


 解説

高分子材料のDSCによるトピックス

飯島正徳, 杉本竜一, 酒井信哉

(受取日: 2009年9月26日, 受理日: 2009年10月16日)

Topics of Polymer Materials Studied with Differential Scanning Calorimetry

Masanori Iijima, Ryuichi Sugimoto, Shinya Sakai

(Received Sep.26, 2009; Accepted Oct.16, 2009)

DSC has played an important role in many fields. Since temperature modulated DSC (TMDSC) was developed 15 years ago, many researchers and engineers have published the papers with the advantage of TMDSC as an analytical tool. This paper introduces new 3 topics of application of DSC and TMDSC as follows; thermoporosimetry about the electrolytes membranes of polymer electrolyte fuel cell (PEFC), cooperative rearranging region (CRR) for unified understanding of the glass transition and rigid amorphous as the intermediate state between crystal and amorphous states. The bright prospects for the future will be expected in these topics.

Keywords; DSC, Temperature Modulated DSC (TMDSC), thermoporosimetry, Polymer Electrolyte Fuel Cell (PEFC), Cooperative Rearranging Region (CRR), rigid amorphous

1. はじめに

DSC (Differential Scanning Calorimetry: 示差走査熱量測定) は, 取り扱いが簡便で容易に行えることから古くから普及し, 学術的な研究ばかりでなく企業における物性解析や製品特性解析においても重要な役割を果たし, 多くの分野で利用されて来た。また, 1993年にReadingにより通常の定速昇降温のDSCに温度変調を重ね合わせるTMDSC (Temperature Modulated DSC: 温度変調型DSC) が開発¹⁾されて, 以来15年以上が経ち, 論文等でもTMDSCを用いた解析を多く目にするようになった。そこで, DSCやTMDSCによる高分子材料の解析について, 燃料電池電解質膜の熱細孔サイズ測定 (thermoporosimetry), ガラス転移の統一的解釈のために導入された協同運動領域 (Cooperative Rearranging Region: CRR) と高分子の結晶状態と非晶状態の中間状態である剛直非晶 (rigid amorphous) をトピックスとして紹介する。これらは, い

ずれも比較的新しい解析例で今後の発展が期待されるものである。

2. 熱細孔サイズ測定

熱細孔サイズ測定 (thermoporosimetry) については, Ishikiriyamaらによる多孔質シリカの細孔サイズ測定²⁾ と燃料電池電解質膜³⁾ についての先駆的な報告があるが, ここでは筆者らによる燃料電池電解質膜のクラスターネットワーク構造解析⁴⁾ について詳細に紹介する。

近年, 次世代の高効率エネルギー変換システムとして注目されている固体高分子形燃料電池 (Polymer Electrolyte Fuel Cell: PEFC) では, 電解質膜として, パーフルオロスルホン酸 (Perfluorosulfonic Acid Polymer: PSAP) 系Nafionが用いられている。PSAPはテフロン骨格を有する疎水鎖と親水性の側鎖末端から構成されるため含水すると, 水分子と側鎖末端が水和した親水領域と疎水領域の2相構造となり, 親水領域によるクラスターによってクラス

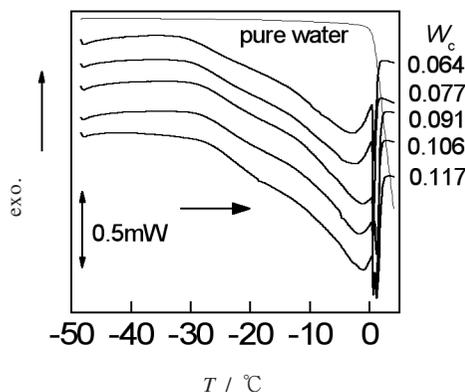


Fig.1 DSC heating curves of water uptake Nafion with various water contents and pure water at scanning rate of $5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

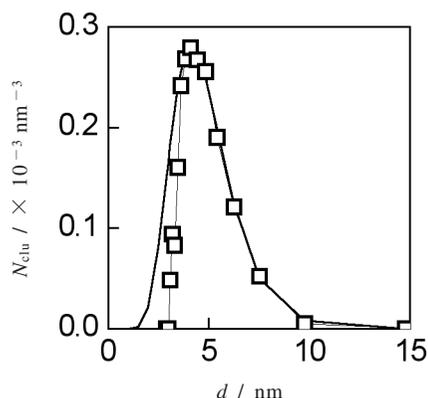


Fig.2 The CSD fitted by log normal distribution function of water uptake Nafion (thick line). Open squares are evaluated from DSC and thin line is a guide for the eye.

ターネットワーク構造が形成される。燃料電池の動作原理上、アノードで発生したプロトンは電解質膜を通過してカソードで電子と再結合する。プロトンは水分子の媒介によってクラスターネットワーク中を移動しなければならない。そのため、プロトンのパスとしてのネットワーク構造が重要な意味を持つ。

各含水量でのNafion膜のDSC曲線(昇温過程)を、**Fig.1**に示す。比較のため図中には超純水(細い実線)の結果を示す。膜中の水の融解が約 $-30\text{ }^\circ\text{C}$ から $0\text{ }^\circ\text{C}$ まで広範囲にわたって連続的に起きている。これらの結果は、膨潤膜中でNafionの側鎖末端の親水基が水と水しナノオーダーのクラスターを形成していることと矛盾しない。このナノクラ

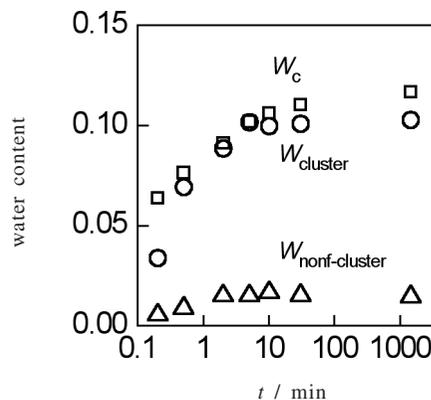
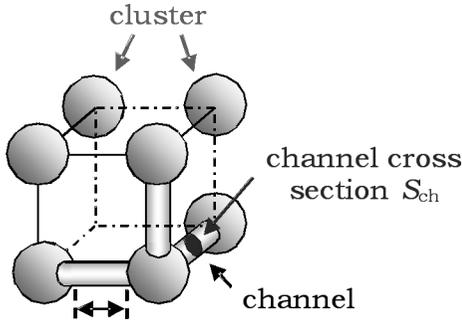


Fig.3 Three kinds of water contents plotted as a function of the soaking time for Nafion absorbed water; squares W_c from mass, circles W_{cluster} from fitted CSD and triangles $W_{\text{nonf-cluster}}$ from non-freezable water.

スターは界面エネルギーの増加による融点降下のため、自由な水と比べて低温で融解する。ブロードな融解ピークは、ナノクラスターのサイズ分布によるものであると考えられる。

ベースラインが正確に決定できることからstep状の温度プログラムを用いたstep scan DSCから求められたクラスターサイズ分布(CSD)を**Fig.2**に示す。平均クラスターサイズは約 4 nm で、GirkeらによってSAXS(小角X線散乱)から求められた結果⁵⁾とよく一致する。**Fig.2**では、直径 3 nm 以下のクラスターが存在していないが、その大きさのクラスターは不凍水として存在していると考えられる。対数ガウス関数フィットによるCSD(fitted CSD)を**Fig.2**に太い実線で示す。このfitted CSDにより直径 3 nm 以下の不凍水クラスターを含めた評価が可能となる。以上により、膨潤Nafion膜に対して質量測定から求められる全含水量 W_c 以外に、次の3つの含水量^{4,9)}を定義することが出来る。CSDの測定値を積分して得られる凍水クラスターとしての含水量 $W_{\text{freezecluster}}$ 、fitted CSDを積分して得られる全クラスターとしての含水量 W_{cluster} 、不凍水クラスターとしての含水量 $W_{\text{nonf-cluster}} = W_{\text{cluster}} - W_{\text{freezecluster}}$ である。不凍水クラスター量 $W_{\text{nonf-cluster}}$ は全含水量中で最大約10%あった。膨潤Nafion膜の全含水量 W_c 、全クラスター含水量 W_{cluster} 、不凍水クラスター含水量 $W_{\text{nonf-cluster}}$ の浸漬時間変化を**Fig.3**に示す。ここで W_c と W_{cluster} に見出された差 $W_c - W_{\text{cluster}}$ は有意で、クラスター以外として膜中に含水されている新たな不凍水の存在を示唆している。

不凍水クラスターは初期過程から形成され、膨潤膜中に一定量存在している。水分子の拡散と相分離過程から考えると、初期過程では含水した水分子は親水基と水分子の水



channel length L_{ch}

Fig.4 Simple Cubic (SC) lattice model.

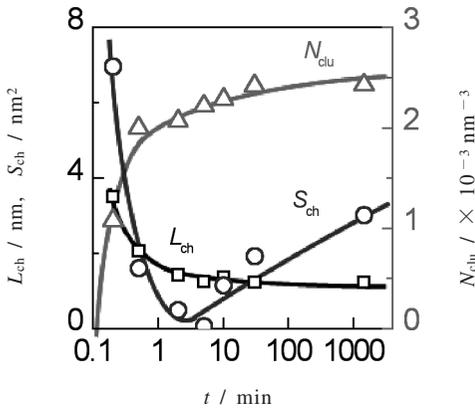


Fig.5 Channel length L_{ch} (squares), channel cross section S_{ch} (circles) and the number of water clusters N_{clu} (triangles) plotted as a function of the soaking time for Nafion. Solid curves are guides for the eye.

和により凝集し、まず小さな不凍水クラスターを形成する。そして、その後のクラスターの凝集により、小さな不凍水クラスターは大きな凍水クラスターへ成長し、不凍水クラスターは消滅する。新たな不凍水クラスターが生成され、消滅する不凍水クラスターとの数が平衡に達して、不凍水クラスターは飽和する。後期過程では、クラスター数が飽和してから供給される水分子は、クラスター以外の不凍水として膜中に存在する。

クラスター以外の不凍水の存在から、この不凍水が全て、クラスター間をつなぐチャンネルに属する可能なモデルとしてFig.4に示すSimple Cubic (sc) lattice modelを仮定し、クラスターネットワーク構造解析が可能となる。

解析された膨潤Nafionでのクラスター数 N_{clu} 、チャンネル

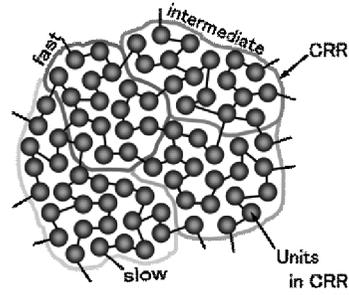


Fig.6 Cooperatively Rearranging Region (CRR).

長 L_{ch} と断面積 S_{ch} の浸漬時間に対する変化をFig.5に示す。初期過程は、非平衡な相分離過程であるためクラスター形成が十分でなく、 N_{clu} が少なく、 S_{ch} が大きく、 L_{ch} も大きく見積もられている。一方、 N_{clu} が飽和する10分以降の後期過程では、 L_{ch} は一定になり、 S_{ch} が大きくなる。このことにより、初期過程では、膜中にある程度の水分子が全体的に分散してから、相分離過程を経て、凝集によるクラスターが形成されると考えられる。1000 minでの $S_{ch} = 3 \text{ nm}^2$ は、streaming potential method¹¹⁾によって得られた $S_{ch} = 1.3 \text{ nm}^2$ と同程度である。完全に膨潤させたNafionでは、 $S_{ch} = 1.7 \text{ nm}^2$ である。

以上、DSCによる熱細孔サイズ測定により燃料電池電解質膜のクラスターネットワーク構造解析が可能であるが、これらは電解質膜の耐久性やDMFC（直接メタノール型燃料電池：Direct Methanol Fuel Cell）での性能低下を引き起こすとされている燃料のアルコールが電解質膜を通過するクロスオーバーといった問題点解決の可能性を含んでいる。

3. 協同運動領域サイズ

ゴムや高分子等が示すガラス転移は、アモルファス状態に特徴的な緩和現象として理解され、近年ではガラス転移の統一的解釈のために、Fig.6に示すような協同運動領域（Cooperatively Rearranging Region : CRR）による動的局所構造が提案されている。また、DonthによるFluctuation Approach⁹⁾では、TMDSCによる動的比熱から(1)式によってCRRの体積 V_{α} を求めることができる。^{9,10)}

$$V_{\alpha} = \xi_{\alpha}^3 = \frac{\Delta c_v^{-1}}{\rho(\delta T)^2} k_B T_{\alpha}^2 \quad (1)$$

ここで、 ξ_{α} はCRRの特性長、 ρ は密度、 δT は温度揺らぎ、 k_B はボルツマン定数、 T_{α} は動的ガラス転移温度、 c_v は定積比熱である。比熱段差の逆数は(2)式よりガラス転移領域

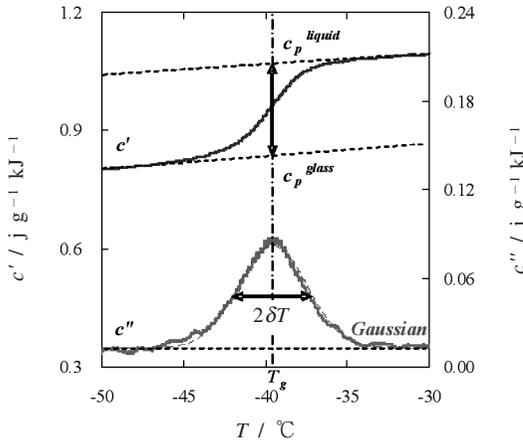


Fig.7 Scheme for the determination of the quantities needed for the characteristic length $\xi_{T\alpha}$ from TMDSC.

のガラス状態、液体状態の比熱より求まる。

$$\Delta c_v^{-1} \approx \Delta c_p^{-1} = \frac{1}{c_p^{glass}} - \frac{1}{c_p^{liquid}} \quad (2)$$

以上の各パラメーターの求め方を **Fig.7** に示す。(1) 式から導き出されるCRRは、Schroterの結果¹¹⁾に比べて小さく、NMRを始めとする他の実験から得られるCRRの値¹²⁻¹⁸⁾と比較することが望まれる。

CRRが測定される場合、周波数-温度曲線はVögel-Fulcher-Tamman-Hesse (VFTH) 式でフィッティングされ、高周波数になるほどCRRは大きくなる。ここでは、現在注目されているナノ複合体、立体規則性、結晶化度のCRRに対する影響について紹介する。

Saiterら¹⁹⁾によれば、ポリエチレンテレフタレート(PET)に粘土鉱物であるモンモリロナイト(MMT)を複合したナノ複合体では、MMT含有量によって**Fig.8**のようにCRRに極小値が生じる。MMT 3%に達するまで、PETの非晶の分子鎖はMMTにより束縛を受ける。このことは温度揺らぎと関係する緩和時間分布が広がることと解釈されている。MMT 5%では、MMTが凝集することで、CRRが大きくなっている。また、Fragilityの度合いを示すFragility index²⁰⁾もCRRと同様の挙動を示すことからCRRとFragility indexの相関が考えられている。

Tranらはアイソタクチック、シンジオタクチック、アタクチックの立体規則性の変化に対するポリメチルメタアクリレート(PMMA)のCRR特性長を測定した。²¹⁾ TranらによるとiPMMA ($\xi_{Donth} = 2.7$ nm)は、常にsPMMA ($\xi_{Donth} = 2.0$ nm)よりCRRは小さくなる。これらの結果はCRRの大きさと主鎖の剛性、一方では分子鎖を制限する

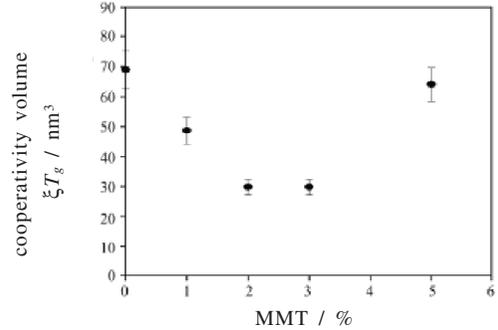


Fig.8 Evolution of ξ_{Tg}^3 -the characteristic cooperativity volume at the glass transition -vs.MMT content. The uncertainty corresponds to $\xi_{Tg}^3 \pm 9$

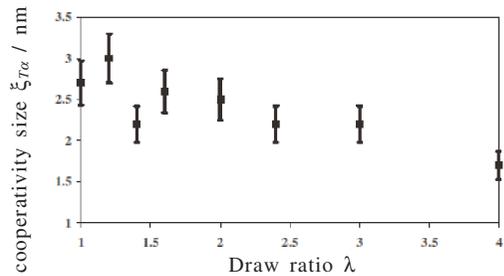


Fig.9 CRR characteristic cooperativity length $\xi_{T\alpha}$ evolution as a function of draw ratio obtained from TMDSC investigations at $T\alpha$.²³⁾

影響関係として興味深い。

変形によって引き起こされた結晶化 (Strain Induced Crystallization : SIC)²²⁾は高分子配向作用と言われCRRとの関連性が考えられる。PETにおけるSIC相では結晶相と非晶の2相モデルが成立しないことより、次章で紹介する剛直非晶 (rigid amorphous) との関連性についても注目されている。

Lixonらによると力学変化におけるCRRは、延伸比と変形方向から決定される。²³⁾ TMDSCから求めたPETのCRRの $\xi_{T\alpha}$ -延伸比プロットを**Fig.9**に示す。延伸比 λ が増すごとに結晶化度が増すことから、CRRと結晶化度の相関が見てとれる。次に、動的粘弾性測定 (Dynamical Mechanical Analysis : DMA) を用いたCRRの $\xi_{T\alpha}$ -延伸比のプロットを示す**Fig.10**には、顕著に3つの領域に延伸比の範囲が分けられる。1.0 \leq λ \leq 1.6では、変形方向に関係なくCRRは小さくなる。1.6 \leq λ \leq 2.4では、一定の協同現象を示すが変形方向による別の作用が見られる。これは、分子鎖に沿って共有結合が著しく影響する場合と、分子鎖間のファンデルワールス結合が作用する場合の差と考えられる。

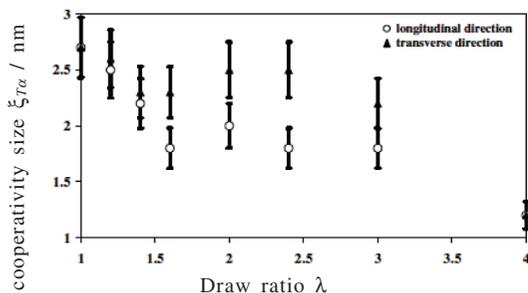


Fig.10 Evolution of CRR characteristic cooperativity length $\xi_{T\alpha}$ obtained from DMA investigations in the two stress directions vs. the draw ratio.²³⁾

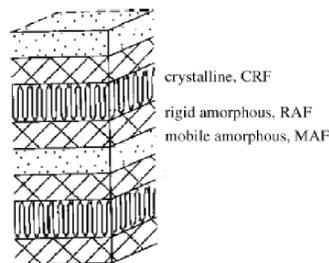


Fig.12 Schematic sketch of the arrangement of crystalline, rigid amorphous and mobile amorphous fractions in a lamellae stack.³⁰⁾

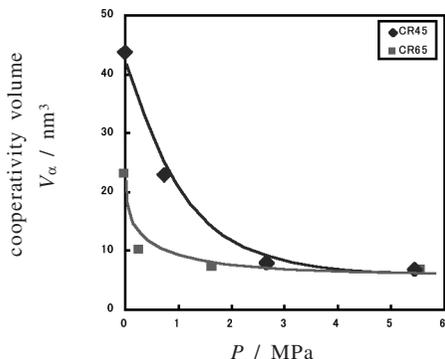


Fig.11 The pressure dependence of V_α for CR45 and CR65 (period 180 sec).²⁴⁾

$\lambda \geq 2.4$ では、分子鎖の配向結晶化のため、結晶化度が増加し、結晶がCRRの阻害因子として働き、変形方向に関わらず小さくなる。また、クロロプレングム (CR) を圧縮下で TMDSC を行った結果²⁴⁾、Fig.11 に示すよう PET での $\lambda \geq 2.4$ と同様に、CRR の体積 V_α が減少する傾向が見られる。Fragility との相関を考える上で、Angell が提案したガラス形成物質の分類²⁵⁾ では、高分子材料は低延伸比では fragile ガラス、高延伸比では strong ガラスに分類^{26,27)} されることは興味深い。

CRR がナノ複合体、立体規則性、結晶化度により大きく変化することから、材料の物性解析にも応用が可能である。また、変形下における CRR は、Fragility との相関や内部エネルギーの観点からも興味深い。

4. 剛直非晶

従来から、結晶性高分子の固体構造では、結晶状態と非晶状態による 2 相モデルが用いられてきたが、近年、誘電

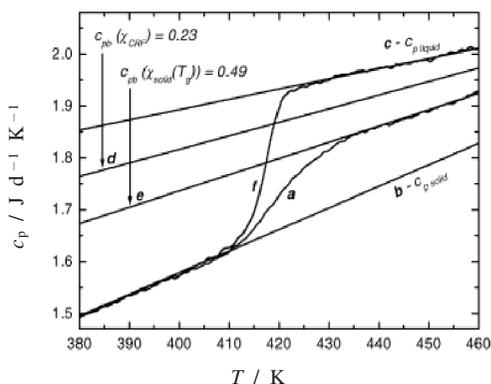


Fig.13 TMDSC scan measurement of semicrystalline PC at the underlying heating rate of 0.5 K min^{-1} , the temperature amplitude 0.5 K and the period 100 s , curve a. Curves b and c correspond to heat capacities from ATHAS data bank for crystalline and liquid PC, respectively. Curve d was estimated from a two-phase model and curve e from a three-phase model, Eq.(1), using $\chi_{\text{solid}}(T_g)$. Curve f shows the measured heat capacity for the amorphous PC.³⁰⁾

緩和測定による緩和強度の解析²⁸⁾ や TMDSC による精密比熱測定²⁹⁾ から、Fig.12 に示すような結晶と非晶の中間的な状態である剛直非晶 (rigid amorphous) の存在が示唆されている。TMDSC では、ガラス転移前後での比熱差から簡単に剛直非晶が求められる。一方、誘電緩和測定では非晶の緩和強度を求めることにより、ガラス転移温度 T_g 以上の領域での剛直非晶を求めることができる。この剛直非晶は高分子材料の力学強度の発現や熱収縮を抑制する役割を果たすとされ注目されている。

Fig.13³⁰⁾ にポリカーボネート (PC) の TMDSC 曲線 a を

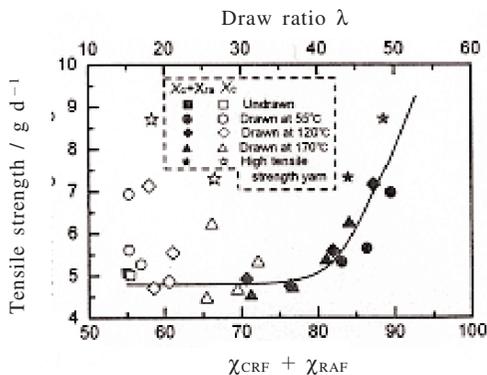


Fig.14 The χ_{CRF} and $\chi_{CRF} + \chi_{RAF}$ dependence of the tensile strength of the nylon 6 yarns.²⁹⁾

示す。曲線bは固体状態のPCの比熱 $c_{p,sol}(T)$ 、曲線cは液体状態のPCの比熱 $c_{p,liq}(T)$ で、曲線dは融解エンタルピーから求められる結晶化度 χ_{CRF} (= 23%)を用いた2相モデルによる比熱 $c_p(T)$ を示す。ここで、曲線aとdには無視できない差がある。そこで、可動非晶 (mobile amorphous) 状態と剛直非晶状態という概念を導入する。結晶状態、剛直非晶状態、可動非晶状態による3相モデルにおいて、結晶化度 χ_{CRF} 、剛直非晶分率 χ_{RAF} 、可動非晶分率 χ_{MAF} とすると結晶性高分子の比熱 $c_p(T)$ は、以下の (3) 式³⁰⁾ によって表される。

$$c_p(T) = \chi_{MAF}(T)c_{p,liq}(T) + \chi_{RAF}(T)c_{p,ram}(T) + \chi_{CRF}(T)c_{p,cry}(T) \quad (3)$$

ここで、剛直非晶状態の比熱 $c_{p,ram}(T)$ 、結晶状態の比熱 $c_{p,cry}(T)$ である。また、

$$1 = \chi_{MAF} + \chi_{RAF} + \chi_{CRF} \quad (4)$$

固体状態の比熱は等しいと仮定し、

$$c_{p,sol}(T) = c_{p,cry}(T) = c_{p,ram}(T) = c_{p,gl}(T) \quad (5)$$

としている。 $c_{p,gl}(T)$ はガラス状態の比熱を示す。多くの高分子の $c_{p,sol}(T)$ と $c_{p,liq}(T)$ はATHASデータバンク³¹⁾から利用できる。以上の式から $\chi_{sol} = \chi_{RAF} + \chi_{CRF}$ (= 49%)が求められ、融解エンタルピーから求められる χ_{CRF} を用いて、 T_g での χ_{RAF} (= 26%)として計算したものが曲線eとなる。

Fig.14に示すように、ナイロン6繊維では2相モデルに

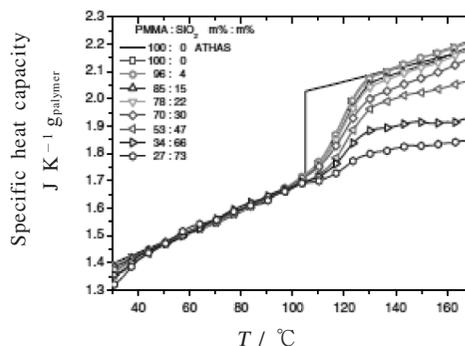


Fig.15 Specific heat capacity of the polymer fraction in the nanocomposites. The curves are aligned to the specific heat capacity of the pure polymer below the glass transition by shifting and rotating as described in the text. PMMA with spherical SiO_2 nanoparticles. Pyris Diamond DSC, Step ScanTM mode.³³⁾

よれば引張強さと結晶化度 χ_{CRF} との間に明確な相関が現れないのに対して、剛直非晶量 (Rigid Amorphous Fraction: RAF) を考慮した3相モデルよれば引張強さと $\chi_{RAF} + \chi_{CRF}$ との間には相関が現れる。²⁹⁾ 一般に繊維の高強度化には高結晶化が必要とされているが、少なくともナイロン6繊維の高強度化には結晶と剛直非晶を加えた剛直成分を多くすること、すなわち可動非晶を減少させることが必要となる。また、アイソタクティックポリプロピレン (iPP) における真応力-真歪み曲線を用いた機械的特性と剛直非晶との相関についても報告されている。³²⁾ 現在、2相モデルで取り扱われている変形過程に関しても、3相モデルによる修正が必要とされる。

アクリルに無機微粒子としてナノシリカ (SiO_2) 粒子を充填したナノ複合体³³⁾ では、 SiO_2 粒子の量が増加すると、**Fig.15**に示すように T_g における比熱の段差が低くなる。ナノ SiO_2 粒子は結晶性高分子における結晶相と同様の役割を果たし、界面に剛直非晶が形成される。 SiO_2 粒子に凝集がないと仮定すると、厚さ約2 nmの剛直非晶が SiO_2 粒子界面に形成されたことになる。しかし、凝集の存在を無視できない場合、剛直非晶の厚さを正確に求めることは難しい。

いろいろな結晶性高分子の結晶化度 χ_{CRF} と剛直非晶分率 χ_{RAF} の関係³⁴⁾を**Fig.16**に示す。ポリエチレンテレフタレート (PET) では、 χ_{RAF} は χ_{CRF} に対して直線的に増加することから、剛直性の高いPETでは結晶化と同時に剛直非晶が形成されるものと考えられる。しかし、L-ポリ乳酸 (PLLA)³⁴⁾での $\chi_{CRF} = 40\%$ 程度からの χ_{RAF} の急激な増加やiPP^{35,36)}での χ_{CRF} の増加に対する χ_{RAF} の減少に関しては、

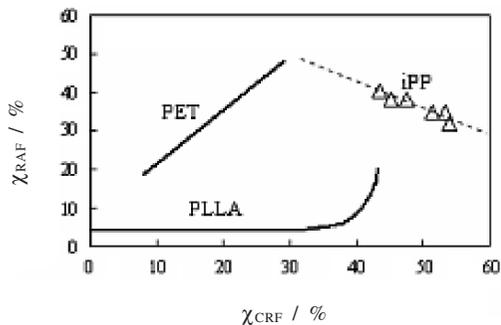


Fig.16 Degree of crystallinity dependence of the rigid amorphous fraction for PET, PLLA³⁴⁾ and iPP.^{35,36)}

PLLAやiPPでの2相モデルとの比熱の差を全て剛直非晶によるものと仮定したためである。これらの高分子での分子運動性や複雑な構造に因るものと考えられるが、現在までのところ明らかにはなっていない。

当初、剛直非晶は剛直性の高い分子鎖から成る結晶性高分子の熱物性（比熱）を説明するために導入されたものであった。結晶と非晶の界面のように結晶に拘束された非晶部分に形成されると考えられていた。様々な研究が進められるようになり、変形過程まで含めた剛直非晶の解釈は、今後の研究に期待されるところである。

5. まとめ

以上、DSC、TMDSCによる新しい解析例を紹介した。その他、excess heat capacityやreversible melting³⁷⁾等のトピックスもあるが、ここでは紙面の関係で割愛した。興味のある方は、Wunderlichの著書²⁸⁾を参考にして頂きたい。これらは、全てが現在進行形の研究であり、今後の材料開発への応用が期待されるものである。特にCRRと剛直非晶は、共に非晶状態に関する情報であり、結晶化や延伸による影響についても調べられているが、CRRと剛直非晶の相互の関係にも注目が集められている。

TMDSCの動的比熱により、新たな解析が可能となったこともあり、この分野での今後の更なる発展が望まれる。ただし、TMDSCでは、比熱を議論するため、その絶対値は補正の問題を含めてしっかりと解析を行うことが必要である。

文 献

- 1) M. Reading, D. Elliott, V. L. Hill, *J. Thermal Anal.* **40**, 949 (1993).
- 2) K. Ishikiriyama, M. Todoki and K. Motomura, *J. Colloid Interface Sci.* **171**, 92 (1995).
- 3) T. Hironaka, K. Ishikiriyama, Y. Iwato E. Hayasi

- and H. Katagiri, *The TRC NEWS* **78**, (Jan.2002).
- 4) M. Iijima, Y. Sasaki, T. Osada, K. Miyamoto, M. Nagai, *Int. J. Thermophysics* **27**, 1792 (2006).
- 5) T. D. Gierke, G. E. Munn and F. C. Wilson, *J. Polym. Sci. Phys. Ed.* **19**, 1687 (1981).
- 6) H. Yoshida and Y. Miura, *J. Membrane Sci.* **68**, 1 (1992).
- 7) C. Yang, S. Srinivasan, A. B. Bocarsly, S. Tulyani and J. B. Benziger, *J. Membrane Sci.* **237**, 145 (2004)
- 8) G. Xie and T. Okada, *Denki Kagaku* **64**, 718 (1996)
- 9) E. Donth, "The Grass Transition relaxation dynamics in liquids and disordered materials", Springer (2001).
- 10) E. Hempel, A. Hensel, C. Schick, E. Donth, *J. Phys. Chem.* **B104**, 2460 (2000).
- 11) K. Schr_ter, *J. Non-Cryst. Solids* **352**, 3249 (2006).
- 12) K. Schmidt-Rohr and H. W. Spiess, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 3020 (1991).
- 13) M. Wilhelm, A. Heuer, H. Feng, K. Schmidt-Rohr and H. W. Spiess, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 2727 (1998).
- 14) C. T. Moynihan and J. Schroeder, *J. Non-Cryst. Solids* **160**, 52 (1993).
- 15) J. A. Forrest and J. Mattsson, *Phys. Rev. E* **61**, R53 (2000).
- 16) X.-H. Qiu, M. D. Ediger, *J. Phys. Chem. B* **107**, 459 (2003).
- 17) C. G. Robertson and X. R. Wang, *Macromolecules* **37**, 4266 (2004).
- 18) C. J. Ellison, M. K. Mundra, J. M. Torkelson, *Macromolecules* **38**, 1767 (2005).
- 19) A. Saiter, H. Couderc and J. Grenet, *J. Therm. Anal. Cal.* **88**, 483 (2007).
- 20) D. J. Plazak, K. L. Ngai, *Macromolecules* **24**, 1222 (1991).
- 21) T. A. Tran, S. Sa_d, Y. Grohens, *Composites Part A* **36**, 461 (2005).
- 22) E. Dargent, J. Grenet and X. Auvray, *J. Thermal Anal.* **41**, 1409 (1994).
- 23) C. Lixon, N. Delpouve, A. Saiter, E. Dargent, Y. Grohens, *Europ Polym J.* **44**, 3377 (2008).
- 24) 丸山健司, 飯島正徳, 玉井裕基, 松永勇太, 皆川勝, 日本熱測定学会 第42回熱測定討論会要旨集 266 (2006).
- 25) C. A. Angell, *J. Non-Cryst. Solids* **73**, 1 (1985)
- 26) J. M. Saiter, E. Dargent, M. Kattan, C. Cabot, J. Grenet, *Polymer* **44**, 3995 (2003).
- 27) E. Dargent, E. Bureau, L. Delbreilh, A. Zumailan, J. M. Saiter, *Polymer* **46**, 3090 (2005).
- 28) B. Wunderlich, "Thermal Analysis of Polymeric Materials", Springer (2005).

- 29) 細見博之, 細井俊己, 石切山一彦, 十時稔, 第41回熱測定討論会講演要旨集 130 (2005).
- 30) C. Schick, A. Wurm, A. Mohammed, *Thermochim. Acta* **396**, 119 (2003).
- 31) <http://athas.prz.rzeszow.pl/>
- 32) 酒井信哉, 佐藤泰輔, 山田浩司, 飯島正徳, 高木研一, 大谷眞一, 日本熱測定学会 第44回熱測定討論会 172 (2008).
- 33) A. Sargsyan, A. Tonoyan, S. Davtyan, C. Schick, *Euro. Polym. J.* **43**, 3113 (2007).
- 34) M. Arnoult, E. Dargent, *J. F. Mano, Polymer* **48**, 1012 (2007).
- 35) Q. Zia, D. Mileva, R. Androsch, *Macromolecules* **41**, 8095 (2008).
- 36) S. Sakai, T. Sato, K. Yamada, M. Iijima and K. Takagi, The Fourth International Symposium on the New Frontiers of Thermal Studies of Materials (2008).
- 37) H. Kaneko, T. Osada and M. Iijima, *J. Therm. Anal. Cal.* **92**, 807 (2008).

飯島正徳 Masanori Iijima
 東京都市大学知識工学部自然科学科, Dept. of Natural Science, Tokyo City University
 e-mail: m-ijjima@tcu.ac.jp
 研究テーマ: 高分子物理, 高分子の熱測定

杉本竜一 Ryuichi Sugimoto
 東京都市大学大学院工学研究科, Dept. of Mechanical Engineering, Tokyo City University
 研究テーマ: ゴムの熱測定, CRR

酒井信哉 Shinya Sakai
 東京都市大学大学院工学研究科, Dept. of Mechanical Engineering, Tokyo City University
 研究テーマ: iPPのrigid amorphous

要 旨

熱測定として広く利用されているDSCや最近利用されるようになってきたTMDSCについて, 環境問題から注目されている燃料電池電解質膜の熱細孔サイズ測定(thermoporosimetry), ガラス転移の理解のために導入された協同運動領域 (Cooperative Rearranging Region : CRR) と高分子の結晶状態と非晶状態の中間状態である剛直非晶 (rigid amorphous) について, トピックスとして取り上げ解析例や応用例について紹介する。