



高分子のDSCとTMA

十時 稔

(受取日：2004年9月27日，受理日：2004年11月9日)

DSC and TMA of High Polymers

Minoru Todoki

(Received September 27, 2004; Accepted November 9, 2004)

Fundamentals of apparatuses and analyses of DSC and TMA were described for polymeric materials.

In apparatuses, measuring principles were explained firstly and secondly the two confusing problems of DSC, i.e., why two types of DSC, heat-flux DSC and power-compensation DSC, do still exist, and why their charts adopt opposite direction for Y-axis were elucidated from their historical and measuring aspects.

In analyses, enthalpy and volume-temperature relationships of low molecular weight substance were reviewed and apparently unusual behaviors of polymers were pointed out. Finally nanosize behavior of polymer crystals was emphasized as the most important topic among them and their zero-entropy-production melting was exemplified for nylon 6 fibers, comparing with their conventional melting.

1. はじめに

熱分析と高分子の関係は他の物質より非常に密接，というのが著者の持論である。その理由は次の二つである。まず，熱分析の根本原理である温度走査性が高分子製品の製造工程および使用環境を模擬している，というものである。合成高分子が熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂とに大分類されることからわかるように，高分子製品の製造には必ず熱を必要とするが，高分子のDSC (Differential Scanning Calorimetry) やTMA (Thermomechanical Analysis) 測定を行うことは，分析装置内で製品の製造工程や使用環境を模擬しつつ，これらに関する熱的情報を取り出すことに他ならない。2番目の理由は高分子の耐熱性の悪さである。高分子の耐熱性は，軟化温度が関係する物理的耐熱性と，熱(酸化)分解が関係する化学的耐熱性とに分けられるが，

このいずれもが悪いのである。恐らく共有結合で結ばれている高分子の宿命であろう。軟化温度は融解温度 (T_m 以下簡略のため融点を使う) とガラス転移温度 (T_g) で決まり，これらの測定はDSCやTMAで行われる (TMAは軟化温度自体を測定しているという見方もあり，後述するJIS規格もそのような内容になっている)。一方，熱(酸化)分解の測定にはTG (Thermogravimetry) が用いられる。

このような熱分析と高分子の密接性のゆえに，熱分析装置の発展は合成高分子により促されたといっても過言ではない。事実，米国の某大手熱分析装置メーカーは，そのルーツを世界最大の化学会社のプラスチック事業部門に持つ。当時の高分子事業の推進には，自分達で満足のゆく熱分析装置を開発する必要があったということである。

本講座では，まずDSCとTMAの測定原理をなるべく高分子に即して記述し，次いで解析面に移ることにする。

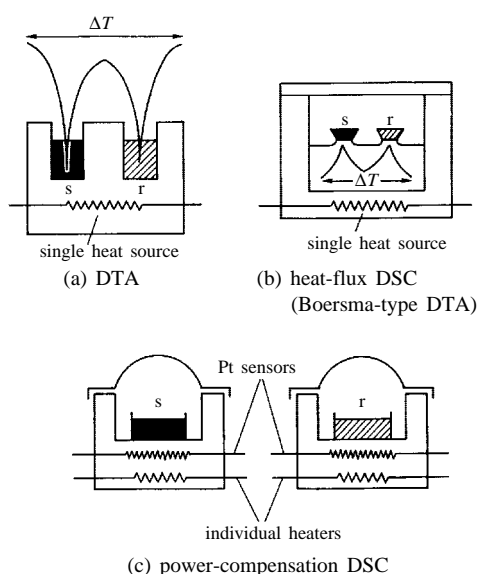


Fig.1 Schematic diagram of working principle of DTA and DSCs.¹⁾

DSCとTMAの対象材料は高分子に限らないので、今さら本講座で測定原理までをべる必要はないのでないか、と思われるかも知れないが、熱分析(装置)と高分子の密接性を指摘したうえでであれば、理解していただけることと思われる。

2. 測定原理

2.1 DSC

DSCの測定原理の説明にはDTA(Differential Thermal Analysis)から入らねばならない。Fig.1はDTA装置と2種のDSC装置の測定部の概略図である。¹⁾ いずれにおいても、試料側(s)と基準側(r)の二つの被加熱部、加熱ヒーター部、測温部から構成されている。DTAと熱流束DSCは単一熱源からなり、測温部(熱電対)の位置を除けば同じ構成になっている。一方、入力補償DSCは試料側と基準側に別々に熱源が付いている。なお、sは試料を含む試料容器系を指し、rは基準物質としての α -アルミナを含む基準容器系を指す。但し、高分子の測定ではrが基準物質を含ま

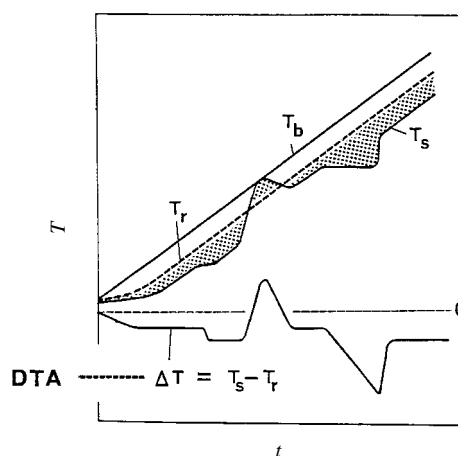


Fig.2 Temperatures and ΔT as a function of time in DTA. T_b : block temperature, T_r : reference temperature, T_s : sample temperature.

ない空容器を用いるのが普通である。^{*1}

Fig.2の上部は、熱源の温度 T_b を時間 t に対して直線的に上げた時(等速昇温時)のrの温度 T_r とsの温度 T_s を模式的に描いたものである。sの試料としては、熔融急冷によりガラス化されたポリエチレンテレフタレート(PET)が想定されている。図の下部には、sとrの温度差($\Delta T = T_s - T_r$)が t に対して描かれている。後述するようにこの曲線がDTA曲線である。

ここで、熱源と試料容器系および熱源と基準容器系の熱抵抗を R 、sとrの間に生じる単位時間当たりの熱流を $\delta q/dt$ (mJ s^{-1} または mW)とすると、これらの間には次式が成立する³⁾

$$\delta q/dt = -\Delta T/R \quad (1)$$

式(1)の意味するところは、これを電気におけるオームの法則

$$i = \Delta E/R \quad (2)$$

に対比させて見れば分かりやすい。そして、Fig.1に示した測定機構にしたがって、チャートの縦軸に ΔT を記録するのがDTA、 $\Delta T/R$ の形で記録するのが熱流束DSC、 $\delta q/dt$ を

*1 ここでいう基準物質(reference material)とは標準物質(standard material)のことではない。基準物質とは、二つの容器系の熱容量のバランスを取るために用いる熱的に不活性な物質(通常は α -アルミナ)のことである。したがって、基準物質の有無は測定曲線の最初の立ち上がり部分やベースラインの安定性などには影響するが、測定試料に由来する曲線形状自体には影響しない。高分子試料の場合は、比熱容量が小さいうえ、測定に供される試料量も数mg程度と少ないので、基準物質を用いないのが普通である。なお、標準物質とは温度や熱量の校正用の標準試料を指す。

直接測定・記録するのが入力補償DSC^{*2}である（負記号については後で触れる）。すなわち、曲線の縦軸はDTAでは温度差、2種のDSCでは熱流になっている。Rには元来温度依存性があるうえ、容器系と熱源との接触状態の変化に影響され易い性質もあるが、熱流束DSCは種々の工夫によってこれらを克服して、熱流（熱量）に対して定量性を持たせた装置であり、1977年以前は定量型DTAあるいは開発者の名前に因んでBoersma型DTA（1955年に開発）と呼ばれていたものである。

ここで、曲線の縦軸の正負の方向性について触れておく。Fig.2からわかるように、 $\Delta T = T_s - T_r$ を測定するDTAでは、融解のような吸熱事象は負方向（下向き）、結晶化のような発熱事象は正方向（上向き）に取るのが正しい。国際熱測定連合（ICTAC）でもそのように定めている。³⁾ 熱流束DSCでは、負記号の付いた式1に従う限りはDTAと逆方向に取るべきであるが、実際にはDTAの改良型という意味もあってかDTAと同じ方向性を採っている。一方、入力補償DSCでは零補償の原理（ $\Delta T < 0$ では試料側に熱が余計に流入する）から正負の方向がDTAとは逆になるので、融解は上向き、結晶化は下向きになる。実際、入力補償DSCのメーカーはそのように取っている。また、これは系への熱の流入を正とする熱力学の約束にも合致している。しかし、混乱を避けるために入力補償DSCで得られる曲線を、ユーザーが手直してDTA方式に合せて曲線を描くことも行われている（逆はない）。なお、DSCの方向性に関するICTACの取り決めはない。²⁾

以上の説明から明らかなように、DTAと2種のDSCが描く曲線形状は基本的には同じであり、異なっているのは縦軸が熱流（後述するように熱容量）に、ピーク面積が熱量（エンタルピー変化）に精度よく換算できるかどうかだけである。熱流束DSCと入力補償DSCの測定機構的な区別は明確であるが、データの質（温度精度、熱量精度、S/N比など）は概して同じである。例えば、融解ピーク後半のテーリング部分は、熱流束DSCやDTAだけでなく、入力補償DSCにも同じ数式の形で存在する。³⁾ 現実には、両者間に測定試料との相性やデータの質の違いは存在するが、これらのほとんどは測定原理の相違に由来するものではなく、多分に装置化の理念や技術水準の違いに由来していると考えられる。事実、このような相違は熱流束DSCの装置間で

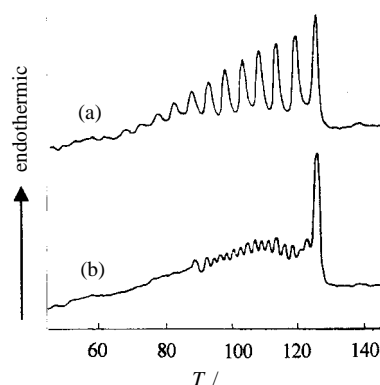


Fig.3 DSC melting curve of ethylene-butene (6%) copolymer annealed stepwise at 5 ° intervals (a) and at 2 ° intervals (b) in the cooling process.⁹⁾ Heating rate was 18 K min⁻¹ and sample size was 6.65 mg. Endothermic is upper direction for the reason described in the text.

も多々見受けられる。なお、著者の知る限りでは、現在世界レベルで見て入力補償DSCを市販しているメーカーは、バイオ溶液用の特殊なDSCを除くと1社にすぎない。また、高分子試料の場合、転移挙動だけが測定目的であれば2種のDSCの使用が適当であり、わざわざ転移熱の測れないDTAを用いる理由はない。しかし、測定目的の中に熱（酸化）分解挙動も含まれるのであればDTAやTG-DTA同時測定装置の方が適当である。DSCでは、熱量精度の低下や装置損傷を招かないために試料の分解温度域まで加熱すべきではないからである。なお、DTA、DSCの測定装置の詳細説明や曲線の理論的解析については文献³⁻⁸⁾を参照されたい。但し、文献間で理論的解析に多少の相違が見られるが、これはDTA（DSC）が古い技法とはいえ、理論に関してはまだ発展段階にあるためと考えられる。

最後に入力補償DSCにまつわる歴史的なことに少し触れておく。これにも高分子が関係している。1963年にDSC、今でいう入力補償DSCが発売されるや大反響を呼んだようである（筆者がDSCに携わり始めたのは1968年）。特にFig.3に示す多段階冷却熱処理ポリエチレン共重合物が示す明瞭な多重融解ピーク⁹⁾の検出は衝撃的だったようである。

*2 実際には、Fig.1(c)に示すような2本の独立したヒーターによって $\Delta T = 0$ に制御（零補償）するのに必要な電流差を測定し、これを熱流に換算して記録する。このような方式のDSCが発売されたのは1963年であり、その当時DSCといえばこれを指していた。ここで注意しなければならないのは、本文でも記すように零補償とはいっても実際には $\Delta T = 0$ にはならない、ということである。²⁾ これは式(1)からも明らかであるが、入力補償DSCが発売された当時、一部でそのような説明がなされていた経緯がある。これは、入力補償DSCが新発明なのか、或いはDTAの改良なのか、といった問題にも関連する。

さすがに熱流（差）を直読する零補償回路が付いたDSCであり、DTAではとても無理だと。しかし、著者の感じるところ、これらの多くは誤解であった。確かにDSCはその当時のDTAでは測定困難であった融解・結晶化の熱量や比熱容量の測定を可能にし、温度分解能の良さに起因する明瞭な多重ピークをもたらしてくれた。しかし、これは熱分析研究者以外の者には副次的なことにすぎなかった。それより、試料容器ならびに試料量の極微小化、試料容器のスマートな封止法の考案、昇降温速度のダイヤルによる切り替え化、感度・温度精度の向上、低温測定の簡易化、装置の超コンパクト化などが総合した結果として、当時のDTAに比べて操作が飛躍的に簡便になったうえ、横軸に温度マークの付いた見事な測定曲線をもたらした。確かに画期的装置であった。しかし、これらは零補償方式が直接生み出したものではなく、その当時米国で盛んになり始めていたエレクトロニクス技術によるところが大きかったと考えられる（当然、零補償もこの技術による）結果として、入力補償DSCは、少なくとも日本では新発明的な評価が与えられたのであるが、これが過大評価であったことは入力補償DSCを製造していた日本のメーカーが現在では全て熱流束DSCに戻ってしまっていることから明らかである。もちろん、現在の総合性能はコンパクト化も含めて優劣つけ難い。

1992年に発売された温度変調DSC（Temperature Modulated DSC）については本講座の範囲を超えるので触れない。適当な文献を参照されたい。¹⁰⁾

2.2 TMA

3.1でのべるように、DSCがエンタルピー H に関係する物理量を測定するのに対して、TMAは基本的には体積 V に関係する量を測定する。 H と V は対等な熱力学的パラメータであるにも拘わらず、TMAは高分子の熱分析手法としてはDSCに一步譲る感がある。その理由の一つには、TMAが V の変化そのものを測るのではなく、実際には、試料の膨張・収縮による厚さ変化、軟化・熱変形・流動挙動、延伸物の熱収縮率といったDSCよりもっとマクロな寸法変化挙動を測定することにあると考えられる。TMAは分析機器というよりは実用特性を測定する装置に近いといえる。したがって、測定原理も実用に即して様々なものが考案されているが^{4,5)}基本は試料に接触したプローブの変位を読み取ることにある。当然、プローブの形状と試料にかかる荷重が重要であるが、プローブ形状に決まりはなく、装置メーカーに依存している。最初のTMA装置の製作は最初旧ソ連の高分子研究者によって始められたとされているが⁶⁾実用的意味合いが強い技法のゆえにか、その開発の歴史はDSCほどにははっきりしていない。

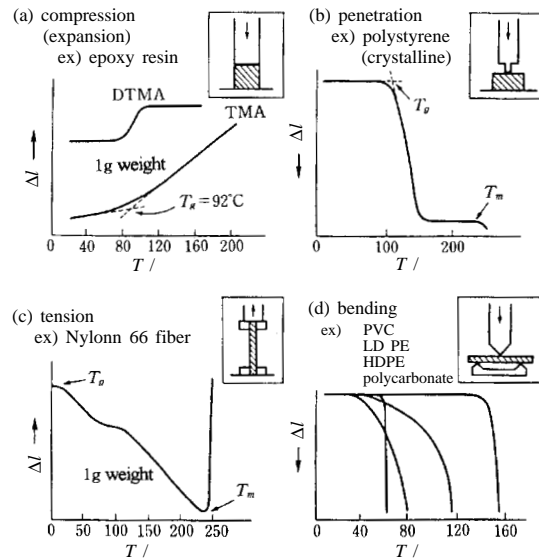


Fig.4 TMA measuring modes and their typical TMA curves.⁵⁾ DTMA means derivative TMA curve.

Fig.4に標準的な四つの測定モードとTMA曲線例を示す。^{5,11)} 斜線を施した部分は測定試料である。Fig.4(a)の圧縮加重モードでは単純に厚み変化を測定する。典型的な熱硬化性樹脂のエポキシ樹脂は T_g で曲線の勾配（熱膨張係数）が大きくなるので、図のように接線を引けば T_g が得られる。しかし、荷重を変えれば T_g も変わるので注意を要する。当然、DSCで得られる T_g は無加重の場合に相当する。試料の線膨張係数を測定するには約4 kPaの加重の下で行う。¹²⁾ なお、図中のDTMAはTMA曲線の微分曲線を意味する。最近の市販装置のデータ処理には微分機能がついているので、圧縮加重モードによる測定にはDTMA曲線まで求めて、DSC曲線と同じレベルに揃えておくことを勧める。Fig.4(b)の針入モードではプローブの先端を細くして（とはいっても試料に接する面はフラット）、加熱された試料が軟化するにつれてプローブが試料内に針入（侵入）する様子を測定し、軟化温度を読み取る。したがって、TMA曲線は常に収縮方向に変化する。測定される軟化挙動は、荷重とプローブの接触面積すなわち単位断面あたりの荷重の大きさによって非常に違ってくるので注意を要する。図は結晶性ポリスチレンの例である。軟化による侵入が2段階で生じている。低温側の軟化は T_g に、高温側のそれは T_m に対応している。なお、JISではこの針入モードによる軟化温度の測定法のみを規格化している。¹³⁾ Fig.4(c)の引張り加重モードは繊維とフィルムの一方向の寸法変化を測定する。これらの試料は通常延伸されているので熱収縮が測定される。図は延伸ナイロン66繊維の例を示す。昇温開始直後か

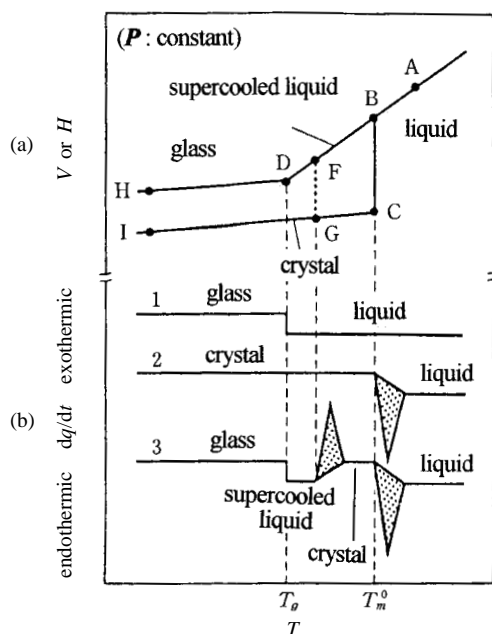


Fig.5 (a) Enthalpy H or volume V against temperature T of a crystalline organic compound of low molecular weight under constant pressure P , and (b) the differentiation of H - T relationship with respect to T .¹¹⁾ This differentiation was conducted physically (not mathematically) in order to relate to DSC curves.

ら熱収縮が生じ、これが次第に大きくなり、250 付近で膨張変位に反転する。この反転は融解による流動が起きたためである。最近、この熱収縮は3.2でのべる結晶の再組織化が駆動力になっていることがわかった。Fig.4(d)の曲げ加重モードは3点曲げ加重法で行う。これも加熱による試料の軟化による変位を測定する。図中の と はガラス転移によるもの、 と は融解によるものであるが、試料の熱的性質を理解していないとこのようなことは見抜けない。これは分析法としてのTMAの弱みを示す一例である。

TMA装置の温度校正はDSCと同様に純金属の融点すなわち結晶の融解による流動点を検知して行う。^{12,13)}

3. 解析

3.1 結晶性低分子物質の温度変化の基礎

Fig.5(a)は圧力(外圧) P 一定の下での結晶性有機低分子物質の温度 T と体積 V またはエンタルピー H の関係を模式的に描いたものである。想定する物質は有機物に限ることではないが、本講座が合成有機高分子を対象としていることから有機低分子化合物を想定することにした。また、このような図は熱物性の基礎事項であるため、ことさら本誌で

取り上げるべきではないかも知れないが、“専門外の大学生にも読めること”という本講座の主意にしたがって基本事項のみ簡単に触れておくことにする。必要に応じて成書¹¹⁾を参照されたい。

Fig.5(a)は熱力学的安定平衡状態としての液体(AB)と結晶(CI)、準安定平衡状態としての過冷却液体(BD)、および非平衡(不安定)状態としてのガラス状態(DH)が描かれている。CBに対応する温度 T_m^0 は平衡融点、FGに対応する温度 T_c は結晶化温度である。平衡液体の準静的な冷却過程では $T_m^0 = T_c$ であるが、現実には過冷却状態のF点で結晶化して結晶ライン上のG点に落ちる。しかし、過冷却液体を結晶化する余裕のないような速い速度で冷却すればD点でガラス化する。すなわち、ガラスとは T_g における過冷却液体の構造(D点の構造)がそのまま凍結された状態であり、同じ温度の結晶に比べて構造が乱れている(V やエントロピー S が結晶より大きい)。このような凍結は、過冷却液体の平衡構造が外部温度の変化に追従できなくなった時点で起きるので、 T_g は本質的に冷却速度依存性を示す。高分子の T_g は、主鎖のマイクロブラウン運動(主鎖が重心の位置を変えないで立体配座すなわち回転異性を変える運動)が凍結する温度とされており、冷却速度が10分の1に低下する毎に約3 低下することが実験的にも半理論的にもわかっている。なお、Fig.5(a)において、ガラスと結晶が小さな温度依存性を示すのは熱振動によるものである。実験事実として両者の温度依存性はほぼ等しく、後で明らかになるように、これはガラスと結晶の比熱がほぼ等しいことを意味している。

一方、ガラスを昇温するとD点で脱ガラス化して過冷却液体に入り、ある温度で結晶化する(高分子ではこれを習慣的に“冷結晶化”という)図ではこの結晶化はD-F-GのようにやはりF点で起きるように描かれているが、これは図の簡略化のためであり、冷却時と昇温時とで T_c が一致する必然性はない。当然、脱ガラス化温度と冷結晶化温度も昇温速度依存性を示す。昇温速度が速ければ結晶化せずに平衡液体になる。なお、通常の熱分析では脱ガラス化温度を測定してガラス転移温度と呼ぶ。

Fig.5(a)の T と H の関係を T で微分したものを三つのケースに分けてFig.5(b)に示す。但し、2.1でのべた理由によって下方を吸熱(比熱の増大)に採ってある。また、この微分は数学的ではなく、後でDSC曲線に関係づけるために物理的に行っているの、融解と結晶化は無限度ではなくピーク状(デルタ関数状)に描かれている。各ケースの説明は不要と思われる。

ところで、 P 一定下では $\delta q = dH$ であるのでDSCの出力は熱力学的には以下のように書ける

$$(\delta q/dt)_p = (dH/dt)_p = (dH/dT)_p (dT/dt)_w \quad (dH/dT)_p \quad (3)$$

ここで、 dT/dt は昇温速度、 w は試料量である。すなわち、DSCの出力は定圧比熱 ($dH/dT)_p = C_p$ に比例する。したがって、Fig.5(b)の3本の微分曲線は結晶およびガラスの昇温DSC曲線形状を与えていることになる。後者は結晶化する場合(3)としない場合(1)の二つのケースが描かれている。これらから、DSC曲線においてガラス転移が階段状の吸熱変位を、融解・結晶化転移がピーク状を呈する理由が熱力学の立場から理解されよう。なお、ケース3においてガラスと結晶が同一比熱に描かれているのは、上に記した理由によるものである。

ところで、高分子は長鎖でかつ高分子量であるので結晶性といえども結晶化度 α が100%にはならない。むしろ50%を越えることの方が珍しい。したがって、 T_g 以下の温度ではガラスと結晶が共存し、 T_g 以上では過冷却液体と結晶が共存することになるので、Fig.5(a)の関係を結晶とガラスまたは液体との加成性を仮定して に応じて比例配分する必要がある。当然、これに応じてFig.5(b)も変化する(後述する式4の右辺第1, 2項)完全にガラス化された結晶性高分子($\alpha = 0$)でも、Fig.5(b)のケース3において T_c 以上の温度域に同様の修正を加えれば済む。しかし、現実には、結晶と非晶の加成性の妥当性、両晶の比熱の温度依存性、昇温中の α の増大(再組織化)、剛直非晶鎖の存在などの諸問題もあるので、¹⁾このような修正図も高分子の転移を定性的に理解するためのものにすぎない。

Fig.6に溶融急冷により完全ガラス化されたPET($\alpha = 0$)の実測DSC曲線を示す。この図は定性的にはFig.5(b)のケース3に同じであるが、冷結晶化の開始から融解開始までの間の α の増加はせいぜい30%程度であるので、おのずから上記したような修正図になっている。図中の2種類のベースラインの内、破線は普通に引かれたもの(結晶化熱: 31.1 J g^{-1} , 融解熱: 45.2 J g^{-1})、一点破線はガラス転移終了後と融解終了後のレベルを直線で結んだものである。後者の引き方が正しいことはFig.5から明らかである。そして、冷結晶化ピークの終了後も発熱が緩慢に生じていること(二次結晶化)、これを含めた全結晶化熱(40.4 J g^{-1})と融解熱(42.6 J g^{-1})とは絶対値が等しいはずであること(転移熱の温度依存性は事実上無視できる)など、高分子に特徴的な現象が読み取れる。なお、PETの平衡融解熱は 140.2 J g^{-1} である。⁴⁾繰り返すが、高分子のDSC分析を行うにはFig.5の理解が特に重要である。

Fig.6のDSC曲線から得られる比熱曲線は、結晶と非晶の加成性を仮定すると下式で表わされる

$$C_p = \alpha C_p^c + (1 - \alpha)C_p^a + (d\alpha/dT) \Delta H_m \quad (4)$$

ここで、 C_p^c は結晶の比熱、 C_p^a は非晶の比熱、 ΔH_m は平衡融解熱である。第3項は昇温中の α の変化(増大、減少)に

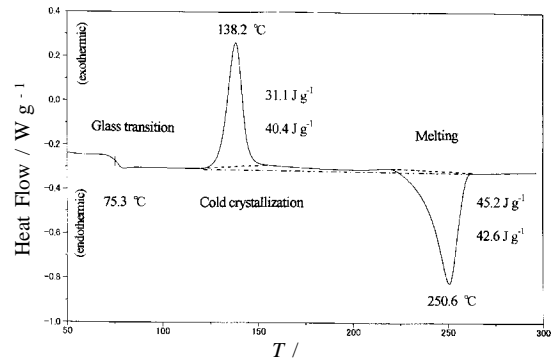


Fig.6 Observed DSC heating curve of melt-quenched PET. See the text about base lines and heats of transition indicated. Heating rate and sample size were 10 K min^{-1} and ca.8mg, respectively.

よる寄与である。

3.2 高分子の特異性

本講座が対象にする高分子は、上でのべた理由によりFig.5に示すような低分子で確立された熱力学的認識の枠内ではあるが、一見特異的でかつ複雑な挙動を見せることがしばしばである。例えば、結晶と非晶の共存のほか、

- (a) 結晶化速度が遅いため完全ガラス化($\alpha = 0$)が容易である
- (b) (a)と同様の理由で等温結晶化過程が容易に観測できる
- (c) ガラスの安定化(平衡状態への接近、緩和)が容易に起き、その結果、DSCのガラス転移シグナルが吸熱ピーク化したり、主転移の前に微小吸熱ピークが出現したりする
- (d) 熱力学的平衡結晶を得ることが不可能に近いので、低分子ではごく普通に観測される平衡融点や平衡融解熱が観測不可能である
- (e) (d)の裏返しであるが、結晶化が不完全なために多量の非晶が共存するので、結晶化度の概念を導入する必要がある
- (f) 結晶粒子がナノサイズ(非平衡結晶)であるためサイズが小さくなるにつれて融点が低下する
- (g) しかし、ナノサイズ結晶は融点測定中にアニーリングされて大サイズ化(高融点化、再組織化)するので、普通のDSC測定では原結晶サイズに固有の融点が測定できない
- (h) 大サイズ化した結晶は融解途中でしばしば再結晶化する
- (i) 主融解ピークがしばしば多重ピーク化するうえ、ピー

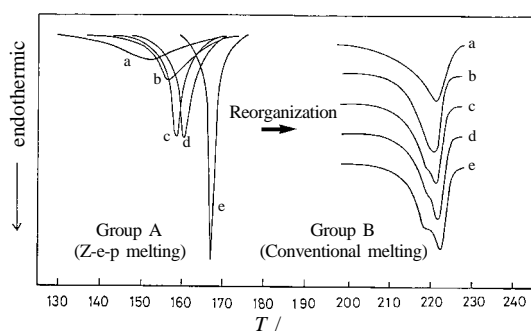


Fig.7 DSC melting curves of variously drawn nylon 6 fibers.^{11,14)} Groups A and B show z-e-p melting and conventional melting curves, respectively. Heating rate was 10 K min⁻¹, and sample size was 4 mg for all the curves. Drawing temperature was 55 °C. a: undrawn, b: x 2.5 (2.4), c: x 3.0 (2.6), d: x 4.0 (2.9), e: x 5.0 (3.1). Each crystal size is indicated in nm in parenthesis.

ク形状が昇温速度依存性を示す

- (j) 主融解ピークより低温域にしばしば複数の微小吸熱ピークが出現する
- (k) 融解速度が遅いため大サイズ結晶では過熱しやすい(速度論的な高融点化)
- (l) 配向結晶では不完全融体が出現するために過熱しやすい(平衡論的な高融点化)

などである。このような特異性を解明することは高分子の熱的性質の研究そのものであり、高分子の熱分析を行うことはこれらの解明された特異性をベースにして測定曲線を解釈して問題解決に役立てることに他ならない。¹⁴⁾ なお、上記の現象は全てDSCに関係するものであり、TMAでは議論がほとんど不可能である。

3.3 結晶サイズ固有の融点

最近、上記の諸現象は相当レベルで解明されてきているが^{4,11)} ここでは紙面の都合で本講座にとって最も重要と思われる結晶サイズ固有の融点についてごく簡単に触れるに留める。上記でいえば(f)~(i)が関係する。DSCによる高分子試料の融点および融解熱の測定はすでにJIS規格にもなっているが^{15,16)} 以下のべるのはこの融解の由来(オリジン)に関することである。

Fig.7は図の説明文にのべられている方法で測定されたナイロン6繊維のDSC融解曲線群である。^{11,17,18)} B群は通常の方法(従来法)で測定されたものであり、上掲のJIS規格はこの曲線の測定と読み取りに関するものである。これらの融点は全て高分子の教科書に記載されている約225 °Cを示している。一方、A群は昇温中の大サイズ化を防いで原

サイズの結晶に固有の融点を測定したもの、すなわちWunderlichの提唱するzero-entropy-production (z-e-p)融解⁴⁾を実測した結果である。具体的には、測定前の試料の非晶部に橋かけを導入してz-e-p融解を実現したものである。この方法を著者は「橋かけ導入構造固定法」あるいは簡単に「構造固定法」と名づけている。この方法は非常に特殊であるため脂肪族ポリアミドにしか効果的に適用できないが、得られた結果は結晶性高分子に普遍的である。すなわち、A群の融点は全体的にB群より低いうえ高延伸倍率ほど高融点(大結晶サイズ)になる、という妥当な結果になっている。換言すれば、測定前にはA群で示される融点を持っていた試料が測定中にほぼ同じサイズに成長した結果、B群で示される同一融点を示すに至った、と説明される。なお、B群の融解曲線も単純な融解を示しているわけではなく、大サイズ化結晶の融解-再結晶化-再結晶化結晶の融解が重なった結果であり、これがB群の試料eが少し示している二重融解ピーク(多重融解ピークの一つ)の原因であることが定量的に明らかにされている。詳細は文献を参照されたい。^{4,6,11,17,18)}

4. おわりに

最近の産業界ではますます即効性が要求される傾向にあり、着実ながら地味な分析法である熱分析の存在感が懸念されるところである。しかし、高分子の熱分析を効果的に行うためには、測定装置と高分子物性の両方を歴史的なことを含めて基礎からしっかりと理解しておくことが肝要である。本講座ではこのような視点からDSCとTMAについて最低限のことを記したつもりである。諺に「急がば遅れ」という。性急な成果が求められている今どきこそ基本を大切にす姿勢が、少なくとも熱分析に携わる者には必要と思われる。

文 献

- 1) *Thermal Analysis Newsletter* No.9, Perkin-Elmer Corporation (1970).
- 2) G. Lombardi, *For Better Thermal Analysis* 2nd Ed., ICTAC (1980).
- 3) R. S. Porter and J. F. Johnson Ed., *Analytical Calorimetry*, Plenum Press Vol.1, p.209 (R. P. Gray) (1968).
- 4) B. Wunderlich, *Thermal Analysis*, Academic Press (1990).
- 5) 斎藤安俊著, 物質科学のための熱分析の基礎, 共立出版 (1990).
- 6) 神戸博太郎, 小沢丈夫編, 新版熱分析, 講談社 (1992).
- 7) 小沢丈夫, 日本化学会編, 第4版実験化学講座4, 熱・

- 圧力, 丸善, p.57 (1992).
- 8) T. Hatakeyama and F. X. Quinn, *Thermal Analysis-Fundamentals and Applications to Polymer Science*, John Willey & Sons (1994).
 - 9) A. P. Gray and K. Casey, *Polymer Letter* **2**, 381 (1964).
 - 10) 例えば, 「特集 周期加熱法」, 熱測定 **29**[1] (2002).
 - 11) 十時 稔, 高分子学会編, 新高分子実験学 8巻 高分子の物性, 共立出版, 第2章 (1997).
 - 12) JIS K 7197 (1991).
 - 13) JIS K 7196 (1991).
 - 14) 例えば, 座談会「熱測定の現在・未来」, 熱測定 **30**, 219 (2003).
 - 15) JIS K 7121 (1987).
 - 16) JIS K 7122 (1987).
 - 17) 十時 稔, 川口達郎, 熱測定 **12**, 2 (1985).
 - 18) 十時 稔, 石切山一彦, ゴム協会誌 **76**, 240 (2003).

要 旨

高分子材料のDSCとTMAについて, 装置と解析の両面から基礎的な点に主眼を置いてのべた。装置面では, 測定原理のみならず, 現在なぜ熱流束型DSCと入力補償型DSC

が存在しているのか, なぜ両DSCでチャートの吸発熱が逆になっているのか, についても歴史的なことを交えてのべた。解析面では, DSC・TMA曲線の解釈の基礎となる低分子物質の状態図について復習したのち高分子の特異性を列挙し, これらも結果的にはこの状態図の枠内に納まる現象であるとした。最後に, この特異性の中で最も重要と考えられる高分子結晶のナノサイズ性を取り上げ, 結晶サイズ固有の融点の実測例を示した。これは通常のDSCで観測される高分子の融点とは何か, という根本問題の提起であり, それに対する答えでもある。

十時 稔 Minoru Todoki
 元(株)東レリサーチセンター, 滋賀女子短期大学, Shiga Women's Junior College, TEL. 077-524-3605, FAX. 077-523-5124, e-mail: todoki@sumire.ac.jp
 研究テーマ: 高分子物性論にもとづく高分子材料の熱分析
 趣味: ジョギング, サイクリング, モーツァルトと六代目円生を聴くこと