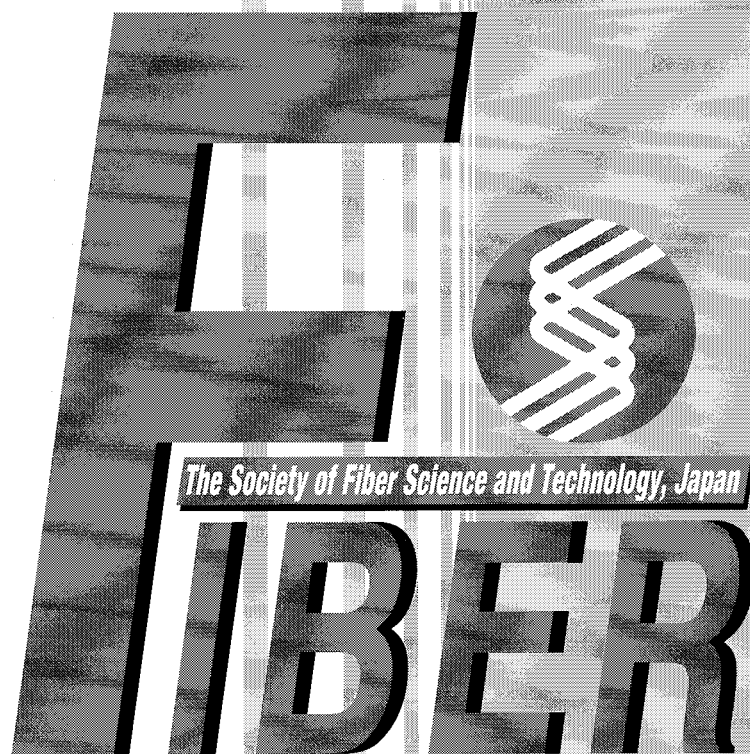


SEN'I GAKKAISHI

CODEN:SENGA 5
ISSN 0037-9875



繊維学会誌

別刷

「温度変調 DSC」

Temperature Modulated Differential Scanning Calorimetry

石切山 一彦

1. はじめに

示差走査熱量計(DSC)は、1963年にPerkin-Elmerによって開発され、ほぼ同時期にDu Pontの熱分析装置部門(現在のTA Instruments)においても熱流束型DSC(定量型DTA)が開発された^{1,2)}。高分子加工には加熱・冷却過程を伴うことから、Du Pontをはじめ、国内でも合成繊維メーカーの研究開発現場にいち早く導入され、高次加工の解析等に活用されてきた。爾来、上掲以外の装置メーカーからもDSCが開発され、コンピュータ化によるデータ処理装置の改良も続けられたが³⁾、測定原理の変更を伴うものではなかった。

1990年代初頭になって、Loughborough大学のMike Reading博士(現East Anglia大学教授)らが画期的な発明を行い、1992年にTA Instruments社が温度変調DSCを開発した^{4,5)}。現在では、Mettler-Toledo社やPerkin-Elmer社からも、変調方式の異なるタイプの温度変調DSCが製品化されている⁶⁾。筆者らは1992年に国内輸入1号機となる温度変調DSC装置を導入。その潜在能力を探る検討を開始した。当初は、温度変調の測定条件によって、測定結果にかなりの違いがみられ、使いこなすのは大変かもしれないという印象であった。実際、当時、断熱熱量計を用いた厳密な熱測定を行っている国内の研究者らには、温度変調に対する疑問の見方が多く、その応用研究は欧米中心に進められた。そのような中で温度変調DSCの応用研究に精力的に取り組みはじめたテネシー大のWunderlich教授の研究室にて温度変調DSCを使った研究に携わる機会を得た⁹⁻¹³⁾。その時に、温度変調DSCは使い方によっては、DSCでは測定できない情報を得ることができ、特に高分子の研究開発には欠かせないものであることを実感した次第である⁹⁻¹¹⁾。

高分子材料への温度変調DSCの応用としては、ガラス転移、融解転移、熱容量測定、硬化反応過程の追跡等が挙

げられる^{4,5)}。本稿では温度変調DSCの概要と特徴について概説した後、主に前三者について、高分子樹脂や繊維等への適用例を中心に紹介する。

2. 装置原理

温度変調DSC法は、温度を小規模に上下させながら、平均的には昇温あるいは冷却(あるいは疑似等温で保持)する手法である(図1)。典型的な変調周期は60s、変調温度

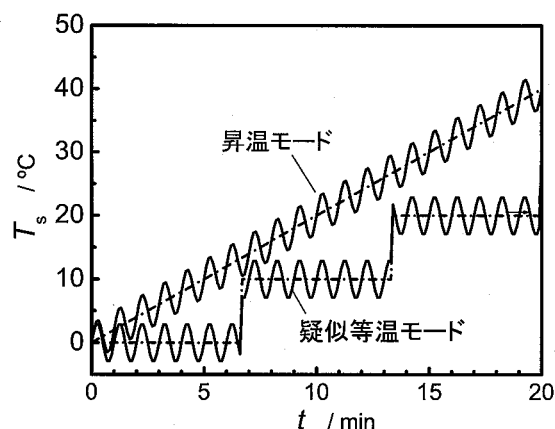


図1 温度変調DSCの試料温度

振幅は $\pm 1^{\circ}\text{C}$ であり、平均昇降温速度は、データ解析の制約から $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ 以下で行われる。また、疑似等温法は、平均的には一定温度で保持する方法で、定常状態を確認しながら、熱容量を求めることができる。通常のDSCでは熱容量を求めるには、等温→昇温→等温のサイクルで測定

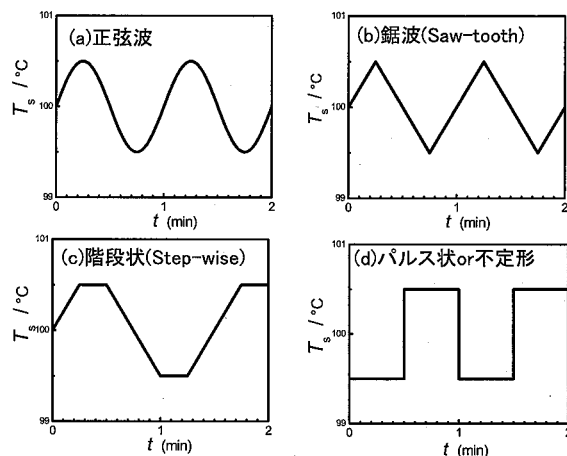


図2 温度変調の種類

KAZUHIKO ISHIKIRIYAMA

(株)東レリサーチセンター

理事・表面解析研究部長 理学博士

〒520-8567 滋賀県大津市園山3-3-7

Tel: 077-533-8616 Fax: 077-537-8628

E-mail: Kazuhiko_Ishikiriya@trc.toray.co.jp

〈専門〉熱分析

〈趣味〉能楽

が必要で、等温保持だけでは求められないが、温度変調 DSC では疑似等温の際に局所的な時間スケールで昇降温を繰り返しているため、疑似等温でも熱容量が求められる。実際には、疑似等温法で定常状態に達してから熱容量を計測し、次いでステップ状に昇温あるいは降温する手法がよく用いられている。

変調の波形の種類は、正弦波、鋸波、階段状、パルス状(不規則)などがあり、装置メーカーによって採用している方式は異なる(図2)。また温度コントロールについても、試料温度を検出して正弦波で制御する方式、ブロック温度を検出してステップ状或不規則のパルス波で制御する方式等、装置メーカーによって異なるが、類似の結果が得られる。

2. 温度 DSC の測定原理の概要

以下では、試料温度 T_s に対して、(1)式で示す正弦波の温度変調を印加した場合の測定原理について説明する。

$$T_s = A_T \sin(\omega t) \quad (1)$$

ここで、 A_T は温度振幅(K)、 ω は角周波数($=2\pi/\text{変調周期}$)である。瞬間的な昇温速度は、(1)式を時間微分することによって得られる。

$$\frac{dT_s}{dt} = \omega A_T \cos(\omega t) \quad (2)$$

紙面の都合上、誘導は省略するが、参照セルの温度についても類似の式が成立するので、ニュートンの冷却則と組み合わせると、試料の比熱容量 C_p に関する次式が得られる^{4,5)}。

$$mC_p = K_{cp} \frac{A_{HF}}{\omega A_T} \quad (3)$$

ここで、 m は試料重量、 K_{cp} は装置定数、 A_{HF} はヒートフロー振幅(mW)である。(2)式からわかるように、 ωA_T は昇温速度の振幅を表している。したがって、(3)式の右辺はヒートフロー(以下 HF と略)の振幅を昇温速度の振幅で除したのになっており、通常の DSC の基本式(4)式と類似の関係式となっている。

$$mC_p = \frac{dq}{dt} \bigg/ \frac{dT}{dt} \quad (4)$$

一方、変調 HF(dq/dt)のフーリエ変換、すなわち基本波のみ考慮した(5)式係数の a 、 b を求めてから、(6)式を使って A_{HF} が求められる⁵⁾。

$$\frac{dq}{dt} = a \sin \omega t + b \cos \omega t \quad (5)$$

$$A_{HF} = \sqrt{a^2 + b^2} \quad (6)$$

また、トータル HF(通常の DSC シグナル相当)は変調 HF の移動平均から求められ、さらに下式により可逆成分と不可逆成分の HF が求められる。

$$\text{可逆 HF} = mC_p \cdot \cos \phi \cdot \text{平均走査速度} \quad (7)$$

$$\text{不可逆 HF} = \text{トータル HF} - \text{可逆 HF} \quad (8)$$

ここで、 ϕ は位相遅れである。変調 HF シグナルから、ト

ータル HF、可逆 HF、不可逆 HF に分離することを、デコンボリューションと呼んでいる。

図3に非晶性ポリエチレンテレフタレート(PET)の実測例を示す。上下に振動している DSC 曲線は、デコンボリューション前の変調シグナル、太い実線は、移動平均から算出したトータル HF である。なお、図中には位相遅れを点線で示すが、ガラス転移領域と冷結晶化領域では $\cos \phi \approx 1$ と置けるのに対して、融解領域では $\cos \phi \neq 1$ であり、位相補正が必要になることがわかる。

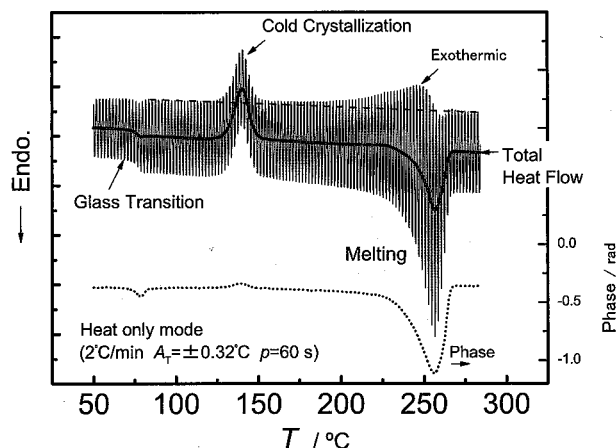


図3 ポリエチレンテレフタレート(PET)急冷物の温度変調 DSC(変調ヒートフロー)

図3をデコンボリューションした結果を図4に示す。トータル HF は通常の DSC シグナルに類似であり、80℃付近にガラス転移とエンタルピー緩和が重なっているが、デコンボリューションすると、可逆成分にガラス転移シグナルが、不可逆成分にエンタルピー緩和シグナルが現れ、両者は分離される。図3から、200℃~260℃付近に、破線で示すベースラインよりも発熱側に変調シグナルがみられ、それに対応するように図4の不可逆 HF でも同温度域で発熱がみられることから、融解時に再結晶化が同時に進行していることがわかる。温度変調条件は、平均昇温速度 2°C min^{-1} 、温度振幅 $\pm 0.32^\circ\text{C}$ 、周期 60 s であり、昇温中の変調時に温度が下がることがない、ヒートオンリーモードで測定した結果であることから、温度変調中の試料温度の

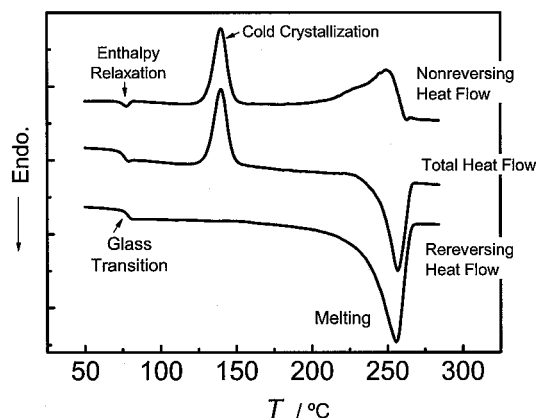


図4 ポリエチレンテレフタレート(PET)急冷物の温度変調 DSC(デコンボリューション後)

低下に伴う結晶化によるものではない。しかもこの発熱は、冷結晶化後の 150℃ 付近から 260℃ の、幅広い温度範囲でみられ、融解と再結晶化が 150℃ 以上で繰り返し生じていることが示唆される。通常の DSC(トータル HF)では、融解による吸熱と再結晶化による発熱が同時に生じているため、差し引きの吸熱シグナルしか観測されないが、温度変調 DSC を使えば、このような融解時の再結晶化を観測することができるのである。

ただし、温度変調 DSC では装置応答の線形性の問題¹¹⁾、セル非対称性の補正⁹⁾、温度校正¹⁰⁾、定常状態であるかどうか等の確認も必要であり^{12,13,19)}、その使用・解析には十分留意する必要がある。

3. 温度変調 DSC の高分子への応用

3.1 ガラス転移への適用例

一般に延伸した繊維やフィルムではガラス転移シグナルは不明瞭になるので、通常の DSC ではガラス転移温度 T_g の決定が難しい。一方、温度変調 DSC では、ガラス転移シグナルは可逆成分に現れ、不可逆成分に熱履歴(エンタルピー緩和)ピークやベースラインの湾曲が現れることからガラス転移シグナルと分離され、ベースラインの直線化により可逆成分の高感度化が可能となり、 T_g の読み取りの信頼性が向上する

実例を図 5 に示す。これはポリエチレンテレフタレート(PET)の繊維と 2 軸延伸フィルムについて、DSC と温度変調 DSC の測定を行った結果である。繊維の結果(下段二つ)についてみると、DSC では冷結晶化とガラス転移が重なっているのに対して、温度変調 DSC(可逆成分)では明瞭なガラス転移シグナル(図中矢印)が観測されていることがわかる。同様に、2 軸延伸フィルム(上段二つ)では通常の DSC を使う限りはガラス転移の検出は困難であるが、温度変調 DSC を使うと、明瞭なガラス転移シグナル(図中矢印)が検出され、容易に T_g を決定することができる。

ナイロン未延伸糸について、温度変調 DSC の測定を行った結果を図 6 に示す。トータル HF では 50℃ 付近に脱水ピークがみられることから、ガラス転移シグナルが重なっているが、可逆成分についてみるとガラス転移シグナ

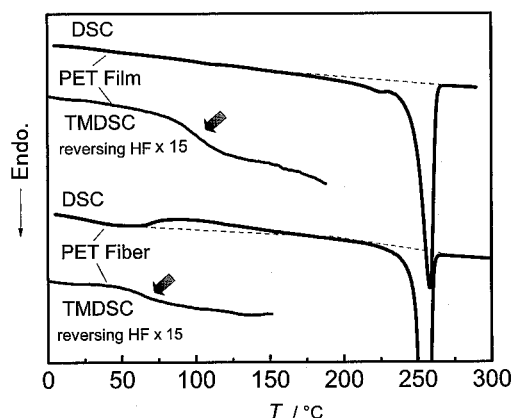


図 5 典型的な PET の延伸(OHP)フィルムと延伸糸の DSC と TMDSC(可逆熱流)

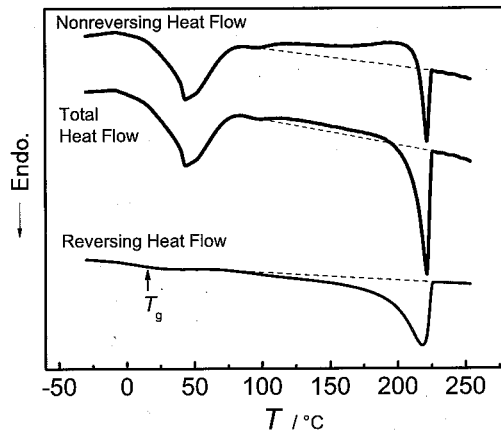


図 6 ナイロン未延伸糸の温度変調 DSC 曲線

ルが認められる。また、PET と同様に、ナイロンでも 100℃ 以上で、再結晶化によるブロードな発熱ピークが観測される。特に、DSC で結晶化度を求めるときにはベースラインの決定が極めて重要になるが、温度変調 DSC はベースラインの決定に関する貴重な情報を与えてくれる。

3.2 中間相(剛直非晶量)の定量

高分子によっては、結晶や(完全)非晶の他に、中間相(Rigid amorphousあるいはConformational Disorder 結晶)が存在する場合がある⁵⁾。

Rigid amorphous(剛直非晶)とは、結晶と完全非晶(mobile amorphous)との中間状態で、ガラス転移温度以上でも分子運動が凍結している非晶のことを表す。例えば、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリブチレンテレフタレート(PBT)、ポリオキシメチレン(POM)、ポリエーテルエーテルケトン(PEEK)、ポリフェニレンスルフィド(PPS)、ナイロンなどに存在する¹⁾。上記のフィルムや繊維の物性は必ずしも結晶化度だけでは説明できず、剛直非晶を考慮する必要がある、その定量には温度変調 DSC 法が適している。剛直非晶の T_g は、高分子によって、①通常の T_g が広幅化(ナイロン 6)、②融点以下に存在(例えば PET)、③融点付近(例えば POM)、④融点以上に存在する場合など様々である⁵⁾。

一方、ポリエチレンやポリプロピレンなどのオレフィン系高分子では、Conformation が乱れた結晶、すなわち Conformational Disorder(Condis)結晶が存在するが⁵⁾、その定量にも、温度変調 DSC 法は有効である。

以下では、ナイロン 6 繊維を例にして温度変調 DSC で剛直非晶量を求める方法について述べる¹⁷⁾。

種々の条件で熱処理したナイロン 6 の T_g 前後での比熱差 ΔC_p および、融解熱量 ΔH_m と冷結晶化熱量 ΔH_c の差の関係を図 7 に示す。両者の関係は、完全結晶を仮定した場合の ΔH_m (26.0 kJ/mol) と完全非晶を仮定した場合の ΔC_p (53.7 J/mol/℃) とを結ぶ直線(結晶と非晶の二相モデル)から大きく逸脱している。この逸脱した分が、剛直非晶(Rigid amorphous)の量に相当する。

剛直非晶量は下式から求められる。

$$\text{剛直非晶量} = 100\% - \text{結晶化度} - \text{完全非晶量} \quad (9)$$

ここで、結晶化度と完全非晶量は下記により求められる¹⁴⁾。

$$1) \text{ 結晶化度} = (\Delta H_m - \Delta H_c) / \Delta H_m^{100} \times 100 \quad (10)$$

2) 完全非晶量の算出方法(以下の2種類)

① ΔC_p 法: ガラス転移での熱容量差から次式にて算出

$$\text{完全非晶量} = 100 \times \Delta C_p(\text{at } T_g) / \Delta C_p^{100}(\text{at } T_g) \quad (11)$$

② C_p 法: 比熱曲線に対して最小二乗法のフィッティングにより算出

ΔH_m^{100} は結晶化度 100% の融解熱量、 $\Delta C_p^{100}(\text{at } T_g)$ は完全非晶量 100% であり、それぞれ ATHAS データバンクあるいは実測値(図 7)の外挿によって求められる。

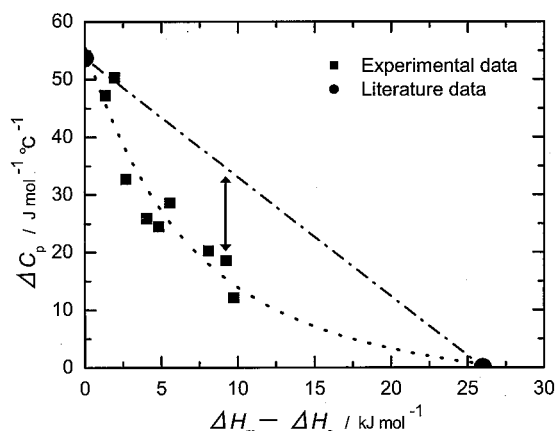


図 7 ナイロン樹脂のガラス転移での比熱差 ΔC_p と補正融解熱量 ($\Delta H_m - \Delta H_c$) の関係

図 8 に温度変調 DSC (疑似等温法) で求めた、4 倍延伸したナイロン 6 繊維の熱容量を示す¹⁴⁾。黒丸は実測値、一点鎖線は ATHAS データバンク^{5,15)} から引用した完全結晶あるいは完全非晶の熱容量を表す。実線は実測結果に対して ATHAS データバンクの熱容量を最小自乗法でフィッティングした結果(完全非晶量は 17.9%)である。一方、DSC の $\Delta H_m - \Delta H_c$ から求めた結晶化度は 28.1% であり、図中には二相モデルを仮定した場合(完全非晶量 71.9%)のときの熱容量曲線を破線で示しているが、明らかに実測値から逸

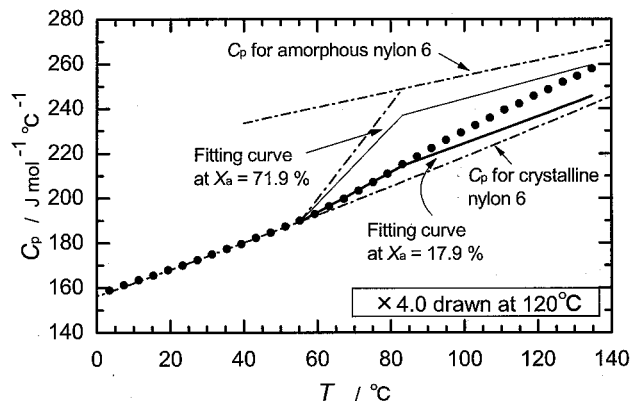


図 8 ナイロン延伸糸の温度変調 DSC (疑似等温法)

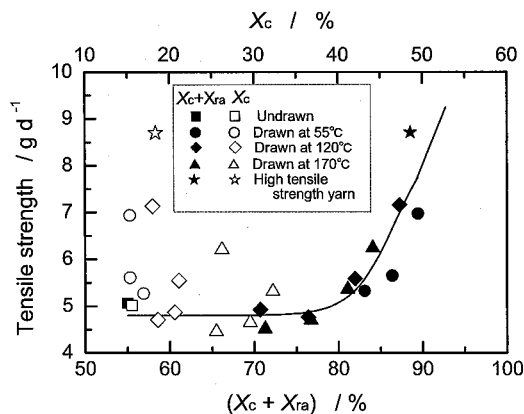


図 9 ナイロン 6 繊維の引張り強度と結晶化度、および剛直成分総量の関係

脱している。したがって、この差の 54% (=71.9-17.9%) が剛直非晶量となる。なお、90℃ 以上で実測結果(●)とフィッティング結果(実線)に差異が生じる理由として、剛直非晶のブロードな T_g が重なっている可能性が考えられる⁵⁾。

図 9 に、ナイロン 6 繊維の引張り破断強度と結晶化度、および剛直成分総量(=結晶化度+剛直非晶分率)との関係を示す¹⁶⁻¹⁸⁾。破断強度は、結晶化度とは相関が見られないのに対して、剛直成分総量(100-可動非晶量)との相関は良好である。すなわち、剛直成分総量が 80% を超えると引張り強度はほぼ直線的に急上昇し、引張り強度に対しては、剛直非晶が「結晶」類似の役割を果たしていることがわかる。この可動非晶分率が 20% 以下になると引張り破断強度が直線的に急上昇するという結果は、繊維の破断が可動非晶鎖の切断と密接に関係していることを示唆している。高結晶化度の繊維は強度が高いと思われがちであるが、少なくともナイロン 6 繊維の高強度化には、結晶化度だけではなく、剛直成分総量の比率を高めて、可動非晶分率を減少させる必要があることが示唆される。なお、剛直非晶分率が 80% 以下の領域の強度が横這いになっているのは、引張り試験中に延伸配向して高強度化したためと考えられる。

4. おわりに

以上、温度変調 DSC 法の概要について紹介した。温度変調 DSC は、測定条件の選択や解析に留意する必要があるものの、従来の DSC では測定困難なガラス転移などを容易に検出することができ、またベースライン決定の際にも有用な情報が得られる。今後、温度変調 DSC が益々活用され、高分子の研究開発に役立つことを願っている。

参考文献

- 1) 神戸博太郎編、熱分析、講談社サイエンティフィック(1975)。
- 2) 齋藤安俊、物質科学のための熱分析の基礎、共立出版(1990)。
- 3) B. Wunderlich, "Thermal Analysis", Academic Press,

- Inc. (1990).
- 4) M. Reading and D. J. Hourston Ed., "Modulated Temperature Differential Scanning Calorimetry", Springer (2006).
 - 5) B. Wunderlich, "Thermal Analysis of Polymeric Materials", Springer (2005).
 - 6) K. Ishikiriyama and B. Wunderlich, *Macromolecules*, **30**, 4126 (1997).
 - 7) K. Ishikiriyama and B. Wunderlich, *J. Polym. Sci., Part B: Polymer Phys.*, **35**, 1877 (1997).
 - 8) K. Ishikiriyama, M. Pyda, G. Zhang, T. Forschner, J. Grebowicz, and B. Wunderlich, *J. Macromol. Sci. Phys.*, **B37**, 27-44 (1998).
 - 9) K. Ishikiriyama and B. Wunderlich, *J. Thermal Analysis*, **50**, 337-346 (1997).
 - 10) K. Ishikiriyama, A. Boller, and B. Wunderlich, *J. Thermal Analysis*, **50**, 547-558 (1997).
 - 11) 猿山靖夫, 熱測定, **29**, 2 (2002).
 - 12) 八田一郎, A.A.Minakov, 第35回熱測定討論会予稿集, p.294 (1999).
 - 13) 小澤丈夫, 金成克彦, 同予稿集, p.292 (1999).
 - 14) 細見博之, 細井俊己, 石切山一彦, 十時稔, 第37回熱測定討論会予稿集, p.238 (2001).
 - 15) ATHAS data bank, URL: <http://athas.prz.rzeszow.pl/>.
 - 16) 細見博之, 細井俊己, 石切山一彦, 十時稔, 第39回熱測定討論会予稿集 p.54 (2003).
 - 17) 細見博之, 細井俊己, 石切山一彦, 十時稔, 第52回高分子討論会予稿集 p.1701 (2003).
 - 18) 細見博之, 細井俊己, 石切山一彦, 十時稔, 第53回高分子討論会予稿集 p.3202 (2004).
 - 19) 戸田昭彦, Netsu Sokutei, **29**, 21 (2002).