

キーワード：示差走査熱量測定、HPDSC、羊毛繊維、劣化

## 熱分析とは？

一口に熱分析と言っても、何を(どんな挙動を)観測・観察するかにより、当然のことながらその測定法は異なります。

【何を..?】 質量、寸法や力学特性、あるいは温度、熱量(エンタルピー)などが測定の対象になります。

【どう測定する..?】 質量については、加熱時の試料重量変化を熱天秤により測定し、固体高分子の熱分解反応を解析できる熱重量測定(TG)があります。寸法については、線膨張あるいは体膨張を計測し、原子間距離変化、分子の回転、相転移子などの結晶構造に関する情報が得られます。力学については、試料温度を変化させながら、圧縮、引張り、曲げ、ねじりなどを加え、試料の変形を温度の関数として計測する熱機械測定(TMA)や、振動的な荷重を加え動的粘弾性率を計測する動的熱機械測定(DMA)があり、高分子の緩和現象、高次構造、熱履歴などがわかります。

これらに対し、試料と測定の対象とする物質を同時に加熱あるいは冷却等を行い、何らかの温度変化が生じる温度を検出する方法があります。原理的には、試料に熱転移や融解あるいは化学変化が生じて吸発熱が起きれば、試料の温度変化が遅れ、基準物質との温度差が増大し、反応が終了すると温度差が急速に解消されることを利用しています。これを示差熱分析(DTA; differential thermal analysis)と呼んでいます。このDTAを基にさらに定量的な熱量(エンタルピー)変化を計測することを可能にしたものが、示差走査熱量計(DSC; differential scanning calorimeter)です。

DSCは熱量計測機構の違いから入力補償型と熱流束型に大別されています。熱流束型DSCの模式図を図1に示しました。測定時には、図中

の試料を入れた容器と対照試料を入れた容器(通常は空容器のまま)を熱電対盤の隆起した小さい台(約5mm径)上にセットします。

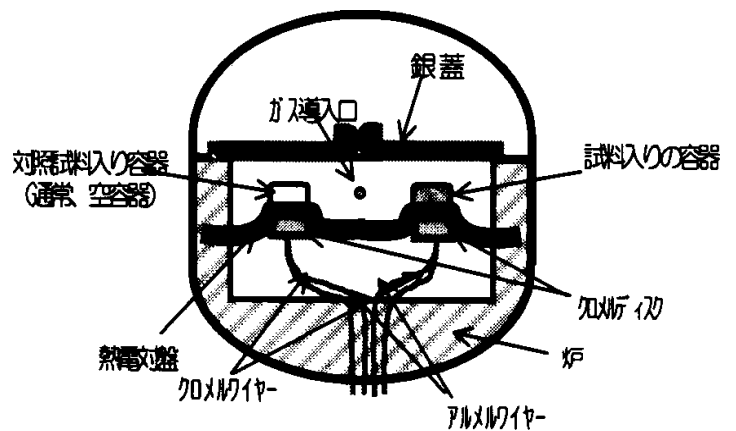


図1. 熱流束型DSCセルの模式図  
 (TAインストルメント社; DSC2920)

熱は炉から熱電対盤により、試料容器と対照試料容器に移動します。炉の温度を直線的に上げた(または下げた)時、試料表面と対照試料表面に生じる温度差に比例した熱量差を測定しています。(熱電対盤に固定され、連結された2個のクロメルディスクを通じて温度を検出している。)

## 測定の実際

DSC測定において、例えば昇温時に図4のような曲線が描かれます。このような下に凸なピークは、融解、蒸発、昇華、相転移、脱水、熱分解が吸熱反応として現れたものです。一方、結晶化、熱重合、加工歪の回復ならびに酸化反応の場合、上に凸な発熱によるピークが観察され、ベースラインとピークが囲む積から、熱量変化が定量的に得られます。

特に高圧示差熱量計(以下、HPDSCと記す)では、高圧をかけた状態で熱挙動を追跡することができます。この方法による大きなメリットの一つに、通常では、水分の蒸発に由来して100度付近に生じる吸熱ピークを、例えば3000kPaの条件下で測定すると、300度以上に水のピークを移動させることが可能となるため、100度を越えた領域での微小な熱挙動変化(特に天然繊維)を観察する場合非常に有効な手段になります。

それでは、実際このHPDSCを用いてどのようなことが判るかを羊毛繊維の実例で紹介します。羊毛繊維は図2に示す複雑な多層構造をもち、それぞれの組織が異なる機能を発揮したり、協奏的に働き、羊毛繊維の特徴を発現します。中でも特に $\alpha$ -ヘリックス結晶が、大きな役割を担っています。ところが $\beta$ -ヘリックス結晶の熱融解挙動は、通常のDSCでは水の蒸発ピークの影響を受け測定が困難です。しかし高圧下のDSCでは、水分の影響を排除することで分析が可能になります。

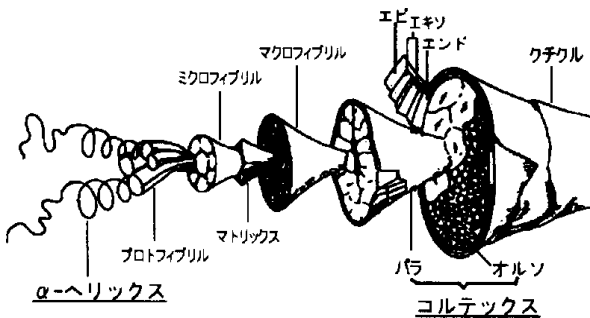


図2 羊毛繊維の多層構造(模式図)

### 劣化羊毛繊維の熱分析例

羊毛繊維に積極的に損傷を与えて、その影響が熱分析の結果にはどのように反映されるか検討しました。その結果、図3に示したように、激しい劣化を受けた部位ほど、コルテックス細胞が大きく変形し、図4に示したように羊毛繊維の $\alpha$ -ヘリックス結晶構造の融解熱量が減少していることがわかります(図中の数値(J/g)は羊毛1g換算の融解熱量で、値が小さいほど $\alpha$ -ヘリックスの結晶領域量も減少)。これらからコ

ルテックス細胞に生じた変形の度合い、受けた損傷程度の大小が、この融解熱量変化に対応していることが示唆されます。このように、HPDSCによる熱分析で、微小な熱挙動変化が測定でき、天然繊維の損傷程度の推察が可能です。今後は、酵素処理などが繊維内部の基本的な構造にどのような変化をもたらしているか、本測定法を用いて検討してゆきたいと考えています。

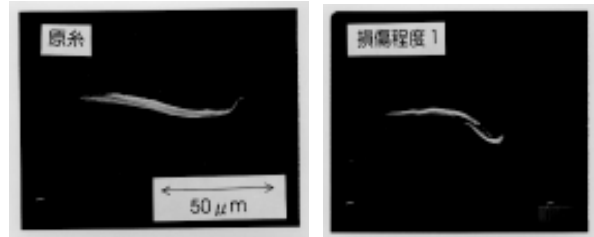


図3 原糸のコルテックス細胞と55日土中埋設後の回収した羊毛繊維の損傷程度の激しい部位から抽出したコルテックス細胞

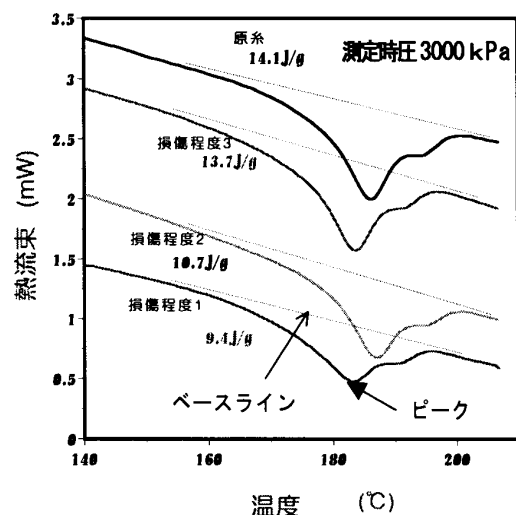


図4 土中に55日間埋設した羊毛の熱挙動(図中の損傷程度: 強1 > 2 > 3弱となっています)

(参考文献・参考資料)

- ・熱分析の基礎と応用 第3版; 日本熱測定学会編 (株)アライズ社発行)
- ・応用熱分析; 日本熱測定学会・応熱測定研究グループ編(日刊工業新聞社発行)
- ・DSC2920 示差走査熱量計オペレーティングマニュアル; TA-インスツルメントジャパン(株)
- ・おもしろい繊維のはなし[第2版](繊維学会編)
- ・繊維応用技術研究会第6回要旨集(1998)