

# 熱分析をさらに活用するために (第1回) —どの様に測定し解析するか?—

吉田 博久

元 首都大学東京

## For Better Use of Thermal Analysis Smart Measurements and Analysis to Obtain Further Information

Hirohisa Yoshida

Tokyo Metropolitan University

Keywords: DSC, sampling procedure, phase transition, poly(ethylene terephthalate), Gibbs energy analysis

### 1. はじめに

熱分析は簡単に測定でき、その測定結果は多くの情報を含んでいる。例えば高分子の融解を測定すると、融点には純度、熱履歴、相互作用に関する情報が含まれ、融解エンタルピーからは結晶や非晶の分率さらには組成を定量することができる。本稿では「熱分析をより有効に利用し、熱分析データに含まれる情報を活用する」ために、DSCを使う読者の参考になる点を4回に渡って提供したい。対象となる物質は様々な分野で利用されている「高分子を含む有機多成分系」である。これらの系は航空機・自動車・電気通信機器などの素材から食品・医薬・化粧品など広い分野で利用されている。形状も硬い固体から分散液体まで様々である。有機多成分系では各成分の分散状態が系全体の機能や特性に影響するので、分散状態を解析しなくてはならない。有機成分の分散状態は、成分間の相互作用や多成分系の作成条件、熱履歴などの影響を受けるので、熱分析を利用するとこれらの情報を得ることができる。熱分析の特徴は、昇温・冷却・等温やこれらの組み合わせによる多彩な測定条件とその走査速度を選択できる点にある。この特徴を有機多成分系の測定・解析にどの様に利用できるだろうか？

### 2. 測定条件の選択

**容器:** 測定温度領域が 300 °C 以下である有機系試料の試料容器は、アルミニウム製が利用される。固体で試料から気体が発生しない場合はフタ付きのオープン容器(クランプ容器) でのよいが、気体が発生する可能性がある場合や液体では 3 気圧程度までの耐圧性がある密封容器を用いる。試料が水分を含む場合は水とアルミニウムとの反応を避けるため表面処理した密封容器を使用する。試料を容器の底面に密着させることが良い結果を得るために重要である。

**校正:** DSC の温度と熱量の校正はオープン容器と密封容器毎に行う。有機系試料の測定温度範囲では、校正のための標準試料はインジウム ( $T_m$ ; 156.6 °C,  $\Delta H_m$ ; 28.6 J g<sup>-1</sup>) とスズ ( $T_m$ ; 231.93 °C,  $\Delta H_m$ ; 60.42 J g<sup>-1</sup>) が一般的であるが、室温付近はガリウム ( $T_m$ ; 29.76 °C,  $\Delta H_m$ ; 79.97 J g<sup>-1</sup>) や水 ( $T_m$ ; 0 °C,  $\Delta H_m$ ; 333 J g<sup>-1</sup>) を利用すると良い。

**走査条件:** 走査速度は 10 K min<sup>-1</sup> で昇温測定と冷却測定して様子を観察し、何も観察されない場合は、DSC のシグナル強度は試料質量と走査速度に比例するので、速い走査速度で試してみる。ガラス転移や結晶化の様に走査速度に影響される現象を観察する場合、複数の走査速度で観察するとさらに情報を得ることができる。熱流束型 DSC と熱補償型 DSC では加熱セルを含めた試料周辺の熱容量が異なるので、選択できる走査速度が異なる。筆者の研究室では、熱流束型 DSC では、2, 5, 10, 20 K min<sup>-1</sup>, 熱補償型 DSC では 5, 10, 20, 40 K min<sup>-1</sup> の走査速度を用いている。

**測定温度範囲:** 測定温度範囲は、観察したい現象の温度範囲でベースラインが安定することが必要なので走査速度に依存する。熱量を評価する場合には転移前後のベースラインが 20 °C 程度安定に取れるように、走査速度と測定温度範囲を決めると良い。測定前に試料の熱分解温度を TG/DTA で調べておくと上限温度を決めることができる。

**試料質量:** 高分子試料は金属やセラミックスよりも、密度が低く、熱伝導率も低い。そのため、試料容器に入れる試料量を少なくする。試料質量は装置の感度によるが、融解であれば 1 mg 程度、ガラス転移であれば 5 mg 程度を目安にする。試料内部の温度分布を少なくするため、試料質量は少ないほど良い。最近の DSC 装置では 0.1 mg 程度でも融解現象の測定が可能になっている。固体から切り出した試料や粉末試料は、厚みを小さくする工夫をする。試料内部の温度分布は走査速度によって異なる。試料の下と上に少量のインジウム薄膜を置いて測定すると、試料の温度分布を調べることができる。測定中に蒸発が起こっていないことを確認するために、測定の前後で質量測定を行う

ことを習慣づけると良い。

**容器への詰め方**：高分子試料はフィルム、粉体、繊維、発泡体など様々な形状がある。そのため、試料容器の底面に試料を密着させることに細心の注意を要する。1回目の昇温測定では試料と容器との接触が保たれていない可能性がある。一度溶融した状態で試料容器のフタを軽く抑えると接触が良くなる。

1回目の測定でデータを解析に用いる場合は、試料の詰め方に次のような工夫が必要である。粉体は容器中に密に平らになるように詰める。フタを乗せて上から軽く押すと良い。容器の内側サイズと同じ金属棒を使ってフタの上から押して詰めるなどの工夫も必要である。繊維は昇温すると収縮して試料が動き、ゴーストピークの原因になる。最近の装置では1 mg以下の試料で測定できるので、繊維を重ねないように容器内部に並べフタで抑えるようにすると収縮の影響を少なくできる。発泡体はつぶしても熱的挙動にはほとんど影響がないので、つぶして容器に詰める。

**測定雰囲気**：熱的な挙動を調べるには、乾燥窒素ガスを利用した不活性雰囲気での測定を行うが、実際に利用されていた条件での変化を調べるには空気雰囲気での測定が必要な場合もある。

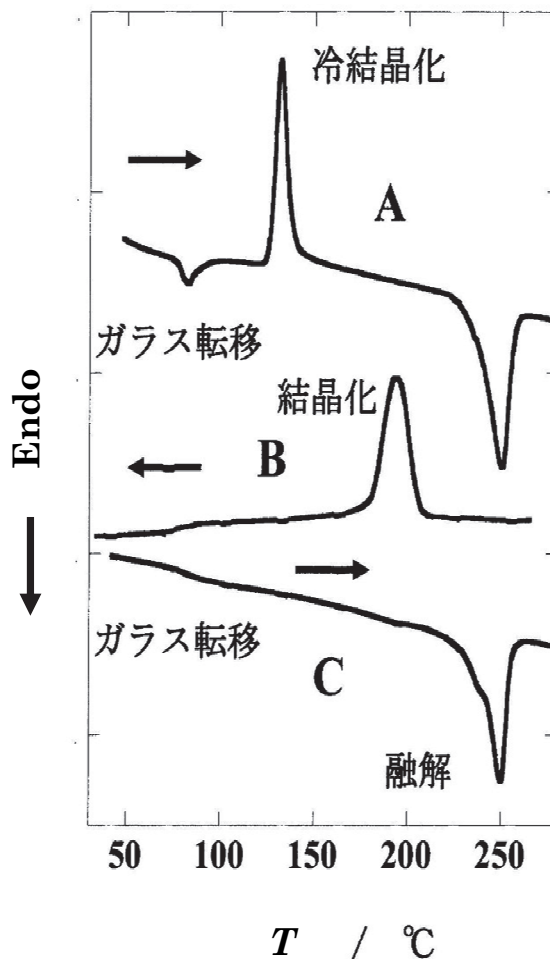
### 3. 高分子の熱履歴

1回目の測定 (1<sup>st</sup> run) と2回目の測定 (2<sup>nd</sup> run) のどちらを測定結果として採用すれば良いだろうか？ 1回目の測定は試料と容器の接触の問題があるが、実試料では1回目の測定結果が必要な場合が多い。その場合、容器への詰め方を注意して1回目の測定を行い、異なる試料で1回目の測定結果の再現性を確認する。

結晶性高分子でも非晶性高分子でも熱的挙動は熱履歴に影響される。熱履歴の異なるポリエチレンテレフタレート (PET) の DSC 測定結果を Fig.1 に示す。A は 280 °C から氷水中に急冷した PET の 30 °C から 280 °C まで 10 K min<sup>-1</sup> で昇温した DSC 曲線、B は 280 °C から 30 °C まで 10 K min<sup>-1</sup> で冷却した DSC 曲線、C は B の試料を 30 °C から 280 °C まで 10 K min<sup>-1</sup> で昇温した DSC 曲線である。A では 80 °C 付近にエンタルピー緩和による吸熱を伴うガラス転移、120 °C 付近に冷結晶化による発熱、250 °C 付近に融解による吸熱が観察される。B では 200 °C 付近に結晶化による発熱、80 °C 付近にガラス転移が観察される。C では 80 °C 付近にガラス転移、250 °C に融解の吸熱が観察され、さらに融解の直前に 190 °C から融解ピークの立ち上がり温度まで小さい発熱が観察される。A、B、C は同じ試料で測定したので、ガラス転移や吸発熱ピークの大きさを直接比較できる。熱履歴の異なる A と C では DSC 曲線の形状が異なる。

さて、これらのデータからどのような事が考えられるだろうか？ 熱履歴の異なる A と C のガラス転移と融解に着目しよう。ガラス転移温度 (立ち上がり温度;  $T_{gi}$ ) は C が A よりも約 2 °C 低く、A がエンタルピー緩和の吸熱を示すのに対し C は吸熱を示さない。C は冷却後直ちに昇温測定を行っているため、ほとんどエンタルピー緩和していない。A は氷水中に急冷した後、40 °C で真空乾燥し、その後測定までに室温のデシケーター中で数ヶ月保管していたので、その間に生じたエンタルピー緩和が観察された。ガラス転移温度での熱容量のジャンプ ( $\Delta C_p$ ) は A の方が C よりも 2 割程度大きい。この値は非晶量に比例し、融解エンタルピーから求まる結晶化度と併せて非晶と結晶の量を見積もれる。ガラス転移の  $T_{gi}$  と終了温度 ( $T_{ge}$ ) の差で示されるガラス転移の温度幅は、並進運動が生じる温度領域を示し、弾性率の変化する温度領域に対応する。ガラ

ス転移の温度幅が狭い高分子はガラス転移で急激に柔らかくなり、温度幅が広い高分子はゆっくり柔らかくなる。冷却測定でもガラス転移が観察され、C のガラス転移と吸発熱が反転した DSC 曲線を得る。ガラス転移は冷却過程でも観察されるので、昇温過程での観察と併せて測定すると良い。



**Fig.1** DSC heating curve of PET obtained by quenching from the molten state (A), cooling curve from the molten state (B) and heating curve immediately after obtained B (C). Scanning rate is 10 K min<sup>-1</sup>.

A と C の融解はどうであろう？ 融解ピークの形状が C は低温側に肩を持つピークなのに対し、A は単一のピークである。高分子の結晶は長い分子を折りたたんだ平板状のラメラ晶を形成し、融点はラメラ晶の厚みが厚い程高い。A はラメラ晶の厚み分布が単一ののに対し、C には少なくとも 2 種類のラメラ晶の厚み分布の異なる結晶があると考えられる。融解ピークの立ち上がり温度は C が A よりも 2 °C 低く、ピーク温度も 2 °C 低い。融解エンタルピーは A の方が 1 割大きく、融解エンタルピーから求まる結晶化度は A の方が高い。ガラス転移の  $\Delta C_p$  から A の非晶量は C よりも多いが、融解エンタルピーからは A の結晶量は C よりも多い。

このことは昇温過程のガラス転移から融解までの温度で、非晶から結晶あるいは結晶秩序の変化が起きた事を示唆している。A の冷却過程は急冷 (100 K s<sup>-1</sup> 程度) なので、測定できるのは限られた装置になり汎用の DSC では測定できない。従って急冷過程で結晶化が生じたかは判らない。

C は冷却過程の測定が B で行われているので、結晶化が 210 °C から 170 °C の温度範囲でゆっくり生じていることが確認できる。A では昇温過程の 130 °C から 140 °C で B の結晶化発熱よりもシャープな結晶化発熱が観察されている。B の冷却過程の結晶化よりも C の昇温過程の結晶化の方が速く進行する。A と B の結晶化で形成した結晶が、その後どう変化したかを DSC 曲線から考えてみよう。A と C のガラス転移と融解の間の DSC 曲線を比較すると、A では結晶化発熱直後のベースラインが 170 °C 付近まで発熱側に膨らんでいるのに対し、C では融解直前にブロードな発熱が 190 °C から 220 °C 付近まで観察される。C の融解ピークの低温側の肩で融解する結晶は、融解直前の 190~220 °C 付近で形成されたと考えられる。

#### 4. ギブスエネルギーによる理解

A, B, C の過程をギブスエネルギー ( $G = H - TS$ ) で考えてみよう。DSC 測定結果から得られたギブスエネルギーの温度変化を Fig.2 に模式的に示す。直線や点線は各状態のギブスエネルギー変化を、矢印は結晶化を示す。直線の傾きはエントロピーで  $S > 0$  なので負の傾きを示す。直線の交点は相転移、相転移での直線の傾きの差が相転移エントロピーである。液体 (L) と結晶 (C) の交点が融点になる。従って DSC 測定からギブスエネルギーの温度変化を描くには、次の様に行う。DSC 測定結果から、転移温度 ( $T_{tr}$ ) と転移エンタルピー ( $\Delta_{tr}H$ ) を求め、転移エントロピー ( $\Delta_{tr}S = \Delta_{tr}H / T_{tr}$ ) を計算しておく。高分子の場合、融解エンタルピーから求められる結晶化度で規格化して結晶の融解エントロピーを求める。最初に液体状態 (L) の直線を任意の角度で引く。この時、液体は結晶よりもエントロピーの温度変化が大きいため、傾きは結晶よりも大きくする。融点で交差する結晶 (C) の直線を引くには、交差角度が融解エントロピーに対応するので、A と C の様に複数の結晶状態を比較するには、交差角度の比を融解エントロピーの比と等しくする。

金属や低分子有機物の結晶のギブスエネルギー変化は一本の直線で示せるが、ブロードな融解ピークを持つ高分子は、融解温度幅に相当する何本もの直線 (ギブスエネルギーの異なる結晶) の集合になる。高分子のブロードな融解ピークは、厚みの異なるラメラ晶、すなわちギブスエネルギーの異なる結晶が共存していることを示している。

Fig.2 では、便宜的に代表的な厚みのラメラ結晶のギブスエネルギー変化を、1本の直線で示している。

融点以下の温度では L は過冷却液体状態で、急冷試料 A では冷却中に過冷却液体は結晶化せず、室温ではガラス状態 (g) になる。急冷試料 A は冷却中に結晶化しないが結晶核は生成していて、昇温過程の  $T_g$  以上の温度で結晶化 (冷結晶化: 1) が起こり、一部が結晶 ( $C_{A1}$ ) になる。 $T_g$  に近い温度では過冷却液体は粘度が高いため、結晶成長は進行しにくく微細な結晶 ( $C_{A1}$ ) が多数形成される。 $C_{A1}$  はその後の昇温過程で結晶の秩序が向上し (再組織化: 2)、より安定な結晶 ( $C_{A2}$ ) になる。この様な  $C_{A1}$  と  $C_{A2}$  を考えたのは、先に述べた「 $\Delta C_p$  から A の非晶量が C よりも多いが、融解エンタルピーからは A の結晶量が C よりも多く」、「融解ピークの立ち上がり温度は C が A よりも 2 °C 低い」事を説明するためである。すなわち、A は C よりも融点の高い結晶を  $T_g$  と  $T_m$  の間で形成している。

溶融状態から  $10 \text{ K min}^{-1}$  の冷却過程 (B) では、融点以下で結晶化 (3) が起こり結晶 ( $C_{C1}$ ) を形成する。結晶化温度での液体 (L) と結晶 (C) のギブスエネルギー差 ( $\Delta G$ ) が結晶化の駆動力となる。結晶化速度は物質の粘度 (緩和時間) に依存するが、 $\Delta G$  が大きければ速くまた

小さければゆっくり進行する。冷却過程で結晶化が起こると非晶の粘度は冷却に伴い低下し、さらなる結晶化は起こりにくくなる。そのため、結晶のギブスエネルギーは  $C_{C1}$  の直線のように変化し、非晶は L から g と変化しガラス転移を示す。

冷却過程で形成した  $C_{C1}$  は比較的ゆっくりと結晶成長したので、昇温過程では大きな変化は起こらずに冷却過程での結晶化温度 (3) 以上で、冷却・昇温の過程で形成された結晶核が成長して新たな結晶化 (4) が起こる。この新たな結晶化は  $C_{C1}$  が占める隙間の空間で起こるので、大きく成長することはできず融点も低い。

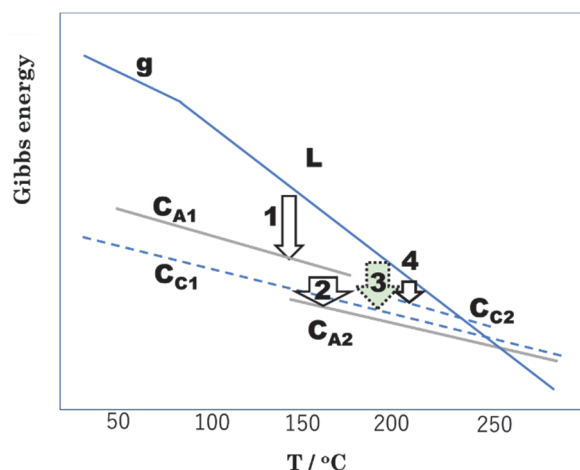


Fig.2 Schematic Gibbs energy changes for PET based on DSC analysis shown in Fig.1. Solid and dotted lines show liquid (L), glass (g) and crystals ( $C_j$ ; the subscripts A and C indicate quenched PET and PET cooled from the molten state at  $10 \text{ K min}^{-1}$ ). Arrows indicate crystallizations (1: cold crystallization, 2: reorganization and 4: recrystallization) on heating, and crystallization on cooling (3).

#### 5. まとめ

DSC 測定をどの様に行い、その結果をどう解析するかについて述べた。熱履歴の異なるポリエチレンテレフタレート为例に、ギブスエネルギーで測定結果を考えると更に理解が深まることを示した。有機系多成分系の混合状態の評価を、融解 (第2回)、結晶化 (第3回)、ガラス転移 (第4回) の測定から取り扱う予定である。

#### 文 献

熱分析の測定法、解析法、材料事の事例は以下の成書が参考になる。

- 1) 日本熱測定学会 編, 熱量測定・熱分析ハンドブック, 丸善 (2010); 現在, 最新版が編集作業中で, 2020年6月刊行予定である。
- 2) 吉田博久, 古賀信吉 編, 熱分析 第4版, 講談社サイエンティフィック (2017)。