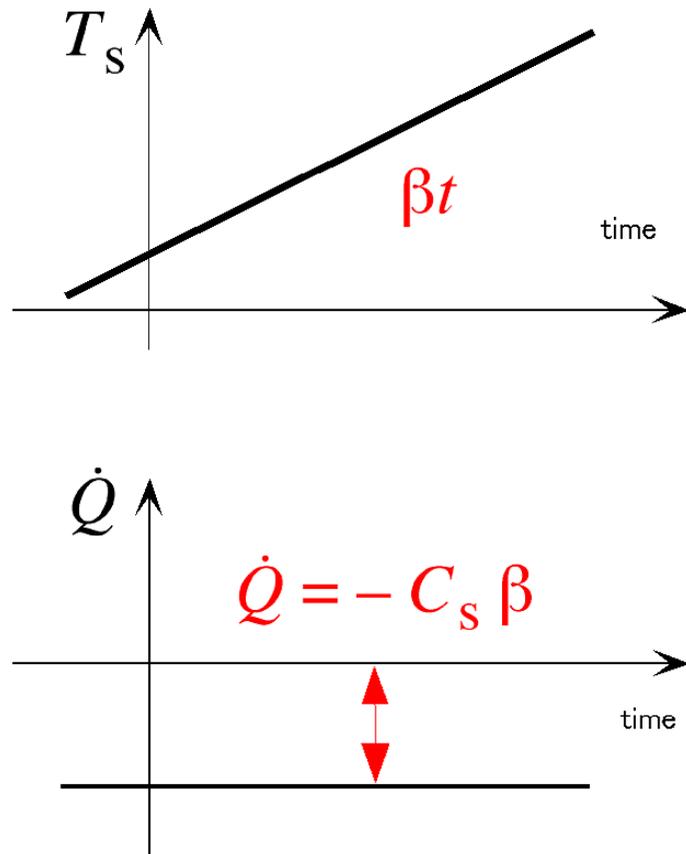


1. 温度変調(DSC)とは

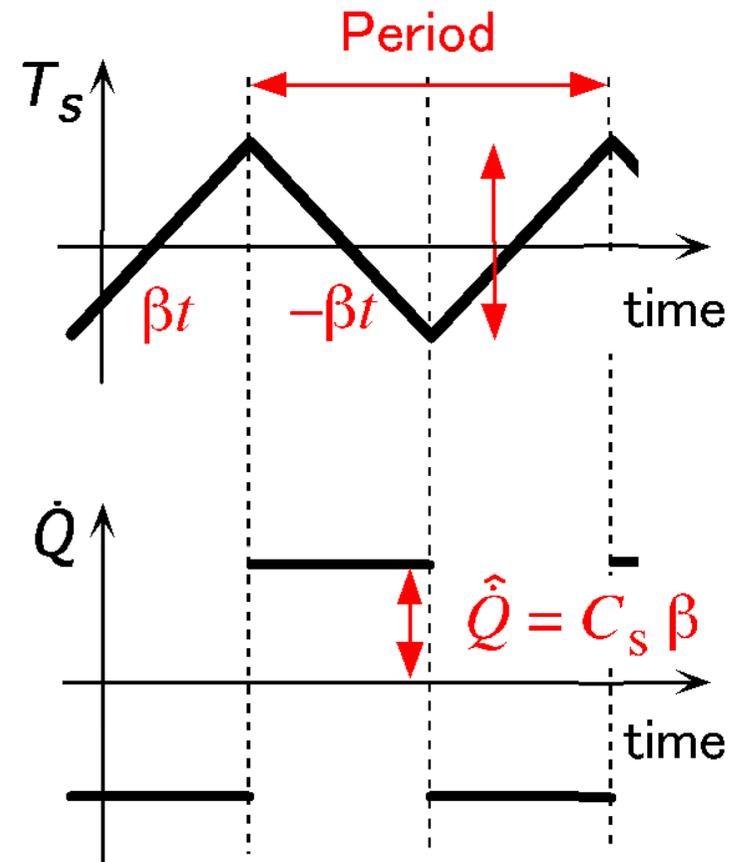
DSCによる熱容量の決定法

定速昇温による従来法



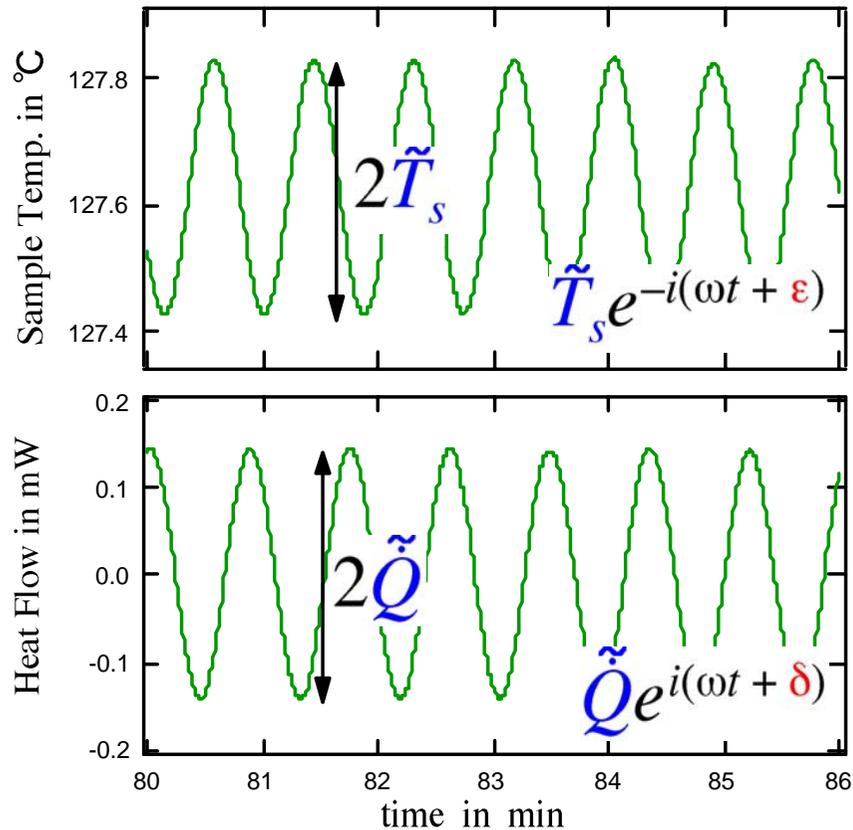
ベースラインのドリフト

昇温-降温の繰り返し
周期的変調法



$$C_s = \frac{\hat{Q}}{\hat{T}_s} \frac{\text{Period}}{4}$$

温度変調法による動的複素熱容量



$$T_s = \bar{T}_s + \tilde{T}_s e^{i(\omega t + \epsilon)}$$

$$\dot{Q} = \bar{Q} + \tilde{Q} e^{i(\omega t + \delta)}$$

$$\Delta \tilde{C} = \frac{\tilde{Q}}{\omega \tilde{T}_s}$$

$$\alpha = \epsilon - \delta$$

$$\Delta \tilde{C} e^{-i\alpha} \equiv \Delta \tilde{C}' - i \Delta \tilde{C}''$$

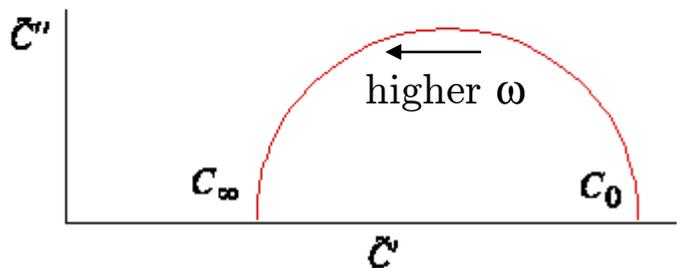
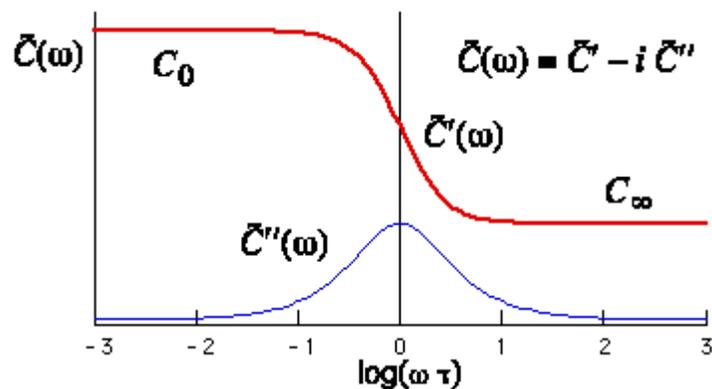
$$\tilde{Q} e^{i(\omega t + \delta)} = -\Delta \tilde{C} e^{-i\alpha} \frac{d}{dt} \tilde{T}_s e^{i(\omega t + \epsilon)}$$

$$= -i \omega \tilde{T}_s \Delta \tilde{C} e^{i(\omega t + \epsilon - \alpha)}$$

動的複素熱容量でみる緩和現象(ガラス転移)

周波数分散

誘電分散、力学分散



$$H(t) - H(-\infty) = \int_{-\infty}^t C(t-t') \frac{dT}{dt'} dt'$$

周期的温度変調 : $T = T_0 + \tilde{T} e^{i(\omega t + \epsilon)}$

⇒ 動的複素熱容量 : $\tilde{C} e^{-i\alpha} \equiv \tilde{C}' - i\tilde{C}''$

for $C(t) = C_\infty + \Delta C(1 - e^{-t/\tau})$

Debye型 : $\tilde{C} e^{-i\alpha} = C_\infty + \frac{\Delta C}{1 + i\omega\tau}$

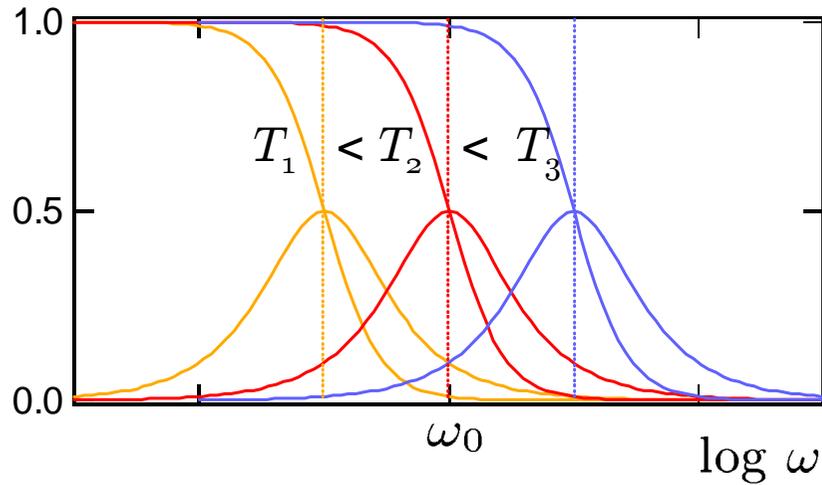
$$\sum_i \Delta C_i (1 - e^{-t/\tau_i})$$

$1 - e^{-(t/\tau)^\beta}$: 伸張指数型緩和

$\frac{\Delta C}{(1 + [i\omega\tau]^\alpha)^\gamma}$: Havriliak-Negami関数

温度分散1

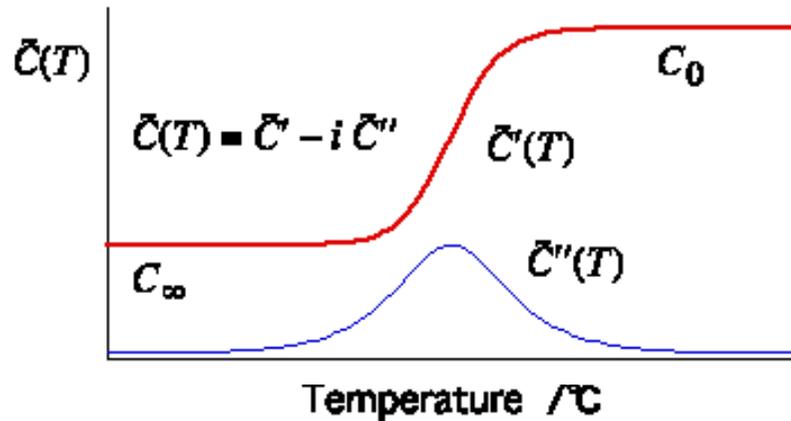
$$\omega_i^{\max} = 1/\tau_\alpha(T_i)$$



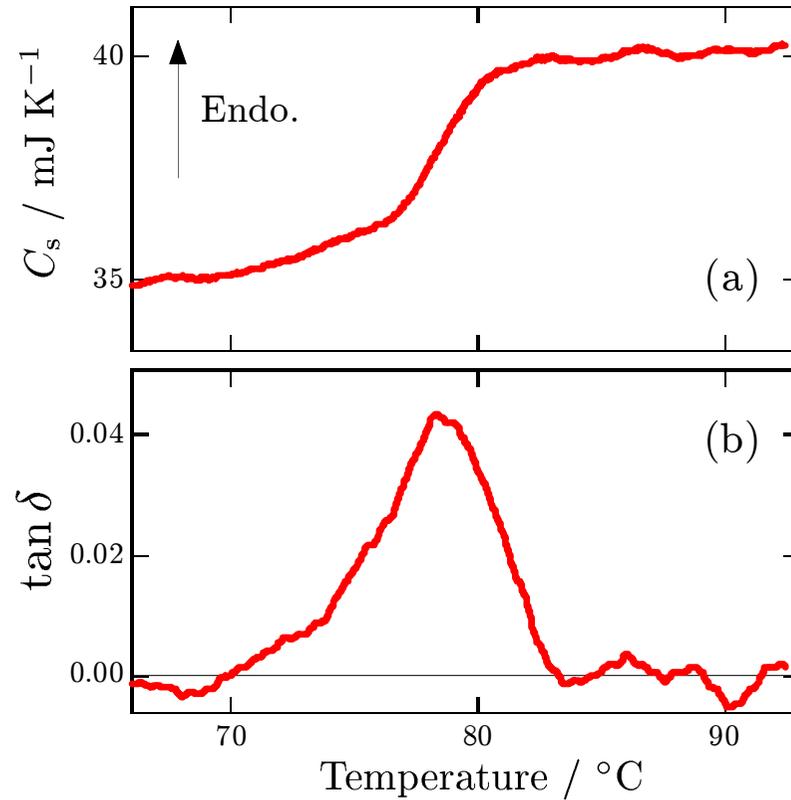
ガラス転移(α緩和、主分散)に関する緩和時間 τ_α には強い温度依存性がある。

$$\tau_\alpha = \tau_0 \exp\left[\frac{E_A}{R(T - T_V)}\right] \quad \text{Vogel-Fulcher-Tamman 則}$$

温度の上昇に伴い緩和時間は短くなる。そこで、周波数を固定(ω_0)して温度を変化($T_1 < T_2 < T_3$)させると、動的複素熱容量(RHFと位相角)が変化する: 温度分散。



温度分散2



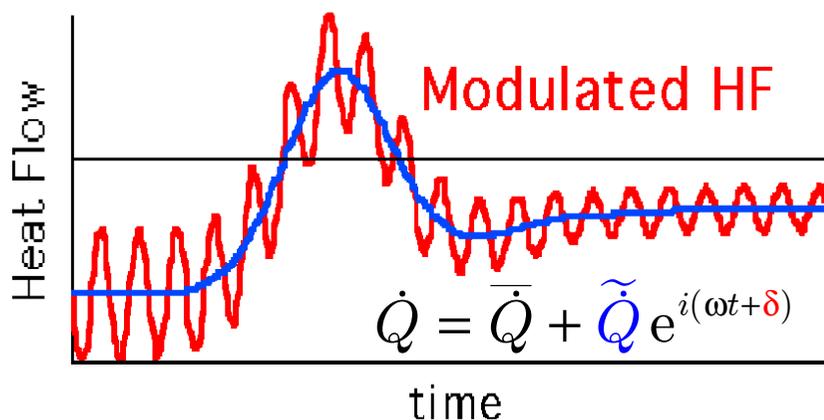
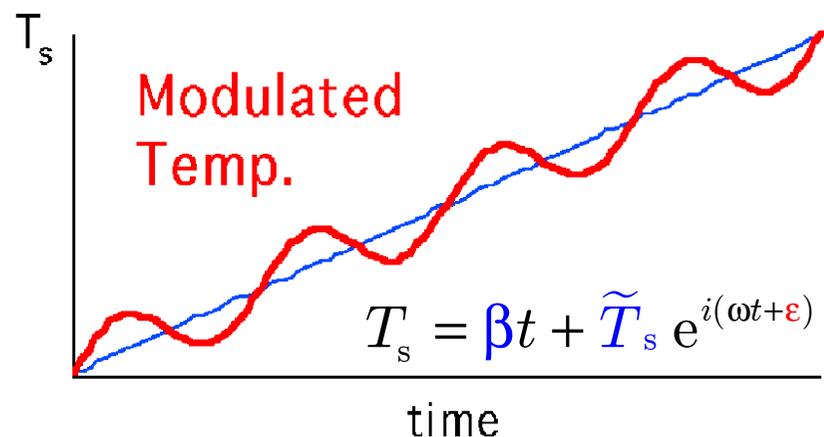
非晶PETの昇温時にガラス転移領域で得られた動的熱容量の温度変化

(a) 絶対値

(b) 虚部と実部の大きさの比

温度変調の振幅 0.2°C 、
周期 100秒
平均昇温速度 $1^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 。

温度変調DSC = Conventional DSC + T-M Calorimetry



Total heat flow (THF)

$$= \text{平均熱流束: } \bar{Q}$$

= Conventional DSC

動的複素熱容量: $\widetilde{\Delta C} e^{-i\alpha}$

(実効複素熱容量)

$$\tilde{Q} / (\omega \tilde{T}_s) \xrightarrow{\text{deconv.}} \widetilde{\Delta C}$$

$$\epsilon - \delta \xrightarrow{\text{deconv.}} \alpha$$

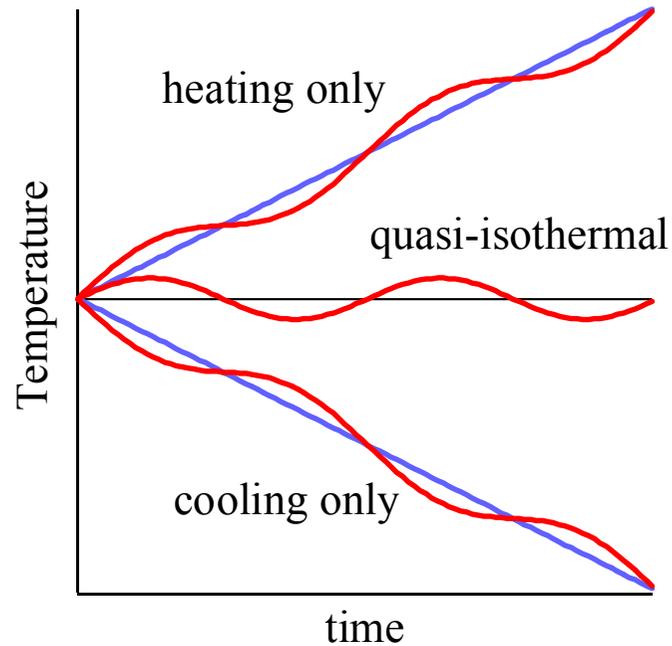
$$\omega = \frac{2\pi}{\text{Period}}$$

擬等速昇温・降温測定

Reversing heat flow (RHF)

$$-\beta \widetilde{\Delta C}$$

独立な測定モード



heating only、cooling only:

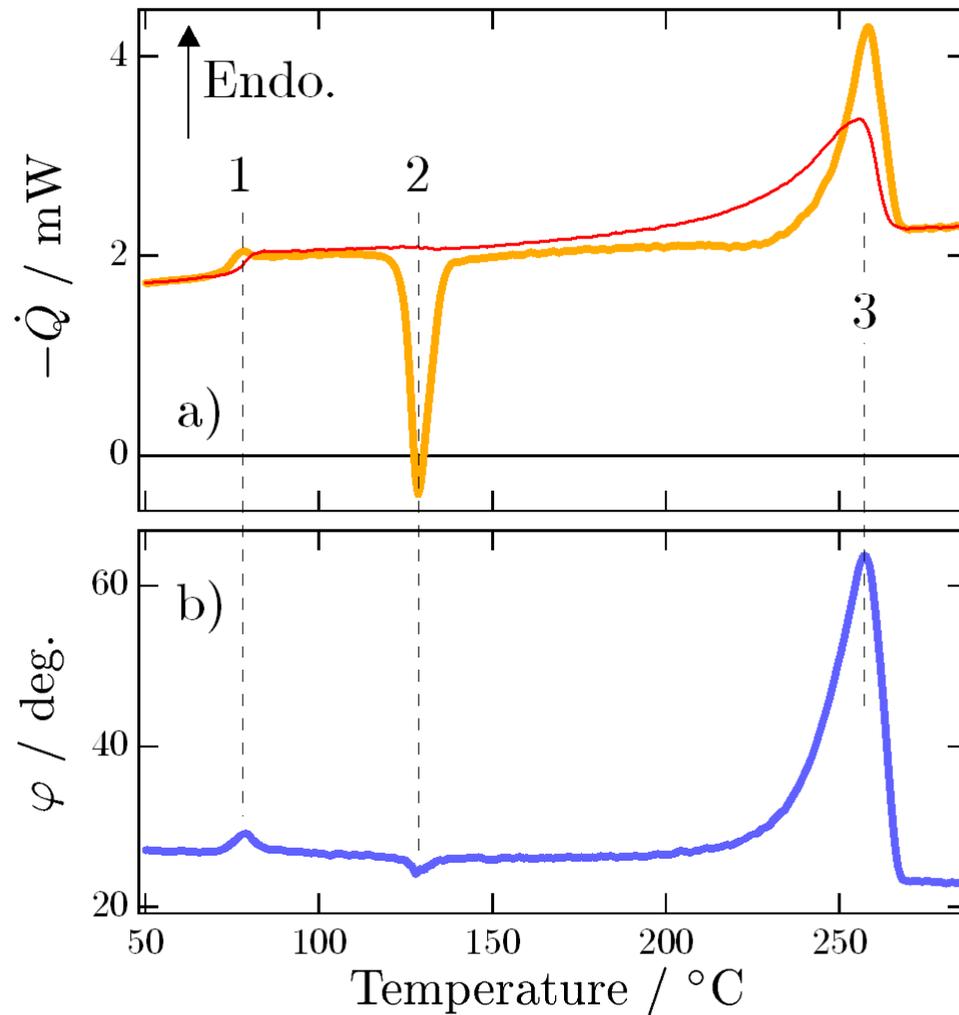
可逆な応答 + 非可逆な過程の応答

擬等温測定:

温度の上下に対して可逆な応答

2. キネティクスにおける実効複素熱容量

非晶ポリエチレンテレフタレートの昇温過程



非晶PETの昇温時にT-MDSCによって得られたデータ。

(a) トータルヒートフロー (THF 太線)
リバーズングヒートフロー (RHF 細線)

(b) 温度と熱流の変調成分間の位相角

1: ガラス転移

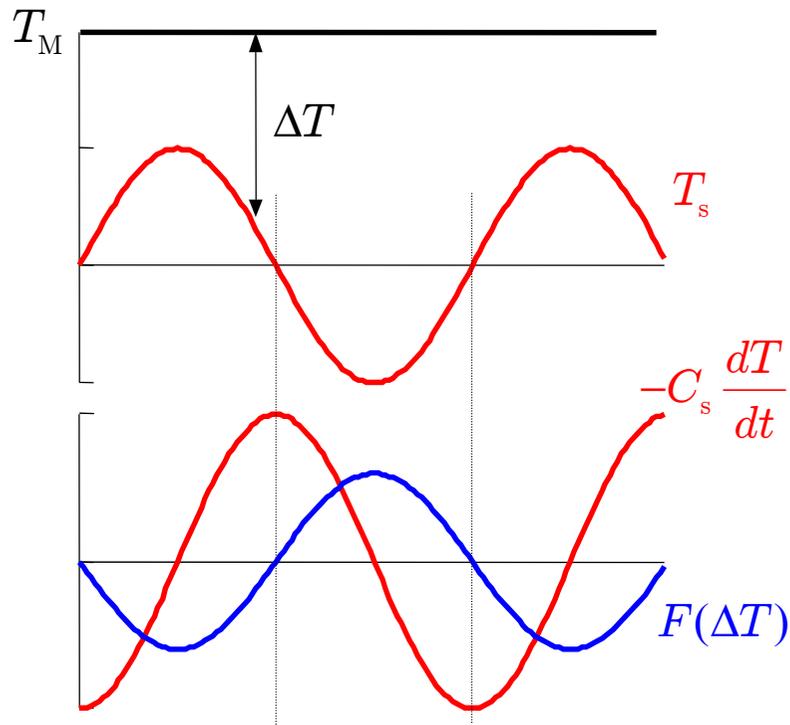
2: 冷結晶化

3: 融解領域

温度変調の振幅 0.2°C 、周期 28秒

平均昇温速度 $3^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 。

遅いキネティクスの場合



キネティクスの速度係数: R

$R(\Delta T)$: 1次相転移

$R(T)$: 化学反応

等温下でも自発的なキネティクスの
進行に伴う発熱・吸熱

熱容量に由来する熱流束 : 熱流 \propto 温度変化
温度と**90度**位相がずれる。

キネティクスに由来する熱流束 :

1次相転移: 温度と**180度**位相がずれる。

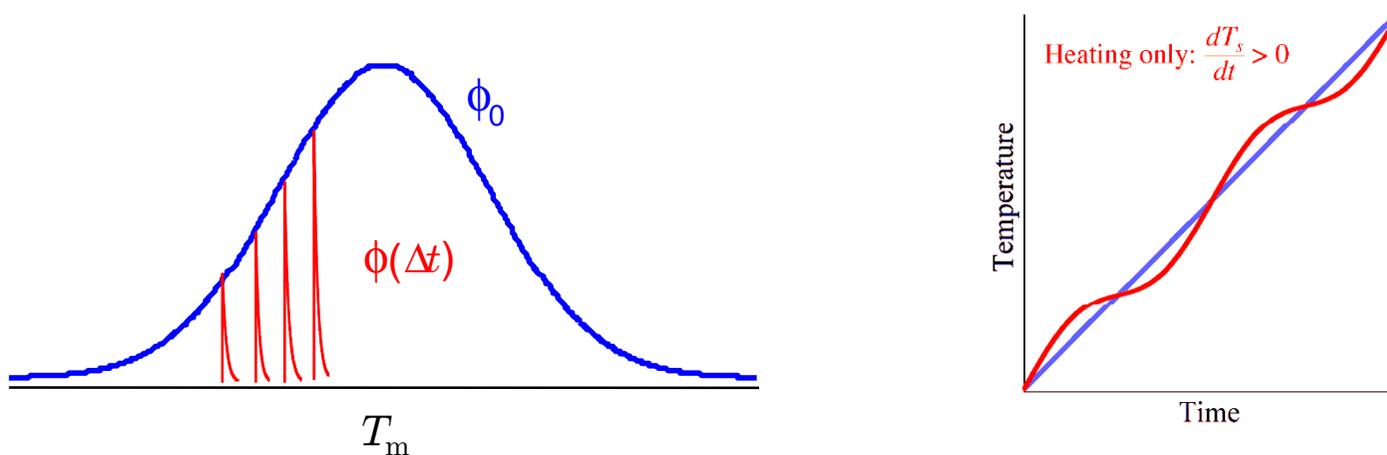
化学反応: 温度と**0度**位相がずれる。

$$\begin{aligned}
 -\widetilde{\Delta C} e^{-i\alpha} \frac{d}{dt} \widetilde{T} e^{i\omega t} &= -C_s \frac{d}{dt} \widetilde{T} e^{i\omega t} + F_T' \widetilde{T} e^{i\omega t} \\
 &= -\left(C_s + \frac{i}{\omega} F_T'\right) \frac{d}{dt} \widetilde{T} e^{i\omega t} \quad \omega = \frac{2\pi}{\text{Period}}
 \end{aligned}$$

$$\therefore \widetilde{\Delta C} e^{-i\alpha} = C_s + \frac{i}{\omega} F_T'$$

速いキネティクスの場合

定常応答には、広い転移点分布の中で、
定速昇温＋周期的変調する必要がある。



個々の転移が瞬時に完了する場合、 $Q \propto \Delta T$ なので、

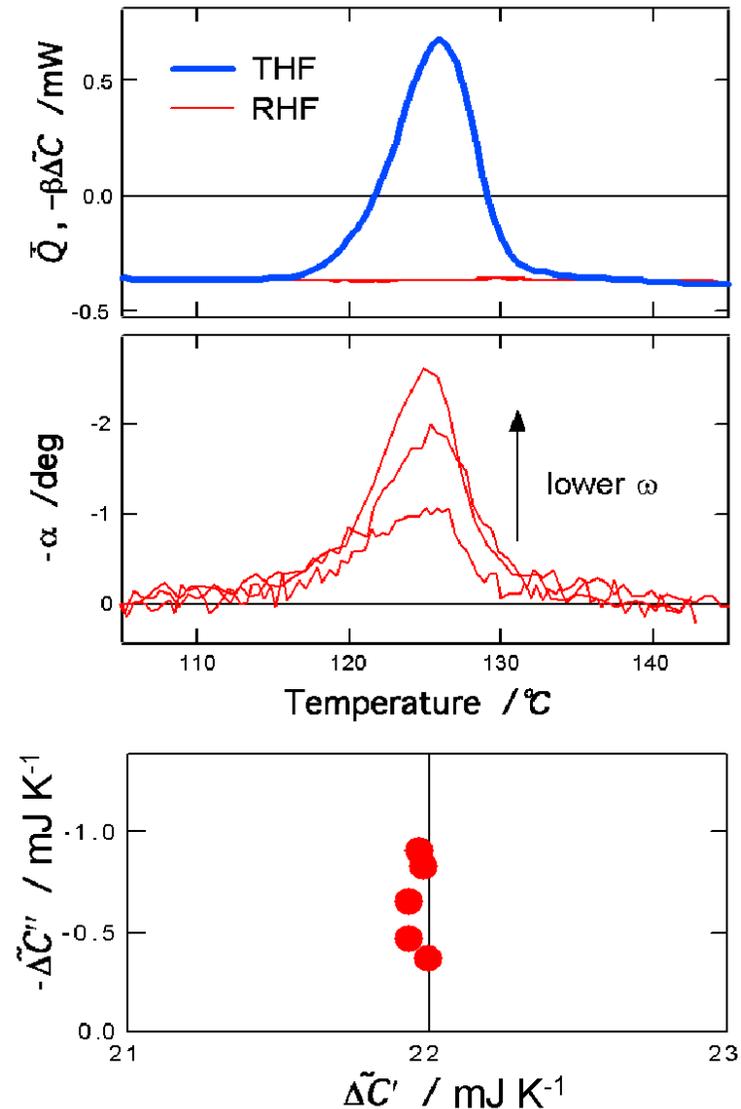
熱容量に伴う熱流 ($\dot{Q} = -C_p \frac{dT}{dt}$) と区別できない。

複素熱容量の実部に現れる。

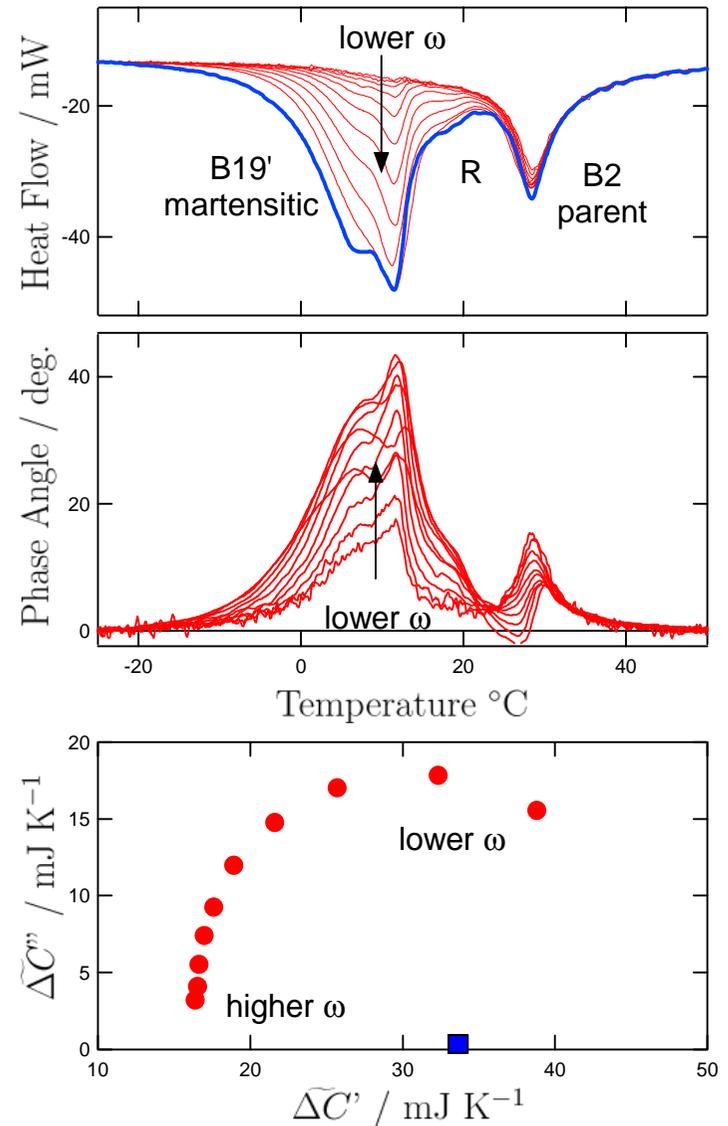
$$\text{RHF} = -\beta \widetilde{\Delta C} \xrightarrow{\omega\tau \rightarrow 0} \text{THF} \quad \text{and} \quad \text{NRHF} \equiv \text{THF} - \text{RHF} \xrightarrow{\omega\tau \rightarrow 0} 0$$

2つの例

遅い: 高分子の結晶化
化学反応

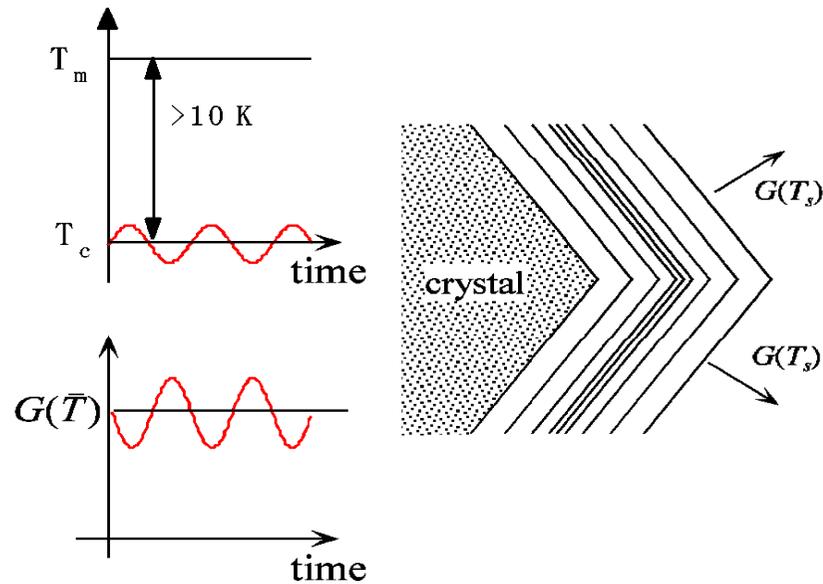


速い: マルテンサイト変態 TiNi
高分子結晶の融解



2-1. 高分子の結晶化キネティクス 遅いキネティクスの例

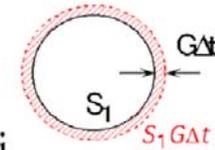
成長速度の温度依存性



$$F = \Delta h G(T) \Sigma S_i$$

$$F'_T = \Delta h \frac{dG}{dT} \Sigma S_i$$

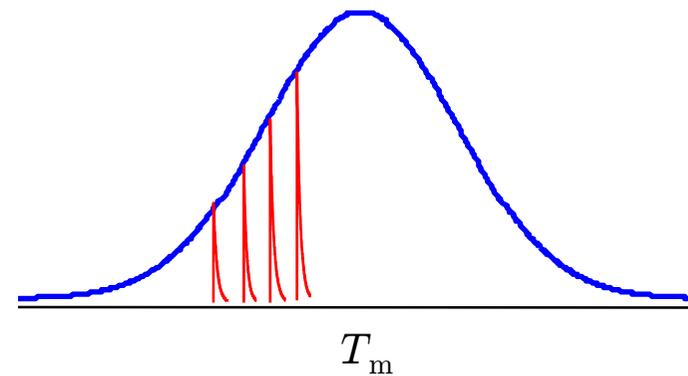
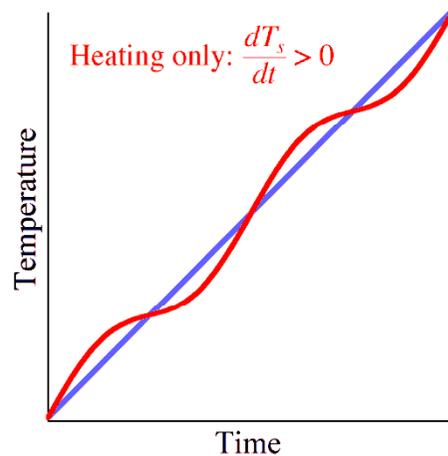
$$\Delta \tilde{C}' - i \Delta \tilde{C}'' = C_p + \frac{i}{\omega} F'_T$$



$$\Rightarrow \frac{d}{dT} \ln \left(\frac{G}{G_0} \right) = - \frac{\omega \Delta \tilde{C}''}{\bar{F}}$$

2-2. 高分子結晶の融解キネティクス

速いキネティクスの例



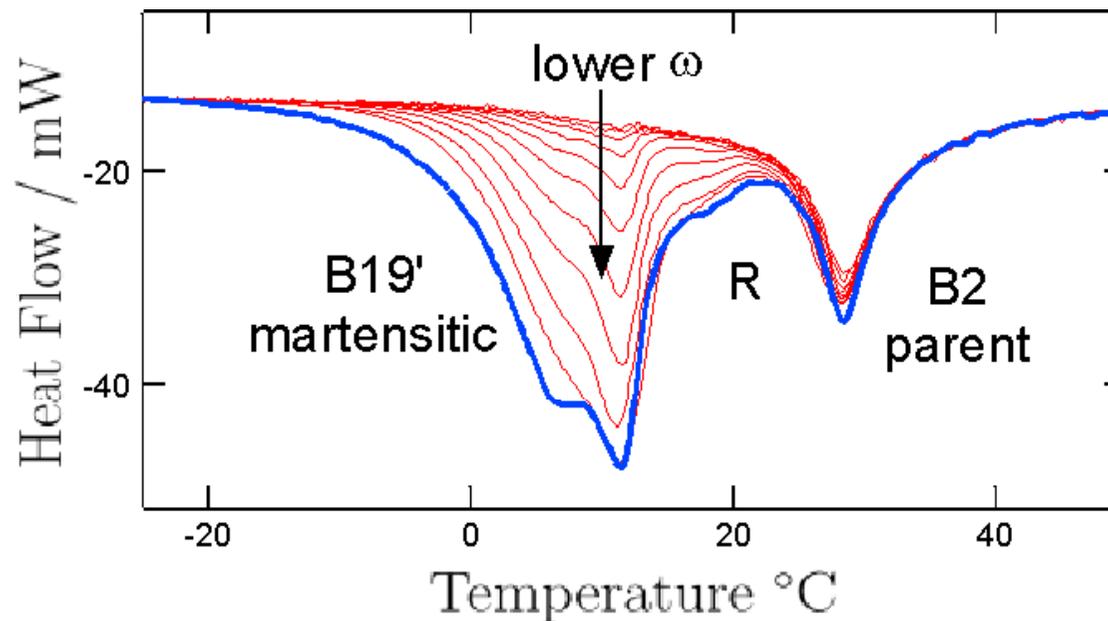
$$\frac{dT_s}{dt} = \text{Re}(\beta + i\omega\tilde{T}_s e^{i\omega t}) \geq 0$$

$$\therefore \tilde{T}_s \leq \frac{\beta}{2\pi} \text{ (Period)}$$

Heating only

再結晶化・再構造化がない場合

Reversing heat flow $-\beta\Delta\widetilde{C}$ $\xrightarrow[\omega\tau \rightarrow 0]{\text{=====}}$ Total heat flow



再結晶化・再構造化がある場合

Total HF

$$\bar{Q} = -\beta C_S + F_{\text{melt}} + \overset{\text{Slow}}{\textcircled{F_{\text{exo}}}}$$

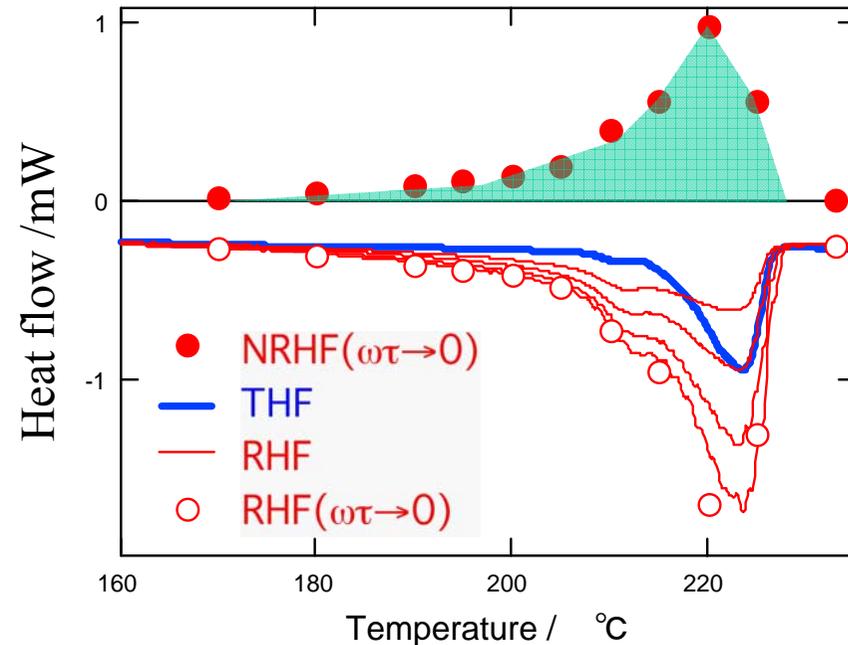
$$= \text{RHF}(\omega\tau \rightarrow 0) + F_{\text{exo}}$$

$$|\text{THF}| < |\text{RHF}(\omega\tau \rightarrow 0)|$$

$$\text{NRHF} \equiv \text{THF} - \text{RHF}$$

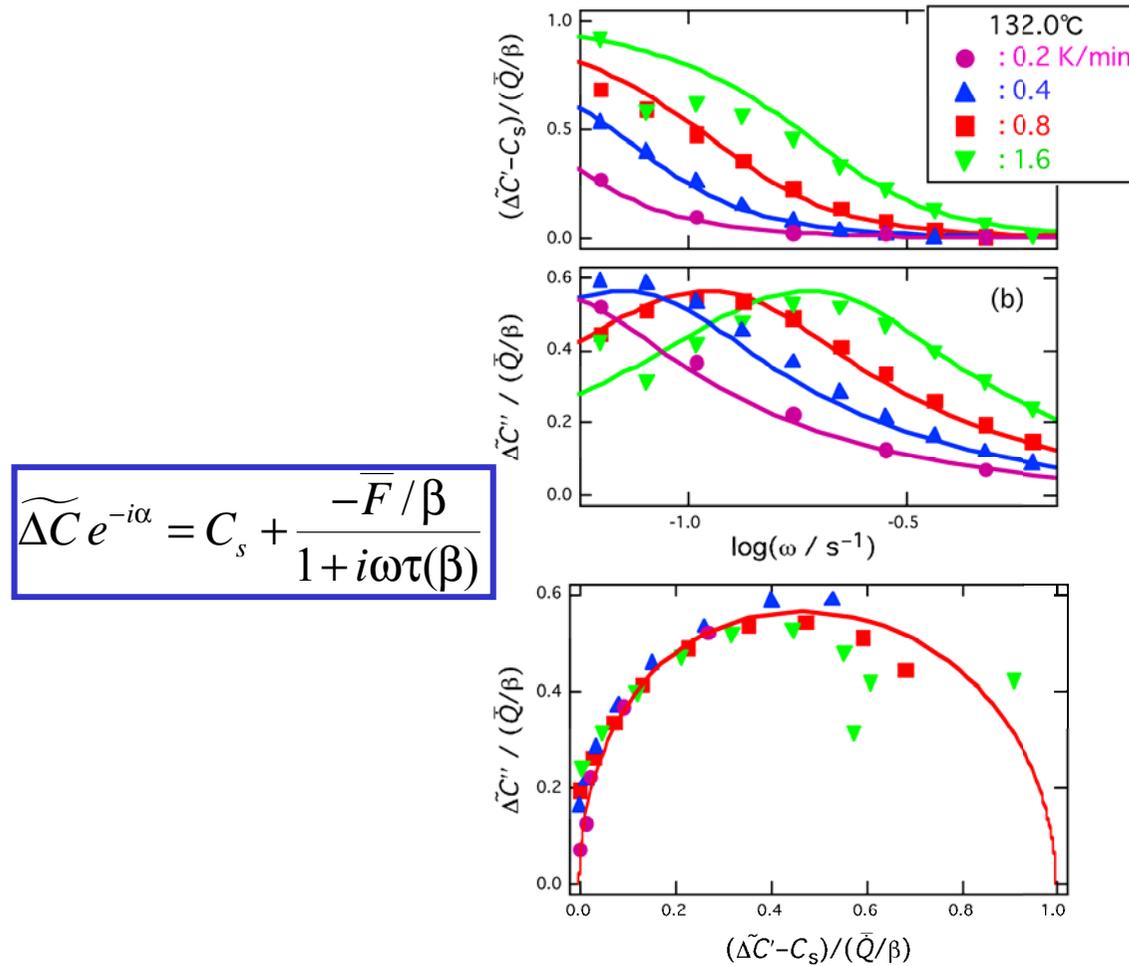
$$\begin{matrix} \text{====} > \\ \omega\tau \rightarrow 0 \end{matrix} F_{\text{exo}}$$

nylon6



発熱流束 =
再結晶化 + 再構造化

実効熱容量の周波数昇温速度依存性 融解キネティクス

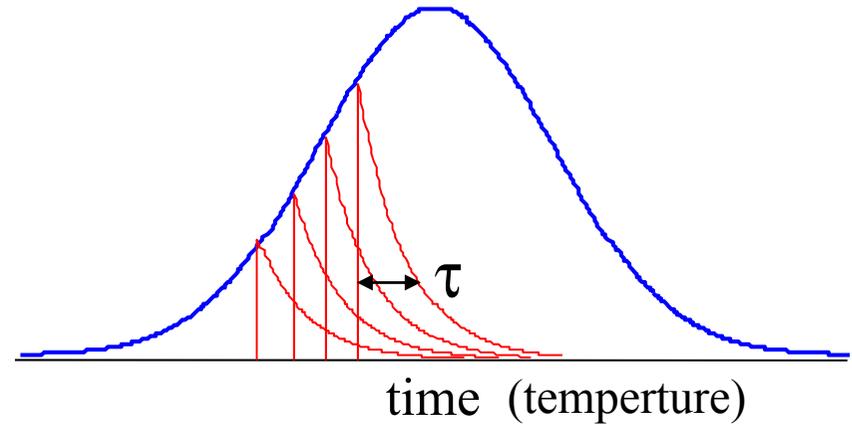


ピーク温度における実効複素熱容量の周波数依存性：

- (a) 実部、 (b) 虚部
- (c) Cole-Coleプロット

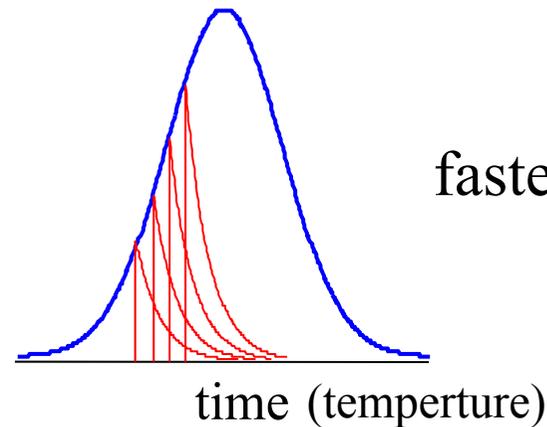
τ の β 依存性

$$\widetilde{\Delta C} e^{-i\alpha} = C_s + \frac{-\bar{F} / \beta}{1 + i\omega\tau(\beta)}$$



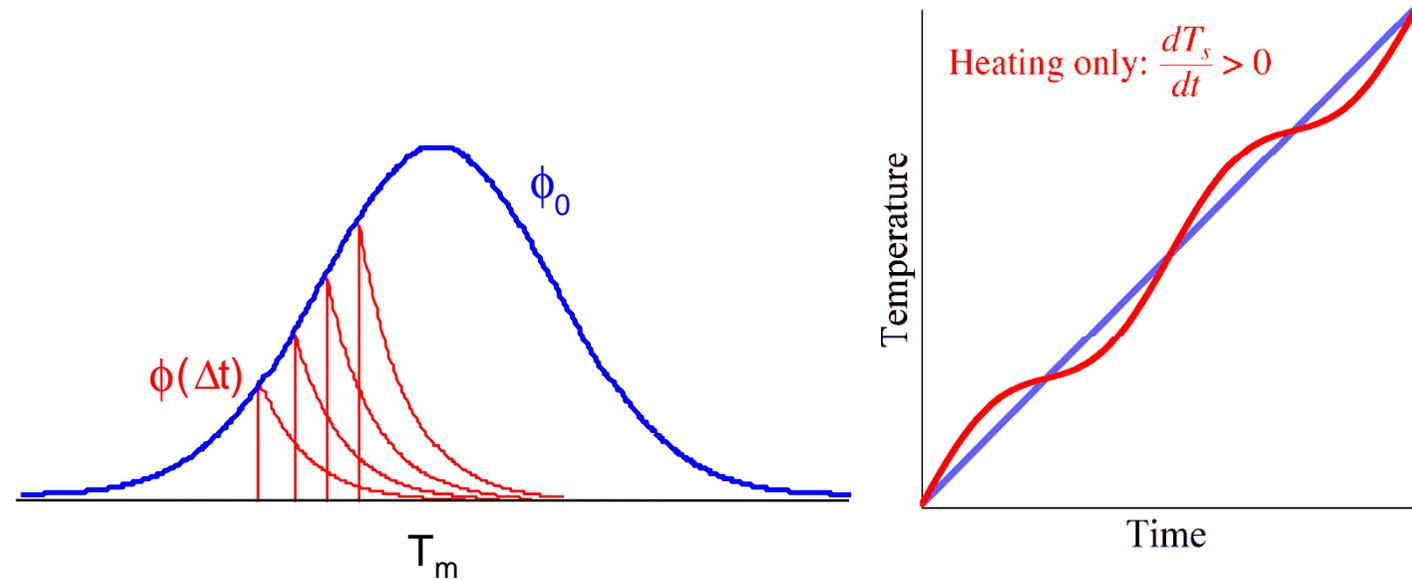
slower heating

融解速度係数 : $R(\Delta T)$



faster heating

温度変調＋融解キネティクスモデル



$$\frac{d\phi}{dt} = -R(\Delta T)\phi \quad \Delta T \equiv T_m - T_s \quad R \propto \Delta T^y$$

$$\phi(t, T_m) = \phi_0(T_m)\phi(\Delta t)$$

$$F_m(t) = \Delta H \int dT_m R(\Delta T)\phi(t, T_m)$$

$$T_s = T_s^0 + \beta t + \tilde{T}_s e^{i\omega t}$$

Toda et al.

1998, Thermochim. Acta, 324, 95.

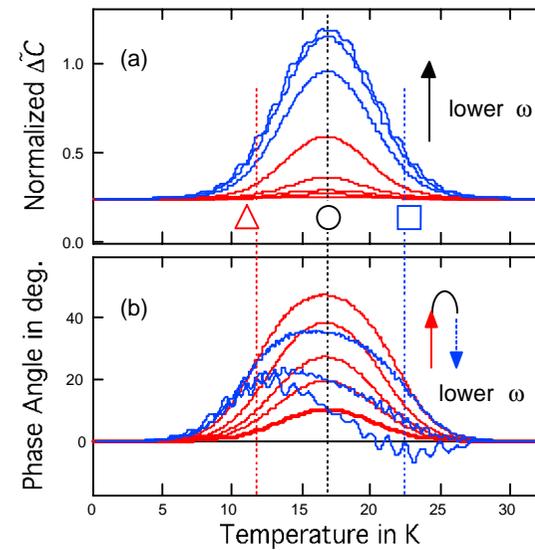
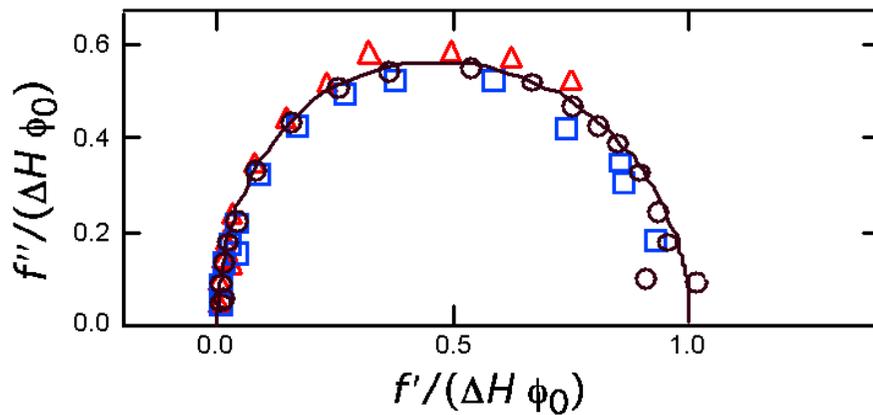
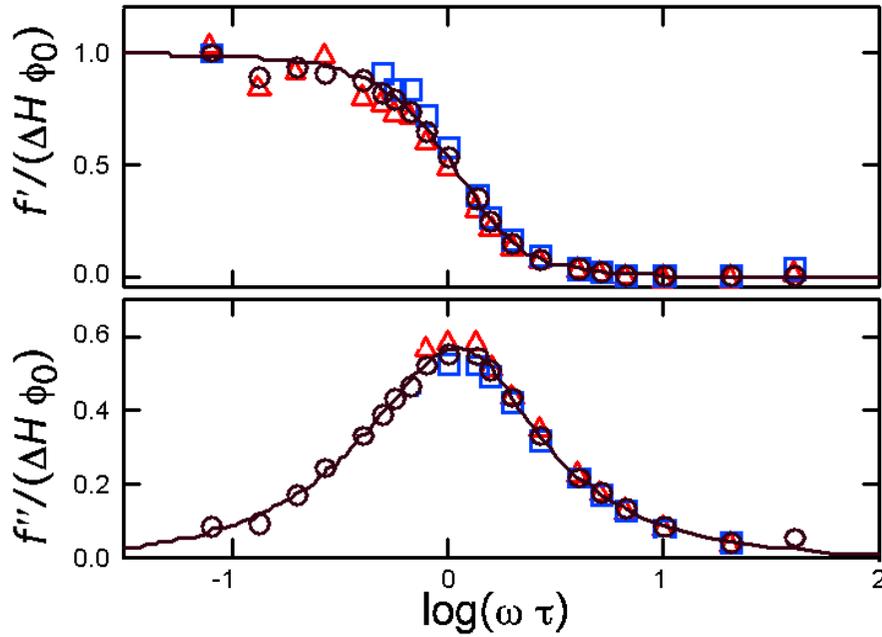
1998, Polymer, 39 5093.

1999, Thermochim. Acta, 330, 75.

数值計算

$$R = a \Delta T$$

$$\Delta \tilde{C} e^{-i\alpha} \approx C_s + \frac{(-\bar{F}_{\text{melt}} / \beta)}{1 + i \omega \tau(\beta)}$$



2, 4, 6, 10, 20,
40, 80, 150 s

解析解

$$T_s = \beta t + \tilde{T}_s e^{i\omega t}$$

For a uniform distribution ϕ_0

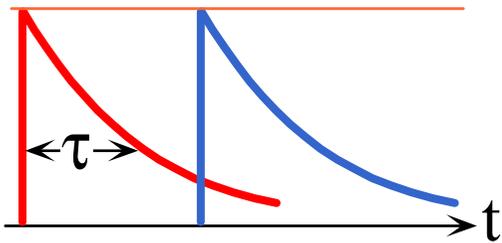
$$F_{tr}(t) = \bar{F}_{tr} + F'_T \tilde{T}_s e^{i\omega t} + \dots$$

$$\bar{F}_{tr} = -\beta \Delta H \phi_0$$

$$F'_T \tilde{T}_s = \beta \phi_0 \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} F_{tr}(t)$$

$$\Rightarrow \Delta \tilde{C} e^{-i\alpha} \approx C_s + \frac{|\bar{F}_{tr} \beta^{-1}|}{1 + i \omega \tau(\beta)}$$

with $\tau(\beta) \propto |\beta|^{-x}$ $0 < x < 1$



$$\frac{d\phi}{dt} = -R(\Delta T)\phi$$

$$R \propto \Delta T^y$$

$$\Rightarrow \tau \propto |\beta|^{-y/(y+1)}$$

$$R = a \Delta T \quad y = 1$$

$$\Rightarrow \tau = (2a |\beta|)^{-1/2}$$

$$\log R = c \Delta T \quad y = \infty$$

$$\Rightarrow \tau = (c |\beta|)^{-1}$$

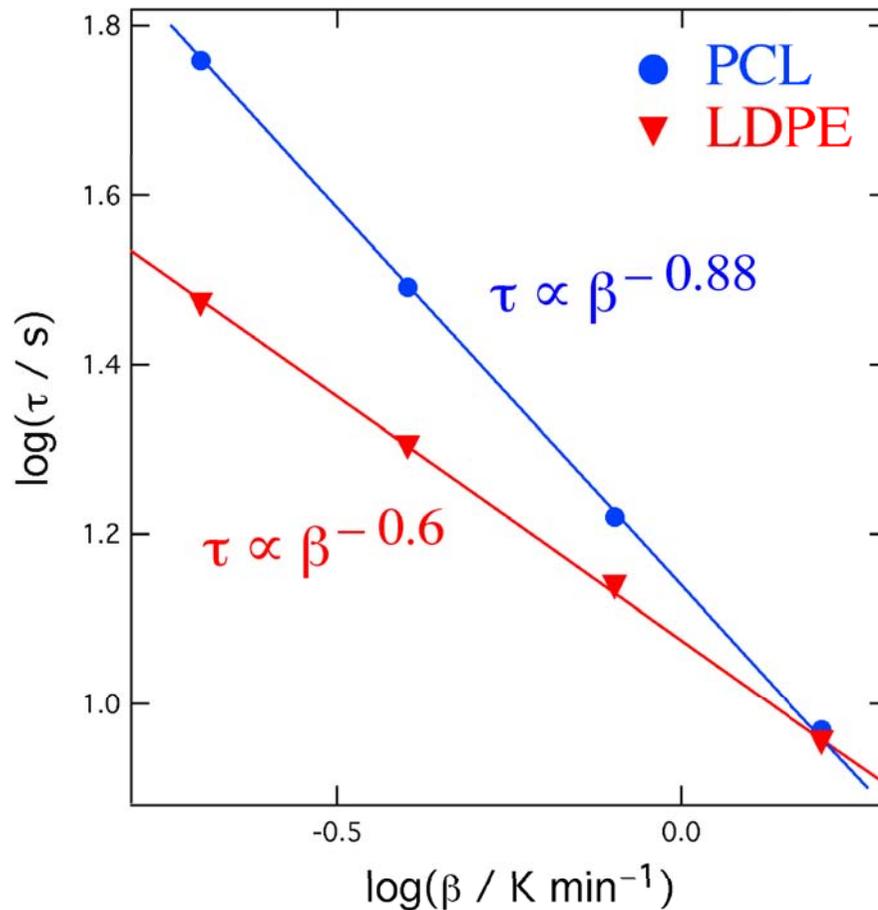
$$\tau \propto \beta^{-x} \quad 0.5 < x < 1$$

いろいろな高分子の指数

$$\Delta\tilde{C} e^{-i\alpha} \approx A + \frac{B}{1 + i\omega\tau(\beta)}$$

$$\tau \propto \beta^{-x} \quad 0.5 < x < 1$$

$$\Rightarrow R \propto \Delta T^y \quad 1 < y < \infty$$



	x	y
LDPE	0.57	1.3
PE	0.63	1.7
iPP	0.77	3.3
PET	0.85	5.7
PCL	0.88	7.3

CDSCでの過熱度 ΔT の昇温速度依存性とも関係→

3. まとめ

高分子系における結晶化、融解キネティクスへの温度変調DSC の応用

基本: 温度変調DSCとは、緩和現象や2次転移における動的複素熱容量を測定する周期的変調法である。

キネティクスにも適用可: キネティクスの速さの温度依存性が C-DSC よりも迅速に決定できる。

特徴: C-DSC に相当する THF と周期的温度変調に対する応答である実効複素熱容量 (RHF や位相角) の情報が同時に得られる。

特徴を生かした応用: 現象の周期的温度変調に対する応答性の違いにより、THF やRHF ・位相角に現れる特徴をうまく活用すれば、並行して起こる現象の分離が可能になる。

例: **結晶の融解温度領域:** 融解キネティクス (THF , RHF) と再結晶化・再構造化 (THF)

高分子結晶の融解は融点で起こるわけではなく、結晶化の過冷却と同様に、過加熱される。 WHY?

参考文献

熱測定全般

- 1 日本熱測定学会編: 熱量測定・熱分析ハンドブック、丸善、1998
- 2 神戸博太郎・小澤丈夫編: 新版熱分析、講談社サイエンティフィック、1992
- 3 齋藤安俊: 熱分析の基礎、共立出版、1990
- 4 Sorai M, ed.: Comprehensive Handbook of Calorimetry and Thermal Analysis, Wiley, 2004

熱流束型DSCのMraw のモデル

- 5 Mraw SC : Rev Sci Instrum 53 (1982) 228.
- 6 Saito Y, Saito K, Atake T : Thermochim Acta 99 (1986) 299.
- 7 Toda A, Yamada K, Hikosaka M: Polymer 43 (2002) 1667.

高分子結晶融解の過加熱 7

- 8 Hellmuth E, Wunderlich B : J Appl Phys 36 (1965) 3039.
- 9 Schawe JEK, Strobl GR : Polymer 39 (1998) 3745.

温度変調DSC

- 10 Gill PS, Sauerbrunn SR, Reading M : J Therm Anal 40 (1993) 931.
- 11 Wunderlich B, Jin Y, Boller A : Thermochim Acta 238 (1994) 277.
- 12 Hatta I : Jpn J Appl Phys 33 (1994) L686

温度変調DSC+相転移キネティクス

- 13 Kanari K, Ozawa T : J. Therm. Anal 49 (1997) 979.
- 14 戸田 昭彦 : 熱測定 26 (1999) 161.
- 15 戸田 昭彦 : 熱測定 29 (2002) 21.