

# 熱分析装置（DSC, TMA）

## 1. 装置概要

機種：セイコーインスツルメンツ製示差走査熱量計 DSC-6100

[Seiko Instruments Inc. Differential Scanning Calorimeter DSC-6100]

設置場所：駿河台校舎 2 号館 1 階ハイテク共通機器室

設置年度：平成 11 年度 機種：セイコーインスツルメンツ製熱機械的装置 TMA/SS-6000

[Seiko Instruments Inc. Thermo-Mechanical Analyzer TMA/SS-6000]

設置場所：駿河台校舎 2 号館 1 階ハイテク共通機器室

設置年度：平成 14 年度



### DSC

温度範囲 : -150 ~ 500 °C  
DSC 範囲 : ± 40 mW  
DSC 感度 : 0.2 μW  
プログラム速度 : 0.01 ~ 20 °C/min  
測定雰囲気 : N<sub>2</sub> (その他雰囲気は要相談)



### TMA

温度範囲 : -150 ~ 600 °C  
TMA 範囲 : ± 5 mm  
TMA 感度 : 0.02 μm  
荷重範囲 : ± 5.8 N  
プログラム速度 : 0.01 ~ 100 °C/min  
最大試料形状 : 10φ × 25 mm, 1 × 4 × 25 mm  
測定雰囲気 : Air (その他雰囲気は要相談)

## 2. 原理と概要

### 示差走査熱量測定 Differential Scanning Calorimetry (DSC)

DSC は、試料および基準物質のホルダー部分が熱抵抗体およびヒートシンクを介して、ヒーターと接合されたかたちで構成されている（図 1）。炉体内に置かれた試料と基準物質は、加熱（または冷却）速度に応じて一定の熱量が試料容器底面から伝熱により供給される。このとき試料に流入する熱流は、ヒートシンクとホルダーとの温度差に比例する。

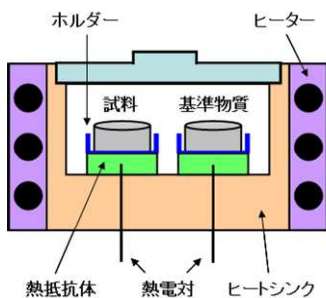


図 1 DSC 装置の概略図

ヒートシンクは、試料と比較して大きな熱容量をもっているため、試料が熱変化を起こした場合、この熱変化による温度降下または温度上昇を補償し、試料と基準物質との間の温度差は一定になるように保たれる。したがって、試料と基準物質に供給される単位時間当たりの熱量の差は、両ホルダーの温度差に比例することになり、熱量既知の物質で予め温度差と熱量の関係を校正しておくことにより、未知試料の熱量を測定することが可能となる。

試料は、フィルム状、フレーク状、繊維状、粉末状など、どのような形状でも測定可能であるが、試料容器の底面に密着させる必要がある。試料量は、温度分布が均一であることが望ましいので、少ないほうがよい。昇温速度は、分解能、転移温度、ピーク強度などに影響するので、異なる試料の DSC 挙動を比較するときは同じ昇温速度で測定しなければならない。

### 熱機械的分析 Thermomechanical Analysis (TMA)

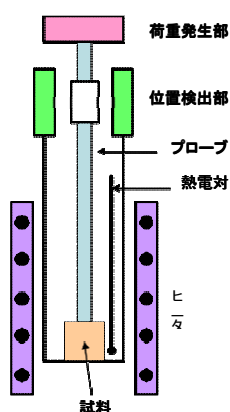


図2 TMA装置の概略図

TMA は、静的な一定荷重のもとで加熱（もしくは冷却）しながら、試料に起こる膨張、収縮、または針入などの変形およびその変形量を検出する方法である。

TMA 装置の概略図を図 2 に示す。試料は試料管の底部に置かれ、その試料の上にプローブ（検出棒）が直接乗せられる。試料は、荷重発生部からプローブを介して一定の荷重がかけられた状態で、加熱（または冷却）される。試料が変形を起こすと、試料とともにプローブが移動し、この時の移動量を位置検出部で計測することにより、熱膨張や熱収縮などの測定が可能となる。

### 3. 試料

#### DSC

フィルム状、フレーク状、繊維状、粉末状などの固体試料、ゲル状試料および液体試料の測定が可能である。固体試料の場合、専用のシーラーを用いて試料容器の底面に試料を密着させる必要がある。ゲル状および液体試料は、シリンジなどを用い、試料容器底面に静かに入れる。容器には、開放型容器と密閉型容器があり、測定の目的によって試料容器を選択する。当センターでは、通常、アルミニウム(Al)製開放型容器を使用している。密閉型容器および他材質の開放型容器を使用する際は、事前に装置管理者に相談が必要である。

#### TMA

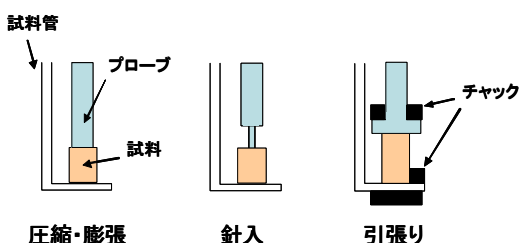


図3 TMAの主なプローブの種類

TMA 測定は、DSC と異なり、試料容器を用いずに試料をそのまま試料管に設置して測定を行う。TMA 測定では使用するプローブによりいくつかの測定モードがある。図 3 に代表的な測定モードを示す。試料形状により最適な測定モードを選択する必要がある。(下記参照)

- ・ 固体バルク状 ⇒ 圧縮膨張、針入
- ・ フィルム状 ⇒ 引張り
- ・ ゴム ⇒ 圧縮膨張、引張り
- ・ 板状 ⇒ 圧縮膨張、引張り
- ・ 繊維状 ⇒ 引張り

## 4. 測定例

### 4.1 高分子材料のDSC測定結果

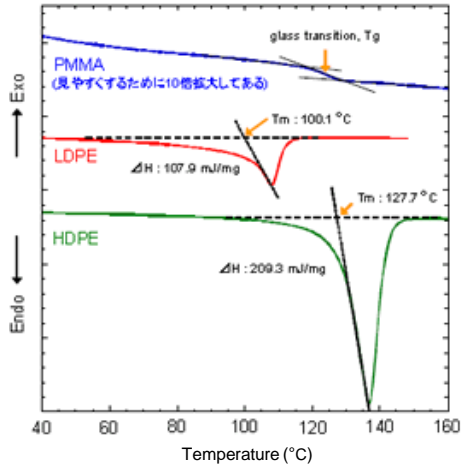


図4 種々の高分子材料のDSC測定結果

非晶性高分子（ポリメタクリル酸メチル(PMMA)）および結晶性高分子（低密度ポリエチレン(LDPE)・高密度ポリエチレン(HDPE)）のDSC測定結果を示す。LDPEとHDPEは、どちらも結晶の融解による吸熱ピークが測定された。また、このピーク面積から融解熱（ $\Delta H_m$ ）を求めることができる。高分子の結晶化度を求める場合は、 $\Delta H_m$ を用いた算出法が知られている<sup>(1)</sup>。柔軟なLDPEより硬いHDPEの方が、 $\Delta H_m$ が大きく結晶化度が高いことがわかる。また、融解温度（ $T_m$ ）を比較すると、HDPEの方が耐熱性に優れることが読み取れる。非晶性高分子のPMMAでは、結晶融解による吸熱ピークは観測されず、ガラス転移によるベースラインのずれのみが観測される。

(1) H-L.Chen, J.C.Hwang, *Polymer*, **36**(22), 4355-4357 (1995)

### 4.2 DSCを用いたフェナセチンの純度測定

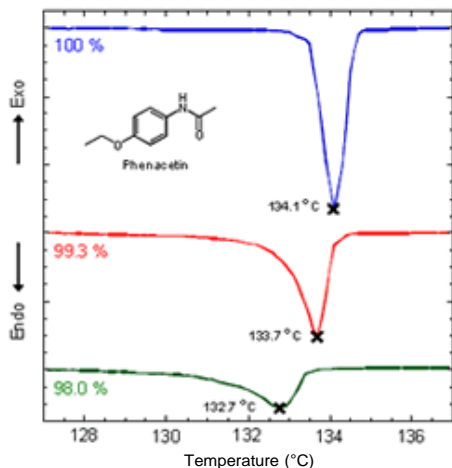


図5 純度の異なるフェナセチンのDSC測定結果

薬剤の濃度は、その薬効に重大な影響を及ぼすことがある。そのため、薬剤の純度測定は非常に重要である。図5に鎮痛剤として使用されるフェナセチンのDSC測定の結果を示す。純度が高いと融解ピークが鋭くなる。純度が低下するほど、ピークはブロードになり、ピークトップ温度も低下することがわかる。不純物の混入により融点降下が起こることを読み取ることができる。

また、融点降下に関するVan't Hoffの式を用いることで、未知試料の融解ピークから、不純物のモル分率を算出することが可能である<sup>(2,3)</sup>。

(2) G.Widmann, O.Scherrer, *J. Thermal. Anal.*, **37**, 1957-1964 (1991)

(3) D.Grion, C.Goldbronn, *J. Thermal. Anal.*, **44**, 217-251 (1995)

上記以外にDSC測定により検出できる主な現象を以下に記す。

表1 DSC測定により検出可能な主な現象

相転移現象	得られる情報	化学反応	得られる情報	その他の現象	得られる情報
融解	温度・熱量	硬化反応	温度・熱量	析出	温度・熱量
結晶化	温度・熱量	酸化反応	温度・熱量	ミセル形成	クラフト点・熱量
ガラス転移	ガラス転移温度 比熱容量差	自己反応	温度・熱量	熱変性	温度・熱量
結晶転移	温度・熱量	化学吸着・脱着	温度・熱量	ゲル化	温度・熱量 比熱容量
蒸発・揮発・昇華	温度・熱量				
磁気相転移	転移温度				

### 4.3 TMA を用いた異なるポリマーの軟化温度測定

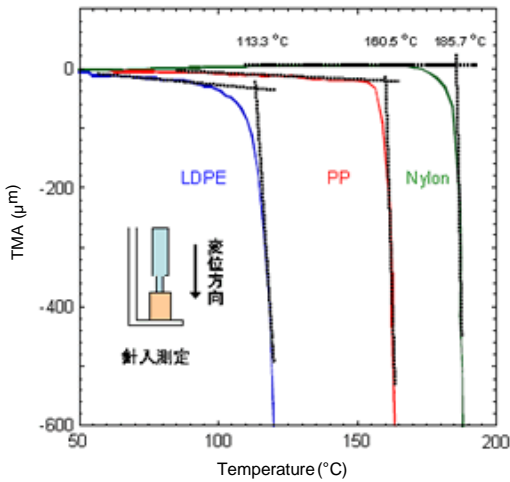


図6 異なるポリマーの軟化温度測定結果

測定条件      プローブ：針入プローブ  
 測定荷重：10 g 昇温  
 速度：5 °C/min 試料  
 形状：フィルム状

TMA による針入測定法により、ポリマーの軟化温度を測定することができる。この方法では、炉内に設置したフィルム試料の上に、針入プローブを乗せ、荷重を加えた状態で昇温する。試料が軟化を開始すると、プローブは試料中に針入し下に変位する。この変位開始温度が軟化温度となる。図6に示すようにポリマーの種類による軟化温度の違いが確認にできる。

### 4.4 一軸延伸ポリエチレン(PE)フィルムのTMA測定

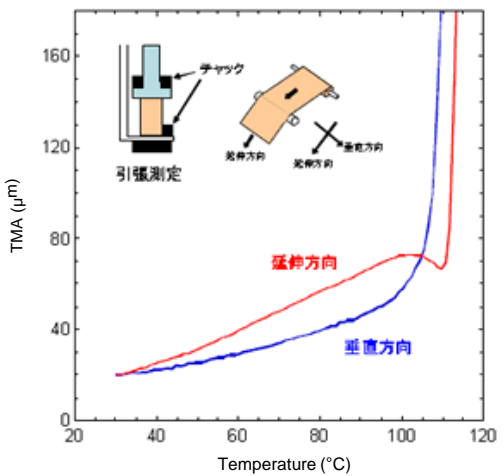


図7 一軸延伸PEフィルムのTMA測定結果

測定条件      プローブ：引張プローブ  
 測定荷重：2 g  
 昇温速度：5 °C/min  
 試料形状：フィルム状 一般にポリマーフィルムは、製膜時に延伸方向に配向する

ため、延伸方向とその垂直方向とではフィルムの物性が異なる。90°C 付近までの伸びを比較すると、延伸方向の膨張率が垂直方向と比べて大きいことがわかる。また、延伸方向では100 °C 付近で一度収縮した後、融解に伴う急激な伸びが確認される。対して、垂直方向では収縮せず融解することがわかる。通常、延伸時の熱処理温度を超えると収縮が見られ、図7に示す一軸延伸PEフィルムでは100 °C 付近で延伸が行われたと推測される。

上記以外にTMA測定により検出できる主な現象を以下に記す。

表2 TMA測定により検出可能な主な現象

測定手法	使用するプローブ	得られる情報
膨張・圧縮	膨張・圧縮プローブ	膨張率、ガラス転移温度
針入	針入プローブ	軟化点(ガラス転移温度・融解温度)
引張り	引張りプローブ	伸張・収縮、膨張率、ガラス転移温度

## 5. 測定

- ・測定はライセンス所有者（ランセンサー）が行って下さい。
- ・ランセンサー以外の使用は認めません。
- ・不明な点は熱分析装置管理者にお尋ね下さい。

## 6. 申し込み

- ① 申込書に必要な事項を記入し、ハイテク共通機器室の月別予約表で確認・記入して下さい。申込書はハイテク共通機器室にあります。
- ② DSC の試用期間は2時間を1単位、TMA の試用期間は1時間を1単位とします。

## 7. 注意事項

- ① スパーテル、ピンセット等測定に必要な器具や試薬類、データ保存用フロッピーディスクもしくはUSB メモリーは利用者が用意して下さい。DSC において、通常測定用のAl 製開放型容器は用意してありますが、それ以外の他素材の開放型容器や密閉型容器は、利用者が用意してください。また、低温下での測定に必要な液体窒素は、利用者が用意してください。
- ② 使用開始前に計測機器及び付属装置部品を点検してから使用して下さい。
- ③ DSC および TMA のサンプルホルダーへのサンプルの設置は、慎重にゆっくり行ってください。サンプルホルダーを傷つけると、測定不良の原因になります。
- ④ DSC では過熱によるふきこぼれ、TMA では試料管へのプローブの接触に気をつけてください。どちらも正しく測定条件を設定することで回避することができます。
- ⑤ 測定室利用中はランセンサーが責任を持って同室の管理をし、整理整頓に心掛け清潔を維持して下さい。利用目的以外に測定機器はみだりにいじらないで下さい。
- ⑥ 測定データは古いものから順次消去しますので。保存を必要とするデータはフロッピーディスクもしくはUSB メモリーなどに保存し、各自で保管ください。
- ⑦ 装置の不備や故障、消耗品（窒素ガス、Al 製開放型容器など）が残り少ないなどの場合は、必ず装置管理者に報告して下さい。
- ⑧ 測定終了後、装置使用報告書に必要な事項を記入し、ハイテク共通機器室に速やかに提出して下さい。