

## 第7回溶質-溶質-溶媒相互作用 に関する国際シンポジウム

(京大工) 中西 浩一郎

1985年7月15~19日の間、英国ロンドン西郊のReading市にあるUniversity of Readingで開催の第7回溶質-溶質-溶媒相互作用に関する国際シンポジウムに出席した。この会議は通称IS<sub>4</sub>Iとよばれ、種々の溶液系における溶質間および溶質-溶媒間の分子間相互作用を理論的・実験的な立場から検討する、いわゆる溶液化学の研究発表の場となっている。この会議が前回は3年前大阪箕面で開催されたこともあって、今回も約200名の出席者のうち、日本からの参加者は15名にのぼった。今回の主題は(1)天然に存在する電解質溶液、(2)構造決定、(3)溶液中の反応の平衡と動力学、(4)液体の輸送的性質、(5)熱力学的性質、の5つで、約90件の口頭発表と約30件のポスター発表とが行われたが、数の上で

は(2)に分類されるものが最も多かった。会議はほぼ一貫して2会場で行われたので、両方ともつねにかなりの出席者が確保され、活発な討論が続いていた。内容的には電解質水溶液を取扱ったものが圧倒的に多く、熱測定に直接触れたものは殆んどないが、関連ある熱力学的研究がかなりみられた。また筆者の興味のある計算機シミュレーション関係の発表が10件近くあった。Excursionとして、Stratford-upon-Avonでのシェクスピア劇の鑑賞、Bath, Wellsのローマ時代の浴場や大寺院の見学など印象に残る体験が得られた。なお次回は1987年に西ドイツのRegensburgでProf. Bartelを組織委員長として開催される予定で溶液の熱測定に関心ある方の参加を期待したい。

## 第21回熱測定討論会報告

(北大工) 古市隆三郎、(北大理) 市川和彦

本学会主催の第21回熱測定討論会は昭和60年9月25~27日にわたり、16の関連学協会の共催のもとに、北大工学部で開かれた。発表件数は一般講演とミニシンポジウム「高温熱化学とその応用」の講演(30件)を合せ101件、特別講演2件であった。例年におとらず多数の発表が行なわれたが、参加登録者は20%減の160名であった。

第1会場の第1日は一般講演21件、特別講演1件の発表が行なわれた。高分子(5件)関係の発表は、フィルム状試料の歪測定装置の試作、高分子関連材料の劣化、熱分解の機構と速度論的解析、TGによるゴム補強剤の定量法に関するものであった。8ヶ月に亘る屋外暴露を行った試料を用いた劣化挙動の解析は実際問題に即したものとして印象づけられた。相転移(8件)の一連の発表はDSCによる転移熱測定にもとづき系統的に熱力学的検討を加えたもので、研究された物質は両親媒性物質、生体膜構成物質、リン脂質、ポリスチレンスルホン酸ナトリウムなどであった。これら物質の相転移に対する水の役割が精緻な解析にもとづき強調され、これに関し活発な討論があった。また、アルコール飲料の熟成度およびラットの肝ミトコンドリア巨大化をDSCで評価する試み

は門外漢にとっても興味ある報告であった。反応熱分析(8件)では合金の析出過程、エマネーション熱分析を用いた粉体間反応、塩素化反応、不定比硫化物の酸化反応、触媒および圧電結晶のキャラクタリゼーションに関する熱分析、速度論的研究で興味ある発表が続いた。特別講演は近畿大の高木定夫教授による「シクロデキストリンによる水溶液中での分子包接現象」と題するもので、シクロデキストリンの発見から現在にいたる研究の歴史的経過にそって、立体構造の解明、包接化合物の生成の研究が解説され、分光學、NMR、熱測定による研究の評価、ついでアルコール類の包接化に関する高木教授が測定された最新の $\Delta H$ 、 $\Delta S$ 値により、包接化に対し熱力学量とともに疎水性水和の重要性が論証された。筆者はヨーソデンブレン反応が包接現象であることをはじめて知った。第1会場の第2日は一般講演16件、ICTA国際会議報告、特別講演1件の発表が行われた。熱分解(6件)の発表は水和物、水酸化物、酢酸塩、シュウ酸塩、粘土鉱物に関するものであった。アルミナ水和物の極めて複雑な分解過程の説明は長年にわたる精密な熱分析データの集積にもとづくものであった。熱分解過程で生成する中間的物質の同定に高温X線回折を用いた報告があった。

生物 I, II (7, 3件) の発表は Good 緩衝液のプロトン解離の  $\Delta H$ ,  $\Delta C_p$  の測定, 大腸菌の増殖速度に対する抗生物質の影響, 糖水溶液中での大腸菌の代謝過程, 粉乳-水系における水の挙動と乳糖の結晶化, 色素蛋白質の水溶液中での熱変性, アルコール中での架橋リゾチームの unfolding 転移機構, プラスミド DNA の DSC 曲線の理論的解析, 基質と酵素の反応熱によるアンヴィルポイントモデルの検証, 蛋白質のリガンド結合および会合反応の熱力学的特徴, double deconvolution と非線形最小二乗法を用いた DSC データの解析など多岐にわたるものであった。特別講演は北大の石井忠雄教授による「エマネーション熱分析と無機材料への応用」と題するもので, 分析法の解説につづいて, 酸化鉄, アルミナ, 硫酸塩, 炭酸塩, 亜鉛フェライト生成反応などへの応用例にもとづいて, 固相反応における表面反応, 初期反応過程の重要性とその解析結果が説明された。研究発表終了後の第12回通常総会において, 60年度, 61年度の事業, 収支予算等が承認された。また, 昨年度からの懸案であった会則第2章, 第3条の一部が「熱測定(熱量測定, 熱分析, その他の熱力学的諸量と熱物性測定)」と改正された。引き続き北大百年記念会館で行われた懇親会は, 約80名が参加し, なごやかな雰囲気うちに第2日目を終了した。

第2会場の第3日は一般講演のみ15件の発表が行われた。応用熱測定(4件)の発表では, モンモリロナイト, 多孔質ガラスに分散した粉末医薬品の DSC, 組成の異なる IC 用ハンダメッキの DTA による液相温度測定にもとづく組成分析,  $\beta$ 線放出アイソトープ量の伝導型熱量計による測定, TG 用オンラインデータ処理システムの開発などでそれぞれユニークな応用例が報告された。熱分析装置・原理(3件)のセッションでは装置メーカーの研究者による試作装置の報告と, DTA-入力補償 DSC-熱流束 DSC に対する統一モデルに関する発表があった。最後の溶液(8件)に関する発表の前半は, 有機物質二成分系溶液の混合熱の測定, 過剰エンタルピーおよび体積の測定, 共重合体溶液の希釈熱の測定, 過剰熱容量測定用フロー型熱量計の改良と水-エタノール水溶液への応用などであり, 有機溶液の性質に関する熱力学的な考察に議論が集中した。このセッションの後半は固体高分子の水, エタノール混合液への浸漬熱測定, DNA-ヒストン溶液の DSC と分光測定による相互作用の検討, 混合熱測定によるポリヌクレオチド Duplex 形成に対する  $Hg^{2+}$  の影響, 高分子溶液用カロリメーターのコンピューター制御システムの開発などに関する発表が行われた。

(古市隆三郎)

本討論会のミニシンポジウム及び最終日の「熱化学」・「熱容量」に関する講演発表について言及する。開催地札幌の地理的不利のもとでの, ミニシンポジウムオルガナイザー板垣・横川両先生の御尽力にまず感謝致したい。

ミニシンポジウムの主題は(1)高温熱容量, (2)電気化学法による熱力学諸関数の決定とカロリメーター法によるデータとの比較検討, (3)高温技術を駆使した熱測定, (4)熱エネルギー有効利用であった。(1)の高温熱容量  $C_p$  に対し, データの整合性・網羅性の点で, 基礎・応用上から研究課題が多く残されている。パソコンの普及と非線形最小二乗法により, 精度の高い低温熱容量のデータから高温領域の熱容量を共通のパラメーターを用いて推定可能な事は興味深い(阪大理)。より高温, より高精度の  $C_p$  測定技術が, 最近の20年間に進歩した。これまでの高温熱容量データの多くは, 実測値エンタルピーの温度係数から決定されていた。確度・精度上に問題がないわけではないこと。更に種々の相転移ともなっていて,  $C_p$  が複雑な温度依存性を示す時,  $C_p$  の直接測定は不可決である。測定法には断熱法, レーザーフラッシュ法, 直接加熱法などがある。直接加熱パルス型熱量計を用いた, 酸化物の  $C_p$  測定値は, 高温で異常な増加を示している。高温領域においても, 物質によっては興味深い問題が満ちている様である(名工大)。より高温, より高精度の熱容量測定法の確立とデータの集積が今後に期待される。(2)の課題は, 電気化学手法によって, 固液状態の酸化物・溶融合金の熱力学諸関数を決定する事(北大, 東工大工材研, 阪工大工, 防衛大)。例えば混合熱は熱量測定法からも決定される故, 両者の測定法から得た各データの比較検討は可能である。溶融酸化物以外, その点に関する言及がなかったのは残念であった。(3)熱的キャラクターゼーションの為に, 多種多様の高温技術が駆使されている事を改めて認識した次第である。熱測定では, 温度測定技術開発が重要な課題になる。高温領域1500°C以上で, 非接触測温技術の確立が望まれる。分光放射率の決定など多くの解決すべき問題点が残されている様で, 今後の尚一層の研究が期待される(名工試, 東工大材, 東北大選)。質量分析計を用いる事によって, 高感度の熱分析が高温域においても可能であるとの報告があった(東工大, 京大工)。問題点があるとすれば, 測定量が系の熱平衡状態を定量的に反映しているからであろう。創意あふれるホットサーモカップル法によって高温相の状態変化を視覚的に観察できる。新しい現象が観測され, 今後尚一層の系統的な成果が期待される(九大工)。代表的な3つの熱定数は熱容量, 熱伝導率, 熱拡散率である。高温で多くの化合物の熱容量は, デュロンプティの法則に従い, 原子量当り  $3R$  ( $R$ : 気体定数)

の値に接近する。後者双方の量は、結晶構造・結合機構・伝導機構に強く依存し、物質間で4桁以上も変化する。熱拡散率測定法のハード的な面と素材(薄膜・ガラス)への応用の試みが報告された(名大工, 真空理工, 北大理)。パソコン等の周辺機器の装備もさる事ながら、レーザー技術の導入が測定技術の改革、ひいては測定精度の向上をもたらしたといえる。材料開発の観点から気体成分の化学反応・析出過程が研究テーマになっている。超微粒子・薄膜・ウィスカー生成機構に関する熱化学的立場からの研究報告があった(九大工, 東北大選)。(4)高温用潜熱蓄熱材料の開発に関する発表があった。実用使用可能な潜熱蓄熱装置を組立てるプロセスでは、技術確立が重要になってくる(化技研)。エクセルギーの立場から高温プロセスのエネルギー収支の検討を行なった(東工大)。エネルギー効率改善のため、有益且つ具体的な指針をどの程度与えるのかは今後に期待したい。熱力学

データの計算機システムの構築に関する報告があった。測定者・評価者・利用者の各三者からの要請を考慮する事によって、熱力学データを多角的に整理する主旨は非常に重要であろう(化技研)。

最終日の「熱化学」のセクションでは、不定比化合物、硫化物・炭化物・酸化物の固液相の熱力学的研究報告があった(東大工, 東北大選)。最後のセクション「熱容量」は阪大理グループの大田円であった。低温における精密測定から得られた $C_p$ の温度依存性から、種々の興味深い相転移を見出している。例えばスピントロソオーバー現象、イオン配向の無秩序凍結及び水素結合性結晶での陽子系が完全秩序達成する最終段階での凍結による各ガラス化に起因するものであった。

北海道は、本州以南の方々にとって遠い所であるらしい。自然の豊かさ、食物の豊富さとその廉価さに感心するとの異口同音であった。(市川和彦)

## 〔短 信〕

## 「日中熱分析用語」ICTA News に転載

本誌12巻, No. 2, 103-4 (1985) に掲載した小沢丈夫氏(電総研)による上記タイトルのトピックス全文と序

言の英訳がICTA News 18(1)(June, 1985)に掲載されました。

## 『熱測定』編集委員会

(委員長) 崎山 稔

(編集委員) 稲場秀明, 児玉美智子, 高木定夫, 高橋克忠, 十時 稔, 村上幸夫

(地域編集委員)

板垣乙未生, 小沢丈夫, 草野一仁, 斎藤安俊, 丸田道男, 横川敏雄

熱測定 Vol. 12, No.4, 1985 昭和60年10月25日印刷  
昭和52年5月27日 第4種 昭和60年10月31日発行  
郵便物(学術刊行物)認可

編集兼 日本熱測定学会 松本直史  
発行人

〒113 東京都文京区湯島1-5-31 第一金森ビル内  
電話 03-815-3988 振替 東京9-110303