

## 解 説

# 温度変調DSC および温度変調法の基礎研究と 遅い動的過程への応用

猿山 靖夫

(受取日：2011年4月16日，受理日：2011年5月3日)

## Basic Studies on Temperature Modulated DSC and Temperature Modulation Method and their Application to Slow Dynamics

Yasuo Saruyama

(Received Apr. 16, 2011; Accepted May 3, 2011)

Basic studies of temperature modulated DSC and temperature modulation method are summarized. These experimental techniques brought new abilities and ideas into the field of calorimetry and thermal analysis such as separation of the heat flow to the reversing and non-reversing components, frequency dependence, complex heat capacity, quasi-isothermal measurement and so on. These are explained in this paper with a brief description about a detailed mathematical model of temperature modulated DSC. An extension of temperature modulation technique to the slow dynamics is introduced.

Keywords; Temperature modulated DSC, Temperature modulation, Slow dynamics

### 1. はじめに

温度変調法がその名称と共に広く知られるようになったのは、1990年代始めの温度変調DSC (TM-DSC) の市販装置の登場がきっかけであった。<sup>1-3)</sup> それ以前に、ac カロリメトリー、<sup>4,5)</sup> 3 $\omega$ 法<sup>6,7)</sup>などで温度変調法が用いられているが、そのほとんどが個々の研究室の手作り装置であったこともあり、大きな可能性を持った方法でありながら、広く普及するには至らなかった。一方、温度変調DSCは従来型DSCに付加機能がついた装置という捉え方をされたために、既にDSCを使用していた研究者に違和感なく受け入れられた。しかしこのことが、温度変調DSCのデータも、従来型DSCの延長で理解できるという誤解を生じさせたことも否めない。

私共の研究室では、1980年代の半ばからac カロリメトリーによる研究<sup>8)</sup>を行っていたことがきっかけで、光加熱装置を市販の従来型DSCに組み込むことにより、市販装置とは異なる方法の温度変調DSCを開発した。<sup>9-11)</sup> 研究室で開発した装置であったため、データ処理、測定結果の解釈などを基礎から検討する必要があった。このため私共の研究

は、市販装置の応用という一般的な研究の方向とは趣の異なるところがあった。いわば傍流の研究であったにも拘わらず、昨年の第46回熱測定討論会で学会賞を授与される荣誉に浴した。たいへんありがたいことであり、熱測定の基本から勉強させて頂いた熱測定学会にお礼を申し上げたい。

本稿では、主として温度変調DSCに関わる研究について述べさせて頂き、それ以外の方法による遅い動的過程への応用は、紙数の許す範囲で触れさせて頂くことにしたい。

### 2. 温度変調DSCとは

従来型DSCと温度変調DSCとの違いは、前者が試料温度を定速で昇温させるのに対して、後者は定速昇温に±1 K以下程度の小さな温度変調を重ねた温度制御をすることにある。最初の市販装置では変調の形として正弦波が使われたが、方形波、三角波などの装置もある。温度変化の結果生じる測定試料側と参照試料側の吸熱速度の差を測定することは、従来型DSCでも温度変調DSCでも同じである。このように、実験方法としては、温度変調DSCは従来型DSCを少し拡張したものであると言えるが、この拡張が大きな効果を持つ。しかしながら、この効果について共通な

理解が確立するまでには、温度変調DSCに深く関わった研究者の間でも、5年以上の時間が必要であった。このような基礎的な問題が活発に議論されたのは、1990年代の統合後間もないドイツで開かれていたLahnwitzseminarという研究会であった。<sup>12)</sup> この研究会は当時50名程度の小さなものであったが、立ち入った議論をするためには適当な規模であり、いろいろな勉強と貴重な経験をさせて頂いた。

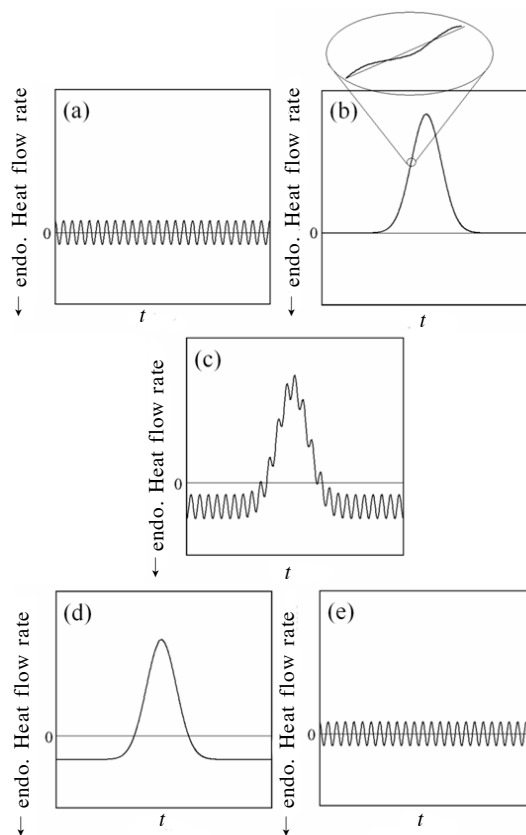
温度変調DSCでは、温度制御が定速昇温と温度変調の和であることに対応して、測定される吸熱速度も定速昇温に起因する成分と温度変調に起因する成分の和になる。これら二つの成分は多くの重要な場合に試料の異なった性質を反映するため、データ解析では分けて扱う必要がある。和として測定されたものを元の二つの成分に分離するのはコンピューターで行うが、その数学的方法は温度変調の形によって様々である。解析の方法によっては二つの成分への分離が表には見えにくいこともある。異なる装置の結果を比較する方法はあまり議論されていない。正弦波形の温度変調が使われる場合が多いことと、コンピューターで行われている計算の内容が、十分に明らかにはなっていない場合があることが原因であろう。

温度変調DSCの測定技術としての特徴は、上記のように試料の異なった性質を反映した二つの成分を測定していることである。従って、温度変調DSCは従来型DSCに付加機能が付いたものではなく、2種類の方法、即ち従来型DSCと温度変調法という2つの方法の同時測定装置であると考えられる方が、データ解析の基礎理論が理解しやすいと思われる。

### 3. reversing heat flow と non-reversing heat flow

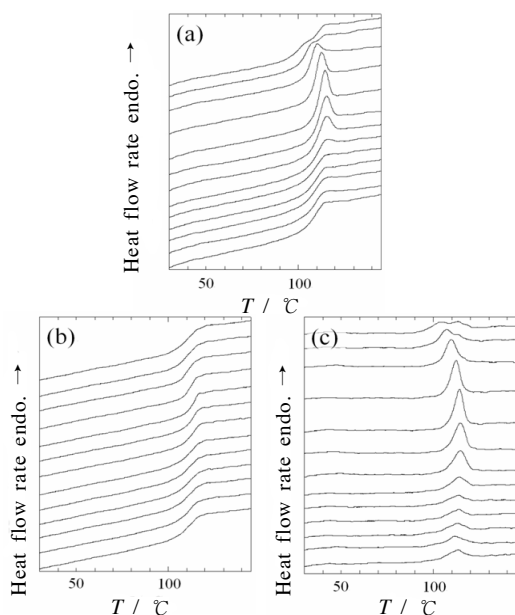
表題の名称は最初の実験装置で用いられたものであるが、広く使われているのでここでもそれに従うことにする。従来型DSCでは試料による吸熱の総和が測定されるのに対して、温度変調DSCでは原因別に分けて測定することができるというので注目を集めた。現在では、原因別に分けることができるのは、ある条件が満たされた場合であることが分かっているが、初期には「分けることができる」という前提でデータを見たために、誤った解釈が報告される等の混乱があった。分けることができるのは何故かという基本的な研究よりも、測定が先に一人歩きしたと言える。ここでは、分けることができる理由と、そのための条件について述べる。

**Fig.1**に化学反応の発熱がある場合の、温度変調DSCで起こる吸熱の模式図を示す。温度変調は正弦波形であるとしている。各図は吸熱速度の時間依存性を表している。上段は原因別に示したもので、**Fig.1(a)**は熱容量、**Fig.1(b)**は化学反応による吸熱である。**Fig.1(c)**はそれらの和で、温度



**Fig.1** Time dependence of the heat flow rate in TM-DSC; (a) heat flow rate due to the heat capacity, (b) heat flow rate accompanying chemical reaction, (c) raw data of TM-DSC equal to the sum of (a) and (b), (d) the steady component, and (e) modulated component.

変調DSCの生データに当たる。下段は計算により定速成分と変調成分に分離した結果である。**Fig.1(d)**が定速成分で、**Fig.1(c)**の正弦波的波打ちの中心を通る曲線と思えばよい。**Fig.1(e)**が変調成分で、**Fig.1(c)**から**Fig.1(d)**を差し引いたものである。熱容量は図の時間範囲で一定としている。**Fig.1(a)**は温度変調による正弦波形の吸熱と、定速昇温による一定速度の吸熱の和である。**Fig.1(b)**は特徴的である。温度変調をかけているにも関わらず、従来型DSCの場合と類似の滑らかな曲線になっている。しかし詳細に見れば、上部の拡大図に示すように変調成分は完全に0ではなく、非常に小さいというのが正しい。このように温度変調の影響が小さくなるのは、化学反応速度の温度依存性に原因がある。反応速度の支配因子が絶対温度であるような場合には、温度変調による反応速度の変化率は、温度変調の大きさとそのときの絶対温度の比と同程度になる。最も簡単な

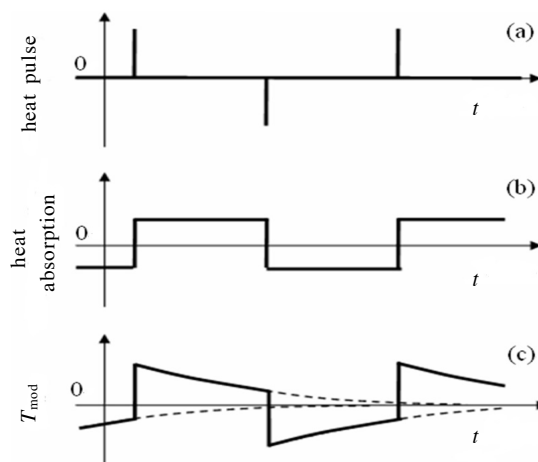


**Fig.2** TM-DSC traces of atactic Poly(methyl methacrylate) on the heating process through the glass transition after aging at 80, 85, 90, 95, 100, 103, 105, 110, 115, 120, 130, 140 °C, non-annealed (from top to bottom). (a) Total heat flow, (b) reversing heat flow and (c) non-reversing heat flow.<sup>14)</sup>

例としては、反応速度が  $\exp(-E/RT)$  に比例する場合を考えればよい。 $E$ ,  $R$ ,  $T$ は、それぞれモルあたりの活性化エネルギー、気体定数、絶対温度である。室温付近の反応で0.5 Kの変調振幅であるとすれば、変化率は $\pm 0.17\%$ 程度である。**Fig.1(c)**の変調成分は、**Fig.1(a)**, **(b)**の変調成分の和であるが、反応熱の変調成分が極めて小さいため、化学反応が進行中も振幅はほとんど一定である。変調成分を見る限り、あたかも化学反応が起こっていないかのようなのである。reversing heat flowとは変調成分から予想される定速成分のことである（予想する方法は以下で説明する）。従って、reversing heat flowには化学反応の影響は無視し得る程度にしか含まれず、熱容量による吸熱のみが含まれる。このreversing heat flowを定速成分から差し引いたものがnon-reversing heat flowと呼ばれており、それは反応熱にほとんど等しい。

reversing heat flowを求める数学的手順は以下の通りである。変調が正弦波、装置は熱流束型であるとする。変調成分が熱容量による吸熱のみからなると見なせる場合には、次の式によって変調成分の振幅から熱容量が求められる。<sup>13)</sup>

$$\Delta C = \frac{A_{\Delta T}}{\omega A_{T_s}} \sqrt{K^2 + \omega^2 C_r^2} \quad (1)$$



**Fig.3** Schematic drawings of time dependence of (a) heat pulses, (b) absorbed heat, and (c) temperature.

$\Delta C$ は試料側と参照側の熱容量差である。 $A_{\Delta T}$ ,  $A_{T_s}$ は、それぞれ測定側と参照側の温度差と試料温度の変調振幅である。また、 $\omega$ ,  $K$ ,  $C_r$ はそれぞれ変調の角周波数、従来型DSCと同じ装置定数、参照側の熱容量である。従来型DSCでよく知られているように、 $\beta$ を定速昇温速度とすれば、 $\beta \Delta C$ は定速昇温のときに熱容量が原因となっておこる吸熱、即ちreversing heat flowである。

化学反応以外の場合でも、吸熱の原因となっている現象の速度あるいは規模が、温度に対して僅かしか変化しない場合には吸熱の分離ができる。ここで注意すべきことは、吸熱の分離のための条件は、注目している現象が熱力学的に可逆か非可逆かではないことである。

**Fig.2**にPMMAのガラス転移の温度変調DSC (TAインスツルメント, DSC2920) による測定結果を示す。<sup>14)</sup> 上段は定速成分 (total heat flow), 下段は左がreversing heat flow, 右がnon-reversing heat flowである。試料は測定前に図下の説明に示した温度でエイジングしている。この測定では、エイジング後の昇温過程におけるエンタルピー回復が温度依存性の小さい現象である。**Fig.2**から、エイジングの影響はreversing heat flow即ち熱容量にはあまり現れず、non-reversing heat flow即ちエンタルピー回復で顕著であることが見て取れる。

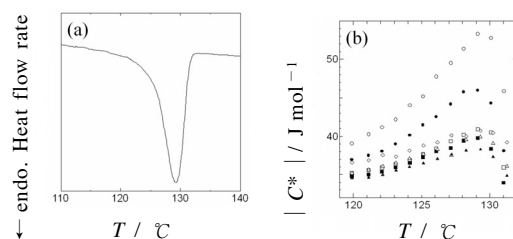
#### 4. 周波数依存性

温度変調DSCは速度論的測定という特徴も有している。例として相転移について述べる。話を分かりやすくするために、熱を周期的に与えたときに、どのような温度変化が起こるかを考える。これは刺激（制御量）と応答（測定量）

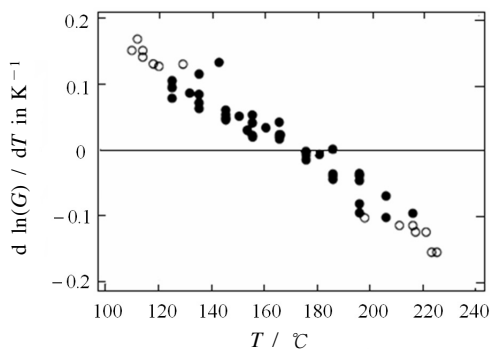
の関係が温度変調DSCとは逆であるが、それらの比で定義される物性量について考えるには本質的な違いはない。このことは、正弦波形の刺激については、誘電測定、力学測定などでよく知られている。<sup>15)</sup> 私共が開発した光加熱型の温度変調DSCでは、熱が制御量、温度が測定量になっている。

**Fig.3(a)**に示すように、一定時間毎にパルスの熱を試料に与えたり、試料から奪ったりした場合を考える。試料の吸熱量は矩形波的に変化する(**Fig.3(b)**)。このとき、試料中に低温相と高温相が共存し、吸熱量の増減に伴って存在比が変化しているとする。また、1回のパルスの熱量は十分に小さく、試料全体が低温相あるいは高温相で占められることはないとする。このようなときの試料の温度変化を考える。熱平衡状態を前提にするならば当然温度は相転移温度のままで一定であるが、相転移速度が遅い場合には、温度変化が起こる。相転移温度からの差 $T_{\text{mod}}$ の時間依存性を**Fig.3(c)**に示す。加熱パルスの直後に試料温度は階段的に立ち上がる。遅い相転移ではその進行に時間がかかるため、パルス直後には潜熱の寄与は無く、加えられたエネルギーは全て熱振動の活性化に使われるためである。低温相と高温相の存在比は変わらず、両方とも温度が上がる。低温相は過熱状態になる。ここで言う「温度」とは測定される温度、即ち温度計の温度である。測定された温度を試料の温度と呼ぶのは、試料と温度計がエネルギー交換をしてバランスがとれるからである。この場合に温度計とバランスがとれるのは、素早くエネルギー交換ができる熱振動である。低温相は過熱状態であるから、時間と共に高温相に転移する。このとき、熱振動のエネルギーが潜熱に形を変えるため温度が低下する。次の冷却パルスまでに十分長い時間があれば、**Fig.3(c)**に破線で示すように、温度は相転移温度(2相共存の平衡温度)まで低下する。この温度変化は、試料内の場所による温度の不均一が均一になっていく過程ではない。試料のエネルギー状態を表す、熱振動と2相の存在比率という2種類の自由度の温度が均一になっていく過程である。一方、熱パルスの間隔が短い場合には、**Fig.3(c)**に実線で示すように温度が相転移温度になる前に次の冷却パルスが来る。この直後には熱振動の温度が低下し、今度は高温相が過冷却状態になる。以後は加熱パルスのときと同様の過程を辿る。

上の測定では**Fig.3(c)**が応答の変調成分である。 $T_{\text{mod}}$ の絶対値の変調周期に亘る平均値を、変調成分の大きさと呼ぶことにする。**Fig.3(c)**から分かるように、変調成分の大きさは変調周波数の増加関数(変調周期の減少関数)である。この周波数依存性を実験的に調べるために、ポリエチレン結晶の融点付近における、光加熱型の温度変調DSC測定を行った。**Fig.4**に測定結果の温度依存性を示す。<sup>16)</sup> 左図は従来型DSC型の信号、右図は変調成分から得られる見かけの



**Fig.4** Melting of polyethylene crystals measured with TM-DSC equipped with light heating system; (a) the conventional DSC type signal, and (b) inverse of the amplitude of the modulation component. Modulation period was 0.01 Hz, 0.02 Hz, 0.1 Hz, 0.2 Hz, 0.5 Hz, and 1.0 Hz from the top to the bottom.<sup>16)</sup>



**Fig.5** Growth rate of poly(ethylene terephthalate) crystals measured with TM-DSC (○) and optical microscope (●).<sup>18)</sup>

熱容量の大きさで、変調成分の大きさの逆数に比例する。変調周波数の増大に伴って、変調成分の大きさが増大(見かけの熱容量が減少)しており、上の考察と一致することが確認された。

上で述べた周波数依存性から相転移速度が評価できる。<sup>17)</sup> **Fig.5**に温度変調DSCで測定したポリエチレンテレフタレート結晶の成長速度を、光学顕微鏡で測定した結果と比較してある。<sup>18)</sup> 両者はよく一致しており、温度変調法による測定の信頼性の高さが分かる。相転移以外にも、温度変化に対して平衡状態に到達するのが遅れる場合には、変調周波数依存性を用いて、その現象の速度論的研究ができる。

## 5. 複素熱容量

前節で述べた速度論的測定では、正弦波変調が用いられることが多い。**Fig.4**, **Fig.5**の測定でも、正弦波変調が用いられた。他の形の変調を用いた場合でも、計算で正弦波変調に対応する結果を求めることが多い。これは、

正弦波形刺激とそれによって誘起される応答の関係を扱う理論は体系化されており,<sup>15)</sup> 熱測定の場合にもそれが適用できるからである。正弦波形変調では、刺激が十分に小さければ応答も正弦波形になる。試料温度の変調成分 $T_{\text{mod}}$ と、試料の吸熱速度の変調成分( $J_{\text{mod}}$ とする)は、複素数を用いて次のように表される。

$$T_{\text{mod}} = A_{Ts} \exp(i\omega t) \quad (2)$$

$$J_{\text{mod}} = A_{Js} \exp(i(\omega t + \alpha + \pi/2)) \quad (3)$$

$A_{Js}$ と $\alpha$ は、それぞれ吸熱速度の変調成分の振幅および温度に対する初期位相である。定速成分では、熱容量は吸熱速度と昇温速度の比で与えられるが、変調成分についても次のようにこの方法を拡張して用いる。

$$C^* = \frac{J_{\text{mod}}}{dT_{\text{mod}}/dt} = \frac{A_{Js}}{\omega A_{Ts}} \exp(i\alpha) \quad (4)$$

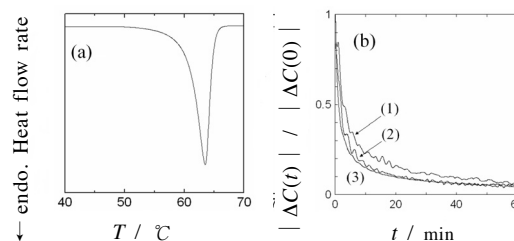
$C^*$ は複素数であり、複素熱容量と呼ばれる。複素誘電率、複素弾性率などと類似の量である。これらと同様に、複素誘電率の虚部は周波数に対して極大を持ち、そのときの角周波数の逆数として緩和時間が求められる。

温度変調DSCでは測定側と参照側の複素熱容量の差(参照側は $\alpha = 0$ で実数であるが)が得られるが、そのためには位相 $\alpha$ を考慮したデータ解析が必要である。(1)式では位相 $\alpha$ が考慮されておらず、複素熱容量を求めることはできない。正弦波形変調の場合については、位相まで含めた解析法が文献17に示されている。

## 6. 擬等温測定

温度変調DSCの定速昇温速度を0とした測定を、擬等温測定(quasi-isothermal measurement)と呼ぶ。従来型DSCでは、昇温速度を0にすると、結晶化のように大きな熱の出入りを伴う自発的現象が無い限り信号は0である。しかし、温度変調DSCでは変調成分は定速成分とは独立な測定であるから、定速昇温速度が0であっても、(1)式を用いて変調成分から熱容量を求めることができる。この方法により、一定温度での熱容量の時間依存性を継続的に測定することができる。平衡状態では熱容量は当然時間に依存しない一定値であるが、準安定状態の物質は時間と共にゆっくりと安定状態に接近し、それに伴って熱容量が変化する。このような変化としては、ガラス転移温度直下のガラス状態のエージング、融点直下の高分子結晶のアニーリングなどがよく知られている。

**Fig.6**にポリエチレンオキシドの結晶融点付近における、アニーリング中の熱容量変化の測定結果を示す。**Fig.6(b)**の熱容量は、長時間後の収束値を0とし、緩和強度でスケ



**Fig.6** Results from semi-crystalline poly(ethylene oxide); (a) a conventional DSC trace and (b) heat capacities obtained with quasi-isothermal measurement during annealing at (1) 50 °C (top), (2) 54 °C and (3) 58 °C.

ールしてある。アニーリングによる熱容量減少が明瞭に測定され、アニール効果の時間依存性を連続的に捉えることができた。擬等温測定による時間依存性の測定は、平均温度が一定であるためにベースラインの安定性は非常によく、1%程度の熱容量変化の検出も難しくない。遅い変化の追跡に有効な方法であり、もっと活用されてよい方法である。

## 7. 温度変調DSCのモデル

以上の各節では温度変調DSCで可能になった特徴的な測定について述べたが、この節では、正弦波形変調の装置に関する基本的な研究について紹介する。5節で試料の性質による複素熱容量について述べたが、実際には装置的な原因による位相変化も起こる。試料室加熱用のヒーターで発生した熱は、試料室を構成している材料の中を伝わって試料に至る。このため、ヒーターでの発熱と試料の吸熱の間には時間差が生じる。また、試料の温度変化と温度検出器の出力信号との間にも時間差がある。これらの時間差は解析結果に影響するため、それがどのような効果をもたらすかを明らかにしておくことは重要である。また、実際の装置は測定側と参照側が完全に対称ではあり得ず、その効果が温度変調DSCではどのように現れるかも調べておく必要がある。これらの効果は、変調周波数が高いほど顕著であると考えられるので、測定周波数範囲が広い装置ほど注意する必要がある。

このような考え方から、光加熱の装置について、詳細なモデル解析を行った。<sup>19)</sup> **Fig.7**にモデルを示す。左半分が測定試料側、右半分が参照試料側である。モデルの概要を左半分について説明すると、試料室全体を、試料(容器を含む)、試料置き場所、温度検出場所、熱浴に分け、その間に正弦波動的熱伝達を表す係数を定義している。温度としては変調成分のみを考慮している。細かい構成要素に分けているが、特に周波数が高い領域の温度変調DSC測定では1秒程度の時間遅れが問題になるため、このようなモデル

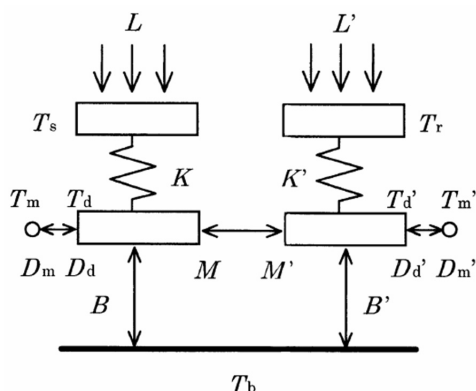


Fig. 7 A model for the thermal system of TM-DSC.<sup>19)</sup>

を用いた。このモデルは、試料に直接温度変調用の光を入射するタイプの装置にも、熱浴の温度を変調させるタイプの装置にも適用できる。計算の詳細は省くが、次のような結果が得られた。

$$\frac{\Delta T}{T_m} = \frac{\Delta C + p}{q\Delta C + r} \quad (5)$$

$T_m$ ,  $\Delta T$ ,  $\Delta C$  は、それぞれ測定側の測定温度、測定側と参照側の温度差および熱容量差である。 $p$ ,  $q$ ,  $r$  はFig. 7の記号で表される複素数の装置パラメーターで、温度および変調周波数に依存する。装置パラメーターが複素数になっているのは、時間遅れに伴う位相差を考慮するためである。(5)式より、構成要素間時間差、装置の無視できない非対称性がある場合にも、決めるべき装置パラメーターは3個であることが分かる。装置が対称と見なせる場合には $p$ は0となるため、パラメーターは2個である。(5)式の形は、試料室を更に細かい構成要素に分けても変わらないことも分かっている。また、装置が対称であること、試料、試料置き場所、温度検出場所が一体であること、などを仮定すると $q$ も0になり、左辺と $\Delta C$ が比例するという(1)式と見かけ上類似の関係式になるが、その場合でも $r$ は複素数である。

(5)式の妥当性を検討するため、光加熱形の装置で測定側だけに温度変調用の光を入射した結果をFig. 8に示す。(5)式を詳細に調べると、 $\Delta T$ の実部と虚部/ $\omega$ は共に $\omega^2$ の一次関数であり、虚部/ $\omega$ はある $\omega$ で試料の熱容量に依らない値になることが予想される。Fig. 8からこれらが実際に成り立っていることが分かる。

## 8. その他の温度変調法と遅い動的過程

この節では、温度変調DSC以外の温度変調法の応用、特に遅い動的過程への応用について述べる。ガラス転移では動的過程の速度が温度低下に伴って急激に減少することは

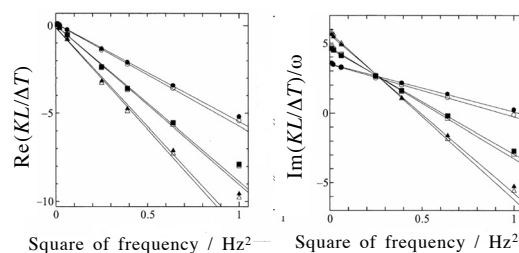


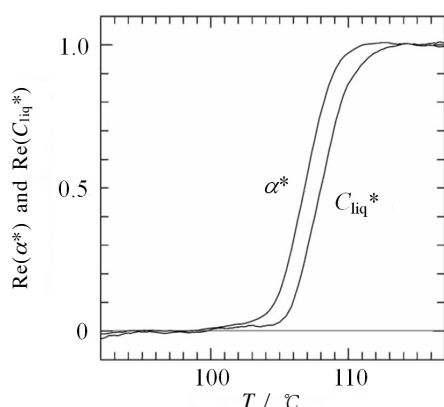
Fig. 8 Left: Real part of  $\Delta T$ . Right: Imaginary part of  $\Delta T$  divided by  $\omega$ . They are plotted against  $\omega^2$ . Lines show the results from samples with various values of heat capacity.<sup>19)</sup>

よく知られているが、何故そのような速度低下が起こるのかを分子レベルで説明することは、未解決の問題である。このような状況では、信頼性の高い実験結果が有力な手がかりになると期待される。しかしながら、ガラス転移に関わる物性の測定については、次のような問題がある。(1) 温度低下に伴って系の緩和時間が可能な実験時間よりも長くなるため、「平衡量」を求めることは原理的に困難である。(2) ガラス転移に関わる現象は熱履歴の影響を強く受けるため、複数の性質に関する実験結果を比較する場合に、試料の同一性が常に問題になる。これらの問題に対処するため、温度変調法を用いて熱容量と膨張率の同時測定を行った。この方法により、上記の問題点は次のように解消される。(1) 温度変調法を用いて速度論的物性量である複素熱容量と複素膨張率を測定することで、測定量の意味が明確になる。(2) 同時測定であるため熱履歴の同一性の問題は起こらない。

Fig. 9に測定結果を示す。<sup>20)</sup> 試料は非晶性ポリスチレン、温度変調周期10 sで測定を行った。熱容量および膨張率の実部は、ガラス転移に特徴的な階段的变化を示しているが、膨張率の方が熱容量よりも低温で変化している。温度差は1K程度であるが、同時測定であるため試料の履歴による差ではなく、ガラス転移の遅い動的過程の特徴を示していると考えられる。熱容量とガラス転移は、共に温度変化を刺激とする物性量であるから、分子レベルの応答は両方に共通である。実験結果は、遅い動的過程には多数のモードが含まれており、膨張率には緩和時間が比較的短いモードが、熱容量には長いモードが大きく影響していることを示唆している。従って、このような実験から遅い動的過程のモード分布についての知見が得られると期待される。

## 9. おわりに

温度変調法はまだ発展段階の方法であると考えている。温度変調DSCとしては、装置、測定法、データ解析などに、大きな改善の余地がある。ガラス転移を始めとする遅い動



**Fig.9** Temperature dependence of the real part of the complex heat capacity and the complex volume expansion coefficient. <sup>20)</sup>

的過程への応用は、非線形領域への発展の兆しを見せている。また、放射光を利用したX線回折とacカロリメトリーの組み合わせなど、他の方法と組み合わせて同時測定を行うのに適した熱測定技術であることも、温度変調法の特徴であろう。今後の発展を待ちたい。

## 謝 辞

私が熱測定の研究を始めたのは、現在の大学に職を得てからであり、それまではDSCで高分子の融点を見積もったことがある程度でした。そのような状態で、八田一郎先生にはacカロリメトリーの手ほどきとその後の有益な議論などで、本当にお世話になりました。熱測定討論会に参加させて頂くようになってからも、正直なところほとんど五里霧中でしたが、小澤丈夫先生、昨年亡くなられた十時稔様をはじめ、たくさんの方々にご指導、ご助言をいただくことができました。温度変調DSCに関わるようになって、広島大学の戸田昭彦先生、ドイツRostock UniversityのProf. Christoph Schick、ベルギー Free University of BrusselsのProf. Guy Van Assche、立命館大学の深尾浩次先生、研究室の同僚である八尾晴彦先生との議論や協力関係が、大きな助けになりました。これら全ての方々に、心より御礼申し上げますと共に、本稿が皆様へのご報告になればと願っております。

## 文 献

- 1) P. S. Gill, S. R. Sauerbrunn, and M. Reading, *J. Therm. Anal.* **40**, 931 (1993).
- 2) M. Reading, D. Elliott, and V. L. Hill, *J. Therm. Anal.* **40**, 949 (1993).
- 3) M. Reading, A. Luget, and R. Wilson, *Thermochim. Acta* **238**, 295 (1994).

- 4) P. Sullivan and G. Seidel, *Phys. Rev.* **173**, 679 (1968).
- 5) P. Handler, D. E. Mapother, and M. Rayl, *Phys. Rev. Lett.* **19**, 356 (1967).
- 6) N. O. Birge, *Phys. Rev.* **B34**, 1631 (1986).
- 7) N. O. Birge and S. R. Nagel, *Phys. Rev. Lett.* **54**, 2674 (1985).
- 8) M. Futatsugi, T. Fukuzono, and Y. Saruyama, *Polymer Comm.* **30**, 22 (1989).
- 9) 西川真之, 猿山靖夫, 第29回熱測定討論会要旨集, 34 (1993).
- 10) Y. Saruyama, Proceedings of the 23rd NATAS conference, 20 (1994).
- 11) M. Nishikawa and Y. Saruyama, *Thermochim. Acta* **267**, 75 (1995).
- 12) 次のHPよりリンクされている。https://www.uni-rostock.de/fakult/manafak/physik/poly/index.php
- 13) B. Wunderlich, Y. Jin, and A. Boller, *Thermochim. Acta* **238**, 277 (1994).
- 14) Y. Kubota, K. Fukao, and Y. Saruyama, *Thermochim. Acta* **431/1-2**, 149 (2005).
- 15) G. R. ストロープル, 「高分子の物理」(6章), 深尾, 他 訳, シュプリンガー・ジャパン.
- 16) Y. Saruyama, *Thermochim. Acta* **330**, 101-107 (1999).
- 17) A. Toda and Y. Saruyama, *Polymer* **42**, 4727-4730 (2001).
- 18) A. Toda, C. Tomita, M. Hikosaka, and Y. Saruyama, *Polymer* **38**(11), 2849-2852 (1997).
- 19) Y. Saruyama and G. Van Assche, *Thermochim. Acta* **391**, 87-95 (2002).
- 20) K. Takegawa, K. Fukao, and Y. Saruyama, *Thermochim. Acta* **461**, 67-71 (2007).

## 要 旨

温度変調DSCおよび温度変調法に関する基礎研究について解説する。これらの実験法は、新しい可能性や考え方を熱量測定および熱分析の分野にもたらした。熱流の可逆成分と非可逆成分への分離、周波数依存性、複素熱容量、擬等温測定などである。この解説ではこれらについて説明した後、温度変調DSCの詳細な数学的モデルについても触れる。また、遅い動的過程への応用についても述べる。



猿山 靖夫 Yasuo Saruyama  
京都工芸繊維大学, Faculty Of Textile Science Kyoto Institute Of Technology  
E-mail: saruyama@kit.ac.jp