

初心者のための熱分析 (1) DTA, DSC の原理と測定法

中川英昭*, 市原祥次**

1. はじめに

熱分析という手法の中には、示差熱分析(DTA)、示差走査熱量測定(DSC)、熱重量測定(TG)、熱膨張測定熱機械測定(TMA)、熱電氣的測定、熱光学的測定等数多くの手法がある。これらの中で現在最も一般的な手法がDTAおよびDSCである。こういった手法については既に多くの成書や総説¹⁻⁹⁾があるし、装置も進歩しており使いやすくなっているの、いまさら講座でもないように思う。しかし、一方では進歩したのは装置の方であってその分だけ良いデータが得られるようになってはいるが、測定技法の方はそれ程進歩したわけではないという見解もある。

そこで、熱分析の中でも最も普及しているDSCやDTAについて測定技法をまとめて紹介しようというのが本講座の主旨である。ここでは全般的な解説を行い、(2)以下で高分子物質や無機物質等について解説していただく予定になっている。

2. 装置の構成と原理

2.1 DTA(示差熱分析, Differential Thermal Analysis)

DTAは試料と基準物質を同一条件のもとで一定速度で炉中で加熱し、両物質間の温度差 ΔT を示差熱電対で測定し、試料に転移や反応のような熱変化があったとき、この熱変化によって生じた試料の温度変化を ΔT の変化としてとらえ、転移温度や転移挙動などを測定する手法である¹⁰⁾。基準物質としては、測定温度範囲で熱的变化を起さない不活性物質を用いる。最も普通に用いられるのは α -アルミナ(Al_2O_3)である。

定量DTAは転移温度や転移挙動だけでなく転移熱なども測定できるようにする目的でDTAを改良したものである。試料の温度を試料表面(試料の外側)で測定しているのが特徴である。その原理は、試料と外界との熱の授受が感温体のみを通して行われる場合、感温体を通る熱量の変化が求めれば試料内で生じた熱変化が求まるというものである。定量DTAが熱電対を試料内部へ突込んだ形でなく全て表面で温度を測定しているのはこの原理に基づく。実際には試料表面を感温体で覆うことは難しいので、感温体を通る熱流とその他の部分を通る熱流の比例性を仮定することになる。

2.2 DSC(示差走査熱量計, Differential Scanning Calorimeter)

DSCは定量DTAと似ているが、試料と基準の間に生じた温度差を零にするように電氣的に熱を加え、この電

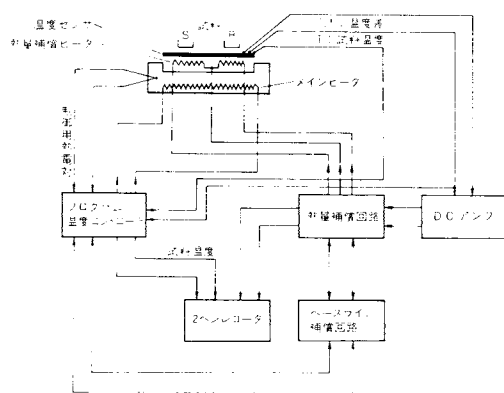
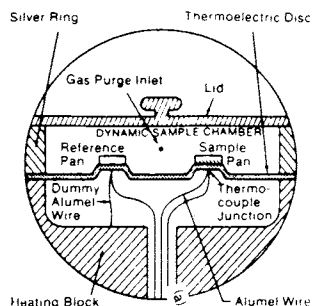


Fig. 1

* 三菱油化(株)樹脂開発研究所: 四日市市東邦町1 丁目510

** 三菱油化(株)樹脂研究所: 四日市市東邦町1 丁目510
Hideaki Nakagawa; Mitsubishi Petrochemical Co.,
Plastics Process Development Laboratory, and
Shoji Ichihara; Mitsubishi Petrochemical Co.,
Plastic Application Laboratory: 1, Tohocho
Yokkaichi Miye 510, Japan

気的に加えた熱を記録していく装置で、表面で温度を測っている点は定量DTAと同じであるが熱補償をしている点が異なる。得られるデータの横軸は共に温度または温度に換算し得る量であるが、縦軸は、定量DTAの場合は試料と基準物質の間の温度差 ΔT 、DSCの場合は単位時間当りに試料と基準(通常、空のサンプルパン)に加えられた熱量の差 dq/dt である。Fig.1に定量DTAおよびDSCのサンプルホルダ付近の構造およびブロックダイアグラムを示す。(a)は定量DTA、(b)はDSCである。サンプルホルダ付近の構造はメーカーにより異なるが、装置の性能を決める最も重要な部分である。

3. 測定前の注意

装置の進歩はこの15年の間に著しいものがあり、例えば当初DSCの測定レンジは 1 mcal s^{-1} であったものが 0.1 mcal s^{-1} までと変っている。ノイズレベルも $0.001 \text{ mcal s}^{-1}$ 以下、ベースラインの安定性も 100°C の間で 0.04 mcal s^{-1} 以下というように改良されている。

しかしながら、DTAやDSCが多くの場合昇・降温させながら測定するのに用いられていることは変わっていない。すなわち、通常のDTAについて以前議論されていた試料の形状や均一性、サンプルのつめ方と、例えば一次転移の場合の転移温度、ピーク形状、分解能、再現性などに関する問題は昔のままといってもよい。試料の均一性の問題はサンプル量が少なくすむようになったためかえて問題が大きくなっているといってもよい。しかし、大きな試料の場所による差を求められるという利点も生じている。また、サンプルホルダの汚れがノイズやベースラインの傾き、ベースラインの直線性等に影響することも、以前のものである。低温で測定する場合、霜がデータに影響するというようなことは、装置の改良だけでなく問題ではない。

また、熱電対に対する歪や酸化などの効果は温度精度などに影響するので時々キャリブレーションをやりなおす必要がある。サンプルによっては、容器と反応したり、容器が触媒となって反応を起すものもある。サンプルから発生したガスがサンプルホルダを汚したり、腐食したりすることもある。

こういった点に十分配慮したとしても、未知の試料について測定する場合、試料量、感度、走査速度等々の問題がある¹¹⁾。

これらの点については試料の性質や測定目的によって工夫すべきものであり、(2)以下に具体的な事柄について書いていただく予定であるので、本稿では主に原理的なことを述べることにする。

4. 測定法

4.1 比熱容量の測定

試料を試料容器に入れ試料の比熱容量 C_x を測定し始める温度にDSC(あるいは定量DTA)をセットし、記録計の針の位置が一定値を示すようになるまで放置する。一定値になったら走査を開始し測定終了温度で走査を止

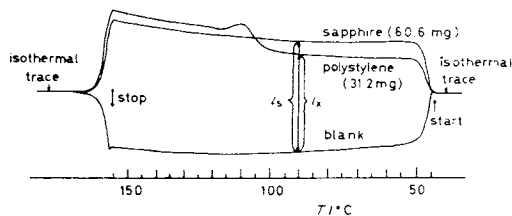


Fig. 2 Example of superposition of DSC curves in order to obtain specific heat capacity. Sample is polystyrene; standard sample, sapphire; heating rate, 16 C min^{-1} .

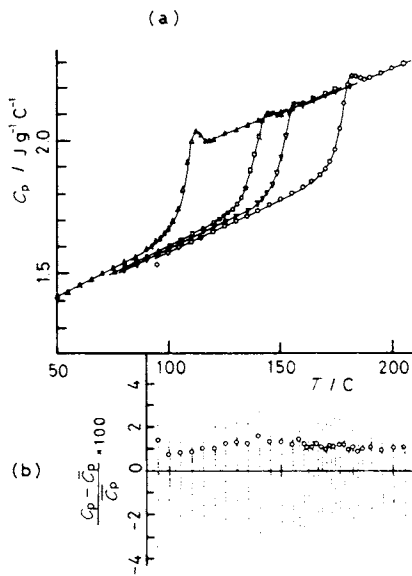


Fig. 3 (a) Specific heat capacities of poly (α -methylstyrene) obtained with DSC. Heating rate is 16 C min^{-1} . Degrees of polymerization are: Δ , 15; \square , 20; ∇ , 30; \circ , 1000. Each points are mean value of 10 times measurements. (b) Deviations from mean values of specific heat capacity of poly (α -methylstyrene), Degree of polymerization, 1000. Temperature scale corresponds to Fig. 6(a). Open circles in the figure are standard deviations.

め、再び針が一定値を示すようになるまで放置する。この操作を試料を入れない空の試料容器で行った場合と比較容量の基準物質(サファイア)についても行う。この時試料容器の重さは夫々等しいものを用いる。得られたサーモグラムの温度目盛がずれないようにして縦軸方向に平行移動し昇温前後の等温状態のサーモグラムが夫々重なり合うようにする(Fig. 2)。ブランクと試料およびブランクと基準試料のサーモグラムの間の縦軸方向の長さを夫々 l_x , l_s , 試料および基準試料の量を m_x , m_s , 比熱容量を C_x , C_s とすると, eq.(1) から C_x を求めること

$$C_x = (l_x/l_s)(m_s/m_x) \cdot C_s \quad (1)$$

ができる¹²⁾。装置の形式によって程度は異なるが、ブランクの場合のDSC曲線が広い温度範囲では直線にならないことに注意する必要がある¹²⁾。Fig. 3にDSCを用いて測定したポリ α -メチルステレンのガラス転移点 T_g 付近の比熱容量のデータとそのバラツキを示す。一度に走査する範囲が広くなるほどバラツキは増加する。

4.2 一次転移の転移点

高純度の金属や低分子量物質の融解曲線はFig. 4のようになる。試料が感温体の側からとけはじめる場合には $t=0$ の点の温度が融点に対応する。ピークは試料の上面がとけ終る温度に対応し、その後転移曲線は指数関数的にベースラインに戻る。低純度のもや高分子物質のようなものはこのようなやり方で転移点を求めることができない。Fig. 5は高密度ポリエチレン(HDPE)の融解のDSC曲線を試料量を変えて測定した結果である。ピークより高温側のベースラインからの高さ y を時間に対し

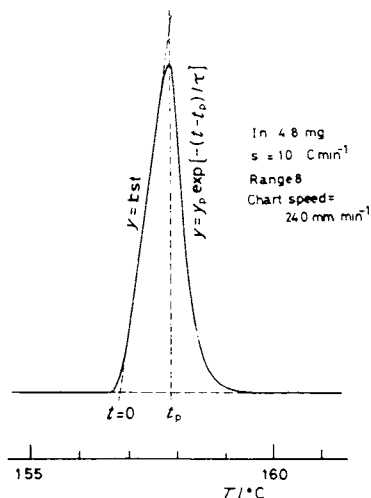


Fig. 4 DSC curve of melting of indium. Sample weight, 4.8mg; heating rate, 10 C min^{-1} ; sensitivity range, 8; chart speed 240 mm min^{-1} .

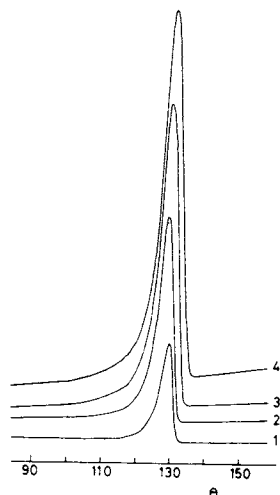


Fig. 5 DSC curves of melting of high density polyethylene and sample weight. Range, 16; heating rate, 10 C min^{-1} . Sample weights; curve 1, 1.98 mg; curve 2, 6.78 mg; curve 3, 11.44 mg; curve 4, 14.67 mg.

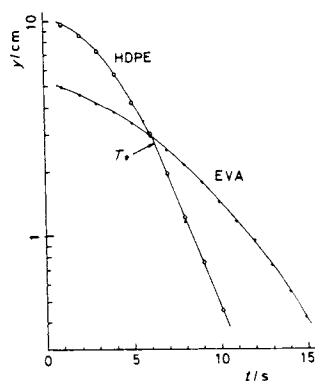


Fig. 6 Distance from extrapolated baseline to higher temperature portion of DSC melting curve than peak. \circ , high density polyethylene; $+$, ethylene-vinyl acetate copolymer.

て対数プロットすると, Fig. 6のようになる。Fig. 6にはHDPEとエチレン・酢酸ビニル共重合体(EVA)の例を示した。HDPEでは直線部分があるが, EVA位にブロードな融解をするものでは直線部分はみられない。直線になりはじめる温度 T_0 は試料上面がとけ終る点であるから, これを試料量 0 に外挿すれば融点が得られる。Fig. 7はピーク温度 T_p , ピーク終了温度 T_t と T_e の試料量依存性で, この例の場合 T_0 を外挿しても T_t を外挿しても融点としてはDSCの温度精度を考えれば同じである。

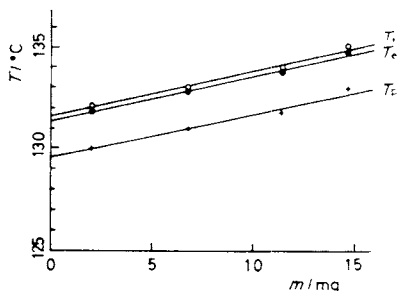


Fig. 7 Sample weight dependence of peak temperature, T_p , beginning of exponential DSC curve, T_e and end point of melting curve, T_f . Data used are shown in Fig. 5.

4.3 ガラス転移

ガラス転移のように比熱容量に階段状の変化 ΔC_p がある場合、 ΔC_p は比熱容量を測定して求めればよい^{13, 14)}。転移点は Fig. 8(a) に示した T_2 を試料厚み 0 に外挿して求める (Fig. 8(b)) のが妥当である¹²⁾。ガラス転移は本性が緩和現象であるので、試料の履歴によって転移挙動が大きく変化する^{14, 16)}。したがって試料の履歴、測定条件、データの処理法等をデータと対応させておくことが望ましい。

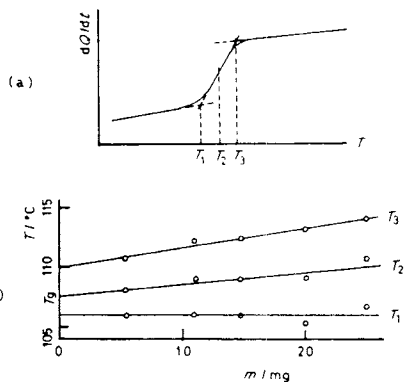


Fig. 8 Sample weight dependence of DSC curves of glass transition of polystyrene.

4.4 転移熱

シャープな転移の場合には、直線的にベースラインを引き、ピーク面積を求めて eq. (2) から転移熱 (ΔH) を求めることができる。

$$\Delta H = (60/mc) \cdot P \cdot A \quad (2)$$

ここで、 c は記録紙の送り速度 (cm min^{-1})、 m は試料量、 A はピーク面積 (cm^2)、 P は縦軸の 1 cm が 1 秒間に何ジュールに相当するかという値で、この P は ΔH 既

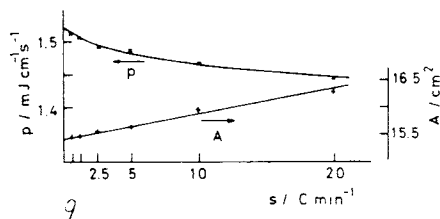


Fig. 9 Heating rate dependence of peak area, A , of DSC curve of melting and sensitivity of DSC, p . Sample is indium, 5.0 mg.

知の物質を用いて求めておく。装置の形式によって程度の差はあるが、 P は昇温速度依存性がある (Fig. 9)。

5. 測定に影響する因子

5.1 一般的注意事項

試料の形状、粒度によって試料内部の熱伝達に大きな差が生じる。したがっていかに試料内部の熱伝導を良くし、試料と容器と試料ホルダを密着させるかという点が再現性と分解能の良いデータを得るための重要なポイントである (Fig. 10~12)。

ポリエチレンの溶融状態でも Fig. 10 に示したような温度分布が存在する。この温度分布は試料の熱伝導率に

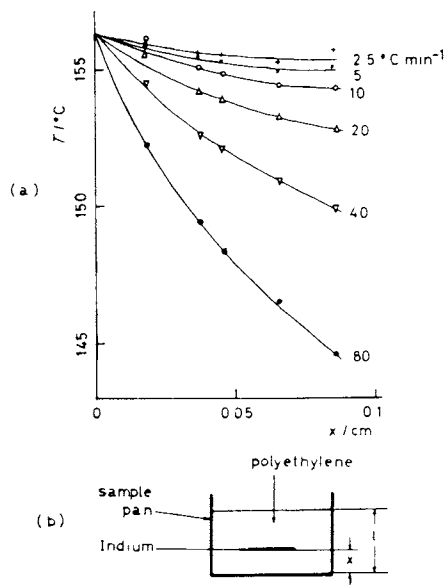


Fig. 10 (a) Temperature distribution in DSC sample (low density polyethylene) and heating rate. +, 2.5 C min^{-1} ; x, 5; O, 10; Δ , 20; ∇ , 40; \bullet , 80. (b) Method to obtain temperature distribution.

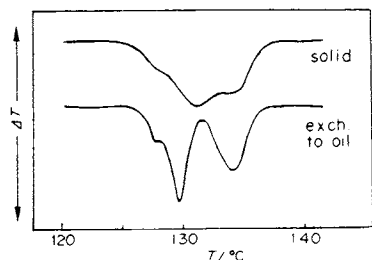


Fig. 11 DTA curves of melting of dried mat (solid) and that dipped in silicone oil (exch. to oil) of polyethylene single crystals.¹⁸⁾ Heating rate, 20 C min⁻¹; sample weight, about 0.1 mg.

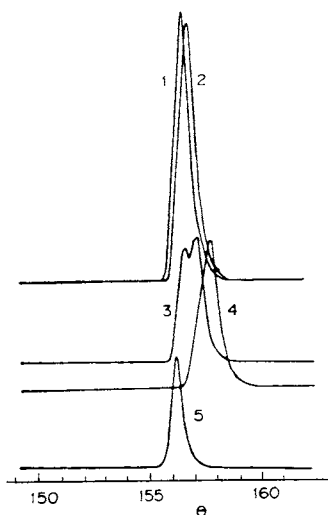


Fig. 12 DSC curves of melting of indium with different packing conditions in sample pans.

よって変る。したがって試料内の熱伝導の大小によってピークの分解能が変る (Fig. 11)。昇温速度を大きくすれば温度分布が大きくなるのでやはり分解能は低下する。また、サンプルパンとサンプルホルダの密着性により高純度のインジウムでさえ、異なる DSC 曲線が得られる (Fig. 12)。

ふん囲気的气体としては試料との反応性を考慮して適切なものを選ばなければならない。また、ガス流量が測定中に変化すると左右の試料ホルダから外部に逃げる熱が変化するので、ベースラインがずれる。したがって、比熱等の測定をする場合には特に一定流量に保つ必要がある。

試料容器の材質は耐熱性、熱伝導の良否、また、試料との反応(化学反応、容器の触媒作用、合金の生成)を考

えて選ばなければならない。

また、液体窒素等を用いた低温測定の際には、試料ホルダ内あるいは試料等に霜が付きやすくなるので十分注意したい。

5.2 測定条件の選定

1) 昇温速度

昇温速度は、分解能、熱変化の温度、ピークの高さなどに影響を与える。分解能は昇温速度が遅いほどよい。これは試料内の温度分布が小さくなることと、分解ガスが除去されるまでの温度上昇が少ないためである。熱変化の立ち上り温度は、転移の場合はあまり影響を受けないが、分解の場合は試料の性質によって異なる。ピークの高さは、昇温速度が速いほど大きい。

結晶性高分子では、昇温速度によって融解挙動が大きく変化する場合があるが、これを利用して、試料の高次構造が議論されている^{16~20)}。

2) 試料量

試料量の影響は、試料の性質によっても異なるが、具体的な試料量の決定はベースラインの安定性、検出感度、秤量誤差等を考慮して決めることが望ましい。試料が少ない場合には次のような効果がある。

試料内の温度分布が小さくなり分解能が向上する。多くの場合ふん囲気との接触が良好となり、発生ガスの分圧の影響も少なくなる。但し、転移熱の定量的な場合には、秤量誤差を考慮する必要がある。

一方、小さな熱変化を測定する場合や試料の組成が不均一な場合などでは、試料量を少なくしすぎるのは好ましくない。

6. 装置の較正

Table 1 に温度目盛較正用の試料の 1 例を示す。Hg や Ga は通常試料容器として用いる Al と合金を形成するので注意が必要であり、下の二つは昇華性があるので注意が必要である。下の二つは冷却方向の温度目盛の較正に筆者が用いているものである。温度目盛の較正は、これらの基準試料の転移または融解の DTA あるいは DSC 曲線を測定し、転移点の温度 T と DTA あるいは DSC 曲線から読みとった温度 θ の関係をグラフに書くか式で結びつけるかして行く。式で結びつけるやり方は感温体の温度特性を式で表わすことができ、装置上それをどのように近似しているかが明らかな場合には有効である。

例えば Perkin-Elmer 社の DSC-1 および 1B 型の場合、使用温度範囲と精度を考えると eq. (3) で近似できる¹¹⁾。

$$\theta = a + bT + cT^2 + S \cdot d \pm e \quad (3)$$

ここで、 a , b , c , d および e は定数、 S は昇温速

Table 1 Samples used for calibration

Materials	Melting point (C)	Transition point (C)	Heat of fusion (J _g ⁻¹)	Note
Hg	-38.9			easily form alloy with aluminium
Ga	29.8		80.1	
Benzoic acid	122.3			easily sublimate
In	156.4		28.5	
Sn	231.9		59.6	
Bi	270.9		52.6	
Pb	327.3		23.0	
Hexachloroethane (in sealed tube)	187	71.4*		
Hexamethylbenzene	166	110.4**		

* monoclinic → tetragonal
 ** rhombic → hexagonal

度で冷却方向では負である。冷却の場合には e の符号は負とし、等温の場合には $e=0$ とする。

eq. (3) の妥当性を調べるために Table 1 の上の方にあげた 5 試料を用い昇温方向で最小 2 乗法により $(a+e)$, b , c , d を求め、これらの試料および安息香酸の θ の実測値 θ_{obs} と eq. (10) を用いて計算した値 θ_{calc} の差から $[(\theta_{obs} - \theta_{calc})^2 / (n-1)]^{1/2}$ によってバラツキを求めると 0.26 となり²¹⁾、一致は極めて良い。

降温時でも、 a , b , c は昇温時と同じとして良いので $a-e$ と d を求めれば温度の較正ができる。この場合基準試料として過冷却を起さない固相転移を用いる必要がある。Table 1 の下二つがこの目的に一応つかえる²²⁾。

Fig. 13 にこの二つの固相転移の昇温および降温時の $\theta-T$ を S に対してプロットした結果を示す。この図から a , e , d が求まる。 d は昇温時と降温時でほとんど同

じである。

eq. (1) の $(a+bT+cT^2)$ の項は温度センサーの特性の近似のしかたによる項、 $(S \cdot d \pm e)$ はセンサーとサンプルの間の熱抵抗による項である。

熱量の較正は eq. (2) を用いて行う。このような温度および熱量の較正の頻度は、ベースラインが乱れたり、ノイズが発生した時に適宜行うのが良いであろう。

文献

- 1) W.W. Wendlandt, Thermal Method of Analysis, Wiley (Interscience) New York, 1964
- 2) P. E. Slade Jr., L. T. Jenkins, Eds., Technique and Method of Polymer Evaluation, Dekker, New York, vol. 1 (1966), vol. 2 (1970)
- 3) 中村茂夫, 熱測定 **1**, 99 (1974)
- 4) 神戸博太郎編, 熱分析, 講談社 (1975)
- 5) 神戸博太郎, (関 集三, 藤代亮一編), 熱・温度測定と示差熱分析, p.111, 南江堂 (1967)
- 6) 金鋼久明, 昌山立子, 高分子物性と分子構造 (永沢満, 山下雄也編), p.41, 化学同人 (1973)
- 7) Jen Chiu, *J. Macromol. Sci.-Chem.* **A8**, 3 (1974)
- 8) 小沢丈夫, 新実験化学講座 2, 基礎技術 1, 熱・圧力 (日本化学会編), p.87 (1977), 丸善
- 9) 三田 達, 新実験化学講座 2, 基礎技術 1, 熱・圧力 (日本化学会編), p.109 (1977), 丸善
- 10) 崎山 稔, (日本化学会編), 実験化学講座 1, 基礎物性量の測定, p.78, 丸善 (1966)
- 11) 桃田道彦, 理学電機ジャーナル, vol.9, 19 (1978)
- 12) 市原祥次, 熱・温度測定と熱分析, 1977, p.1, 科学技術社
- 13) 吉本敏雄, 宮城 新, 杉本正三, 第 3 回熱測定討論会 (1969)
- 14) S. Ichihara, A. Komatsu, T. Hata, *Polymer J.* **2**, 644, 650 (1971)
- 15) M.V. Voikenstein, Y.A. Sharonov, *Vysokomol. Soed.* **3**, 1793 (1961)

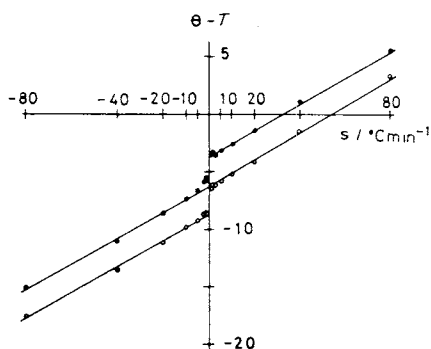


Fig. 13 Relations between the differences of read out temperatures, θ , of starting points of DSC transition curves of hexamethyl benzene, 110.4 C and hexachloroethane, 71.4 C and their transition temperature, T , vs. scanning rate. ●, hexamethylbenzene; ○, hexachloroethane.

- 16) 市原祥次, 熱測定 **3**, 1 (1976)
- 17) A. Keller, A. O'Conner, *Faraday Soc. Discussion No. 25*, 114 (1958)
- 18) 平井西夫等, 高分子化学 **18**, 33 (1961)
- 19) 河合 徹, (熱測定学会編), 熱・温度測定と熱分析 1975, p. 53, 科学技術社
- 20) I. R. Harrison, *J. Macromol. Sci.-Chem.* **A8**, 43 (1974)
- 21) 市原祥次, 熱測定研究会, News Letter **2**, 7 (1971)
- 22) 市原祥次, 中川英昭, 黒田敏彦, 信田 輝, 第23回高分子年次大会 7 E18 (1974)

<書 評>

Klaus Heide
Dynamische thermische Analysenmethoden

VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie
Leipzig, 1979
17×24 cm, 311ページ, 171図, 20表

著者 Dr. Klaus Heide は, 東独 Jena の Friedrich-Schiller 大学の化学科に属する Otto-Schott 研究所の Dozent である。Jena はいうまでもなく, Karl Zeiss 社の本拠のあるところで, Zeiss のために光学ガラスの開発に貢献した Otto Schott の名をとった研究所はガラスの研究で世界に名高い。Heide はそこでガラスの研究に熱分析法を応用し, 東独の代表として ICTA の標準化委員会に出席してきた人である。年令は 40 才位であろうか, 美しい夫人との間に 2 人の男児があり, 1 人は天文学, もう 1 人は航空機の研究を始めていた。父君は大学教授だった人で, 現在西独に住んでいるそうだが, Jena に立派な家があり, ハンガリーのバラトン湖の辺り

に別荘を持つといった名門の出身である。ただし現在の態勢はあまり気にいらならしく, 大学での出世は遅れているように見受けた。1976 年秋, 猛烈な雷雨の中をドレスデンからイエナまで夜のアウトバーンを疾走してくれた思い出がある。

東独では, 本書にも引用されているが, 10 年前にベルリンの D. Schultz によって書かれた示差熱分析の本がある。Heide の本はそれ以後の熱分析の進歩を踏まえて, 熱力学の基礎から始まり, 熱分析の一般原理を述べ, DTA, DSC, TG, EGA 等の各方法を解説し, 最後の章で, 熱分析の応用として, 相転移, 粘土, 塩鉱物, セメントについて述べ, 反応解析, 状態図, 熱量測定, そしてガラス状固体の研究で結んでいる。著者の経歴, 専門分野からいって内容が多少無機化学に傾いているのは止むをえないが, 巻末に自らの撮影した 10 枚余の電子顕微鏡写真が付けられており, 周辺の研究との関連を十分に考慮した立派な労作である。熱分析の研究に志す人が, ドイツ語の本を読んでみるのもよいと思い, 紹介したい。
(神戸博太郎)