

## d-DSC の応用可能性—線形性の観点から

小沢丈夫\*, 金成克彦\*\*

Applicability of d-DSC — From Viewpoint of  
Linearity and Non-linearity

Takeo Ozawa\* and Katsuhiko Kanari\*\*

## 1. はじめに

dynamic DSC (d-DSC) は、発表以来、広く注目を集め、さまざまな角度から検討され、多くの応用が試みられている。d-DSC では、Fourier 変換を利用して、測定される振動を同位相成分と異位相成分とに分離している。Fourier 変換を利用しているから、暗に DSC 測定における線形性が仮定されているが、DSC 測定には線形性が成り立つ部分と成り立たない部分とがあり<sup>1)</sup>、DSC の原理の検討や測定結果の解釈においては、この点を十分踏まえた議論がなされなければならない。この観点から筆者らは、まず DSC における線形性と非線形性とを明確にし、その上で線形性が成り立つ領域には解析的方法を適用して d-DSC の可能性と問題点を明らかにし、非線形性の領域には計算機シミュレーションによる検討を行うべきことを主張した<sup>2)</sup>。この方法論にしたがって得られた結論を以下に述べる。

## 2. DSC における線形性と非線形性

数学的には以下の2つの簡単な関係のいずれかが成り立つ場合は線形性が成り立ち、成り立たない現象は非線形現象である。

$$f(u+v) = f(u) + f(v) \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$f(au) = af(u) \quad \dots\dots\dots (2)$$

DSC に対応させると、 $u$  と  $v$  とは測定すべき量であり、 $f$  は出力信号である。

DSC では基線とピーク面積には線形性が成り立つ。これが (2) 式のような比例性を利用した比熱容量測定と試料の変態熱の測定の基礎である。しかし、DSC による純度決定において融解分率を求める時には、ピークの立上りの直線の勾配は試料量によらず一定とされており、明確な非線形性を示している。(試料容器内での電気加熱や光照射による発熱では、上の式のような関係が成り立ち、ピークの形状においても重ね合わせ、すなわち線形性が成り立つ。) 詳細は既報<sup>1)</sup> に述べてあるが、以後は基線とピーク面積については線形性を前提とした解析を行い、ピーク形状については非線形性を考慮して取り扱う。

## 3. 動的定常状態

基線を含む d-DSC の動的定常状態の取扱いには、約 45 年前に発表された Vold の DTA の理論<sup>3)</sup> が有効である。試料内外の温度分布を考慮に入れたより厳密な理論もあるが<sup>4)</sup>、微量試料を用いる熱流束 DSC、すなわち定量 DTA では試料内温度分布は無視できることが明らかにされている<sup>5)</sup> からである。ただし、Vold の取扱いでは熱源から試料あるいは基準物質への熱流路および試料と基準物質の間の熱流路が持つ熱容量は考慮されていない。d-DSC では容量成分は振動の位相を変える要素であるから、熱流路の持つ熱容量を考慮しなければならない。したがって、次の式が d-DSC の基本式として導かれる。

\* ダイセル化学工業株式会社筑波研究所：〒305 つくば市御幸が丘27  
Daicel Chemical Industries, Ltd., Tsukuba Research Center, Tsukuba 305, Japan  
\*\* 電子技術総合研究所：〒305 つくば市梅園1-1-4  
Electrotechnical Laboratory, Tsukuba 305, Japan

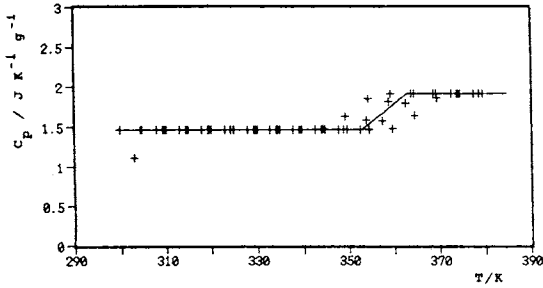


Fig.1 ガラス転移のシミュレーション結果.

実線：真の比熱容量の値

+：シミュレーション結果から求めた比熱容量

$$C_s \frac{dT_s}{dt} + H \frac{dx}{dt} = K (T_{fs} - T_s) + k (T_o - T_s) + \sigma (T_{sr} - T_s) \dots (3)$$

$$C_{fs} \frac{dT_{fs}}{dt} = K (T_s - T_{fs}) + K (T_f - T_{fs}) \dots (4)$$

$$C_r \frac{dT_r}{dt} = K (T_{fr} - T_r) + k (T_o - T_r) + \sigma (T_{sr} - T_r) \dots (5)$$

$$C_{fr} \frac{dT_{fr}}{dt} = K (T_r - T_{fr}) + K (T_f - T_{fr}) \dots (6)$$

$$C_{sr} \frac{dT_{sr}}{dt} = \sigma (T_s - T_{sr}) + \sigma (T_r - T_{sr}) \dots (7)$$

ここで、 $C$ ,  $T$ ,  $t$ ,  $H$  と  $x$  は、それぞれ、熱容量、温度、時間、試料の変態の熱量とその変化率である。添字、 $s$ ,  $r$ ,  $f$ ,  $o$  は試料、基準物質、熱源、外界を表し、2つの添字はそれらの中点を表す。また、 $K$ ,  $k$  と  $\sigma$  は式に示された温度間の伝熱係数である。熱源温度は次式のように振動を伴いながら定速で上昇または下降する。

$$T_f = T_0 + bt + A \exp(i\omega t) \dots (8)$$

ここで、 $T_0$ ,  $b$ ,  $A$  と  $\omega$  は、それぞれ、初めの温度、昇降温速度、温度振動の振幅と周波数であり、 $\exp(iz)$  は  $\cos z + i \sin z$  である。 $H$  が零である動的定常状態では、

$$T_s = T_0 + bt + b'_s t + A_s^* \exp(i\omega t) + c_s \dots (9)$$

ここで、 $b'_s t$ ,  $A^*$  と  $c_s$  は、外界への熱損失に伴う試料の温度遅れ、位相差を含む振幅（複素数）と定常温度遅れである。他の温度についても同様な式が成り立つ。

温度を表す式 [(9) 式および類似の式] を (3) から (7) の各式に代入して、未定係数法を適用すれば、振幅を表す複素数、 $A^*$  を求める連立方程式を得る。しかし、その連立方程式の一般的な解を得ることはできない。熱流路の熱容量、 $C_{fs} = C_{fr} = C_{sr} = 0$  とすれば、一般解を求めることができ、温度の振動成分は、Wunderlich<sup>5)</sup> や八田ら<sup>6)</sup> が試料と基準物質との相互熱交換も無視して得た式 ( $\sigma = 0$ ) において、 $K + k + 2\sigma$  を  $K + k$  の代わりに入れた式となる。相互熱交換と熱流路の熱容量とを考慮した解は、装置定数 ( $K$ ,  $k$ ,  $\sigma$ ,  $C_{sr}$ ,  $C_{fs}$  と  $C_{fr}$ )、試料と基準物質の熱容量および測定

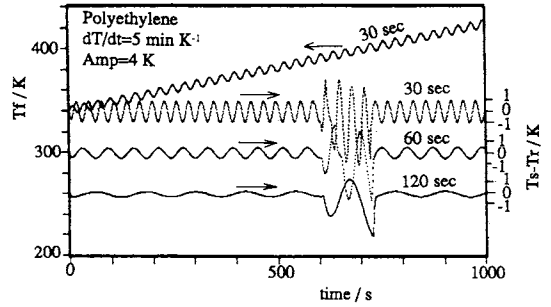


Fig.2 融解のシミュレーション結果.

条件 ( $b$  と  $\omega$ ) に妥当な具体的数値を入れて数値解として求めることができる。その結果によれば、Wunderlich や八田らが無視した相互熱交換と熱流路の熱容量は動的定常状態の温度の振動成分において無視できないことを示している。Wunderlich のようにこれらは無視して比熱容量を測定すれば、これらが誤差要因となる。なお、非振動成分は古典的な Vold の式に一致する。

また、動的定常状態では速度論的過程も非平衡過程も含まれないが、振幅の中に虚数成分が含まれており、熱源に対する位相遅れが存在することを示している。ここから、位相遅れの成分を直ちに速度論的過程や非平衡過程とすることはできないことが明白である。

#### 4. 試料の変態

計算機シミュレーションを、試料の2つの変態、すなわち、ガラス転移と融解に適用した。用いたモデルは (3) から (7) 式と同等である。装置定数は現存の装置を参考として定め、試料と基準物質の熱物性は、ポリスチレンやポリエチレンと空気およびアルミニウム容器の熱物性値から定めた。測定条件も実際の測定を参考とした。

ガラス転移の測定例を Fig.1 に示した。ここでは1周期積分を行い、縦軸の値を求めたが、初期の過渡状態におけるずれの他に、ガラス転移域においてばらつきが観測され、非線形性によるものと思われる。後者は2周期積分することにより消える。ポリエチレンの融解を、幅広いパルス状の比熱容量の変化と見なし、完全に可逆的な変化として計算した結果が Fig.2 である。融解領域における非線形応答が示されている。

計算機シミュレーションは、さまざまなケースについて個別に行う必要があるが、その結果はd-DSCの結果の解釈に有用な知見を与えるものと考えられる。また、熱量については<sup>4)</sup>、定常状態から変態終了後の定常状態まで積分することにより線形性が成り立つので、d-DSCにおいても、同

様に振動の谷から谷または山から山まで積分すればよい。

## 文 献

- 1) T. Ozawa, 熱測定 4, 45 (1977) .
- 2) T. Ozawa, *Thermochim. Acta* (第3回日中合同熱測定シンポジウム特集号印刷中) .
- 3) M. J. Vold, *Anal. Chem.* 21, 683 (1949) .
- 4) T. Ozawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 39, 2071 (1966) .
- 5) B. Wunderlich, Y. Jin and A. Boller, *Thermochim. Acta* 238, 277 (1994) .
- 6) I. Hatta, H. Ichikawa and M. Todoki, *Thermochim. Acta* (第30回記念日本熱測定討論会特集号印刷中) .
- 7) T. Ozawa and K. Kanari, *Thermochim. Acta* (投稿予定) .

## 国際会議のお知らせ

### 第4回アジア熱物性会議 (ATPC'95)

#### ATPC Tokyo 1995

4th Asian Thermophysical Properties Conference  
September 5-8, 1995  
Tokyo, Japan

#### Contact

Professor A.Nagashima  
Department of Mechanical Engineering  
Keio University  
3-14-1, Hiyoshi, Yokohama, 223, Japan  
Fax : +81-45-562-7625  
e-mail : nagasaka@mech.keio.ac.jp  
Phone : +81-45-563-1141

#### Special Session

Topics and Organizers

- Thin Films and Their Related Materials  
I.Hatta
- Dispersed Compositated Materials  
E.Yamada
- Layered and Functionally Gradient Materials  
N.Araki

- Alternative Refrigerants  
K.Watanabe and J.Yata
- Radiative Properties  
H.Masuda and T.Makino
- Thermophysical Properties at Supercritical States  
Y.Arai and M.Uematsu
- Foods, Bio- and Agricultural Materials  
Y.Sagara
- Environment and Energy Materials  
Y.Abe and T.Akiya
- Reference Materials and Data  
A.Ono
- High Temperature Melts and Microgravity  
T.Hibiya and I.Egry
- Molecular Simulation  
K.Nakanishi and A.Panagiotopoulos
- Optical Techniques  
Y.Nagasaka
- Quick Heating and Laser Flash  
T.Baba
- Measurements for Industrial Applications  
M.Kamimoto