図-5 可塑剤の分析例

装 置 島津ガスクロマトグラフ GC-1B 形
 カ ラ ム Thermol 3 内径 6 mm 長さ 2.25 m
 温 度 300°C
 キャリアガス He 60 ml/min
 デイテクタ電流 180 mA
 レン ジ 2 mV

← 図-4 天然ゴムの熱分解生成物のガスクロマトグラム

装 置 島津ガスクロマトグラフ GC-2B 形
 カ ラ ム Tricresyl Phosphate 内径 4 mm
 長さ 3 m
 温 度 50°C
 キャリアガス He 65 ml/min
 デイテクタ電流 160 mA
 レン ジ 4 mV

図-6 印刷セロハン包装紙臭気分析

装 置 島津ガスクロマトグラフ GC-2B 形,
 水素炎イオン化デイテクタ HFD-1 形
 カ ラ ム Polyethylene Glycol 6000
 内径 4 mm 長さ 5 m
 温 度 90°C
 キャリアガス N₂ 32 ml/min
 直列高抵抗 1000 MΩ
 レン ジ 0.2 V

示 差 熱 分 析 装 置

Differential Thermal Analysis Apparatus

山 本 明

YAMAMOTO Akira

(島津製作所科学器械工場)

示差熱分析 (Differential Thermal Analysis ; 以下 D. T. A. と略す) はヤ金, 窯業, 無機, 礦物の分野において古くから行なわれていたが, 近年の自動機器の発展にともない自動化された D. T. A. 装置が急速に普及し, 高感度の有機物用としての, 装置も市販され, 種々の応用

例が示されておりこの分析法が改めて認識されてきた。

D. T. A. 法は試料と熱的中性物質 (基準物質ともいう) とを同時に加熱して, 両者の温度差をその時の温度に対比して試料の熱特性を追求するもので, 試料内に生ずる物理的・化学的变化が中性物質の温度に対する発熱また

は吸熱として捕えられる。したがって原理的にきわめて応用範囲を有している。図-1にD.T.A.の原理図を示す。(a)において試料と中性物質の温度差は示差熱電対によって熱起電力差として直接電気量に変換されて、通常は一度直流増幅器により増幅され、レコーダに記録される。温度は直接試料温度を測定せずブロック温度すなわち試料のおかれている周囲温度を測定する。(試料温度を測定することもあるが、この場合定量が困難となる)。示差熱曲線の模型図を(b)に示し、下向きに吸熱、上向きに発熱方向がとってある。ピーク面積を測定することによって転位、融解などの熱量が測定できる。

塗料の研究において熱的な試料の特性の究明にはD.T.A.は非常に有効^{2),3)}で、たとえば熱硬化、熱重合、溶剤、揮発分の蒸発時の温度やその過程および、加熱速度がこれらにあたえる影響から最適塗装条件が求められる。また熱可塑性試料の軟化点や分解温度等耐熱性に対する知見、種々の処理や添加剤による改良の問題、成分分析、ビヒクルの特性検討などD.T.A.の応用範囲は非常に広い。また減圧下あるいは特殊雰囲気中での分析も可能である。

図-1 示差熱分析の原理図

以上のようにD.T.A.は原理が簡単でしかも有効な分析手段であるが、その反面、一般に試料のサンプリングがむずかしく、その条件に関する報告もなされているが^{4),5)}、良好な結果をえるためには試料の特性・分析目的の面からかなりの検討が必要である。試料が固体、粉末状の無機物の場合、そのサンプリングは比較的容易であるが、有機物やラッカー、ペイントなどの粘度の高い

図-2 塗料のD.T.A.の一例

液状試料の場合は特に困難である。筆者らの実験によれば⁴⁾、試料セル(6 ϕ ×18mm ヘソ付白金合金セル)に粘性液状試料のみを充テンすれば、内部に存在する気泡、揮発分溶剤のガス、分解ガスなどのために加熱により試料のほとんどがセル外部に吹きこぼれてしまい分析はできない。このような場合は試料と中性物質(筆者らは有機物に対して熔融石英粉末を用いている)とを均一混合してやるとよい。混合割合は試料の粘性がほとんどなくなる程度、すなわち試料と中性物質を約1:5の比に混合する。このようにした試料のD.T.A.は少量の試料(約60mg)でシャープなピークを示し、加熱速度10°C/minに対しても吹きこぼれの心配はなく安定した結果がえられる。上の条件で分析した塗料のD.T.A.結果の例を図-2に示す。各曲線は比較のため温度に対し重ねて画いたものである。

D.T.A.によれば少量の試料で能率よく諸種の特性を知ることができるが、熱天秤測定による温度(あるいは時間)対重量変化の關係の追跡や、ガスクロマトグラフによる揮発分・溶剤・分解ガスの分析の併用により一層有益な結果がえられるであろう。

文 献

- 1) R.C. Mackenzie, Analyst, 87, 420(1962)
- 2) 山本明, 色材協会誌, 36, No. 3, 133(1963)
- 3) 高岡京, 他, 日本化学会16年会発表, 2021
- 4) H. Morita, 他, Anal. Chem., 27, 336(1955)
- 5) 山本明, 分析化学, 12, 26(1963)