

「分析の原理」

06 熱分析の原理と応用

【概要】

各種材料の基礎研究や製品開発において、温度変化により材料の機能や効果が変わることもあるため、熱物性を明らかにすることは重要です。また、製品の製造工程においても、条件の最適化のために材料の温度に対する変化を把握しなければいけません。これらを評価する手法に熱分析があります。熱分析とは一定のプログラムに従って、試料を連続的に加熱または冷却しながら、試料に生じる変化を測定する技法です。

本編では、熱分析の概要、手法と測定対象、高分子材料の測定例及び応用を解説致します。

1) 概要

熱分析は、「物質の温度を一定のプログラムによって変化させながら、その物質のある物理的性質を温度の関数として測定する一連の技法の総称（ここで、物質とはその反応生成物も含む）。」

(JISK 0129 : 2005) と定義され、材料の温度に対する物性評価の方法として、様々な分野で利用されている。各種材料の研究・開発では、温度変化により物質の機能や効果が変わることもあるため、熱分析装置を用いて熱物性を明らかにすることは重要である。また、品質管理・工程管理においては、製品の出荷検査や受入れ検査などの用途でも重要な分析法のひとつになっており、日本工業規格 (JIS) などの公定分析法にも採用されている。一般的な熱分析装置の構成を図1に示す。

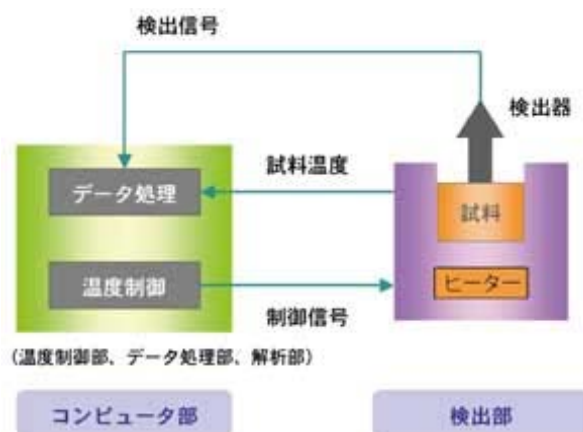


図1 熱分析装置の構成図

熱分析装置は以下の主要部位で構成される。

- ・ 検出部：ヒーター、試料設置部、検出器（センサー）を備えた部分で、試料をヒーターにより加熱冷却すると共に、試料の温度と物理的性質を検出する。
- ・ 温度制御部：ヒーターの温度制御を行う部分で、設定されたプログラムに従ってヒーターの温度を制御する。

・データ処理部：検出器と温度センサーからの信号を入力して記録する部分で、データ記録から解析までの処理を行う。

現在の装置は温度制御及びデータの記録、解析までの全てをコンピュータで実行できる。

2) 熱分析の手法と測定対象

熱分析は、検出する物理的性質に応じて複数の手法があり、それぞれ技法として定義されている。その中で最も一般的に用いられる5技法を表1に示した。

名称		測定対象	測定単位
DTA	示差熱分析 differential thermal analysis	温度差	℃, $\mu\text{V}^{\text{※}}$
DSC	示差走査熱量測定 differential scanning calorimetry	熱流	W (=J/sec)
TG(TGA)	熱重量測定 thermogravimetry	重量	mg
TMA	熱機械分析 thermomechanical analysis	長さ	μm
DMA	動的粘弾性測定 dynamic mechanical analysis	弾性率	Pa

※) 熱電対の起電力をそのまま出力した場合

表1 熱分析の分類

温度（基準物質との温度差）を検出する示差熱分析、基準物質との熱流差を検出する示差走査熱量測定、質量（重量変化）を検出する熱重量測定、寸法変化を検出する熱機械分析、弾性率を検出する動的粘弾性測定の5技法である。各技法は英語名の略号としてそれぞれDTA、DSC、TG、TMA、DMAと記される。

表2は上述した熱分析手法を用いて観測できる現象や試料の物性をまとめたものである。

現象/物性	分析手法			
	DSC	TG	TMA	DMA
融解	○	—	△	△
ガラス転移	○	—	○	○
結晶化	○	—	△	○
反応（硬化・重合）	○	△	○	○
昇華・蒸発・脱水	△	○	△	△
熱分解	△	○	—	—
熱膨張・熱収縮	—	—	○	—
熱履歴の検討	○	—	○	○
比熱容量	○	—	—	—

表2 各熱分析手法により観測される現象/物性

DSCでは融解、ガラス転移、結晶化といった転移をはじめ、反応や熱履歴の検討、比熱容量の測定が可能である。昇華、蒸発、熱分解に関しては、測定は可能であるが、分解等に伴い試料量が増加する事による定量性の欠如、並びに分解発生ガスによるDSCセンサー腐食可能性等の理由により、あまり行われない。TGでは昇華、蒸発、熱分解、脱水等、重量変化のみられる現象が対象となる。また反応に伴い重量変化が起こるものは測定対象となる。DTAとの同時測定装置

では、さらに比熱容量を除く DSC での測定対象が付加される。TMA では形状変化の伴う現象として、熱膨張、熱収縮、ガラス転移、硬化反応、熱履歴の検討等が主な測定対象となる。融解、結晶化も形状変化を伴い検出可能であるが、融解によるプローブへの溶着が起こり適切でない場合もある。DMA では主として分子内の運動や構造変化に伴う現象を捉え、ガラス転移、結晶化、反応、熱履歴の検討等が測定対象となる。融解の初期状態は DMA で測定可能であるが、融解が進み試料の形状が保てなくなると測定できなくなる。試料の種類や測定の目的に合わせて最適な手法を選択する必要がある。

3) 高分子材料の測定例

一般的な高分子試料を各種の熱分析手法で測定した結果の概要を図2に示す。

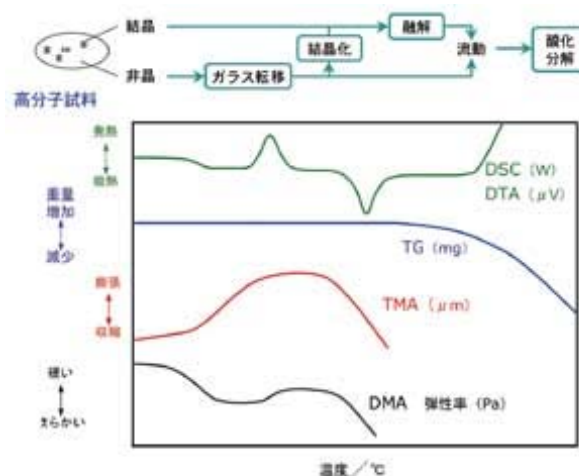


図2 各熱分析手法による高分子試料の測定結果の概要

加熱に伴って生じるガラス転移、結晶化、融解、分解はそれぞれ図のように観測される。

ガラス転移（液体状態（ゴム状態）から非晶質固体（ガラス状態）への相転移）において、DSC では比熱容量の変化に伴うベースラインの階段状のシフト、TMA では熱膨張率の増大、DMA では弾性率の低下が観測される。結晶化においては、DSC では発熱、DMA では弾性率の増大が観測される。融解では、DSC の吸熱ピークと DMA の弾性率の低下が観られる。分解では、ガス化することによる重量の減少を TG によって観測することができる。

4) 熱分析の応用

熱分析とその他の分析・観察手法とを組合せた複合装置も各種開発されている。光学顕微鏡と組合せて形態や色彩の変化を同時に観察する手法では、結晶化や液晶転移に伴って試料が白濁する様子や、融点付近で試料が液状に変形する挙動を観察することができる。また FT-IR（フーリエ変換赤外分光分析）、MS（質量分析）などの化学分析と組合せて、加熱に伴って発生したガスの分析を行う手法もある。発生するにおいや有毒ガスの分析や、熱分解の機構の解明、構造の解析などに応用される。そのほか、湿度発生器との組み合わせでは、製造工程や実際にその材料が使用される温湿度環境下での熱膨張・熱収縮を観測することが可能である。

岩佐真行

(エスアイアイ・ナノテクノロジー(株))