総合論文

示差走査熱量測定と *in-situ* X 線回折の融合による 高分子材料の融解挙動解析

上原 宏樹^{*1}, 増田 綾子¹, 山 延 健¹

ポリプロピレンやポリ乳酸といった高分子材料を対象に、昇温過程における *in-situ* X 線測定を行い、得られた結果と熱分析結果を比較する新たな解析手法を開発した。広角 X 線回折 (WAXD) により得られた結晶反射強度を温度に対して微分して得られた曲線は、示差走査熱量 (DSC) 測定で得られた融解曲線とよく一致していた。特に、複数の融解ピークを有する場合や融解ピークと結晶化ピークが重なって複雑な形状を呈する熱分析プロファイルの解析には、本手法が威力を発揮することが確かめられた。また、本知見を活用することで、DSC プロファイルのみからでは同定できなかった異なる結晶型の多重融解成分や結晶化成分の存在を証明することもできた。以上のことから、熱分析データに含まれる情報を最大限に引き出すためには、*in-situ* 計測との融合が極めて有効であることが示された。

1 はじめに

高分子材料の熱分析手法として最も一般的な示差走査熱量 (DSC) 測定は、一定速度で昇温あるいは降温した際の熱の出入りをプロファイルとして得る分析法である。したがって、融解や結晶化に伴う吸熱ピークや発熱ピークの位置から融点や結晶化温度を知ることができる。また、ピーク面積からは結晶化度を算出することができる。これらは、JIS 規格や ISO 規格における融点や結晶化度の評価法としても採用されている。DSC 測定は比較的簡便であることもあり、結晶性高分子の構造解析手法として広く用いられている分析法である。

しかしながら、DSC 測定においては、しばしば多重ピークが観察される。その場合、各ピークの帰属が問題となるが、融点や結晶化度の情報のみでは解釈を誤る可能性がある。例えば、昇温過程で記録した DSC 曲線が複数の吸熱ピークを含んでいたり、ショルダー・ピークを伴っていたりする場合、結晶型等の構造が異なる成分の融解を含んでいるのか、あるいは、融解同様に吸熱ピークを与える結晶転移が含まれているのか、さらに、結晶化に伴う発熱ピークが重なっているために融解ピークが見かけ上、開裂して見えるのか、DSC 測定のみからは判断ができない場合がある。

2 *In-situ* 計測

これを補完してくれるのが、昇温過程での構造変化を直接的に分析する「*in-situ* (その場)」計測である。この分析法の利点は、昇温過程での結晶構造や高次構造 (ラメラ構造など) の変化をダイレクトに解析できる点にある¹⁾²⁾。しかしながら、*in-situ* で行うため通常の構造解析と比べると計測に許されるタイムスケールが極端に短く、時間分解能を上げようとすると必然的に *S/N* が悪くなるという欠点を併せ持っている。適用可能な測定法としては、X 線回折・散乱や光散乱、IR や Raman 測定などの分光法に限定される。これは、上述の *S/N* の悪さをカバーするため、フーリエ変換によるノイズ低減処理が使えるためである。また、短い計測時間であっても解析に耐えうる回折強度や散乱強度を得るためには、放射光のような高輝度線源が有効である³⁾。

これらの分光法のうち、広角 X 線回折 (WAXD) 測定では、主に結晶相の反射ピークが現れるため、昇温過程におけるピーク強度の変化を追えば、融解挙動を解析することが可能である。通常、高分子材料の融解挙動は熱分析によって解析されているが、このような昇温過程における *in-situ* WAXD 測定との比較については、すでにいくつかの研究例がある。Tashiro ら⁴⁾は、超高分子量ポリエチレン繊維に張力をかけて昇温する過程における *in-situ* WAXD 測定を行い、斜方晶から中間相である六方晶を経て融解することを見いだすとともに、DSC 多重融解ピークの帰属を行っている。また、Pan ら⁵⁾は分子量の異なるポリ L 乳酸 (PLLA) に対して同様の WAXD 測定 / DSC 測定の比較を行

* E-mail: hirokiuehara@gunma-u.ac.jp

¹ 群馬大学大学院理工学府分子科学部門: 376-8515 群馬県桐生市天神町 1-5-1

Fig. 1 Comparison of *in-situ* WAXD data (right) and corresponding DSC curves recorded during heating for a β -TC sample

The WAXD profiles obtained at every 1 °C were duplicated with color gradation indicating intensity from lower blue to higher red. The heating rate was 2 °C min⁻¹. The dimensional axis is represented by a scattering vector $q = (4\pi \sin \theta)/\lambda$, where 2θ is the scattering angle and λ is the X-ray wavelength.

い、PLLA の多結晶型と融解挙動に及ぼす分子量の影響を議論している。一方、Zhang ら⁶⁾は、PLLA に対して WAXD と DSC を同時測定する手法を適用することで、融解ピークよりも低温側にわずかに観察される発熱ピークを α' 晶から α 晶への結晶転移に帰属することに成功している。したがって、これらの測定法は、結晶多型及び多重融解ピークを示す試料に対して極めて有効な構造解析法であると言える。

本稿では、DSC 多重ピークを有する各種の結晶性高分子材料を対象に、放射光源を用いて、昇温過程における *in-situ* WAXD 測定を行った。得られたプロファイル変化と DSC 測定結果とを比較することで、これら多重融解ピークの原因を解明することを試みた。

3 ポリプロピレン⁷⁾

アイソタクチックポリプロピレンは、ポリオレフィンの中では比較的、融点が高く、特に自動車材料等として用いられており、結晶化条件によって α , β , γ 晶などの結晶変態が現れることが知られている。このうち α 晶は熱的に最も安定であり、溶融状態から冷却結晶化させた際に一般的に現れる結晶型である。一方、 β 晶は 0 °C 付近まで急冷させた際に現れる結晶型であり^{8)~10)}、この他、温度勾配下での結晶化^{11)~14)}、結晶核剤の存在下での結晶化^{15)~22)}などによっても優先的に生成することが知られている。

β 晶は昇温、熱処理、延伸等により、 α 晶へ転移することが示されている^{14)23)~27)}。例えば、Zhou ら²⁵⁾は結晶核剤存在下で調製した β 晶試料を昇温した際の WAXD 測定を行い、 α 晶への転移を確認している。また、Asano ら²⁸⁾は、配向した β 晶フィルムについて DSC 測定と *in-situ* WAXD 測定を行い、DSC 融解曲線に現れる 3 つのピークを β 晶の融解、 α 晶への結晶化、 α 晶の融解に帰属している。

しかしながら、 β 晶試料の DSC 融解曲線のピーク形状は後述するように調製方法によっても大きく異なっており、温度勾配下で調製して得られた β 晶試料は延伸試料と同様の複数のピークを示すものの、結晶核剤存在下で調製した β 晶試料ではメインピーク以外のピークは極めて小さい。実際、このように異なる結晶化条件で生成された β 晶試料には高次構造の違いがあると考えられており²⁵⁾、前者では結晶分子鎖が温度勾配方向と垂直に並んだ“trans-crystal-line”構造が得られるのに対して、後者の結晶には指向性がない。このような分子鎖配列の秩序性が融解-再結晶化のプロセスに大きく影響を及ぼしていると推測されるが、このような高次構造の解析には小角 X 線散乱 (SAXS) 測定が不可欠である。そこで、結晶核剤 (nucleates) を混入して調製した β 晶試料 (β -N) 及び温度勾配下で調製した β 晶試料 (β -TC) について、DSC 測定機能を備えた加熱ステージで昇温した際の *in-situ* WAXD 測定を行った。得られた DSC プロファイルと WAXD 変化を比較することで、これら結晶多型を示すポリプロピレン試料の融解挙動を検討した。

Fig. 1 に β -TC の結果を示した。 *in-situ* WAXD データ (左) は、各温度で得られたプロファイルを重ね書きしたものであり、回折強度はグラデーションで示されている。100 °C では、 β 晶 (300) 及び (301) 反射に加え、 α 晶 (040) 及び (130) 反射もわずかではあるが認められ、はじめから α 晶を含んでいることがわかる。しかし、その割合は全体の 20 % 以下¹⁴⁾である。昇温すると、まず、130 °C 付近から β 晶 (300) 及び (301) 反射の強度が減少し始め、150 °C 付近ではほぼ消失する。一方、 α 晶 (040) 及び (130) 反射は 130 °C 付近から徐々に増加していき、 β 晶が消失する 150 °C 付近で急激に増大して最大値をとったのち、170 °C 付近で消失している。

これに対応する DSC 曲線は複雑なプロファイルを示す。140 °C から 160 °C にかけては、見かけ上、吸熱ピークが 2 本と発熱ピーク 1 本が重なって観察されている。このうち、吸熱ピークは β 晶の融解に、発熱ピークは溶融した非晶か α 晶への再結晶化に帰属されるが、吸熱ピークが 2 本に開裂している理由は説明できない。一方、167 °C 付近の大きな吸熱ピークは α 晶の融解に対応しており、この中には、初めから存在していた α 晶と昇温過程で再結晶化した α 晶の両方を含んでいる。

これに対して、 β -N の DSC 曲線 (Fig. 2 右) は比較的単純な形状を示しており、140 °C 付近に小さな発熱ピークが現れ、続いて 147 °C に小さな吸熱ピーク、166 °C に大きな吸熱ピークが現れている。 β -TC の場合と異なり、最初に発熱ピークが現れることが特徴的である。

β -N の *in-situ* WAXD データ (Fig. 2 左) では、昇温前における α 晶 (040) 及び (130) 反射が β -TC に比べてかなり

Fig. 2 Comparison of *in-situ* WAXD data (right) and corresponding DSC curves recorded during heating for the β -N sample

弱く, α 晶の含有率が小さいことがわかる。一方, β 晶 (300) 及び (301) 反射は 140 °C 付近から急激に減少し始め, 150 °C 付近ではほぼ消失している。これに対して, α 晶 (040) 及び (130) 反射は 130 °C 付近から 150 °C 付近まで徐々に増大していき, メインピークに対応する 166 °C で消失している。 β -TC と比較すると, 再結晶化によって生じた α 晶 (040) 及び (130) 反射はより広い温度範囲で観察されていることがわかる。ここで, β -N の昇温に伴う構造変化については, β 晶が融解して α 晶に再結晶化するだけでなく, β 晶への再結晶も起こり, それが DSC プロファイルに反映されているとの報告¹¹⁾²¹⁾²⁶⁾があるが確認できなかった。

ここで, WAXD 反射ピークの強度変化を定量的に議論するために, これらのピーク面積をフィッティングによって見積もった。 β 晶については, (300) 反射ピークの面積を指標とし, α 晶については (040) 反射ピークだけでは強度が不十分だったため, (130) 反射ピークの面積との和とした。これらの強度変化は結晶量を反映しているので, これを温度に対して微分することで, DSC 吸熱ピークに対応した曲線が得られる (Fig. 3 及び Fig. 4)。すなわち, β 晶反射強度の微分は DSC における β 晶の融解ピークに, また α 晶反射強度の微分は α 晶の再結晶化と融解ピークに対応する。すなわち, この分析法の特徴は, 着目した結晶型に対応したプロファイルが別々に得られる点にある。これに対して, DSC 測定で得られるプロファイルは, これら β 晶と α 晶の融解プロファイルを足し合わされたものであり, 今回のように 2 つの結晶型の融解-再結晶化がオーバーラップしている場合には, 結晶型ごとに分離することは困難である。

β -TC (Fig. 3) では β 晶反射強度 (上段) は, β 晶の融解に伴い 130 °C 付近から減少し始め 153 °C 付近で 0 になっている。また, 微分曲線は 147 °C にピークを示し, これは DSC 融解ピーク位置と一致している。一方, α 晶反射強度 (下段) は 140 °C 過ぎから急激に増加し, 155 °C 付近で最大値を示している。微分曲線では 148 °C にピークが現れ, α 晶の結晶化が示されている。また, 164 °C に融解に対応

Fig. 3 Changes in the WAXD peak area (thick lines) and their differential curve (dotted lines) of the reflection peaks of β -form (a) and α -form (b) during heating for the TC- β sample

Fig. 4 Changes in the WAXD peak area (thick lines) and their differential curve (dotted lines) of the reflection peaks of β -form (a) and α -form (b) during heating for the N- β sample

するピークが現れている。

これに対して, β -N (Fig. 4) では β 晶反射強度は温度上昇とともに徐々に減少するが, β -TC の場合と比べるとより低温から急激な減少が始まり, 強度が 0 になる温度は 150 °C 付近である。また, 微分曲線では β -TC の場合より 8 °C 低い 140 °C に融解によるピークが確認された。このことは, β -N の β 晶の熱安定性が β -TC に比べて低いことを意味している。これは, *in-situ* WAXD 計測のような α 晶と β 晶の融解挙動を別々に評価できる分析法ならではの知見で

Fig. 5 Deconvolution of the DSC profile into the duplicated melting or crystallization contributions, indicated by different lines for the β -TC sample

あると言える。

一方、 α 晶反射強度は 135 °C 付近から急激な増加が始まり、 β -TC よりも若干低い 151 °C で最大値を示した。また、ピーク形状もブロードである。これを反映して、微分曲線では β -TC に比べ 8 °C も低い 140 °C に結晶化に起因するピークが現れている。しかしながら、引き続き融解に対応するピークは β -TC と同様に 164 °C であることから、再結晶化によって生成された α 晶についての熱安定性は 2 つの試料で差がないと言える。

ここで、実測の DSC 曲線は融解に対応する吸熱ピークと結晶化を反映した発熱ピークの重ね合わせで構成されている。そこで、上述の *in-situ* WAXD 測定の結果から、 α 晶と β 晶の融解や再結晶化を DSC プロファイル上でピーク分離を試みた。 β -TC については、Fig. 3 の結果をふまえ、 β 晶の融解開始を 130 °C、ピーク温度を 150 °C、 α 晶への再結晶化ピーク温度を 150 °C に設定し、また、 α 晶の融解は少量の原試料含まれていたものと、再結晶化によって生じた結晶の融解の和と考えフィッティングを行った (Fig. 5)。その結果、実測された DSC プロファイルを再現できた。一方、 β -N は元々の非晶量が多いため、 β -TC 同様に β 晶の融解によって生ずる非晶のみならず、原試料に含まれていた非晶成分からの α 晶結晶化による発熱ピークも考慮しなければならない。 β -N の場合、 β 晶の融解ピーク及び再結晶化のピーク温度をともに 148 °C としたところ、 β -TC 同様に DSC プロファイルを再現できた (Fig. 6)。これらの結果から、*in-situ* WAXD との組み合わせによって、DSC プロファイルに含まれる情報を最大限に引き出せることがわかった。

4 ポリ乳酸²⁹⁾

近年、石油から合成される従来の合成樹脂に対して、植物成分を原料としたバイオマス樹脂が注目され、種々の検

Fig. 6 Deconvolution of the DSC profile into the duplicated melting or crystallization contributions, indicated by different lines for the β -N sample

討が行われている。生物由来樹脂としては、ポリヒドロキシブチレートやポリ乳酸等の飽和炭素系ポリエステルが知られており、なかでも、ポリ乳酸はトウモロコシ等の植物原料から得られる乳酸を原料にできる点、熱可塑性であるので熔融成形が可能である点などの多くの利点を有している。しかしながら、一般的なポリ乳酸である L 乳酸の重合体であるポリ L 乳酸 (PLLA) の融点 (α 晶) は約 170 °C であり、耐熱性樹脂として汎用されているポリプロピレンと同レベルの値を示すものの、ポリエチレンテレフタレート等の芳香族系ポリエステルの融点 240 °C に比べて低く、耐熱性の向上が求められている。ここで、D 乳酸単位のみを構成ユニットとするポリ D 乳酸 (PDLA) は前述の PLLA とは対になって結晶格子に充填され、ステレオコンプレックス結晶 (Sc 晶) を形成することが知られている。この Sc 晶の融点は PLLA 及び PDLA のホモポリマーで得られる α 晶 (融点 170 °C) に比べて高い 220 °C であることが報告されている³⁰⁾³¹⁾。

そこで、 α 晶あるいは Sc 晶のみを与える試料を調製し、その昇温過程における *in-situ* WAXD 測定を行い、DSC 測定結果と比較した。Sc 晶を生成させるために、原料として、PLLA とポリスチレン (PS) とのジブロック共重合体 (PLLA-*b*-PS) 及び PDLA ホモポリマー (*h*-PDLA) を使い、これらを 1 : 1 でブレンドした。ここで、PLLA と PDLA のホモポリマー同士をブレンドすると、Sc 晶以外に α 晶も生成してしまうが、片方をブロック共重合体化しておくと、ミクロ相分離構造内で PLLA と PDLA が対となって Sc 晶のみで構成された試料が得られる²⁹⁾。また、PLLA-*b*-PS 単品からは、 α 晶のみを与える試料が得られる。

まず、本研究で調製した各試料の DSC 融解挙動を比較した。Fig. 7 は、PLLA-*b*-PS/*h*-PDLA の 50/50 ブレンド (a)、及び PLLA-*b*-PS 単品 (b) の DSC 昇温プロファイルを比較したものである。PLLA-*b*-PS 単品では、 α 晶の融解に由来

Fig. 7 Comparison of DSC melting curves for a PLLA-*b*-PS/PDLA blend with a PLLA : PDLA composition of 1 : 1 (a) and pure PLLA-*b*-PS (b)

The heating rate was 10 °C min⁻¹. The heat flow was normalized by the total PLA weight composition.

する吸熱ピークのみが 170 °C 付近に観察されている。一方、50/50 ブレンドでは、このような α 晶の融解に起因する吸熱ピークが観察されず、230 °C と 245 °C にダブルピークが観察されている。

このような多重融解ピークの原因を探るため、*in-situ* WAXD 測定を行った。比較として、PLLA-*b*-PS 単品についても同様の測定を行った。得られた WAXD 像からラインプロファイルを切り出して温度に対して重ね書きすると、Fig. 8 のようになる。なお、回折強度は色のグラデーションで示しており、赤くなるほど高く、逆に青くなるほど回折強度が低い。これを見ると、PLLA-*b*-PS 単品 (b) では、融解終了まで α 晶に由来する結晶反射しか観察されていない。したがって、PLLA-*b*-PS 単品は昇温しても Sc 晶に転移することはないことがわかった。昇温後、170 °C 付近でピークは消失しており、この温度は Fig. 7 (b) の融解ピーク温度と一致している。一方、50/50 ブレンド (a) では融解終了まで Sc 晶に由来する結晶反射しか観察されていない。昇温後、230 °C 付近で Sc 晶の反射強度が減少し始めるものの 245 °C 付近まで残存していた。以上のことから、245 °C 付近に観察される高温側ピークは、昇温に伴って再配列した Sc 晶の融解に対応していることが確認できた。

得られた WAXD プロファイルについてピーク分離を行い、最も顕著に観察された 50/50 ブレンドの Sc 晶 (110) 反射ピーク強度と PLLA-*b*-PS 単品の α 晶 (220,110) 反射ピーク強度に着目し、温度に対する関数としてプロットしたものを Fig. 9 と Fig. 10 の上段に示した。これを見ると、PLLA-*b*-PS 単品では 170 °C 付近で、 α 晶の融解に起因すると考えられる急激な回折強度の減少が確認されている。一方、50/50 ブレンドでは 230 °C 付近で強度減少が観察され

Fig. 8 Duplicated WAXD line profiles recorded during heating for a PLLA-*b*-PS/PDLA blend with a PLLA : PDLA composition of 1 : 1 (a) and PLLA-*b*-PS alone (b)

The heating rate was 2 °C min⁻¹. The intensity is represented by a color gradation from blue (low) to red (high).

た。またもうひとつの特徴として、50/50 ブレンドでは Sc 晶が完全に融解する 245 °C 付近まで階段状に強度が減少していることが分かった。

ここで得られた強度プロファイルは、試料を昇温する過程における結晶化度の変化を示している。前項同様に、これらプロファイルを微分することにより DSC 融解曲線を再現することを試みた。得られた微分曲線 (下段) をみると、PLLA-*b*-PS は 170 °C 付近にシングルピークが認められ、50/50 ブレンドは 230 °C と 250 °C 付近にダブルピークが認められた。これらの結果は Fig. 7 に示された DSC 融解曲線とよく一致している。

これまで、高分子材料の融解挙動について、昇温過程における *in-situ* WAXD 測定と DSC 測定の比較については、

Fig. 9 Change in the Sc-form peak area (top) and its differential curve (bottom) during heating for the PLLA-*b*-PS/PDLA blend with a PLLA : PDLA composition of 1 : 1

Fig. 10 Change in the α -form peak area (top) and its differential curve (bottom) during heating for the PLLA-*b*-PS alone

いくつかの報告例があったが, *in-situ* WAXD 強度の微分曲線と DSC プロファイルとの相関に着目した解析例は, 著者らの取り組みが初めてである。

6 ま と め

本稿では, 複雑な形状の DSC 融解プロファイルを与える結晶性高分子材料の融解挙動を *in-situ* X 線測定し, 得られた知見を融合することで, 融解挙動とともに起こる高分子結晶特有の再配列挙動を明らかにすることができた。本分析手法を適用することで, 今後, DSC 多重融解ピークの解明がより進むものと期待される。

謝 辞

本研究の一部は, SPring-8 利用課題 2015B1069, 2017A1613, 2017B1202 によりなされたことを付記し, ここに謝意を表します。

文 献

- 1) 上原宏樹: 高分子論文集 (*Kobunshi Ronbunshu*), **64**, 525 (2007).
- 2) 上原宏樹, 攪上將規, 山延 健: “高分子の結晶制御技術と応用”, 鞠谷雄士編, p. 114 (2012), (シーエムシー出版).
- 3) 攪上將規, 上原宏樹: 放射光 (*Houshakou*), **20**, 356 (2007).

- 4) K. Tashiro, S. Sasaki, M. Kobayashi: *Macromolecules*, **29**, 7460 (1996).
- 5) P. Pan, W. Kai, B. Zhu, T. Dong, Y. Inoue: *Macromolecules*, **40**, 6898 (2007).
- 6) J. Zhang, K. Tashiro, H. Tsuji, A. J. Domb: *Macromolecules*, **41**, 1352 (2008).
- 7) Y. Yamamoto, Y. Inoue, T. Onai, C. Doshu, H. Takahashi, H. Uehara: *Macromolecules*, **40**, 2745 (2007).
- 8) A. Tuner Jones, J. M. Aizlewood, D. R. Beckett: *Makromol. Chem.*, **75**, 134 (1964).
- 9) R. J. Samuels, R. Y. Yee: *J. Polym. Sci., A-2*, **10**, 385 (1972).
- 10) F. J. Padden, H. D. Keith: *J. Appl. Phys.*, **30**, 1479 (1959).
- 11) Y. Fujiwara: *Colloid Polym. Sci.*, **253**, 273 (1975).
- 12) A. J. Lovinger, J. O. Chua, C. C. Gryte: *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **15**, 641 (1977).
- 13) T. Asano, Y. Fujiwara: *Polymer*, **24**, 925 (1983).
- 14) 山本雄三, 中里正喜, 斎藤安史: 熱測定 (*Netsu Sokutei*), **16**, 58 (1989).
- 15) J. X. Li, W. L. Cheung, C. M. Chan: *Polymer*, **40**, 2089 (1999).
- 16) J. Broda: *J. Appl. Polym. Sci.*, **91**, 1413 (2004).
- 17) F. Chu, T. Yamaoka, Y. Kimura: *Polymer*, **36**, 2523 (1995).
- 18) M. Fujiyama, Y. Kawamura, T. Wakino, T. Okamoto: *J. Appl. Polym. Sci.*, **36**, 985 (1988).
- 19) J. Varga: *J. Thermal Anal.*, **35**, 1891 (1989).
- 20) B. Fillon, A. Thierry, J. C. Wittmann, B. Lotz: *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **31**, 1407 (1993).

- 21) G. Shi, X. Zhang, Y. Cao, J. Hong : *Makromol. Chem.*, **194**, 269 (1993).
- 22) K. Cho, D. N. Saheb, J. Choi, H. Yang : *Polymer*, **43**, 1407 (2002).
- 23) A. Marigo, C. Marega, V. Causin, P. Ferrart : *J. Appl. Polym. Sci.*, **91**, 1008 (2004).
- 24) J. Verga, F. Toth : *Makromol. Chem., Makromol. Symp.*, **5**, 213 (1986).
- 25) G. Zhou, Z. He, J. Yu, Y. Han, G. Shi : *Makromol. Chem.*, **187**, 633 (1986).
- 26) A. Marigo, V. Marega, V. Causin, P. Ferrai : *J. Appl. Polym. Sci.*, **91**, 1008 (2004).
- 27) Q. Yuan, W. Jiang, L. An : *Colloid Polym. Sci.*, **282**, 1236 (2004).
- 28) T. Asano, T. Yamamoto, M. F. Mina, Y. Fujiwara, H. Takahashi, I. Hatta : *J. Macromol. Sci. Phys.*, **B38**, 163 (1999).
- 29) H. Uehara, Y. Karaki, S. Wada, T. Yamanobe : *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2**, 2707 (2010).
- 30) Y. Ikada, K. Jamshidi, H. Tsuji, S.-H. Hyon : *Macromolecules*, **20**, 904 (1987).
- 31) D. Sawai, M. Tamada, T. Yokoyama, T. Kanamoto, S.-H. Hyon, S. Moon : *Sen'i Gakkaishi*, **63**, 1 (2007).

Combination of DSC and *in-situ* XRD for Analysis of Melting Behavior of Polymeric Materials

Hiroki UEHARA^{*1}, Ayako MASUDA¹ and Takeshi YAMANOBE¹

^{*} E-mail : hirokiuehara@gunma-u.ac.jp

¹ Division of Molecular Sciences, Graduate School of Science and Technology, Gunma University, 1-5-1, Tenjincho, Kiryu-shi, Gunma 376-8515

(Received January 7, 2018; Accepted January 22, 2018)

A novel methodology for comparing *in-situ* X-ray measurements during heating and thermal analyses was developed for polymeric materials, including polypropylene and poly(lactic acid). The differential curve of the intensity change as a function of the temperature is well coincident with the melting profile obtained by a differential scanning calorimeter (DSC). This methodology is especially advantageous for analyses of DSC profiles containing multiple melting peaks or duplicated melting/crystallization peaks. The latent endothermic or exothermic peak for different crystalline forms could be evidenced within the multiple DSC profile. These results suggest that the combination with *in-situ* measurements is notably effective for a full availability of information obtainable from thermal analyses.

Keywords: thermal analysis; *in-situ*; X-ray measurement; polymer; melting.