

小特集：DSCによる熱容量測定

〈コメント3〉

DSCによる熱容量測定に関するコメント

島山立子*

DSCによる熱容量(C_p)の測定は、計測の自動化に伴い、多くの人々が手がけるようになってきた。本稿では、神本ら¹⁾及び片山ら²⁾の報告を参照しながら、更に市原によるコメント³⁾を重複をさけて、高分子や有機物を実際とつりあつかう立場から、試料の性質と測定の精度について言及したい。

試料の重さ：通常用いられている機械式天秤の測定限界は 10^{-3} mgであり、 10^{-2} mgのものが用いられている場合が多い(重量差を測定する電磁式天秤では1 mg以下で 10^{-4} mgまで、計量可能なものもある)。機械式の場合、恒温室に設置して、かつビームの熱膨張を考へて、しばしば零点補正を行うとしても、 10^{-3} mgの桁は信頼性が乏しい。高分子試料を5 mg~10 mg使用するとき、高精度測定を議論するとき、天秤の精度は無視できない要因となる。片山らは試料重量が大きい方が精度が向上に寄与するとして²⁾、10~100 mgを推している。しかし、高分子の場合、密度が $1\sim 1.3$ g/cm³であり容器の断面積を 0.5 cm²と見積ると、試料を50 mgとして厚みは、1 mmに近くなる。市原もすでに指摘しているように、試料内温度分布が予測される⁴⁾。これは C_p 測定時、文献1)及び2)のFig. 2の等温から昇温への立ち上がり曲線の形が変化することを意味する。実際的には測定初期のデータを何度の範囲で切り捨てるかという、議論になろう。また現実問題として、経験上からは粉体や繊維状、フレーク状の試料を多量につめこむのは至難の技であり、10 mg以上はまず無理な場合が多い⁵⁾。疎水性で静電気の発生するものはつめこみが難しい。また、親水性基を有するものは、後述するように、長時間ハンドリングすると重量増加がおこる。

試料の履歴：高分子試料は本来化学構造が同一でも高次構造がことなる。例えば、ポリエチレンテレフタレートの場合、完全結晶と完全非晶の密度はそれぞれ 1.455 、 1.335 g/cm³である。通常、両者の中間である試料は、測定中試料の高次構造が変化することが普通である。このことは、ステップ法²⁾や測定温度領域^{1,2)}をつないでゆく場合、等温時に構造変化することを意味している。さらに C_p データと構造変化を結びつけて議論するとき、例えば、結晶化度をX線により測定する場合、その誤差は数%以上もあり、しかも他の分析法と比較すると、その絶対値は10~20%と違いがみとめられる。従って、 C_p

の測定精度が高く、かつ試料間の差異が明確であっても、その絶対値が何によるかという議論とは全く別の問題である。

試料の吸湿：親水性をもつ有機物や高分子の C_p を測定する時の最大のネックは、試料重量の信頼性が乏しいことにあると考えられる。多くの天然物由来の化合物は水酸基やアミノ基を有し、水との親和性が非常に高い。例えば、水酸基を糖残基当り3個もつセルロースの場合、湿度60%、温度23°Cで最大吸着量は約10%{(g水/g試料)×100}である。DSC容器に1~2分間ですばやく、つめこむとしても、等湿吸着曲線の初期の立ち上がりは鋭いのでこの間1~2%の重量増加が認められる。これは測定中、開放型の容器であれば、脱着によるベースラインの吸熱側へとシフトとすること、測定終了時の重量減により文献1)及び2)のFig. 2の終了時の等温線が、空容器及び標準試料のそれと、一致しないことを意味している。データに全く信頼性がないことは言うまでもない。DSC中での乾燥、その他いろいろと工夫を要する点であり、60~70%のデータを没にしている場合もある。この誤差は精度の議論の範囲を越えているが、現実には絶えずゆきあたる問題であり、DSCによる C_p データの信頼できぬ要因の一つとなっている。

試料のセッティング：容器重量差、セル中での位置の再現性、フタのむき、また容器のパッキングをするかしないかなどによって生じる誤差は検討してみたが、試料による要因の方がはるかに大きく、高分子材料を測定するかぎりではあまり神経質になる必要はない。

以上、実践的な立場からの問題点をのべた。測定法の精度を越えた“試料”の問題をどう処理するかが、高分子へのこの方法の応用とする場合の要点であろう。

文 献

- 1) 神本正行, 高橋義夫, 熱測定 **13**, 9 (1986)
- 2) 片山真一郎, 石切由一彦, 十時 稔, 熱測定 **13**, 17 (1986)
- 3) 市原祥次, 熱測定 **13**, 23 (1986)
- 4) 中川英昭, 市原祥次, 熱測定 **1**, 11 (1980)
- 5) T. Hatakeyama, K. Nakamura and H. Hatakeyama, *Polymer* **23**, 1801 (1982)

* 繊維高分子材料研究所：茨城県筑波郡谷田部町東1-1-4 〒305