CODEN : NESOD 2
ISSN 0386-2615
Netsu Sokutei 47 (2) 51-82

# 熱測定

Vol.47, No.2
April
2020

日本熱測定学会
The Japan Society of Calorimetry and Thermal Analysis
http://www.netsu.org/

示差熱熱重量同時測定装置（TG-DSC）
**NEXTA STA SERIES**

**HITACHI**
Inspire the Next

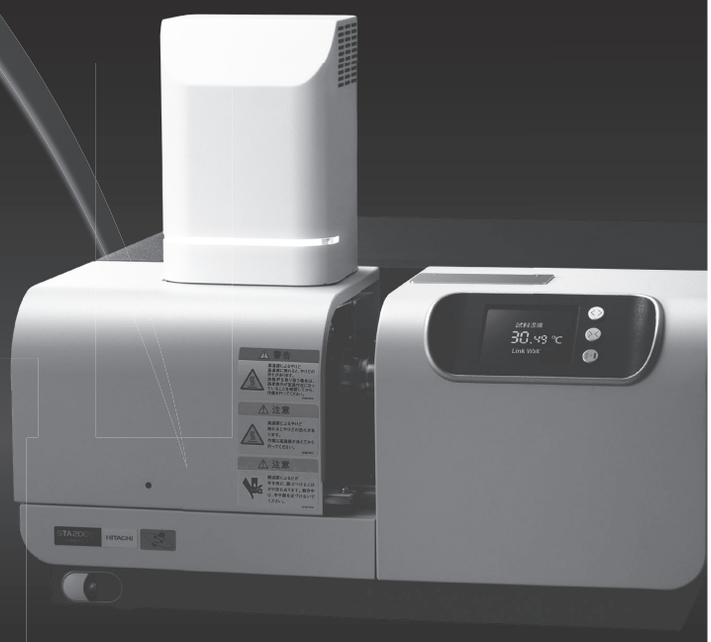
# 熱分析はNEXTステージへ。NEXTAシリーズ

5000シリーズ

6000シリーズ

7000シリーズ

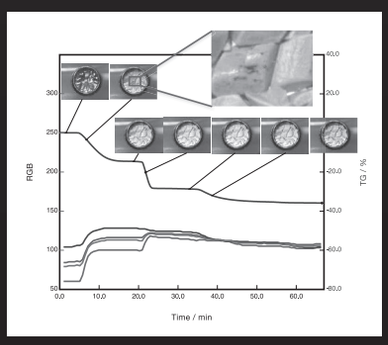
**NEXTAシリーズ**



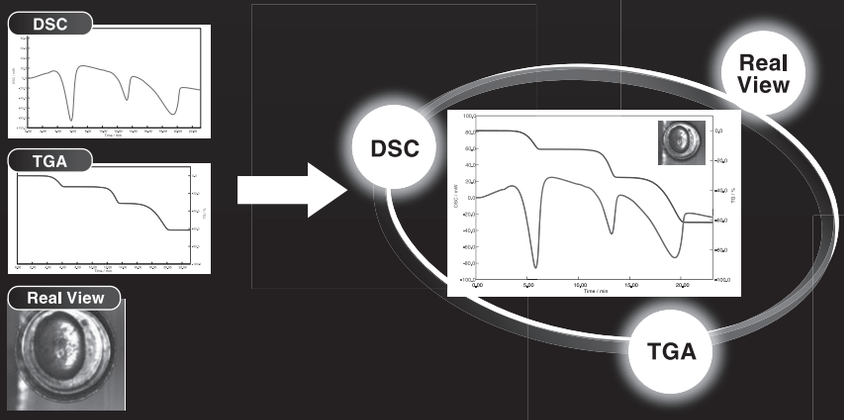
※Real View装着状態

- 世界トップレベルのベースライン性能※1
- マスフローコントローラー標準搭載
- 2年間の本体無償保証（標準）※2

● 色彩解析に対応したReal View®




● TGA、DSC、Real Viewを同時測定およびデータ解析が可能




※1 自社調べ
※2 オプション品の保証期間は1年間
● "Real View"は株式会社日立ハイテクサイエンスの日本およびその他の地域における登録商標です。


**株式会社 日立ハイテクサイエンス**

| | | | |
|---|---|---|---|
| 本社営業部門 | 〒105-0003 | 東京都港区西新橋一丁目24番14号 | TEL：(050)3131-6844 |
| 中部支店 | 〒460-0003 | 愛知県名古屋市中区錦二丁目13番19号 瀧定ビル | TEL：(050)3131-6974 |
| 関西支店(大阪営業課) | 〒532-0003 | 大阪府大阪市淀川区宮原三丁目3番31号 上村ニッセイビル | TEL：(050)3131-6973 |

**https://www.hitachi-hightech.com/hhs/**

# 熱測定討論会講演要旨集頒布のお知らせ

## 第55回熱測定討論会講演要旨集　　価格 3,300円（税込，送料別）

会期：2019年10月24日～26日
会場：近畿大学 東大阪キャンパス
内容：シンポジウム「熱測定と中性子散乱の相補利用」
ミニシンポジウム「熱測定が支える産業と社会」
金属・無機固体・セラミックス，生体・医薬・食品，エネルギー・環境・熱測定基盤，
高分子・有機，磁性体・錯体，液体・溶液・集合体・界面，教育

## 第54回熱測定討論会講演要旨集　　価格 3,300円（税込，送料別）

会期：2018年10月31日～11月2日
会場：東京工業大学 すずかけ台キャンパス
内容：ミニシンポジウム「産業を支える熱測定」～企業における熱分析活用事例を学ぼう！～
チュートリアル「DSCの基礎と応用」
金属・無機固体・セラミックス，生体・医薬・食品，高分子・有機物，磁性体・錯体，
液体・溶液・集合体・界面，教育，

## 第53回熱測定討論会講演要旨集　　価格 3,300円（税込，送料別）

会期：2017年11月4日～6日
会場：福岡大学 七隈キャンパス
内容：金属・無機固体・セラミックス，生体・医薬・食品，教育，液体・溶液・集合体・界面，
高分子・有機物，熱測定基盤・磁性体・錯体

## 第52回熱測定討論会講演要旨集　　価格 3,300円（税込，送料別）

会期：2016年9月28日～30日
会場：徳島大学 常三島キャンパス
内容：シンポジウム「生体分子と熱測定」
チュートリアル「熱測定・熱分析」
熱測定基盤，高分子・有機物，金属・無機固体・セラミックス，生体・医薬・食品，
溶液・溶液・集合体・界面

お申込は，下記事務局まで，（1）書名，（2）送付先郵便番号・住所，（3）所属・部署，（4）氏名，（5）電話番号をご記入の上，電子メールにてお送りください。
折り返し，現品と請求書をお送りします。見積書などご必要な方はお申込の際に記載願います。

日本熱測定学会
〒101-0032 東京都千代田区岩本町1-6-7 宮沢ビル601
TEL. 03-5821-7120　FAX. 03-5821-7439　E-mail: netsu@mbd.nifty.com

Leading Thermal Analysis

NETZSCH
Proven Excellence.

# NETZSCH 熱分析・熱物性測定のリーディングカンパニー

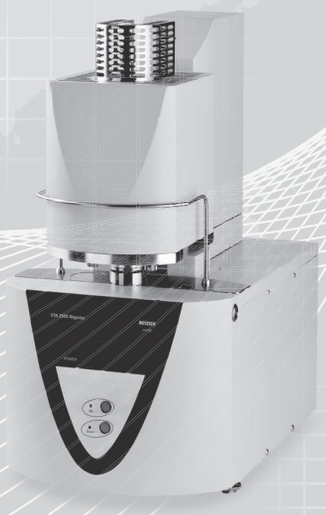
NETZSCH 社では幅広い温度範囲と多様な測定手法を可能にする製品群を有し、熱重量変化（-150 ～ 2400℃）、DSC 法による比熱容量測定（-100 ～ 1400℃、1 次、2 次の相転移も検出可能）、熱伝導率測定（125 ～ 2800℃）および熱膨張率測定（-180 ～ 2800℃）など、他社に類を見ない測定を可能とします。高精度な熱分析、熱伝導率、比熱容量、熱膨張測定に対応し、研究開発から品質管理まで最先端の技術でサポート致します。

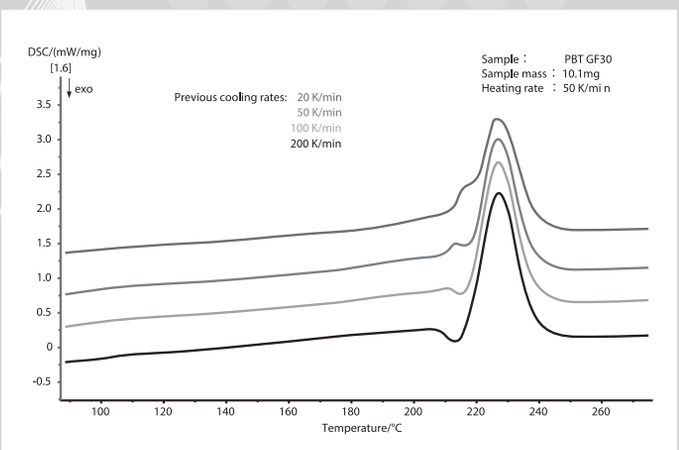
示差走査熱量計

## DSC 214 *Polyma*

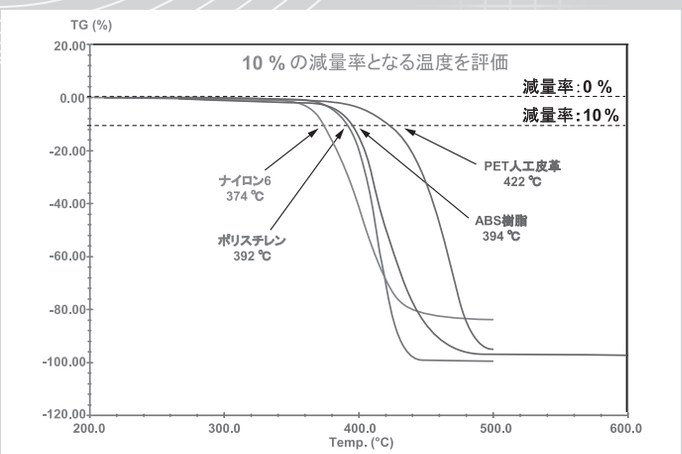
高感度差動型示差熱天秤

## STA 2500 *Regulus*






PBT（30wt% グラスファイバー含有）の結晶化評価




各種高分子材料の熱分解評価


## ネッチ・ジャパン株式会社

**営業本部・テクニカルサポートセンター**
〒221-0022　横浜市神奈川区守屋町3-9-13
TEL：045-453-1962（代）　FAX：045-453-2248

**大阪営業所**
〒532-0011　大阪府大阪市淀川区西中島3-23-15
TEL：06-6308-5550（代）　FAX：06-6308-5610


ネッチ・ジャパン
**HPはこちら**
https://netzsch.co.jp/

ネッチ・ジャパン
**公式 Facebook**
@netzsch.japan

ネッチ・ジャパン
**公式 Twitter**
@netzsch_japan

setaram
KEP TECHNOLOGIES

setline
by SETARAM
simple. powerful

## セタラム・インスツルメンテーション社製

# 新製品 setline シリーズ

示差走査熱量計 setline *DSC / DSC+*

TG-DSC同時測定装置 setline *STA / STA+*

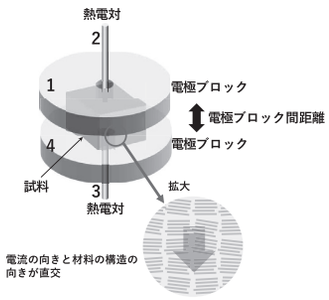
Market Expansion Services by www.dksh.jp
DKSH
お問合せ先：DKSHジャパン株式会社テクノロジー事業部門　科学機器部
〒143-0006 東京都大田区平和島 6-1-1 東京流通センター AE5-7　Phone: 03-3767-4510
Email: tp.labtyo@dksh.com

ADVANCE RIKO

# 熱電評価装置は
# アドバンス理工にお任せください

厚さ方向熱電特性評価装置
**ZEM-d**

## 厚さ方向の熱電評価測定に




上部・下部ブロックの内蔵ヒーターで、
上下それぞれ精密温度制御をしつつ、
試料厚さ方向の温度勾配をつけて、
熱電対プローブを接触させて測定

主な仕様

| | |
|---|---|
| 測定物性 | ゼーベック係数、<br>電気抵抗率（厚さ方向） |
| 温度範囲 | 最高 200℃（試料高温側） |
| 試料サイズ | 断面積　最大 φ20mm<br>厚さ　0.01～20mm |
| 測定雰囲気 | 大気中、不活性ガス中 |

大気中熱電モジュール評価装置
**F-PEM**

## 大気中での変換効率測定に

### モジュールの耐久試験評価にも最適です

| | |
|---|---|
| モジュールサイズ | ：40mm角 |
| 測定温度 | ：最高 600℃ |
| 測定雰囲気 | ：大気中 |
| 測定物性値 | ：発電量、熱流量、変換効率 |

※本製品は、国立研究開発法人産業技術総合研究所の研究成果を活用しています。
(特許第WO 2017/164104号)

カスタマイズにもお応えします。お気軽にご相談ください。


**アドバンス理工株式会社**
**ADVANCE RIKO, Inc.**

本　　社 〒224-0053 横浜市都筑区池辺町４３８８
TEL 045-931-2285　FAX 045-933-9973
大阪営業所 〒564-0063 吹田市江坂町1-23-101 大同生命江坂ビル
TEL 06-6192-8377　FAX 06-6192-8388

URL http://advance-riko.com


アドバンス理工は、チノーグループの一員です。

Rigaku
Leading With Innovation

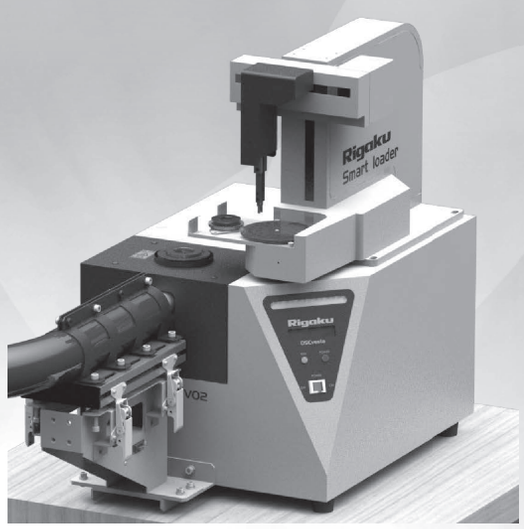
# 業界最高クラスの測定温度範囲

Thermo plus EVO2
## DSCvesta/LR

電気冷却DSC

**-90～725℃**

※LN2冷却の場合は-170～725℃



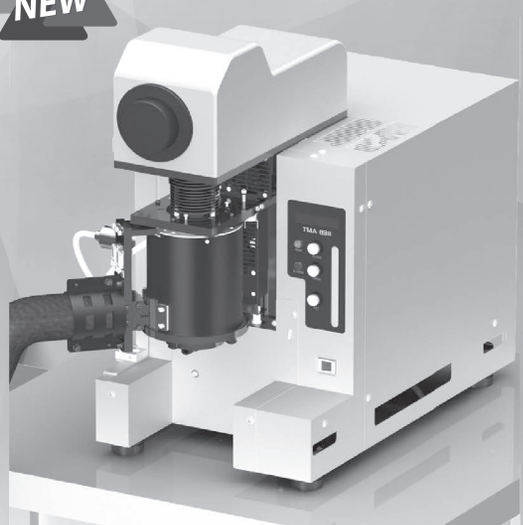

・低消費電力ながら効率的な冷却･加熱
・-90～725℃の連続測定が可能
・試料観察ユニット取り付け可能(オプション)

Thermo plus EVO2
## TMA83II/LR

電気冷却TMA

**-70～600℃**

NEW



・お使いのEVO2シリーズTMA装置にも追加可能

- 冷却ユニットの交換が容易
- 装置本体の電源スイッチ１つで電気冷却機・ガスの供給も同時にOFF可能(オプション)
- 測定前の待ち時間ゼロを実現(オプション)
- フロンガス規制法に該当しない電気冷却機

株式会社リガク
〒196-8666 東京都昭島市松原町3-9-12 ☎(042)545-8111<代表電話案内>
●東京支店 ●大阪支店 ●東北営業所 ●名古屋営業所 ●九州営業所
URL https://www.rigaku.com

## COVID-19の影響への対応について

熱測定学会では，今年度，主催事業として熱測定討論会ならびにいくつかの講習会を企画し，昨年開催の第46回通常総会で承認をいただいております。以下のそれぞれの事業につきましては，実行委員会やワーキンググループメンバー，企画幹事を中心に，既に実施に向けての準備を進めております。しかしながら，新型コロナウィルス感染症（COVID-19）の影響により，開催については慎重な対応が求められる状況にあります。現時点では開催に向けた準備を進めておりますが，後述のスプリングスクール同様，やむを得ず中止あるいは延期を含めた事業予定の変更を判断せざるを得ない状況も考えられます。

今後は，状況を詳細に精査しながら，必要に応じて柔軟な対応をさせていただきます。これらの事業予定について変更が生じました際には，学会ホームページや熱測定エクスプレスで速やかにご連絡いたします。（2020年4月3日）

＝＝＝＝＝＝＝＝＝＝＝

**【主催事業】**

## 第15回熱分析基礎講座
## DSC・DTAを中心とした熱分析の基礎と測定法
## ー 信頼性の高い測定のためにー

**主　催**：日本熱測定学会（企画：標準化作業グループ）
**後　援**：産総研NMIJ固体熱物性クラブ
**協　賛**：高分子学会，日本分析化学会，日本物理学会，日本生物物理学会，日本熱物性学会（順不同）
**日　時**：2020年6月25日（木）10:00～17:00
**会　場**：近畿大学 東京センター 大会議室
（〒108-0028 東京都中央区八重洲1丁目8-16 新槇町ビル13階）
**申込締切**：2020年6月19日（金）
**申込先**：日本熱測定学会 事務局
〒101-0032 東京都千代田区岩本町1-6-7 宮沢ビル601
TEL. 03-5821-7120, FAX. 03-5821-7439
E-mail: netsu@mbd.nifty.com
URL: http://www.netsu.org

---

## 熱測定サマースクール 2020
## （第 85 回熱測定講習会）

**主　催**：日本熱測定学会
**会　期**：2020 年 8 月 27 日（木）～ 28 日（金）
**会　場**：京都大学 桂キャンパス 船井哲良記念講堂，船井交流センター（京都市西京区京都大学桂）
阪急京都線「桂駅」下車，京都市バス「西 6」または京阪京都交通バス「21, 21B」系統に乗車。「京大桂キャンパス前」で下車。その他のアクセスは以下をご覧下さい。
https://www.t.kyoto-u.ac.jp/ja/access/katsura
**参加人数**：先着 50 名程に制限させていただきます。

本講習会は，高分子材料を対象として，熱測定の基礎講義，最新の熱測定手法の事例，実習，個別相談で構成しました。実習では，実習目的に従い講師やメーカー担当者と相談しながら測定や結果を解析することで，日々の疑問解決に役立てられる内容とする予定です。両日共に講義終了後，講師として講演された大学，企業，装置メーカーの方々とのグループディスカッション，個別相談の時間を設けます。

熱測定をこれから始めようとしている初心者はもちろん，疑問を抱えながら研究・開発で熱分析を利用している方まで，熱測定に関わる多くの方の参加をお待ちしています。

会場世話人：　引間 悠太（京都大）
日本熱測定学会 企画幹事
引間 悠太（京都大）
名越 篤史（国士舘大）
塚本修（ネッチ・ジャパン）
西本真琴（和歌山高専）

---

## 第 56 回熱測定討論会

**主　催**：日本熱測定学会
**共　催**：日本化学会，日本薬学会（順不同）
**会　期**：2020 年 9 月 9 日（水）～ 11 日（金）
**会　場**：早稲田大学 理工（西早稲田）キャンパス
（〒169-8555 東京都新宿区大久保 3-4-1）
**ミニシンポジウム**：
2020 年 4 月 1 日現在で，以下の 2 件が提案されています。詳細は，学会 HP をご覧ください。
「広がる「熱分析・熱測定」の産業利用－応用例大募集－」（仮）
「高分子の酸化熱分解反応の体系化」
**発表申込締切**：2020 年 5 月 11 日（月）
**発表要旨原稿締切**：2020 年 8 月 11 日（火）
**参加予約登録締切**：2020 年 8 月 24 日（月）
**懇親会**：9 月 10 日（木）夕刻，早稲田大学理工（西早稲田）キャンパス 65 号館 1 階ロームスクエア
**討論会 HP の URL**：
https://www.assoc-56jccta.sci.waseda.ac.jp/
＊Vol.47, No.1 でお知らせしたものから変更されています。
**問合先**：日本熱測定学会 事務局
〒101-0032 東京都千代田区岩本町 1-6-7 宮沢ビル 601
TEL: 03-5821-7120,　FAX: 03-5821-7439
E-mail: netsu@mbd.nifty.com
学会 URL: http://www.netsu.org/

## 第58回熱測定討論会（2022年）開催候補地の募集

熱測定討論会の開催候補地につきましては，第38回より立候補をお願いして開催地を決定しております。このたび，第58回熱測定討論会（2022年）の開催候補地を公募いたします。下記の要領で立候補を届出いただきますようお願いいたします。第56回熱測定討論会会期中に開催予定の第47回熱測定学会通常総会において開催地を決定することを予定しています。なお，第57回熱測定討論会（2021年）は，つくば地区において開催予定であることを申し添えます。

記

［1］提出書類： 代表者の氏名と連絡先，候補地の概要（会場等），および開催予定時期を記載した書類（自由形式）。特に，熱測定討論会における特別企画の案などがありましたら記載して下さい。
［2］提出締切：2020年7月31日（金）
［3］提出先：日本熱測定学会事務局　〒101-0032 東京都千代田区岩本町1-6-7 宮沢ビル601
TEL.03-5821-7120,　FAX.03-5821-7439
E-mail: netsu@mbd.nifty.com

---

## 熱測定スプリングスクール 2020（第 84 回熱測定講習会）の中止について

熱測定エクスプレス号外および熱測定エクスプレス 2020 年 3 月号にてご報告しました通り，3 月 12 日（木）～13 日（金）に星薬科大学において開催を予定しておりました第 84 回熱測定講習会につきましては，新型コロナウイルス感染症（COVID-19）の感染拡大防止のため中止といたしましたことを改めてご報告いたします。

本講習会の開催に関しましては，今般の事態を重く受け止め，その感染拡大の状況を注視しながら幹事会で対応を検討してまいりました。2 月 20 日に厚生労働省からの「イベントの開催に関する国民の皆様へのメッセージ」が発表され，会員の皆様や実習にご協力いただく企業各社ならびに講習会参加申込者のご所属においてもそれぞれの対応策が講じられ，実質的に開催が困難となりました。これらの状況において，幹事会の総意として「中止」とせざるを得ないと判断し，委員会メール審議を経て，講習会の中止を決定いたしました。講師の先生方，ご協力企業ならびにご担当の皆様や参加登録者の皆様におかれましては，本講習会に向けご準備いただいていたところであり，中止の事態は誠に遺憾ではありますが，ご理解をお願いいたします。また，参加申込者につきましては，参加登録料の返還を完了したことをご報告いたします。

この度の火急の事態への対応により，会員の皆様や講師の先生方，ご協力企業各社ならびにご担当の皆様，参加登録者の皆様にはご心配とご迷惑をおかけいたしました。あらためてお詫び申し上げます。今後開催を予定している熱測定講習会では，中止となった今回の講習会企画を活かし，さらに充実した企画を検討してまいります。

今後とも日本熱測定学会の活動にご理解とご協力を賜りますようお願い申し上げます。

日本熱測定学会 会　長　　古賀 信吉（広島大）
企画幹事　名越 篤史（国士舘大），
引間 雄太（京都大），
塚本 修（ネッチジャパン），
西本 真琴（和歌山高専）

---

## 【共催・協賛事業】

### バイオインタラクション研究会（BIRA）第 9 回ワークショップ

**主　催**：バイオインタラクション研究会
**協　賛**：日本熱測定学会ほか
**会　期**：2020 年 5 月 27 日（水）
**会　場**：京都市産業技術研究所 2F ホール
**問合先**：バイオインタラクション研究会 事務局
E-mail: oda@kpu.ac.jp
https://www2.kpu.ac.jp/life_environ/biophys_chem/index_BIRA.html

---

### 第 43 回溶液化学シンポジウム

**主　催**：溶液化学研究会
**協　賛**：日本熱測定学会ほか
**会　期**：2020 年 10 月 29 日（木）～31 日（土）
**会　場**：鹿児島大学
**連絡先**：第 43 回溶液化学シンポジウム実行委員会
E-mail: jimukyoku@solnchem.jp
http://envchem.sci.kagoshima-u.ac.jp/sscj43/

---

### 第 63 回自動制御連合講演会

**主　催**：計測自動制御学会（幹事学会），化学工学会，システム制御情報学会，精密工学会，電気学会，日本機械学会，日本航空宇宙学会
**協　賛**：日本熱測定学会ほか
**会　期**：2020 年 11 月 18 日（水）～ 20 日（金）
**会　場**：黒部・宇奈月温泉 やまのは（富山県黒部市宇奈月温泉 352-7）／黒部市宇奈月国際会館 セレネ（富山県黒部市宇奈月温泉 6-3）
**問合先**：第 63 回自動制御連合講演会 実行委員会
E-mail: rengo63@sice.or.jp
https://www.sice.jp/rengo63/

# 熱　測　定　　Vol.47, No.2

## 目　　次

**2019 年度日本熱測定学会学会賞**
リン脂質二重膜相転移の熱力学的研究 …… 松木 均 .. 51

**2019 年度日本熱測定学会奨励賞**
高速カロリメトリーによる高分子の結晶化キネティクスの解析 …… 古島 圭智 .. 58

**解　　説**
金属有機複合体 IRMOF-1 が提供するミクロ空間における有機分子の動的挙動と相転移現象
…… 上田 貴洋 .. 64
ケルビンの定義改定と熱力学温度の測定 …… 山田 善郎 .. 70

**フロギストン**
非二重膜構造／蛍光プローブ法／結晶性高分子の結晶化の臨界冷却速度／
Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami 式／多孔性結晶／閉じ込め効果／
分子動力学シミュレーション／一次温度計と二次温度計／
国際温度目盛／温度定点（定義定点） …… .. 76

**熱測定応用研究のページ**
試料観察熱分析によるプラスチック黄変挙動の評価
…… 伊藤 晋，下田 瑛太，高橋 秀裕，大久保 信明 .. 78

**会　　報**
幹事会のページ …… .. 80
編集後記 …… .. 82

*Netsu Sokutei* **47** (2), 51-57 (2020)

解　説

# リン脂質二重膜相転移の熱力学的研究

松木 均

徳島大学大学院 社会産業理工学研究部

（受取日：2020 年 1 月 27 日，受理日：2020 年 3 月 31 日）

# Thermodynamic Study on Phase Transitions of Phospholipid Bilayer Membranes

Hitoshi Matsuki

Graduate School of Technology, Industrial and Social Sciences, Tokushima University

(Received Jan. 27, 2020; Accepted Mar. 31, 2020)

Phospholipid bilayer membranes undergo structural changes called phase transitions in response to various external environmental factors. They exhibit markedly complicated phase behavior due to the nonhomogeneous structures. We have investigated the bilayer phase transitions of various phospholipids with different molecular structures to elucidate the environmental adaptation of biological membranes. The constructed thermodynamic phase diagrams of the phospholipid bilayer membranes have revealed the correlation between the lipid molecular structures and the thermotropic and barotropic bilayer phase behavior. In this review, several types of bilayer phase behavior of representative glycerophospholipids contained in biological membranes, saturated diacyl-posphatidylcholines (PCs), -phosphatidylethanolamines (PEs) and -phosphatidylglycerols (PGs), are explained, and subsequently our lipid membrane studies based on the bilayer phase diagrams, formation of nonbilayer phases (chain interdigitation for saturated diacyl-PCs and inverted hexagonal transformation for unsaturated diacyl-PEs) and fluorescence imaging of bilayer packing for saturated diacyl-PCs, are introduced.
Keywords: calorimetry, fluorescence imaging, high pressure, phospholipid bilayer membrane, phase diagram, phase transition.

## 1. はじめに

生体膜は細胞内外を隔離する細胞膜と細胞内小器官を構成する内外膜の総称である。生体膜の主構成成分はリン脂質であり，リン脂質を水中に分散すると自発的に自己組織化し，ベシクルあるいはリポソームと呼ばれる二重膜構造の閉鎖型小胞体を構築する。このため，リン脂質二重膜は生体膜のモデルとして，生命科学研究はもとより，物理化学的基礎研究など様々な研究に幅広く利用されている。リン脂質二重膜の最も大きな特徴は，その周囲の環境変化に鋭敏に応答して集合体構造が変化し，いわゆる相転移と呼ばれる構造変化を引き起こすことである。リン脂質二重膜は，その非等方的な構造に起因して安定相，準安定相，相の多形，温度・圧力に依存した相転移の履歴現象（ヒステリシス）などを示すことが知られている。したがって，リン脂質二重膜においては，一般に相がほとんど安定相として存在する等方性物質における相転移とは全く異なり，非常に複雑な相挙動が出現する。

我々は，生体膜の環境適応性の解明を目的に，リン脂質二重膜を生体膜モデル系として用いて，示差走査熱量（DSC）測定を中心とした熱測定と分光（光透過率および蛍光）測定に基づく高圧測定によりリン脂質二重膜相転移を調査し，得られた温度および圧力誘起の相転移データを元に構築した熱力学的な温度（$T$）−圧力（$p$）相図から脂質分子構造と相状態の相関を考察してきた。単一のリン脂質が形成する二重膜に対して構築された相図からは相挙動は断片的にしか見えないが，相図を脂質分子構造や実験条件と共に系統立てて整理，検討することによりリン脂質二重膜に関する一般的な法則や統一的な見解が見えてくる。本稿では，これまでに構築してきたリン脂質二重膜の熱力学的相図の中から，生体膜中に含まれる代表的なグリセロリン脂質である飽和ジアシル−ホスファチジルコリン（PC），−ホスファチジルエタノールアミン（PE）および−ホスファチジルグリセロール（PG）を選び，これらリン脂質が形成する二重膜が温度と圧力に依存して取り得る膜状態について説明する。続いて，熱力学的相図を基盤としたリン脂質二重膜の研究成果として，非二重膜構造（飽和ジアシル PC 二重膜の指組み構造ゲル相と不飽和ジアシル PE 二重膜の逆ヘキサゴナル相）の形成および飽和ジアシル PC 二重膜の膜内充填構造の蛍光イメージングについて紹介する。


© 2020 The Japan Society of Calorimetry and Thermal Analysis

## 2. リン脂質分子構造の相違による二重膜相状態の変化

生体膜中の主要な脂質は，３価アルコールであるグリセロールを基本骨格にし，２種類の脂肪酸と種々の極性基を有するリン酸が脱水縮合したグリセロリン脂質である（**Fig.1(a)**）。グリセロール骨格に結合する二つの脂肪酸と極性基の組み合わせにより，多数の脂質分子種が存在する。赤血球膜に代表される真核生物の生体膜中のグリセロリン脂質は，PC と PE が主体であり，大腸菌に代表される原核生物では，PE と PG が主体である。[1,2] 生体膜中に見られるリン脂質は，グリセロール骨格の１位に飽和脂肪酸，２位に不飽和脂肪酸が結合した飽和−不飽和非対称リン脂質が多数を占めるが，モデル膜研究においては常温・常圧に相転移が存在する鎖長 14 のミリスチン酸および鎖長 16 のパルミチン酸を二つ有するジミリストイル鎖およびジパルミトイル鎖（**Fig.1(b)**）のリン脂質が頻用されている。まず，両疎水鎖を有する PE，PC および PG 二重膜の熱力学的相図について順次，説明する。

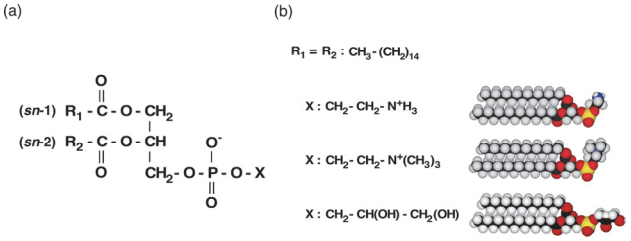



**Fig.1** (a) Molecular structure of glycerophospholipids. (b) 3-D pictures of saturated phospholipids with two palmitic acids in the gel phase: from the top, DPPE, DPPC and DPPG.

ジミリストイル−PE（DMPE）およびジパルミトイル−PE（DPPE）が形成する二重膜の DSC 測定の結果を **Fig.2(a),(c)** に示す。[3,4] 常圧下，両 PE 二重膜において観測される膜状態は，水和結晶（$L_c$）相，ゲル（$L_\beta$）相および液晶（$L_\alpha$）相である。$L_c$ 相および $L_\beta$ 相は脂質試料に対する低温貯蔵の有無に依存して出現する。１度目の昇温過程の DSC サーモグラムには $L_c$ 相から直接 $L_\alpha$ 相への相転移が観測され，２度目の昇温過程では $L_\beta$ 相から $L_\alpha$ 相への鎖融解の相転移（いわゆる主転移）が観測される。飽和 PE 二重膜では，低温下，完全に $L_c$ 相に移行するのに時間を要し，常圧下，$L_\beta$ 相は準安定相として存在する。PE 分子が有する小さなサイズのエタノールアミン基は，親水基間の立体障害が少なく，膜面に対してアシル鎖が垂直配向する。また，二重膜中で，PE 分子は隣り合う PE 分子と極性基間で分子間水素結合を形成する。[4,5] この極性基間の強い引力的相互作用は，分子充填の密な膜を形成させ，低温条件下では極性基間の水（層間水）の脱水和をもたらし，安定な $L_c$ 相形成に導く。

DMPE および DPPE 二重膜の *T*–*p* 相図を **Fig.2(b),(d)** に示す。[4] 加圧により $L_c/L_\alpha$ 転移温度および主転移温度は上昇するが，主転移の圧力勾配（d*T*/d*p*）値は $L_c/L_\alpha$ 転移のものよりも大きくなる。DMPE 二重膜では，測定圧力範囲で両相境界線は交差しないが，DPPE 二重膜においては，二つの相境界線は約 22 MPa で交差し，交差点圧力においてゲル相の安定性が変化する。すなわち，常圧から約 22 MPa までの低圧領域では $L_\beta$ 相は準安定相として存在するが，それ以上の高圧領域においては，$L_\beta$ 相は安定相となる。そのため常圧下では，熱履歴に依存した一つの相転移のみが観測されるが，高圧力下においては $L_c/L_\beta$（副）転移および $L_\beta/L_\alpha$ 転移の二つの連続した相転移が観測される。PE 二重膜は，後述する PC 二重膜とは異なり，そのゲル相に多形は観測されない。PE 二重膜の相挙動は，$L_c$ 相関連転移と主転移のみで規定される比較的単純な相図となる。

**Fig.2(e),(g)**は，極性頭部にかさ高いコリン基を有するジミリストイル−PC（DMPC）およびジパルミトイル−PC（DPPC）が形成する二重膜の DSC 測定の結果である。[6,7] 常圧下，PC 二重膜では，膜面に対して鎖が傾斜配向した２種類のゲル相（ラメラゲル（$L_{\beta'}$）相，リップルゲル（$P_{\beta'}$）相）が観測される。低温から順に起こる $L_c/L_{\beta'}$（あるいは $L_c/P_{\beta'}$），$L_{\beta'}/P_{\beta'}$，$P_{\beta'}/L_\alpha$ の転移をそれぞれ副転移，前転移，主転移と呼び，DSC サーモグラム上の三つの吸熱ピークに対応する。これら PC 二重膜を $L_c$ 相に移行させるためにはアニーリングと呼ばれる熱的前処理が必要とされ，[8,9] １回目の昇温後，直ちに実施した２回目の昇温過程の DSC サーモグラム上に副転移は観測されない。また，ゲル相は DPPC 二重膜では，常圧下，二つのゲル相共に安定相であるが，DMPC 二重膜では $L_{\beta'}$ 相は準安定相である。前転移は，膜内充填構造のゆらぎに依存した同じゲル相間転移であり，平面状から波型状の二重膜への変化に対応する。PC 二重膜のゲル相では，その大きなコリン基のため鎖が膜面に対して垂直配向できず，膜面より約 30 度傾斜することで疎水鎖間の van der Waals 力を強め安定距離を保っている。

DMPC および DPPC 二重膜に対して構築された *T*–*p* 相図を **Fig.2(f),(h)**に示す。[6,7] 加圧により３種類の相転移温度は直線的に上昇し，DMPC 二重膜では約 300 MPa，DPPC 二重膜では約 100 MPa 以上の高圧力下，非二重膜構造の指組み構造ゲル（$L_\beta$I）相が誘起される。[10,11] $L_{\beta'}$ 相，$P_{\beta'}$ 相および $L_\beta$I 相のようなゲル相の多形現象は PC 二重膜の大きな特徴である。注目すべきは，高圧力下では，$L_{\beta'}/L_\beta$I 転移は他の相転移とは対照的に加圧と共に相転移温度が降下することである。$L_{\beta'}/L_\beta$I 転移が負の d*T*/d*p* 値を持つことは，Clapeyron の式に基づき考えると，この転移の体積変化（Δ*V*）が負値となることを意味し，[7] 両相の圧縮率差に関連している。$L_c/L_{\beta'}$ 転移曲線と $L_{\beta'}/L_\beta$I 転移曲線は，$L_{\beta'}/L_\beta$I 転移曲線の負勾配により，高圧下（DMPC 約 310 MPa，DPPC 約 115 MPa）で交差し，この圧力以上では $L_{\beta'}/L_\beta$I 転移は準安定相間の転移となる。加えて DMPC 二重膜では，副転移曲線が前転移曲線と低圧下（約 35 MPa）で交差し，常圧下では準安定相であった $L_{\beta'}$ 相が交差点の圧力以上で安定相へ転移する。他方，DPPC 二重膜では全圧力範囲において副転移曲線が主転移および前転移曲線よりも低温側に位置するため，三つのゲル相は全て安定相として相図上に出現する。

PG は分子内中性脂質である PC と PE とは異なり，極性基部分に負電荷を有する酸性リン脂質である。上述した PC と PE の二重膜は純水中の結果であるが，PG の場合，純水中では極性基間の大きな反発のために単層ベシクルとなり，相転移の協同性が著しく低下する。[12,13] 以下では，高添加塩（NaCl）濃度下，極性基間相互作用を遮蔽した条件のもとで得られたジミリストイル−PG（DMPG）およびジパルミトイル−PG（DPPG）二重膜の膜状態について述べる。

濃度 1 mol kg$^{-1}$ の NaCl 水溶液中における DMPG および DPPG 二重膜に対して得られた DSC 測定の結果を **Fig.2(i),(k)**に示す。[14,15] PG 二重膜はアニーリング処理方法に依存して複雑な熱的挙動を示す。短期間の低温貯蔵による静的なアニーリング処理を施した試料の１回目の昇温過程では，DMPG 二重膜では前転移と主転移，DPPG 二重膜では副転移，前転移および主転移が出現し，２回目の昇温では，両二重膜共に前転移と主転移のみが出現する。他方，試料に凍結融解を含む長期間の動的なアニーリング処理を施した場合，主転移温度よりも高温側において，DMPG 二重膜では非対称な吸熱ピーク，DPPG 二重膜では大小の連続した吸熱ピークが出現し，全く別な熱挙動となる。後者

の特異的な転移は二重膜会合体の形状が棒状へと変化した安定水和結晶（$L_c2$）相から $L_\alpha$相への相転移であり，[16]短期間のアニーリング処理により DPPG 二重膜に対して観測されるのは準安定水和結晶（$L_c1$）相である。また，DPPG 二重膜の $L_c2/L_\alpha$転移における連続した吸熱ピークのうち，低温側の小さなピークは棒状会合体の末端頭部部分からの $L_\alpha$相への相転移に，高温側の大きなピークは中央胴体部分からの相転移に対応している。[14]DMPG 二重膜では，上記二つの転移温度が接近し，$L_c2/L_\alpha$転移は非対称な吸熱ピークとなる。PG 二重膜では，極性基頭部の静電的相互作用により膜状態のみならず, 会合体形態の変化をも引き起こす。

**Fig.2(j),(l)**は静的および動的アニーリング条件により得られた PG 二重膜の *T–p* 相図である。[15]静的アニーリング条件で調製した試料を加圧すると，常圧下において観測された全ての相転移温度は上昇し，特に DPPG 二重膜では，高圧力下，$L_\beta I$ 相を形成する。他方，動的アニーリング条件で完全に $L_c2$ 相に調製した試料を加圧すると，$L_c2/L_\alpha$転移温度の上昇のみが生じる。ここで，その d*T*/d*p* 値は主転移のものよりも小さいため，DPPG 二重膜では，75 MPa 付近で $L_c2/L_\alpha$転移曲線は主転移曲線と交差する。PG 二重膜が球状会合体の状態においては，極性基頭部への $Na^+$イオンの結合が不完全なため頭部断面積が大きくなり, PG 二重膜の高圧相挙動はゲル相が多形化した PC 二重膜のものに類似する。これに対して，極性頭部の水分子が完全に脱水和した棒状会合体では，頭部断面積が収縮し，PG 二重膜の高圧相挙動は PE 二重膜のものと類似する。したがって，PG 二重膜の示す複雑な相挙動は PC と PE が示す膜状態を重ね合わせたものとして解釈できる。

**Table 1** に PE，PC，PG 二重膜に対する大気圧下における相転移熱力学量を挙げる。[17] 全てのリン脂質の各相転移温度は，鎖長の増加に伴い増加する。中でも PE 二重膜の主転移温度は同鎖長の PC および PG 二重膜よりも高く，$L_c/L_\alpha$温度は同鎖長の PG 二重膜よりも高い。これは，PE 二重膜が分子間水素結合を通して PC および PG 二重膜より充填構造の高い膜を形成することによる。また，d*T*/d*p* 値は各相転移に特徴な値を取る。すなわち，前転移は 0.13 – 0.15 K $MPa^{-1}$，主転移は 0.21 – 0.25 K $MPa^{-1}$ の範囲にある。$L_c$ 相関連転移は 0.08 – 0.22 K $MPa^{-1}$ と幅広いが，これは相転移の種類と形成される $L_c$ 相の安定性の差異に起因している。

さらに，相転移熱力学量も各相転移に特徴的である。主

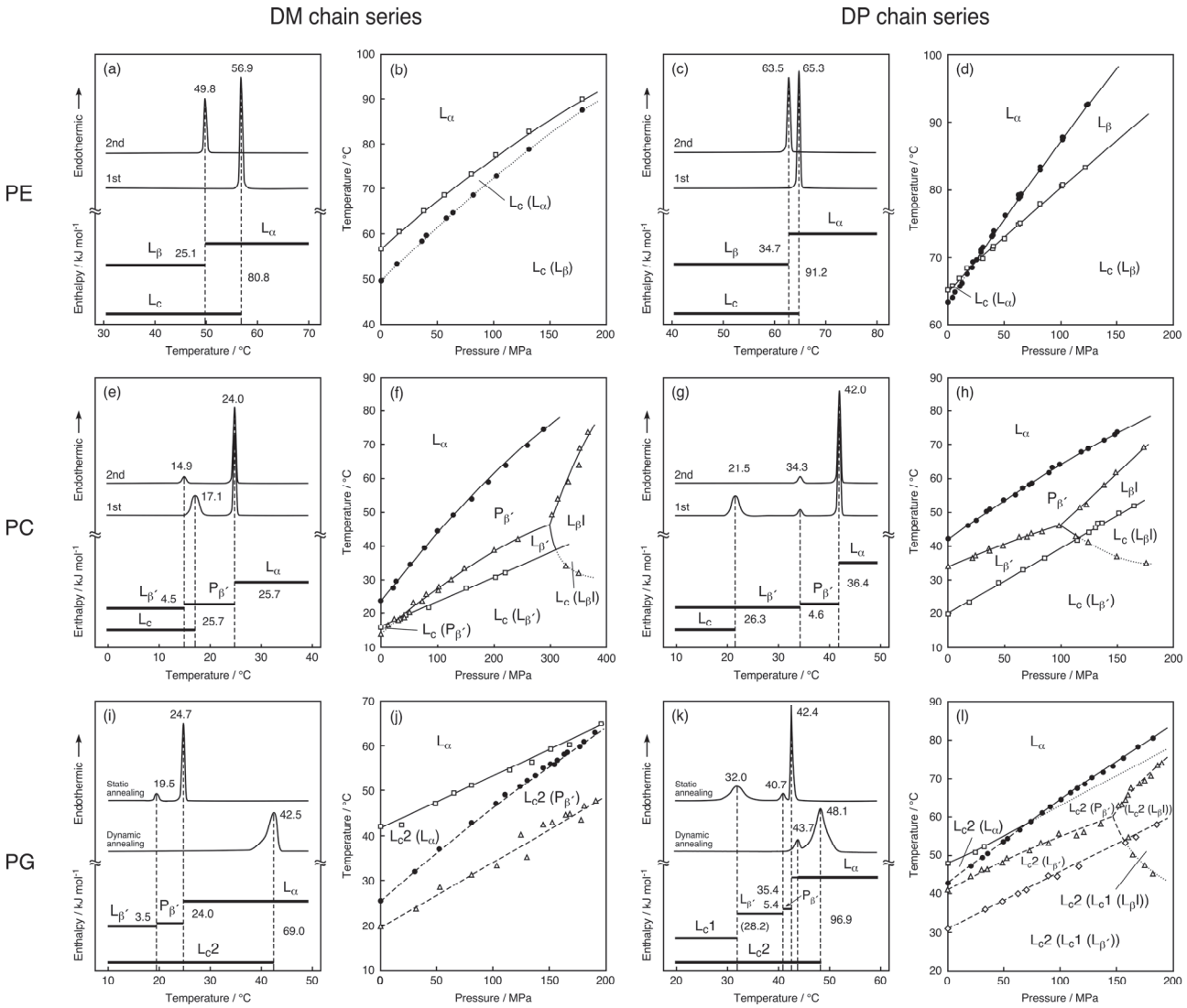



**Fig.2** DSC thermograms, enthalpy diagrams and *T–p* phase diagrams of saturated phospholipid bilayer membranes: (a) and (b) DMPE, (c) and (d) DPPE, (e) and (f) DMPC, (g) and (h) DPPC, (i) and (j) DMPG, (k) and (l) DPPG. The results of the PG bilayer membranes were obtained in 1.0 mol $kg^{-1}$ aqueous NaCl solutions. Phase transitions: (□) $L_c/L_\alpha$ transition and subtransition, (△) pretransition and transitions between gel phases, (●) main transition. Solid and dotted lines in the *T–p* phase diagrams indicate transitions between stable phases and those between metastable phases, respectively. Metastable phases are shown in parentheses. Solid and broken lines in figures (j) and (l) correspond to transitions for the rod-like and spherical aggregates, respectively.

**Table 1** Thermodynamic properties for the phase transitions of saturated phospholipid bilayer membranes at 0.1 MPa

| Lipid | P. T. | $T$ (°C) | d$T$/d$p$ (K MPa$^{-1}$) | $\Delta H$ (kJ mol$^{-1}$) | $\Delta S$ (J K$^{-1}$ mol$^{-1}$) | $\Delta V$ (cm$^3$ mol$^{-1}$) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| DMPE | $L_\beta/L_\alpha$ | 49.8 | 0.25 | 25.1 | 78 | 19.5 |
| | $L_c/L_\alpha$ | 56.9 | 0.22 | 80.8 | 245 | 54.5 |
| DPPE | $L_\beta/L_\alpha$ | 63.5 | 0.25 | 34.7 | 103 | 26.0 |
| | $L_c/L_\alpha$ | 65.3 | 0.21 | 91.2 | 269 | 56.6 |
| DMPC | $L_c/P_{\beta'}$ | 17.1 | 0.08 | 25.7 | 89 | 7.1 |
| | $L_\beta/P_{\beta'}$ | 14.9 | 0.13 | 4.5 | 16 | 2.0 |
| | $P_\beta/L_\alpha$ | 24.0 | 0.21 | 25.7 | 87 | 18.3 |
| DPPC | $L_c/L_{\beta'}$ | 21.5 | 0.18 | 26.3 | 89 | 16.1 |
| | $L_\beta/P_{\beta'}$ | 34.3 | 0.13 | 4.6 | 15 | 2.0 |
| | $P_\beta/L_\alpha$ | 42.0 | 0.22 | 36.4 | 116 | 25.4 |
| DMPG[a] | $L_\beta/P_{\beta'}$ | 19.5 | 0.15 | 3.5 | 12 | 1.8 |
| | $P_\beta/L_\alpha$ | 24.7 | 0.23 | 24.0 | 80 | 18.1 |
| | $L_c2/L_\alpha$ | 42.5 | 0.15 | 69.0 | 219 | 33.4 |
| DPPG[a] | $L_c1/L_{\beta'}$ | 32.0 | 0.14 | 28.2 | 92 | 12.9 |
| | $L_\beta/P_{\beta'}$ | 40.7 | 0.15 | 5.4 | 17 | 2.6 |
| | $P_\beta/L_\alpha$ | 42.4 | 0.22 | 35.4 | 112 | 25.1 |
| | $L_c2/L_\alpha$ | 48.1 | 0.17 | 96.9 | 302 | 51.3 |

[a] The values in 1.0 mol kg$^{-1}$ aqueous NaCl solution.

転移の熱力学量は，各々のリン脂質二重膜において鎖長依存的に増加するが，いずれにおいても鎖長が同等な場合，ほぼ同等となる。他方，前転移の熱力学量は非常に小さく，且つ鎖長依存性も見られないことから，二重膜充填のエネルギー変化は非常に小さい。$L_c$ 相関連転移に関しては，PE 二重膜の $L_c/L_\beta$ 転移の相転移熱力学量値を $L_c/L_\alpha$ 転移と $L_\beta/L_\alpha$ 転移の差から求めてみると，結果は PC 二重膜のものよりも２倍程大きくなり，PE 二重膜は非常に安定な $L_c$ 相を形成することによく対応する。[4] PG 二重膜では，$L_c2/L_\alpha$ 転移の非常に大きな相転移熱力学量値から，棒状会合体状態中の PG 分子は顕著に安定化した状態であると言える。

## 3. リン脂質二重膜の非二重膜構造形成

ある種のリン脂質は，自発的あるいは適当な条件下，二重膜ではなく非二重膜構造の相状態をとる。[11,18] この非二重膜構造は，脂質膜内における分子間相互作用研究に対して格好の題材となり得る。リン脂質が形成する非二重膜は幾つかの構造が知られているが，我々はアシル鎖の状態に着目し，鎖が凝縮状態で二重膜を構成する二つの単分子膜の脂質炭化水素鎖が互い違いに相互貫入した $L_\beta$I 相および鎖が融解状態で脂質分子が水を核にして円柱構造を形成し，その円柱が二次元の六方格子状に充填した逆ヘキサゴナル（$H_{II}$）相，両非二重膜の構造形成を調査してきた。ここでは，飽和ジアシル PC 二重膜の $L_\beta$I 相と不飽和ジアシル PE 二重膜の $H_{II}$ 相の形成を熱力学的相図に基づいて述べる。

**Fig.2(f),(h)**から，DMPC および DPPC 二重膜は高圧力下で $L_\beta$I 相を誘起するが，その形成は疎水鎖長依存的であることが見て取れる。鎖長 14 から 22 までの等価な二つのアシル鎖を有する９種類の飽和ジアシル PC（C$n$PC : $n$ = 14 − 22）二重膜の $T$–$p$ 相図を重ね合わせたものを **Fig.3(a),(b),(c)** に示す。[19,20] アシル鎖長の増加に伴い，C$n$PC 二重膜の $T$–$p$ 相図中の相境界線が左上の高温・低圧領域へと移動し，$L_\beta$I 相の領域が低圧領域へと顕著に拡張される。$T$–$p$ 相図上において出現する３種類の多形ゲル相（$L_{\beta'}$相，$P_{\beta'}$相および $L_\beta$I 相）の三重点（共存点）を最小指組み構造化点と定義すると，圧力誘起 $L_\beta$I 相形成は，最小指組み構造化点の温度（MIT）および圧力（MIP）の値により特徴づけられる。各 C$n$PC 二重膜の $T$–$p$ 相図中で決定された MIP 値のアシル鎖長依存性を **Fig.3(d)**に示す。MIP 値はアシル鎖の伸長と共に双曲線的に減少し，疎水鎖間の凝集力が増大すると低い圧力で $L_\beta$I 相が誘起される。また，C22PC 二重膜において MIP 値はほぼ 0 となる。したがって，C22PC 二重膜においては，加圧すること無く，常圧下，水和のみで $L_\beta$I 相を形成することを意味する。我々は C22PC 二重膜に対して，常圧下における小角中性子散乱測定と高圧下における蛍光測定の結果に基づいて，その低温ゲル相は $L_\beta$I 相であることを実証した。[19] 換言すると，圧力誘起 $L_\beta$I 相形成にはアシル鎖長の長鎖限界が存在する。

これに対して，短いアシル鎖長では MIP は大きな値を取り，C14PC（DMPC）二重膜では約 300 MPa となる。我々は以前，圧力誘起 $L_\beta$I 相形成を MIT と MIP の値を用いて検討し，両者の比の値（MIT/MIP）を鎖長に対してプロットしてみると，線形の相関があることを見出した（**Fig.3(d)**挿入図）。[7] MIT/MIP 値の物理的意味は明確ではないが，この値が体積の次元になることから，$L_\beta$I 相形成の体積変化が鎖長依存的ではないかと推察している。他方，このプロットを外装してみると，C13PC 二重膜において値が 0 となる。この事実は，C13PC 二重膜では $L_\beta$I 相形成は，起こり得ないことを示唆しており，$L_\beta$I 相形成にはアシル鎖長の短鎖限界も存在することを明示する。これらより，C$n$PC 二重膜の $L_\beta$I 相形成にはアシル鎖長の上限と下限が存在し，C14PC から C21PC までの８種類の C$n$PC が形成する二重

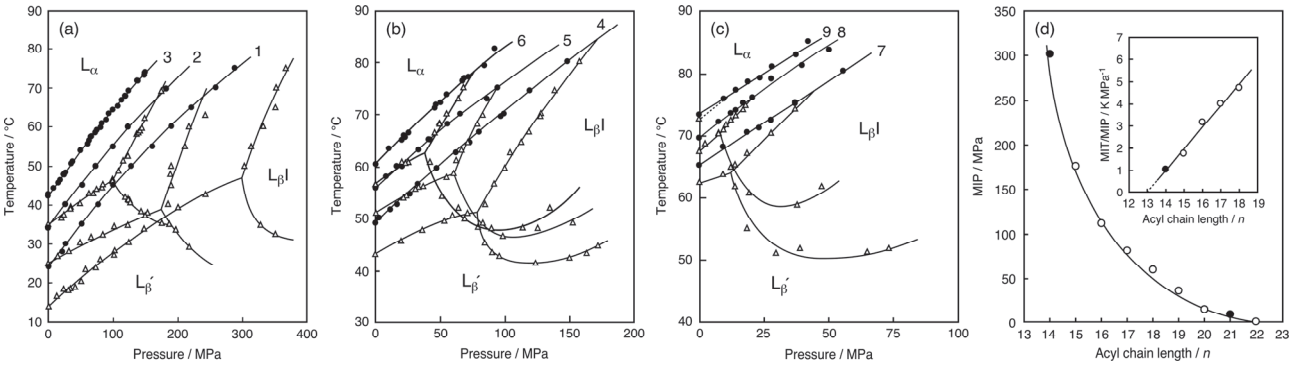



**Fig.3** (a), (b) and (c) Superposed temperature-pressure phase diagrams of C$n$PC bilayer membranes: (1) C14PC, (2) C15PC, (3) C16PC, (4) C17PC, (5) C18PC, (6) C19PC, (7) C20PC, (8) C21PC, (9) C22PC. Phase transitions: (△) pretransition and transitions between gel phases, (●) main transition. (d) Minimum interdigitation pressure of C$n$PC bilayer membranes as a function of acyl chain length. The inset in figure (d) shows linear correlation between the ratio MIT/MIP and acyl chain length. Closed circles in figure (d) indicate the limitation of chain lengths for the pressure-induced interdigitation.

膜のみが圧力誘起 $L_{\beta}I$ 相を形成することが分かる。[20]

分子構造の異なる 4 種類の不飽和ジアシル PE（鎖長 16, 18 で 9 位と 10 位の間に *cis* 二重結合を有するジパルミトオレオイル PE（DPOPE），ジオレオイル PE（DOPE），鎖長 18 で 9 位と 10 位の間に *trans* 二重結合を有するジエライドイル PE（DEPE），飽和・不飽和非対称鎖を有するパルミトイルオレオイル PE（POPE））が形成する二重膜に対する DSC 測定の結果を **Fig.4(a)**に挙げる。[4,21] これら不飽和ジアシル PE 二重膜においては，熱履歴に依存しない大きな吸熱ピークと非常に小さな吸熱ピークが観測される。大きな吸熱ピークは，通常は鎖融解の主（$L_{\beta}/L_{\alpha}$）転移であるが，溶媒の水の融点以下で観測される場合には，$L_c$ 相形成が加速されるため，往々にして $L_c/L_{\alpha}$転移となる。[22] これに対して，非常に小さな吸熱ピークは，$L_{\alpha}$相から $H_{II}$ 相への相転移に対応している。[4] **Fig.4(b),(c),(d)**に，これら PE 二重膜の *T*–*p* 相図を示す。[4,21] DPOPE と DOPE 二重膜の $L_c/L_{\alpha}$転移および DEPE と POPE 二重膜の主転移の d*T*/d*p* 値は，それぞれほぼ同値となり，これら二重膜の相転移は同種類であることを確証する。対照的に，DPOPE および DOPE 二重膜の $L_{\alpha}/H_{II}$ 転移の d*T*/d*p* 値は約 0.39 K $MPa^{-1}$ と著しく大きくなるが，DEPE と POPE 二重膜では約 0.25 K $MPa^{-1}$ となる。二つの *cis* 不飽和結合を有する PE 二重膜の $L_{\alpha}/H_{II}$ 転移は高い圧力感受性を有している。我々はこれまで，二重膜相転移の d*T*/d*p* 値は相転移種類に応じてほぼ類似した値をとることを見出してきたが，この傾向は $L_{\alpha}/H_{II}$ 転移に対しては当てはまらず，$L_{\alpha}/H_{II}$ 転移の d*T*/d*p* 値は疎水鎖構造の影響を顕著に受ける。

不飽和ジアシル PE 二重膜の相転移熱力学量を **Table 2** に挙げる。[4,21] 不飽和ジアシル PE 二重膜に特徴的な $L_{\alpha}/H_{II}$ 転移の熱力学量は極めて小さい。$L_{\alpha}/H_{II}$ 転移は二重膜ラメラ構造から非二重膜逆ヘキサゴナル構造へと大きな充填構造変化が起こるが，相転移前後で二重膜中の PE 分子の疎水鎖は融解状態のままであり，両相間の熱力学状態の差異は鎖融解を含む相転移に比べてかなり小さい。ここで，二重膜／非二重膜転移である $L_{\alpha}/H_{II}$ 転移への熱的および体積的寄与を二重膜／二重膜（$L_c/L_{\alpha}$あるいは $L_{\beta}/L_{\alpha}$）転移のものと比較してみると（**Table 3**），$L_{\alpha}/H_{II}$ 転移では，熱的寄与よりも体積的寄与が大きく，特に DOPE では 2 倍以上大きい。大きな体積寄与は Clapeyron の式を通して d*T*/d*p* 値に反映されることから，概して $L_{\alpha}/H_{II}$ 転移は体積駆動の転移であると言える。

## 4. リン脂質二重膜内充填構造のイメージング

リン脂質二重膜における膜内微視的環境は，膜中に包含された蛍光プローブ分子の挙動から評価できる。この蛍光プローブ法においては，膜中の疎水性環境調査には疎水性プローブ，親水性環境調査には親水性プローブが使い分けられているが，両プローブは測定波長領域やプローブの配向位置も異なることから膜内パッキングに対して統一的な理解を得ることは一概に難しい。我々は，数ある蛍光プローブの中から，両親媒性プローブの一種である Prodan（6-propionyl-2-(dimethylamino)naphthalene）のリン脂質二重膜内における配向挙動は脂質分子間の充填構造と非常に良い相関があり，脂質二重膜が示すほとんどの相転移に鋭敏に応答することを見出した。この Prodan を用いることにより，一つの蛍光プローブでリン脂質二重膜内の充填構造（換言すると，膜内における脂質分子間の相互作用様式）の評価が可能となる。[23-25] 最後に，Prodan を用いたリン脂質二重膜の蛍光イメージングを紹介する。

**Fig.5** に Prodan 含有 C17PC 二重膜の蛍光スペクトル測定の結果を示す。[26] ここで，蛍光実験は平均粒径約 170 nm の大きな多層ベシクル（LMV）に対して，*T*–*p* 相図上に記載した矢印の昇温過程（**Fig.5(a)**）に沿って行った。Prodan 分子が PC 二重膜中に分配するとその蛍光スペクトルの極大波長（$\lambda_{max}$）の値は相状態に依存し，$\lambda_{max}$ 値は相転移に伴い急激に変化する（**Fig.5(b)**）。$\lambda_{max}$ は定温，定圧下においてプローブ分子周囲における溶媒の誘電率に依存し，波長の変化は脂質二重膜中における脂質分子の局所誘電率に関連

**Table 2** Thermodynamic properties for the phase transitions of unsaturated diacyl-PE bilayer membranes at 0.1 MPa

| Lipid | P. T. | *T* (°C) | d*T*/d*p* (K $MPa^{-1}$) | Δ*H* (kJ $mol^{-1}$) | Δ*S* (J $K^{-1}$ $mol^{-1}$) | Δ*V* ($cm^3$ $mol^{-1}$) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| DPOPE | $L_c/L_{\alpha}$ | – | 0.16 | – | – | – |
| | $L_{\alpha}/H_{II}$ | 42.3 | 0.38 | 0.7 | 2 | 0.8 |
| DOPE | $L_c/L_{\alpha}$ | –5.5 | 0.15 | 28.0 | 105 | 15.3 |
| | $L_{\alpha}/H_{II}$ | 14.5 | 0.39 | 1.4 | 5 | 1.9 |
| DEPE | $L_{\beta}/L_{\alpha}$ | 38.0 | 0.21 | 33.0 | 106 | 22.2 |
| | $L_{\alpha}/H_{II}$ | 64.7 | 0.25 | 2.1 | 6 | 1.6 |
| POPE | $L_{\beta}/L_{\alpha}$ | 25.0 | 0.22 | 26.0 | 87 | 19.0 |
| | $L_{\alpha}/H_{II}$ | 68.1 | 0.24 | 1.9 | 6 | 1.4 |

**Table 3** Ratios of Δ*H* and Δ*V* between bilayer-nonbilayer and bilayer-bilayer transitions for unsaturated PE bilayer membranes

| Lipid | Ratio of Δ*H* | Pct. | Ratio of Δ*V* | Pct. |
|---|---|---|---|---|
| DOPE | $\Delta H(L_{\alpha}/H_{II})/\Delta H(L_c/L_{\alpha})$ | 5.0 | $\Delta V(L_{\alpha}/H_{II})/\Delta V(L_c/L_{\alpha})$ | 12.4 |
| DEPE | $\Delta H(L_{\alpha}/H_{II})/\Delta H(L_{\beta}/L_{\alpha})$ | 6.4 | $\Delta V(L_{\alpha}/H_{II})/\Delta V(L_{\beta}/L_{\alpha})$ | 7.2 |
| POPE | $\Delta H(L_{\alpha}/H_{II})/\Delta H(L_{\beta}/L_{\alpha})$ | 7.3 | $\Delta V(L_{\alpha}/H_{II})/\Delta V(L_{\beta}/L_{\alpha})$ | 7.4 |

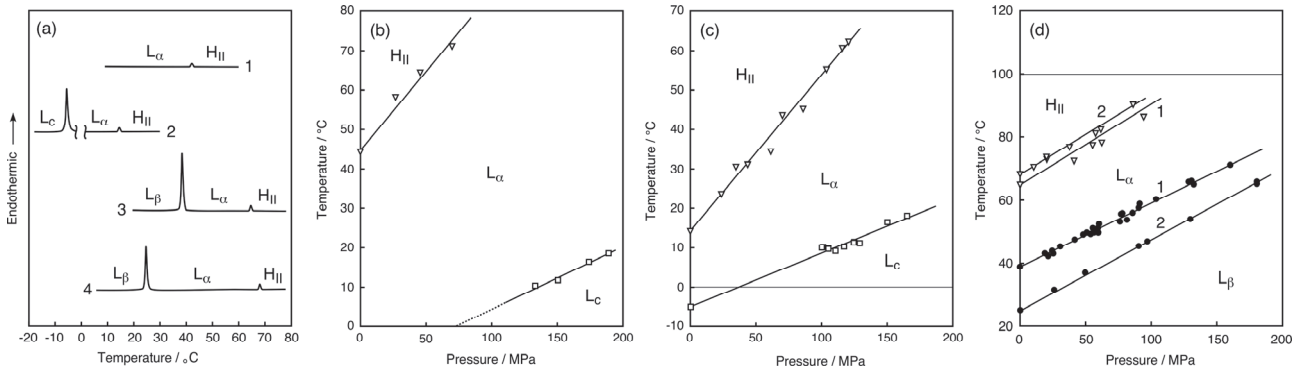



**Fig.4** (a) DSC thermograms of unsaturated PE bilayer membranes: (1) DPOPE, (2) DOPE, (3) DEPE, (4) POPE. Here the part of an ice-melting peak in the thermogram 2 is deleted. *T*–*p* phase diagrams of unsaturated PE bilayer membranes: (b) DPOPE, (c) DOPE, (d) (1) DEPE, (2) POPE. Phase transitions: (□) $L_c/L_{\alpha}$ transition, (●) main transition, (▽) $L_{\alpha}/H_{II}$ transition.

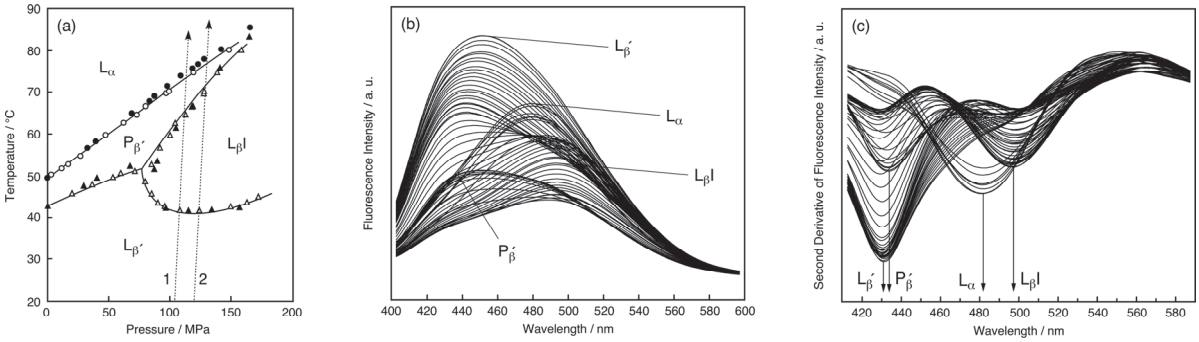



**Fig.5** (a) *T–p* phase diagram of C17PC bilayer membrane: (○, △) LMV, (●, ▲) GMV. Dotted arrows indicate the process of temperature elevation: (1) LMV, (2) GMV. (b) Fluorescence spectra of Prodan for LMV of C17PC bilayer membrane at 105.6 MPa as a function of temperature. Here the spectrum is depicted every 1°C from 20.0°C to 84.5°C. (c) Second-derivative spectra of figure (b). Wavelengths at the minimum, characteristic of each phase, are shown in figure (c).

づけられる。[27] 高$\lambda_{max}$値はプローブが親水（極性）環境に置かれていることを示し，一方，低$\lambda_{max}$値はプローブが疎水（低極性）環境にあることを示す。飽和ジアシル PC 二重膜がゲル（$L_{\beta'}$あるいは $P_{\beta'}$）相，$L_{\alpha}$相，$L_{\beta}$I 相を形成するとき，$\lambda_{max}$値はそれぞれ約 430, 480, 500 nm となる。詳細は文献 [25] を参照していただきたいが，430 nm のピークは Prodan 分子がグリセロール骨格付近の低極性領域に，480 nm のピークはリン酸基近傍領域に，そして 500 nm のピークは親水基付近の親水領域に存在することを意味する。この事実は，PC 二重膜中における Prodan 分子の配向位置は膜内脂質分子の充填状態と密接に関連することを示している。スペクトルの$\lambda_{max}$値から二重膜中の Prodan 分子の配向位置を見積もることはある程度可能であるが，スペクトルが対称ピークであることは少なく，多くの場合，スペクトルにショルダーが見られ，Prodan 分子は二重膜内の単一箇所には存在していないことを示唆する。この問題に対処するため，我々は蛍光スペクトルの二次微分スペクトルを用いて配向位置解析を行っている。[25] **Fig.5(b)**の元スペクトルを波長に関して二次微分した結果を **Fig.5(c)**に示す。C17PC 二重膜の二次微分曲線には 430, 433, 481 および 498 nm に極小波長が存在するのが分かる。すなわち，C17PC 二重膜中の一連の Prodan の蛍光スペクトルは少なくとも 4 種類の成分で構成されており，それぞれ $L_{\beta'}$，$P_{\beta'}$，$L_{\alpha}$および $L_{\beta}$I 相に特徴的な蛍光極大波長であることが理解できる。

**Fig.5(c)**の二次微分スペクトルを三次元プロットすることにより，リン脂質二重膜の充填構造に関するイメージマップを構築することができる。[25,26] C17PC 二重膜（LMV）に対して構築した三次元イメージマップを **Fig.6(a)**に示す。ここで，蛍光強度は低強度（青色）から高強度（赤色）に向かって色分けして描いてある。二次微分スペクトルの三次元蛍光スペクトル図における極小値の変化が明瞭に見て取れる。約 43 °C で 440 nm から 500 nm に，約 68 °C で 500 nm から 440 nm に，そして約 75 °C で 440 nm から 480 nm にはっきりと変化する。続いて，二重膜内における脂質充填構造の差違を示すために，ベシクルサイズの効果を取り上げる。[26] 上記と同様な蛍光実験を平均粒径約 5000 nm の巨大多層ベシクル（GMV）に対して実施した。**Fig.5(a)**から分かるように，C17PC 二重膜の相転移温度および圧力にはサイズの違いはほとんど現れない。**Fig.6(b)**は GMV に対して構築した三次元イメージマップである。GMV では 500 − 525 nm の間に緑の谷部が出現し，$L_{\beta'}$相であるのにも関わらず，Prodan 分子の一部が最親水領域に分配しているのが分かる。GMV 二重膜中の PC 分子は LMV よりも高密度に固く充填するために，Prodan 分子の一部はグリセロール骨格付近から最親水領域に絞り出される。また，GMV における図中の谷部は LMV と比較していずれの相においても深くなる。

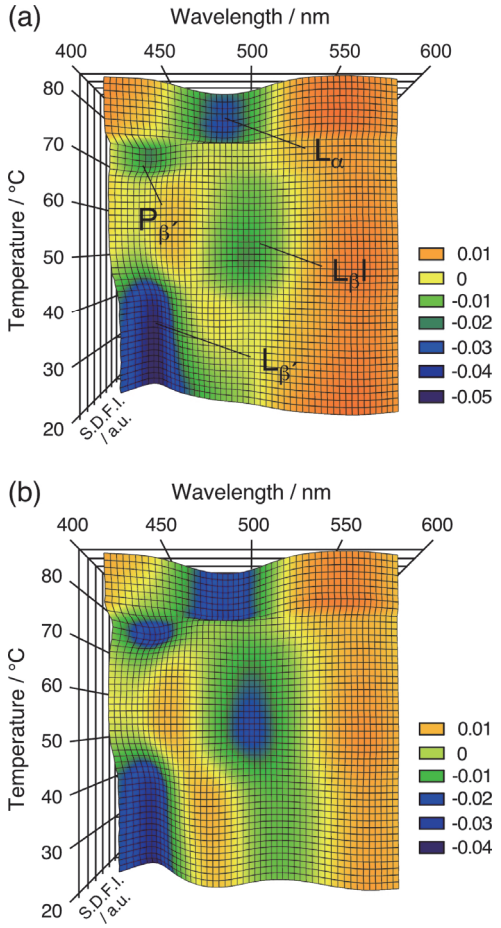



**Fig.6** (a) 3-D imaging of C17PC bilayer membrane: (a) LMV at 105.6 MPa in the temperature range 20.0 – 84.5 °C, (b) GMV at 119.9 MPa in the temperature range 20.0 – 87.7 °C.

これは GMV 中の蛍光強度増加によるもので，膜中の脂質と Prodan のモル比がほぼ変わらないことを考慮すると，高密度充填により GMV の単位表面積あたりの Prodan の分布密度が LMV よりも上昇したためであろう。このように，二次微分スペクトルの三次元イメージマップは Prodan 分子の配向位置と二重膜相状態の相関を表現でき，マップ中のスポット領域の深さや広さを解析することにより，二重膜内充填構造の視覚的定量化が可能となる。これまでに種々のジアシル PC 二重膜の *T–p* 相図に基づき，ベシクルサイズ効果の他に，疎水鎖長,[25] 疎水鎖非対称性 [28,29] の効果および $L_c$ 相形成に伴う分子充填変化 [30] なども解明しているので，文献を参照されたい。

## 5. おわりに

これまで，リン脂質分子の化学構造を系統的に変化させ，温度と圧力という熱力学変数による二重膜構造変化の検出によって数多くの *T–p* 相図を作成し，分子構造・温度・圧力－集合体構造相関を明らかにしてきた。例えば，極性頭部構造の異なるリン脂質の二重膜に対する *T–p* 相図から，飽和 PE 二重膜では，極性頭部間の強い（引力的）相互作用のため水和結晶相状態が支配的となり，ゲル相は主に準安定相として存在すること，飽和 PC 二重膜では，大きな極性頭部に起因してゲル相に多形が出現すること，飽和 PG 二重膜では，荷電極性頭部の弱い（斥力的）相互作用により，二重膜会合体の形態変化が引き起こること，と言った頭部構造の差異が二重膜形成に顕著な効果をおよぼすことが理解できる。また，非二重膜構造形成に対する *T–p* 相図は，構造形成の特異的な相挙動とその形成を支配する駆動力を明示する。さらに，*T–p* 相図に沿った脂質二重膜の蛍光イメージングは，脂質膜内における分子間相互作用の視覚的な理解を可能とする。本稿では，主に我々が過去より行ってきた *T–p* 相図を基盤にしたリン脂質単独系における二重膜研究について述べてきた。他方，リン脂質二重膜は溶媒種類や他成分添加によっても顕著に影響を受ける。紙面の関係上，これらの効果については述べることはできなかったが，関連する文献を付記しておく。[31-33]

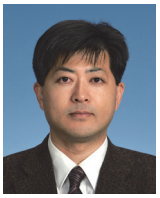
生体膜の基盤であるリン脂質二重膜は，脂質分子が疎水性相互作用を駆動力にして自己組織化した分子集合体であり，置かれた環境に対応して多様に膜状態を変化させる。この点で，共有結合で構成分子が結合した生体高分子である核酸，タンパク質および糖質とは全く異なる。今後，役割が不明である数多くの脂質に対し，さらに系統的な熱および高圧力研究を行い，*T–p* 相図を蓄積することで，各脂質の役割や存在意義を明確にしたいと考えている。

## 謝　辞

2019 年度の熱測定学会賞受賞の栄誉を賜り，齋藤前会長，古賀会長をはじめとして，選考委員の先生方に心より御礼申し上げます。これまで，直接に研究のご指導いただきました恩師の先生方（研究者としての礎を築いていただいた九州大学（故）本村欣士 名誉教授および荒殿 誠 教授，研究者としての心構えや実験手法をご教授いただいた徳島大学 金品昌志 名誉教授，生体分子の俯瞰的な考え方をご教授いただいた米国ユタ大学（故）上田一作 教授）に謝意を表します。熱と圧力を基軸に据えた本研究は，徳島大学において一貫して進めてきたものです。過去より今日まで脂質膜研究に携わってくれた研究室内教員，数多くの学部卒業生および大学院修了生に感謝します。

## 文　献

1) W. Stillwell, *An Introduction to Biological Membranes*, 60-71 (2013) Academic Press, San Diego.
2) L. K. Buehler, *Cell Membranes*, 122-130 (2016) Garland Science, Taylor & Francis Group, LLC, New York.
3) M. Kusube, H. Matsuki, and S. Kaneshina, *Biochim. Biophys. Acta* **1668**, 25-32 (2005).
4) H. Matsuki, S. Endo, R. Sueyoshi, M. Goto, N. Tamai, and S. Kaneshina, *Biochim. Biophys. Acta* **1859**, 1222-1232 (2017).
5) M. Kodama, H. Inoue, and Y. Tsuchida, *Thermochim. Acta* **266**, 373-384 (1995).
6) H. Ichimori, T. Hata, T. Yoshioka, H. Matsuki, and S. Kaneshina, *Chem. Phys. Lipids* **89**, 97-105 (1997).
7) H. Ichimori, T. Hata, H. Matsuki, and S. Kaneshina, *Biochim. Biophys. Acta* **1414**, 165-174 (1998).
8) R. N. A. H. Lewis, N. Mak, and R. N. McElhaney, *Biochemistry* **26**, 6118-6126 (1987).
9) R. N. A. H. Lewis and R. N. McElhaney, *Biochemistry* **29**, 7946-7953 (1990).
10) L. F. Braganza and D. L. Worcester, *Biochemistry* **25**, 2591-2596 (1986).
11) J. L. Slater and C.-H. Huang, *Prog. Lipid Res.* **27**, 325-359 (1988).
12) M. Kodama, T. Miyata, and T. Yokoyama, *Biochim. Biophys. Acta* **1168**, 243-268 (1993).
13) M. Kodama, H. Aoki, and T. Miyata, *Biophys. Chem.* **79**, 205-217 (1999).
14) S. Tanaka, N. Tamai, M. Goto, S. Kaneshina, and H. Matsuki, *Chem. Lett.* **41**, 304-306 (2012).
15) M. Goto, H. Okamoto, N. Tamai, K. Fukada, and H. Matsuki, *High Pressure Res.* **39**, 238-247 (2019).
16) Y.-P. Zhang, R. N. A. H. Lewis, and R. N. McElhaney, *Biophys. J.* **72**, 779-793 (1997).
17) H. Matsuki, M. Goto, and N. Tamai, *Chem. Pharm. Bull.* **67**, 300-307 (2019).
18) S. M. Gruner, *The Structure of Biological Membranes*, 2nd ed., ed. by P. L. Yeagle. 173–199 (2005), CRC Press, New York.
19) M. Goto, A. Wilk, A. Kazama, S. Chodankar, J. Kohlbrecher, and H. Matsuki, *Colloids Surf. B: Biointerf.* **84**, 44-48 (2011).
20) M. Goto, T. Endo, T. Yano, N. Tamai, J. Kohlbrecher, and H. Matsuki, *Colloids Surf. B: Biointerf.* **128**, 389-397 (2015).
21) R. Sueyoshi, K. Tada, M. Goto, N. Tamai, H. Matsuki, and S. Kaneshina, *Colloids Surf. B: Biointerf.* **50**, 85-88 (2006).
22) M. Kusube, M. Goto, N. Tamai, H. Matsuki, and S. Kaneshina, *Chem. Phys. Lipids* **142**, 94-102 (2006).
23) M. Kusube, H. Matsuki, and S. Kaneshina, *Colloids Surf. B: Biointerf.* **42**, 79-88 (2005).
24) M. Kusube, N. Tamai, H. Matsuki, and S. Kaneshina, *Biophys. Chem.* **117**, 199-206 (2005).
25) H. Matsuki, M. Goto, M. Kusube, and N. Tamai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **84**, 1329-1335 (2011).
26) M. Goto, H. Sawaguchi, N. Tamai, H. Matsuki, and S. Kaneshina, *Langmuir* **26**, 13377-13384 (2010).
27) E. Okamura and M. Nakahara, *Liquid Interfaces in Chemical, Biological, and Pharmaceutical Applications*, ed. by A. G. Volkov, 775-805 (2000), Marcel Dekker, New York.
28) M. Goto, M. Kusube, N. Tamai, H. Matsuki, and S. Kaneshina, *Biochim. Biophys. Acta* **1778**, 1067-1078 (2008).
29) M. Goto, S. Ishida, N. Tamai, H. Matsuki, and S. Kaneshina, *Chem. Phys. Lipids* **161**, 65-76, (2009).
30) M. Goto, A. Wilk, K. Kataoka, S. Chodankar, N. Tamai, M. Fukui, J. Kohlbrecher, H. Ito, and H. Matsuki, *Langmuir* **28**, 12191-12198 (2012).
31) H. Matsuki, H. Okuno, F. Sakano, M. Kusube, and S. Kaneshina, *Biochim. Biophys. Acta* **1712**, 92-100 (2005).
32) N. Tamai, T. Izumikawa, S. Fukui, M. Uemura, M. Goto, H. Matsuki, and S. Knaeshina, *Biochim. Biophys. Acta* **1828**, 2513-2523 (2013).
33) H. Matsuki, K. Kato, H. Okamoto, S. Yoshida, M. Goto, N. Tamai, and S. Kaneshina, *Chem. Phys. Lipids* **209**, 9-18 (2017).



松木 均
Hitoshi Matsuki
E-mail: matsuki@tokushima-u.ac.jp

*Netsu Sokutei* **47** (2), 58-63 (2020)

解　説

# 高速カロリメトリーによる 高分子の結晶化キネティクスの解析

古島 圭智

株式会社 東レリサーチセンター 材料物性研究部

（受取日：2019 年 11 月 1 日，受理日：2020 年 1 月 7 日）

# Crystallization Kinetics of Semi-Crystalline Polymer Studied with Fast Scanning Calorimetry

Yoshitomo Furushima

Materials Characterization Lab., Toray Research Center Inc.

(Received Nov. 1, 2019; Accepted Jan. 7, 2020)

Fast scanning chip calorimetry (FSC) experiments were carried out in a wide range of rates of temperature for semi-crystalline polymers (*i.e* poly(butylene terephthalate (PBT), polyphenylene sulfide, and isotactic polypropylene) to investigate the kinetics of non-isothermal crystallization, isothermal crystallization, and melting. First, the heat of fusion after cooling was discussed for the quantitative understanding of melt-crystallization on cooling. Despite polymer species, crystallinity decreases with increasing cooling rate. The cooling rate dependence of crystallinity showed two distinctive areas. The scanning rate dependence of enthalpy of melt crystallization, cold crystallization and recrystallization obtained from FSC are quantitatively explained on the basis of Ozawa's method. For isothermal kinetics, FSC allows to obtain the annealing-temperature dependence of crystallization half-time in a wide range of the supercooling without any unwanted nucleation or crystallization during cooling. A bimodal curve with two minima was observed for PBT and PBT with 0.1 wt% talc.
Keywords: fast scanning calorimetry, differential scanning calorimetry, crystallization, superheating, melting.

## 1. はじめに

高分子の結晶化挙動の解析は基礎研究に留まらず，成形加工の観点から産業上も極めて重要なテーマに位置付けられ，膨大な研究がなされてきた。これらの研究の多くに DSC が用いられており，DSC は高分子の熱分析に必須のツールといえる。しかしながら，汎用の DSC では最大の昇降温速度がせいぜい数十℃ $min^{-1}$ であることが，結晶化挙動の研究を行う上で障害になることも多い。一例として，DSC による低速冷却では溶融状態から結晶化温度までの冷却途中に起こる結晶化を避けることができず，高過冷却液体からの結晶化挙動を調べることは困難な場合が多い。また，溶融状態からの冷却速度に応じた結晶化温度や結晶化度を把握することも限定的となる。これらの課題を解決するために，注目されている手法に高速カロリメトリー（FSC：Fast Scanning Calorimetry）がある（本稿では和名として高速カロリメトリーを使用）。[1-9] FSC を用いることで最大で 1,000,000 K $s^{-1}$ における昇温・冷却時の熱の出入りを調べることが可能となり，熱分析の適用範囲が広がった。筆者らは FSC を用いた高分子の融解キネティクスの解析を行っており，そちらは別報の解説記事を参照されたい。[10] 本稿では，FSC を用いた非等温・等温での高分子の結晶化キネティクスに関する研究成果を解説する。[11-14]

## 2. 非等温結晶化

結晶性高分子に見られる 3 つの非等温結晶化（non-isothermal crystallization）を **Fig.1** に模式的に示す。溶融結晶化（melt crystallization）は高温の溶融状態から冷却する際に生じる結晶化，冷結晶化（cold crystallization）は昇温時にガラス転移温度以上の過冷却液体状態から結晶が生成する現象である。再結晶化（recrystallization）は試料中に存在する結晶が昇温中に部分的に融解し，それらが再び結晶化する現象である。再結晶化が起こると元の結晶状態よりも結晶の秩序性やラメラ晶の厚みが増大する。多くの結晶性高分子では低速での昇温中に再結晶化が生じる。このため，DSC 測定で得られる融点は試料中に元々存在していた結晶（以下，Original 結晶）ではなく，昇温中に部分融解と再結晶化を繰り返しながら秩序化 and/or 厚化した結晶（以下，

© 2020 The Japan Society of Calorimetry and Thermal Analysis

再結晶化物）の融解に由来する場合が多い。[15] FSC を用いて試料を高速で昇温させた場合には，再結晶化が進行するタイムスケールよりも速く温度が上がるため，それらの進行は抑制され，本来存在していた結晶に近い状態の融点が DSC 測定の結果よりも低温側に認められる。当然のことながら，同一の熱履歴を与えて調製され試料を FSC および DSC 測定した場合には，両曲線から読み取られる全熱量（吸発熱の総和で結晶化度に比例する値）は熱収支を満たす必要があるため，昇温速度に依らず同値となる。なお，昇温時の結晶の厚化は再組織化（reorganization）とも呼ばれるが，本稿においては再結晶化と再組織化を区別せずに「再結晶化」と呼称する。次節より，溶融結晶化，冷結晶化，再結晶化のキネティクスについて解説する。

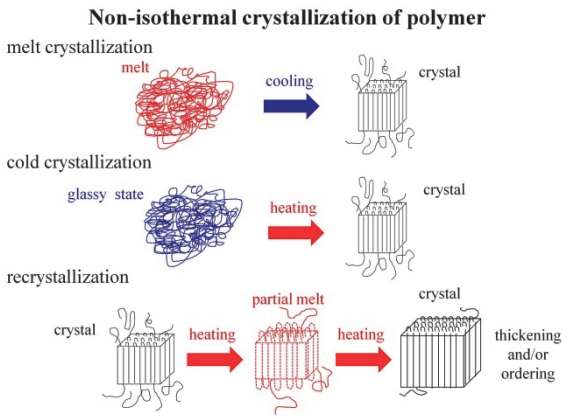



**Fig.1** Schematic image of non-isothermal crystallization of polymer.[14]

## 2.1 溶融結晶化キネティクス

溶融結晶化速度を調べる手順として，まずは FSC 装置内のチップセンサー上で試料を溶融状態からガラス転移温度（$T_g$）以下まで任意の速度で冷却する。その後，昇温 FSC 測定を行い，FSC 曲線から読み取った全熱量（融解熱量から冷結晶化熱量を差し引いた値）をもとに結晶化度を算出する。溶融状態からの冷却速度を変えて調製した試料に対して上述の操作を繰り返すことで，冷却速度と結晶化度の関係を調べていく。**Fig.2** には一例として，タルクを 0.1 wt% 添加したポリブチレンテレフタレート（以下，talc-PBT）について，種々の速度で溶融状態から冷却して調製した試料の昇温 FSC 曲線を示す。なお，測定は同一の試料片について冷却による試料調製と昇温による FSC 曲線の取得を繰り返しており，本稿では FSC 曲線の上方を吸熱として表示する。冷却速度 50 K $s^{-1}$ の FSC 曲線には 320 K 付近にガラス転移による階段状シグナル，470 K 付近に融解による吸熱が認められる。同吸熱は冷却速度 1,000 K $s^{-1}$ では小さくなる。冷却速度 5,000 K $s^{-1}$ において融解熱量は更に小さくなり，400 K 付近には冷結晶化による発熱も見られる。最終的に冷却速度 50,000 K $s^{-1}$ においては，融解および冷結晶化は見られず，300 K 付近にガラス転移シグナルだけが認められ，試料が非晶質化していることが分かる。

各 FSC 曲線から全熱量（$\Delta H_{total}$）を読み取り，次式より結晶化度（ϕ）を求める。

$$\phi = \frac{\Delta H_{total}}{\Delta H_m^0} \times 100 \qquad (1)$$

ここで，$\Delta H_m^o$ は完全結晶の融解熱量であり，様々な結晶性高分子について文献 15 にまとめられている。結晶化度を溶融状態からの冷却速度に対してプロットした結果を **Fig.3** に各種シンボルで示す。**Fig.3** にはポリフェニレンスルフィド（PPS），PBT，ガラスファイバー入りアイソタクチックポリプロピレン（iPP with GF）についても，同様の測定を行った結果を併記する。いずれの高分子においても低速冷却域では結晶化度が冷却速度の常用対数に比例するように減少していき，高速冷却域では結晶化度が急激に減少する挙動を示す点で似ている。また，PBT についてはタルクを添加すると溶融結晶化が始まる冷却速度が高くなる。これは，タルクが結晶核剤として働き，結晶化速度が増大したことを意味する。

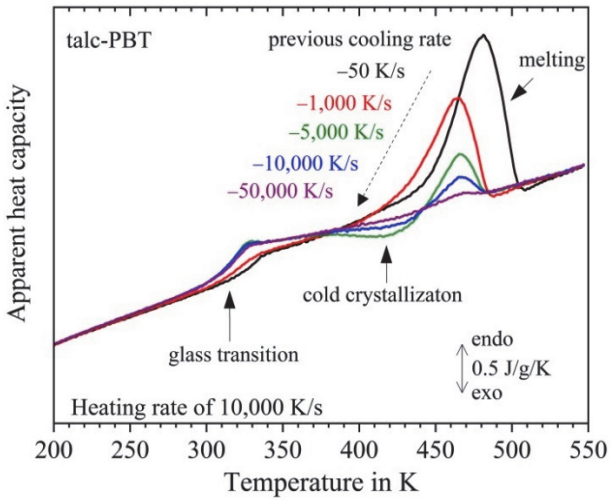



**Fig.2** FSC heating curves for talc-PBT. Samples are prepared at different cooling rate from the molten state.[14]

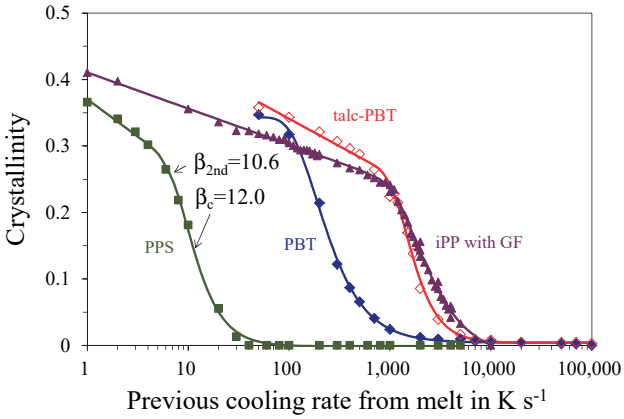



**Fig.3** Crystallinity as function of previous cooling rate from the melt for PPS (green square), PBT (blue diamond), talc0.1wt%PBT (red diamond), and iPP(GF) (purple triangle). Lines represent the result of fitting using eq.(14).[14]

**Fig.3** で見られる結晶化度の冷却速度依存性は結晶性高分子に共通する挙動のように思われる。この挙動を理解するため，**Fig.4** に溶融状態から冷却時の結晶化過程を模式的に示す。[14,16] 溶融状態から冷却時には，初めに試料中に結晶核が生成する（**Fig.4** 左）。このとき，試料とセンサーの境界や不純物界面などで生じる核は不均質核生成（heterogeneous nucleation）とよばれ，均質な高分子溶融体から生じる均質核生成（homogeneous nucleation）と区別される。次に，これらの結晶核を起点として結晶が成長（一次結晶化）し（**Fig.4** 中央），ミクロンスケールで見ると空間全体が球晶で覆われる（**Fig.4** 右）。さらに，温度が下がる過程で，ラメラの厚化・秩序化（二次結晶化）が進行す

る。二次結晶化時には偏光顕微鏡等での形態観察時に明瞭なモルフォロジー変化が認められない（**Fig.4** では一次結晶化終了時の右図に相当すると推察）。[17] 多くの結晶性高分子において，溶融状態からの冷却速度が十分に遅い場合（DSC を用いて冷却する場合も大抵はこちらに相当）は，二次結晶化まで進行する。一方，試料を $T_g$ 以下まで高速で急冷させた場合は一次結晶化が生じる前に分子の動きが凍結され，試料は非晶質化する。FSC を用いることで，様々な冷却速度で溶融状態から冷却させることができ，結晶化度を制御することも可能となる。

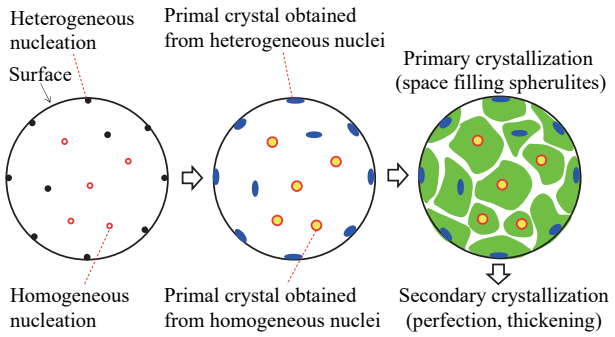



**Fig.4** Schematic image of overall crystallization process.[14]

上述の冷却時の結晶化過程を踏まえ，小沢法による非等温結晶化の定式化を行う。一次結晶化における結晶化度（$\phi_{1st}$）は以下のように表記される。

$$\phi_{1st} = 1 - \exp[-\phi_{0end}] \tag{2}$$

ここで，$\phi_{0end}$ は結晶ドメイン間の重なりがない場合の結晶化度である。このとき，結晶化が不均質核に由来する場合，$\phi_{0end}$ は，

$$\phi_{0end} = I_0[D(0,t_{end})]^d \tag{3}$$

で表される。ここで，$I_0$ は定数で核生成頻度，$D$ は結晶核のドメインサイズ，$t_{end}$ は一次結晶化が終了する時間，$d$ は結晶成長の空間的な次元を表す定数（Avrami 指数）であり 1～3 の値を取る。筆者らは時間の関数として扱われるドメイン成長速度を冷却速度の関数として表すことで，非等温結晶化速度の記述を試みた。ドメインサイズ $D$ の成長速度を $dD/dt = V(T)$と定義すると，$t_{end}$ におけるドメインサイズ $D(0, t_{end})$ は以下のように表記される。

$$D(0,t_{end}) = \int_0^{t_{end}} V(T)\,dt = \int_{T_L}^{T_H} V(T)\,dT\,(\beta_{cool})^{-1} = v(T_H,T_L)(\beta_{cool})^{-1} \tag{4}$$

また，

$$\phi_{0end} = I_0[D(0,t_{end})]^d = I_0[v(T_H,T_L)]^d(\beta_{cool})^{-d} \tag{5}$$

ここで，$\beta_{cool}$ は溶融状態からの冷却速度を表し，$T_H$ と $T_L$ はそれぞれ結晶化の開始および終了温度である。式(3)~(5)を踏まえると，式(2)は以下のようになる。

$$\phi_{1st} = 1 - \exp[-I_0\left(\frac{v(T_H,T_L)}{\beta_{cool}}\right)^d] = 1 - \exp[-\left(\frac{\beta_c}{\beta_{cool}}\right)^d]$$

with $d = 1, 2, 3$ (6)

ここで，$\beta_c$ は結晶化が進行する特性冷却速度であり，以下のように定義する。

$$\beta_c = I_0^{1/d}\int_{T_L}^{T_H} V(T)\,dT \quad \text{for heterogeneous nucleation.} \tag{7}$$

次に均質核に由来する結晶化を考える。この場合，式(2)中の$\phi_{0end}$ は以下のように記述される。

$$\phi_{0end} = \int_0^{t_{end}} I(s)[D(s,t_{end})]^d\,ds \tag{8}$$

ここで，$I$ は均質核生成頻度，$s$ は一次結晶化の開始時間である。また，ドメイン成長速度 $D(s,t_{end})$は冷却速度の関数として以下のように書き換えられる。

$$D(s,t_{end}) = \int_s^{t_{end}} V(T)dt = \int_{T_L}^{T_s} V(T)dT(\beta_{cool})^{-1} = v(T_s,T_L)(\beta_{cool})^{-1} \tag{9}$$

式(7),(8)を式(2)に代入すると，均質核形成に由来する結晶化度は以下のようになる。

$$\phi_{1st} = 1 - \exp\left\{-\beta^{-(d+1)}\int_{T_L}^{T_H} I(T_s)[v(T_s,T_L)]^d\,dT_s\right\} = 1 - \exp\left[-\left(\frac{\beta_c}{\beta_{cool}}\right)^{d+1}\right] \tag{10}$$

また，

$$\beta_c = \left(\int_{T_L}^{T_H} I(T_s)[v(T_s,T_L)]^d\,dT_s\right)^{1/d+1} \quad \text{for homogeneous nucleation.} \tag{11}$$

不均質核生成に由来する結晶生成の式(6)と均質核生成に由来する結晶生成を表す式(10)は似た形式となり，一次結晶化における結晶化度の冷却速度依存性は以下のようにまとめられる。

$$\phi_{1st} = 1 - \exp\left[-\left(\frac{\beta_c}{\beta_{cool}}\right)^n\right] \tag{12}$$

ここで，不均質核生成時は $n = d$，均質核生成時は $n = d+1$ となる。

さらに，溶融状態からの冷却速度が小さい場合には，上述の結晶生成（一次結晶化）だけでなく，ラメラの秩序化・厚化（二次結晶化）も考慮に入れる必要がある。球晶成長速度は時間の常用対数に比例して進行することが知られている。[17] この関係に基づき，二次結晶化に起因する結晶化度（$\phi_{2nd}$）を冷却速度の関数として以下のように記述する。

$$\phi_{2nd} = A\log(\Delta t) \sim A\log\left(\frac{\Delta T}{\beta_{cool}}\right) \tag{13}$$
$$= A\log(\Delta T) - A\log(\beta_{cool}) \sim -A\{\log(\beta_{cool}) - \log(\beta_{2nd})\}$$

ここで，$\beta_{2nd}$ は二次結晶化が起こる臨界冷却速度であり，$\beta_{2nd}$ より大きい冷却速度では結晶成長は進行しない。また，$A$ は結晶成長速度定数であり，冷却中の温度変化に依存しない定数を仮定する。

最終的に結晶生成に関する式(12)と低速冷却時の結晶成長を考慮した式(13)を組み合わせることで，結晶化度の冷却速度依存性は式(14)で定式化される。

$$\phi = C - B\exp[-\left(\frac{\beta_c}{\beta_{cool}}\right)^n] - A\left\{\log\frac{\beta_{cool}}{\beta_{2nd}}\right\} \times \frac{1}{2}\left(1 - \frac{\beta_{cool} - \beta_{2nd}}{|\beta_{cool} - \beta_{2nd}|}\right) \tag{14}$$

ここで，$C$, $B$, $A$ は定数である。右辺第 2 項は一次結晶化，右辺第 3 項は二次結晶化に由来し，それぞれ，$\beta_c$ や$\beta_{2nd}$ といった各結晶化速度を代表するパラメータを含む。

**Fig.3** には種々の結晶性高分子の実測値（シンボル）に対する式(14)のフィッティング結果を実線で示しており，本モデルが実測値を再現することがわかる。本モデルでは溶融結晶化を次のように解釈する。すなわち，高速冷却時には完全に結晶化が抑制され，冷却速度の減少に伴い，冷却中の結晶生成（一次結晶化）が起こる，更に低速冷却域では，結晶生成だけでなく結晶成長（二次結晶化）も生じる。式(14)によるフィッティングから各材料の$\beta_c$ や$\beta_{2nd}$ が定量化できるが，**Fig.3** 内には一例として，PPS の値を示す。産業においては，これらのパラメータを結晶化速度の指標として，材料選定やプロセス設計に活用することも期待される。

## 2.2　冷結晶化キネティクス

冷結晶化は，昇温時にガラス転移温度以上の過冷却液体状態からの結晶化である。**Fig.2** に示した talc-PBT の昇温 FSC 測定においても，冷却速度 5000 K $s^{-1}$ の昇温 FSC 曲線には，400 K 付近に冷結晶化による発熱が見られる。ここでは，冷結晶化キネティクスを調べるために，種々の冷却速度で調製した試料について昇温速度を変えた FSC 測定を行い，冷結晶化熱量と昇温速度の関係を見ていく。

**Fig.5** に talc-PBT の試料調製時の冷却速度と冷結晶化熱量の関係を示す。**Fig.5** 中には 4 種のシンボルがプロットされており，それらは異なる昇温速度での FSC 測定より得られた冷結晶化熱量である。なお，**Fig.5** に示す冷却速度域（横軸全域）では，いずれの試料も全熱量（融解熱量から冷結晶化熱量を差し引いた値）がゼロとなることから，試料は非晶質化していることを確認している。着目すべきは，試料が非晶質であるにも関わらず，FSC 測定時の昇温速度が変わると冷結晶化熱量が変化している点である。この挙動は，試料中の結晶核生成頻度で説明される。すなわち，**Fig.5** に▼印で示す昇温速度 20,000 K $s^{-1}$ の測定では，冷結晶化熱量は試料の調製条件に依存せずゼロとなり，冷結晶化は完全に抑制される。しかし，昇温速度 10,000 K $s^{-1}$（□）において，冷結晶化熱量は試料調製時の冷却速度が小さい場合に有限の値をとり，冷却速度の増大に伴いゼロに向かう。この結果は，試料が非晶質であっても低速で冷却して調製された際には，冷却中に生じる結晶核の量が多く，その後の昇温測定時に多量の結晶核を起点とした冷結晶化が進行する（*i.e.* 大きな冷結晶化熱量として観測される）ことを意味する。また，昇温速度 5,000 K $s^{-1}$ では冷結晶化熱量が更に大きくなっている。これは核生成が溶融からの冷却時だけでなく昇温測定時にも生じることを意味する。最終的に昇温速度 2,500 K $s^{-1}$ 以下では，昇温中に生成する結晶核の量が多すぎるため，事前の冷却時の生成した結晶核の量に依らず一定の冷結晶化熱量を示したと解釈される。

**Fig.6** には，冷却速度 10,000 K $s^{-1}$ および 50,000 K $s^{-1}$（いずれの試料も非晶質である）における冷結晶化熱量と昇温速度の関係を示す。talc-PBT および PBT も，冷却速度 10,000 K $s^{-1}$ の方が冷却時に結晶核が多く生成しており，高速昇温時にも冷結晶化が生じる（冷結晶化速度が大きい）。図中には冷結晶化についても溶融結晶化と同様の結晶化過程が成立すると仮定して式(14)でフィッティングした結果を示しており，実測結果を良く再現する。冷結晶化についても結晶核を起点に一次結晶化が起こり，その後は二次結晶化が進行すると考えれば溶融結晶化と同じモデルが適用可能なことも理解できる。一次結晶化に相当する昇温速度域（2,500～10,000 K $s^{-1}$ 付近）では，冷結晶化速度が talc の有無に依存していないように見える。一方，昇温速度 2,500 K $s^{-1}$ 以下の二次結晶化の昇温速度域では，タルクを含む試料の方が冷結晶化熱量は大きく，タルクが二次結晶化速度を増大させていると考えられる。タルクは溶融結晶化において一次結晶化速度を上昇させる役割（**Fig.3** 参照）を果たす一方で，冷結晶化速度の一次結晶化速度には影響を与えないことは興味深い。

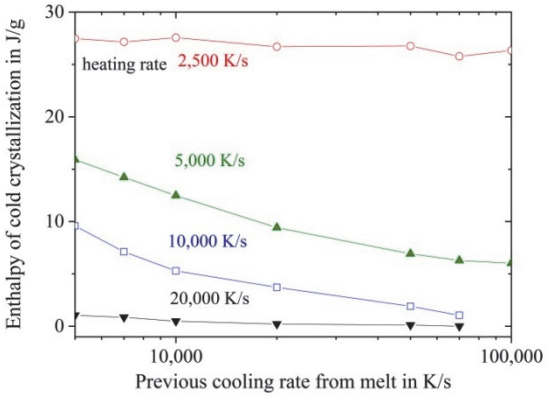



**Fig.5**　Enthalpy of cold crystallization as function of previous cooling rate from the melt. Each symbol represents the result obtained from different heating rate (*i.e.* ○ of 2,500 K $s^{-1}$, ▲ of 5,000 K $s^{-1}$, □ of 10,000 K $s^{-1}$, and ▼of 20,000 K $s^{-1}$) .[14)]

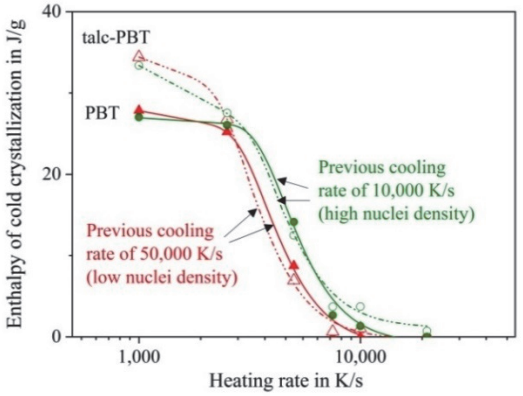



**Fig.6**　Enthalpy of cold crystallization as function of heating rate for PBT and talc-PBT.[14)]

## 2.3　再結晶化キネティクス

結晶性高分子を汎用の DSC で昇温させると低速昇温中に Original 結晶の部分融解（吸熱）と再結晶化（発熱）が近い温度域で起こり，DSC 曲線上に多重の融解ピークが現れることがある。再結晶化キネティクスを調べるために，幅広い昇温速度で DSC や FSC の測定を行い，昇温速度と共に変化する融解ピーク温度や各ピークの融解熱量を見ていく。**Fig.7** には，溶融状態から 340 K まで急冷後に 100 s 間等温で結晶化して調製した PBT について，異なる昇温速度での FSC 曲線を示す。昇温速度 10,000 K $s^{-1}$ では，370 K（low-T）および 450 K（high-T）付近に融解による吸熱ピークが認められる。昇温速度の増大と共に，low-T は高温側へシフトし，吸熱量も大きくなっていく。一方，high-T は昇温速度の増大に伴い吸熱量が小さくなる。なお，low-T と high-T の吸熱量の合計は昇温速度に依らず一定値を示す。FSC 曲線に見られる二重の融解ピークの解釈を **Fig.8** に模式的に示す。Original 結晶は昇温中に部分融解（図中赤点線で示す吸熱）し，同じタイミングで再び結晶化（図中青色点線示す発熱）が進行する。実際に取得される FSC 曲線はこれらの吸発熱の足し合わせとなり，low-T のピーク形状

となる。さらに，再結晶化によって生成した結晶はさらに高温（high-T）で融解する。昇温速度が大きくなると再結晶化が抑制されていくため，high-T のピークは小さくなっていき，最終的に再結晶化が完全に抑制される昇温速度以上では消失する。逆に，original 結晶の融解に帰属される low-T の融解熱量は，昇温速度の増大に伴い，大きくなる。

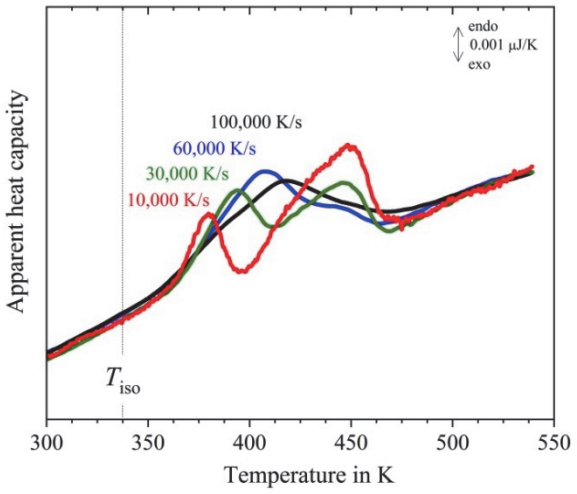



**Fig.7** FSC curves of PBT crystallized at 340 K for 100 s. Heating rate was ranged from 10,000 to 100,000 K $s^{-1}$.[14)]

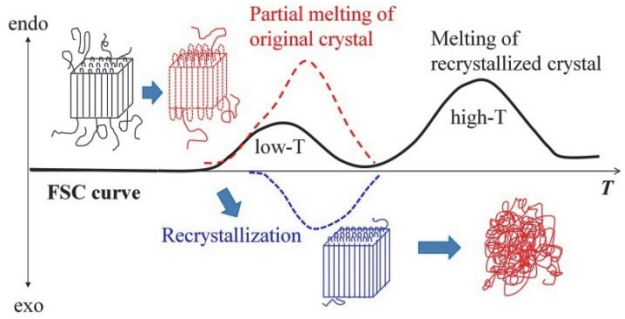



**Fig.8** Schematic description of the progress of partial melting and recrystallization during heating.[14)]

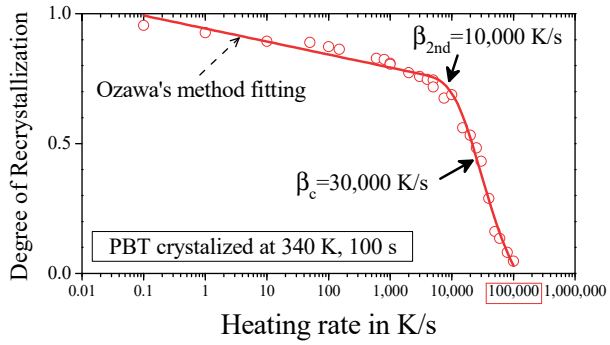



**Fig.9** Relation between recrystallinity and heating rate.[14)]

再結晶化速度を定量的に解析するにあたり，再結晶化度（$\phi_{recryst.}$）を下式で定義する。

$$\phi_{recryst.} = \frac{\Delta H_{high-T}}{\Delta H_{total}} \tag{15}$$

ここで，$\Delta H_{high-T}$ は再結晶化物の融解熱量であり，FSC 曲線の high-T 側の吸熱量をピーク分割より求めた。**Fig.9** には再結晶化度の昇温速度依存性をプロットしている。昇温速度の増大に伴い再結晶化度は低下していき，昇温速度 100,000 K $s^{-1}$ において，再結晶化が完全に抑制されたことがわかる。興味深いことに，再結晶化度の昇温速度依存性も前述の溶融結晶化や冷結晶化の挙動と似ており，実験結果は式(14)で良く再現する。このことから，再結晶化を過冷却液体状態にある部分融解物の一次および二次結晶化と理解することもできる。

以上のように，FSC による溶融結晶化，冷結晶化，再結晶化速度の解析から，いずれの非等温結晶化過程も式(14)で示した「一次結晶化とそれに続く二次結晶化」のモデルで説明できることがわかった。**Figs.3,6,9** を比較すると，結晶化速度の序列は，「溶融結晶化＜冷結晶化＜再結晶化」となり，結晶核となる成分が試料中に多く含まれるほど結晶化速度は大きくなる傾向が確認できる。

## 3. 等温結晶化

本章では過冷却状態で等温保持させた際の結晶化（等温結晶化）について述べる。溶融状態から 450 K まで急冷後に 0～100 s 保持させた PBT の昇温 FSC 曲線を **Fig.10** に示す。等温時間が長くなるにつれて 450 K 以上に見られる融解ピークが大きくなっており，等温時の結晶化進行が確認できる。**Fig.11** には等温時間と融解熱量の関係を示す。talc-PBT の方が PBT よりも短時間で融解熱量が増大しており，結晶化速度が大きい。これは talc が結晶核剤としての作用したことを示唆する。また，PBT についても，450 K での等温測定の前に溶融状態からガラス転移温度以下（280 K）まで一旦急冷し 1,000 s 間保持させると結晶化速度が大きくなる。これは，事前の熱処理により試料中の核生成密度が増したことに起因する。融解熱量の等温保持時間依存性は Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami 式をベースとした式(16)で記述されることが報告されている。[18-21)]

$$\Delta H_{total} = \Delta H_{max}\left[1-\exp\left\{-\left(\frac{t}{t_{1/2}}\ln 2\right)^{n}\right\}\right] + A_{2nd}\left\{\log\frac{t}{t_{2nd}}\right\}\times\frac{1}{2}\left(\frac{t-t_{2nd}}{|t-t_{2nd}|}+1\right) \tag{16}$$

ここで，右辺第 1 項は一次結晶化，第 2 項は二次結晶化を表しており，$\Delta H_{max}$ は一次結晶化の終了時の融解熱量，$t$ は等温時間，$t_{1/2}$ は半結晶化時間，$t_{2nd}$ は二次結晶化の特性時間，$n$ は Avrami 指数，$A_{2nd}$ は二次結晶化の速度定数である。

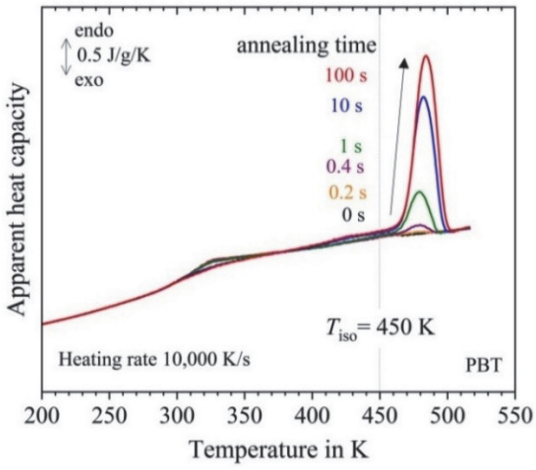



**Fig.10** FSC curves for isothermally crystallized PBT at 450 K.[14)]

**Fig.11** には式(16)によるフィッティング結果を実線で示しており，実測値を再現する。結晶化温度を変えて同解析を実施することで，等温結晶化速度の指標である半結晶化時間と結晶化温度の関係を調べることができる。

**Fig.12** には PBT および talc-PBT の結晶化温度と半結晶化時間の関係を示す。いずれの試料も半結晶化時間に二つの極小を有する。過去の研究により，低温側は均質核生成に由来する結晶化，高温側は不均質核生成に由来する結晶化であることが報告されている。[22] 高温側の不均質核生成域では，talc の添加により結晶化速度の増大が見られるのに対し，低温側の均質核生成域では結晶化速度に talc の効果は見られない。

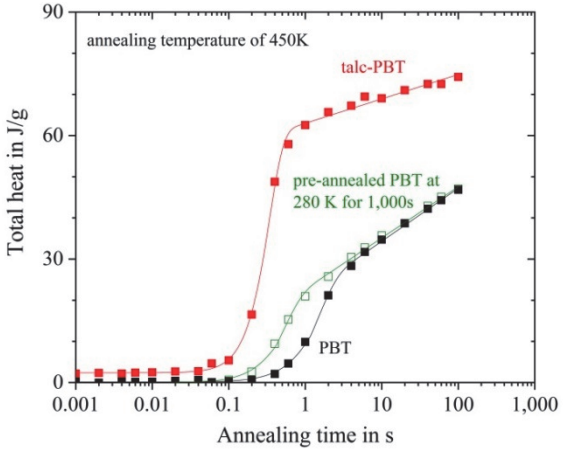



**Fig.11** Annealing time dependence of total enthalpy change for PBT and talc-PBT at a crystallization temperature of 450 K.[14]

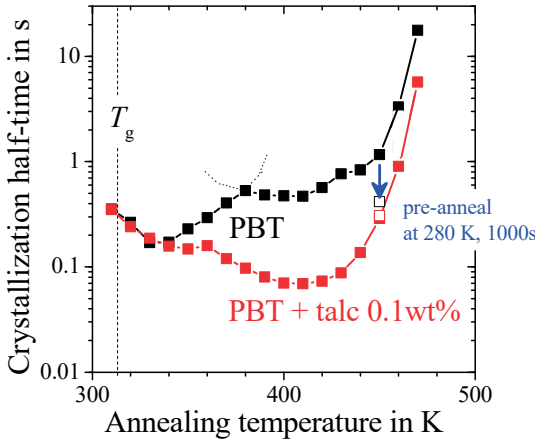



**Fig.12** Annealing temperature dependence of crystallization half-time for PBT and talc-PBT.[14]

## 4. おわりに

FSC の実測結果と小沢モデルに基づいた理論により，非等温結晶化（溶融結晶化，冷結晶化，再結晶化）挙動を定式化することができた。また，FSC により幅広い温度における等温結晶化速度の定量化も可能となった。産業においては，FSC の測定・解析から得られる各種パラメータを結晶化速度の指標として，材料選定やプロセス設計へ活用することも期待される。

## 謝　辞

本研究は，東レリサーチセンターの援助の下，著者が客員研究員として滞在（2015 年 10 月 1 日～2016 年 9 月 20 日）した Rostock 大学の Christoph Schick 教授の下で実施した。本研究にあたり，広島大学の戸田昭彦教授からは考察面において多大な貢献を頂いており，研究の一部は JSPS 科研費（JP16H04206）の助成を受けている。ここに感謝の意を表する。

## 文　献

1) C. Schick and V. Mathot, Eds., Fast Scanning Calorimetry, Springer, Switzerland (2016).
2) A. Toda, R. Androsch, and C. Schick, *Polymer*, **91**, 239-263 (2016).
3) R. Androsch and C. Schick, *Adv. Polym. Sci*. **276**, 257-288 (2017).
4) S. Vyazovkin, N. Koga, and C. Schick, Recent Advances, Techniques and Applications Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry, Elsevier Science (2018).
5) E. Zhuravlev and C. Schick, *Thermochimica Acta* **505 (1-2)**, 1-13 (2010).
6) E. Zhuravlev and C. Schick, *Thermochimica Acta* **505 (1-2)**, 14-21 (2010).
7) V. Mathot, M. Pyda, T. Pijpers, P. G. Vanden, E. van de Kerkhof, S. van Herwaarden, F. van Herwaarden, and A. Leenaers, *Thermochimica Acta* **522**, 36-45 (2011).
8) S. van Herwaarden, E. Iervolino, F. van Herwaarden, T. Wijffels, A. Leenaers, and V. Mathot, *Thermochimica Acta* **522**, 46-52 (2011).
9) E. Iervolino, A. W. van Herwaarden, F. G. van Herwaarden, E. van de Kerkhof, P. P. W. van Grinsven, A. C. H. I. Leenaers, V. B. F. Mathot, and P. M. Sarro, *Thermochimica Acta* **522**, 53-59 (2011).
10) 古島圭智，戸田昭彦，熱測定 **45 (3)**, 106-111 (2018).
11) Y. Furushima, S. Kumazawa, H. Umetsu, A. Toda, E. Zhuravlev, A. Wurm, and C. Schick, *J. Appl. Polym. Sci.* **134**, 44739 (2017).
12) Y. Furushima, S. Kumazawa, H. Umetsu, A. Toda, E. Zhuravlev, and C. Schick, *Polymer* **109**, 307-314 (2017).
13) Y. Furushima, M. Nakada, Y. Yoshida, and K. Okada, *Macromol. Chem. Phys*. 1700481 (2017).
14) Y. Furushima, A. Toda, and C. Schick, Polymer Crystallization 1 (2018) e10005, 1-10.
15) B. Wunderlich, Thermal analysis of polymeric materials, Springer, Berlin (2005).
16) E. Zhuravlev, J. W. P. Schmelzer, B. Wunderlich, and C. Schick *Polymer* **52**, 1983-1997 (2011).
17) Y. Furushima, M. Nakada, A. Masuda, K. Okada, N. Iwata, and M. Ohkura, Polymer Crystallization (2020), under review.
18) M. Avrami, *J. Chem. Phys.* **8**, 212-224 (1940).
19) A. N. Kolmogorov, *Bull. Acad. Sci. USSR, Math. Ser.* **1**, 355-359 (1937).
20) F. Rybnikar, *J. Polym. Sci., A.: Gen. Pap.* **1**, 2031-2038 (1963).
21) E. Zhuravlev, J. W. P. Schmelzer, A. S. Abyzov, V. M. Fokin, R. Androsch, and C. Schick, *Cryst. Growth Des.* **15**, 786-798 (2015).
22) R. Androsch, A. M. Rhoades, I. Stolte, and C. Schick, *Eur. Polym. J.* **66**, 180-189 (2015).

古島 圭智
Yoshitomo Furushima
E-mail: Yoshitomo_Furushima@trc.toray.co.jp

*Netsu Sokutei* **47** (2),64-69 (2020)

解　説

# 金属有機複合体 IRMOF-1 が提供するミクロ空間における有機分子の動的挙動と相転移現象

上田 貴洋 [a,b]

[a] 大阪大学総合学術博物館
[b] 大阪大学大学院理学研究科化学専攻

（受取日：2019 年 9 月 2 日，受理日：2019 年 10 月 21 日）

# Dynamic Behavior of Organic Molecules Confined in Micropores of Metal-Organic Framework, IRMOF-1

Takahiro Ueda[a,b]

[a] The Museum of Osaka University, Osaka University
[b] Department of Chemistry, Graduate School of Science, Osaka University

(Received Sept. 2, 2019; Accepted Oct. 21, 2019)

The nanometer-sized space formed in the porous material gives rise to a significant effect on the physicochemical properties of the condensed matter confined therein. It is well-known as the “confinement effect”, and it has been extensively interested in the relation between the size of the space and the structure and physical properties of the confined molecular assembly. We found that the adsorbed benzene molecules show two phase transitions in an isoreticular metal-organic framework-1 (IRMOF-1). Solid-state NMR and molecular dynamics simulation revealed that the molecular reorientation and intra-cavity migration of benzene take place in the two kinds of cavity in IRMOF-1 in the low and intermediate temperature phases. In the intermediate temperature phase, dynamic disorder of benzene occurs in the smaller cavities, accompanying partial melting of benzene in the smaller cavities. In contrast, in the high temperature phase the translational diffusion of benzene takes place over all the cavities. This fact suggests the phase transition is closely concerned with melting of the confined benzene. In this review, we describe the unique structure and physical properties of molecular assembly adsorbed into IRMOF-1 through the molecular motion and phase transition of benzene.
Keywords: MOF, Solid-state NMR, Molecular Motion, Phase transition, Confinement effect

## 1. はじめに

多孔性材料が提供するナノメートルサイズの空間は，そこに閉じ込められた凝縮相の物理化学的特性に顕著な影響を及ぼす。 例えば，蒸気の毛管凝縮や液体の凝固点降下がナノメートルサイズの制限空間で観察される。これらは物質の「閉じ込め効果」として知られ，空間の大きさと構造・物性との関係が様々な系において研究されている。[1-3] しかし，凝固（結晶化）のような協同現象の発現には，分子集団が長距離秩序を形成し，結晶成長できる十分な空間の広がりが必要である。微小空間に閉じ込められた分子集合体の結晶化は，概ね 2 nm よりも大きな空間において観測されているが，それよりも小さな空間（IUPAC の分類による「ミクロ孔」）で観測されるケースは極めて少ない。これは制限空間により結晶化に必要な核生成が阻害されるためである。

しかし，ミクロ孔内での吸着分子の規則的な分子間構造形成が困難な場合でも，分子を吸着したミクロ孔を，結晶の周期性を利用して規則的に配列することで，吸着分子の間接的な長距離秩序化が可能である。この場合，結晶成長に不利なミクロ細孔材料でも，吸着分子に由来する協同現象が発現すると期待できる。このアイデアを検証するためには，明確に定義された細孔構造を有し，極めて高い結晶性を備えた多孔性材料が必要である。

この目的に適した多孔性材料の候補の一つとして，近年，著しい発展を遂げている金属有機構造体（MOF）あるいは多孔性配位高分子（PCP）が挙げられる。これらは，金属イオンと有機配位子からなる多孔性金属錯体結晶で，均一且つ規則的な細孔構造を有する。また，金属イオンと有機配位子の組み合わせを変えることで，多種多様な構造を作り出すことが可能であり，次世代の多孔性材料として期待されている。[4,5] 中でも，亜鉛イオンとテレフタルから成る等網目状 MOF（Isoreticular Metal-Organic Framework; IRMOF）のプロトタイプは IRMOF-1（$[Zn_4O(C_8H_4O_4)_3]_n$）と呼ばれ，

© 2020 The Japan Society of Calorimetry and Thermal Analysis

ミクロ孔が 3 次元的に規則配列したジャングルジム構造を有する。我々は IRMOF-1 に吸着された様々な分子集団が熱異常を示すことを初めて見出すとともに,[6] それが吸着分子の動的な乱れに起因した一種の融解現象であることを，NMR[7,8] や分子動力学シミュレーション [9] により明らかにした。本解説では，著者が近年取り組んできた IRMOF-1 に吸着されたベンゼンが示す熱異常と分子運動を紹介しながら，高度に規則化されたミクロ孔により発現する吸着分子の特異な構造と物性について解説する。

## 2. 多孔性配位高分子 IRMOF-1

IRMOF は，均一で規則的な細孔と高い比表面積をもち，熱的安定性も高い。さらに，ジカルボン酸類を架橋配位子にもつため, 細孔サイズや骨格の修飾が比較的容易である。そのため，使用目的や需要に応じ，オンデマンドで機能を付加した細孔材料の開発が可能である。例えば，産業分野では水素貯蔵や触媒,[10] 医療分野ではドラッグデリバリー[11] など，多様な分野で新しい応用が期待されている。IRMOF については，すでに多くの類似化合物が合成され，それぞれに固有の番号が IRMOF-x という形でつけられ, 系統的な分類が行なわれている。[12,13] IRMOF-1 は一連の物質群のプロトタイプであり, 組成式$[Zn_4O(C_8H_4O_4)_3]_n$ で表される。

IRMOF-1 は，$Zn_4O$ と架橋配位子であるテレフタル酸イオンとが 3 次元的に結合したジャングルジム型の格子を有する（**Fig.1(a)**）。単位格子は，空間群$Fm\bar{3}m$の立方晶系（$Z = 8$）に属し，258 K において格子定数 $a = 2.58320(5)$ nm をもつ。[13] 室温において，架橋配位子のテレフタル酸イオンのフェニレン基の軸性回転は凍結している。[14-16] そのため，フェニレン基の配向により，細孔径の異なる 2 種類のミクロ孔が存在する（**Fig.1(b)**）。これらは，それぞれ 1.51 nm と 1.10 nm の細孔径をもつ。これ以降, 大きい細孔を“cavity I”, 小さい細孔を”cavity II”と呼ぶ。それぞれの細孔は 3 次元的に交互に配列し，開口径 0.80 nm の窓によって結ばれている。空隙率は単位格子の 55 %にも及び，室温におけるベンゼンの飽和吸着量は 802 mg $g^{-1}$ に達する。これはミクロ孔 1 個当たり平均 7.9 個の分子を吸着していることに相当する。[17] これらの構造的特徴は，吸着分子に対して規則的で周期的なポテンシャル場を提供し，吸着された分子に長距離秩序をもたらすと予想される。実は，IRMOF-1 に吸着されたフェロセン [18] やメタン [19] に対して，秩序構造が報告されている。これは，IRMOF-1 のミクロ孔が吸着分子に対して周期的な吸着ポテンシャル場を提供することを示唆している。つまり，吸着分子の長距離秩序化とそれに伴う協同現象の発現が期待できる。我々は，種々の有機分子を IRMOF-1 に吸着させ，その熱的性質を示差熱分析（DTA）測定により調べた。その結果，昇温方向において，ベンゼンやシクロヘキサンをはじめとする多くの有機分子で明確な吸熱ピークを観測した。[7] 本稿ではベンゼンを吸着させた系に焦点を絞って, 熱異常と分子運動の関係を議論する。

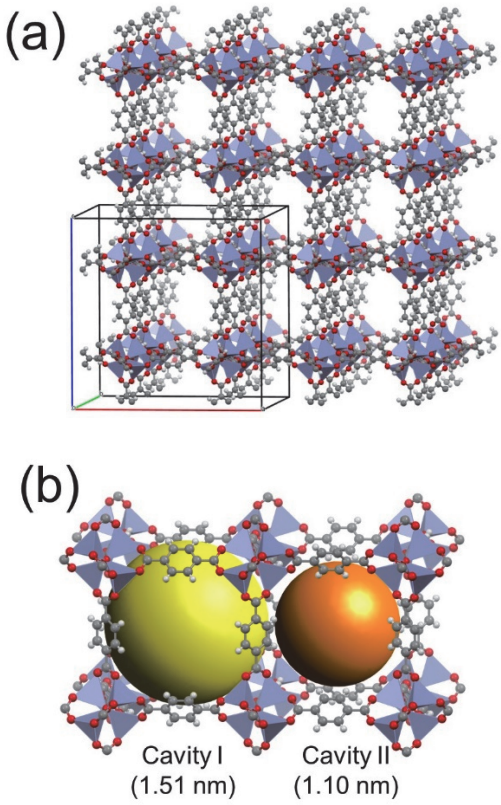



**Fig.1** 2×2 crystal lattice of IRMOF-1 unit cell (a), and large and small cavities (b). Red, grey, and white balls represent oxygen, carbon, and hydrogen atoms, respectively, and purple tetrahedrons represent $ZnO_4$ unit. Yellow and orange spheres represent large and small cavities.

## 3. IRMOF-1 に吸着されたベンゼンが示す熱異常

**Fig.2** に IRMOF-1 とベンゼンを吸着した IRMOF-1 およびモレキュラーシーブ 13X（$Na_{86}$〔$(AlO_2)_{86}(SiO_2)_{106}$〕・$276H_2O$；平均細孔径 1.37 nm）の昇温方向での DTA 曲線を示す。IRMOF-1 とベンゼンを吸着したモレキュラーシーブ 13X（飽和）では熱異常が観測されなかったのに対し，ベンゼンを吸着した IRMOF-1（飽和吸着量の 97 %）では，150 K に小さな吸熱ピークが，216 K に非常に大きくシャープな吸熱ピークが観測された（バルクベンゼンの融点は 279 K）。この大きな吸熱ピークは IRMOF-1 のミクロ孔内に吸着されたベンゼン分子集団の融解であると考えられる（この点については，後述の分子運動で議論する）。

これらの熱異常に関する低温熱容量測定は，川路らによって行われており，一次相転移であることが確かめられている。また、転移点の吸着量依存性についても調べられており, 150 K と 215 K の二つの熱異常が飽和吸着量の 28 %から 84 %の吸着量において観測されている。さらに，吸着ベンゼンの 1 mol 当たりの転移エンタルピーと転移エントロピーはそれぞれ 740 J $mol^{-1}$ と 4.0 J $K^{-1}$ $mol^{-1}$ と報告され

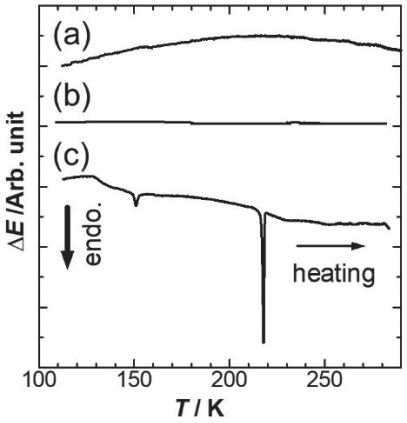



**Fig.2** Differential thermal analysis (DTA) heating diagrams for IRMOF-1 (a), molecular sieve 13X being adsorbed with benzene (b), and IRMOF-1 being adsorbed with benzene (c).

ている。特に，転移エントロピーの値は，ベンゼンのバルク結晶の値のおよそ 11 %で，IRMOF-1 中のベンゼンは低温相において既にかなりの乱れを有していることが示唆されている。この系の熱測定の結果はすでに本誌の解説に掲載されているので，詳しくはそちらを参照されたい。[20]

後述するように，同様の熱異常はベンゼン以外の吸着分子に対しても観測されたことから，IRMOF-1 に由来する特性といえる。これは，IRMOF-1 が規則正しく周期的な吸着ポテンシャル場を提供し，吸着分子集団に長距離秩序を付与することを示唆している。以上より，IRMOF-1 に吸着された分子集団が融解や相転移を示すことが明らかとなった。

ミクロ孔を有する代表的な多孔性結晶として，アルミノケイ酸塩を骨格にもつゼオライト類が知られている。しかし，吸着分子の相転移といった協同現象は，シリカライトや ZSM-5 といったごく一部のゼオライトにおいて観測されているにすぎない。[21-25] NaX 型ゼオライトに吸着されたベンゼンについては，モンテカルロシミュレーションにより気-液相転移の可能性が示唆されている。[26] しかし，我々の知る限り，そのような相転移はこれまで実測されていない。**Fig.2** において，ベンゼンを飽和吸着させたモレキュラーシーブ 13X には，100 K から室温の温度範囲において IRMOF-1 のような明確な熱異常は見られない。この要因として，イオン交換された $Na^+$が作る大きな電場が吸着分子を局在化させていることが考えられる。これは，吸着分子の細孔内での不均一な分布を招く。また，モレキュラーシーブ 13X の骨格にランダムに存在する $Na^+$イオンは，周期的な吸着ポテンシャルに不規則な変調をもたらす。そのため，吸着分子の長距離秩序化が阻害され，細孔内での協同現象の発現が妨げられる。

## 4. IRMOF-1 に吸着されたベンゼンの分子運動

IRMOF-1 に吸着されたベンゼンの分子集団が示す相転移を分子レベルで解明するには，ベンゼンの分子運動に関する詳細な知見が必要である。我々は，IRMOF-1 に吸着されたベンゼンの分子運動を，$^1$H-NMR のスピン–格子緩和速度（$1/T_1$）と分子動力学シミュレーションによって明らかにした。ここでは，それらの結果を紹介するとともに，分子運動と相転移現象との関係について議論する。

### 4.1　$^1$H スピン–格子緩和速度（$1/T_1$）

先にも述べたように，IRMOF-1 には cavity I と cavity II の大きさの異なる 2 種類のミクロ孔が存在する。もし，これらの cavity 間でベンゼン分子の交換が，NMR のタイムスケールよりずっと遅いならば，二つの cavity を占めるベンゼン分子の $1/T_1$ が別々に観測されるはずである。また，それらを解析することにより，cavity I と cavity II を占めるベンゼンの分子運動が議論できる。

**Fig.3** に，IRMOF-1 に吸着されたベンゼンの $^1$H スピン-格子緩和速度（$1/T_1$）の温度依存性を示す。$^1$H の共鳴周波数（$\omega_0$）は 30.4 MHz である。この試料のベンゼン吸着量は飽和吸着量の 89 %であり，これは 1 cavity 当たり平均 7 分子が占めていることに相当する。相転移と分子運動との関係を整理するために，温度を領域 I（$T$ < 150 K），領域II（150 K ≤ $T$ < 216 K），領域III（$T$ ≥ 216 K）に分けて議論する。

領域 I と II においては，$1/T_1$ に 2 成分が観測され，各成分の比は 3 : 17 で温度によらずほぼ一定であった。これは，これらの温度領域において，ベンゼン分子の cavity 間での交換が NMR のタイムスケールよりずっと遅いことを示している。したがって，$1/T_1$ の各成分を用いて，それぞれの cavity を占めるベンゼンの運動を別々に議論することができる。各成分の比は各 cavity を占めるベンゼンの分子数を反映している。この比から cavity I と cavity II のベンゼン分子の占有数はそれぞれ 12 分子と 2 分子であることがわかる。また，各成分は cavity I と cavity II を占めているベンゼン分子の $^1$H の磁気緩和に対応している。そこで，$^1$H-$^1$H 磁気双極子相互作用が主に磁気緩和を担っていると仮定し，各成分の $1/T_1$ をつぎの BPP の式を用いて解析することで，各 cavity 内におけるベンゼン分子の分子運動を明らかにした。[8]

$$\frac{1}{T_1} = C\left[\frac{\tau_c}{1+\omega_0^2\tau_c^2} + \frac{4\tau_c}{1+4\omega_0^2\tau_c^2}\right] \tag{1}$$

このとき，分子運動の相関時間（$\tau_c$）の温度依存性はアレニウス型の活性化過程（$\tau_c = \tau_0 \exp(E_a/RT)$）に従うものとした。観測された各成分の $1/T_1$ は，それぞれベンゼン分子の可能な運動モードに対応する(1)式の重ね合わせとして記述できる。

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{N}\sum_i \frac{n_i}{T_{1,i}} \tag{2}$$

ここで，$N$ は全プロトン数，$n_i$ は各 cavity におけるプロトン数である。解析過程の詳細は割愛するが，実測値に対する(1)および(2)式の最適化の結果，$1/T_1$ が大きい成分は cavity I のベンゼンに，小さい成分は cavity II のベンゼンに帰属できた。得られた活性化パラメータと運動モードを **Table 1** に示す。$1/T_1$ 値の差は，各 cavity のベンゼンの占有数（つまり，プロトン密度）と分子運動モードの違いに由来する。細孔径が大きい cavity I を占めるベンゼン分子は，77 K の低温から等方的な再配向運動を行っている。しかし，cavity 間でのベンゼン分子の交換は凍結したままである。一方，細孔径の小さい cavity II では，領域 I の低温側でベンゼンの $C_6$ 軸周りの in-plane 再配向モードが励起される。その後，120 K より高温の $1/T_1$ が増加し始めるところで，等方的再配向が支配的となる。領域 II では $1/T_1$ の温度依存性が反転していることから，等方的再配向が加速されたことがわかる。さらに， 200 K 付近で $1/T_1$ の極大が見られたことから，cavity II 内での migration も励起されていること

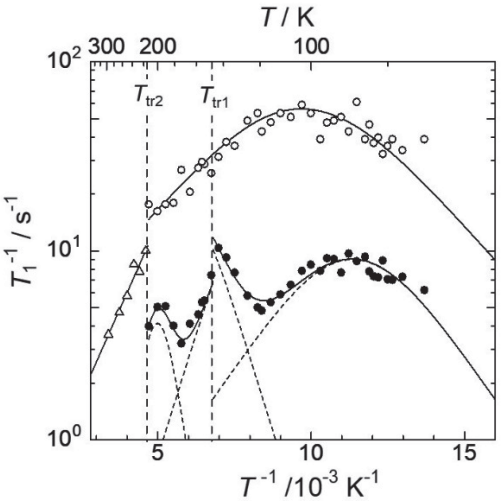



**Fig.3**　Temperature dependence of $^1$H spin-lattice relaxation rate ($1/T_1$) for benzene adsorbed by IRMOF-1. The phase transition points are represented by vertical dotted lines at 150 K and 216 K. The solid lines are results of the data optimization using eq. (1). $1/T_1$ shows two components below 216 K; fast (○) and slow (●), whereas above 216 K it shows a unique value (△). $T_{tr1}$ and $T_{tr2}$ correspond to transition temperatures observed in DTA measurements.

がわかる。このように，領域 I と II においては，IRMOF-1 中のベンゼン分子はそれぞれ cavity I と cavity II を占有し，各 cavity 内で特徴的な分子運動を行っていることが明らかとなった。

一方，領域 III では単一の $1/T_1$ が得られ，温度上昇に対して指数関数的に減少した。これは，磁気緩和を担う分子運動が極度先鋭化の領域（$\omega_0\tau_c \ll 1$）にあることを示しており，cavity I と cavity II との間でベンゼンが非常に速く交換していることを示唆している。アレニウスプロットの傾きから求めた活性化エネルギー（$E_a$）は 7.0 kJ mol$^{-1}$ であった。これは，IRMOF-1 に吸着されたメタンとエタンの拡散係数から得られた活性化エネルギー（8.5 kJ mol$^{-1}$ および 9.5 kJ mol$^{-1}$）と同程度の大きさである。[27] 以上より，この温度領域では，ベンゼン分子は IRMOF-1 のすべてのミクロ孔にわたって速い拡散運動を行っていると考えられる。

**Table 1** Motional mode and activation parameters determined from temperature dependence of $1/T_1$.

| comp. | region | mode | $E_a$ / kJ mol$^{-1}$ | $\tau_0$ / s |
|---|---|---|---|---|
| Fast $1/T_1$ (cavity I) | I, II | Reorient. (isotropic) | 3.5 | $5.5\times10^{-11}$ |
| Slow $1/T_1$ (cavity II) | I | Reorient. ($C_6$ axis) | 4.5 | $7.0\times10^{-12}$ |
| | I | Reorient. (isotropic) | 10 | ---- |
| | II | Reorient. (isotropic) | 6.5 | ---- |
| | II | Trans. (intra-cavity) | 20 | $2.0\times10^{-14}$ |
| (cavity I, II ) | III | Reorient. (isotropic) Trans. (inter-cavity) | 7.0 | ---- |

### 4.2　分子動力学シミュレーション

MD シミュレーションは，IRMOF-1 の単位格子中に閉じ込められたベンゼンの NVT カノニカルアンサンブルに対して行った。単位格子に含まれるベンゼン分子の数は 56 分子で，これは $^1$H $1/T_1$ の実験と同じ飽和吸着量の 89 %に相当する。ベンゼン分子の配置は，0.1 ps の時間間隔で 1 ns まで追跡した。**Fig.4** にベンゼンの自己拡散係数の温度依存性を示す。ベンゼンの自己拡散係数は，分子の重心位置の平均二乗変位$\langle|r(\Delta t)-r(0)|^2\rangle$の時間変化から，つぎの Einstein の式を用いて求めた。

$$D_{\mathrm{self}} = \frac{1}{6}\lim_{t\to\infty}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle|r(\Delta t)-r(0)|^2\rangle \tag{3}$$

80~300 K の温度範囲で，拡散係数は $1.1\times10^{-11}$ m$^2$ s$^{-1}$ から $4.2\times10^{-9}$ m$^2$ s$^{-1}$ まで変化する。140 K 付近においてアレニウスプロットに変曲点が見られた。これは，IRMOF-1 中のベンゼンに異なる 2 つの拡散モードが存在することを示しており，この温度付近でそれらがクロスオーバーすると考えられる。アレニウスプロットの傾きから求めた活性化エネルギーは，低温側（$T<140$ K）および高温側（$T>140$ K）でそれぞれ 3.9 kJ mol$^{-1}$ と 8 kJ mol$^{-1}$ であった。これらは，$1/T_1$ において，領域 II で cavity I を占めるベンゼンと領域 III に対して得られた値とよく一致している。

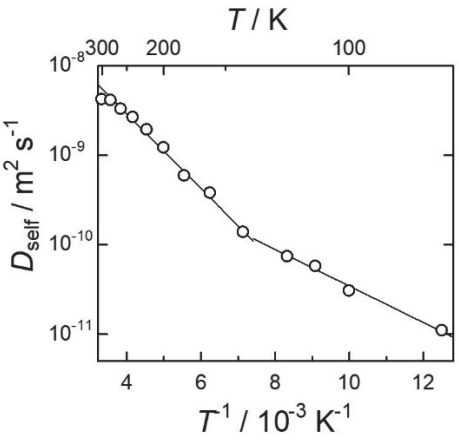



**Fig.4**　Temperature dependence of diffusion coefficient of benzene in IRMOF-1. Reproduced from Ref.9 with permission from the PCCP Owner Societies.

これら二つの拡散モードは，IRMOF-1 中でベンゼンがアクセスできる空間の大きさに関係していると考えられる。そこで，つぎの Einstein-Smoluchowski の式を用いて，シミュレーション時間（$\tau = 1$ ns）でのベンゼンの根平均二乗距離 $\lambda$ を求めた。

$$D_{\mathrm{self}} = \frac{\lambda^2}{6\tau} \tag{4}$$

**Fig.5** に $\lambda$ の温度依存性を示す。80~300 K の温度範囲で，$\lambda$ は 0.26 nm から 5.0 nm まで増加する。150 K 付近で，$\lambda$ は細孔径と同程度の長さにまで達する。これから，低温側のモードはベンゼン分子の cavity 内拡散運動によるものと結論できる。一方， 200 K 付近で，$\lambda$ は IRMOF-1 の格子定数と同じ長さになる。これは，200 K より高温でベンゼン分子が結晶格子全体にわたって拡散し始めることを示唆している。

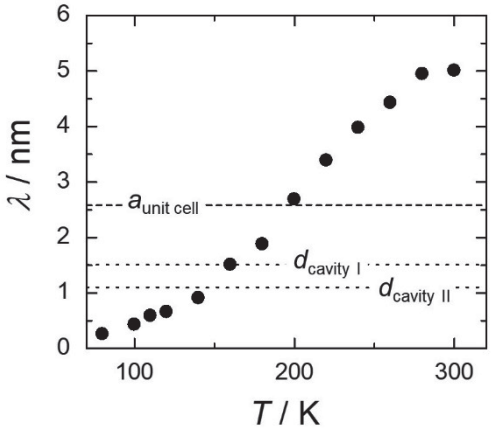



**Fig.5**　Temperature dependence of root mean square distance, $\lambda$, of benzene in IRMOF-1. The dotted lines represent a pore diameter of cavity II and cavity I, and the dashed line represents a lattice constant of IRMOF-1.

ベンゼン分子の拡散の様子をより視覚的に理解するために，IRMOF-1 の単位格子におけるベンゼン分子の拡散の軌跡を **Fig.6** に示す。120 K と 160 K では，cavity I と cavity II に存在するベンゼン 1 分子の軌跡を，色を変えて示した。280 K では，ベンゼン 1 分子の軌跡を示している。120 K では，ベンゼン分子が各 cavity 内の特定のサイトを占めてい

ることがわかる。細孔径の小さい cavity II では，ベンゼン分子が特定のサイトに局在化しているのに対し，細孔径の大きい cavity I では，わずかながらサイト間で移動している様子が伺える。160 K になると，ベンゼンは各 cavity 内で占有サイト間を飛び回るようになる。つまり，cavity 内での分子拡散が励起される。さらに高温の 280 K になると，cavity 間でのベンゼン分子の移動が起こり，ベンゼンは単位格子全体にわたって液体のように拡散する。これら MD シミュレーションで得られたベンゼン分子の挙動は，$1/T_1$ から得られた結果を良く再現している。

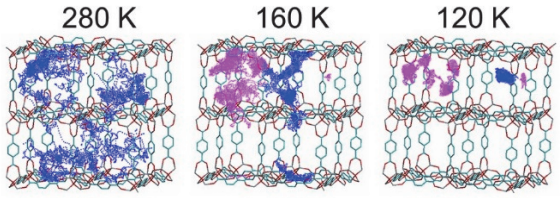



**Fig.6**　Trajectory of the centers of mass for benzene in IRMOF-1. Diffusion pathway of a benzene molecule over 1 ns. Below 160 K, the pathways in cavity I (pink) and II (blue) are shown separately. Reproduced from Ref.9 with permission from the PCCP Owner Societies.

さらに MD シミュレーションは，IRMOF-1 中でのベンゼンの吸着構造についても知見を与えてくれる。これは NMR では得られなかった情報であり，ベンゼン分子集団が示す相転移挙動を理解するうえで重要な手がかりとなる。120 K において，ベンゼン分子が各 cavity の特定のサイトに局在化している点に注目しよう。この結果は，各 cavity でベンゼンが決まったサイトを占有することを示唆している。そこで，単位格子に過剰量（96 分子/UC）のベンゼンを導入した場合についてシミュレーションを行ってみたところ，100 K において **Fig.7** に示すような吸着構造を得た。

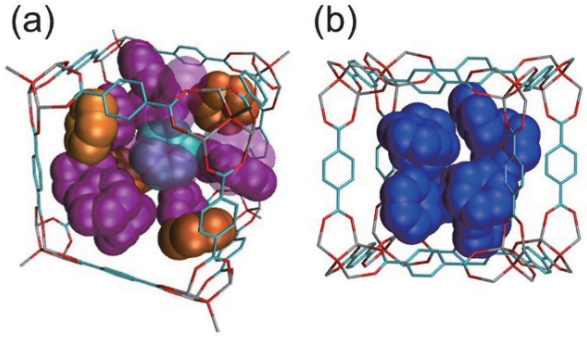



**Fig.7**　Snapshot of the local structure of adsorbed benzene in cavity I (a) and cavity II (b) at 100 K. For cavity I, cyan-colored molecule is located at a center of the cavity, orange ones occupies 4 corner sites in the cavity, and purple ones are located at center of windows. For cavity II, blue-colored molecules occupy 8 corner sites on the cavity.

Cavity I と cavity II をそれぞれ 17 分子と 8 分子のベンゼンが占め，異なる分子間構造を形成した。ベンゼン分子の配向には若干の乱れがあるものの，各 cavity で規則的な構造をとることが明らかになった。実は，ジャングルジム型細孔に閉じ込められたレナードジョーンズ（LJ）流体の凝固においても，**Fig.7** と同様の分子間構造が得られている [28] LJ 分子は球形であり，凝固過程において分子間相互作用の異方性は反映されない。つまり，**Fig.7** の構造は，結晶である IRMOF-1 が提供する極めて規則的で周期性の高い吸着ポテンシャルに由来していることを示唆している。IRMOF-1 に吸着されたベンゼン分子は，温度の低下につれて並進運動のエネルギーを失い，IRMOF-1 が作るポテンシャル場に束縛されることで，規則的な吸着構造を形成すると理解できる。IRMOF-1 に吸着されたベンゼン分子について，このような規則的な吸着構造はまだ実験的に確認されていない。しかし，IRMOF-1 に吸着されたフェロセンやメタンについて，秩序化した吸着構造が確認されている。[18,19]

### 4.3　分子運動から見たベンゼン分子集団の相転移現象

DTA 測定で観測された相転移をベンゼンの分子運動に照らして考察することで，相転移の本質が見えてくる。**Fig.8** に $^1$H $1/T_1$ および MD シミュレーションで得られた IRMOF-1 中のベンゼンの分子運動と相転移温度との関係をまとめる。

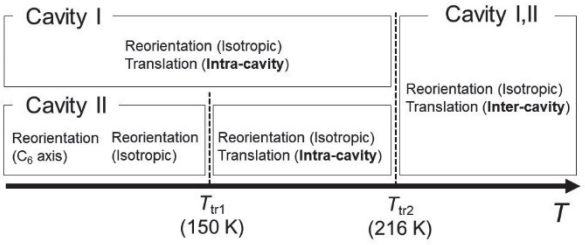



**Fig.8**　Summary of relation between phase transition points and molecular motion of benzene adsorbed in the micropores of IRMOF-1.

$^1$H $1/T_1$ の温度変化に注目すると，150 K の転移点前後で $1/T_1$ の大きい成分は連続的に変化しているのに対し，小さい成分では $1/T_1$ 値に不連続な飛びが見られた。これから，150 K に見られた相転移は，$1/T_1$ の小さい成分，つまり，cavity II のベンゼン分子の運動状態と深く関係していると考えられる。この温度領域では，cavity I のベンゼンはすでに等方的な再配向運動を行いながら，cavity 内で migration をしている。

一方，cavity II では $1/T_1$ が不連続に変化する前後でベンゼン分子の等方的再配向運動の加速が見られたことと，cavity 内の migration に由来する $1/T_1$ 極大が観測されたことから，150 K の相転移は，cavity II 内におけるベンゼン分子集団の部分融解によるものと考えている。これに対し，216 K の相転移点の前後では，各 cavity に局在化していたベンゼン分子が cavity 全体にわたって拡散運動を始めることから，この相転移は IRMOF-1 内におけるベンゼン分子集団の融解に対応するものと考えられる。また，MD シミュレーションにおいて，ベンゼンの根平均二乗距離（$\lambda$）が，細孔径および格子定数と同程度になる温度が相転移温度（150 K および 216 K）と一致していることからも，この描像が支持される。

ここで注目すべき点は，IRMOF-1 のミクロ孔内で見られたベンゼンの分子運動と相挙動が，ベンゼンのバルク結晶では見られない点である。ベンゼンのバルク結晶には柔粘性結晶相は現れない。[29] ところが，IRMOF-1 に吸着されたベンゼン分子は cavity 内に留まったまま，77 K の低温からすでに等方的な回転運動を行っている。これは柔粘性結晶相における分子運動とよく似た状況である。つまり，IRMOF-1 の細孔内では，細孔内ベンゼンの融解が起こる 216 K まで，等方的に回転しているベンゼン分子の状態が安定に保たれているのである。これは，ベンゼンのバルク

結晶では発現しない物性が，IRMOF-1 が提供する規則的な吸着ポテンシャル場のもとで発現したことを示しており，極めて顕著なナノ空間への閉じ込め効果といえる。同様に，シクロヘキサンや四塩化炭素，テトラメチルシランなどでも，顕著な閉じ込め効果が起こり，バルクよりも広い温度範囲で等方回転している吸着分子の安定化が見られた。[7] 特に，IRMOF-1 に吸着されたテトラメチルシランの融点は，バルク結晶の融点よりも上昇することを見出している。[30]

## 5. おわりに

本解説では，多孔性配位高分子 IRMOF-1 に吸着されたベンゼンが示す相転移現象について，分子運動の観点から解説した。多孔性材料，とりわけ細孔径が 2 nm より小さなミクロ孔において，吸着分子が協同現象を示す例はこれまでほとんど報告例がない。[31] IRMOF-1 の規則的なミクロ孔に吸着されたベンゼン分子に，ある種の秩序構造性が付与されることで協同的な分子運動が可能になり，明確な相転移が発現したものと現時点では理解している。今後，吸着分子が示す相転移について，詳細な構造解析による構造面での解明が待たれる。

今回，本稿で紹介した IRMOF-1 をはじめとする MOF や PCP と呼ばれる多孔性結晶は，吸着分子が明確な相転移を示す極めて珍しいミクロ細孔性物質であるといえる。しかしながら，それらに吸着された分子集団の相転移研究は，まだそれほど多くの報告はない。また，多孔性結晶のミクロ細孔構造を利用して吸着分子を配列させ，バルクとは異なる新しい物性や構造，あるいは反応性を引き出す，いわゆるクリスタルエンジニアリングの立場に立脚した研究も，まだほとんど行われていない。今回紹介した系は，このようなアイデアに基づき，IRMOF-1 を利用して吸着分子を配列させることで，間接的な長距離秩序化を実現するとともに，等方回転運動しているベンゼンが安定化される中間相の発現に成功した例といえる。このような，吸着現象を利用したクリスタルエンジニアリングは，MOF や PCP の吸着材料としての新しい可能性を示すものである。近年の MOF や PCP の研究は目覚ましいものがあり，日々，新規物質が報告されている。今後，多彩な MOF 系において，吸着分子が示す特異な構造・物性の研究が進むことを期待したい。

## 謝　辞

本稿で紹介した研究の一部は科学研究費補助金・基盤研究（B）（課題番号 21350012）により実施された。また，本稿で紹介した研究成果は，江口太郎教授（大阪大），川路均教授（東工大），石丸臣一教授（東京電機大），飯山拓教授（信州大）をはじめ，多くの方々に支えられて明らかになったものである。この場を借りて深く御礼を申し上げる。

## 文　献

1) M. Alcoutlabi and G. B. McKenna *J. Phys.*: *Condens. Matter*.**17**, R461–R524 (2005) and references are therein.
2) Y. Morioka, J. Kobayashi, and I. Higuchi, *J. Colloid and Interface Sci.* **42**, 156–164 (1973).
3) C. Faivre, D. Belleta, and G. Dolino, *Eur. Phys. J.* **B7**, 19–36 (1999).
4) O. K. Farha and J. T. Hupp, *Acc. Chem. Res.* **43**, 1166–1175 (2010).
5) D. Zhao, D. J. Timmons, D. Yuan, and H.-C. Zhou, *Acc. Chem. Res.* **44**, 123–133 (2010).
6) T. Ueda, K. Kurokawa, H. Omichi, K. Miyakubo, and T. Eguchi, *Chem. Phys. Lett*. **443**, 293−297 (2007).
7) T. Ueda, K. Kurokawa, Y. Kawamura, K. Miyakubo, and T. Eguchi, *Nanoporous Materials, Proceedings of the 5th International Symposium,* A. Sayari and M. Jaroniec, Eds, World Scientific, Singapore, 445-455 (2008).
8) T. Ueda, K. Kurokawa, Y. Kawamura, K. Miyakubo, and T. Eguchi, *J. Phys. Chem. C* **116**, 1012–1019 (2012).
9) K. Takakura, T. Ueda, K. Miyakubo, and T. Eguchi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 279–290 (2013).
10) U. Mueller, M. Schubert, F. Teich, H. Puetter, K. Schierle-Arndt, and J. Pastré, *J. Mater. Chem.* **16**, 626–636 (2006).
11) L. Zhang, Y. Chen, R. Shi, T. Kang, G. Pang, B. Wang, Y. Zhao, X. Zeng, C. Zou, P. Wu, and J. Li, *Inorg. Chem. Commun*. **96**, 20–23 (2018).
12) H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature* **402**, 276–279 (1999).
13) M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O'Keeffe, and O. M. Yaghi, *Science* **295**, 469–472 (2002).
14) J. Gonzalez, R. N. Devi, D. P. Tunstall, P. A. Cox, and P. A. Wright, *Micropor. Mesopor. Mater.* **84**, 97–104 (2005).
15) S. L. Gould, D. Tranchemontagne, O. M. Yaghi, and M. A. Garcia-Garibay, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 3246–3247 (2008).
16) S. Frunza, A. Schönhals, L. Frunza, P. Ganea, H. Kosslick, J. Harloff, and A. Schulz, *J. Phys. Chem. B* **114**, 12840–12846 (2010).
17) M. Eddaoudi, D. B. Moler, H. Li, B. Chen, T. M. Reineke, M. O'Keeffe, and O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res*. **34**, 319–330 (2001).
18) H. Kim, H. Chun, G.-H. Kim, H.-S. Lee, and K. Kim, *Chem. Commun*. 2759–2761 (2006).
19) H. Wu, W. Zhou, and T. Yildirim, *J. Phys. Chem. C* **113**, 3029–3035 (2009).
20) H. Kawaji and S. Kitani, *Netsu Sokutei* **45**, 28–34 (2018).
21) C.-J. Guo, O. Talu, and D. T. Hayhurst, *AIChE J.* **35**, 573–578 (1989).
22) B. Smit and T. L. M. Maesen, *Nature* **374**, 42–44 (1995).
23) Y. Huang and P. Qiu, *Langmuir* **15**, 1591–1593 (1999).
24) D. Dutta, A. Sachdeva, and P. K. Pujari, *Chem. Phys. Lett.* **432**, 116–121 (2006).
25) P. Maheshwari, D. Dutta, S. K. Sharma, K. Sudarshan, P. K. Pujari, M. Majumder, B. Pahari, B. Bandyopadhyay, K. Ghoshray, and A. Ghoshray, *J. Phys. Chem. C* **114**, 4966–4972 (2010).
26) I. Dukovski, J. Machta, C. Saravanan, and S. M. Auerbach, *J. Chem. Phys.* **113**, 3697–3703 (2000).
27) F. Stallmach, S. Gröger, V. Künzel, J. Kärger, O. M. Yaghi, M. Hesse, and U. Müller, *Angew. Chem., Int. Ed.* **45**, 2123–2126 (2006).
28) S. Watanabe, H. Sugiyama, and M. Miyahara, *Langmuir* **24**, 802–809 (2008).
29) E. G. Cox, *Rev. Mod. Phys.* **30**, 159–162 (1958).
30) T. Ushimi, K. Miyakubo, T. Eguchi, and T. Ueda, *Chem. Lett.* **43**, 423–425 (2014).
31) T. Uemura, N. Yanai, S. Watanabe, H. Tanaka, R. Numaguchi, M. Miyahara, Y. Ohta, M. Nagaoka, and S. Kitagawa, *Nat. Commun.* **83**, 1–8 (2010).

上田　貴洋
Takahiro Ueda
E-mail: ueda@museum.osaka-u.ac.jp

*Netsu Sokutei* **47** (2), 70-75 (2020)

解　　説

# ケルビンの定義改定と熱力学温度の測定

山田 善郎

産業技術総合研究所 計量標準総合センター
現：産業技術総合研究所 名誉リサーチャー

（受取日：2020 年 1 月 24 日，受理日：2020 年 2 月 10 日）

# Redefinition of the Kelvin and Thermodynamic Temperature Measurement

Yoshiro Yamada

National Metrology Institute of Japan, AIST
Currently Emeritus Researcher, National Insistute of Advanced Industrial Science and Technology, Japan (AIST)

(Received Jan. 24, 2020; Accepted Feb.10, 2020)

The unit for thermodynamic temperature in the International System of Units (SI), kelvin, was redefined in May 2019. In this article, an overview is given of the redefinition, its background and implications to future thermometry. The redefinition has no immediate impact: the temperature that we measure daily is on the International Temperature Scale of 1990 (ITS-90), which has its own definition independent from the definition of the unit kelvin. The efforts within the international metrology community towards the redefinition led to improvement in primary thermometry, and the difference between thermodynamic temperature $T$ and ITS-90 temperature $T_{90}$ has become available with improved accuracy. This will enable converting $T_{90}$, obtained by secondary thermometers, to $T$. In Japan, traceability for radiation thermometers in high-temperature range has already been implemented utilizing primary standards of high-temperature fixed points with assigned thermodynamic temperature, and the industry now has access to thermodynamic temperature above 1000 ºC.
Keywords: kelvin, thermodynamic temperature, Boltzmann constant, International Temperature Scale of 1990, high-temperature fixed points, International System of Units

## 1. はじめに

昨年（2019 年）5 月，国際単位系（Système international d'unités, SI）における質量の単位キログラム（kg）の定義が改定され，これまで百年以上にわたり定義の座に君臨してきた国際キログラム原器が廃止された。[1,2] メディアでも多く取り上げられたので目にされた方も多いのではなかろうか。実はこの時，SI の 7 つの基本単位のうち，4 つの定義が同時に改定されている。キログラムのほかは，電流のアンペア（A），物質量のモル（mol），そして本稿で扱う熱力学温度のケルビン（K）である。新しい定義はいずれも基礎物理定数の値を精密に規定することによる定義となり，これにより SI の 7 つの基本単位すべてが何らかの自然界の定数により定義され，普遍性が得られることになった。器物や物質の性質に依存した定義から解放するこの改定は SI 導入以来の大きな変革であり，今後も予見しうる将来にわたりこれほど大きな変更は二度と起きないであろうと思われる。

本稿では，熱力学温度の単位ケルビンの定義改定に焦点を当て，温度測定へ直ちにどのような影響を与えるかを考察するとともに，定義改定がもたらす将来の温度測定の動向についても展望する。

## 2. ケルビンの定義改定

ケルビンに関しては従来，水の三重点温度を「273.16 K」とすることで定義されてきた。[3] この間マイナーな修正はあったものの，SI 導入以来半世紀以上，変わることなく定義として用いられてきた。国際キログラム原器ほどではないものの，相当な長期にわたり定義の座にあったことになる。水の三重点とは，圧力により変動する氷点や沸点と異なり，温度と圧力が同時に決まるため，再現性に優れる。水の三重点を実現する標準器としては「水の三重点セル」（**Fig.1**）が用いられる。これはガラス製の容器に純水を真空引きしたのち封入したもので，手順に則り水を一旦凝固させてからゆっくり融解させることで，液体の水，固体の氷，気体の水蒸気のみが存在し，これら三相が共存する状態を作り出すことができる。中心に設けたガラス管に温度計を挿入して用いる。しかし，ここで用いる純水とは一体何をもって純水というのであろうか。不純物を含まないことはもちろんであるが，水分子を構成する水素と酸素には同位体が複数存在する。同位体の組合せにより，三重点もわずかに異なる。標準の同位体組成を規定することはできるが（実際そのような規定が 2005 年に定義に追加されたが [3]），そのような水が現実に大量に入手できるわけではない。物質の性質に依存する単位の定義の限界がそこにあった。

© 2020 The Japan Society of Calorimetry and Thermal Analysis

**Fig.1** Triple point of water cell (Photo and schematic by AIST).

新しい定義では，「ケルビン（記号はK）は，熱力学温度のSI単位であり，ボルツマン定数 $k$ を単位 $\mathrm{J\,K^{-1}}$（$\mathrm{kg\,m^2\,s^{-2}\,K^{-1}}$ に等しい）で表わしたときに，その数値を $1.380\,649 \times 10^{-23}$ と定めることによって定義される」。[4,5] ボルツマン定数 $k$ は物質に内在する熱的エネルギーに関わる各種状態方程式に「$k\,T$」の形で登場する。ここで，$T$ は単位ケルビンで表した熱力学温度である。このことから，$T$ は熱的エネルギーに比例した物理量であり，その比例係数が $k$ であることが分かる。$k$ を表す数値の大きさを決めることが，ある熱的エネルギー量に対応した $T$ を表す数値の大きさを決めること，すなわち，$T$ は単位ケルビンの何倍かを決めることと等しく，つまり単位ケルビンの大きさを決めることになると理解できる。

定義改定の前後で，測定される温度の値が変わってしまっては世の中に混乱を来す。連続性が保たれるよう，年月をかけて，定義に用いられるボルツマン定数 $k$ の値の精密測定が各国で行われた。[6] 最も正確に従来の定義にもとづく温度が実現できる水の三重点温度においてこの測定は行われ，例えば理想気体に近いArやHeのガスを用い，その中での音速を精密測定し，音速と温度を結びつける状態方程式（この中に「$k\,T$」が登場する）から $k$ の値を求めた。そして，音速測定以外も含め三種類の異なる物理的原理に基づく複数の測定結果間での一致を確認し，それらの重みづけ平均として $k$ の値を決定した。[7] 定義改定時，このようにして決定された $k$ の値は相対標準不確かさ $0.37 \times 10^{-6}$ を持っていたが，改定により不確かさを持たない定義値となった。逆に，水の三重点温度の273.16 Kは不確かさを持たない定義値から，改定後は相対標準不確かさ $0.37 \times 10^{-6}$（約0.000 1 Kに相当）を持つ温度値となった[8]。今後，技術が向上し測定精度が高まれば，より小さな桁まで温度値が求まり，不確かさも小さくなることが想定される。

新しいケルビンの定義は従来の定義のいくつもの課題を克服する以下の特長をもつ。

1）物質固有の性質に依存せず，定義の普遍性が得られる。

従来の定義は「水」という物質固有の性質を利用していたため，標準器で実現される温度はガラスのセルに密封される水の同位体組成に依存するという課題があった。またセル内での水のガラスからの汚染の懸念もあった。新しい定義ではこのような問題から解放される。

2）特定の温度域・温度計を優遇しない。

従来の定義では水の三重点温度の実現精度のみが他の温度より飛びぬけて高く，水の三重点温度から離れると急速に精度が低下した。新しい定義ではどの温度でも直接定義が実現可能である。

3）水の三重点の実現不確かさに制約されない。

従来の定義ではその実現に水の三重点温度の測定が必須であり，その不確かさが他の熱力学温度の実現の不確かさに影響を与えていた。新しい定義ではこのような制約はない。

## 3. 国際温度目盛と熱力学温度

今回のケルビンの定義改定は，我々が産業現場や日常生活で測定している温度値にどのような影響を与えるであろうか。

我々が測定している温度は実は古典力学や統計力学の概念に対応した物理的意味を持つ熱力学温度ではなく，熱力学温度を近似した人為的な温度である。この温度は国際的な協約に基づく国際温度目盛によるもので，その定義はSIにおけるケルビンの定義とは独立に存在する。従って，今回のケルビンの定義改定は国際温度目盛に何ら影響を与えることはなく，我々が日常測定している温度は何ら変化しない。

では，国際温度目盛は何のために存在し，何故我々は熱力学温度ではなく，国際温度目盛による温度を測定するのであろうか。これを理解するために，初期の温度計を開発した人の状況を想像してみよう。質量の標準である分銅や天秤，容積の標準である枡などが古代の遺跡からも発見されるのに対し，温度計の発明ははるかに遅く，ガリレオ・

**Fig.2** Liquid in glass thermometer from 17th century Italy (Replica, owned by AIST) (Photo by AIST).

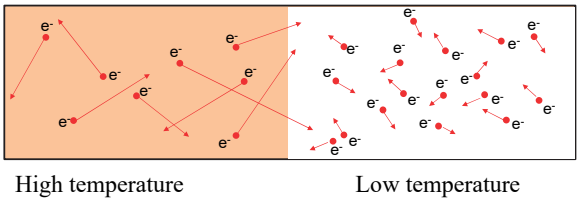



**Fig.3**　Schematic of motion of free electrons in a conducting wire.

ガリレイの時代とされている。当時の温度計を **Fig.2** に示す。温度の変化に応じ液柱の高さが変化するので，基準の二点の間を決め，間を等分することでこの高さに目盛をふれば温度を数値化することができる。このとき，基準の二点はどこに決めればよいのであろうか。

精密な水銀入りガラス製温度計を開発したファーレンハイトは，体温を 96 ºF に，寒剤として用いられ当時実験的得られた最も低い温度であった氷と塩化アンモニウムの共融点温度を 0 ºF としたとされる。こうすると氷点の温度は 32 ºF になるため，これと 96 ºF の間の間隔は 64 ºF となり因数が多く分割するのに好都合と考えた。現在でも一部の国で使われている華氏温度目盛の元である。一方，セルシウスは水の沸点と氷点を基準の二点する温度目盛を考案した。ただし，セルシウスが提案した目盛は水の沸点を 0 ºC，氷点を 100 ºC とするもので，現在のセルシウス温度目盛とは逆転していた。

ファーレンハイトやセルシウスが活躍した 18 世紀前半は熱力学が学問として確立する前で，彼らは目盛の「ゼロ」をどこに持っていくべきか悩んだに違いない。特に，温度という量が負の値を持つことに違和感を覚えたことが，彼らの目盛の選択から見て取れるのではなかろうか。絶対零度の存在が理解されるようになったのは 19 世紀の半ばになってからである。さらに，絶対零度は人間が体感できないヴァーチュアルな状態であることも影響しているであろう。その結果，現在でも我々は冬場の気温が「−5 ºC」になることを受け入れる一方，温度を「10 %下げる」という表現を用いることはない。

絶対零度を目盛の基準の二点の一つとする熱力学温度目盛をケルビン卿は提案した。これが国際的に採用されたのはさらに一世紀経った 20 世紀の半ばになってからである。これほど時間がかかったのは，絶対零度が既存のセルシウス温度目盛のどこにあるのか，精度よく求めるのが極めて困難であったことも影響している。[9]

SI が導入されケルビンがその基本単位となって半世紀以上経過した今も，我々は熱力学温度を測定できていない。それは，我々が日常使用している温度計では，少なくとも今は，熱力学温度を測定できないためである。

例えば，産業界で最も広く用いられている温度計の一つである熱電対について考えてみる。二本の異なる金属細線の両端に発生する電位差（の差）が両端の温度に依存することを利用して温度を測定するセンサである。熱起電力により電位差が発生する原理を **Fig.3** に模式的に示す。金属細線中の自由電子の運動状態は温度に依存し，温度が高いと激しく運動し，温度が低いとじっとしている。細線中に温度分布があると，自由電子は高温側から活発に飛び出し遠くに移動し，低温側に達すると動きが止まり戻れなくなる。このように熱により電子を移動させる作用が熱起電力である。結果的に電子密度が高温側で低く低温側で高くなり電位差が生じる。金属細線の一端が高温で他端が低温とすると，両端に発生した電位差によりそれ以上の自由電子の移動が抑えられる。この電位差は両端の温度のほか，金属の種類にも依存する。異なる金属を対にすることで電位差（の差）を検出できるようになり，そこからから温度を知ることができる。[10]

単位温度当りどれだけ熱起電力が発生するかはゼーベック係数で表される。しかし，このゼーベック係数は第一原理から求められるわけではなく実験的に決定されるため，電位差の測定だけから温度を求めることは出来ない。あらかじめ様々な既知の温度で発生する電位差を調べておく（すなわち，熱起電力表を事前に作っておく）ことで温度が測定できるのである。このための「既知の温度」として用意されているのが，国際温度目盛である。

国際温度目盛は再現性の高い温度定点（定義定点）と，再現性の高い温度計（補間計器）を用いて定義されている。定義定点としては当初の国際温度目盛に用いられていた氷点や水の沸点は現在ではより再現性の高い定点に置き換わり，低温側では様々な物質の三重点や蒸気圧点など，高温側では金属の凝固点などが用いられて広い温度域をカバーしている。補間計器は定義定点間を補間・外挿して連続的な目盛を定義している。

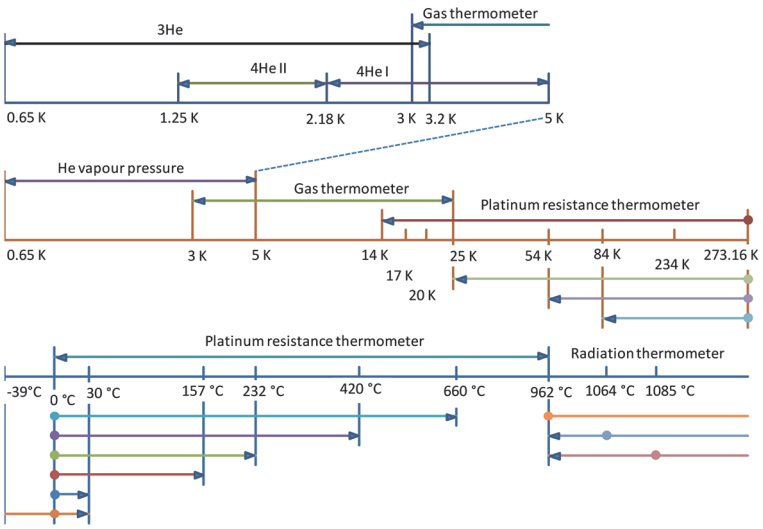



**Fig.4**　Schematic representation of the ranges, sub-ranges and interpolation instruments of ITS-90.[11] The temperatures shown are approximate only. (Reproduced with permission.)

1990 年に改訂された 1990 年国際温度目盛（International Temperature Scale of 1990，ITS-90）である[12]。下限温度は 0.65 K で，2000 年には下限温度 0.9 mK までの低温拡張である暫定低温度目盛（Provisional Low Temperature Scale, PLTS-2000）が採択されている[13]。一方，上限温度はない。

定義定点の温度値は不確かさを持たない定義値として与えられている。補間計器を規定の定義定点で校正し，（実験的に求められた）規定の補間式を適用することで連続的な目盛が定義される。ITS-90 の定義定点と補間計器を **Fig.4** に示す。

定義定点の温度値と補間式は目盛が熱力学温度をできるだけ正確に再現できるように定義されている。そのため，改訂が行われるたびにより熱力学温度を正しく近似するように定義値の見直し，補間方法の見直しが行われてきた。

先に書いたように国際温度目盛を用いて熱電対に目盛を付けた場合，熱電対で測定されるのは国際温度目盛の温度であり，熱力学温度ではない。何故かというと，国際温度目盛は熱力学温度を近似しているものの，両者は完全に一致しているわけではない。ITS-90 が導入された当時，近似精度が最もよくなるように改訂が行われたが，後述のように 30 年経過して両者には無視できないずれがあることが明白になった。また，ITS-90 の実現不確かさには熱力学温度の近似の不確かさは含まれない。これを含めると不確かさが大きくなり，折角の温度計の再現性の良さを活用できないからである。従って，熱力学温度の測定ではない。

## 4. 一次温度計とケルビンの定義改定

国際温度目盛の改定時，定義定点の温度値はどのように決めたのであろうか。このためには，その定点の熱力学温度を測定できる温度計が必要である。

熱力学温度を測定できる温度は一次温度計と呼ばれる。一次温度計は，それが捉える量と熱力学温度の関係が十分よく理解されており，その関係が状態方程式で表され，そこに用いられる定数が温度に顕著に依存することなく既知であることが求められる。[14] 一次温度計以外の温度計は二次温度計と呼ばれる。先の例の熱電対や水銀入りガラス製温度計をはじめ，我々が普段目にする温度計は全て二次温度計である。一次温度計の詳細については解説[15,16]を参照されたい。

一次温度計の一例として **Fig.5** に示す定積気体温度計がある。[17] これは球体の中を He などの気体で満たし，温度により変化する圧力 $p(T)$を精密に測定し，一定の体積 $V$ および熱力学温度 $T$ との関係を表す理想気体の状態方程式 $p(T)\,V\,(=n\,R\,T) = N\,k\,T$ を適用して $T$ を求める。ここで，$n$ は物質量，$N$ は分子数，$R$ は気体定数である。なお，有限の圧力や密度を持つ実気体では分子間相互作用を考慮したビリアル展開を適用する。試料の気体ヘリウムを保持する球形の気体容器，寒剤の液体ヘリウム，真空断熱系などで構成され，**Fig.5** の概観からも見て取れる通り汎用的な温度計のイメージからは程遠い。

定積気体温度計以外にも様々な一次温度計の開発が進められていて，それらにより広い温度域がカバーされるようになってきている。室温付近で現状最も精度が高い一次温度計は音響気体温度計と呼ばれ，理想気体中の音速と温度の関係を記述する状態方程式を用いる。[16,18] 2 章の説明にもあるように，この温度計を主に用いてボルツマン定数の精密測定が行われた。

ケルビンの定義改定に向けたボルツマン定数の値の精密測定を目的に各国標準研究機関が一次温度計の開発に精力的に取り組んだ結果，熱力学温度測定精度はこの十数年で飛躍的に向上した。改定後は一次温度計の測定温度域を水の三重点温度以外に広げる研究開発が進められている。その結果，熱力学温度と ITS-90 の差（$T-T_{90}$）が高精度で明らかになってきている。[8,19] **Fig.6** に示すように，例えば室温付近で両者の差は 4 mK に達する。

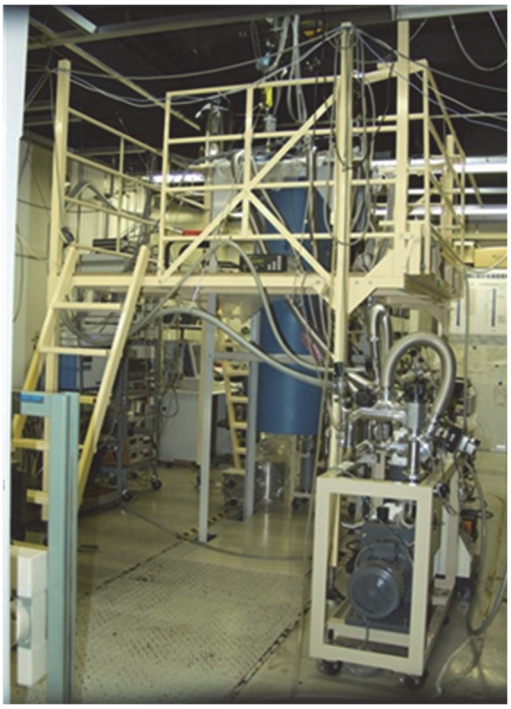


**Fig.5** Constant volume gas thermometer. (Photo by AIST)

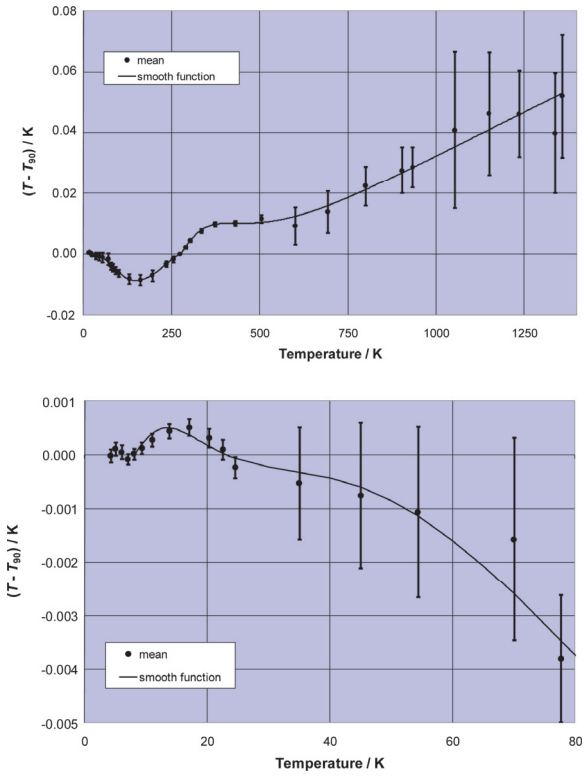



**Fig.6** Estimated difference between thermodynamic temperature and ITS-90.[19] (Reproduced with permission.)

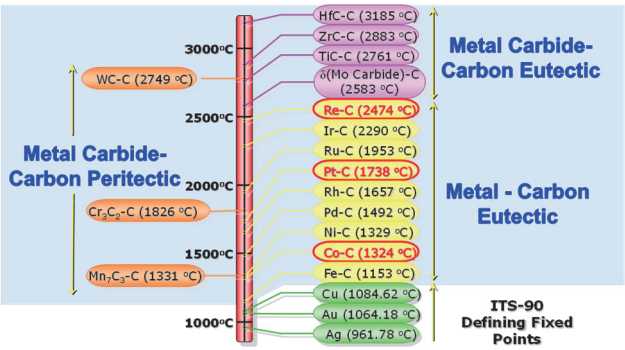



**Fig.7**　High-temperature fixed points of metal-carbon systems. The temperatures shown are approximate only.

ITS-90 は導入から 30 年を経過し，これまでの大幅改訂周期の 20 年を大きく超えている。国際温度目盛を再度改訂し，この差を解消すべきかどうか，これから議論が始まると予想される。一方で，もう一つの可能性がある。**Fig.6** で表される（$T-T_{90}$）が高精度で求められることになれば，二次温度計で測定した $T_{90}$ の値を差の分だけ補正して $T$ を求めることができるようになる。その際，補正の不確かさを考慮する必要があるが，使用する二次温度計の再現性や温度測定の要求精度から考えて不確かさが十分小さいケースも多いであろう。熱電対や放射温度計を用いた測定ではすでに十分な精度である。

## 5. 高温定点と熱力学温度測定

ITS-90 の定義定点の最高温度は銅の凝固点（1084.62 ºC）である。筆者はこれより高温の 3000 ºC 前後までの温度域に実用的な温度定点（高温定点）を多数提案した（**Fig.7**）。[20] これら高温定点はいずれも金属－炭素系（共晶・包晶）合金の融解温度を用いるもので，るつぼグラファイトによる金属の汚染を抑制できることから高融点金属の融解温度を再現性良く実現できるようになった。

図中に赤字で示した共晶点（Re-C, Pt-C, Co-C）について，各国標準研による共同作業を通じたその熱力学温度値の決定が完了し,[21-23] ケルビンの定義改定を機に整備された国際文書 [14] の付属書にも記載され,[24] 実用期を迎えている。WC-C 包晶点（約 2749 ºC）など，これら以外の 4 つの高温定点についても熱力学温度値決定が現在進められている。高温定点を用いて放射温度計を校正することで，これら定点を含む広い温度域で ITS-90 の代わりに熱力学温度の測定が可能になった。

2018 年から我が国の 960 ºC 以上の高温域放射温度目盛の標準供給は高温定点トレーサブルに変更され，世界に先駆け ITS-90 から脱却し熱力学温度の測定に移行するとともに不確かさも約半分に低減した。今後各国で同様の動きが加速すると予想される。放射温度計に関しては全温度域で熱力学温度が測定される日も近いであろう。

## 6. おわりに

ケルビンの定義改定により我々が普段行う温度測定は何ら影響を受けないことを述べた。改定によって混乱が起きないよう，測定される温度値の連続性を保つべく細心の注意を払った結果である。その一方で，では何のために定義を改定する必要があったのか，疑問を持つ人も多いのではなかろうか。

今回の定義改定のために，国際度量衡委員会の測温諮問委員会では様々な文書の整備を行った。改訂された SI の国際文書 [4] の付属書 [14] と位置付けられているこれらの文書では，各種一次温度計による熱力学温度の測定方法が解説されている。ITS-90 および PLTS-2000 も「定義された目盛」としてこの文書の中の一つの章として扱われている。これまで ITS-90 および PLTS-2000 の文書しかなかったのと比べ，大きな変化である。これからは熱力学温度を測定していこう，という意思表示のようにも見える。

国際温度目盛は国際的な協約として決められているため，世の中では絶対的なもの，金科玉条のように扱われているように思う。しかし，本来測定したいのは熱力学温度であり，国際温度目盛は熱力学温度が測れないためにそれを近似したものとして用意されたにすぎない。しかも，4 章で示したように両者は明白にずれている。国際温度目盛は厳密には SI トレーサブルとは言えないのである。

これ以外にも国際温度目盛には課題がある。3 章で記述した ITS-90 の定義は唯一の定義とならない。補間計器の温度計を二個用いて目盛を実現した場合，それぞれが定義を実現したことになるが，補間温度域で両者が完全に一致する保証はない。一個の温度計を用いた場合でも，**Fig.4** で示すように定義定点の選び方に冗長性があるため同じ温度で複数の目盛の実現方法があり，これらが完全に一致するとは思えない。ノン・ユニークネスと呼ばれる課題である。また，水の三重点に関し温度値が同位体組成に依存する問題があることを 2 章で述べたが，同じ事が ITS-90 の定義定点に用いられている三重点・蒸気圧点に言える。このため，水のほか，平衡水素，ネオンに関しその標準同位体組成とこれとの違いによる温度値の補正方法が技術的付属文書として近年追加 [25] され，ITS-90 はますます複雑なものとなった。

今回の定義改定で同時に改訂されたアンペアに関しては，従来協定値が用いられてきた電圧標準，抵抗標準との不整合が解消され改定により SI トレーサビリティが確保された。[26] ケルビンに関しては ITS-90 と熱力学温度の不整合は定義が改定されても解消されず，周回遅れの感がある。しかし，将来，今回の定義改定を振り返ったとき，これを機に熱力学温度の実用的な測定が開始された，そう思える日が来ることを期待する。

## 文　献


1) The International System of Units (SI); https://www.bipm.org/en/measurement-units/ (2019) (2020年1月24日確認).
2) 藤井賢一：新たな時代を迎えた国際単位系（SI）―基礎物理定数による基本単位の定義改定，さらばキログラム原器―，プランク定数に基づくキログラムの新しい定義がもたらすもの，計測と制御，**58**-5, 336/340 (2019).
3) The International System of Units, 8th edition, Bureau International des Poids et Mesures (2006).
4) The International System of Units (SI), 9th edition, Bureau International des Poids et Mesures (2019); https://www.bipm.org/utils/common/pdf/sibrochure/SI-Brochure-9-EN.pdf (2020年1月24日確認).
5) 山田善郎：新たな時代を迎えた国際単位系（SI）―基礎物理定数による基本単位の定義改定，さらばキログラム原器―，ケルビンのボルツマン定数に基づく定義がもたらす未来の温度測定，計測と制御 **58**-5, 349/354 (2019).
6) J. Fischer *et al.*, The Boltzmann project, *Metrologia* **55**, R1/R20 (2018).

7) D. B. Newell *et al*.: The CODATA 2017 values of *h*, *e*, *k*, and $N_A$ for the revision of the SI, *Metrologia* **55**, L13/L16 (2018).
8) G. Machin: The kelvin redefined, *Meas. Sci. Technol*. **29**, 022001 (2018).
9) 大石二郎：「私の $T_0$ 研究 24 年の記録」，中央印刷（東京）(1984).
10) 計測自動制御学会温度計測部会編：「温度計測-基礎と応用-」，コロナ社（東京）(2018）.
11) Guide to the Realization of the ITS-90 1. Introduction https://www.bipm.org/utils/common/pdf/ITS-90/Guide_ITS-90_1_Introduction_2018.pdf (2020 年 1 月 24 日確認).
12) H. Preston-Thomas: The International Temperature Scale of 1990 (ITS-90), Metrologia, 27, 3/10 (1990) / 1990 年国際温度目盛 (ITS-90), 計量研究所報告 40-4, 308/317 (1991).
13) Procès-Verbaux du Comité International des Poids et Mesures, 89th meeting, 129/130 (2000). http://www.bipm.org/utils/en/pdf/PLTS-2000.pdf
14) CCT: *Mise-en-pratique* for the realization of the kelvin in the SI (2019) https://www.bipm.org/utils/en/pdf/si-mep/SI-App2-kelvin.pdf (2020年1月24日確認）.
15) 山口祐：黒体放射による熱力学温度測定に関する調査研究，計量標準報告，8-4, 423/440 (2013).
16) 三澤哲郎：音響気体温度計による熱力学温度測定に関する調査研究, 産総研計量標準報告, 9-1, 75/98 (2014).
17) O. Tamura, S. Takasu, T. Nakano, H. Sakurai: *Int. J. Thermophys*. **32**, 1366/1377 (2011).
18) M. R. Moldover, R. M. Gavioso, J. B. Mehl, L. Pitre, M. de Podesta and J. T. Zhang: Acoustic gas thermometry, *Metrologia* **51**, R1/R19 (2014).
19) Estimates of the Differences between Thermodynamic Temperature and the ITS-90 (2010). https://www.bipm.org/utils/common/pdf/ITS-90/Estimates_Differences_T-T90_2010.pdf（2020年1月24日確認）.
20) 山田善郎:金属－炭素共晶を用いた高温度標準の動向, 計測と制御 **42**, 918/921 (2003）.
21) G. Machin *et al*.: A Concerted International Project to Establish High-Temperature Fixed Points for Primary Thermometry, *Int. J. Thermophys*. **28**, 1976/1982 (2007).
22) E. R. Woolliams *et al*.: Thermodynamic temperature assignment to the point of inflection of the melting curve of high-temperature fixed points, *Phil. Trans. R. Soc. A* **374**: 20150044 (2016).
23) D. H. Lowe *et al*.: The equilibrium liquidus temperatures of rhenium–carbon, platinum–carbon and cobalt–carbon eutectic alloys, *Metrologia* **54**, 390/398 (2017).
24) G. Machin *et al*.: *MeP*-K Relative Primary Radiometric Thermometery (2017); https://www.bipm.org/utils/en/pdf/si-mep/MeP-K-2018_Relative_Primary_Radiometry.pdf (2020年1月24日確認）.
25) Technical Annex for the International Temperature Scale of 1990 (ITS-90). https://www.bipm.org/utils/en/pdf/MeP_K_Technical_Annex.pdf (2020年1月24日確認).
26) 金子晋久：新たな時代を迎えた国際単位系（SI）―基礎物理定数による基本単位の定義改定，さらばキログラム原器―，アンペアの定義の変遷と電気素量に基づく定義がもたらす新たな計測技術，計測と制御 **58**-5, 341/348 (2019).

山田 善郎
Yoshiro Yamada

E-mail: y.yamada@aist.go.jp

# フロギストン

## 非二重膜構造
## nonbilayer structure

リン脂質を水中に分散させると，通常は二重膜構造へ自己会合するが，ある種のリン脂質は特定の条件下，二重膜構造をとらず，非二重膜構造を形成する。リン脂質がとる代表的な非二重膜構造として，指組み構造ゲル相，逆ヘキサゴナル相や立方相などが挙げられる。指組み構造ゲル相は，疎水鎖が凝縮状態でとる相状態で，二重膜を構成する二つの単分子膜の脂質炭化水素鎖が互い違いに相互貫入した嵌合構造であり，飽和疎水鎖を有し，大きな極性頭部を有するリン脂質（長鎖飽和ホスファチジルコリンなど）が形成する。逆ヘキサゴナル相と立方相は，疎水鎖が融解状態でとる相状態で，それぞれ少量の水を核にして形成した脂質分子の円柱集合体が二次元に六方充填した構造および三次元的に二重膜がつながった無限周期極小曲面を形成した構造であり，不飽和疎水鎖を有し，小さな極性頭部を有するリン脂質（長鎖不飽和ホスファチジルエタノールアミンなど）が形成する。二重膜から非二重膜への変化は，大きな構造変化を伴う相転移であるが，相転移前後で二重膜中の脂質分子の疎水鎖状態に変化がないために，両相間の熱力学状態の差異は鎖融解を含む二重膜間の相転移（例えばゲル–液晶転移）に比べて非常に小さい。

（徳島大学　松木 均）

---

## 蛍光プローブ法
## fluorescent probe method

リン脂質膜の物性調査の一手法として，膜中に取り込ませた蛍光プローブ分子の挙動を追跡する蛍光プローブ法がよく利用されている。蛍光プローブ分子は，自身のおかれた膜内環境に依存して，蛍光特性（波長，強度および寿命など）を鋭敏に変化させる。したがって，その蛍光スペクトルを解析することで，蛍光プローブ分子の膜内における配向位置，分布量および運動性（回転運動，側方拡散運動など）に関する情報が得られ，膜の流動性，充填構造および溶媒和（水和）状態などの評価が可能となる。蛍光プローブ分子の励起波長，蛍光波長およびその差（ストークスシフト）は，蛍光プローブごとにそれぞれ特有であり，その蛍光強度は，モル吸光係数と量子収率に比例する。一般に膜中の疎水性環境調査には疎水性の蛍光プローブ（DPH，ANS，Laurdan など），親水性環境調査には親水性の蛍光プローブ（TMA-DPH，Prodan，Auramine など）が使い分けられている。また，リン脂質分子の疎水鎖や親水頭部に fluorescein や rhodamine といった蛍光色素を共有結合させた蛍光色素結合リン脂質も用いられている。

（徳島大学　松木 均）

---

## 結晶性高分子の結晶化の臨界冷却速度
## critical cooling rate of crystallization for crystalline polymers

一般的に結晶性高分子は溶融状態から冷却していくと結晶化する。結晶化進行の程度は溶融からの冷却速度だけでなく，高分子種，分子量，結晶核材の有無など組成の違いによっても大きく変動することが知られており，DSC や高速カロリメトリー（FSC）を用いて定量的に調べることができる。溶融状態から冷却中の結晶化挙動を調べる手順として，種々の冷却速度で冷却中の結晶化発熱を直接調べる方法や溶融状態からの冷却速度を変えてガラス転移温度（$T_g$）以下まで冷却して調製した試料について昇温過程から吸発熱の総和を調べる間接的な方法が提案されている。結晶性高分子では溶融状態からある冷却速度よりも高速で $T_g$ 以下まで冷却することにより，非晶質（結晶化度がゼロ）の試料を得ることができる。このとき，非晶質化されるための冷却速度の下限が結晶化の臨界冷却速度である。ただし，ポリエチレンは結晶化速度がきわめて大きく，結晶化の臨界冷却速度は 100 万 K $s^{-1}$ 以上という報告もある。

（（株）東レリサーチセンター　古島 圭智）

---

## Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami 式
## Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami equation

結晶性物質をガラス転移温度（$T_g$）以上の過冷却液体状態で等温保持させると，結晶核生成－成長という過程を経て結晶化が進行する。このとき，等温下での結晶化速度論は，1930 年代後半から Kolmogorov，Johnson-Mehl，Avrami らによって独立に研究された。彼らの研究によれば，相変化した体積（$V$）の時間（$t$）変化は，$V = 1-\exp(-Kt^n)$で表される。ここで，K は速度定数，$n$ は定数（1～4）であり，いずれも温度・物質・結晶化の進行度に依存する値である。また，$n$ は Avrami 指数と呼ばれ，結晶成長の機構に関する情報を与える。

（（株）東レリサーチセンター　古島 圭智）

---

## 多孔性結晶
## porous crystals

結晶性多孔質材料ともいう。ミクロ孔（直径が 2 nm より小さい細孔）やメソ孔（直径が 2 nm 以上，50 nm 以下の細孔）をもつ結晶。結晶化に伴って格子中に取り込まれた溶媒分子やテンプレート（鋳型）分子の占める空間が，それらを除去したのちも構造が壊れずに安定に保持されることで細孔が形成される。多孔性結晶は極めて狭い細孔径分布を持ち，その大きさや形状は結晶構造に基づいて明確に定義できることが多い。多孔性結晶は様々な大きさ・形状・壁面の化学的性質を持ち，さらに熱的・化学的安定性が高いため，触媒や温暖化ガスの吸着・貯蔵といった応用が期待されている。アルミノケイ酸塩からなるゼオライト類や，金属錯体から構成される金属有機構造体（あるいは多孔性配位高分子）などがこれに分類される。

（大阪大学　上田 貴洋）

## 閉じ込め効果
## confinement effect

広義には，制限された空間に粒子や物質が閉じ込められることによって生じる現象である。閉じ込められる対象は，電磁波（光），電子，原子，イオンおよび分子などである。特に，電子や電磁波（光）の閉じ込めでは量子効果を伴う場合が多く，半導体や磁性材料として新しい情報・通信分野への展開が期待されている。多孔体への物理吸着に付随する閉じ込め効果では，細孔内に吸着された凝縮相の融点や凝固点が，バルクに比べて上昇したり降下したりする現象を指す場合が多い。細孔内では，分子間相互作用に加えて，細孔壁面を構成する原子との相互作用が無視できなくなるため，バルク相とは異なる固液相転移や気液相転移を示す。例えば，微小空間に閉じ込められた凝縮相の融解挙動は，Gibbs-Thomson 式（$(T_f - T_{fb})/T_{fb} = -3(\gamma_{ws} - \gamma_{wl})V_m/\Delta_f H d$）で記述される。ここで，$T_{fb}$ と $T_f$ は凝縮相がバルクおよび微小空間で示す融点である。$V_m$，$\Delta_f H$，および $d$ は，凝縮相のバルク液体のモル体積，融解エンタルピーおよび細孔直径である。また，$\gamma_{ws}$ と $\gamma_{wl}$ は，微小空間内で凝縮相が固体および液体として振る舞うとき，それぞれが壁面との間に生じる表面張力（表面エネルギー）である。微小空間に閉じ込められた凝縮相の融点が低下するか上昇するかは，凝縮相の固体および液体のどちらの状態の表面エネルギーが大きいかによって決まる。つまり，$\gamma_{ws} > \gamma_{wl}$ のとき融点降下（$T_f - T_{fb} < 0$）を生じ，$\gamma_{ws} < \gamma_{wl}$ のとき融点上昇（$T_f - T_{fb} > 0$）を生じる。

（大阪大学　上田 貴洋）

---

## 分子動力学シミュレーション
## molecular dynamics

分子動力学法は，物質を構成する粒子（原子，イオン，分子など）の一つ一つについて，ニュートンの運動方程式を数値的に解くことで，位置，速度，エネルギーなどの時間変化を追跡する方法である。粒子間に働く力やポテンシャルエネルギーは，利用可能な原子間ポテンシャル（分子力学力場）によって与えられる。基本的に古典力学に基づいているため，原子間の相互作用において，電子相関などは考慮されていない。扱う集団によって，小正準集団（*NVE*），正準集団（*NVT*）および等温定圧集団（*NPT*）に大別される。小正準集団（*NVE*）は断熱過程に相当し，全エネルギーが保存される。正準集団（*NVT*）では，物質の量，容積，温度が保存される。また，等温定圧集団（*NPT*）では，物質の量，圧力，温度が保存される。

シミュレーションにより得られた粒子の軌跡（トラジェクトリー）を解析することで，個々の粒子の空間的な動きを可視化できるほか，統計平均をとることで動径分布関数といった構造に関する知見を得ることもできる。また，粒子の位置や運動量の揺らぎの時間相関関数からは，自己拡散係数やずり粘性係数といった粒子の輸送特性に関する情報を得ることができる。さらに，粒子のエネルギーの時間平均から，様々な熱力学量（内部エネルギー，エンタルピー，熱容量など）を求めることができる。

（大阪大学　上田 貴洋）

## 一次温度計と二次温度計
## primary thermometer and secondary thermometer

熱力学温度を測定できる特殊な温度計を一次温度計と呼ぶ。一次温度計の例としては，理想気体の定積熱膨張を利用する定積気体温度計，理想気体中の音速の温度依存性に基づく音響気体温度計，理想気体の誘電率と圧力と温度の関係を用いる誘電率気体温度計，電子の熱運動に起因して電気抵抗の両端に発生する熱雑音の電圧を表すナイキストの定理を原理とするジョンソン雑音温度計，プランクの黒体熱放射則に基づき分光放射輝度を捉える絶対放射温度計などがある。一方，一次温度計以外の温度計を二次温度計と呼ぶ。我々が日常使用する熱電対，サーミスタ，ガラス製アルコール温度計，白金抵抗温度計などはすべて二次温度計で，熱力学温度を近似する国際温度目盛に基づく温度を測定している。

（現：産業技術総合研究所 名誉リサーチャー　山田 善郎）

---

## 国際温度目盛
## International Temperature Scale

二次温度計の持つ実用性と高い再現性を活用して精度よく温度を測定することを目的に国際協約により定義された温度目盛。熱力学温度を近似する。1927 年の国際度量衡総会で最初の定義が決議されて以来，約 20 年ごとに見直しが行われ，現在は 1990 年に改訂された「1990 年国際温度目盛（International Temperature Scale of 1990, ITS-90）」が用いられている。目盛の定義には離散温度点を定義する複数の温度定点と，それらを補間して温度域ごとに連続的な目盛を定義する各種補間計器が用いられる。各国標準研究機関において国際温度目盛は高精度に設定され，これにトレーサブルに校正されることで二次温度計の測定信頼性が担保されている。

（現：産業技術総合研究所 名誉リサーチャー　山田 善郎）

---

## 温度定点（定義定点）
## fixed point (defining fixed point)

純物質の相転移は温度再現性が高く，このことを活用して様々な温度で基準点として活用されている。これを温度定点と呼ぶ。その熱力学温度値は一次温度計で測定され，国際度量衡委員会測温諮問委員会のもと推奨値が公表されている。温度定点の中で性能の高いものは国際温度目盛の定義にも用いられ，これを定義定点と呼ぶ。ITS-90 では 17 個を用いていて，5 K 以下の極低温では He の蒸気圧対温度式，そこから 0.01 ℃までは各種純物質の三重点温度，これより高温では各種純金属の凝固点（Ga は融解点）が定義定点となっている。水の三重点温度は以前は熱力学温度の単位ケルビンの定義に用いられていたが，2019 年の定義改定以降はその地位を失った。一方，ITS-90 の定義定点の一つという役割には変更ない。

（現：産業技術総合研究所 名誉リサーチャー　山田 善郎）

【熱測定応用研究のページ】

# 試料観察熱分析による プラスチック黄変挙動の評価

伊藤 晋，下田 瑛太，高橋 秀裕，大久保 信明

株式会社 日立ハイテクサイエンス

# Evaluation of Polymer Yellowing Using Real Time Observation Thermal Analysis

Susumu Ito, Eita Shimoda, Hidehiro Takahashi, and Nobuaki Okubo

Hitachi High-Tech Science Corporation

## 1. はじめに

近年，自動車や鉄道車両の軽量化を目的とし，ガラスの樹脂化が進められている。樹脂ガラスは従来の無機ガラスに比べ，軽量であることや耐衝撃性に優れる等の長所がある一方，高コストであるとともに劣化しやすく材料寿命は無機ガラスより短い。特に屋外使用においては，透明樹脂が黄色く変色する「黄変」が課題となっている。[1)]

我々は熱分析による黄変挙動の分析・評価の一法として，測定中の試料の形状や色の変化を観察・記録可能な試料観察熱分析システムを用い，その記録画像から測定中の試料の色をRGB，CMYK または Lab といったインデックスで数値化し，温度に対する色の変化の定量的な解析を試みている。

本報では，樹脂ガラスとして広く採用されているポリメチルメタクリレート（PMMA）およびポリカーボネート（PC）について，試料観察熱分析システムおよび撮影画像の色空間解析による黄変挙動の分析結果[2)]を報告する。

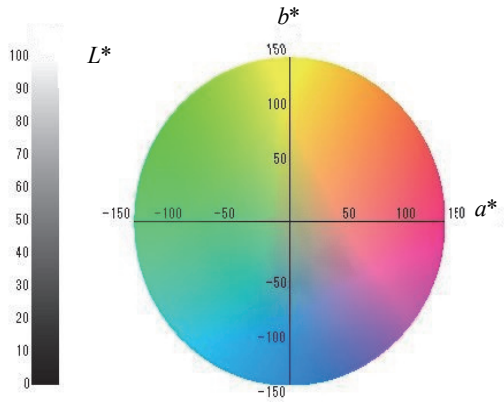



**Fig.1** *L*a*b** color space.

## 2. 樹脂ガラス用高分子素材

樹脂ガラスとして多く採用されている PMMA および PC はいずれも非晶性高分子であり，屈折率が均一な透明性を有する樹脂である。樹脂ガラス用の素材に要求される特性としては，① 透明度が高い，② 耐衝撃性に優れている，③ 傷がつきにくい，④ 耐熱性が高い，⑤ 成形性に優れている，といった特性に加え，⑥ 耐候性に優れ黄変が起こりにくい，などが挙げられる。

樹脂ガラス用高分子素材の主流である PMMA や PC については，PMMA は透明性に優れているものの，耐熱性および耐衝撃性は PC よりも劣る。逆に PC は，耐熱性や耐衝撃性は優れている反面，表面硬度は PMMA よりも低く傷がつきやすい。また PC は，黄変による透明度の低下や，高温高湿下における加水分解による強度低下が懸念されている。[1)]

## 3. 測　　定

試料は市販の PMMA および PC で，いずれも厚さ 1.5 mm の板材を用いた。測定は，日立ハイテクサイエンス製 示差熱熱重量同時測定装置 NEXTA STA200RV に，試料観察オプション RVST0010 を接続して行った。乾燥空気雰囲気下，一定温度で 900 min 保持を行い，質量変化の測定とともに，その試料観察画像について *L*a*b**色空間解析を行った。一定保持温度は，PMMA は 200 ℃とし，PC は 150, 200 および 230 ℃で行った。試料は 2.7×2.7 mm の試験片（試料量約 20 mg）とし，アルミニウム製オープン容器に入れ測定した。

## 4. *L*a*b**色空間解析

**Fig.1** に *L*a*b**色空間を示す．*L**は輝度（Brightness）で 0 から 100 の間で値が高いほど明るく，低いほど暗いことを示す。*a**と *b**は色度（Chromaticity）で，*a**はプラスが赤方向，マイナスが緑方向，*b**はプラスが黄色方向，マイナスが青方向で表される。この値が大きいほどあざやかな色であり，小さいほどくすんだ色であることを意味する。

## 5. 測定結果

PMMA の TG 測定結果，および *L*a*b**色空間解析結果を **Fig.2** に示す。写真はチャートの *b**曲線上に示した番号の時点で撮影した試料の画像である。画像では，時間の経過とともに試料内部の気泡の成長の様子は視認できるものの，色の変化については目視による確認は困難である。**Fig.2** の TG 曲線からは，900 min 時点で約 20 %の質量減少が認められる。

*L*a*b**色空間解析の結果のうち，*L**曲線では若干の上昇が見られる。これは時間の経過とともに気泡が成長したことによる照明の散乱によるものと考えられる。*a**曲線はほとんど変化が見られないものの，*b**は時間の経過とともに徐々に上昇してい

© 2020 The Japan Society of Calorimetry and Thermal Analysis

ることがわかる。画像からは色の変化は視認できないが，*b**の値が大きくなっているのは，黄色く変化している現象をとらえている。つまり黄色成分の変化を示す *b**曲線に着目すると，900 min の測定時間全範囲にわたって上昇傾向であることから，黄変が連続的に，かつおおむね一定速度で進行していることが示唆される。

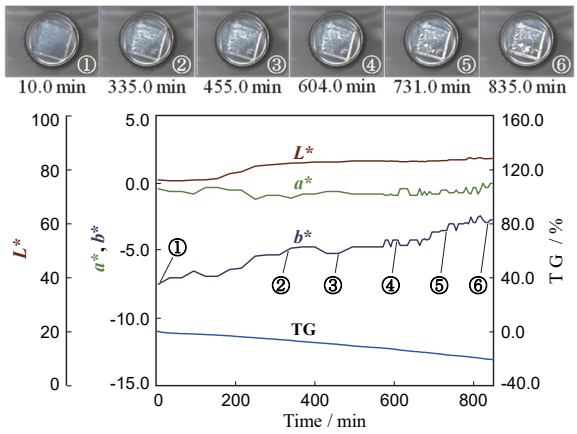



**Fig.2** *L**, *a**, *b** and TG curves for PMMA at 200 ºC.

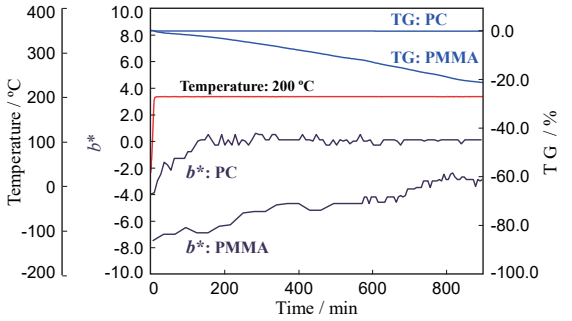



**Fig.3** *b**, TG and temperature curves for PMMA and PC at 200 ºC.

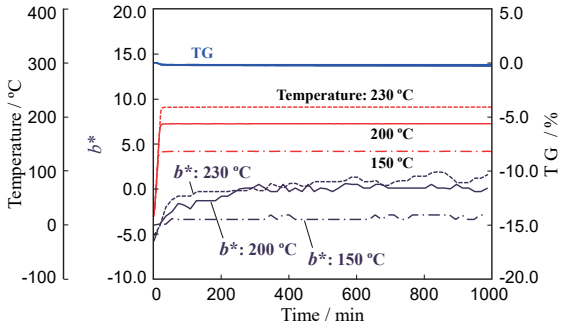



**Fig.4** Respective *b**, TG and temperature curves for PC at 150, 200 and 230 ºC.

200 ℃，900 min 保持における PMMA と PC の測定結果の比較を **Fig.3** に示す。*b**曲線では，PMMA は 900 min にわたって徐々に上昇しているのに対して，PC は約 200 min までに上昇し，その後はほぼ一定の値を推移していることがわかる。この結果より，PC は PMMA より短い時間で黄変が進行することが示唆される。一方 TG 曲線では，PMMA は徐々に質量減少しているのに対して，PC はほとんど変化が見られない。これらの結果より，PC は材料としての耐熱性は優れているものの，PMMA よりも黄変しやすいことがわかる。

PC について，保持温度として 150 ℃，200 ℃および 230 ℃の 3 種類の温度で測定した結果を **Fig.4** に示す。*b**曲線に着目すると，150 ℃ではほとんど変化が見られないが，200 ℃と 230 ℃ではいずれも上昇が見られるとともに，230 ℃の方がより速く上昇している。PC については温度が高いほど黄変が起こりやすいとともに，その変化の速度はより速くなることが示唆される。

## 6. おわりに

今回は，試料観察熱分析システムを用い，観察画像について色空間解析を行うことにより，樹脂ガラス用高分子素材の黄変挙動を分析した結果を示した。試料は樹脂ガラスとして多く採用されている PMMA と PC で，空気雰囲気下，一定温度で保持した過程における質量変化を測定するとともに，測定中の記録画像から *L***a***b**色空間解析により色の変化をグラフ化した。その結果，PMMA, PC ともに黄変挙動が観測されるとともに，PC は PMMA より黄変が起こりやすく，かつその進行が速いことが示唆された。一方 200 ℃一定保持下における TG 測定結果では，PMMA は質量減少が認められたのに対して，PC はほとんど変化が見られず，PC は PMMA よりも材料としての耐熱性は優れていることが確認された。

今回は試料観察熱分析法および色空間解析法を用いた樹脂ガラス用高分子素材の分析例を示したが，この他にもさまざまな工業材料について評価が可能であり，幅広い分野での応用が期待される。

## 文　献

1) 伊藤幹彌，枡田吉弘，山中翔，鉄道総研報告 **30**，No.6, 37 (2016).

2) S. Ito, E. Shimoda, H. Takahashi, and N. Okubo, 5th Central and Eastern European Conference for Thermal Analysis and Calorimetry (2019).

# 【幹事会のページ】

前号ご報告以降，顔を合わせての幹事会開催はありませんが，メール会議を重ねながら各計画の具体化を進めております。次回の幹事会の開催は 5 月 23 日（土）を予定しています。

### 新型コロナウィルス感染症（COVID-19）への対応について

幹事会では，熱測定講習会などの学会主催イベントの実施の可否について，新型コロナウィルス感染症（COVID-19）の状況を見ながら適宜議論しております。学会ホームページや熱測定エクスプレスで最新情報を配信いたしますので，ご確認ください。

### 次期委員候補者の推薦

2021-2022 年度の日本熱測定学会委員候補者の推薦を受付中です。詳細は，前号（Vol.47, No.1）の会告欄をご覧ください。推薦書の締め切りは 5 月 11 日（月）必着です。

### 学会賞・奨励賞候補者の募集

2020 年度の日本熱測定学会学会賞・奨励賞の候補者を募集しています。推薦および申請の締め切りは 4 月 30 日（木）（当日消印有効），締切間近です。詳細は，前号（Vol.47, No.1）の会告欄をご覧ください。

### 若手奨励金候補者の募集

「熱測定若手奨励金」の候補者を募集しています。申請の締め切りは 4 月 30 日（木），締切間近です。詳細は，前号（Vol.47, No.1）の会告欄をご覧ください。

### 事業報告・計画

（1）熱測定スプリングスクール 2020（第 84 回熱測定講習会)は COVID-19 対策のため中止となりました。詳細は本号の会告欄をご覧ください。

（2）第 15 回熱分析基礎講座が 6 月 25 日（木）に近畿大学東京センターで開催されます。詳細は，前号（Vol.47, No.1）ならびに本号の会告欄をご覧ください。

（3）熱測定サマースクール 2020（第 85 回熱測定講習会）を 8 月 27 日（木）～28 日（金）に京都大学桂キャンパスで開催予定です。詳細は，本号の会告欄をご覧ください。

### 熱測定討論会

（1）第 56 回熱測定討論会は 2020 年 9 月 9 日（水）～9 月 11 日（金）に山崎淳司先生（早稲田大学）を実行委員長として早稲田大学西早稲田キャンパスで開催されます。詳細は，前号（Vol.47, No.1）ならびに本号の会告欄をご覧ください。

（2）第 57 回熱測定討論会は 2021 年に清水由隆氏（産総研）と阿部陽香氏（産総研）を実行委員長として，つくば地区で開催される予定です。

### 学会機能拡充の取り組み

幹事会では，学会機能の拡充へ向けて，種々の取り組みを構想・実現しています。

(1) 前号（Vol.47, No.1）より，学生会員を対象として，学会誌の冊子体を郵送する代わりに PDF 配信を始めました。

(2) 月に一回（第 3 月曜日）の会員向けメールマガジン「熱測定エクスプレス」の発行を行っております。また，必要に応じて臨時号（号外）も発行しております。会員や維持会員の皆さまから，イベント案内など会員向けのお知らせを掲載希望される場合は，前月末までに，CTAexpress@netsu.org へ情報をお寄せください。なお，掲載の適否に関する判断は，幹事会にご一任ください。

(3) 熱測定分野の様々な質問を受け付け，会員内専門家へと橋渡しする「熱測定コンシェルジュ室」を運用しております。学会ホームページ（“学会活動”）よりお申し込みください。

(4) 若手奨励のため「熱測定若手奨励金」を設立しました。

### その他

（1）幹事会では，講演会，ワークショップその他の学術的企画および会誌記事案を随時募集しております。企画案をお持ちの場合は企画幹事，編集委員会，または学会事務局までご連絡ください。

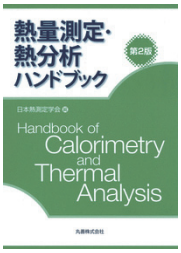
（2）学会ウェブサイトを随時更新しておりますので，ご活用ください。URL は http://www.netsu.org/です。会員限定部分はユーザー名「jscta」，パスワード「netsu」でご覧になれます。

（3）会費の速やかな納付にご協力ください。なお銀行引き落としも可能ですので，詳細は学会事務局にお尋ねください。学生会員の方は，卒業・修了の際に正会員への変更等のご連絡を事務局宛にお願い致します。

（4）会員から幹事会への情報やご意見の提供は，「熱測定エクスプレス」（CTAexpress@netsu.org）またはご意見ボックス（goiken@netsu.org）宛てにお寄せ下さい。

| 年間予定表（本会主催行事のみ，3 月 25 日現在） | |
|---|---|
| 2020 年 | |
| 4 月 25 日 | 「熱測定」Vol.47, No.2 発行予定 |
| 4 月 30 日 | 学会賞等候補者締切（消印有効）<br>若手奨励金候補者締切 |
| 5 月 23 日 | 第 3 回幹事会 |
| 6 月 25 日 | 第 15 回熱分析基礎講座 |
| 7 月 10 日 | 「熱測定」Vol.47, No.3 発行予定 |
| 8 月 27 日～28 日 | 熱測定サマースクール 2020（第 85 回熱測定講習会） |
| 8 月（予定） | 第 4 回幹事会 |
| 9 月 9 日～11 日 | 第 56 回熱測定討論会，第 1 回幹事会（新旧合同），第 1 回委員会，第 47 回通常総会 |
| 10 月 25 日 | 「熱測定」Vol.47, No.4 発行予定 |

## 熱量測定・熱分析ハンドブック 第2版




日本熱測定学会 編
出版社：丸善出版
384ページ　2010年1月発刊　B5版

＊価格8,250円（税込）のところ，日本熱測定学会特別価格6,900円（税込）＋送料にて頒布いたします。

本書は第 3 版が現在編集中ですが，それには引き継がれない項目も第 2 版には多くあります。この機会に入手されることをお勧めいたします。

**目　次**

1　熱量測定と熱分析で何がわかるか
　1.1　熱量測定
　1.2　熱分析
2　どのような測定法があるか
　2.1　温度測定
　2.2　熱量測定の原理と方法
　2.3　熱分析の原理と方法
　2.4　その他の測定の原理と方法
3　どのように解析するか
　3.1　熱量測定データの解析
　3.2　熱分析の測定技法と解析
4　熱力学データベースをどのように活用するか
　4.1　熱力学データベース
　4.2　熱力学データベースの応用
5　どのように応用するか
　5.1　金属・合金
　5.2　無機化合物・セラミックス
　5.3　有機・高分子
　5.4　生体分子
　5.5　医薬品
　5.6　食品・生物材料
6　付録
索引

内容詳細は以下をご参照ください。
https://www.maruzen-publishing.co.jp/item/b293734.html

お申込は，下記事務局まで，（1）書名，（2）送付先郵便番号・住所，（3）所属・部署，（4）氏名，（5）電話番号をご記入の上，電子メールにてお送りください。
現品と請求書をお送りします。見積書などご必要な方はお申込の際に記載願います。

日本熱測定学会 事務局　E-mail: netsu@mbd.nifty.com

## 編集後記

この編集後記を書いている 4 月 7 日に，新型コロナウイルスの感染拡大に備えて東京をはじめとする 7 都府県に緊急事態が宣言されました。昨年の 12 月頃から中国での感染拡大がニュースになり始めましたが，2, 3 か月という短期間のうちに急速に全世界に広がり，気が付けば日常生活が一変していました。感染拡大のスピードは驚異的で，指数法則の怖さを改めて実感しました。一日でも早い収束（終息）を願いながら，じっと様子をうかがう日々が続きそうです。何よりも，読者の皆様が無事に健康でおられることを願ってやみません。

熱測定誌 Vol.47, No.2 をお届けします。本号では，2019 年度の学会賞および奨励賞の受賞記事のほか，MOF 中の分子運動と相転移，温度定義の改定など，興味深い解説記事が掲載されています。また熱測定応用研究のページでは，試料観察熱分析システムを用いたプラスチックの黄変挙動の評価について紹介されています。時間短縮や在宅勤務になったこの機会に，ぜひ腰を落ち着けて読んでいただければと思います。

（鈴木 晴）

**【複写される方へ】 Notice about photocopying**

本会は下記協会に複写に関する権利委託をしていますので，本誌に掲載された著作物を複写したい方は，同協会より許諾を受けて複写して下さい。但し（社）日本複写権センター（同協会より権利を再委託）と包括複写許諾契約を締結されている企業の社員による社内利用目的の複写はその必要はありません。（社外頒布用の複写は許諾が必要です。）

権利委託先：（中法）学術著作権協会
〒107-0052　東京都港区赤坂 9-6-41 乃木坂ビル, TEL. 03-3475-5618,　FAX. 03-3475-5619,　E-mail: info@jaacc.jp
なお，著作物の転載・翻訳のような，複写以外の許諾は，学術著作権協会では扱っていませんので，直接発行団体へご連絡ください。また，アメリカ合衆国において本書を複写したい場合は，次の団体に連絡して下さい。
Copyright Clearance Center, Inc., 222 Rosewood Drive, Danvers, MA 01923, U.S.A.　FAX. +1-978-646-8600

**2020 年度「熱測定」編集委員会**

（委　員　長） 川路 均
（編 集 委 員） 川上 亘作，鈴木 晴，寺島 幸生，古島 圭智，松木 均，吉田 慎一
（拡大編集委員） 阿部 陽香，織田 昌幸，名越 篤史，八尾 晴彦，山田 秀人，米持 悦生

熱測定 Vol.47, No.2, 2020　　2020 年 4 月 20 日　印刷
昭和 52 年 5 月 27 日　第 4 種郵便物（学術刊行物）認可　　2020 年 4 月 25 日　発行

発行人　日本熱測定学会　古賀 信吉

事務局　〒101-0032　東京都千代田区岩本町 1-6-7 宮沢ビル 601
TEL. 03-5821-7120　FAX. 03-5821-7439　E-mail: netsu@mbd.nifty.com
熱測定原稿 E-mail: edit@netsu.org
学会ホームページ　http://www.netsu.org/
郵便振替口座　00190-5-110303

令和2年4月20日印刷
令和2年4月25日発行
昭和52年5月27日
第4種郵便物認可

# *Netsu Sokutei*

## (Calorimetry and Thermal Analysis)

Vol.47, No.2

(April 2020)

**JSCTA Award 2019**

Thermodynamic Study on Phase Transitions of Phospholipid Bilayer Membranes
..... H. Matsuki.. 51

**JSCTA Research Encouragement Award 2019**

Crystallization Kinetics of Semi-Crystalline Polymer Studied
with Fast Scanning Calorimetry ..... Y. Furushima.. 58

**Review**

Dynamic Behavior of Organic Molecules Confined in Micropores
of Metal-Organic Framework, IRMOF-1 ..... T. Ueda.. 64

Redefinition of the Kelvin and Thermodynamic Temperature Measurement
..... Y. Yamada.. 70

**Help Keywords** ..... 76

**Applied Research of Thermal Analysis**

Evaluation of Polymer Yellowing Using Real Time Observation Thermal Analysis
..... S. Ito, E. Shimoda, H. Takahashi, and N. Okubo.. 78

**Announcement**

Business Report ..... 80

Published by

**The Japan Society of Calorimetry and Thermal Analysis**

Miyazawa Bldg. 601, 1-6-7 Iwamoto-cho, Chiyoda-ku,
Tokyo 101-0032, Japan

《学会事務局》　〒101-0032　東京都千代田区岩本町1-6-7 宮澤ビル601

発行人　日本熱測定学会　　古賀　信吉