

第24回熱測定討論会報告

(東工大) 谷口雅男・脇原将孝
(組織委員会)

本学会主催の第24回熱測定討論会が、日本化学会他15学協会の共催を得て、10月3日～5日の3日間、東京工業大学大岡山キャンパスにおいて開催された。今回は一般講演(78件)の他にミニシンポジウム「機能性材料の熱測定」が加えられ、合わせて111件の発表と4件の特別講演があった。ミニシンポジウム関係の報告は化技研の横川晴美氏にお願いしたので、以下には一般発表と特別講演について振り返ってみたい。

第1日の第1会場は生体高分子系のセッションで始まり、12件の発表があった(去年は7件)。大腸菌の染色体DNAの微細構造や、DNAと色素との相互作用をDSCにより詳細に検討した結果が報告された。また生体内で合成される蛋白質の輸送機構や生体膜の主要成分である各種のリン脂質が膜内でどのような混合状態で存在しているか、2分子膜のらせん構造はどのようになっているかについて、やはりDSCにより研究された。数日のオーダーで進むリン脂質のゲル-液晶転移の比熱容量測定がacカロリメトリーにより行なわれた。このように生体内の蛋白質等の構造の解明へのマイクロカロリメトリーの役割は益々重要になってきている。生体系の発表ではこの他、高分子電解質多糖であるゼランの熱によるコンホメーション変化にともなう分子鎖中の電荷密度の影響がDSCにより検討された。ヒト骨髄性白血病由来の細胞の分化が発熱量をパラメーターとなし得るという研究発表があり、この分野の素人である筆者も興味深く拝聴した。第1日目のこれらの生体系に関連する分野の特別講演をE. Freire教授(John Hopkins大)にお願いしてあったが、あいにく急病で来日できないとの事で、急遽ピンチヒッターとして上平初穂先生(織高研)に「熱測定による蛋白質・ペプチドの構造解析」という演題でご講演を願った。準備の時間が短時日であったにもかかわらず、日頃からの着実なデータの積み重ねに基づき、歴史的な研究から現実の問題まで、解りやすく話していただき、みごとにクリーンヒットに、ご出席の方々も満足され、主催者として心から感謝する次第である。一方、第1日目の第2会場は包接化合物の発表で始まった。種々のホスト-ゲストの組み合わせに対し、その相互作用や相転移の解明に、比熱容量測定は極めて有効となることが示された。ネオペンチルグリコールに関する相転移の発表もあった。この物質は秩序結晶相から柔粘結

晶相への相転移の際に大きな転移エンタルピーを持ち、蓄熱材料への応用の可能性もある。今回その転移エンタルピーとして $12.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (314.5 K)が報告された。この他無機塩、混合原子価錯体、液晶等の比熱容量と相転移、二成分系溶液の熱力学的研究等が発表された。

第2日目は高温相変化のセッションで始まり、酸化マンガン、アルミナなど無機酸化物の相平衡・相変化などが報告された。続いて有機物の燃焼熱のセッションでは、とくに最近のマイクロ化が進んだ熱測定の際、未反応で残るわずかな未燃焼物も結果に大きな誤差を生じるので、助燃剤としてよく標準安息香酸が用いられるが、今回さらに強力な流動パラフィンを用いた例が報告された。第2日目の特別講演は「三成分系溶融塩における塩化鉛の活動度」という表題でJ. M. Toguri教授(Toront大)の講演があった。溶融塩中から鉛を回収するには多くの技術的問題があり、例えば溶融塩中の PbCl_2 の高い蒸気圧を下げるためアルカリ金属塩化物を加える。講演では PbCl_2 -KCl-NaCl系、 PbCl_2 -KCl-LiCl系での PbCl_2 の蒸気圧測定および三成分系溶融塩中での PbCl_2 の等活動度線が示され、基礎および応用の双方の分野の研究者に大きなインパクトを与えたと思われる。第2日目の午後は熱分解のセッションが設定され、11件の発表があった。分解のプロセスと速度論的解釈に分けられるが、手法はTG-DTAのみならず、高温X線、GC、MSなどを併用する報告が増加する傾向がある。

第3日は固溶体のセッションで始まり、ガラス転移のセッションが続いた。測定対称としては簡単な分子の非晶質1-ブテンから多糖ハイドロゲルまで種々の物質が選ばれた。特別講演は2件行なわれ、午前には松井恒雄先生(名工大)により「高温カロリメトリーの進歩-高温熱容量および蒸気圧測定を中心にして」の講演があった。2000℃以上の高温でいかに精度良く熱量測定をするかについて、その苦労と努力が強く感じられるお話を聞いた。また午後の始めに上出健二先生(旭化成)による「繊維高分子の熱解析とその応用」の講演がもたれた。この分野において、種々の熱分析が品質の向上にむけ役立っていることが紹介された。紙数が少なくなってきたが、一般講演の最後のセッションは測定法であった。第1日目の同じセッションと合せて感じることは、装置へのエネルギーの供給法が多様化しており、今後の熱分析装置

の発展に大きな楽しみが感じられることである。

懇親会は多数の参加者を得て大学内の新食堂2階において4日の夕方から開かれた。東工大・大岡山キャンパスで開かれた本討論会に対する早川豊彦工学部長の歓迎の挨拶、阪大名誉教授関集三先生の乾杯のご発声に続き、なごやかに歓談の輪がひろがった。

会期前には長雨が続き、会期中の天気が心配された。

幸い初日、2日目は好天に恵まれ、最終日の午後には小雨模様となったとはいえ傘の必要も無いくらいであった。参加者も245名を数え、そのうち特筆すべきは女性参加者が増加し、誠に同慶の至りと申し上げるとともに参加者各位のご協力で深謝する次第である。また恒例による、最近の機器の展示が9社のご協力により会期中盛大に行なわれたことに対しても深く感謝する次第である。

ミニシンポジウム「機能性材料の熱測定」について

第24回熱測定討論会のミニシンポジウム「機能性材料の熱測定」は10月4日と5日の2日間開催され、合わせて29件の研究発表が行われた。私自身が聞くことができたのは $\frac{1}{2}$ 程度なので全般的な内容に付いては均整を欠くと思うが、以下に気の付いたことを述べることにする。

今年のミニシンポジウムが「無機固体化学の熱測定」であったので、2年続けて同じ様なシンポジウムが開催されると言う印象を最初に受けたが、今年標記のシンポジウムが企画されたのは、超伝導材料研究の急激な発展があつたことと思われる。その意味では、昨年よりも超伝導関係の研究発表数が飛躍的に多くなっているのはよく時勢を反映していると言えるであろう。また、昨年よりはるかに材料としての特色があつたと思われる。

今回の特徴をさらに考えてみるには、基礎と応用とに分けるのが適当であろう。基礎としては、第1日目、2日目の午前に行われた反応熱、相対エンタルピー、平衡蒸気圧、EMF、熱容量測定に関するものである。吸着熱の測定も基礎と位置付けることができようか。いずれも熱力学関数を導出することが目的のひとつになっている。このような測定はひとつひとつの測定に手数がかかるものの得られる情報の質も高いためデータの寿命も長いものである。私自身が深く関係している分野であるので、いずれの講演も興味深く聞くことができた。昨年の発表も合わせて考えてみるとこの分野における日本の寄与がきわめて大きいと実感できる内容であった。今年特に注目したのはGaAs-InAs系のEMF測定であった。多成分系であり、そのうちの1成分が揮発性であり、測定対象がGaAs_xInAs_{1-x}で擬2元系のライン化合物になるという複雑な系である。平衡に達するのにも時間がかかり、Gaを少量添加すると平衡に到達する時間が短くなるというノウハウも多成分の平衡を考える上で興味

深い内容を含んでいると思われる。熱力学量の測定では、他の同種の測定値と比較する他に、他の熱力学関数値との比較・整合性の検証が必要となる。最近の熱測定討論会でも、種々の熱力学関数の測定結果が報告されるとともに、他の関数値との比較も活発に行われるようになってきた。

応用分野としては、材料によって発展段階・成熟段階がことなるので材料毎に様々な様相を示しているといえようか。特に応用分野では熱分析の研究が多くなる。

昨年の水谷先生の特別講演でも指摘されていたように、今や熱分析は粉末X線回折と並ぶ手軽で基本的な測定手段になってきているので、分析手法としての新規性を求める研究は材料を対象とした場合でも少ないようである。但し真空理工の高温加熱観測装置は顕微鏡の手軽さと熱分析の手軽さを結び付けた点で興味深く今後どう発展するか楽しみである。

熱分析の使われ方は材料としての成熟度と関係しているものと思われる。元々材料は1部分であり必ず他の材料と結び付けられて使用される。今回発表のあった感熱材料では、実際に使用されている場からの要請であったが、「どのように実験をくむのがよいのか」から考えなければならぬ性質のものであろう。材料だけを取りだしてそのキャラクタリゼーションを行うのは、熱分析の最も得意とするところであろう。熱力学諸量の測定に比べると熱分析は容易に実験ができることが特徴としてあげることができる。測定が容易であるだけ、逆にどのような目的で熱分析を行うかが重要になってくると思う。今回考古学試料の熱分析の試みが報告されたが、いろいろな性質の化合物が入ってくるので分析手段としてはむずかしいのではないかと思われた。機能性材料としては、耐熱性微粒子、触媒、ガラス、アモルファス金属、蓄熱