

解 説

# 高分子の材料開発における熱分析の活用

石切山一彦

株式会社東レリサーチセンター

(受取日：2019年8月13日，受理日：2019年8月21日)

## Utilization of Thermal Analysis in Polymer Material Development

Kazuhiko Ishikiriyama

Toray Research Center, Inc.

(Received Aug. 13, 2019; Accepted Aug. 21, 2019)

In the research and development (R&D) of macromolecules, various problems have been solved, and in order to solve them, thermal analysis, which can provide the whole image regarding bulk information, plays an important role in enterprises. In particular, differential scanning calorimetry (DSC) was introduced to the R&D field of the polymer industry as soon as it was developed since it is accompanied by heating and cooling in moulding and manufacturing process. It has been also utilized for the analysis of higher order processes for fibres or films. In addition, the advent of temperature-modulated DSC (TMDSC) has made the analysis of amorphous structures of macromolecules possible. Moreover, fast scan calorimetry (FSC) has made it possible to simulate the actual method of processing at higher scanning rates during heating or cooling, and FSC has begun to be used for elucidating various phenomena. In this paper, some examples of the utilization of thermal analysis, such as DSC, TMDSC, and FSC, in the R&D of polymer materials are described, focusing on the fusion phenomenon of polymer crystals, the structural analysis of polymer hydrogels, and, finally, the analysis of amorphous structures.

Keywords: Nylon, Polyethylene, Poly(methyl methacrylate), melting temperature, water in polymer, ridged amorphous.

### 1. はじめに

高分子の研究技術開発では、様々な課題解決が求められ、その本質原因究明のために分析評価が実施されている。電子顕微鏡の他に、ラマン分光、赤外分光、核磁気共鳴、電子スピン共鳴等の分光分析がよく活用されているが、それだけでは原因究明が不十分で、全体像を把握できる熱分析を併用してこそ、総合的な判断が下せる場合も多い。それだけに熱分析は企業では重要な役割を担っている。特に高分子の成形・加工工程では加熱・冷却過程を伴うことから、示差走査熱量計 (DSC) が開発されるや否や、高分子の研究開発現場に導入され、高次加工の工程解析に活用されてきた。温度変調 DSC の登場により高分子の非晶構造解析等に活用されるとともに、最近では高速カロリメトリーにより実際の製造を模擬した加熱・冷却速度での測定が可能となり、トラブルの本質原因究明に活用され始めている。

本稿では企業での高分子の材料開発における熱分析の活用事例について紹介する。高分子結晶の融解現象の解析を踏まえた上で、含水高分子への適用結果について詳述し、最後に非晶構造の解析結果を述べる。

### 2. 熱可塑性樹脂

#### 2.1 DSC によるナイロン 6 繊維の融点測定

高分子の製造プロセスには加熱・冷却過程があることから、その工程解析に熱分析は欠かせない。通常、繊維や

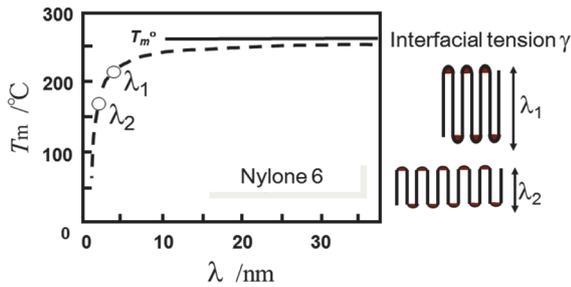
フィルムの高分子の結晶サイズは nm オーダーであり、その微結晶が製造プロセスで融解・凝固することから、その現象を解明できなければ、高次加工等の技術開発におけるトラブル究明は難しい。

結晶の融点  $T_m$  にはサイズ依存性があり、次式の Gibbs-Thomson 式に従って結晶サイズ  $\lambda$  の減少に伴い、 $T_m$  は低下する。<sup>1)</sup>

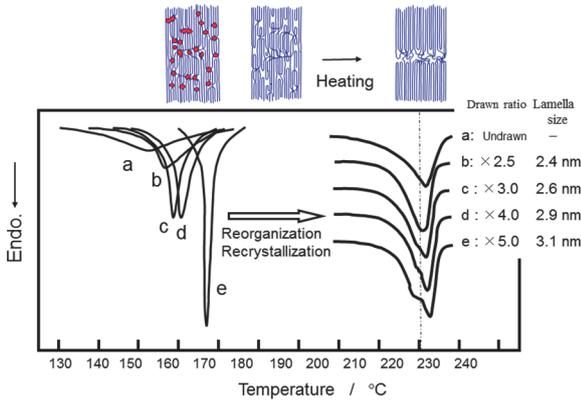
$$T_m = T_m^0 \left( 1 - \frac{2\gamma}{\lambda \Delta H_m^0} \right) \quad (1)$$

ここで、 $T_m^0$  は平衡融点、<sup>1)</sup>  $\Delta H_m^0$  は  $T_m^0$  での融解熱量、 $\gamma$  は液体と固体の界面張力、 $\lambda$  は結晶サイズである。 $\lambda$  が小さくなると、比表面積は増え、単位体積あたりの界面量が増加するので、融点は低下する。実際、(1)式を使ってナイロン 6 について融点  $T_m$  と  $\lambda$  の関係を計算した結果を Fig.1 に示す。<sup>2)</sup>  $\lambda$  が 10 nm 以下になると  $T_m$  は急激に低下することがわかる。これは、界面エネルギー (界面張力) の分だけ結晶の Gibbs エネルギーが上昇するため、液体の Gibbs エネルギーとの交点である  $T_m$  が低下するからである。

通常、結晶性高分子の  $\lambda$  は数 nm ～ 十数 nm 程度であるので、その融点は低下するはずである。しかし、実際に種々のナイロン 6 繊維について DSC 測定してみると、Fig.2 に示す通り、200 ～ 230 °C 付近に融解に伴う吸熱ピークがみられ、融点に結晶サイズの依存性はみられない。<sup>3,4)</sup> X 線回折で調べてみると、延伸糸のラメラの厚みは 2 ～ 3 nm 程度であるにもかかわらず、融点は低下しない。これは、DSC



**Fig.1** Melting temperature ( $T_m$ ) as a function of lamella size ( $\lambda$ ) of Nylon 6 calculated by the Gibbs–Thomson equation.



**Fig.2** Differential scanning calorimetry (DSC) heating traces of Nylon 6 fibres yarned under various spinning conditions. The right traces were obtained from the original fibres, and the left traces were obtained from gamma-irradiated fibres in the presence of acetylene.

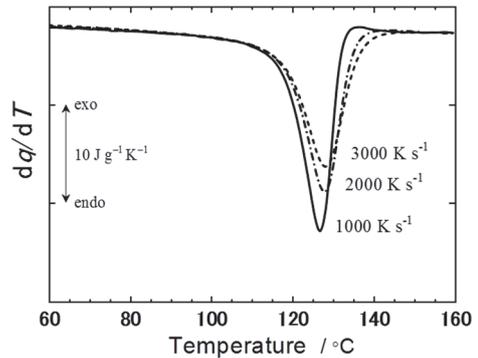
の装置で加熱している間に、結晶の再組織化・再結晶化が起こり、結晶の部分融解・再結晶化の繰り返し、あるいは結晶周辺に存在する非晶部分はガラス転移温度 ( $T_g$ ) 以上では過冷却液体状態となり運動性が高くなることから結晶に取り込まれ、結晶ラメラが極限まで厚くなったためと解釈される。したがって、通常の DSC では、高分子結晶にはサイズ依存性がみられず、同じ融点を示してしまう。

そこで十時は、加熱中に結晶ラメラが厚くならないように、アセチレンガス存在下でガンマ線照射することによってナイロン 6 の非晶のみを架橋して、再組織化・再結晶化を抑制した状態で DSC 測定した。その結果、Fig.2 の 130~185 °C にみられるように、通常の融点よりも 50~80 °C も低いところに融点が出現することを見いだした。<sup>2,4)</sup> すなわち、非晶部分の構造を固定すると、加熱時の再組織化・再結晶化が抑制できるため、加熱時に結晶サイズが増加せず、原糸の結晶サイズを反映した、本来の融点、ZEP (zero-entropy-production) 融点を測定可能となる。実はこの融点分布は結晶サイズの分布を反映しているが、それについては後述する。

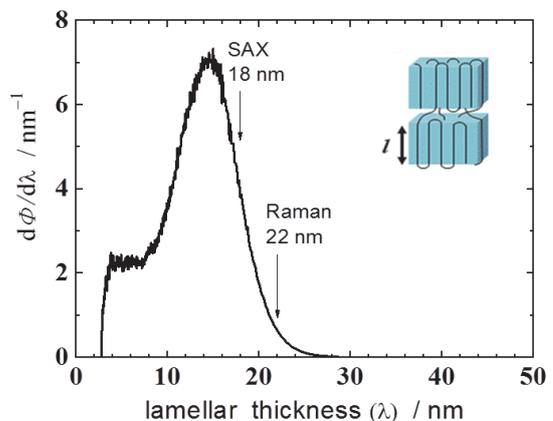
この ZEP 融点を使うと、沸水収縮率や加硫前後の引張強度保持率等と相関がみられ、普通にサンプリングして測定した DSC の融点では説明できない物性を ZEP 融点で説明できる。<sup>4)</sup> 例えば、ZEP 融点が低いほど、沸水収縮率は増加する傾向がみられ、熱水収縮の本質原因が加熱時の再組織化・再結晶化に起因することが明らかになった。

## 2.2 高速カロリメトリーによるポリエチレンの融点

高分子の非晶部分を架橋する上述の方法は、ナイロン系高分子にしか適用できない。ナイロン以外の高分子について ZEP 融点を測定するには、別の測定法が必要であり、そ



**Fig.3** Heating rate dependence of fast scanning calorimetry (FSC) traces for a linear polyethylene sample. The curves were normalized by the sample mass of 9 ng. Black, dashed, and dot-dash traces are the results for the heating rates of 1000, 2000, and 3000 K s<sup>-1</sup>, respectively.



**Fig.4** Lamellar thickness distribution of non-reorganized linear polyethylene calculated on the basis of the Gibbs–Thomson equation and the melting point distribution using FSC. The average lamellar thickness was in good agreement with that determined by small-angle X-ray scattering and low-frequency Raman spectroscopy.

の一つの手法として、近年開発された高速カロリメトリー (Fast Scanning Calorimetry, 以下 FSC) が挙げられる。すなわち、再組織化・再結晶化のスピードよりも速く、高速で加熱すれば、再組織化・再結晶化を抑制でき、ZEP 融点を観測できる。FSC は、半導体の MEMS (Micro Electro Mechanical Systems) の技術を利用して、加熱ヒータと温度センサーを組み込んだ約 30 μm の試料台に数 10~100 μm の大きさの試料を乗せて、急速に昇降温できるようにした熱量計である。通常の DSC では昇温速度が 5 °C s<sup>-1</sup> 程度であるのに対して、FSC では 10000 K s<sup>-1</sup> 以上を実現できる。古島らは、この FSC を使って 1000 ~ 3000 K s<sup>-1</sup> の昇温速度でポリエチレンの融点を測定した。<sup>5)</sup> その結果を Fig.3 に示す。これは急速に昇温して再組織化・再結晶化を抑制した状態で測定しているため、ZEP 融点を直接観測していることになる。融点に温度分布があるのは、結晶サイズが均一でなく、サイズに分布が存在するからである。そこで、融点分布に対して過加熱度を補正してから(1)式を使って結晶サイズ分布を求めた結果を Fig.4 に示す。平均結晶サイズは、小角 X 線散乱により 18 nm、ラマン散乱により 22 nm と見積もられていることから、各手法での算出時の仮定を考慮すると FSC の結果によく対応しており、このサイズ分布は妥当な結果と判断される。

ところで、FSC を使うと、これまで熱分解により融点が

観測されなかった高分子について融点を直接測定できることがある。例えば、ポリアクリロニトリルは、炭素繊維の原材料としても知られているように、加熱すると環化発熱が生じ、炭化してしまうが、FSCによる高速で昇温すれば、熱分解温度が高温側にシフトするので、350℃付近に融解による吸熱ピークが観測されるとともに、冷却過程では244℃付近に結晶化による発熱ピークが観測される。<sup>6)</sup>このように、これまで熱分解によって融点が観測されなかった材料へのFSCの適用が今後期待される。

### 3. DSCによる含水高分子の構造解析

以下では人工腎臓用中空糸膜として使われる医療用高分子に対して、微結晶の融点低下を利用して評価した事例を示す。人工腎臓は血液を中空糸膜に通すことによってきれいな血液と老廃物とに分けるためのものである。もしも中空糸膜中にnmオーダーの微多孔構造が存在する場合には、室温以下に冷却すると微多孔中にnmサイズの氷ができるので、界面張力の影響により氷の融点は低下することから、その融点分布から氷のサイズ分布、すなわち空隙(細孔)のサイズ分布が求められることになる。

#### 3.1 人工腎臓用PMMA中空糸膜のDSC

実際に人工腎臓として使われるポリメチルメタクリレート(PMMA)中空糸膜について含水状態でDSC測定した結果をFig.5に示す。<sup>7)</sup>このように、冷却過程と昇温過程の何れも二重ピークとなり、すなわちバルクの水のピークの他に、融点と凝固点がともに低下している水によるピークが観測される。因みに中空のない平膜では低融点の水しか観測されないことから、バルク水は中空部分の水に帰属される。<sup>7)</sup>この融点低下の水については、束縛水という見方もあることから、<sup>1</sup>H-NMRや部分熱容量の測定を行った結果、その分子運動性は高く、細孔に閉じ込められた自由水、すなわち細孔の中に閉じ込められた氷が界面張力の影響によって融点低下していることが判明した。<sup>7-9)</sup>

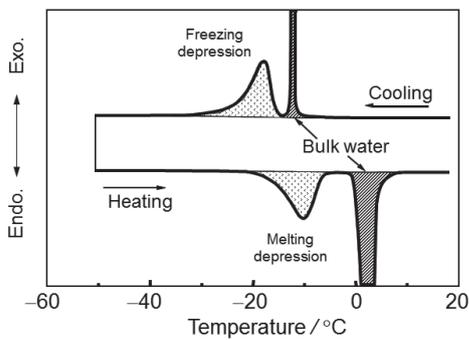


Fig.5 Typical DSC traces of a hydrogel hollow-fibre membrane saturated with water for an artificial kidney.

#### 3.2 DSC曲線から細孔径分布曲線への変換

人工腎臓用PMMA中空糸の融点が低下した水とバルク水の融解曲線の半値幅について、昇温速度依存性を調べた結果をFig.6に示す。<sup>7)</sup>昇温速度が遅くなるにつれて、バルク水の半値幅はゼロに収斂するが、低融点の水の半値幅は一定の値に収斂し、融点に温度分布があることがわかる。この融点分布は、氷(すなわち空隙)のサイズ分布によるものと考えられることから、熱的遅れが十分小さい、低走査速度(0.31℃min<sup>-1</sup>)で測定された融解曲線に対して、DSC法の純度分析と同じ方法、すなわちインジウムの融解

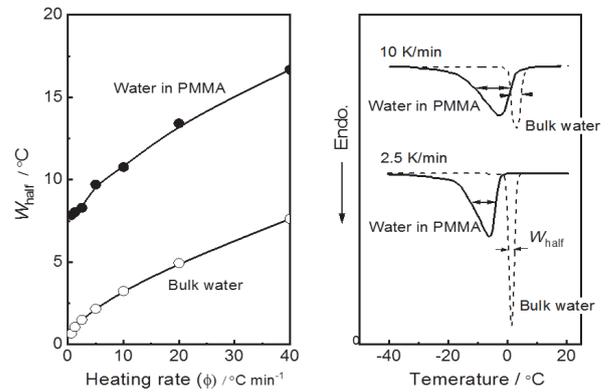


Fig.6 Relationship between the heating rate ( $\phi$ ) and the half-width ( $W_{half}$ ) for the melting peaks of bulk water and the water in the plate-like membrane.

曲線の傾きを使って温度較正をした後、その温度 $T$ とDSCの縦軸 $dq/dt$ をそれぞれ変換することにより、氷のサイズ分布すなわち細孔径分布が求められる。ただし、Fig.7に示す、円筒状細孔のモデル図のように、細孔中には凍結可能な水だけでなく、不凍水(凍結不可能な水)も存在することから、その厚みの考慮が必要である。凍結可能な水の半径を $r$ とし、 $\Delta T = T_m^0 - T_m$ とすると、(1)式から $r = \alpha(T)/\Delta T$ で記述されるので、不凍水の厚みを $\beta$ とすると、細孔半径 $R$ は(2)式で表される。

$$R = r + \beta = \frac{\alpha(T)}{\Delta T} + \beta \quad (2)$$

ただし、水と氷の界面張力を $\gamma^{iw}(T)$ とすると、 $\alpha(T)$ は次式で与えられる。

$$\alpha(T) = \frac{2\gamma^{iw}(T)T_m^0}{\Delta H_m^0} \quad (3)$$

一方、縦軸については、次式により $dq/dt$ から $dV/dR$ を算出することができる。

$$\frac{dV}{dR} = \frac{|dq|}{dt} \frac{dt}{dR} \frac{1}{m\Delta H_m(T)\rho(T)} \frac{R^z}{(R-\beta)^z} \quad (4)$$

ここで、 $m$ は試料重量、 $\Delta H_m(T)$ は $T$ での融解熱量、 $\rho(T)$ は $T$ での密度、 $z$ は細孔の形状因子(円筒状で2.0、球状で3.0)である。<sup>10,11)</sup>DSCで融点が観測されるのは凍結可能な水なので、Fig.7のように円筒状の細孔の表面に不凍水が均一の厚みで存在するのであれば、凍結可能な水の量を $\pi R^2/\pi r^2$ 倍すれば、不凍水量を考慮した細孔全体の体積になる。また球状の場合には $\pi R^3/\pi r^3$ 倍になり、一般化して形状因子を $z$ とすると、(4)式のように $R^z/r^z$ 倍すれば全細孔体積が求められることになる。

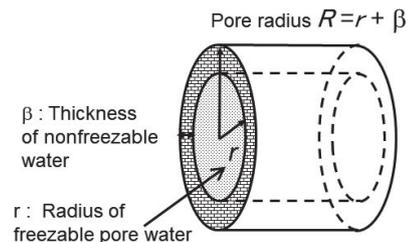
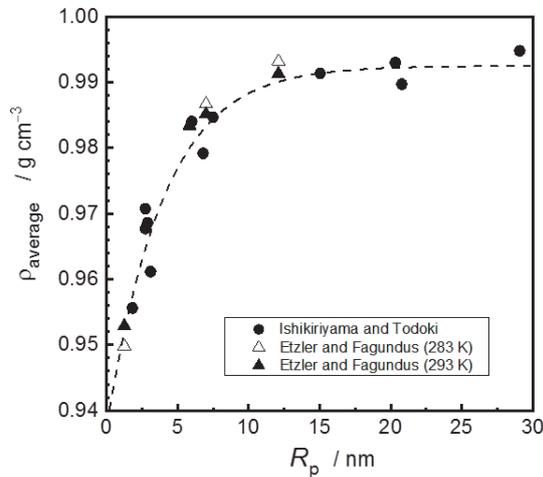


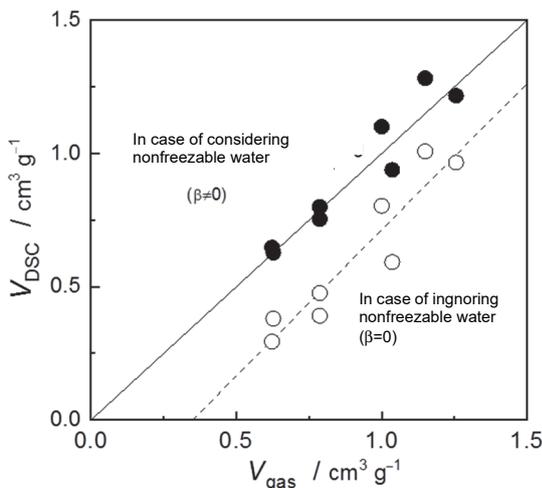
Fig.7 Model of freezable and nonfreezable water in a cylindrical pore.

ただし、上記計算には  $\beta$  の値が必要になる。含水膨潤しない無機系の多孔材料では、細孔表面に均一の厚みで不凍水が存在すると仮定して、(4)式の積分値が後述の全細孔体積<sup>10)</sup>に等しくなるまで繰り返し計算すれば、 $\beta$  を決定することができる。実際、シリカゲルでは  $\beta = 0.3 \sim 1.2 \text{ nm}$  と求められ、 $R$  が大きいほど  $\beta$  は厚くなる。<sup>11)</sup> しかし、無機系多孔材料とは異なり有機系高分子は含水率とともに膨潤するため、不凍水量は飽和せずに増加する傾向がみられることから、 $\beta$  は含水率の関数となり、一義的に決めるのは困難である。そこで、一般的に材料表面の吸着水は  $1 \text{ nm}$  程度存在する<sup>12-16)</sup>ことを考慮して、高分子系では、 $\beta = 1 \text{ nm}$  と仮定して細孔径分布を算出した。<sup>7,17)</sup>  $R$  が大きいときは、その仮定による  $dV/dR$  の計算誤差は小さいが、 $R$  が小さくなると誤差が大きくなることに留意する必要がある。

それでは細孔水の密度はバルクな水と同じと考えてよいのであろうか。Etzler らは、ピクノメータを用いてシリカゲルの細孔中に存在する水の平均密度 ( $\rho_{\text{average}}$ ) を実測し、細孔径が小さくなるほど  $\rho_{\text{average}}$  が低下することを報告している。<sup>18)</sup> 細孔径が小さくなると、比表面積は増加し、細孔表



**Fig.8** Average density of pore water ( $\rho_{\text{average}}$ ) calculated from the amounts of freezable and nonfreezable water in silica gel as a function of the peak radius ( $R_p$ ) of the pore size distribution. Closed and open triangles represent the densities of water confined in silica pores measured by Etzler and Fagundus using a pycnometer.



**Fig.9** Relationship between the pore volume obtained using nitrogen gas adsorption-desorption measurements ( $V_{\text{gas}}$ ) and that obtained using DSC ( $V_{\text{DSC}}$ ).

面に存在するとみられる不凍水量も増加するので、<sup>10)</sup> Etzler らの結果から不凍水の密度が通常の水の密度よりも低いことが予想される。そこで、凍結可能な水 (あるいは氷) の密度 ( $\rho_{\text{fp}}$ ) は通常のパルクな水 (あるいは氷) と同じであるが、不凍水の密度 ( $\rho_{\text{nf}}$ ) は常に氷と同じと仮定して (ただし不凍水の運動性は高い)、<sup>9)</sup> 種々のシリカゲルを含水させてから DSC 測定により凍結可能な水と不凍水の存在量を求め、シリカゲル中の水の平均密度を算出した。その結果を **Fig.8** に示す。<sup>10)</sup> 予想通り、細孔径が小さくなると、 $\rho_{\text{average}}$  は低下する。しかも、このプロット上に Etzler らの実測結果は全て載ることから、細孔水の密度に関する上記仮定が妥当であることが示唆される。

そこで、シリカゲルについて、細孔水の密度に関する上記仮定の下、DSC 法で全細孔体積を求め、窒素ガス吸着法の結果と比較した。その結果を **Fig.9** に示す。<sup>11)</sup> 不凍水を無視すると白抜き丸印のように DSC で求めた全細孔体積  $V_{\text{DSC}}$  は窒素ガス吸着法の体積よりも小さくなるが、不凍水を考慮すると黒塗り丸印のように両者はよく一致する。以上の結果から、全細孔体積の算出には不凍水の考慮が必須であるとともに、細孔水に関する上記仮定の妥当性が裏付けられたことがわかる。ただし、 $\beta$  の値を仮定する際には、(4)式の通り凍結可能な水の密度のみが必要となり、不凍水の密度を考慮する必要はない。

以上を総括すると、DSC の横軸については(2)式と(3)式、縦軸については(4)式を使えば、DSC 曲線から細孔径分布曲線に変換できる。ただし、その計算には(3)式の  $\alpha(T)$  の値、すなわち  $\gamma^{iw}(T)$  の値が必要になる。 $\gamma^{iw}$  については、 $0.01 \text{ N m}^{-1}$ ,<sup>19-21)</sup>  $0.023 \text{ N m}^{-1}$ ,<sup>22)</sup>  $0.03 \text{ N m}^{-1}$ ,<sup>23-26)</sup>  $0.04 \text{ N m}^{-1}$ <sup>27,28)</sup> と様々な値が報告されている。そこで、細孔径既知のシリカゲルを用いて、含水状態で DSC 測定を行い、円筒状細孔を仮定して実験的に  $\alpha(T)$  を決定し、それから水と氷の界面張力  $\gamma^{iw}(T)$  を求めた。<sup>29)</sup> その結果をそれぞれ(5)式と(6)式に示す。(6)式の結果は Dufour らの報告値<sup>22)</sup> に近い。

$$\alpha(T) = 33.30 - 0.3181 \Delta T \quad (5)$$

$$\gamma^{iw}(T) = 0.0204 (1 - 0.0159 \Delta T) \quad (6)$$

### 3.3 人工腎臓用 PMMA 中空糸膜の細孔径分布

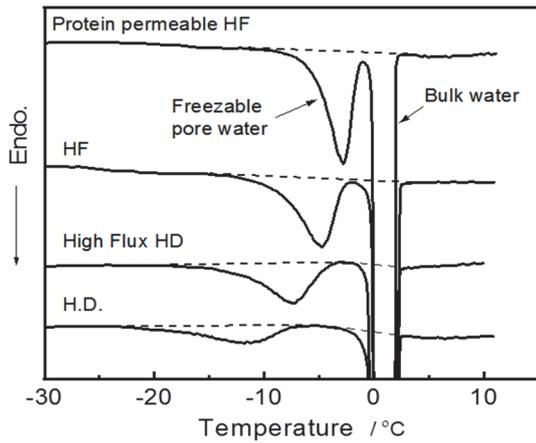
種々の透過性能を有する人工腎臓用中空糸膜について、一旦冷却してから昇温した際に観測される氷の融解ピークを測定した。**Fig.10** に示すように何れも融点が低下している氷の存在が認められる。<sup>7)</sup> そこで、(2)~(4)式を使って DSC 曲線から細孔径分布曲線を求めた結果を **Fig.11** に示す。中空糸膜中には数 nm から十数 nm にピークを有する空隙 (細孔) が存在することがわかる。この空隙を老廃物が透り分離されるので、この孔径分布は人工腎臓の透過性能等の膜物性に密接に関係する。

一方、nm オーダーの微細な細孔流路にも流体力学的関係式が成立すると仮定すれば、流体力学的に空隙サイズを求めることができる。すなわち、圧力をかけて中空糸膜に水を通過させると、その透過量からハーゲン・ポアズイユの式を使って空隙 (細孔) のサイズが求められる。<sup>7)</sup>

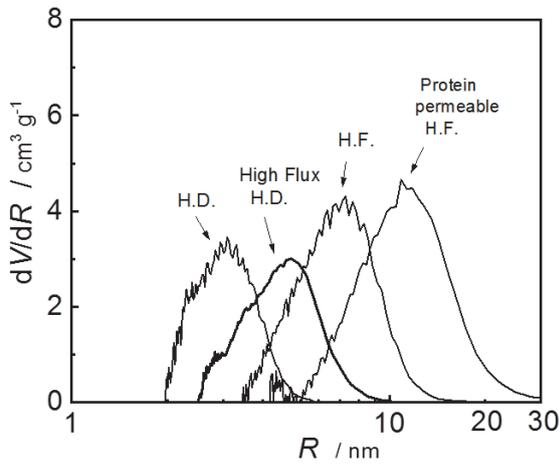
$$J_v = \frac{N \pi R_{\text{water}}^4}{8 \delta t_w \eta} \Delta P \quad (7)$$

$$\varepsilon = N \pi R_{\text{water}}^2 t_w \quad (8)$$

ここで、 $J_v$  は水の流量、 $R_{\text{water}}$  は平均細孔半径、 $N$  は細孔数、 $\varepsilon$  は空隙率、 $\Delta P$  は圧力損失、 $\delta$  は膜厚、 $t_w$  は曲路率、 $\eta$  は水の粘度である。 $\Delta P$  における  $J_v$  を実験的に求め、別途  $\varepsilon$  と  $\delta$  を測定し、かつ  $t_w$  として一般的な  $1.5$  を仮定すれば、 $R_{\text{water}}$  と  $N$  を算出することができる。



**Fig.10** DSC traces of Poly(methyl methacrylate) (PMMA) hydrogel hollow-fibre membranes for typical artificial kidneys for hemodialysis (HD), high flux hemodialysis (high flux HD), hemofiltration (HF), and protein-permeable hemofiltration (protein-permeable HF).



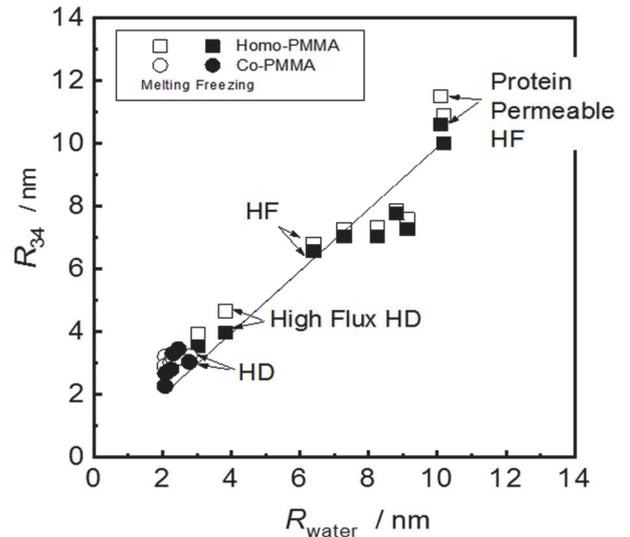
**Fig.11** Pore size distribution curves calculated from the melting curves of pore water in PMMA hydrogel hollow-fibre membranes, as shown in Fig. 10.

一方、透水性から求めた平均半径は、円筒状細孔の場合、3次と4次の幾何平均、 $R_{34} = [(R_3 R_4)^{1/2}]$  となることが証明されている。<sup>30)</sup> ここで、 $R_3$ と $R_4$ は、以下の(9)式で $i=3$ あるいは4として、細孔径分布から算出される細孔数 $n$ の分布曲線 $dn/dR$ から算出されるものである。

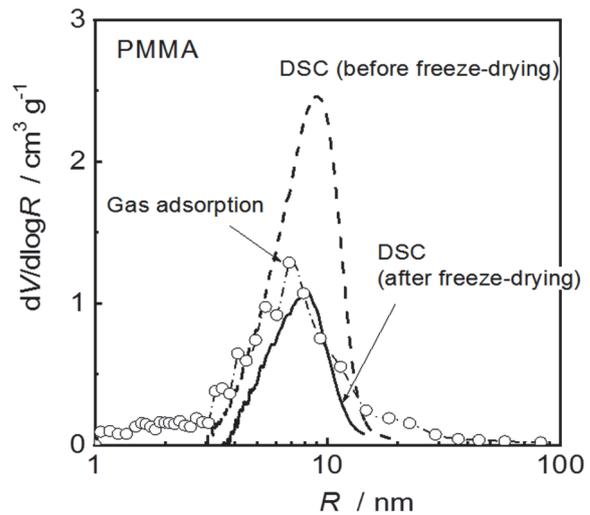
$$R_i = \int_0^\infty R_i (dn/dR) dR / \int_0^\infty R_{i-1} (dn/dR) dR \quad (9)$$

式中の $dn/dR$ は、円筒状細孔を仮定すれば、 $dV/dR$ から算出できる。そこで、**Fig.11**に対して(9)式を使って $R_{34}$ を算出し、別途、透水性から(7)式と(8)式により求めた $R_{water}$ と比較した。その結果を**Fig.12**に示す。両者の平均細孔径は、それを求める理論的な背景は熱力学と流体力学と全く異なっているにもかかわらず、よく一致することがわかる。これにより両手法の妥当性が検証されたことになる。

ところで、電子顕微鏡観察や窒素ガス吸着法では、高真空下で測定するため、高分子系の多孔材料の場合には空隙が破壊され、正確にサイズを求めることはできないことが多い。これは、乾燥過程で水の状態を経ることにより、その表面張力の影響で細孔が破壊されてしまうからである。



**Fig.12** Comparison of peak radii,  $R_{pm}$  and  $R_{pf}$ , of the pore size distribution curves calculated from the freezing exotherms and the melting endotherms of pore water in the PMMA hydrogel-hollow-fibre membranes, respectively. Open circles represent homo-PMMA that were composed of pure methacrylate monomer units of isotactic and syndiotactic PMMA. Closed circles represent co-PMMA that were composed of isotactic PMMA and syndiotactic PMMA copolymerized with sodium-p-styrene sulfonate.



**Fig.13** Comparison of the pore size distribution of the PMMA membranes calculated from the melting curves of pore water before (solid curve) and after (chain curve) freeze-drying with the pore size distribution determined using nitrogen gas desorption (closed circles).

そのため、含水高分子を乾燥する場合、ダメージが少ないと考えられている、氷の状態では昇華させる凍結乾燥法が使われている。実際、凍結乾燥したPMMA中空糸膜の断面についてTEM観察してみると、多数の微細孔が存在することが確認されており、低融点水が細孔水に帰属することの妥当性が裏付けられている。ただし、凍結乾燥においてダメージの有無は常に問題になる。一例を**Fig.13**に示す。<sup>17)</sup> これはPMMA中空糸膜を凍結乾燥してから窒素ガス吸着測定した結果と、凍結乾燥後に再び純水に浸漬してからDSC測定を行い、凍結乾燥前後での空隙サイズの分布変化を調べたものである。このように凍結乾燥後ではDSC

法と窒素ガス吸着法はよく一致するものの、凍結乾燥前と比較すると、空隙体積に対応するピーク面積は減少しており、凍結乾燥しても空隙構造が破壊されていることがわかる。含水高分子では凍結乾燥しても構造が破壊される場合があり、含水状態のままでも構造評価できる DSC 法は他手法にない利点を有していると言える。

上記の解析手法は人工腎臓の製造時における工程パラメータの最適化などに活用され、これにより、それまでの熟練工の勘に頼るものづくりから、分析評価に基づくものづくりに切り換えることが可能となった。本手法は、無機系多孔材料の他に、有機高分子系多孔材料のセルローストリアセテート、ポリスルホン、ポリアクリロニトリル、高分子電解質のナフィオンにも適用されている。<sup>17,31,32)</sup>

#### 4. 温度変調 DSC による結晶性高分子の中間相の定量

結晶性高分子では、非晶構造が高次加工品の物性に大きく影響することがあり、その解析は工業的に重要である。しかし、結晶に比べて非晶構造を調べる手段は限られており、それゆえ非晶状態を測定できる温度変調 DSC が重要な役割を担っている。温度変調 DSC は、温度を小刻みに上げ下げしながらヒートフローを測定する手法で、ヒートフローの振幅が熱容量に関係することから、ガラス転移を高感度で検出可能という特徴を有している。DSC では延伸フィルムや延伸繊維のガラス転移の検出は困難であるが、温度変調 DSC を使うとガラス転移温度  $T_g$  を容易に検出できる。<sup>33-35)</sup>

結晶性高分子には、結晶と可動非晶 (mobile amorphous) の他に、その中間状態が存在する場合がある。Wunderlich らは、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリブチレンテレフタレート、ポリオキシメチレン (POM)、ポリエーテルエーテルケトン、ポリフェニレンスルフィド、ナイロンなどの、ベンゼン環や水素結合を有する高分子には、結晶と完全非晶の他に剛直非晶 (Rigid amorphous) が存在することを明らかにした。フィルムや繊維の物性は必ずしも結晶化度だけでは説明できず、剛直非晶を考慮する必要がある、その定量には温度変調 DSC 法が適している。一方、ポリエチレンやポリプロピレンなどのオレフィン系高分子では、コンフォメーションが乱れた結晶、すなわち Condis (Conformational Disorder) 結晶が存在することが知られており、<sup>1)</sup> その定量にも温度変調 DSC 法を活用することができる。

以下では、ナイロン6繊維についての温度変調DSCの適用例を述べる。<sup>36)</sup> Fig.14に結晶化度の異なるナイロン6樹脂について、非晶量と結晶量、すなわちガラス転移温度 $T_g$ 前後での熱容量差 ( $\Delta C_p$ ) と、融解熱量 ( $\Delta H_m$ ) と冷結晶化熱量 ( $\Delta H_c$ ) の差 (昇温時の結晶化熱量を補正) の関係を示す。完全結晶を仮定した場合の $\Delta H_m$  ( $26.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) と完全非晶を仮定した場合の $\Delta C_p$  ( $53.7 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) とを結ぶ直線 (結晶と非晶の二相モデル) から実測結果は大きく逸脱している。この逸脱した分が、剛直非晶量に相当する。

温度変調DSCの疑似等温法で求めた、4倍延伸したナイロン6繊維の熱容量をFig.15に示す。ここで、黒塗り丸印は実測値、一点鎖線はATHAS Databankから引用した完全結晶あるいは完全非晶の熱容量、実線は $T_g$ 付近のATHAS Databankの熱容量に対して、実測結果が最も近くなるように可動非晶量 ( $X_{ma}$ ) を最小二乗法により求めた結果 (17.9%) である。

一方、DSCの $\Delta H_m - \Delta H_c$ から求めた結晶化度 ( $X_c$ ) は28.1%であり、二相モデルを仮定し、 $X_{ma} = 71.9\%$ のときの熱容量 (ATHAS Databankに基づく計算値) を図中に細実

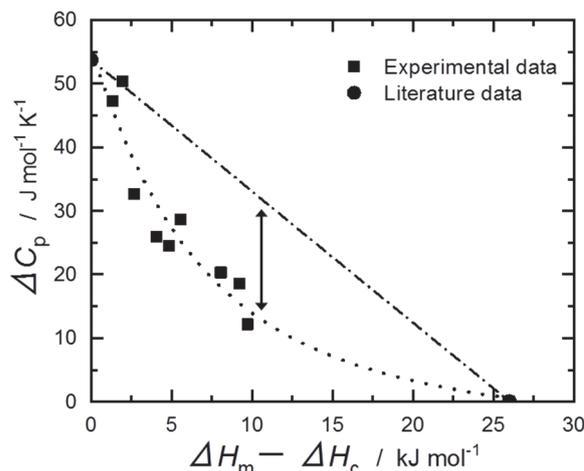


Fig.14 Comparison of the heat capacity change in the glass transition ( $\Delta C_p$ ) and the difference between the enthalpy change in fusion and cold crystallization ( $\Delta H_m - \Delta H_c$ ) for Nylon 6 resin.

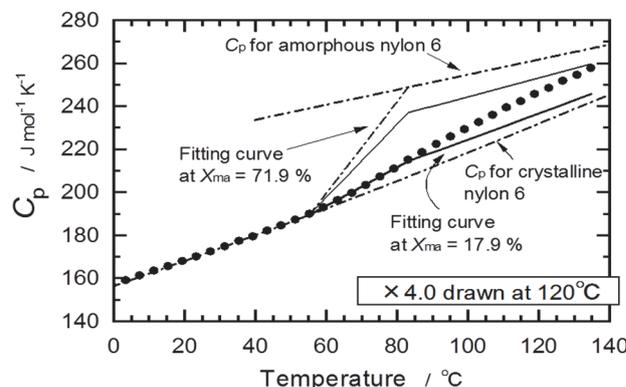


Fig.15 Heat capacity of Nylon 6 fibre yarn obtained from TMDSC (temperature-modulated DSC) under quasi-isothermal conditions.

線で示しているが、明らかに実測値から逸脱している。したがって、この差の54.0% (= 71.9 - 17.9) が剛直非晶量となる。なお、90 °C以上で実測結果と最小二乗法の結果(実線)に差異が生じるが、これは剛直非晶のブロードな $T_g$ の存在、すなわち加熱とともに剛直非晶の凍結が解除され、主鎖の並進運動性が高くなっている可能性が考えられる。因みに、剛直非晶の $T_g$ は高分子によって異なり、① 通常の $T_g$ が広幅化、② 融点以下に存在 (PET)、③ 融点付近 (POM)、④ 融点以上に存在する場合等が報告されている。<sup>1)</sup>

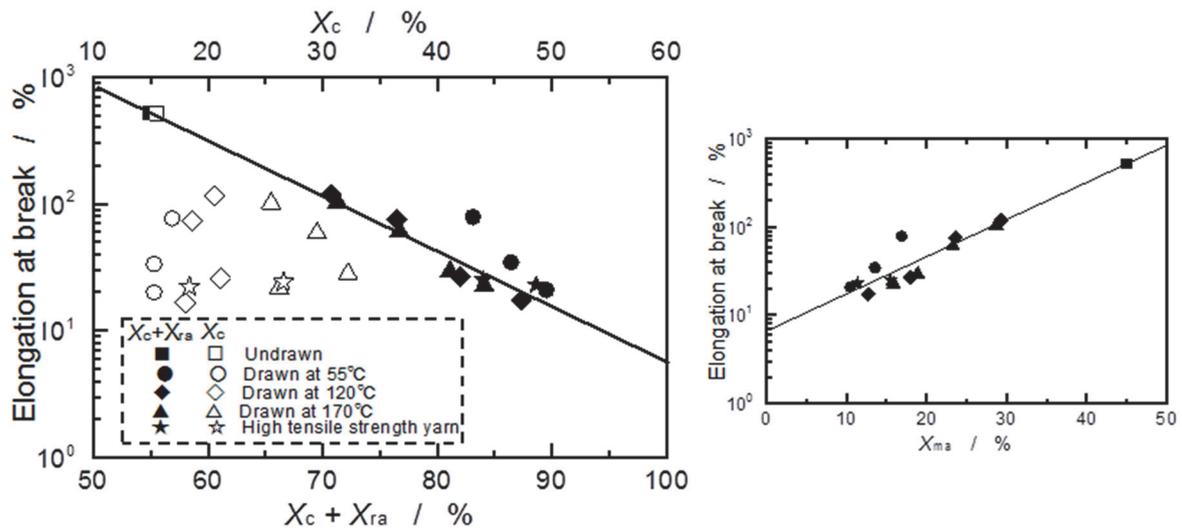
剛直非晶量( $X_{ra}$ )は、より簡便的には下式によって求められる。

$$X_{ma} = 100 \times \Delta C_p(T_g) / \Delta C_p^{100} \quad (10)$$

$$X_c = 100 \times (\Delta H_m - \Delta H_c) / \Delta H_m^{100} \quad (11)$$

$$X_{ra} = 100 - X_c - X_{ma} \quad (12)$$

ここで、 $\Delta C_p^{100}$ と $\Delta H_m^{100}$ は、それぞれ完全非晶の $\Delta C_p$ と完全結晶の $\Delta H_m$ であり、何れもWunderlichらがATHAS Databankに纏めている。<sup>37,38)</sup> 上式からわかるように、可動非晶は、 $T_g$ 以上で過冷却液体状態になる非晶に相当するのに対して、



**Fig.16** Relationship between the elongation at break and the amount of crystallinity ( $X_c$ ) and that of rigid amorphous ( $X_{ra}$ ) and that of mobile amorphous ( $X_{ma}$ ).

剛直非晶は、 $T_g$ 以上でも結晶と同じ熱容量を示し、主鎖の並進運動が凍結している非晶に相当する。

実は、Wunderlichらは、剛直非晶の存在を明らかにしたが、その役割や物性については述べていない。そこで、著者らは、ナイロン6繊維について、物性との関係について確認した。その結果の一部をFig.16に示す。<sup>34,39,40</sup> Fig.16は、破断伸度と、結晶化度および剛直成分総量 (=結晶化度+剛直非晶量)、そして可動非晶との関係を示したものである。破断伸度は、結晶化度と全く相関が見られないのに対して、剛直成分総量や可動非晶量とは良い相関関係が認められる。すなわち、剛直成分総量が増加するほど、可動非晶は減少するため、破断伸度は低下する。さらに、破断伸度以外に、剛直成分総量とは、引張強度、弾性率と相関することがわかっており、剛直非晶が‘結晶’類似の役割を果たしていることが明らかになっている。一方、剛直非晶の密度は、非晶とほぼ同じ程度であり、密度的には‘非晶’類似の役割を果たしている。最近では、剛直非晶が存在する高分子の研究技術開発には、温度変調DSCを用いた剛直非晶の定量が欠かせない状況となっている。

### 5. おわりに

本稿では、企業における高分子の研究開発で活用されている熱分析事例について、主にDSC法を中心に紹介した。熱分析は、バルクな分析手法ではあるが、解析法を工夫すれば、ナノメートルオーダーの情報を引き出すこともでき、研究開発現場でのトラブル解析に役立つ情報を与えてくれる。この他、製造現場では、加熱時の気体発生に伴うトラブルが多く発生しており、その原因究明には加熱時気体発生分析法が活用されている。物性向上のための本質原因究明には、分光分析とともに熱分析は必須の手法となっており、FSCや他手法とのハイフネーティッドテクニックの進展も含めて、今後の熱分析の発展を期待している。

### 謝 辞

本研究の遂行にあたり多大なるご指導とご助言を賜った故十時稔氏、故本村欣士教授、故 Bernard Wunderlich 教授、さらに共同研究者である細見博之氏、古島圭智氏に心から深謝します。

### 文 献

- 1) B. Wunderlich, "Thermal Analysis of Polymeric materials", Springer (2005).
- 2) M. Todoki, SEN-I GAKKAISHI **65**, 347-355 (2009).
- 3) 十時稔(神戸博太郎,小沢丈夫編),"新版 熱分析", P.171, 講談社 (1992).
- 4) 十時稔 (高分子学会編),"新高分子実験学 8 高分子の物性", p.45, 共立出版 (1997).
- 5) Y. Furushima, M. Nakada, M. Murakami, T. Yamane, A. Toda, and Christoph Schick, *Macromolecules* **48**, 8831-8837 (2015).
- 6) Y. Furushima, M. Nakada, H. Takahashi, and K. Ishikiriyama, *Polymer* **55**, 3075-3081 (2014).
- 7) K. Ishikiriyama, M. Todoki, T. Kobayashi, and H. Tanzawa, *J. Colloid Interface Sci.* **173**, 419-428 (1995).
- 8) A. Yamada-Nosaka, K. Ishikiriyama, M. Todoki, and H. Tanzawa, *J. Appl. Polym. Sci.* **39**, 2443-2452 (1990).
- 9) K. Ishikiriyama and M. Todoki, *J. Polym. Sci. Part B Polymer Phys.* **33**, 791-800 (1995).
- 10) K. Ishikiriyama and M. Todoki, *Thermochimica Acta* **256**, 213-226 (1995).
- 11) K. Ishikiriyama and M. Todoki, *J. Colloid Interface Sci.* **171**, 103-111 (1995).白抜き丸は本稿で追加計算した結果.
- 12) M. Brun, A. Lallemand, J. F. Quinson, and C. Eyraud, *Thermochim. Acta* **21**, 59-88 (1977).
- 13) Y. P. Handa, M. Zakrzewski, and C. Fairbridge, *J. Phys. Chem.* **96**, 8594-8599 (1992).
- 14) W. Drost-Hansen, *Ind. Eng. Chem.* **61**, 10-47 (1969).
- 15) A. A. Antoniou, *J. Phys. Chem.* **68**, 2754-2763 (1964).
- 16) G. G. Litvan, *Can. J. Chem.* **44**, 2617-2622 (1966).
- 17) K. Ishikiriyama, A. Sakamoto, M. Todoki, T. Tayama, K. Tanaka, and T. Kabayashi, *Thermochimica Acta* **267**, 169-180 (1995).
- 18) F. M. Etzler and D.M. Fagundus, *J. Colloid Interface Sci.* **115**, 513-519 (1987).
- 19) M. Volmer, in "Kinetek der Phasenbildung", Theodor Steinkoff, Dresden und Leipzig p.181 (1939).
- 20) R. G. Dorsch, and B. Boyd, NACA TN2534 (1951).
- 21) S. Deodhar, and P. Lunner, in "Water in Polymer", ACS Symp. Ser. No.127, S P Rowland, Ed, p.273. Am. Chem. Soc., Washington DC (1980).
- 22) L. Dufour, and R. Defay, in "Thermophysical Properties of Matter 6", IFI/ Plenum, New York (1970).

- 23) L. G. Homshaw, *J. Colloid Interface Sci.* **84**, 141-148 (1981).
- 24) E. Hesstvedt, *Norv. Geotech Inst. Pub.* **56**, 7-18 (1964).
- 25) W. M. Ketcham and P. V. Hobbs, *Phil. Mag.* **19**, 1161-& (1969).
- 26) S. C. Hardy, *Phil. Mag.* **35**, 471-484 (1977).
- 27) M. Brun, A. Lallemand, J. F. Quinson, and C. Eyraud, *Themochimica Acta* **21**, 59-88 (1977).
- 28) A. Skapski, R. Billups, and A. Rooney, *J. Chem. Phys.* **26**, 1350-1351 (1957).
- 29) K. Ishikiriyama, M. Todoki, and K. Motomura, *J. Colloid Interface Sci.* **171**, 92-102 (1995).
- 30) K. Kamide, S. Manabe, and T. Matsui, *Koubunshi Ronbunshyu* **34**, 299-307 (1977).
- 31) 今石有紀子, 坂本厚, 石切山一彦, 十時稔, 第 34 回熱測定討論会 260-261 (1998).
- 32) 石切山一彦, 今石有紀子, 高橋義和, 片桐元, 第 38 回熱測定討論会 38-39 (2002).
- 33) K. Ishikiriyama, *SEN-I GAKKAISHI* **65**, 428-432 (2009).
- 34) K. Ishikiriyama, *Polyfile* **48**, 16-20 (2011).
- 35) K. Ishikiriyama, *Journal of the Society of Rubber Science and Technology, Japan* **90**, 557-564 (2017).
- 36) 細見博之, 細井俊己, 石切山一彦, 十時稔, 第 52 回高分子討論会予稿集, 1701-1702 (2003).
- 37) <https://materials.springer.com/>
- 38) J. Pionteck and M. Pyda “Polymer Solids and Polymer Melts”, Part2, SPRINGER-VERLAG, Heidelberg (2014).
- 39) 細見博之, 細井俊己, 石切山一彦, 十時稔, 第 39 回熱測定討論会予稿集, 54-55 (2003).
- 40) 細見博之, 細井俊己, 石切山一彦, 十時稔, 第 53 回高分子討論会予稿集, 3202-3203 (2004).



石切山 一彦  
 Kazuhiko Ishikiriyama  
 E-mail: kazuhiko\_ishikiriyama@trc.toray.co.jp