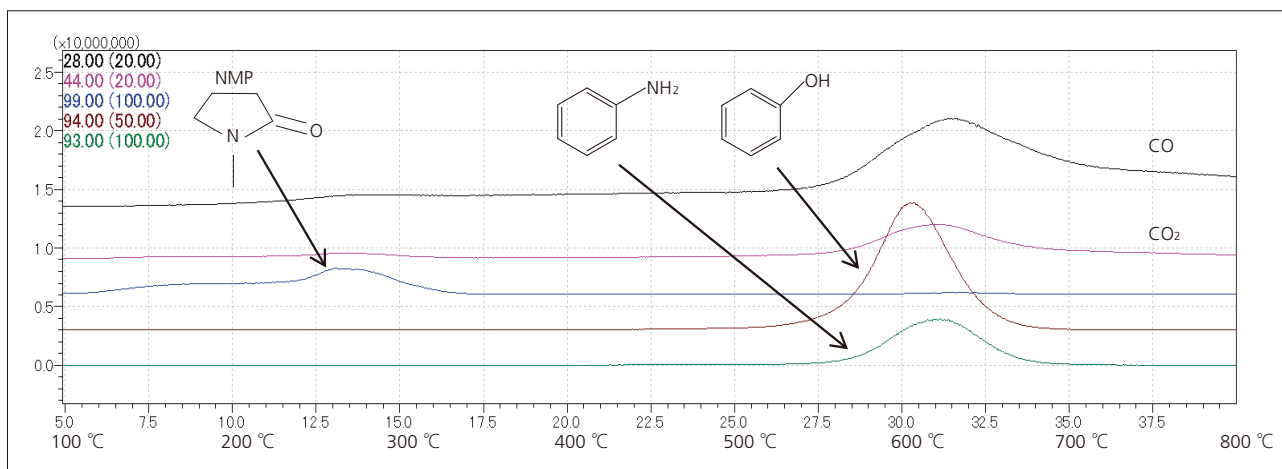


Fig. 6 熱硬化性ポリイミドプリプレグのサーモグラム
Thermogram of Polyimide Prepreg

A改訂版発行：2014年8月

初版発行：2014年5月

株式会社 島津製作所 分析計測事業部
グローバルアプリケーション開発センター

島津コールセンター ☎ 0120-131691
(075)813-1691

※本資料は発行時の情報に基づいて作成されており、予告なく改訂することがあります。
改訂版は下記の会員制 Web Solutions Navigator で閲覧できます。

<https://solutions.shimadzu.co.jp/solnavi/solnavi.htm>

会員情報サービス「Shim-Solutions Club」にご登録ください。

<https://solutions.shimadzu.co.jp/>

会員制Webの閲覧だけでなく、いろいろな情報サービスが受けられます。