

DTAによるポリクロロプレンの結晶化度の測定

高 木 利 治
橋 本 勉
松 木 忠 司
川 崎 信 弘

Determination of Degree of Crystallinity of Polychloroprene by Differential Thermal Analysis

Toshiharu Takagi
Tsutomu Hashimoto
Tadashi Matsuki
Nobuhiro Kawasaki

A wide variety of methods have been used for crystallinity studies, e.g., X-ray, density, infrared, and nuclear magnetic resonance. However, no method has been established for determining exactly the degree of crystallinity of polychloroprene because of its structural vagueness. The authors have developed a new method using Differential Thermal Analysis (DTA) for obtaining the crystallinity of poorly crystalline polymers such as polychloroprene. This method is based on the observation of the magnitude of step change of the base line in a DTA curve at glass transition temperature. A linear relationship was obtained from the experiments between the ratio of such magnitudes for partially crystallized and entirely amorphous states, and the crystallinity, and this was also confirmed theoretically. There was a good agreement between the crystallinity values obtained by DTA and X-ray method.

1. ま え が き

高分子は一般に固体状態において、分子が規則的に配列した結晶性の部分と、規則性のない非晶性の部分とから成っている。この高分子の結晶性の割合は結晶化度と呼ばれ、引張強度、硬度および透明性など高分子の実用的性質を決定する主要な基本的特性の一つとなっている。したがって結晶化度は結晶構造と共に、高分子の発見の初期の時代から研究されており、測定方法も密度、融解熱、X線、赤外、あるいはNMR法など数多くの方法が報告されている。しかし高分子の結晶は分子鎖が結晶相と非晶相の両方にまたがって関与しており、結晶相と非晶相の間にはっきりとどちらか一方に帰属出来ない中間相が存在する。このことは結晶化度の定義に含まれる結晶領域の範囲が測定法によって違うことを意味しており、結晶化度もその測定方法によって少しずつ異った値を示すのが普通である。とくにゴムのように結晶化度の小さい高分子では測定法による違い、および測定誤差

もともに大きくなる。

本報では比較的取扱いの簡単な示差熱測定 (DTA) による低結晶性高分子の結晶化度の測定法として、一つの新しい方法を提案した。

従来DTAによる結晶化度の測定は Ke¹⁾ により、融解熱より求める方法が確立され、さらに Strella²⁾ により理論的裏付けが与えられている。Ke の方法は示差熱の融解ピークの面積より融解熱を求めるところに問題があり、完全結晶の融解熱を知らなければならない欠点がある。

著者らは部分的に結晶化した高分子と、同じ高分子の完全非晶状態のものについてのガラス転移点 T_g の測定の過程で、T_g-温度における基線の階段的变化の、階段の高さの比が非晶質の重量分率に比例することを見出した。これより T_g-温度における基線の変化を測定することにより、標準物質を必要としない結晶化度の測定法を確立した。

実験は市販の接着剤グレードのポリクロロブレンを用

いて、種々の熱処理条件で結晶化度を变化させた試料について行なった。

同一条件で熱処理した試料について、X線法で得られた結晶化度との比較から、著者らの方法が十分に妥当性のある値を与えることを確認した。

2. 実 験

〔1〕試 料

市販の接着剤グレードのポリクロロプレンを溶媒—非溶媒系としてベンゼン—メタノールを用いて沈殿精製した。精製したポリクロロプレンの10%ベンゼン溶液をテフロン製シャーレを用いて、窒素ふん囲気中で溶媒を蒸発させ、厚さ2 mmのフィルムを作製した。フィルムはさらに室温で一昼夜減圧乾燥して試料とした。

測定試料は X線測定および DTA 測定共に同一条件で、同時に100°Cで10分間融解したのち、適当な時間室温で熱処理した。

〔2〕X線による結晶化度の測定

装置は島津製作所製 X線回折装置、VD-1型を使用した。X線管球は高分子の結晶化度を測定する場合、最も一般的に使用されている銅ターゲットしたものを用い、励起条件は35kV, 15mAとした。ガイガー検出器の窓面の直前にニッケル・フィルターを装着して、CuK β 線を吸収透過した。

ゴニオメーターはバックグランドを差引くために都合のよいように高角度側より低角度に向かって走査した。回折角度範囲は $2\theta = 30^\circ \sim 13^\circ$ であり、走査速度は $2^\circ/\text{min}$ とした。

X線回折による結晶化度の測定法としては、非晶質ハローの強度の比から結晶化度を求める方法と、結晶性ピークの非晶質ハローに対する散乱強度比(面積比)より求める方法の二種が一般に適用されている。前者は Goppel³⁾らにより完全非晶質の得られる高分子に適用された。ポリクロロペンについても Kössler⁴⁾の報告がある。しかし結晶化度が小さく、また試料フィルムのX線光軸に対する設定に十分な再現性が得られない場合は誤差が大きくなり、一回の測定で結晶化度の計算が出来る後者の方法が適しているように思われる。

結晶性ピークと非晶質ハローによる散乱寄与を分離する方法は、Matthews⁵⁾と Aggarwal⁶⁾らによりポリエチレンに対して詳しく検討されている。本報においては Fig. 1 に示すように、非晶質ハローによる散乱曲線を融解状態から急冷した試料で測定した非晶質パターンからの相似によって求めた。結晶質および非晶質による散乱強度は、それぞれに対応する散乱曲線の面積を重量法に

よって測定することにより算出した。

回折角(2θ)による補正は(1)式によって行なった。

$$\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cdot \cos \theta} e^{-2D} \dots \dots \dots (1)$$

非晶質ハロー・ピーク; I_a および結晶性ピーク; I_1, I_2, I_3 に対する角度補正係数としてそれぞれ、0.91, 1.00, 1.25, 1.97 を用いた。

〔3〕DTAによる結晶化度の測定

DTA装置は du Pont 900型を使用した。試料を Macro tube (内径3 mm ϕ , 深さ28mm) につめ、冷却は平均 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で -100°C まで、昇温は $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で 60°C まで測定した。

標準試料としてはガラス粉末を用いた。

測定は先ず Tg における基線の変化量を測定し、次いで融解ピークを測定する。試料をそのままの状態に保持して冷却し、同様の操作で非晶の基線の変化の測定と、融点における Thermogram から完全非晶であることの確認を行った。DTA曲線の一部を Fig. 2 に示した。

3. 結果と考察

低結晶性高分子について、Tg 温度における基線の階段状変化の高さから結晶化度を測定する方法の理論的裏付けを試みる。

ここで問題を簡単にするために次の仮定をおく。まず試料および基準物質の温度は均一でその中で温度の分布が無視でき、それぞれ T_s, T_r で表わせるものとする。試料と基準物質の容器、熱電対などを含めた熱容量 C_s, C_r は温度によって変化しない。またこれらと金属ブロックとの間の熱伝達係数 K は等しく、これも温度によって変化しないものとする。この場合熱的平衡状態にある DTA 曲線の基線は、一般に次式で表わされる⁷⁾。

$$\Delta T = (C_r - C_s) \Phi / K \dots \dots \dots (2)$$

C_s : 試料の容器、熱電対などを含めた試料の熱容量、

C_r : 基準物質の容器、熱電対などを含めた基準試料の熱容量、

K : 試料、セル、および金属ブロック間の熱伝達係数

Φ : 加熱速度。

ガラス転移点 Tg では C_s が段階的に変化し、そのため DTA 曲線はこの温度で基線が階段状の変化を示す。

ここで試料の重量を W とし、その結晶化度を x とする。高分子の結晶部分の比熱を C_c 、非晶部分の比熱を C_a とすると、結晶化度 x の試料の熱容量 C_{sx} は

$$C_{sx} = xWC_c + (1+x)WC_a + C \dots \dots \dots (3)$$

で表わされる。ここで C は試料容器、熱電対などの熱容量である。高分子が完全に非晶の場合には、(3)式で $x =$

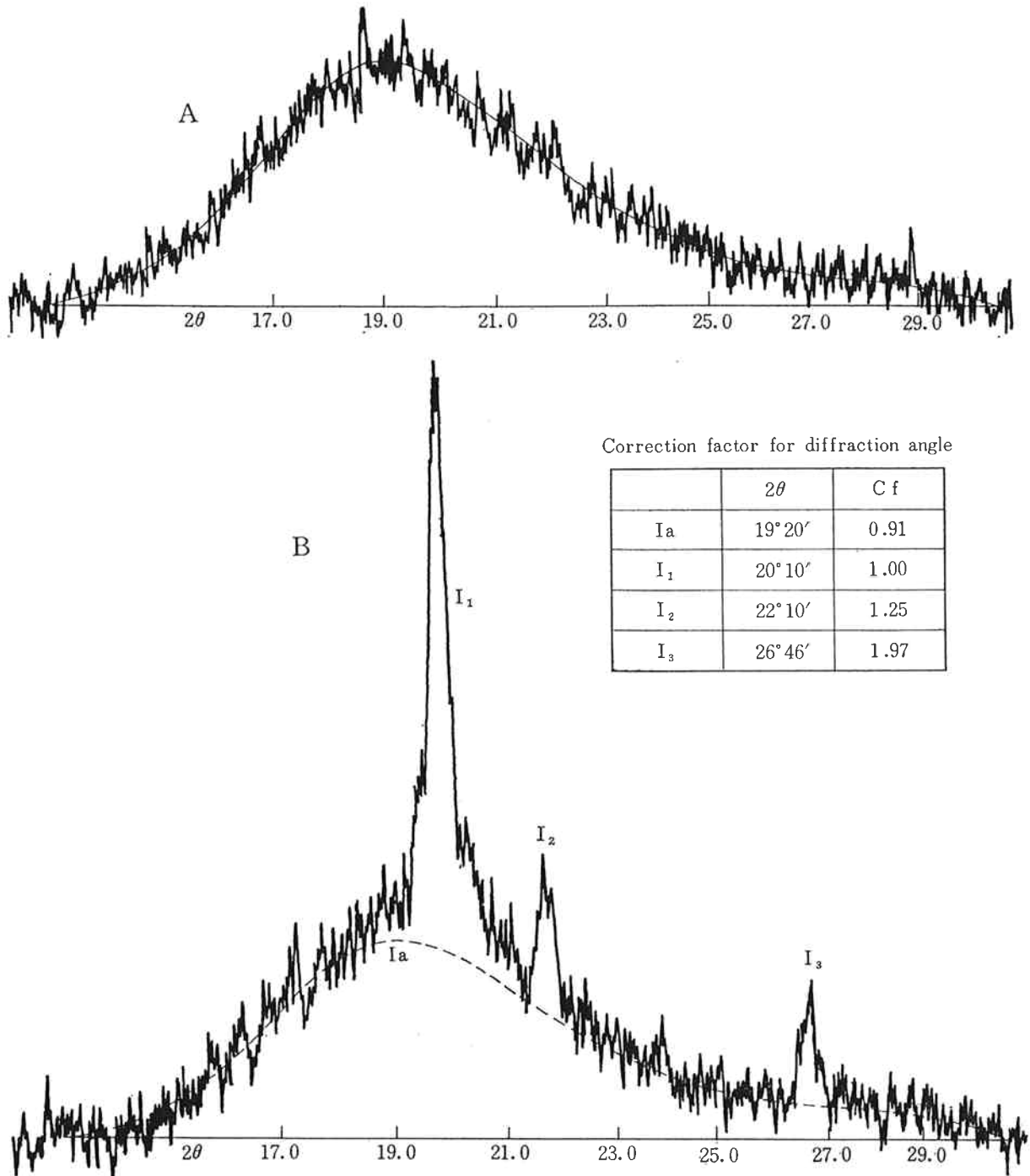


Fig. 1 X-ray diffraction patterns for polychloroprene: A, in entirely amorphous state; B, in partially crystallized state

o であるから

$$C_{s\chi=0} = WC_A + C \dots\dots\dots(4)$$

となる。いま $T < T_g$ では C_A を C_{AG} , $T > T_g$ では C_{Aa} とすると、結晶化度 χ なる高分子試料のガラス転移点前後での基線の変化量 δT は、(3)式の C_A を C_{AG} とした式と C_{Aa} とした式をそれぞれ(2)式に代入して得た式の差で表わされる。

$$\delta T_\chi = (1-\chi)W(C_{Aa} - C_{AG})\Phi/K \dots\dots\dots(5)$$

完全非晶質の場合は(5)式で $\chi=0$ とすれば、

$$\delta T_{\chi=0} = W(C_{Aa} - C_{AG})\Phi/K \dots\dots\dots(6)$$

となる。(5)式を(6)式で割れば、

$$\delta T_\chi / \delta T_{\chi=0} = 1 - \chi$$

$$\chi = 1 - \delta T_\chi / \delta T_{\chi=0} \dots\dots\dots(7)$$

したがって昇温による融解前後の T_g 点における基線の変化量 δT_χ , $\delta T_{\chi=0}$ を測定条件を変えることなく測定すれば(7)式から結晶化度が χ 求まる。

融解ピークの面積が結晶化度に依存していると仮定して、Fig. 3 のように横軸に面積、縦軸に結晶化度 χ を

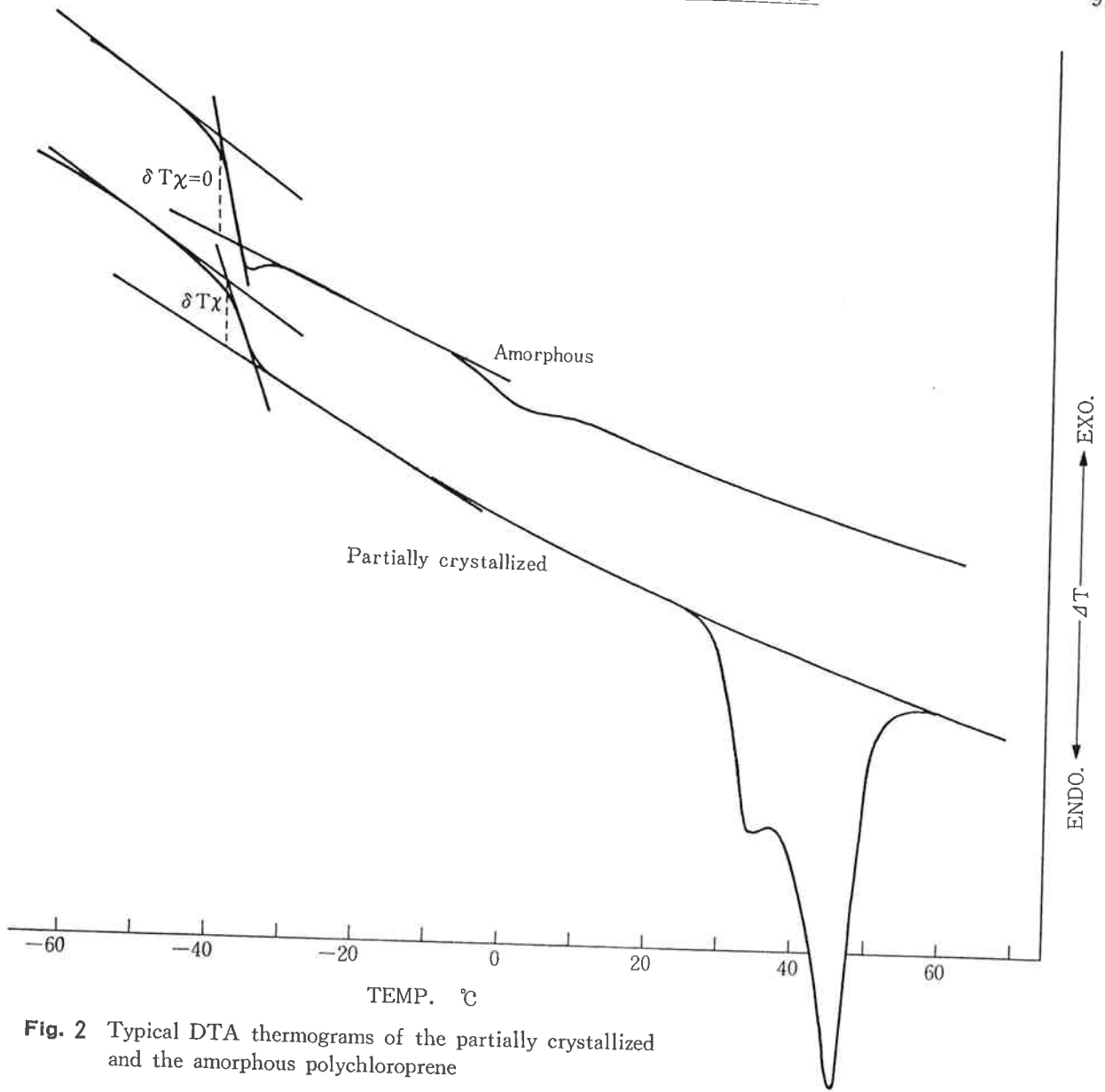


Fig. 2 Typical DTA thermograms of the partially crystallized and the amorphous polychloroprene

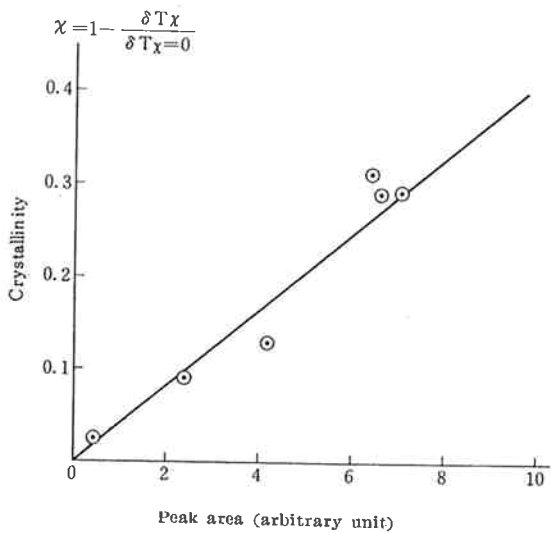


Fig. 3 Plots of crystallinity: χ vs. peak area at melting point of polychloroprene

Table 1

Comparison of percent crystallinity values for polychloroprene obtained by DTA and X-ray methods

DTA %	X-ray %
8	12
36	32
33	36

プロットした。 χ とピーク面積はほぼ直線関係にある。Table 1に X-rayにより得られた結晶化度との比較を示す。

厳密に考えれば、ここで置いた仮定は成立していないものが多いであろう。たとえば試料温度の均一性の仮定、あるいは熱的平衡の仮定は、著者らの設定した測定条件では、Strella⁸⁾の簡単な計算から推定しても正しくないであろう。しかし結晶化度の低い領域で、昇温速度制御の再現性がよく、さらにポリクロロブレン・ゴムのように分子量が大きく、非常に流動性の小さい試料で、試料の充填状態が融解の前後で変化しないと見なせる場合は他の結晶化度測定法に比較して、精度の点でも迅速性の点でも優れた方法と考えられる。

文 献

- 1) B. Ke ; *J. Polymer Sci.*, **42**, 15, (1960).
- 2) S. Strella ; *J. Appl. Polymer Sci.*, **7**, 1281.(1963).
- 3) J. Goppel and J. Arlmann ; *Appl., Sci. Research*, **1A**, 462, (1949).
- 4) I. Kössler and L. Svob ; *J. Polymer Sci.*, **54**, 17, (1961).
- 5) J. L. Matthews, H. S. Peiser, and R. B. Richards ; *Acta Cryst.*, **2**, 85, (1949).
- 6) S. L. Aggarwal, and G.P. Tilley ; *J. Polymer Sci.*, **18**, 17, (1955).
- 7) 神戸, “ゴム協”, **27**, 939, (1964).
- 8) S. Strella ; *J. Appl. Polymer Sci.*, **7**, 569, (1963).