

フロギストン

フラジリティ fragility

液体の動力学における Arrhenius 則からのずれの程度を記述するために導入された概念であり、いくつかの尺度が定式化されている。緩和時間や粘度の対数を、ガラス転移温度 T_g で規格化した温度の逆数 T_g/T に対してプロットした、いわゆる Angell プロットにおける T_g での傾きとして定義されるフラジリティ m は、 T_g 近傍における見かけの活性化エネルギーに対応し、液体のダイナミクスを特徴づける指標として広く用いられている。 m が大きいほど Angell プロットが直線から下に大きくたわみ、このような非 Arrhenius 的な挙動を示す液体は fragile 液体と呼ばれる。これに対して、 m が比較的小さく、近似的に Arrhenius 則が成り立つ液体は strong 液体として分類される。共有結合や水素結合などの異方的な分子間相互作用のネットワーク構造が形成される系では、 m が比較的小さいが、クーロン相互作用やファンデルワールス力などの等方的な相互作用が支配的な系は、比較的大きな m を示すことが経験的に知られている。一般には誘電緩和や粘度の測定から得られる m が動的フラジリティと呼ばれるのに対し、ガラス転移で観測されるガラスと平衡液体との熱容量の差 $\Delta C_p(T_g)$ や両者の比、あるいは $\Delta C_p(T_g)$ を融解エントロピー $\Delta_m S$ で規格化した値は、熱力学的フラジリティとして扱われることがある。両フラジリティ間には、多くの低分子性液体において正の相関関係が成り立つが、例外もいくつか報告されている。フラジリティの物理的起源は完全には解明されておらず、液体内のダイナミクスや分子間相互作用との関連を反映する指標として、実験、理論の両面から多様な議論が続いている。

(鳴門教育大学 寺島 幸生)

協同的再配置運動領域 cooperatively rearranging region

ガラス転移を説明する微視的なモデルとして、Adam & Gibbs によって導入された概念であり、低温で分子の緩和運動が急激に遅くなるという実験結果からも、その存在が予想されている。高温の液体では、分子が比較的独立して運動しているが、温度が下がるにつれて、各分子は分子間相互作用により、周囲の分子と次第に協同的に運動するようになる。この協同運動の領域を、協同的再配置運動領域 (Cooperatively Rearranging Region, CRR) と呼ぶ。 T_g 近傍の低温では CRR が拡大し、分子運動のエネルギー障壁すなわち活性化エネルギーが増大することが予測される。CRR サイズを推算する方法として、DSC および温度変調型 DSC (TMDSC) を用いた熱容量および複素熱容量測定に基づく方法や、断熱型熱量計での熱容量測定から得られる構造エントロピーを用いる方法などが提案されている。

(鳴門教育大学 寺島 幸生)

高分子の ZEP 融点 Zero-Entropy-Production Melting Temperature of Crystalline Polymers

熱力学的には、非平衡下の不可逆変化を特徴付ける自発的なエントロピー生成がない過程における融点、すなわち昇温速度ゼロの極限で得られる融点を意味する。最安定状態にある純物質の結晶であれば過加熱のない平衡融点に相当する。準安定状態にある折り畳み鎖高分子結晶の場合、より安定な状態へと不可逆的に変化する再組織化や再結晶化が融解温度近傍で容易に生じるため、低速昇温で得られる融点は調整時の結晶の ZEP 融点とはならないことに注意を要する。高分子結晶の ZEP 融点の決定法としては、昇温中に再結晶化・再組織化が起こらないよう分子内架橋により構造を固定する方法や、再結晶化・再組織化が抑制される高速昇温による融解ピークの過加熱度を融解キネティクスに基づき評価して昇温速度ゼロへと外挿する方法がある。

((株) 東レリサーチセンター 古島 圭智)

高分子の平衡融点 equilibrium melting temperature of crystalline polymers

直鎖状高分子では、伸びきった高分子鎖が配列してできた完全結晶の界面効果のない平衡融点として定義される。ただし、例外的な高分子を除き、通常の条件下では、分子鎖が折り畳まれたラメラ状結晶が得られるため、高分子結晶の平衡融点を直接決定することは現実的には難しい。そこで、平衡融点決定法として、以下の二つの外挿法が通常用いられる。一つ目は、ラメラ晶の厚さと融解温度の関係を表す Gibbs-Thomson 式に基づき、異なる厚さのラメラ晶の ZEP 融点を決定し、ラメラ厚無限大へと外挿する方法である。二つ目は、結晶化温度を平衡融点に近づけていくと、より最安定状態に近い結晶が得られ、最終的には結晶化温度と平衡融点が一致するとの前提の元で、結晶化温度と ZEP 融点の関係をみる Hoffman-Weeks プロットにより外挿する方法である。ただし、理論式通りに外挿できず平衡融点が求められない、あるいは二つの方法による値が一致しない場合も多い。

((株) 東レリサーチセンター 古島 圭智)

Avrami の式 Avrami equation

準安定相から安定相への自発的な固相間転移の速度解析によく用いられる式であり、元々は固相反応を解析するために導かれた。準安定相の中に新しい安定相の核が十分多く存在しており、安定相の成長が転移の律速過程であるとしたときに、時間 t における転移率 α が $\alpha = 1 - \exp(-kt^n)$ で表される。このとき、転移率 α とは、結晶の全量中における新しい安定相の量の割合を表す。 n は新しい安定相の形状を表す「次元」を表し、 $n = 1$ では 1 次元の針状結晶、 $n = 2$ では 2 次元の平板結晶、 $n = 3$ では 3 次元の多面体結晶が成長することを意味する。また、 k は転移が進行する

ときの速度定数に対応する。準安定相の分率 $\beta = 1 - \alpha$ に注目すれば $\beta = \exp(-kt^n)$ と書き換えることもできる。

(近畿大学 鈴木 晴)

Brill 転移 Brill transition

ナイロンの結晶相 (α 相) に固有の構造相転移であり、1942 年に初めてナイロン 6,6 においてその存在が確認された。発見者の名前 (R. Brill) に因んで Brill 転移と呼ばれている。結晶格子の間隔が温度上昇とともに徐々に変化する相転移であり、X 線回折実験で最も顕著に観測することができる。隣り合う高分子鎖の間隔に相当する 2 本の回折ピークが温度上昇とともに近づいていき、転移温度 (T_B) 以上では 1 本のピークに統合するようになる。実際には、 T_B 以上でも 2 本のピーク成分は残っているが、ピーク幅が広いために分離は難しい。 T_B が加熱方向と冷却方向で異なることを根拠に、ヒステリシスの存在を主張して、Brill 転移を 1 次転移に分類する考え方がある一方で、熱量測定などでは明瞭な潜熱が観測されないことから、1 次転移に分類することに懐疑的な見方もある。 T_B は、結晶化のプロセスに大きく依存する。例えば、ナイロン 6,6 では 412–503 K の広い温度範囲で報告がされている。

(近畿大学 鈴木 晴)

特定保健用食品 food for specified health uses

消費者庁によると、「特定保健用食品は、からだの生理学的機能などに影響を与える保健機能成分を含む食品であり、血圧、血中のコレステロールなどを正常に保つことを助けたり、おなかの調子を整えたりするのに役立つ、などの特定の保健の用途に資する旨を表示するもの」と定義されている。特定保健用食品の表示を可能にするためには、製品ごとに科学的根拠に基づいて安全性や有効性の審査を受ける必要がある。すなわち、ヒトを対象とした試験において効果が確認され、物理的、化学的、生物学的、医学的および栄養学的な根拠が必要となる。

2018 年 5 月 9 日時点で、特定保健用食品の表示が許可された食品は 1,083 品目である。そのうち、飲料 (ティーバッグや粉末飲料も含む) は 699 品目あり、全体の 7 割近くを占め、茶系飲料は 120 品目存在する。この茶系飲料の中で、ポリフェノールを特定の保健に関与する成分として申請している商品は 54 品目であり、その半数以上はポリフェノールの体内における脂肪分解効果ならびに消化管における脂肪吸収抑制効果等を期待して、「体脂肪が気になる方に」という表示がなされている。(福岡大学 池田 浩人)

栄養機能食品 food with nutrient function claims

消費者庁によると、「栄養機能食品は、栄養成分 (ビタミン・ミネラル) の補給のために利用される食品で、栄養成分の機能を表示するもの」と定義されている。特定保健用食品とは異なり、栄養機能を表示するための許可申請を消費者庁へ行う必要の無い自己認証制度である。製品パッケージには、栄養機能表示 (例: ビタミン C は、皮膚や粘膜の健康維持を助けるとともに、抗酸化作用を持つ栄養素です) だけではなく、多量摂取による注意喚起表示 (例: 本品は、多量摂取により疾病が治癒したり、より健康が増進するものではありません。1 日の摂取目安量を守ってください) も行う必要がある。また、特定保健用食品のような特定の保健の用途の表示 (例: 疲れ目の方に) は禁止されている。

現在、栄養機能表示が可能な栄養成分は、脂肪酸 1 種類 (n-3 系脂肪酸)、ミネラル 6 種類 (亜鉛、カリウム、カルシウム、鉄、銅、マグネシウム) およびビタミン 13 種類 (ナイアシン、パントテン酸、ビオチン、ビタミン A、ビタミン B₁、ビタミン B₂、ビタミン B₆、ビタミン B₁₂、ビタミン C、ビタミン D、ビタミン E、ビタミン K、葉酸) の計 20 種類である。(福岡大学 池田 浩人)

緑茶ポリフェノール green tea polyphenol (GTP)

2 個以上のフェノール性水酸基を有する芳香族化合物は、ポリフェノールと呼ばれる。ポリフェノールは、活性酸素によるダメージから自身を守るために植物が産生する物質で、多くの植物に含まれている。現在、5000~8000 種類程度のポリフェノールが確認されており、それらは様々な生理活性作用 (抗酸化作用、抗ガン作用、抗アレルギー作用など) を有することが報告されている。1992 年に Renaud と de Lorgeril が、いわゆる "French paradox" を報告して以来、ポリフェノールの各種生理活性作用を期待して、健康増進を目的としたポリフェノールの摂取が世界的に普及している。

茶葉中に含まれるポリフェノールである緑茶ポリフェノール (GTP) は、1929 年、女性初の農学博士である理研の辻村みちよ氏らによって初めて存在が確認された。代表的な GTP として、その構造中にガロイル基を有するガレート型 GTP である (-)-epigallocatechin gallate (EGCg) と (-)-epicatechin gallate、非ガレート型 GTP である (-)-epigallocatechin (EGC) と (-)-epicatechin が知られている。緑茶中に含まれる GTP のおよそ 7 割は、EGCg と EGC である。また、一般にガレート型 GTP の生理活性作用は、対応する非ガレート型 GTP より高い事が多い。

(福岡大学 池田 浩人)

広帯域誘電分光法 broadband dielectric spectroscopy

物質に刺激として電場 E^* を与え応答として電気変位 D^* を観測したとき、その両者の関係を与える複素誘電率 ϵ^* の周波数依存性を得る手法が誘電分光法である。物質に電場を印加すると分極が起こる。この分極は大きく分けて「電子分極」、「イオン分極」、「配向分極」により構成され、誘電分光法では主に配向分極が測定対象となる。配向分極は永久双極子モーメントを持つ分子が加えられた電場によって配向することによって生じる分極のことである。技術の進歩により測定可能な周波数範囲が拡大され、近年ではサブ μHz からサブ THz の周波数範囲が誘電分光法による測定範囲である。幅広い周波数範囲、つまり、幅広い分子運動の時間域をカバーできることが大きな特徴であり、液体状態からガラス状態までの分子運動の変化を網羅的に調べることができる。
(東海大学 佐々木 海渡)

ν 緩和 ν -relaxation process

様々な水溶液で含水率や溶質分子構造の違いがあるにもかかわらず、全ての水溶液で観測される低温でも結晶化しない水の局所的な分子運動に起因する緩和過程が多く共通な特徴を示す。このことからこの緩和過程を、水のギリシャ語「 $\nu\epsilon\rho\acute{o}$ 」の頭文字をとって、 ν 緩和と呼んでいる。 ν 緩和はガラス形成物質で観測される Johari-Goldstein 緩和と同じ特徴を示し、それに加えて含水率や溶質の違いによらない共通の性質として、1) 高温、低溶質濃度で水の誘電緩和であることが明らか、2) 溶液のガラス転移温度で緩和時間の温度依存性が変化する、3) 溶液のガラス転移温度以下で緩和強度の絶対値があまり変わらない、4) 活性化エネルギーがおおよそ 50 kJ mol^{-1} である、5) ν 緩和の緩和時間が 100 s になる温度として定義したガラス転移温度が 136 K 付近になるといった特徴を示す。
(東海大学 佐々木 海渡)

Bjerrum 欠陥 Bjerrum defect

完全な氷中の水分子の配列には「1 つの水素結合上には必ず 1 つの水素が存在する」、「1 つの酸素に近接する水素は 2 つ」の 2 つの条件がある。これはアイスルールと呼ばれる。Bjerrum 欠陥とはこのアイスルールを満たさない欠陥、つまり、1 本の水素結合上に「水素が存在しない L 欠陥 (L はドイツ語の Leer)」と、「水素が 2 個存在する D 欠陥 (D はドイツ語の Doppel)」のことを指す。1952 年に Bjerrum によって氷の誘電緩和機構や導電率を説明するために導入された。[N. Bjerrum, *Science* **115**, 385–390 (1952).] 配向欠陥や D, L 欠陥と呼ばれることもある。完全に水素結合している氷中のある 2 つの水分子に注目し、熱揺らぎによって局所的にそのうちの片方が 120° 回転すると L 欠陥と D 欠陥が対となって現れる。これらの欠陥は引き続く水分子の回転によって伝播し、D 欠陥が L 欠陥の場所に回転すれば、一対の D, L 欠陥が消滅する。

(東海大学 佐々木 海渡)