

解 説

高分子の熱容量

石切山 一彦

株式会社 東レリサーチセンター

(受取日：2021年2月2日，受理日：2021年6月7日)

Heat Capacity of Polymers

Kazuhiko Ishikiriyama

Toray Research Center, Inc.

(Received Feb. 2, 2021; Accepted June 7, 2021)

The analysis procedure of heat capacity for polymers using DSC, as well as crucial tips for the measurement procedure and the advantages of analyzing DSC traces using heat capacity, are summarized. Heat capacities of polymers can be calculated based on group vibrations and skeletal vibrations linked to the Tarasov function, which has been established by B. Wunderlich et al. as the ATHAS (Advanced Thermal Analysis System) scheme. The ATHAS data bank contains equilibrium information on heat capacities and transition parameters for over 200 polymers and polymer-related materials. The ATHAS schemes for polydioxanone, polytetrafluoroethylene, and polyethylene terephthalate are described. The method for accurately determining the crystallinity of polymer is explained on the basis of the ATHAS data bank. The availability of heat capacity proved to be of great importance for the analysis of metastable states such as rigid amorphous and conformational disordered crystal states of polymers.

Keywords: heat capacity, temperature modulated DSC, cell asymmetry correction, baseline correction, skeletal vibration, group vibration, ATHAS data bank

1. はじめに

高分子材料の製造工程や高次加工時には、加熱・冷却のプロセスを伴うことから、その構造解析において、X線回折 (XRD) やラマン分光とともに、示差走査熱量計 (DSC) は重要な役割を担っている。DSCにより、ガラス転移温度 (T_g)、融解温度 (T_m)、融解エンタルピー (ΔH_m) が求められ、さらに結晶 100% の融解熱量 (ΔH_m^0) を用いれば、式(1)から試料の結晶化度 (X_c) を算出することができる。繊維やフィルムの試料では、分子配向の影響により XRD で X_c を求めるのは難しいので、DSC による情報が物性解明の手がかりとなる。

高次加工品では、結晶の他に非晶の構造が高分子物性に関係する。結晶に比べて非晶構造を調べる手段は限られており、そのため非晶状態を評価できる温度変調 DSC (TM-DSC: Temperature Modulated DSC) は貴重な手法となっている。TMDSC 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し、その振幅から熱容量が得られることから、ガラス転移を高感度で検出できる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、TMDSC を使うとガラス転移を容易に検出でき、^{1,2)} T_g での熱容量差 (ΔC_p) を測定すれば、完全非晶の T_g での熱容量差 (ΔC_p^0) を用いて、式(2)から可動非晶量 (X_{ma}) を、式(3)から中間相である剛直非晶の存在量 (X_{ra}) を求めることができる。

$$X_c = 100 \times (\Delta H_m - \Delta H_{cc}) / \Delta H_m^0 \quad (1)$$

$$X_{ma} = 100 \times \Delta C_p / \Delta C_p^0 \quad (2)$$

$$X_{ra} = 100 - X_c - X_{ma} \quad (3)$$

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、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。結晶化度と剛直非晶量の総和は力学物性と相関しており、^{1,2)} それらの定量は高分子の物性解明上、欠かせない。

このように DSC は高分子の解析に活用されているが、そもそも高分子は分子量分布を有しており、結晶サイズも分布していることから、相転移の温度範囲が幅広く、相転移の熱量や結晶化度を求めるのが難しい。DSC の縦軸はヒートフローという相対的な値であり、参照セルと試料セルの非対称性や汚れ、あるいはその温度依存性の違いによりベースラインが傾斜したり、思わぬ理由により変動する場合があるからである。そのため、定量的な議論をする場合には、ヒートフローではなく、熱容量の標準物質で校正した、高分子の繰り返し単位基準の熱容量で解析するのが望ましい。以下では DSC による高分子の熱容量の測定・解析方法、具体的な適用事例について述べる。

2. DSCによる高分子の熱容量の測定方法

DSCを使って熱容量を求めるには、Fig.1に示す通り、① 試料、② 標準物質 ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 等)、③ 空容器について、等温→昇温→等温の温度プロファイルで測定を行えばよい。温度 T における試料の定圧熱容量 ($C_p(T)$) は次式から求められる。³⁻⁵⁾

$$C_p(T) = \frac{C_p^c(T)(D_S(T) - D_R(T))/m_S}{(D_C(T) - D_R(T))/m_C} \quad (4)$$

ここで、 m_S と m_C は、それぞれ試料と標準物質の重量、 $C_p^c(T)$ は標準物質の比熱容量、 $D_S(T)$ 、 $D_C(T)$ 、 $D_R(T)$ は、Fig.1に示す通り、DSCのベースラインからの①~③の各変位である。この変位が大きくなり、かつ秤量の有効数字の桁数を確保するために試料量は多めとし、ウルトラマイクロ天秤等を使って秤量した上でDSC測定するのがよい。

参照セルに空容器を置くときには、参照セルと試料セルのサンプルパン（以下、パン）の重量は一致させておく。数十個のパンの底部とその蓋の重量を測り、それぞれ重量ごとに分類しておく、その組み合わせにより0.1 mg単位で蓋を含めたパンの重量を両セルで一致させることができる。なお、パンの重量を一致させても、両セルの非対称性により、③の昇温時に吸熱方向あるいは発熱方向にわずかにヒートフローが変動するので、式(4)による補正は必要となる。

両セルにセットしたパンの重量を一致させることが難しい場合には、近似的な方法になるが、パンの材質による熱容量の温度依存性を考慮して以下の式で補正する。⁶⁾

$$C_p(T) = \frac{K(T)(D_S(T) - D_R(T)) + (W_R - W_S) C_p^{\text{pan}}(T)}{m_S} \quad (5)$$

$$K(T) = \frac{m_C C_p^c(T) - (W_R - W_C) C_p^{\text{pan}}(T)}{D_C(T) - D_R(T)} \quad (6)$$

ここで、 $C_p^{\text{pan}}(T)$ はパン（例えばアルミニウム）の比熱容量の文献値、 W_S 、 W_C 、 W_R は、それぞれ試料、標準物質、空容器の測定時に使用したパンの重量、 $K(T)$ は補正係数である。パンの重量を揃えて $W_S = W_C = W_R$ の条件で測定するときには、(5)式は(4)式に一致する。試料セルと参照セルが完全に同一であれば、 $D_R(T)$ は零になるが、実際にはセルの非対称性により $D_R(T)$ が生じる。

さらに、TMDSCの疑似等温法により熱容量を測定できる。疑似等温法とは、時間平均をすると等温であるが、温度を小刻みに変調させ、定常状態に達してから、変調されたヒートフローの振幅を測定する手法である。疑似等温法では、次式により熱容量が得られる。^{7,8)}

$$|m_S C_p(T) + (W_S - W_R) C_p^{\text{pan}}(T) \pm \Delta C_{\text{cell}}(T)| = K_C(T) \frac{A_{\text{HF}}^S}{A_T \omega} \quad (7)$$

$$|m_C C_p^c(T) + (W_C - W_R) C_p^{\text{pan}}(T) \pm \Delta C_{\text{cell}}(T)| = K_C(T) \frac{A_{\text{HF}}^C}{A_T \omega} \quad (8)$$

$$|(W_S - W_R) C_p^{\text{pan}}(T) \pm \Delta C_{\text{cell}}(T)| = K_C(T) \frac{A_{\text{HF}}^R}{A_T \omega} \quad (9)$$

ここで、 A_{HF}^S 、 A_{HF}^C 、 A_{HF}^R は、それぞれ ① 試料、② 標準試料、③ 空容器（試料セル側には W_S のパンをセット）で測定したヒートフローの振幅、 $\Delta C_{\text{cell}}(T)$ はセルの非対称性に起因する熱容量差の絶対値、 $K_C(T)$ は補正係数、 A_T は温度変調の振幅、 ω は角周波数 ($2\pi/p$, p は周期) である。ただし、DSCではヒートフローに正負の符号があるので、式(4)や式

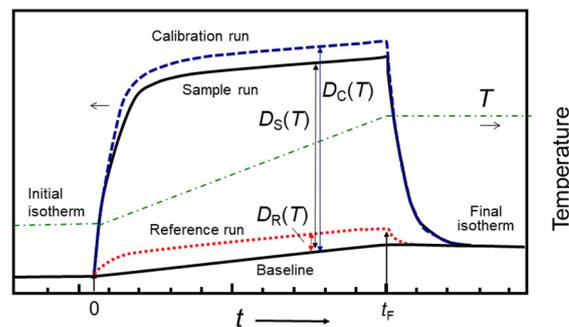


Fig.1 Heat capacity measurement of a sample (S) using DSC, plotted with both the calibration run (C) and a reference run (R) in order to eliminate asymmetry.

(6)のように空容器の結果を減算すれば熱容量が求められるが、TMDSCでは振幅強度に基づくため、式(9)の左辺の絶対値記号内の値が正か負かを位相により決定する必要が生じる。⁷⁾ 簡便な方法として、 $(W_S - W_R) > \Delta C_{\text{cell}}(T)/C_p^{\text{pan}}(T)$ の条件、例えば測定温度範囲で $\Delta C_{\text{cell}}(T)/C_p^{\text{pan}}(T) < 2 \text{ mg}$ であれば、 $W_R = W_S - 2 \text{ mg}$ (ただし、 $W_C = W_S$)のパンを使って測定すると、 $(W_S - W_R) C_p^{\text{pan}}(T) \pm \Delta C_{\text{cell}}(T) > 0$ が常に成立するので、⁸⁾ 式(7)~式(9)から次式が導き出される。

$$C_p(T) = K_C(T) (A_{\text{HF}}^S - A_{\text{HF}}^R) / (m_S A_T \omega) \quad (10)$$

$$K_C(T) = m_C C_p^c(T) A_T \omega / (A_{\text{HF}}^C - A_{\text{HF}}^R) \quad (11)$$

これにより疑似等温測定からセルの非対称性を考慮した $C_p(T)$ が得られる。 A_{HF}^R を考慮しないと、Fig.1の $D_R(T)$ を無視することになり、測定誤差は大きくなる。なお、上記の2 mg以内という条件は、市販のDSC装置では成立しているが、⁹⁾ 実際に使用するDSCで確認しておくのが望ましい。

DSCで熱容量を測定する場合には、昇温の温度範囲は狭い方がベースラインの変動が僅かであるため、測定の再現性や繰り返し性は向上する。⁶⁾ しかし、高分子では測定中に相転移によりベースラインが変動して再現性はよいものの、データの信頼性が低下することがある。⁸⁾ そのため、① 等温温度が相転移を含まないように温度分割せず、広い温度範囲で一気に昇温するか、あるいは② TMDSCの疑似等温法により測定するのが望ましい。

一方、極低温から液体窒素温度までの低温領域の熱容量は、DSCでは測定が困難であるので、断熱型熱量計で測定する。低温領域の熱容量は、高分子の骨格振動やグループ振動に関係しており、熱容量の解析に必須の情報となる。すなわち、高分子の熱容量は、低温領域は断熱型熱量計、高温領域はDSCや温度変調DSCを使って測定し、総合的に解析することになる。

3. 高分子固体の熱容量の解析方法

高分子固体の熱容量の解析手順は、ATHAS (Advanced Thermal Analysis System) 法として、B.Wunderlichらによって確立されている。その概要をFig.2に示す。^{3,10)} 実測では定圧熱容量 (C_p) が求められるが、解析には定積 (定容) 熱容量 (C_V) の方が、熱膨張等の考慮が不要で都合がよい。そこで、まず実測された C_p^{exp} から C_V^{exp} を近似的に計算で求める。次いで、グループ振動のスペクトルデータを用いて C_V^{group} を計算し、 C_V^{exp} から C_V^{group} を差し引くことによって、骨格振動による C_V^{skeletal} を求める。この C_V^{skeletal} に対して

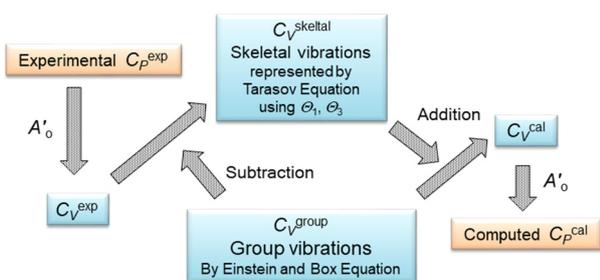


Fig.2 ATHAS scheme for the calculation of heat capacities of polymer solids, leading on the basis of experimental heat capacities over a limited temperature range to computed full range data. The method is based on fitting to approximate vibration spectra.

Tarasov関数近似によりデバイ温度を決定する。デバイ温度が決まれば、逆の手順により、Tarasov関数を使って $C_{V}^{skeletal}$ を計算し、それに C_{V}^{group} を加算することによって C_{V}^{cal} を求め、その変換によって、実測困難な温度領域を含めた C_{P}^{cal} が得られる。以下では、その詳細について述べる。

3.1 定積 (定容) 熱容量の算出³⁾

まず、 C_P から C_V を算出する。その変換式は、熱力学第1法則と第2法則から導かれる。

$$C_P - C_V = TV\alpha^2/\beta \quad (12)$$

ここで、 α は膨張率、 β は圧縮率、 V は体積である。ただし、高分子の α と β は目的とする温度範囲で実測されていることは少ないことから、以下の近似が必要になる。

高温でなければ、 α は C_P に比例し、 V/β は一定と近似できる。

$$C_P \approx C_V + AC_P^2T \quad (13)$$

一方、NernstとLindemannは次の経験式を得ている。

$$C_P = C_V + A_0C_P^2T/T_m \quad (14)$$

ここで、 T_m は融点、 A_0 は高分子では普遍定数で $5.1 \times 10^{-3} \text{ K mol J}^{-1}$ である。¹¹⁾ さらに式(14)を近似すると以下の式が得られる。^{12,13)}

$$C_P = C_V + 3RA_0' C_P T/T_m^0 \quad (15)$$

ここで、 R は気体定数、 A_0' は普遍定数で $3.9 \times 10^{-3} \text{ K mol J}^{-1}$ 、 T_m^0 は平衡融点である。平衡融点は、無限大サイズの結晶の融点に相当し、融点の結晶サイズ依存性を測定して外挿するか、あるいはHoffman-Weeksプロットにより求められる。 T_m^0 以下の温度では、 C_P と C_V の差は小さいので、式(15)を用いれば、 C_P^{exp} から C_V^{exp} を近似的に求めることができる。

3.2 グループ振動寄与による定積 (定容) 熱容量

次に高分子のグループ振動による C_V^{group} を算出する。そのためにまず、周波数 ν の調和振動子 1 molによる定積熱容量 $C_V^{Einstein}$ を次式で算出する。

$$C_V^{Einstein}/N_E R = E(\theta_E/T) \quad (16)$$

ここで、 N_E は振動子の数密度 (自由度の数)、 $\theta_E (= h\nu/k, h$: プランク定数、 k : ボルツマン定数)は特性温度(K)で波数(cm^{-1})に 1.4388 cm K を乗じた値、 $E(\theta/T)$ は次式で示す

Einstein関数である。

$$E(\theta/T) = (\theta/T)^2 e^{\theta/T} / (e^{\theta/T} - 1)^2 \quad (17)$$

一方、広い周波数範囲にわたってグループ振動が分布している場合には、次のBox分布によって近似できる。

$$C_V^{box}/N_B R = \frac{\theta_U}{(\theta_U - \theta_L)} \left[D_1\left(\frac{\theta_U}{T}\right) - \left(\frac{\theta_L}{\theta_U}\right) D_1\left(\frac{\theta_L}{T}\right) \right] \quad (18)$$

ここで、 N_B はBox分布の振動子の数密度、 $\theta_L (= h\nu_L/k)$ と $\theta_U (= h\nu_U/k)$ はBox分布の最低周波数 ν_L と最高周波数 ν_U に対する特性温度、 $D_1(\theta/T)$ は次式で示す1次のデバイ関数である。

$$D_1(\theta/T) = (T/\theta) \int_0^{\theta/T} \frac{(\theta/T)^2 e^{\theta/T}}{[e^{(\theta/T)} - 1]^2} d(\theta/T) \quad (19)$$

最終的に、グループ振動の寄与による C_V^{group} は、次式の通り、高分子の構造単位的全振動子に対する式(16)と式(18)の総和から求められる。

$$C_V^{group} = \sum C_V^{Einstein} + \sum C_V^{box} \quad (20)$$

したがって、高分子のグループ振動をEinstein関数とBox分布の二つの関数で近似することになる。このスペクトルは、実際の赤外スペクトルやラマンスペクトルに比べてかなり単純化されているが、高分子の熱容量の計算にはこの程度の近似で十分であることが経験的にわかっている。³⁾

後述のATHASデータベース^{3,14-17)}では、高分子の骨格構造を19種類に分類して特性温度(θ)と振動子の数密度(N)を整理し、それを用いて構築されている。一例として、高分子骨格に存在するメチレン(CH_2)鎖に関する θ と N をTable 1に示す。¹³⁾ これを使えばポリエチレンの C_V^{group} を計算できる。紙面の都合上、19種類の全てを掲載するのは難しいが、文献に一部記載されているので、参考にされたい。^{8,18-27)} 高分子の C_V^{group} を計算する際には類似構造を見つけて θ と N を求める。類似構造が見つからないときには、第一原理計算により基準振動を求めることになる。

高分子構造単位中の水素を除いた原子数 $\times 3$ (自由度)が、後述の骨格振動を含めた振動子の総数になるので、骨格振動とグループ振動を漏れなく考慮しているかを振動子の総数により確認する。

Table 1 Approximate frequency spectrum for CH_2 group vibrations such as polyethylene, polyoxymethylene, polymethyl methacrylate, and others. ¹⁰⁾

Vibration type		Frequency / K	Number of group vibrations
CH_2 as. stretch	θ_E	4148.1	1.00
CH_2 sym. stretch	θ_E	4097.7	1.00
CH_2 bend	θ_E	2074.7	1.00
CH_2 wag	θ_L, θ_U	1698.3 - 1976.6	0.65
CH_2 wag	θ_E	1976.6	0.35
CH_2 twist & rock	θ_L, θ_U	1689.6 - 1874.3	0.48
CH_2 twist & rock	θ_E	1874.3	0.52
C-C stretch	θ_L, θ_U	1377.6 - 1637.5	0.34
C-C stretch	θ_L, θ_U	1377.6 - 1525.4	0.35
C-C stretch	θ_E	1525.4	0.31
CH_2 rock & twist	θ_E	1494.1	0.04
CH_2 rock & twist	θ_L, θ_U	1038.0 - 1494.1	0.59
CH_2 rock & twist	θ_E	1079.1	0.37

3.3 骨格振動寄与による定積（定容）熱容量

実測した C_V から式(15)を使って求めた C_V^{exp} から C_V^{group} を差し引くことによって、骨格振動による C_V^{skeletal} が算出される。

$$C_V^{\text{skeletal}} = C_V^{\text{exp}} - C_V^{\text{group}} \quad (21)$$

一般に高分子の C_V^{skeletal} は次の Tarasov 関数で近似できることが知られている。^{13,24-27)}

$$\begin{aligned} C_V^{\text{skeletal}}/N_S R &= T(\theta_1/T, \theta_2/T, \theta_3/T) \\ &= D_1(\theta_1/T) - (\theta_2/\theta_1)[D_1(\theta_2/T) - D_2(\theta_2/T)] \\ &\quad - (\theta_3^2/(\theta_1\theta_2))[D_2(\theta_3/T) - D_3(\theta_3/T)] \end{aligned} \quad (22)$$

ここで、 N_S は骨格振動子の数、 D_1 は式(17)の1次のデバイ関数、 D_2 と D_3 は式(23)、式(24)で表される2次と3次のデバイ関数で、 θ_1 、 θ_2 、 θ_3 は各デバイ温度である。

$$D_2(\theta/T) = 2(T/\theta)^2 \int_0^{\theta/T} \frac{(\theta/T)^3 e^{\theta/T}}{[e^{(\theta/T)} - 1]^2} d(\theta/T) \quad (23)$$

$$D_3(\theta/T) = 3(T/\theta)^3 \int_0^{\theta/T} \frac{(\theta/T)^4 e^{\theta/T}}{[e^{(\theta/T)} - 1]^2} d(\theta/T) \quad (24)$$

通常の線状高分子では、 $\theta_2 = \theta_3$ と置けるので、Tarasov によって提案された次式により C_V^{skeletal} を近似することができる。^{13,24-27)}

$$C_V^{\text{skeletal}}/N_S R = D_1(\theta_1/T) - (\theta_3/\theta_1)[D_1(\theta_3/T) - D_3(\theta_3/T)] \quad (25)$$

すなわち、線状高分子の骨格振動は、分子内に関する1次のデバイ関数と、分子間に関する3次のデバイ関数を使って近似することができる。因みに1次～3次のデバイ関数は数値計算によって近似的に求められる。²⁸⁾

式(25)には θ_1 と θ_3 の未知数が二つある。 θ_3 は低温側 ($0 < T \leq \theta_3$) の熱容量から、 θ_1 は高温側 ($\theta_3 \leq T \leq \theta_1$) の熱容量から求めることができる。¹⁰⁾ さらに、以下の述べる最小自乗法により、同時に両者の最適値を決定できる。^{8,29)} すなわち、 θ_1 と θ_3 の値をそれぞれ変えて、式(24)から C_V^{skeletal} を算出し、次式で C_V^{cal} を求める。

$$C_V^{\text{cal}} = C_V^{\text{skeletal}} + C_V^{\text{group}} \quad (26)$$

そして、次式の平均二乗誤差(RMSE: Root Mean Square Error)を求め、その最小値から θ_1 と θ_3 を決定する。

$$\text{RMSE} = \sqrt{\frac{1}{n} \left(\sum_{i=1}^n \frac{C_V^{\text{cal}}(T_i) - C_V^{\text{exp}}(T_i)}{C_V^{\text{exp}}(T_i)} \right)^2} \times 100 \quad (27)$$

計算プログラムは FORTRAN,^{30,31)} C,²⁸⁾ Mathematica¹³⁾ で作成されており、ソースプログラムは文献に掲載されている。

効率的に θ_1 と θ_3 を算出する方法として、 θ_1 を 200~960 K で 40 K 刻み、 θ_3 を 10~200 K で 10 K 刻みで、 20×20 メッシュについて RMSE を求める方法が提案されている。^{8,29)} 著者は、以下の手順によって効率的に θ_1 と θ_3 の最適値を求めている。

- (a)ワイドスキャン： θ_1 を 200~1000 K で 20 K 刻み、 θ_3 を 10~200 K で 10 K 刻みの 40×20 メッシュで C_V^{skeletal} を算出し、RMSE が最小となる θ_1 と θ_3 を求める。
- (b)ミドルスキャン：(a)で得られた、 θ_1 と θ_3 に対して ± 10 K の範囲を 1 K 刻みの 20×20 メッシュで C_V^{skeletal} を算

出し、RMSE の最小となる θ_1 と θ_3 を求める。

- (c)ナローズキャン：(b)で得られた、 θ_1 と θ_3 に対して ± 2 K の範囲を 0.1 K 刻みの 20×20 メッシュで C_V^{skeletal} を算出し、RMSE の最小となる θ_1 と θ_3 を求める。

上記に基づく計算プログラムを当初 C++ で作成したが、データサイエンスとの連携を考慮して Python のクラスライブラリに移植している。

3.4 定圧熱容量の算出

θ_1 と θ_3 を決定できれば、式 (25) から C_V^{cal} が得られ、式 (15) 式から C_P^{cal} を計算できる。これにより実測が難しい高温まで固体の熱容量を計算によって求めることができる。そのため相転移の温度範囲が明確になり、次に述べる液体の熱容量と合わせて解析すると、最適なベースラインが見積もられ、高分子の結晶化度を正確に求めることができる。

4. 高分子液体の熱容量

液体状態では高分子は平衡状態にあるため、熱容量の測定の再現性はよい。高温の液体状態では、骨格振動は十分に励起されているため、グループ振動による熱容量には組成による加成性が成立する。その一例として、Fig.3 に脂肪族ナイロンの液体状態の熱容量の結果を示す。³²⁾ 全データに対して、最小二乗法によって得られた式を Fig.3 中に示し、その式による計算結果を細い線で示す。太い線は実測結果である。式中の N_C はメチレン (CH_2) 鎖の数、 N_N はアミド結合 (CONH) の数である。このように高分子の液体状態の熱容量には加成性が成立し、また温度依存性に対して直線関係が成立する。³⁾ 脂肪族ポリエステル、³³⁾ 脂肪族ポリオキサライド³⁴⁾ でも液体状態の熱容量の温度依存性には直線関係が認められ、組成による加成性が成立する。

なお、Fig.3 の縦軸は、高分子の繰り返しの構造単位の分子量当たりの熱容量 ($\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$) であることに留意されたい。高分子の分子量当たりの熱容量でも、重量当たりの熱容量でもない。高分子の構造単位基準の熱容量で比較することにより、組成による加成性を議論できる。

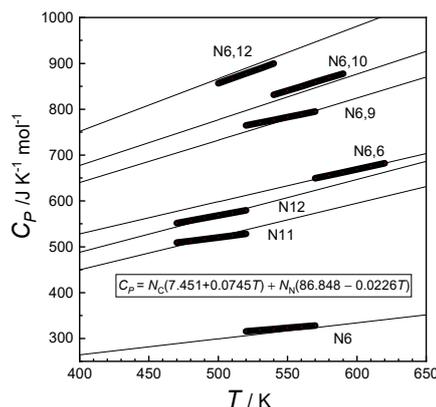


Fig.3 Heat capacities of liquid Nylon.³²⁾

5. ATHASデータバンク

B. Wunderlichらは、実測値と文献値を注意深く精査して、高分子固有の物性値を決定し、ATHASデータバンクとして登録している。^{3,14-17)} ATHASデータバンクには、完全非晶の T_g と ΔC_P 、完全結晶の T_m^0 と ΔH_m^0 、さらに θ_1 、 θ_3 、 N_S 、振動スペクトル、0.1~1000 Kに関する結晶と非晶の C_P^{cal} 、

H, S, G等が登録されている。登録分子は、高分子141, 高分子関連の低分子57の約200分子であり、高分子は、ポリオレフィン, アクリル, ポリエステル, ポリアミド, ポリオキサイド, ポリビニル, ポリアミノ酸, ポリイミド, イオウやハロゲン含有高分子, ポリシロキサン, ポリシラン等が登録されている。以下では、3種類の高分子に関するATHAS解析法の具体的な事例を紹介する

5.1 ポリジオキサノン

人工血管等の医療材料として実用されているポリジオキサノン (PDO, $[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{COO}]_n$) について、 Θ_1 と Θ_3 を前述のメッシュ状に変化させて C_p^{skeletal} のRMSEを計算した結果をFig.4に示す。この等高線図の最小値から、 $\Theta_1 = 478.7 \text{ K}$ と $\Theta_3 = 50.4 \text{ K}$ と決定できる。そのデバイ温度を使って、PDOの C_p^{skeletal} , C_p^{group} , C_p^{cal} , C_p^{cal} を計算した結果をFig.5に示す。⁸⁾ Fig.5には液体窒素急冷法による完全非晶物についての C_p の測定結果も示す。□印はDSC法, ●印はTMDSC法(疑似等温法, 温度振幅 1 K)の結果で、いずれも前述の方法によりセルの非対称性を補正している。TMDSC法で見られる264 K付近の C_p の増大はガラス転移, 290 Kでの C_p の低下は冷結晶化, 300 K付近の C_p の増大は不完全結晶物による部分融解と部分結晶化の進行による可逆成分寄与による。ここで、TMDSC法とDSC法の結果を比較すると、 T_g 以下, および平衡融点 T_m^0 (400 K) 以上の温度範囲では、両者の結果は $\pm 1.5 \%$ (RMSE) 以内で一致する。

また、断熱型熱量計によって測定されたLebedevの熱容量(○印)³³⁾と比較すると、 T_g 以下ではTMDSC法とDSC法の結果はLebedevの結果と一致する。しかし、 T_m^0 以上では断熱型熱量計の結果はTMDSC法とDSC法の結果よりも大きい。この差は、Lebedevの所有する断熱型熱量計において高温側で C_p が常に高めに観測されるという系統的誤差によるものと思われる。一方、 T_g 以上で、かつ冷結晶化温度以下の温度範囲では、TMDSC法よりもDSC法の結果の方が約17%大きい。これは、DSC法で C_p を測定する際に、295 Kの等温保持時に、冷結晶化が進行してベースラインが発熱側にシフトしたため、見掛上、 C_p を高め見積もったのが原因と考えられる。これに対して、TMDSCによる疑似等温法では、冷結晶化の影響を最小限の状態でも過冷却状態での C_p を測定できる。実際、① T_g 以下および T_m^0 以上の温度範囲ではDSC法とTMDSC法の結果は一致する、② ATHASデータベース³⁾によるポリオキシエチレン(POE, $[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_n$)とポリグリコール酸(PGL, $[\text{CH}_2\text{COO}]_n$)の液体状態の熱容量の和 (Fig.5破線) がTMDSC法の結果から計算される C_p^{liquid} (Fig.5実線) とほぼ一致する、ことからDSC法に比べてTMDSC法の方が、測定された C_p の誤差は小さいと判断される。さらに、TMDSCで得られた T_g 以上での過冷却液体状態の C_p と固体の C_p の各計算値から、PDO完全非晶物の T_g での熱容量差(ΔC_p^0)は $69.9 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ と決定される。この結果は、POEの $\Delta C_p^0 = 35.2 \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ とPGLの $\Delta C_p^0 = 31.8 \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ の合計値 ($67.0 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) に近いことからTMDSCの方が妥当な結果であると判断される。

種々の熱処理条件で溶融結晶化させたPDOについて、 $\Delta C_p(T_g)$ と融解熱量 (ΔH_m) を測定し、プロットした結果をFig.6に示す。両者は逆比例の直線関係になることから準安定な中間相は存在せず、PDOは結晶と非晶の二相モデルで説明できることがわかる (中間相が存在すればFig.6のプロットは下に凸の曲線形状になる¹⁰⁾)。Fig.6の直線の外挿値から結晶100%の融解熱量 (ΔH_m^0) として 14.4 kJ mol^{-1} が得られる。一方、POEとPGLの ΔH_m^0 は、 8.66 kJ mol^{-1} と 9.74 kJ mol^{-1} であるので、その合計から 18.4 kJ mol^{-1} が得られる。ただし、繰り返し単位による ΔH_m^0 の加成性は鎖長が短いときには必ずしも成立するとは限らない。そこで、PDOよりも

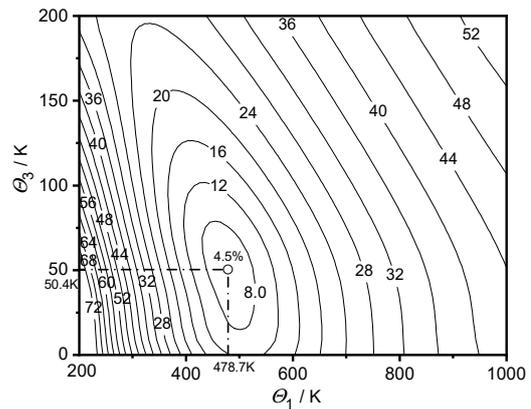


Fig.4 Contour map regarding RMS on the fitting of the experimental skeletal heat capacity for polydioxonone (PDO) to a Tarasov function with parameters Θ_1 and Θ_3 .⁸⁾

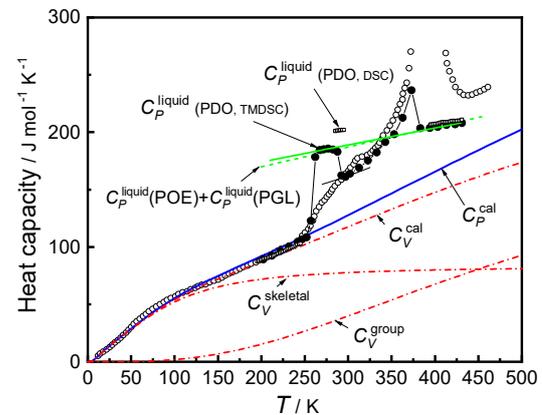


Fig.5 Heat capacities of polydioxonone (PDO). Open circles represent Lebedev's results from adiabatic calorimetry,³⁵⁾ closed circles are the TMDSC data, and open squares indicate the DSC results. Both TMDSC and DSC data represent averages from three or more runs.⁸⁾

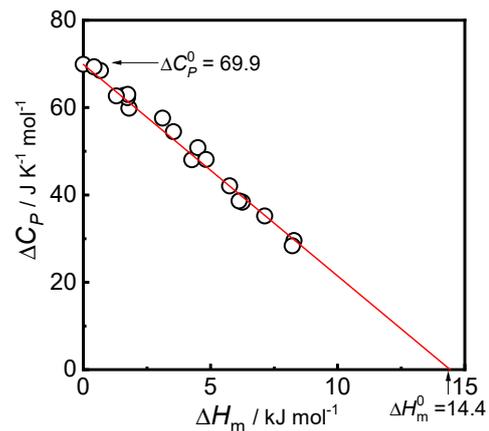


Fig.6 The relationship between ΔC_p and ΔH_m for PDO of different crystallinities.⁸⁾

鎖長の長い高分子で確認してみると、ポリバレロラクトン ($[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}]_n$)とポリオキシテトラメチレン ($[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_n$)の ΔH_m^0 は 18.8 kJ mol^{-1} と 14.4 kJ mol^{-1} であるので、その合計からメチレン鎖 $5 \times 4.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ を差し引くことによって、 12.7 kJ mol^{-1} が得られる。したがって、PDOの ΔH_m^0 の実測値(14.4 kJ mol^{-1})は、上述の 18.4 kJ mol^{-1} と 12.7 kJ mol^{-1} の間になることから、妥当な結果と考えられる。

ATHASデータバンクでは、このような精査を行って、データを取捨選択した上で信頼性の高い値のみを登録している。

C_p の温度依存性から、絶対零度での結晶のエンタルピー (H_0^c) を基準にすれば、Fig.7に示すように、エンタルピー H 、ギブス関数 G 、エントロピー S を算出できる。また絶対零度での完全非晶の残余エントロピー ΔS_0^a を $13.4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ と決定できる。この値は高分子のビーズあたり $2.7 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ に相当し、ポリエチレンの S_0^a ($3.0 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot \text{bead}^{-1}$) に近く、またPOE S_0^a (5.78) とPGLの S_0^a (7.54) の合計値 $13.32 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ とほぼ一致することから妥当な結果といえる。⁸⁾

5.2 ポリテトラフルオロエチレン

ポリテトラフルオロエチレン (PTFE, $[\text{CF}_2\text{CF}_2]_n$) の熱容量の実測値 (C_p^{exp}) と計算値 (C_p^{cal}) をFig.8に示す。³⁶⁾ C_p^{cal} の算出により、200 K~400 Kの幅広い温度範囲で相転移が生じていることがわかる。これは、結晶からConformation disorder結晶への固相-固相転移に帰属される。³⁾ 固相のため、ベースラインは湾曲した C_p^{cal} に相当し、これを使えば相転移の熱量を正確に見積もることができる。このようにベースラインが湾曲していると、DSCで相転移の開始と終了の温度を決めることは難しく、しかもDSCのベースラインを直線で引くことが多いことから、DSCにより相転移の熱量を正確に求めるのは難しい。熱容量による解析がいかに重要であるかがわかる。

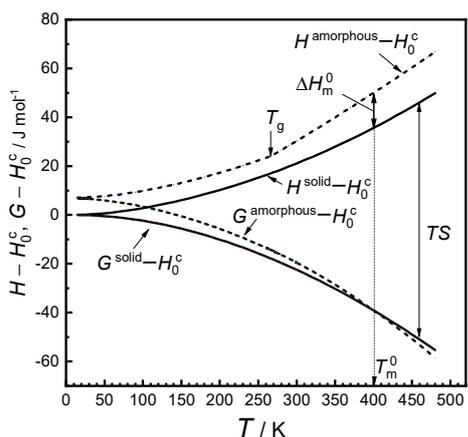


Fig.7 Recommended thermodynamic data for PDO.

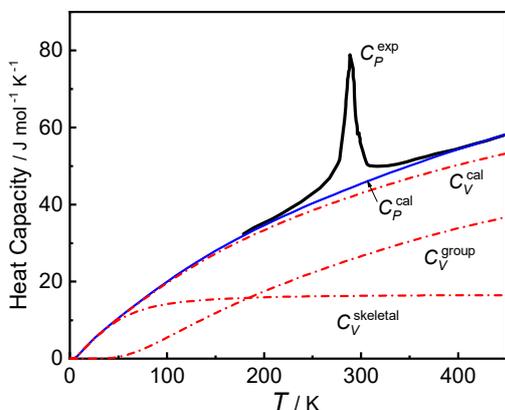


Fig.8 Comparison of measured and calculated heat capacities of crystalline polytetrafluoroethylene (PTFE).³⁶⁾

5.3 ポリエチレンテレフタレート

ATHASデータバンクに基づくポリエチレンテレフタレート (PET) の固体の熱容量 ($C_p^{\text{cal}}(\text{solid})$) と液体の熱容量 ($C_p^{\text{cal}}(\text{liquid})$), およびDSCとTMDSCによる低結晶性PETの実測値 (C_p^{exp}) をFig.9に示す。³⁷⁾ DSCの結果から、344 K付近にガラス転移、372 Kに冷結晶化ピーク、530 K (Fig.9の縮小図から決定) に融解ピークがみられる。 X_c は、式(1)にしたがって、 ΔH_m から ΔH_{cc} を差し引いた後、100%の結晶の融解熱量 ($\Delta H_m^0 = 26.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) で割れば求まるが、熱量計算のためのベースラインの決定はそれほど簡単ではない。Fig.9のIIIやIVのように直線を引くのをよく見かけるが、 ΔH_{cc} を小さめに(すなわち X_c を高めに) 見積もってしまう。例えば、IVのベースラインで ΔH_{cc} を求め、液体の熱容量を示すF点とH点を結んだベースラインで ΔH_m を計算すると、 X_c は27.3%となり、密度法に比べて数倍高い結果になる。DSCだけでは、冷結晶化の発熱は、440 K付近で終了しているように見えるが、温度E点までは C_p^{exp} がATHAS解析法による $C_p^{\text{cal}}(\text{solid})$ よりも低いことから、少なくともE点までは冷結晶化による発熱が継続していると判断される。したがって、冷結晶化の終了温度は440 K付近ではなく、490 K付近と考えられる。

そこでまず、冷結晶化の開始点について検討してみる。

4項で述べたように、高分子の液体状態の熱容量の温度依存性には直線近似が成立することから、過冷却液体状態であるガラス転移直後のA点と、液体状態である融解終了後のH点を直線で結んでベースライン(I)として熱量を算出して X_c を求めると、5.2%という結果が得られる。結晶と非晶の2相モデルが成立するのであれば、ガラス転移直後は、94.8% (= 100 - 5.2) が過冷却液体状態となり、B点が冷結晶化(ベースライン)の開始点になるはずである。しかし、① B点とH点を結んで X_c を求めると負の値になる、② PET中には結晶と非晶の他に剛直非晶が存在する、³⁾ ③ TMDSCによる T_g 後の C_p はA点近傍になる (Fig.9), 等の理由により、ベースラインの開始点はB点ではなく、A点が妥当であると判断される。

次に、冷結晶化の終点を液体状態の割合から求めてみる。まず、式(2)にしたがい、AD間の熱容量差をCA間の熱容量差で割ることによって、可動非晶量は44.3%と求められる。これは、A点での過冷却液体状態の割合に相当する。さらに式(3)から、剛直非晶量は、50.5% (= 100 - 5.2 - 44.3) と求められる。一方、AHの直線と C_p^{exp} の交点Gを求め、AGをベースラインとして ΔH_{cc} を求めてから ΔH_m^0 で割り、 X_c に換算すると、33.9%という結果が得られる。すなわち、A点からG点までに33.9%が結晶化していることになるので、G点での液体状態の割合は10.4% (= 44.3 - 33.9) となる。ただし、PETでは剛直非晶のガラス転移が融点以下に存在することから、³⁾ G点では剛直非晶も凍結が解除されて液体状態になっているはずである。したがって、剛直非晶量の50.5%を加算した、60.9%がG点での液体状態の割合になる。そこで、ATHASデータバンクの ($C_p^{\text{cal}}(\text{liquid}) - C_p^{\text{cal}}(\text{solid})$) に対する60.9%の熱容量の線と C_p^{exp} の交点から、冷結晶化の終点としてG'点が求められる。この点はG点に近い。次いで、AG'とG'Hのベースライン(II)から ΔH_{cc} と ΔH_m を求め、式(1)により X_c を算出すると、5.4%が得られる。再度、上記手順を繰り返しても、同一の結果が得られる。

ところで、A点からG'点までは、冷結晶化により、すなわち過冷却液体が結晶に相転移するため、液体状態の割合は低下する。一方、試料温度が剛直非晶の T_g 以上になると、剛直非晶の凍結が解除されて液体状態になるため、液体状態の割合が増加する。したがって、冷結晶化による液体状態の減少と、剛直非晶の凍結解除による増加が相殺されることになる。現時点では、PETの剛直非晶の T_g は不明 (た

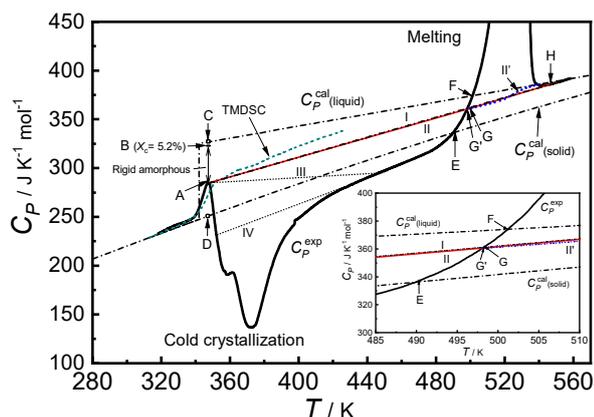


Fig.9 Comparison of measured and calculated heat capacities of polyethylene terephthalate (PET).³⁷⁾ (I) temporary baseline for calculation of crystallinity, (II) and (II') revised and correct baseline calculated from the amount of liquid state, (III) and (IV) incorrect baseline for calculation of heat of cold crystallization.

だし融点以下)であることから、液体状態の割合の温度依存性を求めて潜熱を含まない熱容量(ベースライン)を決めることは難しいが、少なくともG'点が冷結晶化の終点であることから、AG'のベースラインにより熱量を算出するのがベストな方法と言える。なお、Fig.9に示す通り、ガラス転移直後では、TMDSCから潜熱を含まない熱容量が求まることから、TMDSCによりベースラインを決定できるように思える。しかし、PDO (Fig.5)と同様に、POEでもTMDSCの疑似等温法で冷結晶化温度から融点の温度範囲において、不完全結晶物による部分融解と部分結晶化の進行による熱容量の増大が観測されており、^{38,39)} またPET (Fig.9)でも400 K以上でTMDSCの熱容量に異常な増大傾向がみられることから、TMDSCのみでベースラインを決めるのは難しい。

一方、融解領域については、G'Hのベースラインを使って積分することにより、液体状態の割合の温度依存性が求まり、ATHASデータバンクを使って、潜熱を含まないときの熱容量を算出できる。その結果をFig.9のII'に示す。このII'を使って融解熱量を算出し、冷結晶化についてAG'のベースラインで熱量を算出して、式(1)からXcを求めると、5.2%という結果が得られる。この結果は、Iの値と奇しくも一致する。したがって、結果的には、Iのベースラインを使って熱量を計算し、Xcを求めても問題は無いといえる。

このように熱容量の解析により、IIIやIVのベースラインは誤りであり、AHを結んだIのベースラインで熱量を計算するのがよいことがわかる。PET以外の高分子でも、ガラス転移と冷結晶化が重なってベースラインが決め難い場合に、ATHASデータバンクに基づく熱容量の解析によりベースラインを決定し、相転移熱量を求めることができた事例がある。DSCの解析で悩んだときには、熱容量に基づく解析が大いなるヒントを与えるに違いない。

6. おわりに

本稿では、高分子の熱容量の測定方法と解析の手順について紹介した。ATHAS データバンクを構築されたB.Wunderlich教授は、DSCのデータをあまり重視せず、定量的解析には熱容量で議論すべきとの意見を強く持たれていた。確かにDSCの解析で迷ったときには熱容量で考察することによって解決策が得られることが多い。データバンクには完全結晶と完全非晶の高分子固有の物性値が纏めら

れており、最近注目されているマテリアルズ・インフォマティクスにおいても貴重なデータを提供する。⁴⁰⁾ 今後、本稿で述べた解析手法が広く活用されることを期待している。

謝 辞

多大なるご指導とご助言を賜った故 Bernhard Wunderlich 教授と Marek Pyda 教授、ならびに貴重な機会を与えて頂いた故十時稔博士に心から深謝します。

文 献

- 1) K. Ishikiriyama, *SEN'I GAKKAISHI* **65** (11), 428-432 (2009).
- 2) K. Ishikiriyama, *NETSU SOKUTEI* **46** (4), 155-162 (2019).
- 3) B. Wunderlich: *Thermal Analysis of Polymeric Materials*, Springer (2005).
- 4) 吉田 博久, 古賀 信吉, 熱分析 第4版, 講談社 (2017).
- 5) 日本熱測定学会編, 熱量測定・熱分析ハンドブック, 丸善出版 (2020).
- 6) S. Katayama, K. Ishikiriyama, and M. Todoki, *NETSU SOKUTEI* **13** (1), 17-20 (1986).
- 7) K. Ishikiriyama and B. Wunderlich, *J. Thermal Analysis* **50**, 337-346 (1997).
- 8) K. Ishikiriyama, M. Pyda, G. Zhang, T. Forschner, J. Grebowicz, and B. Wunderlich, *J. Macromol. Sci.-Phys.* **B37**, 27-44 (1998).
- 9) A. Boller, I. Okazaki, K. Ishikiriyama, G. Zhang, and B. Wunderlich, *J. Thermal Analysis* **49**, 1081-1088 (1997).
- 10) B. Wunderlich, *Thermochim. Acta* **300**, 43-65 (1997).
- 11) J. Grebowicz and B. Wunderlich, *J. Thermal Anal.* **30**, 229-236 (1985).
- 12) R. Pan, M. Varma-Nair, and B. Wunderlich, *J. Thermal Anal.* **35**, 955-966 (1989).
- 13) M. Pyda, M. Bartkowiak, and B. Wunderlich, *J. Thermal Analysis and Calorimetry* **52**, 631-656 (1998).
- 14) B. Wunderlich, *Pure and Applied Chem.* **67**, 1919-1026 (1995).
- 15) M. Varma-Nair and B. Wunderlich, *J. Phys. Chem., Ref. Data* **20**, 349-404 (1991).
- 16) <https://materials.springer.com/>
- 17) J. Pionteck and M. Pyda, *Polymer Solids and Polymer Melts, Part2*, SPRINGER-VERLAG, Heidelberg (2014).
- 18) K. Loufakis and B. Wunderlich, *Polymer* **26**, 1875-1884 (1985).
- 19) H. S. Bu, W. Aycock, and B. Wunderlich, *Polymer* **28**, 1165-1176 (1987).
- 20) H. S. Bu, W. Aycock, S. Z. D. Cheng, and B. Wunderlich, *Polymer* **29**, 1485-1494 (1988).
- 21) A. Xenopoulos and B. Wunderlich, *Polymer* **31**, 1260-1268 (1990).
- 22) K. Roles and B. Wunderlich, *Biopolymers* **31**, 477-487 (1991).
- 23) Y. Jin and B. Wunderlich, *J. Phys. Chem.* **95**, 9000-9007 (1991).
- 24) M. Pyda, A. Boller, J. Grebowicz, H. Chuah, B. V. Lebedev, and B. Wunderlich, *J. Polymer Sci., Part B: Polymer Phys.* **36**, 2499-2511 (1998).
- 25) M. Pyda E. Nowak-Pyda, J. Mays, and B. Wunderlich, *J. Polymer Sci., Part B: Polymer Phys.* **42**, 4401-4411 (2004).
- 26) M. Pyda, R. C. Bopp, and B. Wunderlich, *J. Chemical Thermodynamics* **35**, 731-742 (2004).
- 27) M. Pyda, K. Van Durme, B. Wunderlich, and B. Van Mele, *J. Polymer Sci., Part B: Polymer Phys.* **43**, 2141-2153 (2005).
- 28) R. Pan, M. Varma-Nair, and B. Wunderlich, *J. Thermal Anal.* **36**, 145-169 (1990).

- 29) G. Zhang and B. Wunderlich, *J. Thermal Analysis* **47**, 899-911 (1996).
- 30) Yu. V. Cheban, S.-F. Lau, and B. Wunderlich, *Colloid Polymer Sci.* **260**, 9-19 (1982).
- 31) S. F. Lau and B. Wunderlich, *J. Thermal Anal.* **28**, 59-85 (1983).
- 32) A. Xenopoulos and B. Wunderlich, *J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed.* **28**, 2271-2290 (1990).
- 33) M. Varma-Nair, R. Pan, and B. Wunderlich, *J. Polymer Sci., Part B, Polymer Phys.* **29**, 1107-1115 (1991).
- 34) H. Suzuki and B. Wunderlich, *J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed.* **23**, 1671-1679 (1985).
- 35) B. V. Lebedev, T. A. Bykova, E. G. Kiparisova, B. G. Belen'kaya, and V. N. Filayova, *Vysokomol. Soed., Ser. A* **37**, 187-196 (1995).
- 36) S. F. Lau, H. Suzuki, and B. Wunderlich, *J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed.* **22**, 379-405 (1984).
- 37) K. Ishikiryama, unpublished data.
- 38) K. Ishikiryama and B. Wunderlich, *J. Polymer Sci., Part B, Polymer Phys.* **35**, 1877-1886 (1997).
- 39) K. Ishikiryama and B. Wunderlich, *Macromolecules* **30**, 4126-4131 (1997).
- 40) K. Ishikiryama, to be submitted.



石切山 一彦
 Kazuhiko Ishikiryama
 E-mail: kazuhiko.ishikiryama.s8@trc.toray