

温度変調 DSC (4)

猿山 靖夫

元・京都工芸繊維大学

(受取日: 2022年8月25日, 受理日: 2022年9月2日)

Temperature Modulated DSC (4)

Yasuo Saruyama

previous affiliation: Kyoto Institute of Technology

(Received Aug. 25, 2022; Accepted Sep. 2, 2022)

Keywords: 変調周期依存性, 緩和現象

1. はじめに

温度変調 DSC (TMDSC) の温度制御と、測定量である吸熱速度差は、次式で表される。

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

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

(1)式の T, T_0, β, t は、温度、初期温度、定常的温度走査速度、時間、 T_a, ω, θ_T は温度変調の振幅、角振動数、初期位相である。(2)式では、 J, J_s は吸熱速度差とその定常成分、 J_a, θ_J は変調成分の振幅と初期位相である。これらの内 ω と θ_J には、前回までは特に注目して来なかった。今回はこれらが重要な意味を持つ測定について説明する。

2. 測定例

Fig.1 にポリエチレンの結晶化過程の測定結果を示す。¹⁾ (a)は(2)式の吸熱速度差の定常成分 J_s , (b)は変調成分の振幅 J_a , (c)は変調成分の初期位相 θ_J である。(1)式の β は -0.01 K min^{-1} , 変調周期($2\pi/\omega$)は24, 36, 52, 72, 100 sである。横軸は右方向が時間経過の方向になっているため、温度は右方向に低下している。(c)の初期位相に明瞭な ω 依存性が見られる。以下では、 ω が現象および測定結果とどのように関係しているかを述べる。

3. 遅い現象を含む場合の吸発熱

温度の変調成分を T_m と書く。 ω 依存性の考察には、(1)式のような正弦波ではなく、次式の方形波の方が適している。

$$T_m(t) = \begin{cases} T_\Delta & \left(np \leq t < \left(n + \frac{1}{2} \right) p \right) \\ -T_\Delta & \left(\left(n + \frac{1}{2} \right) p \leq t < (n+1)p \right) \end{cases} \quad (3)$$

n は整数、 p は変調周期である。この温度変調に誘起される試料の吸発熱について考える。(1)式の β は0とする。 T_0 を中心とする方形波の温度変調は、次のような操作であると

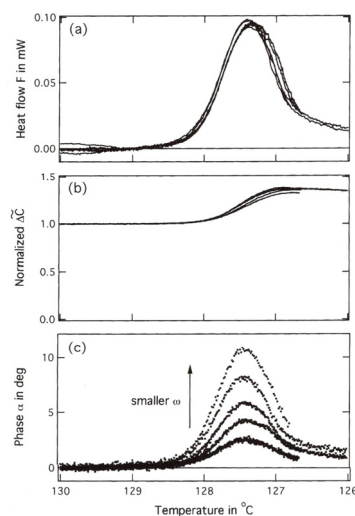


Fig.1 TMDSC results of crystallization of polyethylene. (a), (b) and (c) are J_s , J_a and θ_J of eq.(2), respectively.¹⁾

考えればよい。温度 $T_0 - T_\Delta$ と $T_0 + T_\Delta$ の2個の熱浴を準備する。試料を一方の熱浴から他方へ、時間 $p/2$ 毎に素早く移動する。試料は薄いフィルムで、熱浴との接触は十分によく、フィルム内の温度分布は無視できるとする。

まず、温度 $T_0 - T_\Delta$ から $T_0 + T_\Delta$ への、1回だけの温度変化を考える。それ以前は、試料は温度 $T_0 - T_\Delta$ の平衡状態になっていたとする。特別な現象がない場合には、 $T_0 - T_\Delta$ から $T_0 + T_\Delta$ へ温度変化すると、ごく短時間で $T_0 + T_\Delta$ の平衡状態になる。しかし、新たな平衡状態になるまでに、無視できない時間を要する場合もある。高いエネルギー障壁を越える分子運動が必要な、ガラス転移は典型的な例であるが、前回のチュートリアルで考察した、高分子結晶の融解・結晶化なども遅い現象として知られている。**Fig.2**と(4)式に、遅い現象による吸熱量の時間依存性の例を示す。

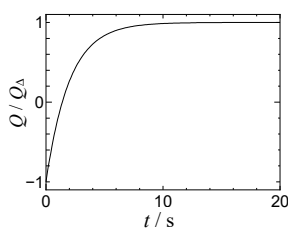


Fig.2 Schematic time dependence of the heat absorption after a stepwise temperature increase at $t=0s$.

$$Q = 2Q_{\Delta} \left(\frac{1}{2} - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right) \quad (4)$$

Q は吸熱量、即ち試料のエンタルピー変化である。温度変調の中央値である T_0 における値からの差で示してある。 $2Q_{\Delta}$ は $T_0 - T_{\Delta}$ の平衡状態から、 $T_0 + T_{\Delta}$ の平衡状態に変化するために必要な吸熱量、 τ は緩和時間で **Fig.2** では $\tau = 2s$ とした。縦軸は Q/Q_{Δ} である。

(4)式の緩和過程を持つ物質に、(3)式の方形波の温度変調を印加した場合の吸熱量は、重ね合せあるいはボルツマン積分と呼ばれる方法で計算できる。²⁾ **Fig.3** の(a)~(c)にその結果を示す。(a)は変調周期20s、(b)は10s、(c)は4sである。各図の横軸の幅は、それぞれの変調周期に等しくしてある。縦軸の吸熱量の変動幅は、変調周期が短いほど小さくなっている。横軸で0sから半周期までが方形波型の温度変調が正の部分、半周期から右端までが負の部分である。一方、吸熱量は(a)では約1.3sから11.3sまでが正、それ以外が負である。温度変調よりも吸熱量の方が、正の領域が時間的に遅れている。この時間遅れの変調周期に対する比率は、変調周期が短いほど大きくなっている。

Fig.3 (a)~(c)の曲線は、**Fig.2**の緩和曲線の初期段階だけを、上下逆転しながら重ねた形になっている。このような見方をすると、変調周期が短いほど吸熱量の変動幅が、小さくなるのが理解できる。また、**Fig.2**の曲線の形を考慮すると、温度変調と吸熱量で正の時間域がずれること、およびその変調周期依存性も理解できる。このような定性的な把握が正しいことは、計算で確認できる。

正弦波型の温度変調を印加した場合の吸熱量も、文献2)の方法で計算できる。**Fig.3**の(d)~(f)にその結果を示す。(a)~(c)の吸熱量の変動幅に当たる正弦波の振幅が、変調周期が短いほど小さいことが分かる。**Fig.3**の計算では、(1)式の θ_T が $-\pi/2$ であるとしたので、方形波の場合と同じく、横軸の0sから半周期までは温度変調が正、半周期から右端までが負である。従って、温度変調と吸熱量で正の時間域がずれていること、および変調周期に対する時間遅れの比率は、変調周期が短いほど大きくなっていることが分かる。このように、方形波と正弦波では、吸熱量のグラフの形は異なるが、変調周期との関係では共通の特徴がある。

4. 位相

前節では **Fig.3** の特徴を定性的に述べたが、定量的な考察のためには、グラフの特徴を数値で示すことが必要である。そのためには正弦波の変調の方が適している。以下では計算結果のみを示す。(詳細は文献2。)

前節では緩和現象に関わる吸熱だけを考慮したが、実際の測定では、熱振動などに起因する通常の熱容量による吸熱も含まれる。通常の熱容量を C_1 とすれば、それによる吸熱量の変調成分は、(1)式より $C_1 T_a \cos(\omega t + \theta_T)$ で与えられる。また、 $C_2 = Q_{\Delta}/T_{\Delta}$ は緩和現象の平衡熱容量、即ち **Fig.2**の緩和現象が飽和したときの熱容量である。これらを用いると、吸熱量の変調成分 Q_m は次のように表せる。

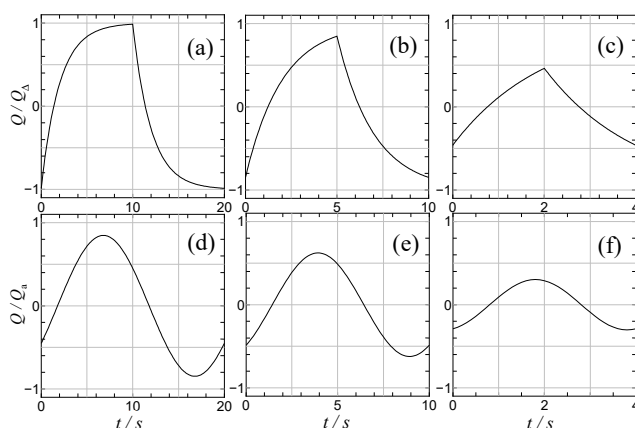


Fig.3 Schematic time dependence of the heat absorption accompanying the temperature modulation; (a) to (c) show the curves for the rectangular modulation and (d) to (f) show the curves for the sinusoidal modulation.

$$Q_m(t) = C_m T_a \cos(\omega t + \theta_T + \theta_Q) \quad (5)$$

C_m および θ_Q は次式で与えられる。

$$C_m = \sqrt{C_r^2 + C_i^2}, \quad \tan \theta_Q = -\frac{C_i}{C_r} \quad \left(-\frac{\pi}{2} < \theta_Q < \frac{\pi}{2}\right) \quad (6)$$

C_r と C_i は熱容量 C_1, C_2 および ω, τ で、次のように表せる。

$$C_r = C_1 + C_2 \frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad C_i = C_2 \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (7)$$

TMDSC で測定されるのは吸熱量ではなく、その時間微分である吸熱速度である。

$$J_m = \frac{dQ_m}{dt} = \omega C_m T_a \cos\left(\omega t + \theta_T + \theta_Q + \frac{\pi}{2}\right) \quad (8)$$

(5)式と比較すると、振幅は ω 倍、位相は $\pi/2$ の差である。

(6)式の θ_Q が **Fig.1(c)**の位相である。**Fig.1(c)**では、結晶化が起こっている温度範囲内で、位相差がピークを示している。これは C_2 の温度依存性に起因している。**Fig.1(b)**でも変調周期依存性が見えてはいるが、(c)の位相差は結晶化温度域の外では0であるため、変化が見やすいというメリットがある。

ここで **Fig.3** について注意をしておく。**Fig.3**は(7)式の C_1 が0の場合に当たる。**Fig.3** (d), (e), (f)のグラフから、温度変調と吸熱量の時間ずれを位相差として読み取ることができるが、その位相差は(6)式で得られる θ_Q には等しくない。

有機物や高分子では、緩和現象あるいは遅い現象はよく見られるが、TMDSCでは観測された熱異常の変調周期依存性の有無で、緩和現象あるいは遅い現象であるか否かを調べることができる。前回の文献5)でも有効に用いられている。現状ではTMDSCで測定可能な変調周期の範囲が限られているが、DSCによる速度論的研究の方法として発展が期待される。

今回で温度変調DSCのチュートリアルは終了するが、この後に補足を付けさせていただきます。

文 献

- 1) A. Toda, T. Oda, M. Hikosaka, Y. Saruyama, *Thermochim. Acta* **293**, 47-63 (1997).
- 2) 斎藤信彦, 物理学選書2「高分子物理学」(改訂版)7章, 裳華房, G. R. ストローブル著, 深尾浩次 他訳, 「高分子の物理」(改訂新版), 丸善出版, 6章, などに数学的詳細が示されている。