

温度滴定

中西正城*

1. 温度滴定の概要

温度滴定のはじまりを文献に求めると20世紀初頭までさかのぼることができるという。しかし温度センサーとしてサーミスターが出現してからこの方法は急速に実用化されてきたようである。Lindeら(1953)やJordanら(1957)がサーミスターと定速ビュレットを使って温度滴定の各種の実用例を示して以来、定量化学分析のための滴定法としてはいまではすでに研究の段階を過ぎて実用の域に入っているといえる。温度滴定装置としてそのまま使える完成品一式も市販(東亜電波工業より)されていることでもあり、このあたりで温度滴定全般をまとめてみる時期ではないかと思う。この技法の利点はまだ広くは知られていないようでもあり、またたいへん実行しにくく、かつ正確な結果を得にくい方法であるという誤解もあるように思う。この誤解がもしほんとうにあるとするならば、それに対する答えは次のようになる。単純な目的には簡単な装置と方法を適用するだけでよいが、精度の高い実験をするときは当然のことながらそれに応じて複雑な装置と操作が必要になる。具体的にいうと、温度滴定法を定量分析の方法として使うのなら、あまり複雑に考えないで簡単な装置で気軽にやればよいが、もし溶液内での反応熱や混合熱、溶解熱などを求める必要があるときは、必要とする精度に応じて、ふさわしい対策を要するということである。

温度滴定全般についてはすでに詳しい総説がいくつかある。¹⁾この講座では方法そのものの解説や文献の紹介よりもむしろ実際的な実験法に重点を置きたい。

もともと温度滴定法はカロリメトリーの一つの形態ではあるが、高度の精密さを要しない実用の目的に用いられることが多い。そのような場合には測定値の有効数字にしても高々3ケタもあればじゅうぶんであって、それ以上の精密さよりはむしろ操作の安易な方が望まれる場合が多いだろう。したがってこれからの記述には精密なカロリメトリーの立場から見ればかなり便宜的に見えることがあると思う。この点を御承知願いたい。本格的なカロリメトリーに関する記事はすでにこの講座に出てい

る²⁾のでそれを御覧頂きたい。

本論に入るまえに、温度滴定とはどんなものかをまだ御存知ない方のために実例をあげておく。

いまメタノール溶液中のスチレンを同じくメタノール溶液の臭素で滴定するとする。反応はスチレンの二重結合に対する臭素の付加反応である。この反応はかなり速く進むが滴定反応としてもじゅうぶんな速さを与えるために塩化水銀(I)を共存させるとよい。装置や操作の詳細はいまは省略して、臭素溶液を一定の速度で加えながら、攪拌した反応液の温度変化を記録すると、図1のOABのような線が得られるだろう。縦軸には温度変化量が表わされる。横軸はチャート送りの方向であって、滴定液が定速で加えられているので横軸は時間と見てもよいし滴定液量と見てもよい。OからAの間は温度がしだいに上昇するのは発熱反応が起っていることを示している。Aを過ぎるとこんどは温度がゆっくり下ってゆく。すなわちAを境にして異なる熱的現象が起っていることになる。そこでこのA点は滴定の当量点に対応すると考えて、その横軸の値A'から滴定に要した滴定液量を求め、スチレンの量を算出することができる。これが典型的な温度滴定の操作であるが、詳しいことは後に記す。

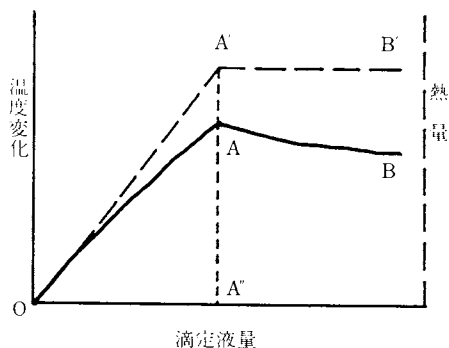


図1

図1のOABはこの場合の滴定曲線である。このとき滴定操作中は熱が外部に逃げることもなく、外から入ってくることもない(すなわち断熱系)し、滴定はじめての滴

* お茶の水女子大学理学部：東京都文京区大塚2-1-1

Masaki Nakanishi: Department of Chemistry, Faculty of Science, Ochanomizu University.

定液と被滴定液の温度は等しいとしてある。このような断熱系を構成して時間のかかる滴定を行なうのは一般には容易でないが、操作が1~2分以内に完了するように実験をデザインすれば曲線の折目Aを見付けるのにあまり困難はない。この方法が他の多くの滴定法にまさるのは、反応液に1本のサーミスターを挿入しておくだけでよいという点である。滴定反応の形式(中和反応か沈殿反応かというような)を問わずどんな滴定にでも(原理的には)適用できることになっている。ふつうなら、反応の形式によって当量点の検知法を選択しなければならないのだが、温度滴定ではその煩雑さを免れるというわけである。温度滴定装置には市販品もあるが、いくつかの基本的な計測器と部品を組合わせて自作することもできるので、実験室の隅に一式を常置しておく、種類の異なる未知溶液の標定などに便利である。

なお付け加えるならば、図1の実線OABが曲っているのはつぎの理由からである。OとAの間では化学反応によって熱が発生するので反応液の温度は上昇するが、滴定液の温度ははじめと同じであるから反応液の温度上昇を小さくする。また滴定液が加わって反応液の液量が増加してゆくの熱容量がしだいに大になり、その結果OAは直線からはなれることになる。A点以後の曲がりは発熱反応がなくなったためである。

温度滴定ではふつう滴定液の濃度を異常に大にして(被滴定物質の濃度の100倍くらい)、加える滴定液量を小にするのが習慣になっている。そのときは滴定曲線の曲り方が減って図1の破線OA'B'に近くなる。しかし当量点を求めるためには必要のないことである。

実際に測定するのは温度変化であるが、化学反応に直接結びつくのは温度ではなく熱量である。上記の滴定反応による発熱量(積分値)を図1に描くと破線OA'B'の形になるはずである。言いかえると、OA'B'に沿う熱量が発生すると液の温度変化OABが観測されるというわけである。この点から考えると、温度変化だけを問題にするときは温度滴定といってもよいが、OA'B'のような熱量変化を問題にする滴定はエンタルピー滴定とよぶのがよいと思う。エンタルピー滴定の方は、単なる化学分析にとどまらず、反応による熱の発生・吸収を測定したり、またはそれから反応に関する情報を得るために、滴定形式を採用するものである。このときは図1の縦軸方向についても精密な計測が必要になる。習慣上はいずれも温度滴定とよばれているが、その目的が異なり、実験法も当然違ってくるので、まず前者の簡単な温度滴定から始めよう。後者については3で簡単に触れるにとどめる。

なおさきに述べたように、滴定液の濃度を大にして図1のOA'B'に近い滴定曲線を得られれば、これから反応

熱の値をより正しく求められるように見えるが、濃厚な滴定液の希釈熱が大きいので必ずしも得策とはいえない。このときはブランクの熱を別の実験で求めて差引けばある程度正しい値が得られるだろう。

2. 温度滴定の装置

2.1 装置の構成

ここで述べるのは定量分析を目的とする温度滴定についてである。反応によってどのくらいの温度変化が期待されるかを概算してみよう。まず1 molあたりの反応熱をかりに10~50KJとする。反応する物質質量をふつうの滴定なみに1mmol(0.1 mol·dm⁻³の液10 cm³に相当)とすると、全熱量は10~50Jで、溶液の量を50 cm³とすれば温度上昇は約0.05~0.25 Kとなる。実際には希釈熱その他が介入してこれよりかなり小さい値になる場合も少なくないし、当量点を明確にとらえるためには少なくとも0.001Kの変化を確実に指示する方法が望ましい。それには水銀温度計(ベックマン温度計など)は感度が不足であるから、ふつう計測用サーミスター(温度によって抵抗値が敏感に変わる)が使われる。

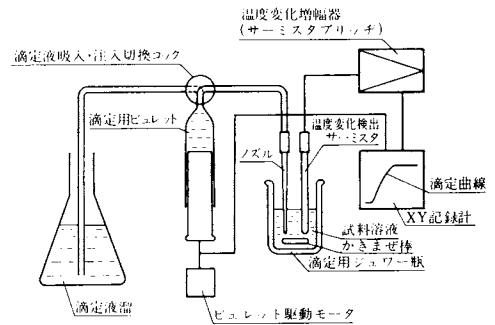


図 2

装置の1例を図2に示す。ここでは滴定用反応容器としてジュワーびんを使い、攪拌は磁気攪拌器で行ない、ビュレットにはモーターで駆動する定速自動ビュレットを使い、サーミスターはホイットストンブリッジに組込んでその出力を増巾したのち記録計に送っている。この装置一式の完成市販品として東亜電波工業から温度滴定装置TMT-1Aが出ている。その構成は図3のようで、滴定される試料液と滴定されない対照液の温度差をそれぞれに浸したサーミスターで測定することによって共通の温度変化(外界の影響や攪拌によるもの)を消去する方式をとっている。またサーミスターとして示差サーミスター(2.5で説明)も使えるようになっている。

市販の完成装置を使うのではなく、部品から組立てて自作しようという人のために主要部分の製作の1例を以

温度 滴 定

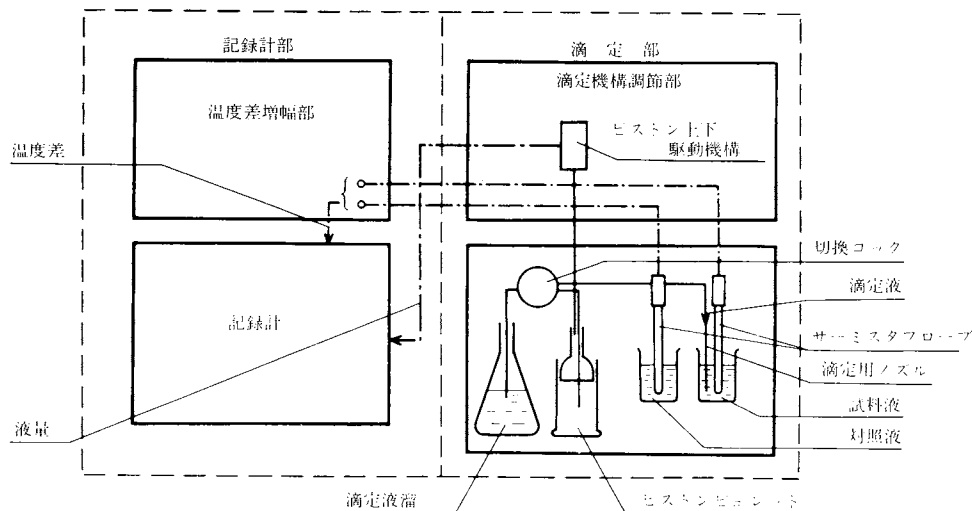


図 3

下に記そうと思う。そして目的は定量分析を行なうためとし、装置の美観については配慮しないことにする。

2.2 反応容器とビュレット

反応容器をジュワーびんに納めたり、ジュワーびんそのものを反応容器とするのがふつうだが、いまの目的にはあまり利点はないようである。かえって攪拌などが面倒になるし容器内が見えないのも工合が悪い。自作するとすれば図4のようなものでも一向に差支えない。

反応容器は150~200cm³のトルビーカー形のものが多い。同じ濃度の液であれば、液量の大小にかかわらず反応による温度上昇はほぼ一定であるから(熱量は大きくなるが熱容量も増えるから)、液量は操作が容易なように決めればよい。ビーカーはセンをするために肉厚のものが必要である。センは溶媒に侵されない材質のものを選び、それに取付けるものとして(図4の右から順に)ビュレットの末端部、内外の圧を等しくするためのガラス管(ここからシンジビペットの先を挿込んで試料溶液を加えたりすることもできる)、ヒーターの支持管およびサーミスタの支持管を固定する。液には磁気攪拌器のかきまぜ棒(テフロン被覆)を入れる。スチロホーム塊をくり抜いて容器をすっぽりと納め、センの上をも覆うようにするとかなり断熱的になる。必要なときは中がのぞけるように縦長の窓を明けておくとよい。このまま磁気攪拌器のモーター部の上に載せるのだが、モーターからの熱が支障になる場合は間に金属板やスチロホームの板を置いたり、その間にファンで空気を送ったり、ガーゼをはさんで常時冷水を流したりする手もある。

サーミスタは抵抗値(室温の)が数Kないし数十KΩ、市販品がいろいろあるが、計測用のガラス管に封入した

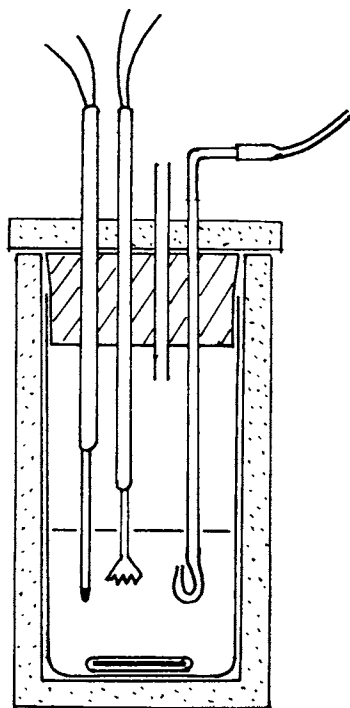


図 4

ものが多い。B 常数は特に大きい必要はない。応答の時間数はやはり小さい方がよいだろう(たとえば0.3s)。ガラス管の長さ数cmでなるべく細いもの(熱容量が小さい)を太い支持用ガラス管の一端に接着剤で固定すると工合のよいものができる。

ヒーターはいまの場合は滴定前の滴定液と被滴定液の温度を等しくするために使うのであって、一般のカロリ

熱 測 定

メトリーの場合のように熱量の検度に使う必要はないが検度もできるようにしておくに役に立つことがある。このとき金属製の電熱線を直接に液に浸すのはよくない。液が電解質を含むときにヒーターの両端の電圧が大きになると電気分解が起って、予定通りの熱を発生しないからである。それで金属線は必ず絶縁被覆（たとえばテフロンで）したものを使う。有機溶媒を使わない場合には、小形の100Ω程度の抵抗器の表面を絶縁性の樹脂（合成接着剤など）で覆ったものをガラス管を支持管として用いてもよい。これは便法のようなものであるが検度用としてもかなり正確な値を与える。ヒーターにはなるべく安定化された直流電源、可変抵抗器、電流計、それにヒーターと等しい抵抗値のダミー抵抗と切換えられるスイッチを接続しておく。

ビュレット末端部は内径0.5mmくらいの肉厚ガラス管である。液に浸る先端部は上向きにひねっておくとよい。滴定液の方がふつう比重が大きいからである。ビュレットはシンクロナスモーターやパルスモーターで駆動して一定速度で滴定液を送り出すものが必要である。市販品もあるが、手動式のピストンビュレットに適当な歯車を取付けて駆動するように細工すると望みの速度が得られる。

反応容器と同じ寸法で同じ構成の容器を対照とし（双子 twin 型）、両容器の温度差を測定することがしばしば行なわれる。こうすれば外部から侵入する熱や攪拌に伴なう熱のような両容器に共通に動く熱による温度差が差引かれて、共通でない温度変化だけが測定できることになる。このやり方の利点は衆知のことであり市販装置も双子型であるから、以下の記述はこの双子型によることにする。

2.3 ブリッジと増巾器

図5の T_s と T_r はそれぞれ反応容器と対照容器のサーミ

スターである。実験はじめの温度でともに約20KΩであるとする。サーミスターと R_4 と R_5 （可変）の抵抗で構成されるブリッジには電池 B_1 とポテンショメーター R_1 からの適当な電圧がかかっている（以下の記述ではこの電圧を1000mVとする）。

R_6 ないし R_{11} で構成されるブリッジは、ポテンショメーター R_{10} を動かしてCの電位をわずかに（図の構成では±2mV）移動してDの電位にするため、実際の実験には便利なものである。移動させ得る電位の範囲は R_6 ないし R_{11} の値を変えれば任意に決めることができる。この働きをする回路が内蔵されている増巾器もある。

増巾器としては電圧計を兼ねるものが各種市販されているので、それを使うとよい。いまの目的にはフルスケール1mVの上下に数種類のレンジがあって、目盛の零が中央にあるセンターゼロ形式が便利である。入力1mVを100mVに増巾する程度でよい。

実験操作はあとでまとめて記すが、反応・対照両容器と滴定液の温度が等しくなったあと、はじめ S_2 をオフにして（そのときCとDの電位は等しい）、BとDの間の電圧を観察しながら R_5 を変化させてその電圧を零にする。 R_5 を動かすとしばらくの間電圧は一定しないので、 R_5 をだいたい合わせておいて、微調整のためには S_2 をオンにして R_{10} を動かし増巾器入力に零にする。

R_2 と R_3 は反応容器内の温度を知るために、滴定開始前の熱平衡を成立させるために用いる。 S_3 を切換えてAとBの間の電圧を観察しながら R_3 を動かして観察電圧を零にすると、そのときの R_3 の値は T_s の値の2倍になっている（なぜなら $R_2 : R_4 = 40 : 20 = R_3 : T_s$ ）。10回転ポテンショメーターで目盛ダイヤル付きのものが市販されているのでこれを R_3 に使うとよい。あらかじめ R_3 の抵抗値（ダイヤル目盛の読み）と（水銀）温度計の示す温度との関係を示す図を作製しておけば、前者から後者

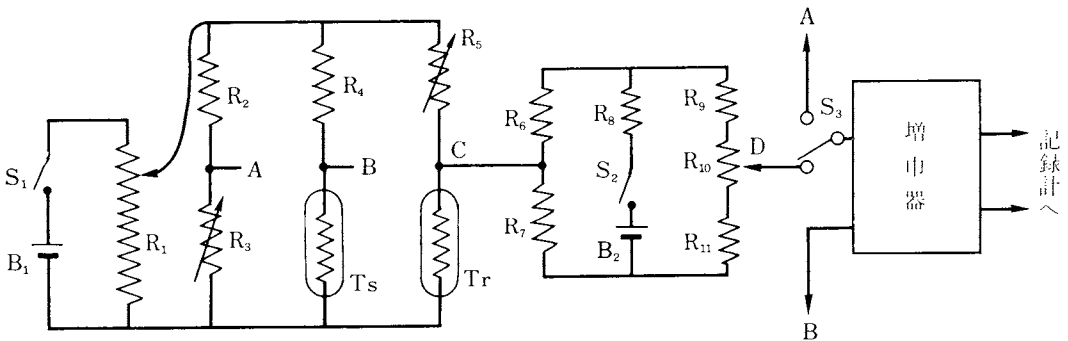


図5 R_1 1K; R_2 40K; R_3 100K, 可変; 10回転ダイヤル付; R_4 20K; R_5 20K, 可変; R_6, R_7 50; R_8 3K; R_9, R_{11} 500; R_{10} 100; T_s, T_r 約20K (室温); B_1, B_2 1.5V; S_1, S_2, S_3 スイッチ

が直ちに知られる。そうすれば後に(2.4)記すようにして熱平衡に達せしめる操作が楽になる。

一般に微小電圧を扱かうのでノイズに悩まされることが多い。実際の回路に応じて対策を立てなければならないが、特に入力インピーダンスの大きい増巾器の前で(たとえばB点を)アースに落すのがよいと思う。

2.4 実験操作

いま取扱っている温度滴定では熱平衡の条件をあまり厳密に守る必要はないが、滴定開始前の滴定液と被滴定液の温度差を0.1K以下にしておくのが望ましい。特に必要がなければ操作は室温で行なわれるので、滴定液と対照容器は実験位置に放置しておく。できれば滴定操作を行なう部分を大きなケースに入れるとよい。窓を開けて風が当たったりすると直ちに影響が現われるものである。

反応容器は直前に手で扱かうので体温が伝わりやすい。手袋をすとか紙や布を介して持つとかの工夫をするのがよい。

はじめビュレットを操作して滴定液の少量をビュレット先端部から排出して棄てる。つぎにビュレットのピストンを反対方向に動かして滴下液の最前端が末端部の水平な所まで退るようにする。もしこの注意をしなないと、滴定を始める前に滴定液がごく少量ではあるが被滴定液に加わってしまうことがよくある。(先端部に少量の水銀を吸込んでおく工夫もあるようだが筆者は試みたことがない。)ビュレット先端部の外側はよく拭しておく。

反応容器には被滴定液を入れ、対照容器には溶媒だけを等量入れる。ビュレット先端部、サーミスター、ヒーターが液に浸るように取付ける。容器上方からの熱の出入や蒸発を少なくするために蓋やセンをするのがよい。特に蒸気圧の高い溶媒を使うときは不可欠である。

増巾器の出力を見ていてある程度安定したところで S_2 をオンにし、 R_{90} によって出力電圧を零に近付ける。この電圧を記録計で時間に対して描くとベースラインが得られる。滴定曲線は、好条件の下では図1のOABないしOAB'の形になるが、ふつうは図6の実線のどれかの形になると予想され、それぞれの曲線のab部分がベースラインである。予想される滴定曲線が記録計からスケールアウトしない程度にベースラインが平らになったのち、すなわち所要の熱平衡に達したあと、自動定速ビュレットを作動させる。

図6では滴定反応が発熱と吸熱の場合に分け、それぞれについて滴定液の温度が被滴定液の温度より低いときと高いときの曲線を実線abcdで示してある。すべて、ベースラインが一樣に変化している(すなわち反応容器と対照容器の少くとも一方に温度変化がある)場合の図であり、また滴定液添加による著しい体積増加や外部との

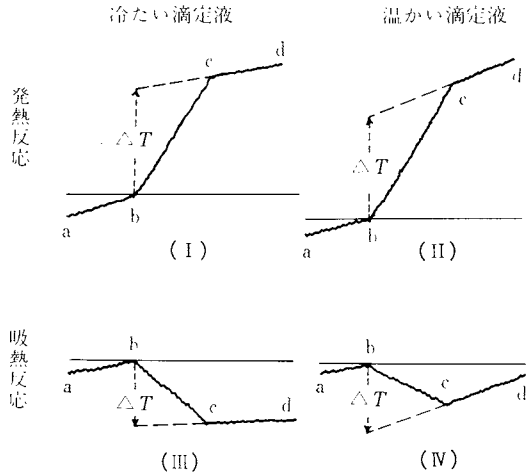


図 6

熱交換を考えずに、主要な温度変化だけを示したものである。それ以外に実際にはサーミスターの感応が敏感なためある程度のフラクチュエーションが加わるのは避け難い。

図6の曲線では反応はbで始まりc(終点)で終わっている。この両点を検知するのが温度滴定(狹義)の眼目とするところであるが、滴定曲線が平滑に記録できたときは一般にこれは容易である。ある程度不明確な曲線については実験者の判断が必要であって、曲線全体の傾向や実験中の諸条件を加味して考慮することになる。

さらに重要なのは時間と滴定液量との対応で、使用するビュレットの単位時間あたりの流量や記録計の送り速度をあらかじめ精しく調べておくのもよい。もっと便利なのは記録計にマーカーを設けておいて、滴定中ビュレットの読取りと同時にチャート上にマークを付けておくのが実際的である。チャートに印刷されている線をモノサンの代用にするのはよろしくない。マーカーで付けた点からチャート上の単位長さあたりの液量を求め、bc間の水平距離をかければ終点までに要した滴定液量が求められる。

図6中の ΔT は化学反応による温度変化量である。反応溶液の熱容量が分ればそれをこの値にかけて反応熱を求めることができる。実際には熱容量を求める代りに、電熱で既知の熱量を発生した場合の曲線から ΔT を求め、それと滴定の ΔT を比較して反応熱を求める。しかし上述のやり方では、特に注意を払い、かつ、必要な補正を正しく行った場合を除いて、得られた熱量は一般にあまり正確でなく概略値と見るべきであろう。

2.5 示差型サーミスター

温度滴定の終点は滴定曲線の折れ目(図6のc点)で

あるが、実際にはc点付近は丸みとして現われるのがふつうである。特にチャート送り早いときやサーミスターの応答が遅いときにそうである。また化学反応自体がじゅうぶんに完結しない(反応速度が小さいとか化学平衡によって)ためという場合もある。このような場合は前後の直線部分を外挿してその交点をもって終点とすることが多い(ただしそれが妥当かどうかは個々の場合について検討が必要であるが)。このとき、c点の前と後の直線の傾きにあまり差がないと終点の決定が難しくなる。図6の(Ⅰ)と(Ⅱ)を比較するとこのような難点は(Ⅱ)の方に多くあることがわかる。そこで反応が発熱の場合には滴定液の温度を被滴定液よりも冷たくし、反対に吸熱反応のときは温かくすることがしばしば行なわれる。

上記のような工夫をしても、滴定曲線が全般になだらかに変化する場合には当量点の判定は容易ではない。このようなときに用いて便利なのは示差型サーミスターであって、応答速度の異なる2種のサーミスターを1本のプローブに納めたもので、市販の温度滴定装置(東亜電波工業)にも付属している。

示差型サーミスターを使うときには対照容器は不要であって、反応容器について2つのサーミスターの示す温度差(に対応するブリッジの出力電圧)を測定することになる。図7はその働きを示したもので、応答の早いサーミスターによってaのような変化が指示されるとき、応答の遅いサーミスターの指示はbのようになり、示差型サーミスターとしては両曲線の差のcを示すことになる。cはさらに増巾されてdとなり記録計上に描かれる。aにおいても丸みのあった当量点付近がdでは極めて明確になっている。イソプロピルアルコール(5%のジメチルホルムアミドを含む)を溶媒として、カテコールを水酸化カリウムで滴定するのに示差型サーミスターを使った例を図8に示す。(Ⅰ)は対照容器を用いたふつうのやり方の場合で、曲線はひじょうになだらかで当量点の位置は決めにくい。示差型サーミスターを用いた(Ⅱ)では当量点付近で明確な変化を示している。ただ曲線の極大点が直ちに当量点に一致するかどうかは決定できないので個別の検討が必要である。

3. 熱測定法としての温度滴定

この目的に温度滴定を使ったときは、別のことばで言えば、滴定形式の熱測定法でありその装置は滴定熱量計である。その場合には少なくとも温度変化(すなわち図1の縦軸方向の変化)の測定が精度よく行なわれなければならないので、外部からの熱的影響を極力避けた実験を行ない定量的に意味付けができる温度変化の曲線を得ることが必要である。

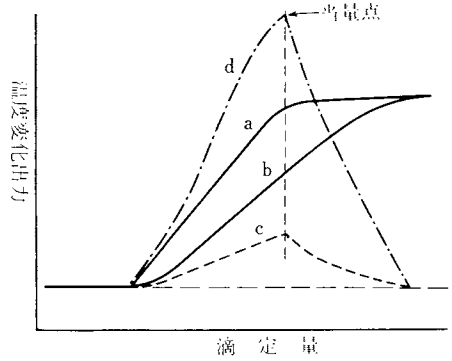


図 7

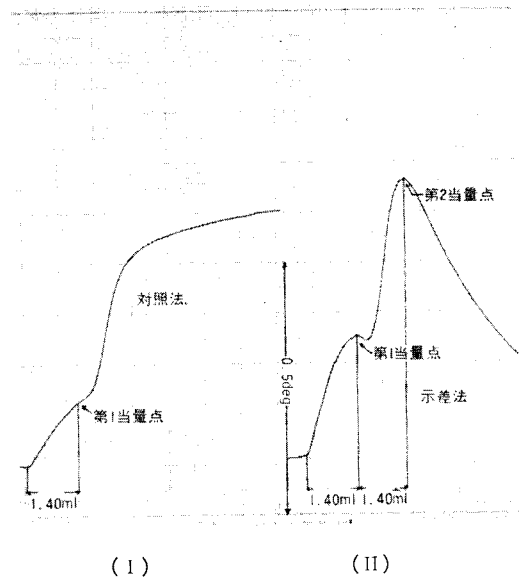


図 8

前節までに詳述したふつうの温度滴定の技法を使ってこのような熱測定ができるのかどうか。それは程度の問題である。たとえば外界からの遮へいを一層厳重にして断熱条件を強め、熱平衡をより完全にするために滴定前の待ち時間をより長くすれば、得られた熱量の測定値に対する信頼度はより高くなるだろう。事実、原理的にはそのようにしていくつかの滴定形式の熱測定が行なわれている。

実験装置を精巧にすればするほど、操作に時間をかけて慎重にすればするほど熱測定の精度を上げることができることは容易に予想できることである。しかし考えてみると、それだけの道具立てと苦勞がなければ温度滴定で熱測定ができないわけのものではない。繰返すようだが、高い精度を望む場合はそれ相応の注意と慎重さが必要で

あるがある程度の誤差を許すならば慎重さもほどほどでよいであろうと思える。しかしこんな抽象的な議論をしても折角お読み下さっている方になんのお役にも立たないようである。おすすめしたいのは、とにかくいまの装置と操作法で実験して図6の ΔT と同じものを求めてみられることである。実験条件を変えて繰返し数回行ってみるとだいたいの誤差の見当がつくので、得られた熱量には推定の誤差を付記すればよい。もしもっと高い精度が必要だと考えられた方は、そこではじめて装置と操作の改良を少しずつ試みるのでよくなるかと考える。

この種の問題(すなわち比較的簡単な装置と容易な操作で比較的良好な測定値を得ること)にさらに関心をお持ちの方には、筆者が提案する熱交換方式の熱量計を使用する温度滴定の解説³⁾あるいは報文⁴⁾を読んでいたいただくと幸いである。そこでは極めて簡単なガラス容器(本質的には図4と同じ)と水槽からなる熱量計が使われ、実験に要する時間は1測定あたり10~20分以内である。実験の温度を室温以外にするのもさほど難しくはない。これに演算増巾器によるアナログ演算回路を付加すると断熱形の滴定曲線が容易に得られるのであるが、それに

は多少のエレクトロニクスの知識があることが望ましい。この方法で熱の全量だけでなく、各時点における熱の出入がかなり精度よく求められる。いま筆者に与えられた枚数がすでに尽きているのでこれ以上書く余裕はないが、このような測定法がさらに進展して、動的過程における熱量が時間的な遅れなく高い精度で測定できるようになれば熱科学の分野がさらに拓かれることだと思われる。筆者もこの技法開発の試みに貢献したいと願って微力を尽しているしだいである。

参考文献

- 1) 田中元治, 分析化学 18, 757 (1969); 武内次夫, 山崎 満, 木羽信敏, “熱・温度測定と熱分析” 科学技術社, P. 45 (1970); 吉田仁志, 多賀光彦, 分析化学 20, 615 (1971).
- 2) 千原秀昭, 熱測定 1, 23, 70 (1974).
- 3) 中西正城, “熱・温度測定と熱分析” 科学技術社, P. 33. (1974); 熱測定研究会ニューズレター, 4, 8 (1973); 分析機器 12, 24 (1974).
- 4) M. Nakanishi, S. Fujieda, Anal. Chem., 44, 574 (1972).

電気材料と熱分析

--- 電気学会全国大会から ---

4月1日から4日まで、九州大学で電気学会全国大会が開催されたが、この中に熱分析に関連したものが多くみられるので、概要を紹介しよう。

この大会で、絶縁材料の短時間試験法に関するシンポジウムが開かれた。この短時間試験法は近年注目をあび、盛んに研究されているもので、TG, DTA, EGA, EGD, TMAによって、耐熱寿命を短時間で評価しようとするものである。重量減少は、従来の試験法でも劣化の尺度として測定され、絶縁特性と平行していると考えられてきた。そこで、TGが耐熱性評価に適していると考えられてきたが、絶縁塗膜を粉末としたり、膜厚を変えたり、昇温速度を変えたりすると、TG曲線が二段分解から三段分解に変わるなどの現象が指摘された。DTA, EGAについても、各種の条件での測定結果の速度論的解析が報告され、活性化エネルギーや耐熱寿命が求められたが、この結果と従来の試験法による結果との比較は、必ずしも思わしくない。そこで、これらの手法は、スクリーニングテストとしては使えても、従来の試験法に代わって、耐熱寿命を評価するには、なお検討すべき問題点が残されていることが指摘された。

一方、定温劣化で、劣化の度合を早期に評価するために昇温過程で塗膜の力学的 $\tan \delta$ (温度分散) を求め、そのピーク高さの減少を劣化の尺度とする方法が報告された。また、電気学会絶縁材料耐熱性試験法常置専門委員会を初め、ICTA, ASTM などでの熱分析の標準化・温度標準についての試みも紹介された。

このシンポジウムの他、熱刺戟電流や熱発光が、絶縁材料における電導現象や電荷分布の解明のために適用されているが、今回も10件の報告があった。この話題は、昨春の東京大会ではシンポジウムとして取り上げられ、また、毎秋の絶縁材料シンポジウムの一つの大きな話題であるが、なお依然として盛んに研究が行なわれ、電気絶縁材料の研究の大きな分野となっている。今回は、電力ケーブルでの測定例も報告された。また、電力ケーブルの架橋ポリエチレン絶縁層の熱履歴を診断する目的で、DSUを用いた例、定電圧定速昇温による熱分析的耐電圧性試験の速度論的研究、TG曲線の速度論的解析と耐電圧性との関連の研究、EGAやTBAの材料評価への応用などが一般論文として報告された。

以上のように、電気工学の分野においても、熱分析的な手法が材料や絶縁組織の評価・解明の手法として定着し、研究者の注目をあつめると共に、生産工程の中でも一定の役割を果しつつあるようである。(電総研: 小沢丈夫)