DSC, DTA, TG

畠山 立子

Tatsuko Hatakeyama, 繊維高分子材料研究所

1. DSC, DTA, TG の測定原理

“物質の温度を一定の速さで変化させながら、いろいろの物理量を温度の関数として測定する”ことが、広い意味での熱分析と定義されている¹⁾。示差走査熱量分析 (DSC) はエンタルピーを、示差熱分析 (DTA) は温度を、熱重量分析 (TG) は質量を、物理量として測定する。ちなみに、市販の DSC は、熱補償型と熱流束型があり、後者は定量の DTA である。最近の熱分析は上記のほかに、熱機械分析 (TMA)、動的粘弾性装置 (DMA) などが多く使われている。

熱分析の原理は古くから知られていたが、近年コンピュータ制御が進んだため、データ解析を含めて、測定の自動化が進んでいる。しかし、熱分析のデータの質は、試料の調製法や、測定者の技術に左右される面があって、ロボット試料供給装置と、データ解析ソフトに、全面的に依存するのはまだ危険である。

熱分析装置は、温度制御部、試料測定部およびマイクロコンピュータより成り立っている。コンピュータでチャンネルを切換えることにより、試料測定部を、DSC, TG, TMA と使いわけるシステム構成となっているのが普通である。温度、エンタルピー、質量などを読みとり、解析するソフトウェアはどのシステムにも装備されている。標準的なシステムの構成を図 1 に示す。

文献 1 には熱分析の原理、データ解析法、多岐にわたる応用例が網羅されており、手頃な入門書ともなっている¹⁾。また、高分子のデータ解析法の手順、誤差の原因などについては、文献 2) ~6) に述べられている^{2)~6)}。

DSC, DTA, TG は試料の状態、形状を問わないこと、温度範囲が $-150\sim 500^{\circ}\text{C}$ と広く、測定速度も

$0.1\sim 40^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ と選べることもあって、高分子の相転移現象の把握が可能である。さらに、測定感度が高くなったため、高分子固体の場合は、数 μg の試料で測定できるようになった。したがって熱測定による熱量の測定精度は、現在重量測定、すなわち、天秤の精度が限界となっている。

2. DSC, DTA, TG の高分子への応用

高分子の融解⁷⁾、結晶化、結晶-結晶転移、液晶-等方液体転移⁸⁾、ガラス転移⁹⁾、ゲル-ゾル転移¹⁰⁾、変性¹¹⁾、水分など微量共存物の相転移¹²⁾など、熱の出入りや、熱容量の変化を伴う現象は、DSC, DTA により測定ができる。分解、蒸発、昇華などの質量の変化は、TG により測定でき、DTA/TG の同時測定も行われている。

3. 最近の応用例

3-1. 微量水による天然高分子の構造安定化

多糖類やタンパク質などの天然高分子は、生合成の段階では、多量の水と共存している。その高次構造は、水分子が過剰に存在する状態で形成される。工業的に天然高分子を利用するときは、精製段階で水を取り除いてしまうことが多いため、天然物本来の構造に、人工的なひずみのかかった状態で、高次構造が再

畠山立子 繊維高分子材料研究所 (305 つくば市東 1-1-4)
主任研究官, 工博
1962 年東京農工大卒。同年繊維試験所 (現繊維高研) 入所。専門は高分子の熱分析。現在は水と高分子の相互作用について研究。＜趣味＞手芸, 裁縫, 読書

図 1 熱分析装置の標準的なシステム構成

-----: 水とセルロースの熱容量に単純な加成性が成り立つとした計算値

図 2 水を含んだセルロース I の熱容量

形成されていると考えることができる。このことは、例えば最も普遍的に存在するセルロースにみることができる。

図 2 は、水分が含まれているセルロースの熱容量 (C_p) を、DSC により測定した結果を示す。 C_p は水分率 (= (水の重さ)/(絶乾試料), $\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$) の上昇により、むしろ減少している。すなわち、構造が安定化していることがわかる。コラーゲンや DNA などについても、同様な傾向が認められる。

DSC の結果から、天然高分子の無定形領域は、水分子と共存することにより、ひずみのとれた安定な構造をとり、結晶状態に近づくことが推定できる¹³⁾。

3-2. 分子間水素結合の定量

親水性基をもつ高分子は、分子間相互作用により、主鎖の緩和が測定しにくいことが多い。天然高分子は分子内、分子間水素結合を保持したまま、主鎖の切断が始まる例がある。ところが、微量の水分子が共存すると、水素結合は切断され、分子鎖は動きやすくなる。主鎖の緩和は、熱測定により十分検知されるようになる。

このような微量の水は、水分子個有の物理的特性を

p : PpHS, m : PmHS, o : PoHS
図 3 ポリ(p -, m -, o -ヒドロキシスチレン)の束縛水と水酸基のモル分率

失って、高分子と協同的に動く不凍水である。NMR 緩和法から求めた相間時間は、 $10^{-6} \sim 10^{-8}$ 秒であり、自由水の 10^{-12} に比べて長く、準固体とみなされている。高分子の不凍水の量は、DSC, DTA および TG によって、その絶対値を求めることができる¹⁴⁾。したがって、高分子の親水基に束縛される水分子の数を推定することができる。

図 3 にポリ(オルト, メタ, パラ) ヒドロキシスチレンに束縛された不凍水の数と、水酸基数の関係を示す。水酸基数は、アセチル基のケン化度を変えることにより変化させた。水分子は、水酸基がメタ位にあるとき、最も束縛されやすく、オルト位では立体障害のため、水分子が水酸基に近づきにくいことがわかる。

ポリ(p -ヒドロキシスチレン)の T_g は、水酸基に水が 1 分子つくことにより、約 90°C 低下した。

3-3. ヒドロゲルのゲル-ゾル転移

アガロース、カラゲナン、ゼラチン、卵白など、種々の生体物質を起源とし、ゲル形成能をもつ高分子について、その熱的性質が調べられている¹⁰⁾。特に、物理架橋によりヒドロゲルを形成するものは、温度の変化により、ゲル-ゾル転移を示す。ゲル-ゾル転移の温度は、ゲル濃度の増加とともに高温へ移行する。転移温度および転移エンタルピーは、ゲルに含まれるイオン種、含有する硫酸基などで変化するため、熱的な結果を単純に説明しにくい場合も多い。個々の例については文献 10 に詳しい。ゲルの架橋領域の構造については、レオロジー測定など、多くの測定法により得られた結果をもとにして、モデル的な考察が行われている。

3-4. 水-高分子電解質の液晶形成

水-ポリスチレンスルフォネート、水-セルロースサ

図4 水-セルロースサルフェート Na 塩 (水分率 ≈ 1.0) の DSC 曲線

図5 水-Na セルロースサルフェートの相図

ルフェート、水-カルボキシメチルセルロース、水-ザンタン、水-カラゲナンなどの Na 塩の系は、水分率 $0.5 \sim 1.5 (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$ の時、室温付近で液晶相を形成する¹⁶⁾。液晶相の形成は、DSC, DTA および偏光顕微鏡により確かめられた。また、NMR の緩和法から求めた、たて緩和時間および横緩和時間の温度、および水分率の変化からも、液晶相形成による ^1H および ^{23}Na の運動状態の変化が観察できた。

図4に、セルロースサルフェート Na 塩が約 $1.0 (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$ の水を含んだときの DSC 曲線を示す。 50°C から -10°C まで $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ で冷却すると、等方液体から液晶相への転移による発熱 (T_c^*) と、系中の水の凍結による結晶化 (T_c) が観測される (曲線 I)。この系を昇温すると氷の融解 (T_m) と液晶-液体転移 (T^*) が認められる (曲線 II)。 50°C より -10°C へ急冷したのち昇温すると、ガラス転移 (T_g)、コールドクリスタリゼーション (T_{cc})、 T_m および T^* が観測される (曲線 III)。急冷によりガラス状態が形成されることがわかる。融解および結晶化のエンタルピー変化や熱容量の測定から、系のガラス転移と液晶転移は、高分子電解質と不凍水が一体となった運動が関与していることが確かめられた。コールドクリスタリゼーションは、凍結水の一部分が急冷によって無定形の氷となり、昇温の際、結晶化するためにおきる。

図5は、水-セルロースサルフェート Na 塩の相図を示す。この系では、不凍水だけが存在するときは、融解、コールドクリスタリゼーション、液晶転移は認

められない。水分率が大きくなると、 T_g が高くなるのは、系中の自由水が氷となって、分子運動を阻害するためである。

水-高分子電解質の多くは、図5に示したような相図を示す。

3-5. エンジニアリングプラスチックのエンタルピー緩和

分子設計に基づいて、主鎖中に剛直な基をくみ込んで合成された、種々のエンジニアリングプラスチックは、耐熱性が高いこともあって、熱的な性質が調べられている^{17), 18)}。これらの高分子は、溶融状態から冷却すると、ガラス状態となることが多い。ガラス状態は非平衡状態であるため、温度と時間の関数で、徐々にそのエンタルピーは減少し、平衡状態へと近づいてゆく。この過程を T_g 近傍の C_p を測定することにより、定量的に評価することができる⁹⁾。

図6に、DSC より評価した、緩和時間 (平衡状態まで到達するに要する時間の半分; $\tau_{1/2}$) と熱処理温度の関係を示す。ポリスルホンやポリフェニルスルホンなどの $\tau_{1/2}$ は、ポリスチレンのそれに比べて小さく、緩和が速いことを示している。

この緩和過程は、熱的な性質だけでなく、力学的な性質や、気体の拡散係数などにも影響を与える。プラスチックの耐久性を評価するとき、この緩和速度をその指標として用いることも考えられている。

3-6. 高分子ブレンドの相図

近年、分子レベル、またはセグメントレベルで相溶

図 6 エンジニアリングプラスチックの緩和時間 ($\tau_{1/2}$) と温度の関係

T_a : 熱処理温度
 PPS: ポリフェニル
 スルホン
 PSF: ポリスルホン
 PEI: ポリエーテル
 イミド
 PES: ポリエーテル
 スルホン
 PS: ポリスチレン

図 7 PPO/P (-o-FS-co-29p-FS) ブレンド系の相図の圧力依存性

するブレンド系が、少なからず見いだされている。相溶系では、相転移が単一に、相分離すればいくつか観測されるので、DSC, DTA を相図の作製に用いる例が多い¹⁹⁾。

図 7 は、ポリ 2,6-ジメチル-フェニレンオキシド (PPO) とポリ (2-フルオロスチレン (71%)-co-4-フルオロスチレン (29%) 共重合体の (PPO/P (-o-FS-co-29p-FS) の高圧下における相図である¹⁹⁾。図中上方の下限臨界共溶温度 (LCST) 曲線は、圧力にほとんど関係なく、同じ共重合分率で極小となっている。すなわちみかけの臨界組成 ϕ_c が、0.5 で一定であることに、その特色を見ることができる。図中下側の曲線は、各圧力における T_g とブレンド組成の関係を示している。この相図から $T < T_g$ では相溶状態のガラス状態、 $T_g < T < T_c$ は相溶状態の液相、 $T > T_c$ は相分離した 2 液相系であることがわかる。

4. 新しい熱分析法

DTA, DSC, TG はいずれも熱を定常的に加えて、物質の熱的性質の変化を観測している。近年、光や電気エネルギーを、パルス状に照射して、物質中での熱の減衰過程およびパルス波の遅れを、各種のセンサーによりとらえることで、 C_p や熱拡散係数などを測定しようとする試みがある。これらの方法は、主として金属や無機物に応用されてきたが、最近では、有機物、生体物質などへの応用範囲が広がり、高分子についても、いくつかの研究が行われるようになった。

文 献

- 1) 熱分析の基礎と応用, 日本熱測定学会編, リアライズ

社 (1989)

- 2) S. Nakamura, M. Todoki, K. Nakamura, H. Kanetsuna: *Thermochimica Acta*, **136**, 163 (1988)
- 3) T. Hatakeyama, H. Kanetsuna: *Thermochimica Acta*, **138**, 327 (1989)
- 4) T. Hatakeyama, H. Kanetsuna, S. Ichihara: *Thermochimica Acta*, **146**, 311 (1989)
- 5) M. Momota, T. Ozawa, H. Kanetsuna: *Thermochimica Acta*, in printing
- 6) S. Ichihara, S. Nakamura, M. Todoki, H. Kanetsuna: *Thermochimica Acta*, **155**, 339 (1989)
- 7) 高見沢徹一郎: 熱・温度測定と熱分析 1981, 日本熱測定学会編, 科学技術社 (1982), p.183
- 8) 小出直之, 竹田政民: 熱測定の進歩 1, 日本熱測定学会編, 科学技術社 (1983) p.55
- 9) 吉田博久: 熱測定, **13**, 191 (1986)
- 10) 西成勝好, 渡瀬峰男: 熱測定, **15**, 172 (1988)
- 11) 上平初穂: 熱測定, **15**, 130 (1988)
- 12) 畠山立子: 熱測定の進歩, 2, 日本熱測定学会編, 科学技術社 (1984) p.37
- 13) T. Hatakeyama: Cellulose, Structural and Functional Aspects, Eds. J. F. Kennedy, G. O. Phillips, P. A. Williams, Ellis Horwood (1989) p.45
- 14) T. Hatakeyama, K. Nakamura, H. Hatakeyama: *Thermochimica Acta*, **123**, 153 (1988)
- 15) K. Nakamura, T. Hatakeyama, H. Hatakeyama: *Polym. J.*, **15**, 361 (1983)
- 16) 畠山兵衛: 化学と工業, **42**, 878 (1989)
- 17) 市原祥次: 熱測定の進歩, 4, 日本熱測定学会編, 科学技術社 (1986) p.1
- 18) 広瀬重雄, 畠山兵衛: 熱測定, **14**, 102 (1987)
- 19) 前田洋治, F.E. Karaz, W.J. McKnight: 熱測定, **16**, 65 (1989)