

まとめにかえて

八田一郎

Personal Views

Ichiro Hatta

ダイナミックDSCは、本来通常のDSCの機能をもつ装置であるので、熱分析装置としての面ではすでに確立している。これに加えて、カロリメーターとしての機能と動的物性測定装置としての機能をもっている。したがって、ダイナミックDSCは、熱分析とカロリメトリの両分野にまたがる熱測定装置として位置付けられる。

ダイナミックDSCをカロリメーターとして用いるとき、熱容量の絶対値が比較的容易に測定できるが、その測定精度はどこまで上がるか、どこまで高温での測定が可能か、またそのときの測定精度は、低温側にはどこまでいくか、またそのときの精度は、測定交流周波数はどこからどこまでか、交流温度振幅はどこまで小さくできるか、試料量はどこまで少なくできるか。まず、熱容量測定を行うとき、確実に言えることを明確におこなねばならない。

ダイナミックDSCの別の面からの強調すべき特徴は、従来のDSCの簡便さをもっていることだろう。したがって、汎用の熱測定装置としての資格を備えているといえる。熱容量測定装置としては、上に述べた点を検討することによって、さらに完成された装置となることが期待される。しかし、このような観点からの研究は、地味でありまた自明なことと考えられているためか、現在のところあまり行われていない。このことをまず確立しておかないと、先に進んでからまたこの問題に戻ってくるというようなことが起こりかねない。このような熱容量測定は、熱測定のみならず、熱物性からも有用であると思う。

一方、ダイナミックDSCのもつ簡便さと本来的にDSCそのものもっている潜在能力を期待してか、複雑な現象の解析への応用が各方面から検討されている。しかし、それはDSCからとacカロリメトリ(ACC)からの2つアプ

ローチが必要であり、両者の同等な理解の上に立ってその可能性が検討されているとは言い難い。

ダイナミックDSCをACCの側からみると、長さが重要な量となる。物質を交流加熱し、交流温度が生じたとき、減衰する交流温度波となって物質中を伝わる。x方向へ伝わる交流温度波は

$$\tilde{T} = T_0 \exp[i\omega t - (1+i)kx] \quad \dots\dots\dots (1)$$

と表される。ここで、 k は減衰定数あるいは波数であり、交流角周波数 ω と物質の熱拡散率 D により

$$k = \sqrt{\frac{\omega}{2D}} \quad \dots\dots\dots (2)$$

と表される。 $1/k$ は熱拡散長と呼ばれ、問題にしている部分の長さが、これより十分長いかどうかによって装置の動作原理を検討しなければならない。例えば、ダイナミックDSCでは測定周波数の上限があるが、これは(2)式からわかるように、周波数が高くなると熱拡散長が短くなり、その結果、試料内に温度勾配が生ずることになる。熱容量測定において、いかなる装置を用いたとしても、測定中に試料内に温度勾配があると、それは測定誤差をもたらす原因となる。このような事情は、他のカロリメーター、例えば、断熱型カロリメーター、であっても同じことである。また、試料の表面から加熱し、試料表面あるいは試料内の温度を測ったところで、この問題は解決できない。ちなみに、ダイナミックDSCでは測定周波数の下限はない。

ダイナミックDSCの動作原理を解析する際に、上の(1)式に示したような装置内の温度分布を考えに入れておこなねばならないが、ワークショップではNakamuraがこの立場

より理論的検討を行った。試料内で吸発熱が起こらない場合には、いままでの便宜的な取扱いで得られている結果と同等な結果になることが示された。Nakamuraはさらに試料内で吸発熱が起こる場合も扱っているが、この点について、Ichikawaのインジウムの1次相転移の測定に基づくコメントは、ダイナミックDSCが万能ではないことを示した点で重要である。

光照射方式のダイナミックDSCの可能性をSaruyamaは検討した。これは新しいタイプのダイナミックDSCとして多くの人が関心を示した。この動作原理については、acカロリメトリ単独としては十分に検討されているが、それを示差法にしたときの理論的検討はこれからの問題である。ここでも、Nakamuraが行ったような解析が必要であろう。技術的にも試料セルと参照セルに同じ強度の光を照射し、それによる熱エネルギーが両者で同じように吸収されるように設計されねばならない。また、新しいタイプのダイナミックDSCを探索する際には、Ozawaが提案したようなシミュレーションによる方法は有用であろう。このような方法はダイナミックDSCの完成をめざす上で、また、欠点を克服する上で役立つはずである。

ダイナミックDSCの可能性の一つとして、熱容量の周波数依存性の測定がある。しかし、現在のところ上で説明したように、測定周波数の上限が試料の厚さでしばられている。Atakeより従来から行われているいわゆる熱容量スペクトロスコーピーによれば周波数が上げられると指摘された。しかし、厳密に言うと、そこで求められるのは熱浸透率（熱容量と熱伝導率の積）である。ダイナミックDSCの測定周波数範囲はいまのところ狭いが、熱容量そのものの周波数依存性の測定が直接できるという点で価値がある。それを使って、Readingはガラス転移においてDSCとACCの両面からその緩和現象が解析できることを示した。

動的機構がある場合へのダイナミックDSCの応用は興味

ある課題である。その典型的な例として、1次相転移が取り上げられた。Hattaは NaNO_2 の1次相転移でのダイナミックDSC測定から、転移エンタルピーと潜熱を分ける方法を提案した。実際の1次相転移では相転移領域がある温度にわたって起こるといえることがあるが、高分子の融解もその例である。このような場合、1次相転移領域で非線形現象が起こることが話題になった。一方、この領域では位相も見掛け上変化することになるが、それは従来のacカロリメトリで指摘されていることと一致する。Readingは1次相転移領域では、少なくとも6周期程度入るような実験をしなければならずと指摘していたが、これは実際上の観点から興味深い。このような条件下では、交流温度波形が見掛け上正弦波的になる。他の動的機構をもつ場合についても話題になった。例えば、Readingは化学反応のある系、また、TodokiとThomasは高分子を取り上げて、測定結果の解釈を試みた。この辺になるとまだまだ未解決の問題が多く残っているが、新分野を切り開くような先進的な試みが強く望まれるところである。

従来型のDSCにダイナミックDSCの機能を付与することは技術的には簡単なことである。したがって、将来のDSCの標準型はダイナミックDSCに置き変わるようになるのではなかろうか。そこで、これによりどこまでが確実に言えることが明かになり、その可能性をさらに追及し、また、どのようなときにその適用範囲が従来型DSCに留まるのかを明確にしておかねばならない。今回のワークショップは、その点で時機を得たものであったものであろう。最後に、ワークショップに参加し、熱心に議論して下さったみなさん、話題を提供して下さった方々、海外より来て下さったReadingとThomasの両氏には重ねて、謝意を表します。また、会場の準備等でお世話になった東工大のみなさんに御礼申し上げます。