

熱機械測定

中村茂夫*

1. はじめに

定速昇温（または降温）下で試料に応力（またはひずみ）を加えて、生じたひずみ（または応力）の温度変化を測定するとき、その力学的性質（弾性率や弾性損失）の温度変化は、試料に生じた物理的または化学的な状態の変化を反映するものであり、熱分析の範疇に含めることができる。このような方法は主として高分子物質を対象に行なわれており、熱機械分析、熱レオロジー分析、力学的熱分析などと呼ばれてきた。本学会の熱分析命名法作業グループではICTAの命名法委員会に対してこの方法を“熱機械測定（Thermomechanometry）”と呼ぶことを提案しており、“物質の外部から加えられた荷重による変形、またはこれより導かれる弾性率または弾性損失を、一定の速度で加熱または冷却する環境中で、温度または時間の関数として記録する技法”という定義を与えている。

このような名称が将来広く国際的に認められるようになるかどうかは別として、この方法はとくに高分子科学の分野ではすでにキャラクターゼーションの方法としての地位を確立し、ますます新しい応用分野が見出され、その重要性が認められるようになってきている。

熱分析的に定速昇温（降温）下で力学的性質を測定する場合にも、一般に粘弾性の測定で行なわれているように、時間によって変らない一定ひずみまたは応力を加える準静的な方法と、周期的に変化する振動ひずみまたは応力を与える動的な方法とが用いられ、さらに変形の様式によって伸び、曲げ、ねじれ、圧縮、針入などに分類される。現在これらの方法がすべて実際に行なわれているが、その中でとくに興味があるのは昨年6月に本学会の主催で行なわれた第1回熱測定セミナー“Thermomechanical Analysis”における講演題目であった準静的な方法である熱膨張、熱収縮および熱応力と動的な方法であるTorsional Braid Analysis、およびDynamic Spring Analysisであろう。熱機械測定に関してはすでにいくつかの総説があり^{2~4)}、その中で神戸の総説²⁾にはこれまでに発表された種々の方法が広く集められている。ここでは代表的な

方法にのみ限定して解説するので、さらに興味のある方は上記の総説を参照されたい。

2. 準静的な方法

この方法はThermomechanical Analysis（TMA）と呼ばれて、ソ連の研究者達によって古くから行なわれている。彼等のいうところのTMAは特定の実験法を意味するものではなく、一定応力を加え定速昇温したときの試料の変形の温度依存性を測定し、主としてポリマーの高温での挙動を調べる方法の総称で、さらに場合によっては3・3で述べるように動的な方法をも含めている。その最初の報告は1948年にまでさかのぼり⁵⁾、応力を加える方法としては引張りのほかに曲げ⁷⁾、ねじり⁷⁾、圧縮^{7,8)}、針入⁹⁾などが用いられ、得られた変形-温度曲線は熱機械曲線（thermomechanical curve）と呼ばれている。

その初期の頃の装置はたとえば引張りによる熱機械曲線を求める場合、一定荷重を加えた試料の定速昇温下での伸びを顕微鏡で測定するもので、連続的に昇温できるようにしている点を除いては古くから用いられているクリープ測定装置と変わらない。しかし、最近では可動鉄心形差動トランス（LVDT）を利用して一定荷重のもとでの伸び、膨張、圧縮、針入などを検出し、自動的に記録する装置を製作することが可能となり、さらに米国およびわが国ではそのような装置が市販されている。

そのような装置の例として江原による板状もしくは棒状試料の熱膨張、軟化温度、熱分解温度などを測定する装置¹⁰⁾のブロックダイヤグラムを図1に示す。この装置は試料の熱による変形を天びんおよび差動トランスにより電圧変換し、差動増巾して記録する方法をとり、石英ガラス管の節Aと天びんのアーム上の絶縁管上部の試料ホルダーの間に試料をはさみ込む。試料ホルダーは測定目的に応じて種々の形状のものが用いられる（図2）。また、繊維やフィルム状試料に対しては図2に示すようなチャックが考案されている¹⁰⁾。天びん機構の採用によって荷重を連続的に変えることができ、熱変形に対する荷

* 東京大学工学部工業化学科：東京都文京区本郷7-3-1

Shigeo Nakamura: Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, University of Tokyo

重の影響を求めることができ、また、Aの上部に基準温度測定用熱電対を挿入することにより、DTAの同時測定も可能となっている。

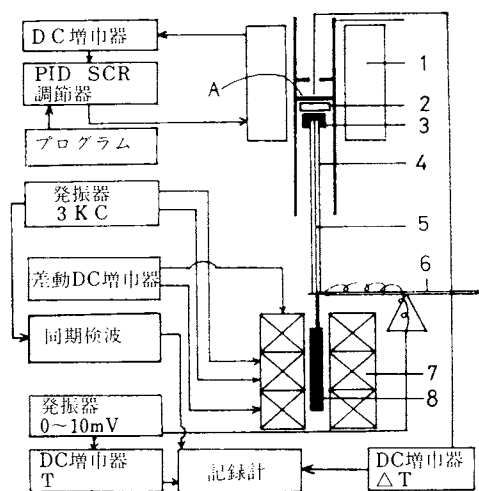


図1 熱機械測定および熱量測定用装置のブロックダイヤグラム

- 1: 電気炉 2: 試料 3: 試料ホルダー 4: 絶縁管
5: 熱電対 6: 天びん 7: 差動トランス 8: フェライトコア

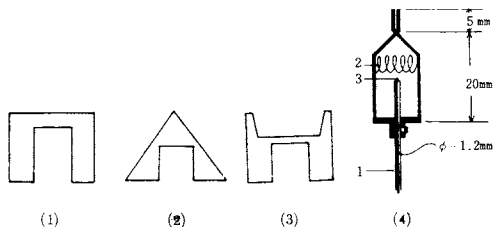


図2 熱機械測定用試料ホルダーおよびチャック

- (1)熱膨張, (2)針入, (3)熱量測定, (4)フィルムおよび繊維用チャック, 1: 絶縁管 2: スプリング 3: 熱電対。

定速昇温下でI_nの線膨張を測定すると156℃で融解にもとづく急激な変化が認められる¹¹⁾(図3)。無定形ポリエチレンテレフタレート熱膨張曲線には70℃付近でガラス転移による膨張が見られ、その後100℃までは低温結晶化による収縮が起り、100℃以上では生成した結晶が膨張し、融点に近づく急速に流動変形が起る¹⁰⁾(図4)。

準静的な熱機械測定によってポリマーのガラス転移、融解、結晶化の過程、あるいは分解過程を追跡してその耐熱性を評価することはますます盛んになっており、とくにソ連では新しいポリマー、なかでも新しい耐熱性ポリマーを合成した時には必ずといってよいほどその熱機械曲線も報告されている。またソ連では一定荷重下での

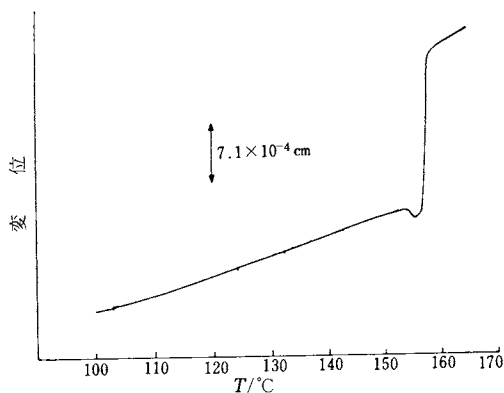


図3 I_nの線膨張 昇温速度: 5℃/min。

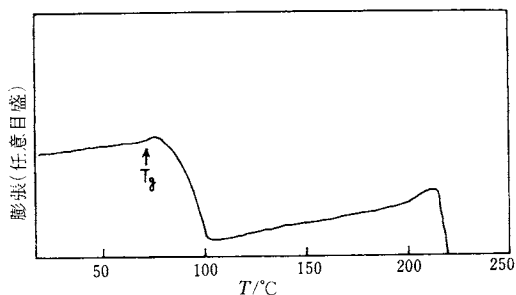


図4 無定形ポリエチレンテレフタレートの熱膨張と軟化 昇温速度: 6.6℃/min

伸びを定速昇温しながら測定することがポリマーのガラス転移温度を決定するもっとも普通の方法とされている。しかし、この方法では応力緩和による誤差が生ずるのでそれを補正する方法も提案されている。^{12,14)}

さらに、この方法によってDSCやDTAでは検知しにくい場合にも転移温度が決定できるばかりではなく、試料の異方性や分子の配向度、橋かけ密度や枝分れの程度についての知見を得ることができ、完全結晶か束状結晶かの判定、緊張分子の存在とその分布、昇温過程での結晶化および結晶の再編成、分子配向下の結晶化の研究なども可能であることが報告されている¹²⁾。

また、より実際的な応用例として合成ゴムをバインダーとして用いたビスコースレーヨン、およびポリエステル繊維からの不織布について、繊維の種類、バインダーの種類とその含量のバインダー-繊維結合への影響が熱機械測定によって調べられている(図5)¹⁵⁾。バインダー濃度を増加させると、バインダー-繊維結合強度が大きくなり、結合の破壊により高い温度を必要とするので、高弾性を示す領域が広くなり、高弾性を示す低温側の直線部分と、流動状態を示す高温側の直線部分との交点とし

て得られる，流動開始温度は高くなって行く。

3. 動的な方法

動的な熱機械測定では，定速昇(降)温下で試料に周期的な応力(あるいはひずみ)を加え，発生した振動ひずみ(あるいは応力)を記録する。機械的な変形において貯蔵されるエネルギーおよび散逸されるエネルギーを表わす弾性率や弾性損失，あるいはそれに代る値を求めるには1つの測定点を得るために少なくとも数周期の振動を観測せねばならず，その間に温度が変化しているので測定値を温度に対してプロットしたとき，得られた曲線は連続的なものではなく，断続的な測定点をつなぎ合せたものとなる。しかし昇(降)温速度があまり大きくないときには，せまい温度範囲で急激に起る物理的，化学的变化を追跡することも十分に可能である。

すでに述べた熱機械測定の定義によると，これまでに行なわれているポリマーの粘弾性の測定法は，連続昇(降)温下で測定を行えばすべて熱機械測定の範疇に入ることになる。しかし，それまで含めると対象があまりにも広範囲にわたるので，ここではその方法が最初から熱分析的に連続昇(降)温下での測定を目的として開発された方法に限定して解説する。

3.1 Torsional Braid Analysis

動的な熱機械測定のなかで，今日もっとも広く用いられているものはTorsional Braid Analysis(TBA)^{16~19)}である。この方法はPrinceton大学のGillham教授がまだAmerican Cyanamideに在職中，1962年に熱硬化性樹脂の硬化反応をその硬化に伴う剛性率の変化から連続的に追跡する目的ではじめたものである²⁰⁾。TBA法をはじめた動機としては，それまで熱硬化性樹脂の硬化反応の追跡には赤外吸収スペクトルや化学分析が用いられていたが，実用的にも重要である力学的性質を指標として用いる方が，より合理的であるという考えが根底にあることである。またその名称は，この方法が定速昇温下での物質の力学的性質の温度変化を追跡することから熱分析の一種であるとして，Differential Thermal Analysisや，当時使われていた用語であるThermogravimetric Analysisとの対比によって名付けられた。

TBAは，ポリマーの粘弾性の研究に広く用いられている自由減衰ねじり振動法を改良したもので，ねじり振動法では繊維，フィルム，棒状など特定の形の試料を用いるが，TBAでは測定試料としてポリマー自体のかわりにポリマー，プレポリマーあるいは低分子化合物を支持体としての，ガラス繊維の多繊維を編んだ組紐(braid)に含浸させた複合体を用いて，それと直列につないだ慣性体の自由ねじり振動の減衰を記録するものである。支持

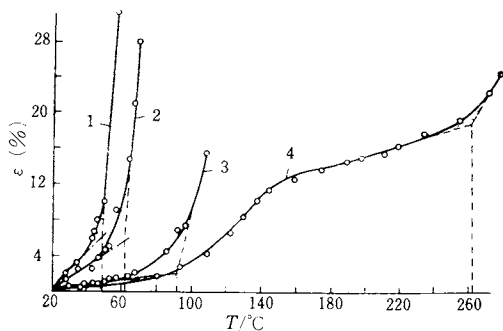


図5 ポリエステルからの不織布の熱機械曲線
 バインダー重量%：1)42.3 2)51.3 3)60 4)80
 昇温速度：0.5°C/min

体であるガラス繊維は，一般に約500℃までは力学的に中性で，この複合体に現れる力学的性質の温度変化は，すべてポリマーに生ずる化学的あるいは物理的变化のみを反映する。さらに高温での測定が必要な場合には，ガラス繊維のかわりに，高シリカガラス，高モジュラスグラファイト，無定形カーボン，純シリカなどの繊維を用いることによって可能である。また，支持体に多繊維を用いるのは単繊維に比べて表面積/体積比が大きく，また，毛細管作用のため多量の試料を含浸させることができ，さらにねじれに対するbraidの寄与が小さく，試料-braid間の接着がよくないときでも応力の伝達がよくいためである。

TBAは，いわばガラス繊維強化材料の粘弾性の測定を行なっていることになり，このように細く，不規則な形態の試料ではその寸法を正確に測ることが困難で，一般に用いられているねじり振動に対する式を適用することができず，弾性率の絶対値を求めることは簡単ではない。そのため弾性率の相対的な値として相対剛性率(Gr)を用いる。

$$G_r = \frac{G_T}{G_0} = \frac{P_0^2}{P_T^2} \quad (1)$$

ここで G_0 ， G_T は基準温度 T_0 ，および任意の温度 T における剛性率， P_0 ， P_T は温度 T_0 ， T における減衰振動の周期である。たんに周期 P の2乗の逆数 $1/P^2$ を剛性率のかわりに用いることも多い。また散逸されたエネルギーに関係する対数減衰率(Δ)は減衰振動の振幅を A_1 ， A_2 ， A_3 ，……とすると(図6)，次のように表わされる。

$$\Delta = \ln \frac{A_0}{A_1} = \ln \frac{A_1}{A_2} = \ln \frac{A_2}{A_3} = \dots = \ln \frac{A_{i+n-1}}{A_{i+n}} \quad (2)$$

すなわち

$$\Delta = \frac{1}{n} \ln \frac{A_i}{A_{i+n}} \quad (3)$$

(3)式からあらかじめ定められた任意の境界条件(たとえば $A_i/A_{i+n} = 30/1$) の間に起る振動の数 n を求めると、その逆数 $1/n$ が Δ に比例し、力学的減衰指数と呼ばれ、 Δ の目安として用いられる。

また、ポリマーに物理的または化学的変化が起り、その体積が急激に膨張あるいは収縮すると、ポリマー-ガラス繊維複合体中に応力が発生し、測定試料がねじれてくる。したがって振動を与えずに慣性体の角度位置の温度変化を記録するだけで、融解、結晶化、ガラス転移、橋かけ、分解、溶媒の蒸発などの過程を“組み込まれた膨張計 (build-in dilatometer)” として追跡することも可能である。

従来から行なわれている粘弾性の測定法に対する利点としては次のものがあげられる。(1) 試料の弾性率が低く、それ自体および慣性体の重量を支えきれない場合でも、ガラス繊維がこれらの重量を支えるので、粘性の高い液体から、ゴム状、レザ-状固体を経て、さらには弾性率の高いガラス状または結晶性固体までの広い粘弾性領域を、1つの装置で同一の試料について連続的に測定できる。したがって熱硬化性樹脂の硬化過程の追跡に適している。(2) 1回の測定に用いられる試料が比較的少量 (<100mg) ですむ。それゆえ新しいポリマーを合成したときのキャラクター化に利用できる。(3) 試験片の作製が容易で、試料が粘性の高い液体であるか、溶媒に可溶または加熱によって熔融すれば測定可能である。また、試料をガラス繊維上で反応させることによって作製してもよく、プレポリマーをガラス繊維上で硬化させたり、ガラス繊維に含浸させたビスコースをセルロースに再生したもの²¹⁾を測定試料として用いることができる。溶媒の沸点が高く、蒸発しにくいときにはガラス繊維に含浸させた試料溶液を非溶媒に浸漬し、ポリマーをゲル化させ、溶媒だけをくり返し洗い出してやればよい²²⁾。

TBAの装置は、測定試料にポリマー-繊維複合体を用いることを除いては普通の自由ねじり振動の装置と全く変わらない。その初期においては減衰振動の周期と振幅はストップウォッチとランプスケールで観測したが、実験が面倒で誤差も大きく、減衰振動を自記させる方法がいろいろ考案された。光の透過率が回転角に比例するように、金属を真空蒸着したガラス円板を慣性体として用いて、固定した光源から円板を通過した光の強度変化を光電管で検出する方法²³⁾、角変位測定用差動トランスを用いる方法²⁴⁾、市販のテスター、電流計、電圧計などを用いる方法²⁵⁾、プラスチック製の偏光子円板を慣性体として、それと光電管の間に検光子円板を固定し、偏光子と検光子の間の角度が $45^\circ \pm 15^\circ$ では 1.0% 以内の誤差で光の透過率と角度との間に直線関係が成立することを利用した

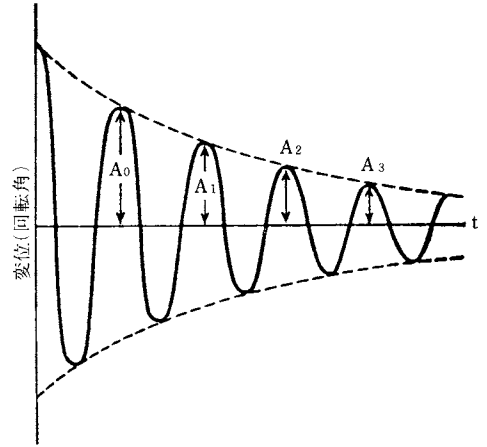


図 6

方法²⁶⁾が発表されている。また記録された減衰曲線からデータを読み取り、計算し、プロットして熱機械曲線を得るまでも多くの時間と労力が必要であり、時間を短縮し、労力を少なくするために計算機を利用してTBAの自動化をはかろうとする試みもいくつかなされており²⁷⁻³⁰⁾、小沢によってそれらの方法が比較検討されている³¹⁾。

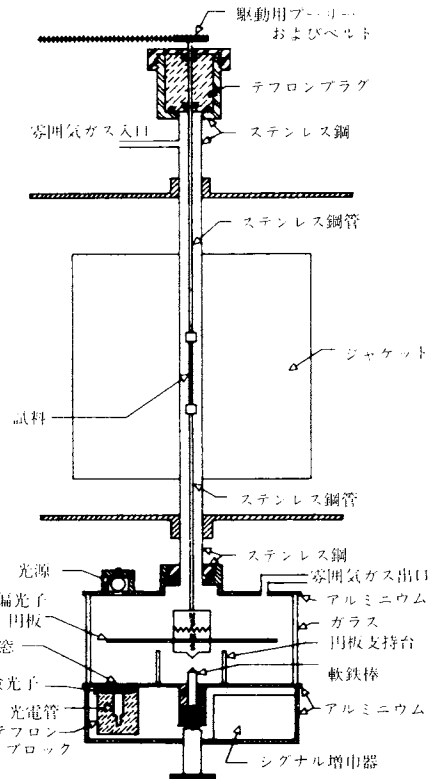


図 7 Torsional Braid Analysis の装置

熱機械測定

完全に自動化された装置の1例として最近Gillhamら³²⁾が用いているものを図7に示す。この装置は真空または任意の雰囲気中で-190℃から600℃の温度範囲で最高3℃/minまでの定速昇温または降温が可能である。上部から釣り下げられたポリマー/braid複合体の下端には細いステンレス鋼管が、さらにその下端には鋸歯状のかみ合せのついたマグネットが取り付けられており、それと下から挿入された偏光子円板のマグネットが連結される。偏光子の中心の真下には小さいとがったマグネットが付いており、軟鉄棒であるスタビライザーとの相互作用によって、ねじり振動と重複して望ましくない曲げ振動が起る場合にそれを除くようになっている。すでに述べたように偏光子円板は慣性体としてばかりでなく、固定された検光子とともに光学的な変換器としての役目もはたしている。装置の下部は取りはずしのできる上下2つの部分からなっており、その上側の部分はガラス円筒をはさんだ上下2枚のアルミニウム円板からなり、その下側の円板には検光子とスクリーによって上下できるスタビライザーが付いている。その下側の部分には真空光電管とシグナル増巾器が入っており、そのシグナルが記録計およびデータアナライザーに送られる。ポリマー/braidの上端から伸びているステンレス鋼管は、テフロンプラグの中を自由に回転できるようになっており、プーリーとベルトによって偏光子を実験中に中性の位置に保ち、振動を開始させることができるようになっている。データアナライザーは振動が減衰したときを検知し、もしも偏光子の静止位置がずれているならば自動的に補正し、ふたたび振動を開始させる仕組みになっている。

TBAの最初の目的が、熱硬化性樹脂の硬化反応の追跡であったように、TBAによる研究には熱硬化性樹脂に関するものが多い。しかし、その多くは熱分析的ではなく等温法で行なわれており、しかも定性的な取り扱いが多い。たとえば、ビスフェノールA/エチレンジアミン系エポキシ樹脂の完全硬化樹脂と不完全硬化樹脂の熱機械曲線を比較すると、完全硬化樹脂では T_g に相当する $1/n$ のピークが1つしか見られないのに対し、不完全硬化樹脂では2個のピークが認められ、低温側のピークは T_g に当り、高温側のピークは測定中の橋かけ反応によって生成した網目構造のセグメント運動の開始によるものと推定されている³³⁾。また、動力学的な取り扱いとして、化学的方法と対比してTBAから得られる相対剛性率を用いた速度式を導入し、反応性アクリル樹脂の橋かけ反応の速度論的解析を行なったり³⁴⁾、反応が進行し、ある反応率に達するとゲル化が起り、相対剛性率が急激に上昇することから、温度を変えてゲル化時間を求め、反応の活性化エネルギーが計算されている^{35,36)}。またTBAによって熱硬化

性樹脂の最適硬化条件を設定する方法も提案されている²³⁾。

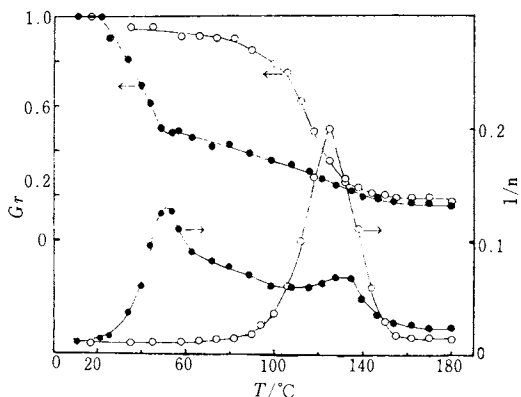


図8 ビスフェノールA/エチレンジアミン系エポキシ樹脂の熱機械曲線 昇温速度: 0.5℃/min
○: 完全硬化樹脂 ●: 不完全硬化樹脂

ポリマーの力学的挙動を定速昇温下で広い温度範囲にわたって測定した例として、アミロースについての測定結果を図9に示す。図中には慣性体の平衡位置のずれもプロットしてある。このように力学的な温度分散を低温から、高温における熱分解まで1つの装置で連続的に追跡することが可能である。

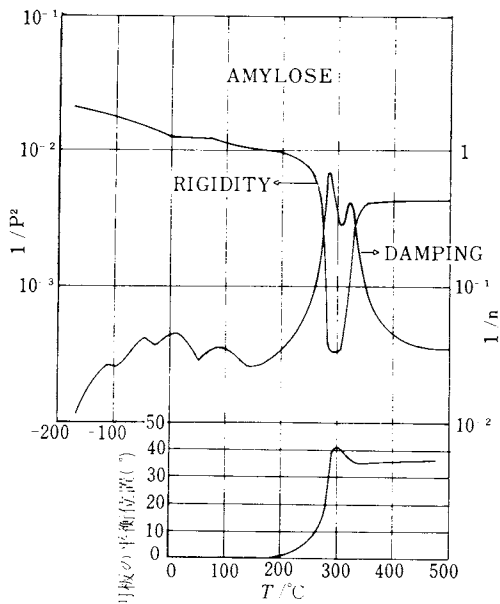


図9 アミロースのTBAによる熱機械曲線 昇温速度: 1℃/min

粘性の高い液体についても測定可能なので、ポリマーのモデル化合物³⁸⁾や、可塑剤³⁹⁾についても測定が行なわ

熱測定

れている。また、ポリ塩化ビニル-可塑剤系はフィルムについて、可塑剤自体はTBAで広い温度範囲にわたって測定を行ない、可塑剤を加えることによって、もとのポリマーにも可塑剤にも存在しない新しい分散が現われることが認められている⁴⁰⁾。さらにTBAの温度標準物質を確立する目的で*p*-アゾキシアニソール(結晶→液晶)、水(結晶→液体)、*o*-ターフェニル(結晶→液体)の相転移が測定され、標準物質としての可能性が確かめられている⁴¹⁾。

熱可塑性ポリマーの熱分解の研究も、braidがポリマーの重量を支えてくれるので、TBAによって構造変化を敏感に反映する力学的性質の測定から追跡することが可能となり、数種のポリマーについて空気中での熱分解が研究されている^{42~44)}。またゴムの安定剤の評価にも利用されている^{45,46)}。

試料の量が少なくすみ、溶媒に可溶であれば測定可能なので、新しく開発されたポリマーのキャラクタリゼーションに適しており、ポリベンゾイミダゾール^{39,47)}芳香族ポリスルホン⁴⁸⁾、新しい耐熱性ゴムであるポリ(カルボラン-シロキサン)⁴⁹⁾、2重鎖はしご形ポリマーであるBBBポリマー⁵⁰⁾、ポリイミド⁵¹⁾、耐熱性のプラスチックであるポリノルボルナジェン⁵²⁾、ポリ(Cr(III)トリスホスフィナート)⁵³⁾などについて熱機械曲線が分解領域を含む広い温度範囲にわたって求められており、場合によっては化学構造を系統的に変化させた場合の影響が調べられている。

3.2 Dynamic Spring Analysis

この方法は、永沼らによって熱硬化性樹脂の硬化反応の追跡のために考案されたもので、その間の苦心についてはすでに明らかにされている⁵⁴⁾。TBAがガラス繊維のbraidを支持体に用い、自由減衰振動の測定を行なうのに対して、金属スプリング(図10)を支持体として、それに液状試料を付着させ、強制縦振動を行なわせるものである。強制縦振動の測定装置としては、高分子の粘弾性の測定装置として広く普及しているVibronを用いているので $\tan \delta$ を直読することができ、弾性率も容易に計算することができる。

この場合にも試料と金属スプリングの複合体を測定試料として用いるので、試料自体の弾性率 E'_s を正確に計算するのは困難であり、相対的な動的弾性率(E'_r)

$$E'_r = \frac{E'}{E'_0} \quad (4)$$

を用いる。ここで E'_0 はスプリング単独の弾性率、 E' は試料を付着したときの弾性率である。

DSAもTBAと同様に液体状態から固体状態までの広範囲の粘弾性領域を1つの装置で同一の試料について連

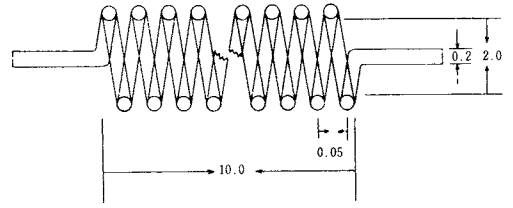


図10 DSA測定用スプリング(単位mm)。

続的に測定することができる。したがって熱硬化性樹脂の硬化反応の初期の段階を含む全過程の追跡、固体や液体状態の試料の動的粘弾性スペクトルなどが測定されている^{55~57)}。

この方法をTBAと比較した場合の利点として、(1)強性振動なので測定周波数を変えることができ、活性化エネルギーを求めることができる。(2)10秒以内に1点の測定が可能なので昇温速度をより大きくすることができ、昇温速度依存性を求めることができる。(3)データの読み取りおよびその後の処理が容易なので計算機化の必要がない。(4)クランプには試料が付着していないのでそれによる誤差が生じないことなどがあげられる。

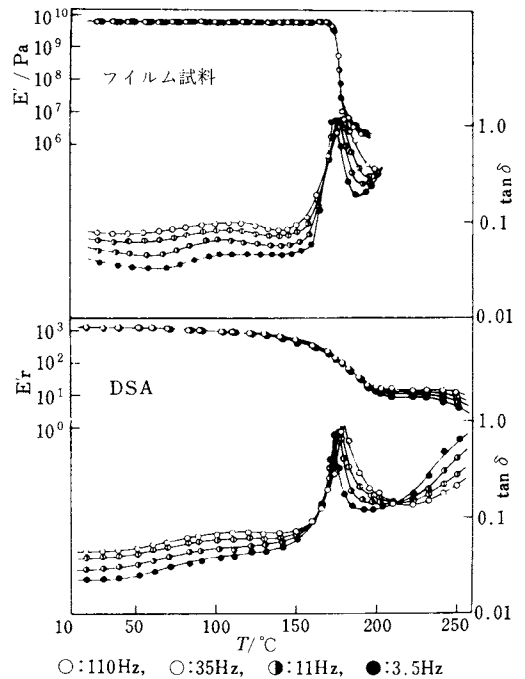


図11 ポリカーボネートの動的粘弾性スペクトル
上: フィルム試料を用いる従来の方法
下: DSA法 昇温速度: 1°C/min。

実際の測定例として、ポリカーボネートフィルムについての測定結果と塩化メチレン溶液からポリカーボネートをスプリングに付着させ、DSAによって測定した結果を比較すると(図11)、その粘弾性スペクトルにはともに170~180℃付近(α 分散)と100℃付近(β 分散)に $\tan \delta$ のピークが見られ、 α 分散の見掛けの活性化エネルギーは795 kJ/mol、 β 分散のそれは約96 kJ/molとなり、測定法によらずよい一致が見られる。さらにDSAではフィルム試料では測定できない200℃以上の熔融状態での粘弾性スペクトルも連続的に測定できるため、フィルム試料では得られない知見も得られている。⁵⁷⁾

3.3 その他の動的な方法

ポリマー-braid複合体を試料として用いて、その自由減衰曲げ振動を測定することも行なわれており、Flexural Braid Analysisと呼ばれている。その装置は図12に示すようなもので、⁵⁸⁾ 振巾の減衰をオシログラフ記録計で追跡し、曲線からデーターリーダーを用いて周波数と振巾を読み取り、弾性率と対数減衰率を計算機で計算している。TBAと同様に熱硬化性樹脂の硬化反応の追跡⁵⁸⁾やポリマー-溶媒系から溶媒の蒸発して行く過程の粘弾性的な変化の測定⁵⁹⁾に用いられている。

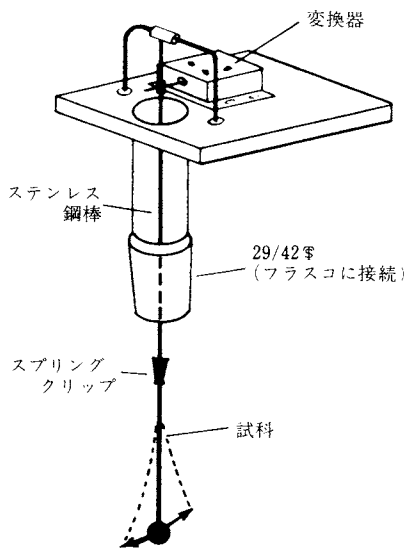


図12 Flexural Braid Analysisの装置。

ソ連で熱機械的方法と呼ぶものの中には動的な方法も含むことがある。たとえば周期的に圧縮応力を加え、生じたひずみを記録する装置⁶¹⁾、周期的な引張りおそび圧縮によるひずみを測定する装置⁶²⁾が主としてゴムに対して用いられている。このように周期的な応力を加えることによって試料の全変形と弾性変形を分離することができる。シリコンゴムに最大 $1.64 \times 10^5 \text{ kg/m}^2$ 、最小 $6.4 \times$

10^3 kg/m^2 の周期的な荷重を加えて測定した結果を図13に示すが、振動の最大値を結んだ曲線が各温度でのみかけの全変形量、最小値を結んだ曲線が次に荷重を加えるまでに起った不可逆的な塑性変形、その間の長さが弾性変形に対応する⁶²⁾。全変形と弾性変形をプロットしたものが図14で、シリコンゴムが理想ゴムに近い挙動を示すことが認められる。

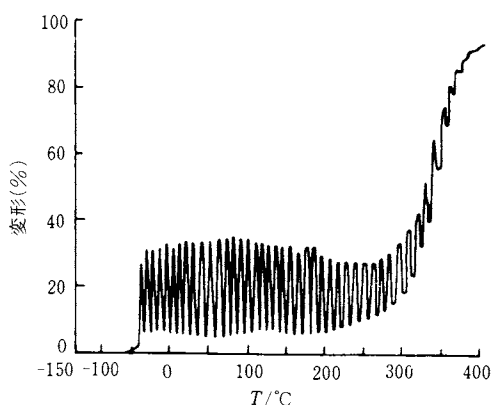


図13 シリコンゴムの熱機械曲線。

荷重： $6.4 \times 10^3 \sim 1.64 \times 10^5 \text{ kg/m}^2$ 周期：4 min。

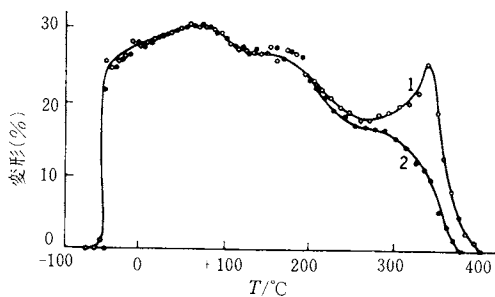


図14 シリコンゴムの変形(図13のデータから計算)。

1: 全変形 2: 弾性変形。

4. おわりに

紙数の制限もあり、代表的な熱機械測定法の羅列に終り、それぞれの方法の利点や相互の比較に関して詳細に述べるまでには到らなかった。しかし高分子の研究者には熱機械測定によってどのような有用な知見が得られるかについて、高分子以外の研究者には熱機械測定においてどのようなことが問題となっているかについて幾分なりとも理解していただければ幸である。

文献

- 1) 神戸博太郎, 熱測定研究会ニューズレター 4, 52 (1973).
- 2) 神戸博太郎, 材料科学 5, 54, 107, 174 (1968).
- 3) 中村茂夫, 繊維と工業 3, 677 (1970).

熱 測 定

- 4) 中村茂夫, ギム協会誌 **42**, 592 (1969).
- 5) V.A. Kargin, G.L. Slonimskii, Dokl. Akad. Nauk. SSSR, **62**, 239 (1948).
- 6) A.V. Sidorovich, E.V. Kuvshinskii, Vysokomol. Soedin. **2**, 778 (1960).
- 7) I.F. Kanavetz, L.G. Batalova, Plasto. Massy. (3) 58 (Mar. 1960).
- 8) B.A. Fomenko, V.P. Volodin, A.V. Sidorovich, E.V. Kuvshinskii, Vysokomol. Soedin. **5**, 1395 (1963).
- 9) B. Ya. Teitelbaum, E.V. Gubanov, Dokl. Akad. Nauk. SSSR **149**, 1384 (1963).
- 10) 江原勝夫 高化 **29**, 419 (1972).
- 11) C.W. Miller, J.H. Saunders, J. Appl. Polym. Sci. **13**, 1277 (1969).
- 12) 江原勝夫 第1回熱測定セミナー (1973).
- 13) G.I. Braginskii, A.M. Stalevich, E.L. Akim, V.P. Romanenko, Mekh. Polym. **1967**, 940.
- 14) G.I. Braginskii, A.M. Stalevich, E.L. Akim, V.P. Romanenko, O.S. Klasieva, Mekh. Polym. **1968**, 555.
- 15) M.N. Shteding, V.M. Gorchakova, S.S. Voyutskii, Vysokomol. Soedin. **A9**, 165 (1967).
- 16) J.K. Gillham, P.E. Slade, Jr. and L.T. Jenkins 編 "Techniques and Methods of Polymer Evaluation Series, Vol. 2, Thermal Characterization Techniques", P.225, Marcel Dekker Inc. (1970).
- 17) J.K. Gillham, H.F. Mark and N.G. Gaylord 編: "Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Vol. 14," P.76, Interscience (1971).
- 18) 中村茂夫, 高分子 **16**, 833 (1967).
- 19) 中村茂夫, 高分子学会編 "高分子測定法 構造と物性(上)" P.356. 培風館 (1973).
- 20) A.F. Lewis, J.K. Gillham, J. Appl. Polym. Sci. **6**, 422 (1962).
- 21) S. Nakamura, J.K. Gillham, A.V. Tobolsky, Repts. Prog. Polym. Phys. Japan **13**, 89 (1970).
- 22) J.K. Gillham, K.C. Glazier, J. Appl. Polym. Sci. **16**, 2153 (1973).
- 23) J.K. Gillham, Appl. Polym. Sym. No.2, 45, (1966).
- 24) 高橋義夫, 日化第21年会発表 (1968).
- 25) 矢野彰一郎, 久保田勝也, 第20回高分子年次大会発表 (1971).
- 26) J.K. Gillham, M. B. Roller, Polym. Eng. Sci. **11**, 295 (1971).
- 27) 高橋義夫, 野崎健, 小沢丈夫, 応用物理 **42**, 48 (1973).
- 28) 矢野彰一郎 熱測定研究会ニュースレター **4**, 53 (1973).
- 29) Y. Hazony, S.L. Standnicki, J.K. Gillham, Polymer Preprints **15**, 549, 556 (1974).
- 30) S.K. Dalal, G.L. Carl, A.T. Inge, N.J. Johnston, Polymer Preprints **15**, 576 (1974).
- 31) 小沢丈夫, 高分子 **23**, 384 (1974).
- 32) C.L.M. Bell, J.K. Gillham, J.A. Benci, Polymer Preprints. **15**, 542 (1974).
- 33) 小菅詔雄, 矢野彰一郎, 金丸鏡, 高化 **28**, 719 (1971).
- 34) 箱崎順一, 東村栄之助, 豊田静子, 工化 **71**, 887 (1968).
- 35) A. Adicoff, A.A. Yukelson, J. Appl. Polym. Sci. **10**, 159 (1966), *ibid* **12**, 1959 (1968).
- 36) P.G. Babayevsky, J.K. Gillham, J. Appl. Polym. Sci. **17**, 2067 (1973).
- 37) S. Nakamura, J.K. Gillham, A.V. Tobolsky, Repts. Prog. Polym. Phys. Japan **11**, 523 (1968).
- 38) J.K. Gillham, A.F. Lewis, Polym. Sym. No.6 125 (1964).
- 39) J.K. Gillham, Polym. Eng. Sci. **7**, 225 (1967).
- 40) N. Kinjo, T. Nakagawa, Polym. J. **5**, 316 (1973).
- 41) 高橋義夫, 小沢丈夫 第9回熱測定討論会発表 (1973).
- 42) 古庄昇, 小松剛, 中川鶴太郎, 日化, **1973** 1966.
- 43) N. Furusho, T. Komatsu, T. Nakagawa, Repts. Prog. Polym. Phys. Japan **16**, 335 (1973).
- 44) N. Furusho, T. Komatsu, T. Nakagawa, Bull. Chem. Soc. Japan **47**, 1573 (1974).
- 45) B.L. Williams, L. Weissbein, J. Appl. Polym. Sci. **12**, 1439 (1968).
- 46) B.L. Williams, Polym. Eng. Sci. **12**, 283 (1972).
- 47) J.K. Gillham, Polymer Preprints, **7**, 513 (1966).
- 48) J.K. Gillham, G.F. Pezdirtz, L. Epps, J. Macromol. Sci.-Chem. **A3**, 1183 (1969).
- 49) M.B. Roller, J.K. Gillham, J. Appl. Polym. Sci. **16**, 3073, 3095, 3105 (1972), *ibid.* **17**, 2143, 2623 (1973).
- 50) J. K. Gillham, K. C. Glazier, J. Appl. Polym. Sci. **16**, 2153 (1972).
- 51) J.K. Gillham, K.D. Hallock, S.J. Stadnicki, J. Appl. Polym. Sci. **16**, 2595 (1972).
- 52) M.B. Roller, J.K. Gillham, J.P. Kennedy, J. Appl. Polym. Sci. **17**, 2223 (1972).
- 53) J.K. Gillham, J. Appl. Polym. Sci. **16**, 917 (1972).
- 54) 永沼俊二, 熱測定研究会ニュースレター **4**, 39 (1973).
- 55) 永沼俊二, 桜井徹男, 高橋勇蔵, 高橋誠一, 色材 **45**, 298 (1972).
- 56) 永沼俊二, 桜井徹男, 高橋勇蔵, 高橋誠一, 高化 **29**, 105 (1972).
- 57) 永沼俊二, 桜井徹男, 高橋勇蔵, 高橋誠一, 高化 **29**, 519 (1972).
- 58) A.F. Lewis, SPE Transactions **3**, 201 (1963).
- 59) A.F. Lewis, M.C. Tobin, Trans. Soc. Rheol. **6**, 27 (1962).
- 60) A.F. Lewis, M.C. Tobin, J. Appl. Polym. Sci. **6**, S24 (1962).
- 61) B. Ya. Teitelbaum, Vysokomol. Soedin. **4**, 1552 (1962), *ibid.* A **10**, 969 (1968).
- 62) G.S. Semenov, N.G. Ryzhov, A.I. Kravtsov, Vysokomol. Soedin. **A9**, 235 (1960).