

熱 分 析 雑 感

理学部化学科 柴 崎 芳 夫

最近、分析センターの4階に設置されている示差走査熱量計(DSC)¹⁾を頻繁に利用していますが、大変に便利になったものだとつくづく思います。熱分析としては、故本田光太郎先生(東北大)が開発した熱天秤による熱重量分析(TG)と示差熱分析(DTA)がよく知られていますが、その他にも約10種の熱分析法²⁾が実用化されています。ところで、私が熱分析という言葉を知ったのは昭和34年7月下旬に東大航空研究所(当時)の神戸博太郎先生の研究室を訪問したときでした。外国の文献を手掛りに、種々改良を加えながら手作りの装置で測定しており、活気に満ちていました。その後、縁あって私も約8年間神戸研究室にお世話になり、熱天秤やDSCを動かして高分子物質の熱分解の研究をしてきました。神戸研の試作第1号のDTA装置の“残骸”とPerkin-Elmer製のDSC装置(DSC-1b型)が現在も私の部屋にあります。DSC-1b型機はノイズが大きいのを我慢すれば今でも現役の装置として動きます。

ところで、我が国における熱分析関係の学会活動を振り返ってみますと、1965年に第1回熱測定討論会が大阪で開催され(世話人:関集三)、続いて1969年に日本熱測定研究会が発足しました。そして、研究会を足掛りにしてようやく1973年に日本熱測定学会が設立されました。会員数が約700名程度の小さい学会ですが、活発に活動しています。熱分析という測定手段を軸にして集まった学会ですから、会員の顔ぶれは極めて多彩で広範囲にわたり、研究の対象になる物質および現象は生物体、高分子、溶液、セラミックス、金属など多種多様です。また、基礎研究のみでなく、新製品の開発、製造現場における品質管理などに広く利用されています。

近年、電子機器の進歩とあいまって、高感度で自動化された各種の熱分析装置が市販されていま

す。私が初期に用いた装置は感度が良くないので、1回の測定に1~3gもの大量の試料を用いました。したがって、高分子化合物などの熱伝導率の悪い物質では、試料内部の温度分布が重要な因子であり、DTAのピーク面積に基づいて“定量分析”が可能かどうか大問題になりました。電子技術研究所の小沢丈夫博士が徹底的に理論的解析を行い、“定量DTA”装置を開発しました。現在は“熱流束DSC”と呼ばれており、分析センターのDSC装置はこのタイプに属します。これとは別に、Perkin-Elmer社は、試料と標準物質の温度差が0になるように供給する電力を増減し、その差異を記録する“熱補償型DSC”を開発しました。このタイプの装置は、出入する熱量の定量性および近接する相転移の分離検出に優れており、現在世界中で使われているDSCの主流です。しかし、熱流束型DSCはベースラインの安定性がよく、高感度測定が可能です。装置が改良されて高感度になりますと、微量試料でも信頼性の高い測定が可能になり、生体から分離採取した貴重な試料でも測定できるので、今後はバイオテクノロジーや医・薬方面における利用が増加すると思います。

私の所属する高分子研究室ではLB型有機超薄膜の形成、構造および機能に関する研究を行っていますが、その一環として微量試料を用いたときの器壁表面の影響を研究しています。超薄膜では表面過剰自由エネルギーにより二次元的な分子間凝集力が弱められる可能性があり、また基板表面のエピタキシャル効果により新たな結晶形が現われることも予想されます。例えば、水面上単分子膜を固体板に幾層も重ねて移しとったLB膜では、結晶-液晶転移温度が粉末に比べて約23℃も低いという報告があります。微量試料を用いて相転移の挙動を解明するためにはDSCを用いるのが最も有効ですが、試料の微量化にとまって新たな問

題が生ずることが予想されます。

最近、私達は長鎖ビニルエステルおよび長鎖脂肪酸のDSC測定に際し、試料量を順次減少させたときに容器表面の影響を受けて相転移の挙動、融点および融解熱がどのように変化するかを調べています。親水基の極性が弱いステアリン酸ビニル(VC₁₈)やミリスチン酸ビニル(VC₁₆)の場合には、単斜晶系でM₁₁型副格子をもつ β_1 型結晶からO₁型副格子をもつ β_2 型への転移が促進されることが見出されました。いずれも室温では β_2 型結晶が安定形で、準安定相の β_1 型結晶は β_2 型へ転移しますが、鎖長の長いVC₁₈は $\beta_1 \rightarrow \beta_2$ 転移の速度が極めて遅く、十分に精製した高純度試料でも数週間から数ヵ月を要します。純度が低い試料では数年経過しても転移しません。VC₁₈の場合には、1mgの試料を用いたところどうしても相転移しなかったのですが、0.4mgでは室温に6日間放置すると β_1 型が β_2 型へ転移しました。これに対し、鎖長の短いVC₁₆の場合には $\beta_1 \rightarrow \beta_2$ 転移が比較的に速いのですが、0.12mgの試料を用いたときにはさらに加速されて、2度目の昇温曲線上の $\beta_1 \rightarrow \beta_2$ 転移ピークが極めて小さくなりました。したがって、VC₁₆の場合には極微量の試料で測定すると $\beta_1 \rightarrow \beta_2$ 転移を見逃す恐れがあるので注意しなければなりません。一方、親水基の極性が強いステアリン酸を用いて相転移に及ぼす試料量の影響を検討したところ、試料量が0.3mg以下になると融点が低下する傾向が認められました。特に冷却曲線から求めた結晶化温度は明瞭に低下しました。これに対し、融解熱は0.03mg付近から急激に増加する傾向が観察されました。極めて微量であるために秤量誤差が大きいため単純に結論できませんが、その原因の探求は今後の検討課題の一つです。

DSCやDTAによる熱分析の長所は、簡単な測定で多くの情報が得られるなどたくさんありますが、最大の欠点はそのピーク(あるいはベースラインの折れ曲り)が何を意味するか直ちにわからないことです。丁度、ガスクロマトグラフが多種類の物質の混合物を分析するのに極めて有効であるが、各ピークがどの化合物に該当するかを同定す

るのに苦勞するのと類似しています。靴の外側からかゆい足を搔いているようなところがあります。私達は10年前頃からアクリル酸やメタクリル酸の長鎖エステルの多形現象の研究をしていますが、各ピークがどのような現象に関連しているか明確にわかったのはようやく昨年のことです。1977年に京都で開催された第5回ICTAにおいては、手作りのマイクロDTAで測定した定性的なデータに基づいて発表しました。それを機会に、中古のDSC 1b装置を神戸教授が移管して下さいだったので、融解のエンタルピーやエントロピーを求め、さらに赤外スペクトルやX線回折の温度変化の結果と組み合わせて総合的に判断した結果、多形現象を解明することができました。定量的なエネルギー論的考察をすること、別種の測定手段により結晶中の分子配列や凝集状態を推定することは、熱分析の最大の欠点を補うのに大いに役立ちます。

近頃はほとんど全ての機器分析装置がコンピューター制御になりましたが、熱分析装置も同様です。ベースラインのドリフトを補正する程度のことには大変結構なのですが、ピーク面積の測定を安直に行い、その数値を鵜呑みにするのは危険です。ピークの形と開始点、外挿開始点、頂点温度など重要な点を一度は確認するべきです。機器メーカー側からすれば、自動化しなければ売れないのですから仕方ありませんが、初心者者の訓練にはできるだけ単純な装置を使う方がよいと思います。原因の検討もなく、理由も不明のままに、きれいに補正されたデータのみを取扱うのは、ばらついてあるデータの中から物事の本質を見抜く“研究者の直観力”を養う機会を奪うことになるのでよくないと思います。

分析センターの熱分析装置の数少ない利用者の一人として、感謝の気持ちを述べるとともに、頭に浮かんだことを雑然と書きました。とにかく、気楽に一度使ってみることをお勧めします。

参考文献

- 1) 佐藤 勝, CACS FORUM, 4, 26 (1984)
- 2) 日本熱測定学会編, 熱分析の基礎と応用, 科学技術社 (1985)