

「熱分析」

従来法（等温、定速降温）

による速度論的解析

1. 結晶化

【目的】

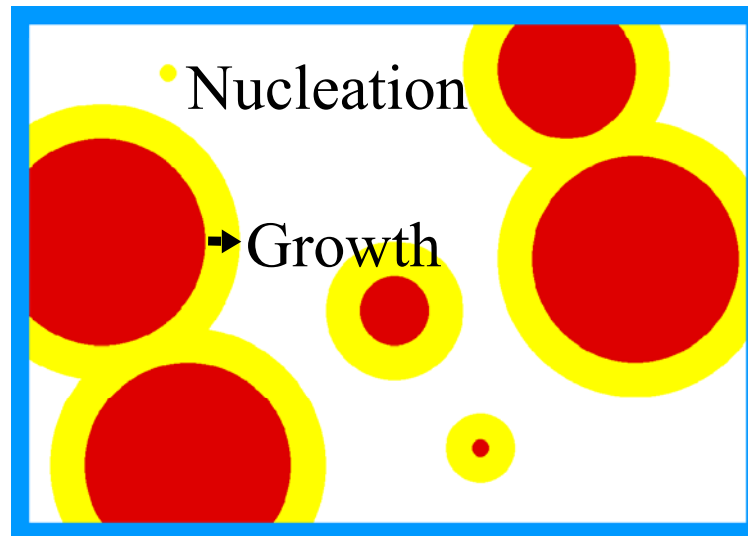
DSCなどの熱測定法では、1次相転移に伴う吸熱（発熱）流束をみることができる。

以下では、結晶化など、核形成 - 成長様式で進行する1次相転移のキネティクスについて、Avramiプロット小沢法などの詳細な解析法を紹介する。

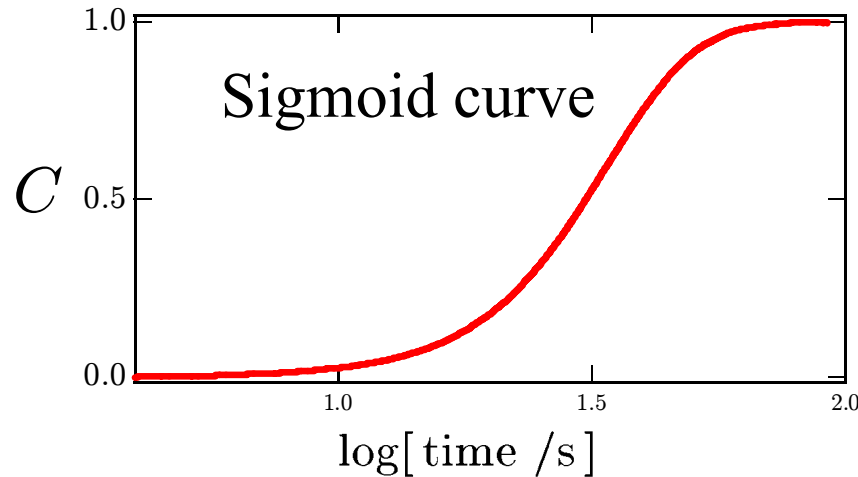
高分子の結晶化

1 次相転移

結晶ドメイン（球晶）の核形成 - 成長



結晶化度の時間発展, $C(t)$



Avrami model

$$C = 1 - \exp[-C_0]$$

$$C_0 = \int_0^t N(t')V(t-t')dt'$$

N : 単位体積当たりの核形成頻度

V : 各成長ドメインの体積

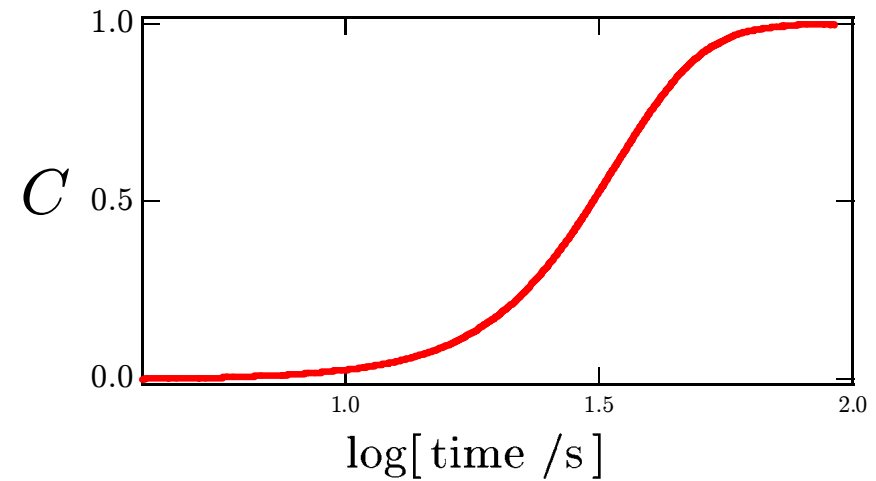
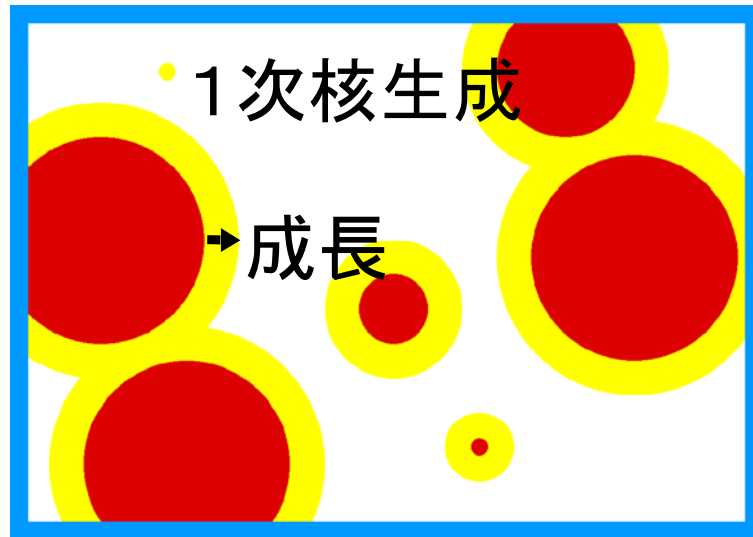
$$V \propto (G\Delta t)^\ell$$

1 次核形成頻度, N & 線成長速度, G

1 . 等温結晶化

速度係数一定

結晶化度 $C(t)$ の時間発展



$$C = 1 - \exp[-C_0] = 1 - \exp[-Z t^n]$$

$$C_0 = \int_0^t N(t')V(t-t')dt'$$

C_0 : 成長ドメイン間の重なり合いなどの相関を無視した結晶化度

N : 単位体積当たりの1次核形成頻度

V : 核形成後の個々の成長ドメインの体積

Kolmogorov-Avrami モデル

$$1 - X = \prod_i \left(1 - \frac{V_i}{V_s}\right) \quad (23)$$
$$\cong \exp\left[-\sum_i \frac{V_i}{V_s}\right] \quad (V_s \rightarrow \infty)$$

$$\therefore X = 1 - \exp[-X_0] \quad (24)$$

$$X_0 = \frac{1}{V_s} \int d\vec{r} d\tau I(\tau) V(t-\tau) \quad (25)$$

時間発展を決める因子

核形成機構

均一核形成 : $I = I_0$ (一定)

不均一核形成 : $I = I_0 \delta(t)$

成長機構

界面過程律速 : $R \propto t$

拡散律速 : $R \propto t^{1/2}$

ドメイン形状

ロッド状 : $V \propto R$

ディスク状 : $V \propto R^2$

球状 : $V \propto R^3$

Avrami指数 n と定数 Z

Avrami plot: $\log[-\ln(1 - C)] = \log Z + n \log t = \log C_0$

$$C_0 = \int_0^t N(t')V(t - t')dt'$$

Avrami指数 $n = h + kl$: 成長機構に関する有用な情報

1 次核形成機構: $h = 0, 1$

ドメイン成長機構: $k = 1/2, 1$

結晶ドメインの次元: $l = 1, 2, 3$

アブラミ指数 $m : X = 1 - \exp[-k t^m]$

指数	核形成	成長	形状
1/2	不均一	拡散	ロッド
1	不均一	拡散	ディスク
3/2	不均一	拡散	球
3/2	均一	拡散	ロッド
2	均一	拡散	ディスク
5/2	均一	拡散	球
1	不均一	界面	ロッド
2	不均一	界面	ディスク
3	不均一	界面	球
2	均一	界面	ロッド
3	均一	界面	ディスク
4	均一	界面	球

1 次核が不均一核形成の場合

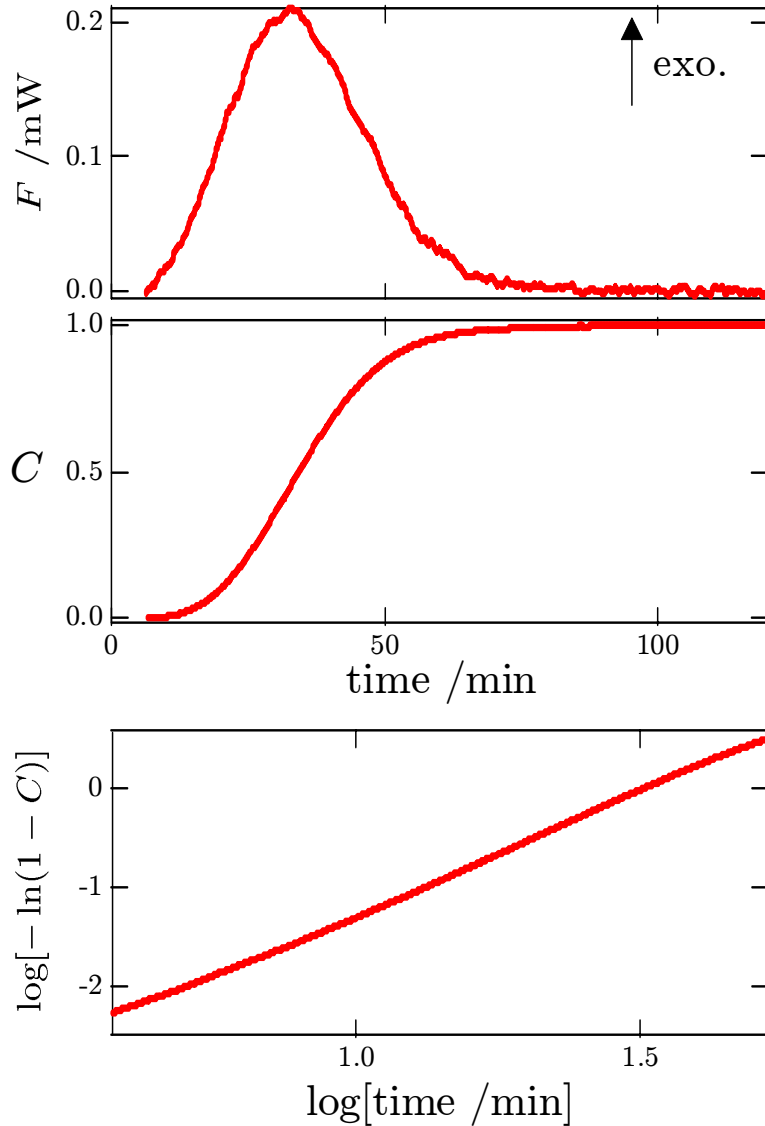
$$Z t^n = C_0 = \int_0^t N(t') V(t-t') dt' = N_0 V(t) = N_0 g G^n t^n$$

G : ドメイン成長速度

$$\log[-\ln(1-C)] = \log Z + n \log t$$

$$\frac{1}{n} \log Z(T) = \log[G(T)/G_0]$$

1 . 等温結晶化



$$\text{Heat Flow } F \propto \frac{dC}{dt}$$

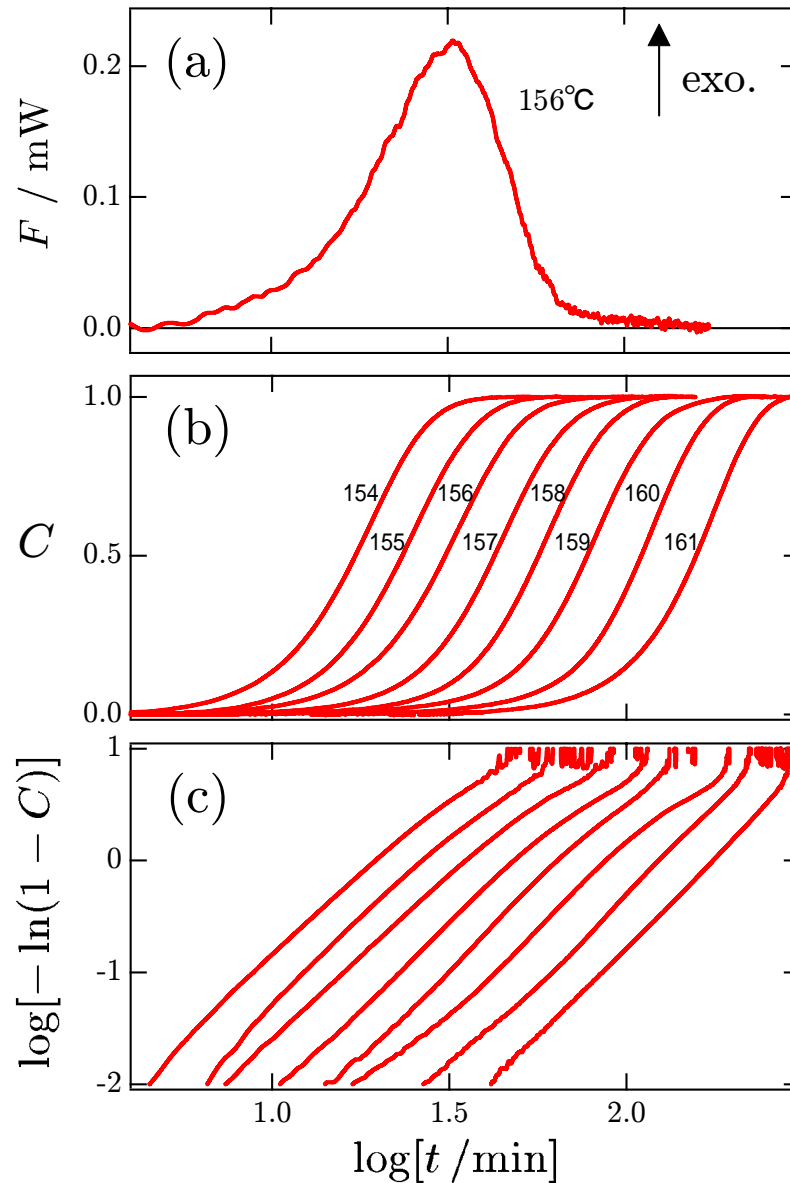
$$C(t) = \frac{\int_0^t F(t') dt'}{\int_0^\infty F(t') dt'}$$

Avrami plot

$$\log[-\ln(1 - C)] = \log Z + n \log t$$

1 . 等温結晶化

ポリフッ化ビニリデンの等温結晶化時の(a)発熱流束、
(b)結晶化度の時間変化および(c)そのAvramiプロット



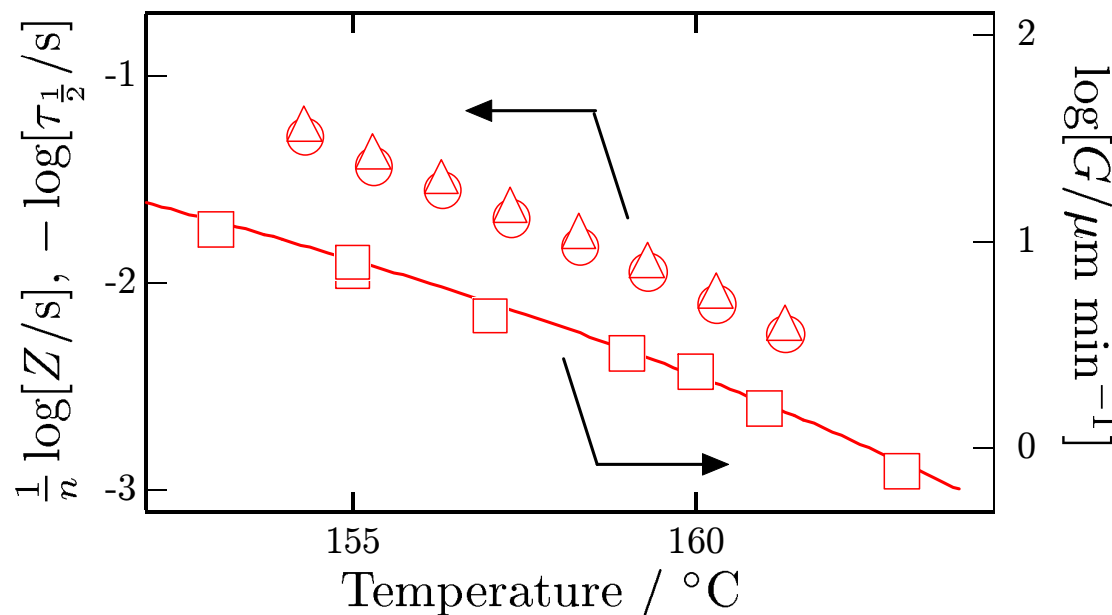
$$n \cong 3.0 - 3.2$$

球晶の成長

PVDFの結晶化は、
球晶の不均一核成長

1 次核が不均一核形成の場合

$$\frac{1}{n} \log Z(T) = \log[G(T) / G_0] = -\log \tau_{1/2}(T) + \log(\ln 2 / n)$$



$\tau_{1/2}$: 半結晶化時間

球晶成長の顕微鏡観察の実測データとの比較

$\tau_{1/10}$?

2 . 定速降温

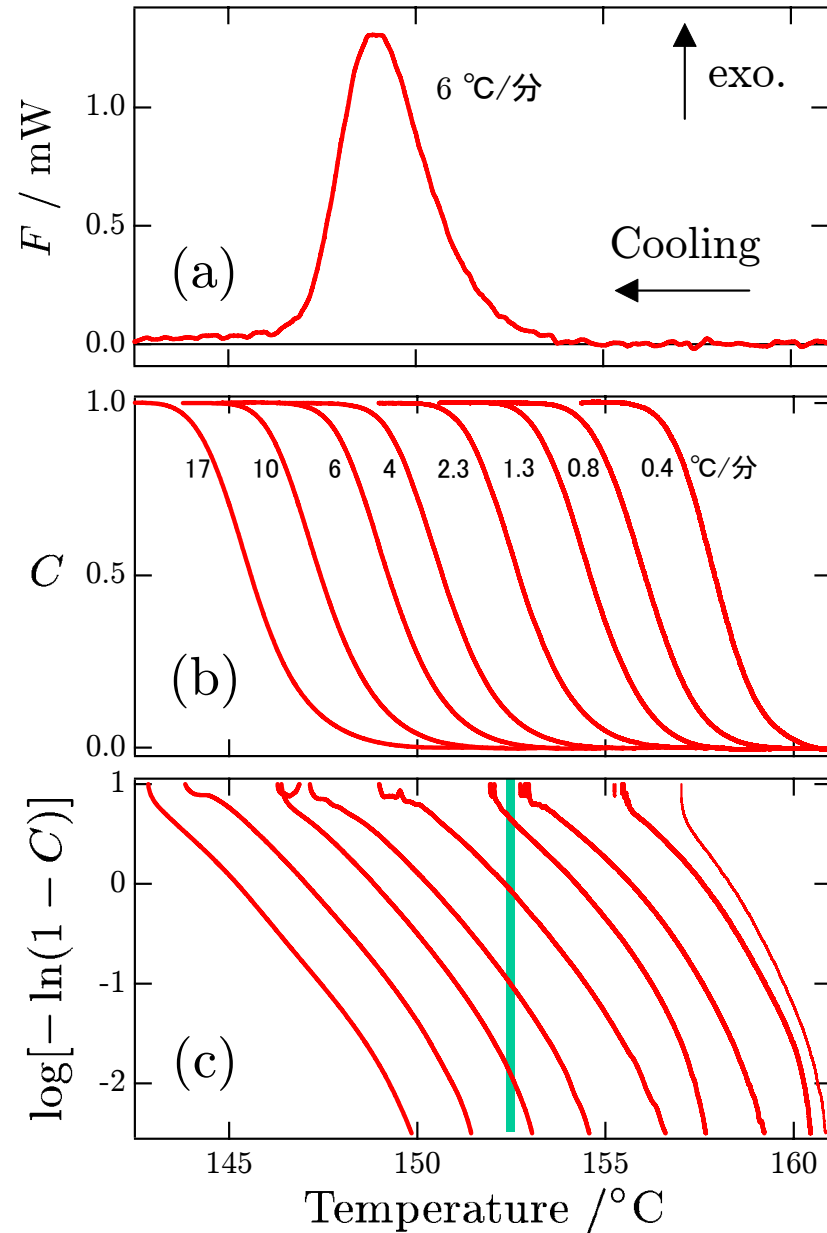
速度係数の変化

Avrami plot ×

$$C = 1 - \exp[-C_0]$$

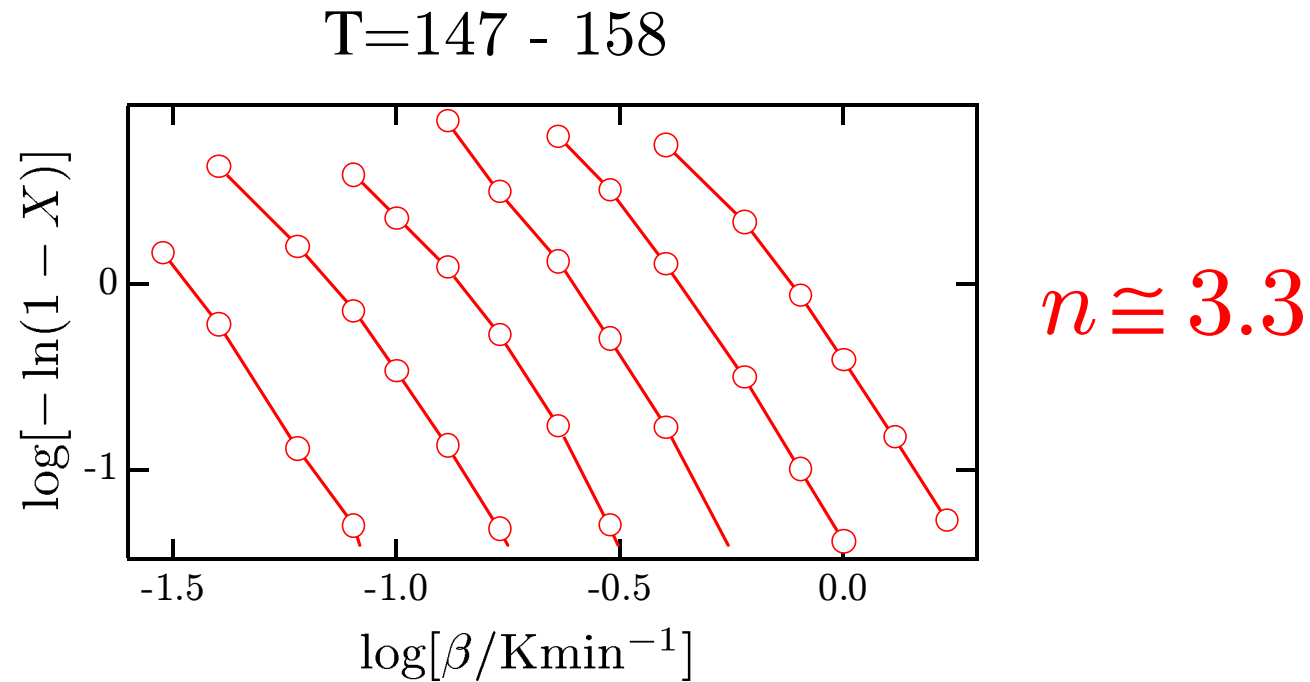
$$C_0 = \int_0^t N(t')V(t-t')dt'$$

$$\Rightarrow 1 - C = \exp\left[-\frac{\chi(T)}{|\beta|^n}\right]$$



ポリフッ化ビニリデンの定速降温結晶化時の
(a) 発熱流束および (b) (c) 結晶化度の変化

2 . 定速降温



降温速度に対するプロット

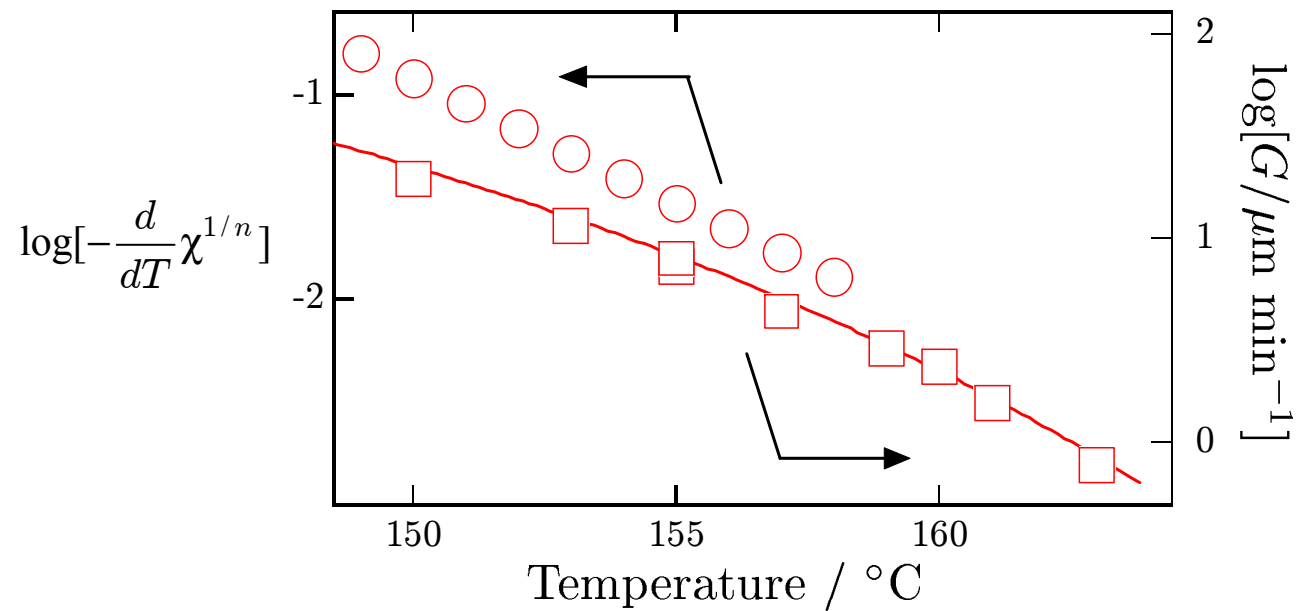
$$\log[-\ln(1 - X(T))] = -n \log |\beta| + \log \chi(T)$$

↑
Avrami指数と等価な指数 n

1 次核が不均一核形成の場合

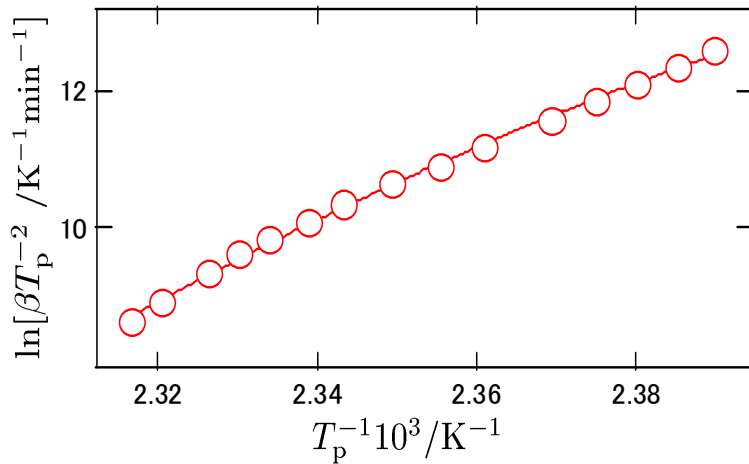
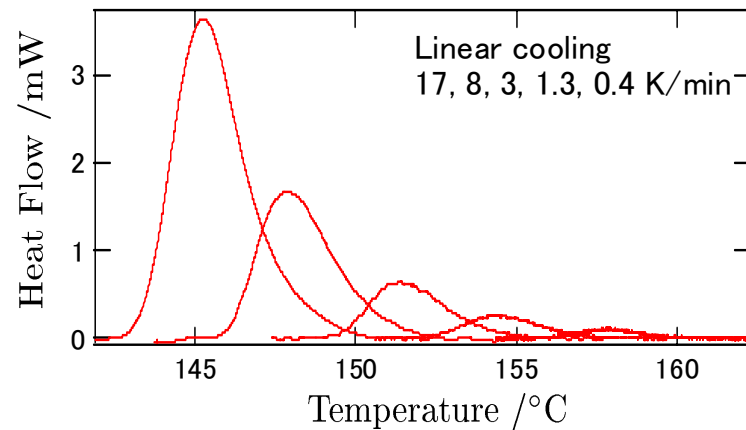
$$\chi(T) = gN_0 \left[-\int_{T_0}^T G(T) dT \right]^n$$

$$\frac{d}{dT} \chi^{1/n} = -(gN_0)^{1/n} G$$



高分子結晶化はアレニウス型ではない

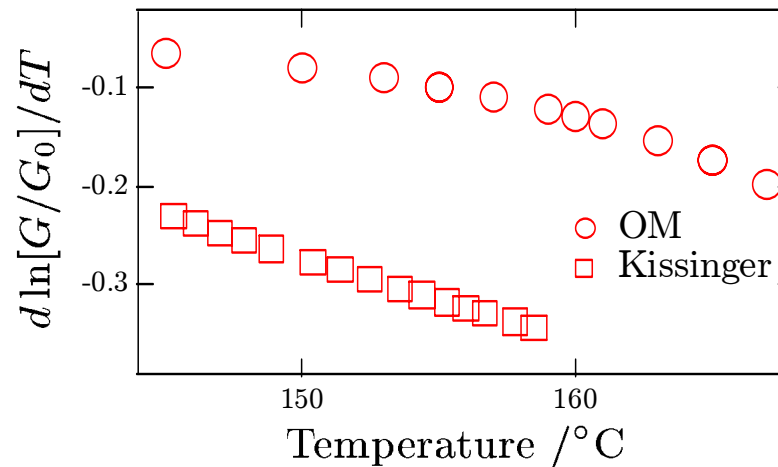
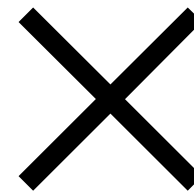
$$G = v_0 \exp\left[-\frac{U^*}{R(T - T_0)}\right] \exp\left[-\frac{K}{kT(T_M - T)}\right]$$



$$\text{Rate} \propto \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

$$\ln(\beta T_p^{-2}) = \text{Const.} - \frac{E}{R} T_p^{-1}$$

$$\frac{E}{RT_p^2} = \frac{d}{dT} \ln G$$



1 次核が不均一核形成の場合

1 . 等温結晶化

$$\log[-\ln(1 - C(t))] = n \log t + \log Z(T)$$

$$\log Z^{1/n} = \log[G(T)/G_0]$$

結晶成長速度の温度依存性

2 . 定速降温

$$\log[-\ln(1 - C(T))] = -n \log \beta + \log \chi(T)$$

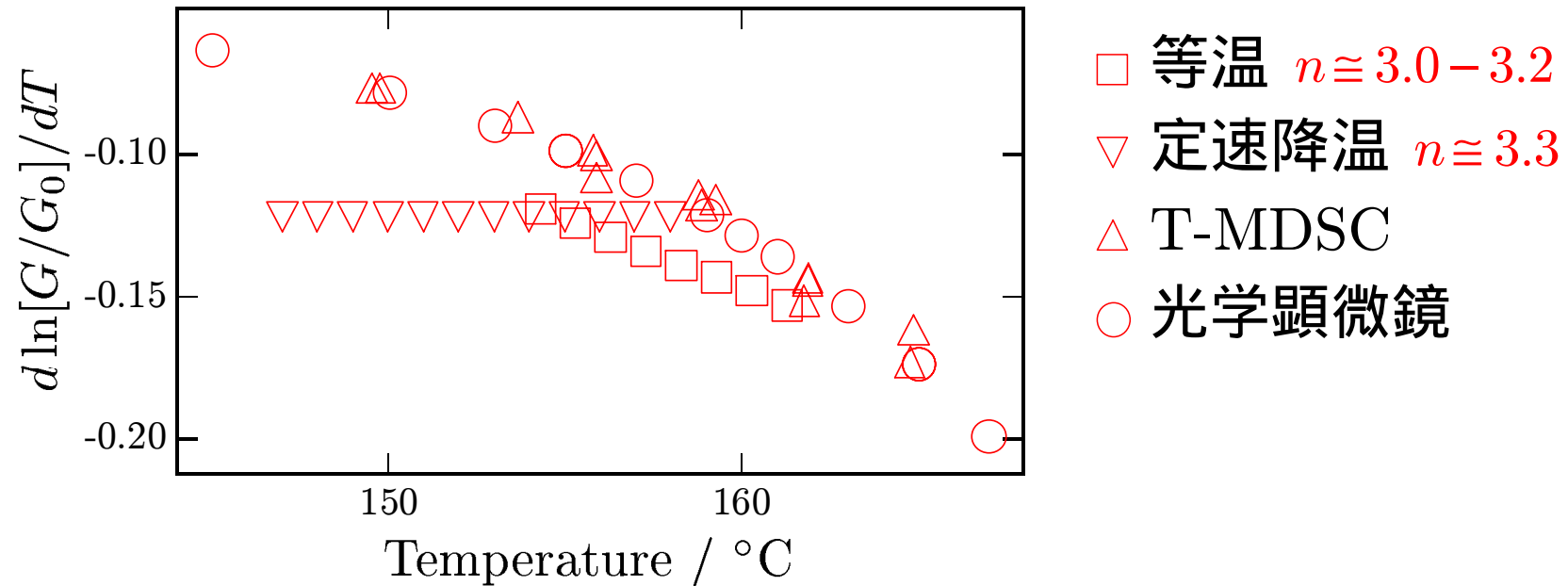
$$\log\left(-\frac{d}{dT} \chi^{1/n}\right) = \log[G(T)/G_0]$$



$$\frac{d}{dT} \log[G(T)/G_0]$$

PVDFでの結果のまとめ

PVDFの結晶化は、球晶の不均一核成長



顕微鏡観察結果との比較

T-MDSC：良好

等温結晶化、定速降温：不良

等温結晶化、定速降温の結果には
不均一核の数密度 N_0 の温度依存性も含まれている。

まとめ

等温結晶化：アブラミプロットによる解析

定速降温結晶化：小沢プロットによる解析

不均一核形成：成長速度の温度依存性

「熱分析」

従来法（定速昇温）

による速度論的解析

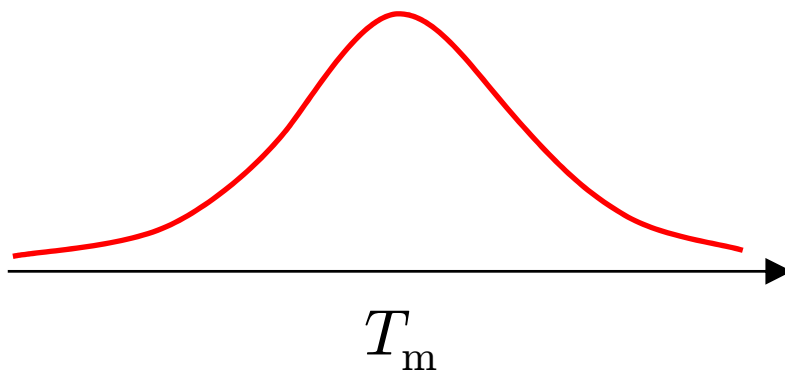
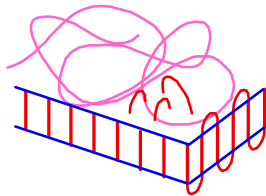
2. 融解

【目的】

高分子結晶の融解温度領域における定速昇温でみることが出来る融解キネティクスの過熱度依存性について紹介する。

高分子結晶：微結晶の集合体

- ・ 広い融解温度領域 (>10)
- ・ 速い融解キネティクス (ΔT 小)

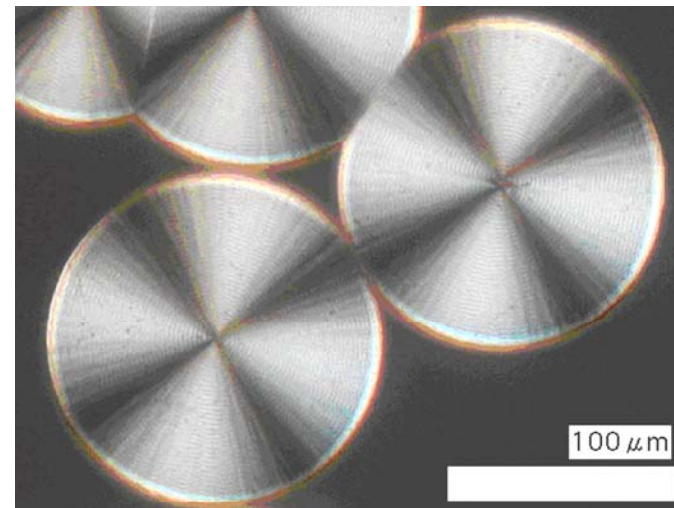
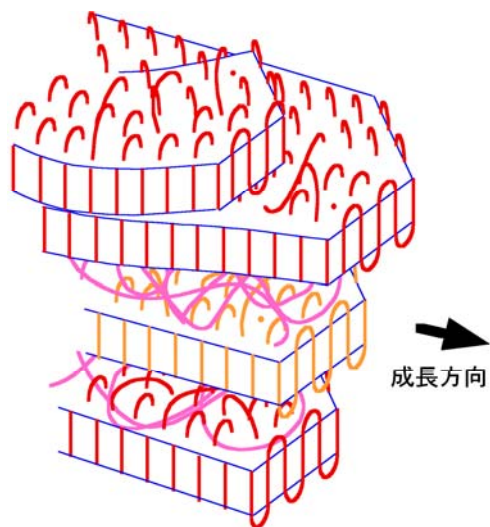
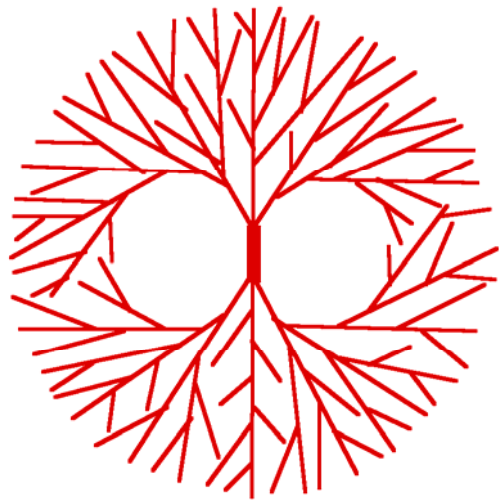


等温融解測定は難しい
定速昇温による測定

特徴 1

高分子結晶の融解

融解は球晶の縮小過程ではない。
結晶性高分子試料＝ラメラ状微結晶の集合体



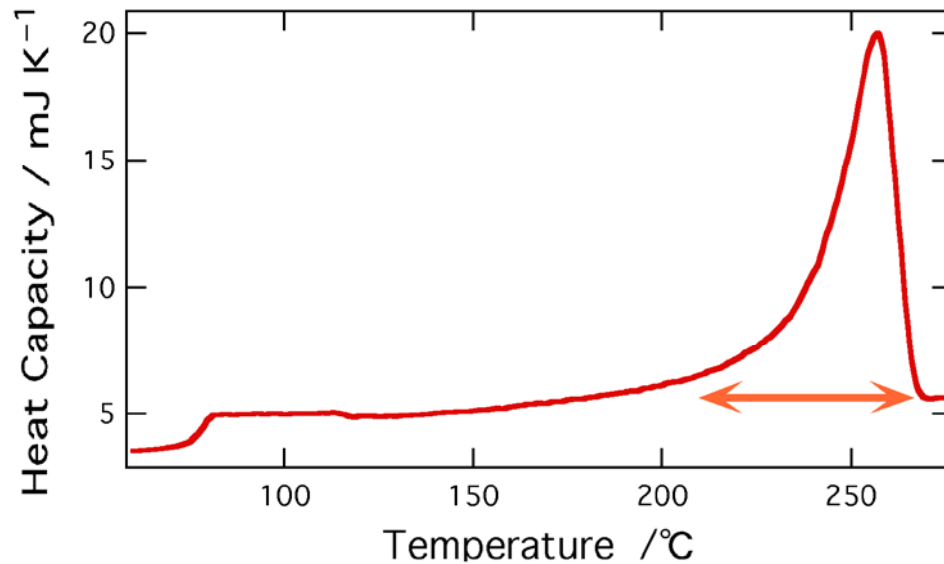
特徴2

広い
融解温度領域 →

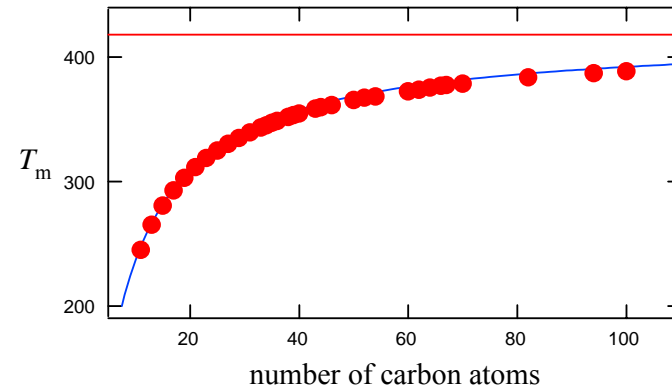
分子量分布、欠陥分布

ラメラ厚分布、 σ_e 分布

融解 → 再結晶化 → 融解



PET の昇温過程



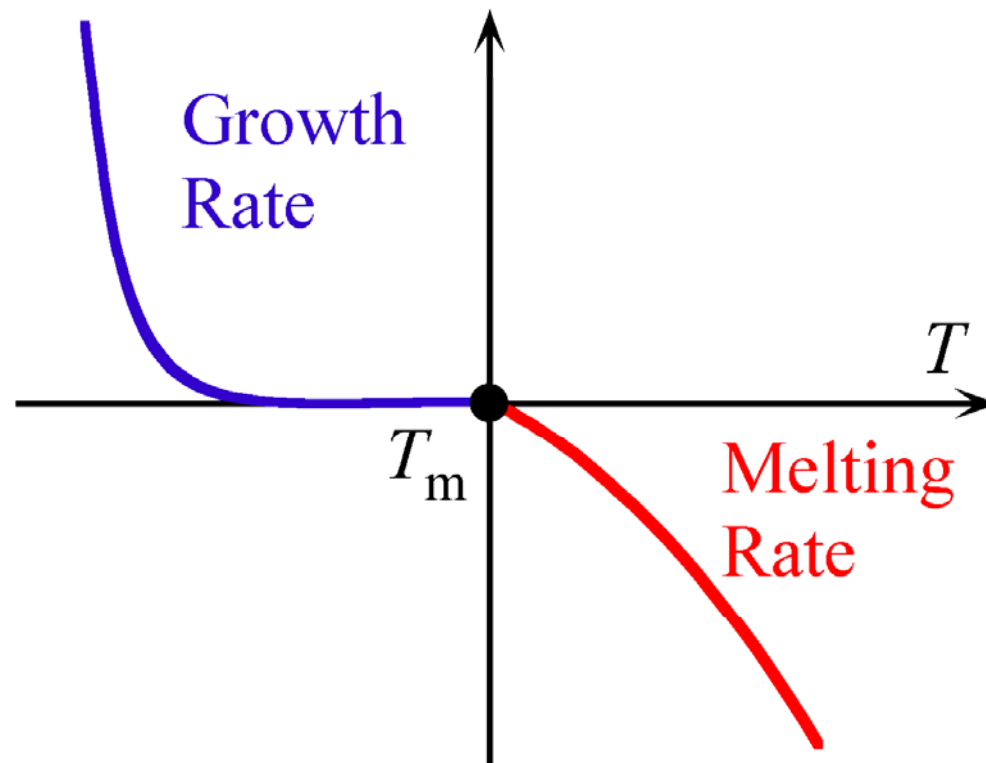
Gibbs – Thomson

$$T_m = T_m^0 \left(1 - \frac{2\sigma_e}{\ell \Delta h_f} \right)$$

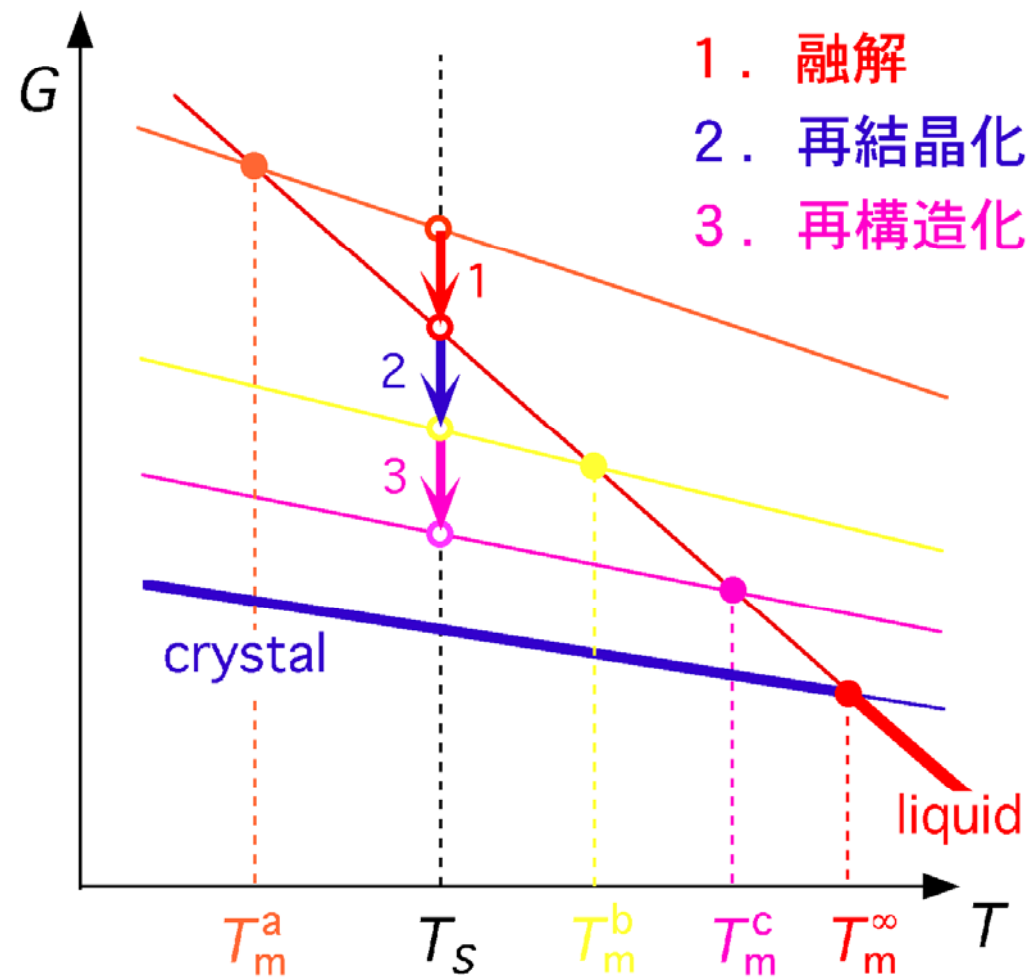
融解速度と結晶化速度：非対称

融解に関する従来の一般的な常識： 融解は融点で起こる。
過加熱なし。熱拡散律速型。

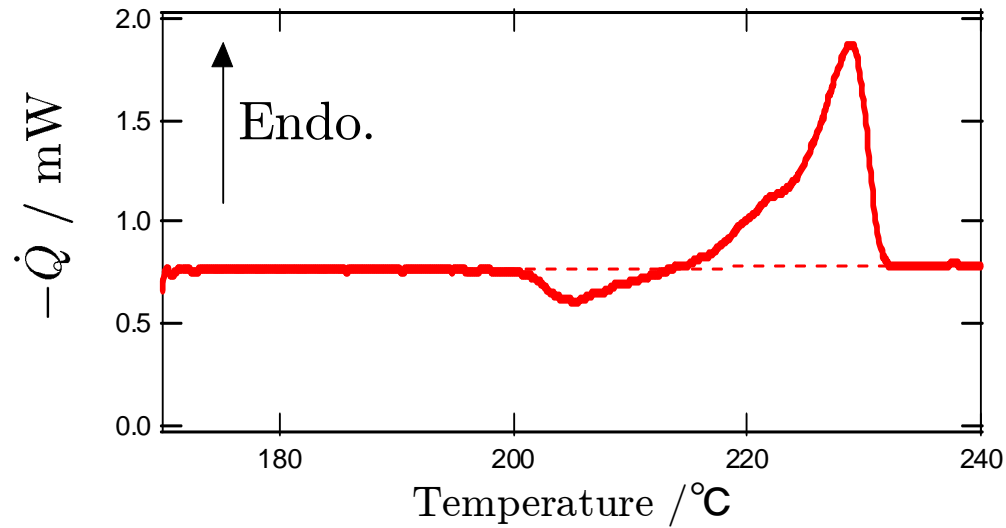
融解速度は非常に速い。(小さい過熱度)



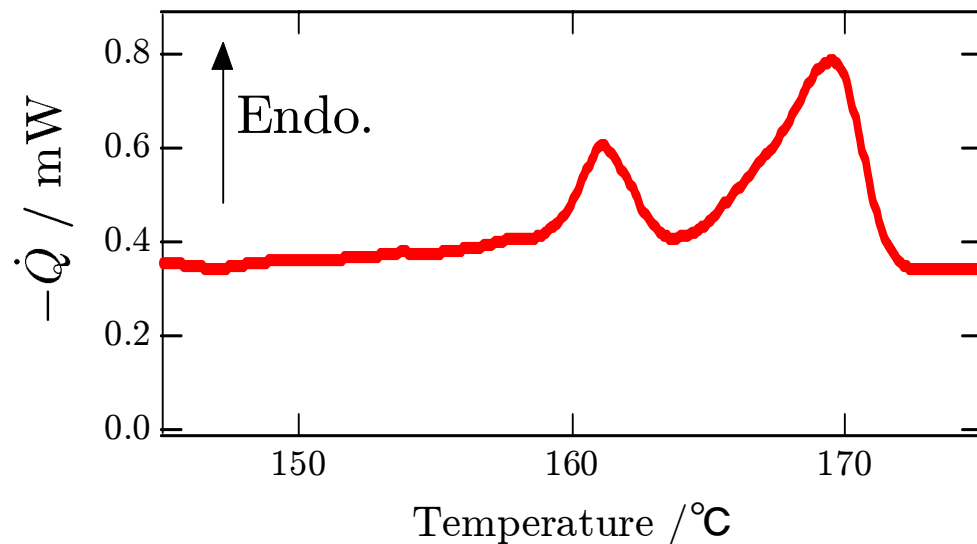
再結晶化・再構造化が同時並列的に起こる。特徴4



再結晶化・再構造化が同時並列的に起こる。特徴4

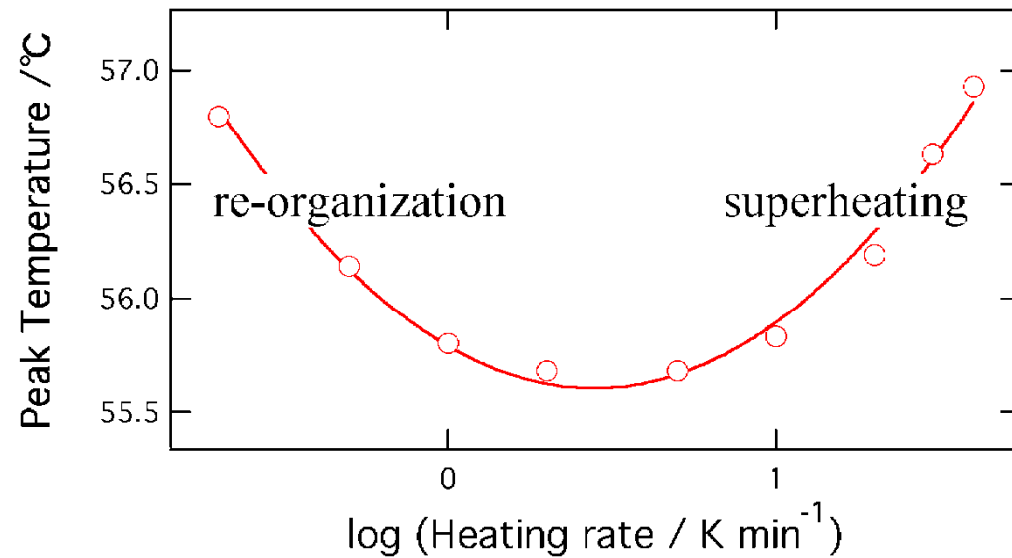
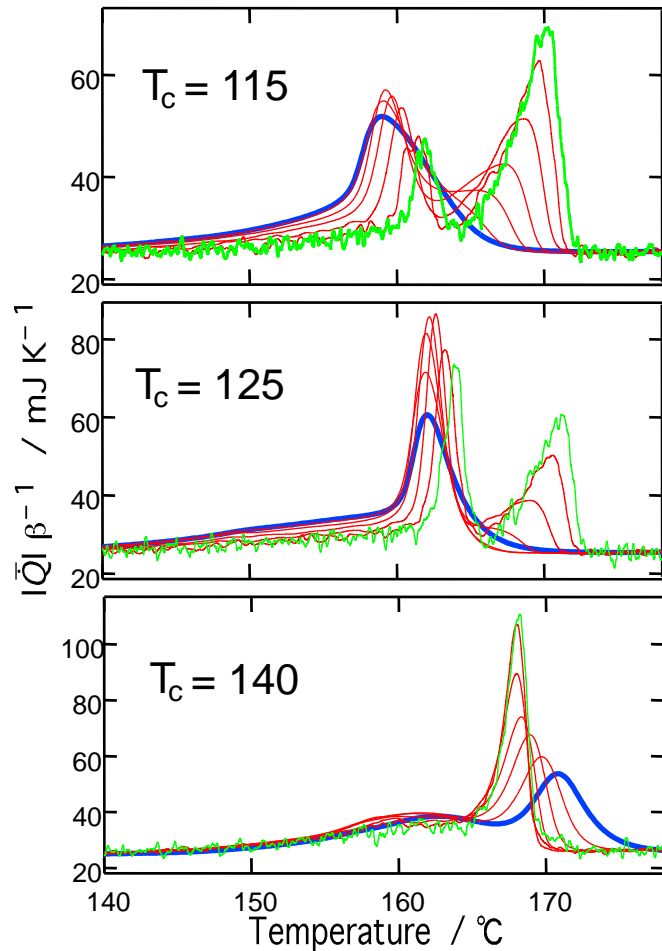


PTT
 $\beta=0.8$ /分



i-PP
 $\beta=0.8$ /分

再結晶化・再構造化が同時並列的に起こる。特徴4

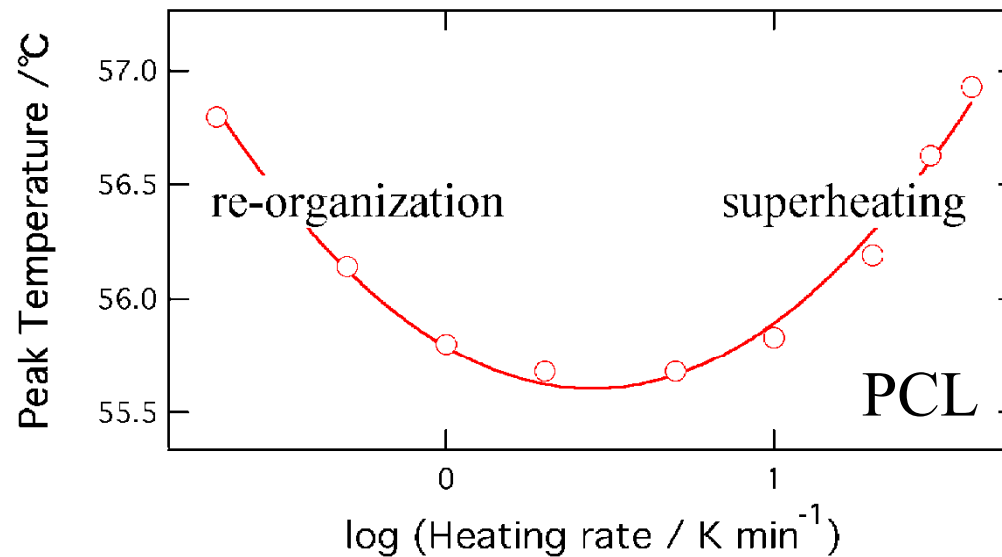


i-PP の定速昇温による融解
 $\beta = 0.4, 0.8, 2.0, 5, 10, 20,$
40 K/min

定速昇温による高分子結晶の過加熱過程？

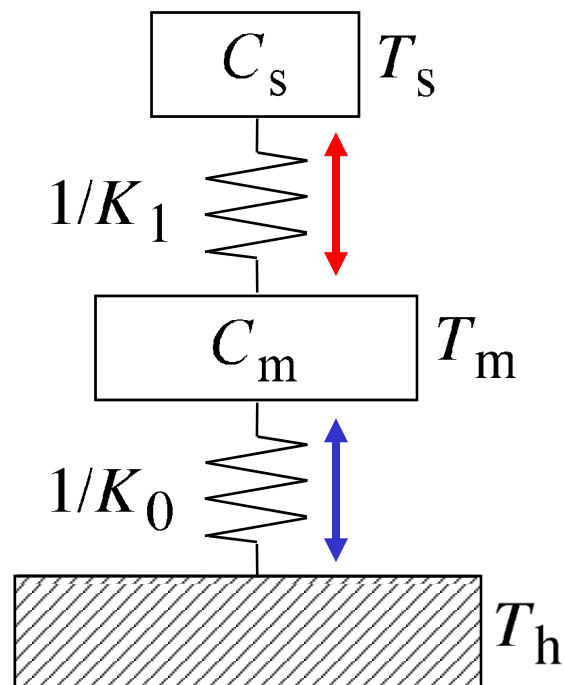
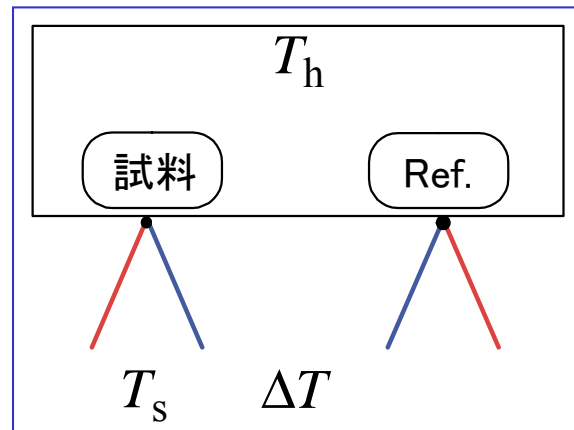
Hellmuth & Wunderlich, 1966

- ◆ 再結晶化・再構造化はアニールで飽和させる。



- ◆ 装置内での熱伝導の遅れを補正する必要
→ 装置較正
indiumの融解開始温度で十分か？

熱流束型DSCの集中常数を用いた等価回路



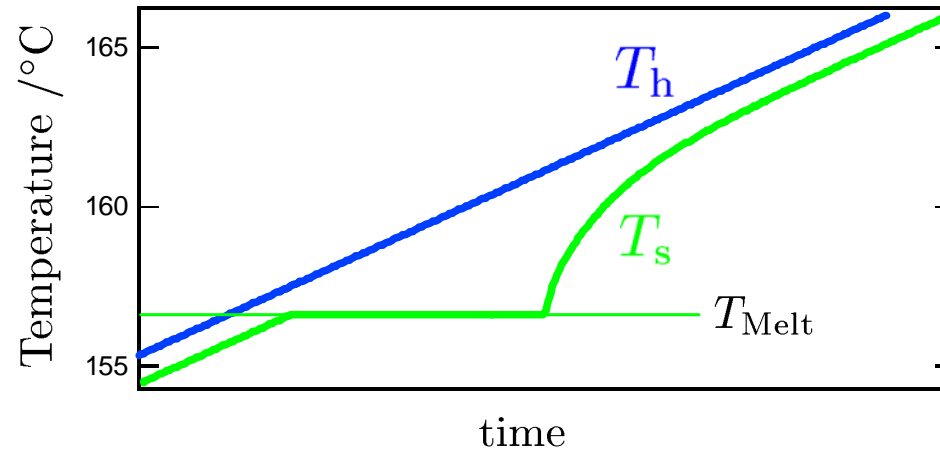
Newton's law

$$C_s \frac{dT_s}{dt} = K_1(T_m - T_s) + F$$

$$C_m \frac{dT_m}{dt} = K_1(T_s - T_m) + K_0(T_h - T_m)$$

$$T_h = T_{0h} + \beta t$$

Melting of Indium

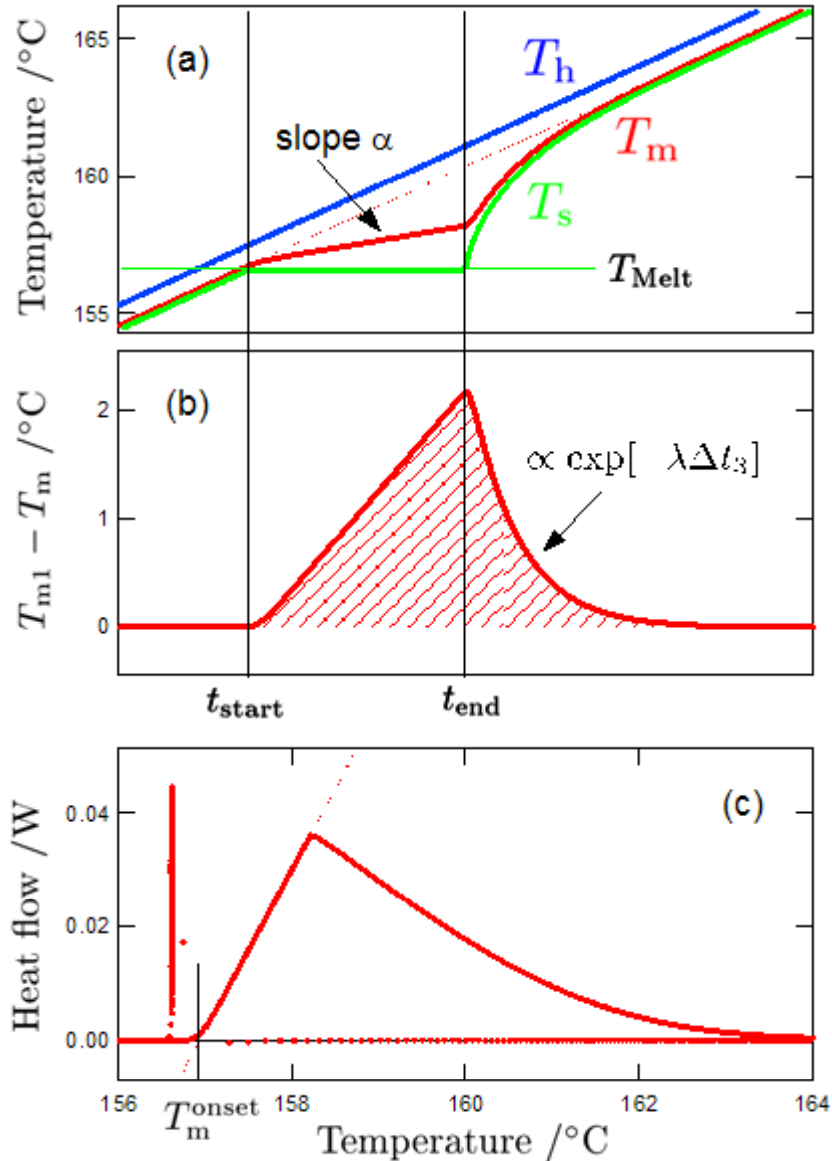


前提：金属の融解は過加熱なしに起こる。

融解中の試料温度は融点に保たれる。

融解終了後は定速昇温に戻る。

Melting of Indium



for $t < t_{start}$

$$T_{s1} = T_{0h} + \beta t - \beta \left(\frac{C_s}{K_1} + \frac{C_s + C_m}{K_0} \right)$$

$$T_{m1} = T_{0h} + \beta t - \beta \frac{C_s + C_m}{K_0}$$

for $t_{start} < t < t_{end}$

$$T_{s2} = T_{Melt} = T_{0h} + \beta t_{start} - \beta \left(\frac{C_s}{K_1} + \frac{C_s + C_m}{K_0} \right)$$

$$T_{m1} = T_{Melt} + \beta \frac{C_s}{K_1} + \alpha \Delta t_2 + \frac{K_1}{(K_0 + K_1)^2} \beta C_m \left(1 - e^{-\frac{K_0 + K_1}{C_m} \Delta t_2} \right)$$

$$\Delta t_2 \equiv t - t_{start}$$

$$\alpha \equiv \frac{K_1}{K_0 + K_1} \beta$$

for $t_{end} < t$

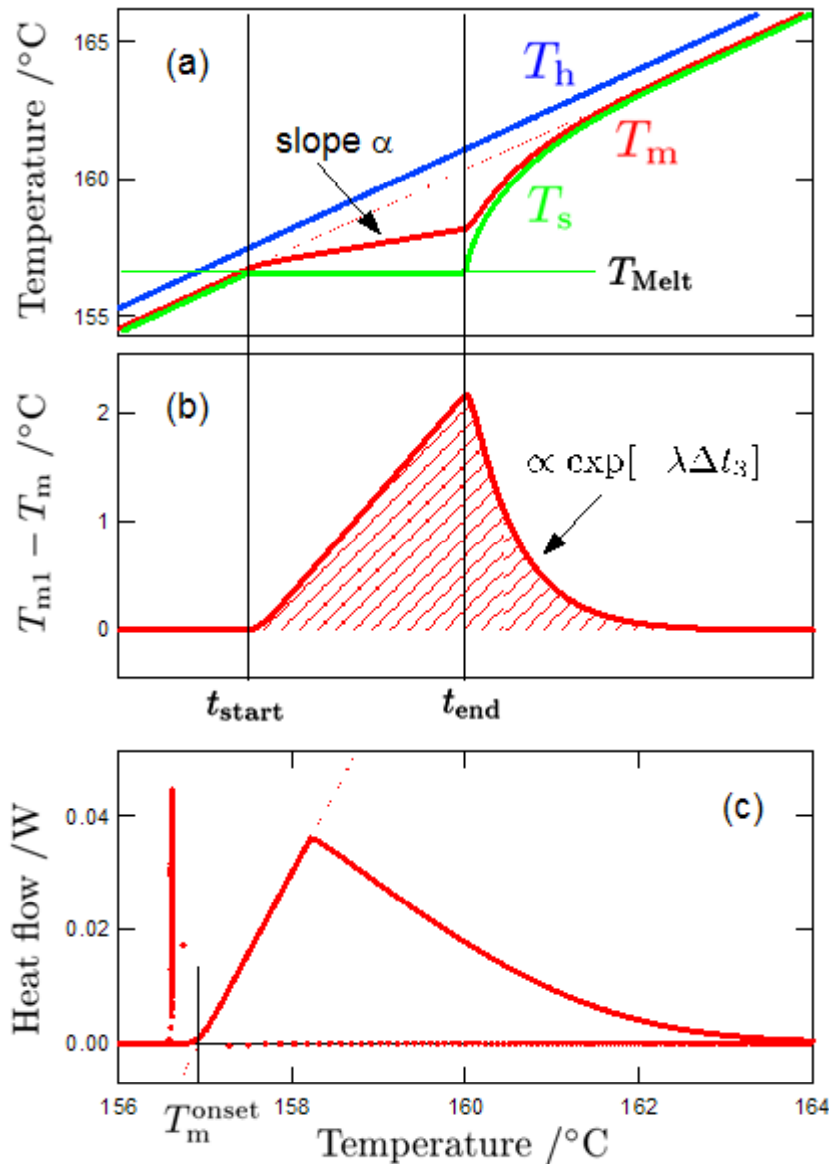
$$T_{s3} = T_{0h} + \beta t - \beta \left(\frac{C_s}{K_1} + \frac{C_s + C_m}{K_0} \right) + a_1 e^{-\lambda_1 \Delta t_3} + a_2 e^{-\lambda_2 \Delta t_3}$$

$$T_{m1} = T_{0h} + \beta t - \beta \frac{C_s + C_m}{K_0} + b_1 e^{-\lambda_1 \Delta t_3} + b_2 e^{-\lambda_2 \Delta t_3}$$

$$\Delta t_3 \equiv t - t_{end}$$

$$\lambda^2 - \left(\frac{K_1}{C_s} + \frac{K_0 + K_1}{C_m} \right) \lambda + \frac{K_0 K_1}{C_s C_m} = 0$$

Melting of Indium



$$\alpha = \frac{K_1}{K_0 + K_1} \beta$$

$$\lambda^2 - \left(\frac{K_1}{C_s} + \frac{K_0 + K_1}{C_m} \right) \lambda + \frac{K_0 K_1}{C_s C_m} = 0$$

$$K_0 \left\{ \int_{t_{start}}^{t_{end}} (T_{m2} - T_{m1}) dt + \int_{t_{end}}^{\infty} (T_{m3} - T_{m1}) dt \right\} = \Delta H_f$$

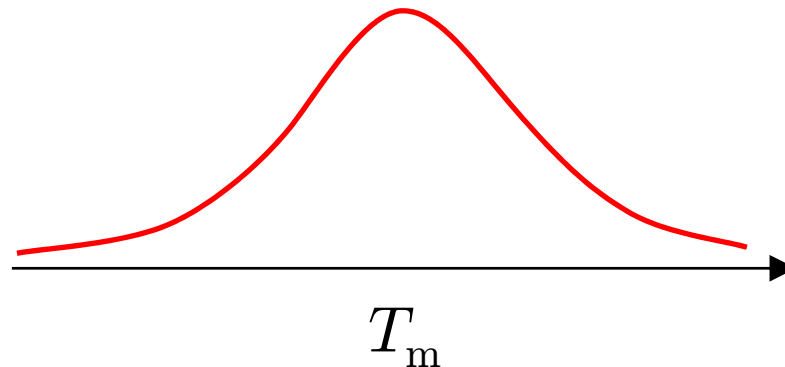
$$T_m^{onset} = T_{Melt} + \beta \left(\frac{C_s}{K_1} + \frac{C_m}{K_0 + K_1} \right)$$

$$\Rightarrow K_0, K_1, C_m$$

- ・広い融解温度領域 ($>10^{\circ}\text{C}$)

- ・速い融解キネティクス (DT 小)

→融解キネティクスの等温測定は困難
定速昇温による測定



モデリング1

個々の微結晶の融解キネティクスを仮定。

$\phi(t, T_m)$: 融点が T_m の微結晶の結晶化度

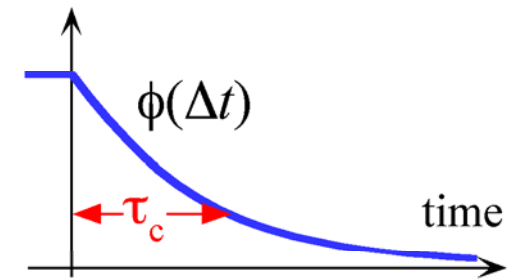
$$\frac{d}{dt}\phi(t, T_m) = -R(\Delta T)\phi(t, T_m)$$

$$\Delta T \equiv T - T_m$$

$$R(\Delta T) \equiv a \Delta T^y$$

$$T = T_0 + \beta t \quad : \text{定速昇温}$$

等温融解は困難なので。



$$\phi(\Delta t > 0) = \phi_0(T_M) \exp\left[-\left(\frac{\Delta t}{\tau_c}\right)^{y+1}\right]$$

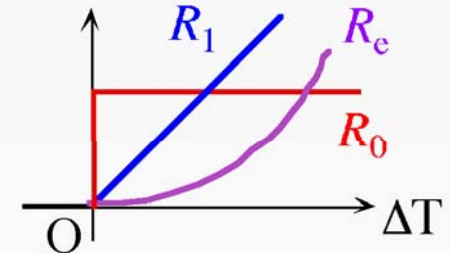
$$\tau_c \equiv (y + 1)^{\frac{1}{y+1}} a^{-\frac{1}{y+1}} \beta^{-x}$$

$$x = \frac{y}{y + 1}$$

R_0 : Constant

$R_1 = a \Delta T$

$R_e \propto e^{c \Delta T}$

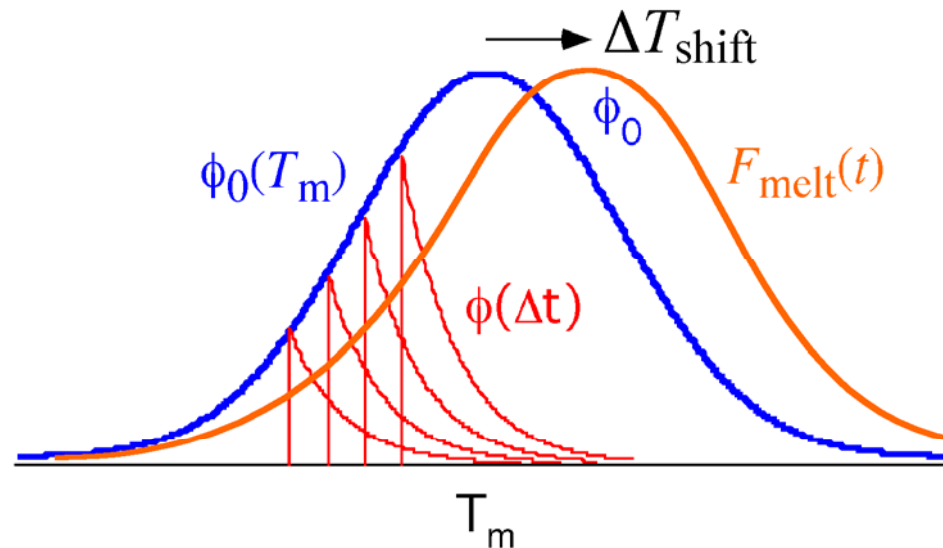


モデリング2

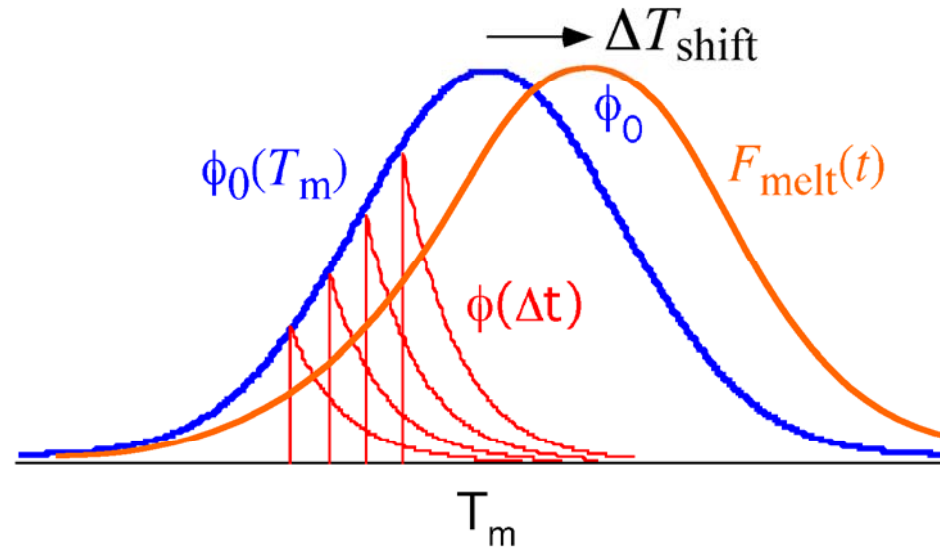
全結晶化度の時間変化 → 融解ピーク (DSC)

$$\begin{aligned}\Phi(t) &= \int dT_m \phi(\Delta t, T_m) \\ &= \int dT_m \phi_0(T_m) \exp\left[-\left(\frac{\Delta t}{\tau_c}\right)^{y+1}\right] \Rightarrow F_{\text{melt}}(t) = \Delta H \frac{d\Phi}{dt}\end{aligned}$$

convolution



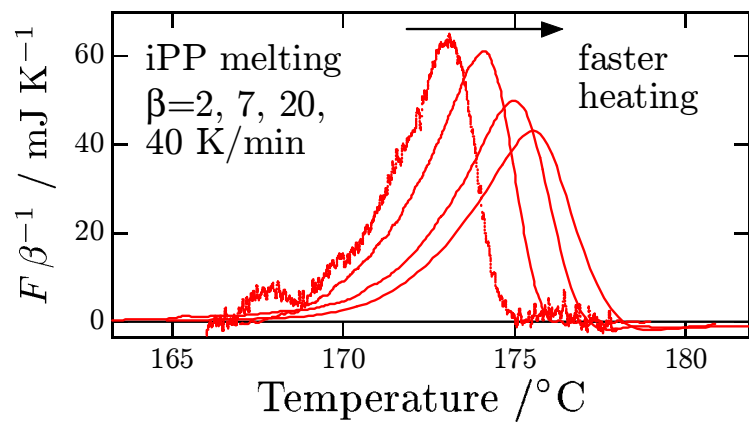
モデリング3



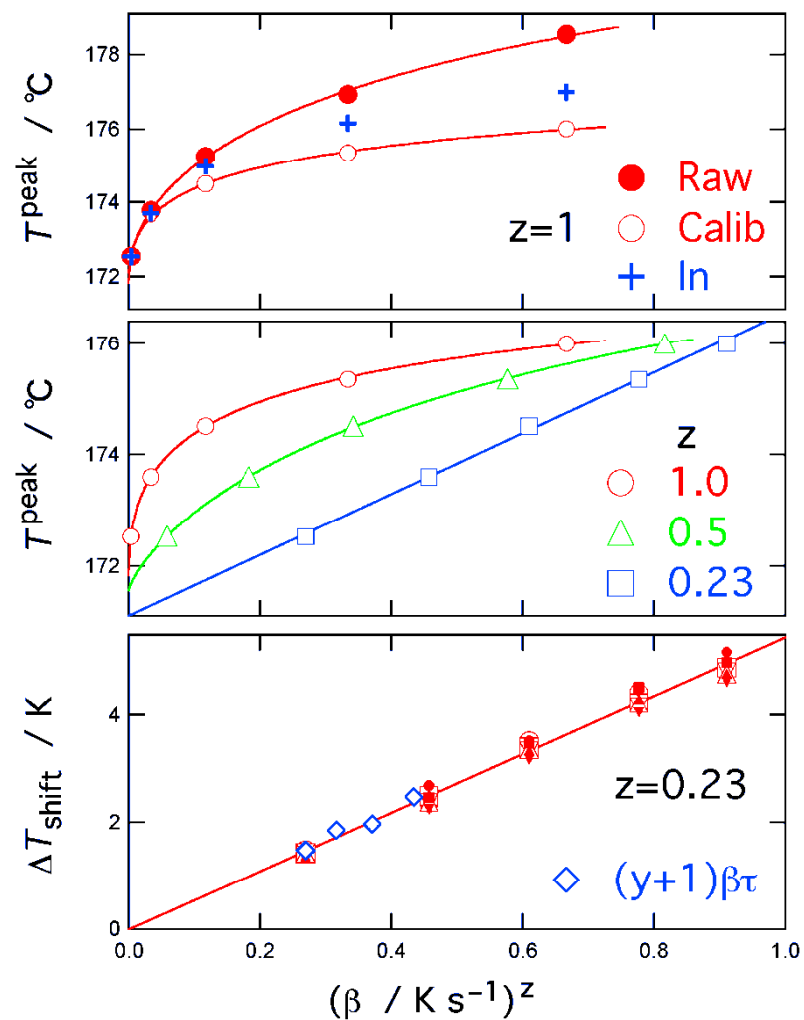
$$\Delta T_{\text{shift}} \equiv T_s^{\text{peak}}(\beta) - T_s^{\text{peak}}(0) \equiv \beta \tau_c \propto \beta^z$$

$$R(\Delta T) \equiv a \Delta T^y \quad z = \frac{1}{y + 1}$$

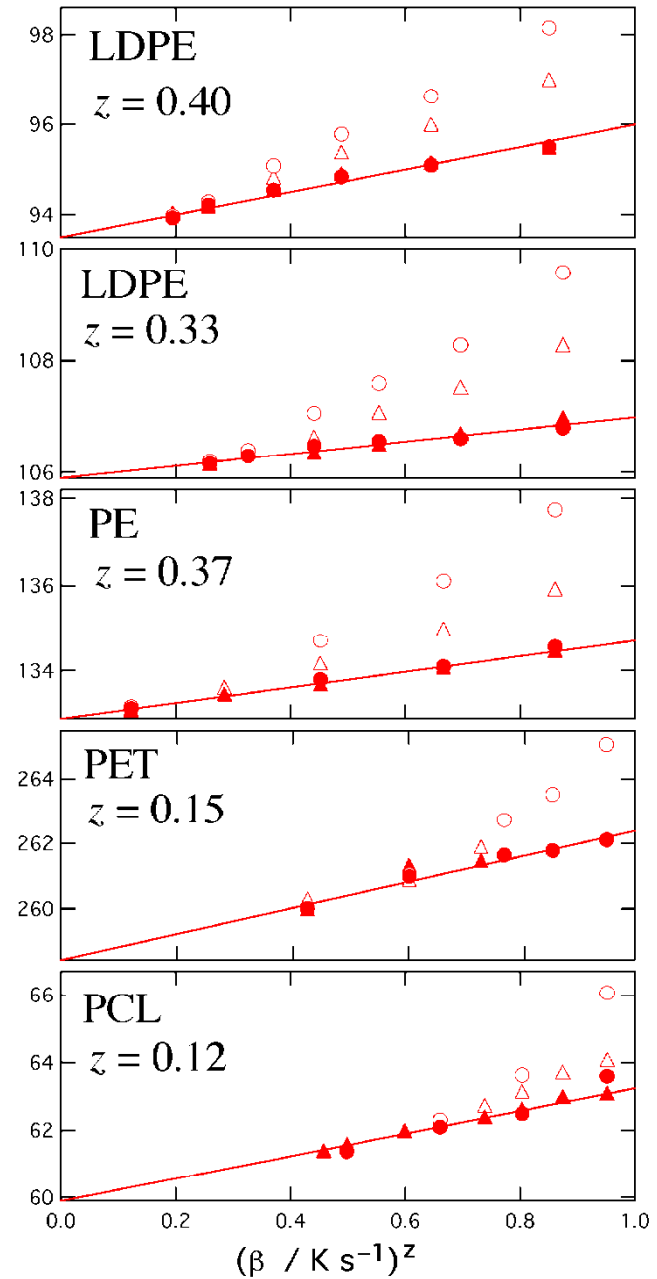
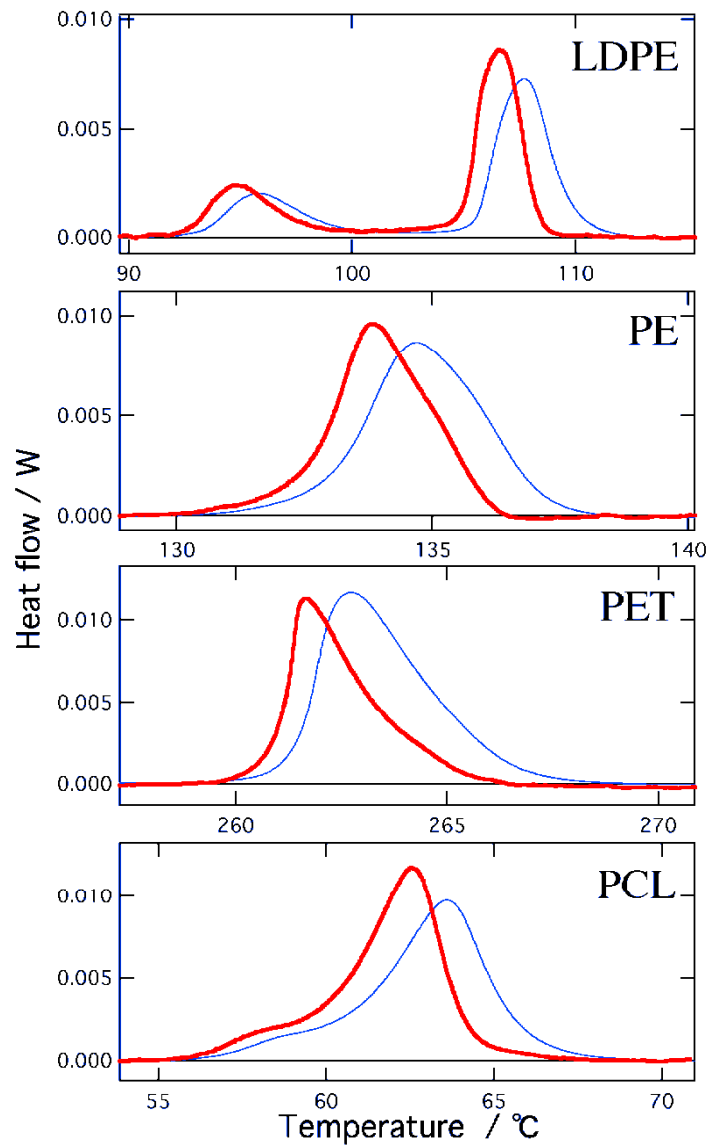
iPP の例



$$\Delta T_{\text{shift}} \propto \beta^{0.23}$$



他の高分子 $\Delta T_{\text{shift}} \propto \beta^z$

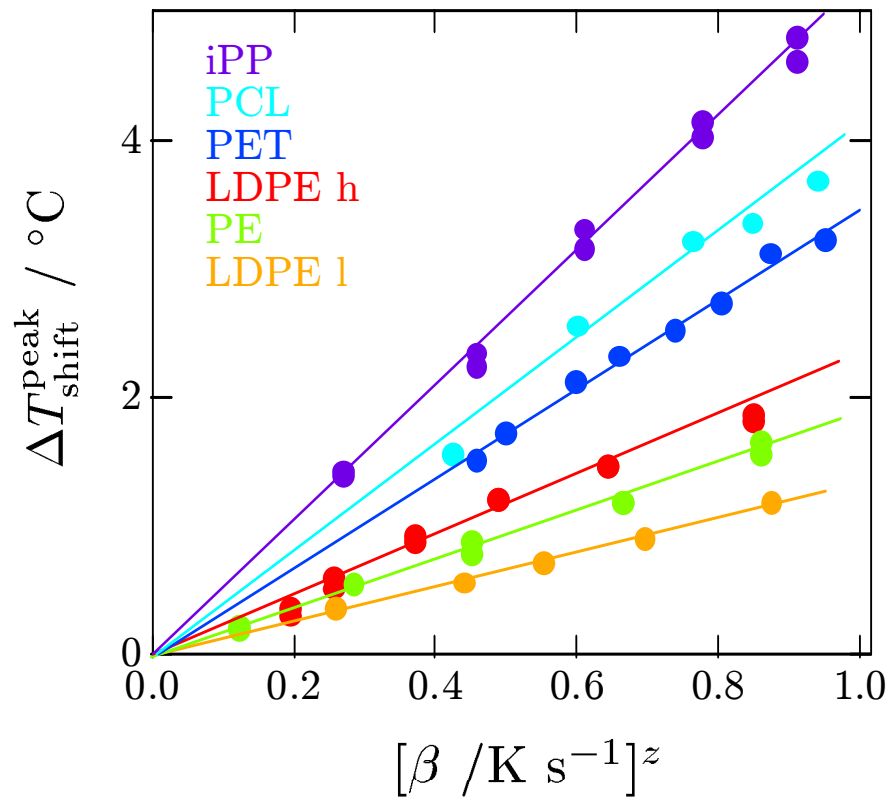


結果のまとめ

Heating rate dependence of superheating ΔT with C-DSC

$$\Delta T_{\text{shift}}^{\text{peak}} \propto \beta^z \Rightarrow R \propto \Delta T^y$$

$$z = \frac{1}{y+1}$$



	z	y
LDPE	0.43	1.3
PE	0.37	1.7
iPP	0.23	3.3
PET	0.15	5.7
PCL	0.12	7.3

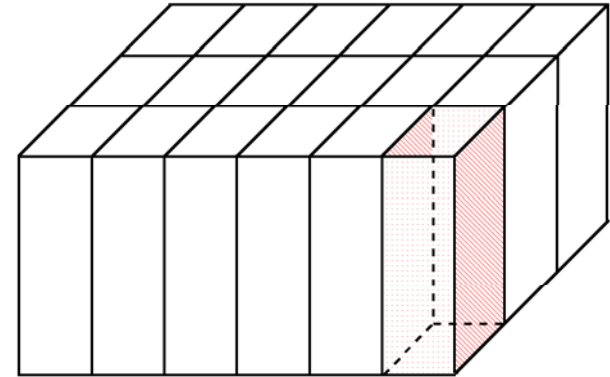
融解キネティクスの律速過程とは

通常の融解 → 核形成の必要なし

律速過程：

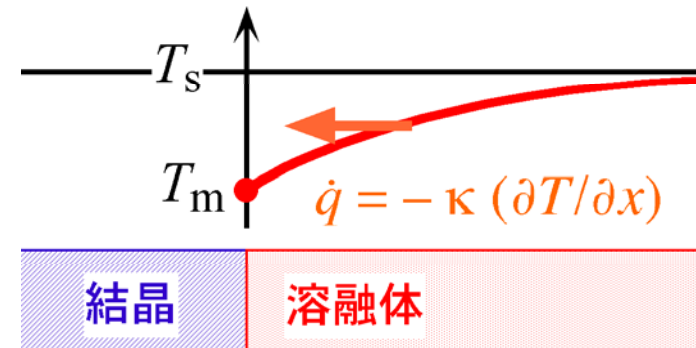
1. 荒れた融解界面上での
キネティクス

$$V_{\text{kin}} = \beta^T \Delta T$$



2. 融解熱の拡散

$$V_{\text{dif}} = \frac{\kappa}{\rho \Delta H} \frac{\Delta T}{R}$$



ある種の高分子で何故強い ΔT 依存性があるのか？

まとめ

融解温度領域：融解＋再構造化＋再結晶化

融解キネティクス：過加熱度依存性

定速昇温での昇温速度依存性