



温度変調DSCの基礎

(TMDSC)

(株)日本サーマル・コンサルティング
浦山憲雄

n-urayama@thermconsult.co.jp

本社〒160-0023 東京都新宿区西新宿 1-5-11 新宿三葉ビル 5F

PH03-5339-1470 Fax03-5339-1471

www.therm-info.com

バックグラウンド

DSC は試料がコントロールされた温度条件下にある時、時間や温度を関数として物質の変化を測定し、その変化をヒートフローとして表す熱分析法である。この方法により物質の物理的そして化学的变化(吸熱反応、発熱反応、比熱)に関して定量及び定性分析が可能になる。吸熱又は発熱変化は試料のガラス転移、結晶化、融解、蒸発、分解、硬化等に起因するものである。DSC は高分子材料や有機物質はもとより、無機物質までも幅広く分析できる最も一般的な熱分析法である。DSC は次の利点がある。

- 測定時間が早い
- サンプル準備が簡単
- 固体サンプル、液体サンプルの両方を測定できる
- 測定温度範囲が広い
- 定量分析に適している
- サンプルのマクロ的観察(全体イメージ)ができる

DSC にも限界がある

◆ 数種類の転移や反応が重なっている時はそれぞれを分離できない ◆

例えば、ガラス転移の時に起こるエンタルピー緩和ピークや融解中に起こるアモルファスの結晶化及びメタルステイブル結晶の再構成等は複雑なサーモグラフを示す。エンタルピー緩和は物質の熱履歴によってその大きさは変わってくるが、吸熱ピークとして現れる。又ガラス転移も吸熱現象である。

結晶化と融解が同時に起こる場合等はそれぞれを分離できないため本来の初期結晶度を決定することが出来ない。数種のブレンド物質の分析も非常に難しい。

※ 従来の DSC はサンプルの吸発熱のトータルを測定するためこのような複雑な転移を正確に測定することは困難である。それ故同じ温度領域で数種類の転移が起こった場合、その結果(データ)によってサンプルの解析がより困難になる。

◆ 十分な感度が得られるか? ◆

ポリプロピレンや硬化後の熱硬化性樹脂等のガラス転移は非常に弱いので従来の DSC では検出が困難。

◆ 十分な分解能が得られるか? ◆

通常分解能を上げるために少量サンプルを低速昇温で測定するが、この場合感度が非常に低くなる。従来の DSC では感度と分解能は両立しない。

◆ 比熱をもっと簡単に測れるか? ◆

比熱や熱伝導率を測定する場合、従来の DSC では数回の測定や熱伝導測定用に改造しなければならない。温度変調 DSC は非常に簡単に比熱や熱伝導率を測定できる。

スタンダード DSC の限界まとめ

1. ガラス転移とそれに伴うエンタルピー緩和ピークの分離ができない。
 - ・エンタルピー緩和のピークが大きいほど見かけ上のガラス転移開始温度は本来より低温側に出るので正しいガラス転移温度ではない。
2. 融解過程に起こる再結晶化ピークを検出出来ない。
3. ブレンドポリマーの場合物質 A の結晶化ピークと物質 B のガラス転移が同温度領域にある時その分離は出来ない。
4. 熱硬化性樹脂の硬化過程で起こるガラス転移の分離が出来ない。
5. 感度と分解向上の両立は出来ない。

昇温速度	感度	分解能	サンプル量	感度	分解能
→	→	→	→	→	→
→	→	→	→	→	→

測定原理

熱流束型 DSC セルの断面図を図 1 に示す。サンプルチャンバーの底部には非常に薄いコンスタンタンディスクが使われ、熱容量が大きくて熱伝導度の良い銀のブロックからこのディスクを通してサンプルとリファレンス部に熱が均一に伝えられる。このコンスタンタンディスクはサンプルとリファレンスの温度差を測定するための熱電対の一電極としての役割もある。サンプルとリファレンスはコンスタンタンディスクのやや高くなったプラットフォーム部に置かれる。熱はディスク、サンプルパンを通してサンプルとリファレンスに伝えられる。サンプルとリファレンス間で変化する熱流束の差はコンスタンタンディスクとプラットフォームの下部をカバーしているクロメルウエハーの接合で作られるコンスタンタン-クロメル熱電対で測定される。このクロメル/コンスタンタン/クロメルで構成される熱電対の電圧変化がヒートフローとして表される。又、クロメルとアルメルワイヤがクロメルウエハーの下部に接続されており、この部分がクロメル-アルメル熱電対としてサンプルの温度を直接検出する働きをする。ヒートフローはオームの法則を使って表される。

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{\Delta T}{RD}$$

温度変調 DSC(TMDSC)は、この熱流束型 DSC を使用しているが、直線的な昇温ではなくヒーティングとクーリング又はサインカーブヒーティングを短時間で繰り返しながら昇温していく測定法である。図 2 に示すような昇温の仕方

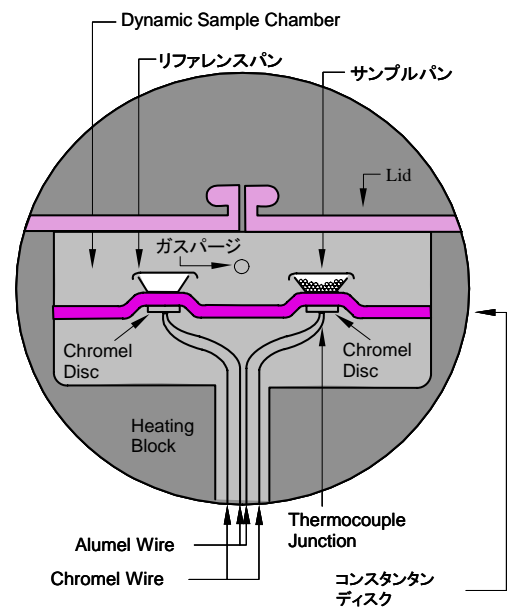


図 1 熱流束型 DSC セル断面図

で、これをモジュレーションという。この結果、三つの要素が生じてくる。それは、ヒーティング、モジュレーション周期、そしてモジュレーション振幅である。これらの要素が TMDSC データをもたらす。転移には昇温速度依存性と温度依存性の二つがあるが、前者は温度変調速度も追従でき(インフェーズ)、後者は追従出来なくなる(アウトオブフェーズ)。このインフェーズをリバーシング、アウトオブフェーズをノンリバーシングという。

リバーシングコンポーネントは温度を下げても元の性質に戻るが、ノンリバーシングコンポーネントは元に戻らない。これらの現象をフーリエ変換機能を用いて分離することを可能にする測定方法が温度変調 DSC (TMDSC) である。

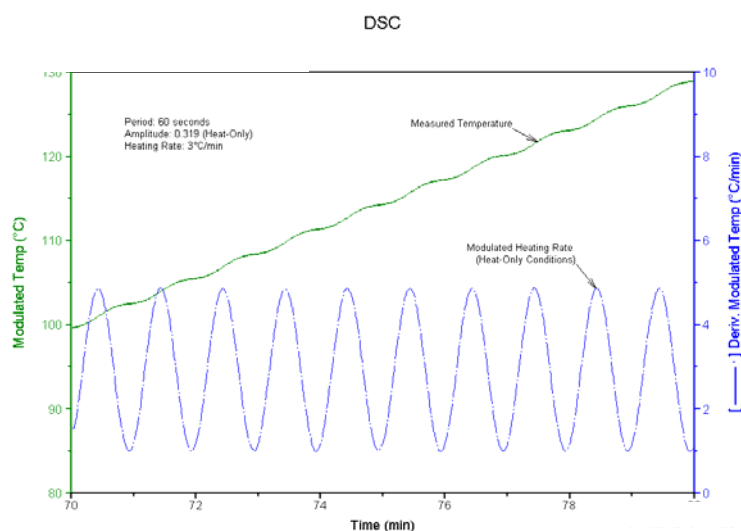
<三つの要素の範囲>

- 平均昇温速度 : 0~100°C/min
- モジュレーション周期 : 10~100 秒
- モジュレーション振幅 : ±0.01~10°C

注意: 上記の範囲の全ての条件で精度の高い TMDSC 測定が出来るとは限りません。適正条件の別表を参考にしてください。

図 2 の場合、平均昇温速度は 1°C/min で、モジュレーション周期は 30 秒そしてモジュレーション振幅は ±1°C である。この条件を行うと、実線で示されたサイン波状の昇温過程になる。この昇温過程の微分を取ると一点鎖線で示されたカーブになる。このカーブからサイン波状の昇温過程で瞬間最大昇温速度は 13.44°C/min で、最小昇温速度(この場合は降温速度になる)-11.54°C/min であることが解る。

図 2



DSC 及び TMDSC のヒートフローは[1]式で表される。

$$\frac{dQ}{dt} = C_p \beta + f(T, t) \quad [1]$$

$$\frac{dQ}{dt} = \text{トータルヒートフロー}$$

C_p = 比熱

β = 昇温速度

$f(T, t)$ = 温度、時間依存性のキネティックプロセスから生じるヒートフロー

TMDSC には二つの昇温過程が含まれている。一つはトータルヒートフローを測定するための平均昇温速度、他は昇温速度の違いに応答するヒートフローから得られる比熱を測定するためのサイン波昇温法である。

※ この本の中で表現している比熱成分 ($C_p \beta$) とリバーシングヒートフロー及びキネティック成分 ($f(T,t)$) とノンリバーシングヒートフローは同じ意味を持っている。

TMDSC で得られる全てのヒートフローは時間、温度変調ヒートフロー、温度変調ヒーティングレート(温度変調温度の微分)の三つのシグナルから計算される。図 3 に TMDSC によるアモルファス PET の生データを示す。

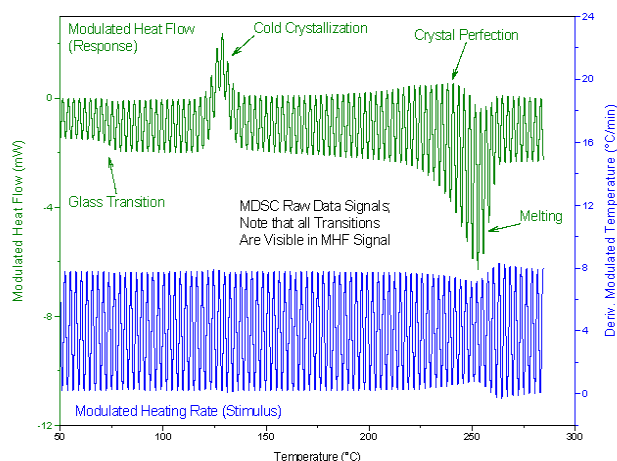


図 3

比熱

比熱は温度変調ヒートフローを温度変調ヒーティングレートで割る計算で得られる。この計算方法は従来の DSC でも使われている。従来の DSC では、空パン測定とサンプル測定を同一条件下で行いその差から比熱を計算する。その式を[2]に表す。

$$C_p = \frac{(\text{サンプルヒートフロー}) - (\text{ブランクヒートフロー})}{\text{ヒーティングレート}} \times K_{cp} \quad [2]$$

K_{cp} : キャリブレーション係数

比熱計算には次の方法もある。同じサンプルを異なった昇温速度で測定しそのヒートフロー差から計算出来る。その式を[3]に表す。

$$C_p = \frac{(\text{ヒーティングレート2のヒートフロー}) - (\text{ヒーティングレート1のヒートフロー})}{\text{ヒーティングレート2} - \text{ヒーティングレート1}} \times K_{cp} \quad [3]$$

DSC

図 4 に従来の DSC で測定した空パン(ブランク)と 3°C/min 昇温でのサファイアそして 6°C/min 昇温でのサファイアのデータを示す。

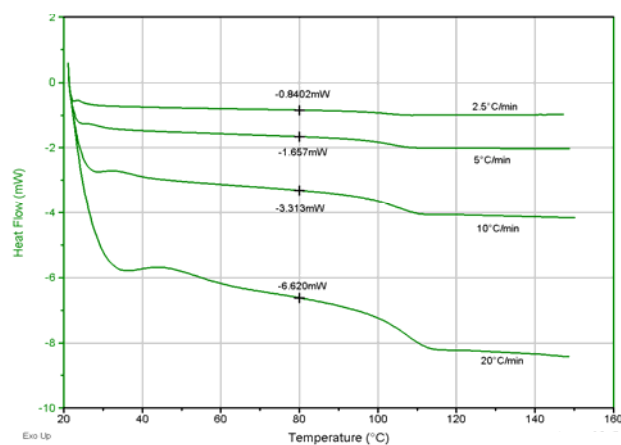


図 4

TMDSC でのヒーティングレートはモジュレーションサイクル中に絶えず変化している。図 5 にそれを示す。温度変調

ヒーティングレートは一定の周期で変化している。それに対して温度変調ヒートフローもヒーティングレート変化に伴い変化している。このデータから、ヒーティングレートが 2°C/min の時ヒートフローは-0.4mW であり、ヒーティングレートが 0°C/min のときヒートフローは-0.6495mW である。

図 4 と比較してみると従来の DSC でヒーティングレートが 6°C/min の時ヒートフローは-1.169mW で、ヒーティングレートが 3°C/min の時ヒートフローは-0.6158mW である。これで従来の DSC と TMDSC での昇温速度とヒートフローの関係が一致することが解る。

※ TMDSC では比熱計算はヒーティングレート振幅とヒートフローのモジュレーションの振幅からフーリエ変換を用いて行われる。その式は[4]で表される。

$$C_p = K_{cp}(Q_{amp}/T_{amp})(\text{Modulation period}/2\pi) \quad [4]$$

C_p : 比熱

K_{cp} : 比熱キャリブレーション係数

Q_{amp} : ヒートフロー振幅

T_{amp} : ヒーティング振幅

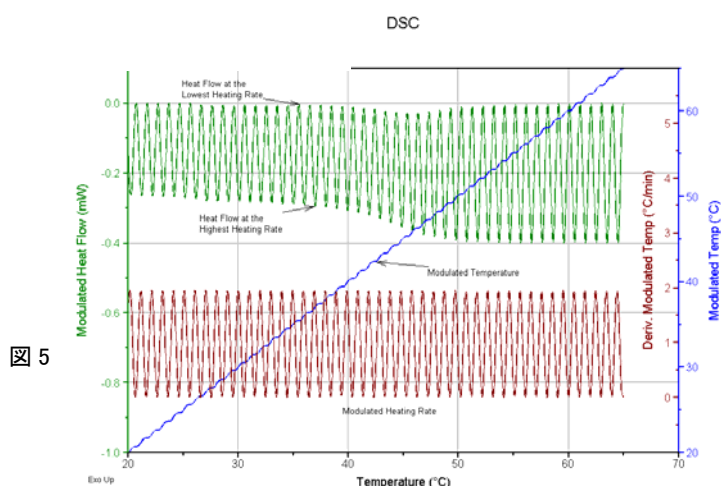


図 5

リバーシングヒートフロー

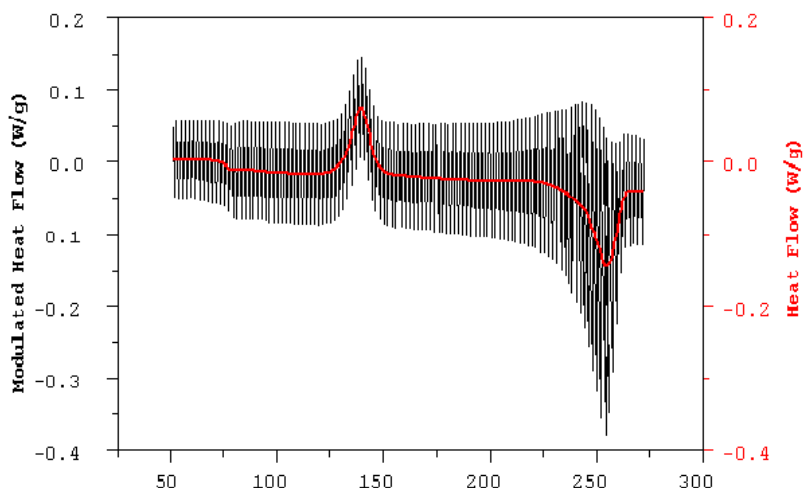
トータルヒートフローの比熱成分。

$$\text{リバーシングヒートフロー} = (-C_p) \times \text{平均昇温速度} \quad [5]$$

トータルヒートフロー

TMDSC のトータルヒートフローは図 6 に示すように温度変調ヒートフローの平均値として表される。これは従来の DSC で得られるヒートフローと同じデータになる。

図 6



ノンリバーシングヒートフロー

トータルヒートフローのキネティクス成分。

$$\text{ノンリバーシングヒートフロー} = (\text{トータルヒートフロー}) - (\text{リバーシングヒートフロー}) \quad [6]$$

アプリケーション 1

◆ **ブレンドポリマーの分析**

PET/ABS のブレンドポリマーを従来の DSC で測定した結果を図 7 に示す。1 回目の測定でガラス転移、結晶化そして融解が検出されている。そのサンプルを溶融状態から 10°C/min で冷却した後もう一度測定すると 111°C にガラス転移そして 249°C に融解ピークが検出されている。1 回目のデータは PET のガラス転移が 67°C、結晶化が 120°C そして融解が 235°C に出ている。しかし ABS のガラス転移は PET の結晶化ピークと同じ温度領域で起こるため ABS のガラス転移は隠れてしまっ検出出来ない。2 回目の測定で 111°C のガラス転移が確認されている。同じサンプルの TMDSC データを図 8 に示す。

トータルヒートフローは従来の DSC データと同じカーブだが、リバーシングヒートフローに 67°C で PET そして 104°C で ABS のガラス転移が検出されている。又ノンリバーシヒートフローには PET の結晶化だけが検出されている。

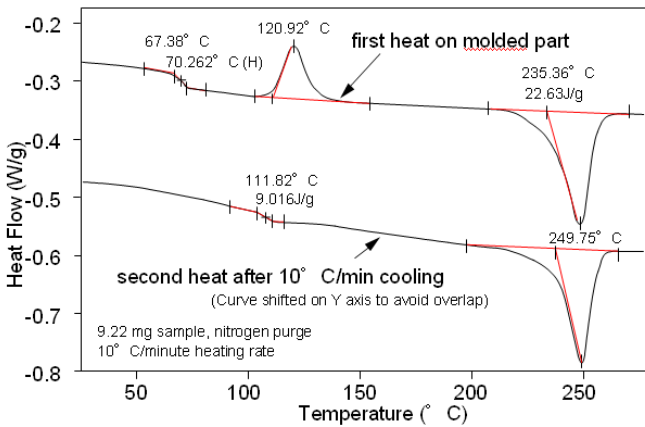


図 7

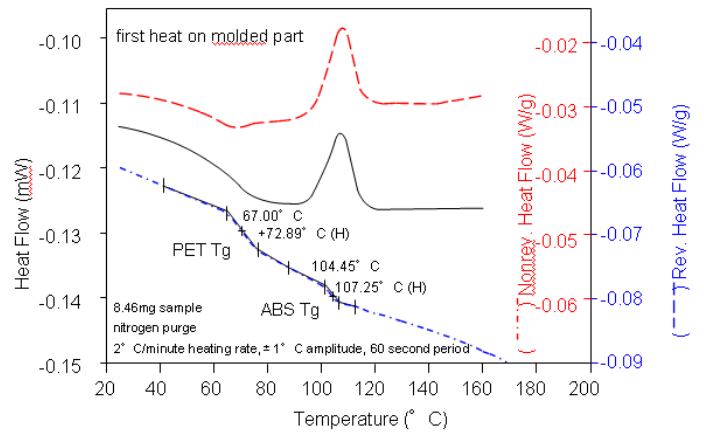
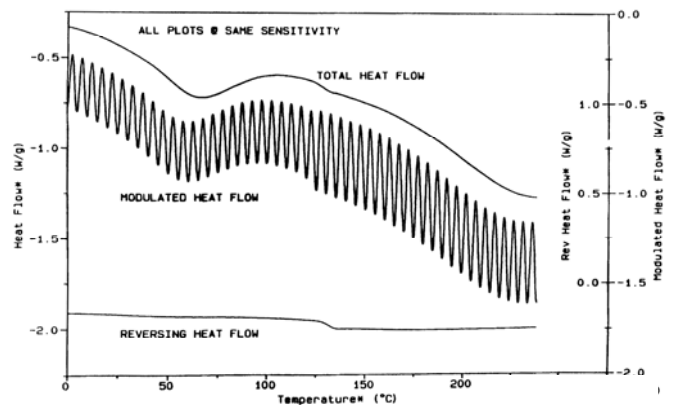


図 8

◆ **高感度測定**

図 9 に水分を含んだポリマーのデータを示す。トータルヒートフローは水分の蒸発等の影響でベースラインが安定せず微弱な転移を検出できない。それに対してリバーシングヒートフローではベースラインが安定して 127°C にはっきりとガラス転移が検出されている。

図 9



◆ **高分解能測定**

従来の DSC では感度と分解能の両立は出来ない。速い昇温は感度の向上になるが、分解能の低下になる。又、遅い昇温は分解能の向上になるが、感度の低下になる。TMDSC はそれを両立出来る。それは平均昇温速度を遅くして分解能を向上させ、そして瞬間モジュレーション温度で感度を低下させない。

◆ 精度の高い比熱測定

図 10 に熱硬化性樹脂の硬化反応中の比熱変化を測定した例を示す。実線は DSC のトータルヒートフローで硬化による発熱ピークである。一点鎖線はその時の比熱変化カーブである。比熱カーブと DSC カーブを比べると DSC の発熱反応がピークトップを過ぎるまで比熱は余り変化しないことが解る。そして発熱ピークの後半に来て比熱が大きく変化して発熱反応が終了したあたりで比熱の大きな変化も収まっている。

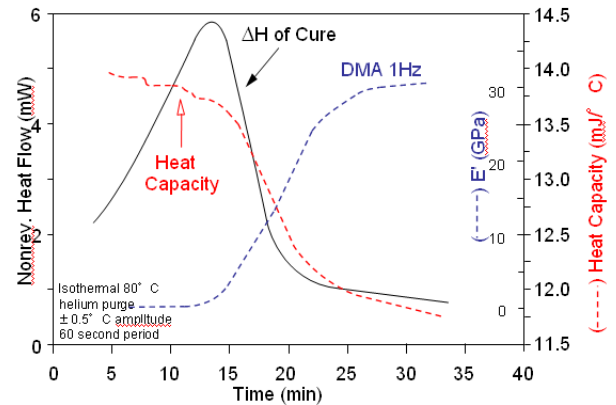


図 10

これは DSC の発熱反応の大半は樹脂のポリマリーゼー

ションの時に起こり、クロスリンクの時は発熱反応は起こっていないことを示している。その裏付けとして点線カーブで示された DMA データを見るとやはりクロスリンクが始まった所から弾性率が上がっていき、クロスリンクが終了すると弾性率も上がったままで一定になっている。

◆ 熱伝導測定

金属サンプルで 10~400W/°C、ポリマーやガラス、セラミック等では 0.1~2W/°Cの範囲の熱伝導率を有している。TMDSC は 0.1~1.5W/°Cの範囲で測定可能となる。

物質	TMDSC 結果 W/°C	文献値 W/°C	文献との差 %
ポリスチレン	0.14	0.14	0
ポリテトラフロロエチレン	0.34	0.33	3
ソーダライムガラス	0.73	0.71	3
パイレックス 7740	1.09	1.10	1

キャリブレーション

◆ ベースラインキャリブレーション

従来の DSC と同じ方法

◆ 温度キャリブレーション

インジウム標準サンプルを使用し従来の DSC と同じ方法

◆ ヒートフローキャリブレーション

インジウム標準サンプルを使用し従来の DSC と同じ方法

◆ 比熱キャリブレーション

25mg のサファイアを使用しサンプル測定と同じ条件で行う。(モジュレーション周期は長い方が良い。例えば 100 秒)

良い結果を得るために

<適正条件>

- ◇サンプルがサンプルパンの底に出来るだけ密着させて熱伝導を良くする。(薄いフィルム状のものが最適)
- ◇測定前と測定後でサンプルの重量が変わるサンプルは適さない。
- ◇有機物で 5~15mg、無機物で 20~50mg のサンプル量を選ぶ。
- ◇標準のサンプルパンを使用する。液体はハーメチックパン。
- ◇サンプルパンをプレスした後でサンプルパンの底をチェックしてフラットになっているかを確認する。凹凸がある場合はファイナサンドペーパーで出来るだけフラットにする。
- ◇サンプル側のパンとリファレンス側のパンの重量を出来るだけ合わせる。
- ◇モジュレーション周期を 40~100 秒の間で設定する。60 秒が一般的でサンプル量が多い場合周期を長くする。
- ◇平均昇温速度を 1~5°C/min の間で設定する。最大昇温速度は 5°C/min が良い。一つの転移の間に 4 周期以上モジュレーションすることが必要。

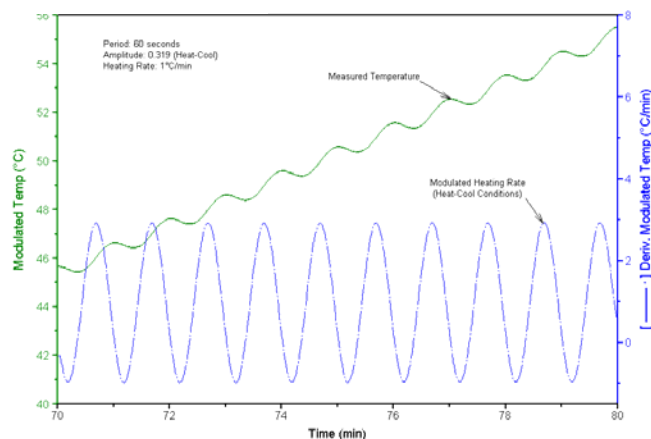
- ◇モジュレーション振幅は 0.2~2°Cの間が一般的。

大きな振幅(±1.5~3°C)は弱い転移を検出したい時。

小さな振幅は数度幅のシャープな転移を測定する時。

モジュレーション振幅データを図 11 に示す。

図 11
DSC



- ◇データストレージサンプリングポイントは 1 秒/データが良い。サンプリングポイントは 0.2~1000 秒/データの間に設定出来るが TMDSC の場合は 0.2~1 秒/データが良い。

- ◇温度変調ヒートフローの形に歪みが無いような条件を設定する。

- ◇ガラス転移測定のための一般的条件
 - a) 5-30mg のサンプルサイズ
 - b) サンプルとリファレンスのアルミパンの重量差を ±0.1mg にする。
 - c) 5°C/min の平均昇温速度。転移間で 4 サイクル無い場合は速度を遅くする。
 - d) 振幅は ±1°C。非常に弱い転移の時は ±3°C。
 - e) 周期 60 秒

- ◇ポリマー融解測定のための一般的条件
 - a) 5-15mg のサンプルサイズ
 - b) サンプルとリファレンスのアルミパンの重量差を ±0.1mg にする。

c) 5°C/min 平均昇温速度

d) 40-60 秒の周期

- e) 振幅は図 12 のガイダンスを参考にする。この表で設定される条件は最少モジュレーションヒーティングレ

図 12

	Period (sec)						
	40	50	60	70	80	90	100
0.1	0.011	0.013	0.016	0.019	0.021	0.024	0.027
0.2	0.021	0.027	0.032	0.037	0.042	0.048	0.053
0.5	0.053	0.066	0.080	0.093	0.106	0.119	0.133
1.0	0.106	0.133	0.159	0.186	0.212	0.239	0.265
2.0	0.212	0.265	0.318	0.371	0.424	0.477	0.531
5.0	0.531	0.663	0.796	0.928	1.061	1.194	1.326

ートが 0°C/min になる。図 13 に PET データを示す。温度変調ヒートフローの 最上部がヒーティングレート 0°C/min である。ヒーティングレート 0°C/min の時のヒートフローとは、前述の式[1]に当てはめると明確である。ヒートフローは $dQ/dt=C_p \beta + f(T,t)$ で表されている。

ここでヒーティングレート 0°C/min の時 β は 0 である。従って $\beta = 0$ の時、 $dQ/dt=f(T,t)$ となる。

ここで検出されているヒートフローはキネティック成分ということになる。これがノンリバーシングヒートフローとして検出されている。

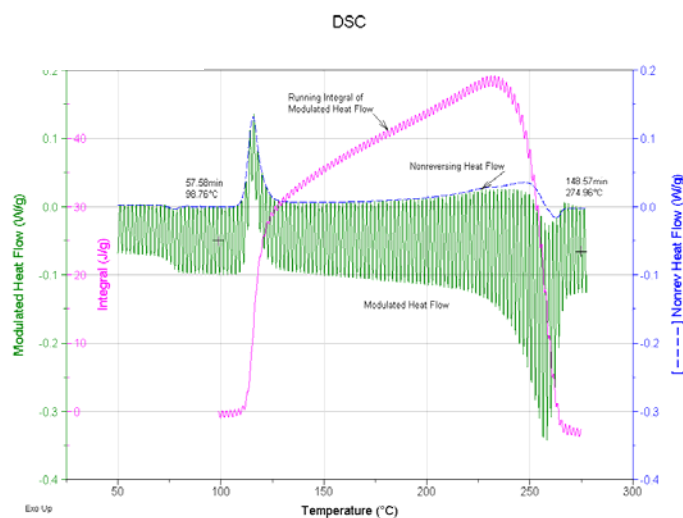


図 13

◇比熱測定のための一般的条件

a)ポリマー :10-15mg のサンプルサイズ

サファイア :15-25mg のサンプルサイズ

金属 :25-50mg のサンプルサイズ

b)サンプルとリファレンスのアルパンの重量差を ±0.1mg にする。

c)平均昇温速度は 0-5°C/min の間で設定。疑アイソサーマル(0°C/min)測定が望ましい。図 14 にポリスチレンの比熱を 1°C/min の昇降温で測定したカーブ(実線)を示す。昇温と降温では比熱が異なっている。これは時間依存ヒステリシス効果で起こることである。疑アイソサーマル測定で正確な比熱(点線)が測定出来る。

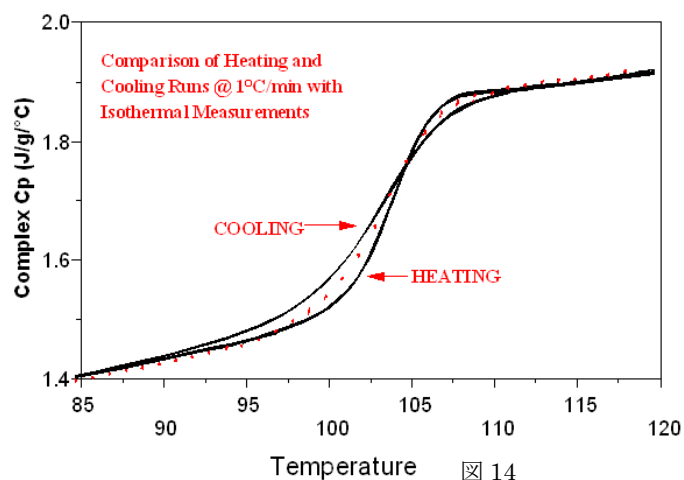


図 14

◇熱伝導測定のための一般的条件 a)10-15mg のサンプルサイズ

b)疑アイソサーマル測定。データを取る前に 10-15 分安定時間を持つ。

c)振幅 ±0.5°C

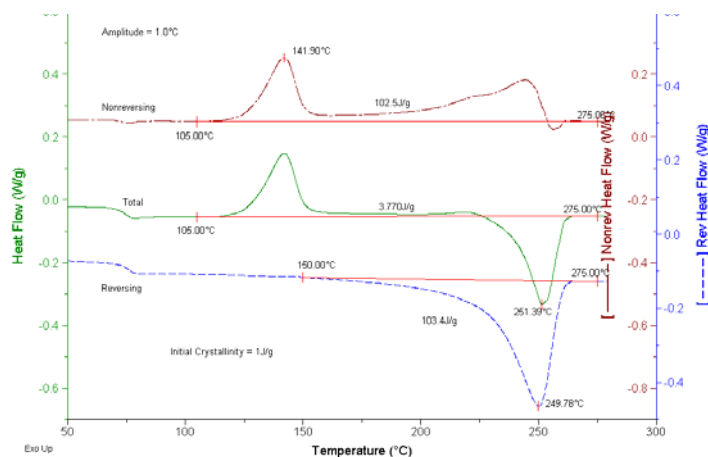
d)周期 80 秒

アプリケーション 2

<アモルファスポリエチレンテレフタレート(PET)の結晶評価>

アルミサンプルパンに封入した PET を 270°C 一定温度下で 5 分間加熱し、十分に融解したと思われる状態から素早く取り出し、液体窒素の中に入れる。この急冷で PET はアモルファス状態になっていると考えられる。このサンプルを温度変調 DSC で測定した例を図 15 に示す。

図 15



測定条件 サンプル量 : 16.95mg
 平均昇温速度: 5°C/min
 温度変調周期: 40 秒
 温度変調振幅: 0.53°C

各ヒートフローの吸熱/発熱ピークエネルギーを下図に示す。ここで吸熱ピークは融解、そして発熱ピークは結晶化に起因することが推定される。トータルヒートフローの場合、融解ピークと結晶化ピークのエネルギーに差がある。100%に近いアモルファスが全て結晶になり、その結晶が全て融解すれば結晶化と融解エネルギーは同じになるはずである。

次にリバーシングヒートフローとノンリバーシングヒートフローの各エネルギーはほぼ一致している。即ちアモルファス PET の真の融解及び結晶化エネルギーは 134J/g であることが分かる。スタンダード DSC の場合、融解過程に起こる結晶化の分離は不可能なため吸熱と発熱が相殺されてしまい真の値を示さない。このように温度変調 DSC を用いて初期結晶化評価が可能になる。

	吸熱	発熱
トータルヒートフロー	50.59J/g	35.10J/g
リバーシングヒートフロー	134.3J/g	—
ノンリバーシングヒートフロー	—	134.6J/g