

質問箱

質問：DSCを利用して高分子の溶解熱を測定する場合、実験上注意すべき点と測定精度および他の方法との比較例をご教示下さい(旭化成 宮崎幸雄)。

回答者：影本彰弘，大阪工業大学一般教育

〒535 大阪市旭区大宮町 5-16-1

DSCを利用して、高分子の溶解熱を測定した経験はありませんので、ご質問に対して適格にお答えできないと思います。

しかし、DTAに関しまして、質問の趣旨に合うかどうかわかりませんが、当研究室での例をご紹介します。なお、DSC、DTAに関する文献はほとんどないようです。

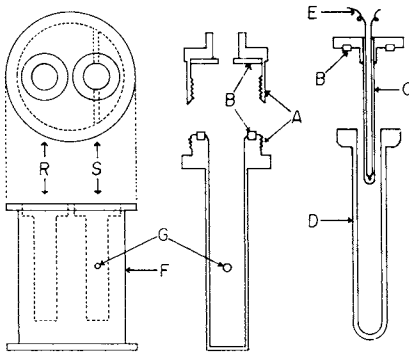
当研究室ではDTAにレーザーを装備いたし、DTAの

熱変化と、レーザーによる透過度による光学測定を同時に行っております。

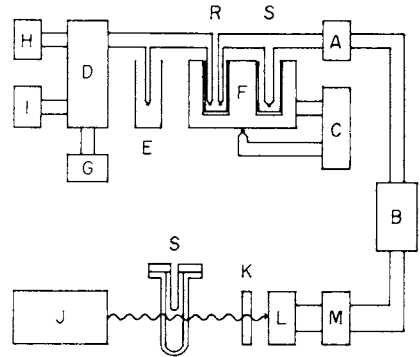
DTA-レーザー同時測定装置のブロック図とセルを図1に示しておきました。

DTA装置は試作品で、感熱体は銅-コンスタンタン熱電対、加熱炉の昇温は温度プログラムコントローラーを使用し、昇温速度は $8.3 \times 10^{-3} \text{K} \cdot \text{S}^{-1}$ で行なっております。光学系の場合は試料溶液の透過度を測定する方法で、光源はHe-Neガスレーザーを、受光素子はCdS光電変換素子を使用しました。フォトセンスアンプは受光したレーザー光の強さに比例した直流電圧を出力するもので、その電圧をDTA曲線と同時にレコーダーに記録しております。

このDTA-レーザー同時測定装置をもちまして、

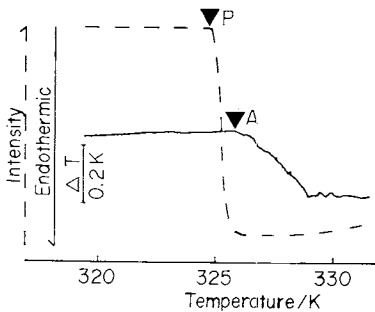


Furnace and cell of the new DTA apparatus equipped with the laser device : A, Outside cell; B, Packing; C, Inside cell; D, Glass cell; E, Thermocouple; F, Furnace; G, Hole; R, Reference; S, Sample.

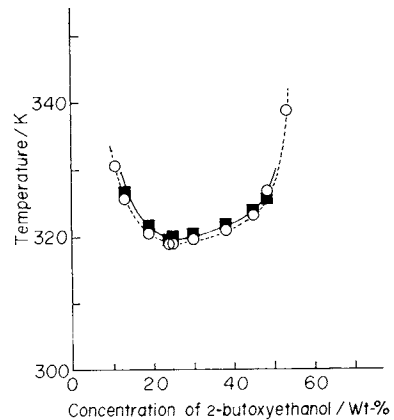


Block diagram of the new DTA apparatus equipped with the laser device : A, D. C. amplifier; B, Pen recorder; C, Temperature program controller; D, Potentiometer; E, 273.15 K; F, Furnace; G, Galvanometer; H, D. C. power supply; I, Standard cell; J, Source of laser; K, Filter; L, Photosensor; M, Photosense amplifier; R, Reference cell; S, Sample cell.

図 1



The typical DTA and laser curves of an aqueous 2-butoxyethanol solution; Conc. of 2-butoxyethanol, 13.49 Wt-% : - - -, DTA curve; — — —, laser curve.



The phase diagram of the 2-butoxyethanol-water system.

図 2

高分子溶液の相平衡、特に低臨界溶解温度を測定いたしております。一例ですが、2-Butoxy ethanol 水溶液のDTA-レーザー曲線と状態図を図2に示しておきました。

この系は低臨界と高臨界溶解を示す系ですが、この装置では423 K迄しか測定出来ません。したがって下限のみの結果、白濁出現温度はDTAよりレーザーのほうが1 K早く検出しております。

二〜三の系を測定しました結果、実験上二〜三の問題点を示しておきます。

(1) 昇温に伴い、溶媒が揮散しないこと。高温条件下

での測定が可能なセルを考案すること。

(2) 試料溶液のかきまぜの必要性

(3) レーザー光の強度は局所のみ透過度を測定しておりますので試料溶液全体の変化を検出するような構造にすること。

などが考えられます。

なお、将来は温度上昇に伴い、溶液内の分子の挙動の詳細な知見をうるため、同時に散乱強度も測定できるように計画中です。

質問の趣旨を満足しているかどうかわかりませんが、DTA-レーザー同時測定について紹介しました。

<新 製 品>

理学/差動形示差熱天秤

熱重量測定の特徴は高い定量性にある。しかし、熱天秤はもとより精密な秤量機構と加熱変化機構からなる装置なので、この組み合わせからくる障害を取り除くのは容易ではない。その最も大きなものは温度の上昇に伴う雰囲気浮力の減少、対流の増加などによる見かけ上の重量増加である。例えば体積1 cm³の系(試料, 試料容器, 支持棒などからなる)を0°Cから1000°Cまで加熱したとすると浮力の減少による重量増加は1 mg程度となる。ただし0°Cにおける雰囲気密度を0.001 g/cm³と仮定した。空気の場合は0.001293 g/cm³。

この重量増加はいわば本質的なもので従来の装置では程度の差こそあれ常に認められるものである。

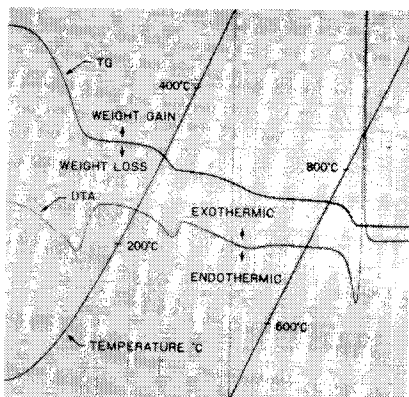
理学電機は最近、これらの影響を相殺する方式の熱天秤を開発した。特徴は天秤部の主ビームの両端にあるオカモチ支点を介して試料ホルダー受けを支持している左右2つの副ビームの存在である。標準試料用および測

定試料用ホルダーをそれぞれホルダー受けに挿入し、同一電気炉内で加熱すると、左右にはほぼ同じ大きさの浮力、対流などの効果が現われるが、これは副ビームを介して主ビームの両端に作用し、相殺されて重量変化として検出されない。これによりTGの室温および昇温ドリフトを小さくすることができた。

本装置の温度制御にはやはり最近、同社が開発された温度コントローラPTC-10Aが用いられており、マイコンの使用によって複雑な昇降温プログラムパターンを可能にしている。

写真は筆者らがこの装置を用いて粘土鉱物の1種であるセピオライトを測定した結果を示すものであるが、加熱を開始した直後もTG曲線のドリフトは全く観察されず、4段階の脱水が正確に記録されている。

(R. O., H. T.)



試 料 : 栃木県葛生産セピオライト

試料重量 : 12.4 mg

標準試料 : α -Al₂O₃

昇温速度 : 10 K/min

記録紙送り速度 : 25 mm/min

DTA感度 : $\pm 50 \mu V$ (フルスケール)

TG感度 : 5 mg (フルスケール)

雰 囲 気 : 空気

試料容器 : 白金

熱 電 対 : 白金-白金・ロジウム