

示差走査熱量計（DSC）の測定事例

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2022-03-01 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 草薙, 弘樹 メールアドレス: 所属:
URL	https://doi.org/10.14945/00028632

示差走査熱量計（DSC）の測定事例

草薙弘樹

(静岡大学技術部機器分析部門)

1. はじめに

浜松キャンパス共同利用機器センター（以後、センターと呼称）には、熱分析装置（DSC、TG-DTA の二種類）があり、筆者はそれら装置の担当となっている。熱分析で得られるデータは状態変化をあらわし、“試料が何であるのか？”ではなく、“何℃でどんな反応（状態変化）を起こすのか？”を知ることができる。DSC 測定（Differential Scanning Calorimetry）では“物質の吸発熱反応の温度と反応エネルギー”の結果が得られる。この機器は価格やサイズ等からしても、各研究室での所持が可能であり、頻繁に使用する研究室は自前で所持している。そうすると、センターでの DSC ユーザーは、初めての使用であったり、単発で使用するケースが多い。このような事情から、ユーザーに技術指導をしながら一緒に測定をしていく機会が増え、それなりに種々のサンプルと測定結果に出会ってきた。以前に、TG-DTA の報告を行ったが、今回は DSC の測定事例の内容で報告する。

2. DSC について^{[1][2]}

2.1 センターの DSC 情報

センターの DSC は Shimadzu 製 DSC-60plus で熱流束タイプである。熱流束 DSC では温度制御されたヒートシンクを持ち、試料、基準物質とヒートシンク間に熱抵抗体を設け、この熱抵抗体の定まったポイントで温度差を検知する。熱の出入りは熱抵抗体を介してヒートシンクとの熱交換で行われる。ヒートシンク－試料間およびヒートシンク－基準物質間に流れる熱流差は検知している温度差に比例する。この温度差を温度－電圧変換素子（熱電対等）で検知することにより、縦軸熱量（mW）の DSC 信号として出力する。

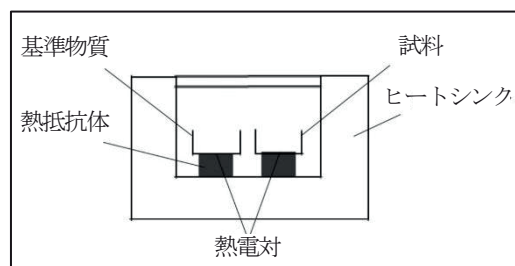


図1 熱流束 DSC の構成

測定温度範囲は -140°C ～ 600°C であるが、DSC の場合、試料が分解しない温度域という条件が加わる。分解ガスにより、センサー破損の恐れがあるためである。そのため、あらかじめ TG-DTA 等で試料の分解温度を把握した上で測定条件を決定する。

2.2 DSC 測定で得られるデータ

DSC 測定で得られる結果は図2のような横軸－温度、縦軸－熱量でプロットされた曲線である。曲線の形状は①ベースラインシフト②上に凸の発熱ピーク③下に凸の吸熱ピークの3パターンである。ピークのどこで温度を読み取るかという点、頂点をピークトップ温度、ベースラインとピークの最大傾

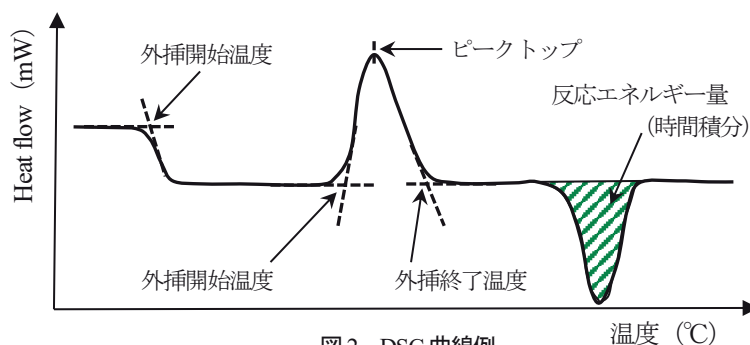


図2 DSC 曲線例

斜時の接線の交点を外挿開始温度、外挿終了温度とする。また、ピーク面積から反応エネルギー量を知ることができる。

ピークの形状と反応の組み合わせは図3の通り。DSCでは試料の分解温度以下での測定が前提であるので、ここに挙げた反応は分解を伴わない状態変化の反応挙動となる。

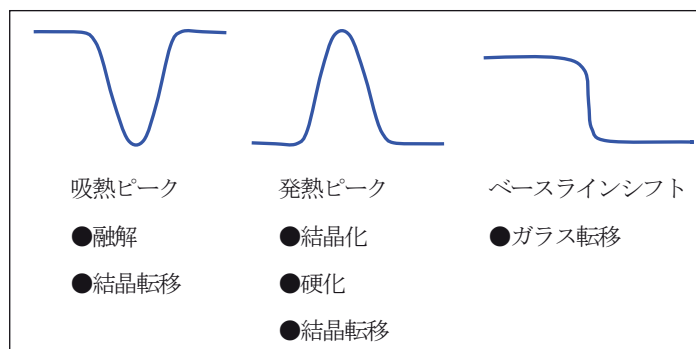


図3 DSC 曲線形状と反応

3. DSC の測定事例

3.1 テキスト内容の再現実験

これから測定事例の紹介をしていくが、併せてDSCについて知って頂きたいと思う。まずは、筆者が自分の勉強のために行った測定で、テキスト内容の再現実験となる。

3.1.1 ポリエチレンテレフタレート (PET) の測定事例³⁾

どのテキストにでも載っているであろうPETの測定事例を紹介する。試料はペットボトルから切り出し、加熱⇒冷却⇒加熱の条件で測定した。80°C付近にガラス転移ピーク、260°C付近に融解に起因するピークが確認できた。また、冷却時には結晶化に起因する発熱ピークが確認できた(図4)。

ガラス転移は高分子に特徴的な反応で、液体から固体になる過程で軟質のゴム状態と硬質のガラス状態が存在するが、その境の変化のことを言う。ガラス転移ピークの80°C付近を拡大すると、2nd heatingではベースラインシフトの形状だが、1st heatingではベースラインシフトと吸熱ピークが重なった状態にある(図5)。この形状の違いの原因はエンタルピー緩和という現象である。不安定なまま凍結したガラス状態がガラス転移点(Tg)以上の温度で動き出すと過剰に持っていたエネルギーを緩和していく現象で、これを1st heatingで拾っている。

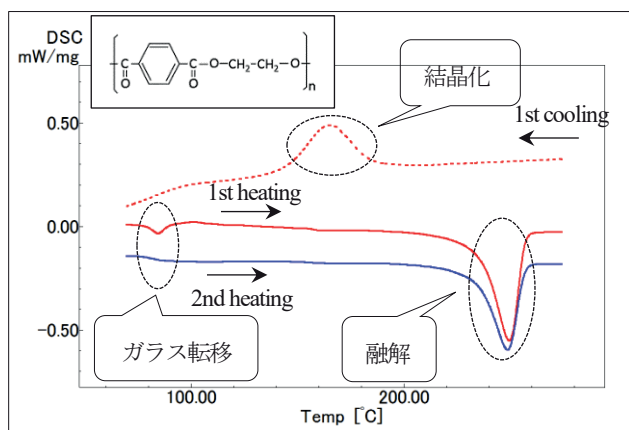


図4 PETのDSC 曲線

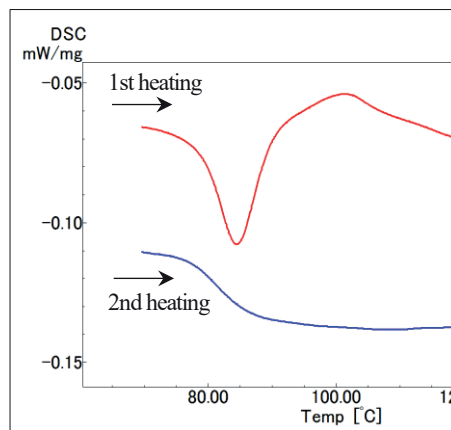


図5 PETのDSC 曲線拡大図

3.1.2 熱履歴による違い

高分子は熱履歴(材料が受けた温度変化の履歴)によって結晶の状態が変化することが知られている。PETの熱履歴の違いによるDSCの結果を比較する。PETを加熱し融解させた後、①-10°C/minで室温まで冷却、②急冷:融解温度まで加熱した試料を液体窒素に放り込み冷却、その後、10°C/minで加熱測定したDSCの結果を比較する(図6)。①では小さなガラス転移ピーク、融解ピークのみが確認された。これは

比較的ゆっくり冷却されたため、液体から固体への変化の過程で高分子の結晶化が進み、結晶部分が十分に形成されたといえる。②の DSC 曲線の 130–160°C 付近に発熱ピークが確認できるが、これは冷結晶化のピークである。冷結晶化とは凍結した非晶部分が、加熱過程で運動性が高くなり、非晶部分が結晶化していく反応の事である。この結果から、急冷したため高分子の結晶化が進まず、非晶質のまま凍結した部分が存在しているといえる。この様に、熱履歴による高分子の結晶状態の違いを DSC 測定で知ることができた。

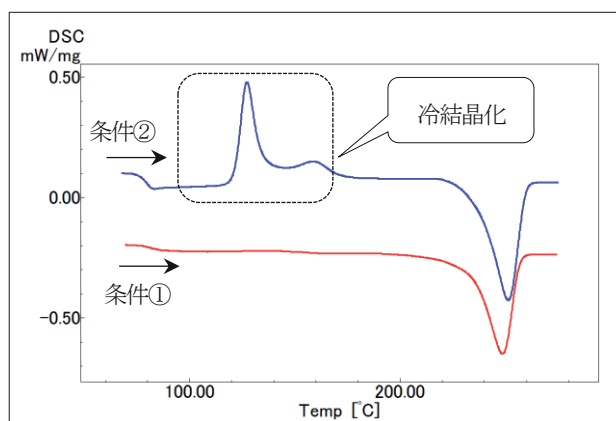


図6 熱履歴による DSC 曲線の違い

3.2 共同利用機器センターDSC ユーザーの測定事例

センターの DSC ユーザーは単発での使用が多いため、使用法を熟知しているケースは少なく、筆者が技術指導しながら一緒に測定をするケースが多い。そのような事情から興味深い測定事例にも出会ってきたので、いくつか紹介させて頂く。各研究室の教員には、本技術報告会でのデータ使用について打診し、快諾して頂いた。先生方には心よりお礼申し上げます。

3.2.1 測定事例 A 工学部電子物質科学科 (久保野・松原研)

今後、DSC を使用する可能性があるとのことで教員と学生の二人に、技術指導を行った。試料はテトラテトラコンタンという炭素が 44 個つながった長連鎖アルカンで、これの融点を確認したいということだった。融点の情報は既知だったので、融解ピークが単一で出るだろうと見ていたところ、二つの吸熱ピークが現れた (図 7)。高温側のピークが既知情報から融解と一致したが、低温側のピークは何だろう? ということになり、想定外のピークの情報を集めることにした。

まず、このピークが重量変化を伴うか否かを確認するため、TG-DTA 測定を行った。結果は図 8 の通りで重量変化は起こっていなかった。重量変化なし・吸熱ピークの組み合わせから融解および結晶転移が考えられる。DSC に戻り、加熱⇒冷却⇒加熱の条件で測定を行ったところ、2nd heating では低温側の吸熱ピークは現れなかった (図 9)。そして 1st heating と 2nd heating の曲線を重ねると 85°C 付近の吸熱ピークはぴったり重なり、反応エネルギーが同じ=全く同じ反応であることを示している (図 10)。

以上より、この試薬には初期の状態では二つの結晶状態が存在し、75°C 付近で相転移が起こり、単一の結晶状態になり、85°C 付近で融解が起こったと推察した。

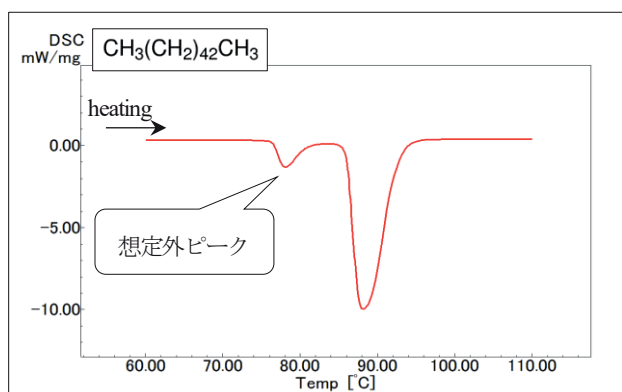


図7 CH₃(CH₂)₄₂CH₃ の DSC 曲線

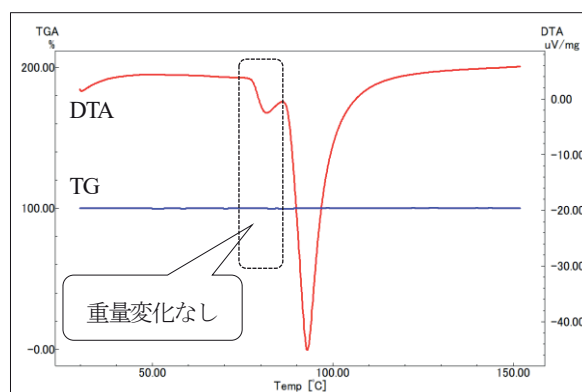


図8 CH₃(CH₂)₄₂CH₃ の TG-DTA 曲線

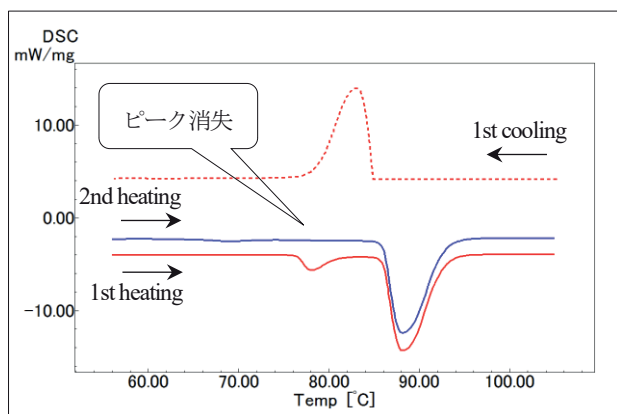


図9 CH₃(CH₂)₄₂CH₃のDSC曲線2

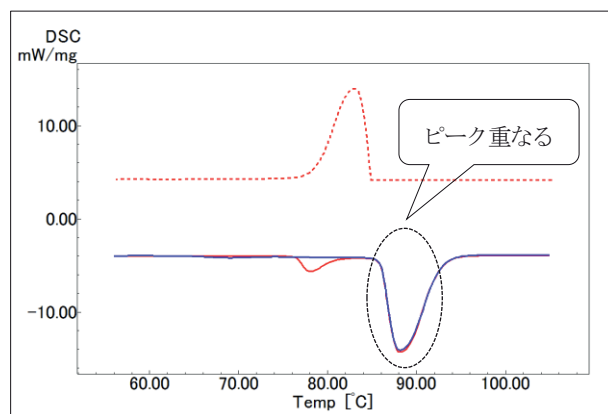


図10 CH₃(CH₂)₄₂CH₃のDSC曲線3

3.2.2 測定事例B_工学部化学バイオ工学科 (高橋・藤本研)

論文投稿の審査過程で熱挙動についての意見があったそうで、教員二人と一緒に測定した。対象試料は研究室の研究テーマのペリレンジイミド誘導体である。「おそらく何も変化はないだろう」とのことだったので、ベースラインの確認で終わるだろうと予想した。結果は複数の試料の内、一つだけ小さな発熱ピークが現れた(図11)。後日の測定でも再現性が見られたので、発熱ピークの情報を集めることにした。TG-DTA測定を行ったところ、発熱ピークが確認でき、重量変化は起こっていなかった。250°C付近から重量減少が見られるので熱分解が始まっていると考えられる(図12)。DSC測定は加熱⇒冷却を2サイクル行った。2nd heatingでは発熱ピークは消失し、ベースラインのみとなった(図13)。これらの結果も含め、論文は審査を通り、既に公開されていると教えて頂いた^[4]。

以上より、結果の解釈については論文の記載も引用すると、この化合物には融点は存在せず、90°C付近の変化は冷結晶化のような相転移と考えられる。しかし、別の測定結果との整合性を考慮すると詳細は分からないとのことで、論文には“the exothermic peak in DSC was left unassigned.”と書かれていた。

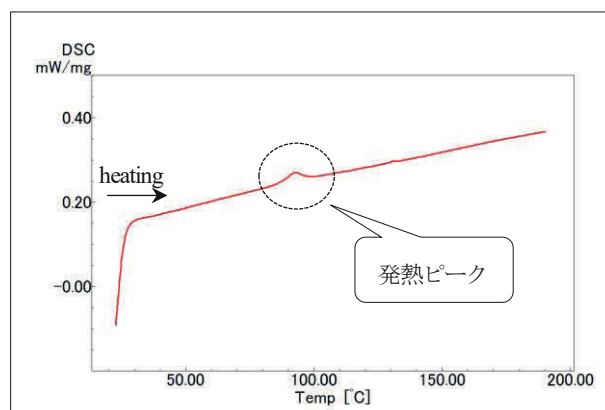


図11 ペリレンジイミド誘導体のDSC曲線

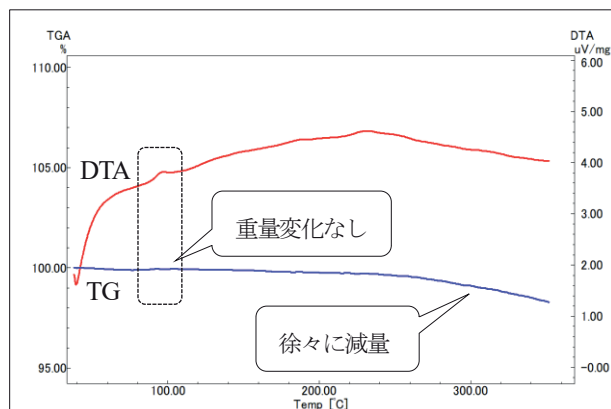


図12 ペリレンジイミド誘導体のTG-DTA曲線

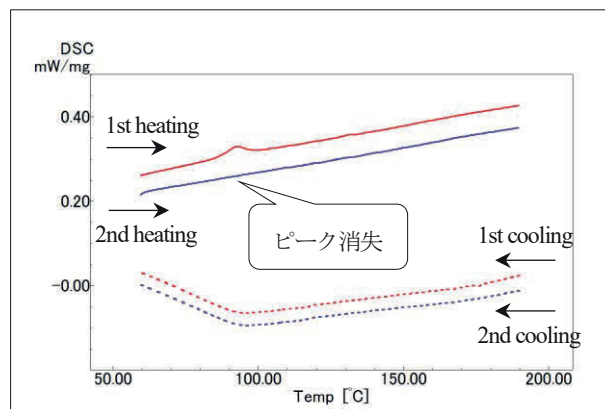


図13 ペリレンジイミド誘導体のDSC曲線2

3.2.3 測定事例 C__工学部機械工学科 (田中研)

何年か前に機械工学科の学生と測定を行った事例である。試料は形状記憶合金、歯科矯正用の NiTi アーチワイヤだった。指導教員より、この事例は某歯科大との共同研究を行った時の案件だと教えて頂いた。

まず形状記憶合金について簡単にまとめる。ある温度(変態点)以下で変形しても、その温度以上に加熱すると元の形状に回復する性質(超弾性)を持つ合金。変態点では結晶構造が変化するが、その際に吸発熱反応を起こすという事で、この反応を DSC 測定で拾うことになる。歯科矯正の矯正力の強さは、変態点とヒトの口腔温度に依存し、患者の状態によって使い分けされる。Ni と Ti の組成比が 0.1% 変化するだけで、変態点が 10°C 変化することもある⁵⁾。

変態点より高い温度での結晶相をオーステナイト、低い温度での結晶相をマルテンサイトという。DSC 測定で、変態点より高温側から冷却していくと発熱ピークが現れるが、ピークの始まりを Ms 点、終わりを Mf 点といい、オーステナイトからマルテンサイトへの変態が終了する。その後、加熱測定を行うと、今度は吸熱ピークが現れ、これはマルテンサイトからオーステナイトへの変態点で、形状記憶された元の形状に戻る。

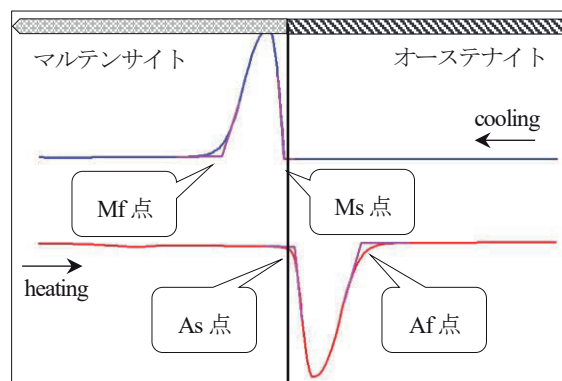


図 14 形状記憶合金の DSC 曲線と変態点 温度(°C)

測定結果は図 15 の通り。温度プログラムは 100°C からスタートし、-100°C まで冷却した後、再び 100°C まで昇温した。冷却時に二つの発熱ピークが現れ、加熱時には一つの吸熱ピークだと思いが、ピークトップは割れていた。各ピークの開始点、終了点を出して解析を行った。この時には複数の試料があり、結果を重ね書きすると図 16 の通り。ピークの位置に違いがあり、合金の組成の違いが反映されていると思われるが、組成の詳細は筆者の方では把握していない。

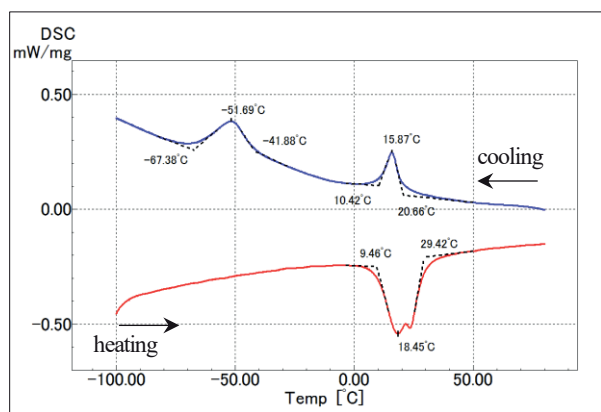


図 15 NiTi アーチワイヤ試料の DSC 曲線

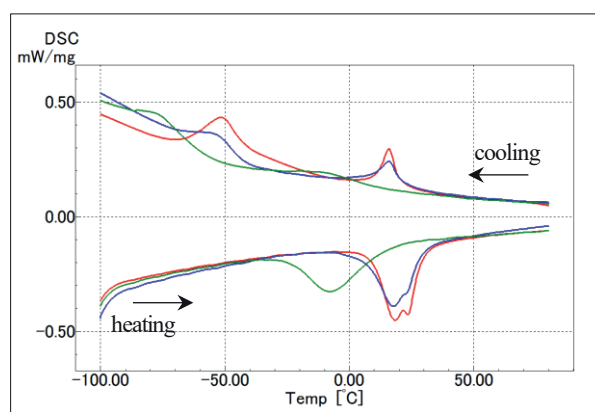


図 16 NiTi アーチワイヤ試料の DSC 曲線 比較

3.3 トラブル事例

ユーザーから使用していたら、おかしいピークが出るようになったと連絡を受け、確認にいくと、ある時から発熱ピークが常に現れるようになった(図 17)。試料台を確認すると周辺に結晶がびっちり付着していた(図 18)。対応を急ぐあまり写真を残せなかったが、これが原因であることは容易に想像がついたので、結晶を除去し、何度も高温で焼くことで発熱ピークは出なくなった。

詳細を探ると、図 19 の試料の測定後、不具合が生じていた。この試料の TG-DTA データと照らし合わせてみると 100°C 付近に重量減少が見られ、吸熱ピークがあるので、ここで熱分解が起こり、分解ガスが系外

へ出ているといえる (図 20)。この分解ガスが冷えて結晶化し、試料台周辺に付着したと考えられる。

分解温度を超えて測定してしまったトラブル例だが、ここまで影響が出たのは初めてだった。ただ測定時のトラブルは仕方ないにしても、その後、複数回の測定をしているので試料交換の際に結晶の付着は確認できたはずなので、そこは気付いてもらいたいという話はした。

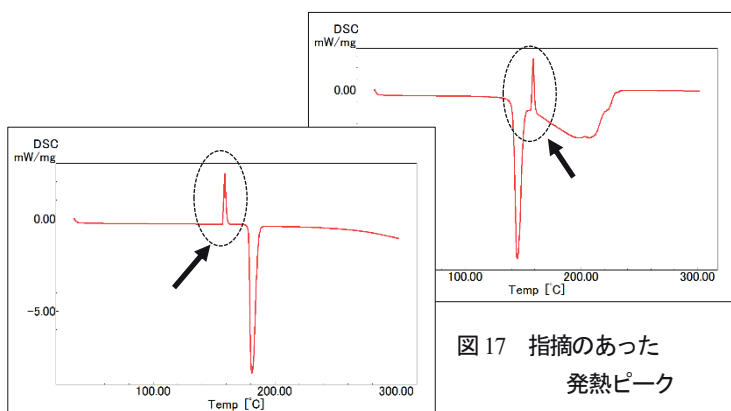


図 17 指摘のあった発熱ピーク

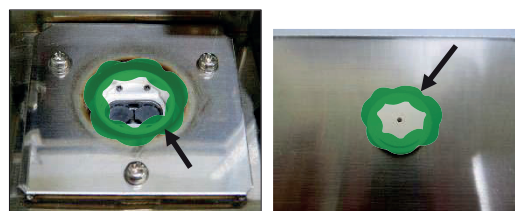


図 18 結晶の付着していた部分 (試料台周辺と内ふた裏)

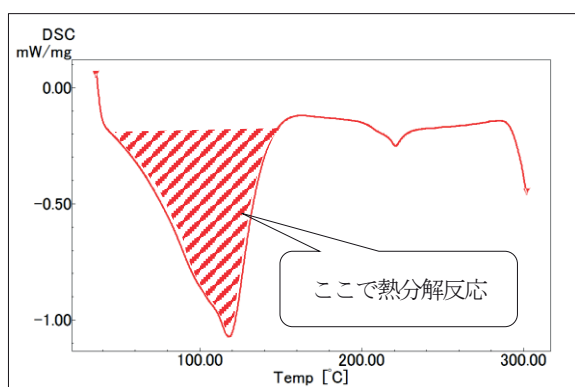


図 19 原因と考えられる試料の DSC 曲線

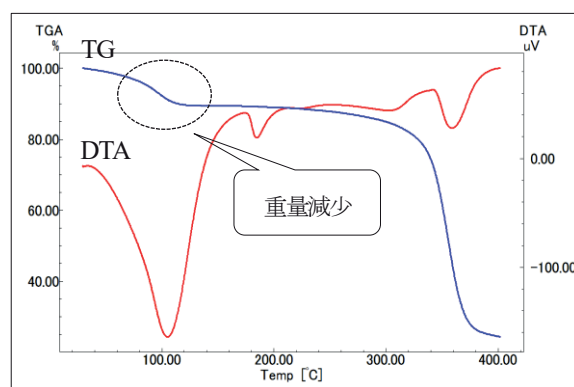


図 20 原因と考えられる試料の TG-DTA 曲線

4. まとめ

◆浜松キャンパス共同利用機器センターでの DSC 測定事例について紹介した。別の機器だが初めての使用時に、筆者が以前に行った技術報告会の報告原稿 (2009) を印刷して持ってくるユーザーがいることを経験しているので、今回の報告が DSC 測定を検討する際の参考になれば幸いである。

◆DSC 測定は、データ取りは容易で何かしらの結果は得られるが、それが妥当かどうかの判断が難しいと言われている。測定スキルと精度の向上を求めている。また、DSC データを活用した解析手法がいろいろあるので、それらの習得にも努めたい。

引用文献

- [1] 化学工学会東海支部 第 4 回機器分析講習会 熱分析コース資料 (株)リガク
- [2] 日本熱測定学会「熱量測定・熱分析ハンドブック,第 3 版」丸善出版 (2020.8)
- [3] 島津製作所:「島津テクノリサーチホームページ」,
< <https://www.shimadzu-techno.co.jp/technical/> > (2021 年 11 月 7 日データ取得)
- [4] Seiichiro Izawa, Keisuke Fujimoto, Masaki Takahashi et al Chem. Eur. J. 2021, 27, 14081-14091
- [5] 「カネカテクノリサーチホームページ」,
< <https://www.ktr.co.jp/analysis/case/> > (2021 年 12 月 17 日データ取得)