

## 第 28 回熱測定討論会報告

第 28 回熱測定討論会は 10 月 28 日～30 日にかけて、早稲田大学国際会議場で行われた。同会議場は大学が創立 100 周年の記念事業として、旧安部球場の敷地に建設したもので昨年 4 月開館したばかりである。そのため参加者の会場に対する評価はかなり高いものであったように思う。本討論会では一般講演 79 件、特別講演 5 件、招待講演 1 件の発表があった他、ミニシンポジウム「生体分子と熱力学」、「地球科学と熱測定」が開催された。これに対する参加登録者は 271 名、他に招待者は国内 7 名、国外 4 名であった。

特別講演 5 件中、次の 3 件の講演者は本実行委員会が今回の討論会のためにとくに海外から招待した方々である。28 日午後、C. J. Keatch 博士(英国)は「熱重量測定的发展、とくに日本に関連して」と題し、熱天秤の創始者である本多光太郎博士及び後継者である齋藤平吉博士の業績を詳細に紹介された。29 日夕方、J. Sestak 博士(チェコ科学アカデミー)は「Y - Ba - Cu - O 系における各相の熱力学的シミュレーションと熱化学的性質」に関し、超伝導性を示す複雑な酸化物系に存在する諸相の相平衡や熱化学的性質を評価するための計算法について詳細な紹介があった。S. St. J. Warne 教授(オーストラリア、ニューカッスル大学)は 30 日午後、「熱分析と固体化石燃料：種々の雰囲気中での、および工業や環境問題への応用」と題し、熱分析が石炭やオイルシェールなどを評価、分析、利用するにあたっての有用な手段であることを具体例をもって示された。最後に石炭の新しい試験方法として PMRTA (Proton Magnetic Resonance Thermal Analysis) が紹介された。なお、Sestak 博士の講演に関しては事前に長いアブストラクトが配布された。さらに、会場の一隅で "People and Countries" という写真展が開催された。これは Sestak 博士の好意によるもので、会期中、参加者の眼を楽しませてくれた。

懇親会は 2 日目(29 日)の夜、110 名の出席を得て、大学構内にある大隈ガーデンハウスで和気あいあいの中に行われた。(大塚良平)

## 第 1 会場レポート

今回の討論会のうち、第 1 会場を中心に紹介する。専門外のこともあり、また、全部を拝聴したわけでないので、報告が偏った内容になることを最初にお許しいただきたい。

第 1 日目は装置・測定法として、午前中に 10 件、特別講演 2 題をはさんで午後 9 件の発表があった。例年と同様に熱測定メーカーから多くの発表があり、活発な討論がくりひろげられた。全般的に、測定装置などの性能については、従来の装置との比較をおこないながら十分に理解しやすく示されていたように感じる。これに付け加えて、その装置を使ってどのような面白い現象が見つかったとか、興味ある現象についてどの程度定量的な議論ができるようになったか、などのソフト面(ソフトウェアではない)に関する情報をもっと入れていただくと良いと思った。議論された装置は多種にわたり、熱機械分析装置(TMA)、誘電率測定装置(温度範囲 -150 から 500°C)、熱刺激電流・緩和マップ分析装置(TSC/RMA)、モジュレイテッド DSC、高分解能 TG などである。また、複合分析装置の開発やその応用に関する発表としては、DTA-X 線回折、TG/DTA/FTIR、TG/DTA/MS に関するものがあった。測定法や解析法に関する講演として、シュミットインバータを用いた測温法、DSC 法における共融ピークの扱い方に関する問題、DSC 法の重畳ピークの分離法などの講演があり、午前のセッションの最後には、新しく拡張・強化された MALT2 についての講演があった。特別講演後のセッションでは、DSC を用いた化学物質の熱危険性の評価に関する講演が 4 題あった。新規の化合物を扱う場合などで、爆発・火災事故を防ぐためにも、熱危険性の評価をきちんと行う必要がある、DSC 法が有用であるという印象を持った。日本ではまだそれほどさかんでは無いように伺ったが、実用的には非常に重要な研究であり今後の進展が期待される。複合分析に関するものでは、ほとんどが加熱時の発生ガスの同定を DTA および TG と同時におこなうものである。同時測定により、実験結果の解釈に任意性が少なくなることを全ての例が示しているように思われる。DTA-X 線回折の同時測定装置は、最終的に DSC と X 線回折装置とを正確に対応づけるための装置として開発されたものである。

1 日目の午後、特別講演 - 1 として「ac ミクロカロリメトリによる相転移の研究」と題して名大工学部の八田一郎教授による講演があった。光照射により試料に熱を加え(入力)、これに対する試料温度の変化を応答と考え、応答には線形な成分と非線形な成分とがある。ac カロリメトリーではこのうちの線形応答部分を測定する。水晶のインコメンシュレイト転移を始めとして教授の数々の

研究成果がみごとに紹介されていた。また、最近の仕事として ac ミクロカロリーメータによって溶液の熱容量の絶対値を 1% 以内の精度で決定するという手法についても触れられた。熱容量スペクトロスコーピーなどの新しい概念のお話などとあわせて、ac カロリメトリーの今後の発展を十分期待させるものであった。

2 日目の第 1 会場では、ミニシンポジウム「生体分子と熱力学」がおこなわれた。これについては、別に触れる。

3 日目の第 1 会場は、反応熱 5 件、溶液 4 件、ガラス 7 件の発表があった。また、溶液と特別講演-5 との間に招待講演として、ポーランドの School of Mining and Metallurgy から来日している M. Danielewski 教授により、「開放系における運動方程式とエネルギー保存」という演題の講演があった。化学反応などでの物質やエネルギーの移動に関する新しい定式化についての発表であった。反応熱のセッションでは、微量燃焼熱量計、ドロップ法による昇華熱測定装置、簡易恒温壁型熱量計など装置の開発に関する発表があった。前 2 者はそれぞれの用途において、いかに微量の試料でいかに精度高い測定を行うかに細心の注意をはらわれているのを感じた。また、昇華エンタルピー測定値の温度補外についての実験と理論計算値との比較についての議論も展開された。高温双子伝導型のカロリーメータを用いた固溶体生成熱の測定についての発表があった。溶液では混合熱関係の発表が 2 件、包接化合物、金属イオンの錯形成反応などの発表があった。特別講演後の午後のセッションは、包接化合物、蛋白質結晶、水素結合性溶液、アモルファス半導体、非晶性超イオン伝導体に関する各種のガラス転移について発表があった。(城所俊一)

## 第 2 会場レポート

第 2 会場は 3 階の第 1 会場に隣接した、30~40 名が入るといっばいになるような小会議室で行われた。3 日間の講演を全て拝聴したわけではなく、また多方面にわたる講演内容であったので、全体の概況と筆者の受けた印象を中心に報告することを最初にお断りします。

第一日目は、午前の「高分子」関連 6 件、午後の「相転移・相変化」関連 11 件の発表が行われた。「高分子」関連ではエポキシ樹脂の硬化および化学的改質の熱分析による評価、動的弾性率による評価、交流電加熱法による n-アルカンおよび高分子の熱拡散率の連続測定、ポリエステル液晶の圧力誘起によるスメクチック液晶の構造変化、ブレンドの融点降下の分子量依存性の DSC による評価、CMC 金属塩の DSC 熱分析による吸着水の解析など熱分析による高分子の解析に関する多彩な発表がなされた。午後の「相転移・相変化」セッションでは、このセッションで適当であったかどうか疑問であるが、冒頭に、白

金抵抗温度計の IPTS - 68 から IPTS - 90 への変換という温度標準に関するきわめて重要なタイトルの講演が行われ、変換式が適当でないという発表内容に会議室いっぱいの参加者が大きな関心を寄せ、活発な討論が行われた。それに続いて、高温超伝導体 ( $Y_2BaCuO_7$ )、有機磁性体ラジカル、交互積層型電荷移動錯体の低温熱容量測定の発表があり、最近話題となっている種々の物質の相転移を精密熱測定の立場から解明した講演が行われた。「相転移・相変化」セッション後半の発表は、ジアセチレン基を含む長鎖脂肪酸の相転移、熱重合への金属の表面効果、長鎖 n-アルカンの相転移熱の DSC による精密測定、n-パラフィンの DTA-X 線同時測定、AC カロリメトリーによる熱測定、DSC における多糖ゲル中の水の解析、L-アミノ酸共存下の NaCl と水の共晶の融解における生元素の影響、シリカゲルの細孔径分布測定の報告がなされた。

二日目の午前中も「相転移・相変化」のセッションが引き続き、8 件の講演がなされた。超イオン伝導体のアージャログド化合物、水素結合性結晶、アセトン- $h_6$  とアセトン- $d_6$ 、サーモクロミズム錯体、錯塩の重水素誘起相転移、同位体による  $CH_3NH_3BF_4$  の相転移について阪大グループを中心とする低温熱容量の報告が続き、精密熱測定に基づくさまざまな化合物の相転移の解析結果が発表され、内容の深さと広がり感に感銘を受けた。その後にウラン酸化物および  $BaSm_2Mn_2O_7$  の高温熱容量に関する 2 件の講演がなされた。続いて「 $C_{60}$ 」3 件、「表面」4 件、「熱分解」4 件の講演と活発な討論が行われた。現在最もホットな材料の 1 つである  $C_{60}$  のセッションでは  $C_{60}$ 、 $C_{70}$  化合物の微量燃焼熱の精密測定、 $C_{60}$  の低温熱容量測定の発表が続き、常温で分子配向の乱れた無秩序結晶の  $C_{60}$  が低温でガラス性結晶となりガラス転移を示す事が明かにされ、グラファイト表面に吸着された  $C_{60}$  単分子膜の熱容量測定と、 $C_{60}$  の種々な精密熱測定の結果があいついで報告され、改めて  $C_{60}$  のベールが少しずつ剥されつつある事を実感をさせられた。

「表面」セッションでは、グラファイト表面に吸着した  $CO$ 、 $N_2$  混合物の熱的挙動、フッ化ストロンチウム粉体表面の水、混合配位子錯体の固体-気体熱置換反応の熱測定、吸着熱、TG 測定の講演が報告された。今回の討論会の特徴と思われるが、「熱分解」セッションに多数の講演が集まり、注目された。TG-DTA による 2:1 型粘土鉱物、炭酸水酸アパタイト単結晶の加熱相変化、AE-DTA および高温顕微鏡による  $CsClO_4$  の相転移と熱分解の測定、DSC による水酸化カルシウム薄膜の熱分解と、粉体、薄膜などさまざまな形状の無機化合物の吸着、加熱過程における相変化及び熱分解を熱分析と他の分析手段を組み合わせた同時測定により、新たな情報をえる工夫がされ

た講演内容が目立ち、専門外の筆者にとっても興味深かった。

第三日午前も「熱分解」セッションが続き、8件の講演がなされた。TG-DTAによる単分散球状アルミナ水和物の調製と熱分解、またその熱成による形状、構造変化を種々の分析手段により解析した内容が報告された。固体試料の熱分析におけるフラクタル概念と粉碎のエネルギー則との関係、また粉碎試料の反応機構に関して理論的解析が示された。TGと偏光顕微鏡による硫酸アルミニウム、硫酸リチウム水和物、 $\alpha$ -硫酸ニッケル6水和物の等温加熱による脱水反応の詳細な解析結果、また真空下の硫酸リチウム1水和物の脱水反応の速度論的解析が報告された。

以上簡単に第2会場の討論会をレポートしたが、連日、参加者の間で活発な討論が行われ、有機から無機に及ぶ幅広い材料に関して熱測定学会らしい雰囲気の中で討論が展開された。今回はオープンしたばかりの早稲田大学国際会議場という快適な会場で議論と懇談が終日続けられた。また討論会の運営についても細かい心くばりが随所にみられ、全体に討論会が成功裏に運営されたことをつけ加えておきたい。次回もさらに活発な討論会となるよう期待したい。(前田洋治)

### ミニシンポジウム「生体分子と熱力学」

このミニシンポジウムは、生体分子に関する熱力学的な研究における現状や問題点を明かにし、日頃別々の学会で発表しているアクティブな研究者と学会員との討論の場を作ることをめざしておこなわれた。このため、今回は会員以外の方5名の方に講演依頼をおこなった。この他、会員への依頼、一般講演の申込などを合わせて17題という「大きな」ミニシンポジウムとなった。生体分子はその複雑さゆえに、様々な測定法を用いてその構造・物性・機能が測られている。このうち、特に物性・機能の測定において、熱測定は重要な役割を果たしている。これは、熱がただ単に多くの反応に共通な一つのプローブとなっているだけでなく、熱力学的な議論に欠くことのできない情報をあたえるプローブだからである。そして、生体分子は自己組織化や生体機能などを考える際、熱力学的な記述が必要不可欠な対象である。ミニシンポジウムにおいても、測定対象は種子や細胞といった生物まるごとのレベルから、タンパク質、脂質、多糖、DNAと非常にバラエティーに富み、熱測定と誘電分散、円偏光2色性、X線結晶解析、電子顕微鏡、NMRなどの測定法や遺伝子組替えなどの様々な手法とを組み合わせることで可能となった、最近のめざましい発展を知ることができたように思う。「タンパク質の計算機シミュレーションと熱力学」と題した京大理学部郷信広教授の特別講演では、計算機シミュレーションの持

つ時間・空間に関する分解能を利用することにより、熱測定のもつエネルギー直接測定的能力が生かされるという話があり、分子機械としてのタンパク質の計算機シミュレーションについての話題や、これに関連する興味ある実験データの紹介があった。さらに、ミニシンポジウムの中でも、最近特に話題になっている疎水性水和に関して、まさに熱測定と計算機シミュレーションや理論計算とを組み合わせることによって初めて現象の本質が見えてくるといった例が、二人の演者からとりあげられ興味深かった。

(城所俊一)

### ミニシンポジウム「地球科学と熱測定」

熱測定は地球科学において古い歴史があり、現在でも、国際的には重要な分野であり、勢力的な活動が報告されている。しかし、国内においては、地球科学に関する熱測定の報告は少なく、かなり低調であることは否めないようである。このような状況を見直すために、この分野で長年、指導的立場で活躍されてきた大塚実行委員長によって、本シンポジウムが企画された。

大塚先生の趣旨説明に引き続き、長沢先生(浜松大)による総合講演があった。熱分析が果たした役割は2つあり、その1つは鉱物の同定への応用、特に、粘土鉱物の脱水反応等の速度論的解析がかって勢力的に行われたこと、2つ目は、鉱物の平衡関係の研究への応用として重要な役割を果たしてきたことが紹介された。歴史と現状を踏まえた示唆に富む講演であった。熱分析関係の講演は3件あった。多数の陶石原料中の石英に関して、 $\alpha$ - $\beta$ 等の転移のDTA曲線はそれらの粒径依存性も含め、 $Al_2O_3$ の固溶量に強く支配されていることがX線分析等の結果を踏まえて報告された。繊維状ゼオライトに関しては、多様な化学組成や結晶構造と脱水挙動の相関性、及び脱水機構について熱分析やNMR等の結果に基づいて報告された。セピオライトとパリゴルスカイトに関しては、脱水挙動の熱分析的特徴と、脱水反応と関連した構造的、形態的特異性に関する問題点が報告された。カロリメトリー関係も3件の発表があった。鉱物の熱容量測定における少試料型断熱型熱量計の必要性和精度との両存性の問題と、akermaniteや石英のincommensurate-normal転移に関して興味深い研究が報告された。マントル珪酸塩鉱物に関しては、転移熱、融解熱のカルベ型高温熱量計による測定とそれらのデータが高温高压下の複雑な平衡関係の確立に十分に有効であることが発表された。プリデライト、フロイデンバージャイトに関して、Cr置換体における不定比性と相転移温度の相関性、及びDTAやカルベ型高温熱量計による転移熱の測定結果が測定上の問題点と共に報告された。

## 第28回熱測定討論会報告

発表件数は7件、参加者は25名前後で、文字通りのミニシンポジウムであったが、発表者は長年、活躍されてきた人が多く、今までの成果を体系化した密度の濃い発表が多かったように思われる。しかしながら、討論は必ずしも活発とは言えず、シンポジウム参加者も少なかったことは

わが国の地球科学における熱測定の現状を反映しているとの印象を感じさせられた。本シンポジウムが熱測定への興味や有効性を取り戻す為の契機の一つになることを期待したい。

(三橋武文)

### お知らせ

英国化学会では下記のような本を出版しました。関心のある形は英国化学会(住所は下記参照)までお問い合わせ下さい。

Title: Thermal Analysis -  
Techniques and Applications  
Edited by: E.L.Charsley, Thermal Analysis  
Consultancy Service, Leeds Metropolitan  
University  
S.B.Warrington, Thermal Analysis  
Consultancy Service, Leeds Metropolitan  
University

### Subject Classification:

Analytical Chemistry, Polymer and  
Materials sciences

Extent: 296 pages

Price: £45.00

Publication Date: November 1992

Published By: Royal Society of Chemistry

Royal Society of Chemistry,  
Turpin Distribution Services Limited,  
Blackhorse Road,  
Letchworth, Herts SG6 1HN,  
United Kingdom  
Telephone:(0462)672555. Fax:(0462)480947.  
Telex:825372TURPIN G