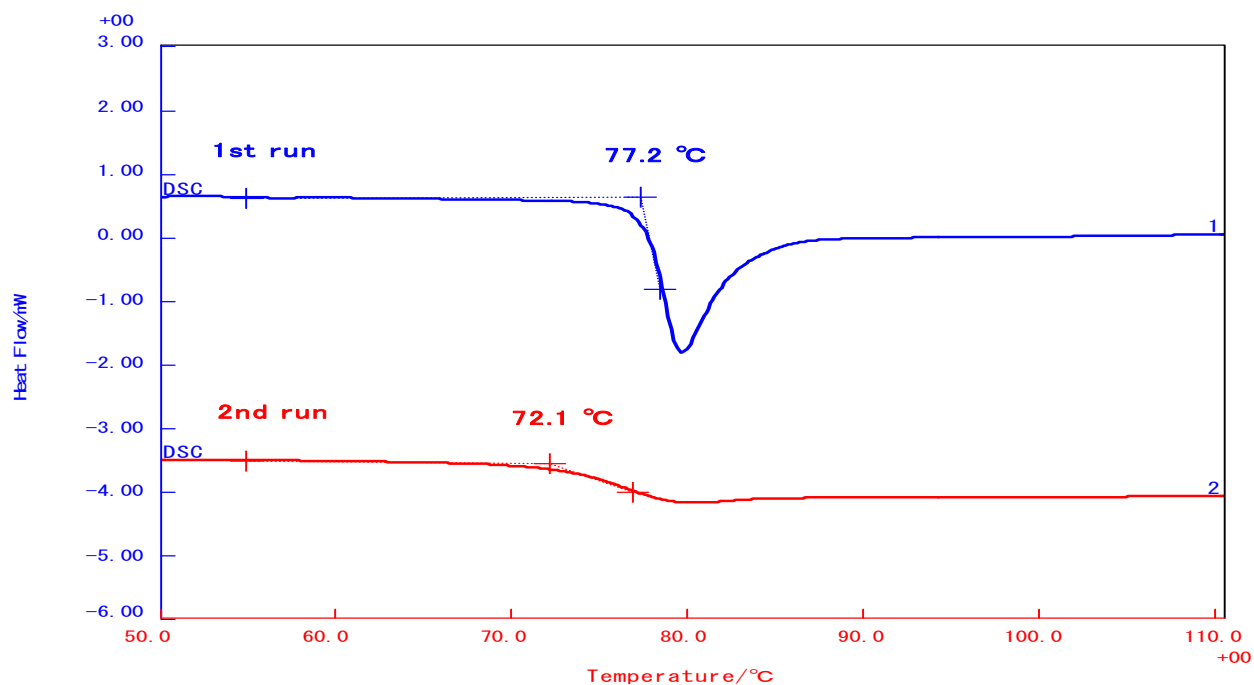


# DSC 測定データ集

株式会社 リガク

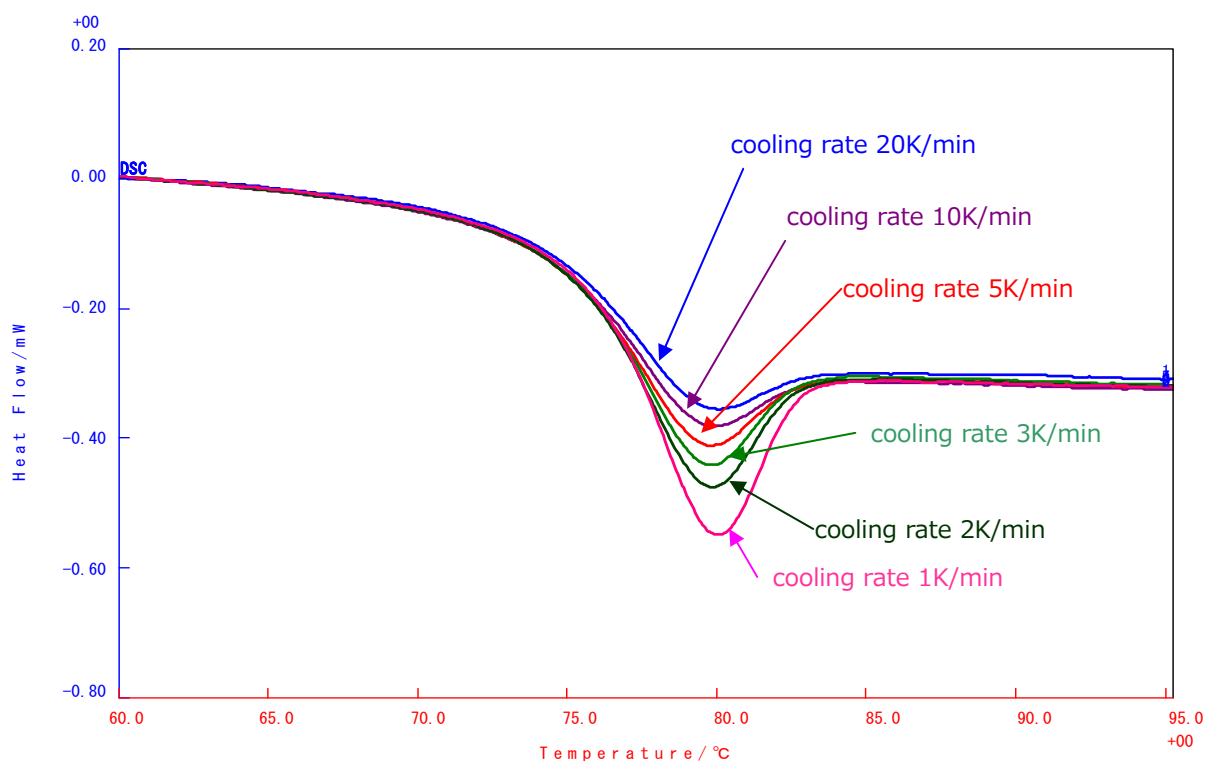
熱分析事業部

### ① ポリエチレンテレフタレート（PET）のガラス転移



アモルファス(非晶質)PETのガラス転移の測定例です。通常ガラス転移はベースラインのシフトとして現れますが、吸熱ピークを伴う場合があります。これはエンタルピー緩和と呼ばれる現象であり、ガラス転移温度を通過する際の冷却速度、ガラス転移温度以下に保持された時間などの熱履歴に依存してピークの大きさが変化します。このようにガラス転移を測定することによって試料の熱履歴を知ることができます。また、ガラス転移温度以上に昇温した試料を再昇温した場合は、吸熱ピークは小さくなるか消失します。したがって、必要であれば、一度ガラス転移温度以上に昇温(1st.run)し、一定の熱履歴にした後、再昇温(2nd.run)を行います。

## ② エンタルピー緩和



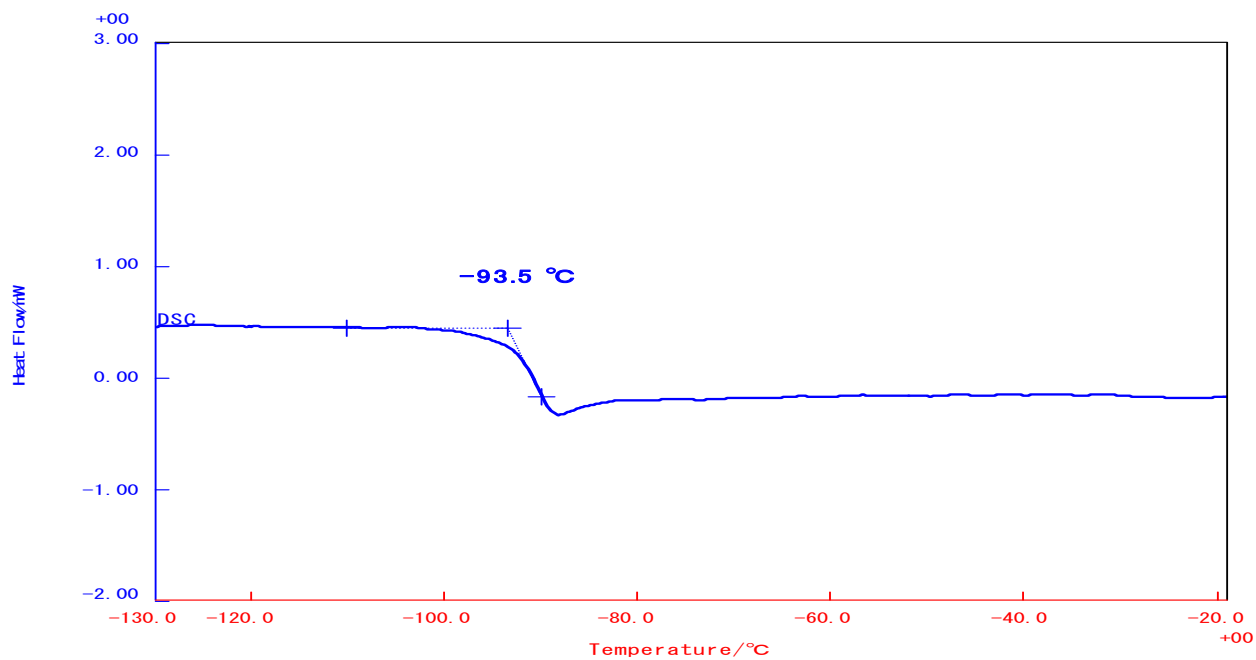
100°Cから異なる降温速度で冷却した PET を 5°C/min で昇温した時の結果です。

全ての結果でエンタルピー緩和による吸熱ピークが確認されますが、冷却条件によってその大きさは異なっています。

エンタルピー緩和による吸熱ピークは降温（冷却）時においてガラス転移温度を通過する速度によって緩和状態が異なり、降温速度が遅いほどエンタルピー緩和は大きくなります。

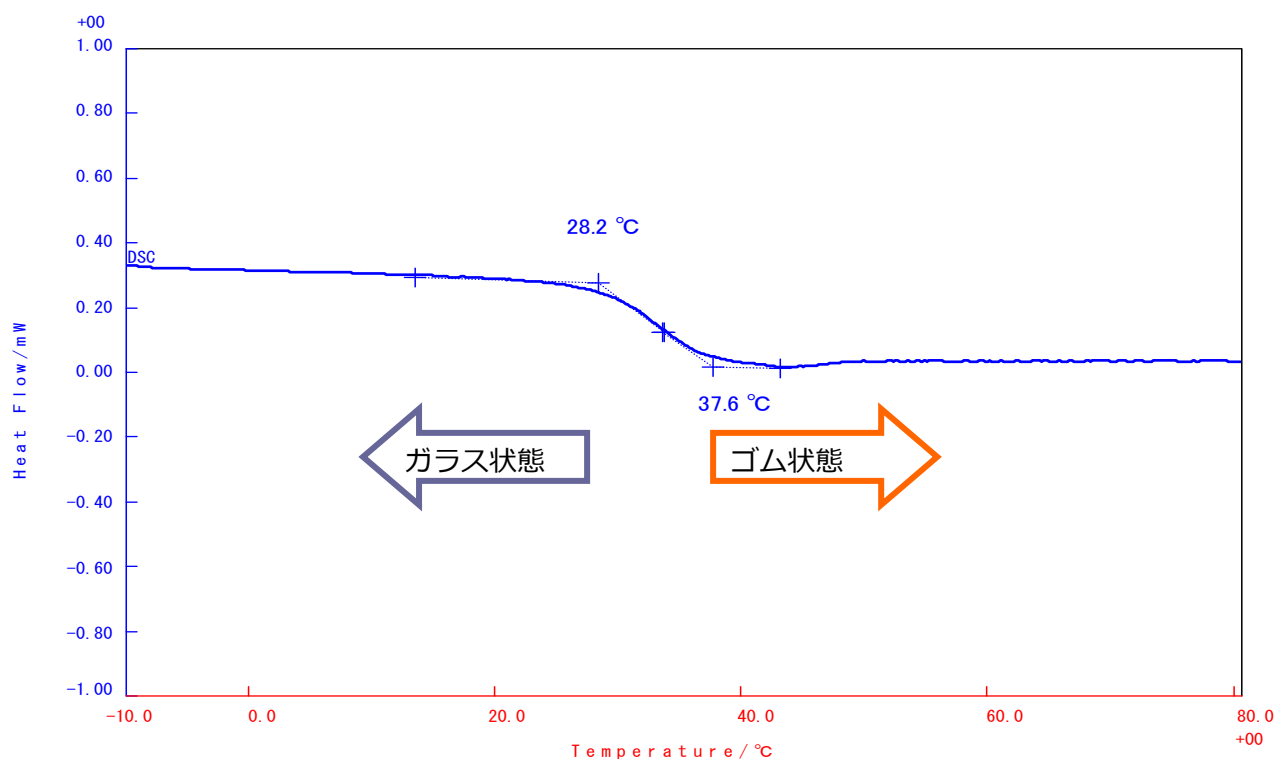
また、ガラス転移以下に保持された時間によっても影響を受け、ガラス転移温度に保持された時間が長いほどエンタルピー緩和の吸熱ピークは大きくなります。

### ③ ブタジエンゴムのガラス転移



一般的にゴムは室温で弾性体です。このブタジエンゴムの場合は-93℃付近にガラス転移によるベースラインのシフトが見られます。ゴムなどの弾性体は、ガラス転移温度以下では、ゴムとしての性質は示さず非晶質固体になります。

#### ④ ポリ酢酸ビニルのガラス転移



チューインガムの原料であるポリ酢酸ビニルのガラス転移です。

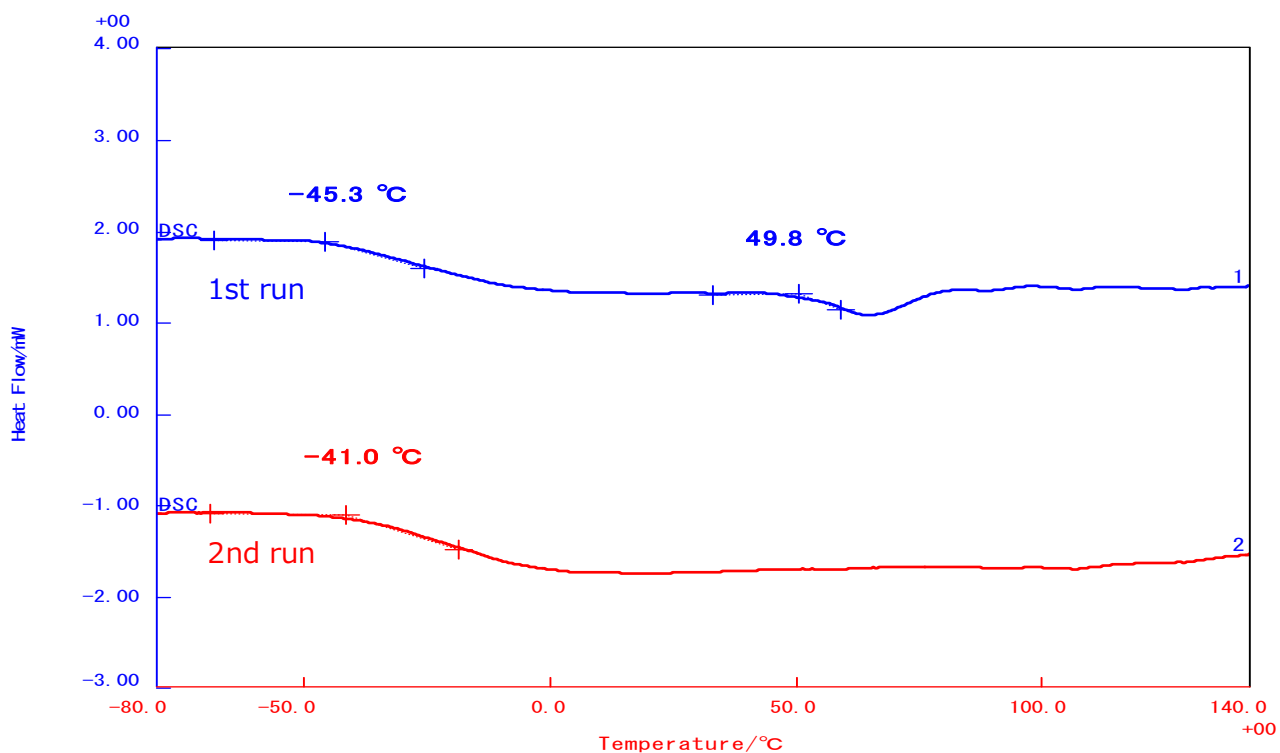
ポリ酢酸ビニルは 28℃ 付近にガラス転移が見られます。

このガラス転移温度は、室温（25℃）ではガラス状態であるため硬く、口中（38℃）ではゴム状態となり柔らかくなることを意味しています。

このため、チューインガムは室温では硬く食べると柔らかくなります。

- \* チューインガムを口に含んだまま水を口に含むとガムは硬くなります。これは水により口中温度がガラス転移温度以下になってしまうため、チューインガムはガラス状態に変化し硬くなります。

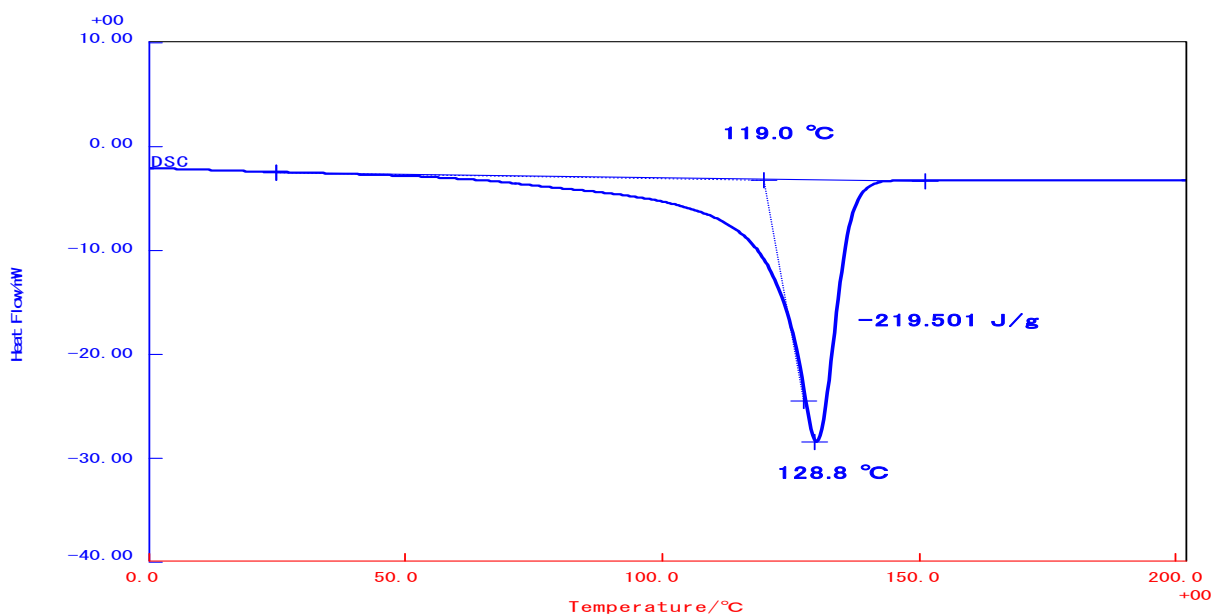
### ⑤ 熱処理による差



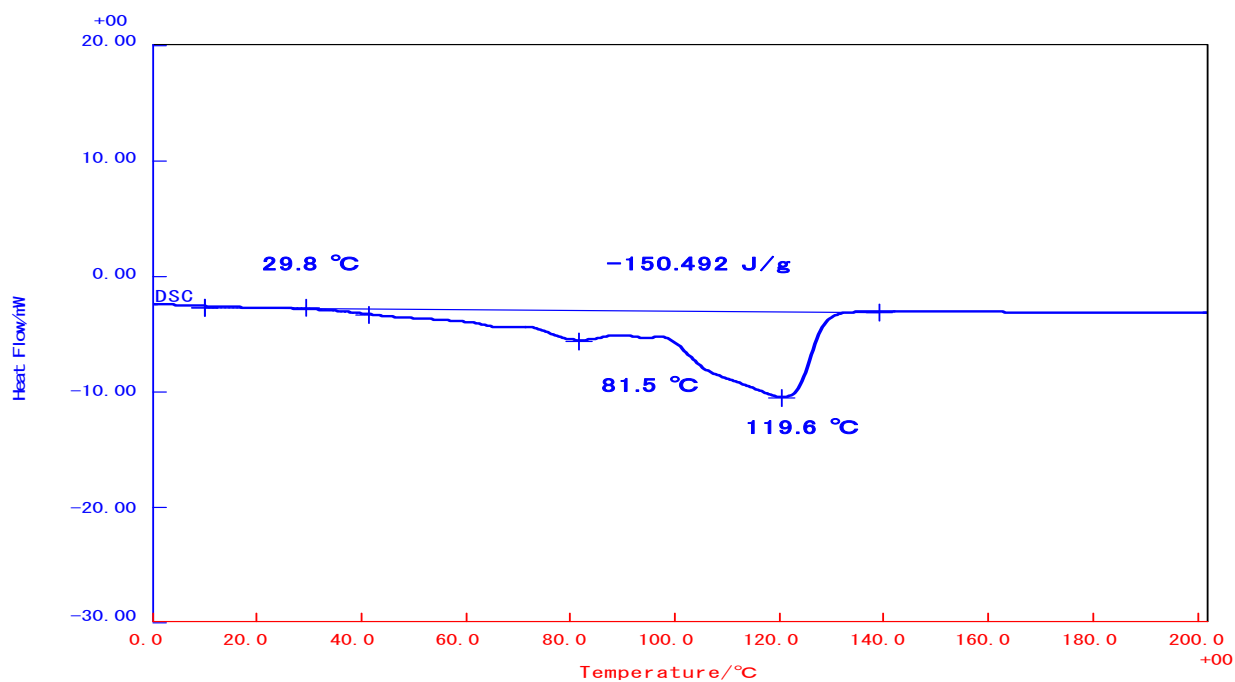
銅線の被覆材の DSC 測定結果です。

熱処理を行って成型した試料の DSC 測定を行なうと、熱処理によるピークが見られる場合があります。この試料の 1st run においては、-47°C 付近にガラス転移によるベースラインのシフトが見られた後、50°C 付近に吸熱ピークが見られますが、2nd run ではガラス転移によるベースラインのシフトのみが現われ吸熱ピークは見られません。このように熱処理された試料では、1st run で熱処理(熱履歴)による挙動が見られ、一度昇温することによって熱履歴が一定になり、2nd run では試料本来の挙動のみが現われることが考えられます。

## ⑥ ポリエチレンの融解

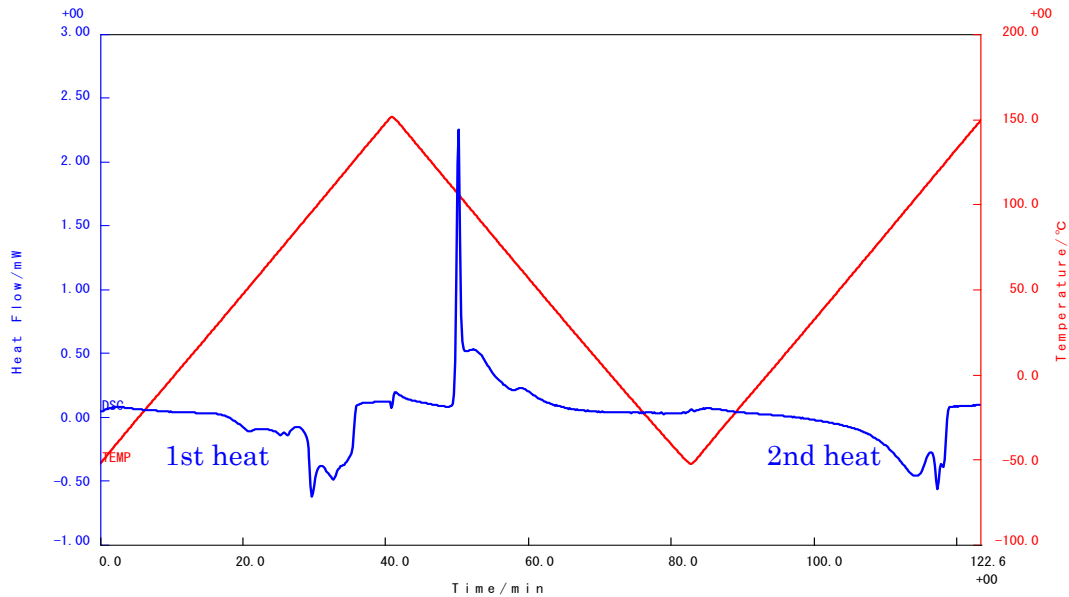


高密度ポリエチレン (HDPE) の融解ピークです。20℃付近から開始する吸熱ピークが見られます。

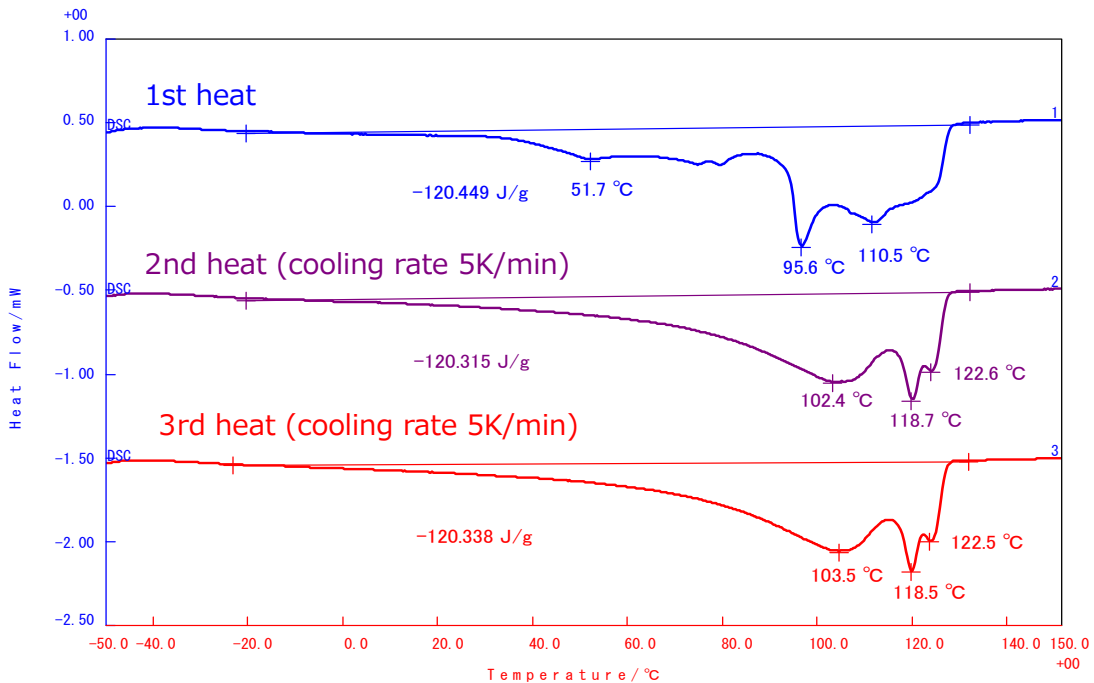


低密度ポリエチレン (LDPE) の融解ピークです。30℃付近より複数のピークを持つ吸熱ピークが見られ、HDPE に比べピークがブロードであることがわかります。

⑦ 高分子のリサイクル測定（融解・結晶化）

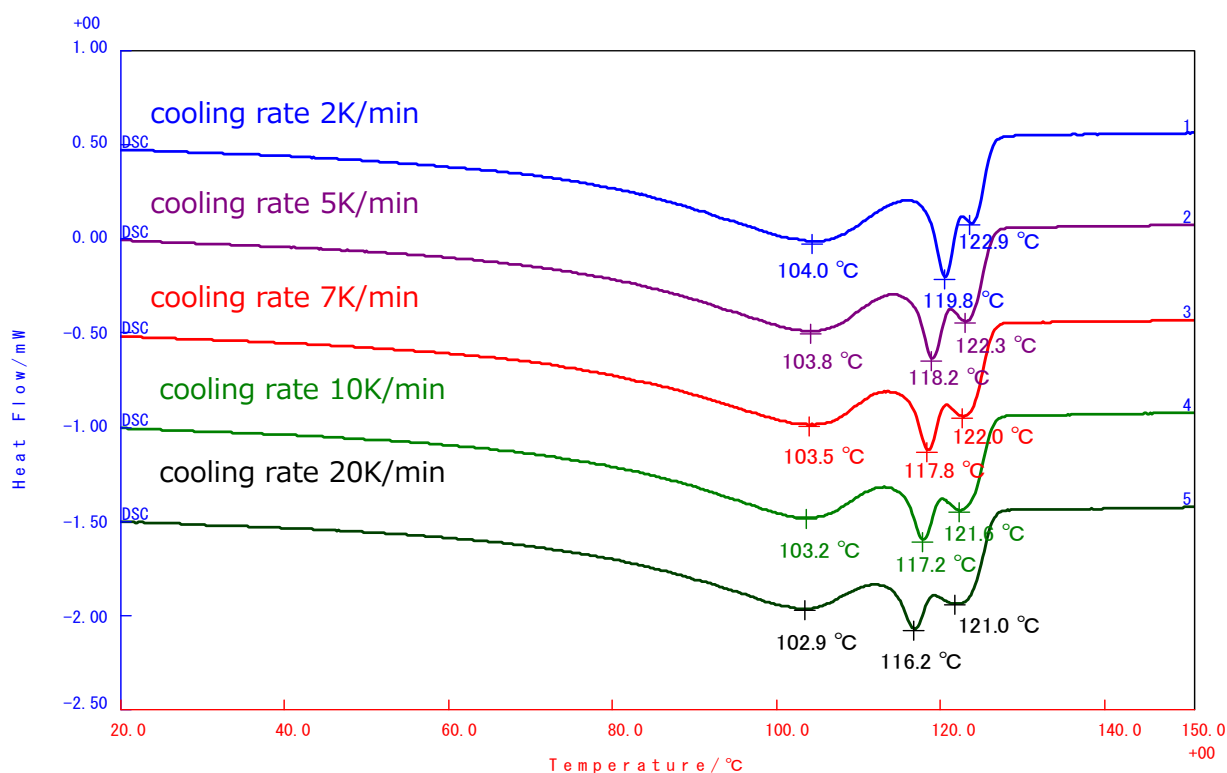


枝分かれ構造を持つ直鎖状低密度ポリエチレン（LLDPE）の融解と結晶化です。再昇温時の融解は冷却過程の結晶化の条件に依存するため、初回の昇温時の融解ピークとはパターンが異なります。



冷却条件が同じであれば 2nd heat 以降は同一の融解ピーク形状となり、結晶構造が同一であることがわかります。





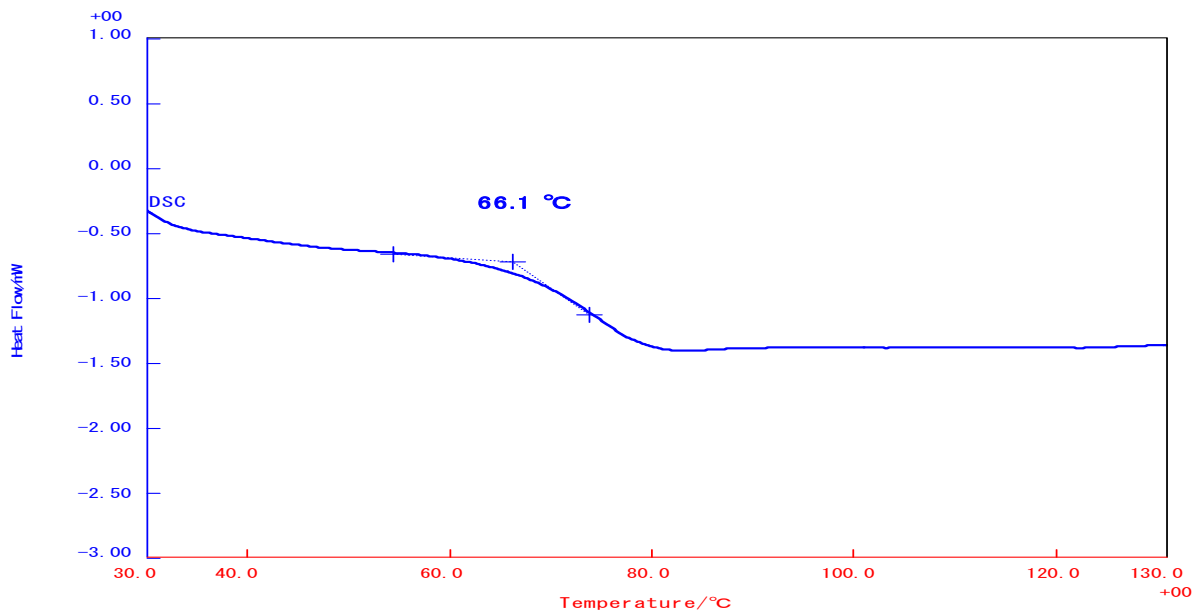
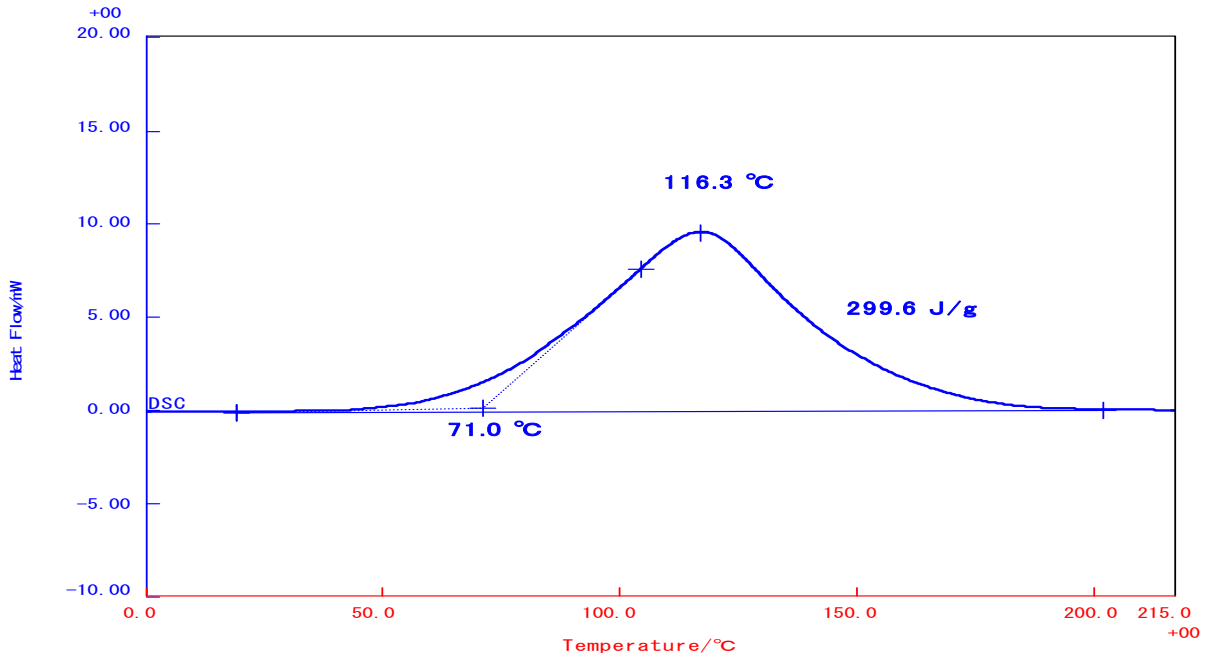
次に異なる降温速度で冷却した後、5°C/min で昇温した結果を示します。

昇温過程の測定結果では降温速度によって融解のピーク温度と形状が僅かに違うことがわかります。このことから LLDPE は降温速度によってできる結晶構造が僅かに異なることが推測されます。

高分子系の材料では、融解後の冷却条件に依存した結晶構造を持つ場合があるので、冷却条件は注意する必要があります。

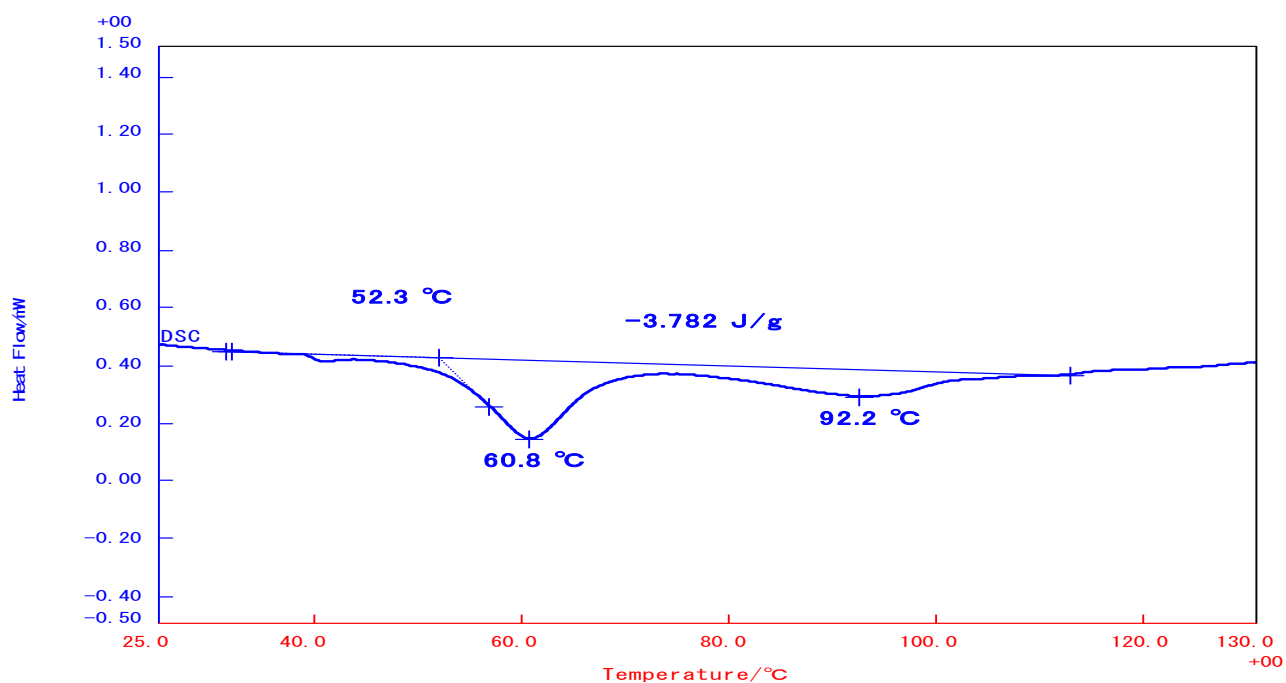
⑧ エポキシ樹脂の硬化

50℃付近から硬化による発熱ピークが見られます。



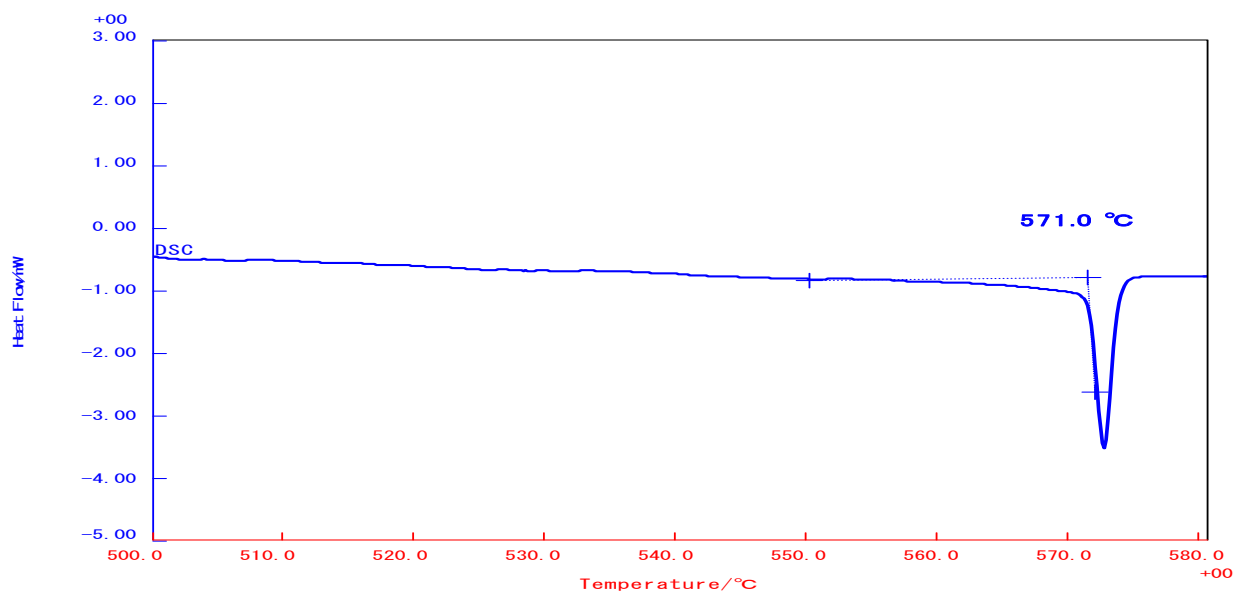
上の試料の2nd runです。硬化後のサンプルにおいては、ガラス転移によるベースラインのシフトが66℃付近に見られます。

### ⑨ デンプンの糊化



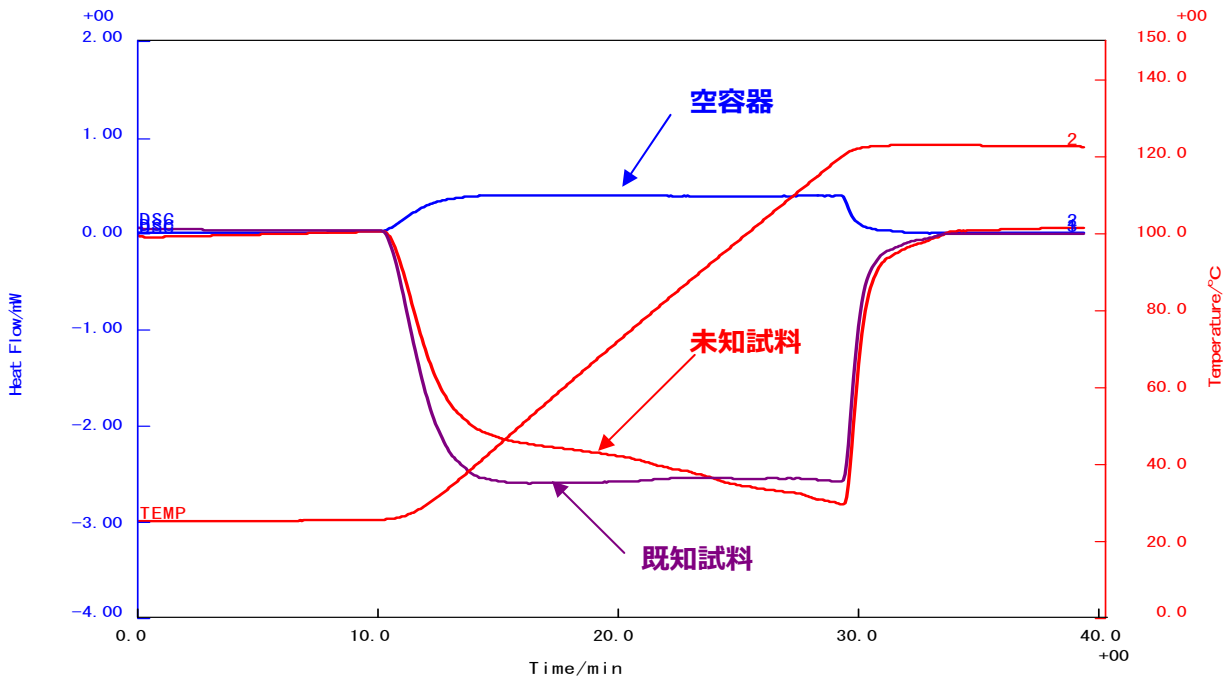
小麦粉 30%水溶液の DSC 測定結果です。52℃付近にデンプンの糊化による複数の吸熱ピークが見られます。

### ⑩ 石英の転移

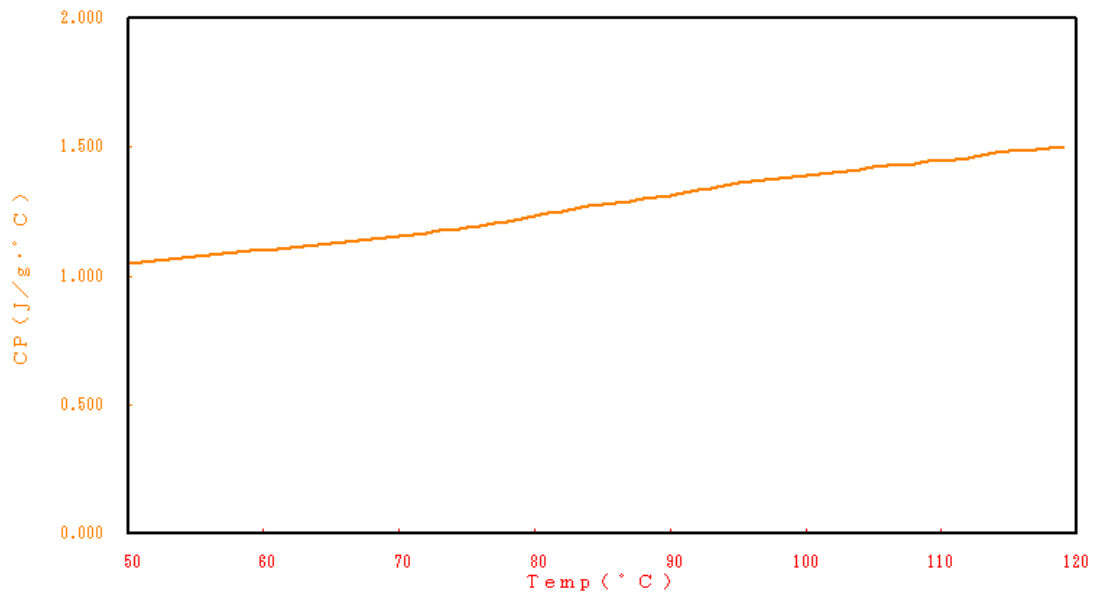


571.0℃に石英の転移 (α 型→β 型) による吸熱ピークが見られます。

⑪ 比熱容量測定

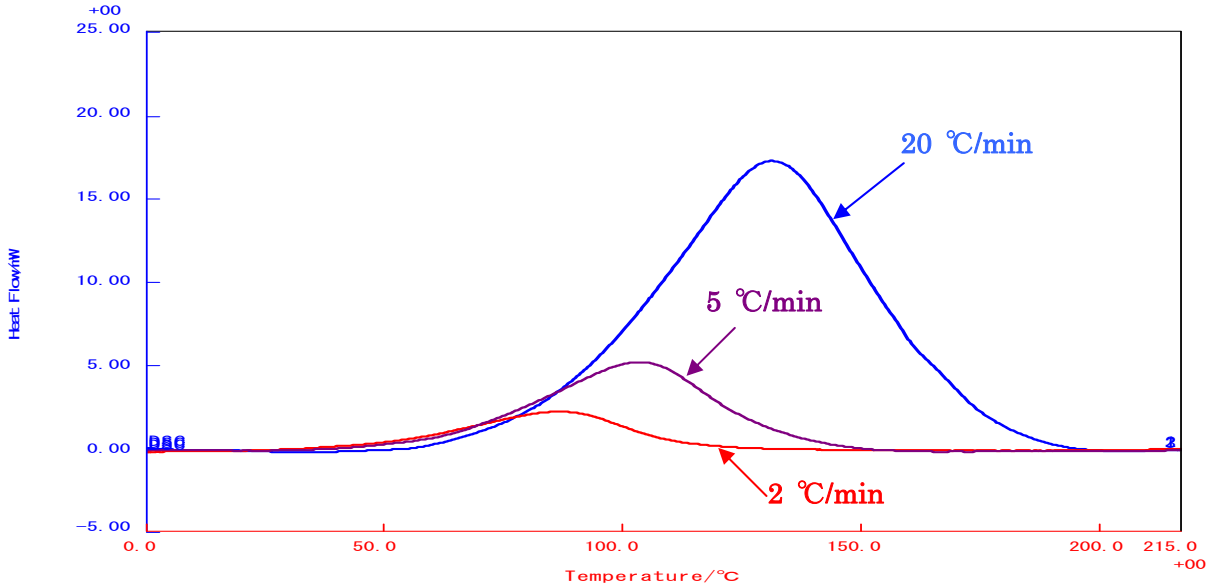


DSC を使用して試料の比熱容量測定を行った結果です。空容器、比熱容量既知試料、比熱容量未知試料について等速昇温時のそれぞれのベースラインのシフト量から比例計算により比熱容量を求めることができます。



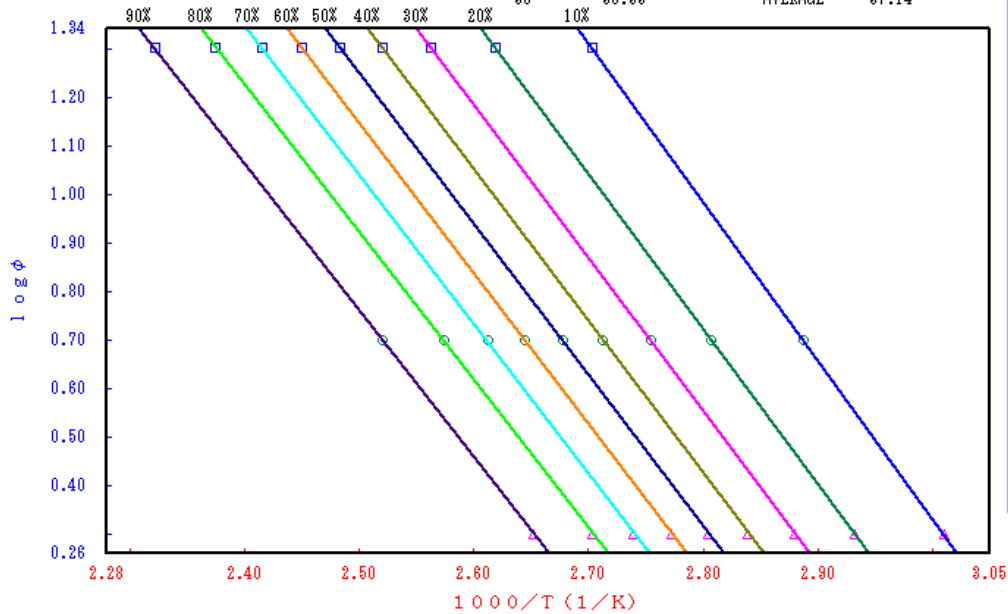
⑫ 小沢法による速度論的解析

熱硬化型エポキシ樹脂の硬化反応について、昇温速度を変えて測定を行った結果です。



得られた結果を DSC 小沢法を使用して解析することにより、反応の活性化エネルギーを求めることができます。また、活性化エネルギーと換算時間より指定した温度における各変換率に達するまでの時間が計算されます。

C[%]	ΔE [kJ/mol]	C[%]	ΔE [kJ/mol]
10	59.76	60	56.72
20	58.45	70	56.96
30	57.63	80	55.74
40	57.27	90	55.96
50	56.99	AVERAGE	57.14

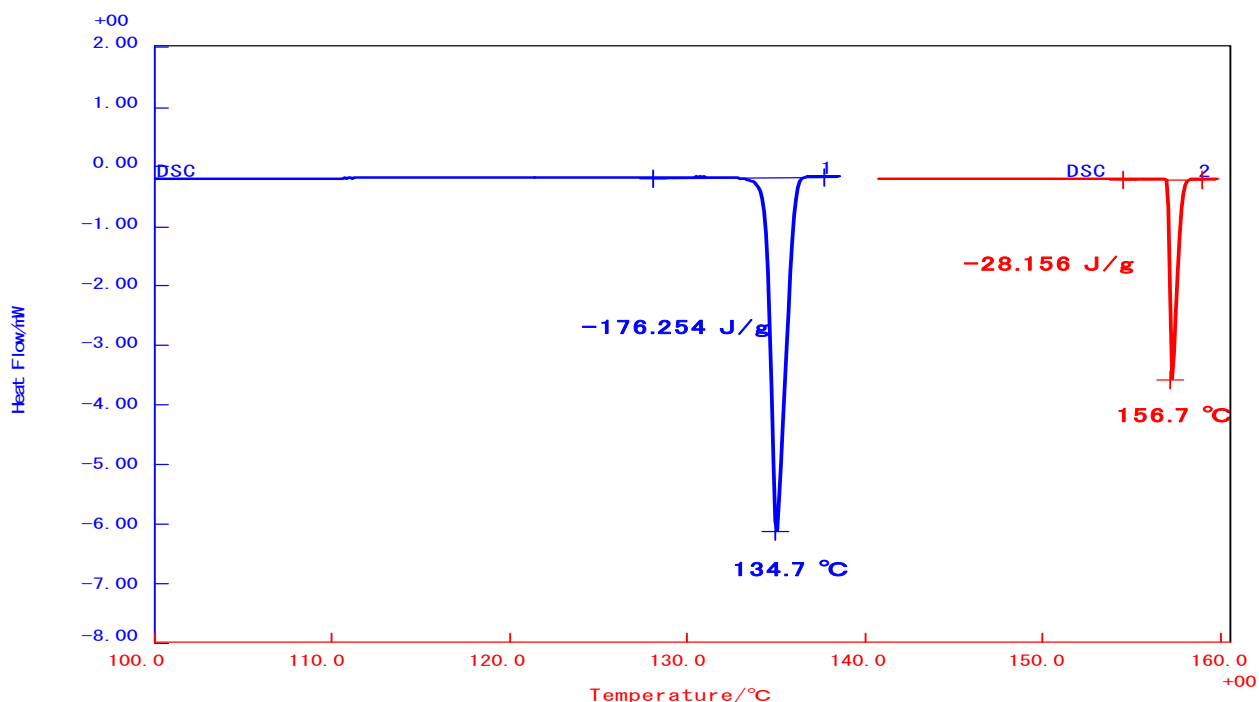


25 °C		
Conversion (%)	Time (year/day/hour/min)	
10	0/ 0/ 1/ 3	
20	0/ 0/ 1/48	
30	0/ 0/ 2/36	
40	0/ 0/ 3/28	
50	0/ 0/ 4/26	
60	0/ 0/ 5/34	
70	0/ 0/ 7/ 0	
80	0/ 0/ 9/ 1	
90	0/ 0/13/ 0	

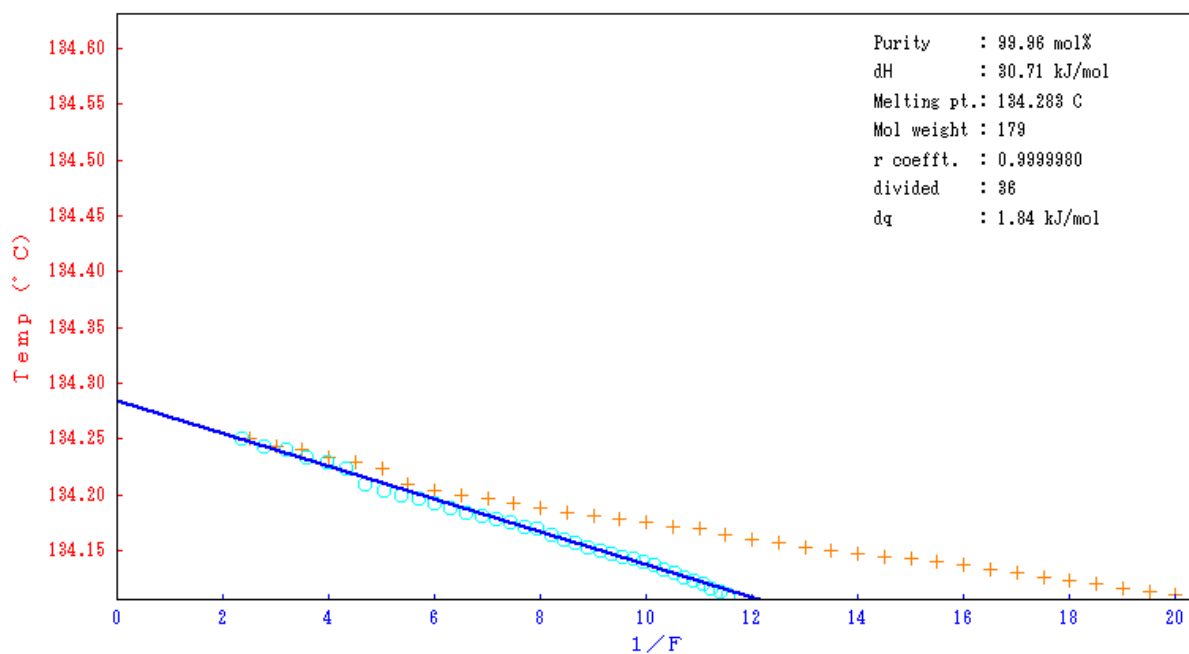
  

50 °C		
Conversion (%)	Time (year/day/hour/min)	
10	0/ 0/ 0/10	
20	0/ 0/ 0/18	
30	0/ 0/ 0/26	
40	0/ 0/ 0/34	
50	0/ 0/ 0/44	
60	0/ 0/ 0/56	
70	0/ 0/ 1/10	
80	0/ 0/ 1/31	
90	0/ 0/ 2/11	

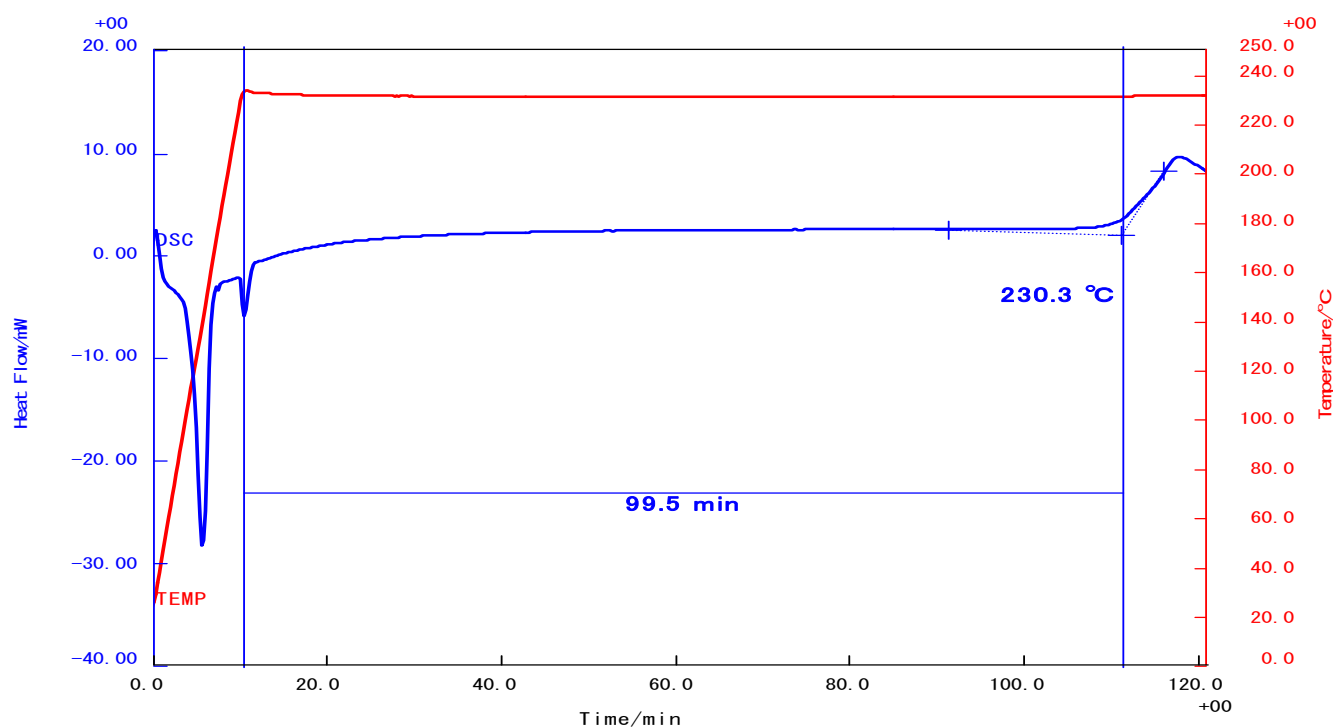
⑬ 純度測定



DSC を用いて試料の融解温度、融解熱量を測定し、各温度における融解分率から試料の純度を求めることができます。この際、測定試料より高純度の物質を基準試料とし、その融解ピークの傾斜から温度の補正を行ないます。



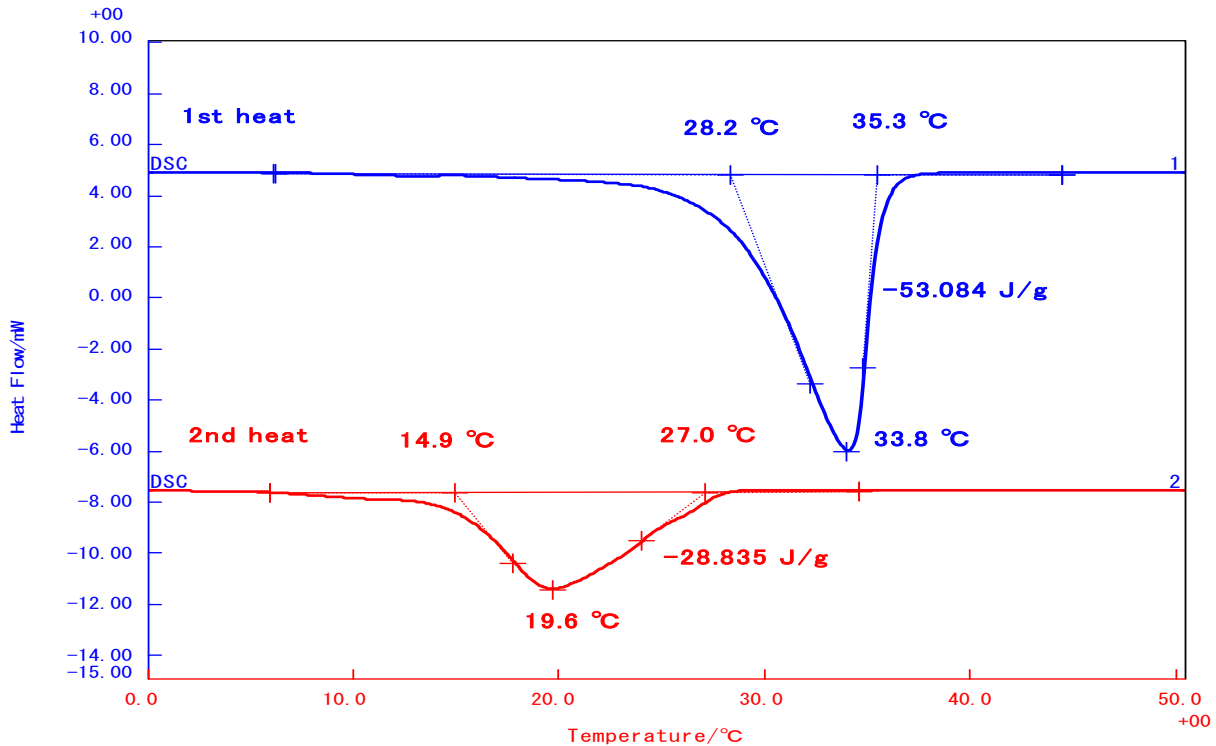
#### ⑭ 酸化誘導時間の測定



ポリエチレンの OIT（酸化誘導時間）の測定例です。

測定は、ホールド温度に達するまでは不活性ガス雰囲気とし、ホールド温度に達した時より酸化性雰囲気に切り替え、酸化による発熱開始までの時間を測定することにより行います。特に電線の被覆材に使用されるポリエチレンの酸化に対する安定性評価に用いられます。

⑮ チョコレートの融解



チョコレートのDSC測定結果です。

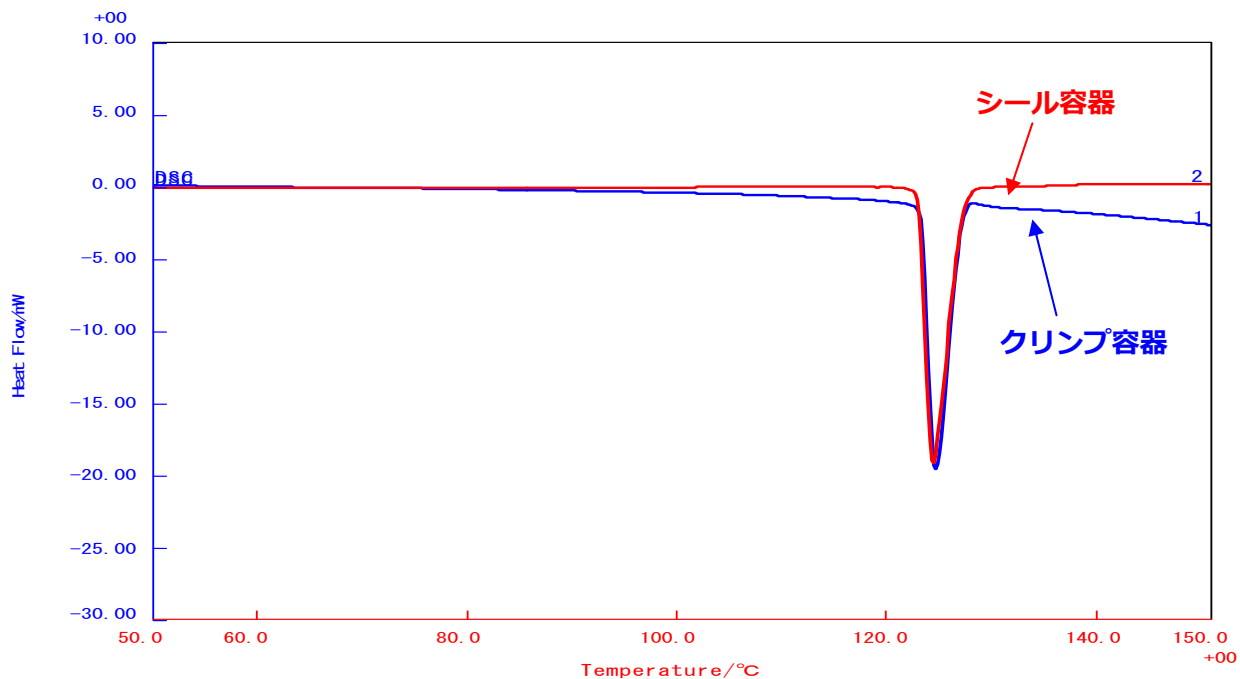
測定は融解終了まで昇温(1st run)を行ない、5°C/minで冷却し、再昇温(2nd run)を行ないました。

1st run、2nd run共にチョコレート中のカカオバターの融解による吸熱ピークが見られますが、その温度とエネルギーに違いが見られ、1st runでは28.2°C付近に約53J/g、2nd runでは14.7°C付近に約29J/gの吸熱ピークが見られます。融解の温度とエネルギーは結晶構造に関係し、結晶構造は融解した状態から、結晶化するまでの冷却条件により決定されます。

製品状態のチョコレート(1st run)と一度溶けて固まった状態(2nd run)では、口中での溶け方(口溶け感)が変化することが知られていますが、DSCの融解ピークからも融解特性が変化していることがわかります。



⑩ 安息香酸の融解



安息香酸の DSC 測定結果です。

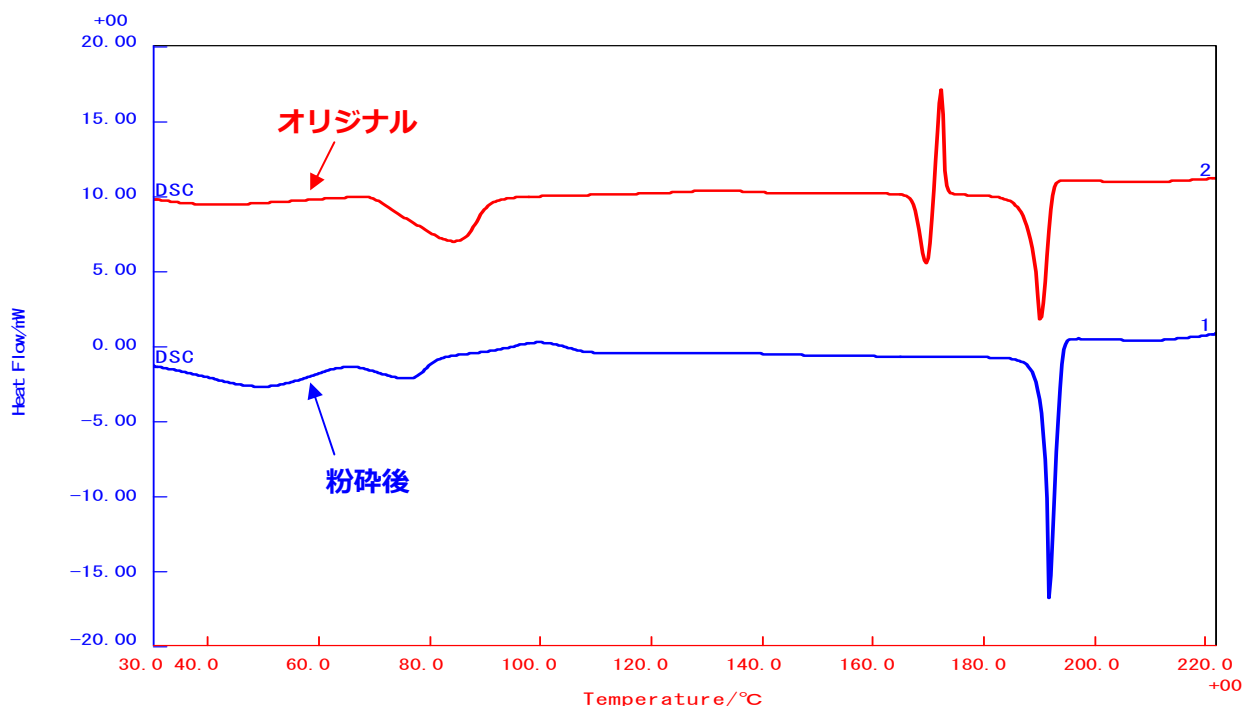
測定は Al-開放容器と Al-シール容器を用いて行いました。

Al-開放容器では 100°C 付近から安息香酸の昇華によってベースラインが吸熱方向に変化しています。その後 120°C 付近に融解による吸熱ピークが見られますが、融解終了後はベースラインに戻らず蒸発が連続して起こっています。

Al-シール容器では開放容器で見られた昇華や蒸発によるベースラインの変化は見られず、融解による吸熱ピークだけが現われています。

このようにシール容器を用いることで昇華や蒸発などの反応を抑えて、測定する事が可能です。

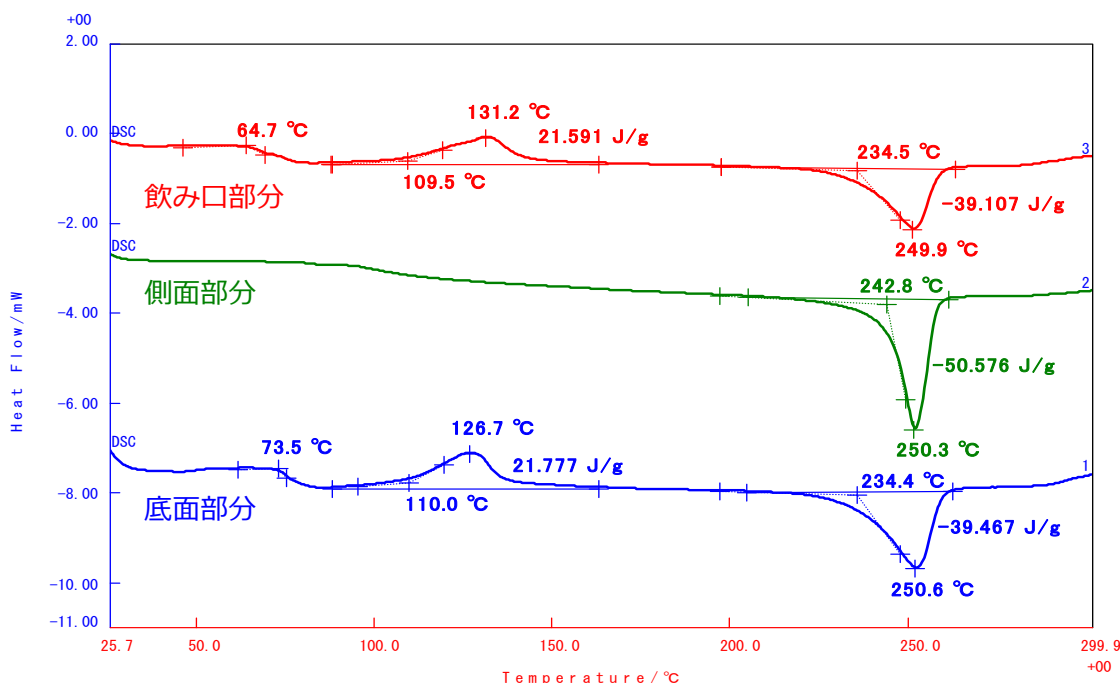
⑰ 医薬品のメカノケミカル効果



医薬品について、粉砕前後で DSC 測定を行った例です。

粉砕前 (original) では 160°C 付近から融解による吸熱ピークと再結晶化による発熱ピークが続いて起こり、その後 180°C 付近に融解による吸熱ピークが見られます。それに対し機械粉砕後 (mill) では、160°C 付近において original で見られたような吸発熱は見られず、180°C 付近に融解による吸熱ピークのみが見られます。また、室温付近からの脱水による吸熱ピークにも違いが現れています。このように外部から機械的エネルギーを加える事で試料に物性的な変化 (メカノケミカル効果) が生じ、測定結果に違いが現れる場合があります。

⑱ ペットボトルの DSC 測定結果



ペットボトルの飲み口部分、側面部分、底面部分の DSC 結果です。

飲み口部分と底面部分では同様の DSC 結果が得られ、ガラス転移によるベースラインのシフトが 70℃付近で見られます。その後、100℃付近から冷結晶化による発熱ピーク、250℃付近に融解による吸熱ピークが見られます。ガラス転移、冷結晶化が見られていることから飲み口部分と底面部分は非晶質部分を多く含んだ状態であることがわかります。

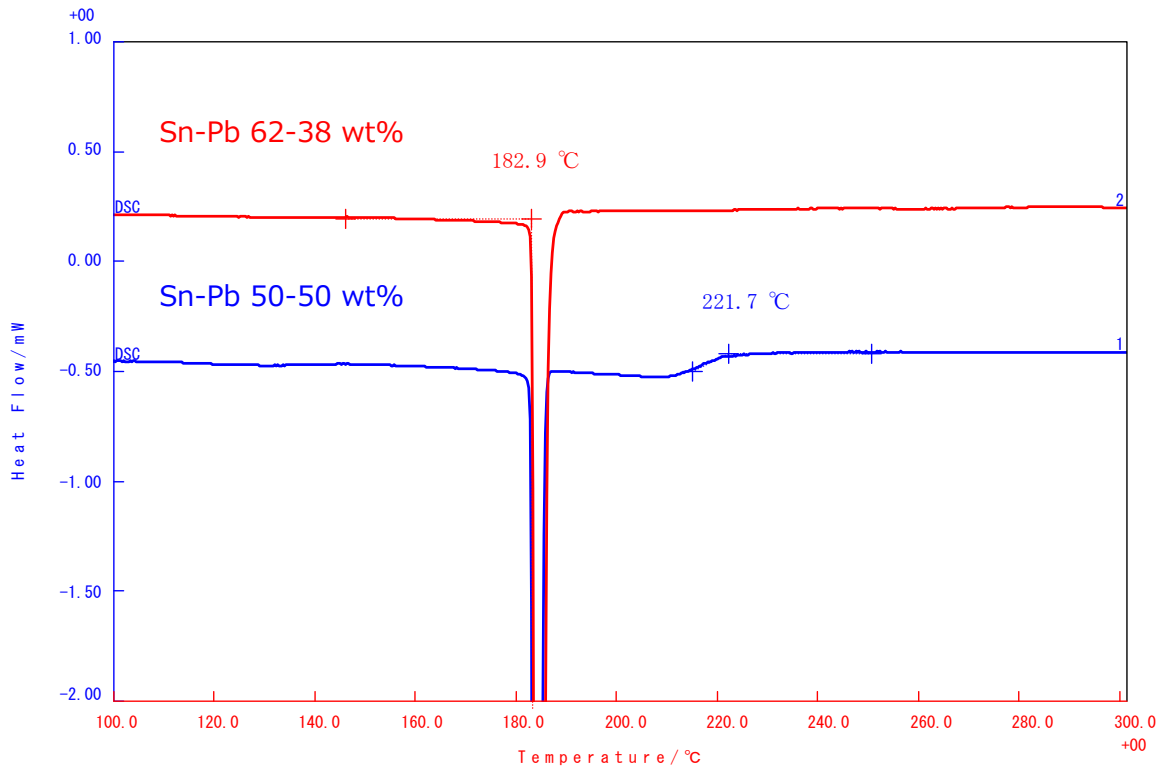
側面部分では、250℃付近に融解による吸熱ピークが見られます。ガラス転移によるベースラインのシフトや冷結晶化による発熱ピークが見られないことから結晶質の PET であることがわかります。このことから、ペットボトルは成型時の熱履歴の影響により、ボトルの場所によって PET の状態が異なっていることがわかります。

結晶化度は一般的に下式によって計算されます。

$$\text{結晶化度} = (\Delta H_{\text{融解}}^{\text{obs}} - \Delta H_{\text{結晶化}}^{\text{obs}}) / \Delta H_{\text{融解}}(100\% \text{結晶体})$$

今回の結果について冷結晶化の見られていない側面部分の融解エネルギーを 100%結晶体の融解エネルギーと仮定した場合の飲み口と底面の結晶化度を算出してみたところ、飲み口は 34.6%、底面は 35.0%となり、飲み口部分と底面部分の PET の状態はほぼ同一であることがわかります。

⑱ Sn-Pb 合金の融解



Sn-Pb 62-38 wt%、50-50 wt%合金の DSC 測定結果です。

共晶合金である Sn-Pb 62-38 wt%合金では 183°Cに共晶の融解に伴う吸熱ピークのみが見られます。これに対し Sn-Pb 50-50 wt%合金では 183°Cに吸熱ピークが見られた後、222°Cまでブロードな吸熱ピークが見られます。Sn-Pb 50-50 wt%合金では共晶の融解が見られた後、固溶部分が溶けきるまでブロードな吸熱ピークが続き、221°Cで液相となります。