東京工業大学理工学研究科 有機・高分子物質専攻

有機材料工学講座 有機複合材料分野

橋 本 寿 正*

1. はじめに

筆者らの属する専攻は、教授・助教授で28名を数える大所帯で、有機・高分子物質を中心に幅広い観点から研究・教育に取り組んでいる。プラスチック成形は、専攻にとって主要な柱の一つであり、本会にも多数の方々が会員として活動されている。当研究室は、少し長くなるが、有機材料加工講座有機複合材料分野というのが正式の名称である。構成は、教授が筆者で、塩谷正俊助教授、森川淳子助手、堀克明技官をスタッフとして、現在合わせて17名の学生が在籍している。うち留学生が学部から博士課程まで6名在籍しており、国際色豊かな研究室である。

2. 研究内容

研究は物性測定が中心であるが、テーマは外部との共同研究を含めると非常に多岐にわたっている。最近の研究テーマあるいは研究対象は、細々ながら続いているものも含めて思いつくままに、挙げさせていただくとどめたい。材料として、プラスチック全般は当然として、ポリマーブレンド、炭素繊維およびその複合材料、炭素材料、微粒子分散系複合材料、植物系生体材料、電気絶縁用超薄膜、IC封止材料、紙、感熱紙、活性炭、リチウム充放電池材料、電解水、低分子有機化合物、塗料、天然繊維など。これらの材料について、製造・加工法、構造・物性評価、再生などを複眼的に組み合わせて研究を進めている。測定法・装置からいうと、熱補償DSC、熱流速DSC、TGA、FT-IR、X線回折装置、SEM、AFM、電気化学測定装置などを指折ることができる。独自の試作測定法として、熱刺激電流法、熱ルミネセンス法、微小体積・表面積測定システム、表面温度分布測定システム、そして熱拡散率・熱伝導率測定システムである。本稿では、筆者らが近年力を入れ、またプラスチック成形とも関連の深い伝熱測定方法の観点から最近の研究内容を紹介する。

3. 熱伝導性

熱伝導性はプラスチック成形加工研究に必要不可欠な物

性であるが、その割に注目されない物性である。特に熔融状態では測定が難しいという面もあって、熱伝導性（熱拡散率、熱伝導率）は、各種データハンドブックの値を用いることが多い。しかし、種々の材料に対し、精密かつ高度な応用が要求されるに従い、データもなく、熱伝導測定に供するほどの試料量を確保できないことが多くなってきた。特に、薄膜などではまさしく薄くすることで独特の物性を発揮させるから、バルク的な性質とは全く違うことが予想される。一例として、無機・有機超薄膜は、シリコンウエハと外部の放熱体を接続する材料としても機能するので、通電による発熱を外部に逃がす役割も担っている。このほか測定例として、紙類などの薄い多孔体、対流の起きやすい液体、ポリマーフィルムと薄い金属箔の積層材、熱硬化樹脂の硬化過程なども難しい部類である。

小さな試料あるいは薄い試料では、有効な温度勾配を与えられないので、定常法の適用は困難で、パルス的あるいは交流的な温度刺激を与えて、その応答を時間の関数として観測する非定常法が有利になる。近年の装置開発はこの非定常法に集中する傾向にあるが、刺激の与え方、応答を観測する位置、周波数範囲などの異なるいくつかの方法が提案されている。ここですべてを解説するのは難しいが、広く用いられてきたレーザーフラッシュ法と熱線法では、上記の試料には適用するのが難しい場合が見受けられる。

4. 新しい測定法—温度波熱分析

この解説で紹介する方法は、著者らが開発している方法で、温度波の伝搬から主に熱拡散率を測定しようというものである。対象試料は、平行平板で1cm角程度以下の小さなものを想定している。平板試料の表面で通電により温度波を発生させ、裏面に伝搬された温度波の位相遅れを観測する方法を基本としている。測定できる試料の厚さは、ミクロンからミリメートルオーダーまで対応できる。

通常、試料の両側には金を蒸着し、交流温度波の発生のためのヒーター、到達した温度波検知のためのセンサーとして取り付ける。金薄膜は数百オングストロームと極めて薄く、十分に試料と密着しているとみなすことができるので、その熱伝導への寄与や比熱を無視することができる。このことで、センサーの時定数を小さくすることができ、高い周波数の温度波まで解析可能となった。薄い試料の測定には高周波を必要とするのである。本方法を用い、各種

* Hashimoto, Toshimasa
東京工業大学 大学院理工学研究科
目黒区大岡山 2-12-1 (〒152-6552)
2001.6.4受理

図1 TWA装置の概念図

の高分子、有機液体、紙、微粒子集合体、複合材料に関して、広い温度範囲で熱拡散率を求め、従来法と比べて迅速に測定できる方法であることを示してきた。また融解やガラス転移といった物性が大きく変わる転移領域でも、高い温度解像力がある有効な方法である。

この原理を一定昇降温過程での測定に発展させ、温度波熱分析法 (TWA: Temperature Wave Analysis) と名付けた熱拡散率を温度の関数として測定する新しい熱分析法を提案した。さらにこの TWA 法を発展させ、入力刺激を正弦波から、連続矩形波、三角波、または任意の波形として、センサーで読みとった到達温度波に対しフーリエ変換を施して、高次高調波の各成分の減衰を独立に解析し、複数の周波数での熱拡散率・体積比熱・熱伝導率を同時に測定しようとする方法への展開を進めている。

本装置の概略を図1に示す。温度制御可能な試料部のほか、交流熱源としてのファンクションシンセサイザー、増幅器としてのロックインアンプから成っている。試料をセルに挿入し、一定に保つかまたは定速で昇降温することができる。昇温速度は、0.01-10 K/min の範囲で可変である。試料部分は目的に応じて設計するが、測定精度に直接反映されるため、一工夫がいるところでもある。特に試料とセンサー、ヒーターとの接触が重要である。図2は真空中低温での測定を可能とした装置の例である。本法は、温度変化を位相変化として見るため、厳密な絶対温度計測をむねとする他の測定と比較して、サンプル設定での自由度が大きい。

解析は、熱拡散率を直接求めるほかに、界面熱伝達、分

図2 低温測定用試料部 (カバーをはずしてある)

子配向とその緩和、再結晶化など分子運動性評価にも応用できる。また顕微鏡下での測定も可能で、融解や結晶化では複屈折の変化をモニターしながら測定できる。ここで紹介した温度波分析法の特徴を以下に示す。

- (1) サンプル量が少なく、100 nm の厚さの薄膜まで測定可能
- (2) 温度範囲は -268°C から 350°C
- (3) 顕微鏡下、DTA などと同時測定が可能
- (4) 配向試料、複合系、発泡体など測定可能
- (5) 冷却過程での測定
- (6) 界面熱伝達の測定への展開ができる

熱拡散率に限れば、位相遅れのみで安定したデータが得られるが、温度振幅を解析することで熱伝導率や体積比熱の同時測定も可能である。したがって、各種材料の基本三熱物性を短時間で得られる画期的な方法への展開に意欲を燃やしている所である。熱物性の周波数依存性も転移領域では注目される。

現在ナノテクノロジーと総称されるようなファインな設計思想とそれによってつくられる材料には大いに期待を寄せられている。まず評価技術が必要で、いま AFM などを用いた熱分析が提案されているが、幅広い観点からの測定技術が要求されるようになろう。熱移動速度が機能を発現させ、または欠陥を発生させることを考えるなら、微少部分の熱分析の必要性も増大するものと思われる。筆者らの方法が、プラスチック成形分野に応用できれば幸いである。