

温度変調 DSC 補足

チュートリアル「温度変調 DSC (1)~(4)」の本文で述べきれなかった内容について、以下で補足をさせていただきます。

1. 吸熱速度差という用語

本文では、測定条件である温度変調と、測定量である吸熱速度差を基本として説明をしている。吸熱速度差という通常とは異なる用語を使った理由を述べる。

DSC の熱系の典型的なモデルでは、例えば熱浴と試料の間の熱の流れについて、ニュートンの法則（単位時間に移動する熱量は熱浴と試料の温度差に比例する）が用いられる。従来型 DSC では、ニュートンの法則が十分に近似で成り立つ。しかし、TMDSC では熱浴の昇降温速度が常に変化しているため、熱浴と試料を結ぶ構造体内の熱の伝わりを、拡散方程式で扱うことが必要になることがある。そのときには、熱浴からの熱の流出速度と、試料による熱の吸収速度の差が無視できない。このことを考慮して、本チュートリアルでは、試料による吸熱速度であることがはっきりする表現を用いることにした。

構造体内の熱の伝わりを拡散方程式で扱う場合も、線形性が成り立つため、測定値と試料の熱容量の関係式は、単純な計算過程で求められる。¹⁻¹⁾

1-1) Y. Saruyama and G. Van Assche, *Thermochim. Acta* **391**, 87-95 (2002)

2. 装置のキャリブレーション

TMDSC のキャリブレーションは、ニュートンの法則が使える場合には、従来型 DSC と大きな違いはない。しかし、今回のチュートリアルで説明した位相は TMDSC に特有な量であるため、従来型 DSC の方法というものはない。位相は試料と容器、あるいは容器とその置き場所の間の熱接触などの影響が大きいので、キャリブレーションに標準物質ではなく、測定試料のデータを利用することが多い。位相が 0 とは異なる値になるのは、緩和現象あるいは遅い現象が起こる場合であるが、それらの現象は限られた温度範囲で起こることが多い。そこで、それらの現象が起こる温度域外の位相の値を内挿あるいは外挿することで、位相の基準値とする方法が用いられる。従来型 DSC の融解ピーク等にベースラインを引くのと類似の方法である。

3. 時間分解能

TMDSC で直接に測定される生データは、吸熱速度差の定常成分と変調成分の和である。チュートリアルの 1 回目で述べたように、装置付属の PC による計算で生データを定常成分と変調成分に分離する。その過程に、生データの変調周期にわたる平均をとる操作が含まれる。このため、もとの生データの時間分解能は失われ、変調周期が時間分解能になる。変調周期は 10 s を越える長さであるから、時間分解能はもとの生データよりも著しく低下する。この問題を緩和するために、TMDSC の定常的温度走査速度は、従来型 DSC の場合よりも、かなり小さい値に設定される。変調周期 60 s の場合、定常的温度走査速度を 1 K min^{-1} とすれば、時間分解能は 60 s であるが、温度分解能は 1 K となり、多くの場合に十分な分解能になる。

時間分解能の問題は、短い時間で起こる現象の測定には大きな影響を与える。チュートリアル 1 回目の Fig.1 で、変調成分の降温過程に、現象を正しく反映していない温度域があると述べた。その温度域では試料の結晶化が起こっ

ていた。試料のポリエチレンは高分子としては結晶化が速く、結晶化が開始すると短時間の間に急激に結晶化が進み、直ぐに減衰する。この時間が、TMDSC の時間分解能と同程度、あるいはそれ以下であったことが、結果が正しくなかった原因である。

粗い見積もりであるが、注目する現象が起こる時間範囲に温度変調が 5 周期以上入る条件で測定することが、解釈可能な結果を得るための目安になる。実際の測定では、目安を参考にして幾つかの条件で測定を行い、検討することが必要である。

4. 緩和現象に伴う吸熱熱

今回のチュートリアルの Fig.2 に、緩和現象が起こる場合の、試料による吸熱量のグラフがある。吸熱量は 10 s 程度で飽和するまで増加するが、試料の温度はその間一定である。この吸熱はするが温度は一定という現象を理解するには、熱測定で温度と呼んでいるのは、温度計が示している温度であり、温度計が熱平衡になっている相手は、試料の熱振動であることに注意する必要がある。Fig.2 の遅い吸熱で吸収されたエネルギーは、熱振動の活性化には寄与せず、分子形態やパッキングがより高いエネルギーの状態になるために使われている。

5. 複素熱容量

TMDSC を用いた研究発表あるいは論文等では、複素熱容量と呼ばれる量が使われることが多い。今回のチュートリアルの(5)式から(8)式に関わる量であるが、複素熱容量は計算上の便利さのために用いるものであり、結果の表示には必要はないので本文では触れていない。しかし、研究発表や論文を理解するために必要になることもあるので、簡単にまとめておく。

(5)式は(1)式の右辺第 3 項の温度変調に起因する吸熱量である。緩和現象や遅い現象がなければ、温度変化と吸熱量は比例し、その比例係数が熱容量であるが、(5)式の右辺は温度変調に比例していない。そこで(5)式に似た次の式について考える。

$$Q_m^*(t) = C_m T_a \exp(i(\omega t + \theta_T + \theta_Q)) \quad (5.1)$$

よく知られているように、この式の実部だけを取ったものが(5)式である。このような表し方を、正弦波型関数の複素数表示と呼ぶ。(5.1)式を書き換える。

$$Q_m^*(t) = C_m \exp(i\theta_Q) T_a \exp(i(\omega t + \theta_T)) \quad (5.2)$$

右辺の $T_a \exp(i(\omega t + \theta_T))$ の実部だけを取ったものは、(1)式右辺第 3 項の温度変調である。即ち、温度変調の複素数表示になっている。このように見ると、(5.2)式は複素数表示の吸熱量と複素数表示の温度変調は、比例していることを表している。 $C_m \exp(i\theta_Q)$ が比例係数である。 $C_m \exp(i\theta_Q)$ は、温度変調と吸熱量の比例係数という意味で、複素熱容量と呼ばれる。

ただし、複素数表示の温度変調および吸熱量と、複素熱容量は、複素数という共通の特徴があるが、意味には大きな違いがあることに注意が必要である。温度変調と吸熱量の複素数表示は、実際の物理量に、計算に便利のように虚部を付け加えたものであるが、複素熱容量の実部は実際の熱容量にはなっていない。