

解 説

ゴム・プラスチックの
DSC, TG を用いた測定法の JIS

西本 右子

神奈川大学 理学部

(受取日：2011年12月12日，受理日：2012年1月5日)

**Japanese Industrial Standard of Test Methods
for Thermal Properties of Rubbers
and Plastics by DSC and TG**

Yuko Nishimoto

Faculty of Science, Kanagawa University

(Received Dec. 12, 2011; Accepted Jan. 5, 2012)

Japanese industrial standard of test methods for thermal properties of rubbers and plastics are summarized. The testing methods for transition temperatures, heat of transitions, and specific heat capacity of plastics and glass transition temperature of rubber by DSC are outlined. The testing methods of plastics and determination of the composition of vulcanizates and uncured compounds by TG are outlined. The repeatability and reproducibility using these methods are shown.

Keywords: standard test method, DSC, TG, rubber, polymer



西本 右子
Yuko Nishimoto
E-mail: y24moto@kanagawa-u.ac.jp

1. はじめに

JIS (日本工業規格)には基本規格(用語, 記号, 単位などを規定したもの)方法規格(試験, 分析, 検査及び測定の方法などを規定したもの)製品規格(製品の形状, 寸法, 材質, 品質, 性能, 機能などを規定したもの)があり, 毎年約 10000 件が制定・改正・見直しがなされている。化学分野の JIS は 1700 件以上と最大の件数であるが, なかでもゴム・プラスチックは件数が多い。商取引以外でも製品や原料の分析の際に JIS に制定されている分析法が参考になることは多い。本稿では熱分析法のうち, DSC と TG を用いたゴム, プラスチックの測定法の JIS について概説し, 分析上の注意点について述べる。

2. ゴムとプラスチックの熱分析の JIS

熱分析を用いる分析法の JIS は「JIS K 0129 熱分析通則」をはじめとして, ゴム, プラスチック, 金属, セラミックス, ガラスなど幅広い分野で規定されている。2005 年に改正された熱分析通則では用語の定義, 装置構成, 操作方法, データの質の管理についての詳細が規定されている。

ゴム製品の分析法に関する JIS は 1998 年までは 1953 年に制定された「JIS K 6350 ゴム製品分析方法」の 1 規格のみであった。1998 年に ISO 整合化 JIS として JIS K 6225~6235 の各分析法の JIS が制定され, JIS K 6350 は廃止された。その後, JIS K 6236~6239 が制定され, 定期的に見直し・改正が行われている。熱分析を用いる測定法の JIS は現在「JIS K 6226-1 ゴム-熱重量測定による加硫ゴム及び未加硫ゴム組成の求め方(定量) - 第 1 部: ブタジエンゴム, エチレンプロピレンゴム及びターポリマー, ブチルゴム, イソプレンゴム, スチレンブタジエンゴム」, 「JIS K 6226-2 ゴム-熱重量測定による加硫ゴム及び未加硫ゴム組成の求め方(定量) - 第 2 部: アクリロニトリルブタジエンゴム(NBR, XNBR, HNBR)及びハロゲン化ブチルゴム」, の 2 規格であり, さらに 2011 年 12 月に制定された「JIS K 6240 原料ゴム-示差走査熱量測定(DSC)によるガラス転移温度の求め方」がある。

熱分析(TG, DSC)を用いるプラスチックの分析法の JIS は, 1987 年に制定された JIS K 7120~7123 の 4 規格である。このうち, 「JIS K 7120 プラスチックの熱重量測定方法」は ISO 7111:1987 の, 「JIS K 7121 プラスチックの転移温度測定方法」は ISO 3146:1985 の整合化 JIS である。多くの JIS の国際整合化作業が 1995 年度からの 3 年間に実施されたが, その時期よりおよそ 10 年前の段階で ISO と整合化した JIS が制定されている。これは, 早い時期から日本の研究者がこの分野で国際規格制定の中心的な役割を担って活動してきたことによるものである。「JIS K 7122 プラスチックの転移熱測定方法, JIS K 7123 プラスチックの比熱容量測定方法」もこのときに制定されている。比熱容量測定については, 日本提案で ISO が制定されている。Table 1 にこれらの JIS についてまとめて示した。なお ISO 7111:1987 は 1997 年に, ISO 3146:1985 は 2000 年にそれぞれ改定されている。

3. DSC を用いた JIS の測定方法

3.1 校正

温度の校正については, JIS K 7121,7122,7123 では, 実際の試験の場合と同じガス流量及び加熱速度で, 純度 99.99 % 以上の純金属(In, Sn, Pb, Zn) (または当時の ICTA^{*1}-NBS^{*2} (*1 ICTAC の旧略称, *2 NIST の旧略称)

Table 1 JIS of Plastics and Rubbers using DSC or TG

JIS No.	Instrument		ISO No.
JIS K 6226-1	TG	composition	ISO 9924-1 :2000
JIS K 6226-2	TG	composition	ISO 9924-2 :2000
JIS K 6240	DSC	T_g	ISO 22768 :2006
JIS K 7120	TG	Δm	ISO 7111:1987
JIS K 7121	DTA,DSC	T_m, T_c, T_g	ISO 3146:1985
JIS K 7122	DSC	ΔH	—
JIS K 7123	DSC	C_p	ISO 11357-4

の標準物質(GM-754,757,758)のうち, 求めようとする温度に近い 2 種以上の融解に関する補外転移開始温度を用いて内挿法によって行うこととなっている。また純物質は表面の酸化層を落として使用すること, 容器が Al 製で純物質に Zn を用いるときには, 融解時に合金となるおそれがあるので第 1 回の加熱昇温時の値だけを用いることの 2 点の注意点も本文に記載されている。JIS K 6240 では, DSC 装置の温度の校正は, JIS K 0129 の 6.2 (装置の校正)による。校正に用いる室温以下の標準物質は, 「附属書 JB DSC 装置の温度校正に用いる標準物質」に示すものを用いることが望ましいが, 当事者間の協定によるものを用いても良い, との記載となっており, 附属書 JB には純度 99.99 % 以上のシクロヘキサンとインジウムの転移点が記載されている。シクロヘキサンは, (独)産業技術総合研究所及び国内試薬メーカーで入手可能である。JIS K 0129 の 6.2 には, 実際の試料測定の場合と同じ試料雰囲気及び加熱冷却速度で, 標準物質又は純度 99.99 % 以上の純物質を用いて, 個別規格又は各装置の取扱説明書によって行う, との記載がある。ゴムのガラス転移温度は室温以下のかなり低温であるので, 適切な標準物質が限定される。低温側の推奨標準物質であるシクロヘキサンは, 日本熱測定学会熱測定標準化作業グループでラウンドロビンテストを行ない, 標準物質としての妥当性を示している。¹⁾ 1987 年に制定された JIS K 7121,7122,7123 では, 関連規格である ASTM D 3417-83, D 3418-82 に記載があることから, In の融点として 156.4 °C の値が記載されており, これ以降の規格に記載されている 156.6 °C と異なることに注意が必要である。

転移熱の校正については, JIS K 7122 に, 実際の試験の場合と同じガス流量及び加熱速度で, 純度 99.99 % 以上の純金属(In, Sn, Pb, Zn) (または NIST 標準物質)のうち, 求めようとする物質の転移温度に近い融点を示す純物質を選び, その融解熱によって行うことが本文中に記載されている。

3.2 試験片の採取

試験片は, JIS K 7121,7122,7123 では, 直径又は各片の長さが 0.5 mm 以下の場合にはそのまま使用し, それ以上の場合には 0.5 mm 以下に切断する。厚さが 0.5 mm 以下のシート及びフィルムは容器に合わせて無理なく入るように切断し, 薄く切れるものは 0.5 mm 以下の厚さに切った後容器に合わせて無理なく入るように切断する。質量は①融解, 結晶化温度の測定では約 5 mg をガラス転移温度の測定では約 10 mg をそれぞれ, 0.1 mg まで, ②転移熱の測定では 5 mg~10 mg を 0.01 mg まで, ③比熱容量の測定では 5 mg~15 mg を 0.01 mg までそれぞれはかり取ることとなっている。

JIS K 6240 では試料の中心部を取出し、10 mg～20 mg をはかり取ることとなっている。さらに JIS K 7121,7122,7123 では、容器への充填方法についても詳細な記述がある。これらの記述は備考にあるように、試験片相互、試験片と容器、容器とホルダーとの熱接触をよくするために重要な事項であり、DSC 初心者にとっては大変参考になる記述である。JIS K 6240 では、ポリマー構造が類似した原料ゴム同士のガラス転移温度を比較する場合は、試験片の質量を±1 mg で一定にする。試料容器の底と試験片との熱伝導をよくするため、試験片はできるだけ平らにすることとなっている。さらに比熱容量の測定では質量差 2 % 以内の容器を用いることも記載されている。

3.3 測定の準備

ベースラインの確認

JIS K 7122 では同一測定条件での空容器を用いたベースラインの測定の記述もある。JIS K 6240 には特に記載はないが、低温域、高感度測定では必須事項である。

容器の装着

試料容器に試験片を詰めて、蓋をして装置の容器ホルダーに置き、他方の容器ホルダーに、蓋をした空容器又は α アルミナ粉を詰めて蓋をした容器を置く。試験片及び試料容器の取扱いは、ピンセットで行い、素手では行わない。

雰囲気ガス

JIS K 7121,7122,7123 では窒素ガスを 10 mL/min～50 mL/min, JIS K 6240 では窒素又はヘリウムガスを 10 mL/min～100 mL/min の範囲でそれぞれ適切な流量とし、試験中は一定流量とする。

測定開始温度までの冷却

加熱によって測定する場合は予想される転移温度より充分低い温度まで一定速度（望ましくは 10 °C/min）で冷却し、この温度で装置が安定するまで 1 分以上保持する。冷却によって測定する場合は、転移温度より 30 °C 高い温度まで加熱し、この温度で 10 分保持する。

3.4 転移温度、転移熱の測定

ガラス転移の場合は、20 °C/min の昇温速度でガラス転移の終了温度より 30 °C 程度高い温度まで昇温し、DSC 曲線を得る。加熱によって得る融解・結晶化の場合は、転移ピーク終了温度より 30 °C 程度高い温度まで 10 °C/min で昇温し、DSC 曲線を得る。冷却によって得る結晶化の場合は転移ピーク終了温度より少なくとも 50 °C 程度低い温度まで 5 °C/min または 10 °C/min で冷却し、DSC 曲線を得る。いずれの場合も転移前後で DSC のベースラインが確認できるだけの温度範囲を測定することが重要である。

3.5 比熱容量の測定

測定温度範囲

転移がある場合は転移開始温度より 20 °C 以上低い温度を測定開始温度、転移終了温度より 20 °C 以上高い温度を測定終了温度とし、50 °C～100 °C の温度幅で測定する。さらに広い温度域を測定する場合は約 20 °C の温度範囲が重なるようにそれぞれの測定温度範囲を設定する。

測定

蓋を固定した空の容器 2 個を二つの容器ホルダーに 1 個ずつ装着する。測定開始温度で保持し、装置を安定させ、等温ベースラインをかかせた後、10 °C/min で測定終了温度まで昇温測定し、終了温度で保持して等温ベースラインをかかせる。試料側の空容器を取り出し、0.01 mg まではかった質量 10 mg～30 mg の比熱容量用標準物質（純度 99.99 % 以上の α アルミナ）を容器に入れ蓋をして、容器ホ

ルダーに装着し、同様の測定を行う。標準物質を入れた容器を取り出し、0.01 mg まではかった質量 5 mg～15 mg の試料を容器に入れ蓋をして、容器ホルダーに装着し、同様の測定を行う。

比熱容量を求める

各測定における等温ベースラインが重なることを確認した後、昇温測定における各温度での①空容器の測定結果と標準物質の測定結果の DSC 曲線の縦軸の差、②空容器と試料の測定結果の DSC 曲線の縦軸の差をそれぞれ求め、各温度での①と②の比と α アルミナの比熱容量の文献値から試料の比熱容量を求める。

4. TG を用いた JIS の測定方法

4.1 校正

温度の校正については、JIS K 7120 では純度 99.99 % 以上の Ni（または当時の ICTA-NBS 標準物質 GM761）のキュリー温度を用いて行うこととなっている。はじめに校正に用いる Ni（または NIST 標準物質）を熱てんびんに装着し、永久磁石又は電磁石を近づけて見掛けの質量変化が起こることを確認した後、試験と同じ加熱速度で加熱を開始し、キュリー温度における階段状の見掛けの質量変化から開始温度、中点温度、終了温度によって校正する。DTA, DSC との同時測定装置では JIS K 7121,7122,7123 と同様に校正を行うことができる。JIS K 6226-1,6226-2 では装置の校正は、使用装置の取扱説明書に従うこととなっている。これは JIS K 6226-1,6226-2 では温度そのものより、組成を求めることを主目的としているためでもある。

また、質量校正は JIS K 7120 では、質量の計量範囲について化学てんびん用分銅を用いて校正することとなっている。

関連して、日本薬局方でも熱分析は取り入れられているが、TG の校正として基準分銅による校正を第一次校正とし、第二次校正として測定中の雰囲気ガスによる浮力及び対流などの質量測定への影響を除くために、シュウ酸カルシウム一水和物標準品を 10 mg 用いて、5 °C/min で 250 °C まで乾燥空気または窒素一定流量下（つり下げ形 40 mL/min, その他 100 mL/min）で昇温測定するとの記載がある。

4.2 試験片の採取

JIS K 7120 では試験片は粉末又は細かく切断した状態の約 10 mg, JIS K 6226-1,6226-2 では薄く板状にした通常 4 mg～10 mg をはかり取る。

4.3 測定の準備

JIS K 7120 では、加熱に先立って水分 0.001 % 以下の乾燥空気又は乾燥窒素を 50 mL/min～100 mL/min の流量で 1 時間以上流入することとなっている。JIS K 6226-1, 6226-2 では、予めカーボンブラックまたはカーボンブラックを配合したゴム試料を用いて装置内の経路からすべての酸素を追い出すのに要するパージ時間を求め、求めたパージ時間より長い時間一定流量の窒素ガスを流すこととなっている。装置内の雰囲気ガスを置換するには十分な時間が必要である。

4.4 測定

JIS K 7120 では、加熱速度(10±1) °C/min で高分子試料の熱分解が終了する温度(600 °C～800 °C)まで加熱測定する。熱分解中に炭素質残さを生成せず、650 °C までに熱分解する充填剤を含まないゴム試料に適用できる JIS K 6226-1 では以下の手順で測定する。

- ①70 °Cで窒素ガスによるバージを充分に行った後
- ②10 °C/min で 300 °Cまで昇温し, 10 分間 300 °Cに保つ
- ③20 °C/min で 550 °Cまで昇温し, 15 分間 550 °Cに保つ
- ④速やかに加熱炉を 650 °Cに上げ, 15 分間又は質量が一定になるまで 650 °Cに保つ
- ⑤加熱炉の温度を 300 °Cに下げ, 雰囲気窒素から空気もしくは酸素に切り替えるか, 窒素ガス流量を下げ空気もしくは酸素を混合させる。試料の見掛け質量に変化がないようガス流量を調整する。
- ⑧加熱炉の温度を速やかに 650 °Cに上げ, 質量が一定になるまで 15 分程度 650 °Cに保つ。
- ⑨加熱炉のヒーターを切った後, 窒素ガスに切り替える。試料容器中の残さの色を確認する。
- ⑩で質量が一定にならない場合や残さが黒い場合は黒鉛ブラックが含まれていることが考えられ, この方法は適用できない。この結果より, 有機成分, カーボンブラック, 灰分がそれぞれ求まる。

熱分解によって炭素質残さを生成するポリマーを含む試料に適用できる JIS K 6226-2 では以下の手順で測定する。

- ①40 °Cで窒素ガスによるバージを充分に行った後
- ②20 °C/min で 600 °Cまで昇温する。この温度で質量が一定でない場合は一定になるまで 600 °Cに保つ。
- ③加熱炉を 400 °Cに下げ, 400 °Cで 5 分保つ。
- ④雰囲気を空気又は酸素に切り替える。試料の見掛け質量に変化がないようガス流量を調整する。
- ⑤10 °C/min で 400 °Cから 800 °Cまで加熱し, 5 分間または質量が一定になるまで 800 °Cに保つ。
- ⑥加熱炉のヒーターを切った後, 窒素ガスに切り替える。試料容器中の残さの色を確認する。
- ⑦で質量が一定にならない場合や残さが黒い場合は黒鉛ブラックが含まれていることが考えられ, この方法は適用できない。この結果より, 有機成分, 炭素質残さ, カーボンブラック, 灰分がそれぞれ求まる。

5. JIS の測定方法と一般的な測定上の注意点

JIS に記載されている測定について, 校正, 試験片の採取, 測定の準備及び測定手順について示した。これらの事項は記載された目的以外の一般的な測定においても参考になることが多い。

ISO 3146(C)では, ICTA-NBS の標準物質 GM758 のうち KNO₃, In, Sn, Ag₂SO₄ (いずれも粉末)を用いることになっている。JIS K 7122,7122,7123 の温度校正では, JIS 化に先立って実施したラウンドロビンテストの結果, 99.99 %以上の純金属 (In, Sn, Pb, Zn) の方が測定者間の再現性などで勝っていたこと, 特に KNO₃, Ag₂SO₄ では著しく異なる値を報告した例や, 転移が観測されなかったと報告した例があったため, 99.99 %以上の純金属 (In, Sn, Pb, Zn) が加わり, 純物質は表面の酸化層を落として使用することが記載された。²⁾ 試料容器 (Al) と純金属試料 (Zn) との融解時の合金生成の恐れに関する記述など, 特に初心者にとって参考となる記述である。JIS K 7120 の温度校正でも, JIS 化に先立って実施したラウンドロビンテストの結果より純度 99.99 %以上の Ni が採用されている。²⁾ また質量校正の備考には加熱による浮力や対流の影響で見かけ上の質量変化が観測されることが記載されている。

試験片の詰め方では, 試験片相互, 試験片と容器, 容器と容器ホルダーとの熱接触をよくするための注意点が具体的に示されており, DSC 測定上重要な注意点である。JIS K 6240 ではポリマー構造が類似した原料ゴム同士のガラス転移温度を比較する場合は, 試験片の質量を ±1 mg で一定

にすることが記載されており, 試料量が測定値に与える影響も考慮されている。

JIS K 6226-1,6226-2 では雰囲気制御に関する細部の注意点を考慮した手順が記載されており, 装置内の経路からすべての酸素を追い出すのに要するバージ時間も一般的な TG 測定において重要な測定上の注意点である。

JIS K 7123 では, 質量差 2 %以内の試料容器を使用するようになっている。DSC 曲線は, 試料容器を含んだ形で試料と基準物質との熱量差を温度の関数として測定しているという基本は, 比熱容量の測定以外でも忘れてはならない注意点である。

6. JIS の測定方法の測定精度, 再現性

現在発行される JIS では繰返し性や再現性の記載があるが, JIS K 7120,7121,7122,7123 には記載がない。JIS 化に先立って実施したラウンドロビンテストの結果を参考に以下に述べる。

TG では, 質量分率で JIS K 6226-1 ではアクリロニトリルブタジエン共重合体及び可塑剤とカーボンブラックを含む 7 種の試料について 7 カ所の試験室で実施し, 繰返し性, 再現性共に 1 %以下, JIS K 6226-2 では可塑剤とカーボンブラックに BR (ブタジエンゴム), NBR (ニトリルゴム), SBR (スチレンブタジエンゴム) を含む試料とカーボンブラックと EPDM (エチレンプロピレンジエン三元共重合体) を含む試料の計 4 種について, 4 カ所の試験室で実施し, 繰返し性 2 %以下, 再現性 3 %以下となっている。ただし, このときのラウンドロビンテストに日本は参加していない。JIS K 7120 に関しては, ポリエチレン, エポキシ樹脂 2 種, ポリエーテルスルホン, ポリアセタール 2 種の 6 種について実施し, 有効な結果を提出した試験室は試料に一部よって異なるが, 著しく外れた値を除き 6~9 試験室の結果で, 質量減少量は標準偏差で約 1 % (ポリエチレン, ポリアセタール) ~10 % (ポリエーテルスルホン) となっており, 質量減少量が 27 %~34 %のエポキシ樹脂や, 熱分解反応が高温までだらだらと続くポリエーテルスルホンで大きな値となっている。分解温度についても, ポリエチレンで開始, 終了共に標準偏差で 6 K 以下, ポリアセタールで 23 K 以下と比較的ばらつきが小さいが, エポキシ樹脂やポリエーテルスルホンではばらつきが大きくなっており, 試料による差が大きい。²⁾

JIS K 7122,7122 に関しては, ポリエチレン (フィルム 1 種, ペレット 2 種), ポリエチレンテレフタレート (繊維 2 種), ポリエーテルケトン (ペレット 2 種) について融解ピークの測定をした結果では, 平均値 ±2 K に入る割合はピーク温度で 37 % (ポリエチレンテレフタレート繊維 1 種) ~89 % (ポリエチレンフィルム試料) であった。JIS K 6240 では Nd 触媒重合 BR, SBR1502, SBR1712, 及び油展溶液重合 SBR について 30 試験室が実施した結果で, 室間再現性 2.4 % (4.3 K) 以下であった。ポリマー試料の結果は JIS 化に先立って行われたラウンドロビンテストの結果であり, 厳密な意味で JIS の条件による測定結果ではない。²⁾

7. 熱分析を用いた ISO と関連の JIS

Table 1 に示したように, JIS K 7120,7121,7123 は 2010 年に最終確認がなされているが, 現在 ISO 整合化 JIS ではない。Table 2 にプラスチックの熱分析に関する ISO を示した。ここに示した以外に日本提案で熱拡散率・熱伝導率に関する ISO (ISO 22007 シリーズ) もある。³⁾ また TG の Part 3

Table 2 ISO of Plastics using DSC, TG and TMA.

ISO No.	Title
ISO 11357-1:2009	Plastics – Differential scanning calorimetry (DSC) – Part 1: General principles
ISO 11357-2:1999	Plastics – Differential scanning calorimetry (DSC) – Part 2: Determination of glass transition temperature
ISO 11357-3:2011	Plastics – Differential scanning calorimetry (DSC) Part 3: Determination of temperature and enthalpy of melting and crystallization
ISO 11357-4:2005	Plastics – Differential scanning calorimetry (DSC) – Part 4: Determination of specific heat capacity
ISO 11357-5:1999	Plastics – Differential scanning calorimetry (DSC) – Part 5: Determination of characteristic reaction – curve temperatures and times, enthalpy of reaction and degree of conversion
ISO 11357-6:2008	Plastics – Differential scanning calorimetry (DSC) – Part 6: Determination of oxidation induction time (isothermal OIT) and oxidation induction temperature (dynamic OIT)
ISO 11357-7:2002	Plastics – Differential scanning calorimetry (DSC) – Part 7: Determination of crystallization kinetics
ISO 11358:1997	Plastics – Thermogravimetry (TG) of polymers – General principles
ISO 11358-2:2005	Plastics – Thermogravimetry (TG) of polymers – Part 2: Determination of activation energy
ISO 11359-1:1999	Plastics – Thermomechanical analysis (TMA) – Part 1: General principles
ISO 11359-2:1999	Plastics – Thermomechanical analysis (TMA) – Part 2: Determination of coefficient of linear thermal expansion and glass transition temperature
ISO 11359-3:2002	Plastics – Thermomechanical analysis (TMA) – Part 3: Determination of penetration temperature

Table 3 JIS of Plastics using TMA and general principle.

JIS No.	Title
JIS K 7196: 1991	熱可塑性プラスチックフィルム及びシートの熱機械分析による軟化温度試験方法
JIS K 7197: 1991	プラスチックの熱機械分析による線膨張率試験方法
JIS K 0129: 2005	熱分析通則

として、Ozawa-Friedman プロットと速度論解析を用いた活性化エネルギーを求める ISO も検討されている。

DSC, TG 以外の熱分析を用いる JIS もある。通則も含めて Table 3 に示した。JIS K 0129 では適用範囲に動的粘弾性測定装置を用いて行う場合も含まれる。またゴム・プラスチック以外の分野でも DSC や TG を用いた JIS はある。たとえば、JIS H 7101 形状記憶合金の変態点測定方法、JIS H 7151 アモルファス金属の結晶化温度測定方法、JIS H 7802 示差熱分析法による金属超微粒子の発火温度測定方法、JIS R 1672 長繊維強化セラミックス複合材料の示差走査熱量法による比熱容量測定方法、JIS Z 3198-1 鉛フリーはんだ試験方法-第 1 部：熔融温度範囲測定方法、等には DSC を用いた測定方法が規定されている。さらにガラスやセラミックスでは TMA を用いた熱膨張に関する測定やレーザーフラッシュ法による熱拡散率・比熱容量・熱伝導率の試験方

法も規定されている。

8. おわりに

比較的早い時期から JIS に規定され、多く用いられてきたプラスチック・ゴムを中心に、JIS に記載されている測定法、測定上の注意点を述べた。新たに制定された「JIS K 6240 原料ゴム-示差走査熱量測定 (DSC) によるガラス転移温度の求め方」では低温側の温度校正用標準物質としてシクロヘキサンを推奨物質にあげた。これは熱測定学会熱測定標準化作業グループによるラウンドロビンテストの結果を受け、シクロヘキサンの 2 つの相転移に関して温度および熱量の校正用標準物質として使用することが妥当であるとの判断に基づいている。¹⁾ ゴムのガラス転移のような低温側の測定では、これまでに安全で適切な標準物質が少なかった。熱測定標準化作業グループではこのほかにも標準物質に関する活動を行っており、固体物質の熱膨張測定に関するラウンドロビンテストも実施した。⁴⁾ 熱分析では温度の校正と測定する物理量の校正が必要である。ここで示した JIS でも記載は様々である。測定温度域と各物理量の測定範囲に適切な標準物質の早急な整備が望まれる。

一方、測定装置やデータ処理の進歩はめざましいものがあるが、熱分析の測定においてデータの質はサンプリングや測定条件によって大きく影響される。その意味でも、JIS や ISO に制定されている測定方法は参考になると考える。

謝 辞

ISO の現状については TC45/SC2-WG5, TC61/SC5-WG8 の資料を参考にした。関係各位に深謝いたします。

文 献

- 1) 清水由隆, 小棹理子, 川路均, 城所俊一, 木村隆良, 古賀信吉, 澤田豊, 西本右子, 山崎淳司, 吉田博久, 加藤英幸, 熱測定 **35**, 68-75 (2008).
- 2) 「有機・複合系新材料の試験・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-JIS 化の基礎資料-」(4 章), (財)高分子素材センター (1986).
- 3) 日本熱測定学会編「熱量測定・熱分析ハンドブック 第 2 版」p347-349, 丸善 (2010).
- 4) 渡辺博道, 西本右子, 加藤英幸, 小棹理子, 川路均, 城所俊一, 木村隆良, 古賀信吉, 澤田豊, 山崎淳司, 吉田博久, 山田修史, 熱測定 **35**, 168-175 (2008).