

# CTACTA フロギストン CTACTA

## 温度変調DSC

### Basic Studies on Temperature Modulated DSC

温度変調DSCとは、従来型DSCと類似の測定法および装置であるが、次式のように定速昇温に小さな変調を重ね合わせた温度制御を行うものである。

$$T(t) = T_0 + \beta t + T_{\text{mod}}(t)$$

$T$ ,  $T_0$ ,  $\beta$ ,  $T_{\text{mod}}$ ,  $t$ は、それぞれ試料温度、初期温度、定速昇温速度、温度変調、時間である。右辺第3項が0の場合が従来型DSCにあたる。 $T_{\text{mod}}$ の大きさはほとんどの場合1 K以下である。変調の形としては正弦波形が最も普及しているが、三角波などの他の形も使われる。周期的温度変調の場合は、周期30～60秒というのが典型的な値である。

温度変調DSCでは、吸熱を原因別に実験的に分離すること、ほぼ一定温度で熱容量の時間依存性を測定すること（擬等温測定）、熱容量の変調周期依存性（複素熱容量）を用いた速度論的研究、などが可能となった。これらの方法は、正確な基礎知識に基づいて用いることが不可欠であるが、基礎研究、応用研究のいずれにおいても有効であることが、多くの研究例によって実証されている。

(京都工芸繊維大学 猿山 靖夫)

## 擬等温測定

### temperatur quasi-isothermal

温度変調DSCでは変調成分から熱容量を求めることができる。従って、平均的昇温速度（従来型DSCの昇温速度）が0であっても熱容量測定が可能である。その場合、試料温度が温度変調程度の幅（典型的には1 K程度）で一定に保たれるため、擬等温測定と呼ばれる。擬等温測定では熱容量の時間依存性を測定することができるため、準安定状態からゆっくりと安定状態に近づくときの変化を研究する方法として有用である。高分子物質の例として、ガラス転移温度付近におけるエイジング（エンタルピー緩和）過程の測定、高分子結晶の融点直下におけるアニーリング効果の測定、などが報告されている。この方法は、熱容量が時間的に変化する現象であれば、技術的制約は別として、どのような物質あるいは現象にも用いることができる。スローダイナミクスにおける詳細な時間依存性の解析のような基礎研究から、工業製品等の複雑な混合系の現象論的評価のような応用研究

まで、応用範囲の広い方法である。

(京都工芸繊維大学 猿山 靖夫)

## 複素熱容量

### Complex Heat Capacity

複素熱容量とは、温度変調DSCなどで正弦波的温度変調を印加した場合に用いられる物性量であり、温度変調とその結果としての吸熱量との関係を表す。温度変調と吸熱量を数式で表すときに、数学的便利さのために、三角関数ではなく次のような複素数表示を用いる。

$$T(t) = T_a \exp(i\omega t), \quad Q(t) = Q_a \exp(i(\omega t - \theta))$$

$T$ ,  $Q$ はそれぞれ温度変調と吸熱量であり、添字aはそれらの振幅を意味する。 $\omega$ ,  $\theta$ はそれぞれ変調の角周波数および $T$ と $Q$ の位相差である。吸熱量の温度変化に対する比が熱容量 $C$ である。 $C$ は複素数表示では次のように表される。

$$C \equiv Q(t) / T(t) = (Q_a/T_a) \exp(i\theta)$$

$C$ は複素数であるため複素熱容量と呼ばれる。複素熱容量は、複素誘電率、複素弾性率などと類似の物性量であり、その周波数依存性から系の動的性質についての情報が得られる。虚部の周波数依存性がピークを持つ場合には、ピークを与える角周波数の逆数として緩和時間が得られることはよく知られている。

(京都工芸繊維大学 猿山 靖夫)

## ITER

制御された核燃焼プラズマの維持と長時間燃焼によって核融合の科学的及び技術的実現性を実証することを目指したトカマク型（超高温プラズマの磁場閉じ込め方式の一つ）の核融合実験炉。1988年に日本・欧州・ロシア・米国が共同設計を開始し、2005年にフランスのカダラッシュに建設することが決まり、2007年に国際機関「ITER 国際核融合エネルギー機構（ITER 機構）」が発足して建設が開始された。現在の参加国は、日本・欧州・ロシア・米国・韓国・中国・インドの七カ国。

(日本原子力研究開発機構 星野 毅)

### トリチウム増殖材料 tritium breeding material

核融合炉の燃料は重水素とトリチウムを利用するが、トリチウムは自然界に存在しないため、人工的に作り出す必要がある。そこで、核融合反応が発生しているプラズマを包むような構造体（ブランケット）にトリチウム化合物を入れ、核融合反応によって発生する中性子を利用し、中性子とリチ

ウム原子の核反応でトリチウムを作り出すことが考えられている。このリチウム化合物を、トリチウムを作るということから、トリチウム増殖材料という。核融合炉においてトリチウム増殖材料には他の重要な役割もあり、中性子とリチウム原子の核反応により熱を発生するため、この熱エネルギーを発電に利用する。

（日本原子力研究開発機構 星野 毅）

## 【 レポート 】

### 第47回熱測定ワークショップ報告

第47回熱測定ワークショップ（WS）は「新時代の熱分析技術」というタイトルで、3月2日（水）、早稲田大学西早稲田キャンパス理工学部55号館で行われた。熱測定講習会に（3月3日、4日、同会場で開催）に合わせた形で行われ、全参加者は講師を含めて22名、内、熱測定講習会参加者は1名のみ、会員以外の登録者はいなかった。WSは熱測定応用研究ワーキンググループ（WG）の活動の一環として行っている。前回のWSのテーマが複合熱分析であったのに対し、より広い意味での「新時代の熱分析技術」というテーマで御講演をお願いしたこともあり、多彩な講演内容となった。

WG主査からの簡単な挨拶の後、最初の講演者の森川淳子先生（東工大）に本WSの意義を含めてご講演を頂いた。前回のWS同様、ご講演内容は解説記事として本誌に投稿予定であるが、先生の「時代を開く熱分析-可視化熱分析とマイクロ計測」は是非一読されたい。

次に、有井忠氏（リガク）よりは、スキマーインターフェースとソフトイオン化法を融合した、スキマー型示差熱天秤の研究成果をご発表頂いた。ソフトイオン化法をTG-MSに導入・実用化した氏の成果は高く評価されている。

日本サーマル・コンサルティング社の浦山憲雄氏よりは局所熱分析と転移温度可視化（マッピング）の技術をご紹介頂いた。中でも局所FTIRの技法は斬新なものである。

東レリサーチセンターの古島氏の講演はガラス転移についてAdam-Gibbsの理論からなる協同運動領域の平均体積を解析する事で非晶状態から結晶状態の予測の可能性については大変興味深い。温度変調DSCの新たな有用性を示すものとして注目される。

服部光生、白井敏則 両氏（メトラー・トレド株式会社）より、24000℃ min<sup>-1</sup>の昇温速度が可能な超高速DSCについて実機を交えての紹介をされた。実機でのデモ測定を行いながらの発表には聴講者も大変深い興味をもっている様子で



あった。

最後にブルカー・エイエックス社の塚本修が、新しいTG-GC-MS同時測定技法に関する講演を行った。これはTGとGC-MSが互いに制御しあいながら、リアルタイムでTG-GC-MS同時測定を可能としたNETZSCH社の新技術である。

WSは終始なごやかなムードの中に、活発な質疑応答がなされた。比較的少数ながら参加者の評判も良く、手違いにより学会HPの掲載が遅れたことが惜しまれる。

早稲田大学様の御好意で会場を無料でご提供頂いたほか、人件費は遠方からの講師の方の旅費のみとさせて頂いた。これらの御協力のため、聴講料一般2000円、会員（協賛学会を含む）1,000円、熱測定講習会参加者無料と安く設定できたと思う。なお、経費節約のため要旨集の印刷は主査が社内で行った。

前回のWS同様、この講演の内容は要約して解説記事として熱測定誌への投稿を検討している。最後に講演をご快諾頂いた講師の方々、会場の手配や準備でお世話になった早稲田大学の山崎淳司先生および同大の学生さん達に厚くお礼申し上げます。

熱測定応用研究グループ主査

（ブルカー・エイエックスエス）篠田 嘉雄