

温度変調 DSC (2)

猿山 靖夫

元・京都工芸繊維大学

(受取日: 2022年2月28日, 受理日: 2022年3月11日)

Temperature Modulated DSC (2)

Yasuo Saruyama

previous affiliation: Kyoto Institute of Technology

(Received Feb. 28, 2022; Accepted Mar. 11, 2022)

Keywords: 信号の分離, 化学反応, 準安定状態からの安定化

1. はじめに

前回のチュートリアル「温度変調 DSC (1)」¹⁾では、熱容量測定における温度変調 DSC (TMDSC) のメリットを説明した。今回からは、TMDSC に特有の測定およびデータ解析について述べる。今回は化学反応あるいは準安定状態からの安定化に起因する吸発熱が起こる場合、第3回は一次相転移、第4回は変調周期依存性の予定である。

2. 基礎理論

前回に述べた通り、TMDSC の温度制御と、測定信号である吸熱速度差は、定常成分と変調成分の和になっている。

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

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

(1)式で T は温度、 T_0 は初期温度、 β は定常的温度走査速度、 t は時間である。また 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。(2)式では J は吸熱速度差、 J_s は定常成分、 J_a , θ_J は変調成分の振幅と初期位相である。

熱容量由来の吸発熱と化学反応・安定化に由来する吸発熱は、それぞれが(2)式の形に表される。

$$J_1 = J_{1s} + J_{1a} \cos(\omega t + \theta_{1J}) \quad (3)$$

$$J_2 = J_{2s} + J_{2a} \cos(\omega t + \theta_{2J}) \quad (4)$$

添字 1 と 2 はそれぞれ熱容量由来と化学反応・安定化由来を意味する。測定される生データは J_1 と J_2 の和である。測定された生データは、数学的处理で定常成分と変調成分に分けられる。定常成分 J_s は

$$J_s = J_{1s} + J_{2s} \quad (5)$$

であり、従来型 DSC と同じデータである。変調成分 J_m は、

$$J_m = J_{1a} \cos(\omega t + \theta_{1J}) + J_{2a} \cos(\omega t + \theta_{2J}) \quad (6)$$

である。このように J_s と J_m は、共に熱容量由来と化学反応・安定化由来の吸熱速度差の和であり、それらを別々に得ることはできない。しかし、以下に述べるように、ある条件

が満たされる場合には、データ処理により熱容量由来と化学反応・安定化由来を分離することができる。この測定は TMDSC の開発当初から注目された方法である。

熱容量由来の定常成分 J_{1s} と変調成分の振幅 J_{1a} は、測定側と参照側の熱容量差 C と、次式で関係づけられる。¹⁾

$$C = \frac{J_{1s}}{\beta} \quad (7)$$

$$C = \frac{J_{1a}}{\omega T_a} \quad (8)$$

従って、次式が得られる。

$$\frac{J_{1a}}{|J_{1s}|} = \frac{\omega T_a}{|\beta|} \quad (9)$$

大きさと比較するため、 J_{1s} と β の絶対値を用いた。 J_{1a} と $|J_{1s}|$ の比は測定条件で決まることが分かる。一方、化学反応・安定化由来の J_{2a} と $|J_{2s}|$ の比は測定条件のみでは決まらず、現象の性質に依存する。次に、変調成分の振幅 J_{1a} と J_{2a} を比較する。(9)式より、 J_{2a}/J_{1a} が次式のように表せる。

$$\frac{J_{2a}}{J_{1a}} = \frac{|\beta|}{\omega T_a} \cdot \frac{J_{2a}}{|J_{1s}|} = \frac{|\beta|}{\omega T_a} \cdot \frac{|J_{2s}|}{|J_{1s}|} \cdot \frac{J_{2a}}{|J_{2s}|} \quad (10)$$

第3辺の3個の因子の大きさを考える。第1因子 $|\beta|/\omega T_a$ は通常の測定条件では 10^0 のオーダーである。 $(\beta = 1/30 \text{ K s}^{-1}, \omega = 2\pi/60 \text{ s}^{-1}, T_a = 0.5 \text{ K})$ のとき $|\beta|/\omega T_a \approx 0.6$ である。) 第2因子 $|J_{2s}|/|J_{1s}|$ は、化学反応・安定化では多くの場合に 10 より小さい。この値は、 J_{1s} が緩やかな曲線、 J_{2s} がピーク等の特徴的な形であれば、定常成分の測定結果 J_s から見積もることができる。第3因子の J_{2a} と $|J_{2s}|$ は、化学反応・安定化の場合には、次の関係式を満たすことが多い。

$$J_{2a} \ll |J_{2s}| \quad (11)$$

(11)式が成り立つ理由は4節で考察する。以上より、(10)式の J_{1a} と J_{2a} は多くの場合に次式を満たすことが分かる。

$$J_{2a} \ll J_{1a} \quad (12)$$

(12)式の条件が満たされる場合には、(6)式右辺の第2項は無視できる。従って、測定データから計算できる J_m の振幅は J_{1a} に等しいと見なせる。(9)式を用いれば、次式で J_{1s} が求められる。

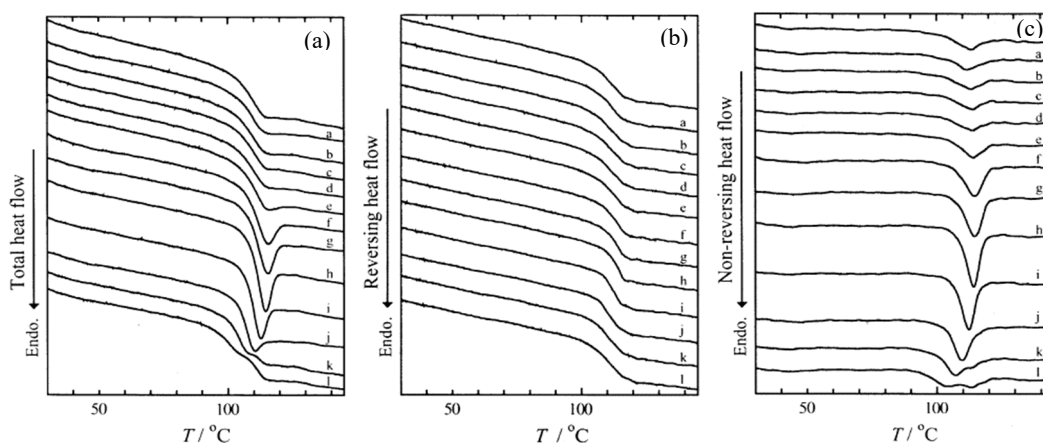


Fig.1 TMDSC traces of at-PMMA around the glass transition temperature (ca. 100 °C).²⁾ The top curve of each figure was obtained from the non-aged sample. The curves from the second top to the bottom were measured after aging for 6 hours at temperatures 130 °C, 120 °C, 115 °C, 110 °C, 105 °C, 103 °C, 100 °C, 95 °C, 90 °C, 85 °C and 80 °C, respectively. The steady heating rate was 5 K min⁻¹, and the period and the amplitude of the temperature modulation were 30 s and 0.5 K, respectively.

$$J_{1s} = \frac{\beta}{\omega T_a} J_{1a} \quad (13)$$

(J_{1s} の符号は β で決まる。) さらに(5)式より、

$$J_{2s} = J_s - J_{1s} \quad (14)$$

として J_{s2} が得られる。このように、TMDSCでは変調成分を利用して、定常成分 J_s を実験的に J_{s1} と J_{s2} に分離することができる。ここでは正弦波型の温度変調であるとして説明したが、他の形の温度変調でも、(12)式に相当する条件が満たされれば分離は可能である。

(12)式が満たされない場合には、 J_m の振幅を J_{ma} とすれば、

$$J_{ma} = (J_{1a}^2 + J_{2a}^2 + 2J_{1a}J_{2a} \cos(\theta_{1J} - \theta_{2J}))^{1/2} \quad (15)$$

となる。 J_{s1} と J_{s2} の両方を含むため、熱容量由来と化学反応・安定化由来に分離することはできない。(12)式が成り立つか否かが分からない場合には、熱履歴の異なる試料の比較や、他の実験手法との併用などにより判断する必要がある。

3. 測定例

Fig.1 に at-poly(methyl methacrylate) (at-PMMA)の測定結果を示す。²⁾ (a), (b), (c)はそれぞれ、 J_s , J_{1s} , J_{2s} である。at-PMMAは非晶性で、ガラス転移温度は約100 °Cである。各図の一番上の曲線は熔融状態から室温以下まで冷却後、直ぐに昇温測定をした結果、2番目以下は冷却途中で一定時間の等温エイジングをした結果である。エイジング中に試料は過剰なエンタルピーを徐々に放出する。その後昇温してガラス転移温度になると、放出したエンタルピーを急激な吸熱で回復し、熔融状態になる。この吸熱が(4)式の J_2 に当たる。エンタルピー回復の吸熱は(12)式を満たし、信号分離ができることが知られている。**Fig.1** (a)ではエイジング温度による曲線の形の変化がはっきり見て取れるが、 J_{1s} と J_{2s} がそれぞれどの程度変化したのかは分からない。(b)は熱容量由来の信号であり、よく知られているように階段的变化が見える。(c)はエンタルピー回復の吸熱ピークである。(b), (c)を見ると、エイジング温度の影響は J_{2s} で顕著であり、 J_{1s} では僅かであることが分かる。

前回のチュートリアルで、エポキシ樹脂の硬化反応を擬等温条件 ($\beta = 0$, $T_a \neq 0$) で測定した結果を示した。³⁾ 擬等温測定では $J_{s1} = 0$ であるから、測定された定常成分が、そのまま J_{s2} を与える。一方、反応熱は(12)式を満たすので、変調成分の振幅は J_{1a} に等しい。(9)式を用いれば J_{1s} が得られる。この場合には測定段階で分離ができていたと言える。

4. J_s の分離ができる理由

(11)式が成り立つ理由を考察する。先ず化学反応の場合を考える。前回ではエポキシ樹脂の擬等温測定の場合を述べたが、この反応は通常の昇温過程でも J_{1s} と J_{2s} に分離できる。³⁾ 化学反応による発熱速度は反応速度に比例する。エポキシ樹脂の硬化は自己触媒反応であり、反応速度は反応生成物の濃度に強く依存する。一方、反応速度の温度依存性は弱く、温度変調振幅程度の温度変化では反応速度の変化は無視できるほど小さい。その結果、発熱速度の正弦波的变化は非常に小さく、(12)式が満たされると考えられる。

次にガラス転移について考察する。ガラス転移の原因である α 過程と呼ばれる分子のジャンプ運動は、その頻度が温度変化に極めて敏感であり、**Fig.1**(b)の熱容量の階段的变化の原因になる。一方、エンタルピー回復の吸熱速度は温度依存性が非常に小さく、(12)式の条件が満たされる。 α 過程とエンタルピー回復の温度依存性の著しい違いは興味深い、その理由は十分には分かっていない。

5. 用語についてのコメント

J_{1s} と J_{2s} には、英語ではそれぞれ reversing と nonreversing という語がよく用いられる。これらは熱力学的な reversible と irreversible という語を想起させるため、それぞれ可逆および非可逆と訳されることが多い。しかし、これらの訳語には注意すべき点がある。例として過冷却状態からの結晶化について考える。この結晶化は非可逆変化である。過冷却状態からの結晶化の速度は、過冷却度即ち温度に強く依存するため、(11)式が成り立つとは限らず、(12)式が満たされない可能性がある。その場合には、(15)式で示したように、 J_{1s} は非可逆変化による発熱の寄与を含むことになり、可逆という訳語が適切とは言えない。著者も可逆・非可逆という語を用いてきたが、より適切な表現が望ましいと考えている。皆様のご意見をお聞かせ頂ければ幸いです。

文 献

- 1) 猿山靖夫, 熱測定 49 (1), 33-34 (2022).
- 2) Y. Kubota, K. Fukao, and Y. Saruyama, *Thermochim. Acta* 431, 149-154 (2005).
- 3) G. Van Assche, A. Van Hemelrijck, H. Rahier, and B. Van Mele, *Thermochim. Acta* 268, 121-142 (1995).