

熱分析の速度論への 応用の先駆的研究

鯨井先生と赤平先生の業績

ダイセル化学工業(株) 小沢丈夫

半導体メモリに代表されるように、わが国の技術のいくつかがキャッチアップの時代を終り、世界のトップに立った。経済的にも大国となり、成功を収めた。このことから、わが国の技術史、産業史への関心が高まっている。通産省の中に産業技術史に関する審議会がつけられ、電気学会でも技術史の委員会が組織された。筆者も絶縁材料の技術史の調査委員会¹⁾の委員を委嘱され、耐熱性を担当したが、熱天秤を用いる先駆的な研究があることを指摘した。調査の結果は国際会議でも発表した²⁾、ここでは熱分析の立場から調査結果を紹介したい。

この研究成果は、1925年鯨井恒太郎先生と赤平武雄先生によって発表された³⁾。電気絶縁材料の耐熱性評価を熱天秤を用いて研究したものであり、2つの点で先駆的で有意義な研究であった。第一にその後確立された耐熱寿命を評価する試験法の基本的な考え方と同じであり、第二に現在使われている熱分析結果の速度論的解析法の基本的な考え方に到達していた。しかし、残念ながらこれらの成果は継承、発展されることがなく埋もれてしまい、20年~40年後に再び独立に見出された。恐らく、このような成果を活用する必要が現在ほど高くなかったためであろう。

具体的に説明しよう。当時もっぱら使われていた絶縁材料である絹、木綿、紙などの等温での質量減少が測定された。測定には化学天秤を改造した熱天秤とバネ計による熱天秤とが使われた。前者は安定性がよく、長時間の測定に、後者は高温での短時間用に使われた。1,000時間を超える測定が行われている (Fig.1 参照)。このため、天秤と温度制御の安定性に工夫がこらされている。

6種の試料につき、一定の質量減少率に達する時間、 t がいずれも次の関係に従うことが見出された。すなわち、

$$\log t = Q/T - f(m) \quad (1)$$

ここで、 m, T, Q は、それぞれ、質量、絶対温度、試料に固有の定数である。 m 一定の点で時間の対数を絶対温度の逆数に対してプロットすれば、直線が得られる。しかも、 Q は m の値によらず一定であり、 m を変えてプロットすれば互いに平行な直線となる。

絶縁材料の耐熱寿命においては、電気的あるいは機械的特性が重要である。熱劣化した試料の引張り強さや曲げ強さと質量減少率との関係を測定すると、劣化温度によらず一義的關係となった。すなわち、特性 P は

$$P = g(m) \quad (2)$$

となり、(1)(2)式より次式を得た。

$$\log t = Q/T - h(P) \quad (3)$$

ここから、次のような耐熱寿命の推定法が提案された。絶縁材料として機能しなくなる特性 P の限界値を定める。これに対応する m を(2)式により求め、 m の一定値に対応する t と T との関係を表す(1)式を使って、比較的高温での測定から実用温度域での t すなわち寿命を求める。あるいは一定の寿命を保証する最高使用温度 T を定める。23年後に同じ考え方に基づき同じような方法が提案された⁴⁾。違いは(3)式を直接利用する点である。これが現在のASTMやIECの試験規格の基礎となった。

さらに、赤平先生は温度が変化する条件での熱劣化の測定を行った⁵⁾。たとえば、 T_1 で t_1 時間劣化し、その後 T_2 で t_2 劣化しても、逆に T_2 で t_2 劣化した後 T_1 で t_1 劣化しても同じであることを示した。ここから等価温度の概念を提案している。温度が変化する条件での劣化と同じ速さで定温劣化する温度を意味している。等価温度 T_e は

$$T_e = Q / \{ \log [\int \exp(-Q/T) dt] \} \quad (4)$$

で与えられる。定速昇降温や指数関数的温度変化のためには、指数積分関数の数値表が必要となるが、それも発表されている⁶⁾。

温度が変化する場合での反応を、特性の変化率一定の点で比較するという考え方は、熱分析の速度論的解析法の中で信頼性が高いisoconversion法の基本となるものである⁷⁾。さらに、その点では上式の積分が一定となるが、このことは明示的には述べられていない。

当時、熱天秤は日本でしか使われていない。熱天秤は1915年東北帝国大学の本多光太郎先生により発明され、欧米で使われたのは、1925年以降である。このことから、わが国の当時の熱分析の水準の高さが理解できよう。

この研究は理化学研究所で行われた。両先生は、東京帝国大学の電気工学科のご出身であり、鯨井先生は、同

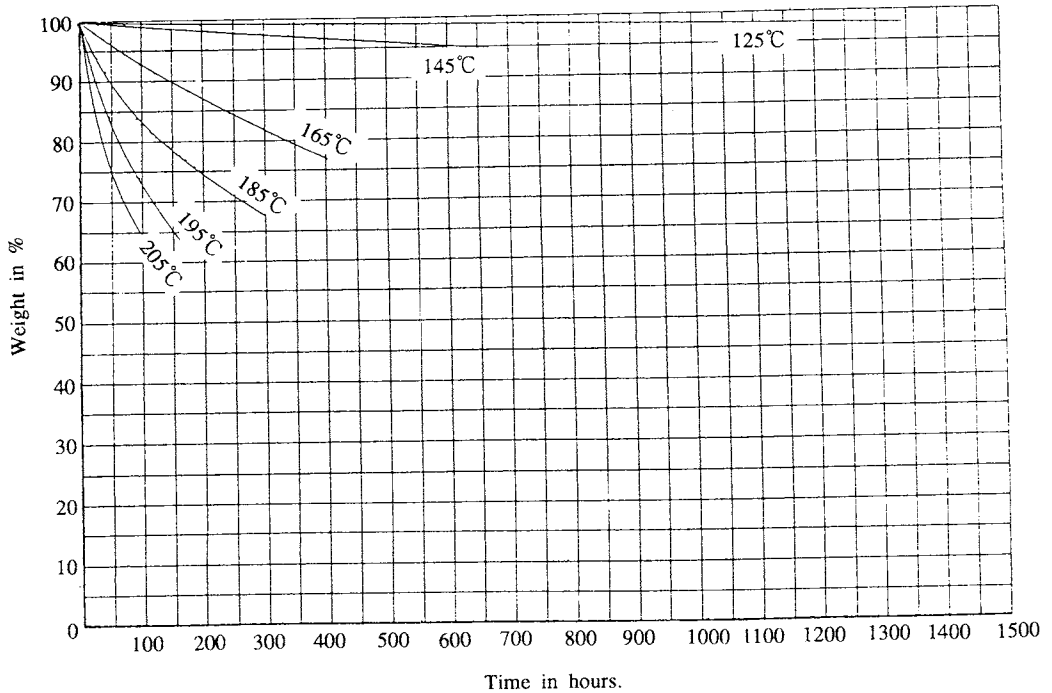


Fig.1 Mass loss curves of silk at 125, 145, 165, 185, 195 and 205°C.

This figure is reproduced from the original figure in the reference(3).

大学の教授を兼務され、無線通信や光通信を専門とされていたが、化学への関心も深く、このような研究が行われた。また、耐熱電線の開発の過程でアルマイトを発明された⁸⁾。赤平先生は、炭素皮膜抵抗器、リケノームを開発され、これを工業化して理研電気株式会社を創立されており、戦後は科研化学株式会社の取締役としてストレプトマイシンの精製法の開発を指導されるなど、研究から工業化まで幅広く活躍された。

文 献

- 1) 電気学会絶縁材料技術開発の歴史的展開調査専門委員会編、電気学会技術報告(発行予定)。
- 2) T. Ozawa and T. Sunose, Internatl. Workshop Elect. Insulation (Nagoya, 1993).
- 3) T. Kujirai and T. Akahira, *Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Res.* **2** (21), 223 (1925).
- 4) T. W. Dakin, *Am. Inst. Elect. Eng. Trans.* **67**, Part III (1948) 113; 小沢丈夫, 熱測定の進歩, 2 (1984) 93.
- 5) T. Akahira, *Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Res.* **9** (163), 165, (1928).
- 6) idem, *ibid*, Table no.3 (1929) 181.
- 7) T. Ozawa, *Thermochim. Acta* **203**, 159, (1993).
- 8) 故鯨井恒太郎教授記念事業委員会編「鯨井教授の研究と発明」(オーム社, 1936).