

融点測定における JIS (目視法) と DSC 法の比較

The comparison of JIS and DSC method in melting point measurement

* 木下良一*, 西本右子**, 寺本芳彦*

1. はじめに

物質の融点測定は、材料の耐熱性の評価、薬品の純度の判定、物質の同定等の目的で一般に広く行なわれている。測定手段としては、キャピラリー・溶液・温度計の組合せによる目視法、光透過量の計測による光透過法、熱量計法、熱分析法 (DTA, DSC 法) 等が、現在主に使われている。

これらの中で、薬剤や各種添加剤といった物質の融点測定法として、現在、日本薬局方や JIS で規定されているのは目視法であり^{1),2)}、上記物質の品質管理等の現場においても多く使われている。光透過法は比較的純度の高い薬剤関係には多く使われているが、各種添加剤、配合剤といったものでは不透明なものも多く、該法が使えない例もある。

一方、熱分析法は開発部門や分析部門等では広く使われてきているが、現場での使用はまだ少ない。しかし昨年プラスチック材料については、融解温度を含む熱的特性試験として熱分析の JIS が制定され、JIS への熱分析の採用が始まった。これは熱分析の現場での使用が次第に増えつつあることを示すものといえよう。

そこで本稿では、薬剤、各種添加剤等の融点測定における熱分析法 (DSC 法) が、JIS による目視法とどの様に比較できるかを検討する。

2. JIS による目視法

JIS K6220 は、ゴム用として使用される配合剤の試

* セイコー電子工業(株) 小山工場 技術2課: 静岡県駿東郡小山町竹之下36-1 ☎410-13

** セイコー電子工業(株) 営業部 応用研究室: 東京都江東区亀戸6-31-1 ☎136

験法の規格で、試験方法の一つとして目視法による融点測定が含まれている。その融点測定装置を Fig.1 に、又試料の溶融状態を Fig.2 に示す²⁾

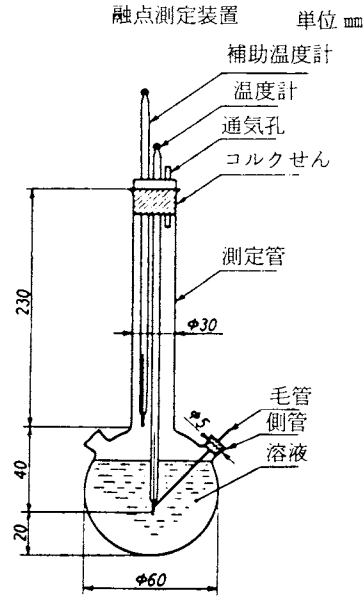
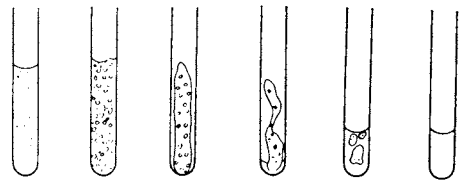


Fig. 1 Instrument for measurement of melting points.



試料 湿潤点 収縮点 崩壊点 液化点 融解終点

Fig. 2 Sample in melting stages.

まず、長さ 70~100 mm、内径 0.8~1.2 mm、壁の厚さ 0.2~0.3 mm の硬質ガラス製の毛管に粉末状のサンプルをつめる。次いで、これを Fig.1 の様に挿入し、約 3 °C/min で温度上昇させる。予想融点より約 5 °C 低い温度からは約 1 °C/min で温度上昇させ、Fig.2 に示した様な変化の見られる温度を読みとる。そして、試料が変化をし始める時 (Fig.2 の湿潤点に相当する) を融点の始まり、完全に液化した時 (Fig.2 の融解終点) を融点の終わりとする。

3. 測定

3.1 試料

融点測定の標準的な試薬としてアゾベンゼン（融点測定用標準試料，キシダ化学㈱製），および実試料としてゴム用の配合剤9種類を準備した。

3.2 測定装置

目視法としては JIS K6220 に準拠したものを，DSC 法としてはセイコー電子工業㈱製，SSC5000 DSC200 を用いた。

3.3 DSC の条件設定

アゾベンゼンを使い，目視法との比較のための DSC 法の測定条件，解析条件を決めた。アゾベンゼンの目視法による融点の始まりは 68.4℃，融点の終わりは 69.0℃ である。（以降，融点の始まりを始融点，融点の終わりを終融点，および各温度の表記を 68.4℃～69.0℃ の様にする。）

3.3.1 試料量

試料量はできるだけ少量で，かつ確実に融解ピークが測定できる程度と考え，2～3mg に設定した。この量は一般に DSC の純度測定の際に適切な試料量とされている^{3),4)}。

3.3.2 昇温速度

昇温速度は，JIS 目視法の加熱速度と同じ 1℃/min，および他に 2℃/min，3℃/min も検討した結果，測定時間の効率化も考慮して，主として 3℃/min を使うことにした。

3.3.3 解析条件

Fig. 3 にアゾベンゼンの DSC による 3℃/min の融解ピークを示した。

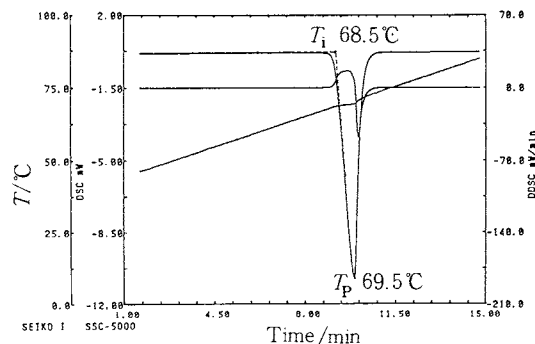


Fig. 3 DSC heating curve of azobenzene.

一般に DSC の融解ピークから融解温度を読みとる方法としては，Fig. 3 のデータに示した様に外挿開始温度 T_i やピークトップ温度 T_p が良く用いられ^{5),6)} 再現性も良

い。そこでこの T_i, T_p を JIS 目視法の始融点，終融点と比較することにした。また T_i を求めるための作図は装置付属の解析ソフトで行なうが，ピークの最大傾斜点とベースライン点について，オペレータによる指定に任意性はいらない様以下の様にした。

最大傾斜点：解析時 CRT 上に表示された DDSC (DSC の微分) 信号が極大値になる温度の点を指定する。

ベースライン： T_p より 10℃ 低い温度点を指定する。

3.3.4 その他

試料は Al 製の開放型試料容器に入れフタをした後，試料と容器の接触を良くする目的でクランプを行なった。

測定雰囲気は静止空気中とした。

3.4 結果

3.4.1 アゾベンゼン

Table 1 にアゾベンゼンの DSC による T_i, T_p の各昇温速度における値と JIS 目視法による始融点，終融点の比較を示す。 T_i, T_p は，2℃/min の時の各温度が目視法での始融点，終融点に近いが，3℃/min でも実用上問題ないと考えられる。

3.4.2 実試料

一般にゴム用配合剤の融点は，その純度を判定するための指標とする目的で計測されている。ここでは，実試料として 9 種類のゴム用配合剤について，目視法による融点と DSC による T_i, T_p とを比較し，Table 2 に示した。

目視法で計測のできない試料 C と H，および大きく値の異なる G を除いては，DSC の T_i, T_p と，目視法による始融点，終融点とは，それぞれ比較的良好な対応が見ら

Table 1 Melting point of azobenzene using the JIS method and DSC measurement

目視法による 始融点 (°C), 終融点 (°C)
68.4 ~ 69.0

昇温速度	DSC による T_i (°C), T_p (°C)
1°/min	67.7 ~ 68.4
2°/min	68.4 ~ 69.3
3°/min	68.5 ~ 69.5

Table 2 Melting point of rubber compounding ingredients using the JIS method and DSC measurement

試料	目視法による 始融点 (°C), 終融点 (°C)		DSCによる T_i (°C), T_p (°C)	
	A	81.8	~ 85.6	82.4
B	165.9	~ 173.4	165.4	~ 173.4
C	計測できず		47.8	~ 50.6
D	145.2	~ 147.7	145.9	~ 148.8
E	89.0	~ 92.0	89.3	~ 92.3
F	55.6	~ 58.6	56.8	~ 59.1
G	72.0	~ 85.4	56.7	~ 59.0
H	97.5	~ 終融点 計測できず	98.8	~ 102.6
I	102.2	~ 104.0	102.4	~ 104.0

れている。一方、試料C, H等目視法では計測できない試料についてはDSCで計測できることがわかる。

バインダー等の添加されている配合剤系では、配合剤自身が融解してもバインダー等の影響で見かけ上の状態に大きな変化が見られないことがある。この場合は、目視法では配合剤の融点が計測できなかつたり、バインダーの融点まで温度を上げて計測したため計測融点が大きく違ってしまうことが考えられる。試料Gの違いはこのためと考えられる。

4. まとめ

ゴム配合剤のJIS(目視法)による融点測定法と、DSCによる融解ピーク測定法を比較した結果、測定条件等の設定を適切に行なうことにより良い対応が見られた。

またDSC法は、目視法に比較し以下の様な長所があることも判明した。

- ①目視法では計測できない試料でも計測できる。
- ②単なる融点の情報だけでなく、場合によっては、バインダーの有無、結晶多形といった他の情報も得られる。
- ③目視法では測定時間中オペレータが拘束されるが、DSCではこの必要がなく人手の効率化が計れる。
- ④目視法はオペレータによる一種の官能法であり、オ

ペレータ間によるばらつきがある。この点DSCではばらつきが少ない。ただし、DSC装置の解析ソフト面でオペレータの任意性がはならない機能が必要である。

本稿の融点測定例のようなDSC手法が、品質管理現場へ今後増々普及することを期待したい。

文 献

- 1) 辻章夫, "第八改正 日本薬局方注解"(野上壽編), 南江堂, 東京(1973) p.804.
- 2) JIS K6220-1977 ゴム用配合剤の試験方法。
- 3) 菅 宏, "熱分析"(神戸博太郎編), 講談社サイエンティフィック, 東京(1975) p.212.
- 4) 西本右子, 市村裕, 寺本芳彦, 第22回 熱測定討論会講演要旨集 (1986) B101.
- 5) "有機, 複合系新素材の試験・評価等補助事業報告書, 高分子の熱分析手順とデータ解析"(財高分子素材センター編) (1986) p.39.
- 6) 金網久明, "熱分析の基礎と応用"(熱測定学会編), 株式会社科学技術社 (1985) p.48.