

ガラス転移領域での比熱変化を用いたポリジメチルシロキサン^{*}の定量

国 谷 譲 治^{*}

(1988 年 10 月 15 日受理)

室温状態のポリジメチルシロキサン (PDMS) を、 -160°C で急冷し、ガラス転移領域での比熱変化量 (ΔC_p) を示差走査熱量計を用いて測定した。急冷後の放置時間を 5 分、昇温速度を $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ とし、関係式、 $\Delta C_p = (0.0895 \pm 0.0006)x + (0.0379 \pm 0.0038)$ を得た。ただし単位は、 ΔC_p は W, x は PDMS 量で g である。この関係式を用いて、PDMS 組成物中の PDMS 量を求めたところ、IR による測定値と良い一致を示した。その結果、ガラス転移領域での ΔC_p を用いた本法は、PDMS 組成物中の PDMS の定量分析法として有用であることが分かった。

1 緒 言

高分子物質の温度変化に伴う挙動は複雑で、典型的な結晶性高分子物質では、温度の上昇と共に、ガラス転移、結晶化、結晶の融解そして熱分解が観察される。熱分解は重量変化として検出することもできるため、熱重量測定により求められることが多く、ゴムをはじめとして、高分子物質に種々の充てん剤や添加剤を配合した高分子組成物の組成分析に多用されている¹⁾。

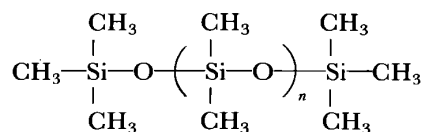
さて、一般に使用される高分子組成物は、種々の物理性質を要求されるため、種々の単量体の共重合系や数種類の高分子物質を混合した系を用いることが多く、個々の高分子組成物によってその熱挙動は大きく異なる。

又、高分子物質は、重合度の大小、温度履歴、放置時間などによっても物理性質が大きく変化する。すなわち、ガラス転移や結晶の融解などを示す温度や熱量は、高分子物質そのものや高分子物質が置かれた環境によって大きく変化し、これらの値を安定に求めることは困難である。このため、熱分解以外の挙動を利用して、熱分析法により高分子組成中の高分子物質を定量的に分析することはほとんどない。

仮に、対象とする高分子物質が直鎖状で、ホモポリマーであれば、ガラス転移温度 (以下、 T_g と略記する) や T_g 領域での比熱変化 (以下、 ΔC_p と略記する) は、ある範囲以上の重合度では一定値を示すものと考えられる²⁾。又、このような高分子物質が他の高分子物質

や充てん剤、添加剤などと極めて弱い相互作用しか持たなければ、高分子組成物中での高分子物質の T_g や T_g 領域での ΔC_p が大きく変化することはないと考えられる。このような系であれば、組成物中の高分子物質を定量的に求め得ると予想されるが、このような手法を試みた報告は見当たらない。

そこで、分子間の相互作用が小さく、 T_g が低い高分子物質としてポリジメチルシロキサン (以下、PDMS と略記) を選び、その T_g 領域における ΔC_p を示差走査熱量計 (以下、DSC と略記) を用いて測定した。ここで、PDMS の構造式は、



で示される。

その結果、二酸化ケイ素と PDMS の混合物である液状及びペースト状の PDMS 組成物中の PDMS 量を、 T_g 領域での ΔC_p から求められることが分かった。

2 実 験

2.1 試 料

PDMS は、市販の粘度が $(1.0 \times 10^{-6} \sim 1) \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ の範囲のものを、何ら前処理せずにそのまま使用した。

液状及びペースト状の PDMS 組成物は、市販のものを、そのまま又はへらなどで十分混合して使用した。

^{*} 日産自動車(株)中央研究所: 237 神奈川県横須賀市夏島町 1

2・2 装置及び測定方法

T_g 領域での ΔC_p の測定には、DuPont 製の 910 型 DSC を用いた。この DSC は、同社製の 9900 型データ処理装置に接続されており、測定及びデータ処理はすべてこの装置を介して行った。

試料容器には、DuPont 製の密封型のアルミニウム製の容器とふたを単独又は組み合わせて用いた。これらの試料容器の容量はいずれも $10\ \mu\text{l}$ で、その重量は、容器が 45 mg 前後、ふたが 13 mg 前後であった。3・3 の測定では容器とふたを組み合わせて、3・4 の一部の測定では容器だけを用いたが、それ以外の測定ではすべてふたを試料容器として用いた。

DSC の温度はインジウムと亜鉛を用いて、比熱はサファイアを用いて、それぞれ補正した。

T_g 及び T_g 領域での ΔC_p は、すべての試料について 3 回測定し、それらの平均値として求めた。

赤外分光法（以下、IR と略記）による測定には、厚み $30\ \mu\text{m}$ の液体セル（窓材は NaCl）を用い、日本分光工業製の A-102 型赤外分光光度計を使用した。

3 実験結果及び考察

3・1 PDMS の示差熱分析曲線

PDMS の温度変化に対する挙動を観察するため、あらかじめ -160°C に冷却した DSC のセル中に、室温状態の $5 \times 10^{-3}\ \text{m}^2\ \text{s}^{-1}$ の PDMS を投入して -160°C で急冷させた後、 -160°C 以下で 5 分間放置した。その後、 -180°C から 50°C まで任意の速度で昇温し、その示差熱分析曲線を観察した。その結果、これらの示差熱分析曲線から、急冷状態の PDMS は、 -123°C 付近にガラス転移による吸熱変化を、 $-90^\circ\sim -70^\circ\text{C}$ に結晶化による発熱ピークを、 $-60^\circ\sim -30^\circ\text{C}$ に結晶の融解による吸熱ピークをそれぞれ持ち、文献³⁾⁴⁾と類似の挙動を示した。

又、昇温速度の異なる示差熱分析曲線を比較した結果、 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 以下では T_g 領域での ΔC_p が小さく、定量を行うには感度が十分でないこと、 $15^\circ\text{C}/\text{min}$ 以上では PDMS の結晶の融解挙動が昇温速度に追従できず、示差熱分析曲線を詳細に比較するには不十分であることが分かった。

これらの結果から、以後の実験では、昇温速度は主として $10^\circ\text{C}/\text{min}$ を用いた。又、 T_g 及び T_g 領域での ΔC_p は、Fig. 1 に示した処理方法によって求めた。

3・2 T_g 領域での ΔC_p に及ぼす放置時間の影響

T_g 領域での ΔC_p は、 T_g そのものが動力学的挙動で

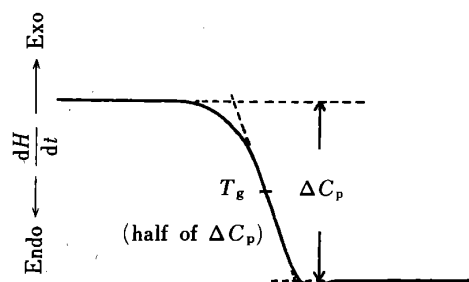


Fig. 1 Diagram for the evaluation of glass transition temperature (T_g) and heat capacity change (ΔC_p) in T_g region

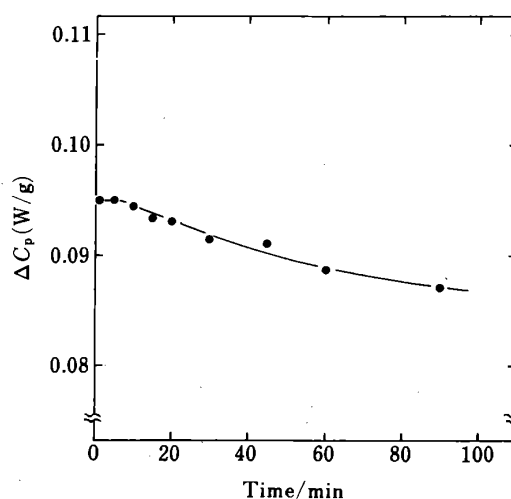


Fig. 2 Effect of annealing time below -160°C on the ΔC_p of PDMS

DSC conditions — Measurement range: -180°C to 50°C ; Heating rate: $10^\circ\text{C}/\text{min}$; Sample size: 8~10 mg; Quenching temperature: -160°C ; PDMS viscosity: $5 \times 10^{-3}\ \text{m}^2\ \text{s}^{-1}$

あるため、試料処理時間の影響を受けやすい。そこで、3・1 で使用した PDMS を用いて、DSC セル中で任意時間、冷却放置し、その時間効果を観察した。この結果を、Fig. 2 に示した。

Fig. 2 から、 T_g 領域での ΔC_p は、放置時間が 5 分間程度までは変化はないが、それ以後は時間と共に徐々に減少することが分かった。この理由は、室温に放置されていた PDMS が急速に -160°C まで冷却されたため（自然冷却のため、冷却速度は等速ではなかったが、 -130°C までは $4000^\circ\text{C}/\text{min}$ 、 -160°C までは $1000^\circ\text{C}/\text{min}$ 程度であった）、PDMS の内部に過剰のエネルギーが残存し、冷却放置中に PDMS の局所運動などにより、それが徐々に減少したためと推測した。

この実験で求めた T_g は、放置時間には依存せず、 $-121 \pm 0.3^\circ\text{C}$ を示し、文献値⁴⁾とよく一致した。

3・1 及びこの実験結果から、 ΔC_p の測定には、昇温速度を $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 、 -160°C 以下での放置時間を 5 分間とすることとした。

3・3 T_g 領域での ΔC_p に及ぼす分子量の影響

T_g 領域で ΔC_p が大きく変化する原因は、 T_g 領域で高分子物質の主鎖がミクロブラウン運動を開始し、体積が急激に増加するためである。PDMS の場合も分子量、すなわち粘度が変化すれば ΔC_p も変化すると考えられる。

PDMS の粘度が $(1.0 \times 10^{-6} \sim 1) \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ までの試料について測定した ΔC_p を Fig. 3 に示した。Fig. 3 から ΔC_p は、 $10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ 程度までは粘度の増加と共に急激に減少するが、それ以上の粘度では一定値を示すことが分かった。

ここで、Fig. 3 で求めた $5 \times 10^{-3} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ の PDMS の ΔC_p と Fig. 2 で求めたその冷却後放置時間 5 分の ΔC_p を比較すると、Fig. 3 の ΔC_p は Fig. 2 のそれよりも約 2% 低いことが分かった。この理由は、Fig. 3 で用いた試料容器が Fig. 2 で用いたそれと比較して熱容量が大きかったために、PDMS の冷却速度が Fig. 2 の場合よりもわずかに小さくなったためと考えられる。すなわち、Fig. 3 では粘度の低い PDMS の揮散を防止するため、2・2 で述べた試料容器とふたを組み合わせ

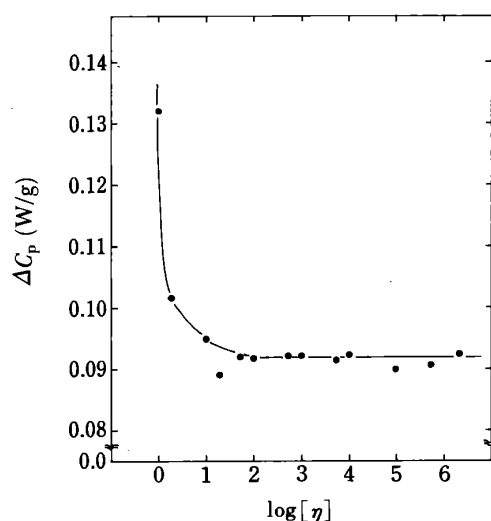


Fig. 3 Dependence of viscosity on the ΔC_p of PDMS.

DSC conditions were as in Fig. 2. Quenching temperature: -160°C ; Annealing time: 5 min. η : viscosity ($10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$)

用いているのに対し、Fig. 2 ではふたを試料容器として用いている。その結果、Fig. 3 では試料容器の重量は 57 mg 前後となり、Fig. 2 のその 13 mg 前後と比較すると約 4 倍の重量となる。このため、Fig. 3 では試料容器の重量の増加分だけ熱容量が増加し、PDMS の冷却速度が小さくなって、非晶質部分の生成割合が Fig. 2 の場合に比較して約 2% 低下したためと考えられる。

以上の実験結果から、PDMS の粘度が $5 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ 以上であれば、PDMS の感度は粘度によらず一定であることが分かった。又、PDMS の定量には冷却速度の大きいふたを用いることとした。

3・4 ΔC_p に与える試料量及び昇温速度の影響

これまでの実験結果をもとに、3・1 で用いた PDMS を 0~12 mg の範囲で変化させた場合の ΔC_p の応答性を観察した。又、DSC の応答性も観察するため、昇温速度を 10, 15 及び $20^\circ\text{C}/\text{min}$ とした場合の ΔC_p の変化も観察した。

この結果、Fig. 4 に示すように、上述の試料範囲で昇温速度を $10^\circ\text{C}/\text{min}$ とした場合、 ΔC_p は試料量に比例して増加し、 ΔC_p 値と PDMS 量は直線関係にあることが分かった。又、この試料量範囲で、15 及び $20^\circ\text{C}/\text{min}$ とした場合でも直線関係が得られた。これらの昇温速度

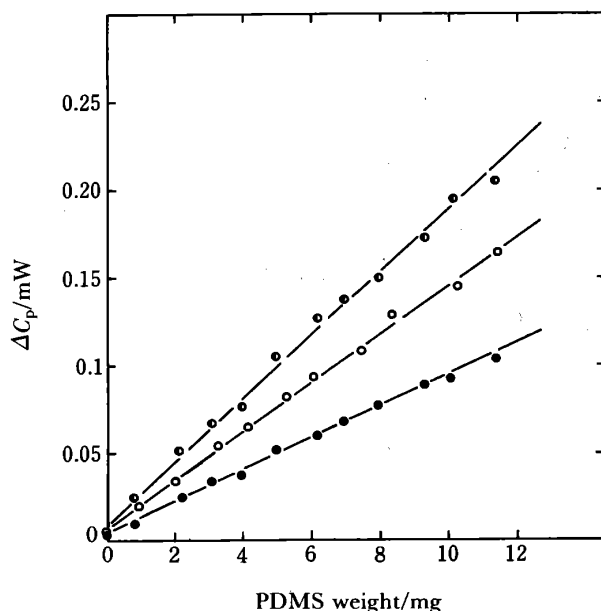


Fig. 4 Effects of PDMS weight and heating rate on the ΔC_p .

PDMS viscosity: $5 \times 10^{-3} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$; Quenching temperature: -160°C ; Annealing time: 5 min; Heating rate: $10^\circ\text{C}/\text{min}$ (●), $15^\circ\text{C}/\text{min}$ (○) and $20^\circ\text{C}/\text{min}$ (○)

で得られたこう配は、それぞれ、 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の場合の 1.5 及び 2.0 倍となり、DSC の信号量が昇温速度に比例するという事実と一致した。これらの結果から、PDMS 量が 0~12 mg の範囲では、 ΔC_p は PDMS 量に対して直線的に応答し、いずれの昇温速度でも ΔC_p を定量的に求められることが分かった。

又、試料容器として用いたふたでは、PDMS を 12 mg 以上採取できないため、13 mg 以上の PDMS を密封型のアルミニウム容器に採取して ΔC_p を測定した。その結果、PDMS 量が 15 mg 以上では、 ΔC_p は PDMS 量の増加と共にしだいに直線関係からのずれが大きくなり、低い ΔC_p 値を与えることが分かった。

以上の実験結果から、試料量は 10 mg 前後とした。

又、昇温速度が $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ での実験結果から、 $\Delta C_p = (0.0895 \pm 0.0006)x + (0.0379 \pm 0.0038)$ の関係を得た。ただし、 ΔC_p は W (ワット)、 x は PDMS 量で g (グラム) である。

3.5 PDMS 組成物の測定

これまでの検討結果をもとに、PDMS に無機系の酸化物が充てん剤として配合されている 10 種類の市販の PDMS 組成物 (組成物 A~J) の測定を行った。

ここで、10 種類の組成物中の PDMS の粘度は個々の組成物によって異なっていたが、いずれの組成物も PDMS の粘度は $(1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-1}) \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ の範囲であった。又、充てん剤として配合されている無機系の酸化物には、組成物 D と E 及び組成物 A と J では二酸化ケイ素のほかに、それぞれ少量の二酸化チタン及び酸化鉄(III) が用いられていたが、他の組成物では二酸化ケイ素以外の物質は用いられていなかった。又、いずれの組成物にも PDMS 以外的高分子物質や有機化合物は含まれていなかった。

なお、組成物 A~J は Fig. 5 に示した組成物の記号である。

これら組成物の示差熱分析曲線から求めた T_g 領域での ΔC_p 値は、個々の組成物では大きな差はなく、 $\pm 3\%$ 以内であった。又、組成物中の PDMS の T_g はいずれも $-126 \sim 122^{\circ}\text{C}$ の範囲に存在し、個々の組成物の T_g 領域のばらつきは $\pm 0.2^{\circ}\text{C}$ 以内であった。

組成物中の PDMS 量は、それぞれの組成物の示差熱分析曲線から得られた ΔC_p 値を Fig. 4 で示した昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ での検量線を用いて PDMS 量に換算し、組成物の採取量で割った後、重量百分率として求めた。

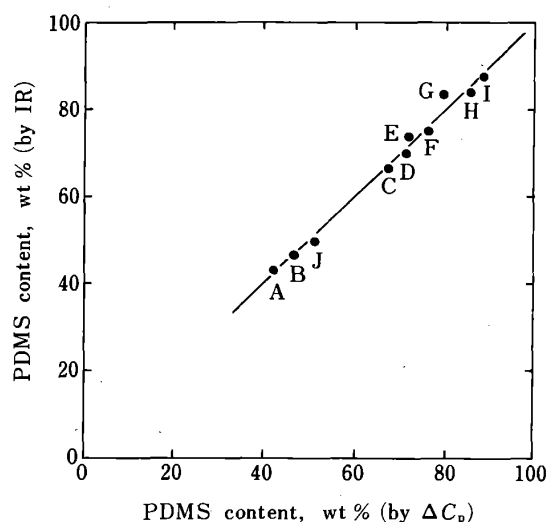


Fig. 5 Comparison of PDMS content in the PDMS composites determined by ΔC_p and IR

Composites A~F were liquid like, composites G~H were pastes and composite J was putty. DSC conditions and treatment of samples were as in Fig. 3.

3.6 T_g 領域での ΔC_p から求めた PDMS 量の検証

3.5 で求めた PDMS 量を検証するため、標準物質として 3.1 で用いた PDMS を 0~3.0 g の範囲で、PDMS 組成物は 3.0 g をそれぞれベンゼンに溶解し、50 ml とした後、IR を用いて組成物中の PDMS 量を求め、 ΔC_p から求めた値と比較した。

PDMS の定量には、 $\text{Si}-\text{CH}_3$ の 1260cm^{-1} の吸収を用い、組成物中の微細な二酸化ケイ素がわずかに吸収を持つため、 1210 及び 1290cm^{-1} を用いたベースライン法を使用した。測定は 2 回行った。

組成物中の PDMS 量は、得られた吸光度から求めた PDMS 量を試料採取量 3.0 g で割り、重量百分率として求めた。

DSC を用いた T_g 領域での ΔC_p 及び IR から求めた PDMS 含有量を Fig. 5 に示した。これらのプロットから、IR により得られた PDMS 含有量を基準とし、 ΔC_p から得られた PDMS 含有量を検定した。

その結果、これらのプロットの相関係数は 0.993、標準偏差は PDMS の重量 % で 2.1、相対標準偏差は 3.0 となり、それぞれの手法で求めた PDMS 含有量はよく一致していることが分かった。

以上、一般に、PDMS 組成物中の PDMS の定量分析には、IR や NMR などの分光法を使用することが多

く、これらの手法では、測定に伴う前処理を必要とする場合が多い。又、熱重量法を用いて、PDMS 組成物を分析する場合には、加熱によって PDMS が分解、散逸してしまったり、難燃性の組成物系では含有する PDMS 量に相当した重量減少が観察されないなど、欠点が多い。

これに対して、DSC を用いた本法は、前処理を全く必要としない、測定温度範囲が室温以下の T_g 領域であるため難燃性添加剤の影響を受け難い、又、試料も全量回収できるなど、他の手法に比して利点が多く、有益な手法であることが分かった。

文 献

- 1) J. J. Maurer : "Thermal Characterization of Polymeric Materials", Edited by E. A. Turi, p. 571 (1981), (Academic Press, Inc., New York).
- 2) E. A. DiMarzio, F. Dowell : *J. Appl. Phys.*, **50**, 6061 (1979).
- 3) C. L. Lee, O. K. Johansson, O. L. Flanigan, P. Hahn : *Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem. Polym. Prepr.*, **10**, 1311 (1969).
- 4) S. J. Clarson, K. Dogson, J. A. Selmyer : *Polymer*, **26**, 931 (1985).



Determination of polydimethylsiloxane using heat capacity change in a glass transition region. Jyoji KUNIYA (Nissan Motor Co. Ltd., Central Engineering Laboratories, 1, Natsushima-cho, Yokosuka-shi, Kanaga-

wa 237)

Heat capacity change (ΔC_p) behavior in a glass transition region of polydimethylsiloxane (PDMS) was studied by a differential scanning calorimeter (DSC). ΔC_p values of PDMS which was quenched at -160°C decreased gradually with increasing annealing time below -160°C . ΔC_p values decreased steeply with increasing viscosity of PDMS up to about $10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. However, ΔC_p values were constant above $10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Under conditions of 5 min for annealing time below -160°C after quenching and $10^\circ\text{C}/\text{min}$ for heating rate, the relationship, $\Delta C_p = (0.0895 + 0.0006)x + (0.0379 + 0.0038)$, was obtained, where ΔC_p is the enthalpy change in watts and x is the sample weight of PDMS in grams. From this relationship, PDMS content was determined in 10 kinds of commercially available PDMS composites. Infrared spectrometry (IR) using the key band at 1260 cm^{-1} was used to confirm PDMS content. The PDMS content obtained from the ΔC_p was in good agreement with that determined by IR. The results indicated that the DSC method described above was more useful for determination of PDMS content in composites compared with other methods such as IR, NMR and thermogravimetry.

(Received October 15, 1988)

Keyword phrases

heat capacity change on a glass transition region of polydimethylsiloxane; glass transition temperature of polydimethylsiloxane; determination by differential scanning calorimeter; polydimethylsiloxane composite.