

Technical Note テクニカルノート No.36/1 31-March-'08

Title: SuperCRCによるデンプンの湿潤熱測定(SuperCRCe)

微量熱量計のメーカーである東京理工のホームページに浸漬熱の意味が下記のように紹介されています。

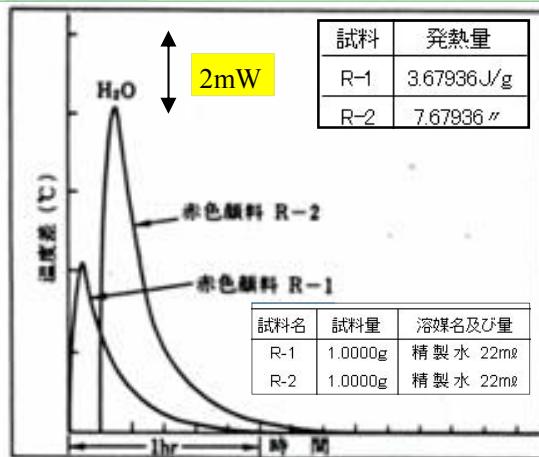
“粉体を液体中に浸漬させた時、粉体の液体への溶解や液体との化学反応が生じない場合でも発熱が観測される。この現象を浸漬熱あるいは湿潤熱と呼び、浸漬熱の大小は固体表面と液体分子との相互作用のエネルギーにほぼ比例する。したがって粉体の液体への分散性・親和性の評価に利用できる。”

一般に市販の湿潤熱測定に使用される微量熱量計は

- ① マイクロカロリー・メータ(微量熱・熱量計)であること。
- ② 溶媒などの液体をサンプル容器に注入できること
- ③ 強力なマグネチック・スターラの攪拌機能を持つこと。
- ④ 攪拌機構、液体注入機構、および検出器を双子型として湿潤熱測定に伴う誤差要因をキャンセルする構造とする。

SuperCRCは湿潤熱測定のために開発設計された熱量計ではありませんが、①～④の必須条件を満たし、湿潤熱測定が得意なマイクロ・カロリーメータです。

ここでSuperCRCは既存の湿潤熱測定用微量熱量計と差別化できる性能特性があることを紹介します。



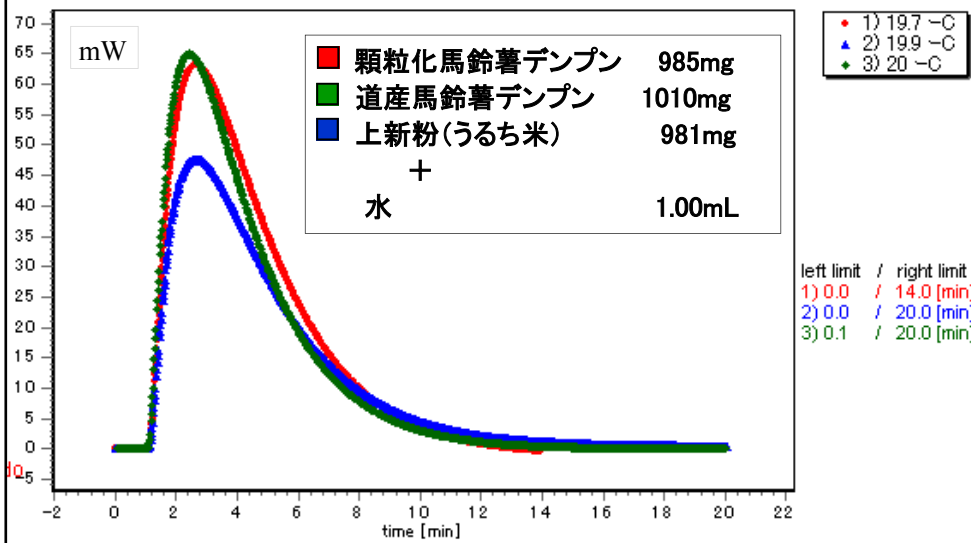
赤色顔料(R-1, R-2)

微量熱量計メーカーの株式会社東京理工のホームページに掲載されている赤色顔料の浸漬熱の測定例(モデルMMC-511SVによる)です。R-2サンプル1gで発熱ピークは8mW程度です。

湿潤熱は固体表面に液体が濡れたとき発生する物理的な熱ですから、実際には非常には数10秒から遅くても数分間で終わる早い反応と推定されます。上記の測定例によれば発熱ピークが終わるまで1時間ほどかかっています。これは実際に湿潤熱の発生速度が遅いのではなく、熱流検出の時定数が非常に大きいため、湿潤熱による発熱ピークに“時間遅れ”があるためです。

一方のSuperCRCはサンプル容器、検出器および攪拌回転子がコンパクトであり、熱流信号の時定数をもともと小さな微量熱量計です。それに加えてSuperCRCには⑤ダイナミック・コレクションという時定数補正機構があります。SuperCRCの生データが時定数補正されることにより、正しい吸・発熱速度に変換されます。

次に示す測定データはSuperCRC eによる片栗粉(馬鈴薯デンプン)の湿潤熱です。



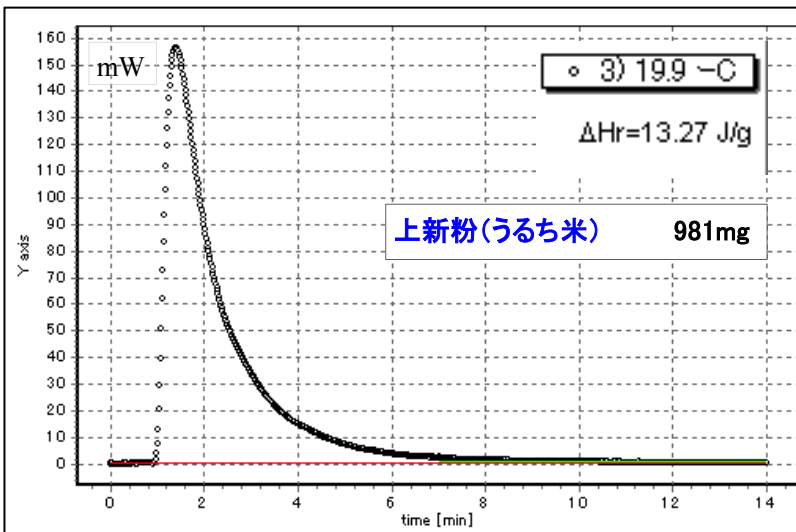
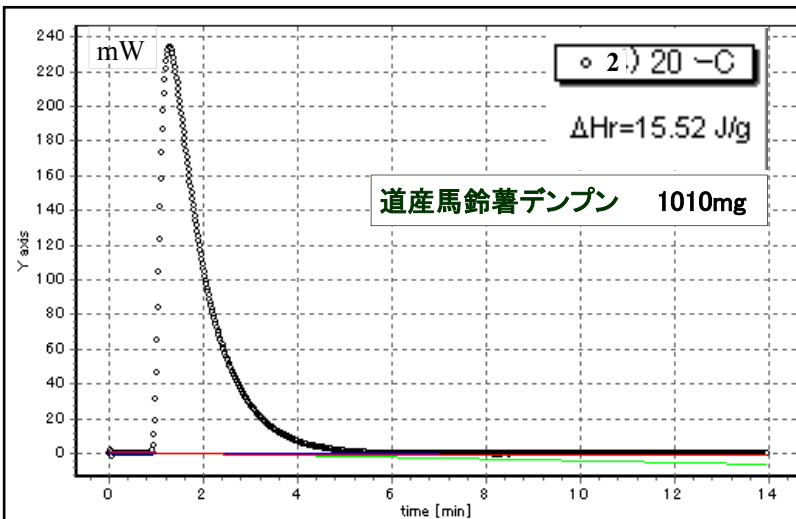
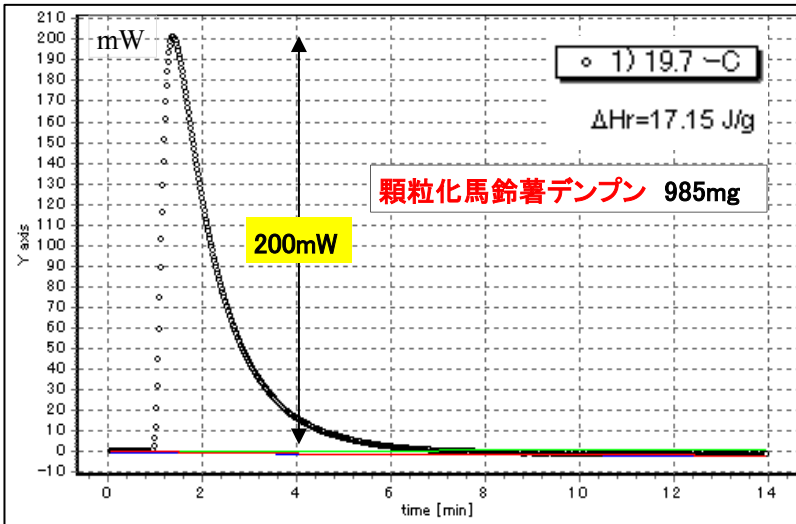
SuperCRCは熱応答が良く湿潤熱の発熱ピークは10分間程度で終了してしまいます。

さらに測定終了後の解析作業で“時定数補正”をすることによりさらに熱応答が改善され、次ページに示すようにピーク幅は4～5分間になり、発熱ピークのプロファイルは正しい発熱速度を示すようになります。

SuperCRCは有機成分分野向けに開発された小型反応熱量計ですが、湿潤熱測定にも多く利用されています。熱量信号の応答感度を向上させるには、サンプル容器をバイアルから熱応答の良い金属容器を使うことにより、さらに改善します。

Technical Note テクニカルノート No.36/2 31-March-'08

Title: SuperCRCによるデンプンの湿潤熱測定 (SuperCRCE)



前ページの生データプロファイルでは顆粒化馬鈴薯デンプンと馬鈴薯デンプンの差は明確ではありません。時定数補正済のデータでは2つの馬鈴薯デンプンには違いがあることが認識できます。

湿潤熱(発熱ピーク積分値)を大きさ順で並べると

- 1) 顆粒化馬鈴薯デンプン 17.2J/g
 - 2) 道産馬鈴薯デンプン 15.5J/g
 - 3) 上新粉うるち米 13.3J/g
- となります。

一方、発熱ピークの大きさで並べると

- 1) 道産馬鈴薯デンプン 236mW
- 2) 顆粒化馬鈴薯デンプン 201mW
- 3) 上新粉うるち米 158mW

顆粒化したデンプンは処理しないデンプンより湿潤熱が10%大きく、発熱速度(Max)は逆に15%小さくなります。処理しないデンプンは発熱ピークが高く、シャープで発熱が早く終了することがわかります。

測定例の顆粒化片栗粉(馬鈴薯デンプン)は商品名を“とろみちゃん”といい、製造元が北海道立工業試験所の協力を得て開発したものです。原料は道産馬鈴薯デンプンを使用しています。

水に溶かさず使える“ふりかけ”タイプは離乳食などに使われる人気商品です。

有機合成の研究者はkinetics反応解析を研究するために反応速度に比例する吸・発熱速度を正確に測定できる反応熱量計を求めており、SuperCRCはこの分野でのヒット作となりました。

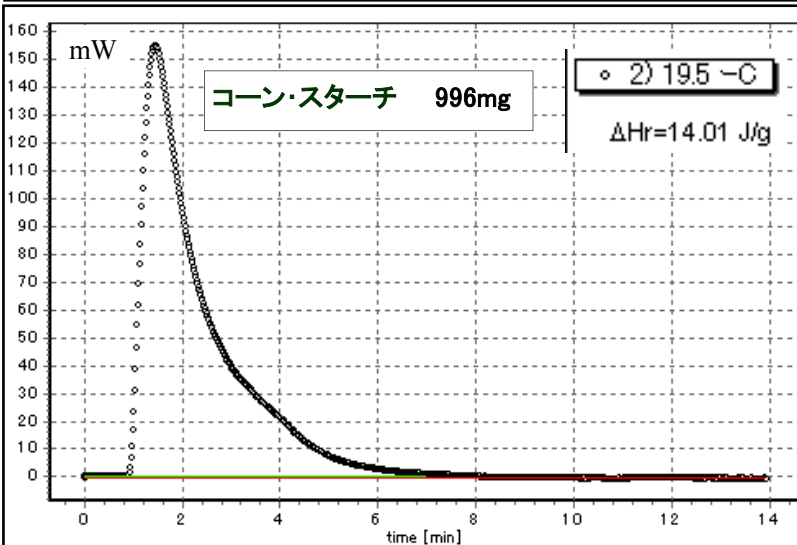
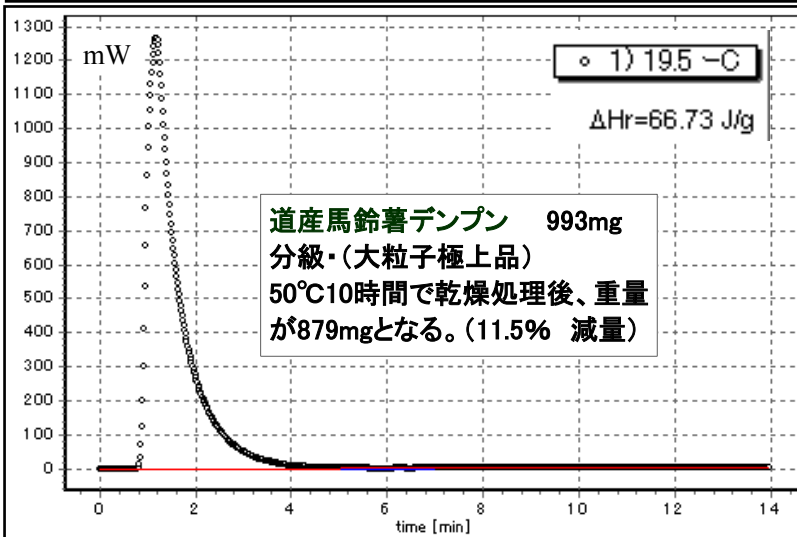
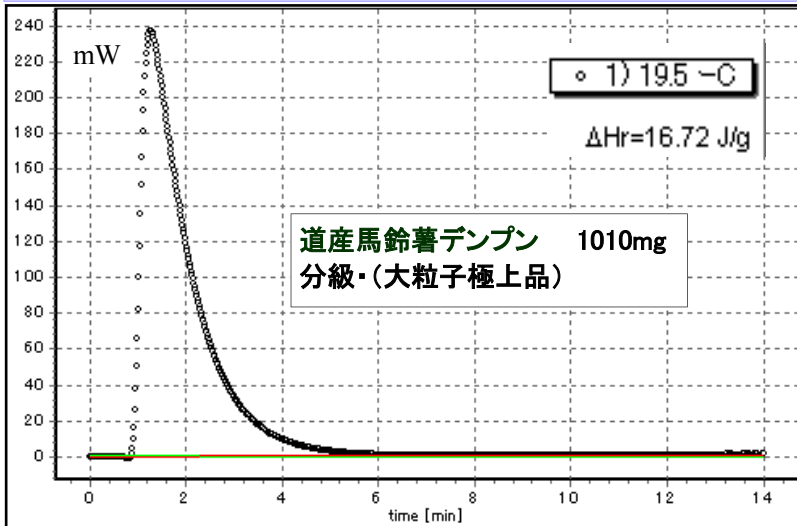
粉体の非表面積と湿潤熱の関係を求めるのであれば発熱ピークの積分値(発熱量)だけで十分でした。

SuperCRCで湿潤熱の正確な発熱速度(ピーク高さ)が測定できれば粉体の液体への分散性・親和性をより詳細に評価できるのではないのでしょうか？

これらの測定データは片栗粉市販品パッケージを開封してすぐに測定したものです。通常、これらの片栗粉には10数%の水分を含んでいます。次ページに極上品片栗粉(大粒子のみをクラス分けしたもの)とそれを50℃で乾燥した時の比較をして見ます。

Technical Note テクニカルノート No.36/3 31-March-'08

Title: SuperCRCによるデンプンの湿潤熱測定 (SuperCRCE)



同じ道産馬鈴薯デンプンでも分級・極上品の大粒子デンプンと分級しないでんぷんを比較して見ると 湿潤熱は

- | | |
|-----------------|---------|
| 1) 顆粒化馬鈴薯デンプン | 17.2J/g |
| 2) 道産極上品馬鈴薯デンプン | 16.5J/g |
| 3) 道産馬鈴薯デンプン | 15.5J/g |

湿潤熱発熱ピークで比較すると

- | | |
|-----------------|-------|
| 1) 道産極上品馬鈴薯デンプン | 240mW |
| 2) 道産馬鈴薯デンプン | 236mW |
| 3) 顆粒化馬鈴薯デンプン | 201mW |

分級極上品と普通品の湿潤熱の差はあまり認められません。

湿潤熱の測定で最も重要なことは測定サンプルの前処理です。

そこで分級・極上品の馬鈴薯デンプンを50°C10時間で乾燥させ、11.5%の水分を減量させました。

乾燥処理した馬鈴薯デンプンの湿潤熱は

- | | |
|----------------|---------|
| 乾燥道産極上品馬鈴薯デンプン | 66.7J/g |
| 道産極上品馬鈴薯デンプン | 16.5J/g |

発熱量は4倍、発熱ピークは240mWから1260mWと5倍になります。

デンプン粒は結晶構造のある物質で、10数%の水分を含みます。このように含有水分量により湿潤熱が大きく変化します。比較測定をする場合は厳密なサンプルの前処理が必要であることがわかります。

最後の測定データはコーンスターチ・デンプンの市販品パッケージを開封してサンプリングし、湿潤熱を測定したものです。どちらかと言えば上新粉(うるち米)の湿潤熱ピーク・プロファイルに似ています。

1グラム弱のサンプルで発熱ピークが1.3Wで1分間でほぼ終わる湿潤熱は、人の手のひらあるいは舌でもはっきりと発熱していることが感じ取れます。