

## 第27回熱測定討論会報告

## 第1会場レポート

第27回熱測定討論会は、第12回熱物性シンポジウムとのJoint Meetingとして11月6日～8日にかけて京都御所の西側、きょうと平安会館で盛大に行われた。第1会場、平安の間は100名以上がゆったりと聞ける大変素晴らしい会場で、一般講演59件と3件の特別講演が行われた。特別講演はまず、Lund大のG. Olofsson博士のマイクの踊り出すような迫力で英語も流暢に、素人にも分かりやすく、水・非水両相媒中での両親媒性物質の会合反応のカロリメトリーについて話された。2番目の特別講演はLisbon大のC. A. Nieto de Castro教授の「The Thermal Conductivity of Supercritical Fluids—The Case of Refrigerants—」で演者の研究を中心に基礎から応用まで精力的に話され分かりやすかった。最終の特別講演は、熱測定とは離れたテーマで京大工の高橋康夫先生が「建築の伝統・都市の伝統—京都」について話された。「京に田舎あり、田舎に京あり」、「花の田舎」、さらにビデオで色々な側面から京都を示され「花をどのようにさかせるのか?」ということで話を結ばれた。門外漢ではあるが、大変興味深いお話が聞け、京都での学会開催の特徴がよく反映した特別講演であった。

一般講演のテーマ数は装置・測定法、熱分解、高分子・ガラス転移、生体がそれぞれ、10, 25, 12, 12件であった。以下に簡単にその内容を報告する。

まず装置・測定法の分野では、ハイフォネイテッド技術の一手法としてTG-DTA/FT-IRやDSC-FTIRを用いてプラスチックやエポキシ系接着剤についての報告であった。熱分析の温度計測の定量性を再検討した報告や熱物性で誤差の少ない接着性ペーストを探すことであるとの示唆に富む報告もあった。すでに解決済みと考えてきた問題でも学会でじっくり聞くと新たな視点が見えてきて、再指摘を受けたのは報告者だけではないと思う。フェージ制御の導入/微小電圧の周波数変換/水銀等の三重点温度の評価/連続測定フロー型熱量計/TMA針入法利用動的熱機械測定の実用等が報告された。材料の薄膜化等(他の分野でも膜関連の研究が発表され装置の高感度化は着実に推進されている)のため、従来より少量での試料の断熱マイクロカロリメータを開発したとの報告があった。

熱分解分野については、粉体の熱分析の解釈にはじめてフラクタル概念の導入を行った話があり、今後、理論と熱測定・熱分析現場との対応が広く議論されそうである。物質の熱危険予測システムの開発は応用範囲が広そうだと感じた。発生気体分析法が、ここ数年急速に試みられはじめ、TG/DTA/MS同時測定法が6件(他に関連2件)発表された。質量数を指標として構造推定/ソフティオン化/2種のMSの比較/発生ガスの定量/ポリマーの熱分解等、TG/MS法の顔見世が終わり、いよいよ問題点の見直し期に到達したように思われる。さらにギ酸イットリウム・塩基性炭酸銅・硫酸リチウム等の熱分解の問題点の発表があった。サーモトロピック液晶性ポリエステルの高圧下反応/ $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -CuO系混合物の磨砕/アルカリ土類亜硫酸塩/ $\text{NaClO}_4$ の脱水/有機物中金属の定量/金属上のペイント薄膜の硬化度等の熱分解過程についての報告もあった。

高分子・ガラス転移の分野では単繊維/TSC曲線・RMAスペクトルの検討/酸無水物硬化エポキシ樹脂/カウツマン温度と $T_g$ の圧力依存性の検討/非晶質のガラス転移点近傍でのエンタルピー緩和現象等の報告があった。固溶体組成依存型/多糖—水系におけるガラス転移現象/高圧DTA法によるポリスチレンのガラス化/糖等のゲル・ゾル転移温度の変化/アガロースのゲル化に対する糖等の影響等を検討している報告もあった。

生体に関する講演では、コンカナバリンA等の混合熱/フラジェリンの熱容量等の温度依存性/正方晶系リゾチム結晶の低温熱容量測定/ジヒドロ葉酸還元酵素のグリシンをアラニンにかえた場合の熱力学的安定性の検討等の各報告があった。非生物有機ポリマー合成反応(紀本・藤永反応)に着目し、生命の起源について具体的な道がひらける可能性があること、さらに、地球温暖化対策の炭酸ガス除去に役立つことを考えた熱測定を試みた報告があり、今後の進展が待たれる。抽出成膜したものの固体構造の熱測定/ホスファチジルコリンで包括したポリヌクレオチドと突然変異剤間の相互作用の検討/非相補的塩基混合体の濃厚溶液での塩基対形成/DNA・プロタミン複合体への色素のintercalation等の報告があった。

終日、参加者の討論も大変盛んに行われ、学会特有の議論が展開されたと考えている。会場以外でも、会場の前のロビーで、議論の延長が終日続けられた。討論会に

参加して、基礎分野の発展も確認でき、装置にも着実な進歩が認められ、さらに来年以降も活発な討論が期待できるだろう。討論会運営の細かい心くばりが随所にみられ、さらに座長の好リードで、トラブルもなく講演が行われたことを付け加えておく。

(福井大学教育学部 伊佐公男)

## 第2会場レポート

第2会場は平安会館2階嵯峨の間を使った。宴会場によく使われるデラックスな感じの個室で収容人員は最大60名程度である。

この会場では次のようなセッションが行われた。

第1日(11月6日)

午前 高温測定1および2

午後 相転移・相変化1～4  
ビデオ・セッション

第7日(11月7日)

午前 ミニシンポジウム—溶液および界面の熱化学1  
および2

午後 同上 3  
ミニシンポジウム—計算機シミュレーションと  
熱測定1～3

第3日(11月8日)

午前 低温熱測定1および2

午後 同上3および4

筆者は討論会全体の総括責任者としての立場上、必ずしも終始会場内にいることができなかったが、出席者数は、全体として地味な基礎研究的な発表であるにもかかわらず、一部を除いて30～50名であり、活発な討論が続く、時間調節のため設けたブレイクの時間はすべてセッションに吸収されたように見受けられた。

以下、筆者が出席できた部分を中心にレポートする。初日は高温熱測定6件、相転移・相変化15件の発表が行われたが、特に後者が数が多いことは、この主題の持つ平衡論と速度論両面への広がりを反映したものと考えられる。多様性に富んだ発表内容のうち、筆者としては水の関与する相転移の問題に興味を引かれた。次に、本討論会としては初めての試みであるビデオセッションは19時～21時半頃という時間帯で、残念ながら、熱測定側の参加者が若干少なかったが、関係者の努力でバラエティに富むビデオが集められ、発表者の要を得た解説もあって、興味深い内容であった。熱物性側から提供されたビデオは流体解析などマクロな立場のものが多く、熱測定側のはスーパーコンピュータによる分子シミュレーションのグラフィクスや、超微粒子のレーザーマニユビ

ュレーションなど分子レベルの現象を扱ったものであった。

第2日目のミニ・シンポジウムであるが、最初の“溶液・界面”については、この分野常連の発表でも概して従来にくらべ討論が活発であった上、依頼講演の半田氏(京大薬)と中原氏(京大理)の型破りの発表が会場を沸かせた。一方、“計算シミュレーション”に関しては、熱測定学会員による発表は少なかったが、4件の依頼講演によって、最近の状況と進歩が説明された。このなかで片岡氏(京大理)による講演は、題目内容が総合報告的であったこともあって、立ち見が出る程の多数の出席者を集めた。その他の依頼講演も分子間ポテンシャルエネルギー、溶液や相平衡のシミュレーションなど、現在の中心的話題に関するものであったが、若干出席が少なくなってしまう。しかし、今後もこの種の試みが続けられ、計算機シミュレーションが熱学全体において補完的な研究手法の一つとして普及することを期待したい。

第3日の低温熱測定は、例年同様阪大グループによる発表が大多数を占めたが、全体を通じて、研究手法と対象にさらに広がりが見られるのが印象的であった。なお、最後のセッションには東工大阿竹氏による、最新のトピックC<sub>60</sub>の低温熱容量の発表と、メトラー社による新しいDSCに関する報告が組み込まれていて、最後まで出席者をひきつけることができた。両者とも参加申込がくれたため、必ずしも適切なプログラム編成とならなかったのは残念である。

以上簡単に第2会場についてレポートしたが、多数の参加者の皆様、座長として協力下さった方々、会場設営に努力された北尾修氏(京大工)らに、この場を借りてお礼申し上げます。(京都大学工学部 中西浩一郎)

## 熱物性シンポジウム

1日目のA会場では「薄膜・傾斜機能材料など」の3つのセッションで招待講演を含めて13件、「溶融塩」のセッションで4件の発表があった。一方B会場では1日目と2日目の2日間にわたり「流体」の8つのセッションで合計31件の発表があった。「流体」のセッションでは、各種の冷媒についてPVT関係、比熱容量、蒸気圧、表面張力、粘度、熱伝導率、拡散係数等の測定結果が報告された。例年流体関係の発表の多いことが熱物性シンポジウムの一つの特徴であるように思われる。筆者は主に固体関係の会場に参加したため、これらの詳細については残念ながら報告できない。

A会場の2日目は「多相系材料」の特別セッション(発表件数15件)であった。またB会場2日目の最後には、「海外の熱物性シンポジウムにひろく熱物性研究のトピ

ックス」(長島昭)および「バイオ分野における高圧力利用技術と流体の熱物性」(蒔田董)の2件のレビュー講演があり、それぞれの分野での研究状況が広くレビューされ好評であった。

3日目のA会場では「固体」の2つのセッションで8件、「ふく射物性」のセッションで6件の発表があった。B会場では「測定法」の3つのセッションで15件の発表が行われた。

以下に今回の発表の中から薄膜、多相系材料、測定法に絞って感じたことを述べてみたい。

### 薄膜

薄膜の熱物性測定に関する発表が最近増加傾向にある。「薄膜・傾斜機能材料など」のセッションで報告された12件の論文のほとんどは薄膜に関する発表であった。そのうち3件はふく射性質に関するもの、9件は熱伝導率および熱拡散率に関するものであった。計量研小野晃氏による招待講演は、薄膜・ファイバーの熱伝導率・熱拡散率とその測定に関し幅広く測定法をレビューし今後の展望を述べたものであった。一般講演では、レーザー照射ac法や超音響法、微小細線加熱法などによる熱伝導率・熱拡散率測定への意欲的な試みが報告された。「測定法」のセッションでは炭素繊維(単繊維)の熱拡散率のac法による測定結果が報告された。かなり精度の高い測定が可能となっており、これまではどちらかという測定法の研究が主流であった薄膜の熱物性の分野も、今後は種々の薄膜の熱物性そのものの研究が盛んになるのではないかという印象を受けた。

### 多相系材料

「多相系材料」では、断熱材、被服材料、建築材料のほか多孔質焼結体、複合材料、超微粒子の分散した流体などについて主に熱伝導率、熱拡散率に関する15件の報告があり、この分野への関心の高さが窺われた。

これらの多相系材料の熱物性値は、1日目の発表にあった傾斜機能材料と同様、いわゆる純粋な熱物性値とは異なり、有効あるいは見かけの熱物性値である。伝熱計算のために熱物性値を使う立場からはきわめて重要であるが、測定する立場からは厄介な物性値である。試料内部の熱拡散現象を計算し測定値と関連づけることが重要な課題となっており、不均質な層状試料内の温度応答などにつき、計算機シミュレーションにより検討した結果が数件報告された。

### 測定法

ac法やレーザーフラッシュ法による測定結果の報告は相変わらず多く見られた。これらの測定法は熱容量と熱拡散率あるいは熱伝導率の同時測定も可能であるが、シンポジウムでの発表は主に熱伝導率と熱拡散率につい

てであった。測定精度向上のための様々な工夫、誤差の見積りに関する詳細な議論、さらには製品化の試みなどに新しいものがあった。

簡便な方法により高精度の熱物性測定をしようという試みもいくつか報告された。トリプル方式によるDSCでは1500Kまで±3%以下の精度での測定が可能となった。レーザーフラッシュ法については700°Cから3000°Cで測定可能な装置の開発についての報告があった。

高温でのふく射による熱損失の問題を避けるための方法として $\mu\text{s}$ ~ $\text{ms}$ の高速で測定する方法があるが、これについては今の所わが国での研究は余り例がない。慶大長島教授がレビュー講演で報告されたように、諸外国ではかなり積極的に取り組まれており、わが国においても今後の研究に期待したい。

(電子技術総合研究所 神本正行)

## 流体セッションを聞いて

筆者は本シンポジウムの世話役を仰せつかり、熱測定の数編の講演を拝聴した以外、流体セッション会場に奇しくも皆勤することになった。熱物性学会には、様々な分野の会員が所属されている。したがって、研究の目的・内容が多岐にわたり、筆者の守備範囲に及ばない内容が多く、全体の印象記のような報告になったことを容赦願いたい。

流体セッションでは特別講演、レビュー講演3件を含めて37件の発表があった。一般講演はPVT、熱容量、気液・液液平衡などの熱力学性質に関するものが全体の約1/3、その他は粘度、熱伝導、熱拡散などの輸送性質関連であった。凝縮係数、輸送性質について理論的に解析された報告数件は筆者にとって難解であったが、今後の熱物性研究に様々な示唆を与えた。他の多くは代替フロン、水溶液などを対象とし、冷媒、作動媒体などの応用的研究に的を絞られている。実用的には各性質の温度・圧力依存性の大きい飽和蒸気圧・臨界点近傍、超臨界領域の値が重要となることから、いづれの報告とも実験は極めて高精度に行われていた。広範囲での温度、圧力観測誤差がそれぞれ $\pm 10\text{mK}$ 、 $\pm 2\text{kPa}$ 以内であり、測定値の不正確さは $\pm 0.1\%$ 以下という報告はまれではなかった。今日、計測器の性能は飛躍的に向上し、デジタル化、電算化されたとはいえ、これだけの精度を得るには、装置定数の検量に、その温度・圧力補正に、温度・圧力計の検定に莫大な勢力を注ぐ必要がある。その上、熱物性の実験では、臨界点近傍での特異性以外、温度、圧力あるいは濃度を変えても、相転移やスペクトルのように分子構造の挙動が見えてこない地味な研究である。

一方、測定精度の向上と共に、理論的な解析が困難になり、理論式に fitting parameter を導入した複雑な半経験式に依存することになる。これらのことは環境の保全、省資源化のために、工業的にはますます高精度の熱物性値を要請されているにも拘らず、華やかさを持たない熱物性関連分野への若い研究者の参入を躊躇させている所以であろう。

ふっ素系アルコールまたはエーテル+水、代替フロン混合系などを研究対象にし、より安全な、より効率的なフロンまたはそれに代わる物質を検索することを目的とした報告が多かったのも今年の特徴であった。大きい電

気陰性度を持つふっ素原子を含んだ化合物およびそれらの溶液では分子内、分子間に特異な相互作用を持つことが推察される。熱物性の研究では混合系においても温度、濃度の他に、圧力を関数として導入することが必須となる。しかし、実験の煩雑さから、測定濃度が数点に留まり、詳細な濃度依存性、すなわち、溶液構造について議論できない場合が多い。このことから、今後とも度々合同学会が開催され、熱測定研究者の異なった視点からのご意見を拝聴できることを期待したい。

(京都工芸繊維大学工学学部 高木利治)

## 新刊紹介

John O. Hill 編 "For Better Thermal Analysis and Calorimetry" (第3版) (ICTA, 1991) (A5判 vii + 93頁)

Lombardi (ICTA副会長、当時) が編集し、1980年に発行された第2版が、11年ぶりに改訂された。まず、題名に Calorimetry が加えられた。わが国では熱測定学会発足当初から熱分析とカロリメトリーとの両分野にまたがる学会が組織されてきたが、これにならう動きがフランス初め欧州に広がり、数年前から国際熱分析連合 (ICTA) の活動もカロリメトリーを含めることとなっていた。このような動向が、このパンフレットにも反映されている。

内容は、第1部熱分析とカロリメトリーのデータ・ハンドブックと第2部ICTAとは何かの2部より成る。第1部は、熱分析とカロリメトリーの歴史、命名法、標準化、報告に関する勧告および文献の5章より成り、機器の製造販売社のリストとエネルギー関連単位表が附録として付け加えられている。第2部は、ICTAの歴史、ICTAの構造と運営、ICTA科学コミッション、ICTA出版物およびICTA会員の5章に、ICTAの規約、理事会、会長、所属学会、連絡者、受賞者、命名法委員会名簿および入会手続きが附録として記載されている。

このように、ICTAに関心がある人、熱分析はもちろんカロリメトリーを行っている人にとって机上に常置し、折りにふれて参照すべき内容がもり込まれている。ただ、命名法とその解説は、本文中にもあるように、理事会の承認を経たものではない。これまで5回にわたり命名法委員会からその検討結果が逐次理事会に報告、承認されてきた。これらは国際純正応用化学連合 (IUPAC) にも採択され、国際標準化機構 (ISO) により国際規格にも取り入れられてきた。わが国でもその基本的な考え方に従い、熱測定学会の命名法グループの審議を経て、命名法が確立され、JISにも取り入れられている。しかし、このパンフレットに記載されている命名法は、これまでの基本的な考え方やわく組みを大幅に変えるものであり、理事会で承認されていない試案として理解すべきものである。

(ダイセル化学工業(株) 小沢丈夫)

本パンフレットを実費(2,000円程度、送料込み)で配布いたします。

ご希望の方は氏名・連絡先住所・電話・希望冊数を学会事務局までFAXでお申し込み下さい。

FAX番号 03-3815-8939

配布予定 1992年3月頃

お申し込みの方にはパンフレットと請求書を送付いたします。