

解説

熱分析における温度制御方式

小澤丈夫

(受取日：2001年4月4日，受理日：2001年5月1日)

Temperature Control Modes in Thermal Analysis

Takeo Ozawa

(Received April 4, 2001; Accepted May 1, 2001)

Nowadays various temperature control modes are used in thermal analysis; *i.e.*, isothermal run, constant rate heating and cooling, sample-controlled thermal analysis, temperature jump, rate jump, temperature modulation, repeated temperature scanning, simulation for process development and temperature control for sample thermal history. Their advantages and drawbacks are reviewed with some illustrative examples, especially for application to kinetic analysis. The combined use of these modes is recommended to elucidate whole thermal behavior. Effect of heat transfer on the observed results is discussed for temperature modulation, repeated temperature scanning and jumps, and possibility of the imaginary part of the overall reaction rate constant in complex reactions is postulated, which is thought to appear in these modes together with the heat transfer effect.

1. はじめに - 二つの大きな潮流

熱分析 (thermal analysis) は、国際熱測定連合 (International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry, ICTAC) の公式の定義によれば、「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 (および/あるいはその反応生成物) のある物理的性質を温度の関数として測定する一連の技法の総称」と定義されている。しかし、この定義の変更を迫る動き、つまり、熱分析の考え方の基本的変更を迫る動きが現れ、定義の再検討が行われている。それは「調節されたプログラムに従って」と「ある物理的性質」の2点である。このような動きは、定義ばかりでなく、熱分析に新しい可能性をもたらすと思われる。ここでは前者を中心に紹介することとする。

第一の潮流は、「調節されたプログラム」、つまり、「予め定められたプログラム」ではなく、「物質の変化に応じてこ

れを制御するように温度を変化させながら”測定を行う技法の出現である。これは当初“速度制御熱分析”(CRTA; Controlled Rate Thermal Analysis)と呼ばれていたが、“試料制御熱分析”(Sample Controlled Thermal Analysis; SCTA)という命名が提案されている。これまでの熱分析は、“予め定められたプログラム”によって試料内の変化に関係なく温度を変え、大半の場合には、いわば、温度を“無理矢理に”一定速度で上げていた。SCTAでは“試料の変化に応じて”温度を制御している。ある意味で“会話型”の制御ということもできよう。「調節されたプログラム」もさまざまな形のものが試みられている。¹⁾

これまでの熱分析の種類を挙げると、測定されている「物理的性質」が巨視的な量、つまり、DSCにおけるエンタルピー、TGにおける質量、あるいは、熱膨張測定における寸法のような巨視的な量を測定する場合が多い。このような「物理的性質」の代わりに、X線回折やFTIRのような“構

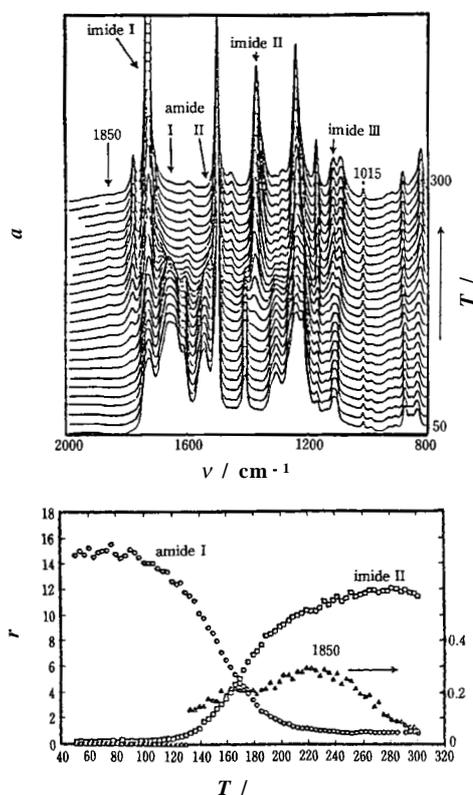


Fig.1 Thermophotometry results of polyimide film.⁵⁾
 a) Spectrum change by heating. b) Functional group changes by heating.⁵⁾ The symbols, a , ν , T and r , are respectively the absorbance, the wave number, the temperature and the ratio of peak height.

造”を温度変化の下で観測する技法が普及しつつある。²⁾ 生成物の分析も、質量分析計やFTIRによりリアルタイムで行われている。³⁾ これらは、微視的熱分析⁴⁾と呼ぶことができよう。また、旧来の技法と新しい微視的熱分析との同時測定装置も様々なものが試みられ³⁾ 市販されるようになった。このような測定量の多様化の意義は極めて大きい。

微視的熱分析の一例をFig.1に示す。⁵⁾ ここでは、FTIRを使うことにより、ポリイミドフィルムの化学構造の変化を、温度を変えながら、測定している。この事例から自明のように、従来の熱分析が試料内で「何か変化が起きている」を示すのに対して、新しい微視的熱分析は、試料内で「どのような変化が起きているか」を教えてくれる。^{1,2)} 別の言葉で言えば、従来型の熱分析では、試料内で何が起きているかの答えは与えられない。試料について十分な予備的知識がある者が結果を解釈することはできる。これに対して、新しい微視的熱分析は、「何が起きている

か」を直接知らせてくれる機能を持っている。この意義は大きい。

微視的熱分析の他の例を示そう。DSCとFTIRの同時測定をポリフッ化ビニリデンに適用して、等温結晶化におけるコンフォメーション変化がDSCによる発熱挙動と同時に測定されている。⁶⁾ また、DSCとX線回折との同時測定装置では、リン脂質と水の分散系におけるゲル-液晶相転移を測定して、X線回折の結果とDSC測定とが対比されている。⁷⁾ さらに、TGと質量分析計によるEGAとの同時測定から、進行している反応の内側が観測されている。⁸⁾ これらの観測では、DSCやTG、DTAだけでは得られない変化の中に立ち上った知見が得られ、試料内で何が起きているかを如実に示す結果となっている。

これまでの例から明らかなように、新しい微視的熱分析は結果が3次元に表示される。すなわち、温度に対して、波数と吸光度 (FTIR)、質量数とイオン電流 (質量分析)、あるいは、 2θ と回折強度 (X線回折)である。従来型の巨視的熱分析が温度と物理量の2次元表示であったことと対照的であり、3次元熱分析とも称することもできよう。²⁾ 得られる情報量がそれだけ豊かになっている。

2. 新しい温度制御方式

温度制御の方式も、前述のように様々な方式が考案されてきた。これらを列挙すると次のようになる。¹⁾

- 等温測定
- 定速加熱 (あるいは冷却)
- 試料制御熱分析⁹⁾
- 温度ジャンプ¹⁰⁾ あるいは、速度ジャンプ¹¹⁾
- 温度変調熱分析¹²⁻¹⁴⁾
- 反復温度走査法¹⁵⁾
- 試料に所定の熱履歴を与えるための熱処理¹⁶⁻¹⁹⁾
- 生産工程のシミュレーション²⁰⁾

以下にこれらを主として速度論解析の観点から順次説明するが、は試料の前処理として行われるものであり、徐冷の転移挙動への影響¹⁶⁾ 階段状降温の高分子結晶モルフォロジーへの効果とその融解挙動の観測^{17,18)}などがその例である。熱分解においても、わずかな吸湿の影響を避けるために熱天秤内で加熱乾燥し、そのまま昇温して分解挙動を観測することが行われる。¹⁹⁾ つまり、試料前処理のための熱処理装置として熱分析装置が使われている。また、InPについて、その電子装置製造工程での加熱に伴う化学変化を予測するために、質量分析によるEGAが行われたが²¹⁾ さらに、熱分析装置を一種のシミュレーションの装置として生産工程における温度制御の効果を試験することも試みられている。²⁰⁾ についてはこれ以降触れないこととする。関心がある読者は、引用文献を参照されたい。

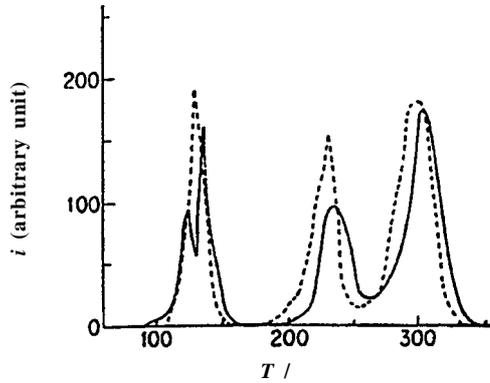


Fig. 2 EGA curves of thermal decomposition of two samples of poly(methyl methacrylate) under high vacuum.²⁶⁾ The symbol, i , is the ion current.

2.1 等温測定

一定温度で質量などの変化を測定する等温測定は、もっとも古くから行われている。この一種と見なせる階段状昇降温も、有用な方式である。例えば、高温酸化物超伝導体の $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ の不定比性（温度変化に伴う平衡状態での質量の変化、酸素の吸収放出による）の測定に適用された。²²⁾ 一定温度に保って質量が平衡に達したことが確認でき、かつ、昇温時と降温時との質量に差がないことを確認することができれば、平衡状態であることが確認できる。階段状に温度を上げて高純度物質の DSC を行い、階段状温度上昇に要する熱量を測定することにより、平衡状態での融解分率を求めて純度決定を行うことが提案されているが²³⁾ これもその一例と言えよう。速度論的測定にも同じ方式が用いられている。電気絶縁材料の機器運転温度における劣化速度の温度依存性を求めるために、階段状昇降温における微量の二酸化炭素発生量が測定されている。^{24,25)} 試料の変化が無視できれば、二酸化炭素発生量が反応速度定数に比例すると見なして、活性化エネルギー（寿命の温度依存性）を求めることができる。

2.2 定速加熱（冷却）

最も良く用いられている方式である。このため、熱分析を定速加熱における物理的性質の変化の観測と理解している例が見受けられるが、上述の通り誤りである。この方式の利点を良く示している結果を Fig. 2 に示した。これは、ポリメタクリル酸メチルの高真空中での熱分解を質量分析計による EGA で測定した結果である。²⁶⁾ 発生する生成物はすべて単量体であり、4 段階の分解はすべて解重合である。違いは反応開始点に有る。試料合成時の雰囲気や重合度の逆数（高分子分子鎖末端の数）と各段階での単量体発生量との関係の考察から、第 1 段は酸素などが共重合している弱い結合の解裂から、第 2 段と第 3 段とは分子鎖末端から、第 4 段は

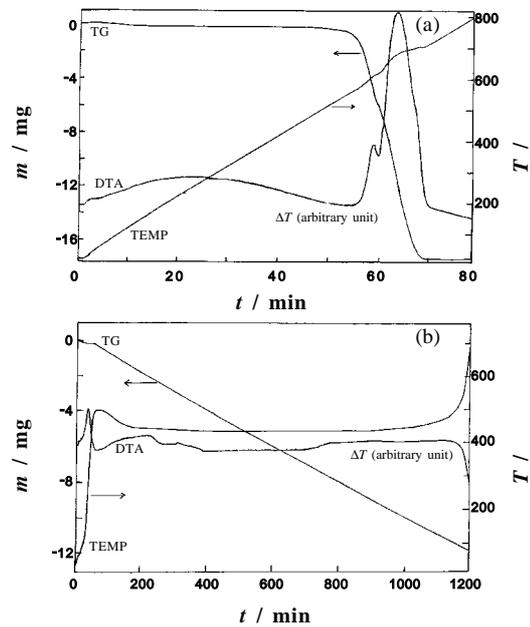


Fig. 3 TG-DTA curves of thermal decomposition of polyimide film in air flow.²⁷⁾ The symbols, m and t , are the mass and the time, and the temperature difference ΔT by DTA is shown in an arbitrary unit. (a) Constant rate heating at $10^\circ\text{C}/\text{min}$. (b) SCTG curve obtained at mass loss rate of $0.06\%/\text{min}^{-1}$.

主鎖の解裂から、開始される解重合であると結論されている。

この過程をもし等温測定で観測したらどうであろうか。低い温度で観測すれば、第 1 段と第 2 段は観測できるが、第 3 段と第 4 段は遅い速度で進行するから、長時間を要し、かつ、測定値はノイズの中に隠れるかもしれない。逆に、第 3 段と第 4 段との観測に適した温度で測定すれば、その温度まで加熱する間に第 1 段と第 2 段が進行してしまい、これらが観測できない可能性が有る。ポリメタクリル酸メチルの高真空中での熱分解は、典型的な 1 次反応であり、早くから研究されてきたが、当初はもっぱら等温測定が行われており、4 段階の分解挙動が明確に観測されたのは、定速加熱方式が普及した後である。

このように、定速加熱は広い温度域にわたり、変化を概観するのに適している。温度上昇と共に反応速度も増すので、一定の時間内に全反応を観測できる点も利点としてあげられよう。しかし、次に述べるような問題点もある。

2.3 SCTA

ポリイミドは耐熱性の高分子材料としてもっともよく使われているが、その H-フィルム の空気中定速加熱の TG を行う

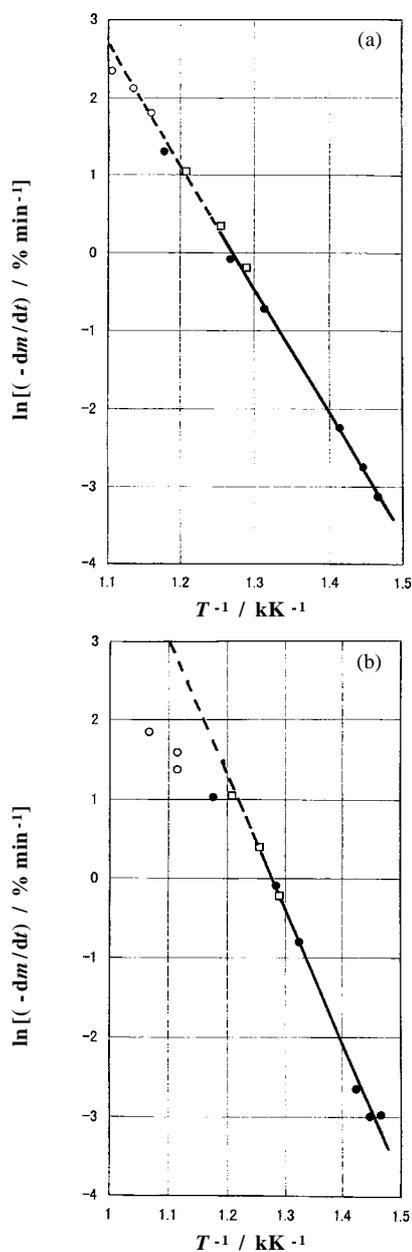


Fig.4 Friedman-Ozawa plot for thermal decomposition of polyimide film.²⁷⁾ The symbols, \circ , \square , and \bullet , are respectively data by constant rate heating, SCTG and isothermal run. Mass loss conversion of 25 % (a) and 35 % (b).

と、Fig.3(a)のような結果が得られ、2段階分解と判断される。このことは、特に、DTA曲線で顕著である。質量減少速度を一定にするように制御するTG (SCTG) によってこ

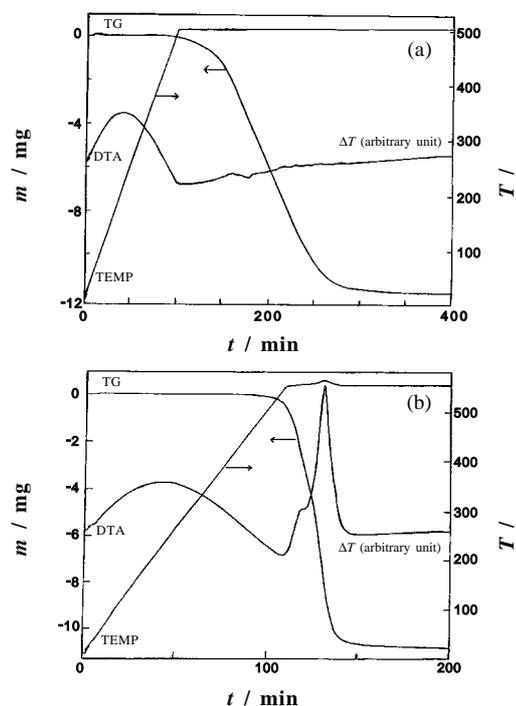


Fig.5 Isothermal TG-DTA curves of polyimide film in air flow obtained at 500 (a) and 550 (b).²⁷⁾

の分解を観測すると、Fig.3(b)のような結果となる。質量減少速度を一定とするための温度変化は滑らかであり、DTA曲線にも特段の変化は認められない。したがって、SCTGの結果は1段階分解と見なされる。²⁷⁾

この矛盾を解明するために速度論的なデータ解析を行った。すなわち、Friedman-小澤法（後述）を適用して、一定の質量減少率の点で、質量減少速度の対数と絶対温度の逆数とをプロットすると、Fig.4に見られるような直線が500以下の低温域で得られる。²⁷⁾（図中には、後述の定温測定の結果も含まれている。）Friedman-小澤法によれば、直線が描かれることは、分解が単一の反応で進行していることを意味し、直線の傾きは活性化エネルギーを与える。したがって、500以下とそれ以上では反応が異なることを示唆している。これを確認するために、500と540とで等温測定を行った。結果はFig.5に示されている。²⁷⁾ 予想通り、500以下の温度域では単一の反応で分解が進行し、高温域では2段階の過程で分解していることが明示された。高い質量減少速度でのSCTGを行うと、高温で2段階の質量減少が起こることも確かめられている。この結論は、後に、TG-EGA（質量分析）により、揮発生成物の分析からも確かめられている。²⁸⁾

この例から明らかなように、どのような温度制御方式により観測を行うかにより、見えるものが異なる可能性が有る。

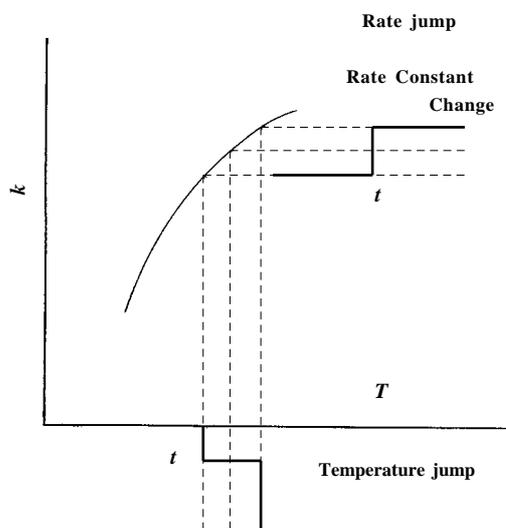


Fig.6 Schematic explanation of jump methods.¹⁾ The symbol, k , is the rate constant.

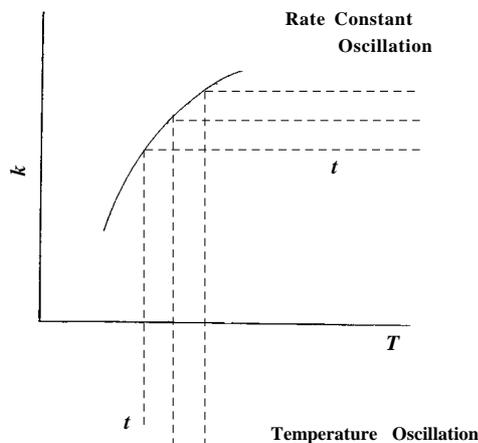


Fig.7 Schematic explanation of temperature modulation method.¹⁾

酢酸塩水和物についても同様な報告がある。⁸⁾ このことは、温度域により反応が異なる可能性が大きい物質、なかでも高分子を含めた有機物では、特に重要である。このような物質においては、定速加熱による測定ばかりでなく、SCTA、場合によってはさらに他の温度制御のもとに、測定を行うことが望ましく、複数の温度制御方式の組み合わせにより試料の挙動の全貌を解明する必要性を明瞭に示している。

SCTGと定速加熱TGとを比較する研究も行われている。定速加熱TGでポリブチレンテレフタレート³¹⁾の窒素気流中での熱分解を測定すると、活性化エネルギーが見かけ上試料質量(約0.5 mg ~ 16 mg)に依存し、質量の増加と共に活性化エネルギーが増大する結果を得る。10 mg程度の試料でSCTGを行うと、0.5 mgでの定速加熱TGの結果とほぼ一致する活性化エネルギーを得る。^{29,30)} このことは試料上の分解生成物の分圧が定速加熱TGでは試料量に依存し、また、反応の進行と共に大きく変わるのに対して、SCTGでは質量減少速度が十分小さい一定値に制御されており、反応の進行に伴う雰囲気分圧の変化も小さいためと推論されている。いずれにせよ、SCTGの特徴の一つが分解生成物の分圧の変化が小さいことにある。

2.4 ジャンプ法

温度ジャンプや速度ジャンプは、活性化エネルギーを算出するための測定法として考案された。Fig.6により、その考え方を説明する。図の下部にあるように、等温測定において温度を時間に対して階段状に変化させたとする。その変化は反応速度定数の温度依存性により、図の上部にあるように、反応速度定数の階段状の変化となり、これが反応速度を階段

状に変え、測定している物理量の変化速度を階段状に変える。実際には鋭い階段状の変化とならないが、ジャンプ点において変化率は一定であるから、補外によりジャンプ点での高温側の变化速度を求め、それと低温側の变化速度の比から、活性化エネルギーが求められる。¹⁰⁾ SCTAにおいて、変化速度を階段状に変えると、図の上にあるように、前とは逆の関係により温度を階段状に変えなければならない。この温度変化と反応速度変化(同様に補外が必要)から、活性化エネルギーが求められる。¹¹⁾

この方法は、単一の反応が進行している場合に使えるが、むしろ、複数の過程が進行している複雑な場合、つまり、並行競争反応^{31,32)}や続発反応³³⁾をEGAなどで観測する時に有効と思われる。複数の揮発生成物が観測される場合、温度ジャンプによりそれらの発生速度が急変するが、この急変の割合が等しければ等しい活性化エネルギーで支配されている過程であり、同じ反応からの生成物と見なせる。しかし、急変の割合が異なれば異なる反応からの生成物と見なせる。ある特定の揮発生成物の生成速度をジャンプさせても同様ことができる。このような観測は、さらに詳しく過程を解析する有力な手掛かりとなろう。

2.5 温度変調熱分析

熱分析に温度変調(すなわち温度振動)が導入されたのは、DSCにおいてであった。^{12,13)} 温度変調により、例えば、ガラス転移における緩和現象に基づく熱容量の虚数部の測定が可能となった。この新しい温度制御方式は、その後、他の多くの熱分析技法に波及していく。ここでは、速度論解析の観点から、温度変調TG¹⁴⁾について述べ、温度変調EGAの可能

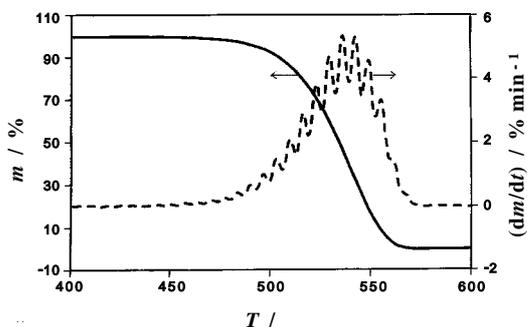


Fig.8 Temperature modulated TG curve of polytetrafluoroethylene.¹⁴⁾

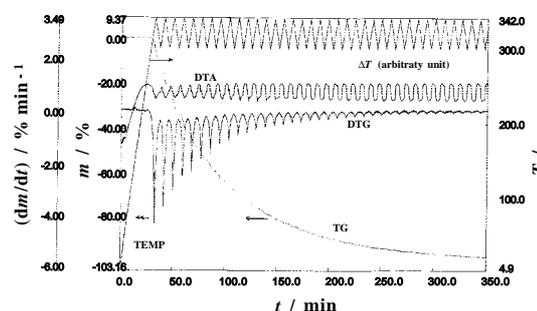


Fig.9 TG-DTA curve of poly(methyl methacrylate) by repeated temperature scanning.³⁴⁾

性も触れる。

ジャンプ法と同様に原理を Fig.7 に示した。図の下部に示したように、温度を変調させる。この変調は、前と同様に、反応速度定数の振動、さらに、反応速度の振動をもたらす。温度変調の振幅と反応速度振動の振幅とから活性化エネルギーがリアルタイムで計算される。一例を Fig.8 に示した。基調となる温度制御方式には、定温制御と定速加熱との2通りがあり、これに温度変調が重ね合わされる。

ここで注意しなければならないことは、反応速度定数の温度依存性の非線形性である。言い換えれば、Fig.7 に示されているように、反応速度定数は温度に対して曲線的に変化する。したがって、温度変調が正弦波であっても反応速度定数の振動は正弦波ではなく、歪んだ正弦波となる。振幅の計算とその比較は正弦波を前提とし、フーリエ解析で行われるから、非線形性は誤差の原因となる。温度変調の振幅は、この点を考慮してあまり大きくしない方がよい。

この方式もまた並行競争反応や続発反応を EGA などで観測する時に有効と思われる。各種の生成物について、揮発速度の振幅と温度変調の振幅とを比較すれば、前の項で述べたことと同様な観察ができる。

2.6 反復温度走査法

温度変調 TG の Fig.8 の結果を見ると、質量減少は通常の TG とあまり変わらず、質量減少速度は振動しているが、そのピーク、あるいは谷を結ぶ包絡線は通常の質量減少速度の曲線と変わらない。このことから、次の温度制御方式と速度論解析の方法が容易に考案された。すなわち、ある一定の温度範囲で加熱と冷却を繰り返す。得られた変化率と変化速度とのデータからある一定温度でのデータのみを抽出すると、それはその温度で定温測定した結果と等価である。温度を変えて同様な抽出を行えば、1回の測定から複数温度における定温測定と等価な結果が得られる。¹⁵⁾ こうして、きわめて効率的な測定が可能となる。これが反復温度走査法である。

この温度制御方式と解析方法のねらいは、効率だけではな

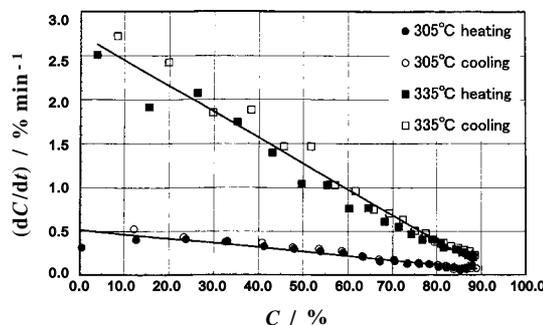


Fig.10 Equivalent isothermal curves of conversion (C) versus conversion rate extracted from TG curve of poly(methyl methacrylate) in Fig.9.³⁴⁾

い。先の例からも明らかのように、有機物などでは温度域により反応が異なる場合が多く、このような場合、測定温度域を限定する必要性があり、一方それに適する従来の定温測定の欠点を避ける必要が有る。このようなねらいからこの方法は考案された。予め測定温度域を規定できることに、この方法の意義がある。

実際の測定例を示す。^{1,34)} Fig.9 は、最も典型的な分解挙動を示すポリメタクリル酸メチルにこの用法を適用した結果である。ここから上に述べた抽出を行うと Fig.10 のような結果が得られ、反応が 1 次反応として進行する解重合であることが明示される。この勾配、反応速度定数のアレニウスプロットは、直線となり、妥当な活性化エネルギーが求められた。この方法は、これ以外にも、ポリブチレンテレフタレートや各種の絶縁材料に適用されている。^{15,34)}

ここで留意すべき点は、Fig.10 に見られる加熱方向と冷却方向での測定結果の不一致である。この不一致は、ポリブチレンテレフタレートの場合さらに大きく観測された。記録されている温度、あるいは、制御されている温度は、試料の温度ではない。定速の加熱冷却の場合は両者の間には熱伝達

による一定の差がある。ピークや谷ではこの差が乱れる。これに反応熱による乱れがさらに加わる。このようなことは、これまでの温度制御方式でも起こっており、誤差となっていたが、明確に観測されず、無視されてきた。反復温度走査法により明らかにされた問題である。温度変調方式では、上記の差は温度変調の位相遅れと振幅の減少となって表れ、一つの誤差要因であるはずであるが、まだ報告されていない。なお、磁性体を用いた新しいTG用温度標準物質の測定では、加熱と冷却の差が認められている。³⁵⁾

また、先に述べたように、ポリメタクリル酸メチルの熱分解は解重合反応であり、これが1次反応となるのは定常状態においてラジカルの生成速度と消滅速度が等しくなるため、ラジカル濃度が一定となるからである。このラジカル濃度は温度に依存して変わる。もしこの変化に遅れがあれば、これも反復温度走査においては加熱方向と冷却方向との差異として、温度変調においては反応速度の位相遅れと振幅の減少として、観測されるはずである。ジャンプ法においても、これらの要因は定常値への変化の遅れとして観測される。すなわち、このような総括反応速度定数は温度が変化する条件での測定では虚数部が現れる可能性が有る。これは、温度変調DSCにおける熱容量の虚数部の測定³⁶⁾とのアナロジーで考えられる問題である。違いは、熱容量の虚数部が平衡状態への緩和に関連しているのに対して、反応の場合は定常状態への過渡現象として起こりうる点であり、熱容量測定では虚数部が無いことが自明な状態での測定により機器内での伝熱による位相遅れを検出、検討できるが、反応の場合には虚数部が無い状態では反応が起こっていないので、何も検出されない点にある。したがって、伝熱による見かけ上の虚数部と反応機構に基づく虚数部との分離は一層困難であろう。

2.7 速度論解析法について

ここで、以上の温度制御方式の多様化と関連して、速度論解析の方法について述べる。これまで信頼性が高い解析法として等変換率法 (Isoconversion Methods) が推奨されてきた。すなわち、小澤-Flynn-Wall法^{19,37)} Kissinger-赤平-須納瀬法^{38,39)}およびFriedman-小澤法^{40,41)}である。これらは、複数の測定結果から一定の変換率において成り立つ直線関係を利用して、速度論解析を行うものである。⁴²⁾ 反応がただ一つの過程で進行することを前提としているが、特定の反応様式を仮定していない。このため“model free”の方法として信頼性が高いとされている。この内、前二者は定速加熱を前提としている。Friedman-小澤法にはその制約がなく、前の例にも見られるようにすべての温度変化に適用できる。したがって、ここに述べたように、各種の温度制御方式を組み合わせて多面的に試料の反応挙動の全貌を掴もうとするには、この方法が最適な方法と言えよう。ジャンプ法や温

度変調TGの解析法、および競争反応や続発反応の解析法として上に述べたやり方も基本的にはFriedman-小澤法である。

Friedman-小澤法はこれまであまり用いられず、もっぱら、小澤-Flynn-Wall法とKissinger-赤平-須納瀬法が使われてきた。これは前者が温度、変化率と変化速度のデータを必要とするのに対して、後二者は温度、変化率と加熱速度のデータから解析するため、変化速度のデータが必要なく、初期の多くの市販装置で得られるデータに適していたことと関係していると思われる。現在ではパソコンが付加されるため、TGなどにおいても変化速度が容易に得られる。この点を考慮しても、後二者は歴史的限界を持っており、現在ではFriedman-小澤法が望ましい解析方法として推奨される。この意味で、変化速度が精度よく求められるように機器の一層の改良が切望される。

3. 結 言

近年の熱分析の進歩を活用するために、ここで述べた3点が重要であると考えられる。

第一は、従来の熱分析技法と共に、新しい微視的な熱分析を積極的に活用すべきである。従来型熱分析は、「試料の中で何が起きている」ことは教えてくれるが、「何が起きているか」は教えてくれない。これに対して、微視的な熱分析は、試料の変化に関する微視的な情報を与えてくれるので、「試料の中で何が起きているか」に答えられる情報を提供してくれる。

第二に、熱分析においてはその温度制御方式により見ることが異なる可能性が有る。とくに、高分子を含む有機物では、温度域で反応が異なる可能性が大きく、この点に十分留意する必要が有る。したがって、各種の温度制御方式をその特性に合わせて使い分けると共に、組み合わせて使う必要が有る。これは、あたかも富士山をいろいろな角度から眺めることに対応し、角度によっては見えないもの、例えば宝永山が、別の角度からは観測される。全貌把握のために各種方式を組み合わせる必要がここに有る。

このような活用のためには、温度変化の方式に制約されないFriedman-小澤法による速度論解析が望ましい方法として推奨される。このことは同時に変化速度の高精度測定の必要を惹起している。

謝 辞

国際純正応用化学連合、(株)東レリサーチセンター、Elsevier社、Journal of Thermal Analysis and Calorimetryの編集者およびR. L. Blaine博士(TAインスツルメンツ)の許可を得て、図表の転載を行った。出典は図の説明文に文献番号で示した。ここに感謝の意を表したい。

文 献

- 1) T. Ozawa, *Pure Appl. Chem.* **72**[11], 2083 (2000); *J. Therm. Anal. Cal.* **64**, 109 (2001).
- 2) T. Ozawa, *Thermochim. Acta* **355**, 35 (2000).
- 3) 日本熱測定学会編, 熱量測定・熱分析ハンドブック, 丸善 (1998).
- 4) M. Todoki, 11th ICTAC Congress, Philadelphia (1996).
- 5) 坂井麻里, 正田訓弘, *The TRC News* [32], 25 (1990).
- 6) H. Yoshida, *J. Therm. Anal.* **36**, 4805 (1995).
- 7) H. Takahashi, S. Matuoka, Y. Amemiya, and I. Hatta, *Chem. Phys. Lipids* **76**, 115 (1995).
- 8) T. Ariei and Y. Masuda, *Thermochim. Acta* **342**, 139 (1999).
- 9) J. Rouquerol, *Thermochim. Acta* **144**, 209 (1989).
- 10) B. Dickens, *J. Polym. Sci. - Polym. Chem.* **20**, 1065 (1982).
- 11) J. Rouquerol, *J. Therm. Anal.* **5**, 203 (1973).
- 12) M. Reading, E. Elliot, and V. L. Hill, *J. Therm. Anal.* **40**, 949 (1993).
- 13) P. S. Gill, S. R. Sauerbrunn, and M. Reading, *J. Therm. Anal.* **40**, 931 (1993).
- 14) R. L. Blaine and B. K. Hahn, *J. Therm. Anal.* **54**, 695 (1998).
- 15) T. Ozawa, *Thermochim. Acta* **356**, 173 (2000).
- 16) K. Ogasawara, M. Ssorai and H. Suga, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **71**, 189 (1981).
- 17) J. Varga, *J. Therm. Anal.* **31**, 165 (1986).
- 18) J. Varga, *J. Therm. Anal.* **35**, 1891 (1989).
- 19) T. Ozawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn* **38**, 1881 (1965).
- 20) 有井 忠, 岸 証, *Materials Integration* **12**[10], 57 (1999); 有井 忠, 岸 証, *Materials Integration* **13**[3], 81-85 (2000).
- 21) P. K. Gallagher, *Thermochim. Acta* **26**, 175 (1978).
- 22) T. Ozawa, A. Negishi, Y. Takahashi, R. Sakamoto, and H. Ihara, *Thermochim. Acta* **124**, 147 (1988).
- 23) H. Staub and W. Perron, *Anal. Chem.* **46**, 128 (1974).
- 24) 電気学会絶縁材料熱安定性の短時間評価法調査専門委員会編, 「発生気体分析法による熱安定性の短時間評価法の検討」電気学会技術報告, 第529号, 電気学会, (1995).
- 25) T. Ozawa, K. Kaneko, and T. Sunose, *J. Therm. Anal.* **47**, 1105 (1996).
- 26) T. Ozawa, M. Kanazashi, and R. Sakamoto, *Thermochim. Acta* **109**, 285 (1986).
- 27) T. Ozawa, *J. Therm. Anal.* **59**, 375 (2000).
- 28) T. Ozawa, T. Ariei, and A. Kishi, *Thermochim. Acta* **352/353**, 177 (2000).
- 29) T. Ariei, S. Ichihara, H. Nakagawa, and N. Fujii, *Thermochim. Acta* **319**, 139 (1998).
- 30) 市原祥次, 中川英昭, 塚沢幸子, 高分子論文集 **51**, 459 (1994).
- 31) T. Ozawa, *J. Therm. Anal.* **39**, 1117 (1993).
- 32) T. Ozawa and K. Kanari, *Thermochim. Acta* **234**, 41 (1994).
- 33) T. Ozawa, *J. Therm. Anal.* **60**, 887 (2000).
- 34) A. Hishiki and T. Ozawa, *Thermochim. Acta* (投稿予定).
- 35) P. K. Gallagher, *J. Thermal Anal.* **49**, 33 (1997).
- 36) T. Ozawa and K. Kanari, *J. Thermal Anal.* **59**, 257 (2000).
- 37) J. H. Flynn and L. A. Wall, *J. Polym. Sci.* **B4**, 323 (1966).
- 38) H. E. Kissinger, *Anal. Chem.* **29**, 1702 (1957).
- 39) 赤平武雄, 須納瀬 司, 千葉工業大学研究報告 [16], 22 (1971).
- 40) H. L. Friedman, *J. Polym. Sci.* **C6**, 183 (1964).
- 41) T. Ozawa, *J. Therm. Anal.* **31**, 547 (1986).
- 42) T. Ozawa, *Thermochim. Acta* **203**, 159 (1992).

要 旨

現在, 熱分析ではさまざまな温度制御方式が使われている。すなわち, 定温測定, 定速加熱・冷却, 試料制御熱分析, 温度ジャンプ, 速度ジャンプ, 温度変調, 反復温度走査, 工程開発のためのシミュレーションおよび試料熱履歴のための温度制御である。これらの利点と欠点を, 図解的な例を用いて, 特に速度論解析への応用に関連して, 概観している。反応の全体像を解明するために, これらを組合わせて利用することが勧告されている。温度変調, 反復温度走査とジャンプ法について, 熱伝達が測定結果に及ぼす効果を論じ, 複雑な反応の総括速度定数の虚数部が熱伝達による効果と共に現れる可能性が主張されている。

小澤丈夫 Takeo Ozawa
 千葉工業大学工学部電気工学科, 教授
 Department of Electrical Engineering,
 Chiba Institute of Technology, TEL.
 047-478-0372, FAX. 047-478-0379
 e-mail: ozawat@pf.it-chiba.ac.jp
 研究テーマ: 高分子絶縁材料の耐熱性,
 熱物性
 趣味: 音楽鑑賞, 読書