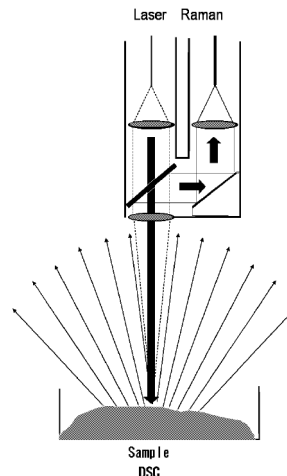


## 【熱測定応用研究のページ】

ハイフェネーテッド複合熱分析による  
高分子材料の特性解析\*Characterization of Polymer Samples by  
Hyphenated Thermal Analysis, DSC-Raman鈴木 俊之<sup>a</sup>, Kevin P Menard<sup>b</sup>, 辻井 哲也<sup>a</sup>Toshiyuki Suzuki, Kevin P Menard,  
and Tetsuya Tsujii

**Fig.1** Basic concept of DSC-Raman interfacing, a single 90 mm fiber for the laser, a 200 mm fiber to collect the scattered light.

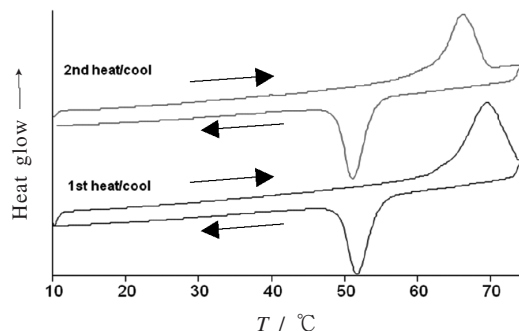
## 1. はじめに

熱分析をはじめとする機器分析では、個々の物理量として単独の装置で測定することが多い。最近では、同時に熱分析装置とは異なる手法の分析装置と組合せたハイフェネーテッド複合熱分析が注目されている。<sup>1,2)</sup>

本稿では入力補償DSCとラマン分光法の同時測定, DSC-Raman 分光法による高分子材料の測定事例を紹介する。ラマン分光法は、測定波数が $4000 \sim 10 \text{ cm}^{-1}$ と広く、薄片化するなどの試料の前処理が必要なく、さまざまな物質相、結晶、繊維、フィルムなど様々な試料形態で、温度、圧力などの環境に関係なく測定できる。また、高い時間分解能、高い空間分解能を持ち、結晶化度、配向度などを“その場” *in situ* で測定できる。そして、非接触で測定できることからDSC装置との接続も比較的簡単である。

## 2. 装置および測定条件

装置には、PerkinElmer社のDSC 8500とRaman Station 400を接続した。DSC-Raman分光光度計の概略図をFig.1に示す。光ファイバー製のラマン散乱の測定用プローブは試料側に接続した。ラマン散乱の強度が測定に十分である範囲に設定できる様にレンズを用いて、レーザーの焦点を調整した。調整は試料測定前に行い、DSC信号の減衰および温度の変化、ラマン散乱強度を見て調整した。電池材料の絶縁材として使用されるポリエチレンオキシド(PEO)を試料とした。窒素雰囲気下で、温度範囲 $10 \sim 75 \text{ }^\circ\text{C}$ 、走査速度 $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ で、加熱および冷却測定をした。レーザ



**Fig.2** DSC curves obtained by cyclic temperature scanning for polyethylene oxide (PEO).

ーの連続照射により試料の分解が起きないようにシャッターの開閉を行い、5秒に1回のレーザー照射を行った。レーザーは1秒間に100 mWの出力とした。試料の熱挙動を正確に測定するために、レーザー焦点は試料へのレーザーの照射による温度変化が $0.02 \text{ }^\circ\text{C}$ 以内となる様に調整した。

## 3. 結果と考察

Fig.2にDSC-Raman分光法によるPEOのDSC結果を示す。一次加熱DSC曲線と比較して二次加熱DSC曲線では融解ピークが $7 \text{ }^\circ\text{C}$ ほど低く、 $\Delta H$ が小さくなった。これは $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ の冷却過程で結晶化度が小さくなったことを意味する。同様にラマンスペクトルをFig.3に示す。融解状態におけるラマンスペクトルには冷却後の室温におけるPEO

\*第46回熱測定ワークショップ「複合熱分析—新時代の熱分析技術」において発表された。

a) (株)パーキンエルマージャパン

b) PerkinElmer LAS

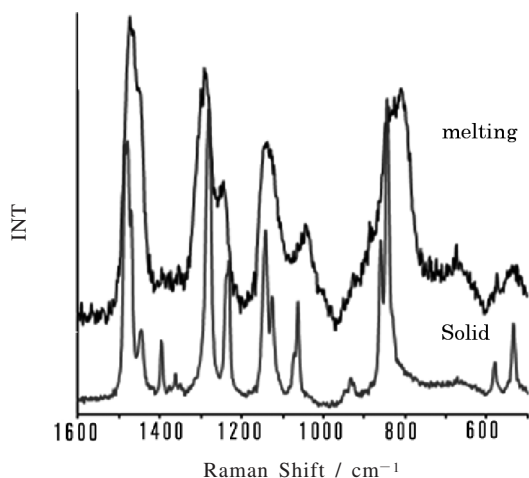


Fig.3 Layer of Raman spectra obtained for PEO, compare with melting and solid.

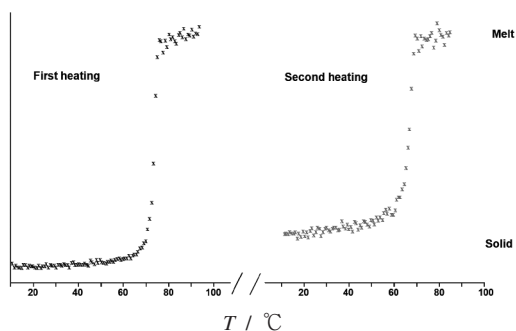


Fig.4 PCA results of 1st heating and 2nd heating, 10 ~ 95 °C, 10 °C min<sup>-1</sup>, N<sub>2</sub>.

に見られる 1400 cm<sup>-1</sup> のピークが観測されない。また、融解状態におけるスペクトルには 1500 および 1300 cm<sup>-1</sup> のピークにシフトが認められ、バンド幅が広がっている。この差は結晶状態の違いを示唆しており、主成分分析 (principal component analysis, PCA) により結晶性を評価した。Fig.4 に PEO の一次および二次加熱におけるラマンスペクトルの主成分分析結果を示す。この結果は、一度融解し、10 °C min<sup>-1</sup> で冷却した PEO は主成分分析で得ら

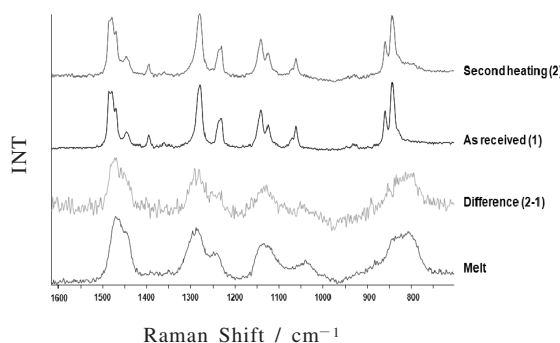


Fig.5 Difference of Raman spectra, subtract results of 1st-heating and 2nd-heating of PEO.

れた指標から、ここでは結晶化度が低いことを示している。Fig.5 に PEO の測定前、一次加熱後および融解状態のラマンスペクトルを示す。測定前および一次加熱後におけるラマンスペクトルの差は融解状態の PEO スペクトルに良く一致している。一次加熱後の PEO は測定前の PEO と比較して、結晶性が低下しているものの、結晶形は同じであることが理解できた。

#### 4. まとめ

DSC ではエンタルピー変化から結晶性を評価し、ラマン分光法ではスペクトルから結晶形の違いを評価した。結晶性の評価は一致し、DSC 単独では得られない結晶形の評価ができることにこの複合分析の意義がある。DSC-Raman 分光法をはじめ、TG-MS や TG-IR など、ハイフェネーテッド複合熱分析は、同一試料から二種類、あるいはそれ以上の情報と知見を同時に得ることができ、複合的に材料解析ができる。今後は複合化を考慮した装置設計と開発により、ますます高度な解析ができることを期待する。

#### 文 献

- 1) A. Dennis, K. Menard, and R. Spragg, Proceedings of the Annual Technical Conference of the Society of Plastic Engineers, Chicago, IL, 647 (2009).
- 2) R. Alexander and K. Menard, Spragg, R., Proceedings of the Polyolefin Conference, Houston, TX, 162. (2009).