

質問：DSC を利用すると高分子物質の比熱が測定できるでしょうか？ この方法を他の方法と比較検討した例(文献)があればご教示下さい(旭化成 岩田道隆)。

回答者：市原祥次，三菱油化樹脂研究所主任研究員，〒510 四日市市東邦町1

DSCにより高分子物質の比熱測定は可能です。手順は、測定したいサンプル及び基準物質(サファイア)を夫々秤量してサンプルパンに入れます。これらとは別に空のサンプルパンを用意します。この際、サンプルパンの重さは互になるべく等しいものを用意します。これらについて順次測定を行います。まず、どれかをDSCに入れ、測定を開始したい温度にDSCをセットし、等温にしておきます。レコーダーのペンの位置が安定したら昇温を開始します。測定を終る温度になったら昇温を停止し、等温に保ちペンの位置が安定するまで待ちます。この操作を、サンプル、基準物質、空のサンプルパンについて行います。この3つのデータの温度目盛(温度軸を横軸とします)が互に重なるようにします。次に各曲線を縦軸方向に平行移動し、昇温前及び昇温後の直線部分が互に重なるようにします。このようにしてFig. 1のようなデータが得られます。

ある温度における空のパンの曲線からサンプルの曲線までの長さ l_x および基準物質の曲線までの長さ l_s を求めると、この温度における比熱 C_p は、基準物質の比熱を C_{ps} として、次式で求められます。

$$C_p = \frac{l_x}{l_s} \frac{m_s}{m_x} C_{ps}$$

ここに、 m_s および m_x は夫々基準物質およびサンプルの重さです。サファイアの比熱は文献値¹⁾を用います。測定条件は、1例としては、昇温速度 20 C min^{-1} 、感度 4 m cal s^{-1} (full scale) で、サンプル量 $20 \sim 30 \text{ mg}$ 、サファイアの量は $40 \sim 60 \text{ mg}$ という条件が考えられます。融解のピークを含む場合には感度等変更する必要があります。感度とサンプル量は反比例すると考えてよいでしょう。但し、あまり感度を上げるとノイズが増え、また秤量誤差も増えるので注意が必要です。

一度に測定する温度範囲が広すぎると曲線の重ね合わせがやりにくくなりますし、また誤差も増えますが、狭すぎると手間が増えます。

Fig. 2は測定結果の1例です²⁾。断熱型熱量計で求めた結果とは、Fig. 2(b)に示した程度のバラツキの範囲で一致しますが、転移点付近では合いません^{3,4)}。これ

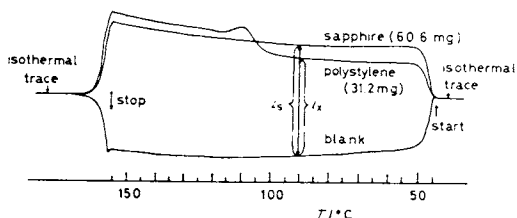


Fig. 1 Example of superposition of DSC curves in order to obtain specific heat capacity. Sample is polystyrene; standard sample, sapphire; heating rate, 16 C min^{-1} .

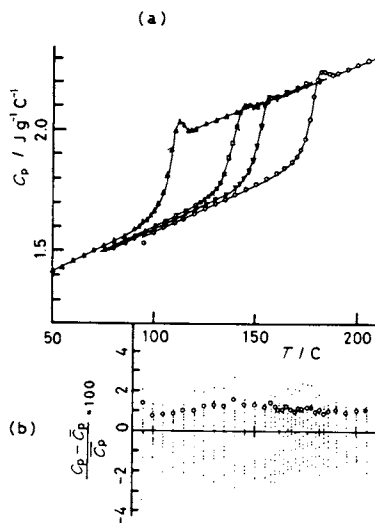


Fig. 2 (a) Specific heat capacities of poly(α -methylstyrene) obtained with DSC. Heating rate is 16 C min^{-1} . Degrees of polymerization are: Δ , 15; \square , 20; ∇ , 30; \circ , 1000. Each point is mean value of 10 times measurements. (b) Deviations from mean values of specific heat capacity of poly(α -methylstyrene). Degree of polymerization, 1000. Temperature scale corresponds to Fig. 2(a). Open circles in the figure are standard deviations.

は昇温速度のちがいが及びDSCが連続加熱であることに基くものです。ガラス転移点における比熱の差や融解熱は合理的な値が得られます。またDSCで求めた比熱は、傾向をもった誤差を生じることがあります。これは曲線の重ね合わせの不完全さに基くものです。測定原理は文献

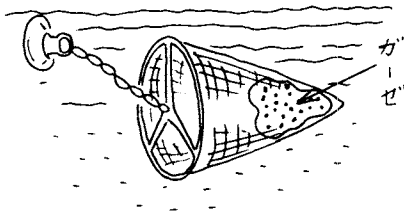
2)を参照して下さい。

文献

1) D. C. Ginnings, G. T. Furukawa, *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 522 (1953)

2) 市原祥次, 熱・温度測定と熱分析 1977 (科学技術社)
 3) S. Ichihara *et al. Polymer J.* **2**, 530, 644 (1971)
 4) F. E. Karasz *et al. J. Phys. Chem.* **69**, 2657 (1965)

私の工夫



恒温槽の水をきれいに保つために

田中礼二*, 竹中正美*

熱物性の研究に恒温水槽はつきものとなっていて、たいがいの研究室で使われていると思いますが、水を新しく入れかえてもすぐに微生物が繁殖して汚れてしまうので困っておられる方も多いのではないのでしょうか。水温を25~35℃に制御している時は汚れ方も早く、循環用のビニールチューブの内壁にへばりつくとも極度に循環流量が低下して温調が悪くなってしまいます。また、オストワルド型ピクノメーターは恒温水槽に直接浸したあとで重量を測らなければならないので、槽の水が常にきれいでないと大変具合の悪いこととなります。水の汚濁や、ボフラの防止に硫酸銅や油を入れるなどしたこともありますが、これではかえってきたなくなってしまう。水道水はすぐに入れないで、10分間程出しっぱなしにした後で槽内に入れるとか、イオン交換水を用いるとかすれば、かなりの効果がありますが、それでもいずれ汚れてきます。

もっと良い方法は、衣類の静電気発生防止剤として市販されている陽イオン系界面活性剤(1本850 cm³入りで約250円)を少し(60×10³ cm³の水に対して約20 cm³)入れてやることです。すでに使用していた水槽にこれを入れると、初めは槽壁に付着している汚れや微生物がとれるためか、一度は乳濁液のようになって大変濁ります

* 大阪市立大学理学部化学科：〒558 大阪市住吉区杉本町

が、上図のように洗濯機のゴミをとる網の中にフィルターとしてガーゼを少しまらめて入れておけば、このモヤモヤした汚れは一晩で漉しとられて、見違える程澄み切った水になります。その後はそのまま長期間効力を保ちますが、もし再び汚れ始めたら少し追加して下さい。またガーゼは時々新しいのと取換えるか、洗浄して下さい。

この界面活性剤はソ〇〇〇という商品名で市販されていますが、メーカーに問い合わせたところ主成分としてジアルキルジメチルアンモニウムクロリドを数パーセント含んでおり、製品としての毒性はLD₅₀ 40 cm³/kg だそうで、極めて毒性の低い殺菌剤です。ちなみにこのメーカーは、このような水槽への使い途は知りませんでした。「滅菌法・消毒法第一集」(医科器械学叢書1, 綿貫詰ら編集, 文光堂)という本によると、第四級アンモニウム塩は静菌・殺菌作用にすぐれ、殺菌処理後表面に吸着して長く静菌性を保持するし、無色無臭で、溶液として安定であり、腐食性もなく、皮ふにも無害であるとなっています。これらの界面活性剤の殺菌力は細菌の種類によって異なるのだそうで、試してみなければ分りませんが、少なくとも当研究室の水槽に住みついている微生物には大変効きめが強いようです。