

高分子の熱分析 —TMA, TSDCを中心として—

加藤 貞二*

Thermal Analysis of Polymers
— With Emphasis on TMA and TSDC —

Teiji Kato*

Recent topics on the thermal analysis of polymers are reviewed. There are several remarkable features in the field of thermal analysis of polymers, i.e., (1) a significant increase in the studies using thermally stimulated processes, (2) development of a few novel techniques which are classified into the category of the thermal analysis, (3) an increase in the reports on the electrical thermal analysis of PVDF, (4) an increase in the studies which deal with T_{II} transitions, (5) publication of many reports on the thermal analysis of complex polymer systems such as polymer blends, block polymers, composite materials.

ICTAの定義によれば“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、その物質のある物理的性質を温度の関数として測定する一群の技法”を熱分析という¹⁾。ここでいう“調節されたプログラムに従った温度変化”とは多くの場合等速昇降温であって、筆者が調べた範囲内では高分子に関して等速温度変化以外の熱分析は報告されていない。そこでここでは“調節されたプログラムに従った温度変化”は“等速温度変化”に読み換えるものとし、階段状の温度変化による物性測定は熱分析には入れないものとする。多くの熱分析的技法を、測定される物理的性質により分類するとFig.1のように示すことができる²⁾。この小論では図の左上の3つを除く範囲の高分子の熱分析を、TMAとTSDCを中心として概観してみたい。なおかなり関連あると思われる論文でも温度変化速度が明確に規定されていないものは全て除いた。また物質の化学変化(重合、架橋あるいは熱分解)を伴う熱分析も原則として除いた。

最近7, 8年の高分子の熱分析の、この範囲に入る論文を見渡してみるといくつかの特徴が目につく。まず第一に、いわゆる熱刺激過程(Thermally Stimulated Processes)を用いた熱分析、とりわけTSDC測定の非常な増加である。第二にエレクトロニクスの進歩とマイ

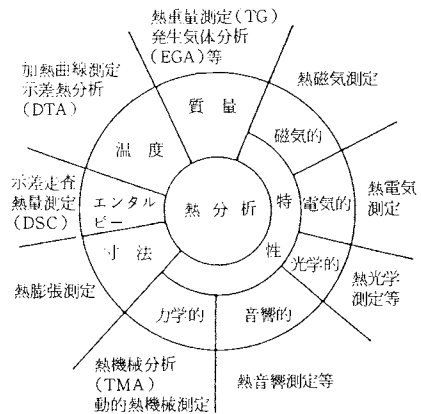


Fig. 1²⁾ ICTA Classification of Defined Thermo-analytical Techniques into Groups Based on Changes in a Physical Property or Characteristics to be Measured.

クロコンピュータの利用による測定の自動化のために、従来は熱分析とは考えられなかったものが熱分析の範疇に入ってきた例がいくつか見られ、又原理的に新しい熱分析もいくつか開発されている。第三に、無定形高分子の T_g より上の温度に存在するとされる、いわゆる T_{II} 転移に関する論文の増加と、これを批判するいくつかの論文の存在である。第四に高分子として初めて強誘電性が見出されたポリフッ化ビニリデンが、圧電素子として実用化の域に入ってきたこともあり、その電気物性の熱分

* 宇都宮大学工学部：宇都宮市石井町 2753 〒321
Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, Utsunomiya University,
2753 Ishiimachi, Utsunomiya, Tochigi, 321

析を扱った論文がかなり多数にのぼる。第五に、高分子材料の高機能化を目ざして、各種無機材料との複合化、共重合体化、高分子同志のブレンド、低分子物質の混合あるいはドーピングなどが試みられており、これらの物質の熱分析も増加している。

なお、熱膨張測定法³⁾、及びTMA⁴⁾については、本誌の最近号に詳しい解説が載せられており、そちらも参照されたい。

1. 熱膨張測定 (Thermodilatometry)

熱膨張測定は測定される寸法に基づいて、線熱膨張測定と、体積熱膨張測定に区別される。高分子の体積熱膨張測定はDilatometryと呼ばれ、かつては高分子の T_g の測定はもっぱらこの方法で行われたが、現在ではDSCやTMAなどのもっと簡便な方法が多くあり、Dilatometryはあまり使われなくなった。高分子固体の一方の長さの温度変化により、線熱膨張測定を行うには、長さの変化の精密測定が必要である。測定法の詳細については文献を見て頂きたい³⁾。この方法は原理的に2.1の熱機械測定(TMA)及び4.4の熱刺激クリープ(TSCR)あるいは熱収縮測定と密接な関連がある。線膨張測定は“無視しうる負荷”の下での試料長さの温度変化を検出するが、ガラス状態では“無視できた負荷”が試料温度が上がってゴム状態になり、弾性率が下がって“無視できない負荷”になればもうTMAと区別がつかない。同じ装置を用いて、負荷プログラムと温度プログラムを工夫すればTSCRを測定することができる。また試料があらかじめ延伸されていれば、熱膨張を測定しても、 T_g 以上の温度では実際には熱収縮が観測される。

Fig. 2 に Poly (oxy-2,6-dimethyl-1,4-phenylene) と Poly (oxy-2,6-dimethoxy-1,4-phenylene)の10K/

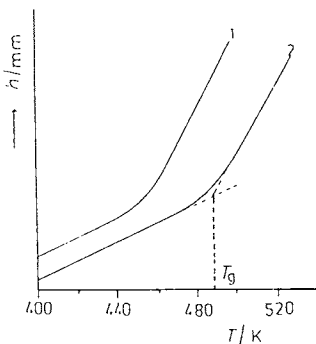


Fig. 2⁵⁾ The thermal expansion curves of poly(oxy-2,6-dimethoxy-1,4-phenylene) (1) and poly(oxy-2,6-dimethyl-1,4-phenylene) (2) in the glass transition region, 10 K/min

minの等速昇温下における線熱膨張曲線の測定結果を示す⁶⁾。データはマイクロコンピュータに取りこまれ、直ちに線熱膨張係数の温度変化が計算される。 T_g 前後で線熱膨張係数の不連続性が明瞭に現れており、無定形高分子の T_g の決定に用いられる。ガラス転移に限らず、その他の副分散に伴って線熱膨張係数の温度依存性が不連続的に変化するという報告は多い。Williamsら⁶⁾は線状芳香族ポリエステル線熱膨張を針入法のTMAを用いて測定している。またSchwartz⁷⁾は同じく高分子の線熱膨張を針入法のTMAを用いて測定し、昇降温速度の変化の効果を論じている。Seagai⁸⁾は粒子状無機充填物、ガラス短繊維、長繊維を充填したナイロン6複合材料の線熱膨張係数測定を報告している。一般に高分子に無機物を充填する目的は、強度の増大、弾性率、硬度の上昇などであるが、熱膨張率の低下もその一つである。彼が測定した系では、無機物を混入すれば熱膨張係数が低下するのはもちろんであるが、ガラス長繊維を10%以上充填した試料では、マトリックスのナイロン6の T_g 以上における線熱膨張係数が T_g 以下のそれより小さくなるという異常性が見出されている。つまり、Fig. 2の折れ曲がりとは逆方向の折れ曲がり観測されている。Gibsonら⁹⁾は高圧で押し出したポリエチレン(PE)の線熱膨張挙動を等速昇温下で測定しているが、押し出し方向と平行な方向の線熱膨張係数は温度上昇と共に小さくなり、0°C付近で負に転ずる。Choyら¹⁰⁾も延伸配向高分子の、配向方向及びそれに垂直な方向の低温における線熱膨張を測定しているが、延伸の程度が高いと配向方向の線熱膨張係数は低温でも既に負の値を示し、かなり複雑な挙動をとる。温度が T_g 付近以上になりセグメントが動き始めればもちろん顕著な熱収縮を示す。

2. 熱機械測定 (Thermomechanical Analysis, TMA)

2.1 熱機械測定 (TMA)

物質の温度を等速変化させながら、非振動的荷重を加えてその物質の変形を温度の関数として測定する技法をTMAという。荷重は引っ張り、圧縮又は針入によって加えられることが多い。装置の詳細については文献を参照されたい³⁾。Mitomoら¹¹⁾は各種処理したナイロン6,6の、10 K/min等速昇温下のTMA測定結果を、DSCの測定結果と比較している。Chauchardら¹²⁾はポリエチレンテレフタレート(PET)フィルムの寸法安定性をTMAで測定し、同じ試料のDTAの測定結果と比較している。Boyerら¹³⁾は分子量2,200から7,200,000までの13種類のアタクトポリスチレン(at PSt)について針入法TMA測定を行っている。Boyerは無定形高分子の

T_g よりかなり上の温度にある種の相転移が存在すると最初に主張し、この温度に液-液転移という意味で T_{ll} と名づけた人であり、その後、後で述べる TBA を含む様々な測定法を用いて T_{ll} 転移の本質を明らかにすべく精力的に研究を行い報告している。Fig. 3 に、分子量 1,800,000 の at PSt の、5 K/min 等速昇温下の TMA 曲線及びその温度微分曲線を示す¹⁸⁾。一番低温の折れ曲がり T_g であるが、高分子の分子量がある程度以上大きくなると T_{ll} が 2 つ観測されるという。Rogosta¹⁴⁾ は高分子のブレンドによる新しい材料の開発を目的として、at PSt にポリオレフィンをブレンドし、その引っ張りと針入法による TMA を測定している。Taylor¹⁶⁾ も、高分子に新しい機能を持たせることを目的として、ポリイミドに銅錯体をドーピングし、その電気的性質と TMA 測定を行っている。なお、Forgács¹⁶⁾ の Thermomechanical Creep Curve と称しているものもここでのいう TMA であるが、ポリ塩化ビニル (PVC)、PSt について、試料調整条件や荷重条件を検討している。

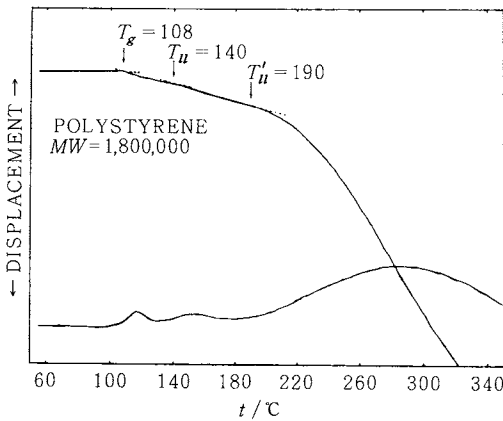


Fig. 3¹³⁾ TMA curve of 1,800,000 molecular weight polystyrene. Note all three transitions, T_g , T_{ll} , and T'_{ll} , present at high molecular weight. 5 K/min

2.2 動的熱機械測定 (Dynamic Thermo-mechanometry)

等速昇降温下で、試料に振動的な歪みは応力を加え、応答として振動的応力又は歪を検出し試料の動的な力学物性を温度の関数として測定する技法を、動的熱機械測定という。2.1 で述べた、静的に測定される TMA の場合は、瞬間、瞬間におけるセンサーの出力から直接その瞬間における高分子の力学的性質が、温度に対して連続量として求められるのに対し、動的熱機械測定では精度良く貯蔵弾性率、損失弾性率、損失正接などを求めるためには少なくとも 10 周期以上の振動データを集める必

要があり、等速昇温下では一点粘弾性データを求めている間に試料温度がある程度上昇してしまうことは原理的に避けられない。従って従来は階段状に温度を変化させ、等温測定のみで粘弾性測定が行われてきたため、動的粘弾性測定は熱分析の一種とは考えられていなかった。しかし最近のエレクトロニクスの進歩と、マイクロコンピュータの組み込みで装置の自動化が進み、測定が個人差なく再現性よくできるようになると、等速昇温による測定中の試料温度上昇には目をつぶっても、熱分析的用法のメリットの方が大きくなってきた。高分子の粘弾性の絶対値が求められる全自動測定装置で、最初に熱分析を意識して開発され、市販されたのは du Pont の Dynamic Mechanical Analyzer (DMA) が最初であろう¹⁷⁾。日本でもマイクロコンピュータを組み込んで測定が全自動化された動的粘弾性測定装置が最近各社から市販されており、これらを用いた等速昇降温下の測定は、明確に動的熱機械測定の範囲に入れることができる。例えば東洋ボールドウィンのレオバイロン DDV-II-EA 型 (縦振動)、レスカの RD-1100 AD 型 (ねじれ振動)、岩本製作所の粘弾性スペクトロメータ VES-F 型、VES-HC 型 (縦及びねじり振動) などであるが、いずれも先に述べた理由から昇温速度は実用的には 2 K/min 以下の遅いところで用いる。しかし少しずつ温度を上げては一点一点手間をかけて測定し、計算して高分子の粘弾性の温度依存性を測定してきた者には、これらの装置の有難味が良く判る。

Kusy¹⁸⁾ は DMA を用いて、数平均分子量 1,600 から 590,000 の 10 種のポリメタクリル酸メチル (PMMA) 試料の粘弾性を 10 K/min の等速昇温下で測定している。しかし du Pont の DMA の試料クランプの熱容量はかなり大きく、10 K/min というかなり速い昇温速度では正確な試料温度を示しているかどうか疑問である。Fig. 4 に Fakirov¹⁹⁾ がレオバイロンを用いて、2 K/min の等速昇温下で測定した延伸熱処理 PET 繊維の損失弾性率の温度依存性を示す。延伸試料では特に、熱処理温度がその粘弾性挙動に顕著な影響を与える。Keinath²⁰⁾ は DMA に、液体状態まで測定できる特殊な試料ホルダーをとりつけた装置で測定した、何種類かの高分子の T_{ll} について報告している。横田²¹⁾ は同じく DMA を用い、高分子複合材料の粘弾性の温度依存性を、5 K/min の等速昇温下で測定している。なお Heijboer²²⁾ はねじり振子法による高分子力学物性の研究をまとめており、また Kambe²³⁾ は主鎖に芳香環を含む高分子の動的熱機械測定について報告している。測定装置のマイクロコンピュータ化は時代の趨勢であるが、Besso²⁴⁾ は振動リード法におけるデータ取り込みのコンピュータ化に

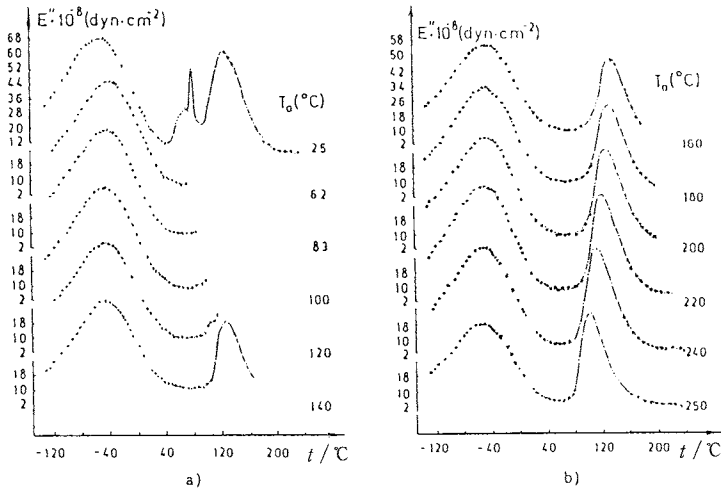


Fig. 4¹⁹⁾ The loss modulus E'' of drawn PETP fibers in dependence on temperature T after annealing for 6 h at the indicated annealing temperatures T_a : a) $T_a = 62$ up to 140°C , b) $T_a = 160$ up to 250°C . 2 K/min

ついて報告している。振動リード法は粘弾性測定法としては周波数も高く、試料も小さくてすむので熱分析的使い方をするには便利であろう。熱機械測定装置の進歩とマイクロコンピュータ化については、文献を見て頂きたい²⁵⁾。

2.3 ねじり組紐分析 (Torsional Braid Analysis, TBA) その他

測定温度範囲内で力学的性質が変化しない試料担体に高分子試料を保持して、いわば高分子複合体の動的粘弾性を測定し、それから高分子試料の粘弾性の相対値の温度変化を求める方法がいくつか知られている。最も良く知られ、応用範囲の広いものが、Gillhamらの開発したTBAである。TBAでは試料系の強度を熱的に不活性なガラス組紐が担うので、試料が熱的に伸び縮みせず形状変化がないため、絶対値が求められるねじり振子法などにくらべはるかに測定の自動化を行いやすい。しかも高分子試料が液状になっても測定できるという、他の測定法にはあまりない特徴を有する。TBA装置及びその測定の自動化の詳細については文献を参照されたい⁴⁾。Gillhamらは自ら開発した全自動測定TBA装置を用いて、様々な高分子系について活発な研究を行い報告している。すなわち、立体規則性各種メタクリルポリマーの粘弾性測定²⁶⁾、30種もの分子量のat PStを用いた T_{II} 転移の測定²⁷⁾、at PStの T_{II} 転移に対する試料の分子量分布の影響²⁸⁾、スチレンのブロック共重合体の T_{II} 転移測定²⁹⁾、各種ポリイミドの水分散測定³⁰⁾、ポリフタロシアニンの力学物性測定³¹⁾、などがあり、これらの測定

は全て1.5 K/min か2.0 K/minの等速昇温下で行われている。Gillhamの研究室を見てきた人の話では、数台の全自動TBAが休みなく動いており、データ製造工場の観があるという。Fig. 5に単分散ポリスチレン($\bar{M}_n = 20,200$)のTBA測定結果を示す²⁷⁾。実験条件は図中に示してある。昇降温速度は1.5 K/minであるが、昇温測定結果と降温測定結果は完全に一致しており、この程度の昇降温速度なら試料温度の遅れはないと考えられる。図にはガラス転移の高温側に T_{II} 転移が明瞭に現れている。Furushoら³²⁾は10種類のポリマーの高温域におけるTBAの昇温速度依存性を測定している。昇温速度の変化は0.5 K/minから5 K/minの範囲であるが、対数減衰率の極大の温度が昇温速度に依存して移動するものと移動しないものの2種類に分けられるという。見かけの活性化エネルギーが大小2種類に分け

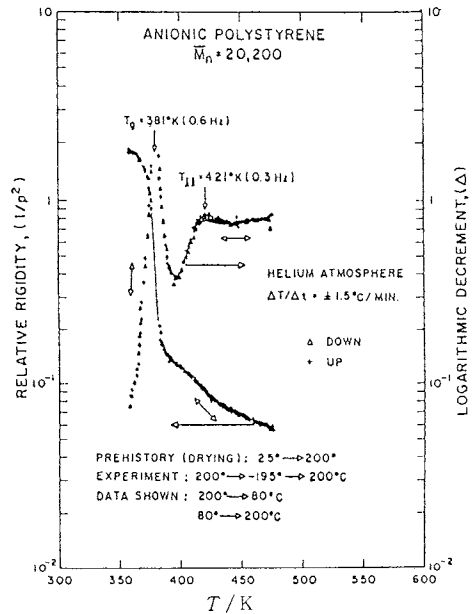


Fig. 5²⁷⁾ TBA. Thermomechanical spectra [relative rigidity and logarithmic decrement vs. temperature (K)] of anionic polystyrene, $\bar{M}_n = 20,200$. 1.5 K/min

られるのであろう。Kamathら³³⁾は羊毛の収縮防止に使われるポリマーを、TBAを用いて研究している。Fried³⁴⁾は石英繊維の布に高分子を含浸させたものをまとめて試料を作りその粘弾性を測定する方法をTorsion Impregnated Cloth Analysis (TICA)と称し、2K/minの昇温下で4種のエンジニアリングプラスチックの T_{II} 転移を測定している。横田ら³⁵⁾は数種の高分子の薄いフィルムを、0.1mm厚の3枚のスチールプレートに挟んでサンドウィッチ構造の試料を作りDMAにとりつけて、5K/minの昇温速度で T_g よりかなり上の温度まで対数減衰率を測定している。永沼らの開発したDynamic Spring Analysis (DSA)も全自動測定のレオバイロンにでも取りつけば立派な動的熱機械測定である。Cowie³⁶⁾が、測定温度範囲で熱的に不活性な物質を支持体にした高分子試料の動的熱機械測定についてまとめている。Hedvat³⁷⁾はTBAの組織の材質が高分子の転移温度に及ぼす効果を検討するために、ガラス繊維、カーボン繊維、Nomex繊維、Teflon繊維などの組織を使ってTBA測定を行っている。 T_{II} 転移の研究の多くはTBAを用いて行われており、Boyer³⁸⁾は T_{II} 転移の研究においてTBAの果たした役割についてまとめている。 T_{II} 転移が初期において専らTBAやDSAのような不活性担体に高分子を保持させた実験法で見い出されてきたことから、 T_{II} 転移は高分子自体の特性ではなく、担体自体は熱的に不活性でも、それに高分子を含浸させると起るみせかけの(spurious)ものだという批判は根強い³⁹⁾。この論争は現在でも続いておりまだ決着がつかないようであるが、不活性支持体を用いない各種の実験法、例えばDSC, NMR, ESR, 誘電測定、粘度測定などでも T_{II} 転移を見出しているBoyerらの側に分があるように思う。筆者もこれを、後で示すTSDCや熱収縮等、不活性支持体を用いない実験法で見い出しており、企分散の一種ではないかと考えている。いずれにしてもかなり速度論的性格の強い転移のように思う。Dessyら⁴⁰⁾は高分子の動的熱機械測定として、30MHzのSurface Acoustic Waveを用いる装置を開発し、ポリカーボネート(PC), PET, PMMAなど6種の高分子について、1.5K/minの等速昇温過程で測定を行っている。

3. 熱電気測定 (Thermoelectrometry) 他

高分子の電気伝導度や動的誘電率のような電気的性質を等速昇温下で測定する技法を熱電気測定という。高分子のような誘電体に直流電場をかけたまま一定速度で昇温してゆくと、動けなかった双極子やイオンなどが温度上昇と共に動けるようになれば試料は分極し、外部回路に分極電流が流れる。これを熱刺激(分極)電流法

(Thermally Stimulated (Polarization) Current, TSC)といい、原理的にはこの項目に入れるのであるが、慣習的には4の熱刺激過程の熱分析に入れることが多いので、ここでも4.1で扱う。動的誘電率の測定を等速昇降温のもとで行うときに起こる問題は動的熱機械測定のところと指摘したものと同じであるが、誘電測定では力学的振動部分がないだけ、測定周波数を高くすることと変化させることが、力学的測定より容易であり、より自動化に適している。しかしその割には動的誘電率を等速昇温下で自動測定する装置の報告は多くはない。Rajeshwarら⁴¹⁾は、DTAと動的誘電率を0.5K/minから5K/minの等速昇温下で同時測定できる装置を報告している。彼らが測定しているのはオイルシールであるが、そのまま高分子試料の測定に応用できる。Pochanら⁴²⁾は一定周波数で、等速昇温の下に動的誘電率の自動測定が可能な装置を用いて、2種類のPCの固溶体状態について測定している。2種類の高分子がこのように固体状態で分子状に混合して固溶体を作るのはかなり珍しい系である。Pochanらの装置で周波数分散を測定するためには、周波数を変えて何回も昇温測定を繰り返す必要があるが、Wrasidloら⁴³⁾の装置は1回の測定で、温度分散の周波数依存性まで求めることができる点で優れている。しかし周波数分散まで同時に求められるほど周波数範囲は広くない。Fig. 6に彼らが5K/minで測定したPoly(4,4'-oxydiphenylene pyromellitimide)の動的誘電率の実数部に相当する量と、損失正接の温度依存性を示す⁴³⁾。等速昇温しながら同時に、測定周波数も110~1,000 Hzの間で周期的に変化させる。300℃と400℃

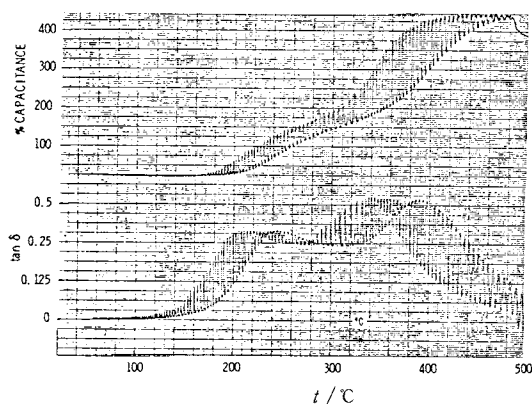


Fig. 6⁴³⁾ Recorder trace of dissipation factor ($\tan \delta$) and capacitance C as a function of temperature with frequency as a parameter. Frequency range, 110–1000 Hz; heating rate, 5 K/min; N_2 atmosphere.

の間にある温度分散は、この高分子のガラス転移に相当する。筆者らもこの高分子の動的粘弾性を、ねじり振動法で測定して、これらの2つの温度分散の他に100℃付近に極大を有する温度分散を検出しているが、この分子運動は双極子の回転運動を伴わないため、誘電的には観測されない。

Shultzら⁴⁴⁾は、ひっかき傷をつけた高分子透明試料を直交偏光系にはさみ、その透過光強度の温度依存性を測定するThermo-Optical Analysis, (TOA)を用いて、PCと紫外線安定化剤混合系の T_g 測定を報告している。少し古いですが、金子⁴⁵⁾が熱光度測定(Thermophotometry)と、その高分子への応用についてまとめている。

4. 熱刺激過程 (Thermally Stimulated Processes) の熱分析

試料に高温で電場をかけたり、外力で歪を残したり、光や電子線、放射線を当てて、試料をエネルギー的に高いある準安定状態に凍結した後、等速昇温してある温度領域で試料が安定状態へ落ちこんでゆく際に現れる緩和現象を、何らかの手段で温度の関数として検出する技法を総称して熱刺激過程の熱分析という。高分子の場合には、分子運動の可能なある高い温度で電場をかけ試料中の双極子を配向させ、電場をかけたまま試料温度を下げ双極子の配向が凍結され分極した試料、いわゆる“高分子エレクトレット”を作り、これを等速昇温して脱分極電流を測定する、熱刺激脱分極電流(Thermally Stimulated Depolarization Current, TSDC)測定が最も良く知られ、また多く使われている。他にも光や放射線で試料中に生じたイオンや電子をトラップし、これに電場をかけたまま等速昇温して緩和電流を測定する熱刺激(分極)電流法(Thermally Stimulated (Polarization) Current, TS(P)C)、やトラップされた電荷やラジカルが昇温によってトラップから跳び出し再結合する際の発光現象を観測する熱刺激ルミネッセンス法(Thermally Stimulated Luminescence, TSL or Thermo-Luminescence, TL)、あるいは準安定状態を高温におけるクリープで作っておく熱刺激クリープ測定(Thermally Stimulated Creep, TSCr)などがある。TSDCと同じ方法で試料を作り、昇温過程で外部回路に電流を流さずに、試料表面に誘起される電荷量を電位で測定する方法は熱刺激表面電位(Thermally Stimulated Surface Potential)測定と呼ばれる⁴⁶⁾。強制的に外力で配向させた試料の熱収縮を等速昇温過程で測定する方法もこの範疇に入れることができる。放射性⁸⁶Krを高分子試料中にたたきこんで試料を作り、等速昇温して脱ガス現象を放射線で計測して高分子の分子運動を知る、Dekry-

ptonation Thermal Analysisなどという特殊なものもある⁴⁷⁾。固体の熱刺激過程の熱分析についてまとめたモノグラフが最近2冊出ている^{48,49)}。

4.1 熱刺激分極電流法 (Thermally Stimulated Polarization Current, TSPC or TSC)

準安定状態を作る処理をしていない高分子に低温で電場をかけ、電場をかけたまま等速昇温して分極電流を測定する方法も、あらかじめ準安定状態を作っていないという意味では熱刺激過程には入らないが、慣習的にTSCとして扱われている。

Iqbalら⁵⁰⁾は真空蒸着で作られたポリプロピレン(PP)の薄層に低温で光を当てた後TSCを測定し、この物質中の電子トラップの深さは0.33 eVであると報告している。しかし高分子が真空蒸着できるという話はあまり聞かないので、PPは分解して分子量がかなり小さくなっていると考えられる。真道⁵¹⁾はPETのTSPCを、昇温、降温、再昇温で測定し、電流の方向の逆転を観測している。TSPCでは外部電場をかけたまま温度を上昇させるので、配向分極の他に実際に試料中を電子あるいはイオンが漏洩電流として流れ、その温度依存性が重なるため、スペクトルは一般にTSDCより複雑になる。Lapkeら⁵²⁾は低温で γ 線照射したPEのTSCを測定している。Ikedaらも低温で γ 線照射したPEのTSCのバイアス電圧依存性⁵³⁾、エチレンと酢酸ビニルのランダム共重合体のTSPC⁵⁴⁾、PETのTSC⁵⁵⁾、高密度PEのTSCのバイアス電圧依存性⁵⁶⁾を測定し、電子トラップの性質を論じている。

4.2 熱刺激脱分極電流法(Thermally Stimulated Depolarization Current, TSDC)

TSPCあるいはTSDC法は初期においてはエレクトレットの分極機構の解明や、高分子中の電荷現象の解明に広く利用されてきたが、近年に到って、特にTSDCが、他の分子運動測定法との対応の良さ、測定の簡便性、さらにその高感度性から、高分子固体中の分子運動の観測手段として注目をあびるようになってきた。しかも試料面にかかる荷重を小さくできるの、応力を非常に小さくでき、温度を上昇しても外部応力による変形が小さく、不活性支持体なしでも T_g よりかなり上の温度まで物性測定できることも大きな特徴である。TSDCは 10^{-1} Hz以下の低周波における動的誘電損失測定に相当するといわれる⁵⁷⁾が、自動測定できるだけ通常の動的誘電率測定よりはるかに楽である。TSDC法には通常の測定法の他に、昇温過程でもあるバイアス電圧をかけたまま測定する方法⁵⁸⁾、試料と電極の間に雲母板等をはさむブロッキ

ング電極法⁶⁰⁾,あるいは試料と電極の間にある距離を置いて測定するコンタクトレス電極法⁶⁰⁾,などいくつかの変法があり,それぞれ特徴を有する。高分子のTSDCに関しては最近いくつかの総説や解説が書かれている⁶¹⁾。

4.2.1 TSDC測定装置

TSDC法は高分子固体中の分子運動研究法として,さらにはmorphology等の研究法として,非常に高感度で有用なものであるが,その割には装置の構成が簡単で,基本的には電極系,直流高圧電源,高感度微小電流計,温度コントローラーがあれば良い。従って多くの研究者が,特に電極系に工夫を凝らして自作している。多くの優れた,特徴ある装置が報告されているが,ここでは個々の装置の詳細を紹介する余裕はないので,興味ある読者は原報を参照して頂きたい^{62~71)}。TSDC測定装置は電極の金属ブロックの熱容量がかなり大きいので,電極外部からヒーターで加熱する方式では速い昇温速度での測定は難しい。筆者の手許に1976年以降の高分子のTSDCに関する論文が約150編あるが,そのほとんどが1K/minから,速くても5K/min程度の遅い昇温速度でTSDCを測定しており,しかも昇温速度を変化させていないものが大半である。筆者は電極の一方に,良く絶縁されたシースマイクロヒーターと冷却管を銀ろうで熔接し,±60K/min以上の高速で電極を等速昇降温できるTSDC測定装置を開発した。TSDCは単位時間当りの表面電荷の変化量であるから,同じ分極条件試料でも,昇温速度を大きくすればそれだけ信号電流が大きくなりS/Nが改善されるだけでなく,昇温速度を一つの実験パラメータにした,より熱分析的な使い方ができる。また後で述べるPeak Cleaning法やThermal Sampling法を用いるためには,電極温度の鋭い応答と正確

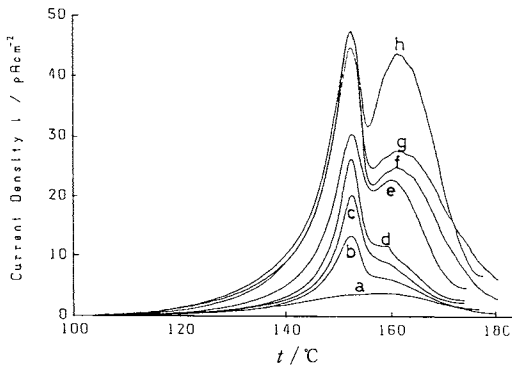


Fig. 7⁷³⁾ T_p Dependence of TSDC of an Aromatic PC, $F_p = 50$ KV/cm, $t_p = 30$ min, $T_p = 120^\circ\text{C}$ (a), 130°C (b), 135°C (c), 140°C (d), 145°C (e), 150°C (f), 160°C (g), 170°C (h), Heating Rate, 10 K/min

な制御が必要である。詳細は原報を見て頂きたい⁷²⁾。Fig. 7に,この装置で測定した芳香族PCのTSDCの分極温度(T_p)依存性を示す⁷³⁾。 T_p が 145°C を越すと,ガラス転移に対応するピークの他に高温側に T_H 転移の電流極大が顕著に増大する。なおこれらのデータはマイクロコンピュータ処理される⁷³⁾。

4.2.2 高分子のTSDC

Fig. 8にTSDCの測定手順を示す⁴⁹⁾。高分子試料のある高い温度 T_p に上げ,そこで分極電場 F_p を t_p だけかける。その後 F_p をかけたまま温度を T_0 まで下げると,分子運動は凍結され試料は分極して高分子エレクトレットになる。その後両極間に微小電流計をつないで等速昇温するとTSDCが観測される。配向双極子の脱分極による電荷(heterocharge)だけなら1のようなTSDCになるが,これに注入電荷のような真電荷(homocharge)によるTSDCが重なると2のように逆向きの電流が観測されることもある。

高分子のTSDCを報告する論文は急速に増えつつある。中でもポリフッ化ビニリデン(PVDF)を扱うものが多い。PVDFの圧電性は日本の研究者によって見いだされたが,その後この物質の β 型結晶が高分子として初めて自発分極を示す強誘電物質になることが発見されて以来,学問的興味と圧電素子としての実用化の期待が高まった。PVDF圧電素子は柔軟で大きな面積にでき,しかも無機の圧電物質より音響インピーダンスが1桁小さい

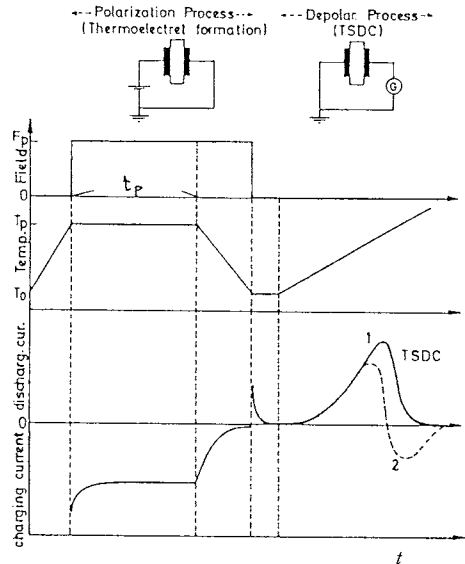


Fig. 8⁴⁹⁾ Thermoelectret formation and principle of the TSDC method: (1) heterocharge only present; (2) coexistence of hetero- and homocharge

ため、異なった応用分野が考えられる。Callensら⁷⁴⁾は室温で γ 線照射したPVDFのTSDCを測定し、いくつかの単一緩和成分への分解を試みている。Das-Guptaら⁷⁵⁾はコロナ荷電されたPVDFのTSDCを測定し、焦電係数の温度依存性を求めている。Kauraら⁷⁶⁾はTSDCの測定結果から、PVDFの焦電性を説明する新しいモデルを提出している。Bamjiら⁷⁷⁾は高温でコロナ分極したPVDFの圧電性を研究している。Iedaら⁷⁸⁾はX線照射したり延伸したPVDFのTSDCを測定している。Hashimotoら⁷⁹⁾はPEのTSDCを測定し、電流の逆転を観測している。彼らはこの結果からPEでは電荷注入に2つのモードがあり、2つのトラップ機構があると推定している。Kobayashiら⁸⁰⁾が観測した100%延伸PEのTSDCの、40℃付近の極大が未延伸のものより3倍位大きくなっているが、これは延伸によるラメラの破壊で界面領域が増え、トラップの数が増加したためである。Goyaudら⁸¹⁾もPEのmorphologyの違いをTSDCで研究している。Fig. 9に、90℃で5.75KV/cmの電場をかけて分極させたPMMAのTSDCの t_p 依存性を示す⁸²⁾。大ざっぱな言い方をすれば、90℃で 10^4 秒電場をかければ、この条件で緩和時間が 10^4 秒程度の分子運動まで分極できる。Kryszewskiら⁸³⁾はPMMAの4K/minのTSDC曲線を α 、 β' 、 β の3つの温度分散に分解し、 β 分散に対しては緩和時間の分布にFuoss-Kirkwoodの分布関数を用いて、 α 分散に対してはHavriliak-Negamiの分布関数を用いて計算機実験の結果と実測値とを比較し、分布関数のパラメーターや活性化エネルギーを求めている。

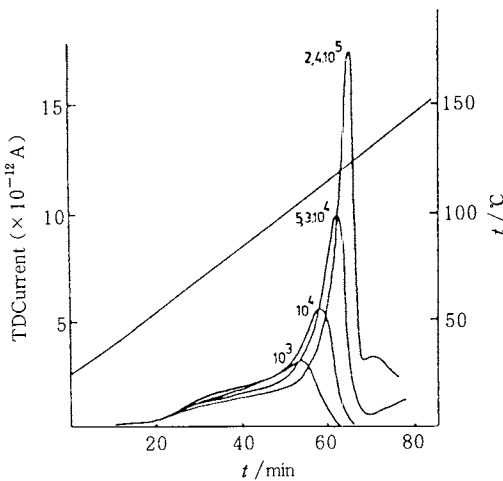


Fig. 9⁸²⁾ TSDC of samples polarized at 90°C. Times of polarization in seconds are marked on the curves. Right scale, time dependence of temperature during the depolarization. 1.55 K/min

る。Vanderschuerenら⁸⁴⁾はPMMAのエレクトレットの安定性をTSDCで測定しているが、室温で3年放置しても分極はほとんど減衰していない。Shrivastavaら⁸⁵⁾およびSinghら⁸⁶⁾はPSt薄膜のTSDCを報告している。Goyaudら⁸⁷⁾は重水素化PStのTSDCを測定し、 T_g より約50℃上に T_H 転移と見られる新しい電流極大を見出ししている。高分子のTSDC測定の論文は多く、枚挙に暇がないので、種類ごとにTSDCを測定している主な論文を挙げておく。例えばPET⁸⁸⁾、PC⁸⁹⁾、PVC⁹⁰⁾、PP⁹¹⁾、ポリビニルアルコール(PVA)⁹²⁾、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)⁹³⁾、ポリアセチレン⁹⁴⁾、ポリフェニルアセチレン⁹⁵⁾、ポリエチレンイソフタルアミド⁹⁶⁾、ポリ-N-ビニルカルバゾール⁹⁷⁾、ポリビニルピチラル⁹⁸⁾、ポリ-2-エチルナフタレン⁹⁹⁾、ポリ-1-ビニルナフタレン¹⁰⁰⁾、ポリ- β -ベンジル-L-アスパラテート¹⁰¹⁾、セロファン¹⁰²⁾、エポキシ樹脂¹⁰³⁾などが報告されている。またTSDCに対する水分の影響¹⁰⁴⁾、凍結された歪の影響¹⁰⁶⁾、架橋の効果¹⁰⁶⁾、なども報告されている。綿糸やビスコースレーヨン¹⁰⁷⁾、木材¹⁰⁸⁾、毛髪ケラチン¹⁰⁹⁾、のTSDCを測定した例もある。Marshallら¹¹⁰⁾はPStの重合における頭-尾結合と頭-頭結合の違いをTSDCを用いて測定している。Vanderschueren¹¹¹⁾は各種高分子の副分散の一般的性質をTSDCを用いて研究している。Kovarskiiら¹¹²⁾は高分子中に入った極性低分子の回転運動をTSDCで観測している。

高分子の機能を高めるために、いろいろな試みがなされているが、それらの中でTSDCを用いて研究されているものに、低分子物質のドーピング¹¹³⁾、低分子物質との錯体化¹¹⁴⁾、添加剤の混入¹¹⁵⁾、ランダム共重合体化¹¹⁶⁾、ブロック共重合体化¹¹⁷⁾、高分子のブレンド¹¹⁸⁾、ガラス繊維との複合化¹¹⁹⁾などがある。特にブロック共重合体やブレンドではマイクロ相分離を起こし界面が増加するので、Maxwell-Wagner型の温度分散が新しく出現するため、TSDC法は非常に有用である。

TSDC曲線の解析理論は単一緩和に対してはほぼ完成しているが、高分子のように緩和時間に分布を持つ物質には不満足である。そのために高分子に対しては2つの実験法が考えられている。一つはPeak Clearing法又はPartial Heating法と呼ばれるもので、TSDC測定をある温度で打ち切り急冷し、この打ち切り温度を少しずつ(例えば10℃)上げて測定を繰り返す方法である。各繰り返し測定の電流の立ち上がりに対しinitial rise法を適用して活性化エネルギーの分布などを求める⁷⁸⁾。もう一つの方法がThermal Sampling(TS)法である。Fig. 10にTS法の測定手順を示す¹²⁰⁾。試料温度を T_p にして電場を t_p だけかけ、この条件で分極できるものは

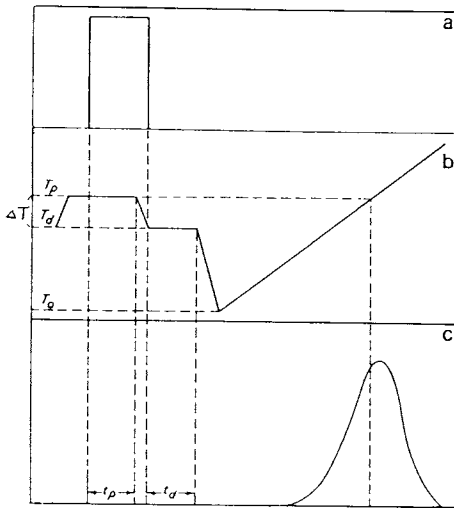


Fig. 10¹²⁰⁾ Scheme of electric field, temperature and current variations with time during t.s. experiment. (a) E ; (b) T ; (c) j

全て分極させる。次いで電場をかけたまま温度を T_d に下げ電場を切って t_p だけ放置する。この条件で緩和する運動は緩和させてしまう。温度を T_0 まで下げた後、微小電流計をつなぎ、等速昇温して TSDC を測定する。この操作を、 T_p を ΔT ずつ下げて繰り返すと TS 法による TSDC が得られる。 ΔT を小さく ($3 \sim 5^\circ\text{C}$) とれば、各測定で得られる TSDC はほぼ単一緩和と考えることができ、単一緩和に対する解析理論を適用することができる。Fig. 11¹²¹⁾ に PVDF の α 型結晶の TS の測定結果を示す。測定条件は、 $F_p = 10^7 \text{ V/m}$ 、 $\Delta T = 10 \text{ K}$ であり、図中破線のデータは右側の目盛の値である。それぞれが素過程であるとして、緩和時間に Arrhenius 型 $\tau(T) = \tau_{0A} \exp(\Delta H_A/kT)$ 又は Vogel 型 $\tau(T) = \tau_{0v} \{1/[\alpha_f(T - T_\infty)]\}$ の温度依存性を仮定し、実験定数を求めて

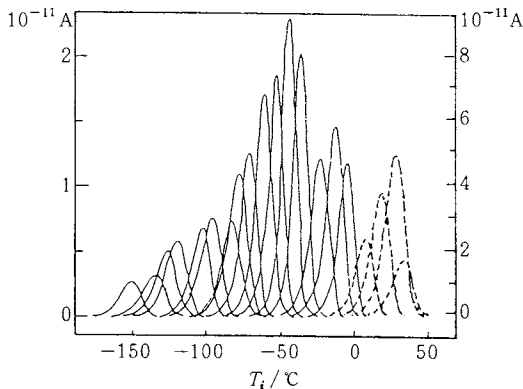


Fig. 11¹²¹⁾ Thermal Sampling of PVDF (α Form), $F_p = 100 \text{ KV/cm}$, $\Delta T = 10 \text{ K}$, 10 K/min

いる。他にも TS 法を報告した論文がいくつか出ている¹²²⁾。

紙数の関係で TSDC の結果の解析法についてはすべて省略したが、興味ある方は原報を見られたい¹²³⁾。なお TSDC を含む熱刺激過程の熱分析の解析について、総説が出ている¹²⁴⁾。

4.3 熱刺激ルミネッセンス (Thermally Stimulated Luminescence, TSL)

低温で高分子試料に光や電子線、放射線を照射し、それによって生成し、トラップされたイオンやラジカル、電子等が、昇温過程でトラップから跳び出し再結合、消滅する際の発光現象を温度の関数として測定する方法を熱刺激ルミネッセンス (TSL or TL) という。発光するのは再結合するラジカルや電荷であるが、それがトラップから跳び出すのは高分子の分子運動によるからこの方法もまた高分子中の分子運動検出の良い手段になる。Radhakrishna^{125, 126)} は低温で X 線照射した PSt と PMMA の TSL を報告している。Fig. 12 に PSt の TSL の一例を示す¹²⁶⁾。昇温速度は 25 K/min とかなり速い。160 K のピークは、X 線照射を空気中で行ったため分子鎖末端に生じたペルオキシラジカルの再結合による発光であり、鎖末端の運動はここで極大になる。220 K のピークはたぶん側鎖に生じたシクロヘキサジエニルラジカルの再結合によるものである。376 K のピークは主鎖に生じた、 $-\text{CH}_2\dot{\text{C}}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2-$ ラジカルの再結合によるもので、ガラス転移におけるセグメントの運動を検出している。Padhye ら¹²⁷⁾ は液体窒素温度で r 線を照射した PET の TSL を、Ieda ら¹²⁸⁾ は同じく液体窒素温度で 300 nm の紫外線を照射した PET の TSL を報告している。Meggit ら¹²⁹⁾ は PE にビフェニルを入れた試料と入れない試料に液体窒素温度で r 線を照射し TSL を測定している。ビフェニル分子は r 線照射で生じた電子と正孔の再結合時

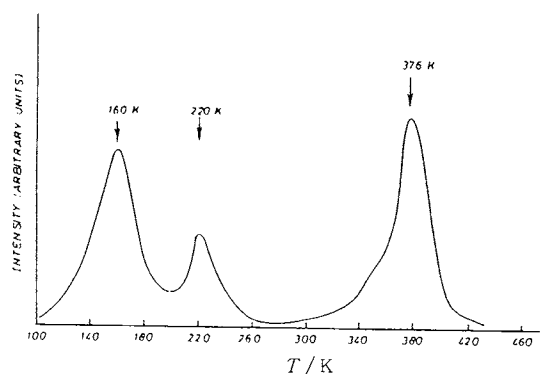


Fig. 12¹²⁵⁾ Thermoluminescence curve of x-ray irradiated polystyrene. 25 K/min

の発光中心として作用するが、ビフェニル分子へのエネルギー伝達機構について考察している。橋本ら¹³⁰⁾は5.000 kg/cm²の高圧で結晶化したPVDFのTSDCとTSLを測定している。10 K/min等速昇温TSLでは70℃と140℃にピークを生ずる。70℃のピークは常圧結晶化試料の結晶分散に対応するが、140℃のピークは高圧結晶化試料に特に顕著であり、高圧によって生ずる伸び切り鎖結晶のような高温まで安定な結晶内の分子運動に対応すると推定された。なお、TSL測定装置については文献を見られたい^{128, 131)}。

4.4 熱刺激クリープ (Thermally Stimulated Creep, TSCr) 及び熱収縮 (Thermal Shrinkage or Contraction)

Lacabanneら¹³²⁾は熱刺激クリープ(TSCr)と名づけた新しい型の、熱刺激過程の熱分析を開発した。測定方法は、TSDCと同じ試料温度制御(Fig. 8)で、電場の代わりに一定応力のある時間かけてクリープさせ、その後応力をかけたまま温度を下げて歪が凍結された試料を作り、応力を除き等速昇温して歪の回復及びその時間微分、すなわち回復速度を温度の関数として記録するものである。TSCrにはこの他に fractional loading 法といひ、thermal sampling 法に対応する方法(Fig. 10)で、遅延現象をそれぞれが単一遅延時間で近似可能ないくつかの素過程に分解する方法がある。Fig. 13に低密度PEの通常のTSCr測定(a)と、fractional loading法によるTSCrの結果(b)を示す。fractional loading法ではほぼ素過程に分解されており、これから遅延時間の温度依存性に Arrhenius 型又は Voegel 型を仮定して解析している。彼らはこの方法を用いて、多くの高分子系について測定を行い、報告している。例えば、繰り返し単位 $-(CH_2)_mC(CH_3)_2-$ ($m=1, 2, 3$)のポリオレフィンのTSCr測定¹³³⁾、PETのTSDCとTSCrの比較¹³⁴⁾、各種メタクリル共重合体のTSDCとTSCrの比較¹³⁵⁾などがある。

歪の凍結されている高分子の熱収縮は、熱、圧力をかけて成型したプラスチックの寸法安定性の問題、冷間加工高分子のスプリングバックの問題、高延伸熱処理繊維の熱安定性の問題などに関連して、高分子の実用化においては非常に大きな問題であり、昔から研究されてきた。しかし従来は等温過程の繰り返しで熱収縮が測定され、非常に時間がかかった。等速昇温下で熱分析的に熱収縮の測定が始められたのは比較的最近のことである。しかも試料は冷間で延伸するか圧延するか、あるいは高温で延伸し、延伸したまま冷却するので、歪が凍結されたある準安定状態にあるため明らかに熱刺激過程の熱分析の一種と考えることができる。Kambeら¹³⁶⁾は冷間延伸ポ

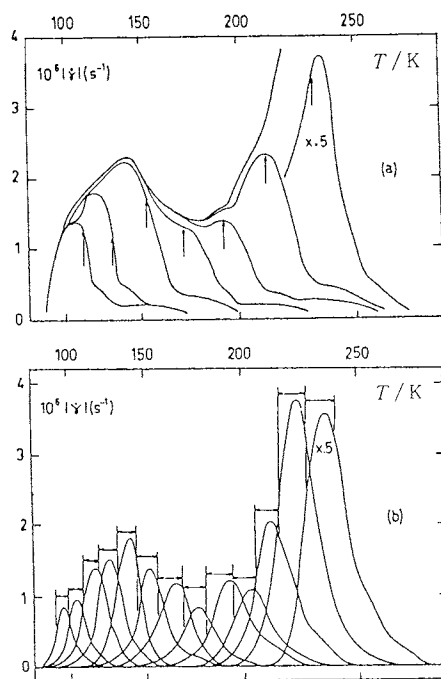


Fig. 13¹³²⁾ Thermally stimulated creep in low density polyethylene: time derivative of strain vs. temperature. Heating rate: $R=0.07^\circ\text{K sec}^{-1}$. (a) Stress σ is applied for $\Delta t_\sigma = 2$ min at the temperature T_σ indicated by an arrow on the figure and the whole TSCr curve is recorded. (b) The spectra of (a) have been resolved by using fractional loading programs represented schematically on Fig. 1. Each resolved spectrum plotted on here corresponds to $\Delta t_\sigma \sim 2$ min; (\leftrightarrow) represents temperature $T_{\sigma on}$ and $T_{\sigma off}$. 4.2 K/min

リピロメリットイミドの熱収縮を様々な速度の等速昇温下で測定し、その結果を two-state model を用いて解析している。高延伸試料の熱収縮は三段階で起り、歪回復速度のピークは、損失弾性率のピークに良く一致することを報告している。Ikedaら¹³⁷⁾は熱間延伸 PSt の熱収縮を 2.7 K/min の昇温過程で測定し、Primak の理論を修正適用して活性化エネルギー分布を求めている。Tobiasら¹³⁸⁾は熔融石英製の特殊なサンプルホルダーを du Pont の TMA 装置にとりつけ、熱間延伸 PVC の熱収縮を 4 K/min で測定している。Katoら¹³⁹⁾は冷間延伸あるいは熱間延伸 PC, PMMA の熱収縮の昇温速度依存性を報告している。Fig. 14 に 300% 熱間延伸急冷 PMMA の熱収縮を、4.27 K/min で測定した例を示す¹³⁹⁾。熱収縮曲線(b)を見ただけでははっきりしないが、

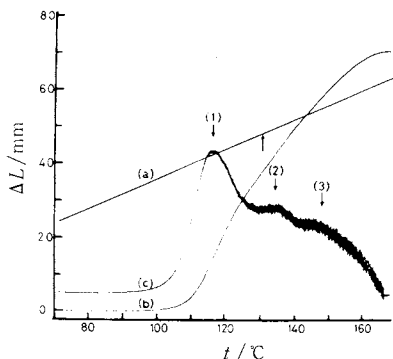


Fig. 14¹³⁹⁾ Thermal shrinkage of a PMMA film, 300% hot drawn at 130°C and air quenched. Actual heating rate was 4.27 K/min: (a) sample temperature, (b) thermal shrinkage, (c) shrinking rate, (1) 118°C (T_g), (2) 136°C, (3) 150°C.

熱収縮速度曲線(c)には、 T_g より上の温度に2つの分子運動が検出されており、Boyerらのいう T_H 転移に相当すると思われる。Ikedaら¹⁴⁰⁾は延伸したナイロン6の熱収縮を、25 K/minの昇温過程で測定している。Tanabeら¹⁴⁰⁾は延伸したPSt単繊維の熱収縮を2 K/minで測定し、Kambeらのtwo-state modelを発展させた理論で解析している。Zankerら¹⁴²⁾も熱間延伸PMMAの等速昇温熱収縮を測定しているが、分子量の大きい試料では収縮が2段になる多重緩和が観測されている。Selivanskyら¹⁴³⁾は延伸ポリエステル繊維の熱収縮を5 K/minで測定しているが、収縮を一定時間ごとに眼で見て計るという原始的方法である。Hinrichsenら¹⁴⁴⁾は熱間延伸PET及びナイロン6フィルムの熱収縮をdu PontのTMA装置を用いて5 K/minの昇温過程で測定している。PETでは延伸温度が熱収縮挙動に決定的な影響を及ぼすのに対し、ナイロン6ではむしろ延伸率の影響が大きい。Addymanら¹⁴⁵⁾も合成繊維の熱履歴あるいは力学的履歴を、TMAを用いた熱収縮や熱応力の測定で研究する方法を報告している。マイラーのように高分子の延伸、配向化による弾性率や強度の増大といった高機能化技術が発達してきた現在、熱分析的熱収縮測定の実用的意義は大きい。今後ますます使用される機会が多くなろう。解析理論の整備が急がれるが、TSCrとは違い大変形領域に入るので難しい。もっとも実用的にはTSCrより重要かもしれない。

5. おわりに

高分子の熱分析という標題をつけながら、高分子の熱

分析で最も多く用いられるDTA, DSC, TGを除いてしまった。一つには、DTA, DSC, TGともそれぞれ単独に総説が書かれるほどの内容があり、この程度の小論には入りきらぬからであり、一つにはこの分野をまとめるには他に適当な方が居ると思うからである。また高分子の熱分析といっても、かなり固体物性論的視点から見た偏ったものになってしまったことをお許し頂きたい。高分子固体物性の温度依存性を報告する論文は数多くあるが、熱分析的視点から報告しているものはほとんど無い。それらの中で等速昇温下で自動測定しているものを、引用論文として挙げてある。

熱刺激過程を用いた熱分析は、測定が簡便な上に高感度であり、高分子の分野でもこれからますます使われる機会が多くなろう。スペースの都合からTSDCの解析理論についてほとんど省略してしまったが、特に高分子に関してはそのデータ解析上基本的問題がまだ未解決で残されており、使用に当っては注意を要する。

文献蒐集に協力してもらった研究室の学生諸君、特に大西基君に感謝したい。

追記：本来最初に入れるべきであるが、高分子の熱分析に関する総説が出ている¹⁴⁶⁾。

文 献

- 1) 神戸博太郎, 熱測定 **5**, 167 (1978).
- 2) 神戸博太郎, “熱・温度測定と熱分析 1978”, p. 1, 科学技術社(1978).
- 3) 岸 証, 熱測定 **8**, 81 (1981).
- 4) 中村茂夫, 熱測定 **8**, 27 (1981).
- 5) T-P. Jauhiainen, *Makromol. Chem.* **183**, 935 (1982).
- 6) T. H. Ng and H. L. Williams, *ibid.* **182**, 3323 (1981).
- 7) A. Schwartz, *J. Therm. Anal.* **13**, 489 (1978).
- 8) L. Seagal, *Polym. Eng. Sci.* **19**, 365 (1979).
- 9) A. G. Gibson and I. M. Ward, *J. Mater. Sci.* **14**, 1838 (1979).
- 10) C. L. Choy, *et al.*, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **19**, 335 (1981), **20**, 633 (1982), **21**, 657 (1983).
- 11) H. Mitomo and I. Kuriyama, *Polymer* **23**, 1377 (1982).
- 12) J. Chauchard and G. Lachenal, *Thermochim. Acta* **62**, 53 (1983).
- 13) S. Keinath and R. F. Boyer, *J. Appl. Polym. Sci.* **26**, 2077 (1981).
- 14) G. Ragosta, *et al.*, *Polymer* **23**, 466 (1982).
- 15) S. A. Ezzell *et al.*, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **21**, 865 (1983).
- 16) P. Forgács and P. Hedvig, *J. Polym. Sci., Polym. Symp.* **58**, 77 (1977), P. Forgács, *J.*

- Polymer Sci., Polym. Lett. Ed.*, **16**, 1 (1978).
- 17) R. L. Blaine *et al.*, *J. Appl. Polym. Sci. Appl. Polym. Symp.* **34**, 157 (1978).
 - 18) R. P. Kusy and A. R. Greenberg, *J. Therm. Anal.* **18**, 117 (1980).
 - 19) S. Fakirov and D. Stahl, *Angew. Makromol. Chem.* **102**, 117 (1982).
 - 20) S. E. Keinath and R. F. Boyer, *J. Appl. Polym. Sci.* **28**, 2105 (1983).
 - 21) 横田力男他, 熱測定 **8**, 22 (1981).
 - 22) J. Heijboer, *Polym. Eng. Sci.* **19**, 664 (1979).
 - 23) H. Kambe, *Pure Appl. Chem.* **52**, 1915 (1980).
 - 24) E. Besso, *J. Appl. Polym. Sci.* **28**, 1545 (1983).
 - 25) A. S. Kenyon *et al.*, *J. Macromol. Sci., Phys.* **B13**, 553 (1977), S. L. Hager, *Thermochim. Acta.* **26**, 149 (1978), 岸 証, “熱・温度測定と熱分析 1981”, p. 99, 科学技術社(1981).
 - 26) E. Kiran *et al.*, *J. Macromol. Sci., Phys.* **B9**, 341 (1974), J. K. Gillham *et al.*, *J. Appl. Polym. Sci.* **21**, 401 (1977).
 - 27) S. J. Stadnicki *et al.*, *ibid.* **20**, 1245 (1976), J. K. Gillham and R. F. Boyer, *J. Macromol. Sci., Phys.* **B13**, 497 (1977).
 - 28) C. A. Grant *et al.*, *J. Appl. Polym. Sci.* **20**, 1277 (1976).
 - 29) J. K. Gillham, *Polym. Eng. Sci.* **19**, 749 (1979).
 - 30) Y. Ozari *et al.*, *J. Appl. Polym. Sci.* **23**, 1189 (1979).
 - 31) J. K. Gillham, *Polym. Eng. Sci.* **19**, 319 (1979).
 - 32) N. Furusho *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **48**, 1404 (1975).
 - 33) Y. K. Kamath *et al.*, *Text. Res. J.* **49**, 343 (1979).
 - 34) J. R. Fried, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.* **20**, 495 (1982).
 - 35) 横田力男, 神戸博太郎, 第 16 回熱測定討論会予稿集, p.137 (東京, 1980).
 - 36) J. M. G. Cowie, *Polym. Eng. Sci.* **19**, 709 (1979).
 - 37) S. Hedvat, *ibid.* **21**, 129 (1981).
 - 38) R. F. Boyer, *ibid.* **19**, 732 (1979).
 - 39) L. E. Nielsen, *ibid.* **17**, 713 (1977), R. M. Neumann *et al.*, *ibid.* **18**, 624 (1978), D. L. Plyzek, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **20**, 1533, 1551 (1982).
 - 40) H. Wohltjen and R. Dessy, *Anal. Chem.* **51**, 1470 (1979), J. A. Groetsch III and R. Dessy, *J. Appl. Polym. Sci.* **28**, 161 (1983).
 - 41) K. Rajeshwar *et al.*, *Thermochim. Acta* **26**, 1 (1978), *ibid.* **33**, 157 (1979).
 - 42) J. M. Pochan *et al.*, *Macromol.* **15**, 1368 (1982).
 - 43) W. Wrasidlo, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **9**, 1603 (1971), *J. Appl. Polym. Sci.* **16**, 2159 (1972), *J. Macromol. Sci., Phys.* **B6**, 559 (1972).
 - 44) A. R. Shultz *et al.*, *J. Appl. Polym. Sci.* **28**, 1685 (1983).
 - 45) 金子六郎, “熱・温度測定と熱分析 1973”, p. 10, 科学技術社(1973).
 - 46) 金子双男, 日野太郎, 高分子論文集 **36**, 659 (1979).
 - 47) P. Lukac and L. Lapcik, *Radiochem. Radioanal. Lett.* **29**, 227 (1977).
 - 48) J. P. Fillard and J. van Turnhout (eds.), “Thermally Stimulated Processes in Solids: New Prospects” Elsevier Sci. Publish. Co., New York (1977).
 - 49) P. Bräunlich (ed.), Topics in Appl. Phys. Vol. 37, “Thermally Stimulated Relaxations in Solids.” Springer-Verlag, New York (1979).
 - 50) T. Iqbal and C. A. Hogarth, *Thin Solid Films* **61**, 23 (1979).
 - 51) 真道公雄, 高分子論文集 **38**, 127 (1981).
 - 52) G. Lapke *et al.*, *J. Appl. Phys.* **53**, 5763 (1982).
 - 53) M. Ieda *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **18**, 917 (1979).
 - 54) M. Ieda *et al.*, *J. Appl. Phys.* **48**, 2408 (1977).
 - 55) M. Ieda *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **17**, 1507 (1978).
 - 56) M. Ieda *et al.*, *ibid.* **17**, 1215 (1978).
 - 57) T. Hino *et al.*, *ibid.* **12**, 651 (1973).
 - 58) M. Ieda *et al.*, *ibid.* **21**, 1195 (1982).
 - 59) G. Pfister and M. A. Abkowitz, *J. Appl. Phys.* **45**, 1001 (1974).
 - 60) 赤松正人他, 高分子論文集 **38**, 587 (1981).
 - 61) 高松俊昭, 高分子 **28**, 821 (1979), 日野太郎, 応用物理 **48**, 1186 (1979), 橋本寿正, 酒井哲也, 繊維と工業 **38**, 466 (1982).
 - 62) I. Diaconu and Sv. Dumitrescu, *Europ. Polym. J.* **14**, 971 (1978).
 - 63) P. Fischer and P. Röhl, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **14**, 531 (1976).
 - 64) T. Mizutani *et al.*, *J. Appl. Phys.* **48**, 2408 (1977).
 - 65) 佐渡 篤他, 木材学会誌, **24**, 224 (1978).
 - 66) Y. K. Kulshrestha and A. P. Srivastva, *Polym. J.* **11**, 515 (1979).
 - 67) S. Kobayashi and K. Yahagi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **18**, 261 (1979).
 - 68) M. Goel and P. K. C. Pollai, *J. Macromol. Sci., Phys.* **B16**, 397 (1979).
 - 69) G. Weber and B. Vogel, *Angew. Makromol. Chem.* **86**, 215 (1980).
 - 70) K. Ohara and G. Rehage, *Coll. Polym. Sci.*

- 259, 318 (1981).
- 71) B. C. Simionescu *et al.*, *Polym. Bull.* **8**, 15 (1982).
- 72) 加藤貞二, 熱測定 **9**, 96 (1982).
- 73) 加藤貞二, 第 19 回熱測定討論会要旨集, p. 8 (東京, 1983).
- 74) A. Callens *et al.*, *J. Mater. Sci.* **12**, 1361 (1977).
- 75) D. K. Das-Gupta and J. S. Juffly, *J. Appl. Phys.* **50**, 561 (1979).
- 76) T. Kaura and R. Nath, *J. Appl. Polym. Sci.* **25**, 703 (1980).
- 77) S. S. Bamji *et al.*, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **18**, 1945 (1980), *ibid.* **19**, 1365 (1981).
- 78) M. Ieda *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **19**, 861 (1980), M. Ieda *et al.*, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **14**, 1139 (1981), *ibid.* **15**, 289 (1982).
- 79) T. Hashimoto *et al.*, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **13**, 2401 (1975).
- 80) S. Kobayashi and K. Yahagi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **16**, 2053 (1977).
- 81) P. Goyaud and C. Lacabanne, *Thin Solid Films* **62**, 83 (1979).
- 82) H. Solunov and T. Vassilev, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **12**, 1273 (1974).
- 83) M. Kryszewski *et al.*, *Polymer* **17**, 212 (1976).
- 84) J. Vanderschueren and A. Linkens, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **16**, 223 (1978).
- 85) S. K. Shrivastava *et al.*, *Thin Solid Films* **67**, 201 (1980).
- 86) R. Singh and S.C. Datt, *ibid.* **70**, 235 (1980).
- 87) P. Goyaud and C. Lacabanne, *Solid State Commun.* **32**, 673 (1979).
- 88) K. Miyairi and I. Yanagisawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **17**, 593 (1978), M. Ieda *et al.*, *ibid.* **17**, 1735 (1978), E. Sacher, *J. Macromol. Sci., Phys.* **B19**, 131 (1981).
- 89) Y. Aoki and J. O. Brittain, *J. Appl. Polym. Sci.* **20**, 2879 (1976), J. Vanderschueren *et al.*, *J. Macromol. Sci., Phys.* **B15**, 449 (1978).
- 90) I. M. Talwar and D. L. Sharma, *J. Electrochem. Soc.* **125**, 434 (1978).
- 91) P. K. Pillai *et al.*, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **67**, 649 (1981).
- 92) R. Sharma *et al.*, *Polymer* **21**, 925 (1980), S. Radhakrishnan and P. C. Mehendru, *ibid.* **23**, 1697 (1982).
- 93) S. Ikeda and K. Matsuda, *Jpn. J. Appl. Phys.* **21**, 359 (1982).
- 94) K. Yoshino *et al.*, *ibid.* **20**, 867 (1981).
- 95) I. Diaconu and S. Dumitrescu, *J. Macromol. Sci., Phys.* **B21**, 555 (1982).
- 96) C. Lacabanne *et al.*, *J. Polym. Sci., Phys.* **13**, 445 (1975).
- 97) J. Plans *et al.*, *Coll. Polym. Sci.* **260**, 258 (1982).
- 98) C. Juhasz *et al.*, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **14**, 1661 (1981).
- 99) I. Diaconu and S. Dumitrescu, *Polym. Bull.* **9**, 17 (1983).
- 100) I. Diaconu *et al.*, *Eur. Polym. J.* **16**, 515 (1980).
- 101) 京谷裕子他, 高分子論文集 **38**, 559 (1981).
- 102) P. K. C. Pillai and M. Mollah, *J. Macromol. Sci., Phys.* **B17**, 69 (1980).
- 103) T. D. Chang *et al.*, *Polym. Eng. Sci.* **22**, 1205, 1213, 1221 (1982), W. F. A. Su *et al.*, *J. Appl. Polym. Sci.* **25**, 1355 (1980).
- 104) J. Vanderschueren and A. Linkens, *Macromolecules* **11**, 1228 (1978), S. Ikeda and K. Matsuda, *Jpn. J. Appl. Phys.* **19**, 855 (1980).
- 105) J. Hong and J. O. Brittain, *J. Appl. Polym. Sci.* **26**, 2459, 2471 (1981).
- 106) P. K. C. Pillai *et al.*, *Polymer* **17**, 921 (1976).
- 107) P. K. C. Pillai and M. Mollah, *Text. Res. J.* **51**, 647 (1979).
- 108) 伏谷賢美, 木材学会誌 **24**, 7 (1978).
- 109) J. L. Leveque *et al.*, *Biopolymers* **20**, 2649 (1981).
- 110) E. Marshal *et al.*, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **16**, 949 (1978).
- 111) J. Vanderschueren, *ibid.* **15**, 873 (1977).
- 112) A. L. Kovarskii and V. N. Saprygin, *Polymer* **23**, 974 (1982).
- 113) A. P. Srivastava *et al.*, *Phys. Lett.* **69A**, 465 (1979), *Thin Solid Films* **70**, 191 (1980), *ibid.* **88**, 121 (1982).
- 114) P. K. C. Pillai and Rashmi, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **17**, 1731 (1979), *Polymer* **20**, 1245 (1979).
- 115) P. D. Dinev, *Europ. Polym. J.* **18**, 159 (1982), *ibid.* **19**, 5 (1983).
- 116) P. K. Pillai *et al.*, *ibid.* **15**, 1149 (1979), H. Bechtoldt *et al.*, *Coll. Polym. Sci.* **258**, 909 (1980).
- 117) J. Vanderschueren *et al.*, *J. Appl. Polym. Sci.* **22**, 3081 (1978), *Macromolecules* **13**, 973 (1980), 原 薫他, 高分子論文集 **39**, 467 (1982), **40**, 317 (1983).
- 118) J. Vanderschueren *et al.*, *Polymer* **23**, 395 (1982).
- 119) M. Goel *et al.*, *Polym. Bull.* **7**, 103 (1982).
- 120) M. Zielinski *et al.*, *Polymer* **19**, 883 (1978).
- 121) C. Lacabanne *et al.*, *Ferroelectrics* **30**, 307 (1980).
- 122) N. G. McCrum, *Polymer* **23**, 1261 (1982).
- 123) B. Ai *et al.*, *Phys. Rev. B* **18**, 880 (1978), S. Ikeda and K. Matsuda, *J. Appl. Phys.* **50**, 6475 (1979), J. Vanderschueren, *ibid.* **51**,

- 4967 (1980).
- 124) R. Chen, *J. Mater. Sci.* **11**, 1521 (1976).
- 125) S. Radhakrishna *et al.*, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **15**, 1261 (1977).
- 126) S. Radhakrishna *et al.*, *ibid.* **15**, 987 (1977).
- 127) M. R. Padhye and P. S. Tamhane, *Angew. Makromol. Chem.* **67**, 79 (1978).
- 128) Y. Takai *et al.*, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **16**, 1861 (1978).
- 129) G. C. Meggitt and A. Charlesby, *Radiat. Phys. Chem.* **13**, 45 (1979).
- 130) 橋本寿正他, 高分子論文集 **36**, 679 (1979).
- 131) 橋本寿正, 酒井哲也, 熱測定 **6**, 6 (1979).
- 132) C. Lacabanne *et al.*, *J. Macromol. Sci., Phys.* **B13**, 537 (1977).
- 133) C. Lacabanne *et al.*, *ibid.* **B15**, 503, 519 (1978).
- 134) C. Lacabanne *et al.*, *ibid.* **B15**, 549 (1978), *J. Appl. Phys.* **50**, 2723 (1979).
- 135) C. Lacabanne *et al.*, *J. Macromol. Sci., Phys.* **B18**, 195 (1980).
- 136) H. Kambe and T. Kato, *Appl. Polym. Symp.* **20**, 365 (1973), *J. Macromol. Sci., Chem.* **A8**, 157 (1974).
- 137) S. Ikeda and K. Matsuda, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **13**, 1913 (1975).
- 138) J. W. Tobias and L. J. Taylor, *J. Appl. Polym. Sci.* **19**, 1317 (1975).
- 139) T. Kato and H. Kambe, *ibid.* **22**, 1767 (1978), T. Kato and N. Yanagihara, *ibid.* **26**, 2139 (1981).
- 140) S. Ikeda and K. Matsuda, *Makromol. Chem.* **180**, 1539 (1979).
- 141) Y. Tanabe and H. Kanetsuna, *Polymer* **20**, 1121 (1979).
- 142) H. Zanker and R. Bonart, *Coll. Polym. Sci.* **259**, 87 (1981).
- 143) D. Selivansky and M. Levin, *J. Appl. Polym. Sci.* **27**, 2337 (1982).
- 144) G. Hinrichsen *et al.*, *Thermochim. Acta* **61**, 161 (1983).
- 145) L. Addyman and G.D. Ogilvie, *Brit. Polymer J.* **11**, 151 (1979).
- 146) R. H. Still, *ibid.* **11**, 101 (1979).

〈新刊紹介〉

T. J. Quinn, "Temperature", Academic Press, London (1983).

Monographs in physical measurement シリーズ中の一冊, 416頁, 1.6万円。著者は国際度量衡局(フランス, セブレ)所属。温度の熱力学的意味から始って, 温

度目盛, 測定法, 定点と比較槽, 各論として抵抗温度計(主としてセンサー), 熱電対, 放射温度計, 水銀温度計を扱う。最近の進歩もとり入れた, 0.5~3000 Kの範囲の, 基礎から実際にわたる温度測定のみとまった教科書といえそうである。(阪大理 崎山 稔)