

熱分析

温度変調DSCによる高分子材料の物性評価

高分子材料の物性にはガラス転移点、融点、熱分解温度などがあり、これらを評価するためにDSC(示差走査熱量計)がよく用いられます。しかし、通常のDSC測定では複数の熱的現象が同じ温度域で発生すると、ピークやシフトが重なり、個々の現象の解析が困難な場合があります。

温度変調DSCは、定速昇温に変調を重ね合わせて温度を制御することで通常のDSC測定では得られない情報を得る手法です。本稿では、DSC-60 Plusの温度変調機能により、代表的な高分子材料の熱的特性の評価を試みました。

A.Kawaguchi

■ポリエチレンテレフタレートの熱流の分離

温度変調DSCでは、図1に示すように、定速昇温に小振幅の変調を重ね合わせて温度を制御することで図2のようなデータが得られます。このデータにLabSolutions™ TAの温度変調DSC解析プログラムを用いたデータ処理を行うことで、通常のDSCで得られる総熱流に加えて、比熱の変化に対応する可逆熱流と、吸発熱に対応する不可逆熱流が得られます。比熱の変化と吸発熱が同じ温度域で発生する典型的な例として、図3にポリエチレンテレフタレート(PET)の温度変調DSC測定の解析結果を示します。測定は昇温速度2 °C/min、変調周期40 s、変調振幅0.2 °Cで行いました。

総熱流(通常のDSC曲線に相当)では、75 °C付近でガラス転移とエンタルピー緩和が重なります。温度変調DSC測定では、可逆熱流にはガラス転移によるベースラインのシフトが、不可逆熱流にはエンタルピー緩和による吸熱ピークがそれぞれ表れ、これらを分離することができます。

また、117 °C付近の結晶化による発熱ピークは不可逆熱流のみに表れ、231 °C付近の発熱ピークから融解時に再結晶化が生じていることがわかります。

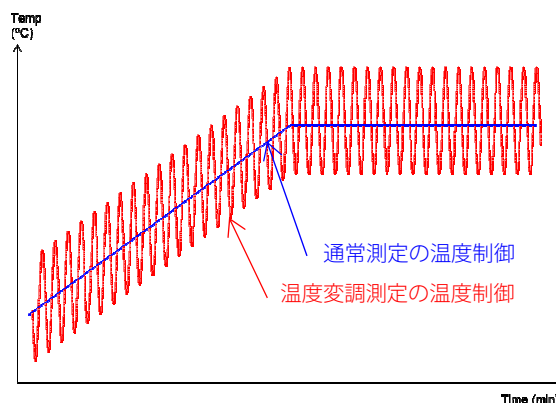


図1. 温度変調DSCの温度制御

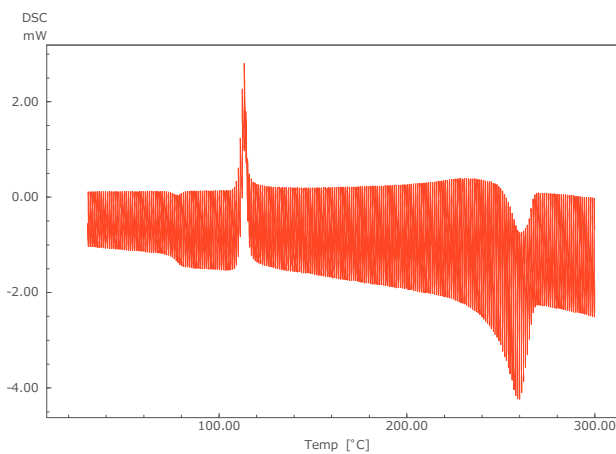


図2. PETの温度変調DSC曲線

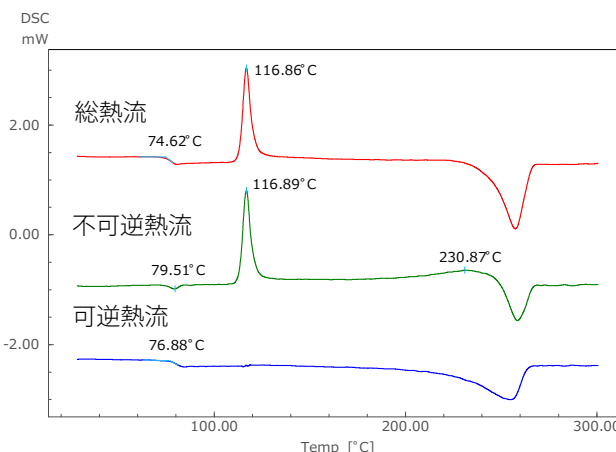


図3. PETの温度変調DSC測定解析結果

■ナイロン6の融解挙動

融解後-30 °C/minの冷却速度で熱処理したナイロン6の温度変調DSC測定を、昇温速度2 °C/min、変調周期80 s、変調振幅0.5 °Cで行いました。解析結果を図4に示します。ナイロン6は結晶性高分子ですが、熱力学的に準安定状態であるため、低速で昇温すると、融解による吸熱ピークの前に再結晶化による発熱ピーク(193 °C付近)が重なり合って出現します。総熱流の222 °C付近の融解による吸熱ピークは可逆熱流に表れ、不可逆熱流には結晶化による発熱ピークが表れています。温度変調DSC測定によって、吸熱ピークに重なっていた発熱ピークを分離することができました。

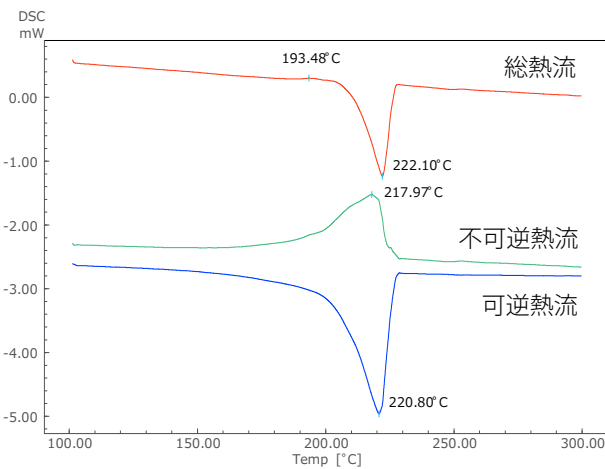


図4. ナイロン6の温度変調DSC測定解析結果

■エポキシ樹脂系接着剤の測定

2液を混合させると時間経過で硬化が進行するエポキシ樹脂系接着剤について温度変調DSC測定を行いました。室温で硬化させる時間を4.5時間、42時間と変化した2種のサンプルの測定結果を図5、図6に示します。測定は昇温速度3.5 °C/min、変調周期60 s、変調振幅0.5 °Cで行いました。総熱流を見ると硬化時間が短い図5ではガラス転移は-19 °C付近で生じていますが、硬化時間が長い図6では32 °C付近で生じています。また、硬化による発熱ピークの大きさも図5から図6にかけて小さくなっていることがわかります。このように硬化の進行に伴ってガラス転移が高温に移行し、硬化による発熱量が減少する様子がDSC(総熱流)で測定可能です。

一方、図6で見られるように総熱流においてはガラス転移と硬化による発熱ピークが近接して生じており、識別が難しくなっています。

しかし、不可逆熱流と可逆熱流を見ると、それぞれの曲線に硬化による発熱ピークとガラス転移によるベースラインのシフトが分離され、両者が明瞭に識別されます。またガラス転移について着目すると図5、図6とも、総熱流では重なっていたエンタルピー緩和による吸熱ピークとガラス転移によるベースラインのシフトが不可逆熱流と可逆熱流で分離されていることがわかります。特に図5ではエンタルピー緩和が小さいため、通常のDCS(総熱流)では見落とされる可能性があります。

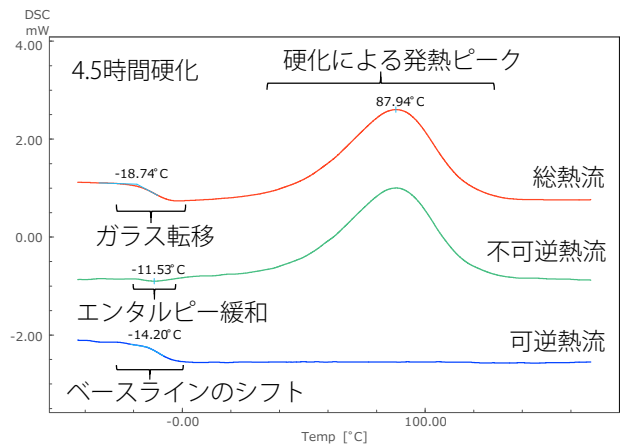


図5. エポキシ樹脂系接着剤の温度変調DSC測定解析結果(4.5時間硬化)

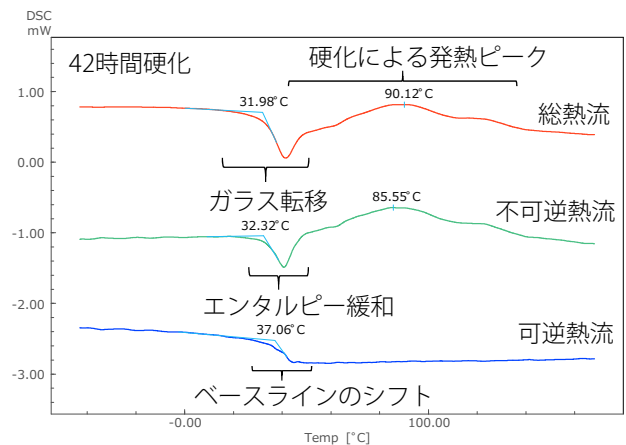


図6. エポキシ樹脂系接着剤の温度変調DSC測定解析結果(42時間硬化)

今回ご紹介したように、温度変調DSCは転移や反応が同時に生じるような複雑な試料の変化に対して、通常のDSC測定だけでは得られなかったような知見、情報を得ることが可能な手法と考えられます。

LabSolutionsは、株式会社島津製作所の日本およびその他の国における商標です。