繊維高分子測定法の実験シリーズ

熱測定の実験

島山立子

1. はじめに

示差走査熱料計(DSC)および示差熱量計(DTA)は、取り扱いが簡単で特別な測定技術が必要としない。そのため、固体の相転移現象を測定する便利な測定装置として、研究用だけでなく、応用的な面においても広く普及され使用されている。

特に、近年装置の改良が進み、少量のサンプル量で迅速な測定が可能になってきた。このため逆に、往時において有機化合物の熱測定を行う際注意をはらわれてきた。試料の熱伝導性の問題があまり考慮されなくなり、サンプリングに際して、装置の性能をたよりすぎる面もでてきたと考えられる。

本稿では、固体の相転移現象を測定する場合のサンプリング法を中心に、細かな実験法について例を示しつつ述べる。固体の分解および溶液中での固体の転移については、記述から除外する。

2. 装置の概要

現在市販されている装置は、図1に示した原理図のどれかを採用している。図1の(a)は、古典的なDTAであって、ヒーターで全体を等速で加熱し、試料の転移熱は、熱電対で検知される。(c)はDSCで、試料側と基準側に絶えず同じ熱量が与えられるように設計され、転

図1 熱測定装置の原理の模式図

Experimental Techniques for Thermal Analysis
TATSUKO HATAKEYAMA
Research Institute for Polymers and Textiles
工業技術院 繊維高分子材料研究所(工博)

移の熱量は与えた熱量から評価される。この方法では、ベースラインは一応比熱に対応している。(b)は(a)と(c)の中間型で、市販の装置では、DSCとして取り扱われている^{*1}。

3. 測定法の実際

3.1 試料

3.1.1 試料の種類(サンプルパンの選び方)

市販の装置はいずれも、アルミニウムのパンに試料をつめて、測定の際加熱炉(図1参照)が汚れないような配慮がされている。サンプルパンには固体間の開放された形のものと、液体用の密閉形のものがある。従ってこの種のサンプルパンにつめることができるものは、どのような種類の試料でも、測定の対象とすることができる。但し、固体用の密閉されないパンを用いるときは、試料を完全に乾燥しておくことが必要である。吸着された水分などが脱着すると、広い温度範囲にわたって、脱着熱を測定することになり、本来の転移がこれにかくれて測定できない場合もありうるからである。

また、昇華性の試料、簡単に分解する試料、および液体を含んだ試料など測定するときは、密閉形のサンプルパンを使用する。密閉形のパンに入れないと、加熱時にガスとしてでてくる物質が、測定部のセンサーなどに付着して、ノイズの原因となるだけでなく、装置の故障に直ちに結びつく場合が多い。密閉形で測定するときは、パンの耐圧性を考慮に入れて、最高温度のとり方など慎重に定めることがのぞましい。

3.1.2 試料の形状

試料の形は粉末、フィルム、ブロック、繊維、織物またシートなど、どのような形をしていてもよい。試料の重さは、0.1~数10mgと、非常に少量であるので、むしろ同じ組成の試料をくり返し、採取できるような配慮が必要である。但し、古いタイプのDTAでは約数100mgの試料が粉末状で必要とされるので、このような場合は、繊維などを粉末にする手数があることになる。

^{*1} どのような機能をもった装置を“DSC”と定義するか、現時点では明確に定まっていない。

3.1.3 試料のつめ方

試料のつめ方は、この測定法で最も注意をしなければならない点である。どのような形をした試料であれ、試料がパンの底にピタリとつくような工夫をしないと、転移温度や転移ピークの形が変わってしまつて、再現性のあるよいデータを得ることができない。

粉末状の試料の場合、底に均等になるようにし、ふたが浮き上がらないようにすること、フィルムはパンチなど使って同じ大きさに打ちぬき(試料重量、測定感度との関係で単純に論じられないが)できれば重ねない方がよい。ブロック状の試料は、特に加熱炉に近い方が先に変化して、後から他の部分が変わるといった状態にならないように、粉末にするとか、少量の試料をできるだけ平らに削り出すとよい。繊維状の場合は、重なりあってかさ高にならないように、粉末にするとか、サンプルパンのふたの両側を切りおとし、糸まきにして巻きとり、あらためてバックする¹⁾などの工夫が必要である。粘稠性の試料の場合は、試料重量を厳密に測るのがむずかしいことが多いが、脱湿空气中で液体窒素により試料を凍結すると、とりあつかいやすい²⁾。

試料はサンプルパンにバックしたのち、図2に示したように、平らで固い面にバックをおいて、パンの直径とほぼ同じ金属性の棒などで強く押え座を平らにすると同時に、試料の間の大きな空間を失くすようにするとよい(図2A)。またこのとき、試料が熱によって自由に収縮する場合は、先のとがった金属棒で底までとどかないように蓋に穴をあけ、アルミニウムの切り口を試料につきさすようにすると、かなり有効な押えとすることができる³⁾(図2B)。

融解状態で化学的に安定な化合物で、一度融かしたも

図2 サンプルパンに試料をつめるとき注意

図3 試料のつめ方による融解ピーク温度の変化⁴⁾
(I) ポリオキシメチレンのフィブリル状結晶をバックしただけで測定
(II) 図2(A)のやり方で、よく押し固めて測定
パーキンエルマ社製DSC-II, 試料重量0.2mg, 窒素気流中

のを再測定してもよい場合は、試料の熱伝導がよくなっている第2回目の測定結果の方が、一般にノイズも少なく、過去の熱履歴が消えているため、再現性のよいデータが得られる。しかし、多くの場合は一度融かしてしまうと再現性のない構造を調べることを目的としているので、試料のつめ方を充分注意してもしすぎることはない。

図3に一例としてポリオキシメチレンのフィブリル状結晶を固体間のパンに入れて、バックしただけで融解を測定したときと、パンの上から金属棒でよく押えて測定して得た融解ピーク温度を、昇温速度に対してプロットした例を示す⁴⁾。図中に示されているように、昇温速度のほぼ全域にわたって、試料のつめ方が融解ピーク温度そのものに変化を与えることが分る。

液体を吸着した試料、昇華性の物質は密閉系を使用することが原則であるが、密閉型のパンは試料をつめたあと、押し固めることが困難なため、開放系のパンにつめたときに比べて、かさ高の試料など融解ピークが高温に観測されることがある。密閉型のパンはアルミニウムのふちをシーラーで圧着する方式であるから、試料を入れるときは、ふちをきれいにしておく必要がある。また、水分を吸着した試料を高温まで測定するときは、アルミニウムのパンの表面と水の反応熱が発熱として検知されるから、これを避けるため、あらかじめオートクレーブ中でパンを水と反応させておく必要がある。

3.1.4 試料の重さ

原則として試料の熱伝導のことを考慮に入れると、試料の重さは少ないに越したことはない。しかし、これは装置の感度と、どのような現象を測定したいかという目的の兼ねあいで単純でない。ポリマーの融解など測定するときは、数mgから0.数mgが妥当な範囲であらう。

一例としてポリエチレン(高密度ポリエチレン、ハイゼックス、ミリオン)の粉末を、いろいろの重さに測って測定したとき得られた、融解曲線が立ち上ってベース

図4 試料の重さによる融解ピーク温度の変化⁶⁾
(T_1) 立ち上り温度, (T_2) ピーク温度,
(T_3) 融解終了温度
試料, 高密度ポリエチレン (ハイゼックス,
ミリオン),
パーキンエルマー社製DSC-II, 昇温速度
10°C/min

ラインからはなれる温度(T_1), ピーク温度(T_2), 曲線がベースラインへ戻る温度(T_3)を図4に示した⁶⁾。試料が多いと転移温度領域が広がり, ピーク温度が高温側へ移行することが分る。従って, 構造の変化などを, 融解ピーク温度などから議論する場合, 試料の重さを一定にすることが重要である。

特に, ガラス転移温度などを測定するときは, 数mgから10数mgと, 比較的多くの試料を必要とする。従って, 転移温度の絶対値について, あまり厳密な議論をしても, 設定した条件で得られた値という以外には意味がない場合もある。

3.2 較正

3.2.1 温度

インディウム, スズ, ビスマス, 安息香酸など, 融解温度または固相転移温度などの転移温度がはっきりしている物質を基準に用いて, 温度較正を行う。装置の各部分を調整したあとなどは, 比較的しばしば行う必要がある。試料の測定温度範囲をカバーするような基準物質を選ぶこと, 試料測定と同じ条件(昇温速度など)で, 較正を行うことが重要である。

特に降温測定の場合は, 通常の基準物質では, 過冷却がおこるため較正がむずかしく, 厳密な意味での降温時の温度は信頼性が低い⁶⁾。

また, 後で述べるような定温測定を行うときは, 転移温度の昇温速度依存性を求めて, 速度0に外挿した値を目安とする。一例として図5にインディウムおよびスズの融解温度と昇温速度の関係を示した。

図5 温度較正の一例
I, インディウム, II, スズ
パーキンエルマー社製DSC-II
温度は立ち上り点を採用

3.2.2 熱量

熱量の較正も温度の場合と同じように, 転移熱量の絶対値が既知の基準物質を用いて, 試料を測定したときと同じ測定条件で測定し, 面積法によって較正する。面積を測るとき, プラニメーターなどを使うが, この段階で数パーセントの誤差を含むようになる。また, 実際にはベースラインのとり方などによって, 面積が大きく変わることが多いので, 絶対値の信頼性は, あまり高くない。

較正法の一例として, 同じ重さのインディウムの融解面積と昇温速度の関係を図6に示す。試料と基準物質の測定条件を一致させることが重要であることが分る。

3.3 測定

3.3.1 測定速度

昇温速度はもちろん装置によってことなるが, 通常毎

図6 熱量較正の一例
インディウム 1.516mg (1.031×10^{-2} cal)
パーキンエルマー社製DSC-II, 感度フル
スケール 10mcal/sec, チャートスピード
4mm/°C のときの昇温速度と融解面積
との関係

分0.5℃から80℃位までの範囲で変えることができる。毎分10℃前後の速度が標準的に使用されている場合が多い。しかし、測定速度はあくまで実験目的との関連で決められるべきものである。

昇温中に結晶化が進行したり、また本来二つのピークとして観察される試料が、測定速度のちがいで、はっきり分れにくいなど、その場合によって、種々のちがいがあらわれる。

昇温速度依存性からいろいろのことが議論できる場合が多い。しかし、ここで注意しなければならないのは、昇温速度が速くなるにつれて、試料内部の温度差が大きくなり、有機化合物の熱伝導が低いので、みかけ上の転移温度が高く観測されることである。

市原^{6),7)}は1mmの厚さの低密度ポリエチレンの中にインディウムの薄膜を、サンプルホルダーの面から、いろいろの距離になるようにうめこんで、試料中の温度分

図7 試料内部の温度勾配⁶⁾
低密度ポリエチレン
パーキンエルマー社DSCIB

図8 昇温速度と試料重量の関係⁶⁾
 T_2 : ピーク温度, T_3 : 融解終了温度
試料: 高密度ポリエチレン(ハイゼックス
ミリオン), パーキンエルマー社DSC-II

布を測定した。図7は、ホルダー面からの距離(L)、温度および昇温速度の関係が示してある。昇温速度が速くなるほど、試料内部の温度勾配は急になることが分る。従って試料の量が少ないときは、転移温度の昇温速度依存性が小さく、試料量が多くなると依存性は非常に大きくなる。厚さを0に外挿した値はいずれも同じである。

図8に、分子量が高い高密度ポリエチレン(ハイゼックス, ミリオン)の融解ピーク温度(図中 T_2)および融解終了温度(T_3)の試料重さによる昇温速度依存性のちがいを示す⁶⁾。ピーク温度は試料重量の影響を大きくうけていることを示している。

これらのデータは高分子量や、特殊な分子の高次構造などが昇温速度依存性に直接的に反映するといった議論を単純に行うことが難しいことを示している。分子鎖の伸びきった構造が、折れまがったものにくらべて、その融解ピークに昇温速度依存性が大きいことが注目されているが⁶⁾、逆に昇温速度依存性の大きいことのみをもって、その特殊な構造が存在する証明にはならない。例えば、ポリオキシメチレンの分子鎖の伸びきった針状結晶は、非常に少量の試料で測定すると、昇温速度依存性はほとんどみとめられない⁶⁾。

3.3.2 等温測定および熱処理

DSCは原則として温度を一定に保つことができるから、等温での変化の過程を時間の関数として熱的に追跡してゆくことができる。例えばポリマーをセル中で溶融しておき、あらかじめ定めた結晶化温度へ急冷して、等温に保つと、発熱過程としての結晶化曲線を得ることができる。

ただし、この方法を適用するときは試料が溶融状態で化学的に安定であること、急冷中に転移が始まらないこと、また結晶化の熱量が検知できる程度に大きいこと、あまり結晶化時間が長時間にわたらないことなどの条件が満足されねばならない。

また、装置が定温状態に達するまで時間がかかるので(例えばパーキンエルマー社DSCIBで約10秒)⁶⁾、この間に終わってしまうような急い転移の場合は、測定することができない。

等温結晶化過程は、溶融状態からだけでなく、ガラス状態を出発物質にする場合にも測定できる。図9はX線的には完全に無定形のセルロースを図中に示す温度で等温に保ったときの発熱曲線を時間に対してプロットした⁶⁾。

等温測定と同じ要領で、空気恒温槽や油槽では行いにくい。微妙な熱処理をDSC中で行うことができる。例えば同じ試料をいろいろの結晶化温度で次々と結晶化させると、ことなつたサイズの結晶が生成し、これを昇温

図9 無定形セルロースの等温発熱曲線⁹⁾
パーキンエルマー社DSC-II
試料重量 3mg

すると融解の多重ピークとして観測することができる¹⁰⁾。また同一の試料中にことなつた結晶形が混在するとき、適当な熱処理によって他方を消去して、単一の融解ピークを得るなどができる。実験目的と合せて、等温測定、熱処理など動的測定とくみあわせて測定すると便利である。

3.3.3 低温測定

低温測定においては、液体窒素またはドライアイス・メタノールなどの冷却媒体を用いて、ホルダー全体を冷却したのち、あらためてホルダーを加温して測定する。このとき一番困った問題は、空気中の水分が試料やホルダーに付着して、試料の転移でなく、水の転移を測定することになることである。要はできるだけ空気中の水蒸気をしゃ断するにつきののであるが、実際上はいくつかの工夫が必要である。不活性ガスふんい気を必要としないときは、ガスの出口などピンチロックなどでとめてしまうこと。また低温でガスの流量が大きいと、セルが加熱されて、低温を保ちにくいなど不利の点があるので、測定上不活性ガスが不可欠のときは、試料室の空気をガスでよく置換したのちシールして測定した方が概して良好なデータが得られる。試料を交換するときは、ヒーターを室温よりやや高めに設定し、すばやく交換する。セルに水がつくと、ベースラインの曲り方などで、すぐそれと分かるから、セルを開放して一度全系をあたためたのち、あらためてやり直す方がよい。

3.3.4 測定がうまくゆかない場合

ここでは、装置の調整がよいにもかかわらず、試料の状態が原因となる場合を主として述べる。

◎ベースラインがとりにくい時：まず、セルに分解物が付着しているときは、ベースラインに再現性がなく、温度とともに変化する。

ベースラインが吸熱側にわん曲して調整しにくいとき

は、試料の乾燥状態を疑った方がよい。特に吸湿性の化合物を開放型のパンで測定するときは、40℃付近からわん曲が始まり、80～90℃にピークをもつ非常に幅広い吸熱ピークとなり、一見ベースラインのわん曲とみえやまるからである。

ほぼ同じ重量の一連の試料を測定するとき、一つだけ極端なベースラインの変化があるときは、パンそのものの形状と試料の詰め方を見直した方が無難であろう。

◎ノイズ：まずセルに分解物、昇華した物質などが付着すると、必ずノイズとなりあらわれる。従ってセルの状態のよいとき、感度のよいところで、試料を入れずに測定したデータを備えておき、比較の資料とするとよい。

その他のノイズは、感度を極端にあげたときを除き、試料の形状変化を原因とする場合が多い。例えば試料の熱収縮やブロックの形の変化などである。ノイズであるか転移であるかの判別は再現性でほぼ確かめられるが、延伸物のガラス転移の測定などでは、転移と試料形状の変化が不可分の場合が多く、昇温速度依存性などから、両者を分けている場合もある⁹⁾。

その他不活性ガスの流しすぎなどもノイズの原因となる。

◎その他のトラブル：万一昇華性の物質や分解物がパンよりもれたときは、機種によってもこととなるが、まずサンプルホルダーを分解温度以上で焼き、それでもノイズがでるときは、可能なものについて適当な溶媒で洗うとよい。しかし、これは全体として感度をおとす原因となるので、できればこのような事態にならぬに越したことはない。メーカーと相談して対処するとよい。

装置の状態のよいときのデータをとっておき、測定した物質名などを記録するノートを備え、過去のトラブルを記録してあると、故障の原因はみつつけやすい。

3.4 データの整理

DSC, DTA 曲線やこれから得られたデータを示すときは、用いた機種だけでなく、試料重量、測定速度、測定ふん囲気などを明記することが重要である。熱関係の用語については ICTA^{*2} の定義に従うのがのぞましい¹¹⁾。

DSC, DTA などの動的測定で得られる値は、あくまでも設定した条件下のものであって、普遍的物性値ではない。例えば、融解曲線から得られた値は“融点”の指標となり得るが、融点そのものではない。測定条件のちがうデータの比較は、相当の幅を含むことを考慮して議論されねばならない。

^{*2} International Confederation for Thermal Analysis の略。ここに命名法委員会 (Committee on Nomenclature) がある。

図 10 融解ピークに分解が含まれている例⁴⁾
 (I) ポリオキシメチレン・フィブリル状結晶
 (II) チルチン
 理学電機製
 昇温速度: 10°C/min
 試料重料: mg
 窒素気流中

図 11 図 10 (I) を融解および分解に分離した例⁴⁾
 * DSC測定値, + 分解,
 x 融解, O ベースライン

またDSC, DTA 曲線にピークが一つまたは二つあらわれた場合, これを単純に一次の相転移であるとか, 異った構造をあらわしているとか, 判定することは危険である。図 10 に井口の測定したポリオキシメチレンの例を示す⁴⁾。DSC 曲線では一見ショルダーをもつ単純な融解ピークであるが, 重量分析と同時に測定した結果からは, 分解も同時におこっていることが分った。ベースラインを仮定し, コンピューターによる解析を行って両者を分離した結果を図 11 に示した。

このことは, DSC などのデータの解釈は, 慎重に行

うことが重要なことを示している。

4. おわりに

はじめに述べたように, DSC, DTA などは, 手軽に測定できて, 誰にでもつかえる装置である。よいサンプリングをしさえすれば, よいデータが得られ, 比較的多くの情報をひき出すことができる。

多くの人が使っているので, 無数の“Know how”があると思われるが, 本稿はあくまで筆者および友人たちの個人的体験を中心にしたものとおことわりする次第である。

おわりにあたって御討論下さった次の方々に感謝する。
 織高研: 井口正俊博士, 製科研: 畠山兵衛博士, 都立大工: 伊藤栄子博士, 富士フィルム中研: 池田満氏および東大農: 吉田博久氏。

文 献

○ 一般的総説および解説など

- 1) 上出健二: 熱温度測定と熱分析 (1970 年版), 科学技術社熱分析 (主としてDSC) 法の高分子および繊維物性研究への応用
- 2) 高見沢徹一郎: 熱温度測定と熱分析 (1971 年度), 科学技術社高分子の熱分析
- 3) 金網久明: 熱温度測定と熱分析 (1972 年版), 科学技術社, DSC による高分子融解現象の測定上の問題点
- 4) 金網久明: 熱測定, 2, 11 (1975)
- 5) B. Wunderlich and H. Baur, Heat Capacity of Linear High Polymer, *Adv. Polymer Sci.*, Vol. 7, 151 (1970), (文献が豊富)

○ 本稿引用文献

- 1) 栗田利雄: 私信
- 2) 吉田博久: 私信
- 3) 伊藤栄子: 私信
- 4) 井口正俊: 私信
井口正俊, 村瀬一基: 第 24 回高分子学会年次大会, 東京 (1975)
- 5) 畠山立子: 未発表データ
- 6) 市原祥次: 第 3 回熱測定セミナー, 東京 (1975)
- 7) 市原祥次, 中川英昭, 信田 輝, 黒田敏彦: 第 23 回高分子年次大会要旨, p. 515, 東京 (1974)
- 8) 例えば, E. Hellmuth, B. Wunderlich; *J. Appl. Phys.*, 36, 309 (1965)
- 9) H. Hatakeyama, T. Hatakeyama, J. Nakano, *Proceeding of 8th Conference of Cellulose Chemistry*, p. 45, Syracuse (1975)
- 10) 例えば, 畠山立子, 金網久明: 高分子化学, 26, 680 (1969)
- 11) 熱測定研究会, ニューズレター; 2, 45 (1971), 神戸博太郎: 熱測定, 2, 18 (1975)

(昭和 50 年 5 月 1 日受理)