

# 初心者のための熱分析

## (5) 熱機械測定の実理と応用

中村茂夫\*

### 1. はじめに

物質の温度を調節されたプログラムに従って変化させながら、その物質の力学特性を温度の関数として測定する熱分析の技法は、ICTA(国際熱分析連合)の定義によると「非振動的な荷重を加えて、その物質の変化を測定する技法」と「振動的な荷重を加えて、その物質の動的弾性率および/または減衰を測定する技法」とにわけられる。前者は熱機械分析(thermomechanical analysis (TMA)), 後者は動的熱機械測定(dynamic thermomechanometry)と命名されている<sup>1,2)</sup>。日本熱測定学会の熱分析命名法作業グループでは両者の総称として熱機械測定(thermomechanometry)を提案したが、まだICTAの認めるところとなっていない<sup>3)</sup>。しかし便宜上ここでは熱機械測定としてまとめて取り扱うことにする。

調節された温度プログラムに従って(例えば定速昇温下)物質の力学性質を測定する実験はすでに1948年頃からソ連の研究者によって高分子について始められており、一定荷重を加える方法と振動する荷重を加える方法を合わせて熱機械的方法(thermomechanical method)と呼ばれていた。その後この方法は高分子ばかりでなく、無機化合物や金属、さらには低分子有機化合物など広い分野で応用されるようになってきている。しかしこれまでに報告された熱機械測定に関する論文は高分子を対象とするものが多く、ここでも高分子を例として熱機械分析と動的熱機械測定の実理と応用について解説する。

### 2. 熱機械分析(TMA)

まず図1に引張り荷重を加えたときのTMAの例を示す<sup>4)</sup>。絹繊維の主成分であるフィブロインの無定形フィルムに一定荷重を加え、一定昇温速度で加熱しながら長さ

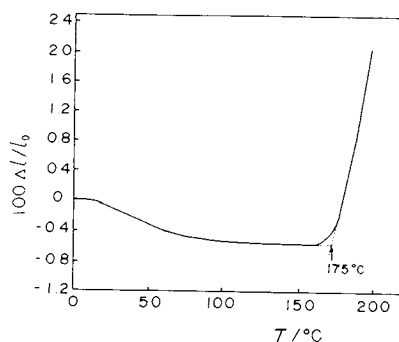


図1 絹フィブロインの引張りによるTMA曲線  
昇温速度: 3K/min

の変化を追跡すると、最初は温度の上昇とともにゆっくりと収縮する。あらかじめ試料を乾燥すると収縮が小さくなり、この温度領域でTG曲線に減量が認められるので、この収縮ははじめに試料中に含まれていた水が失われたためである。約165°Cから試料は軟化して急激に伸びはじめる。TMA曲線の高温側および低温側の直線部分の延長線の交点は175°Cで、この値はDSCで求めたガラス転移温度( $T_g$ ) 173°Cとよく一致する。

荷重を加える方法としては上記の引張りのほかに圧縮、曲げ、ねじりおよび、試料にピンを当て一定荷重を加えてピンが試料中に貫入する深さを測定する、針入(ペネトレーション)などが考えられるが、装置の製作の容易さから引張り、圧縮および針入による方法が一般に行なわれている。

ソ連の研究者達が最初用いていた装置はきわめて簡単なもので、例えば引張りによってTMA曲線を求める場合、試験片の下端に荷重を加え、定速昇温下での伸びを読取顕微鏡で読み取り、伸びと温度を記録した。現在では可動鉄心形差動トランス(LVDT)を利用して一定荷重下の伸び、収縮、膨張、針入などの変形を定速昇(降)温しながら自動的に記録する装置が市販されている。

試料に圧縮荷重を加えて、定速昇(降)温下で膨張、収縮を自動的に検出記録する装置の一例をブロック図で説明する(図2)。図2(A)に示すように試料は固定された支持管と試料ホルダーの間に挿入する。試料ホルダーの

\* 東京大学工学部工業化学科: 東京都文京区本郷7-3-1 〒113

Shigeo Nakamura; Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, University of Tokyo, 7-1, Hongo 3-chome, Bunkyo-ku, Tokyo 113, Japan

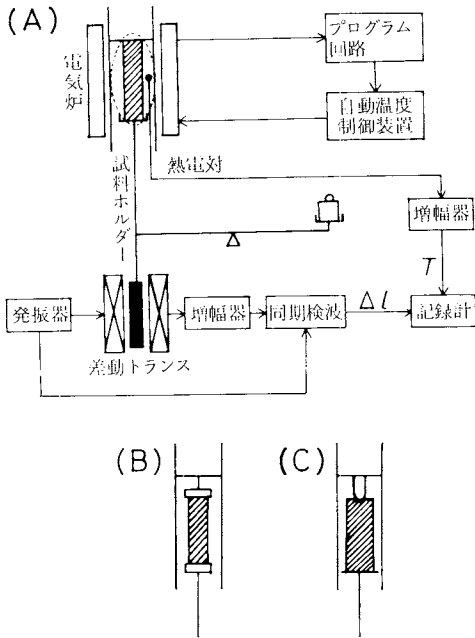


図2 TMA装置のブロック図

(A)圧縮法による装置, (B)引張り用アタッチメント,  
(C)針入用アタッチメント

下端は差動トランスのコアに直結し、同時に天秤のビームの一端となっている。試料への荷重はビームの他端に分銅をのせ、天秤のバランスをくずしてやることによって加えられ、荷重の大きさは分銅を変えることによって変化させることができる。試料が膨張して差動トランスのコアが下がると、コアと差動トランスのフィールドの相対位置が変わり、それに応じて発振器からフィールドの2次測に送られる信号が変化する。この出力を増幅し、同期検波し、温度とともに自記記録させる。引張りまたは針入の測定を行なう場合は図2(A)の破線の部分をアタッチメント(B)または(C)と交換してやればよい。

繊維やフィルム状の試料、とくに高分子には引張り法が用いられ、圧縮法はある程度の厚さを有する各種の固体物質に適し、針入法は高分子、ガラス、低融点の金属などの固体状態から高粘性の液体状態まで応用可能であり、軟化の挙動をみるのによい。

TMAによって試料の膨張、収縮、軟化の挙動を温度の関数として測定することにより、軟化点、 $T_g$ 、融解温度( $T_m$ )、結晶化温度( $T_c$ )、固相転移温度( $T_o$ )を求めることができ、流動、分解の過程の追跡が可能である。TMA曲線に現われた変化が試料に起こったどのような現象に対応するか、TMAの結果だけでは判定が困難なことがある。例えば針入法で測定を行なうとき、 $T_g$ に

おいて結晶性高分子では体積の膨張が起り、無定形高分子では急激な貫入が認められる。そこでTMA曲線上の変化が起因する機構を決定するために、同じ試料についてDSCやDTAなどを測定する必要があり、TMAとDTAの同時測定が可能な装置も報告されている<sup>5)</sup>。

ほかの熱分析の場合と同様に昇温速度によって影響されるばかりでなく、TMAの場合には加えた荷重の影響も受ける。例えば延伸によって分子を配向させた繊維の引張りによるTMA曲線は図3に模式的に示したように荷重によって変わる<sup>6)</sup>。繊維内部には延伸のさいのひずみが凍結されており、加熱によって内部応力が発生する。内部応力よりも小さい力を加えて測定したとき、繊維は最初収縮し、融解温度に近づくと、軟化して流動が起り、急激に伸びる(図3、曲線A)。これに対し、加える力を内部応力よりも大きくすると、収縮が妨げられて伸びだけが起る(図3、曲線B)。従って上記の特性温度を求めるためには、荷重をできるだけ小さくするか、荷重を変えて一連の測定を行ない、荷重0に外挿するのが望ましい。

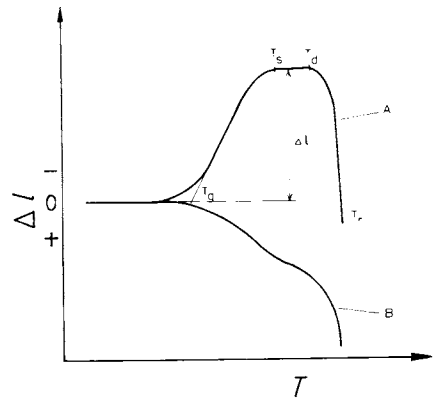


図3 延伸した繊維の引張りによるTMA曲線

A: 内部応力>測定応力, B: 内部応力<測定応力,  
 $T_s$ : 最大収縮温度,  $T_d$ : 伸長開始温度,  $T_r$ : 破断温度,  $\Delta l$ : 最大収縮

TMA曲線は試料の微細構造や熱履歴、異方性や配向度、橋かけ密度や枝分れによって変わるので、TMAの測定からこれらについての知見を得ることができ、また昇温過程での結晶の再編成など微細構造の熱的挙動の追跡も可能である<sup>5)7)</sup>。例えば2倍に延伸したポリメタクリル酸メチルフィルムの引張りによるTMA曲線は顕著な異方性を示す(図4)<sup>5)</sup>。延伸軸方向では未延伸試料の $T_g$ の測定値( $\approx 100^\circ\text{C}$ )より低い温度から収縮が始まる。延伸軸に垂直の方向では収縮が起らずに膨張し、高温でそのまま流動する。また、図5は $100^\circ\text{C}$ において長さを

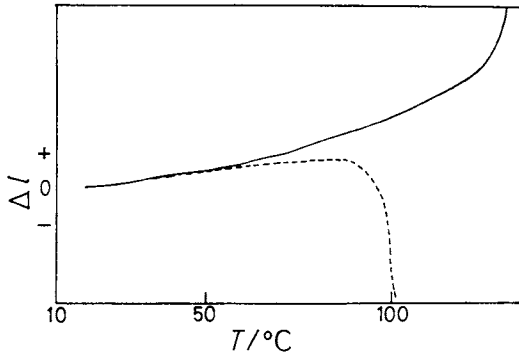


図4 延伸したポリメタクリル酸メチルフィルムの引張りによるTMA曲線

延伸比: ×2, —: 延伸方向に垂直,  
-----: 延伸方向に平行

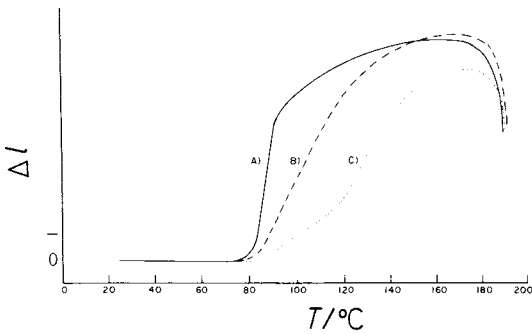


図5 2軸延伸したポリ塩化ビニルの3倍延伸方向の熱収縮曲線

延伸倍率: 3×2, A) 100°Cで延伸後急冷,  
B) 延伸後110°Cで15分間熱固定, C) 延伸後120°Cで180分間熱固定, 昇温速度: 4K/min

3倍に、幅を2倍に延伸した後、そのまま熱処理したポリ塩化ビニルフィルムの長さ方向の収縮を示す<sup>8)</sup>。高温で長時間熱処理するほど熱的により安定な微細構造をとるので、収縮曲線は高温側に移動する。

引張りおよび圧縮法では線膨張係数の測定も可能であるが、高分子の場合にはできるだけ荷重を小さくして測定する必要がある。

等温測定ではあるが、TMAの装置を用いた興味ある研究には、高分子の溶媒による膨潤や溶解速度を求めたもの<sup>9)</sup>、針入度のデータからコンプライアンスを計算する理論式を導き、ほかの方法で得られた値とよく一致を示すことを認めたもの<sup>10)</sup>がある。

TMAのここに示さなかった多くの応用例についてはほかの総説<sup>11~13)</sup>を参照されたい。

### 3. 動的熱機械測定

試料に振動的な応力を加え、生じた振動ひずみを測定し、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に関する動的弾性率 $G'$ と損失弾性率 $G''$ あるいはこれに関わる量を求める実験は、動的粘弾性の測定であり、温度または周波数を変えて行なわれる。温度を変えて測定する場合、温度を段階的に上げることが多いが、最近の市販の粘弾性測定装置のなかには定速昇温が可能なものもある。

従って、これらの動的粘弾性の測定も動的熱機械測定の範囲に含まれるが、この分野に関してはすでに多くの成書<sup>14)</sup>があるので、ここでは主として最初から新しい熱分析の手法として開発されたTorsional Braid Analysis (TBA)とDynamic Spring Analysis (DSA)について解説することにする。

#### 3.1 Torsional Braid Analysis (TBA)

高分子の動的粘弾性の測定に広く用いられている自由減衰ねじり振動法のもっとも簡単な形を示すと図6のようになる。上端を固定した繊維、フィルム、棒状の試料の下端に慣性体を取り付け、慣性体をわずかに回転させてやると図7に示すような自由減衰振動が観察される。その周期 $P$ および振幅の減衰を測定することによって動的弾性率 $G'$ と対数減衰率 $\lambda (\approx \pi \frac{G''}{G'} - \pi \tan \delta)$ が求

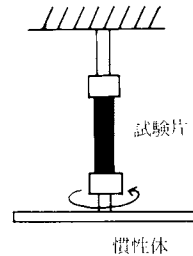


図6 自由減衰ねじり振動法

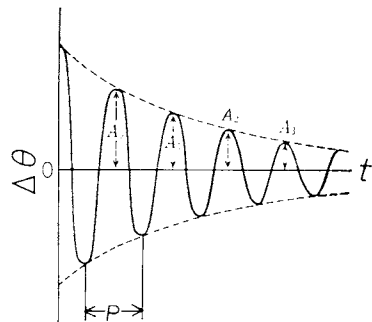


図7 自由減衰振動の波形

められる。

試験片が半径  $r$ 、長さ  $l$  の丸棒の場合、 $G'$  は次式で与えられる。

$$G' = \frac{8\pi Il}{r^4} \cdot \frac{1}{P^2} \quad (1)$$

ここで  $I$  は慣性体の慣性モーメントである。 $\lambda$  は減衰振動の周期  $A_0, A_1, A_2, \dots$  から次式で求められる。

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

Gillham ら<sup>15)</sup> によって考案された TBA では高分子自体を試験片にするかわりに、繊維を編んだ組織 (braid) に高分子やプレポリマーなどを含浸させた複合体を用い、慣性体の重量は braid が支えている。いわば繊維強化複合材料について力学的性質の測定を行なうものであり、強化材としての繊維には測定温度範囲内で力学的性質が変化しないものを用いる。高分子など有機化合物を試料とすると、普通測定温度は 500℃ 以下なのでガラス繊維がよく用いられる。耐熱性高分子など、より高温まで測定を行なわねばならないときは炭素繊維や石英繊維などを用いばよい。

このように試料自体のかわりに試料 / braid 複合体を用いるので、(1) 測定に要する試料が少量ですみ (< 100 mg)、(2) ガラス状または結晶性の固体から高粘性の液体までの広い粘弾性領域を連続的に測定することが可能で、(3) 特定の形状の試験片を作成する必要がないという利点がある。

TBA は複合体を測定に用いるので、得られた周期  $P$  に (1) 式を適用して求められた  $G'$  の値は試料 / braid に対する値であり、試料自体に対する値ではない。従って、試料自体に対する  $G'$  の絶対値は求められないので、弾性率の相対的な値として次式で表わされる相対剛性率  $G_r$  を用いる。

$$G_r = \frac{G_i}{G_0} = \frac{P_0^2}{P_i^2} \quad (3)$$

ここで  $G_0, P_0$  は基準点における剛性率(ずり弾性率)および減衰振動の周期であり、 $G_i, P_i$  は任意の点でのそれらの値である。 $G_r$  のかわりに  $1/P^2$  の値を用いた論文もある。

式 (2) を変形すると対数減衰率  $\lambda$  は次式のようになる。

$$\lambda = \frac{1}{n} \ln \frac{A_i}{A_{i+n}} \quad (4)$$

あらかじめ定められた任意の境界条件 (例えば  $A_i/A_{i+n} = 30/1$ ) の間で起こる振動の数  $n$  を測定することによって (4) 式から  $\lambda$  が求められるが、試料 / braid の複合体に対して得られた値であるから、試料自体に対する  $\lambda$  の絶対値とは異なっている。そこで  $\lambda$  のかわりに  $1/n$  を用

いることが多く、力学的減衰指数と呼ばれている。

このように TBA では弾性率や対数減衰率の絶対値を求めることはできないが、物理的または化学的な変化が試料に生ずる温度を検出するには相対的な値で充分である。

braid 用の繊維としては、単繊維よりも比表面積が大きく、毛細管作用によってより多量の試料を含浸させることができ、ねじり振動に対する braid の寄与が小さく、試料と braid の接着がよくなくても応力がよく伝達される多繊維条が用いられる。braid にする利点は繊維を構成する糸のねじりのバランスがとれることである。

試料の braid への含浸は、溶媒に可溶なときは 10% 程度の溶液 (粘度が高いときは希釈する) に braid を浸漬し、乾燥する。適当な溶媒がないときは熔融した試料を braid に含浸させ、冷却する。また、braid 上での化学反応によって測定試料を作製してもよい。

Gillham らが最初用いた TBA の装置では、慣性体に小さな鏡を取り付け、減衰振動の周期と振幅をストップウォッチとランプスケールで観測したが、実験が大変で誤差も大きいので、減衰振動を自動記録する方法がいくつか考案され、そのうちのあるものは市販の TBA 装置に採用されている。

Gillham は自由減衰振動を検出し、自動記録するため、光の透過率が回転角に比例するようにガラス円板に金属 (Cr) を厚さを連続的に変えて蒸着したものを慣性体として用いている (図 8)<sup>16)</sup>。この方法では角変位が透過光強度、さらに光電管出力に変換されるが、図 9 に示したように機械的な振動に対して電圧出力の差が振動の平衡位置 (慣性体の静止時の角度) によらず検出される。光学的な変換器としては金属を均一に蒸着したガラス円板に幅が回転角に比例するように細いスリットを切ったもの

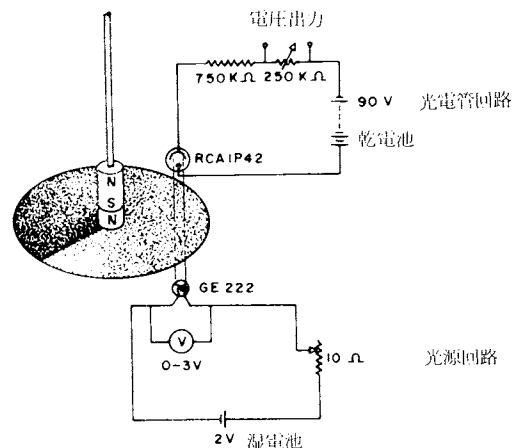


図 8 Gillham の光学的変換器

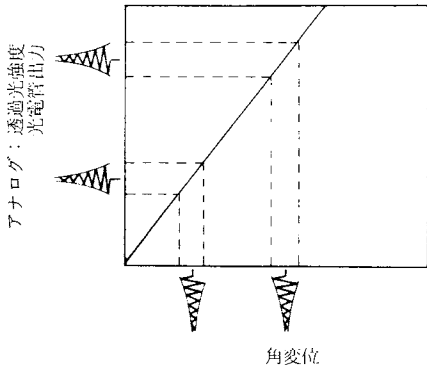


図9 Gillhamの光学的変換器の角変位と透過光強度(光電管出力)の関係

を慣性体とする方法<sup>17)</sup>, 円板形の偏光子を慣性体に用い、それと光電管の間に検光子円板を固定し、両者の角度が  $45^\circ \pm 15^\circ$  の範囲では両者を透過した光の強度が角度と直線的に変化することを利用した方法がある<sup>18)</sup>。ほかに減衰振動を自記させる方法として、角変位測定用差動トランスを用いる方法<sup>19)</sup>, 慣性体の軸に取り付けたレバーでテスター、電圧計、電流計などのメーター類の指針を作動させ、コイルに発生する電流を検出する方法<sup>20)</sup>が報告されている。

TBA装置の一例として、減衰振動の検出に図8の方法を用いたGillhamの装置について説明する(図10)<sup>16)</sup>。減衰振動は一定時間ごとに自動的にソレノイドで振子を一定角度だけ回転させることによって引き起こされる。慣性体の下の定光源からの光は慣性体によって弱められ、

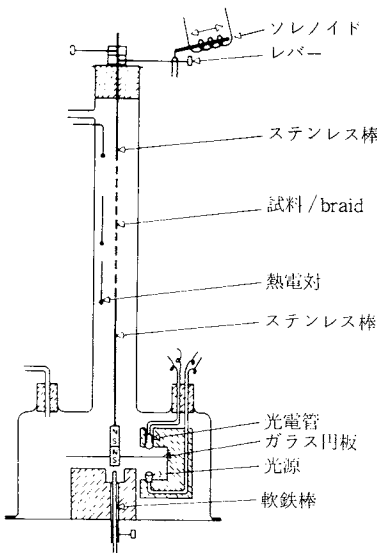


図10 GillhamのTBA装置

光電管によって受光され、電気的な信号に変換され、記録計に減衰する正弦波として記録される。試料/braidはカラムの上部から釣り下げ、その下に連結したステンレス棒の下端の小さな磁石を下から挿入した慣性体の中心の磁石とドッキングさせる。慣性体のねじり振動に横ゆれによる曲げ振動が重なって波形が乱れることがあるので、慣性体中心の磁石とその直下の軟鉄棒の相互作用によって横ゆれを防ぐようになっている。

このように減衰振動を自動記録しても、次の段階として減衰振動から周期と振幅を読みとり、 $G_r$  と  $\lambda$  を計算せねばならない。TBAでは広い温度範囲(または長時間)にわたって測定を行なうことが多いので、データの処理に長い時間と多くの労力を要する。そこで周期と振幅をデジタルプリンターで打ち出させたり、さらに進んで電子計算機や演算増幅器を用いて  $G_r$  と  $\lambda$  を温度に対して直接プロットさせることが行なわれている。このような完全自動化TBAについてはほかの総説<sup>21), 22)</sup>に詳しく紹介されている。

TBAが応用される分野はきわめて広いが、まず第一に高分子、液晶、低分子化合物などの広い温度範囲での力学的挙動の研究があげられる。図11はポリプロピレンの力学的挙動をTBA法およびねじり振子法で測定し、比較した結果である<sup>23)</sup>。両者の結果は定性的によく一致し、TBA曲線に現われた力学的変化はすべて試料中に生じた変化のみを反映することがわかる。さらにTBA

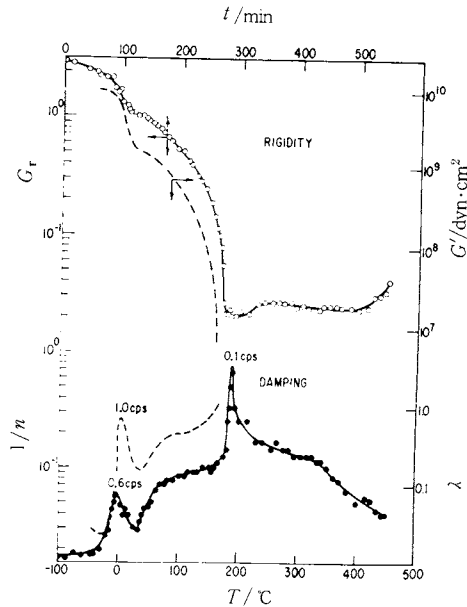


図11 ポリプロピレンのTBA曲線  
 —: TBA法, - - -: ねじり振子法,  
 (1 dyn·cm<sup>-2</sup> = 0.1 Pa)

では棒状試料を用いたねじり振子法よりも高温まで測定が可能で、 $T_g$  (0°C)のみならず、 $T_m$  (190°C)も観察される。試料自体を用いた場合には $T_m$ に近づくにつれて流動が起り、測定不可能となるが、TBAではbraidが試料と慣性体の重量を支えるので $T_m$ 以上の温度でも測定が可能となる。

GillhamがTBAを開発した目的は、はじめは液体である熱硬化性樹脂の硬化の過程を剛性率の変化から追跡することであった。従って熱硬化性樹脂の硬化の全過程の追跡、ゲル化点の決定、最適硬化条件の設定、生成した樹脂のキャラクタリゼーションをTBAで行なった報告が多く、動力学的な研究も行なわれている。braid上で硬化させたレゾール型フェノール樹脂には $1/n$ に四つのピークが現われる(図12)<sup>24)</sup>。-70°C、75°Cおよび200°C付近に現われる三つのピークはいずれも2次の転移によるものであり、約300°Cのピークは分子の再配列か分解によるものと説明されている。

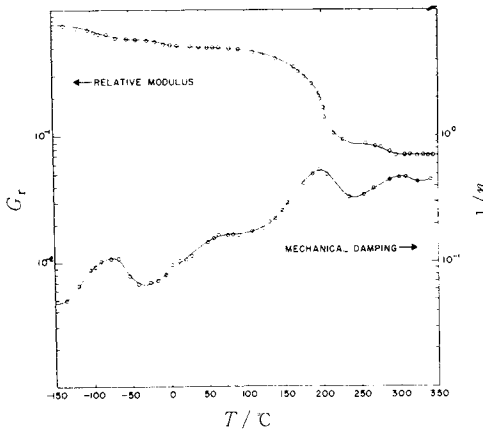


図12 レゾール型フェノール樹脂のTBA曲線

少量の試料があれば短時間で分解領域を含む広い温度範囲にわたって力学的挙動を評価することができるので、新しい高分子材料、とくに宇宙開発や電気絶縁用に開発が進められている新しい耐熱性高分子のキャラクタリゼーションにTBAは適しており、化学構造を系統的に変えた場合の影響を調べるためにも利用されている。ポリアミド自体は不溶不融なのでプレポリマーのポリアミド酸を溶液からbraidに含浸して、braid上で条件を変えて脱水閉環を起こさせ、ポリアミドを生成させ、TBAで比較した結果が図13である<sup>25)</sup>。2K/minで25°Cから200°Cまで加熱した試料(B)では300°Cまで加熱した試料(A)と異なって200~300°Cに減衰のピークが現われるのは、最高加熱温度が低いまま残っていた溶媒が除去されるためか、まだ完結していなかった閉環反応が起

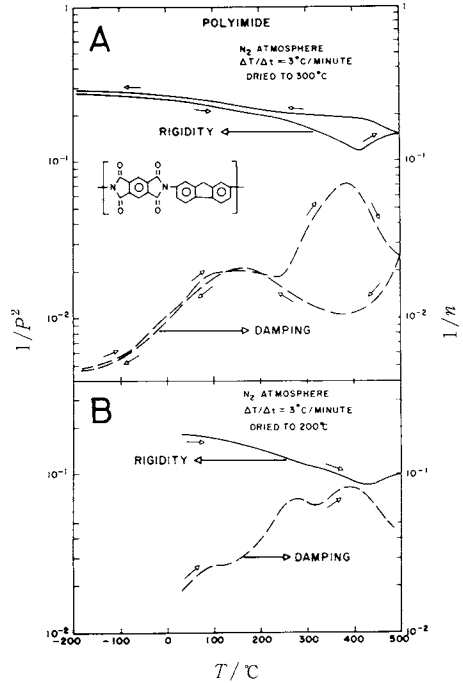


図13 ポリアミドのTBA曲線

上：300°Cまで加熱した試料、  
下：200°Cまで加熱した試料

るためであり、また昇温曲線と降温曲線が一致しないのは、高温において橋かけ反応や分子鎖を剛直にするような反応が起るためと説明されている。

ポリエチレンの $T_g$ に対してこれまで研究者によって異なった値が報告されていた。そこでGeilら<sup>26)</sup>はbraid上で加熱溶融したポリエチレンをイソペンタン中(114K)で急冷し、無定形ポリエチレンをbraid上に生成させ、あらかじめ82Kに冷却した装置でTBAの測定を行なった(図14)。λに五つのピークが現われ、116Kのピークはイソペンタンの融解のピークであり、150Kと380Kのピークは結晶試料でも現われるので、190Kと

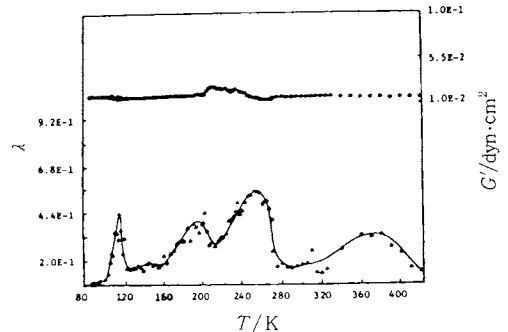


図14 無定形ポリエチレンのTBA曲線  
(1 dyn·cm<sup>-2</sup> = 0.1 Pa)

260 Kのピークが無定形状態のポリエチレンに起因する。190 Kのピークを過ぎると結晶化のため剛性率が上昇し、260 Kのピークは結晶化度の低い枝分れポリエチレンにも認められるので、無定形ポリエチレンの $T_g$ は190 Kであり、結晶領域によって束縛された無定形領域の $T_g$ が260 Kであると結論されている。このようにTBAはほかの方法では測定困難なデータを得るために利用されている。

TBAはこのほかに高分子の熱分解や酸化分解の研究、酸化防止剤や安定剤の評価、重合反応の追跡、高分子と可塑剤の相溶性の検討、高分子の力学的性質の濃度変化の決定、さらに繊維強化複合材料の評価など広い分野で応用されている。ここでは個々の文献の引用は行なわないが、TBAの測定法や応用についてはすでに多くの総説や解説があり、多くの文献が記載されているので、それら<sup>12, 13, 22, 27~33</sup>)を参照されたい。

### 3.2 Dynamic Spring Analysis (DSA)

DSAは図15に示す金属製のスプリングを支持体として、それにプレポリマー、モノマー、高分子などを膜状に付着させ、強制縦振動を行なわせるもので永沼らによって考案された<sup>34, 35</sup>)。縦振動を行なわせる装置としては高分子フィルムや繊維の動的粘弾性の測定に広く用いられているRheovibron(東洋ポールドウイン)を利用しているので、 $\tan \delta$ を直読することができ、動的(引張)弾性率も次式から容易に計算することができる。

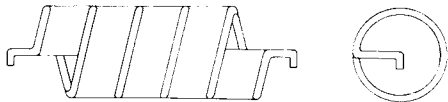


図15 DSAの支持体である金属スプリング

$$E' = 2 \times 10^9 \times \left( \frac{1}{D \times A} \right) \left( \frac{l}{S} \right) \text{ dyn} \cdot \text{cm}^{-2} \quad (5)$$

(1 dyn · cm<sup>-2</sup> = 0.1 Pa)

ここでAはAmplitude factorのダイヤルの読み、DはDynamic forceの読み、 $l$ は試料の長さ、 $S$ は断面積である。さらに完全自動化されたRheovibronでは試料を装着し、測定条件を設定してやれば操作、演算が自動的に行なわれ、 $E'$ 、 $E''$ 、 $\tan \delta$ が作表され、温度に対して作図されるようになっている。

DSAも試料とスプリングの複合体について測定するので、試料自体の $E'$ や $\tan \delta$ の絶対値を求めることはできない。そこでTBAの場合と同様に相対的な弾性率 $E'_r$ を用いる。

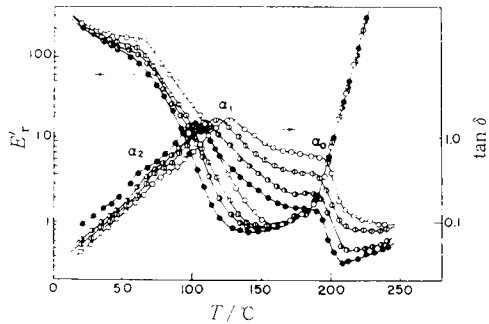
$$E'_r = \frac{E'_1}{E'_0} = \frac{D_0 \times A_0}{D_m \times A_m} \quad (6)$$

ここで $E'_0$ はスプリング単独の、 $E'_1$ は試料を付着させたときの弾性率であり、 $A_0$ 、 $D_0$ はスプリング単独の、 $A_m$ 、 $D_m$ は試料が付着したときのダイヤルの読みである。簡単なモデルを仮定して試料自体の $E'$ 、 $E''$ 、 $\tan \delta$ を求める試みがあるが、試料中に伸縮とずれの両方の変形が起こっており、試料-スプリング界面の影響を計算に含めることができないので満足すべき結果は得られていない<sup>37</sup>)。

DSAもTBAと同様に少量の試料で液体状態から固体状態までの広い粘弾性領域を連続的に測定することが可能で、TBAと比較したとき、(1)強性振動なので測定周波数が変われば、化学反応や物理的な転移現象の見掛けの活性化エネルギーを求めることができ、(2)測定試料を固定するクランプの部分に試料が付着していないので、クランプの部分の試料の剥離により測定が不可能になることがないという利点を有する。

DSAの応用分野としてはTBAと同様に、熱硬化性樹脂や接着剤の硬化反応の追跡、広い温度範囲にわたる高分子の粘弾性の測定、重合反応や分解反応の追跡に利用されている<sup>38</sup>)。

DSAの応用例として、各種の塗料に広く用いられているが、単独では非常に難しく、粘弾性の測定が困難な低分子量ブチル化メラミン樹脂の測定結果を図16に示す<sup>39</sup>)。 $E'_r$ は70°C付近から急激に低下し、140°Cでは完全に液状になっている。さらに昇温すると硬化反応によって三次元構造が生成するため、 $E'_r$ はふたたび増加する。 $\tan \delta$ には二つのピークが現われ、活性化エネルギーの値を考慮に入れて $\alpha_0$ は硬化反応に、 $\alpha_1$ は流動を伴う大規模な分子運動に、 $\alpha_2$ はセグメントのミクロブラウン運動に起因するものと説明されている。



●: 3.5Hz, ▲: 11Hz, ○: 35Hz, □: 110Hz  
図16 ブチル化メラミン樹脂のDSA曲線

実際にDSAの実験を行なうにあたっては文献<sup>38</sup>)も参考になる。

### 3.3 そのほかの方法

そのほかの動的熱機械測定にはTBAと同様に試料/

braid 複合体を用いて、自由減衰曲げ振動を測定し、Flexural Braid Analysis と名付けている方法<sup>39)</sup>など多くの手法が報告されている。それらの文献についてはほかの総説を参照されたい<sup>12, 13)</sup>。

そのなかでとくに興味があるのは、硬化したフェノール樹脂の損失のベースラインが低いことを利用して、粉末状の高分子をフェノール樹脂マトリックス中に埋め込み、自由減衰振動を測定するものである。フェノール樹脂は少なくとも 250℃ まで安定なので、その温度範囲で、フェノール樹脂と相溶性のない高分子のガラス転移領域の損失の測定や損失のピーク分離性から 2 種の高分子の相溶性の判定がなされている。

### 文 献

- 1) G. Lombardi, "For Better Thermal Analysis", II Edition, ICTA, Roma (1980)
- 2) 熱測定, **6**, No. 2 別冊, 51 (1979)
- 3) 神戸博太郎, "熱・温度測定と熱分析 1978", p. 1, 科学技術社, 東京 (1978)
- 4) J. Magoshi, S. Nakamura, N. Kasai, and M. Kakudo, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **15**, 1675 (1978)
- 5) 江原勝夫, 高化, **29**, 419 (1972)
- 6) H. Meinander, *Angew. Makromol. Chem.*, **71**, 215 (1978)
- 7) 中川英昭, 江原勝夫, 高化, **29**, 423 (1972)
- 8) J. W. Tobias and L. J. Taylor, *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 1317 (1975)
- 9) D. Machin and C. E. Rogers, *Polym. Eng. Sci.*, **10**, 300 (1970)
- 10) K. T. Gillen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **22**, 1291 (1978)
- 11) 江原勝夫, "熱分析実験技術入門"(真空理工編) p. 63, 科学技術社, 東京 (1979)
- 12) 中村茂夫, 繊維と工業, **3**, 677 (1970)
- 13) 中村茂夫, 熱測定, **1**, 99 (1974)
- 14) 例えば, 高分子学会編, "高分子測定法, 構造と物性(上)", 培風館, 東京 (1973), 高分子学会レオロジー委員会編, "レオロジー測定法", 共立出版, 東京 (1968), L. E. Nielsen (小野木重治訳), "高分子と複合材料の力学的性質", 化学同人, 京都 (1976) など
- 15) A. F. Lewis and J. K. Gillham, *J. Appl. Polym. Sci.*, **6**, 422 (1962)
- 16) J. K. Gillham, *Appl. Polym. Sym.*, No. 2, 45 (1966)
- 17) 村山和永, 山崎親康, 東郷 晋, 小山 端, 繊維誌, **33**, T-379 (1977)
- 18) J. K. Gillham and M. B. Roller, *Polym. Eng. Sci.*, **11**, 295 (1971)
- 19) 高橋義夫, 野崎 健, 小沢丈夫, 応用物理, **42**, 48 (1973)
- 20) S. Yano, *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 1087 (1975)
- 21) 小沢丈夫, 高分子, **23**, 384 (1974)
- 22) 中村茂夫, 計測技術, **6** (5), 27 (1978)
- 23) J. K. Gillham and A. F. Lewis, *J. Polym. Sci. C*, No. 6, 125 (1964)
- 24) R. W. Warfield and G. F. Lee, *J. Appl. Polym. Sci.*, **21**, 123 (1977)
- 25) J. K. Gillham, K. D. Hallock, and S. J. Stadnicki, *J. Appl. Polym. Sci.*, **16**, 2595 (1972)
- 26) R. Lam and P. H. Geil, *Polym. Bull.*, **1**, 127 (1978)
- 27) J. K. Gillham, "Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Vol. 14" (H. F. Mark and N. G. Gaylord Ed.) p. 76, Interscience, New York (1971)
- 28) J. K. Gillham, *Critical Rev. Macromol. Sci.*, **1**, 83 (1972)
- 29) J. K. Gillham, *AIChE J.*, **20**, 1066 (1974)
- 30) 矢野彰一郎, 繊維誌, **31**, P-295 (1975)
- 31) 小沢丈夫, "新実験化学講座 19 高分子化学 II" (日本化学会編) p. 907, 丸善, 東京 (1978)
- 32) 中村茂夫, 高分子, **16**, 833 (1967)
- 33) 中村茂夫, "高分子測定法 構造と物性(上)" (高分子学会編) p. 356, 培風館, 東京 (1973)
- 34) 永沼俊二, 桜井徹男, 高橋勇蔵, 高橋誠一, 色材, **45**, 298 (1972)
- 35) 永沼俊二, 桜井徹男, 高橋勇蔵, 高橋誠一, 高化, **29**, 105 (1972)
- 36) 永沼俊二, 桜井徹男, 高橋勇蔵, 高橋誠一, 高化, **29**, 519 (1972)
- 37) G. A. Senich and W. J. MacKnight, *J. Appl. Polym. Sci.*, **22**, 2633 (1978)
- 38) 永沼俊二, 熱測定研究会ニューズレター, **4**, 39 (1973)
- 39) A. F. Lewis, *SPE Transactions*, **3**, 201 (1963)
- 40) R. A. Fava and C. E. Chaney, *J. Appl. Polym. Sci.*, **21**, 791 (1977)