
 解説

## 温度変調DSCでみる高分子の結晶化, 融解キネティクス

戸田昭彦

(受取日: 1999年10月28日, 受理日: 1999年11月10日)

### Crystallization and Melting Kinetics of Polymers Revealed by TMDSC

Akihiko Toda

(Received October 28, 1999, Accepted November 10, 1999)

Based on the expression of the apparent heat capacity with the contribution of transition kinetics, the applicability of temperature modulated DSC (TMDSC) has been discussed. In order to examine the kinetic response in the apparent heat capacity, the details of the frequency dependence has been examined. On crystallization, the kinetic response appears only in the imaginary part, and the temperature dependence of linear growth rate is obtainable from TMDSC data alone. In the melting region, the apparent heat capacity shows strong frequency dispersion. From the heating rate dependence of the characteristic time, one can evaluate the superheating dependence of melting rate. TMDSC can also differentiate re-crystallization and re-organization from melting since the temperature dependence of those processes is expected to be weak enough compared to melting.

#### 1. はじめに

温度変調DSC (TMDSC) は90年代初頭に新たに考案されたDSCの測定法であり, その可能性に関して多数の精力的な研究がなされつつある。<sup>1-7)</sup> 高分子系ではガラス転移への適用可能性の検討が従来の主要な課題であり, その有用性も実証されている。一方, 結晶化や融解などの1次転移過程でも温度変調DSCで得られるデータには大きな変化が現れることが, この手法の提案当初から知られていた。<sup>1-3)</sup>

典型的な例としてpoly(ethylene terephthalate) (PET) の昇温→降温過程でTMDSCにより得られる3種類のデータ (トータルヒートフロー, TMDSCで決められる熱容量と位相角) をFig.1に示す。1次転移過程 (特に融解過程)

で見られる変化の解釈については未だ統一的な合意が得られていないとは言えず, 今後の進展が期待される状況にある。以下では, 我々が行ってきた研究例を紹介しながら, 我々の提案している解析法について解説する。

#### 2. 温度変調DSCとは

TMDSCの測定原理については以前の学会誌に詳細が議論されているので, ここでは簡単に説明しておく。<sup>8)</sup> TM-DSCでは, 定速昇・降温などの温度制御に小振幅の周期的変調を付加し, 熱流束に現れる変調成分との関係, すなわち変調成分間の振幅比, 位相差を測定する。Fig.2には最も簡単な周期的変調, すなわち一定温度のまわりの定速昇・降温の繰り返しの場合を示してある。Fig.2から明らかなよ

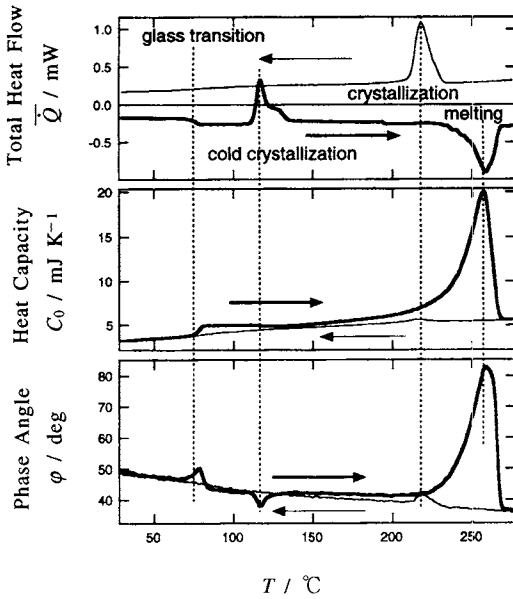


Fig.1 TMDSC results of Poly(ethylene terephthalate) at  $|\beta| = 3.0 \text{ K min}^{-1}$  and period = 28 s under heating (cooling) only condition.

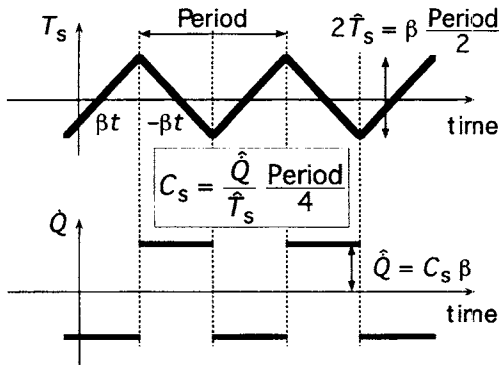


Fig.2 Schematic representation of a saw-tooth modulation in temperature and the corresponding heat flow.

うに振幅比から試料の熱容量が求まる。正弦波成分に対しても同様の関係が成り立つ。変調周期が十分に短ければ、この手法は熱流束データのドリフトに影響されにくいはずである。

変調成分間の位相差の情報も含めると、正弦波的な温度変調を与えた場合の複素熱容量  $C_0 e^{-i\varphi} \equiv C_0' - iC_0''$  は以下のように表される。

$$T_s = \bar{T}_s + \text{Re}[\tilde{T}_s e^{i(\omega t + \epsilon)}] \quad (1)$$

$$\dot{Q} = \bar{Q} + \text{Re}[\tilde{Q} e^{i(\omega t + \delta)}] \quad (2)$$

$$C_0 e^{-i\varphi} = \frac{\tilde{Q}}{\omega \tilde{T}_s} e^{-i(\epsilon - \delta - \frac{\pi}{2})} \quad (3)$$

変調成分から熱容量を決定する方法は、TMDSC以外にも、いわゆるACカロリメトリー法として知られているものがある。<sup>9)</sup> TMDSCのユニークな点は変調成分と平均の熱流束を同時に得ることができる点にある。これは光加熱による変調でも同様である。<sup>10)</sup> 平均の熱流束  $\bar{Q}$  はトータルヒートフロー (THF) と呼ばれ、DSCの通常法で得られる熱流束と等価なものとされている。吸熱側を負にとると、熱容量と昇温速度  $\beta$  で決まるリバージングヒートフロー (RHF)  $-\beta C_0$  とノンリバージングヒートフロー (NRHF)  $\bar{Q} + \beta C_0$  が新たに定義される。RHFは温度変調に追従できる成分、NRHFはできない成分であると、通常は説明される。高分子の結晶化、水分の蒸発、重合などの化学反応などでは、例えばFig.1の結晶化のように、熱容量の変化量が非常に小さいので、RHFに現れるガラス転移との分離が簡単に行える。これが工業的な応用面で最も注目を集めた点である。

### 3. 測定条件

TMDSCではフーリエ変換を行い熱容量を決定する。この熱容量が簡明な物理的意味を持つためには、系が定常状態にあり周期的に変化していることが必要である。ところが、我々が解析したい転移過程は時間発展するダイナミクスであるから厳密な意味での定常状態はあり得ない。そこで、1, 2周期程度の短い時間領域でキネティクスに変化がない準定常状態であればよしとする立場をとり、この短時間データに対してフーリエ変換を行う。準定常状態が実現されているか否かは温度と熱流束の変調成分のリサージュ図形が閉じているかどうかで判断する。リサージュ図形が閉じないような鋭い転移では、温度と熱流束の実時間データを解析しなければならない。<sup>11)</sup> ゆっくりと進行する非可逆転移や化学反応では準定常応答が実現できる。広い温度範囲に転移点が分布しているときには、個々の転移が速くても、転移温度領域を定速昇(降)温で通り抜けていけばよい。高分子の結晶化は高過冷却でゆっくりと進行する非可逆転移であり、高分子結晶の融解温度領域では後者の方法が適用できる。

TMDSCの解析では、試料全体が同位相で温度変調されていることが前提となる。そこで、試料の厚さはできるだけ薄いほうが望ましい。八田ら<sup>12)</sup>により、(試料の厚さ)  $\ll [2(\text{熱伝導率})(\text{角周波数})(\text{密度})(\text{熱容量})]^{1/2}$  との条件

が示されており、室温のpolyethyleneで10秒程度の変調周期であれば上限は500 μm程度となる。ただし、融解温度領域ではキネティクスの寄与により見かけの熱容量が非常に大きくなるので、熱容量の値を用いた上記の見積もりを修正する必要がある。このような場合、100 μm以下の薄い試料を用い、試料厚依存性を検討することが望ましい。

温度変調として独立なものは擬等温 ( $\beta = 0$ ) と heating only  $dT_s/dt > 0$ ,  $T_s < \beta(\text{Period})/(2\pi)$  ないしは cooling only がある。高過冷却下での結晶化や化学反応ではどちらの変調でも構わない。低過熱状態での非可逆転移である高分子結晶の融解では、heating onlyの変調によって、一旦融け始めた微結晶が再び過冷却状態に戻らないので解析が容易になる。

変調振幅はできるだけ小さいほうが望ましいが、熱流束の応答が十分現れる程度には大きくなければならない。擬等温測定では通常0.2~0.5°C程度にする。heating (cooling) onlyでは昇(降)温速度との関係が決まる。

加えられる変調周期は、機種、パージガス、変調振幅に依存する。TA Instruments製のMDSCの場合、長周期側は100秒が上限として設定されているが、短周期側は熱伝導性の良いHeをパージガスに用いることで10秒程度の周期での制御も可能である。

なお、DSCの型、温度変調の方法にはいくつかの種類がある。以下で紹介する例は、熱流束型DSCで正弦波的温度変調をセルの温度制御に加えた場合の結果である。線形の応答(1次のフーリエ係数)の範囲であれば、得られる情報は種類によらず等価であるはずである。

#### 4. 熱容量の較正

DSC装置では試料パンとステージ間の熱抵抗やステージの熱容量に由来する時定数のために、試料の熱容量が実数量であっても(3)式で得られる熱容量は周波数に依存する複素量となる。古典的DTAのモデルに基づくと、熱容量の大きさ、位相角に関する周波数依存性が以下のように表され、実験的に得られる依存性を一応説明することができる(Fig.3)。

$$\left(\frac{C_s}{C_0}\right)^2 = 1 + A^2 \omega^2 \quad (4)$$

$$\varphi = \tan^{-1}(A\omega) \approx A\omega \quad (5)$$

ここで、 $C_s$ はサンプルの真の熱容量、 $A$ はレファレンスの熱容量と試料-ステージ間の熱抵抗で決まる時定数である。実際の係数 $A$ は試料自体の熱容量 $C_s$ にも依存するため、較正は古典的DTAのモデルで説明できるほど単純ではない。<sup>13)</sup>レファレンスパンを乗せない熱流束型DSCのモデルに対して八田ら<sup>14)</sup>により提案された方法を用いれば、基準試料の

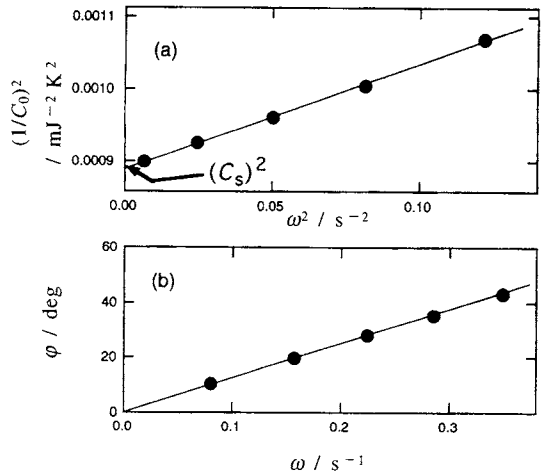


Fig.3 Plots of (a)  $(1/C_0)^2$  against  $\omega^2$  and (b)  $\varphi$  against  $\omega$  for the quasi-isothermal measurements of aluminum at  $-12^\circ\text{C}$ . The modulation periods were 18, 22, 28, 40 and 78 s. The purge gas was helium. The modulation amplitude was 0.2 K.

測定によって熱容量の大きさの較正係数 ( $C_s/C_0$ ) と位相差  $\varphi$  との間のマスターカーブが決められる。そこで、実数量の熱容量の場合には、生データの位相角から熱容量の大きさの較正係数が求められる。

転移過程で得られる見かけの熱容量はキネティクスの温度変調に対する応答のために複素熱容量となり、位相角をもつ。そのためマスターカーブによる較正は適用できないが、八田らのモデルに基づき周波数依存性を検討することにより複素熱容量の較正も可能となる。<sup>15)</sup>複素熱容量の測定には位相角の較正が非常に重要であるが、この方法はたいへん骨の折れる作業にならざるを得ない。そこでより簡便な方法として、転移領域以外では複素熱容量の位相角はゼロであるとして位相差のベースラインを引き去る方法もある。この方法が適用可能であるためには、転移領域での見かけの熱容量の変化が大きくなならないこと、試料パン-ステージ間の熱抵抗が十分に小さいことが必要である。最初の条件は試料量を小さくすることにより、2番目の条件は熱伝導性の良いパージガスを用いることで対応できる場合が多い。

#### 5. 1次転移キネティクスの温度変調に対する応答

周期的に変調された外場に対する熱平衡状態近傍での系の応答は、いわゆる線形応答理論により解釈され、緩和現象の物理として統一的に理解される。一方、1次転移過程は

緩和現象ではない。我々は、1次転移過程のような平衡状態から遠く離れた状態での、周期変調された外場（駆動力）に対する系の応答はどのように解釈されるべきかという点について、以下のような定式化を提案している。

まず、吸熱側を負にとる時、試料への熱流束の出入りは次式のように、熱容量による成分 $-C_s dT_s/dt$ と転移に伴う吸（発）熱の成分 $F(t, T_s)$ で表される。

$$\dot{Q} = -C_s \frac{dT_s}{dt} + F(t, T_s) \quad (6)$$

1次転移は過冷却（過熱）状態に置かれれば等温状態でも自発的に進行するので温度 $T_s$ の関数となる。この点が温度変化によって吸・発熱する、熱容量による寄与との本質的な相違点である。

転移キネティクスによる熱流束 $F$ が小振幅の温度変調に対して線形に展開できると仮定する。

$$F(t, T_s) = F(t, \bar{T}_s) + F'_T(t, \bar{T}_s) \tilde{T}_s e^{i(\omega t + \epsilon)} \quad (7)$$

ここで、 $F_T$ とは、ある時点 $t$ での平均温度 $\bar{T}_s$ のまわりの温度変調に対する転移キネティクスの応答であり、転移速度の温度依存性で決まる（例えば、結晶化の場合、温度変調により結晶の成長速度が振動的に変化し、その成長速度の温度依存性が応答に現れる）。

結晶化などの1次転移過程は時間発展していく。この過程は非線形の複雑な過程であるが、変調に対する応答として重要となるのは、その速度の温度依存性 $F'_T$ である。TMDSCでは、変調周期程度の時間間隔で $F_T$ がほとんど変化していない準定常状態であることが前提となる。

なお、金属などの純物質の結晶の融解のように、昇温中でも試料温度が融点で一定に保たれる場合は、ここでは対象としない。このとき試料全体の転移が過熱なしに融点で進行し、試料内の熱伝導で律速されるので、温度変調に対する熱流応答の解釈が異なる（試料内での温度分布+固液界面位置の振動）からである。過冷却（過熱）下での転移キネティクスの応答が以下での対象である。

熱流束 $F$ の(7)式のような温度変調に関する展開を仮定すれば、温度変調に対する熱流束応答は熱容量の寄与と転移キネティクスの寄与の和として以下のように与えられ、見かけの複素熱容量 $\tilde{\Delta C} e^{-i\alpha}$ が自然に導入される。

$$\begin{aligned} \tilde{Q} e^{i(\omega t + \delta)} &= -C_s \frac{d}{dt} \tilde{T} e^{i(\omega t + \epsilon)} + F'_T \tilde{T} e^{i(\omega t + \epsilon)} \\ &= -(C_s + \frac{i}{\omega} F'_T) \frac{d}{dt} \tilde{T} e^{i(\omega t + \epsilon)} \end{aligned} \quad (8)$$

$$\tilde{\Delta C} e^{-i\alpha} \equiv C_s + \frac{i}{\omega} F'_T \quad (9)$$

見かけの複素熱容量の大きさと位相角 $\tilde{\Delta C}$ 、 $\alpha$ は、上述の較正を行うことにより生データ $C_0$ 、 $\varphi$ から決定される。

一般的には、熱容量は平衡状態への緩和を伴うので、周期的温度変調に対する周波数応答で決まる動的熱容量 $C_s$ 自身が複素量となりうる。実際、ガラス転移点近傍では熱容量は複素量となり、 $\alpha$ 緩和の温度分散として解釈される。<sup>16)</sup>すなわち、緩和現象では、誘電緩和、粘弾性の測定などと同様に、周波数応答関数としての動的熱容量 $C_s$ の緩和を見ていることになる。この動的熱容量の虚部は複素誘電率や複素コンプライアンスと同様に不可逆過程のエントロピー生成に関与し負の符号をもつ。ただし、最初から熱エネルギーであるので、この虚部をlossと呼ぶのは正しくないであろう。

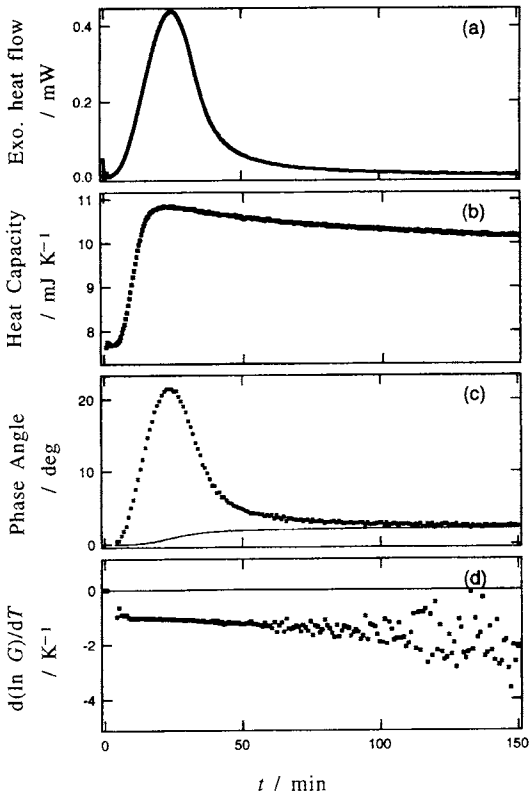
一方、(9)式に現れる転移キネティクスの寄与 $F'_T$ も虚数単位 $i$ を伴っているが、これは熱容量の緩和によるものではない。転移速度が温度変化ではなく温度自身で決められるためであり、見かけの熱容量として整理された場合に90度の位相角の変化が生じたものである。 $F'_T$ は転移速度の温度依存性により正・負の値をとりうる。また、周波数応答関数としての $F'_T$ も一般的には複素量となりうる。例えば、広い転移点分布の中を昇温しながら温度変調を加える場合、個々の転移が瞬時に終了してしまうような時には、転移に伴う熱流束は熱容量に由来する熱流束と同様に温度変化に伴って生じるだけであるから、見かけの熱容量の実部として現れるはずである（すなわち $F'_T$ が純虚数の量となる）。<sup>17)</sup>このような振る舞いは変調周期と個々の転移に要する特性時間との比で決まるはずであり、高周波数での実数量から低周波数での純虚数量へと、 $F'_T$ の周波数分散として現れるはずである。そこで、見かけの複素熱容量の周波数依存性から個々の転移の特性時間が求められることになる。高分子結晶の融解温度領域がこれに相当する。また、転移速度が温度変化に追従して定常状態に達するまでの遅延によっても $F'_T$ は複素量となりうる。

熱容量および転移速度の緩和時間がTMDSCの変調周期から大きくはなれている場合、すなわち $C_s$ および $F'_T$ の周波数応答関数が定数と見なされる場合には状況は非常に簡単になる。この場合(9)式から $C_s$ と $F'_T$ が、見かけの複素熱容量 $\tilde{\Delta C} e^{-i\alpha}$ の実部、虚部として一意的に決定される。高分子の結晶化がこの場合に相当する。

以下では、高分子の結晶化、融解を例にして、系全体が過冷却状態にある場合（結晶化）と、広い転移点分布の中を定速昇温+温度変調で通り抜ける場合（融解）について議論を進めていく。

## 6. 高分子の結晶化<sup>18-22)</sup>

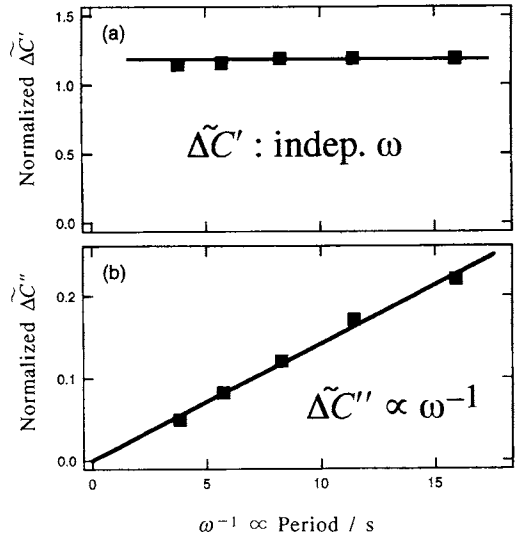
まず、擬等温結晶化で得られる典型的なTMDSCの結果



**Fig.4** Time sequences of polyethylene crystallization: (a) exothermic heat flow, (b) heat capacity, (c) phase angle and (d)  $d(\ln G)/dT$  under quasi-isothermal condition of  $\bar{T}_s = 127.5^\circ\text{C}$  with  $T_s = 0.2\text{ K}$  and period = 52 s.

をFig.4に示す。Fig.4(b)の見かけの熱容量の大きさは結晶化と共に増加し、結晶化がほぼ終了したのち徐々に減少する傾向が見られる。一方、Fig.4(c)の見かけの複素熱容量の位相変化は結晶化に伴う発熱ピークの変化(Fig.4(a))と非常に良く似ている。

これらの変化が結晶化キネティクスの寄与によるものであるのかどうかを判断するために、見かけの複素熱容量の周波数依存性を発熱ピーク付近で検討した結果がFig.5である。Fig.5(a)から実部が周波数にはほとんど依存しないことが分かる。Fig.5(b)の虚部の変化に関しては  $1/\omega$  依存性を示していることが分かる。そこで、実験的には見かけの複素熱容量の周波数依存性は、 $B, C$  を定数として、 $\tilde{\Delta C} e^{-i\alpha} = B + iC/\omega$  のように整理できる。我々が提案している見かけの複素熱容量の表式である(9)式と比較すると、高分子の結晶化では  $C_s$  および  $F_T$  の周波数応答関数が定数と見なされ、見かけの複素熱容量の実部、虚部としての分離が可

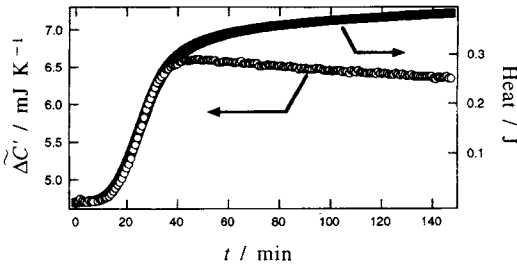


**Fig.5** Plots of the (a) real and (b) imaginary parts of the apparent heat capacity at the crystallization peak of polyethylene during slow cooling of  $0.01\text{ K min}^{-1}$  with  $\bar{T}_s = 0.2\text{ K}$ .

能であることが分かる。

さて、見かけの複素熱容量の実部が結晶化と共に増加するという傾向については、Fig.6の熱容量実部と発熱流束を積分した曲線の比較により、減少に転じるまでは結晶化度の変化と良く一致していることが分かる。これを余分な自由度への熱の流れとして説明する立場に立てば、温度変調による昇・降温に伴う高分子結晶のフォールド面(Fig.7中の太線)での可逆な融解・結晶化過程が一つの可能性として考えられる。この過程は速い可逆応答が期待できるので、見かけの熱容量実部への寄与として現れる。また、ラメラ厚が変化しなければ、フォールド面の総面積は結晶化度に比例するので、Fig.6の結果も説明できる。発熱ピーク後の熱容量実部の緩やかな減少については、アニール効果による結晶の完全性の増大で、フォールド面での融解が起こりやすくなりつつある過程を見ているものと推測される。また、結晶化に伴う熱容量の実部の増大は、すべての結晶性高分子で見られるわけではない。この点に関しても、フォールド面での融解・結晶化には分子鎖の運動性が関与するはずなので、分子の個性が反映されることが期待される。なお以上の議論に関しては、熱測定だけから断定的な結論を導くことは危険であり、他の実験手段での検証が今後必要とされる。

次に、見かけの複素熱容量の虚部から得られるキネティクスの寄与  $F_T = -\omega \Delta C \sin \alpha$  について議論する。高分子の



**Fig.6** Plots of the time sequence of the real part of the apparent heat capacity (○) overlapped with the integrated heat (thick line) obtained from the exothermic heat flow of polyethylene crystallization under quasi-isothermal condition of  $\bar{T}_s = 127.5\text{ }^\circ\text{C}$  with  $\tilde{T}_s = 0.2\text{ K}$  and period = 52 s.

結晶化は通常は微結晶の集合体である球晶の成長であり、結晶化は微結晶の成長面上で起こる。結晶化には高過冷却(10 K)が必要であり、系全体が過冷却状態となる。このとき、小振幅 (*e.g.*  $\pm 0.2\text{ K}$ ) の温度変調に対する応答は、結晶成長速度の振動的変化として現れる。

結晶の成長面の総面積を  $S_{\text{total}}$ 、成長速度を  $G$  とすると、系全体の結晶化速度は  $S_{\text{total}}G$  となる。成長面の総面積は小振幅の温度振動には影響されまいだろうから、転移に伴う発熱流束  $F$  およびその温度依存性  $F'_T$  は、

$$F = \Delta h S_{\text{total}} G \quad (10)$$

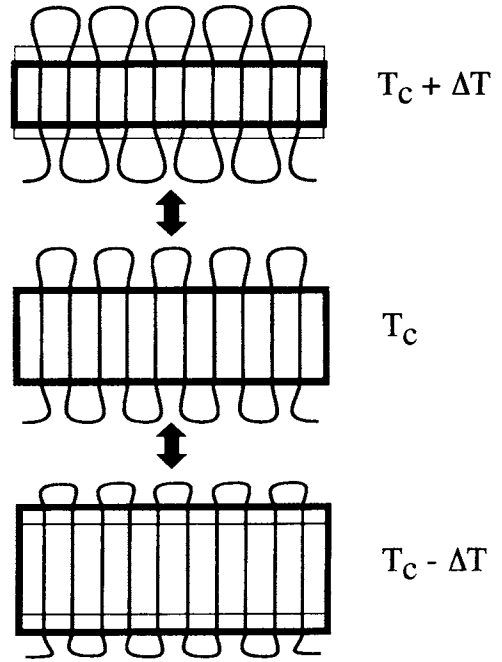
$$F'_T = \Delta h S_{\text{total}} \frac{dG}{dT} \quad (11)$$

のように書ける。ただし、 $\Delta h$  は単位体積当たりの転移熱である。そこで、 $F$  と  $F'_T$  の比を取ることにより、結晶成長速度の対数の温度依存性が以下のように得られることになる。

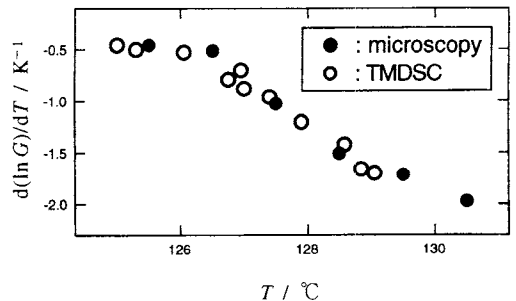
$$\frac{d(\ln G)}{dT} = \frac{F'_T}{|F|} = \frac{-\omega \widetilde{\Delta C} \sin \alpha}{|F|} \quad (12)$$

これは、温度依存性の正負により熱容量の虚部の符号が決まることを意味している。実際、正の温度依存性を示す冷結晶化では熱容量の虚部は正になる。なお、この方法では、キネティクスの時間発展を決定する  $S_{\text{total}}(t)$  が比を取ることによりキャンセルされるので、キネティクスの詳細によらず成長速度の温度依存性が決められる。

**Fig.4(d)** に (12) 式から決められた  $d(\ln G)/dT$  の経時変化が示されており、熱流束のピーク付近で一定値を保って



**Fig.7** Schematic representation of reversible melting and crystallization of fold surface responding to temperature modulation.



**Fig.8** Plots of the temperature dependence of linear growth rate,  $d(\ln G)/dT$ . The symbol ● represents the results of direct measurement by microscopy and ○ the results of TMDSC.

いることが分かる。これは、球晶の成長が線形成長であり、そのキネティクスに成長途中で変化がないことを意味している。いくつかの結晶化温度で決定された  $d(\ln G)/dT$  を、顕微鏡観察によって得られた成長速度の実測値に基づく温度依存性と比較したのが **Fig.8** である。polyethylene 以外にも数種の高分子で得られた値の一致が良好であることが確かめられており、我々の提案する方法の妥当性を示してい

る。<sup>22)</sup>

以上のまとめとして，高分子結晶化で得られる見かけの複素熱容量の表式を以下に示しておく。

$$\widetilde{\Delta C} e^{-i\alpha} = C_s + \frac{i \bar{F}_{cryst}}{\omega} \frac{d}{dT} \ln G \quad (13)$$

7. 高分子結晶の融解温度領域<sup>23-26)</sup>

高分子結晶の特徴は，分子鎖が折り畳まれた準安定なラメラ状の微結晶として結晶化していることである。微結晶の集合体である球晶の融解は，球晶サイズの減少としてではなく球晶内部の個々の微結晶の融解として起こるので，光学顕微鏡観察などによる直接観察には向かない現象である。

通常の高分子試料は広い分子量分布をもち，ラメラ厚や分子量の分布のため，広い温度範囲にわたり融解の吸熱ピークを示す。一般的には融解は速い転移であると考えられているが，高分子の場合，この広い融点分布の中を定速昇温で通り抜けることにより，個々の微結晶融解の総和としての融解キネティクスの（準）定常状態を見ることができる。そこで，TMDSCによる温度変調が有効となる。以下で見るように，融解過程では，個々の微結晶の融解に要する特性時間と変調周期の比で決まる周波数分散が得られる。これはTMDSCにより初めて明らかにされる現象である。また，微結晶が準安定であることから，融解温度領域では，微結晶の再結晶化・再構造化も同時に起こりうる。そこで，これらの発熱過程と融解過程を分離して議論できるのかどうかという点も，TMDSCの適用可能性を議論する上で重要となる。

Fig.9にPET結晶の融解温度領域でheating onlyの変調で得られた結果を示す。結晶化の場合と異なり，融解では見かけの複素熱容量の実部，虚部共に強い周波数依存性を示していることが分かる。さらに，平均の昇温速度に対する依存性も強いことがFig.9(c)から分かる。このような依存性を詳しく見るためには，融解途中の温度での周波数依存性を検討する必要がある。Fig.10は，その1例としてpolyethyleneの融解ピーク温度付近で得られた結果である。Fig.10に示された周波数，昇温速度依存性は，以下のようなデバイ型の周波数応答関数で近似できる。

$$\widetilde{\Delta C} e^{-i\alpha} \cong C_s + \frac{D}{1 + i\omega\tau(\beta)} \quad (14)$$

ただし，Dは定数， $\tau(\beta)$ は平均の昇温速度 $\beta$ に依存する特性時間で，その依存性はFig.11のようになり，次式で整理できる。

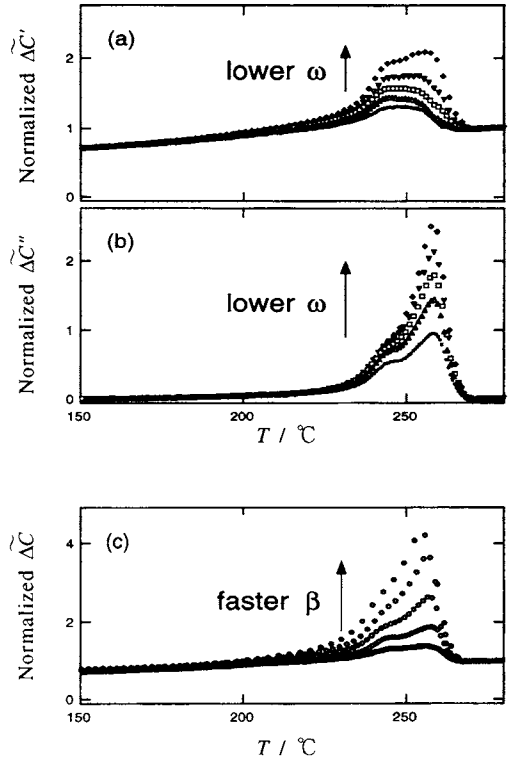
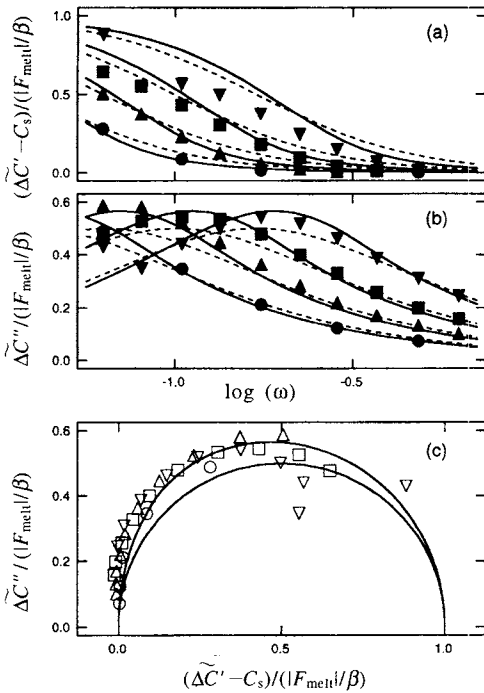


Fig.9 Frequency dependence of the (a) real and (b) imaginary parts of the apparent heat capacity in the melting region of PET crystals under heating only condition. Heating rate dependence is shown in (c). The modulation period in (a) and (b) are 28, 44, 56, 68 and 84 s. The period in (c) was fixed at 44 s and the heating rate are 0.7, 1.4, 2.0, 3.0, 4.5 K min<sup>-1</sup>.

$$\tau \propto \beta^{-x}, \quad 0.5 < x < 1 \quad (15)$$

このような変化に対して再結晶化・再構造化の寄与がどれほどあるのかを検討する上で，Fig.1の融解と結晶化に伴う熱容量の変化を比べることが参考になる。明らかに結晶化に伴う変化は無視しうるほど小さい。そこで，融解温度領域での再結晶化・再構造化に関しても，温度変調に対する応答は融解キネティクスに比べて無視しうるほど小さいと仮定する。温度変調に対する応答は転移速度の温度依存性で決まるのであるから，低過熱下で起こる融解に比べて，高過冷却下で起こる再結晶化や，絶対温度で決まる結晶内の分子鎖の運動性が強く影響する再構造化の転移速度の温度依存性が小さいと考えることは，それほど無理な仮定で



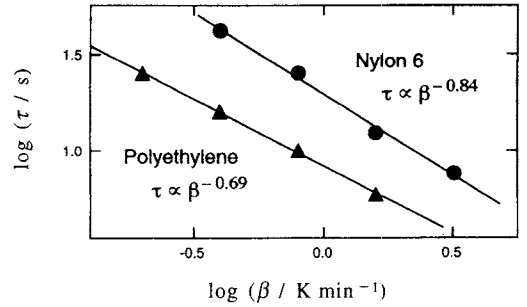
**Fig.10** Frequency and heating rate dependences of the (a) real and (b) imaginary parts of the apparent heat capacity at the peak temperature in the melting region of polyethylene crystals under heating only condition.  $\beta = 0.2$  (●),  $0.4$  (▲),  $0.8$  (■) and  $1.6$   $\text{K min}^{-1}$  (▼). The broken lines represent the fitting with the Debye-type response function which is the analytical solution for the cases of constant  $R$  and  $\ln R \propto \Delta T$ . The full lines are the solution for  $R \propto \Delta T$ .

はないであろう。このような仮定に基づけば、融解温度領域での見かけの熱容量の変化は、微結晶の融解キネティクスで説明できることになる。

融解は高分子結晶のラメラ側面のみで起こるわけではなくラメラ内のあちこちで始まるものと考えられている。つまり、結晶化の場合の成長速度の温度依存性のような直截的な解釈はできない。そこで、それぞれの微結晶の結晶化度  $\phi(t, T_m)$  が過熱度  $\Delta T \equiv T_s - T_m$  に依存する融解速度係数  $R$  で減少していくものとする。

$$\frac{d\phi(t, T_m)}{dt} = -R\phi(t, T_m) \quad (16)$$

heating only の条件下では、一旦融け始めた微結晶は常に過熱状態にあるので (16) 式は簡単に積分でき、結晶化度の変化は以下のように表される。



**Fig.11** Logarithmic plots of the characteristic time,  $\tau$ , chosen for fitting such as shown in Fig.10.

$$\phi(\Delta t > 0) = \phi_0(T_m) \exp\left[-\int_0^{\Delta t} dy R(\Delta T(y))\right] \quad (17)$$

ただし、 $\Delta t = 0$  で  $T_s = T_m$ 、また  $\phi_0(T_m)$  は融点の分布関数である。このとき融解に伴う吸熱流束  $F_{\text{melt}}(t)$  は、 $\phi$  により以下のように表される。

$$F_{\text{melt}}(t) = \Delta H \frac{d}{dt} \int_0^{\infty} dT_m \phi(t, T_m) \quad (18)$$

ただし、 $\Delta H$  は系の全エンタルピー変化である。温度変調は過熱温度  $\Delta T$  を変調し、融解速度係数  $R(\Delta T)$  および結晶化度  $\phi$  が温度変調の影響を受けることになり、最終的に融解に伴う吸熱流束  $F_{\text{melt}}(t)$  が変調される。

定速昇温 + 温度変調に対する (16) ~ (18) 式は数値計算により簡単に解析することができる。Fig.12 に  $R \propto \Delta T$  で微結晶の融点が正規分布しているときの結果を示す。ピーク温度付近での周波数依存性は実験結果をうまく再現している。ピークの裾野付近でのデータのずれは、融点分布関数の変化のために準定常応答という条件が破れていることを示している。

一様な融点分布の場合には、融解キネティクスの定常応答がフーリエ級数として以下のように表されるので、解析的な解を得ることができる。

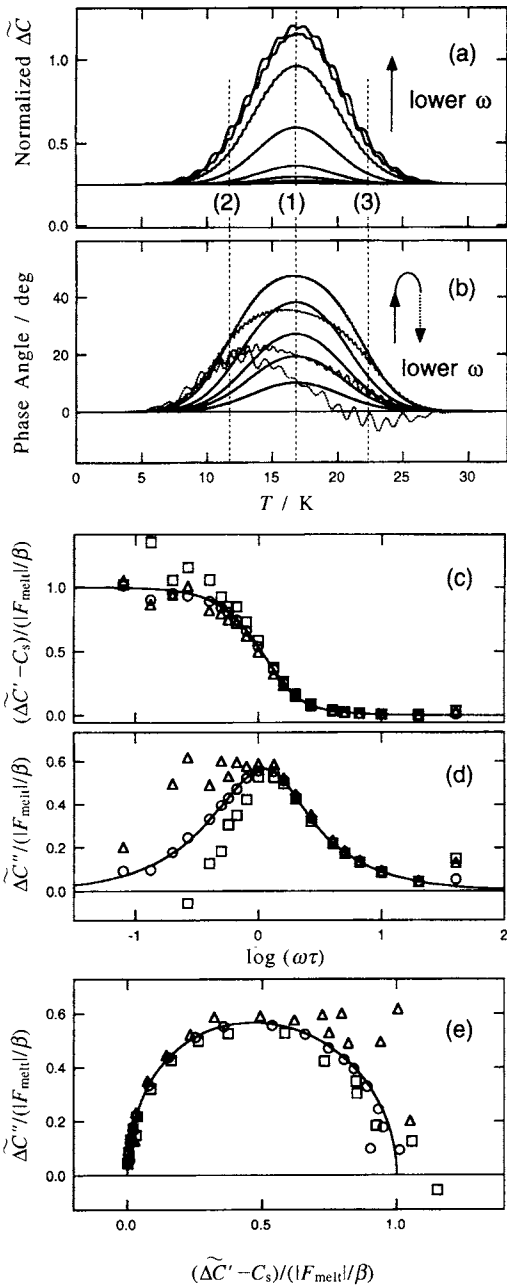
$$F_{\text{melt}}(t) = \bar{F}_{\text{melt}} + F'_T(\omega) \tilde{T}_s e^{i\omega t} + \dots \quad (19)$$

$$\bar{F}_{\text{melt}} = -\beta \Delta H \phi_0 \quad (20)$$

$$F'_T(\omega) \tilde{T}_s = \beta \phi_0 \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} F_{\text{melt}}(t) \quad (21)$$

このとき、融解速度係数  $R$ 、結晶化度  $\phi$  を小振幅の温度変調  $T_s e^{i\omega t}$  に関して展開することにより、(17) ~ (21) 式から  $(i/\omega)F'_T$  は以下のように求まる。





**Fig.12** Numerical simulation results of the apparent heat capacity in (a) and (b) determined for a Gaussian distribution of melting points with  $R = 0.74\Delta T$ ,  $\beta = 1 \text{ K min}^{-1}$  and the modulation periods of 2, 4, 6, 10, 20, 40, 80 and 150 s. Frequency dependence is shown in (c) - (e) for three different temperatures marked in (a) and (b) as (1)  $\circ$ , (2)  $\Delta$ , (3)  $\square$ . The fitting lines represent the analytical solution for  $R \propto \Delta T$ .

$$\frac{i}{\omega} F_T' = -\bar{F}_{\text{melt}} \int_0^\infty dx e^{-i\omega x} e^{-\int_0^x dy R(\beta y)} \int_0^x dy e^{i\omega y} R'(\beta y) \quad (22)$$

ただし、 $R' \equiv dR/d(\Delta T)$ である。解析解と数値計算結果の一致は良く、(14) 式の定数  $D$  が、

$$D = -F_{\text{melt}}/\beta \quad (23)$$

と表されるべきであることも確認してある。

このモデルに基づけば、(14) 式の特性時間  $\tau$  に微結晶融解に要する平均時間という物理的意味づけがなされる。特性時間が変調周期に比べて十分短いとき ( $\omega\tau \ll 1$ ) には、Fig.12 のように融解キネティクスの寄与は熱容量実部に現れるので、 $F_T'$  に期待される周波数分散がうまく表されている。

融解速度係数  $R$  の  $\Delta T$  依存性を変えた場合の解析解と数値計算の結果、特性時間  $\tau$  の昇温速度依存性は融解速度係数の過熱度依存性で決まることが分かる。昇温速度を速くすれば  $\Delta T$  は急速に増大するので、微結晶融解も短時間で終了するのは当然であろう。このとき (15) 式のべき  $x$  と過熱度依存性との関係は以下のように表される。

$$R \propto \Delta T^{1-x} \quad (24)$$

実験で得られる  $x$  は、(15) 式のように 0.5 から 1.0 の間なので、 $R$  の  $\Delta T$  依存性は 1 次の依存性と指数関数的依存性の中間となる。融解には核形成などの過程が不要であるので、融解速度は過熱度に比例するというのが従来の常識の見解であるが、高分子の場合には、例外的に結晶の融解速度が測定された研究でも、1 次よりも強い  $\Delta T$  依存性を示唆する結果が得られている。<sup>27)</sup> 高分子結晶の場合、高分子鎖が折り畳まれた板状の微結晶であること、融解には分子鎖の運動が協同的に起こる必要があることなどの特殊要因が  $\Delta T$  依存性を強めている可能性も考慮する必要がある。

なお、このモデルでは転移点が連続的に分布している温度領域を定速昇温 + 温度変調で通り抜けるので、融解を開始・終了する微結晶の量の増減も温度変調に対する応答として現れる。そこで温度変調に対する応答は、系全体が過冷却状態にある結晶化の場合とは異なり、微結晶融解速度の  $\Delta T$  依存性のみによって決まるわけではなく、系全体の転移速度の応答として現れる。すなわち、融解速度係数  $R$  が過冷却度に依存しない場合 ( $x=0$ ) にも周波数分散は現れる。また、 $\omega\tau \rightarrow \infty$  の極限では、見かけの熱容量は  $\bar{\Delta C} e^{-i\alpha} \cong C_s + \{(i/\omega)(F_{\text{melt}}/\tau\beta)\}$  となり、結晶化の場合の (13) 式と同様に、キネティクスの寄与が純虚数として現れるが、結晶化の場合の  $d(\ln G)/dT$  と  $1/\tau\beta$  は異なる意味をもつ。

本解析の前提として、再結晶化・再構造化キネティクスの温度変調に対する応答は融解の応答に比べて無視しうる

ほど小さいとした。このとき見かけの複素熱容量から決められる RHF には融解キネティクスの応答のみが現れる。 $\omega\tau \rightarrow 0$  の極限では (14), (23) 式から RHF が

$$\text{RHF}(\omega\tau \rightarrow 0) = -\beta C_s + F_{\text{melt}} \quad (25)$$

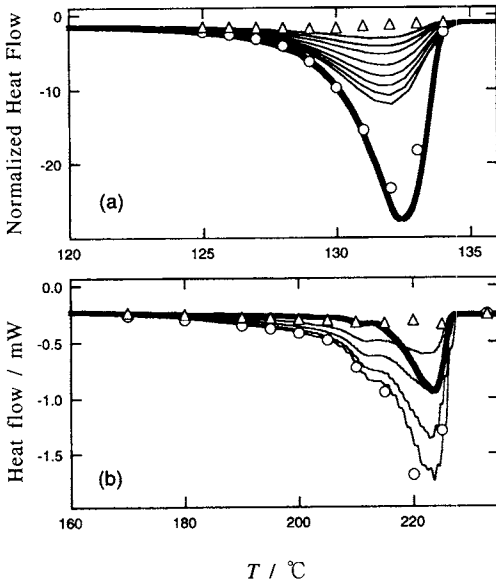
となる。一方, THF には再結晶化・再構造化に伴う発熱流束  $F_{\text{exo}}$  も含まれ,

$$\text{THF} = -\beta C_s + F_{\text{melt}} + F_{\text{exo}} \quad (26)$$

と表される。そこで, THF と RHF との差である NRHF の  $\omega\tau \rightarrow 0$  の極限には

$$\text{NRHF}(\omega\tau \rightarrow 0) = F_{\text{exo}} \quad (27)$$

のみが残ることになる。すなわち, 融解, 再結晶化・再構造化キネティクスの温度依存性の違いに着目することにより, RHF と NRHF の  $\omega\tau \rightarrow 0$  の極限に明確な物理的意味を与え, 融解に伴う吸熱流束と再結晶化・再構造化に伴う発熱流束が分離できることになる。



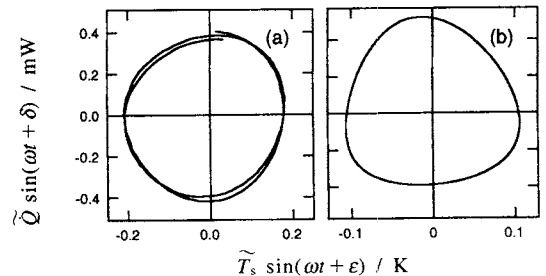
**Fig.13** Plots of the "total" heat flow (thick line) and the "reversing" heat flow (thin lines) in the melting region of (a) polyethylene and (b) nylon 6 crystals. For polyethylene, the modulation periods are 24 - 100 s with the heating rate of 0.4 K min<sup>-1</sup> and, for nylon 6, 28 - 100 s and 1.6 K min<sup>-1</sup>. Symbols represent the "reversing" heat flow extrapolated to  $\omega \rightarrow 0$  (○) and to  $\rightarrow \infty$  (△).

**Fig.13** に polyethylene と polycaprolactam (nylon 6) での RHF の振る舞いを示す。徐冷により結晶化した polyethylene では再結晶化・再構造化はそれほど盛んではない。このとき, 24 ~ 100 秒の変調周期での RHF は THF よりも小さいピークを示す。また, (14), (23) 式に基づいた Cole-Cole プロットの  $\omega\tau \rightarrow 0$  への外挿で得られた値は THF と良く一致しており, 確かに再結晶化・再構造化に伴う発熱流束は大きくないことが分かる。一方, nylon 6 の場合には有限の変調周期での RHF がすでに THF よりも大きくなり, 再結晶化・再構造化の寄与が大きいことを示している。 $\omega\tau \rightarrow 0$  への外挿値と THF の差が再結晶化・再構造化による発熱流束に対応し, THF のピークよりもかなり低温側で融解, 再結晶化・再構造化が始まっていることが読みとれる。

### 8. まとめ

以上, 1 次転移過程における TMDSC データの解釈について, 系全体が過冷却状態にある場合と広い転移点分布の中を定速昇温で通り抜ける場合について, 高分子の結晶化や融解を例にとりて議論した。転移に伴う時間発展が非常に複雑な現象であったとしても, 変調周期程度の時間間隔で転移速度の変化が無視しうるような現象であれば, TMDSC は有効であるという点を強調したい。上記の 2 つの場合はこの条件を満たす。

1 次転移過程は過冷却 (過熱) 下で起こる非線形の現象である。そこで, 融解温度領域で実験的に得られる熱流束データのフーリエ級数は高次の項を含む非線形応答となる。この非線形性は **Fig.14(a)** に示される実験データのリサージュの図形で楕円からのずれとして現れる。つまり, 1 次の線形項のみから得られる熱容量には, 熱流束の変調成分に関する全情報は含まれていないことになる。しかし, 上記の融解モデルで議論したように転移領域での見かけの熱容量



**Fig.14** Typical examples of Lissajous diagram of modulated heat flow and sample temperature. (a) Experimental result in the melting region of PET crystals and (b) numerical calculation results of the present modeling with  $R \propto \Delta T$ .

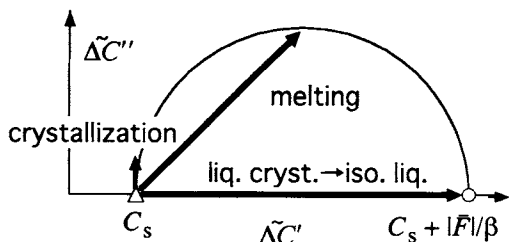


Fig.15 Schematic Cole-Cole plot of the apparent heat capacity observed in transition regions. The symbols represent the asymptotic points at  $\omega\tau \rightarrow 0$  (○) and  $\omega\tau \rightarrow \infty$  (△).

には非常に有用な情報が含まれている。また、この融解モデルの数値計算結果はFig.14(b)のように非線形応答となり、この点に関してもモデルは融解現象をうまく再現している。全熱流束の由来を説明するという立場とはらず、有用な情報に焦点を絞って解析するという立場もあるのではなかろうか。

転移キネティクスの温度変調に対する応答係数 $F_T$ を考慮した見かけの複素熱容量と、ガラス転移などの緩和現象で現れる動的複素熱容量は、異なる物理的過程と関係しており、区別して考慮されるべき量である。緩和現象では、動的比熱の分散のため熱容量が複素量となる。一方、我々が新たに導入した見かけの複素熱容量は、 $T$ と $dT/dt$ の直交性のために複素量となる。また、 $F_T$ も周波数分散をもつ複素量となりうる (Fig.15)。結晶化の場合に $F_T$ が定数であると見なして構わない理由は、温度変調に対する結晶化速度の応答の遅延時間が変調周期に比べて十分に短いことと、結晶化が終了するまでの時間が十分長いことにある。融解過程では微結晶融解に要する時間が変調周期程度であるために周波数分散が現れる。polyethylene, PET, nylon 6結晶の融解温度領域で見られる周波数分散は、今回提案した融解モデルでうまく説明できる。<sup>24-26)</sup> また、液晶→等方性液体転移などの非常に速い転移の寄与は、Fig.15のように見かけの熱容量実部に現れる。<sup>28)</sup> 温度変調に対する融解速度の応答に遅延が生じる場合には、新たな周波数分散が期待される。Schaweら<sup>29,30)</sup>により報告されているpoly-(ε capro-lactone)やsyndiotactic polypropylene結晶での融解キネティクスの熱容量実部でのsubtractiveな効果は、この分散を見ている可能性が高い。

高分子結晶の融解温度領域で融解キネティクスを見なければ今回のようなheating onlyでの測定を行う必要がある。一方、融解温度領域での可逆な現象に着目し、擬等温測定での長時間にわたる振る舞いを測定するという立場がある。<sup>31, 32)</sup> 準安定な高分子結晶の融解温度領域では様々な過

程が並行して起こりうる。

今回紹介した解析法は1次転移、化学反応などの過程一般が対象となる。例えば、高分子結晶化と同様な解析により、エポキシ硬化過程の活性化エネルギーをTMDSCでの1回の測定で決めることができる。<sup>33)</sup> また、細孔中の氷の融解・結晶化や形状記憶合金のマルテンサイト変態など、転移点に広い分布を持つ系では、高分子結晶の融解過程で適用した方法が使える。<sup>34)</sup> 異なる転移点をもつ微少なシステムの集合体において個々のキネティクスを直接見るのは簡単ではなく、今回解説した手法が有用となる分野は数多くあるであろう。

## 謝 辞

本解説の内容の多くは猿山靖夫助教授 (京都工芸繊維大学) との議論を通してまとめたものである。共同研究者の猿山靖夫助教授、彦坂正道教授、尾田達郎君、富田千世子さん、有田武士君 (広島大学) に感謝いたします。

## 文 献

- 1) P. S. Gill, S. R. Sauerbrunn, and M. Reading, *J. Therm. Anal.* **40**, 931 (1993).
- 2) M. Reading, D. Elliott, V.L. and Hill, *J. Therm. Anal.* **40**, 949 (1993).
- 3) M. Reading, A. Luget, and R. Wilson, *Thermochim. Acta* **238**, 295 (1994).
- 4) B. Wunderlich, Y. Jin, and A. Boller, *Thermochim. Acta* **238**, 277 (1994).
- 5) A. Boller, Y. Jin, and B. Wunderlich, *J. Therm. Anal.* **42**, 307 (1994).
- 6) I. Hatta, *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, L686 (1994).
- 7) 温度変調法 特集号  
*Thermochim. Acta* **304/305** (1997),  
*J. Therm. Anal.* **54** (1998),  
*Thermochim. Acta* **330** (1999).
- 8) 熱測定 **22**, 82 (1995).
- 9) 八尾晴彦, 熱量測定・熱分析ハンドブック, 日本熱測定学会 編, 丸善, p.68 (1998).
- 10) M. Nishikawa and Y. Saruyama, *Thermochim. Acta* **267**, 75 (1995).
- 11) K. Ishikiriyama, A. Boller and B. Wunderlich, *J. Therm. Anal.* **50**, 547 (1997).
- 12) I. Hatta and A.A. Minakov, *Thermochim. Acta* **330**, 39 (1999).
- 13) T. Ozawa and K. Kanari, *Thermochim. Acta* **288**, 39 (1996).
- 14) I. Hatta and S. Muramatsu, *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**, L858 (1996).
- 15) 戸田昭彦, 有田武士, 富田千世子, 彦坂正道, 第34回

- 熱測定討論会講演予稿集, p.318 (1998).
- 16) A. Hensel, J. Dobbertin, J.E.K. Schawe, A. Boller and C. Schick, *J. Therm. Anal.* **46**, 935(1996).
  - 17) K. Kanari and T. Ozawa, *J. Therm. Anal.* **49**, 979 (1997).
  - 18) A. Toda, T. Oda, M. Hikosaka, and Y. Saruyama, *Polymer* **38**, 231 (1997).
  - 19) A. Toda, T. Oda, M. Hikosaka, and Y. Saruyama, *Thermochim. Acta* **293**, 47 (1997).
  - 20) A. Toda, C. Tomita, M. Hikosaka, and Y. Saruyama, *Polymer* **38**, 2849 (1997).
  - 21) A. Toda, C. Tomita, M. Hikosaka, and Y. Saruyama, *Polymer* **39**, 1439 (1998).
  - 22) A. Toda, C. Tomita and M. Hikosaka, *Polymer J.* **31**, 749 (1999).
  - 23) A. Toda, C. Tomita, M. Hikosaka, and Y. Saruyama, *Polymer* **39**, 5093 (1998).
  - 24) A. Toda, C. Tomita, M. Hikosaka, and Y. Saruyama, *Thermochim. Acta* **324**, 95 (1998).
  - 25) A. Toda, C. Tomita and M. Hikosaka, *J. Therm. Anal. Calor.* **51**, 623 (1998).
  - 26) A. Toda, T. Arita, C. Tomita and M. Hikosaka, *Thermochim. Acta* **330**, 75 (1999).
  - 27) E. Hellmuth and B. Wunderlich, *J. Appl. Phys.* **36**, 3039 (1965).
  - 28) W. Chen, A. Toda, I. K. Moon and B. Wunderlich, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **B37**, 1539 (1999).
  - 29) J. E. K. Schawe and E. Bergmann, *Thermochim. Acta* **304/305**, 179 (1997).
  - 30) J. E. K. Schawe and W. Winter, *Thermochim. Acta* **330**, 85 (1999).
  - 31) I. Okazaki and B. Wunderlich, *Macromolecules* **30**, 1758 (1997).
  - 32) K. Ishikiriyama and B. Wunderlich, *Macromolecules* **30**, 4126 (1997).
  - 33) A. Toda, T. Arita and M. Hikosaka, *J. Therm. Anal. Calor.*, in press.
  - 34) 戸田昭彦, 有田武士, 彦坂正道, 第35回熱測定討論会講演予稿集, p.212 (1999).

## 要 旨

1次転移のキネティクスの寄与を考慮した見かけの複素熱容量の表式に基づいて、温度変調DSC (TMDSC) の高分子の結晶化や融解キネティクスへの適用可能性について議論した。見かけの複素熱容量に現れるキネティクスの寄与を詳細に議論するためには、変調周波数依存性を検討することが重要となる。結晶化ではキネティクスの応答は虚部のみ現れ、結晶成長速度の温度依存性がTMDSCによって決定される。一方、融解温度領域での見かけの熱容量には平均昇温速度に依存する周波数分散が現れる。この特性時間の平均昇温速度依存性から融解速度の過熱度依存性に関する情報が得られる。再結晶化・再構造化と融解キネティクスの温度依存性の強さの違いを利用すれば、TMDSCによってこれらの熱流束を分離して議論できる。