

## [技術紹介] ポリマーブレンド系などの複雑な高分子材料の ガラス転移点を決定する手段 温度変調 DSC の紹介

### 概要

高分子材料の融点やガラス転移点の決定には、示差熱分析計(DSC)が重要な分析手段です。DSC では通常一定の速度  $\beta$  °C min<sup>-1</sup> で昇温あるいは降温を施します。温度変調 DSC では、 $\beta$  に対して、変調成分を加えて測定します。本資料では温度変調 DSC について解説します。

### 1. DSCについて

図1に熱流速 DSC の概念図を示しました。熱浴の温度を制御しながら、測定を行いたい試料を載せた試料セルの温度  $T_s$  と標準試料を載せた参照セル  $T_r$  の温度差  $\Delta T$  を測定します。高分子試料の場合、参照セルは試料を載せない、空容器を使用することが一般的です。

このとき、熱浴から試料セル、参照セルに流れる熱量

$Q_s$  と  $Q_r$  に対して、ニュートンの法則から

$$\frac{dQ_s}{dt} = -K(T_s - T_b) \quad (1)$$

$$\frac{dQ_r}{dt} = -K(T_r - T_b) \quad (2)$$

とかけます。 $K$  は装置、試料で決まる定数です。試料セルと参照セルが同じ材質である場合、式(1)と式(2)で同じ値を持つと仮定できます。

したがって、式(1)から式(2)を引くと、

$$\frac{d}{dt}(Q_s - Q_r) = -K\Delta T \quad (3)$$

と書けます。すなわち、DSC での温度差  $\Delta T$  は試料セルと参照セルの間の熱流入の速度差を表すことがわかります。参照セルが空容器であるすると、 $Q_s - Q_r$  は試料への熱流入  $q$  を表すこととなります。したがって、DSC での測定量は試料への熱流入の速度(ヒートフローレート)であることがわかります。

さて DSC は一定の圧力下で測定されます。このとき、熱力学によりエンタルピー量  $\Delta H$  は、次のように熱量変化  $\Delta Q$  と等しくなります。

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V = \Delta Q \quad \text{ただし、内部エネルギー } U、\text{ 体積 } V、\text{ および圧力 } P \quad (4)$$

この関係を  $q$  に適用すると、

$$\frac{dq}{dt} = m \frac{dH}{dt} = m \left( \frac{dH}{dT} \right)_p \left( \frac{dT}{dt} \right)_p = m C_p \left( \frac{dT}{dt} \right)_p \quad (5)$$

と書けます。なお、 $C_p$  は定圧比熱、 $m$  は試料の重量です。DSC の測定で得る熱流速が、熱容量と等価であることがわかります。

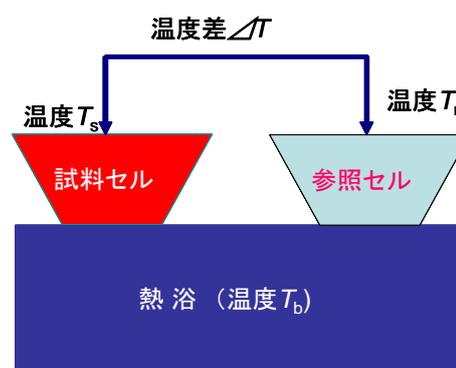


図1 熱流速DSCの検出部の模式図

## 2. 温度変調DSCについて

温度変調 (temperature modulated) DSC の場合、熱浴の温度を一定の振幅  $A_b$  と周波数  $f = \omega / 2\pi$  で振動させながら昇温します。すなわち、熱浴の温度  $T_b$  の時間  $t$  に対する変化は式 (6) のように書けます (図 2)。

$$T_b = \beta t + A_b \sin(\omega t) \quad (6)$$

このとき試料セルの温度は、熱浴の温度と一定の時間差  $t_s$  で、式 (7) で示すように昇温します (図 3)。なお、 $t_s$  は装置と測定試料の特質 (物性や高次構造) を反映して決まります。理想的な装置の場合、 $t_s$  は測定試料の特質のみを反映します。

$$T_s = \beta(t + t_s) + A_b \sin\{\omega(t + t_s)\} \quad (7)$$

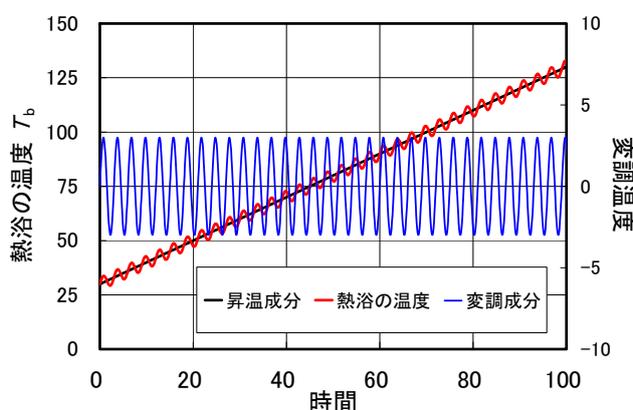


図2 温度変調 DSC

一定の速度で昇温する成分 (黒線) に、一定の周波数で振動する変調成分 (青) を加えて、熱浴の温度 (赤) を制御する。

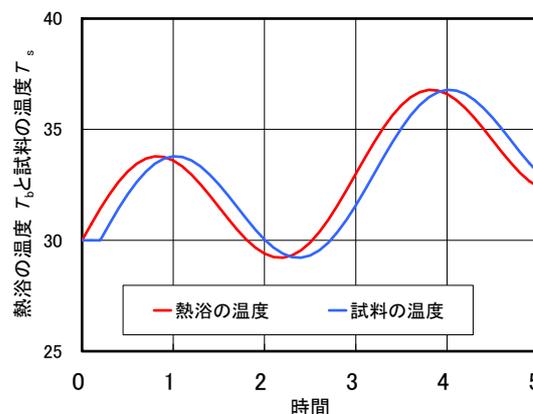


図3 温度変調 DSC

熱浴の温度 (赤線) に、位相のずれを伴って、試料の温度 (薄い青線) は振動する。

この式 (7) の関係を式 (5) に用いると次のような関係が得られます。

$$\frac{dq}{dt} = mC_p [\beta + A_b \omega \cos\{\omega(t + t_s)\}] = mC_p \left[ \beta + A_b \omega \sin\left\{\omega(t + t_s) + \frac{\pi}{2}\right\} \right] \quad (8)$$

ここで  $\omega t_s = \varepsilon$  と書いて、(8) 式から

$$\frac{dq}{dt} = mC_p \left[ \beta + A_b \omega \sin\left(\omega t + \varepsilon + \frac{\pi}{2}\right) \right] \quad (9)$$

$$\frac{dq}{dt} = mC_p \left[ \beta + A_b \omega \sin\left(\varepsilon + \frac{\pi}{2}\right) \cos \omega t \right] + mC_p A_b \omega \cos\left(\varepsilon + \frac{\pi}{2}\right) \sin \omega t \quad (10)$$

となります。温度変調  $\sin \omega t$  に追従する成分と追従しない成分に分離できることがわかります。式 (6) と式 (9) あるいは式 (10) との関係の模式図を図 4 に示しました。

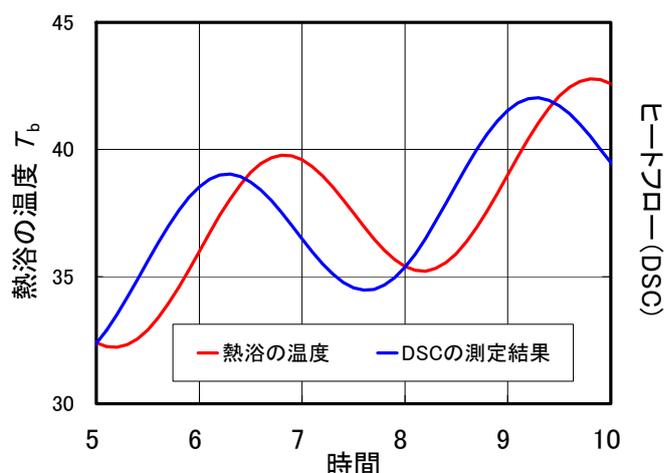


図4 温度変調DSCの測定結果の模式図

熱浴の制御温度(赤線)に対して、DSCの測定結果であるヒートフロー(青線)は位相がずれる。

図3における熱浴の温度と資料の温度の位相のずれとは、 $+\pi/2$ だけ異なる。

ヒートフローから熱浴の温度と同じ位相の振動成分を得た結果がリバース成分となる。

### 3. 温度変調DSCから得られるデータ

温度変調 DSC から得られるデータについては表1にまとめました。

温度変調 DSC では温度変調  $\sin \omega t$  に追従する成分の振幅をリバース(ヒートフロー)成分  $J_{REV}$  とし、測定結果  $dq/dt$  の変調の周期の  $\omega=2\pi f$  での移動平均をトータル(ヒートフロー)成分  $J_{THF}$  とし、 $J_{THF}$  から  $J_{REV}$  を差し引いた部分をノンリバース(ヒートフロー)成分  $J_{NREV}$  として記録します。

式(9)からわかるように、トータル成分  $J_{THF}$  は、

$$J_{THF} = mC_p \beta \quad (11)$$

となって、通常の DSC の測定結果と同じ意味を持つことがわかります。

リバース成分  $J_{REV}$  の例にはガラス転移現象、ノンリバース成分  $J_{NREV}$  の例には融解現象、架橋などの化学反応現象などがあります。温度変調 DSC は両者が競合している場合の分離に有用な測定手段です。なお、温度変調の周期  $\omega$  の範囲では温度の変化に追従できる事象によるヒートフローがリバース成分となり、追従できない事象のヒートフローがノンリバース成分となります。

このような温度変調DSCは、エポキシのような硬化性樹脂(硬化性ポリマー)の硬化過程、結晶性高分子や非晶性高分子(アモルファスポリマー)の高次構造、結晶化速度の決定、ポリマーブレンドのガラス転移挙動の解析、高分子材料のエンタルピー緩和の解析などの様々な用途に用いることができます。

表1 温度変調 DSC で得られるデータ

測定される成分	算出方法	意味
トータル(ヒート)フロー ( $J_{TH}$ )	測定結果の移動平均	通常の DSC の測定結果と同じ意味を持つ
ノンリバース(ヒート)フロー( $J_{NREV}$ )	温度変調 $\sin \omega t$ に追従する成分の振幅	温度変調範囲での温度の変化に追従できる事象によるヒートフロー
リバース(ヒート)フロー( $J_{REV}$ )	$J_{TH} - J_{NREV}$	温度変調範囲での温度の変化に追従できない事象によるヒートフロー

## 【参考資料】

本資料作成にあたり、次の資料を参考にしました。

戸田昭彦, *Netsu Sokutei*, **26**, 161 (1999)

戸田昭彦, *Netsu Sokutei*, **29**, 21 (2002)

十時稔, *SENI GAKKKAISHI*, **65**, 293 (2009)

十時稔, *SENI GAKKKAISHI*, **65**, 347 (2009)

十時稔, *SENI GAKKKAISHI*, **65**, 385 (2009)

石切山一彦, *SENI GAKKKAISHI*, **65**, 428 (2009)