

熱測定討論会25周年記念特集

日本熱測定学会が主催する熱測定討論会は、今年で第25回目を迎えることとなりました。1965年（昭和40年）11月に、大阪大学松下会館でその第1回を開催して以来、着実に発展し、四半世紀の歴史を刻んだ熱測定討論会の歩みをこの時点でふり返り、これからの新たな発展のマイルストーンにしたいという主旨から、本「熱測定」誌でもささやかな特集を企画しました。

熱測定討論会の数回の開催を経て、1969年には日本熱測定研究会が設立され、さらに4年後の1973年には日本熱測定学会に発展し、今日に至るまで、この熱測定研究グループのリーダーとして御尽力いただいた歴代の会長の方々から、その当時の憶い出や御近況を書いていただいた。短いスペースの中に、凝縮されたエッセンスを汲みとっていただければ、と思っている。

また、15年ほどおくれで発足した日本熱物性研究会は研究対象・会員がある程度オーバーラップするいわば兄弟研究会である。会長の藤井 哲九州大教授より祝詞をいただいた。同研究会が主催する熱物性シンポジウムも今年で10回を迎え、ともどもに今後の発展を期待したい。

御多忙の中を、快く協力していただいた執筆者各位をはじめ、編集委員会・事務局の方々の御努力に厚く御礼を申しあげる次第である。

（編集委員長 高橋洋一）

25周年記念熱測定討論会によせて

日本熱物性研究会会長
藤井 哲*

熱測定討論会が回を重ねられ、いよいよ25回を迎えられることとなり、その四半世紀を思っ感慨深いものがあります。最初はこの分野の重要性を認識された少数の有志の方々の提唱により出発し、多少困難な時期も経験されたとのことでありますが、現在では国内外に知られる重要な会議として定着されております。ご関係の方々のご努力と、達成された成果に心から敬意を表し、お祝いを申し上げる次第であります。

熱測定討論会より遅れて出発した日本熱物性シンポジウムも、本年その第10回を迎えました。その目的は、これからの科学技術の健全な発展のためには、新しい材料や様々な流体の基礎データを確立することが重要であるとの認識にたつて、多くの学問分野ならびに工業界に広い意味の熱的な物性値の研究者・利用者の結集をはかったものであります。この基本的な考え方は、熱測定討論会の先駆者の方々のお考えと共通するものであります。また、熱測定と熱物性とは分野的にも近いものでありま

* 九州大学機能物質科学研究所

すが、年々にその特徴の違いも世間に認識されるようになって、両者ともにこのように発展していることは喜ばしいことであります。特に去る1986年（昭和61年）には、両学会の同会場・同日時の並行開催という珍しい試みを先輩である熱測定学会が快く承認して下さい、その結果として両学会ともに参加者が増加するという成果を挙げることができました。

日本は科学技術の先進国になったとはいっても、国の政策も世間の関心も、宇宙やコンピューターや超伝導といった華やかなテーマに集中して、これらを支える熱測定や熱物性といった地味な課題がまだまだ後まわしにされがちな状態にあります。これからは他の先進国の過去の基礎データ蓄積に依存するのではなく、世界に対して応分の寄与をしていかななくてはならないと考えます。

熱測定学会ならびに熱測定討論会が、30年、50年と一層の発展を遂げられて、基礎科学技術の振興上大きな役割を果たされるよう祈念してやまない次第であります。

日本の熱測定史：カロリメトリー¹⁾

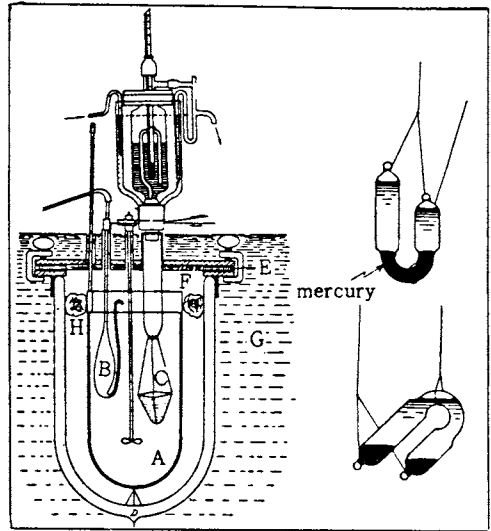
関 集 三*

寒暖の感覚をそなえた生物中、人間のみが、有史以前から「火」を制御することを覚え、それによって生活必需品を改良してきた。しかし科学としての熱研究の発展は17世紀のGalileoの温度計の発明に始まり、18世紀、J. Black(1728-99)が「熱」と「温度」の区別をはじめて明らかにし、熱平衡、熱量、熱容量、潜熱等の諸概念を提出し、測定方法を開発して以降である。彼の氷カロリメタは、LavoisierとLaplaceにより生物の発熱測定に応用された。また彼の弟子、J. Wattによる蒸気機関の改良発明が産業革命をうながし、これらの歴史を経て19世紀Carnot, Mayer, Joule, Clausius, Kelvin, Helmholtzら20才台の仏、英、独の天才達により熱力学の第一、第二法則が確立された。

1) 我国の第2次大戦以前の歴史

さて、日本人による熱力学の導入は、1883年、桜井詔二(東大)が「熱化学論」を発表し、鶴田賢治が(1890)「熱力学ノート」を発表して以来で、いずれも当時海外からの成果を参照した考察であった。先進国では、実験成果と装置の発展を基に熱力学が構築されたのに比し、

我国では理論がいわば先に輸入され、その基礎となる実験データは皆無であった。以後20年、カロリメタによる熱測定は行われず、より容易な状態量測定が先行している。1913年、広部一(東大講師)は、はじめて独自の熱量計を製作、多くの有機液体の混合熱を測定した。この成果は今日でも当時第一級の研究として世界的評価をえているが、我



A = Calorimeter or thermoscope, B = Pipette, C = Platinum basket, D = Dewar vessel, E = Rubber plate, F = Felt, G = Water of thermostat. H = Cotton wool. In the right and side the operation of mixing is shown. H. Hirobe, *J. Fac. Sci. Tokyo Imp. Univ.* 1, 155-222 (1926).

第1図 広部の混合熱測定用カロリメタ

国ではその真価は認められず、1926年になって彼の死後公表された(第1図)。1916年、ドイツの物理化学者 Tammannの研究室より帰国した本多光太郎は東北大において、金属材料関係の熱測定を開始した。飯高(1919)、田所(1921)、海野(1926)は投下型エンタルピー測定で二元合金のエンタルピー、平均熱容量を、河上(1927)は合金系の混合熱を、渡瀬(1928)はセメントタイトの燃焼熱を測定した。これと独立に、亀山(1920)と遠藤(1928)も燃焼熱測定を行った。1928年は米国で、W. P. White “Modern Calorimetry”が発行され熱量計設計の基本原理が示された年でもある。1930年、芝(理研)らはベンゼン熱量計による多数の化合物の平均熱容量測定を行い、1933年には松井元太郎(東工大)が各種双子型カロリメタを開発、液体熱容量、混合熱を測定、1935年、田宮博(東大)は我国最初の生体系熱測定、コージカビ発生ヤカ



広部 一 先生
(1883・12・12-1914・07・14)

* 大阪大学名誉教授

1) 関集三 (a)カロリメトリーの現況, 工化誌69 1563(1966), (b)我国における化学熱力学の進歩, 日本化学会百年史, P. 366-374 (1978), (c)Historical Development and Present Status of Calorimetry in Japan, 熱・温度測定と熱分析 (1978)P.21-37.

タラーゼの反応熱測定を行った。同年、神田・青山(東北大)は、我国最初の低温熱容量をネルンスト型カロリメータで凝縮気体の研究を行った。翌1936年、ネルンスト研究室から帰国した柴田善一(北大)は断熱カロリメータを用い、結晶の溶解熱、沈澱熱の測定を開始、1938年、末水・仁田(阪大)は結晶構造に立脚して高次相転移の研究を始めた。なお、前述の松井ら(1940)は我国で当時最もすぐれた断熱燃焼測定ボンベカロリメータを開発したが後継者続かず中断した。

2) 第二次大戦後の発展

戦後の研究環境の変化について先述する：(i)エレクトロニクスの飛躍的発展に伴い、温度および熱測定機器の格段の向上、(ii)熱測定の困難性として挙げられた温度制御、および長時間測定の自動化の進歩、(iii)材料科学の進歩による各種熱・温度測定材料の高性能化、(iv)1960年頃よりの各種高性能市販熱分析装置の普及による研究の効率向上、(v)1965年熱測定討論会発足による国内、国際人的交流の促進と研究の加速化、等があげられる。前章では年代順にその流れをのべたが、以下、紙面の制約上、日本熱測定学会での研究発表を中心に、討論会で(1978)以降採択の主な分類項目別に列記する。

2.1) 熱容量・エンタルピー測定と相転移

He温度以下0.05K付近から1,500K付近に至る各種の測定装置が開発された。それに応じて研究対象も広範囲に拡大され(B)²⁾に発表された。欄外註(1(C))では低温領域の研究として、武藤及び鈴木(東大、北大)の超伝導体の研究、鈴木、小川ら(京大)の超伝導体微粉効果と磁気転移、長谷田、竹田(阪大)ら、辻川・榎ら(京大)の不定比化合物研究、渡辺昂ら(北大)によるホフマン型包接化合物、メチル基のプロトン・トンネル効果等の研究を挙げた。この分野での我国研究中心の一つである阪大理及び化学熱学実験施設³⁾の報告は(B)において150件を超えている。He³(B⁷⁵)および(He³+He⁴)(B⁸²)温度領域の断熱カロリメータを利用した多核錯体、混合原子価錯体、スピントロスオーバ錯体、サーモクロミズム錯体、有機ラジカル等の磁氣的異常が0.05K付近より、徂徠、菅らを中心に、最近では国際協力研究に発展している。(B⁷⁷⁻⁸⁸) He⁴以上中・高温関係では、特に高分解能カロリメータの改発によるSnCl₂·2H₂O、2D₂O(B⁷²)及びロッシェル塩(B⁷⁴)の龍見、松尾、菅、関らのCp測定は一つの頂点を示した。

2) 日本熱測定学会刊行物：(A)機関誌「熱測定」、(B)熱測定討論会要旨集、(C)「熱・温度測定と熱分析」(1968-81)、82年度よりは「熱測定の進歩」と改名。この三者の(A)、(B)、(C)の記号を用いて以下文献引用。例、A2(75)は熱測定、Na2(1975)を、B65は1965年の(B)を指す。

3) 1989年春より「ミクロ熱研究センター」と改名。

また同グループのガラス状態の研究も注目され約80種に及ぶ新測定が行われ、特に「水」と「氷」のガラス状態の発見とそれを基にした松尾、菅らによる幻の水(70K以下)の発見は特筆に値する。(B⁸¹⁻⁸⁸)このグループの伝統的なラジカルイオンの配向やプロトン位置のorder-disorder転移の研究も多彩でNH₄⁺(B⁸¹⁻⁸⁸)CN⁻(B^{86, 87, 88})化合物、包接化合物(B⁸¹⁻⁸⁸)ゲスト分子熱運動、水素結合等(B⁸⁵⁻⁸⁸)フェロセン、チオフェン化合物(B⁸⁶⁻⁸⁸)液晶等が菅、徂徠、松尾、小国らにより研究され、メチルラジカルを(B⁷⁶)含む化合物、NH₄⁺(B⁸⁶⁻⁸⁸)化合物、ビフェニル誘導体(B⁸¹⁻⁸³)ロックイン転移(B⁸⁰)等が千原、阿竹を中心に特異な熱異常を多数見出している。また最近ではグラフ表面吸着層のCp測定が千原・稲葉らにより我国で始めて行われ注目された。(B^{86, 88})阪大以外の研究としては鈴木・高木(京大)らの1K以下のサファイアのCp磁場依存性や竹田ら(九大)のHe³温度における磁性体の局在スピン波の不純物効果の研究が注目された。

中高温領域でのトピックスとしては、稲葉・菅ら(阪大)の断熱カロリメータの開発による水素化物、AgIのイオン挙動の研究(B⁸³)がある。一方我国での最初の高分解能AC-カロリメータは八田ら(名大)によって開発され、各種の強誘導電体相転移(C⁷³)の臨界現象が研究された。これらの研究は次に述べる高橋・向坊らの研究とともに熱拡散率、熱伝導率、熱容量スペクトロスコーピーに対する関心を高めた。(A³)⁸⁶高温領域では無機化合物が対象の中心となり、欄外註1(C)でのべたように小林(浩)ら(東北大)は1950年頃より酸化物、炭酸塩の研究を行ったが同年、丹羽・横川らは(北大)投下型エンタルピー測定によるBeF₂の研究を始めている。1960年代に入ると高橋(洋)・向坊ら(東大)により新しいレーザーフラッシュ法に基づく高温Cpカロリメータを開発、(B^{68, 73, 74, 76, 79, 82})原子炉材料の基礎物質としてウラニウム、トリウム、ヴァナジウム等の各種化合物の研究を進め、ほぼ同年次、断熱型および直接パルス加熱カロリメータを用い、内藤・稲場(名大)らもウラニウム酸化物、バナジン酸化物、U_{1-y}Gd_yO₂ら(B^{69, 70, 72, 76, 79})の研究を進め両研究室相俟ってこの分野の熱測定も併行して進められた。他方、投下型エンタルピー測定は横川・丹羽らの高温ガラスや非晶質酸化物(B⁸⁷)Be化合物(B⁸⁷)について行われ、矢沢・板垣ら(東北大)による広範な金属、合金、金属酸化物、フッ化物、III-V化合物(B⁸⁷)硫化物の研究(B⁸⁵)をすすめ、荻野・西脇(阪大)らも熔融石英について発表(C⁸⁷)している。以上のべた関係項目をよりよく流れを示す総合報告の文献を以下、各項目毎に示す：

.....
杉浦ら：液体ヘリウム温度領域のCp測定A2(81)、菅：低温における固体比熱C(69)；極低温における熱物性の一断面C(71)、

低温カロリメトリー-A1 (74), 徂徠, 松尾, 菅: 低温熱容量カロリメトリー-C(87), 高橋; 高温比熱測定と化学への応用C(67), 内藤ら: 高温熱測定A(1)(76); 稲場, 神本, 高橋, 八田; 高温熱容量とエンタルピー-A4 (84); 高橋, レーザーブラッシュカロリメタによる熱容量測定A3 (88), C(87), 松井: 高温カロリメトリーの進歩B(88), 八田, acカロリメトリーの最近の進歩C(73)(85)。

2.2) 溶液関連熱測定

1) にのべた広部, 松井, 柴田(善)らのこの分野の研究は, 戦後, 仁田, 関, 鈴木(阪大)により(1953)多価アルコール, 分子間化合物の溶解熱測定が行われ, 同年頃から藤代, 天谷(神戸大)^(B65)による高分子および低分子の両領域での組織的研究が開始された。藤代が大阪市大に移ってからは, 村上, 高木, 影本が参加した。初期にはアルコール, ケトン, アミン^(B68,67)水素結合系, OH基^(B67-69)と π -系, 光学異性体等の希釈熱や混合熱, n -アルカン+ n -アルコール, シクロヘキサン+芳香族等, 極性非極性液体の多数がテーマとなった。測定法もbatch法^(B65)から希釈滴定法, Picker型流量式に開発が進められた。^{(A4(74), B74, A12(85))}高木らは近大移転後, 木村らと希釈溶液の混合熱, 希釈熱研究をつづけ^(B81)やDMSO^(B87, 88)のような極性の強い成分を利用した興味ある研究, 包接化合物形成^(B82)のテーマにも取組んでいる。村上らの研究にやや遅れ中西・東原ら(京大)^(B68, 69, 76, 79, 81, 75, 98)は溶液内分子会合や水素結合形成のテーマを中心に, メタノール, ピリジン, アミノアルコール, 環状アミン, ハロアルコールについて研究を進め, 最近ではモンテカルロ法による電算機シミュレーションを併用^(B81)純液体も含め, 分子間ポテンシャルや構造論と熱測定の両面から研究している。

高温系では, 河上(1927)の研究後, 丹羽・横川(北大)^(B69)は金属酸化物, 液体金属のカルコゲナイト^(B71)への溶解熱測定を, 矢沢・板垣ら(東北大)は, 金属間混合熱測定を精力的に進め, 脇原ら(東工大)^(B75)は種々の無機化合物混合熱測定を行っているまた服部(広大)はAs₂S₃ガラスの溶解熱^(B77, 78)草野(宮崎大)らはメチルエステル+ベンゼン^(B84)系, 守永ら(東大)は電解質溶解熱や希釈熱^(B81)森本(織高研)らはプリン塩基^(B78)や n -アルカン水中溶存状態^(B79)の研究報告をしている。

文献: 藤代・村上; 混合, 希釈, 溶解熱測定と溶液の諸問題C(67), 天谷: 溶解熱測定C(68), 矢沢・板垣: 溶融金属の混合熱C(69), 村上: 溶液の熱量測定C(76), 村上ら, 溶液カロリメトリー-A(1)(86) 東原, 非電解質水溶液の熱量測定C(81), 村上: 低分子溶液C(81), 横川, 熔融塩の混合熱C(68)。

2.3) 高分子系の熱測定

高分子系溶液については藤代・天谷のポリビニルアル

コールの研究が(1953)に開始され, 後, 影本, 村上, 馬場らが参加, ポリスチレン, ポリエチレンオキシド^(B66)等の希釈熱にすすみ, 森本(織高研)らは無限希釈ジメチルシロキサンオリゴマー混合熱測定^(B69)を行った。今日まで生体高分子をふくめ約50報告が(B)にあり, 我国の熱測定の特長ある一分野となっている。内容をみると, ポリスチレン^(B77, 78)プリン^(B77)誘導体, ポリビニルアルコール, ポリエチレングリコールを成分とする希釈, 混合熱が村上ら, 森本ら, 影本らにより測定されている。溶液中のhelix-coil転移としては, ϵ -Carbobenzyloxy-L-Lysine^(B73)-クレゾール溶液が藤田, 則末, 松尾, 菅ら(阪大)により, Poly- γ -benzyl-L-glutamateが^(B68, 73)影本らにより, シゾフィラン^(B86)が寺本ら松尾, 菅らにより断熱カロリメーターで測定された。高分子固体については熱分析研究が圧倒的に多く, 固体のC_pは, ポリエーテル類について吉田, 菅, 関らにより測定され,^(B69-71)また固相中のモノマーの放射線重合熱, モノマーとポリマーのそれぞれのC_p測定が測定され, 安定性がきめられた^(B68)また森本(織高研)の高分子固体の浸漬熱測定^(B55)による固-液相互作用の研究も注目される。

総文献: 藤代・影本; 高分子溶液の希釈熱C(74), 影本・馬場: 高分子溶液の希釈熱C(81), 森本敏: 機能性高分子のカロリメトリーC(83), 市原: 新しい高分子材料の熱的性質C(85)。

2.4) 生物系関連熱測定

田宮(1933)の研究以来約30年の中絶後, 熱測定討論会の発足により研究発表は急激に増加, 熱分析関係を除いても60件近い多彩な研究が行われてきた。高橋克忠, 広海, 小野(大府大)らはグリコシド結合, シクロアミロース^(B67)デンプンの糊化^(B74)等の熱測定, さらに高橋・深田はインスリン^(B76)ヘモグロビン^(B77)抗生物質効果^(B83)プロテアーゼ, 食品腐敗^(B83)リゾチーム^(B86)DNA+色素^(B88)アミラーゼインヒビター等多彩な研究を行った。森本(織高研)は, 「核酸塩基と水」系^(B81)ヌクレオシド会合^(B83)糖蛋白固定化吸着体^(B84)蛋白質反応^(B85)バリン^(B86)Na⁺, K⁺-ATPase-ATP反応熱^(B88)等の研究をすすめている。生体高分子溶液の研究に進んだ影本・馬場らはPoly G, Poly C^(B76)混合熱, 皮コラーゲン変性^(B77)ヘモグロビン^(B80)核酸アドレマイシン^(B83)ポリヌクレオシドduplex-イオン相互作用^(B84)DNA-ヒストン等の多方面に挑戦している。一方, 藤田, 古賀, 前田(東大応微研)グループは, 細菌リボゾーム^(B76)細菌胞子^(B79, 82)酵母細胞系^(B80)プラスミド変位体^(B84)大腸菌染色体DNAの複製等微生物^(B88)そのもの研究を進めている。また, 滝沢(群馬大)らは酵素の構造転移^(B74)リゾチーム結晶生成熱^(B74)リン脂質蛋白結合水溶性リン脂質+イオン^(B80)トリフォスフォイノシド^(B81)等の熱物

性を研究^(B76, 77) 上平(織高研)らは耐熱性溶血毒系^(B83) ペプチドホルモン^(B83) リゾチーム+アセチルアミン^(B81) の分野に研究を拡げ、児玉孝雄(岡山大)^(B77) の時間分解双子伝導カロリメタによるミオシンサブユニット+ヌクレオシドの研究^(B80) 山村ら(東海大)の動物細胞の発生熱^(B88) 等の報告がしられる。

総合文献：小野・高橋：生化学における熱測定C(68)；高橋・深田：生化学におけるカロリメトリーA(1)(87), 滝沢：酵素の構造転移の熱測定C(75), 木刀田：生物カロリメトリーC(81), 深田：タンパク質の変性C(84), 藤田：微生物反応の熱測定C(79)

2.5) 蒸発熱, 昇華熱, 燃焼熱, 吸着熱, 浸漬熱, 生成熱等

蒸発, 昇華及び吸着熱は戦前においては, 熱力学的関係式を利用した間接法がとられ, 直接熱量計での測定は我国で行われなかった。また燃焼熱測定は股州における熱化学発展の出発点であったが, (1)にものべたように我国では, 工業的応用の域を出る高精度測定はなかった。さて, 液体蒸発熱の国際水準のデータは草野(宮崎大)によって測定され^(B69, 71, 74, 84) 一方昇華熱は, 1980年になって崎山ら(阪大)によって初めて国際水準の値が得られた^(B80) また燃焼熱についても崎山らによって国際水準値が1977年測定され, その値と昇華熱とから分子性結晶の格子エネルギーと分子内化学結合エネルギーが求められることとなった。崎山らは20種以上の各種有機化合物, 錯体等について, 回転式ボンベ^(B74) を, その後マイクロボンベカロリメタ^(B87) を開発し生成熱, 分子内原エネルギー, 格子エネルギーを決定した^(B77-88) 吸着熱, 浸漬熱については, 森本哲郎(岡山大)が逸早く組織的研究を始め^(B65) 多数の金属酸化物やパーミキュライト^(B80) その他の水, 有機溶媒の吸着熱を測定し, 表面状態のキャラクターゼーションを行った^(B66) 一方, 堤ら^(B74) (豊橋科技大)は各種ゼオライトのガス吸着熱のくわしい測定から内部表面の性質を明らかにした^(B88) 服部ら(広大)^(B70) アルミナ^(B79) シリカポリマー, 硫化ヒ素やセレン^(B81) 窒化物^(B84) ホウ酸塩^(B86) 等の浸漬熱を測定し興味ある成果を上

げている。一部既述したが稲葉・千原ら(阪大)はグラファイト表面の希ガスその他の吸着熱^(B86) や吸着層のCpを測定するユニークな仕事を行っている^(B88) その他, 生成熱研究は散発的に向坊ら^(B67) 米田ら^(B68) 横川ら^(B74) 草野ら^(B78) 服部ら^(B74) 大石ら^{(A1(83))} 藤枝ら^(B86) により行われている。

総合文献：森本哲雄：粉体の湿潤熱C(68)；Metal oxideの湿潤熱C(73)；界面熱力学C(81)；草野一仁：蒸発熱の直接測定A2(75), 堤和男：熱測定による固体表面研究A4(77)；吸着カロリメトリーA4(86), 崎山：反応熱測定の進歩C(75), (86)；反応熱と化学総合C(72), A3(85), A4(85)。

3) 装置開発 (カロリメータの言葉を省略し, 文献はB)の年代のみ記す)

熱測定学会の歴史の特長を示す装置開発について最近10年間に開発されB)に発表されたものを列記する：(企業関係は別稿)

伝導型；田中(78), 高圧Cp；小国・松尾ら(78), Picker型フロー；田中(78, 81), 高温；横川(78), stopped flow型；中村(79), クライオメック内蔵Cp；松尾, 菅ら(79), サーモジュール高分解能；村上(80), AC；八田(80, 83), 昇華熱；崎山(80), 冷却方向Cp；千原, 阿竹(81), 蒸発熱；草野(81), フローミクロ；高木ら(81), 村上ら(84, 85), He³/He⁴希釈Cp, 徂徠, 管(82), 低温カルベ落下式, 崎山(83, 84), パルス直熱；内藤ら(84), 不定比化合物燃焼；谷口ら(84), 昇華熱, 崎山(84), ミクロボンベ, 崎山(85), 極低温高圧・磁場下Cp；竹田(87), 生化用フロー；森本(87), 液体用AC；八田(87, 88), 熱刺激分極Cp；松尾(87), 光ファイバー利用熱交換；藤枝(88)。

4) 結語

以上我国の約75年に亘る熱測定の流れをのべた。何分紙数制限のため意を尽さぬ所多く, また重要な事項の見落しもあると考えられるが, 何卒皆様の御ゆるしを載きたい。いずれにしても, 地球規模の“資源とエネルギー”使用のきびしい制限と新機能材料の必要性の高まる21世紀を控え, この分野の役割の重要性を顧み, 一層の発展を期待したい。

日本の熱測定の世界：熱分析

土屋亮吉*

一般に物質を加熱すると物理的もしくは化学的変化を起し、それは物性の変化となって現われる。これを追跡することによって変化の実相をつかむのが広い意味の熱分析であろう。

ただ加熱といっても、終始その系の温度を一定に保つようにする場合と、変化させる場合とがあり、後者にはさらに、一定の速度で温度を上昇させる場合と、自然放冷により次第に温度を下げる場合とがある。

系の温度を一定に保つように加熱を行なうのは、例えば化合物の蒸気圧あるいは分解圧を測定する場合である。これよりその蒸発あるいは分解の自由エネルギー変化を、また各種の一定温度で圧を測定し、その温度係数から蒸発熱あるいは分解熱を求めるといった熱力学的手法は可成り古くから用いられている。

また合金や、いくつかの成分から成る物質を加熱溶解しておき、それを自然放冷するとき、その組成如何により異なる冷却曲線が得られるので、それを解析して合金や物質系の状態図を求めるのを熱分析といっている。

このような加熱過程でいろいろの物質の変化を追跡する中で、特に一定のプログラムに従って加熱するときの物性の変化を追跡する方法を指して一般に熱分析といっている。ここでもそのような意味の熱分析について、我が国における歴史を振り返ってみようと思う。

さて物性の変化で、原理的に最も簡単でかつ捉え易いのは重量変化であるから、これが熱分析の最初の手法として取り上げられたのも当然であろう。

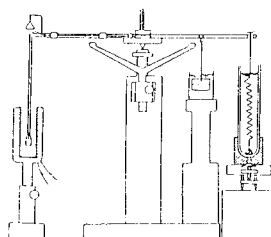
これはすなわち、一定の温度変化あるいは時間の経過に対して化合物の重量変化を測定する熱重量測定 (Thermogravimetry, TG) である。

その装置を考案したのは、長岡半太郎氏のもとで磁気の研究をはじめ、後年強力な磁石鋼を発明するなどにより文化勲章を受けた本多光太郎氏(1870—1954)(写真)であり、現在の熱分析の発展も、彼によるいわゆる本多式熱天びん(第1図)の開発に創まるといっても過言ではないであろう。¹⁾



本多光太郎先生

これを用いての初期の典型的な応用研究としては、東北大学において、1926年から1940年にかけて行われた、数多くの無機塩類についてのTGの測定結果から、それらの適正乾燥温度を調べたものがあり、それは当時の教授小林松助氏によってまとめられている²⁾



第1図 本多式熱天びん

その後1960年頃までの我が国におけるTGの研究結果は斎藤平吉氏の著書³⁾に総括されており、またその中で、吊り下げられた試料のバスケットが浮力や対流の影響を受け易いので、その欠点を避けるために上皿式のを推奨するなど、各種のTG測定方式についても述べられ、今や上皿式は市販品の大半を占めるようになっている。

ところで極く簡単な無機化合物の反応ならば、測り易い重量変化のみに着目したTGの結果だけからでも、その反応過程の趨勢は大体つかめるし、さらにはTG曲線の解析によって、反応速度や活性化エネルギーについてある程度の知見を得ることもできる⁴⁾。ただしTG曲線から計算する場合、昇温速度の大小によって活性化エネルギーにいくらかの変動がみられるので、定温測定で求め難い場合特にその有用性が評価されるであろう。

しかし高分子など複雑な有機化合物は勿論のこと、無機化合物の場合といえども、TGの結果だけから反応過程の一義的な解釈が難しいときもある。

そのような場合、次の物性の変化として注目されるのは反応に当然伴われる熱の出入りである。その熱変化を見積もる動的方法として用いられるのが示差熱分析(Differential Thermal Analysis, DTA)である。

これは黄銅製ブロックの2つの孔の中に、試料の入った容器と熱的に不活性な標準物質のそれをセットして同時加熱を行ない、両者間に現われる温度差から試料側に発生した熱変化を知る方法である。

この示差熱分析は歴史的には古く、1899年にR. Astenによってすでに採用されているといわれるが、実際には反応熱計算の基礎になるDTAの面積が昇温速度の影響を受ける⁵⁾ので、装置が自動化された1960年以降になって始めて活用されるようになったといえよう。DTAの実

* 金沢大学名誉教授

用化がTGよりも遅れたのは、一つには上のように、DTAの場合特に昇温速度の制御が厳密を要したからであろう。

こうしてDTAから得られた知見と、先にTGから得られた結果とを組合せて化学変化が考察されたが、何しろTGとDTAとでは測定環境や条件が異なるため、その総合的判断は必ずしも容易ではなかった。すなわちTGに現われる重量減少とDTAピークの出現とを一義的に結びつけることは、殊に複雑な化学変化では難しいのである。この難点を除こうとしてTGとDTAの同一試料による同時測定が考えられた。こうして示差熱測定装置に熱天びんを組み込んだ、いわゆる示差熱天びんが生まれたのである。

しかしTGとDTAのそれぞれの特徴を最大限に活かすには、別々の装置で、それぞれの最も良い条件下で測定した方法がいい訳で、同時測定すれば両者の利点がある程度ぎせいに成るのは当然であろう。

すなわちTGでは、分解ガスが素早く逃げ易いような試料容器を用い、重量変化が正確にしかも遅滞なく求められる条件が必要であるのに対して、DTAでは、試料と標準物質との温度差が容易かつ精密にキャッチできるように、両者の詰められている容器に熱電対を直接に挿入してその接触が密になるようにされている。ところがTGとDTAの同時測定の示差熱天びんでは、この接触を密にすればする程試料容器の動きが束縛され、重量測定の大きな障害になるという矛盾が生じる。この矛盾は試料容器に直結している熱電対の重量測定系に及ぼす影響をできるだけ少なくするように、両者を極めて細いワイヤーで結ぶことなどで解決されている。

こうして現在では、同一試料を用いた同時測定のメリットの方がむしろ重要視されるようになり、化学反応の動的追跡の目的からは、DTA専用装置に代って示差熱天びんが活用されている。

しかしこのDTA専用装置の時代は勿論、示差熱天びんが市販され始めた頃は、電子工学の技術面にいくらかの不安定性があってか、度々回路のトラブルを経験していたので国内品購入の決断がつかず、昭和40年当時、金沢大学理学部無機化学研究室では、写真法という比較的簡単なメカニズムをもった、デリバトグラフという商品名で売り出されていたハンガリー製品を購入して測定を始めた⁸⁾

しかしその後わが国でも、電子技術の進歩に伴って装置の改良が進み、安定化した自動化の優れた市販品が出廻るようになり、あながち外国製品に依存する必要もなくなってきた。

こうして始まった示差熱天びん測定は、TGとDTAを

組合せた解析によってより合理的な反応過程の判断を可能にしたが、TG曲線のみから反応速度や活性化エネルギーが求められたように、DTA曲線の解析からも反応速度や活性化エネルギーが計算されるようになった⁷⁾

一方話題をTGに戻すと、これは一般に窒素ガスなどを流しながらの開放系で行われるので、試料の量や粒度、充填状態、容器の形と大きさ、雰囲気の種類と圧および昇温速度などによっては、試料全体の温度が不均一になり、そのため反応を複雑にし、生成物を不純にするおそれが生ずる。

この難点を除くための新しい熱重量分析機器が、Q-デリバトグラフという商品名で、F. PaulikとJ. Paulik両教授によって開発された⁹⁾これは加熱中試料に重量変化のないときは試料温度は一定速度で上昇するが、一旦重量変化が現われると温度上昇が抑えられ、その一定温度で反応が進むようなメカニズムがとられている。しかもこのとき試料の分解で発生したガスが外部に逸散し難いつぼが使用され、その内圧が一定に保たれた状態で反応が進むよう制御されるものである。これによると、いくつかの反応段階がオーバーラップしていても、その各段階がシャープに分離されて現われるので、解析が容易になるというメリットがある。

さて精確な熱測定はカロリメトリーによるものが最良であるが、一方動的測定にはいろいろの問題はあるにしても、比較的簡便迅速という点でDTA曲線のピーク面積の比較からもその見積りがなされることは上に述べた。しかし後者は試料と標準物質の温度差と、比熱容量の違いを考慮した熱の流れに着目して、間接的に熱変化を見積もるのに対して、もっと直接的に熱変化を捉える方法として、示差走査熱量測定(Differential Scanning Calorimetry, DSC)が1970年代に開発された。

これは試料内に発生した熱変化を、それを補償するのに必要な熱量として求めるものであるから、DTAによるよりも直接的で、かつより精確な値が得られるものとして、今やDTAよりもDSCの方が優先して用いられるようになってきている。またDTAは昇(降)温過程にのみ適用されるが、DSCはその性質上、例えば高分子の結晶化など定温での測定も可能であるという点での効用もある。勿論DSCの場合も、DTAの場合と同様TGとの同時測定が常識となっている。

しかし反応が複雑な場合には、これら通り一遍の熱分析だけでは変化の全ぼうをつかみ難いことも多い。そのときには上の熱分析の外に、各反応段階の分子状態を別の物性を調べることによって検索するか、あるいはこの熱分析装置にさらにそれぞれの目的に適した装置を付加して、その物性の時間的变化を熱分析との同時測定で追

跡する必要がある。

後者の目的のために考案された装置にはいろいろある⁹⁾。例えば分解ガスが発生する場合は、ガスクロマトグラフまたは質量分析計を付加して分析する発生気体分析(Evolved Gas Analysis, EGA)によるか、また赤外活性ガスの場合は加熱セルを用いた赤外線吸収スペクトルによる。

また分解残留生成物の組成は従来は熱分析とは別に、反射スペクトルや赤外線吸収スペクトル、ときには磁化率測定、X線回折や電導度測定その他の方法によって確認するが、これも同一試料による熱分析との同時測定が理想である。例えばサーモクロミズムを追跡するときなど、ある一定温度で測定する高温反射スペクトル法(High Temperature Reflectance Spectroscopy, HTRS)あるいは温度を変化させながら特定の波長での反射率を測定する動的反射スペクトル法(Dynamic Reflectance Spectroscopy, DRS)による。

結晶構造、固相間転移その他の研究におけるX線回折も、加熱した試料を室温まで急冷した後測定する場合が多いが、ときには試料温度を変化させながら測定できれば熱分析の結果と関連づけ易い。現在では可成り低温から高温に亘って測定できるX線回折カメラが開発されていて、望む温度領域で連続的に研究できるようになっている。このときも、いくつかの一定温度における回折像の変化から構造の変化を検索する場合(静的温度法)と、ある選ばれた回折ピークについてその強度の変化を温度

を上げながら測定する方法(動的温度法)とがある。

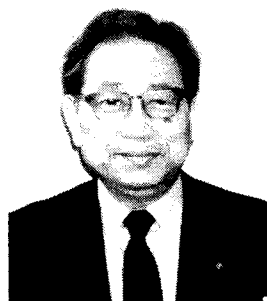
さてDTA始めあらゆる熱分析手法が自動化制御の時代に入ったのもそう古くはないが、最近はその条件設定から記録解析に至るまで、すべてが電算化されて研究の速度を早めている。

文 献

- 1) K. Honda, *Sci. Rep. Tohoku Univ.* **4**, 97(1915).
- 2) M. Kobayashi, *Sci. Rep. Tohoku Univ.* **29**, 391(1940).
- 3) 斎藤平吉, 熱天びん分析, 技術書院 1962.
- 4) E. S. Freeman, B. Carroll, *J. Phys. Chem.* **62**, 394(1958)
- 5) H. B. Jonassen, A. Weissberger, "Technique of Inorganic Chemistry," Vol. I, p. 209, Interscience Publishers(1963)
- 6) F. Paulik, J. Paulik and L. Erdey, *Z. anorg. Chem.* **160**, 241(1958)
- 7) H. J. Borchardt, F. Daniels, *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 41(1957)
- 8) 上屋亮吉, 上原章, 熱測定 **6**, 16(1979)
- 9) W. W. Wendlandt, "Thermal Methods of Analysis," 2nd Ed., John Wiley & Sons Inc., New York(1964). (笹木和雄, 高橋洋一, 柳田博明訳, "熱的分析法"産業図書(1967)(初版)); 神戸博太郎編, "熱分析"講談社(1975).

熱測定学会の25年の歩みを、初代から16代までの会長の席に就かれた方々に原稿をいただいて振り返って見た。直接の原稿をいただけなかった大坪・藤代・武内3先生については、親しい弟子の方に憶い出をお願いした。会長として御在任中に逝去された武内先生を除き、先生方はいずれも御健在であられることはまことに喜ばしい。

日本熱測定学会の歩み—憶出を中心に



関 集三先生

関 集 三 *

米国留学よりの帰国1ヶ月前、私は11-th Calorimetry Conference (Baltimore, Johns Hopkins Univ.(1956))に出席する機会を得た。この学会は戦後の米国での、若手、中堅の学者の熱意により開催され、この分野、世界最初のもので、この国の熱測定と産業の強い絆を示すものでした。その頃我国の化学会でも続々新しい討論会が誕生し始め、私はこれと同趣旨の討論会を我国でも持ちたいと思いつづけ、1964年、日化年会の際、藤代、益子、神戸の諸先生と御相談し、その上で在京の大坪、須藤、向坊、齊藤(進六)の諸先生の御賛同を載き、さらに小野先生の御援助を得て1965年、第1回熱測定討論会を大阪で開くことができた¹⁾同年、英国では熱分析国際連合(ICTA)が誕生、翌年、実験熱力学会議が開かれ、一方ソ連では隔年開催の全国カロリメトリー会議が2回開催済みであった。4年の歳月を経、1969年には熱測定研究会が発足、不肖小生会長をつとめ、ニュースレターを発行し会員相互の連絡が強化された。また既に第2回討論会から毎年海外からの参加者も得られた。このような段階を経、1973年、本学会が設立され、小生会長を仰せつかり、松本氏による事務局も整備され、組織・

運営も順調に進展し、以後今日まで討論会は本学会主催となり、多くの学協会の共催となると共に熱測定・熱分析の研究に志を同じくする人々を横断する学会となった。第10回(1974)には、我国の先達の神田英蔵故宗宮尚行、故齊藤平吉、故田宮博の諸先輩による特別講演会を開き、我国の伝統を継承し、それを発展させる決意を新たにした。さらに記念すべきことは、当時ICTA会長の神戸先生の御尽力で1977年、第5回熱分析国際学会を開催、準備のため小生会長再任、組織委員長をつとめた。この他Workshop on Biocalorimetry(1978)、Development of Microcalorimetry(1984)等の国際ミニシンポジウムが本会主催で開かれ、菅・小沢両会員が中心に尽力された。IUPAC化学熱力学委員には、小生に続き高橋(洋)会員、つづいて菅会員がひきつがれ、一方ICTAでは須藤-神戸(兼会長)-齊藤(安)-小沢の各会員が理事を引きつがれ本学会の国際奉仕が続き、本学会の活動が毎年国際会議に公表されている。本年、第25回討論会を迎え、いよいよ成熟期に入らんとし誠にお目出度い²⁾私事ながら、小生は過去24回の本学会討論会に皆出席する幸運にめぐまれ感慨一しほです。国際的にみて、本学会の特長は熱測定・熱分析の研究者が一体となり協力、世界に類を見ない発展をしている。どうかこれからの現役第一線の皆様方、その歴史を学ぶと共にそれを超えて日本独自の質的發展を目指して下さい。

文献：① 関集三：熱測定の進歩と化学への効用—第1回熱測定討論会とその背景、化学と工業 19 No 9 1066(1965)；日本熱測定学会の発足にあたって、熱測定1(1974)1。

② 関集三：熱測定討論会の歴史を省りみて、第20回熱測定討論会要旨集、P.150(1984)。

* 初代(1969-70)、5代(1973-74)、8代(1976-77)会長

D T A のパイオニヤ 大坪義雄先生*



大坪義雄先生

木 邑 隆 保**

2mを越える巨大の木箱が2つ、船便で早稲田大学に届けられたのは昭和29年12月の末であった。この中には Leeds & Northrup社とHoskins社製の示差熱分析装置が入っていた。手動・直読式DTAしか知らなかつ

たわが国の研究者にとって、自動制御・自記式DTAは宝物に等しかった。講和条約が締結されて2年数ヶ月、外貨割当の厳しい当時を思い出すと、私立大学である早稲田に、国立大学に先駆けてこのような最先端の分析機器が文部省助成で輸入できたことは、大坪義雄先生をして大変なことであったにちがいない。

この三動作型自動制御式DTAについては、計測の専門家も珍しいほどであったから、その組立完了までの大坪、加藤両先生のご苦労は大変のものであった。当時筆者も一緒にお手伝をしていたので、その試運転が成功したときの喜びは、いまも忘れられない程であった。

以後数年の間は、この驚異的なDTAに対して見学の方も多く、大袈裟に言えば当時の大坪研究室はDTAのメッカでもあった。これに着目した島津製作所の遠藤文雄氏が、わが国で最初の自動制御・自記式DTAを開発したのは昭和33年の秋と記憶している。

以来、先生にはこのDTAを駆使されて、装置や操作法の開発研究はもとより、数十種の転移と三十余種の新化合物の発見をされるなど、名実ともにパイオニヤとして活躍されたのである。「DTAをやるうえで必要なことは、DTAの理論よりむしろ試料そのものの物理化学的性質と熱力学的考察である」というのが30余年のDTA歴をもたれる先生の持論なのである。

年を逐うごとにDTAの研究者は飛躍的に増加し、昭和44年に熱測定研究会が発足するに至り、関集三先生に続き二代目会長に大坪先生が就任されたのである。

その後L & N社製のDTAは老驥をいとわず、若い機器に少しの遜色もみせず、10年前までの25年間をさしたる故障もなく活躍し続けてきたのである。これも熱電対の溶接までご自身でなされる程くばりをされた先生のDTAに対する愛情があったればこそであろう。

* 2代(1970-71)会長

** 芝浦工業大学工業化学科

大坪先生に代わって、拙文をも省みずL & N社DTAについて思い出を述べ、元会長代稿とさせていただきます。

藤代亮一先生*

と日本熱測定学会



藤代亮一先生

村 上 幸 夫**

藤代亮一先生が溶液の熱物性の研究を始められたのは東大理学部水島研究室を卒業され、阪大理学部に来られてからと聞いている。先生は物性理論を専門とされてきたが、当時、非電解質溶液の熱的性質についてはエネルギー的

な面が強調されていた。しかし、先生は高分子溶液において、溶液内で1個の高分子が占める場所とN個の溶媒分子が占める場所が等価であると仮定し、その配置数より混合エントロピーを計算すると非常に大きくなることを示された。これは高分子溶液に限らず低分子溶液に於いてもエントロピー項が重要であることを示唆するもので、正則溶液の混合エントロピーの異常性について引き続き発表されている。これらの研究は第二次大戦中の困難な条件下で行われ、戦後、同様の研究がFloryによってもなされていることが判明したが、溶液熱物性研究の発展の基礎となった。

その後、神戸大学に移られ、天谷和夫氏(現群馬大教授)の協力を得られ、二成分溶液の混合エンタルピー測定を行い、日本では大正時代、広部博士(東大理)によってなされた混合熱測定を復活させた。また、阪市大理学部に移られてからは混合エントロピーの異常性を実証するため、高木定夫氏(現近大教授)の協力の下で蒸気圧測定も手掛けられた。混合エンタルピー測定は阪市大時代も村上や影本彰弘氏(現阪工大教授)らの協力で継続されてきた。

これらの研究成果は年々発表されてきたが、熱的性質を追求する研究者の横の繋がりは少なく、発表の場もあまりない状態であった。一方、戦後微視的研究方法は長足の進歩があるが、先生は微視的研究方法と巨視的研究方法が協調し合っ始めて学問の発展があると考えられていた。そのため巨視的研究方法を用いる研究者が集い、

* 3代(1971-72)、6代(1974-75)

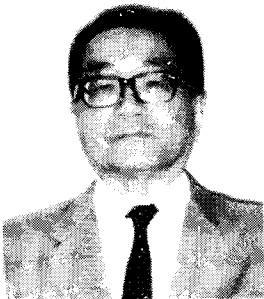
** 大阪市立大学

議論する必要性を有感されていた。このような考え方を声を大にして叫べたのは関集三先生（阪大理）であり、関先生を中心に関西地区では藤代、小野宗三郎（阪府大農）両先生などの間で熱測定討論会開催の計画がなされ、1965年11月、阪大松下会館で第一回討論会が開催された。1969年熱測定研究会が発足、1971年会長に就任、1973年研究会は日本熱測定学会に発展、1974年同学会第二代会長になられた。

先生は若い時から健康に恵まれず、懇親会などよく欠席されていたが、学会の発表にはいつも心を砕かれていたため、現在の学会の隆盛には満足されておられる。

先生は今夏体調を崩され入院治療中のため、編集委員長より代執筆を依頼され、投稿した。先生の御快復の早からんことを祈ります。

熱測定学会の歩み



神戸博太郎先生

神戸 博太郎 *

1973年春、私は熱測定研究会の第4代委員長であった。この年熱測定研究会ニューズレターの巻頭言に、私は次の飛躍として、研究会を学会と改称し、その内容を尚一層充実することを目指し検討を始めたと述べている。

具体的な提案としては、学生会員制度を設けて会員の増加をはかること、季刊ニューズレターを隔月刊「熱測定」とし原著論文も掲載すること、研究グループを整備して学会活動の軸とすることなどを示した。

その年10月のニューズレター最終号に、私は「研究会を学会と改称する提案について」と題した報告を書いた。ここでは、組織変更について委員会が作成した案を全会員に示しアンケートによって求めた意見に対し、Q & Aの形式で回答を示している。

何故学会と改称する必要があるのか。熱測定討論会の運営の主体性を確保すること、1977年に国際熱分析会議を我が国で開催する母体となるために必要。

学会になると何が失われるか。会員の中に研究会の自由な雰囲気は失われはしないかとの懸念があるが、その対策として会の運営をオープンにし閉鎖的なグループができないように努める。

会費の値上げは必要なのか。積極的学会活動を行なう

* 4代(1972-73)、11代(1979-80)会長

ために、事務機構と会誌の充実をはかるのに必要。

これから検討を要することは何か。会誌に原著論文を載せることと、維持会員・学生会員の制度を設けること。

翌1974年「熱測定学会」は成立し、1977年夏には国際熱分析会議が京都で開催された。

私は1979年熱測定学会の会長となり、1980年の巻頭言に「初心忘れず」と題して、熱測定討論会の始まりから学会成立に至るまでの事情を回顧している。

会長になったとき、私は学会は学問の成果を実用へ導く機能をもつべきだと考え、その方法を具体化する研究グループを結成した。このグループはしばらく産業界の意向など調査したりしていたが、結局私の求めた機能を見出すことができずに消滅してしまった。

討論会が始まって25年になる。私の役割は大分前に終わったが、討論会はさらに続くであろう。

武内次夫先生*の思い出



故 武内次夫先生

拓 植 新 **

武内次夫先生は、大正3年のお生れであるから、ご存命ならば本年75才のはずである。先生は昭和13年に東京帝国大学工学部応用化学科の亀山研究室(電気化学)を出られ、

二度の召集を経て、戦後再び東京大学に戻られてからは、宗宮研究室(工業分析学)に所属され、主として有機工業分析に関する研究を始められた。その後先生は26年に、山梨大学工学部に赴任され、ついで33年からは名古屋大学工学部へ移られた。筆者はそこで先生にめぐりあう幸運を得、武内研究室の卒論指導生、大学院生そして助手、助教授として永年にわたり先生のご指導を賜った。

先生は53年に名古屋大学を退官されると同時に、新設の豊橋技術科大学に移られ、新たな研究室の創設に意欲を燃やしておられた矢先の54年7月3日、ケンブリッジの国際会議で特別講演を終了された直後、倒れられ、64才の生涯を異郷で忽然と閉じられた。

武内先生は天性の旺盛な知的好奇心と実行力をもって、揺籃期にあった機器分析化学の殆どあらゆる分野の開拓者・啓蒙指導者として、偉大な足跡を残された。初期の有機ポーラグラフィ、赤外分光法をはじめ、諸クロマトグラフィ、熱分析法、原子スペクトル分析法、質量

* 7代(1975-76)会長

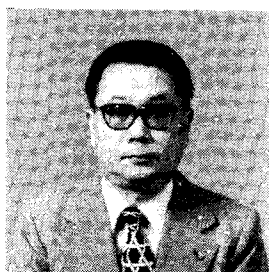
** 名古屋大学工学部

分析法、核磁気共鳴法などの諸分野で、実に360余編の研究論文を発表され、日本化学会賞をはじめとする数々の学会賞を受賞された。また日本分析化学会や日本熱測定学会などの会長も歴任される一方、学部長なども務められた。

こうした超多忙の中でも、日程のご都合さえつければ、「頼まれると断れなくてね」と苦笑されながら、依頼事をいつでも気軽にお引き受けになり、分野を越えた幅広い人達からも、いつも慕われておられた武内先生の在りし日のお姿が、つい昨日のことのように、懐かしく思い出される。

ICTA と 熱測定学会

大塚良平*



大塚良平先生

私が会長として在任したのは昭和53年10月から翌年9月までであり、この期間は前年、京都で行われた第5回国際熱分析会議(ICTA)が無事終了したこともあり特筆するようなことはなかったように思う。やはり憶い出

として強く残っているのは本学会が研究会として発足した当時のことと、前述の京都のICTAのことである。第1回の討論会は昭和40年11月、阪大、松下会館で行われたが、何しろ我が国におけるこの種の初めての学会なので非常に期待をもって出席した。この中で小沢丈夫氏(電気試験所)と大坪義雄教授(早大理工)のDTAに関する特別講演が理論と実験という2つの立場の対比から大変興味深く感ぜられた。この会期中に行われた懇親会の席上で小生が同年9月にScotland, Aberdeenで開催された第1回ICTAについて、須藤俊男教授(東京教育大学)の代理として報告させていただいた。この会議はもともR. C. Mackenzie(Scotland)とJ. R. Redfern(England)が発起人となり、各国の研究者に呼びかけて開催を提案したもので、我が国には先ず須藤教授に連絡があった。Mackenzie博士は粘土鉱物の専門家であり、すでに“The differential thermal investigation of Clays(1957)”の編集責任者でもあった。そんな関係で第1回ICTAに我が国から参加したのは須藤教授、湊秀雄(東大)、長沢敬之助(名大)および小生の4名でいずれも粘土鉱物の専門家であった。第5回ICTAは昭和52年

* 9代(1977-78)会長

8月、京都の国際会議場で開催されたが、小生は準備段階から会議の終了・整理までお手伝いした。会議の成果についてはMackenzie博士はICTAのNewsletter(Vol. 10, No 2, 1977)の中で一会場とその環境のすばらしさ、比較的少数の参加者によって醸しだされた家族的な雰囲気、ホスト側の暖かいもてなし、会議運営の効率の良さなど、どれをとっても“memorable”の一語に尽きる。一と述べて賞讃している。これを機に本学会が国際的にも大きく成長したと言うことができよう。国内および国際的な、熱分析に関する学会がいずれも同じ年に第1回の会議を持ったことは印象深いことだし、どちらにも参加できたことは個人としてひそかに誇りに思っている。しかし何と言っても有難いのは今に至るまでの長い間に国内、国外に沢山の友人・知己を持ち得たことで、これは小生にとってかけがえのない財産である。

回 顧

中西正城*



中西正城先生

わたくしが熱測定研究会のメンバーに加えていただいたのは会の発足後しばらく経ってからであり、討論会の第1回を開く前後の事情をわたくしはほとんど知らない。しかし討論会に参加し、熱測定研究会、つづいて熱測定学会の運営にもわずかながら参画させていただくようになってみると、いろいろと

感じる事、あるいは感心することがあったと記憶する。

熱測定討論会はほぼ周期的に開催地を変えて開かれていたが、組織運営に係わる方々の熱意と献身を感じずにはいられない。この程度の規模の会であってもそれ相応に気苦労があるものだが、毎回見事に克服されているのは立派なことであり、有難く思っている。同じことが学会の運営についてもいえる。なるほど学会の事務の大部分は東京で扱っているのだが、大きな学会でよく聞くような在京会員・地方会員の関与の違いは全くなく、わたくしが会長をお引受けしていたときも、遠くから電話で御意見をいただくことが少なくなかった。そんなとき、みなさんが学会のことに気をつけていられるのを強く感じたものである。実際、会員にはまじめで熱心な方が多く、あとから入会したわたくしにはみんな一流の“さむらい”に見え、水準の高い学会であることがうか

* 10代(1978-79)会長

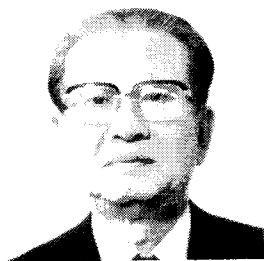
がい知られたことであった。

もともと熱現象というのは日常経験しているものであるが、それを組織的に適確にとらえるのはやさしいことではない。熱に関する研究が遅れている、不完全であるという声がよく聞かれる。このような思いが学問分野の違いを越えて多くの方が熱測定討論会に参加される因子の1つであろうが、それだけに学界や産業界から寄せられる期待が大きいと思わねばなるまい。近年学会が毎年開いている熱関係の講習会などが盛況なのはそのあらわれでもあろうか。

学会の運営に多少とも係わってみて思ったのは、このような学会の万全の運営が学者の片手間ではできない。この点、現在はリアライズ社の組織を組込んだ態勢ができて安心できるが、それに至るまで長いあいだ松本直史氏の御助力をいただけたのは誠に有難いことだった。こんなにまで何もかもお願いしていいのだろうかかと自問するのがしばしばだった。氏には十分に感謝を表明する言葉がないくらいである。いま振り返ってその思いを深くする次第である。

熱測定学会の思い出

森本 哲雄*



森本哲雄先生

私は1980年から1981年にかけて一年間会長を仰せつかった。熱測定学会は当時軌道に乗っていてあまり問題はなかったが、その頃熱物性討論会という会がわれらの熱測定討論会とは別に開催されることになった。それ

が他人事であるか自分事であるか気になる問題として総会において軽く議論の対称になった。一緒にやるべきであるとも言われ、まあ様子を見ようとも言われた。私は今は熱の問題だが、電気の問題でも電気回路、電気材料、発電などの問題があって、これらが必ずしも席を同じうして論ぜられることもないといったような話をしたことを思い出す。結果しばらく様子を見ようということになった。その後二度とその話は出て来なかった。学会は自然発生的に必要なに応じて生れて良いものと思う。現在になって「熱物性」の討論内容を垣間見ると「熱測定」とは会の名称はともかく、少し肌がちがうようである。私は会長としては全く手抜き屋で、東京の学会本部

* 12代(1980-81)会長

には松本直史さんが事務局長でおられ、必要に応じて東京地区の幹事が集まって事を処理して下さったため、私は大変助かった。東工大の齊藤安俊教授には特にお世話になった。

次に私の任期中に阪大理学部で化学熱学実験施設の開設御披露があった。関教授のお骨折で、真の意味の熱物性研究と私は言いたいのだが、日本の熱測定を代表する研究機関が充足することになった。日本熱測定学会の誇りであり、日本がこの分野で外国との交流をはかるセンターが出来たのである。私は光栄にもこの御披露の会に出席し、そんな意味の祝辞と期待をのべたと記憶する。序でに申すとこの施設は10年間の時限立法で1989年はその区切りの年に当たった。この間菅教授をはじめ関係者の努力で着実に業績を積み上げられた結果、文部省は認めて、新たにマイクロ熱研究センターに衣がえされたとの由である。また新たな御努力を期待したのである。

私の研究は粉体表面に関わるもので熱測定に縁ができたのは当時浸せき熱測定を行っていたためである。熱測定本流の比熱や反応熱から見ると周辺の位置にある。固体表面には不均一性と不純性の二つの特徴があり、表面の再現性は困難である。well-characterizedな物質について仕事をしなければ意味のあることにはならない。一つの物質が処理次第で異ったデータを与えるのである。そのようなわけでBull.Chem.Thermodynamicsから毎年未発表論文でfileすべきデータはないかと誘われるが一度もデータを送ったことがない。

ずっと以前1972年11月28、29日には岡山において第8回熱測定討論会を開催した。73件274名出席の討論会は盛会であった。外国からG.C.Benson, H.G.MeAdie, G.T.Armstrong, I.Wadsoの4人が参加して会を盛り上げてくれたことも、今では古い思い出となった。

熱測定研究の思い出

佐多 敏之*



佐多敏之先生

丁度10年前の第16回熱測定討論会の運営を齊藤安俊先生と一緒に東工大長津田キャンパスでやったことを思い出します。そして1981~1983年度の2年間会長を仰せつかってしまいました。この間熱心な幹事諸兄と松本事

* 13代(1981-83)会長

務局長を交え、たびたびの会議を行ったのは懐かしい思い出です。皆さんが広範囲の御専門を持っておられながら、熱測定という共通の道具で本学会に結集しておられる点が他の専門学会とちがってユニークなところです。

私は1942年に大学を卒業しましたが、すでに松井元太郎先生やその弟子の清浦雷作先生が触媒のTGやDTAをやっておられ、また同研究室におられた神原周先生と一緒に工業プロセスの溶解熱の測定が行われていた。戦後になって清浦先生のところで比熱や湿潤熱の測定やDTAが行われた。外国雑誌が見られるようになって1939年のMITのノルトン教授が粘土鉱物の定量にDTAを用いられた文献を知り、これを利用してCaCO₃-Ca(OH)₂-Mg(OH)₂系および石英-トリジマイト-クリストバライト系のDTAによる定量の報告(1950, 1954)を書いた。DTAは動的測定で定量精度が劣るが、工業的にはマイクロ化で迅速測定ができ便利である。高温での蒸発研究の一環としてアルミナ、ベリリア、ベリリア-トリア系(1971~74)のタングステンるつぼによる融点測定を行った。これは2,000°C以上の融点をもち、温度の二次定点となるものである。状態図の作製では、ケイ酸塩系ではDTAが使えないが、SiO₂を含まないものにはDTAが有用である。この場合W-Re熱電対を用いた。大学時代の松井元太郎先生から自然と受けついでDTAによる熱測定が身についたのかも知れない。それぞれの測定で徹夜をしたり、炉をこわしたりで苦労した日々が思い出されます。

広範囲の基礎的な測定技術とともに応用熱測定での指導的な立場が本学会の発展につながると思います。学会の会員各位の熱測定研究が益々発展されるよう期待するものです。最後になりましたが、本学会のリーダーでもあられる関三先生の御健勝と、新発足したマイクロ熱研究センターの御活躍を切にお祈り申し上げます。

本多式熱天びんの思い出



土屋亮吉先生

土屋 亮 吉*

現在の熱分析の研究は1915年本多光太郎博士によって考案開発された熱天びんの利用に始まるといっても過言ではないであろう。

今から70年余り昔の話

だから、先生自作の装置をみた人はいないかも知れない

* 14代(1983-85)会長

が、同じ設計になるいわゆる本多式天びんは、可なり年輩の人ならばみたり使ったりしたことはあるであろう。

それについて、熱測定学会の歩みと関係はないけれども、忘れることのできない思い出がある。

昭和20年金沢工博(金沢大学工学部の前身)に奉職したときは、あたかも第2次世界大戦が終って、田舎に疎開していた機器が研究室に戻ってきていた。その荷物の中にこの本多式熱天びんを発見したのである。

熱天びんのことは学生時代に話には聞いていたが、実物を見るのはこれが始めてであった。これがあの有名な熱天びんなのか。当時は今のような梱包材料は揃っていない。裸のまま荒縄で縛られ、じゃがいもの入った袋を転がすように室の隅にほうり出されていたのである。

昭和24年私は金沢大学理学部に移った。科学技術の発達の未熟な上に、敗戦でろくな機器もなかった当時、さて何を始めようかと考えたとき、ふと思いついたのが工学部の研究室の隅に眠っているかも知れない熱天びんのことである。問い合せると未だに使う人はなくそのままのこと。さてはと小躍りする気持ちで借り出して、なわをほどき組立てを始めた。天びんの中央上部にあるミラーを清浄にし、アームの傾きを読み取る望遠鏡とスケールのついたカセットメーターも揃えた。油の入ったジュワーびんも手に入れ、天びんの振れのバンパーとなるバネを自作して右のアームに吊り下げたものをその油の中に沈めて、後はいよいよ装置の調整を残すのみとなった。

最初は果して使いものになるかと可なり悲愴な気持ちであったが、出来上ってみると何とか働きそうである。試料を入れる白金バスケットも当時としては苦労して手に入れ、どうやらデータをとれるところまで漕ぎつけた。

この熱天びんを使って、一連の炭酸水素塩の熱分解速度に手を染めたのが、そもそもその後熱分析の分野に足を踏み入れるきっかけとなったのである。

思い出すこと



近藤良夫先生

近藤 良 夫*

私は40年あまり前に大学を卒業してから、20年ばかりの間、金属硫化物の酸化反応に興味をもち、主にパイライトやピロータイトの酸化反応の速度論を熱天秤を用いて研究して

おりました。その頃のことはかつて本誌に書いたことが

* 15代(1985-87)会長

あります。

MITから帰った1965年頃から、二硫化モリブデンの真空中における熱分解の速度論を手がけておりましたが、ちょうどその頃、斎藤平吉先生にお目にかかりましたところ、「こんど米国のウースターでICTAが開かれ、日本の熱天秤の話をするつもりだ。ついてはお前も来てボストンを案内して欲しい」とのことでした。今にして思いますが、これが私と日本熱測定学会とのご縁の始まりとなったわけです。

1968年のその国際会議で、斎藤先生が堂々と発表されたのも印象的でしたし、ちょうど会期中にソ連がチェコへ侵入し、チェコの研究者たちはいっせいに喪章をつけてこれに抗議するという一幕もありました。国際会議の運営のむずかしさを痛感した始まりでした。

1977年には第5回のICTAが、始めて日本で開催されることとなり、京都の国際会議場がその会場と決まりました。地元としていろいろの準備をし、事務局の松本さんとも何回となく宝池へ足を運びました。ちょうどその当時は、京大ではいわゆる竹本問題がはなやかな頃で、たまたま評議員をしておりました私は、新聞記者会見にも私なりに苦勞をいたしました。会期の8月1日から6日までは京都はとても暑く、“thermal” analysisにふさわしい1週間でしたが、その翌日から急に涼しくなったのも奇妙でした。

熱測定学会の仕事は、ほぼ10年毎に私にまわってまいります。

1985年10月から2年間、私は大変役不足ではありましたが、本会の会長を勤めることとなりました。私は歴代会長ほどの優れた能力はありませんので、「会員の皆様のご希望を出来るだけうかがい、皆様に出来るだけのお世話をし、仕事が大いに進み、立派な研究報告を多くうかがえることこそ、会長の仕事であり、また喜びである」と考え、そのように努力いたしました。発足以来、成人を迎えた本会が、第22回熱測定討論会を、第7回熱物性シンポジウムとの合同で開催できたこと、また中国化学会とともに日中合同熱測定シンポジウムを中国杭州市において開催できたことは、私たちにとって大きい喜びでした。

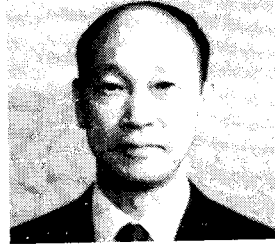
本会の今後益々の発展を期待して筆をおきます。

時代の節目に立って

矢澤 彬*

たまたま私が会長をお引受けしているここ2年ほどの

* 16代(1987-89)会長



矢澤 彬先生

間に、本学会を取巻く環境には、エポックメイキングとも呼べるような大きな出来事が重なりました。関先生と並んで本学会の“顔”であられ、運営の実務を取り仕切って来られた松本さんが、一昨年その任を辞され、リアライズ社が事務局を引継ぐことになりました。幸い新事務局の努力もあり、会務は滞り無く進められ、会員数も会の活動も一層の発展を見せておりますが、これは何と言っても、関先生や松本さんのラインで培われた中堅幹事クラスの方々のご尽力に依るところが大きいと思っております。

時代が昭和から平成に変わったことも、そしてその年に熱測定討論会25周年記念を迎えたことも、単なる時の推移という以上に、歴史の中の節目を意識させることでした。考えてみますと昭和という時代は、遅れをとった日本が底辺から這い上がろうとして失敗、挫折を重ねながらも、ひた走り続けて来た時代でした。そして気がついてみると、いつの間にか日本の経済も、日本の熱測定も、世界のトップクラスに躍り出てしまいました。トランス電圧を手動で制御しながらパイロメータの針をルーペで覗いては熱分析による状態図作製を重ね、硝子工を拝み倒して造って買った虎の子の石英スプリングで熱重量分析による反応解析を行った憶い出のある筆者には、最近の本会の機器展示会を見る都度、感慨に堪えないものがあります。

しかしながら、ここに来て日本の社会は今や転換期に立っており、カルチャーギャップを埋める努力を多面的に展開して行かないと、国際摩擦を契機に衰亡に向かいかねません。幸い本会は国際交流活動に伝統的に熱心であり、この11月の25周年記念討論会の中でも、海外著名研究者を招んでのミニ国際会議が開かれ、時期はややずれませんが、日中間の会議も予定されています。また25周年記念事業の一環として、「熱分析の基礎と応用」の改訂版を編集、発行させて戴きましたが、これが英文で出版出来れば、という声も少なくありませんでした。

これからの社会を特徴づけるキーワードとしては、国際化の他に、情報化、ソフト化、精緻化、複合化、境界領域、機能材料、バイオ、地球環境、等々が思い浮かぶ訳ですが、本学会の今後の活動舞台の広さが認識させられると同時に、25周年を契機に新たな時代に入るつもりでの努力が望まれるように思います。

(1) セイコー電子工業㈱の装置の歴史

寺本 芳彦

セイコー電子の熱分析装置は熱測定の歴史の末尾に現れるにすぎない。短い期間ではあるが、セイコー電子が熱測定分野へ参加した時点から現在までの装置の変遷、進歩を時系列的に述べる。

1. 黎明

名古屋大学内藤先生の御指導により設計した断熱走査型比熱測定装置がセイコー電子の初めての熱測定機器で、熱測定と全く無関係な時計メーカーがこの分野のメーカーとして出発する原点であった。最初の開発テーマが高温用の断熱型の比熱測定装置であったのは極めて幸運であった。熱測定の基礎事項を学び、熱測定に関する実力をつけなければ装置の構築は不可能だったからである。

しかしこの時点で(1971年)セイコー電子が熱分析装置メーカーになると予測した人はいなかったに違いない。この後、主な開発テーマは反応熱熱量計(恒温壁型、伝導型、フロー型)に移行し、いわゆる熱分析の分野とは別の方向に歩み出していた。これらのテーマの一つに伝導型熱量計を低速で昇温させる実験が含まれており、結果として熱流感受度特性の極めて優れた走査型熱量計 SSC 544を開発した。当時の国産品 DSC よりも100倍近く熱流感受度の良かったこの装置は現在の定義に依れば明らかに熱流束 DSC に属し、セイコー電子が熱分析分野へ方向を転換した第一歩であった。

2. 成長

熱分析装置を最初に開発したのは1977年、機種は DSC であった。SSC560型と命名したこの装置はいくつかの新規技術を内蔵した製品であった。マイクロコンピュータ(以下CPUと記す)を駆使した最初の熱分析装置であったこと、半導体サーモパイルをセンサとした熱流感受度の極めて優れた検出機構であったこと、耐圧型密封容器を付属品として備えていたこと等である。当時、SSC560は溶液試料のDSC測定に極めて有力な機器であり、開発技術者としても印象に残る装置である。この後、水平差動型の天秤機構を持つTG/DTA装置、荷重機能をCPU制御したTMAなど応用範囲の広いユニークな動作原理を開発し、SSC580システムとして統合した。

一方、1980年代の最も顕著な技術革新はCPUを中心とした制御分野に現れた。熱分析装置への利用ではデータを二次元図形として表現するときの機能が特に効果

的で、アナログ時代には無い様々な機能を付加することができた。アナログレコーダを駆逐し、現在の熱分析装置のデータ表現形態が確立したのはこのころである。熱分析装置のシステム化は装置の構築概念にも影響を与え、従来の熱分析装置の曖昧さを残した概念を明確にすると共に従来の装置の不徹底な部分を進歩させることができた。その一例として、CPU、AD変換の技術進歩によるレンジ切替えスイッチの廃止があげられる。外観からは一つのスイッチが消えたにすぎないが、使用者が測定結果を予測しなければ決める事の出来ないレンジ設定操作を不用としたことは重要な出来事であった。1985年に開発をスタートしたSSC5000及び後継のSSC5200システムは熱分析装置の構築概念を総べて見直し、熱分析の各仕事を同時並行処理できるように構築した装置であった。

3. 躍動

物質に関する知見を得るための機器は動作原理の発明に始まり、汎用の工業計測器として定期的に利用される機器に変化して終わる。分析機器とはその過程にある機器である。熱分析装置の場合には19世紀末のDTAの発明から半世紀以上経過して市販の機器が現われた。このような時間スケールから見ると、熱分析装置の過去18年

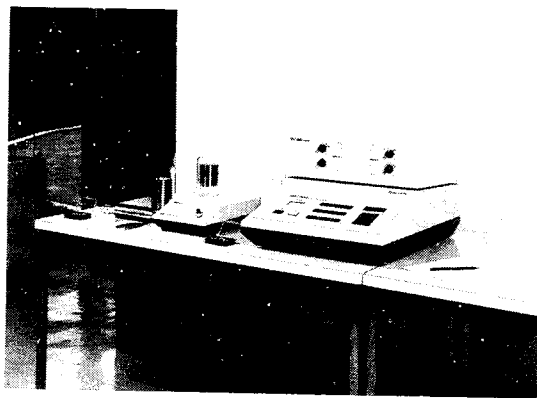


写真 セイコー電子の最初のDSC, SSC 560

間は急激な普及の時代であり、現在もその最中である。この様な時代にメーカーとして熱分析分野へ参加できたことは幸である。今後も使い易い機器、応用範囲の広がる機器、新しい知見を得られる機器を社会に供給し、熱分析分野の漸進的躍動に寄与することがセイコー電子の歴史的役割と考える。

(2) 真空理工(株)の装置の歴史

前園 明一

表 1. 真空理工の熱分析装置25年の歩み

西 暦 年 (昭和年)	真 空 理 工 の 熱分析装置の歩み	国内外の出来ごと
1964(昭和39)	<ul style="list-style-type: none"> 工場を横浜に移転 熱測定機器を製造開始 	新幹線, 東京五輪
1968(昭和43)	<ul style="list-style-type: none"> プログラム温度制御器が横浜輸出見本市で最優秀賞を受賞 	
1972(昭和47)	<ul style="list-style-type: none"> レーザーフラッシュ法熱定数装置の製品化 	沖縄復帰
1973(昭和48)	<ul style="list-style-type: none"> 赤外線集光加熱式の高速熱天秤の製品化 	第一次石油ショック
1974(昭和49)	<ul style="list-style-type: none"> 米国タイ氏講演 	サンシャイン計画
1977(昭和52)	<ul style="list-style-type: none"> 熱伝導率計の販売開始 ICTA 京都展示会に高速熱天秤を出品 パソコンで熱分析データ処理 	
1979(昭和54)	<ul style="list-style-type: none"> 省エネルギー展で赤外線イメージがが優秀賞を受賞 熱分析実験技術入門を発売 	第二次石油ショック 円高, 200円台
1981(昭和56)	<ul style="list-style-type: none"> 落下法高温比熱測定装置の製品化 	
1982(昭和57)	<ul style="list-style-type: none"> 熱分析実験技術入門, 第2集を発売 	
1983(昭和58)	<ul style="list-style-type: none"> レーザー干涉式熱膨張計の製品化 	
1984(昭和59)	<ul style="list-style-type: none"> 熱分析実験技術入門, 第3集を発売 	半導体産業不況
1985(昭和60)	<ul style="list-style-type: none"> 新技術開発事業団の委嘱による光交流法比熱・熱拡散率測定装置の開発製品化 	筑波万国博
1986(昭和61)	<ul style="list-style-type: none"> ソ連のプリバロフ教授来日講演 	チェリノブイリ原発事故
1987(昭和62)	<ul style="list-style-type: none"> 断熱示差走査熱量計(DASM)の販売開始 光交流法薄膜熱伝導率計で神奈川開発工業大賞を受賞, 日本発明大賞も受賞 	超伝導ブーム 東芝ココム事件
1988(昭和63)	<ul style="list-style-type: none"> パソコンによる熱分析マルチタスク装置を製品化 	リクルート事件 円高, 130円台

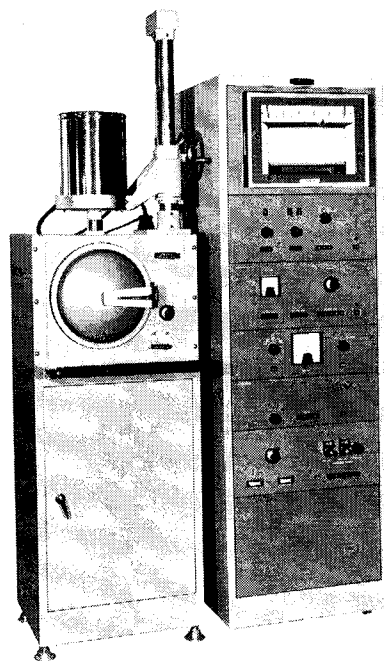


図 1. 真空理工・示差熱天秤(TGD-1,500 H型) (1967年)

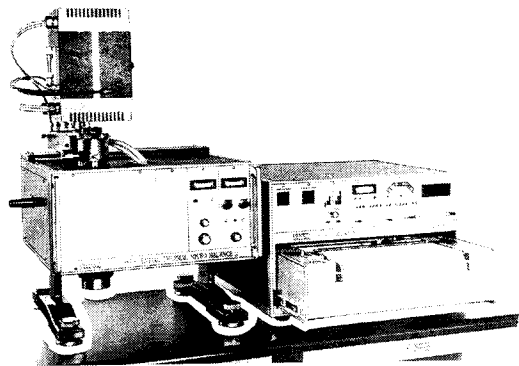


図 2. 真空理工・赤外線加熱式示差熱天秤(TGD-3,000 RH型) (1977年)

(1) 熱分析装置の代表格の熱天秤について

図1はほぼ25年前の熱天秤と示差熱分析の同時測定装置(示差熱天秤TGD-1,500H)で, 天秤はメノウエッジの化学天秤をそのまま使用し, 天秤の変位を差動変圧器で検出し, 電磁的にフィードバックをかけた自動天秤である。測定感度は1 mg/1目盛。電気回路はトランジスタとリレー回路からなり, ICはまだ使われていない。測定者が立って丁度眼の位置が記録計の中程の位置にくるようになっていて, 堂々たる構えである。

図2は昭和48年頃開発された高速熱天秤で, 赤外線イメージ炉(ランプ4本のタイプ)を搭載している。電気回路はICの採用により大幅に小型化され, ディスクトップ型となった。天秤はアモーフス・リボンを採用した

捻じりバランスで, そのため測定感度は従来の100倍の10 μ g/目盛と飛躍した!¹⁾これとはほぼ同型の装置を昭和52年の京都の国際熱分析連合講演会の展示会に出品したが, 見学を訪れた米国はじめ海外の研究者は金の反射面の赤

外線炉をみて一様に驚き、至極好評であった。この赤外線加熱方式は試料温度を直接測定し、温度制御できることから、一昨年来超伝導セラミックの研究では酸素雰囲気下での酸化物の平衡測定に、この装置の特長を活かして使って頂いている。²⁾

図3はパソコンPC98を使って3台の熱分析装置を、独立に制御・測定し、データ処理を可能にした最新鋭のマルチタスク熱分析装置の展示光景である。過去のデータを読み出して重ね書きして比較する、TG曲線の時間微分曲線を描く、反応速度の計算をして反応の活性化エネルギーを算出するなどの処理を苦もなく行ってしまふ。TGチャートからデータを読みとり、反応速度の計算をして、夜が白々とあける頃やとアーレニウス・プロットの直線を引いたことなど最早、昔の思い出話となってしまった。

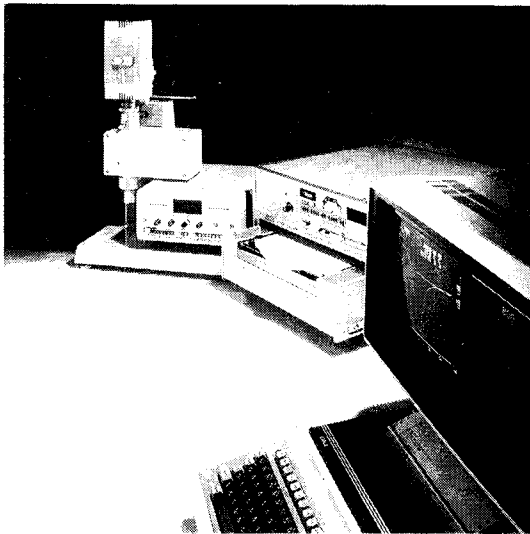


図3. 真空理工・マルチタスク熱天秤(展示会にて)(1988)

(2) レーザフラッシュ法熱定数測定装置について

図4は約15年前の装置、図5は1987年モデルの装置を示す。形はほぼ似ているが中身は大幅な改良が施された。パソコンによる測定やデータ処理の自動化、純アルミニウムを越える高熱伝導性セラミックの薄板の測定、二層、三層材料の解析、厚肉試料の測定などが可能となった。

レーザーフラッシュ法による熱定数測定装置は、日本国内で150台を越える装置が動いているが、他方、米国の同種装置メーカーの生産台数は10年間に10数台程度という。LSIの高集積化が熱放散のための高熱伝導材料、特に窒化アルミニウムやリードフレーム材料の開発を必要とし、これがレーザーフラッシュ法の測定装置が現在、日本で多用されている主な理由である。

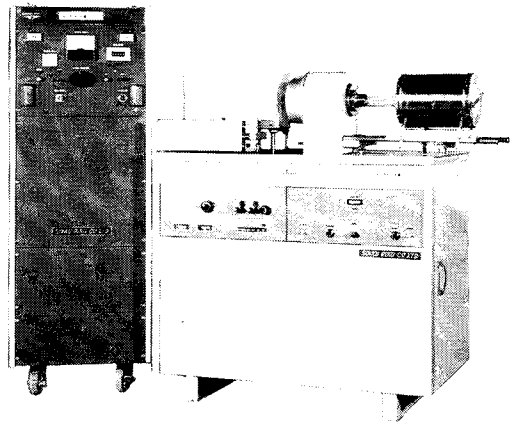


図4. 真空理工・レーザーフラッシュ法熱定数測定装置(1975)(TC-3,000H型)

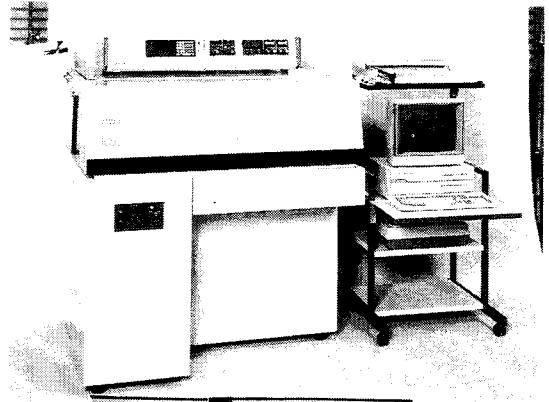


図5. 真空理工・全自動レーザーフラッシュ法熱定数測定装置(TC-7,000型)(1987年)

(3) 新しい熱分析装置、光交流法比熱測定装置について
光交流法(ac法)比熱測定については、日本で先駆的な研究をされていた生嶋(当時東大物性研教授、現HOY A材研所長)・八田(名大教授)の両氏のご指導を得て、1979年に最初の装置を試作した。図6がそれである。その後、新技術開発事業団の委嘱をうけて同法による比熱と薄膜の熱拡散率の装置を1985年に完成した。図7は最新型の光交流法熱定数測定装置を示した。

ac法比熱側は、5ミリ角の薄膜試料で、転移点近傍の比熱異常を従来測定 of 100倍以上の感度で、また、0.01°C間隔の温度スケールで測定できるので、転移現象の熱的解析に役立つものと今後の期待が大きい。

(4) 私ども真空理工の技術は、長崎誠三氏(元東北大、金研、現アグネ技術センター社長)の直接的なご指導の下で、断熱型比熱測定装置(長崎-高木法)の自動化を1957年にスタートして以来、1964年には日本真空技術

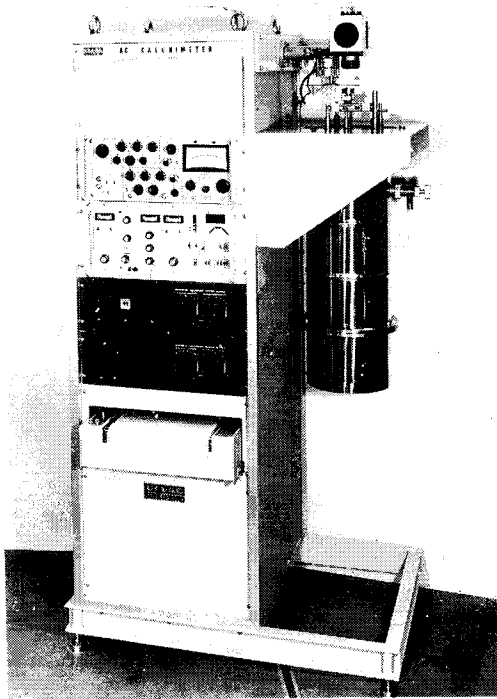


図6. 真空理工・光交流法比熱測定装置(1979年)

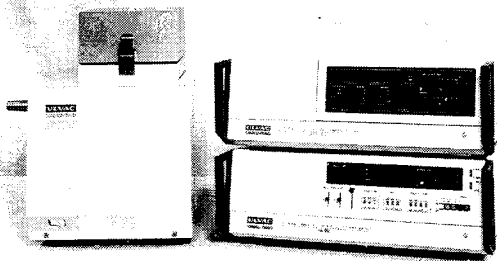


図7. 真空理工・光交流法熱定数測定装置(PIT-1型)(1985年)

のグループ会社の一つである真空理工で熱天秤、熱膨張計などの熱測定機器の製造を始めた。爾来、大学および国立研究所の多くの方々のご指導により今日に至っている。付記して心から深く感謝申し上げたい。

参考文献：

- 1) 熱・温度測定と熱分析, 1974年版, 前園, 加藤; 急速加熱天秤とその応用, p.75-83, 編集, 日本熱測定学会, 出版, 科学技術 (1974)
- 2) A. Tokiwa, et al : Jpn. J. Appl. Phys. 27 (1988) L1009

- 3) 熱測定の進歩, Vol. 5, 前園, 加藤, 光交流法熱測定装置の最近の進歩, p.71-78, 編集: 日本熱測定学会, 出版, 科学技術社
- 4) 熱分析実験技術入門, 第3集, 長崎: 比熱測定の今昔, 科学技術社 (1984)

(3) 榊島津製作所の装置の歴史

丸田 三知夫

1. 示差熱分析装置

1957年, 早稲田大学工学部の大坪教授ご指導の下に, 我が国初の自動記録式示差熱分析装置(DT-1型)(図1)の製品化に成功し, 発売開始した。これは, 筆者も記憶しているが, かなり大型の装置で, 舶来の空気式自動温度調節計とX-Yレコーダを用いていた。Pt製9φ×13mmのセルに試料を充填した後, 加熱炉を設定し, 経験

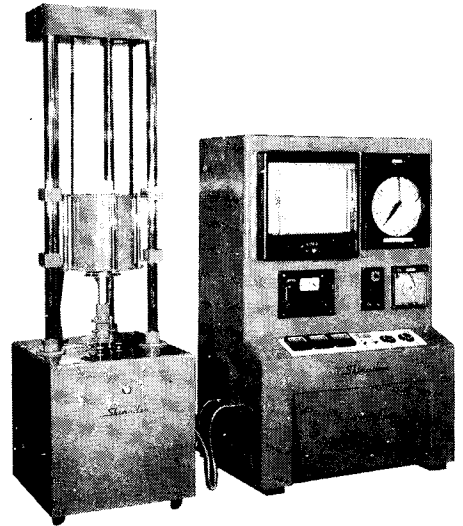


図1. (株)島津製作所製示差熱分析装置DT-1A, わが国最初の自動記録式装置である。

と勘により初電圧を加え, 昇温速度をもう一台のストリップチャート式のレコーダで観測しつつ, manualからautoへスイッチするもので, 試料の充填や, 温度制御のPID設定, manualからautoへのスイッチのタイミングによりデータが影響を受け, 測定技術の習得には相当の期間を要した。しかしながら, 自動測定が可能になったということで, 当時, 画期的な製品として, 大学や研究所に受け入れられ, 粘土鉱物の研究や無機化学分野において貢献し, また, 海外へも輸出された。

示差熱分析を有機物や合成高分子物質の研究に応用するため、1961年、DT-10型を開発した。この装置では、試料の特性などを考えPt製6 ϕ ×13mmのセルを初めて採用し、また、自動温度調節計に代わって、スライダック2台を用い一方のスライダックをモータで定速送りした。即ち、温度調節による定速昇温ではなく滑らかな昇温曲線を得ることによって安定なベースラインを得る様に工夫した。実際には、電圧やモータ送り速度を適当に組合せることによって、必要とする温度範囲で、定速昇温曲線を得ることが出来た。

1964年頃、日本分析化学会が主催して、市販示差熱分析装置の精度や信頼性について共通試料を用いた調査がなされたが、ピーク温度やピークパターンは各社大いにバラツキ、市販装置は「分析」と云う名に値しないと結論され、さんざんなものであった。

この問題解決のため検討を重ねた結果、装置感度を大幅に向上し、微量試料示差熱分析装置を開発する以外に方法はないと考えるに至った。即ち、試料内温度分布の改善、充填密度のバラツキからの開放、測定雰囲気保持、試料温度測定精度の向上など。マイクロ示差熱分析装置DT-20型は、このような背景の下に開発された。セルは約6 ϕ ×2mmの平皿型で、試料ホルダーを兼ねた特殊薄型形状熱電対(ダンベルディテクタ)とベースライン安定化機構を採用することによって、従来装置の50～100倍高感度化することができた。マイクロ示差熱分析時代の幕開けであった(1968)。

2. 各種の熱分析装置

DTAやDSC以外に、熱天秤(熱重量測定装置TG)、熱膨張計、熱機械分析装置(TMA)、DTA-TG同時測定装置なども並行して開発・改良してきた。

なかでもTMAは、延伸されたフィルムを色々な荷重の下で測定したり、有機溶媒の中でゴムを膨潤させたりしているうちに、発展性のある興味深い技法であるように思われた。TMAに荷重発生・制御機能を組み込み、繊維やフィルムなど微少試料片のストレス・ストレーンの関係を温度の関数として測定できるTSA装置(Thermal Stress/Strain Analyzer)を世界で初めて開発した(1977年)。

発生気体分析(EGD, EGA)は、試料の熱分解機構を解析していくうえで極めて有用な技法である。GCの検出器の一つであるTCDをDTAと組合せたEGD、DTAとGCを結合したEGA、更に高性能化を目指してDTA-GC-MS、熱分析-FTIR、熱分析-MSなど、各種の複合化熱分析システムの開発・改良には古くから力をいれてきている(1974～)。

3. 使いやすい熱分析システムを求めて

当社応用技術部分析センターでは、各種分析装置のアプリケーションニュースを定期発行(1976・10～)しているが、熱分析についても、すでに100例を超えている。また、各種分析装置の入門講習会やセミナーの開催を行なってきているが、これらが分析装置の普及・汎用化に果たした役割は大きいと考えている。

熱分析装置の汎用性が高まるにつれて、測定時間の短縮・操作性の向上・スペースファクターの改善などに眼を向ける事が必要となった。測定時間の短縮・スペースファクターの改善を狙って、一度に4台までの分析が可能なマルチ・チャンネル熱分析システムを初めて開発した(DT-40シリーズ, 1984年)。

更に、熱分析のJIS化、使用目的の多様化に対応するため、設置幅が僅かに17cmという小型スタンド・アロン熱分析装置や、システムコントローラを介して4台までのスタンド・アロン熱分析装置を同時に制御したりデータ処理できるネットワーク・システムの開発を行なう(1988年)などユーザーニーズにマッチした使いやすい熱分析システムを求めて、日夜努力をかさねているところであり、熱分析・熱測定のますますの発展を期待している。

(4) 理学電機(株)の装置の歴史

桃田道彦

人類が世界で始めて宇宙へ人工衛星を運んだ昭和32年、理学の熱測定装置の歴史が始まる。当時のPRによると、自動記録式示差熱分析装置とある。今では全く当たり前となった自動記録が、当時としては画期的な技術の進歩の時代であった。思えば昔、熱測定を始めるとトイレにも行かずに測定したものだとかよく聞かされた。

その後も次々と新しい装置が開発された。第一回熱測定討論会の開かれた、昭和40年までに完成していた主な装置には、示差熱分析、熱天秤、示差熱天秤、熱膨張計、断熱形比熱示差熱測定装置、断熱形差動熱量計などがある。技術的には、真空管からトランジスタ全盛の時代に入っていた。翌昭和41年には、当時関心の強かったDTAの定量化のために、小沢の理論による定量DTAを商品化した。

この頃までの装置は概して形状が大きく、大部分のものが床から立ち上り、試料量も数100mg～数g必要としていた。昭和41年、新しい思想で熱分析装置の開発に着手した。試料量を小さくし、再現性と分解能を向上させ、検出感度の優れた、簡便、迅速で低価格な装置を目標とした。これは翌42年、コンパクトな卓上形熱分析装置と

して完成し、今までの熱分析装置のイメージを一新した (Fig.1)。この装置からユニットシステムと、各種のアタッチメント方式が採用され、多目的な測定が可能となった。試料量も数10mgのマイクロタイプを基本としたもので、現在の装置の原形となり、熱分析装置の新しい一頁を築いた。

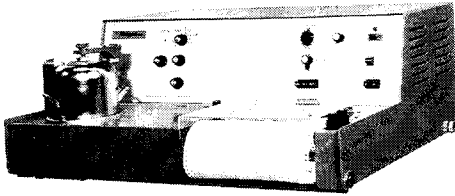


Fig. 1 Desktop type Thermal Analyzer(1967)

この卓上形装置の開発により熱分析の市場が拡大し、多くの受注と、多種多様な装置への要求が生まれた。この市場ニーズに迅速に答えるために、44年よりユニット化を更に進めた中量生産方式の装置を発売した。この方式は、技術の進歩に応じて絶えずユニットの改良や開発にとりくみ、常に最新の性能、機能を持った装置を、市場に提供できることと、ユーザーが要求する装置の構成を、簡単に組み合わせ、迅速に出荷できる点で大変効果があり、約16年間続いた。Fig.2に昭和54年に発表された、

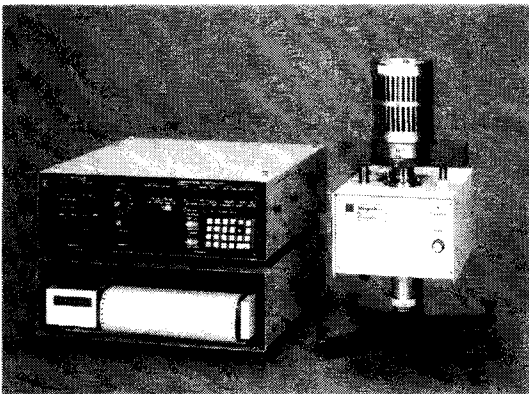


Fig. 2 8100 series Thermal Analyzer (1979)

この方式の装置の一つを示す。このタイプから装置にマイコンが組み込まれた。つまり機能、性能の向上がソフトウェアでも行なえるようになり、ハード面のコストを上げずに多機能な装置が得られるようになった。

この間にも新しい装置の開発や、性能の向上のための努力が続いた。昭和52年に開発された差動形TG-DTAはその代表的なもので、熱重量測定の影響と対流の影響を除き、測定精度を向上させた画期的なものであった。その他の主なものをあげると、TG-DTA-GC(昭和43年)、熱定数測定装置(昭和48年)、データ処理システム(昭和48年)、高圧DTA(昭和49年)、TG-DTA-GC-MS(昭和56年)、高圧TG(昭和50年)、TBA(昭和51年)、超高温DTA(昭和52年)、高感度DSC(昭和57年)、超高温非接触熱膨張計(昭和60年)などがある。

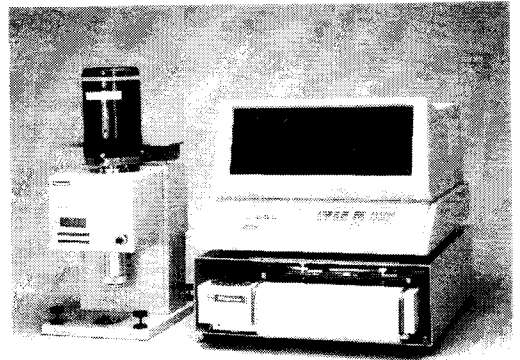


Fig. 3 TAS100 system Thermal Analyzer(1985)

昭和60年には、システムの集約化したTAS100シリーズが完成した(Fig.3)。これは多くのマイコンと2つのCRTを備え、性能、機能の向上と、測定の省力化、迅速化がはかられた。すなわちデジタル化した全システムを、独立又は同時に制御し、データの収録、一次処理、再生ができる高度な知的機能を持ったもので、熱分析装置の新しいワンステップを作った。更に63年よりパソコンと組合せ、多機能な装置の制御や、データ処理が行なえるTAS200シリーズを発表し、研究開発や品質管理などの広い分野で利用されている。

はじめに

昨年8月エルサレムで開催された第9回国際熱分析会議で、教育に関するワークショップが開かれた。国際熱分析連合 (ICTA) の教育委員会委員長 Turi 教授 (New York Polytechnic University) が計画し、同委員会の委員であった筆者も日本の現状を報告した (現在は畠山氏 (織高研) に交代している)。この小文の執筆依頼もこのような経緯によっているものと思われる。

ワークショップに先立ち、Turi 教授よりレポートの提出が求められ、口頭での報告もこの線に沿ってなされた。以下は提出したレポートの原文である。読者諸兄姉が国際的な立場で日本に関する報告を行う場合を想定しながら、一読いただければ幸いである。その上で、最後に書いた筆者の意見を御批判いただきたい。

Progress in Thermal Analysis and the Education in Japan

1. Thermal Analysis in Japan

Japan has a long history of thermal analysis, for example Prof. Honda's invention of thermobalance in 1915 and Prof. Akahira's pioneering work of kinetic study in 1925. Even before the second world war, Honda's thermobalance was commercially available, and DTA and TG were widely applied to metals, ceramics, minerals, electrical insulating materials etc. In the middle of fifties, fully automated DTA apparatuses became available, and with these instruments research on thermal analysis was further promoted.

Based on this history, the first Japanese Calorimetry Conference (afterwards renamed Japanese Conference on Calorimetry and Thermal Analysis) had been organized in 1965, the same year with the establishment of ICTA. One of unique points in the Japanese organization is that both calorimetry and thermal analysis were organized from the very beginning. It was done by the leadership of the founder, Prof. Seki, and it has provided bases for collaboration between two fields. In 1969 the Society of Calorimetry and Thermal Analysis, Japan was established. The activities of our society will be described later in relation with the education.

In the later sixties, increase in application of thermal analysis, especially DSC, DTA and TG, was accelerated by their application to high polymers in relation to morphology and thermal stability. In this period Japanese production of the thermal analysis instruments had been increasing by a factor of 200 percent per year. Successful application of thermal analysis was highly appreciated and it also bore fruit in quality control and industrial standardization, as well. This is seen in newly established Japanese Industrial Standards on TG for estimation of thermal stability, DTA and DSC for measurements of temperature and heat of transformations as well as heat capacity measurement, and TMA for high softening temperature determination of engineering plastics instead of Vicat test. In this establishments, many society members participated in planning, round robin tests and formulation.

There are also similar developments in other fields, such as advanced ceramics, metals and foodstuff. Recently, thermal analysis research in medicine and biological substances shows remarkable advancement.

Thus, the activities of the society covers a wide range of calorimetry and thermal analysis from basic research, such as ultralow temperature highly accurate calorimetry, through fundamental research and development to quality control and industrial standardization. The number of the society members has been increasing steadily up to more than 700. Besides the members, great number of non-member scientists are using thermal analysis as a complementary technique in their research works, while large number of technicians are also engaged in thermal analysis for quality control and industrial standards.

2. Multiple Developments in Thermal Analysis

As seen in the history described above, thermal analysis has been developed in multiple directions.

(1) Expansion in applied fields (increase in variety of substances), for example, from minerals and ceramics through polymers and foodstuff to medicines and biological substances.

* ダイセル化学工業(株)

(2) Transfer of the techniques from fundamental research through development to quality control and industrial standardization.

(3) Advancement from qualitative application to more sophisticated analysis of the data, for instance, from finger print tests to heat capacity measurements, purity determination, kinetic analysis etc.

(4) Increase in variety of thermal analysis techniques from DTA, DSC and TG through TMA and various simultaneous measurement to EGA with MS and FTIR etc.

In relation to each direction of development, education has been made in Japan by universities, colleges, our society, a technical newspaper company and instrument producers.

3. Education of Thermal Analysis in Japan

3.1 Universities and colleges

There are 356 universities and colleges which have faculty of science and/or technology in Japan, so that the total number of departments of chemistry, applied chemistry, industrial chemistry, chemical engineering, materials science and mineralogy seems to be more than 400. Because there is not a common curriculum among them, it is very difficult to investigate education of thermal analysis in these departments. However, differential thermal analysis and heating curve method are seemed to be taught in undergraduate course in majority of them.

3.2 The Society of Calorimetry and Thermal Analysis, Japan

The main activities of the society are (1) annual Japanese Conference on Calorimetry and Thermal Analysis, (2) the quarterly journal named "Netsu Sokutei" (Calorimetry and Thermal Analysis) and other publications, (3) seminar for beginners, which is held once or twice per year and (4) workshop on special topics, which is held precedently or successively to the seminar.

(1) Seminar

Until now, 16 seminars were sponsored by the society, as listed in Table 1, and they are two day courses by several lecturers with instruments demonstration by instrument producers. Because many people begin thermal analysis every year, there is long lasting

Table 1 Seminars by SCTAJ

No.	Date	Place	Attendants	Note*
1	76.7.8-9	Tokyo	92	
2	77.5.19-20	Osaka	57	life science
3	78.5.18-19	Tokyo	58	bioscience
4	79.7.5-6	Tokyo	70	high temperature
5	80.6.18-19	Tokyo	114	beginners, d
6	81.7.10-11	Osaka	105	beginners, d
7	82.7.1-2	Tokyo	52	beginners
8	83.7.4-5	Tokyo	120	beginners, d
9	84.3.15-16	Osaka	65	beginners, d
10	84.9.5-6	Tokyo	102	d
11	85.5.9-10	Osaka	76	fundamentals and materials, d
12.	85.10.16-17	Tokyo	169	materials, d
13	86.5.7-8	Osaka	62	beginners, d
14	86.12.1-2	Tokyo	63	beginners, d
15	87.6.23-24	Kyoto	101	beginners, d
16	88.7.14-15	Kyoto	94	beginners, d

* The symbol d means demonstration, and the main subject is shown.

needs for the seminars, and fairly large portion of the newcomers are engaged in quality control and industrial standards, so that some of the lectures cover these fields. To show versatility and wide applicability of thermal analysis, the society edited a text book entitled "Thermal Analysis: Fundamentals and Applications - Various Applications, from Biological Substances to Ceramics," which consists of five parts, and 156 items are described by 104 authors, almost of whom are society members. Each item is explained in one or two pages with one illustration per page, and there is a comprehensive index. Thus, this text book is also useful as an encyclopedia of thermal analysis.

This text book is used in the seminar together with another text book in which the lecturers write a few page outline of their lecturer.

(2) Workshop

The society also sponsored the workshop to organize informal discussion on a specific topics, usually on sophisticated applications of thermal analysis and calorimetry. It enables for the participants to learn advanced utilization of thermal analysis. Five workshops held till now are listed in Table 2.

(3) Publication

There are two varieties of periodicals published by the society; a quarterly journal named "Netsu Sokutei" (Calorimetry and Thermal Analysis) and annual publication of "Netsu Sokutei no Shinpo" (Progress in Calo-

Table 2 Workshops by SCTAJ

No.	Date	Place	Participants	Topics
1	85.10.18	Tokyo	57	Biology
2	86.5.9	Osaka	55	Polymer
3	86.12.3	Tokyo	85	DTA and DSC
4	87.6.25	Kyoto	70	Purity and Heat Capacity
5	88.7.13	Kyoto	56	New Materials

rimetry and Thermal Analysis). The quarterly journal was first published in 1974, following the former publication of Newsletter. In this journal, reviews, commentaries and miscellaneous articles are published together with original papers and monographs. Usually, one or two pages are allotted to commentaries on the practical applications, such as process control, quality control and industrial standards. Course on calorimetry and thermal analysis for beginners are often planned and published serially.

The annual publication of Progress in Calorimetry and Thermal Analysis has been made since the first Japanese conference in 1965. In each issue are progress reviews of fundamentals and applications covering calorimetry and thermal analysis.

Thus, these publications offer the members opportunities of self-education.

(4) Conference

Since the first conference in 1965, two to six plenary lectures have been given in each conference, and so-called minisymposium on a specific topics is also organized, in which review papers and monographs are read together with original papers. Usually, about 100 original papers are presented in the conference. To celebrate the 25th anniversary, the special conference will be held in Osaka in autumn of 1989. The organizing committee will be presided by Prof. Suga of Osaka University and invite foreign lecturers. Thus, the conference is also a chance for the education.

3.3 The Technical Newspaper Company and Instrument Producers

A Japanese technical newspaper company, Nikkan Kogyo Shimbun-sha, publishing a daily newspaper "Business & Technology", has been making an educational work of corresponding course on analytical chemistry, in which thermal analysis is contained as one item among 13. In the course a subscriber receives

a text book with a collection of problems and learns it by oneself. Then, the subscriber sends the answers and receives the corrected answers. In the 6 day schooling a 2.5 hour lecture is given on each item. This corresponding course has been made since 1972, and average number of subscribers is 180 per year, roughly 30 of whom are also present at the schooling. Because this course is continued for 17 years, total number of subscribers who got the certificate seems to amount to a few thousands.

Five producers are now producing the instruments in Japan, and they also have sponsored various courses on thermal analysis except a newly established producer, MAC Science. They are listed in Table 3. Most of them are for beginners, but some are advanced courses on special subjects, such as kinetics and recent oxide superconductors. Several courses have been also sponsored by foreign producers.

Some of Japanese producers publish magazines for publicity, in which magazines reviews and commentaries of thermal analysis are contained with detailed description on their instruments, while others are gathering information of thermal analysis applications and publish technical data sheet on the applications.

おわりに

上記のように、わが国においては学会を初めとして、熱分析の啓蒙教育活動が長年にわたり組織的系統的に行われている。これは他の国には見られないことである。米国では Turi 教授が米国化学会の活動の一貫として講習会活動を行っているが、これほどの長い歴史もなく、組織的でもない。わが国の教育水準と工業水準の高さ、社会・文化の均一性によるものであり、長年にわたる学会の役員と事務局の努力の積み重ねによっている。また、カロリメトリーと熱分析とを統合して、一つの学会として活動しようとする努力は、近年、国際熱分析連合や欧州各国の学会に見られるが、この点でもわが国は学会設立当初より25年の実績をもっている。

しかし、問題がないとは言いがたい。たとえば、本年2月に開かれたワークショップで、TGやDTA、DSCの基線が零線と一致すべきものとする誤解があり、コンピュータ処理により、見た目がきれいな形に作りかえられた熱分析曲線が喜ばれる傾向があることが指摘された。〔本誌16,76(1989)参照〕。測定原理の基本的理解を欠き、コンピュータの誤用により改ざんされたデータが横行するようになれば、憂慮すべきことである。熱分析を行う

Table 3 Seminars and schools by producers

Company	Type	Times/Period (Frequency)	Attendants	Note
Seiko Electronics	Seminar	32/'81 – (av 4.5/year)	100 – 300 (Tokyo) 50 – 100 (Osaka) (initial – recent)	
	User's School (1–2 days)	12/'85 – (av 4/year)	max. 15	Operation*
Shimadzu	Seminar	33/'73 – (av 2/year)	total 613	Operation*
Shinku Riko	Operating School	71/'85 – (av 24/year)	total 660	Operation*
	Seminar	16/'85 – (av 5/year)	total 480	High Technologies**
Rigaku Denki***	Seminar (planned)	(every month)	max 8 – 12	Operation*

* Attendants operate the apparatus.

** Topics are focused at high technologies.

*** Rigaku Denki Co., Ltd. has not arranged regular and frequent seminars, and it is planning regular seminars.

にあたり、最低限必要な知識を整理し、啓蒙教育の基準を設ける必要があろう。このように、コンピュータ普及により、学会の啓蒙教育活動の重要性が、一層増し、責任が重くなったように思われる。

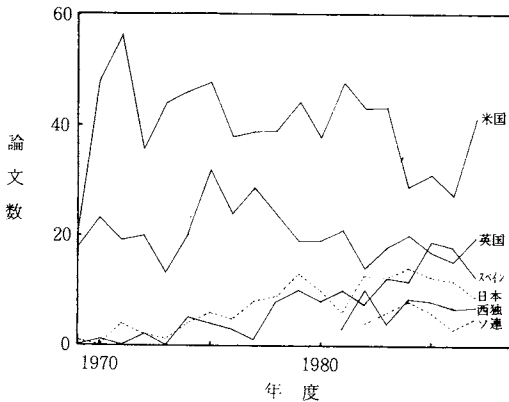
Turi教授は、熱分析の将来に関する基調講演の中で、米国と日本をleading countriesと位置づけた。しかし、上記の活動は国内に限られており、国際的つながりは全くない。わが国の地理的条件や日本語の特殊性もさることながら、欧州における国際交流、Turi教授のグロー

バルな啓蒙教育活動に比べれば、孤立していると言っ
てよいであろう。もちろん、織高研などの国立研究所における発展途上国援助や大学における留学生の受け入れが熱測定分野に及んでいる。日本の援助により熱分析がパキスタンの研究所で開始された例もある〔ICTA News year 21 no. 1 (1988) 17〕。しかし、アジアを中心として、わが国がleading countryとしての一定の役割を果たすことが求められており、そのことに配慮した学会活動が立案されてもよいであろう。

菅 宏*

途轍もなく大きな題目を編集委員会から頂いて、大きな躊躇と困惑を感じるのは筆者一人ではあるまい。しかも限られた頁数に収めるなど至難の技と言う以外に、居直った気持ちで独断と偏見に満ちた筆を思いっくままに走らせてみたい。紙数が尽きたところで適当な云い訳をして筆を擱く。不可能を可能とする唯一の道とみた。

各国の活動度を大雑把に掴む方法の一つに国際誌、例えばJ. Chem. Thermodyn.を選んで、付表に示したように発表論文数を見ることである。米国、英国が群を抜いていることは衆目の一致するところであるが、スペインの急上昇には目を見張るものがある。EC諸国の中でのスペインのGNPの急上昇と比例していることも興味がある。どの民族にもその活動度に波があり、民族エネルギーの高揚が精神的・肉体的活動の諸産物の形で現われているものと受取られよう。1987年の時点ではオランダ、日本、カナダ、西独、ソビエトがこれに続く。日本を除いて、これらの発表件数は、やはりこの分野の歴史と伝統を忠実に反映しているようで、曲線の絶対値、上下変動の傾向と共に、眺めていて興味が尽きない。



米国では、USカロリメトリー会議が主要な発表の場となっているので、アブストラクトを見ると米国内の動向がよく判る。今年7月に44回目の会議がオークリッチの国立研究所で行われ、Thermodynamics of Oxide Superconductors, Thermodynamic Studies of Ligand Binding to Macromolecular Systemsなど、7つのシンポジウムが一般発表と平行して行われた由である。来年度はE.F. Westrum Jr. (以下敬称略)の退官

* 大阪大学理学部

を記念してミシガン大学で行われる予定で、Thermodynamic Properties of Solidsなどのシンポジウムテーマが既に決められている。低温熱測定を中心の一つであったミシガンが静かに消えてゆくのは淋しい限りであるが、対照的にBrigham Young大学が熱測定の一大拠点へと成長を遂げつつある。J.B. Ott, D.J. Eatoough, R.M. Izatt, J. Boerio-Goatesなどの諸氏が、Christensenなき後をしっかり支えているのは誠に心強い。

Bartlesvilleは石油・エネルギー国立研究所に衣がえしてからは、I.A. Hossenlopp, T.E. Burchfieldなどの名前が直ぐに浮かぶものの、全体としての活動度が低下していることは否めない。ここからTexas A & Mに移ったB.E. GammonはK.N. Marshと共に研究やデータ編纂に活躍している。アルゴンヌ国立研ではP.A.G. O'HareがG. Armstrong急逝後、M.L. McGlashanと共にJ. Chem. Thermodynを支えていたが、最近この部門は閉鎖されてNIST (NBSも組織変えでNational Institute of Standards and Technologyと名前が変えられた)に移っている。NBSのA. Cezairlianはユニークなパルスカロリメトリーを設計し、Int. J. Thermophys.の編集長としても活躍している。K.S. Pitzerも年とったとは言え、高温高圧下の流体の熱力学的挙動について昨年度のIUPAC化学熱力学会議のRossini記念講演を行うなど、意気盛んである。

バイオカロリメトリーの分野での米国の躍進は誠に目覚ましいものがある。J. Sturtevant(エール大)は停年後もポスドクと共に研究活動を続けているが、その他にS. J. Gill(コロラド大), B.G. Barisas(コロラド州立大), N. Langerman(ユタ州立大), R.N. Goldberg(NBS), J.F. Brandt(マサチューセッツ大)などの名前が直ぐに浮かぶ。中堅のホープE. Freire(ジョンズホプキンス大)の研究室は、米国でのバイオカロリメトリー研究の拠点となり、NSFなどによる集中投資が行われている由である。

O. Kleppa(シカゴ大)に学んだ門下生もあちこちで活躍しているが、中でもA. Navrotsky(プリンストン大)の造岩鉱物に関する高温熱測定は評価が高い。レストンの国立地質研究所ではB.S. Hemingway, R.A. Robieらがやはり鉱物の低温熱測定の研究を続けている。とにかく米国の人材の厚さは驚異的で、一ヶ所が消えても直

ぐに他の所で新しい芽が育っている。しかし、明るい材料ばかりでは決してない。バイオ関係以外の熱測定分野への研究費はむしろ減少気味であり、これが活動度の低下につながることを恐れて、第41回会議(1986年)で“Calorimetry Conference Statement on Funding of Basic Research in Chemical Thermodynamics”を決議し、基礎研究の重要性を具体的に述べると共に、基盤となる財政的援助を政府及び関連機関に訴えている。また、殆んどNBSのサービスで続けられていたBull. Chem. Thermodyn. 中の前年度発表の関連論文リストの製作が資金難で行き詰まり、1985年版以降の同誌の発行が大巾に遅れているのも暗いニュースである。

カナダの研究グループも、しばしばこの場で研究発表を行う。NRCを退官したG.C. Benson(オタワ大), L. G. Hepler(アルバート大), J. E. Desnoyers(ケベック大)は我々にも馴染深い、D. Patterson(マクギル大), C. Jolicour(シャープブルック大), R. D. Weir(王立防衛大), M. A. White(ダルハーヅ大), P. Handa(NRC), らの活躍も見逃せない。J. A. Morrisonの逝去は痛恨の限りであるが、彼の播いた種は世界各地で順調に育っている。

熱測定分野での凋落が激しいのが英国であろう。つい十数年前まで、J. D. Cox, H. A. Skinner, A. J. Head, L. A. K. Staveley, O. Kubaschewski, J. H. Everett, R. W. Hillなどが色々な分野で世界をリードしていたが英国国立物理研究所(NPL)が組織の大きな再編成をした頃から、研究者が分散してその活動度が急激に減少している由である。昨年(1985)の第12回Experimental Thermodynamics Conference(ライセスター大)に出席された木村隆良氏(近大理工)によると、出席者が50~60名程度であり、米国や近隣諸国からの参加も含めて発表も40件程度であって、とても往時の姿を偲ばせるものは無いとのことである。総会では参加者の激減が問題となり、どのようにして増加させるか、或いは現在規模に止めた方が良いか? 外国へのサーキュラーの出し方などについて活発な討論が行われたそうである。現在、良く名前を聞くのはM. L. McGlashan(ロンドン大), M. B. Ewing(同), G. Pilcher(マンチェスター大), J. A. Spencer(リーズ大), J. S. Rowlinson(オックスフォード大)位であろうか。

ポルトガルやスペインの研究者は、英国で学んだ人達が多い。1986年の第9回IUPAC化学熱力学会議の際に、H. A. Skinner, L. A. K. Staveleyがリスボン工科大学から名誉教授の称号を受けられた際の式典は印象的であって、両国の学問的関係の深さを改めて認識させた。英国

の伝統と技術と精神がそのまま伝わって、今日のこれらの国々の活力となっていることを考えると、それは場所を変えて生き続けているという感じを強く持つ。卓抜した研究グループの数こそ少なくなっても、J. Chem. Thermodyn. の第2位を保ち続けているのは、やはりJoule以来の実験熱力学の伝統の重みであろう。依然として英国人著者による秀れた熱力学教科書が多いことを考えると、我々に与える影響は決して過小評価すべきではないであろう。

ヨーロッパ全体を見渡すと、一般的に活気に満ちている。日本と類似の学協会をもつものとして、フランスのAFCAT(Association Française de Calorimétrie et d'Analyse Thermique)、同じくイタリアのAICAT、ポーランドのPolish Association of Calorimetry and Thermal Analysisなどがあり、シンポジウムが定例的に行われている。スイスやスペインでも、同様な協会が近年作られた。また、北欧諸国が共催するNordic Symposium on Thermal Analysis and Calorimetryも1~2年毎に、更にこれらの学協会が共催して行うESTAC(European Symposium on Thermal Analysis and Calorimetry)が3~4年毎に開かれている。これ以外にも、単独または共催で行われる各種夏の学校、ドイツのKalorimetrietageなど、流れてくるニュースは多彩である。その記要がThermochimicaの特集号として発行されることもあって、その活動の一端を窺い知ることが出来よう。

フランスもLavoisier以来の伝統に支えられて、熱測定 of 盛んな国である。故Tian及びCalvet教授の貢献を記念して作られたマルセイユのCentre de Thermodynamique et de Microcalorimétrieには、現在J. Rouquerolが副所長として、同時にAFCATの会長として、R. Sabbahらと共に広範囲な研究活動を行なっている。同じマルセイユのプロバンス大学にはCalvet教授の高弟H. Tachoireが低温マイクロカロリーメトリーで、また、J. P. Brosが高温熱測定の分野で健在である。ニュースにはL. Elégantが、グルノーブル核研究センターにはE. Bonjourが、パリ北大学にはC. Pommier, K. Chhorらが、パリ南大学ではA. Dworkinらがそれぞれの分野で活躍している。クレアモンドフェランのJ.-P. E. Grolierは高圧下溶液の熱力学的研究で国際的にも著名である。

高圧で思い出すのは西独である。且てNernstの第三法則の実験的検証のため、低温熱測定 of メッカとなったドイツが、第2次大戦後にどのような変革を遂げたかは等しく興味的であったが、高温・高圧熱力学分野へと見事な変身を遂げ、卓抜した業績を既に挙げている。カールスルーエ大E. V. Franckグループ、ボッフム大G.

M.Schneiderグループなどにピークが見られ、「古い皮袋に新しい酒」の典型を見る思いがする。ポッフムには十台前後の高圧発生器が備えられ、数多くの学生が懸命に実験していた姿が忘れられない。

ポーランドの熱測定の歴史も由緒深い。熱測定における標準物質の必要性を訴え、IUPACの中に化学熱力学委員会を設置を提唱して実現した故Swietslawski教授の輝かしい業績を記念して作られた物理化学研究所(ワルシャワ)には、S.L.Randzioなど数多くの研究者がいる。化学熱力学国際会議が共産圏で行われる際には、必ずSwietslawski記念講演が行われる習わしで、昨年(1977年)の第10回(プラハ)では同研究所所長のW.Zielenkiewiczが講演を行った。ロツラフの低温・構造研究所にはB.Stalinski、クラコウ大にはJ.M.Janik、ウチ大のS.Taniewska-Osinskaらが、それぞれの分野で精力的な熱測定を行っている。

お隣りのチェコスロバキアでも熱測定は盛んであり、第1回チェコ熱測定会議(1977年)に日本熱測定学会を代表して祝詞を携えていった記憶も懐かしい。プラハの化学工学基礎研究所のE.Halaグループが中心的役割を果たしているが、それ以外にプラハ工科大学R.Holub、物理化学・電気化学研究所S.Cernyなど、相対的に液体や溶液の熱力学分野が盛んである。これらの研究成果は、科学アカデミー発行のCollection of Czechoslovak Chemical Communicationsに発行されることが多い。このような背景もあって、J.Pick(チェコ化学会会長)が化学熱力学国際会議をプラハに誘致したいとの提案を行った際に、満場一致で可決された経緯がある。またV.Maijerはデータ編纂に秀れた能力をもち、蒸気圧、および蒸発熱に関する成書は、よく評価されたデータ集として定評ある刊行物である。

ソビエトの熱測定も盛んである。隔年に開催されるAll Union Conference on Calorimetry and Chemical Thermodynamicsから送られてくる予稿集は平均して500頁位であり、研究者層の厚さを窺わせるに足りるものがある。その中心的役割を果たすものは、やはりモスクワ大学熱化学研究室であろう。Berthelotに学んだLouginiが創始した研究室で、著名な熱化学者に引継がれたのち、現在はG.L.Gal'chenko、V.P.Kolesovが中心となって反応系、非反応系を問わず幅広く研究が進められている。これ以外に同大学にはG.F.Voronin、L.N.Sidorov、Yu.D.Tret'yakovがそれぞれ主宰する研

究室があり、熱測定の一大拠点となっている。他にも高温研究所のV.Ya.Leonidovグループ、カルポフ物理化学研究所V.E.Ostrovskyグループ、ノボシビリスクのI.E.Paukovグループ、チューメン大S.N.Hajievグループなど幾つかの活発なセンターがある。トビリシの物理研究所でG.M.Mrevlishviliらが進めている生体関連物質の低温熱測定は異色であり、またここで学んだP.L.Priyalovは蛋白研究所に移った後に高感度走査型マイクロ熱量計を開発して、世界のバイオ熱測定分野に大きな寄与をしていることはご承知の通りである。

バイオカロリメトリーと言えば、欧州全体でも盛んである。I.Wadso(ルンド)、H.Hinz(レーゲンスブルグ)、V.Pfeil(ベルリン)、J.Belaich(マルセル)、G.Rialdi(ジェノバ)、P.Mateo(グラナダ)、A.Beezer(ロンドン)など、著名な研究者が各国で活躍している。I.Wadsoはとりわけ組織力に秀れており、彼のイニシアティブでしばしば国際研究集会が開かれている。

中国の熱測定人口も少なくない。中堅研究者の多くは武漢大学屈松生に学んでおり、ここが熱力学教育の中心機関となっている。送られてくる教科書を見ると、レベルは決して低くない。研究の中心は北京の化学研究所胡日恒グループ、北京大学劉端麟グループ、清華大学劉雲、西北大学張志英、南開大学陳梯、浙江大学嚴文興の各グループなど、枚挙に遑ない。今年8月北京で行われたIUPAC・中国化学会共催の化学熱力学国際会議には、国内から110件の申込みがあったそうである。

今回の化学熱力学国際会議(1990年夏)は、熱心な誘致が功を奏してイタリアで行われることになったが、これも急勾配の国である。トリノのG.Della Gattaはとりわけ研究に、組織化に活発な人で、同会議の開催はミラノのA.Shiraldiの協力のもと、実質的に彼に負う所が大きい。ところで、IUPAC化学熱力学委員会の中に、日本がなぜ誘致運動に踏み切らないのかという声が出始めている。この分野の歴史の浅い日本が、外国の目から見て本当にアクティブと映っているのだろうか? 他国の姿は良く見えても、自国の姿はなかなか判りにくいものである。

紙数が尽きて省略せざるを得なかった国やグループが幾つもあるのは心残りである。最後に資料をお寄せ下さったモスクワ大コレソフ教授、千原秀昭教授、木村隆良博士に厚く御礼申し上げる次第である。

「期待と提言」への「回答」

崎山 稔*

「熱測定への期待と提言」は私が本誌の編集委員長を務めていた時に編集委員会が企画し、本誌に掲載された。ほとんどが会員でない多くの執筆者から暖かいご声援と共にご意見をお寄せいただくことができて、この種のものとしては本誌で初めての企画であったことと共に、この時の会誌編集は今でも懐かしい思い出となって残っている。

提出された「期待と提言」は実に多彩で、それらすべてに答えて行くことはなかなか難しい仕事だなどそのとき感じたが、その考えは今でも変わっていない。熱測定には熱測定に特有の方法論があり、それを発展させながらその方法論になじむ形で他の分野からの「期待と提言」に答えて行くことにならざるを得ない。

そのような新しい発展の一つの形が熱測定のマクロ化といえるであろう。3年間に亘って実施された総合研究「マイクロカロリーメリーの開発」も一つの刺激要因となって、この5年間に我国で熱測定各分野のマクロ化の研究がかなり進展したといえてよいであろう。私自身もこれに参加して、燃焼熱測定のマクロ化にある程度の見通しを立てることができるようになったが、勿論、未達成の課題も残されている。精密さと確度を保持しながら試料量、測定熱量を従来のものに比較して文字どおり桁違いに小さくすることがマクロ化であるが、単に規模を縮小するだけでは成功するはずはなく、新しい発想と工夫が要求されるのは当然のことである。熱測定各分野のマクロ化研究の今後の発展は期して俟つべきものがあると私は考えている。

「期待と提言」のなかで私自身に特別関係の深い文章があった。細谷治夫氏の一文である。同氏は芳香族炭化水素の熱化学データの欠乏を嘆き、測定のマクロ化の必要性を説かれる。この点は私も同感であるが、次の論点である出版毎にデータの数値が変動するのは何故かという疑問にはお答えしておく必要があるようだ。

データ集のデータは通常、複数の実験値から導かれるが、まず個々の実験値を算出する段階で使用する補助データ(たとえば、炭化水素の標準生成エンタルピーなら $\text{CO}_2(\text{g})$ と $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ のそれ)に依存する。CODATA Key Values for Thermodynamicsはこの点での曖昧さを無くすために使用を推奨されている基本データであるが、この推奨以前のデータあるいはこれに準拠しないデータ

* 大阪大学理学部

は当然その影響を被ることになる。次に新しい実験値が出現したときには当然過去の実験値と併せて重値平均が行われ、新しい値が採用される。ただし各データへの重みのつけかたには任意性があり、そのデータ集の編集方針、編集者の判断に影響される。

これらが変動の原因といえるが、原子量のような、より基本的な数値でも同様な理由で再検討が繰り返し行われ、新しい数値が定期的にIUPACから公表されていることを指摘しておけば十分であろう。実験に基づいて決められる数値の宿命である。

また、熱力学データを見るときには必ずその uncertainty も見ていただきたい。あるいは本格的な研究に採用されるのであれば uncertainty が何らかの形で明示されている本格的なデータ集からデータを取ってほしいというのが私の希望である。化学便覧のデータの多くには uncertainty が記されていないし、それを推定するルールも記されていないが、その点は便覧の編集関係者に一考をお願いせねばなるまい。

この問題に関係して今後の問題になるのは我国には熱力学データの本格的な critical evaluation を行なう態勢が、一部を除いて、まだ作られていないという点である。勿論、今日の国際化時代においてはそのような事業は国際的協力で行われることが望ましいが、それに参加するにしても、そろそろデータの問題に関心を深める必要があるのではないか、というのが常々感じている事柄である。少なくとも私が関与した限りにおいて、現在に至るまで、化学便覧に記したデータはほとんど外国で出版されたデータ集に依存していることを告白せざるを得ないので現実であるからだ。

この度、編集委員会から「期待と提言」への「回答」を執筆するよう依頼された時、私は当惑の念を禁ずることが出来なかった。第一に、回答をこのような形であることが本当に適切かどうかという問題である。私の場合は疑問に対する回答という形になったが、期待と提言に対する回答は本来、熱測定関係者の研究・開発の成果そのものによって示されるべきものではなからうか。第二に、本学会に属する多数の研究者の中から僅か2人の「回答」で果して有意義な回答になるかどうかという問題である。更に、偶然であろうが、2人が「期待と提言」を企画した当時の編集委員会のメンバーであることも気にかかる。

何分このような疑問をもちながら、編集委員長からのたつてのご依頼で執筆したので、不十分な点は平にご容赦をお願いする次第である。

生体高分子研究の展開によせて

高橋克忠*

5年前、多くの方々から広い分野にわたり学会に対して貴重なコメントが寄せられた。中には、集積されているデータの量が少ない、発表されたデータにどの程度の信頼性があるか、データはどこを参照すれば見ることができるか、といった全ての学会員が噛みしめて考えてみなければならない問題が含まれている。しかし、ここでは私の専門分野の事柄に限らせて頂くことにし、京大理学部の郷信広氏(当時は九大理)によりなされた生体高分子の研究についての提言に対する現在の私の認識を述べさせて頂く。なお、それは狭い研究分野に携わる一個人のものであることをあらかじめお断わりしておく。

いうまでもなく、生体高分子の特異的な機能がどのように発現するのか、その構造と物性との関連を明らかにすることは現在の生物科学の主要な課題である。立体構造のエネルギー計算を手段としてこの問題に携わっておられる郷氏は、熱測定を系のグローバルな情報を得るのになくしてはならない方法として位置づけた上、生体高分子の構造と機能に関するより詳細な知見を得るために、分子に関するより多くの情報を与える他の研究手段を併用することを推奨しておられる。

ここでいう他の研究手段のまず第一に挙げられるのは郷氏も述べておられるNMR分光法であることは私も同感である。NMRは分子に関して、その局所的な性質を知る手段としては現在もっともinformativeなものであることに異論を唱える人はまづいないであろう。その他に郷氏は氏自身その確立をめざして強力に進めておられるエネルギー計算にもとづく分子の静的・動的立体構造のシミュレーション技法ならびに今日ごくありふれた手法として生化学研究室に定着しつつある遺伝子操作技術を挙げておられる。

NMRとの併用あるいは双方の立場の研究者の協力は従来からも進められてきた。しかし、提言より5年を経た今でも、NMRと熱測定の双方の協同作業で特筆すべきあらたな知見が得られたということは私の知る範囲ではないようである。ただ互いに矛盾のない結論が二つの方法から別個に得られたという事例は多い。たとえば、特定のアミノ酸残基のNMRシグナルの温度依存性から評価された変性中点温度が高感度DSC測定で得られたものと一致したというようなことである。勿論、片方の方法で見えなかったものが、他の方法で見えるようになったということもある。温度変性途上においてタンパク質

* 大阪府立大学農学部生物物理化学

分子の会合状態が変化することが確認されたのはそうした事例であろう。これらは、重要な中身を含むものであるが、紙数に限りがあるので、ここでは述べない。しかし、こうした具体的な事柄とは別にもっと大きな成果があったことを強調しておきたい。すなわち、このような協力を通じて、熱測定の重要性をあらためて認識されたNMRプロパーの人を数多く知っていることである。タンパク質の構造安定性について、pHの影響などを踏まえた局所的なアミノ酸残基の役割を考える時、熱測定に寄せられる期待が一層大きくなっていることを強く感じている。

エネルギー計算との併用は、正直なところどの程度の取り組みがあったかについて語る資格はないが、郷氏の方法のみならず、分子の表面や局所エネルギーの計算方法がどんどん提案されており、熱測定に従事する立場のものとして今後この方面の取り組みを積極的に進めていかなければならないと考えている。

次に、遺伝子操作との併用に関して、アミノ酸置換タンパクの熱容量測定で私共のグループが少々関与したもののについて述べる。プロテアーゼインヒビターの一つSSI(*Streptomyces subtilisin inhibitor*)では分子の表面に露出したアミノ酸残基を他のアミノ酸で置換した場合、それがそのインヒビター活性に必須のものであっても、グローバルな安定性にはほとんど影響を与えないことがわかった。しかし、このことがSSIに固有のものなのか、或いは他の球状タンパク質についても言えることなのかはわからない。このアミノ酸置換タンパクの熱容量測定は、現在、タンパク質系でDSC測定を行なう場合の主要な流れとなっている。阪大蛋白質の油谷克英氏によるトリプトファン合成酵素 α -サブユニットでの系統的な実験が世界的にも代表的なものである。それ以外に採り上げられたタンパク質としてはリボヌクレアーゼ、リゾチーム、テトラサイクリンリプレッサータンパクなどがあるが、何干という酵素が知られているなかで、この種の系統的な実験がまだごくわずかなものでしかなされていらないにはそれなりの理由がある。DSC測定で有意な解析をするだけの質の良いデータが得られるタンパク質試料にめぐり会うことがまれであるからである。タンパク質の側で遺伝子操作の技法でアミノ酸置換体を得ることはまずシステムとして完成されているといえるから、問題はむしろ熱測定の側にある。

DSCで熱変性の熱力学量を得るためには、変性が可逆的におこる性質のものでなければならない。しかし、多くのタンパク質では変性後、非特異的な分子間の相互作用で会合が起り、可逆的な変性を示さない。高感度の示差走査熱量測定による変性の過剰熱容量測定が可能に

なったが、実はこの種の実験により熱力学的に有意なデータを導くには、変性を可逆的に観測できる、より低濃度での測定が可能な高感度の装置が必要であり、現在ある装置はこの条件を満たしていないことが明らかとなってきた。勿論、現存の装置でも、ある範囲のタンパク質試料について系統的な実験をし、基本的な熱力学量を求めることは可能である。しかし、タンパク質いや生体高分子一般につき、構造と物性との関連を明らかにするという立場からは、感度の点でさらに改良が必要であるこ

とは明白なのである。

この5年間の経過は提言を頂いた郷氏のみならず、熱測定に好意的な多くの生化学研究者にとって満足な結果をもたらしたとはいえないかもしれない。しかし、この提言に沿った多くの試みが各所でなされつつあるのは確かであり、また少なくとも、それを通じてあらたに取り組むべき問題が浮き彫りにされてきたということは熱測定に従事する者にとって大きな成果であったと思う。今後も各界の方々の協力を期待して止まない。

図で見る日本熱測定学会25年小史

畠山立子*

1. 学会の設立

1965年、日本熱測定討論会が関集三先生をはじめとする先駆的のメンバーによって組織され、日本化学会の主催により、大阪において約200名の参加者が集り、その幸先よいスタートをきった。同じ年、最初の国際熱分析会議がスコットランドのアバデーンで開かれた。日本熱測定学会は設立の頭初よりカロリメトリーと熱分析を行う人々が一つの組織に結集したものであって、これは諸外国と大変異なる点であると云える。

討論会参加者も年を追って増加し、又発表される研究も多岐にわたってきたことを背景に1969年日本熱測定研究会が設立され、1970年から季刊のニュースレターが発刊されるようになった。1973年に日本熱測定学会が設立され、1974年より学会誌「熱測定」が発刊され現在に到っている。

2. 会 員

Fig. 1に日本熱測定学会の会員数の変化を示す。1974～84年ほど横ばいを続けていたが、近年漸増している。

会員は会誌を配布され、会誌に論文を投稿することができる。さらに熱測定討論会や学会の主催する催しに参加すること、熱測定に関する最新の情報を知る機会が多いことがその特典である。

Fig. 2に維持会員数の変化を示す。

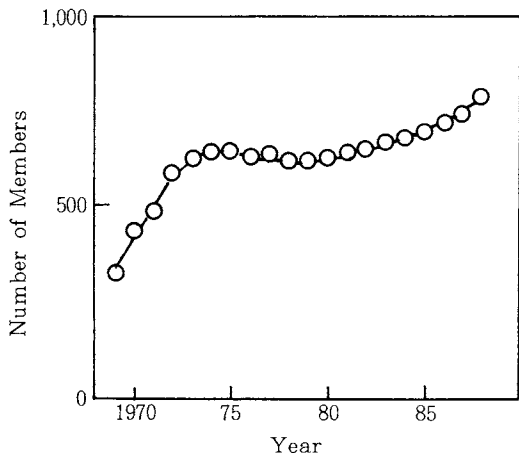


Fig. 1 Number of member of the society.

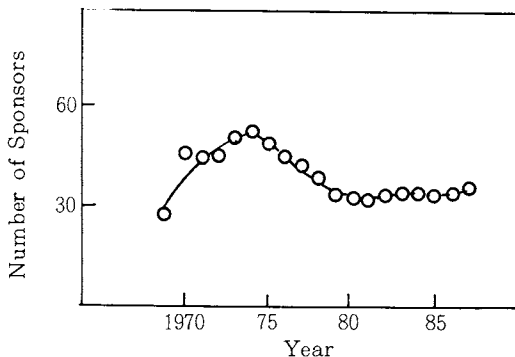


Fig. 2 Number of sponsor of the society.

Table 1 歴代会長名及びその任期

名	前	所 属	任 期
1	関 集 三	大 阪 大 学	1969～1970
2	大 坪 義 雄	早 稲 田 大 学	1970～1971
3	藤 代 亮 一	大 阪 市 立 大 学	1971～1972
4	神 戸 博 太 郎	東 京 大 学	1972～1973
5	関 集 三	大 阪 大 学	1973～1974
6	藤 代 亮 一	大 阪 市 立 大 学	1974～1975
7	武 内 次 夫	名 古 屋 大 学	1975～1976
8	関 集 三	大 阪 大 学	1976～1977
9	大 塚 良 平	早 稲 田 大 学	1977～1978
10	中 西 正 城	御 茶 の 水 大 学	1978～1979
11	神 戸 博 太 郎	東 京 大 学	1979～1980
12	森 本 哲 雄	岡 山 大 学	1980～1981
13	佐 多 敏 之	東 京 工 業 大 学	1981～1983
14	土 屋 亮 吉	金 沢 大 学	1983～1985
15	近 藤 良 夫	京 都 大 学	1985～1987
16	矢 沢 彬	東 北 大 学	1987～1989

3. 委 員 会

委員は会員の投票により選ばれ、会長は委員会において互選され、年一回討論会の時行われる総会に報告される。Table 1に歴代会長の名前を示す。

Fig. 3に委員会の構成を示す。委員会は年に一度、幹事委員会は年4回開かれる。委員の選出に当ってはいろいろの世代及び研究分野にまたがるように配慮されている。編集委員長は、編集委員会を主催する。

4. 熱測定討論会

Fig. 4 熱測定討論会が行われた場所を示す。図中の番号はその回数を示している。広い地域に分布しているこ

* 繊維高分子材料研究所

The officers for the society

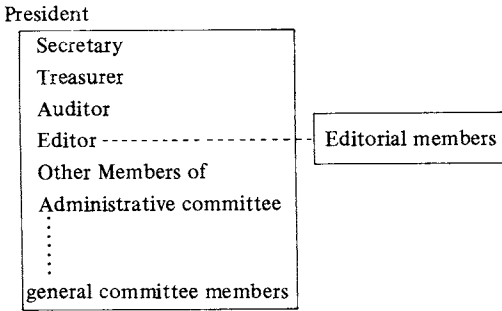


Fig. 3 Organization of the committee.

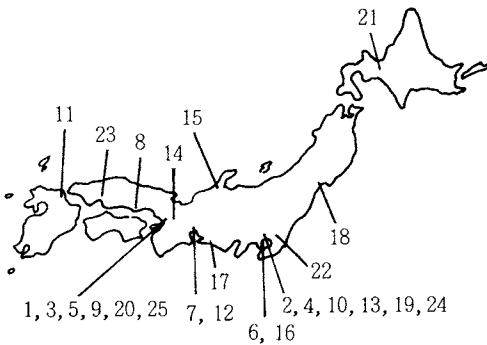


Fig. 4 Location of the annual conference.

とが分る。1977年には、第5回ICTAが京都で例会が東京で行われた。1986年は熱物性研究会とのジョイントミーティングが筑波学園都市で開かれた。同年、日本-中国ジョイントシンポジウムが、杭州に於いて開催された。

Table 2.に熱測定討論会が行われた場所、日付、委員長を示す。

Fig. 5.に討論会参加者を示す。

Fig. 6.に討論会に於ける発表報文数を示す。凶中、黒丸は、第5回ICTAの発表数を示す。参加者の増減にかかわらず、発表数は少しずつ増えている。

5. 出版

Fig. 7.に「熱測定」の1年当り総頁数を示す。会誌の総頁数は、予算によって制限されている。

Fig. 8 に学会収入に対する会誌発行に要する費用のパーセントを示す。会誌発刊費は毎年増加して、学会財政を圧迫している。

Table 3.に1974~89年の編集委員長を示す。編集委員会は通常年4回開催される。

1982年まで毎年、学会編集による「熱・温度測定と熱分析」1983~86年までは「熱測定の進歩」が出版された。

Table 2 熱測定討論会の開催地, 委員長

年	月	日	開催地	委員長
1	1965	11月19-20	大阪	関 集三
2	1966	11月17-19	東京	益子洋一郎, 向坊 隆
3	1967	11月27-28	大阪	藤代 亮一
4	1968	11月14-15	東京	神戸博太郎, 大坪 義雄
5	1969	11月20-21	大阪	大野宗三郎
6	1970	11月19-20	横浜	金網 久明
7	1971	11月25-26	名古屋	武内 次男
8	1972	11月28-29	岡山	森本 哲雄
9	1973	11月14-16	大阪	関 集三
10	1974	11月28-30	東京	高橋 洋一
11	1975	11月19-21	福岡	尾山外茂男
12	1976	11月18-20	名古屋	内藤 奎爾
13	1977	12月1-3	東京	中西 正城
14	1978	11月16-18	京都	菅 宏
15	1979	10月3-5	金沢	土屋 亮吉
16	1980	11月12-14	横浜	佐多 敏之
17	1981	11月11-13	浜松	佐藤 太一
18	1982	10月6-8	仙台	矢沢 彬
19	1983	10月5-7	東京	中西 正城
20	1984	11月13-16	大阪	菅 宏
21	1985	9月25-27	札幌	石井 忠雄
22	1986	11月22-24	筑波	三井 清人
23	1987	10月12-14	広島	服部 信
24	1988	10月3-5	東京	谷口 雅男
25	1989	10月31-2	大阪	菅 宏

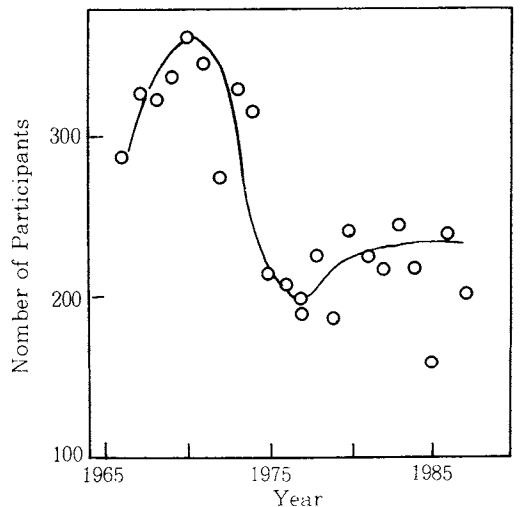


Fig. 5 Number of participants in the annual conference.

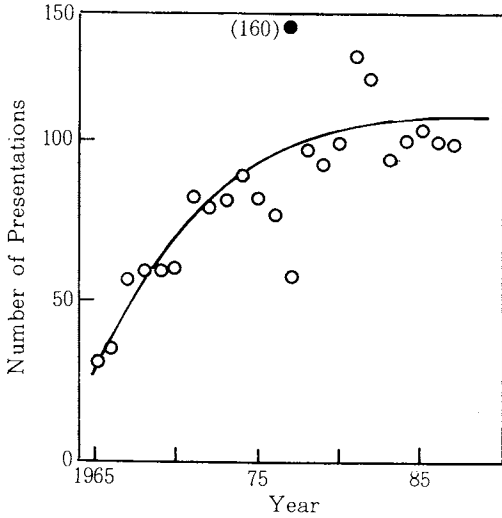


Fig. 6 Number of presentations in the annual conference.
●; ICTA

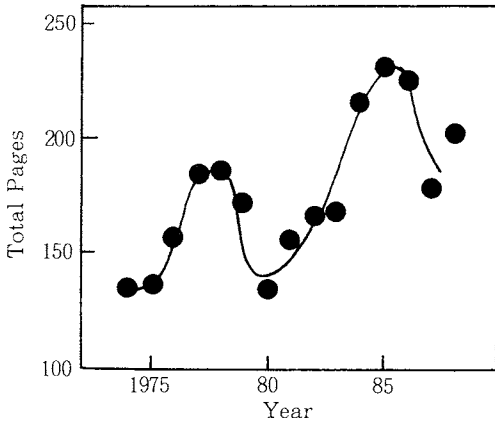


Table 3 歴代編集委員長

No.	名 前	期 間
1	高 橋 洋 一	1973~75
2	菅 宏	1975~77
3	三 田 達	1977~79
4	上 出 健 二	1979~81
5	谷 口 雅 男	1981~83
6	崎 山 稔	1983~85
7	小 沢 丈 夫	1985~87
8	高 橋 洋 一	1987~89

上記の出版事業の他に1986年学会主催の講習会に使うことを主な目的として「熱分析の基礎と応用」が出版された。二刷りの後、1989年に改訂版「新・熱分析の基礎と応用」が発刊された。

6. 教 育

本号特集4（小沢丈夫氏）参照。

7. 財 政

Fig. 9.に収入と支出の変化を示す。会計監査は1983~

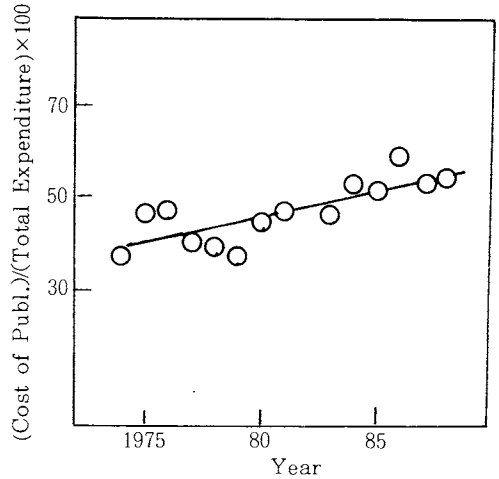


Fig. 8 Percentages of the cost of publication per total expenditure of the society.

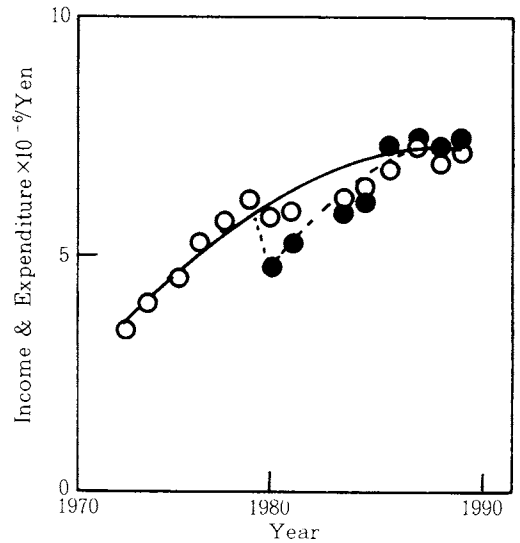


Fig. 9 Total income and expenditure as a function of year.
○: income, ●: expenditure

86年大塚良平先生，86～89年は中西正城先生によって行われてきた。

8. その他の活動

1. グループ活動

応用熱測定グループ：年に数回会合をもち研究討論，

情報交換を行うとともに，会誌「応用熱測定の頁」の編集に携さわっている。

熱力学データベース及びBull.Chem.Thermodynamicsの情報収集グループがある。

2. その他，ICTAを始めとする国際組織に協力関係を維持している。