

解 説

熱測定による状態遷移過程の キネティクス解析手法の開発

戸田 昭彦

広島大学 大学院総合科学研究科

(受取日: 2013 年 11 月 8 日, 受理日: 2013 年 12 月 28 日)

Development of New Analysis Methods in Thermal Transition Kinetics

Akihiko Toda

Graduate School of Integrated Arts and Sciences, Hiroshima University

(Received Nov. 8, 2013; Accepted Dec. 28, 2013)

Analysis methods are discussed for the thermal transition kinetics of the 1st-order phase transitions (*e.g.* crystallization, melting, and solid-solid phase transformation) and chemical reaction by thermal analysis using differential scanning calorimetry, DSC, with constant rate of heating (cooling) and periodic modulation in temperature. The analysis examines the heating rate dependences of the peak temperature obtained by a constant heating (cooling) of DSC and of the characteristics time of the frequency dispersion of an effective dynamic heat capacity determined by Temperature-Modulated DSC. Those dependences are from kinetic response of the transformation processes, so that shares common valuable information on the kinetics. The following transition kinetics has been examined, and the applicability of the methods has been confirmed: polymer crystallization, polymer crystal melting, isotropization transition of a nematic polymer, an epoxy thermosetting system, martensitic transformation of TiNi alloy, melting and crystallization of ice/water confined in a porous silica gel, ferroelectric transformations of P(VDF-TrFE) copolymers. The emphasis is on the application to the complex systems having broad transition region with fast kinetics: a typical example is the melting of polymer crystals.

Keywords: kinetics, crystallization, melting, phase transition, temperature modulation, constant heating



戸田 昭彦

Akihiko Toda

E-mail: atoda@hiroshima-u.ac.jp

1. はじめに

結晶化などの1次相転移キネティクスは、相転移点から測った温度差である過冷却度 ΔT など、熱力学的駆動力に強く依存する。化学反応も温度変化に追従し速度が変化する。熱測定法は、これら状態遷移過程のキネティクスを解析する絶好の測定・解析手法となる。1次相転移キネティクスのAvrami解析のように、キネティクス解析の基本となる測定は、過冷却度などの熱力学的駆動力を固定した条件下、すなわち等温等圧下での測定であろう。しかるに、広い転移点分布をもち、転移点分布内の小さな ΔT で状態遷移が完了してしまうような、例えば高分子結晶の融解過程における遷移過程の等温下での解析は、系全体の状態遷移をみるのが原則となる熱測定法が不得手な対象である。このような系では、定速昇(降)温による解析が従来から行われてきた。また、90年代初頭に開発された周期的温度変調型の示差走査熱量測定法である温度変調DSC¹⁻⁶⁾は、定速昇(降)温に加え、微小な周期的温度変化(つまり周期的な ΔT 変化)に対するキネティクスの応答をみる手法となる。

2. 定速昇(降)温によるキネティクス

速度 β の定速昇(降)温下では、熱力学的駆動力は $\Delta T = \beta \Delta t$ のように経過時間 Δt に比例して大きくなる。そこで例えば、高分子微結晶集合体における各微結晶の結晶化度 ϕ が ΔT に依存する速度係数によって、(1)式のように融解する状況を想定すると、その経時変化は(2)式のように表される。⁷⁾

$$\frac{d\phi}{d(\Delta t)} = -a(\Delta T)^y \phi \quad y \geq 1 \quad (1)$$

$$\phi \propto \exp\left[-\left(\frac{\Delta t}{\tau}\right)^{y+1}\right] \quad (2)$$

$$\tau \propto \beta^{-y/(y+1)} \quad \frac{1}{2} \leq \frac{y}{y+1} \leq 1 \quad (3)$$

ここで、速度係数 $a(\Delta T)^y$ の ΔT 依存性は指数 y によって特徴付けられており、比例関係以上の強さ $y \geq 1$ を前提とする。これは例えば1次相転移であれば、成長界面上でのキネティクスにより律速されていることを意味する。また(2)式の τ はキネティクスの速さを特徴付ける時間であり、転移速度 $d\phi/d(\Delta t)$ のピーク時間に相当する。 β が速くなると短時間で遷移は完了し、その依存性は(3)式のように指数 y で決められる。温度変調DSCでみられる応答は、この τ の β 依存性で特徴付けられることになる(実際には後述のように、この τ と比例関係にあるキネティクス開始から完了までに要する特性時間 τ_{TM})。また、定速昇温による過加熱(冷却の場合には過冷却)の度合い ΔT_{shift} は、次式のように β に依存することになる。すなわち、当然ではあるが、高速の β で、より大きな ΔT_{shift} となる。

$$\Delta T_{shift} = \beta \tau \propto \beta^{1/(y+1)} \quad 0 \leq \frac{1}{y+1} \leq \frac{1}{2} \quad (4)$$

以下の解説では、まず、温度変調DSCによる駆動力の周期的な変調によって現れる状態遷移キネティクスの特徴付けについて解説し、次に定速昇(降)温によるキネティクス解析例を紹介する。これらの手法による解析は実は等価な情報を含んでいる。最後に、キネティクスの定量的な解析に不可欠であるシステム全体の装置定数評価法にも言及する。

3. 定速昇(降)温+周期的温度変調による解析

温度変調DSC(T-M DSC)が開発された当初、特に高分子結晶の融解温度領域でみられるFig.1に示されるような応答について、活発な議論があった。温度変調DSCでは、従来法と同様な定速昇(降)温 $T_0 + \beta t$ に、周期的な(通常正弦波動的な)微小振幅の温度変調 $\tilde{T}e^{i\omega t}$ を付加し、定速昇(降)温に対する試料の応答であり従来法での試料からの熱流束と等価な平均熱流束 $\bar{Q}$ (いわゆる total heat flow, THF)と、周期的温度変調への応答であり(一般的には振幅 $\tilde{C}$ と位相角 α の情報をもつ複素)動的熱容量 $\tilde{C}e^{-i\alpha} = \tilde{C}' - i\tilde{C}''$ を同時に計測する手法である。¹⁻⁶⁾ 動的熱容量の大きさを熱流束に換算した $-\beta\tilde{C}$ は、reversing heat flow, RHFとも呼ばれる。

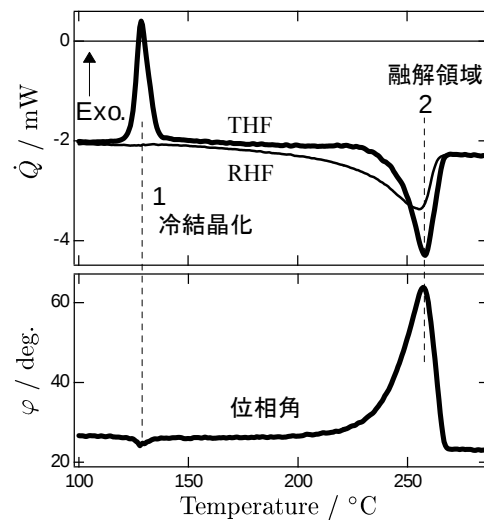


Fig.1 T-M DSC heating thermogram of amorphous PET.

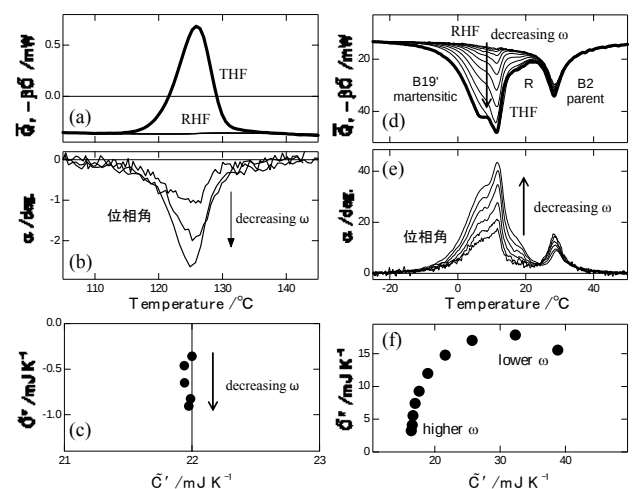


Fig.2 T-M DSC thermograms of (a) PET cold-crystallization¹¹⁾ on heating and (b) solid-solid transitions in a Ti-Ni alloy on cooling.¹²⁾

Fig.1 の非晶 PET の昇温過程では、低温から (1) 冷結晶化と (2) 結晶融解に伴う変化が現れる。**Fig.1** のように、結晶化の際に RHF はほとんど変化せず、融解温度領域で RHF と ϕ に大きなピークが現れる。また、冷結晶化では ϕ はピークではなく凹みとなる。これらの特徴的な振る舞いについて、新たな解析手法による説明が求められていた。ガラス転移に伴う動的熱容量の変化については緩和現象としての一般的な解析手法が確立されているが、⁸⁾ 結晶化や融解は 1 次の相転移であり、緩和過程としての解析は適切ではない。以下では、温度変調 DSC 開発者である Reading による取り組み¹⁻³⁾ を発展させた、(1)–(3) 式のモデリングに基づく議論を紹介する。^{7,9,10)}

一般に、周期的温度変調は 1 次相転移の速度の周期的変化を引き起こし、その応答は **Fig.2** のような実効複素熱容量の周波数分散として現れる。^{11,12)} 結晶化、融解、固相転移、さらには化学反応における実効複素熱容量の振る舞いは、変調周期 (角振動数 $\omega = 2\pi / (\text{Period})$) に対するキネティクス開始から完了までに要する特性時間 τ_{TM} の長短によって分類される。後述の **Fig.4** の結果で図示されるように、複素熱容量の実部 $\tilde{C}'$ と虚部 $\tilde{C}''$ の Cole-Cole プロットはキネティクスの速さ ($\omega\tau_{\text{TM}}$ の大小) あるいは ΔT の大きさによって以下のように分類される。

(遅いキネティクス: $\omega\tau_{\text{TM}} \gg 1$, 高 ΔT)

Fig.2(a-c) は、遅い (高過冷却を要する) キネティクスとして分類される PET の冷結晶化の例である。¹¹⁾ RHF にはほとんど変化が現れず、位相角 α の凹みは ω^{-1} に比例する。以上のような振幅と位相角の振る舞いから、Cole-Cole プロットは変調周期の増大と共に y 軸に沿って負方向に下がることになる。

高分子結晶化は変調周期に比べてゆっくりと進行し、融点から遠く離れた高過冷却下で起こる。このため、温度変調に対する応答が、過冷却度で決められる結晶成長速度の振動として現れる。成長速度 $G(\Delta T)$ の振動は温度 T の振動に位相を揃えて自発的に進行・振動し、発熱する。そこで、温度変化 dT/dt の係数として定義される動的熱容量に含めて整理された場合には、成長速度の振動による熱流の応答 $F_T' \tilde{T} e^{i\omega t}$ は、実効的な (見かけの) 複素熱容量の虚部に現れることになる。一般的な表式は、Reading¹⁻³⁾ によって議論されたように、以下のように表される。^{11,13-15)}

$$\begin{aligned} \tilde{Q} &= -C_s \frac{d}{dt} \tilde{T} e^{i\omega t} + F_T' \tilde{T} e^{i\omega t} = -(C_s + \frac{i}{\omega} F_T') \frac{d}{dt} \tilde{T} e^{i\omega t} \\ \therefore \tilde{C} e^{-i\alpha} &= \tilde{C}' - i\tilde{C}'' = C_s + \frac{i}{\omega} F_T' \end{aligned} \quad (5)$$

結晶成長に伴う発熱流束 F は潜熱 Δh 、成長速度 G と成長界面の総面積 A の積に比例する ($F = \Delta h G A$)。一方、結晶化に伴う発熱流束の振動は、結晶成長速度の温度依存性で決められる ($F_T' = \Delta h (dG/dT) A$)。そこで平均発熱流束 $\bar{F}$ と、(5) 式のように F_T' で決められる複素熱容量虚部 $\tilde{C}''$ との比が、次式のように成長速度の温度依存性に相当することになる。

$$\frac{\tilde{C}''}{\bar{F}} = -\frac{1}{\omega G} \left(\frac{dG}{dT} \right) = -\frac{1}{\omega} \frac{d}{dT} \ln G \quad (6)$$

すなわち、 G の温度依存性が大きいほど、実効複素熱容量虚部に現れる応答は大きくなる。(6) 式の ω 依存性は実際よく成立しており、その傾きから G の温度依存性が求められる。高分子結晶の成長速度は光学顕微鏡により簡単に実測できるので、多くの高分子で、(6) 式から求められた G の温度依存性が妥当な値であることが確認されている。^{11,13-16)}

また (6) 式から、 G の温度依存性の符号により $\tilde{C}''$ の正負が変わることもわかる。これが、PET の冷結晶化の場合のように、ガラス転移点近傍で温度上昇と共に G が速くなる ($dG/dT > 0$) ときに、**Figs.1, 2(b)** の位相角のように凹みが生じる理由である。通常の結晶化は温度上昇 (過冷却度減少) と共に遅くなる ($dG/dT < 0$) ので、位相角にはピークが生じる。

1 次の化学反応にも同様な解析が適用可能であり、反応の活性化エネルギー E を見積もることができる。例えば、エポキシの硬化反応でも (6) 式に相当する次式の ω 依存性が見られ、その傾きから得られた E の値が妥当であることが確認されている。¹⁷⁾

$$\frac{\tilde{C}''}{\bar{F}} = -\frac{1}{\omega} \frac{E}{RT^2} \quad (7)$$

反応キネティクスの動的測定である速度ジャンプ法¹⁸⁾ や温度ジャンプ法¹⁹⁾ と類似の手法であると考えれば、理解しやすいであろう。

(速いキネティクス: $\omega\tau_{\text{TM}} \ll 1$, 低 ΔT)

周期的温度変調法では、小さな ΔT で状態遷移が完了してしまう速いキネティクスについても定常的な応答をみる必要がある。その対象は、変調周期に比較して十分に広い温度域に転移点が分布している系に限られる。このとき、転移温度領域内での定速昇(降)温+周期的変調によって、各転移点近傍の低 ΔT で進行・完了する個々のキネティクスの総和を定常応答としてみることになる。留意すべき点として、定速昇(降)温に正負の周期的変調が加わることで $\Delta T < 0$ となる時間域が生じることがある。しかし例えば結晶化-融解は融点を挟んで対称なキネティクスではないので、得られた結果の解釈が複雑になる可能性がある。このような状況を避けるために、通常、常に $dT/dt > 0$ あるいは < 0 となるように、速度 β と変調周波数 ω に応じて変調振幅 $\tilde{T}$ ($< \beta/\omega$) を調整する。

個々のキネティクスの総和としての定常応答による熱流束 $F(t)$ は、例えば微結晶融解過程の場合には、融点が T_M である微結晶の結晶化度を $\phi(t, T_M)$ とするとき、融点分布について積分した全結晶化度 Φ の変化速度として見られることになる。^{20,21)}

$$\Phi = \int dT_M \phi(\Delta T, T_M) \Rightarrow F(t) = \Delta h \frac{d\Phi}{dt} \quad (8)$$

Fig.2(d-f) は、TiNi 合金の降温下でみられる速いキネティクスを含む固相の状態遷移 (母相→中間相→マルテンサイト相) の例である。¹²⁾ 母相→中間相の転移は、ほとんどヒステリシスが現れずに可逆に振る舞う速い 1 次相転移であり、もう一つの中間相→マルテンサイト相の遷移は履歴効果をもつ 1 次相転移として知られている。固相内の応力分布により、これらの転移は十分に広い遷移温度領域をもつ。

TiNi 合金の例に加えて広い転移点分布をもつ他の例としては、よく知られている合成高分子の結晶融解温度領域^{7, 20-22)} (Fig.3), 高分子液晶の等方性液体-ネマティック相転移,²³⁾ VDF-TrFE 共重合体における固相間の強誘電相転移²⁴⁾ (Fig.4) などが挙げられる。合成高分子では本質的に避けられない分子量の広い分布を始めとして、折り畳み鎖ラメラ晶の nm サイズでの厚さ分布など、転移点分布を広げる多くの要因がある。また、シリカゲル細孔内に閉じ込められた水の結晶化や氷の融解²⁵⁾ でも、nm サイズの細孔の分布により、広い転移温度域がもたらされる (Fig.5)。

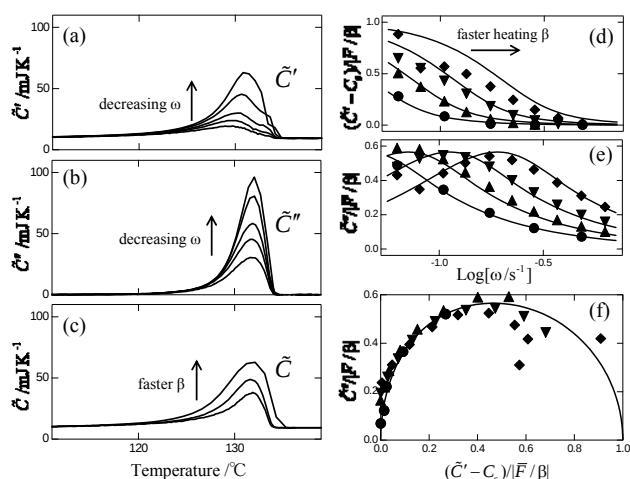


Fig.3 T-M DSC thermogram of the melting of polyethylene crystals on heating.²⁰⁾

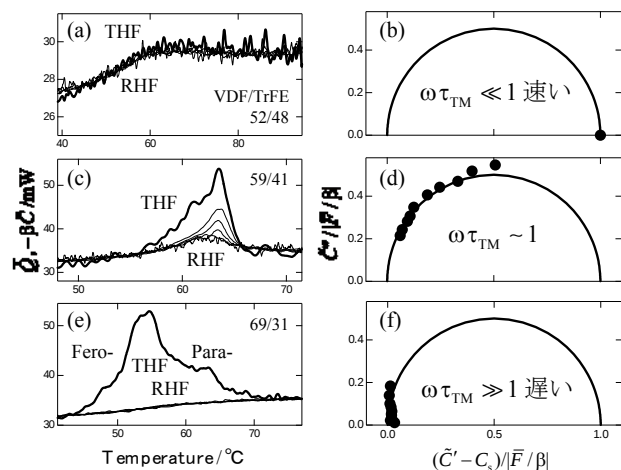


Fig.4 T-M DSC thermogram of the ferroelectric- paraelectric transition in copolymers of vinylidene fluoride with trifluoroethylene (VDF/TrFE) on cooling.²⁴⁾

速いキネティクスの極限的な振る舞いとして、個々の転移が瞬時に完了するとき、温度変化時のみに潜熱が生じるため、その振る舞いは熱容量に伴う熱流束と区別できないはずである。すなわち、その応答は実効複素熱容量の実部に現れる。また、そのときの RHF ($= -\beta \dot{C}$) の大きさは THF に一致するはずである。実際、Figs.2(d-f) の母相→中間相の転移では、RHF は周波数に依らず THF にほぼ一致している。位相角には小さなピークが残り、虚部はゼロにはならないが、遅いキネティクスの場合とは逆に、ピーク高さは周波数の低下と共に小さくなる。このときの Cole-Cole

プロットは、変調周期の増大と共に y 軸の正方向から x 軸に向けて漸近する。強い周波数分散を示す中間相→マルテンサイト相の転移でも低周波数域での振る舞いは同様であり、RHF は THF に漸近する。ヒステリシスをほとんど伴わず可逆な転移であると考えられている高分子液晶の等方性液体-ネマティック相転移でも同様な振る舞いが見られる。また、50:50 に近い組成比の VDF-TrFE 共重合体における強誘電相転移 (Fig.4(a)) では、位相角のピークもほとんどみられなくなる。

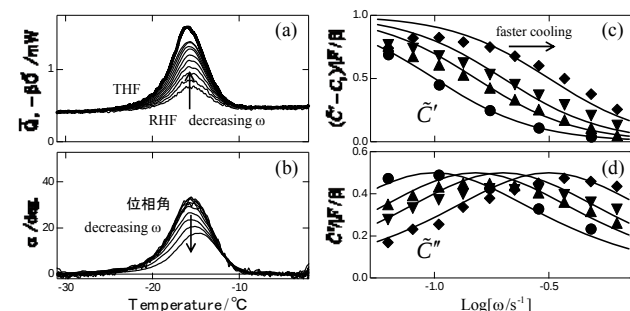


Fig.5 T-M DSC thermogram of the ice crystallization confined in a porous silica gel on cooling.²⁵⁾

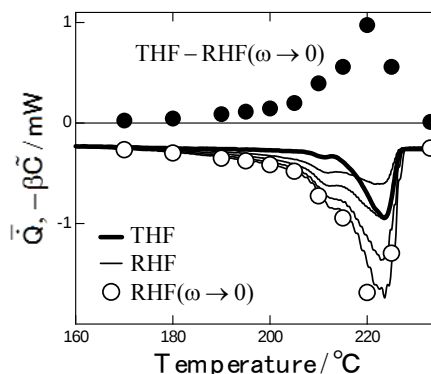


Fig.6 T-M DSC thermogram of the melting of nylon 6 crystals.²²⁾

同様な振る舞いを高分子結晶の融解温度領域で見ると、Fig.6 のナイロン 6 結晶の例²²⁾ のように様相は大きく異なる。RHF のピーク高さは周波数の低下と共に THF を大きく超え、ピーク域も低温側に広く伸びる。高分子結晶は、分子鎖が折り畳まれた nm サイズの厚さをもつ薄板状の微結晶であり、最安定な伸びきり鎖結晶に比して準安定な状態にある。そのため融解温度領域では、融解と同時に再結晶化や結晶内部の再組織化が並行して進行していると考えられている。これらの発熱過程のキネティクスは、当然、融解キネティクスと異なる振る舞いを示す。結晶化の場合と同様にその特性時間が融解に比して十分に長ければ、遅いキネティクスとして捉えることができ、その発熱過程は RHF には現れない。このとき融解キネティクスの応答のみを含む RHF の大きさは、融解の吸熱と再結晶化・再組織化による発熱を同時に含む平均熱流束 THF を $\omega\tau_{TM} \ll 1$ で超えることになる。また、RHF の周期無限大への外挿値と THF の差が再結晶化・再組織化による発熱過程を表すと解釈できる。ナイロン 6 結晶での Fig.6 の結果は、従来法 DSC に相当する THF でみられる融解ピーク域よりも、かなり低い温度域で融解と再結晶化・再組織化が同時進行していることを示している。このように、THF と RHF の差に関し

ては、RHF の漸近的な振る舞いをみることで定量的な解釈が可能となる。

(キネティクスの周波数分散)

Figs.2-6 にみられる様々な系における状態遷移キネティクスは $\omega\tau_{TM} \gg 1$ と $\omega\tau_{TM} \ll 1$ の両極限での振る舞いを結ぶような周波数分散を示す。実効複素熱容量として整理すると、これらの振る舞いは次式の Debye 型の分散式で近似される。^{7, 12, 20-25)}

$$\tilde{C}e^{-i\alpha} \approx C_s + \frac{-\bar{F}/\beta}{1+i\omega\tau_{TM}(\beta)} \quad (9)$$

ただし **Figs.3, 5** のように、特性時間 $\tau_{TM}(\beta)$ は平均昇(降)温速度 β と共に系統的に変化する。周波数分散を決めるのは個々の遷移過程の開始から完了までの経過時間 τ_{TM} である。 β の上昇と共に τ_{TM} が短くなるのは当然であろう。

実効複素熱容量の示す周波数分散は、(1)–(3)式のモデリングに次式のように周期的温度変調 $\tilde{T}e^{i\omega t}$ を取り入れることで、定量的に解析することができる。

$$\frac{d\phi}{d(\Delta t)} = -a(\beta\Delta t + \tilde{T}e^{i\omega\Delta t})^y \phi \quad (10)$$

広い転移点分布をもつ集団からなる系 $\phi(t, T_M)$ についての(8), (10)式で構成されるキネティクスは、一様な分布 $\phi(0, T_M) = \text{Const.}$ に対して、 $y=1$ の場合と、 $y \rightarrow \infty$ に相当する指数関数的な依存性 $\exp[\Delta T]$ の場合に、解析解が得られている。^{20, 21)} また、 $\phi(0, T_M)$ が正規分布であるときの数値計算²⁶⁾ も行われ、簡単な次元解析から得られる次式の関係が確認されている。

$$\tau_{TM} \propto \beta^{-\frac{y}{y+1}} \quad \frac{1}{2} \leq \frac{y}{y+1} \leq 1 \quad (11)$$

Fig.7 の両対数プロットに示される VDF-TrFE 共重合体における強誘電相転移の例では、傾き $y/(y+1)$ が(11)式の範囲内で系統的に変化していることが確認できる。

(3), (11)式のように、個々の系 $\phi(t, T_M)$ における遷移開始から完了までの経過時間 τ_{TM} は、転移速度のピーク時間 τ と同じ β 依存性を示し、

$$\tau = (y+1)\tau_{TM} \quad (12)$$

の比例関係にあることが数値計算により確認されている。⁷⁾ 両者の関係は **Fig.8** に示される通りである。

τ_{TM} の β 依存性を表す冪 $y/(y+1)$ は、(1), (10)式のように、速度係数の ΔT 依存性を表す冪 y で決められる。そこで、この依存性から、状態遷移キネティクスの特徴付け、律速過程の議論が可能となる。TiNi 合金での中間相→マルテンサイト相の遷移では $y/(y+1) \sim 1$, $y \gg 1$ となり、速度係数の ΔT 依存性は非常に大きな冪乗依存性を示す。このような依存性は極限として、上記のように指数関数的な依存性を意味し、この遷移が核形成律速であるという従来からの知見と一致する結果が得られる。**Fig.7** に示されている VDF-TrFE 共重合体における強誘電相転移の場合には、低

TrFE 分率では大きな履歴効果を伴い高 ΔT で進行する典型的な 1 次転移として振る舞い、TrFE 分率の増大と共に低 ΔT で進行する可逆な転移へと変化することが知られている。

Fig.7 の傾きから決められる速度係数の性質を表す指数 y は、低 TrFE 分率での指数関数的な ΔT 依存性 ($y/(y+1) \sim 1$, $y \gg 1$) から、高 TrFE 分率での ΔT に比例する依存性 ($y/(y+1) \sim 1/2$, $y \sim 1$) までの変化を意味しており、確かに分率の違いによる系統的な変化が確認できる。また、シリカゲル細孔内に閉じ込められた水の結晶化や氷の融解でも、活性化障壁のない $y \sim 1$ に近い振る舞いが両方向の転移で確認されている。最後に、高分子結晶の融解では、高分子の種類によって $1/2 < y/(y+1) < 1$ の範囲で指数が変化する。このように、温度変調 DSC による振る舞いを定量的に解析すれば、状態遷移キネティクスを理解する上で非常に重要な情報を得ることができる。

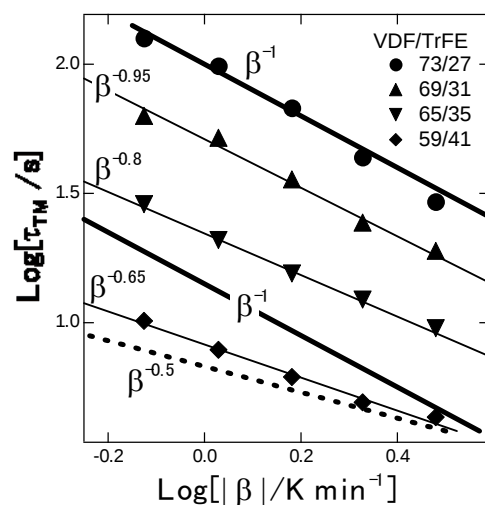


Fig.7 Logarithmic plot of the cooling rate dependence of τ_{TM} determined from the frequency dependence of the effective dynamic heat capacity by T-M DSC for the ferroelectric-paraelectric transition in VDF/TrFE.²⁴⁾

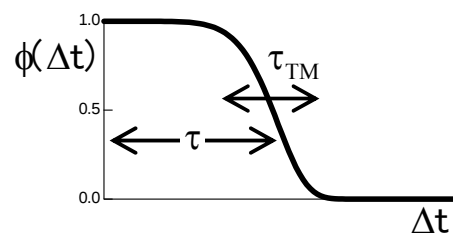


Fig.8 Schematic representation of the characteristic times, τ and τ_{TM} , of the melting kinetics under constant heating rate.

4. 定速昇(降)温による解析

(1)–(3)式でモデル化される定速昇(降)温下での状態遷移において、(4)式で示される転移速度ピークの過加熱(過冷却)については、これまであまり注目されてこなかった。定速昇(降)温+周期的温度変調による上記の解析の妥当性を確かめるためにも、より単純な定速昇(降)温下での振る舞いを確認しておくことには重要な意味がある。

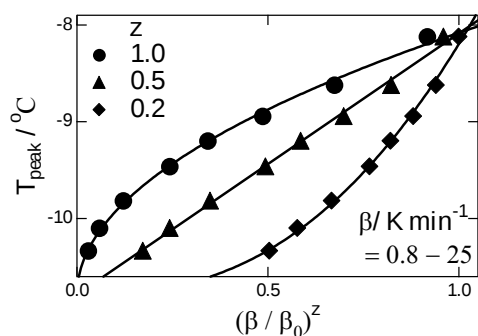


Fig.9 Heating rate dependence of the melting peak temperature of ice confined in a porous silica gel.

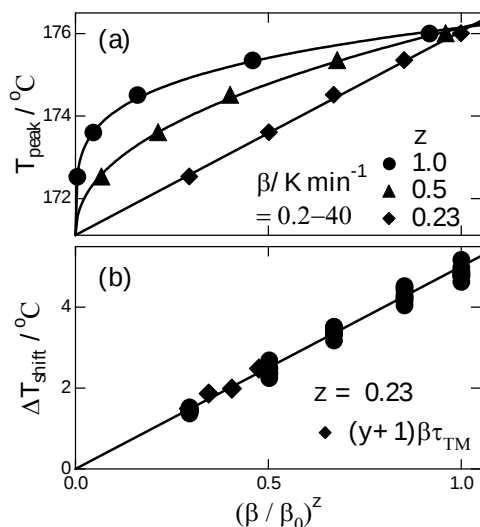


Fig.10 Heating rate dependence of (a) the melting peak temperature of iPP crystals and (b) the degree of superheating.⁷⁾

一つの例として、シリカゲル細孔内に閉じ込められた氷の融解の例を Fig.9 に示す。図のように昇温速度を変えて測定した融解ピーク温度を、昇温速度の z 乗を横軸にしてプロットし $z = 1/(y+1) \sim 1, 0.5, 0.2$ の場合を比較すると、 $z = 1/(y+1) \sim 0.5$ のとき、すなわち $y \sim 1$ のときに直線性が良いことが確認できる。(1)式に示される速度係数の過加熱度依存性を表す冪が $y \sim 1$ となることは、活性化障壁のない通常の融解キネティクスを意味し、温度変調 DSC での結果とも一致する。細孔内での融解は細孔径分布に由来する広い転移点分布をもつ集団からなる系のピーク温度であるが、このピーク温度のシフト量についても(4)式が成り立っていることが分かる。

定速昇(降)温による $\Delta T_{\text{shift}} = \beta \tau$ と温度変調 DSC で得られる特性時間 τ_{TM} は、(12)式の比例係数 $(y+1)$ を考慮すれば互いに一致しているはずである。Fig.10(b) は iPP の例であるが、いくつかの高分子結晶の融解過程では実際によく一致していることが確認されている。⁷⁾ このように、定速昇(降)温による転移ピークの過加熱(過冷却)は、温度変調 DSC で得られる特性時間 τ_{TM} と基本的には等価な情報を持ち、その解析もキネティクス理解の上で非常に重要となり得る。

高分子結晶の融解過程では、

$$\Delta T_{\text{shift}} = T_{\text{peak}}(\beta) - T_{\text{M}} = A\beta^{1/(y+1)} \quad (13)$$

の関係が、以下のように折り畳み鎖結晶の融点決定法として活用できる。²⁷⁾ まず、Fig.10(a) のように x 軸に β^z をとり、指数 z をパラメータとして直線による最適フィッティングを行う。次に、直線に沿って $\beta \rightarrow 0$ へと外挿を行うことで(13)式に従って T_{M} が決められる。 T_{M} は $\beta \rightarrow 0$ すなわち非平衡度ゼロでの、溶融状態と平衡にある折り畳み鎖結晶の融点である。この手法により、再結晶化や再組織化の時間的猶予を与えない高速昇温で得られた $T_{\text{peak}}(\beta)$ を用いて T_{M} を決定すれば、従来は推定不能であった安定性の低い(ラメラ厚の薄い)低温結晶化物についても融点 T_{M} を決定することが可能となる。²⁸⁾

5. 顕微鏡法による解析

高分子結晶の融解キネティクスに関しては、個々の微結晶が高々 μm サイズの大きさであることから、その融解過程の直接観察は通常の顕微鏡法では非常に困難であった。一定温度に保たれたステージ間の試料移動によって高速昇温することで融解過程を顕微鏡法により実測した例では、高分子結晶の融解が結晶内部で始まるのではなく、結晶成長の逆過程として、結晶サイズの縮小により進行することが確認された。²⁹⁾ 結晶縮小速度として得られる融解速度は過加熱度 ΔT に対し 1 乗以上の強い依存性を示し、熱測定法による結果の妥当性が顕微鏡法による直接観察でも確認されている。

6. 装置時定数、試料量の影響の評価

熱測定は装置のもつ時定数を適切に評価して初めて意味をもつ。装置時定数には、装置内での伝熱に加え、試料とステージ間の熱接触のように試料ごとに変化する制御しにくい過程も含む係数によって決められる。温度変調 DSC を含む熱流束型 DSC については、Mraw,³⁰⁾ 齋藤,³¹⁾ 八田,³²⁾ 猿山,³³⁾ Danley³⁴⁾ らによる等価回路を用いたモデルが提案されている。³⁵⁾ 熱流束型 DSC では、炉温度が定速昇(降)温するように制御し、試料ステージの温度 T_s および参照部(参照試料)との温度差 ΔT を測定している。例えば Fig.11 のような等価回路では、 T_s と炉温度との温度差 ΔT_0 から、試料からの熱流束 q_p と試料温度 T_p が次式によって再構成(決定)される。³⁴⁾

$$q_p = -\frac{1}{R_s} \Delta T_0 + C_s \frac{dT_s}{dt} \quad (14)$$

$$T_p = T_s + R_p q_p \quad (15)$$

上式による再構成の際に必要なとされる装置定数のうち、

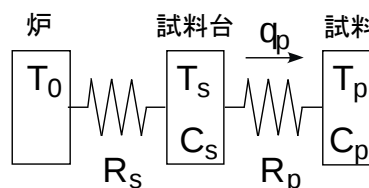


Fig.11 Schematic representation of the Mraw's model describing a DSC of heat flux type for the sample side.

R_s と C_s については装置内部の定数であり、標準試料による評価が可能となる。³⁴⁾ 一方、試料温度 T_p を決定する際に必要とされる試料ステージ間の熱接触抵抗 R_p については、温度変調 DSC で得られる見かけの動的熱容量の周波数依存性の評価から原理的には決定可能となる。³⁶⁾

試料温度の評価を表す(15)式は、試料からの熱流束の大きさ q_p によって、温度の見積もりが影響を受けることを意味している。また等価回路には現れないが、試料内の温度勾配（試料厚さ）の影響も適切に評価すべきである。試料全体が位相をそろえて温度変調されるとの前提で温度変調 DSC や高速昇(降)温によるデータ解析を行う場合には、試料内の温度勾配の影響の確認は特に重要となる。すなわち得られた結果の試料量や厚さに対する依存性を確認しておくことが肝要である。なお、熱流束を表す(14)式に現れる第2項は β ($\sim dT_p/dt$) が高速のときに無視できなくなる。

熱流束型 DSC のみならず一般の熱測定装置では試料温度を直接測定しているわけではないので、試料の温度と試料からの熱流束の適切な評価は、キネティクス解析の場面だけではなく、混合系の相図決定などの際にも、特に昇温時の再組織化等の変化を避けるために、ある程度的高速昇温が必要となる系では、重要となる。³⁷⁾

7. おわりに

高分子の結晶化、融解、液晶転移、固相転移、TiNi 合金の固相転移、シリカゲル細孔内の水-氷相転移など、可逆に振る舞う相転移や、強い履歴をもち明らかに核形成律速である系について、定速昇(降)温法や温度変調法による定量的な解析が有効であり、これらの手法により遷移キネティクスの性質について有用な情報が得られることに重点をおいて解説した。特に高分子結晶の融解のように、広い転移点分布をもち、個々の遷移が低 ΔT で完了する系では、定速昇(降)温による測定・解析に利点がある。定速昇(降)温による転移ピークシフトと定速昇(降)温+周期的温度変調で得られる特性時間の昇温速度依存性は基本的には等価な情報をもつ。広い転移点分布をもつ系でみられる昇温時の再組織化等の影響を抑えるためには、高速昇温による手法が有効である。これらの定量的な解析には、装置時定数、試料量や厚みの影響の適切な評価が重要であり、評価法の今後の更なる進展と普及が望まれる。

謝 辞

共同研究者の皆様、ご指導いただいた先生方に心より御礼申し上げます。本学会における熱測定手法の更なる発展に期待し、私自身も貢献できるよう努めたい所存です。

文 献

- 1) P. S. Gill, S. R. Sauerbrunn, and M. Reading, *J. Therm. Anal.* **40**, 931-939 (1993).
- 2) M. Reading, D. Elliott, and V. L. Hill, *J. Therm. Anal.* **40**, 949-955 (1993).
- 3) M. Reading, A. Luget, and R. Wilson, *Thermochim. Acta* **238**, 295-307 (1994).
- 4) B. Wunderlich, Y. Jin, and A. Boller, *Thermochim. Acta* **238**, 277-293 (1994).
- 5) A. Boller, Y. Jin, and B. Wunderlich, *J. Therm. Anal.* **42**, 307-330 (1994).
- 6) I. Hatta, *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, L686-L688 (1994).
- 7) A. Toda, K. Yamada, and M. Hikosaka, *Polymer* **43**, 1667-1679 (2002).
- 8) A. Hensel, J. Dobberty, J. E. K. Schawe, A. Boller, and C. Schick, *J. Therm. Anal.* **46**, 935-954 (1996).
- 9) 戸田昭彦, 熱測定 **26**, 161-172 (1999).
- 10) 戸田昭彦, 熱測定 **29**, 21-26 (2002).
- 11) A. Toda, C. Tomita, M. Hikosaka, and Y. Saruyama, *Polymer* **39**, 1439-1443 (1998).
- 12) A. Toda, T. Arita, and M. Hikosaka, *Thermochim. Acta* **431**, 98-105 (2005).
- 13) A. Toda, T. Oda, M. Hikosaka, and Y. Saruyama, *Thermochim. Acta* **293**, 47-64 (1997).
- 14) A. Toda, T. Oda, M. Hikosaka, and Y. Saruyama, *Polymer* **38**, 231-233 (1997).
- 15) A. Toda, C. Tomita, M. Hikosaka, and Y. Saruyama, *Polymer* **38**, 2849-2852 (1997).
- 16) A. Toda, T. Arita, C. Tomita, and M. Hikosaka, *Polym. J.* **31**, 790-794 (1999).
- 17) A. Toda, T. Arita, and M. Hikosaka, *J. Therm. Anal.* **60**, 821-827 (2000).
- 18) 古賀信吉, J.M. Criado, 田中春彦, 熱測定 **27**, 128-140 (2000).
- 19) 小澤丈夫, 熱測定 **28**, 175-182 (2001).
- 20) A. Toda, C. Tomita, M. Hikosaka, and Y. Saruyama, *Thermochim. Acta* **324**, 95-108 (1998).
- 21) A. Toda, C. Tomita, M. Hikosaka, and Y. Saruyama, *Polymer* **39**, 5093-5104 (1998).
- 22) A. Toda, C. Tomita, and M. Hikosaka, *J. Therm. Anal.* **54**, 623-635 (1998).
- 23) W. Chen, A. Toda, I.K. Moon, and B. Wunderlich, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **37**, 1539-1544 (1999).
- 24) A. Toda, Y. Takahashi, T. Arita, M. Hikosaka, and T. Furukawa, *J. Chem. Phys.* **114**, 6896-6905 (2001).
- 25) A. Toda, C. Tomita, T. Arita, and M. Hikosaka, *J. Therm. Anal. Calor.* **64**, 775-782 (2001).
- 26) A. Toda, T. Arita, C. Tomita, and M. Hikosaka, *Thermochim. Acta* **330**, 75-83 (1999).
- 27) K. Yamada, M. Hikosaka, A. Toda, S. Yamazaki, and K. Tagashira, *Macromolecules* **36**, 4790-4801 (2003).
- 28) A. Toda, K. Taguchi, K. Sato, K. Nozaki, M. Maruyama, K. Tagashira, and M. Konishi, *J. Therm. Anal. Calor.* **113**, 1231-1237 (2013).
- 29) A. Toda, I. Kojima, and M. Hikosaka, *Macromolecules* **41**, 120-127 (2008).
- 30) S.C. Mraw, *Rev. Sci. Instrum.* **53**, 228-231 (1982).
- 31) Y. Saito, K. Saito, T. Atake, *Thermochim. Acta* **99**, 299-307 (1986).
- 32) I. Hatta, S. Muramatsu, *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**, L858-L860 (1996).
- 33) Y. Saruyama and G. Van Assche, *Thermochim. Acta* **391**, 87-95 (2002).
- 34) R.L. Danley, *Thermochim. Acta* **395**, 201-208 (2003).
- 35) 戸田昭彦, 熱測定, **33**, 211-216 (2006).
- 36) A. Toda and M. Hikosaka, *Thermochim. Acta* **436**, 15-25 (2005).
- 37) R.C. Gosh, S. Tanaka, and A. Toda, *Thermochim. Acta* **500**, 100-105 (2010).