

解 説

温度変調DSC

戸田昭彦

(受取日：2001年10月17日，受理日：2001年12月10日)

Temperature-Modulated DSC

Akihiko Toda

(Received October 17, 2001; Accepted December 10, 2001)

The method of temperature-modulated DSC is reviewed in terms of its applicability and valuable characteristics. This method is frequently employed as a convenient tool for the measurement of heat capacity and its relaxation phenomena. T-M DSC can differentiate processes sensitive to temperature modulation, and hence the application is also valuable for the separation of different processes taking place simultaneously and for the examination of kinetics of phase transitions and chemical reactions.

1. はじめに

90年代初頭に新たに考案された温度変調DSC (T-M DSC) は、通常のDSC法で用いられる定速昇温 (降温) に周期的な温度変調を加え、熱流に現れる応答から有益な情報を得ようとする手法である。¹⁻⁷⁾ この方法の特徴をいくつか挙げると、まず簡便な測定法というDSC本来の利点もあり、熱容量を比較的簡単に決定できる点にある。温度・熱流データの長時間ドリフトに影響されない点もこの手法の優れた点である。次に、他の周期変調法と同様に、一定温度まわりの温度変調 (擬等温測定) で熱容量を決めることができる。これは定速昇温 (降温) が必要となる通常のDSC法に比べて有利な点である。また、他の周期変調法にない特徴として、周期的変調に対する熱流の応答 (reversing heat flow 以下ではRHFと略) のみならず、定速昇温 (降温) に対する応答 (total heat flow 以下ではTHFと略) も同時に得られる点がある。THFは温度変調一周あたりの平均の熱流で、通常のDSC法で得られる熱流と等価なものである。すなわち、T-M DSCとは通常のDSC法と周期変調カロリーメトリの両方の要素を併せ持っ

た手法である。T-M DSCでは、THFとして現れる平均熱流を、周期的温度変調に敏感な過程 (RHF) と、鈍感な過程 (non-reversing heat flow 以下ではNRHFと略、NRHF $\equiv$ THF - RHF) として、同時に進行する異なる過程に区別することも可能となる。

近年の温度変調DSCを扱った発表論文数は年間60前後で安定しており (Fig.1)、熱測定の一分野として成長を続けている。また、上記の特長を生かして、熱容量に異常が生じる2次転移やガラス転移の関係したphysical ageing、エポキシ樹脂の硬化過程におけるvitrification、constrained amorphous phase、あるいは1次相転移である融解、結晶化、構造相転移、液晶転移、さらにはアニール効果など一定温度下で進行する現象などに、適用されている。

以下では、この測定法について簡単に説明し、どのような過程に対して適用可能であり、またどのような有益な情報が得られるのかについて解説していく。

2. 温度変調DSCとは

T-M DSCの測定原理については以前の学会誌に詳細が議論されている。⁸⁾ T-M DSCでは、Fig.2(a)のように試料

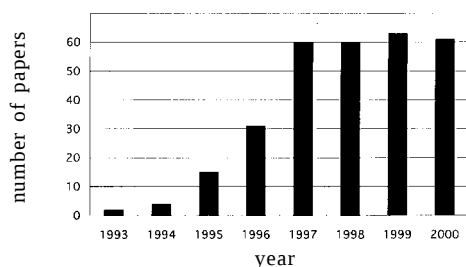


Fig.1 Number of papers applying T-M DSC in the field of physical and chemical sciences.

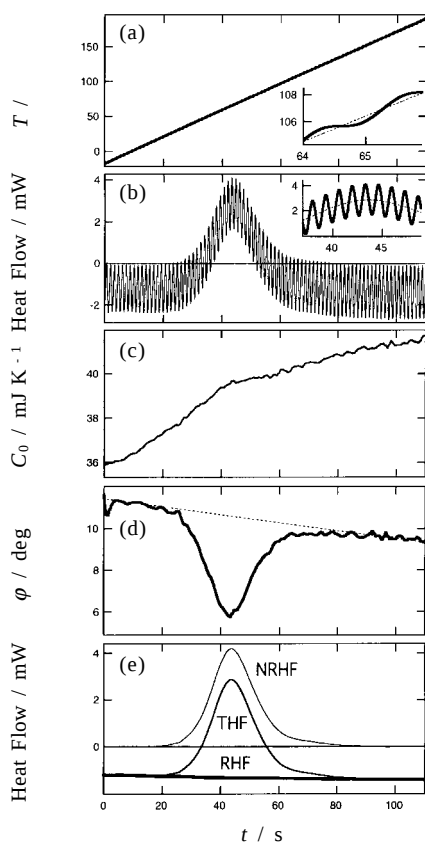


Fig.2 T-M DSC results for the reaction process of an epoxy-amin system at $\beta = 2.0 \text{ K min}^{-1}$, $\tilde{T}_s = 0.4 \text{ K}$ and period = 80 s.

温度 T_s を制御し、熱流 $\dot{Q}$ (Fig.2(b)) に現れる応答をみることで、変調成分間の係数として複素熱容量 $C_0 e^{-i\varphi}$ が以下のように決められる (Figs.2(c) and (d))

$$T_s = \beta t + \text{Re}[\tilde{T}_s e^{i(\omega t + \varepsilon)}] \quad (1)$$

$$\dot{Q} = \tilde{Q} + \text{Re}[\tilde{Q} e^{i(\omega t + \delta)}] \quad (2)$$

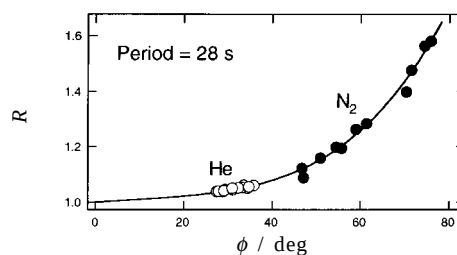


Fig.3 Plots of calibration coefficient, R , against phase angle, φ , on a master curve for the modulation period of 28 s. Purge gases are He and N_2 .

$$\tilde{Q} e^{i(\omega t + \delta)} = -C_0 e^{-i\varphi} \frac{d}{dt} \tilde{T}_s e^{i(\omega t + \varepsilon)} \quad (3)$$

$$C_0 e^{-i\varphi} = (\tilde{Q} / \omega \tilde{T}_s) e^{-i(\varepsilon - \delta - \frac{\pi}{2})} \quad (4)$$

このようにして得られた熱容量の生データは、熱伝導性および熱接触性が関与するDSC装置由来の時定数により、熱異常がない場合でも有限の位相角 φ をもち、絶対値にも変調周期依存性が現れる。この影響は変調周期が短くなるほど大きくなり、適切に較正される必要がある。⁹⁾ 八田らにより提案されている較正法¹⁰⁾では、それぞれの変調周期に対して絶対値の換算係数 $R \equiv C_s / C_0$ と位相角 φ の間に1本のマスターカーブが引けること (Fig.3) を利用して、位相角から絶対値の換算係数を決定し、真の熱容量 C_s を求める。異なる変調周期で何回も測定可能である場合には、絶対値の変調周期依存性は次式に従うので、¹¹⁾ 変調周期無限大 (角周波数 $\omega \rightarrow 0$) の外挿値をとってもよい。

$$\left(\frac{C_s}{C_0}\right)^2 = 1 + A\omega^2 \quad (5)$$

なお、熱容量自体が複素熱容量 $\tilde{C} e^{-i\alpha} \equiv \tilde{C}' - i\tilde{C}''$ となる場合には、これらの方法は使えないが、八田らのモデルを拡張した較正は可能である。¹¹⁾

この熱容量の大きさ $\tilde{C}$ を熱流速度に換算したRHF ($= -\beta \tilde{C}$) が、周期的温度変調に応答する熱流成分として定義される。RHFと平均熱流であるTHF ($= \tilde{Q}$)との差として、周期的温度変調に応答しない熱流成分NRHF ($= \text{THF} - \text{RHF}$) が決められる (Fig.2(e))。Fig.2の例では、熱容量に由来する熱流はRHFに現れ、熱異常がない領域ではRHFはTHFに一致する。また、硬化反応に伴う発熱はNRHFとして分離されている。

なお、市販のDSCではファーンズ温度をコントロールすることにより周期的変調を行っているので、変調周期は10から100秒程度の範囲に限られる。猿山ら¹²⁾による光照射による方法では、より短い周期での変調が可能になる。ま

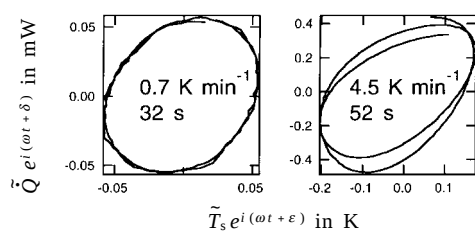


Fig.4 Typical examples of Lissajous diagram of modulated heat flow and sample temperature in the melting region of PET crystals.

た、変調パターンとしては、正弦波、ノコギリ波などがあるが、熱容量を1次の変調成分から求める限り、どの方法でも構わない。

3. 適用可能性 (準定常性)

T-M DSCでは1周期程度の時系列データにフーリエ変換を適用して変調成分の振幅、位相を決める。そこで、熱流応答の定常性には最も注意を払わなければならない。この条件は、変調成分間のリサージュ図形が閉じているかどうかで判断できる (Fig.4)。2, 3周期程度のデータが閉じていれば、短時間のデータに対するフーリエ変換は意味がある。このような場合も含めて (準) 定常性の条件が満たされない場合には、変調熱流の実時間データの解釈を行うことになる。¹³⁻¹⁵⁾

熱異常のない温度領域での熱容量に由来する熱流の場合、高速の昇温 (降温) 速度 β を加えない限り準定常性は満足される。化学反応や1次転移が進行する過程では注意する必要がある。まず、これらの過程が変調周期に比べて非常にゆっくりと進行する場合には、この条件は満足される。一方、融解のように短時間で完了する1次転移の場合にも、転移点が連続的に広い温度領域に分布していれば、その温度領域を一定速度 β で昇温することにより、個々の転移の総和としての準定常性が満足される。転移温度領域で何周期分変調させたかが問題になるのは、この場合である。このとき、温度変調の条件として、heating only すなわち定速昇温も含めて常に昇温状態が保たれる設定がよくなされる。heating only では、いったん始まった過熱状態が降温によって過冷却状態へと転じることがないので、一方向への転移のみを見ることが出来る利点がある。昇温による融解と降温時の結晶化は通常対称ではないので、このような設定がなされる。

最後に、試料の厚さに関する制限についても触れておく。(4)式による熱容量の決定には、試料内部に温度分布がなく、全体が同位相で変調されていることが仮定されている。¹⁶⁾ この条件を満たし、精度良く熱容量を決めるためには、薄い試

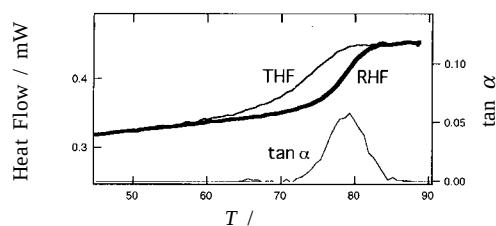


Fig.5 T-M DSC results in the glass transition of amorphous PET at $\beta = -1.0$ K min $^{-1}$ and period = 40 s.

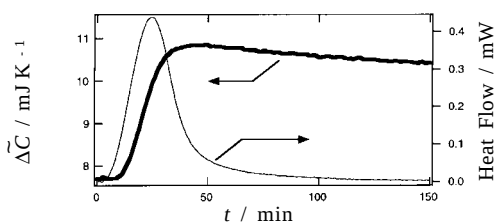


Fig.6 Plots of the time sequence of the apparent heat capacity (thick line) overlapped with the exothermic heat flow (thin line) of polyethylene crystallization under quasi-isothermal condition of $\bar{T}_s = 127.5$ with $\bar{T}_s = 0.2$ K and period = 52 s.

料での測定が前提となる。特に、転移温度領域など見かけの熱容量が非常に大きくなる場合には注意が必要であり、得られた結果の試料厚さ依存性についても検討すべきである。

4. 何がみえるのか

4.1 ガラス転移

温度変調DSCも周期的変調法の一つであるので、ガラス転移などの緩和現象が代表的な適用対象である。ガラス転移温度領域では、有限の緩和時間のために熱容量が複素量になり、Fig.5のように絶対値 (RHF) の階段状の変化および位相角のピークが、温度分散あるいは周波数分散として現れる。通常のDSCでの昇温 (降温) 速度依存性と同じ理由で、変調周期が短くなると、この温度域は高温側にシフトする。この依存性から見かけの活性化エネルギーも決定できる。¹⁷⁾ また、両者の依存性のために、通常のDSCでみえる (THFに現れる) 転移温度域と温度変調DSCでの (RHFに現れる) 温度域は当然ずれる。そこで、ガラス転移域で得られるNRHFの解釈には注意が必要である。

4.2 擬等温測定

次に、一定温度下で進行するアニール効果への適用例について紹介する。通常の結晶化条件で得られる高分子結晶は準安定状態にあり、融点近傍でのアニールで、より安定な状態へと連続的に変化していく。これは非常にゆっくり

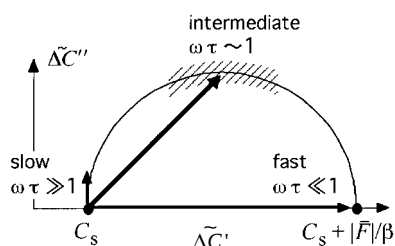


Fig.7 Schematic Cole-Cole plot of the apparent heat capacity in transition regions.

とした変化なので、温度変調DSCの変調周期程度でも応答の(準)定常性は保たれる。Fig.6は、等温結晶化時の熱容量の経時変化である。ポリエチレンなどでは、(見かけの)熱容量は結晶化と共に熔融状態での値から上昇し、結晶化後のアニール効果により緩やかな減少に転じる。¹⁸⁾ この過剰な(見かけの)熱容量^{19,20)}の由来については多くの議論がある。最近、放射光を用いたX線小角散乱²¹⁾により、高分子結晶特有の分子鎖のfold面で可逆な融解・結晶化が起こっていることが明らかにされており、このプロセスが過剰な見かけの熱容量の原因であると解釈されている。

4.3 速度論(キネティクス)²⁵⁾

化学反応と同様に、1次転移も一般には転移温度で瞬時に完了するわけではなく、複雑な時間発展をする。そこで以下では、速度論に基づく化学反応や1次転移の進行過程について「キネティクス」と呼び、キネティクスに対する適用について解説する。温度変調DSCで得られる複素熱容量やRHFには、温度変調に追従できる程度に速い応答が現れてくる。つまり、その現象のキネティクスの速さが重要となる。通常は、微小な昇降温に応じて可逆に転移できる場合は(低過熱・低過冷却で転移できるので)速く、可逆に転移できない場合は遅いので、RHFで見えている現象について“Reversing”という呼び名がつけられた。ただし、速い転移が必ずしも可逆である必要はないので、“Reversing”という用語が適切でない例(高分子結晶の非可逆な融解は速い)もある。

キネティクスの速さ(キネティクス完了に要する特性時間 τ)と変調周期(角周波数 ω)の大小で、見かけの熱容量へのキネティクスの現れ方が異なってくる(Fig.7)。まず、 τ が変調周期よりも十分に長い($\omega\tau \gg 1$)、遅いキネティクスのときには、温度変調がなければ、一変調周期の間はキネティクスの速度は一定と見なせるから、温度変調を与えたときの応答はキネティクスの速度の変調としてのみ現れる。そこで、速度の温度依存性が応答を決める。過冷却(過熱)状態あるいは化学反応が起こりうる温度域であれば、一定温度であってもキネティクスは自発的に進行し、温度

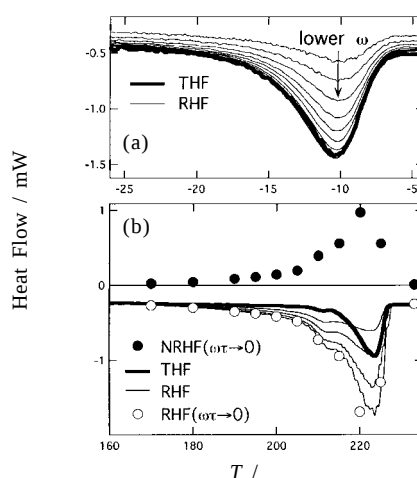


Fig.8 Plots of THF (thick line) and RHF (thin lines) in the melting region of (a) ice trapped in pores and (b) nylon 6 crystals.

変調にそって速度が変調される。一方、熱容量に由来する熱流は温度変化に比例するので、温度変調の時間微分にそって変調される。そこで、周期的変調に対する両者の応答は90度位相がずれることになる。すなわち、見かけの熱容量として整理された場合のキネティクスの応答(F'_T)は $1/\omega$ を伴った虚部として現れる。¹⁸⁾

$$F'_T \tilde{T} e^{i\omega t} - C_s \frac{d}{dt} \tilde{T} e^{i\omega t} = - \left(C_s + \frac{i}{\omega} F'_T \right) \frac{d}{dt} \tilde{T} e^{i\omega t} \quad (6)$$

変調振幅を固定して変調周期を短くすると、変調に伴う昇降温速度は速くなる。そこで、熱容量に由来する熱流の振幅は大きくなる。一方、キネティクスに伴う熱流の振幅は温度の振幅幅で固定されている。これが、 $1/\omega$ の因子の物理的意味であり、周期が短くなるにつれてキネティクスの応答の寄与は小さくなる。

次に、 τ が変調周期よりも十分に短い($\omega\tau \ll 1$)速いキネティクスとして、試料温度が転移点を越えた瞬間に転移が完了するような極限的狀況を考える。このとき、転移に伴う熱流は、試料温度が転移点を越えた瞬間に生じる、すなわち温度変化に伴って生じるので、熱容量に由来する熱流と区別できず、見かけの熱容量の実部として現れる。²⁶⁾ キネティクスの応答が熱容量と区別できないので、RHFの大きさはTHFと一致するはずである。すなわち、変調周期無限大でのRHFはTHFに漸近する(Fig.8(a))

$$\text{RHF} (\omega\tau \rightarrow 0) \rightarrow \text{THF} \quad (7)$$

$$\text{NRHF} (\omega\tau \rightarrow 0) \rightarrow 0 \quad (8)$$

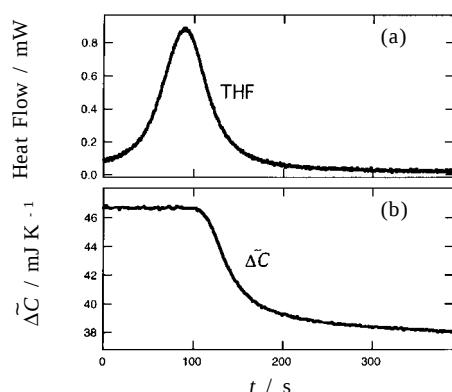


Fig.9 Quasi-isothermal measurement for the reaction process of an epoxy-amin system with period = 80 s and $\tilde{T}_s = 0.2$ K.

最後に、変調周期と同程度の長さの τ をもつキネティクスの場合には、上記の両極端をつなぐような見かけの複素熱容量の応答が得られるはずである (Fig.7)。²⁴⁾ このように見かけの複素熱容量の変調周期依存性を検討することにより、キネティクスの性質について有用な情報が得られる。以下では、高分子系における2, 3の適用例を紹介する。

4.3.1 遅いキネティクス

遅いキネティクスの例として、エポキシの硬化反応や高分子の結晶化があげられる。上で議論したように、遅いキネティクスの応答はキネティクスの速度の温度依存性で決まる。化学反応の場合には、反応速度の温度依存性は活性化エネルギーで決められるので、見かけの熱容量の虚部 $\tilde{\Delta C}''$ と THF 中の反応に伴う熱流 $\bar{F}$ の比から活性化エネルギー E が次式のように決められる。

$$E = -RT^2 \frac{\omega \tilde{\Delta C}''}{\bar{F}} \quad (9)$$

このようにして得られた値は、他の方法 (Kissinger plot) の結果と良く一致する。²²⁾ 同様に、結晶化の場合にも成長速度の温度依存性が決められ、成長速度の実測による結果と一致する。¹⁸⁾

遅いキネティクスには、虚部として現れることに加え、上記の $1/\omega$ の因子のために、絶対値が無視しうるほど小さくなるという特徴がある。すなわち、見かけの複素熱容量の絶対値 (あるいは RHF) には、ほとんど変化が生じず、キネティクスの応答は位相角の変化として現れる (Fig.2(c)-(e))。そこで、エポキシの硬化反応に伴いガラス化が起こる場合には、ガラス化による変化のみが熱容量 (RHF) の大きさの変化として現れ、THF や NRHF に見られる反応熱流と区別される (Fig.9) この性質を利用して、エポキシ

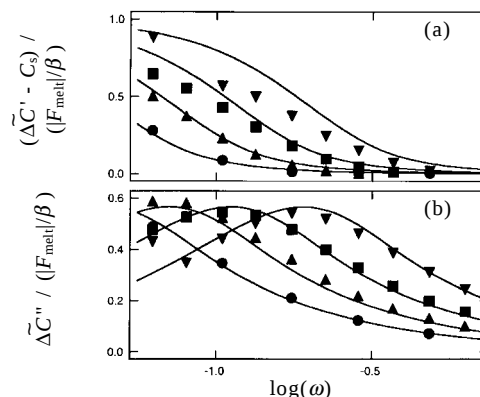


Fig.10 Frequency and heating rate dependences of the (a) real and (b) imaginary parts of the apparent heat capacity at the peak temperature in the melting region of polyethylene crystals under heating only condition. $\beta = 0.2$ (●), 0.4 (▲), 0.8 (■) and 1.6 K min⁻¹ (▼).

の硬化過程に関する研究が展開されている。²³⁾

また、高分子結晶の融解温度領域での再結晶化・再構造化は、融解に比べて十分遅い過程であると従来から考えられており、そのキネティクスの応答は RHF には現れてこない。そこで、THF に再結晶化・再構造化に伴う発熱 F_{exo} が含まれる場合には、RHF ($\omega\tau \rightarrow 0$) と THF に差が生じ、 F_{exo} は NRHF として現れる (Fig.8(b))。²⁴⁾

$$\text{NRHF} (\omega\tau \rightarrow 0) \rightarrow F_{\text{exo}} \quad (10)$$

有限の変調周期で融解温度領域での RHF と THF の大小関係が逆転しているときに、再結晶化・再構造化に伴う発熱があるに違いないと主張できる根拠がこの関係である。

4.3.2 速いキネティクス、中間のキネティクス

高分子液晶 - 等方性液体間の転移のように核形成などの活性化過程を要せず、ほとんど可逆な速い転移では、温度変調 DSC の変調周期程度で得られる RHF は THF に一致し、変調周期依存性も見られない。²⁷⁾

一方、高分子結晶の昇温に伴う非可逆融解は顕著な周波数依存性を示す (Fig.10)。この変化は β に依存する特性時間 $\tau(\beta)$ をもつ以下のようなデバイ型の周波数応答関数で荒く近似できる。²⁴⁾

$$\tilde{\Delta C} e^{-i\alpha} \cong C_s + \frac{-\bar{F}/\beta}{1 + i\omega\tau(\beta)} \quad (11)$$

平均昇温速度 β が速いほど、過熱度が速やかに大きくなるので、より短い時間で個々の微結晶の融解が完了する、というのが、 τ の β 依存性の理由である。そこで、この依存性

は融解速度の過熱度依存性で決まる。すなわち、 τ の β 依存性を検討することにより、融解速度 R の過熱度 ΔT 依存性が以下のように議論できる。²⁴⁾

$$\tau \propto \beta^{-x} \quad R \propto \Delta T^{x/(1-x)} \quad (12)$$

指数 x の値は0.5から1の範囲内で、高分子によって異なる。 $x = 0.5$ は ΔT に比例する融解速度に対応し、荒れた界面過程ないしは熱拡散での律速、すなわち通常のイメージ通りの融解キネティクスであることを表す。一方、 $x = 1.0$ は、 $\log R \propto \Delta T$ を意味し、高分子結晶の特異な融解過程を示唆している。

5. 結 語

以上、T-M DSCを用いた測定について、どのような場合に適用可能で、何をみることができるのか、という観点から解説した。T-M DSCは周期的変調法と従来法のDSCの要素を併せ持った手法である。この特徴が生かされた様々な有効利用法の新たな開拓が望まれる。

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 (1994).
- 5) A. Boller, Y. Jin, and B. Wunderlich, *J. Therm. Anal.* **42**, 307 (1994).
- 6) I. Hatta, *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, L686 (1994).
- 7) 周期変調法 特集号, *Thermochim. Acta* **304/305** (1997); *J. Therm. Anal.* **54** (1998); *Thermochim. Acta* **330** (1999).
- 8) 熱測定 **22**, 82 (1995).
- 9) T. Ozawa and K. Kanari, *Thermochim. Acta* **288**, 39 (1996).
- 10) I. Hatta and S. Muramatsu, *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**, L858 (1996).
- 11) A. Toda, T. Arita, C. Tomita and M. Hikosaka, *Polymer* **41**, 8941 (2000).
- 12) M. Nishikawa and Y. Saruyama, *Thermochim. Acta* **267**, 75 (1995).
- 13) I. Hatta, H. Ichikawa, and M. Todoki, *Thermochim. Acta* **267**, 83 (1995).
- 14) K. Ishikiriya, A. Boller and B. Wunderlich, *J. Therm. Anal.* **50**, 547 (1997).
- 15) J. Pak and B. Wunderlich, *J. Polym. Sci.* **B38**, 2810 (2000).
- 16) I. Hatta and A. A. Minakov, *Thermochim. Acta* **330**, 39 (1999).
- 17) A. Hensel, J. Dobbartin, J. E. K. Schawe, A. Boller, and C. Schick, *J. Therm. Anal.* **46**, 935 (1996).
- 18) A. Toda, T. Oda, M. Hikosaka, and Y. Saruyama, *Polymer* **38**, 231 (1997).
- 19) I. Okazaki and B. Wunderlich, *Macromolecules* **30**, 1758 (1997).
- 20) K. Ishikiriya and B. Wunderlich, *Macromolecules* **30**, 4126 (1997).
- 21) B. Goderis, H. Reynaers, R. Scherrenberg, V. B. F. Mathot, and M. H. J. Koch, *Macromolecules* **34**, 1779 (2001).
- 22) A. Toda, T. Arita, and M. Hikosaka, *J. Therm. Anal. Calor.* **60**, 821 (2000).
- 23) G. Van Assche, A. Van Hemelrijck, H. Rahier, and B. Van Mele, *Thermochim. Acta* **268**, 121 (1995).
- 24) A. Toda, C. Tomita, M. Hikosaka, and Y. Saruyama, *Polymer* **39**, 5093 (1998).
- 25) 戸田昭彦, 熱測定 **26**, 161 (1999).
- 26) K. Kanari and T. Ozawa, *J. Therm. Anal.* **49**, 979 (1997).
- 27) W. Chen, A. Toda, I. K. Moon, and B. Wunderlich, *J. Polym. Sci.* **B37**, 1539 (1999).

要 旨

周期的変調法のひとつである温度変調DSC (T-M DSC) について解説する。この手法は、簡便な測定法であるDSC本来の特徴により、熱容量やその緩和現象の研究に多用されている。また、T-M DSCでは、周期的変調に対する熱流の応答のみならず、定速昇温(降温)に対する応答も同時に得られるので、周期的変調に敏感な過程と鈍感な過程の分離や、1次転移・化学反応のキネティクスの研究にも有効な測定手段である。

戸田昭彦 Akihiko Toda
 広島大学総合科学部, Faculty of Integrated Arts and Sciences, Hiroshima Univ., TEL. 0824-24-6558, FAX. 0824-24-0757, e-mail: atoda@hiroshima-u.ac.jp
 研究テーマ: 高分子物理
 趣味: 読書