

TG(熱分析装置)の web 講習

外崎 剛

分析技術課

1 はじめに

TG 装置は本学の産学連携係が所持しており、使用頻度も多く、化学系の研究室にとって重要な装置である。株式会社リガクで 2021 年から行われた web セミナーの一つである、この TG 装置の測定原理や応用を学ぶことによって、装置の測定・管理・運営・質問対応に役立つことを期待する。

2 講習会の日時 (Zoom による web 講習)

2021/5/13 14:00～14:30	講演(TG-DTA を学ぼう!), 14:30～14:45 質疑応答
2021/6/17 14:00～14:30	講演(DSC を学ぼう!), 14:30～14:45 質疑応答
2021/7/15 14:00～14:30	講演(測定条件を考えよう!), 14:30～14:45 質疑応答
2021/8/19 14:00～14:30	講演(TMA を学ぼう!), 14:30～14:45 質疑応答
2021/9/9 14:00～14:30	講演(ダイナミック TG を測定してみませんか!), 14:30～14:45 質疑応答
2021/10/21 14:00～14:30	講演(試料観察熱分析ってどれくらい有効?), 14:30～14:45 質疑応答
2021/11/25 14:00～14:30	講演(ガス分析ってすごい!), 14:30～14:45 質疑応答
2021/12/16 14:00～14:30	講演(温度変調 DSC ってなにがわかるの?), 14:30～14:45 質疑応答
2022/2/10 14:00～14:30	講演(加湿雰囲気での熱分析を行うと何がわかるの?), 14:30～14:45 質疑応答

3 講習会の内容

1. TG-DTA を学ぼう!

- ①TG-DTA の定義、測定
- ②TG の種類・・・非差動型(上皿型, 吊り下げ型), 差動型(上皿型, 水平型)
- ③TG、DTA の原理, 用途
- ④TG-DTA 曲線モデル, TG-DTA 温度の読み方, TG-DTA ピーク温度の読み方
- ⑤測定条件の決定(温度範囲, 試料量, 基準試料, 昇温速度, 測定雰囲気(Air, N₂))
- ⑥測定結果の見方, 測定雰囲気の影響
- ⑦測定例として, 「セメント」, 「蛇紋岩」, 「ゴム中のカーボンブラック」, 「ラクトース」の TG-DTA 測定結果
- ⑧試料観察 TG-DTA を使用し, 「ラクトース」, 「マッチの発火点」の外見の変化
- ⑨MS の接続により発生したガスの分析, 水蒸気発生装置により湿度変化 TG 分析

2. DSC を学ぼう!

- ①(熱流束型)DSC の定義, DSC と DTA の違い. ガスが発生する試料は測定不可.
- ②DSC の原理, DTA の定量化(面積と装置定数から試料の反応エネルギーを算出)
- ③DSC の曲線モデル, DSC ピーク温度の読み方, 測定条件, 分解能を上げる場合, 感度を上げる場合
- ④測定例として「インジウム」, 「高密度ポリエチレン」, 「直鎖状低密度ポリエチレン」, 「ポリエチレンテレフタレート」の非晶質と結晶質の比較, 「テルフェナジン」, 「アゾキシアニソール」の DSC 測定結果

⑤試料観察 TG-DTA を使用し、「アゾキシアニソール」の外見の変化

3. 測定条件を考えよう！

- ①測定温度範囲. DSC では発生したガスによってセンサーが損傷する可能性があるため, TG-DTA で事前測定の必要がある.
- ②試料容器 (Al, Pt, Al₂O₃) 白金と反応しない場合は白金と, 反応する場合はアルミナ製を使用する
- ③試料容器の形 (開放型(オープン容器), クリンプ容器, シール容器, ピンホール容器)
- ④揮発と融解が起きる試料と試料容器による測定結果の違い
- ⑤二水石膏の脱水測定と試料容器の形
- ⑥サンプリングについて. 容器底面に広く密着させることが望ましい. 粉末, ペレット, シート, 繊維状, 液体の違いとサンプル設置方法. 試料設置時の注意
- ⑦メカノケミカル効果(試料に加えられた力により結晶形や性質が変化すること)による測定結果の変化
- ⑧試料量と測定結果の違い.
- ⑨基準試料の量と昇温温度が変化したときの影響. 昇温速度と分離分解能への影響.
- ⑩測定雰囲気の違い(酸化や燃焼を見る or 酸素との反応を抑えたい)
- ⑪装置の較正とメンテナンス. 較正用の標準試料.

4. TMA を学ぼう！

- ①TMA とは, 試料を加熱や冷却した際の試料の長さ(あるいは形状)の変化を測定する.
- ②TMA のアタッチメント, TMA の構造, TMA の測定方式(全膨張方式・示差膨張方式)
- ③TMA の出力(全膨張方式・示差膨張方式), 膨張率・平均膨張係数の計算
- ④測定条件(温度範囲, 試料形状, 試料成形, 試料長, セッティング(圧縮荷重法, 引張荷重法, ペネトレーション法), 荷重の値, 基準試料, 昇温温度, 測定雰囲気(Air, 窒素, Ar),)
- ⑤圧縮荷重法による白金の熱膨張率の測定例
- ⑥圧縮荷重法によるアクリル樹脂の測定例
- ⑦圧縮荷重法による PET(ポリエチレンテレフタレート)の測定例. 試料がつぶれた時の変化と, 荷重による違い
- ⑧ポリマーの引張荷重法測定結果. 引っ張り方向の違いによる値の変化
- ⑨TMA 測定の実際. 装置の洗浄とインジウムによる温度確認, 較正
- ⑩標準試料(Ni)の膨張率と平均膨張係数の確認

5. ダイナミック TG(速度制御熱分析)を測定してみませんか！

- ①等温昇温測定では反応進行中も温度は上がる→反応が終わらないのに次の反応が起きてしまう→分離分解能が悪化する→試料の変化に合わせて TG 微分が変化するためこの値から自動的に昇温を行う.
- ②ダイナミック TG の種類(ステップ等温制御, 等反応速度制御)
- ③等反応速度制御を用いた硫酸銅五水和物の測定例と, 等速昇温との比較
- ④ダイナミック TG の設定方法とダイナミック TG の動き
- ⑤質量変化速度値の設定と実際の測定結果の違い. 速度値が大きい→温度は高温側にシフト, 測定時間は短くなる. 速度値が小さい→分離分解能が良くなる.
- ⑥インクに含まれる複数の溶媒の分離とダイナミック TG 測定. 等速昇温との比較
- ⑦シクロデキストリンの脱水のダイナミック TG 測定, 等速昇温との比較. 複数の結合エネルギーの異なる脱水が起きている. 水の結合エネルギーに分布がある脱水の過程と TG 測定結果.
- ⑧酢酸亜鉛二水和物を昇温速度を変えた TG 測定とダイナミック TG 測定結果. 分解反応途中で昇温した試料.
- ⑨脱バインダーのシミュレーションのためのダイナミック TG の適用.

6. 試料観察熱分析ってどれくらい有効？

- ①従来の TG-DTS,DSC と異なり, 測定中の視覚情報が得られる.
- ②試料構造の観察構造(カメラ, フィルター, 石英保護管, 失透防止プレート)
- ③ソフトウェア画面と, データと画像の連動している様子
- ④具体的な測定データ(硫酸銅五水和物, 「消せるボールペン」のインク, 口紅, 発泡スチロール)
- ⑤ゴム中のカーボンブラックの定量, カーボンブラックの燃焼
- ⑥アゾキシアニソールの測定結果

7. ガス分析ってすごい！

- ①TG-DTA の限界について. TG-DTA に質量分析計 MS やフーリエ変換赤外分光光度計 FTIR を組み合わせ, TG で減量したときに試料から発生したガスが何かを測定する.
- ②ガス分析の構成(キャピラリー方式, スキマー方式)
- ③マススペクトルについて(測定例: シュウ酸カルシウム一水和物)
- ④測定例として PMMA 測定結果. マスにたくさんのピークが出るのでライブラリ検索を行う.
- ⑤不活性雰囲気と酸化性雰囲気での TG 測定比較. スチレンの燃焼の有無による TG 測定結果の違い.
- ⑥TG-DTA/GC-MS による詳細な定性分析について, コーヒー豆の測定例.
- ⑦試料観察 TG-DTA との組み合わせで試料の重量変化, 発生ガス, 形状変化, 色が把握できる. ビニールテープの測定例.
- ⑧TG-DTA/FT-IR による構造解析. PMMA 測定と IR 結果のライブラリ検索. 硫酸銅五水和物の測定結果
- ⑨測定雰囲気(MS と GC-MS は He が適切. FTIR は雰囲気の制約が無い)

8. 温度変調 DSC ってなにがわかるの？

- ①温度変調 DSC とは sin 波等を従来の等速昇温に組み合わせる測定.
- ②この温度変調 DSC でわかること. ガラス転移や融解など(sin 波に追従する)可逆成分に関する DSC 結果と PET の測定結果. 及び, 脱水, 結晶化, エンタルピー緩和等(sin 波に追従しない)不可逆成分に関する DSC 結果と PET の測定結果.
- ③測定例として, エポキシ樹脂の測定結果.
- ④測定例として, 結晶質と非晶質が混在しているテルフェナジンの等速昇温結果と温度変調 DSC 測定結果
- ⑤温度変調 DSC の周期と昇温速度の目安
- ⑥PET を用いた測定と, 周期による影響. 周期が遅い方がベースラインが安定する. 周期遅い方が変化の見易さがブロードになる.
- ⑦振幅依存性. 振幅を小さくすると PET(融解中に再結晶化を伴う試料)の可逆成分の吸熱ピークが大きくなり, 不可逆成分の発熱ピークも大きくなる.
- ⑧振幅に Heating only と cooling を用いた場合の結果の違い
- ⑨測定例として, サファイアにおける比熱容量の算出と周期依存性. サファイアによる較正.
- ⑩機能紹介(位相補正, 不可逆 DSC ゼロセット)

9. 加湿雰囲気での熱分析を行うと何がわかるの？ [未受講]

4 終わりに

以前古い TG 装置を担当していた時は, 装置の使用法だけ知っていた程度で, 値の変動やメンテナンスについてあまり知識がなく測定のアドバイスなどが殆どできなかったのが, 今回広く深く学ぶことができたと思う. 今後産学連携の装置を使用, あるいは担当する機会があったら測定や測定条件のアドバイスなどできるようにしたい.