

温度変調 DSC (1)

猿山 靖夫

元・京都工芸繊維大学

(受取日: 2021年11月1日, 受理日: 2021年11月17日)

Temperature Modulated DSC (1)

Yasuo Saruyama

Previous Affiliation: Kyoto Institute of Technology

(Received Nov. 1, 2021; Accepted Nov. 17, 2021)

Keywords: 温度変調, 昇降温の熱容量比較, 擬等温測定

1. はじめに

示差走査熱量計 (DSC) は最も普及している熱分析装置である。温度変調 DSC (TMDSC) はその発展形として 30 年近く前に開発された。¹⁻³⁾ 熱分析の大きなブレークスルーであることは広く認められているが、一方で測定結果の解釈が分かりにくいという印象を持たれている面もある。その印象が TMDSC を使うことのバリアーになっているならば、熱分析技術の発展にとって残念なことである。

この「チュートリアル」は、その印象を払拭して、多くの研究者・技術者の方々が、TMDSC を使うきっかけになることを第 1 の目的としている。TMDSC のハードウェアは従来型 DSC とほとんど共通である。従って、従来型 DSC の知識と経験は、測定および結果の解釈にたいへん役立つ。チュートリアルは 1 年間 4 回の連載になる予定である。お読み頂いた方々から、連載中にご意見、ご質問を猿山宛 (saruyama@kit.ac.jp) に頂ければ、その後の回に反映するように努めたい。ご協力を頂けましたら幸いです。

今回は、容易に測定できる優れた方法でありながら、TMDSC の機能として注目されることが少ない、熱履歴依存性の測定と、熱容量の時間依存性の測定について述べる。

2. 基礎知識と用語

TMDSC の基礎知識と用語を簡単にまとめておく。TMDSC では温度 T が次式のように制御される。

$$T = T_0 + \beta t + T_a \cos(\omega t + \theta_T) \quad (1)$$

右辺第 2 項までは従来型 DSC と同じ定常成分である。 T_0 , β , t はそれぞれ初期温度, 定常的溫度走査速度, 時間である。第 3 項が変調成分であり、いろいろな形の時間の関数が提案されているが、ここでは正弦波型としておく。 T_a , ω , θ_T はそれぞれ温度変調の振幅, 角振動数, 初期位相である。測定される量は、従来型 DSC の場合と同じで、測定試料側と

参照試料側の吸熱速度の差である。(ここでは試料に吸収される熱であることを明瞭にするため、「熱流束」ではなく吸熱速度とした。)

温度制御に変調成分が加わったことに対応して、吸熱速度差 J も次式のように定常成分と変調成分の和になる。

$$J = J_s + J_a \cos(\omega t + \theta_J) \quad (2)$$

右辺第 1 項 J_s は定常成分で、従来型 DSC で測定される信号と同じである。第 2 項は変調成分で J_a , θ_J はその振幅と初期位相である。測定信号は数学的处理で定常成分と変調成分に分離され、さらに変調成分から J_a と θ_J が求められる。これらの計算は、市販装置では付属の PC で測定中に行われる。 J の数値を正しく知るためには、従来型 DSC と同様に装置パラメーターの値を評価する必要がある。

TMDSC では温度と吸熱速度差の両方に定常成分と変調成分があり、変調成分は振幅と初期位相で表される。このチュートリアルで用いる記号を整理すると、温度は T , 吸熱速度差は J で表し、定常成分, 変調成分および振幅には、それぞれ添え字 s , m , a を付ける。また、初期位相は θ_T , θ_J と表す。これらの量あるいは対応する量が、装置の出力データに含まれるか否かは装置毎に異なる。マニュアルを参照する、あるいは装置メーカーへ問い合わせるなどで、確認されることをお勧めする。

3. 昇温過程と降温過程の比較

物質の研究や製品の評価などでは、状態の温度依存性を知ることは基本である。例として、結晶性物質を融解させた後に再び結晶化させたとき、融解前と結晶化直後が同じ状態であるか否かを調べるとする。Fig.1 に結晶性ポリエチレンを TMDSC で測定した結果を示す。(a)は(2)式の定常成分 J_s , (b)は変調成分の振幅 J_a である。 J_s は従来型 DSC と同じ信号であるから、転移熱の影響がない温度では、測定試料と参照試料の熱容量差を C としたとき、 $C = J_s/\beta$ という

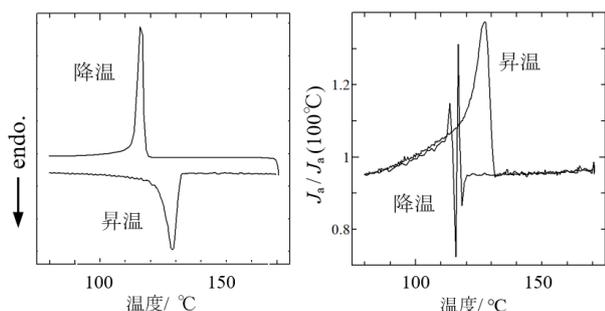


Fig.1 (a) J_s and (b) J_a of polyethylene (NIST1475) measured with TMDSC. $\beta = 3 \text{ K min}^{-1}$, $T_a = 0.5 \text{ K}$ and period of temperature modulation $2\pi\omega = 10 \text{ s}$.

関係が成り立つ。一方、 J_a については、 $C = J_a/\omega T_a$ という関係が成り立つことが知られている。⁴⁾ これらの関係式は、 J_s と J_a が共に熱容量に比例することを示している。 $(J_a$ ではなく $J_a/\omega T_a$ が測定値として出力されることもある。)ただし、 β は昇降温で符号が逆転するので、 J_s も昇降温で符号が逆転する。 ωT_a は常に正であるため J_a では符号の逆転は起こらない。このため、昇温過程と降温過程で熱容量が一致する場合に、 J_s のグラフは昇降温で一致しないが、 J_a では一致するという違いがある。

Fig.1(a)では昇温と降温では離れた曲線になっているが、**(b)**では約110°C以下と約130°C以上で、昇温と降温のグラフがよく一致している。**(a)**の昇温過程の吸熱ピークは融解、降温過程の発熱ピークは結晶化であるから、試料は130°C以上で熔融状態、110°C以下で固体であったことが分かる。熔融状態は平衡状態あるいはそれに十分に近いと考えられるので、昇降温で**(b)**の曲線が一致することは予想通りである。一方、高分子あるいは複雑な有機物の固体は準安定状態であることが多い。融解直前と結晶化直後の熱容量は、固体であるから同一であるとは言えない。**(b)**で昇降温の曲線が一致したことで、状態の同一性が実験的に示されたと言える。測定値をそのままグラフ化することで**(b)**の曲線が得られることは、TMDSCの大きなメリットである。

110°Cから130°Cまでは、相転移が起こっている温度領域である。**Fig.1(a)**の昇温曲線で80°C~110°Cまでの増加と、110°Cからピークまでの増加を比べると、後の方が10倍以上大きい。一方、**(b)**では後者は4倍弱の大きさである。**(a)**と**(b)**はピークを持っていることは共通であるが、曲線の形は互いに異なっていることが分かる。降温過程では、**(a)**には110°C~120°Cの領域で典型的な結晶化ピークがあるが、**(b)**では曲線が激しく増減しており、現象を正しく反映していないと考えられる。これらの結果は、相転移が起こる場合には、吸熱速度差が熱容量に比例するというモデルが適用できないことを示唆している。この問題はチュートリアルの2回目以後に考察する。

4. 擬等温測定

前節で述べた通り、TMDSCでは吸熱速度差の変調成分振幅 J_a から熱容量を求めることができる。従って、定常昇温速度 β が0でも熱容量の測定ができる。このため、温度の定常成分 T_s が一定の条件で、熱容量の時間依存性の測定が可能になる。この測定方法を擬等温測定と呼ぶ。熱分析装置を用いて、正確な温度制御の下で、緩和現象の測定、加速試験などをTMDSCで行うことができる。

Fig.2にエポキシ樹脂の硬化反応を、擬等温法で測定した結果を示す。⁵⁾上の曲線が熱容量の時間依存性である。測

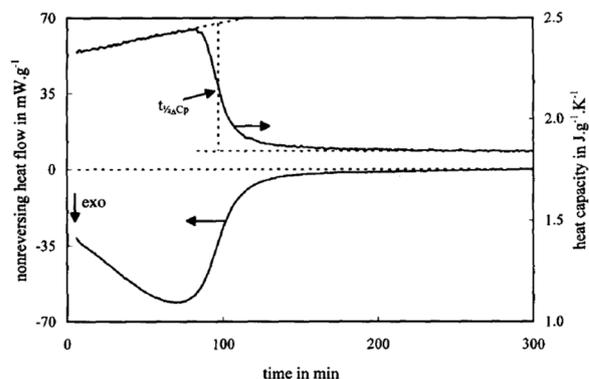


Fig.2 Heat capacity (upper curve) for the quasi-isothermal cure of an epoxy-amine plotted against time.⁵⁾

定前の試料は未反応の低分子液体混合物である。反応によってネットワーク化が進行すると、試料が固化すると共に分子運動が強い制約を受けるようになる。その結果熱容量が減少する。**Fig.2**では、熱容量は約80分までゆっくり増加した後、急速に減少し、約200分で収束している。下の曲線は、nonreversing heat flowと呼ばれる信号で、反応による発熱速度を表している。下方が発熱方向である。これら2つの曲線を比較することで、反応の進行と分子運動の凍結が関係づけられる。同時測定であるから比較の信頼性は極めて高い。nonreversing heat flowの詳細については、今後のチュートリアルで述べる。

前節の昇降温の比較と本節の擬等温測定は、共に吸熱速度差の変調振幅 J_a を用いる方法である。 J_a は定常昇温速度 β が変化しても、その影響をほとんど受けない。一方、従来型DSCでは β の変化に伴って、測定信号が大きくシフトする。**Fig.1(a)**で昇温から降温に変化するときに、曲線が上方にずれているのはその例である。信号のシフトは β の符号の変化だけでなく、速い昇温から遅い昇温へという変化でも起こる。信号のシフトの間は測定のデッドタイムになる。 J_a では信号のシフトは無く、測定のデッドタイムは僅かであるため、 β が異なる複数の過程からなる測定でも、全体を通して継続的に熱容量変化を追跡できる。

5. 測定条件

温度変調DSCの測定を試そうとされる方のために、コメントをさせていただく。試料は形状と厚さに注意されたい。表面が平滑なディスク状で、厚さ0.1mm程度にしておく、熱拡散が遅い物質でも試料内の温度分布が抑えられる。試料上面に金属のフタが接触するタイプの容器がよい。定常昇温速度は 3 K min^{-1} 程度あるいはそれ以下、温度変調振幅1K以下、変調周期30~60sで試されることをお勧めする。

文 献

- 1) P. S. Gill, S. R. Sauerbrunn, and M. Reading, *J. Therm. Anal.* **40**, 931 (1993).
- 2) M. Reading, D. Elliott, and V. L. Hill, *J. Therm. Anal.* **40**, 949 (1993).
- 3) M. Reading, A. Luget, and R. Wilson, *Thermochim. Acta* **238**, 295 (1994).
- 4) B. Wunderlich, Y. Jin, and A. Boller, *Thermochim. Acta* **238**, 277-293 (1994).
- 5) G. Van Assche, A. Van Hemelrijck, H. Rahier, and B. Van Mele, *Thermochim. Acta* **268**, 121-142 (1995).