


ディビジョン番号	13
ディビジョン名	高分子

大項目	2. 高分子の構造と物性
中項目	2-1. 基本物性の評価法
小項目	2-1-3. 熱的性質

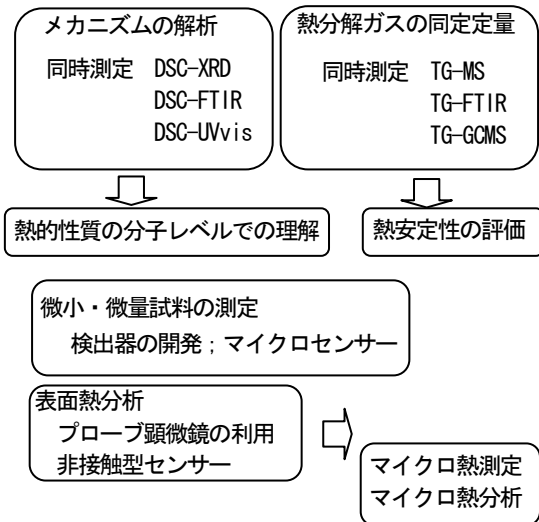
概要（200字以内）	
<p>熱的性質には、熱容量(C_p)、熱膨張率(α)、熱伝導率(κ)などの基本物性値に加えて、物質の物理的ならびに化学的熱安定性が含まれる。熱容量の正確な実測値から、エンタルピー(H)、エントロピー(S)、ギブズエネルギー(G)が評価でき、物質の熱力学的な理解が可能になる。熱膨張率、熱伝導率ならびに熱安定性は材料として利用する際に重要な情報である。熱的性質はエネルギーの効率利用とリサイクル性の観点から材料選択の指標として用いられる。</p>	<div style="text-align: center;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px; display: inline-block;">熱エネルギー Δq</div>  熱的性質 </div> <div style="border: 1px solid black; border-radius: 15px; padding: 10px; margin: 10px 0;"> <p>熱容量：$C_p = \Delta q / \Delta T$ エンタルピー：$\Delta H = \int C_p dT$ エントロピー：$\Delta S = \Delta q / T$ ギブズエネルギー：$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$</p> <p>熱伝導率：$dq / dt = -\kappa(dT / dx)$ 熱膨張率：$\alpha = \Delta V / \Delta T$ 熱安定性</p> </div> <p style="text-align: center;">温度：T、時間：t、距離：x、体積：V</p>
現状と最前線	
<p>熱的性質を測定する手法は熱分析と呼ばれており、試料温度を変化させた時の熱容量を測定する示差走査熱量測定(DSC)、質量変化を測定する熱重量測定(TG)、寸法変化を測定する熱機械分析(TMA)が主な分析装置である。市販装置の測定限界は、熱容量が$10^{-3} \text{ J g}^{-1}\text{K}^{-1}$、質量が$1\sim 5 \text{ }\mu\text{g}$、熱膨張係数が$10^{-6} \text{ K}^{-1}$である。測定温度範囲は、DSCが液体窒素を利用する-180から$800 \text{ }^\circ\text{C}$、TGが室温から$1500 \text{ }^\circ\text{C}$、TMAが$-180$から$1200 \text{ }^\circ\text{C}$程度である。</p> <p>熱容量が物質の様々な運動モードの積算であるように、物質のマクロな熱力学量には種々の分子情報が含まれている。高分子結晶の融解では、分子コンホメーション、分子配向、位置の三種類の秩序が失われる。ポリエチレンでは融解エントロピーの約80%がコンホメーション秩序によるもので、配向、位置の順にエントロピー変化への寄与は減少することが、DSCと赤外吸収スペクトル(FIR)ならびにX線回折(XRD)との同時測定から明らかになった。熱的性質を分子レベルで理解するためには、分光測定やX線回折を併用しなくてはならない。高分子のように準安定な結晶や非平衡なガラスを含み、さらに結晶と非晶が共存する試料系では、それらの状態が温度と時間で変化する。測定のタイムスケールが異なるとデータの比較が困難になり、同時測定によるリアルタイムでの熱的性質と分子情報の入手が必要になる。DSC-XRDは既に市販されており、DSC-FIRやDSC-紫外可視分光(DSC-UVvis)が開発されている。今後、同時測定を利用して、分子レベルでの熱的性質の理解が深まると期待される。</p>	

熱重量測定 (TG) に FTIR、質量分析 (MS)、ガスクロマト (GC) を接続した発生気体分析を行うと熱分解過程が解析できる。高分子の熱分解メカニズムが解明され、熱安定性の評価やリサイクルに適した高分子材料を選択する際に利用されている。

市販装置では数 mg 程度の試料質量が必要であるが、装置を高感度にすることで微小試料あるいは微量試料が測定可能になる。熱量検出を熱電対から熱電対列 (サーモモジュール) にする方法や、試料をスツパタで作成したマイクロ熱電対に直接載せる方法で 5~100 μg での測定が可能になっている。リソグラフィーによる微細な熱電対列の作成も試みられており、1 μg 以下の試料での測定が可能になるだろう。

装置の高感度化にあわせて、表面あるいは界面の熱的性質を直接評価する方法が検討されている。プローブ顕微鏡のカンチレバーに微細な熱電対を作成し、表面の温度分布や集積回路が作動している状態での熱の発生と拡散の過程が表面構造観察と同時に測定されている。赤外線カメラを検出器として用いて、細胞の代謝過程の測定が顕微鏡下で行われている。表面の測定では試料質量が小さいため接触型温度測定では正確な測定ができないので、非接触型温度測定技術の開発が必要になる。この測定方式は今まで測定ができなかった界面のような未踏領域の測定が可能になるだろう。

周期加熱を行う温度変調法や変化速度に応じた加熱速度を制御する速度制御法といった新たな測定法が提案され、理論的な解釈が進みつつある。同時測定に温度変調法を用いるなど、測定法を複合化することで、さらに詳細な分子レベルでの解析が進み、新しい科学技術の発展に寄与することが期待される。



(参考文献) 最新熱分析 小澤丈夫、吉田博久編 講談社サイエンティフィック (2005)

将来予測と方向性

- ・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題
熱的性質の分子レベルでの理解、転移や緩和現象のメカニズムの分子レベルでの理解
微小試料ならびに微量試料の熱測定、 μg 程度の試料質量での測定
- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題
表面や界面のような二次元物質の非接触検出による熱測定
微小試料ならびに微量試料の熱測定、サブ μg 試料質量での測定

キーワード

熱容量、熱安定性、熱伝導率、同時測定、マイクロ熱分析

(執筆者: 吉田 博久)