

第12回熱測定ワークショップ報告

第12回熱測定ワークショップは、〈表面・界面の特性を熱測定で探る〉を主題にすえて平成3年12月2日(月)9:30~17:30、東京工業大学の国際交流会館ホール(東京、目黒区大岡山)で開催された。

〈固体あるいは凝集系の表面は、構造および物性ともバルクとは異なった状態にあり、界面生成に重要な役割を果し、その物質の材料としての機能性を大きく支配する。すなわち、吸着分離、触媒、分散あるいは複合など多くの系における諸現象・作用は、それに依存する。ここでは、表面および界面の重要な諸側面およびそれによる機能の発現の評価と解明における熱測定の役割を具体的に取り上げ、そこでの問題点および新しい展開について勉強し合う〉という趣旨のもとに、次に示す諸テーマで諸先生により話題提供がなされた。

1. 表面の構造と電子状態 (東京工業大学) 枝元一之

固体内部の三次元的原子配列の周期性が断ち切られる場合である表面には、局在した特有の電子準位が形成される場合が多い。このような表面電子状態は、表面におけるさまざまな物性や化学反応の素過程を支配する要因となる。ここでは、そのような視点から、金属表面、半導体表面あるいはイオン結晶の極性表面を例に挙げて、固体表面の電子状態と構造との関連づけ、さらに、他の化学種の吸着(配位)による表面電子状態の変化などについて述べられた。

2. 界面反応性についての簡単な熱力学モデル

(化学技術研究所) 横川晴美

最近、セラミック、合金などの無機系の異種材料間の界面でどのような現象(固溶、反応)が起るか、あるいは反応が起る場合にどのような生成物分布になるかに多くの関心が寄せられている。ここでは、そのような場合の反応過程での多元系の取り扱いについて、2相の局所的界面が連続するとして、簡単な界面反応の熱力学的モデルから近似して行く方法が詳細にわたって述べられた。

3. 界面の特性化と熱測定

(豊橋技術科学大学) 堤 和男

固体表面(界面)の活性あるいは反応性を支配するのは、表面自由エネルギー(あるいはその温度変化に関係する表面エネルギー)と表面官能基であり、これらの解

析が表面あるいは界面の特性化となる。ここでは、主に静的熱量測定である浸漬熱および吸着熱測定から得られる固体表面あるいは界面に関する情報について、次に示すような具体例を挙げて詳しく述べられた。すなわち、

浸漬熱: 表面極性、表面の溶媒親和性、表面活性点、表面電位、表面(自由)エネルギーおよびその他。

吸着熱: 表面極性、表面酸性、表面の酸強度分布、表面の親水-疎水性、活性点のエネルギー分布、反応機構、二次元凝縮およびその他。

4. イオン交換樹脂によるセメントの溶解過程と熱測定

(武蔵工業大学) 西野 忠

従来、セメントの溶解には鉱酸が用いられている。報告者は、セメントがイオン交換樹脂によって溶解することを見出し、その溶解機構と速度の化学量論的研究に熱測定を応用している。ここでは、これまでの研究結果について詳細にわたって報告された。

5. マイクロエマルジョンの生成と熱測定

(東京理科大学) 阿部正彦

エマルジョン(マクロ)は、熱力学的非平衡系であるのに対し、マイクロエマルジョンは熱力学的平衡系であり、膨潤したミセルが存在する可溶化系と見做すことができる。マイクロエマルジョンの中には、O/W型、W/O型以外にも水と油を同時に、かつ、大量に可溶化した系(ミドル相)がある。すなわち、塩(無機電解質)およびコーサーファクタント濃度、サーファクタントの分子量、油に対する塩水量などを増加させて行くと、下相(O/W型)、ミドル相および上相(W/O型)と相変化し、いわゆるウィンザー型相挙動を示す。ここでは、多相マイクロエマルジョンの生成に関して熱測定を利用した研究例について述べられた。

6. 吸着熱測定による粉体表面のエネルギー的評価

(岡山大学) 長尾眞彦

熱量計を用いて化学吸着から物理吸着にわたる広範囲の微分吸着熱の測定は、粉体表面のエネルギー的評価を行うための極めて有効な手段であるとして、TiO₂あるいはZnOのような金属酸化物粉体表面への水蒸気の微分吸着熱の直接測定を行い、粉体表面のエネルギー的特性を調べた。ここでは、その結果について述べられた。

なお、吸着熱測定上の問題点についても多くの指摘がなされた。

7. ガス吸着熱測定による触媒機能の評価

(触媒化成工業株式会社) 増田立男

固体酸触媒については、従来のアミン滴定法あるいは赤外分光法などに加えて、最近では、ガス吸着熱の直接測定による固体酸特性の解析もなされている。報告者は、シリカアルミナ系触媒のガス吸着熱の直接微分測定による酸強度分布の解析を手がけたはしりの一人であり、ここでは、流動接触分解 (FCC) 触媒、水素化処理触媒あるいは酸化触媒などについて、ガス微分吸着熱データと触媒作用との相関などについて述べられた。

8. 界面の存在による効果 (東京都立大学) 吉田博久

ガラス繊維や炭素繊維あるいは高分子の表面状態の解析は、主として分光学的方法を中心に格段の進歩がみられるが、複合化した材料の全体的評価は、いまだに強度測定あるいは疲労試験などの実寸試料による破壊測定といった従来の手法によっているのが実情である。しかし、このような測定方法では、解析の基礎となるべき物理化学的なバックグラウンドがないため、データの解析や評価の方法が体系化されないとといった問題点がある。ここでは、力学物性による特性化、DSC による特性化および動的粘弾性による特性化などについての事例を挙げ、各特性化法の長所と短所などについて説明され、さらに、高分子複合材料の評価と高分子中に存在する界面の特性化、特にマトリックス樹脂とフィラーとの界面における物理的相互作用や化学結合の影響などの質的な評価への熱分析、熱測定の適用のむずかしさと必要性について言及された。

9. 界面の存在による効果 長鎖化合物の特性化——DSC 測定を極める——

(埼玉大学) 柴崎芳夫

LB 膜や蒸着膜などの機能性有機超薄膜中では、比表面積の増大のためにバルク相に比べて長鎖化合物の融点や転位点が低下したり、新たな分子凝集状態(準安定相)が出現するなど、基板表面との間に形成される界面の影響が無視できなくなる。例えば、極微量の試料を用いた DSC 測定において、ステアリン酸や長鎖ビニルエステルなどの両親媒性化合物の相転位挙動が著しく変化した

り、さらに、直鎖飽和炭化水素のような無極性化合物においても類似の現象がおこる。一方、N-オクタデシルアクリルアミドの無触媒熱重合が極微量の場合には、DSC 容器の表面効果により重合が抑制される。また、付加重合反応の場合には、単量体分子の配列・充填状態が鋭敏に反映されるので DSC 測定における容器との界面での分子配列の特異性を探知することが期待される。このようなことから、LB 膜を基板とともに直接 DSC 容器に入れて測定する工夫もなされている。ここでは、以上のような背景をもとに、DSC 測定によって界面の存在による長鎖化合物の特性化、相転移 (多形現象) および重合反応などにおける界面効果について実験例を挙げて詳しい報告がなされた。

以上のように、本ワークショップの話題提供は、物質の表面構造と物性および機能の発現をふまえた界面の生成とそこでの相互作用などの解明への熱測定の適用を探ることを目的としたもので、必ずしも熱測定に直接関係するものに限定しない包括的なものであった。

話題提供のあと、約 1 時間にわたって総合討論を行った。その内容を要約すると、測定法および装置と適用対象物質の範囲 (主として表面積に関連する発生熱量に起因する)、熱測定データと表面解析データとの関連付けの重要性などであった。

参加者は 76 名であり、その内訳は、企業関係 48 名、大学関係 23 名および国公立研究所関係 5 名であった。また、参加者のほとんどがセメントあるいは粉体関係の仕事にたずさわる人達であった。

今回のワークショップでは、話題提供時間が 1 テーマについて 35 分であったが、参加者により理解してもらい、かつ活発な討論を展開するためには、時間不足であったことは否めない。これは、主題に関係する話題範囲を拡げ過ぎたことに起因する点もあり、反省しなければならぬ。今後の問題としては、主題とそれに関連するテーマを充分検討し、話題領域をしばって数回に分けて、少くとも 1 テーマ当たり約 1 時間の話題提供時間をとるべきであると思われる。

最後に、世話人一同として、話題提供の諸先生、会場提供ならびにその整備に御協力下さった東京工業大学当局と学生諸氏、参加者の皆様に対し深甚なる謝意を表します。

(世話人 萩原茂示)