

小特集：DSCによる熱容量測定 〈技術ノート〉

DSCによる比熱容量測定—我々の工夫—

片山眞一郎^{*}，石切山一彦^{*}，十 時 稔^{*}

1. はじめに

DSC による比熱容量(比熱)の測定方法は、断熱型熱量計等を用いる通常の方法に比べて、簡便に測定できる点では優れているが、測定精度が落ちるという欠点がある。そこで我々は DSC 法の測定精度を向上させるために、“ステップワイズ法”，およびコンピュータによる測定と計算処理の自動化の2つの方法を採用している。そして、さらにいろいろな測定上の注意を守ることによって、 $\pm 0.5\%$ 程度の測定精度を達成している。この精度は、実用上(工学的)は十分な精度といえる。

“ステップワイズ法”とは、DSC が昇温モードから等温モードになる直前の温度点だけの比熱を断続的に測定してゆく方法、すなわち、比熱測定温度点毎(で昇温を止めて、その時のベースラインを一点一点確認してゆく方法)のことであり、この名称は我々の命名による。この方法により、比較的広い温度範囲にわたって高精度測定が可能となる。

一方、コンピュータによる測定およびデータ処理の自動化に関しては、すでに B. Wunderlich ら¹⁻³⁾によって、読み取り誤差の減少にもとづく精度向上が報告されている。とくに、最高条件下では、 $\pm 0.1\%$ の精度の比熱測定も可能であることが報告されている³⁾。そして我々も独自に比熱測定プログラムを開発して、日常的に高精度測定に活用している^{4,5)}。

以下では、“ステップワイズ法”と我々のデータ処理装置の概要を紹介し、次いでこれら以外の測定精度にかかわるいくつかの測定上の工夫を述べ、最後に測定例を2〜3あげることにする。

2. ステップワイズ法^{4,5)}

DSC による通常の比熱測定方法(ここでは連続法と呼ぶことにする)では、その測定精度は、測定温度範囲を広げると低下し、狭くすると向上する。この理由はベースラインが時間および温度とともに変動するので、昇温測定と等温(ベースライン)測定の時間差が短い方がよいとめとえられる。従って測定点を、昇温から等温にな

る直前の温度点に限れば測定精度が向上するはずである。しかし、広い温度範囲にわたって測定する場合は、測定時間が長くなってしまいますので、これを回避するために、Fig. 1 に示す昇温プログラムのように、段階的に等温—昇温—等温を繰り返す方法を採用する。この方法を我々は、ステップワイズと呼んでいる。

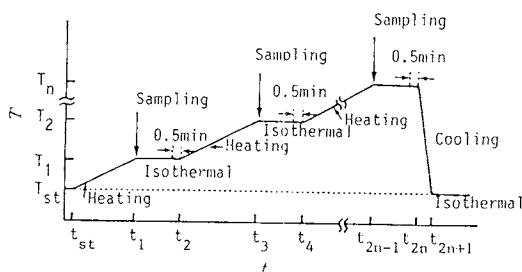


Fig. 1 Temperature Program Measurements (Stepwise Method)

比熱の算出には式(1)，(2)を用いる。これらの式は、パンの重量のわずかな変動の補正を考慮したものである。

$$K(T) = \frac{W_{st} C_p^{st}(T) - (W'_{bl} - W'_{st}) C_p^{pan}(T)}{D_{st}(T) / \phi} \quad (1)$$

$$C_p^{sa} = \frac{K(T) D_{sa}(T) / \phi + (W'_{bl} - W'_{sa}) C_p^{pan}(T)}{W_{sa}} \quad (2)$$

ここで、 D はFig. 2に示した DSC 曲線の変位、 W は試料量、 W' はパンの重量、 ϕ は昇温速度、 K は補正係数を表す。添字の st, sl, sa はそれぞれスタンダード、ブランク、サンプルを表す。また $C_p^{st}(T)$ 、 $C_p^{pan}(T)$ はそれぞれ温度 T における標準試料およびパンの比熱である。前者に対してはサファイアと安息香酸を、後者に対してはアルミニウムと金の文献値をそれぞれコンピュータに記憶させたものを用いている。当然のことながら式(1)，(2)は連続法の場合でも成立する。

ステップワイズ法によれば、比較的広い温度範囲を、簡便にしかも精度をおとさずに測定できる。ただし、測定温度範囲に試料の転移がある場合には、連続法を用いる方がよい。転移域で昇温を止めるとベースラインがドリフトし続けるからである。

^{*}(株)東レリサーチセンター：天津市園山 3-2-1
〒520

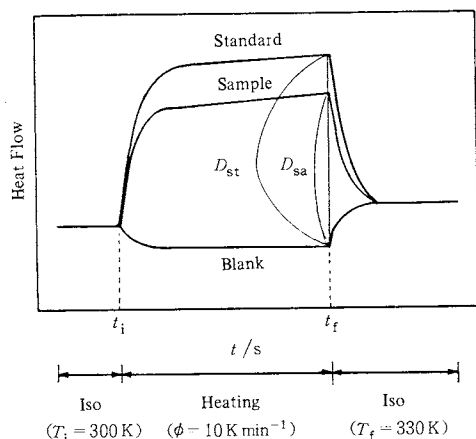


Fig. 2 DSC curves of standard, sample and blank scan (stepwise method)

Table 1 Comparison of Continuous Method and Stepwise Method^{a)}

Heating interval °C	Continuous Method % Standard Deviation	Stepwise Method % Standard Deviation
40	0.6	0.5
120	1.0	0.8
320	1.5	0.8

^{a)} Sample: Sapphire (33.42mg)
Heating rate: 10 deg/min
Sensitivity: 0.2 mcal/sec

連続法とステップワイズ法の測定精度の比較をTable 1に示す。これから明らかなように両法とも温度間隔が広いと測定精度は低下するが、ステップワイズ法の方が低下の程度が小さい。

3. データ処理装置の概要^{4,5)}

システムの構成をFig. 3に示す。対象 DSC 装置は、Perkin-Elmer 社製 DSC-2 型、使用したマイクロコンピュータは Apple II である。測定時には連続法あるいはステップワイズ法のどちらかに応じた温度プログラムにしたがって、コンピュータが自動的に DSC をコントロールしながら、等温保持中は時間に同期し、昇

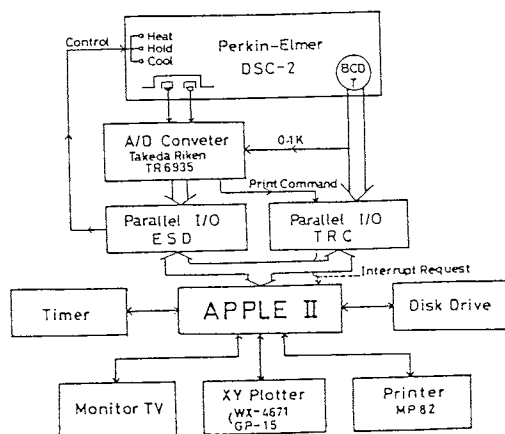


Fig. 3 Outline of Data Processing System

温中は温度に同期して、DSC シグナルを取り込む。使用した AD 変換器は、12 bit 積分型のタケダ理研製 TR 6841 である。

4. 液体試料の測定

液体の場合には、通常、試料の揮発が問題となるので、密閉パンを用いる。我々は、主に、表面処理されたアルミニウム製の密閉パンを用いている。このパンの重量差の補正に必要な比熱は $\pm 0.5\%$ 以内で純アルミニウムの文献値と一致していることを確認している。

上記のパンを用いて、水の比熱を測定した結果をTable 2に示す。文献値⁶⁾と 0.5% 以内で一致している。元来液体試料の場合は、密閉パンの熱容量が大きく、またホルダーとパンとの接触面積が小さい上底面からの高さが高いため、パン内の温度分布が大きくなって、測定精度が低下する傾向がある。しかし上で示したように 1% 程度の測定精度は十分得ることができる。

密閉パンを用いるときに特に注意しなければならないのは、標準試料の測定時に円板状のサファイアがパンの底から浮かないようにサンプリングすることである。もし浮いていると 1% 以上のばらつきを生じる。

なお、通常の密閉パンでは沸点近傍までしか測定できないので、沸点以上の温度で測定するには、耐圧用のパンを用いる。ただしこの場合、①パンの熱容量がますます

Table 2. Specific heat capacities of water with stepwise method (sample size = ca. 15 mg, $\phi = 10 \text{ K min}^{-1}$)

T / K	$C_p / \text{JK}^{-1} \text{g}^{-1}$					Deviation (%)
	experimental value				literature	
	Run. 1	Run. 2	Run. 3	Ave.		
298.15	4.181	4.205	4.195	4.194	4.179	0.3
253.15	4.200	4.236	4.220	4.218	4.196	0.5

す大きくなる, ②パンの空間部へ試料が蒸発する, ③定圧ではない, 等の問題が入ってきて, 測定精度はかなり低下することを覚悟しておかねばならない。

5. 高温における測定

500℃以上では, 等温時でも DSC シグナルが安定せず, 比熱測定が難しくなってくる。少しでも安定化させるためには, パンをホルダーにセット後, 一度最終温度 T_f まであげておき, 5 分間程度保った後, 初期温度 T_i までさげて測定するとよい。しかし, このような操作をしてもなおかつ等温時の DSC シグナルが時間とともに一方方向へ変動する傾向が残るのが常であるので, Fig. 4 のように補正する必要がある。すなわち, 昇温から等温モードに切り替って 2 分後の時点から 30 秒間ぐらい DSC シグナルをとり, これを直線近似で等温直前の時間 t_f まで補外してベースラインをきめ, d_{sa} および d_{bl} を求める。ここで $D_{sa} = d_{sa} - d_{bl}$ である。昇温速度は通常の 10 K min^{-1} より 20 K min^{-1} の方がよいようである。このような工夫をすれば, 700℃においても $\pm 2\%$ 程度で測定可能である。

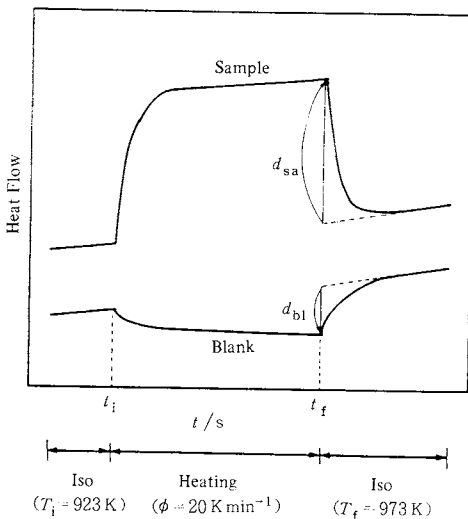


Fig. 4 Correction method of DSC baseline at high temperature (stepwise method)

6. その他の測定上の注意点

(1) 3つのスキャンにおける DSC 装置の熱履歴をそろえる: スタンダード, ブランク, サンプルの3つのスキャンで, 測定時の昇温プログラムを同じにするのは当然であるが, $\pm 1\%$ 以内の高精度化をめざす場合には, さらに各スキャン前の DSC の熱履歴状態もそろえるべきである。具体的には, 各パンを DSC セルにセット後,

測定温度上限まで一度仮スキャンを行なう。もちろんこの仮スキャンは, 3つの場合とも全く同じ内容にしておく。これについては, B. Wunderlich ら³⁾も同様のことを指摘している。

(2) 3つのスキャン前後における等温域の DSC シグナルの位置が少なくとも前後それぞれにおいてできるだけ重なるようにする: これらが3つのスキャンでかなり違った場合は, 再測定する。この種の不一致は, ホルダーのふたが安定してセットされていないときに生じることが多いので, これをセットし直す。なおもずれがひんぱんに起る場合は, ふたがゆがんでいることもあるので, ふたのゆがみの修正を試みるとよい。

(3) 同一スキャン前後の等温域の DSC シグナルの位置の差もできる限り小さくする: これについては, ステップワイズ法ではそれほど影響をうけないようである。

(4) 試料からの揮発物を避ける: セルを室温以下に冷却して測定する場合, 試料から水蒸気などの揮発物が発生するとベースラインがずれるとともに不安定になってくる。その結果, 比熱の測定が続行不能になる。このような試料では, 前述の密閉パンを用いて測定するか, あらかじめ熱処理して揮発物を除去しておく。

(5) できるだけ試料量を多く採る: これは高精度測定を目指すことと一見矛盾しているように見えるが, 比熱測定の場合は, DSC シグナル変位 (D_{sa} , D_{st}) を, ノイズレベルに比べてできるだけ大きくすることが必要であるからである。また一般に, 低温域や転移域を除けば, 比熱の温度依存性はあまり大きくないので, 試料の大きさが大きくなることによる試料内の温度分布もさほど問題にならない。試料量は, その比熱にもよるが, 10~100 mg 程度となる。やむを得ない場合でも, 最低 5 mg 以上はとるべきである。かさ高いものは, プレス機でつぶしてサンプリングするのも一法である。

(6) 熱変性する試料: このような試料に対しては, 正確な値は得られない。しかし熱処理によってその温度までは安定なものが得られる場合には, このような前処理も有効である。ただし, 前処理を行なったことは処理条件とともに明記しておくべきである。

(7) ポリマー: 履歴によって, その比熱曲線が大きく影響を受けるので, 前履歴を整えたり, またその内容を明記することが必要である。

7. 測定例^{4,5)}

(1) ポリエチレンテレフタレート (PET)

PET 急冷物の比熱を連続法で測定した結果を Fig. 5 に示す。この図は, 標準試料にサファイアを用い, ϕ は 10 K min^{-1} , W は 5 mg, アルミニウムパンを用いて窒素

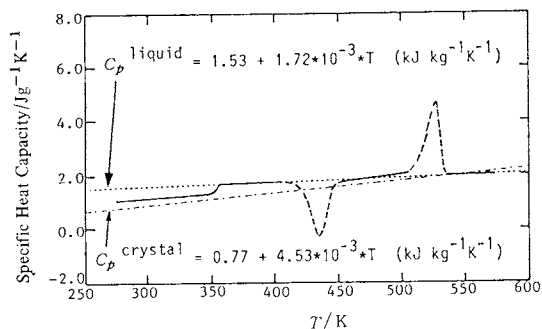


Fig. 5 Specific Heat Capacity Curve of Poly(ethylene terephthalate) (Continuous Method)

雰囲気中で、0.5 K ごとに DSC シグナルをサンプリングして得たものである。図中には、D. J. Blundel ら⁷⁾が求めた PET の液体状態と結晶状態の比熱を直線で示している。液体域(ガラス転移から冷結晶化までの間および融解以降)では、測定値と文献値とはよく一致しており、物理的意味からいっても妥当な結果である。ガラス状態に対する実測値は結晶の値に比較的近く、これも期待通りの結果である⁸⁾。さらに 470 K 付近から実測値が液体の値を上回っている事実から、この温度付近ですでに試料の融解が始まっているという推測も引き出せる。

(2) 炭素繊維

炭素繊維の高弾性率品(東レ®M40 系)と高強度品(東レ®T300 系)の比熱をステップワイズ法で測定した結果を Fig. 6 に示す。図中の各点は、2 回の測定の平均値である。参考までにグラファイトの文献値⁹⁾を図中に示した。両繊維とも概してグラファイトの比熱に近い値を示すが、特に炭素化率が 99% 以上とされている M40 系では、この傾向が顕著(文献値に非常に近い)である。炭

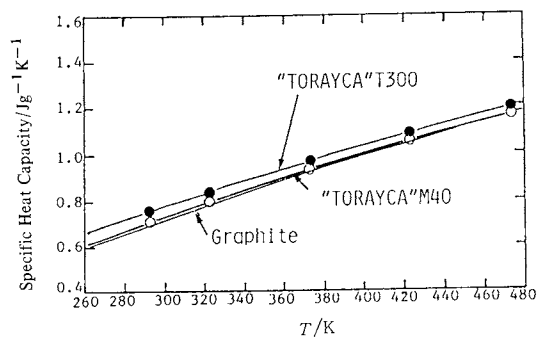


Fig. 6 Specific Heat Capacity Curve of Carbon Fiber (Stepwise Method)

素繊維の比熱が炭素化の進行とともに、純グラファイトの比熱に近づいてゆくのは妥当な結果である。

文 献

- 1) U. Gaur, A. Mehta, B. Wunderlich, *J. Therm. Anal.* **13**, 71 (1978).
- 2) S. Failau, H. Suzuki, B. Wunderlich, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **22**, 379 (1984).
- 3) H. Suzuki, B. Wunderlich, *J. Therm. Anal.* **29**, 1369 (1984).
- 4) 石切山一彦, 片山眞一郎, 十時 稔, 第 19 回熱測定討論会(1983).
- 5) 石切山一彦, 片山眞一郎, 十時 稔, 第 5 回日本熱物性シンポジウム(1984).
- 6) 「化学便覧基礎編」日本化学会編, 改訂 3 版(1984).
- 7) D. J. Blundel, D. R. Beckett, P. H. Wilcocks, *Polymer* **22**, 704 (1981).
- 8) K. Kauzman, *Chem. Rev.* **43**, 219 (1948).
- 9) JANAF Thermochemical Table, 93 (1965).