

初心者のための熱分析

(2) DTA, DSC の高分子, 液晶物質などへの応用

島山立子*

1. はじめに

示差熱分析計(DTA), 示差走査熱量計(DSC), 熱重量分析計(TG)などの熱分析機器は, 取扱いが比較的簡便で, 特殊な測定技術を要求されることが少ない。特に近年装置の改良が進み, 試料を入れ, 二三のボタンを押せば迅速にデータが得られることもあって, 多くの人々が, 研究, 試験, 品質管理などの手段の一つとして, 気軽にこれらの機器を使用している。このためか, 初期の熱分析研究を行っていた人々が, 留意していた熱測定法における制約が, なおざりにされる傾向が生れ, 得られたデータの解釈についても, 疑問の生じる一因となっている。

熱分析は, それ単独では試料の構造や物性について決定的な知見を得ることができないが, 他の測定手段によって得られた知見とあわせて考える場合には, 非常に有効な手段となり得る。本稿は第1篇¹⁾をうけて, DTA, DSC, TGなどを初めて使って, 高分子, オリゴマー, 液晶物質などを測定しようとするとき, どのようなサンプリングをし, 測定上のこまかなことに注意をむけることが必要かということを中心にまとめたものである。進んだ問題については, 既に報告されている総説など^{2~12)}を参照されるとともに, 原論文にあたられることがのぞましい。参考論文については, 既に本誌に掲載された総説の引用論文との重複をさける意味で, 比較的最近の論文を中心に引用したことを付記する。また市販されている種々の装置の使い方については, 文献¹³⁾を参照された。

2. 融解と結晶化

2.1 低分子有機化合物の融解

融解温度を知りたいということは, 熱分析を初めて行うおうとする人々の第一の目的である場合が多い。純度が

高く, 多形をもたない低分子有機化合物を測定することは容易である。1篇に述べられているように¹⁾, 装置の温度較正を行い較正したと同じ条件で, できるだけ少量の試料をサンプルパンに平に入れ, その吸熱ピークの立ち上がり温度を融解温度とすればよい¹¹⁾。さらに転移熱を計算するときは, 1篇の4.4にかかれていた方法により, 基準物質の既知の融解熱を利用して計算する。較正物質の転移温度は試料のそれに近いことがのぞましい。

固容体をつくらない試料については融解ピークの温度幅の解析から純度を計算することができる^{2, 14, 15)}。

2.2 高分子化合物の融解

高分子化合物の場合は, 融解温度ひとつを定めるものなかなか容易ではない。まず一般に高分子試料そのものが, 分子量ひとつをとっても純品であることはほど遠く, 結晶化度が100%に近いこともごく稀である。さらにX線回折や赤外吸収スペクトルから判定して, 同じ結晶化度をもってるとされる試料についても, 結晶領域非晶領域の高次構造の差があり, 熱履歴などを含めてさまざまな要因が, 融解挙動に影響を及ぼしている。

文献などに, ある種の高分子をDTAまたはDSCで測定したところ, 融点は何度であったという, 簡略な記述がみられることがあるが, この記述が妥当でない場合がしばしばみうけられる。例えば, ポリエチレンを融液から一定の温度で結晶化後冷却してDSCの融解曲線を測定すると図1のような結果がえられた¹⁶⁾。結晶化時間が長くなるに従って, 高温側の吸熱ピークが大きくなることから, 高温側のピークは等温結晶化中にできた結晶, 低温側のピークは冷却中にできた不完全な結晶と考えられる。この図からも, 任意の熱履歴をもつ試料をもってきて, 只測定を行っても, 単純に融解についての議論ができないことが分かる。

高分子の場合, 稀薄溶液から析出させたポリエチレン単結晶でさえも, 融解ピークは単純に一つとはかぎらず¹⁷⁾(第1篇第11図参照), さらに全ての試料が熱処理などの仕方によって微細構造が変化し, 融解曲線には二つ以上の複雑な曲線となってあらわれてくる。最もよく知られた典型的な多重ピークの例を図2に示す¹⁸⁾。

この熱処理による融解の多重ピーク化については,

* 繊維高分子材料研究所: 茨城県筑波郡谷田部東 1-1-4 〒305

Tatsuko Hatakeyama; Research Institute for Polymers and Textiles: 1-1-4, Yatabe-Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305, Japan

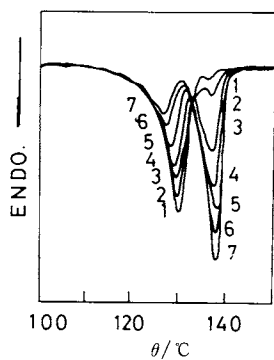


図1 410 Kでことなつた時間結晶化させた未分別ポリエチレンの融解曲線¹⁶⁾
 結晶化時間, 1: 480分, 2: 1050分, 3: 1410分, 4: 1600分, 5: 1830分, 6: 2040分, 7: 2730分

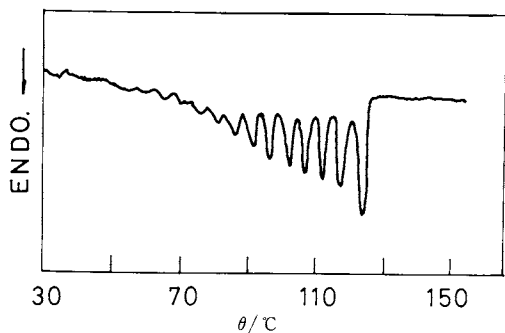


図2 ポリエチレン-ブテン共重合体を5 Kおきに熱処理した場合の融解曲線¹⁸⁾

DTA, DSCの初期の報告から, 視覚的な面白さも手伝ってか, 多くの人々がいろいろのポリマーについて測定を行ってきた^{19~21)}。それぞれの場合どのような構造を反映しているかは, かならずしも同じでなく, 確実な原因をさがすためには, X線解析などを含めた系統的な実験が必要である。

熱分析により高分子の平衡融点を求めようという各種の試みがなされ, 多くの報告がなされている^{22~25)}。

結晶が生長した過程の構造を熱分析によりみようとする場合, または熱処理や部分融解による構造変化測定しようとする場合など, いずれも試料を一度, DTA, DSC中で融解してしまうと, 全く異なった構造のものへと変化するので, 試料量が少ない場合など, 一度の測定でよいデータをとる必要が生じる。1篇¹⁾に述べられているように, どのような形状の試料でもセルとの接触面積を多くし, 熱伝導を考慮して空気をサンプル中に含ませないような工夫が必要である。具体的には粉末の場合は, 平な台の上で押しかためる。ブロックの場合はできるだ

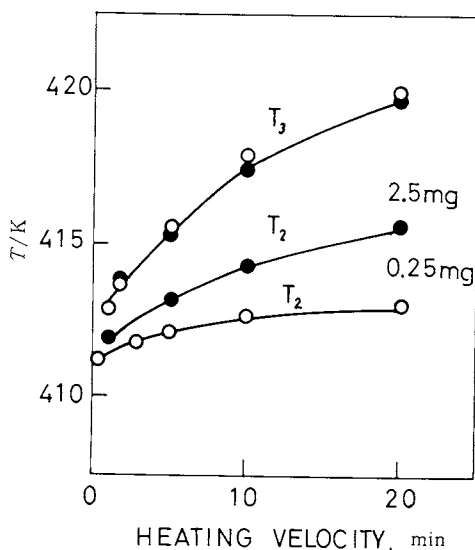


図3 高分子量ポリエチレンの試料の重さによる融解ピーク温度の変化
 ○ 0.25 mg, ● 2.5 mg
 T_2 ピーク温度, T_3 融解終了温度

け薄く切り出すなど, 刃物のきれ味が悪いと試料が延伸され融解ピークの形が変わることがある。かみそりの刃を使う場合は, 使いすてることなど特に試料が少ない場合注意する。さらにサンプル重量も装置の感度のかねあいを考えつつできるだけ少量にすることに意味がある。図3にポリエチレンの重さ0.25 mgと2.5 mgをいろいろの昇温速度で融解を測定した例を示す⁹⁾。図中 T_2 はピーク温度で T_3 はピーク終了温度である。ピーク温度は試料量が少ないほど昇温速度に依存しないことが分かる。従って, 適当量の試料の融解ピークを測定して, 試料間の温度差について厳密な議論をしても意味をもたないことがよく分かる。

さらに, 結晶化度の非常に高いポリオキシメチル結晶を, フワフワした状態のままそっとサンプルパンにつめた場合と, キッチリ押し固めた場合の融解の昇温速度依存性をみたところ, きっちり固めた試料は, 5°C/minで1°C, 10°C/min約2°C, 20°C/minで3°C, 融解ピーク温度が低く, 熱伝導をよくすることにより, 昇温速度依存性が全く認められないことがみだされた⁹⁾。

高分子量および分子が伸びきった結晶の融解を測定すると, 異常に大きな昇温速度依存性が見つけれ^{26~27)}。これをスーパーヒーティング現象とよんで, この現象が見出される結晶は伸びきり結晶であるといったような議論がされていたが, 上記の実験結果からも分かる通り, さらに市原により指摘されているように¹⁰⁾, 測定の仕方

重やサンプリング法に注意をはらうことの必要性を示している。

さらに高分子の融解ピークを測定する際、注意をむける必要があるのは、試料の種類によっては、融解ピークの中に分解が含まれているケースがあることである。井口はポリオキシメチンについてTG, DSCを併用し、融解と分解の定量的分離を試みている²⁸⁾。このような場合DSC曲線だけでは推定することは難しいので、TGの併用が不可欠である。

分解性、昇華性のある試料については、セルの汚れをさけ、分解能の低下を防ぐ意味で密閉できるようなサンプルパンを用いることがのぞましい。分解、昇華を測定の対称とする場合は、セルの汚れを除くことのできる装置を使用することがのぞましい。

サンプルパンは、アルミニウム、ステンレス、金など材質、形なども工夫されたものが市販されている。実験の目的に沿ったものを選び、パンの材質を変えたときは温度較正をやり直すなどの注意が必要である。

また、アルミニウムと水のように、特定の温度域で反応による発熱が観測される場合があるので、意図的に例えば水分含有試料の測定を行おうとするときは、オートクレーブ中で処理して、あらかじめ反応させた方が安全である。アルミニウムの場合水で処理すると延性が落ち、密閉性が悪くなるが一。さらに、水と試料の関連でつけ加えると試料の乾燥が悪く、親水性で空気中の水分を吸収したり、また再結晶溶媒が残っていたりすると、その沸点前後に大きな吸熱ピークがあらわれる。本来の転移が検知されないばかりか、ベースラインの大きな変動がおき、装置の故障かともまどうこととなる。試料をよく乾燥する必要がある。

2.3 高分子の結晶化

高分子を完全に溶解してから、適当な結晶化温度で保持すると結晶が発生する。従来は他の測定手段、例えばディラトメーターで等温状態の容積変化の時間依存性を測定する、または偏光顕微鏡下で結晶の数と大きさの時間変化を測定するなどにより研究されてきた。DTAの初期の実験では、等温結晶化後急冷した試料を測定して融解ピークの形を調べるといった方法がとられたが、これはどうしても冷却中に二次結晶化がおり、等温結晶化中にできた結晶と区別することがむずかしいという難点を含んでいた。

上出らは、DSC中で等温的にポリプロピレンを保持し、そのときの発熱の時間変化をかかせるという実験を行い、のち²⁹⁾多くの人々が同じような研究を行い^{30,31)}、DSC測定法のポピュラーな方法の一つとなった。データ解析法の細かな議論は省略するが、先に述べた二次結晶化に

ついて考えなくてもよいという特色を生かし、結晶化速度、結晶化の様式の決定を行い、結晶先成及び生長機構の解明に役割をはたしている³²⁾。高分子の折りたたみ結晶、のびきり結晶の生成についての議論について、その結果からの発言を行っている^{33,34)}。

初めて等温実験を行おうとする人が、まず考えねばならないのは、用いる試料がその測定にむいているかということである。結晶化速度が極端にはやいものは、装置が等温状態に達するまでの時間内に結晶化が完了し、又極端に遅い試料は、装置の感度と測定時間に制約を受けることになる。適当な時間遅れをもち、いくつかの異なった温度で等温結晶化がおこなえることがのぞましいと言えよう。図4に模式的な結晶化曲線を示した。

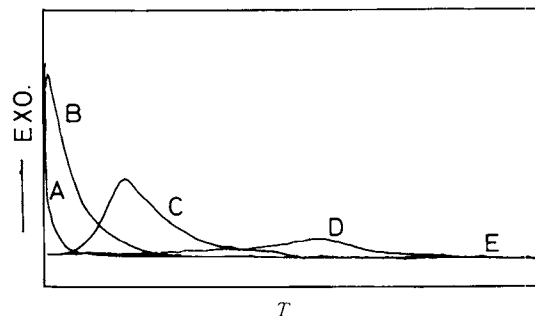


図4 等温結晶化曲線の模式図

- A 結晶速度が設定温度で速すぎる例
- B 同上
- C 適当な誘導期間をもちのぞましい例
- D 結晶化速度が遅いため、ベースラインとの分離が難しく誤差を生じやすい例
- E 設定温度で結晶化がおこらない例

等温結晶化の他の方法としては、結晶化温度と融解温度の差を利用して、等温結晶化を途中で打ち切り、それまでできた結晶を融解させて観測する、また一度試料を溶融状態から急冷してガラス状態を作り結晶化を等温的に行うことなどが行われている^{36,36)}。さらに分子の再配列に伴う水素結合生成過程を等温的に測定した例もある³⁷⁾。冷却過程の結晶化についても、いろいろの工夫が行われており、エピタキ結晶生長を降温カーブから解析した例³⁸⁾、吸着物質の結晶化温度のちがいを利用して吸着量を解析した例などが報告されている³⁹⁾。

2.4 多形、準安定結晶、結晶転移など

多くの有機化合物には多形現象がみられ、それぞれの晶形の融解温度が異なることから、試料の定性、定量にDTA, DSCが利用されている。しかし、1.2においてのべたように、融解ピークが2つ認められることが、多形や準安定結晶の証明とはならないから、他の測定法を併用することが不可欠である。

結晶-結晶転移の測定にも熱分析は有効であり、例えば高分子ではポリテトラフルオロエチレンの室温付近のヘリックスの巻きかわりなどよく知られている例である。

2.5 液晶

サーモトロピック液晶のネマチック相, スメックチック相, コlestリック相などの各転移は, DTA, DSC によりきれいに観測されるので, 多くの研究が熱分析によって行われている⁴⁰⁻⁴⁷⁾。典型的な *n*-アルコキシ安息香酸の例を図5に示す。液相または液晶相より急冷したオクタデシロキシ安息香酸は, ことなった融解温度をもち, 準安定結晶が生成することが分かる⁴⁹⁾。この一連の試料は昇華性があるため, 液体用セルを用いて測定した。

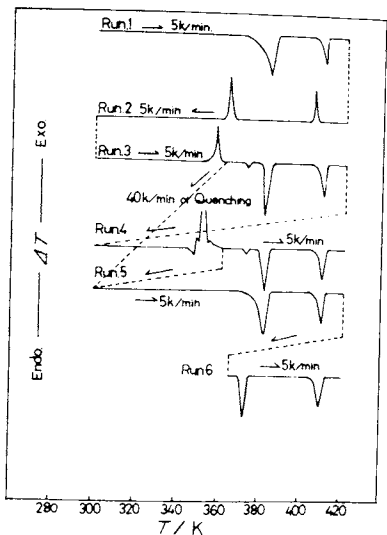


図5 液晶物質のDSC曲線
(*p*-*n*-オクタデシロキシ安息香酸)

液晶性をもつ化合物は, 一般に多形や準安定相をもつことが多いので, 熱分析データだけから, 構造を判別することは難しく, また図5の例からも分かるとおり, 昇温曲線と降温曲線が, 熱履歴のちがいによって対応しないこともしばしばあるので, 偏光顕微鏡の温度変化のデータなども対比しながら研究することが不可欠である。

2.6 変性, 糊化など

熱分析により溶液中での蛋白, 生体物質などの構造変化の研究が近年非常に多く行われるようになった。この方面については, 本誌にすぐれた解説が多いので参考にされることががぞましい^{48, 49)}。

市販の装置でこれらの物質を測定するとき, 試料の濃度, 試料量などの関係で, どうしても感度の高いところで測定することとなり, 試料の熱伝導を含めてノイズをひろうことが多い。しかも室温付近が測定温度域であることが多いのが, かなりの実験技術を必要とする場合も

ある。初めて熱分析を行おうとする人は, 使おうとする装置について, 他の物質をはかるうるときより習熟してから, サンプルの測定にかかった方がよいようである。

3. ガラス転移

3.1 ガラス転移温度の決定法

ガラス転移は融解, 結晶化などちがって, いわゆる一次の相転移でないから, DTA, DSC曲線上では, ベースラインの不連続なジャンプとして観測される。ガラス転移はまた時間緩和を含む転移であるため, 昇温速度のちがいによって当然ながら変化し, 実際上は, 材料の性質とあいまって, 一定の温度幅をもった転移として観測されるのが常である。従って, 転移温度そのものを厳密に議論することは, 一次の相転移の場合と異なって特に高分子の場合あまり意味をもたず, 測定条件を示すことは非常に重要なこととなる。

DTA, DSC曲線上のどこの点をもってガラス転移温度とするかについては, 今までいろいろ提案されてはきたが, 人によって異なった点をさししめしているのが現状である。多くの論文に於ては, 第1篇図8の(a)に示すようにガラス状態のベースラインの延長線と最大傾斜の接線との交点(T_1), または, 最大傾斜点 T_2 を用いている場合が多いようである。特別な場合, 例えば, 架橋物で第1篇図8に示すような典型的なジャンプがみられず, ベースラインの傾斜の変化のみがみられる場合や, 二成分系のガラス転移が独立に観測されその分離がむずかしい場合など, ベースラインの変化点をガラス転移温度として定義している場合もある。従って, どの点を定義してガラス転移温度として用いたかを記述することは, 昇温速度などとともにぜひ必要とされる事項である。

3.2 低分子化合物のガラス転移

試料の作り方によっては, 水をはじめとする多くの化合物がガラス状態をとり得ることが知られて以来⁶⁰⁾, 熱分析はガラス転移の有無, 温度の目安をつけて, より精密な測定への手がかりとするという使い方を含めて, いろいろの有機化合物のガラス転移の測定に使われている⁶¹⁾。図6にグルコース-水系のガラス転移近傍のDSC曲線を示す⁶²⁾。

これらの試料は, 室温で液体状態であることが多いので, DSCの測定は室温以下で行う必要がある。ここでDSCの低温でのとりあつかいについて簡単にのべる。

低温測定の難易は, その装置の試料セルを減圧にすることができるかどうか, また外部ヒーターがセルにくみこまれているかどうかなどによりきまってくる。細心の注意がいるのは, 真空にすることができず, 内部ヒータ

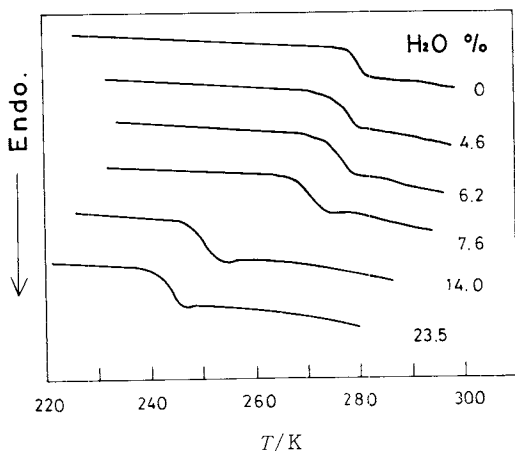


図6 グルコース-水系のガラス転移温度を示すDSC曲線
昇温速度：10K/min

のみで、昇降温するタイプの装置である。この場合は、セル部分をドライボックスでかこみ、内部をよく乾燥するとともに、試料室をヘリウムガスで置換し、またドライボックス内を乾燥窒素ガスで充し、空気中の水分のセルや試料への付着を避けるように留意する必要がある。さらにヘリウム置換を行うと熱伝導がかわってくるので校正用物質で温度基準をとり直す必要がある。

水分が試料に付着すると、水の転移温度を測定することになり、本来の転移がかくされて見出せないことも生じる。例えば親水性の基をもつ化合物に水が付着すると、DSC曲線には、束縛水、自由水の結晶化、融解などが観察される^{38, 53)}。

3.3 高分子化合物のガラス転移

高分子のガラス転移を測定する場合は、機種、感度などにもよるが、標準的な目安として、融解を測定するときの試料量の5~10倍を用いればよい。先にものべたようにベースラインのシフトによって転移の有無を判別するので、ガラス状態のベースラインがきれいな直線となるようにすることが重要である。このためには、セルがきれいでノイズの原因となる汚れなどが付着していないことは当然として、更にサンプルパン中に試料がきっちり充てんされていることがのぞましい。たとえば図7に例を示したように、凍結乾燥したやわらかなフレーク状のポリスチレンは(I)、いくつかのクニックを示してガラス転移温度の判別に苦しむが、これを一度溶融して再測定したときには、図のIIのように典型的なパターンを示す。したがって、試料をガラス転移以上にもっていても変質せず、しかも熱履歴を消し去ってもかまわない場合は、一度ガラス転移以上に放置したのちに、冷却し再測定し

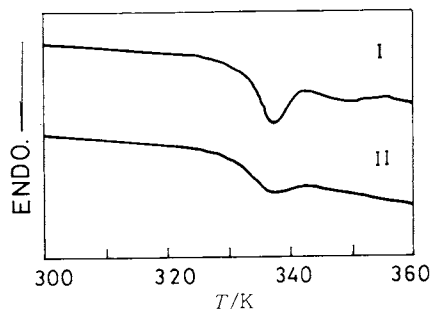


図7 ポリスチレン($M_n=2200$, $M_w/M_n=1.1$)の履歴によるDSC曲線の変化
I ベンゼン溶液から凍結乾燥
II Iを373Kまで昇温約260Kへ急冷した試料, 昇温速度: 20 K/min

た方がきれいな曲線が得られる。もちろん冷却の仕方によってパターンは変化し、急冷すればベースラインの変る温度は低温側へ移行し、 T_g もやや低温へ移るので、実験の意図に従って冷却条件を定めるべきである。

以上の例は無定形、又は非晶性高分子を対象としているが、結晶性高分子の場合は、結晶化度が相当低い場合も、ガラス転移温度の判別はむずかしく、さらにX線的には結晶化度の低い配向試料のガラス転移の測定も、ベースラインの変化の判別に苦しむ場合が多く、測定者による任意性を含むようになる。限界のあることを知ってデータを扱うべきである。

いずれにしても熱分析によりガラス転移を測定することは、体膨張係数、粘弾性、誘電特性などの温度依存性を測定することに比較して、短時間でデータを得ることができるのは利点である。このため、例えば、可塑剤を含むポリマーのガラス転移の低下、分子量依存性^{54, 55)}、共重合物の混合の評価などに多く利用されている。

3.4 DSCによる比熱容量の決定

DSCにより比熱容量の測定をすることができる。ベースラインの評価など、測定法はガラス転移の測定法に近く実験手順は第1篇4.1に示されている。DSCによる比熱容量の決定は、測定法自身の限界から、3~5%の誤差を含むが、高温域で比較的手軽に測定できること、またとりあつかう試料の性質から充分有効なデータを得ることができる^{45, 46, 47, 56)}。

この方法によった測定したデータの一部は、第1篇¹⁾図3にも示されている。

4. 特殊な条件下での熱分析

DTAは比較的試作にむいている装置なので、いろいろの特殊条件下の測定や、同時測定装置にくみ込まれている。

高圧下の DTA については, かなり多くの人々が手がけており⁵⁷⁾, たとえば, 高見沢, 竹村らは, 5 千気圧までの種々の圧力下でポリエチレンなどの結晶化^{58, 59)}, 融解挙動を調べ, 高圧下に生成する結晶の構造を議論している。

5. 化学反応

DSC, DTA により化学反応過程を等温状態または動的状态で追跡し, 反応の活性化エネルギー, 反応次数の決定などを行うことができる¹¹⁾。今までは, 主としてエポキシやポリイミドの架橋反応過程の解析に应用されている例が多い^{60~64)}。測定は等温測定が当然のぞましい。DTA, DSC の機種にもよるが, 定温状態になるまで時間がかかる場合もあること, 反応の進行により系の粘度があがるなど均一な条件を保ちにくい, さらに反応が非常に遅いものは感度のかねあいで測定が難しいなど, 測定しやすい反応系に一定の制約がある。

上記の欠点, 化学反応により瞬間的に多量の熱量がでて, 等温的な条件を保ちにくい点などを改良した新しい装置も提案されており, ラジカル塊重合の反応解析に应用されている^{65, 66)}。

6. おわりに

DTA, DSC など熱分析は現在非常に多くの分野において使われている。著者の知っている範囲に限られていること, 紙数の都合もあって, すっかりぬげ落ちてしまった分野について, 文献をあげておきたい。

まず, 合成高分子のフィルム成型による構造, 膜の構造, 合成繊維の溶融紡糸の際できる構造の解析に熱分析は非常によく使用されている^{67~76)}。共重合体, 混合系の判別, 定量的な組成比の決定などを試みた論文については枚挙のいとまがなく, ごく近年の文献の一部をあげるにとどめる^{77~89)}。さらに繊維構造の特別な方面への応用としては, 交通事故者の着衣の解析など, 法医学への適用があげられる⁹⁰⁾。

食料品⁹¹⁾, チョコレート⁹²⁾, バター, チーズの解析⁹³⁾, 酒など飲料医薬品⁹⁴⁾についての熱分析も, 水の構造変化とからんで, 興味ある分野である^{95, 96, 93)}。たばこの熱分析⁹⁷⁾を含めて, 少糖, 多糖の熱分解挙動は, 熱分解実験の大きな分野をしめている^{98, 99)}。木材, 木製品, 木材構成成分の熱分析も関連の研究者によって系統的に進められている^{100~103)}。

次号では, 初心者のための熱分析(3) DSC, DTA の金属, 無機化合物への応用(斎藤安俊)が掲載されます。

文 献

- 1) 中川英昭, 市原祥次, 熱測定 **7**, p.11 (1980)
- 2) R. S. Porter, J. E. Johnson, "Analytical Calorimetry", Plenum Press (1968)
- 3) 吉本敏雄, 熱・温度測定と熱分析, p.117 (1969)
- 4) 上出健二, *ibid.* p.21 (1970)
- 5) 高見沢楳一郎, *ibid.* p.27 (1971)
- 6) 河合 徹, *ibid.* p.53 (1975)
- 7) 三田 達, 熱測定 **2**, 69 (1975)
- 8) 金鍋久明, *ibid.* **2**, 11 (1975)
- 9) 畠山立子, 繊維学会誌 **31**, p-289 (1975)
- 10) 市原祥次, 熱測定 **3**, 83 (1976)
- 11) 小沢丈夫, 三田 達, 新実験化学講座 **2**, p.89, 丸善 (1977)
- 12) 小沢丈夫, 真空理工ジョーナル **8**, 2 (1979)
- 13) E. A. Collins, "Experiment in Polymer Science", John Wiley & Sons (1973)
- 14) D. L. Sondack, *Anal. Chem.* **44**, 888 (1972)
- 15) C. Plato, *ibid.* **44**, 1531 (1972)
- 16) T. Kawai, M. Kosoi, K. Kamide, *Macromol. Chem.* **146**, 55 (1971)
- 17) H. E. Bair, R. Salovey, *J. Macromol. Sci. Phys.* **B3**, 3 (1969)
- 18) A. P. Gray, K. Cassy, *Polym. Letter* **2**, 381 (1964)
- 19) J. P. Bell, P. E. Slade, J. H. Dumbleton, *J. Polym. Sci. A-2* **6**, 1773 (1968)
- 20) D. L. Nealy, T. G. Davis, C. J. Kibler, *ibid.* **A-2** **8**, 2141 (1970)
- 21) B. C. Edwards, *ibid. Polym. Phys. Ed.* **13**, 1387 (1975)
- 22) K. Kamide, K. Ohno, T. Kawai, *Macromol. Chem.* **137**, 1 (1970)
- 23) C. Marco, A. Bello, J. G. Fatou, *ibid.* **179**, 1333 (1978)
- 24) A. Mehta, U. Gaur, B. Wunderlich, *J. Polym. Sci. Polym. Sci. Phys. Ed.* **16**, 289 (1978)
- 25) 上出健二, 東中川文代, 熱測定 **5**, 63 (1978)
- 26) E. Hellmuth, B. Wunderlich, *J. Appl. Phys.* **36**, 3039 (1965)
- 27) E. Hellmuth, B. Wunderlich, J. M. Bankin, *Appl. Polym. Symp.* **2**, 101 (1966)
- 28) M. Iguchi, *Macromol. Chem.* **177**, 549 (1976)
- 29) 上出健二, 藤井 清, 高化 **25**, 155 (1968)
- 30) 例えば, J.M.G. Fatou, J.M. Barrales-Rienda, *J. Polym. Sci. A-2*, **7**, 1755 (1969)
- 31) S. Nakamura, T. Sasaki, J. Funamoto, K. Matsuzaki, *Macromol. Chem.* **176**, 3471 (1975)
- 32) 上出健二, 香川健二, 真鍋征一, 熱測定 **4**, 7 (1977)
- 33) T. Kawai, K. Ehara, H. Sasano, K. Kamide, *Macromol. Chem.* **111**, 271 (1968)
- 34) G. Turturro, L. S. St-Pierre, *J. Coll. Interf. Sci.* **67**, 349 (1978)
- 35) W. Kozłowski, *J. Polym. Sci. C38*, 47 (1972)

- 36) K. H. Iller, *Macromol. Chem.* **179**, 497 (1978)
- 37) H. Hatakeyama, T. Hatakeyama, J. Nakano, *Appl. Polym. Symp.* **28**, 743 (1976)
- 38) M. Iguchi, Y. Watanabe, *Brit. Polym. J.* **9**, 251 (1977)
- 39) 畠山立平, 中村邦雄, 畠山兵衛, 熱測定 **6**, 50 (1979)
- 40) E. M. Barrall II, R. S. Porter, J. F. Johnson, *J. Phys. Chem.* **71**, 1224 (1967)
- 41) E. M. Barrall, II, R. S. Porter, J. F. Johnson, *ibid.* **71**, 895 (1967)
- 42) K. S. Kuniyama, T. Shinoda, *Bull. Chem. Soc. Japan* **48**, 3506 (1975)
- 43) A. V. Galanti, R. S. Porter, *J. Phys. Chem.* **76**, 3089 (1972)
- 44) W. R. Kringbaum, F. Salaris, *J. Polym. Sci.* **16**, 883 (1978)
- 45) M. Ikeda, T. Hatakeyama, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **33**, 201 (1976)
- 46) M. Ikeda, T. Hatakeyama, *ibid.* **39**, 109 (1977)
- 47) T. Hatakeyama, M. Ikeda, *ibid.* **45**, 275 (1978)
- 48) 深田はるみ, 高橋克忠, 熱測定 **4**, 67, 117, 165, (1977), 高橋克忠, *ibid.* **5**, 34, 66 (1978)
- 49) 滝沢俊治, 熱・温度測定と熱分析, 1978, p.45 科学技報社
- 50) M. Sugisaki, H. Suga, S. Seki, *Bull. Chem. Soc. Japan* **41**, 2591 (1968)
- 51) O. Haida, H. Suga, S. Seki, *J. Non-Crystal. Solids.* **22**, 219 (1976)
- 52) T. Hatakeyama, M. Ikeda, H. Hatakeyama, ACS/CSJ, Honolulu (1979)
- 53) T. Hatakeyama, K. Nakamura, H. Hatakeyama, Tappi. 投稿中
- 54) B. V. Kokta, J. L. Valade, V. Hornof, K. N. Law, *Thermochimica Acta.* **14**, 71 (1976)
- 55) T. Hatakeyama, K. Nakamura, H. Hatakeyama, *Polymer* **19**, 593 (1978)
- 56) I. W. Gilmour, J. N. Hay, *Polymer* **18**, 281 (1977)
- 57) A. Weitz, B. Wunderlich, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **12**, 2473 (1974)
- 58) M. Yasuniwa, C. Nakafuku, T. Takemura, *Polym. J.* **4**, 526 (1973)
- 59) K. Matsushige, T. Takemura, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **16**, 921 (1978)
- 60) R. A. Fava, *Polymer* **9**, 137 (1968)
- 61) D. H. Kaelble, E. H. Cirlin, *J. Polym. Sci.* **C35**, 79, 101 (1971)
- 62) L. W. Crane, P. J. Dynes, D. H. Kaelble, *Polym. Letter* **11**, 533 (1973)
- 63) P. Peyser, W. D. Bascom, *ibid.* **13**, 129 (1975)
- 64) L. T. Pappalardo, *J. Appl. Polym. Sci.* **21**, 809 (1977)
- 65) S. Chow, P. R. Steiner, *ibid.* **23**, 1973 (1979)
- 66) M. Ikeda, Y. Teramoto, M. Yasutake, *J. Polym. Sci. Chem. Ed.* **16**, 1175 (1978)
- 67) S. B. Clough, *J. Appl. Polym. Sci.* **15**, 2141 (1971)
- 68) N. Iwato, H. Tanaka, S. Okajima, *ibid.* **17**, 2533 (1973)
- 69) H. Tanaka, T. Masuko, S. Okajima, *ibid.* **17**, 1715 (1973)
- 70) C. Lee, D. R. Uhlmann, *ibid.* **17**, 3747 (1973)
- 71) H. J. Oswald, E. A. Turi, P. J. Harget, Y. P. Khanna, *J. Macromol. Sci. Phys.* **B13**, 231 (1977)
- 72) H. Kyotani, H. Kanetsuna, M. Oya, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **15**, 1029 (1977)
- 73) V. M. Nadkarni, J. M. Schultz, *ibid. Polym. Phys. Ed.* **15**, 2151 (1977)
- 74) K. Djurner, J. Kubát, M. Rigdahl, *J. Appl. Polym. Sci.* **21**, 295 (1977)
- 75) T. Kajiyama, T. Yoshinaga, M. Takayanagi, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **15**, 1557 (1977)
- 76) M. C. Lang, C. Noël, A. P. Legrand, *ibid. Polym. Phys. Ed.* **15**, 1319 (1977)
- 77) R. Hagege, C. Mamy, C. Thiroine, *Macromol. Chem.* **179**, 1069 (1978)
- 78) G. A. Glegg, D. R. Gee, T. P. Melia, *Makromol. Chem.* **120**, 210 (1968)
- 79) F. Manescalchi, M. Pizzoli, A. Drusiani, F. Zanetti, *ibid.* **178**, 863 (1977)
- 80) H. W. Starkweather, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **15**, 247 (1977)
- 81) J. C. Wittmann, R. ST. J. Manley, *ibid.* **15**, 1089 (1977)
- 82) V. N. Sharma, *J. Appl. Polym. Sci.* **21**, 331 (1977)
- 83) Y. Morita, I. Ishigaki, Y. Watanabe, H. Okubo, A. Ito, *ibid.* **21**, 723 (1977)
- 84) J. T. Guthrie, J. A. Percival, *Polymer* **18**, 531 (1977)
- 85) P. Cavallo, E. Martuscelli, M. Pracella, *ibid.* **18**, 891 (1977)
- 86) E. Martuscelli, G. Demma, E. Prioli, L. Nicolais, S. Spina, H. B. Hopfenberg, V. T. Stannett, *ibid.* **20**, 571 (1979)
- 87) W. Marrs, P. H. Peters, R. H. Still, *J. Appl. Polym. Sci.* **23**, 1077 (1979)
- 88) L. F. Byrne, D. J. Hourston, *ibid.* **23**, 1607 (1979)
- 89) Y. Morita, I. Ishigaki, M. Kumakura, Y. Watanabe, A. Ito, *ibid.* **23**, 3395 (1979)
- 90) 坂田絢子, 私信
- 91) 石塚理一, 西沢健治, 第3回熱測定講習会要旨, p.69 (1978)
- 92) W. P. Brennan, Thermal Analysis Application Study 16, Perkin Elmer (1976)
- 93) 新谷 勲, 熱測定 **5**, 84 (1978)

- 94) 浜野光年, 第3回熱測定講習会要旨, p.63 (1978)
95) 岡田隆之, *ibid.* p.57 (1978)
96) W. P. Brennan, Thermal Analysis Application Study 17, Perkin Elmer (1976)
97) 村松茂登彦, 熱測定 **5**, 82 (1978)
98) F. Shafizadeh, Y. L. Fu, *Carbohydrate Res.* **29**, 113 (1973)
99) F. Shafizadeh, G. D. McGinnis, C. W. Philpot, *ibid.* **25**, 23 (1972)
100) 阿部房子, 木材学会誌 **14**, 98 (1968)
101) 阿部房子, *ibid.* **15**, 303 (1969)
102) 阿部房子, *ibid.* **17**, 335 (1971)
103) 沢辺 攻, 佐道 健, 北尾弘一郎, 佐藤 惺, *ibid.* **14**, 104 (1968)

日本熱測定学会は三種類の雑誌を刊行？

本誌の編集委員会の席で、田村勝利委員(阪市大)から本誌の正しい名称は何かという質問が出され、あらためて検討したところ標題のような疑問が出て来た。本誌の表紙および和文目次では「熱測定」となっているが、裏表紙の英文目次では、熱測定の英訳“Calorimetry”ではなく“Calorimetry and Thermal Analysis”となっている。また本文中のランニングタイトルを見ると、偶数頁の上では「熱測定」となっているのに、各頁の下では“NETSU”と記載されている。本誌掲載の論文を引用する際に、“NETSUSOKUTEI”、“Calorimetry and Thermal Analysis”、“NETSU”のいずれを採用するのが正しいのであろうか。

再び表紙の右肩をご覧いただきたい。ここにはCODEN: NESOD2 と ISSN 0386-2615 という暗号のようなものが印刷されている。ご承知の方も多いと思うが、前者はChemical Abstract Service (CAS)に登録された本誌のキーワードであり、後者は国際標準逐次刊行物番号 (International Standard Serial Number) を表わして

いる。CASおよび国立国会図書館に問い合わせたところ、本誌はいずれも“NETSUSOKUTEI”で登録されていることが確認された。従って、本誌の正しい名称は「熱測定」(NETSUSOKUTEI)である。“Calorimetry and Thermal Analysis”は、CASに副次的標題として登録されており、キーワードリストでは“see NETSUSOKUTEI”となっている。

要するに、ランニングタイトルの“NETSU”が混乱の原因だったわけである。
(徂徠道夫)

編集委員会としては、早速上記に従い7(2)より誌名は「熱測定」,「NETSUSOKUTEI」とし,“Calorimetry and Thermal Analysis”は「NETSUSOKUTEI(Calorimetry and Thermal Analysis)」とする。なお各頁下のランニングタイトルを「NETSUSOKUTEI」に改めることとした。本誌掲載の論文を引用する際も、和文では「熱測定」,英文では「NETSUSOKUTEI」として頂きたい。
(編集委員会)