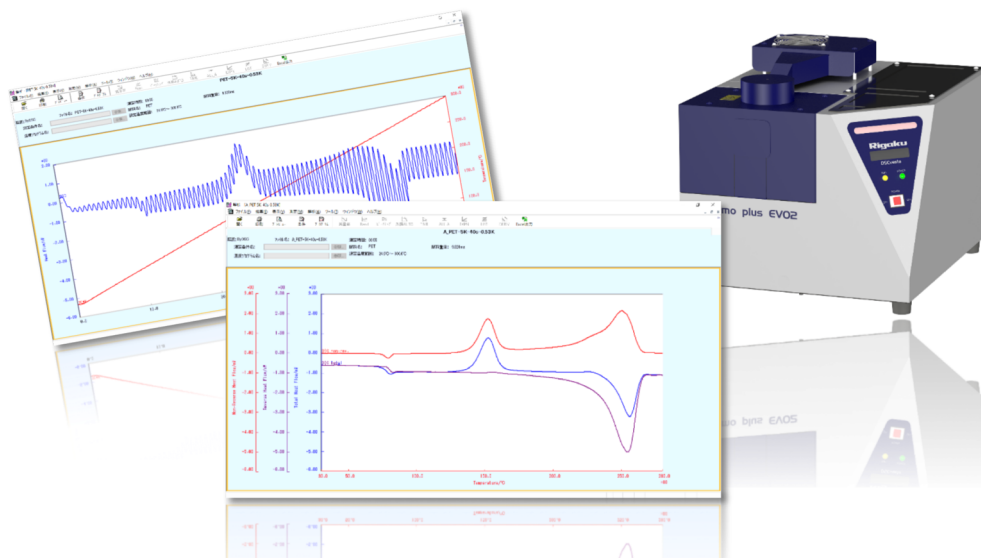


ダイナミックDSCソフトウェア

—温度変調DSC—



1. はじめに

示差走査熱量計（DSC）は試料の温度を一定の速度で温度変化させた時に試料とレファレンスの温度差から試料の熱容量の変化や吸発熱反応を測定する手法で、試料のガラス転移温度、結晶化や融解などの反応温度、反応エネルギー量を調べる際に広く使用されています。この一定の速度での昇降温させる従来のDSC測定に対し、等速昇降温に正弦波やステップ等の温度変調成分を追加して測定する温度変調DSCがあります（図1）。特に、2020年にプラスチックに対する温度変調DSCのISO（ISO-19935-2）が公開されたことで、今後温度変調DSCによる測定が広まっていくと考えられます。

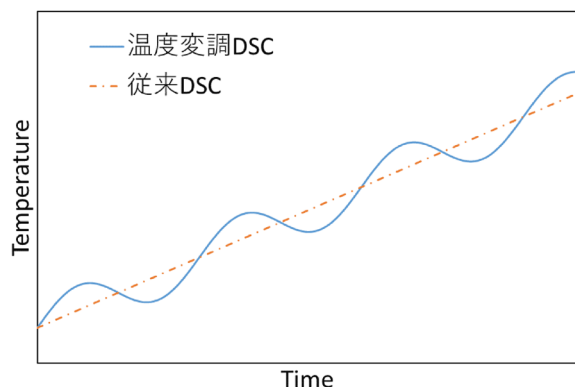


図1. 温度変調DSC（正弦波）と従来DSCの温度曲線の比較。

今回、リガクでは温度変調成分として正弦波を採用した制御アルゴリズム及び解析ソフトウェア「ダイナミックDSC」を開発しました。

2. ダイナミックDSCとは

ダイナミックDSC測定で得られた測定データ（DSC_{basic}）から解析ソフトウェアにて数学的な処理を行うことで、以下の3つの曲線に分けることができます（図2）。まず、1周期における平均値から得られたDSC結果をDSC_{total}といいます。DSC_{total}は等速昇温で測定した際のDSC結果に相当します。次に正弦波に追従する成分から算出したDSC結果をreversing DSC（DSC_{rev.}）といいます。試料の可逆成分は正弦波に追従するため、DSC_{rev.}は試料の可逆成分に関するDSC結果となり、試料の熱容量に関する情報を表し、ガラス転移もDSC_{rev.}に現れます。最後にDSC_{total}からDSC_{rev.}を差し引いたDSC結果をnon-reversing DSC（DSC_{non-rev.}）といいます。DSC_{non-rev.}は正弦波に追従していない成分であり、試料の不可逆成分を表すことになります。脱水や結晶化、エンタルピー緩和などはDSC_{non-rev.}に現れます。

図2の非晶質ポリエチレンテレフタレートのダイナミックDSC解析結果ではDSC_{total}には従来のDSCで見られるような結果が得られており、70℃に吸熱ピークを伴うベースラインのシフト、150℃に発熱ピーク、

250℃に吸熱ピークが見られます。DSC_{rev.}には70℃にガラス転移によるベースラインのシフトのみが、250℃には融解による吸熱ピークが見られます。DSC_{non-rev.}では70℃にエンタルピー緩和による吸熱ピーク、250℃に結晶化による発熱ピーク、200℃には融解と同時に発生している再結晶化による発熱ピークが観察されています。

このように、ダイナミック DSCでは従来のDSCでは分離できなかった、ガラス転移とエンタルピー緩和といった同温度域での重なった反応を分離できるようになります。また、融解中の再結晶化の情報など、新たな知見を得られる可能性があります。

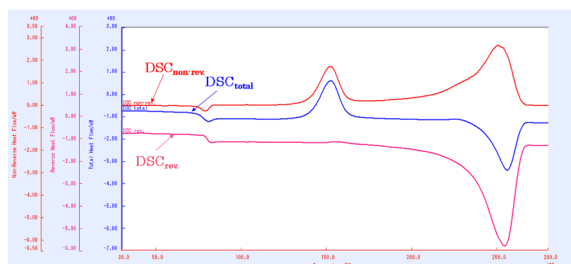


図2. ポリエチレンテレフタレート (PET) のダイナミック DSC解析結果.

3. 主な特長

3.1. 位相補正機能

DSC_{rev.}は、得られたDSC_{basic}および温度レートから一周あたり平均を差し引いたDSCの変調成分と温度変調レートの振幅比に一周あたりの平均の温度レートを乗じて求めています。

この時、DSC変調成分と温度変調レートの間には位相差が生じ、位相差は試料の反応の影響を強く受けるため、DSC_{rev.}を正確に出力するためには位相差を補正する必要があります。ダイナミック DSC解析ソフトウェアではDSC変調成分と温度変調レートの間位相差を現す位相曲線を出力することが可能で、この位相曲線上において反応していない箇所を2か所選択することで簡単に位相差を補正することができます。

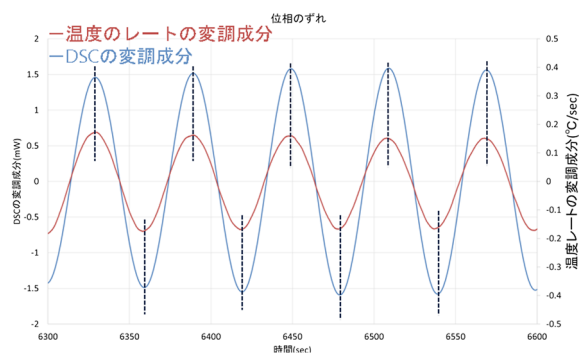


図3. 位相のずれ.

3.2. 簡便な比熱容量測定

従来のDSC測定で試料の比熱容量を得るためには、空パン、基準試料、測定試料の3点を測定する必要がありますが、ダイナミック DSCではサファイアと測定試料の2点を測定することで試料の比熱容量を得ることが可能です。

また、比熱解析作表機能を用いることで、任意の温度や温度間隔で比熱容量値を作表することができ、CSV形式での保存や印刷することも可能です。

3.3. 不可逆DSCのゼロセット

理想状態において試料が相転移や化学反応を起こしていない領域では、DSC_{total}とDSC_{rev.}のベースラインは等しい値となり、DSC_{total}とDSC_{rev.}の差であるDSC_{non-rev.}のベースラインは0 mWになります。しかし、実際には装置誤差や容器誤差によってDSC_{non-rev.}のベースラインは0 mWにはなりません。本ソフトウェアではDSC_{non-rev.}に対し2点を指定してゼロセットを行うことで装置や容器による誤差を補正し、DSC_{total}とDSC_{rev.}を直接比較することが可能となり、反応の考察がしやすくなります。

3.4. 短い周期に対応

リガクの熱容量が小さな炉体と新しく開発した制御アルゴリズムによって、正弦波の形を崩すことなく制御周期5秒（最大は200秒）という短い周期に対応させることができました。これにより、周波数分散解析等がさらに高精度にできるようになります。

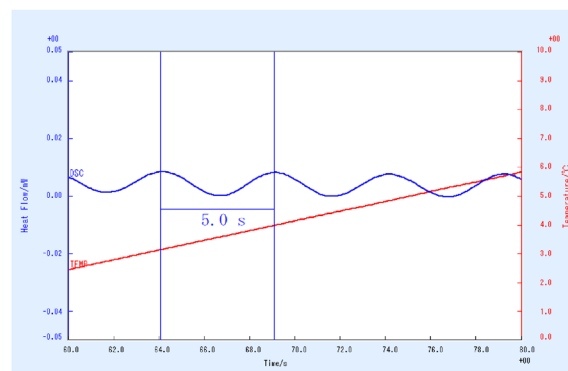


図4. 周期5秒によるダイナミック DSC測定.

3.5. 既設装置への追加が可能

ダイナミック DSCはファームウェアとソフトウェアをアップグレードすることでお使いのThermoplus EVO2 DSCvesta及びDSC8231でも測定可能です。

3.6. 多種類の分離データのプロット

ダイナミック DSC解析では、DSC_{total}、DSC_{rev.}、DSC_{non-rev.}以外にも動的DSC (DSC_{kinetic})、トータル比熱 (Cp_{total})、可逆比熱 (Cp_{rev.})、見かけ比熱 (Cp_{app.}) など多種類のグラフプロットが可能です。また任意に選択可能なため、必要なグラフのみを表示させることができます。

4. アプリケーション

結晶質と非晶質が混在しているテルフェナジンの等速昇温測定結果を図5に示します。

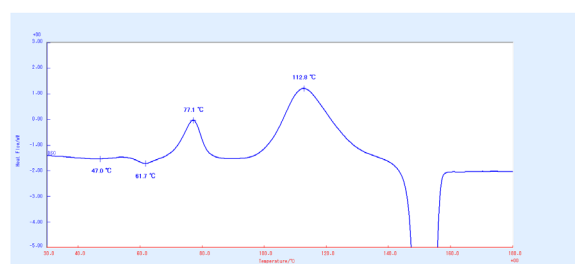


図5. テルフェナジンの等速昇温測定結果.

47°Cと62°Cに吸熱ピーク、77°C、113°Cに発熱ピークがみられます。非晶質が混在しているためガラス転移は存在するはずですが、それらしき変化は確認できません。

このテルフェナジンをダイナミック DSCで測定し、解析、分離を行った結果を図6に示します。

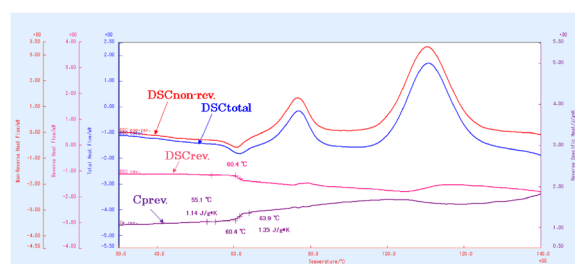


図6. テルフェナジンのダイナミック DSC 解析結果.

測定条件は平均昇温速度 3°C/min, 周期は 36 s, 振幅 0.43°Cで行いました。

可逆成分である DSC_{rev}を確認すると 60°Cにわずかながら吸熱方向へのベースラインのシフトがみられ、

ガラス転移を確認することができます。

また、不可逆成分である DSC_{non-rev}では 60°Cにエンタルピー緩和による吸熱ピーク、70°C、110°Cに結晶化による発熱ピークがみられ、可逆成分であるガラス転移と不可逆成分に分けられていることがわかります。

さらに、試料の比熱容量 (C_{p,rev}) をプロットすることにより、任意の温度での比熱容量を解析することも可能です。

このように、等速昇温結果においてガラス転移が確認できない場合においても、ダイナミック DSCを用いることで比熱容量成分を抽出し、ガラス転移温度やガラス転移の存在を確認すること、試料の比熱容量を算出することが可能です。

5. おわりに

温度変調 DSC であるダイナミック DSC は従来の等速昇降温とは根本的に異なる昇降温を試料に与えて測定するため、得られる情報が異なります。これにより等速昇温では得られない情報が得られ、ダイナミック DSC で測定することで試料の新たな知見が確認できる可能性があります。特に試料の熱容量を分離することで得られるガラス転移に関する事象や試料の比熱容量の計算はポリマーや医薬品業界のみならず非常に重要な試料の情報となると考えられます。

今回開発したダイナミック DSC ソフトウェアはすべての分離データが連動しており、初めての方でも簡単に正しい波形分離、解析が可能となっています。また、DSC_{non-rev}のゼロセット機能といったデータ解釈する上でのわかり易さを補佐する補正機能も搭載されています。アップグレード対象の DSC をお持ちの方にはハードの追加無しにダイナミック DSC 測定を始めることができるため、従来の等速昇温ではないダイナミック DSC 測定を体験していただければと思います。