

【熱測定応用研究のページ】

工業用途の DSC 等温結晶化測定

鈴木 俊之

株式会社 パーキンエルマー ジャパン

Isothermal Crystallizations Technique for Industry by DSC

Toshiyuki Suzuki

PerkinElmer Japan Co., LTD

1. はじめに

熱分析の DSC は、10-20 K min⁻¹ 前後の等速昇降温や等温結晶化測定などの一般に用いられる方法に加え、温度変調 DSC、高速昇温 DSC、試料観察 DSC、DSC-ラマン分光同時測定など測定方法の応用から同時測定技法にいたるまで様々な応用方法が利用されている。

高分子の物性は構造特性、熱特性などに左右され、多くの分析技法を用いて特性解析が実施されている。工業用途の熱分析は製品化する過程の成形の金型温度などに反映させるなど、製品単価に影響するため、熱分析で得られる高分子の熱特性は企業にとって利益に直結する重要な情報である。さらに、成形された高分子の耐熱性は材料や製品の利用範囲を示すための重要な指標として製品の良否に影響する。ガラス転移温度、融解温度や結晶化温度と熱量、比熱容量などの熱特性を簡便にかつ精度よく得ることができる DSC は、企業にとって重要な技法であり、その測定も多岐に渡る。一般に実施される DSC の等速昇温や降温以外にも熔融試料を冷却、あるいは非晶試料を昇温して等温保持する等温結晶化測定¹⁾、連続的な変化を比熱成分や時間依存有無に分離する温度変調 DSC、転移速度を超える温度変化を用いた高速昇降温法など多くの DSC の応用法が報告されている。ここでは、高分子の工業用途の解析に有効活用するため、測定の手順の詳細について等温結晶化の測定事例とともに示す。

2. 試料と測定条件

DSC には、入力補償 DSC (DSC 8500, PerkinElmer Inc.) を使用した。試料はポリエチレンフタレート (PET) (Scientific Polymer Inc., CAT#138) を用い、ペレットをスライスし、3 mg (±1%) に調整した。準備したペレットは、熱履歴を考慮し、予め 300 °C で 5 min 保持した後、200 K min⁻¹ で冷却し、アルミニウム製容器内で平坦なディスク状にしてからクリンプして測定に用いた。窒素気流下で昇温速度を 50 K min⁻¹ とし、300 °C で 5 min 保持した後、300 °C から 200 K min⁻¹ で等温保持温度 (185 °C~227 °C) まで冷却した。等温保持時間を 30 min とし等温過程で観察される結晶化の完了を確認した。等温結晶化後に 200 K min⁻¹ で 25 °C まで冷却し、50 K min⁻¹ で 300 °C まで再昇温したときの熱挙動を観察した。再現性の確認のため、保持温度で同一試料 2 回と異なる試料 2 回を計 4 回以上測定

した結果を用いた。正確な保持温度を示す様、装置の温度校正を 2 K min⁻¹ の昇温で実施した。リファレンスには、アルミニウム製蓋の数を変更してサンプルと熱容量が近くなる様に調整した空容器を用い、降温から等温など温度プログラムが変わるときに観察される 12 s のヒートショックを小さくなる様、調整して使用した。

3. 結果

Fig.1 に 300 °C から 200 K min⁻¹ で冷却し、保持温度を 185 °C から 227 °C まで 1 °C 刻みで変更した場合の結晶化測定の結果を示す。等温保持の測定であるから、Fig.1 に示す様に横軸を時間で表示すると結晶化に伴う下向きピーク (発熱ピーク) が観察される。保持温度が異なると、結晶化のピーク高さ、ピークトップを示す時間が異なり、保持温度が低い 185 °C の等温保持では結晶化ピークトップの時間が 0.5 min と短く、227 °C の等温では 5.5 min を示した。保持温度が低いほど、結晶化のピークの時間が短く、ピークが高くなる傾向を示し、保持温度の 1 °C の違いで結晶化のピークトップまでの時間は短くなったことから、正常に等温結晶化測定が実施できたと判断した。等温結晶化過程では、保持温度 1 °C の違いが結晶化時間に大きく影響し、校正の条件を誤ると、結晶化時間の比較を困難にすることを示している。

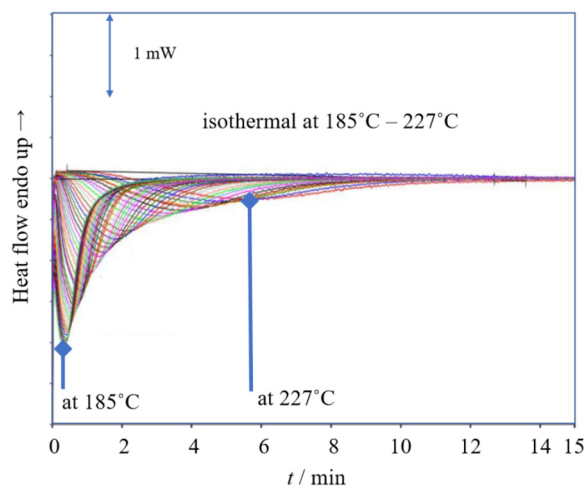


Fig.1 DSC thermogram obtained for isothermal crystallization of 3.00 mg of PET which denote holding temperature after cooling.

Fig.2 に 207 °C、216 °C、223 °C、および 226 °C における等温結晶化の DSC の結果とピークトップとエンタルピーを解析した結果を示す。Fig.2a に示した 207 °C の等温保持では等温開始直後に等温ベースラインを示すことなく、発熱の開始が観察された。この発熱開始前に等温ベースラインを得るためには装置の応答性の向上、サンプルとリファレンスの熱容量差の調整が必要であるが、市販装置では装置の応答を変更できず、サンプルとリファレンスの熱容量差の調整にも限界があるため、等温ベースラインへの戻りの最も近い位置 (Fig.2e) を結晶化の解析位置に指定し、発熱が終了した位置から等温ベースラインを延長して面積を求めた。この解析手順を用いると、Fig.1 内に示す通り、結晶化エンタルピーが一致し、平均 38.2 J g⁻¹ であった。保持温度 185 °C から 227 °C まですべての結晶化エンタルピーを比較しても、Fig.1 内に示した 226 °C が +3.1%

と平均との差が最大であった。226 °C の結晶化エンタルピーを除けば、185 °C から 227 °C まで発熱量が平均 $\pm 0.7\%$ 以内で一致したことから、等温結晶化の各種測定条件と解析方法が妥当であると判断できた。

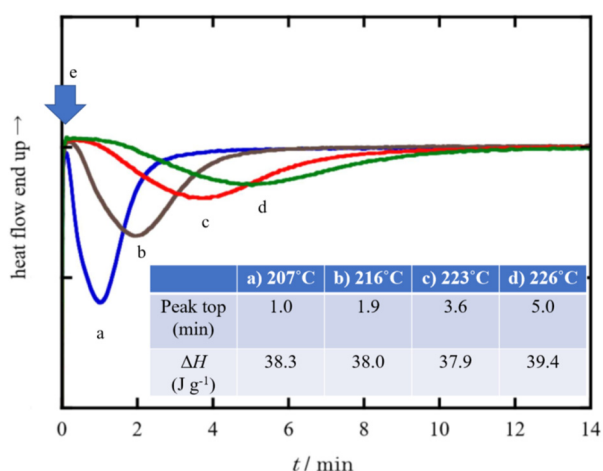


Fig.2 Obtained DSC and ΔH , isothermal at a) 207 °C, b) 216 °C, c) 223 °C, and d) 226 °C. e) Start point of peak area.

Fig.3 に 185 °C, 190 °C, 195 °C, 200 °C, 205 °C で等温結晶化 (**Fig.3a – Fig.3e**) 後に 25 °C まで冷却し、再昇温した結果 (**Fig.3a' – Fig.3e'**) を示す。**Fig.3a-3e** は等温中の発熱を示しており、温度軸に表示すると直線で表示され、**Fig.3a-3e** が直線であれば、等温結晶化が正常に完了できたと判断できる。等温結晶化した試料の二次昇温では等温結晶化の温度に影響を受ける吸熱ピーク (**Fig.3a'-Fig.3e'**) が異なる温度に観察され、**Fig.3a** と **Fig.3a'**, **Fig.3b** と **Fig.3b'** が関係し、低温で結晶化した試料では低温に吸熱ピークが観察され、逆に高温で結晶した試料では高温の吸熱ピークが観察された。結晶化温度の違いが、この吸熱ピークの違いを示すと考えることができる。

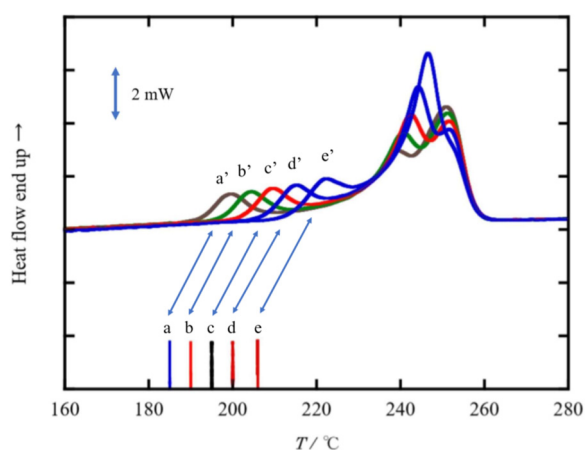


Fig.3 Obtained DSC, isothermal at a) 185 °C, b) 190 °C, c) 195 °C, d) 200 °C and e) 205 °C, and at 2nd heating after isotherm at f) 185 °C, g) 190 °C, h) 195 °C, i) 200 °C, and j) 205 °C.

Fig.4 に 185 °C~227 °C で等温結晶化させた試料の再昇温の結果の重ね書き (**Fig.4a**) と等温結晶化せず、300 °C から室温まで 200 K min⁻¹ で冷却した試料の再昇温 (**Fig.4b**) の結果を示す。**Fig.4a** では、高温で等温結晶化させた試料ほど 240 °C 付近の吸熱のピークトップ温度が高温を示し、ピーク高さも高く観察された。この融解ピーク 200 K min⁻¹ で冷却した等温結晶化させずに室温まで冷却した試料の再昇温と等温結晶化後の再昇温の結果を比較すると、融解ピーク高さ (**Fig.4 d,e**) の比は 3:4 であり、融解エンタルピーもそれぞれ 38 J g⁻¹ と 50 J g⁻¹ と 3:4 の比を示した。

Fig.2 に示した等温結晶化のエンタルピーは 200 K min⁻¹ で冷却した試料の再昇温の融解エンタルピーに近いことから、等温結晶化後の冷却過程や再昇温過程で結晶化したと予想できる。

温度変調 DSC を用いると、融解挙動と再結晶化の詳細な解析ができる²⁾が、工業用途としては、等温結晶化の保持温度と融解挙動の関係だけであっても、試料の熱履歴の指標とできると考えた。

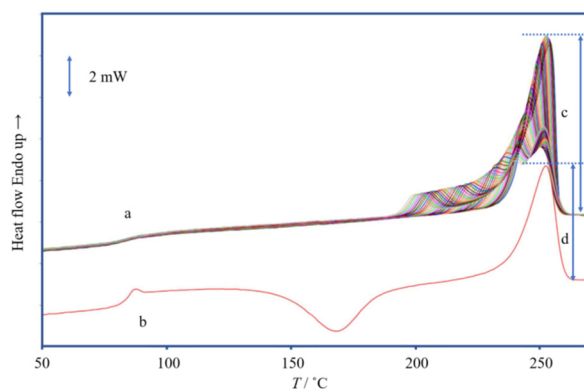


Fig.4 Multiple layers of a) 2nd heating after isothermal crystallization at 185 °C – 227 °C and b) amorphous PET.

4. まとめ

本稿では、等温結晶化測定に必要な装置環境、等温結晶化の測定手順と測定結果の比較方法を示した。等温結晶化測定において、保持温度の違いが結晶化時間に影響することを示すと同時に、等温結晶化後の二次昇温の融解挙動に影響することを示した。正確に校正された DSC を用いて等温結晶化挙動と等温結晶化後の二次昇温の融解挙動を解析すると、等速昇降温測定で得られない試料の熱特性が得られることから、等温結晶化測定は、企業における製品や原料の違いなどに起因する問題解決の糸口になることが期待できる。

文 献

- 1) 熱測定学会編, 熱量・熱分析ハンドブック第 3 版, pp118 (2020).
- 2) 鈴木俊之, 第 2 回熱分析討論会 要旨集, P01 (2018).