

第29回熱測定討論会報告

熱測定討論会は瀬戸内あるいは太平洋沿岸都市で開かれることが多く、日本海側では福岡(11回、26回)および金沢(15回)のみである。そこで今回は日本海に近い所でのことで長岡で開催することになった。長岡は人口18万人の中堅都市であり、東京から上越新幹線で約90分、東北新幹線の福島、東海道新幹線の浜松とほぼ同じ距離である。交通が便利と感じるか不便と感じるかはそれぞれの生まれ育った時代のイメージによるであろう。

今回の討論会は10月27日~30日にかけて長岡グランドホテルで行なわれた。新幹線駅から徒歩2~3分の便利な場所の豪華なホテルを会場とすることは会場費の高い大都会ではまず不可能であり、中程度の街ならではのことであろう。また長岡市および信濃川テクノポリス開発機構から積極的な協力があり補助金をいただいたことに心より感謝の意を表したい。

前回までの討論会では発表件数は約100件であり2会場で行なっていた。今回もそのつもりで会場の予約をしておいたところ、50%も多い150件の講演申込数があった。そのため慌てて会場の追加手配をし、初日だけは3会場とした。しかし会場が十分ではなく日程が非常に窮屈になり質疑討論の時間が十分とれず進行も遅れぎみになってしまった。そのためか熱測定機器展示会場を訪れる時間的余裕が少なくなってしまうようである。

本討論会は276名が参加登録をし、一般講演128件、ミニシンポジウム「ガラスと熱測定」22件、特別講演5件の発表があった。特別講演のうち3件は国外研究者であり、一般講演でも2件は国外からの発表であった。これらの国外研究者はちょうど日本に滞在しておられる方々であり、滞在機関の関係者の方々にいろいろお世話をしていた。国内学会でも国際的になることは好ましいことであろう。

懇親会は2日目(28日)の夜、133名が出席し、同じ会場で和気あいあいのうちに行なわれた。懇親会では旧交をあたためた初めての人も知りあうための良い機会である。越後の国は昔から米どころであり、おいしいお酒をふんだんに用意し、十分楽しんでいただけたのではないかと思う。

今回の討論会では発表件数は従来より50%増えたが、参加登録者数は前回までとほぼ同数の276名であった。参加者は増えずに発表件数のみ多くなることは一会場あたりの出席者が少なくなり、登録費収入のわりに経費が

かさむこととなる。今回参加登録費は前回と同額にしたが景気状況などのため広告収入などが減り予算のやりくりにははらはらした。この傾向が続くかどうかかわからないが、今後の討論会運営に留意すべきことであろう。

(松下和正)

装置・測定法関係

装置・測定法-2(第1日目10月27日第一会場)では4件の講演があった。

1105B 溶液用微少熱量計の試作(近畿大理工 木村隆良・小山隆輝・高木定夫): 生体関連物質や高純度の貴重な試料に対し精度・確度の高い混合熱、希釈熱を少量で測定するパッチ式微少熱量計を試作した。混合容器内に気相部分を含まず、完全混合が確認できて、少量試料で広い濃度範囲がカバーできるようになった。試料装填後の測定を自動化し、3mlの試料に0.5%の再現性を得ている。

1106B 大秤量用熱重量測定装置((株)鳥津製作所 金丸訓明・桑田広治・沖野孝之): 多量の試料に対し、感度を落とすことなくマクロ的な熱特性を測定する必要から、最大秤量10g、重量変化範囲0.001~±2000mg、測定温度範囲が標準型で室温~1000℃、高温型で1500℃までの熱天秤を開発した。天秤系は吊り下げ方式を用い、線形比例度の測定では好結果を得た。ベースラインのドリフトの検討、シュウ酸カルシウムへの適用例を報告した。

1107B 示差熱熱重量同時測定装置の開発((株)鳥津製作所 内池光正・松永裕司・針谷哲三): 熱重量測定装置(TGA-50)と示差熱分析装置(DTA-50)を一体化し、同時測定を可能にした。重量検出部にX形支点を採用するなどいくつかの改良を加えた上、シュウ酸カルシウム3水和物単結晶を10℃/minまで昇温し、10℃付近で2分子、-170℃で1分子の脱水吸熱反応を確認した。さらに、乳酸系生分解プラスチックのラクティの測定を報告した。

1108B X線・示差走査熱量同時測定装置の作製(名大工・高エネ研 八田一郎・高橋 浩・雨宮慶幸): ミクロな構造とマクロな熱力学的状態を対応させながら相転移現象の知見を得るためにメトラー社製の顕微鏡用ホットステージDSC測定システムを改造した。試料セルは両目的に好都合のAlを用いた。65wt% DPPCの測定では二つの共存系から成ると考えられるピークを得た。

(藤枝修子)

溶液関係

昨年(1998)の第28回討論会での溶液関係がたったの3件であったのに比べ、今回は11件に増え、初日の朝から始まった。筆者の興味をひいたのは1205A[中山春夫・林智博(横浜国大)]の「熱履歴の異なる四級アンモニウム塩水溶液の過冷却温度と特定溶媒中への溶解熱」であった。 $(n-C_4H_9)_4NCl$ の水溶液を冷却して水和物結晶を成長させ、この結晶が完全に溶解する温度より1°C高温に保った溶液Iと、 $t+80^\circ\text{C}$ に保った溶液IIを、それぞれ振りまぜながら $0.2^\circ\text{Cmin}^{-1}$ で冷却しつつ水和物結晶が折出し始める温度を測定すると、溶液IIは溶液Iより低温に過冷却した。これは理解し易いが、溶液Iの希釈熱が溶液IIの場合より小さな発熱であったとの報告は興味深い。続報が待たれる。山口勉功・武田要一・板垣乙未生(岩手大工, 東北大素材研)は信頼できる熱力学データの望まれているGaP, InP, GaAs, InAs, AlSb, GaSb, InSbの溶解熱測定より、773Kの生成熱と標準生成エンタルピー(298.15K)を求めた[1202A]。滝沢俊治・林浩平(群馬大工)は複合糖脂質ガングリオシド+水素のDSCを行い、単一分子種の試料でも現れるDSC曲線の熱履歴が、吸着水の状態の熱履歴を反映していることをNMRより明らかにした[1204A]。森本敏(東海大開発工)はテトラ(オキシエチレン)グリコールデシルエーテル+ベンゼン、+デカン系の H^E , V^E 測定を298.2Kで行い、対応状態理論と比較した[1209B]。

大阪市大理のグループからは、田村勝利・村上幸夫・福森正人・赤木義昌と川崎吉包(阪工大)がヘキサメチルりん酸トリアミド+ヘプタン、ベンゼン系の C_p^E , V^E , K_S^E , K_T^E , C_V^E を測定し、濃度の不均一を論じた。滝川隆代(阪工大)と黒崎勝弘・国沢精一らは1,4-ジオキサン、1,3-ジオキサン+シクロヘキサン系の H^E , $\Delta_{\text{dil}}H$ を測定した。藤井晋哉らは、1,3-ジフェニルプロパン+ベンゼン、トルエン、シクロヘキサン系の H^E と C_p^E を測定した。また中村雅則・田村・村上はアセトニトリル+水、重水系の C_p^E を298.15Kで測定した[1201B~03B, 10B]。

近畿理工のグループからは、木村隆良・成宮利行・高木定夫がエチルエーテル、エトキシプロパン、プロピルエーテル+FAMSO、+DMSO系の H^E を測定し、298.15Kでの相互溶解度を決定した。鈴木隆らは水+1,4-ジオキサン系の H^E , C_p^E を318.15K, 338.15Kで決定し、この系のエンタルピー的不安定化が温度上昇と共に増すことを明らかにした。また、太田聡・柳沼綾美らは、DSCを用いて α -シクロデキストリン希薄水溶液の状態図を明らかにし、転移温度が濃度に依存するガラス転移を見出した[1206B~08B]。

全発表件数に占める溶液関係の割合は約7%で、我国の溶液部門の研究が少ないことが気に掛った。

(高木定夫)

生体関係

生体関係の講演は第1日目にあり、特別講演が2題あった。特別講演では、まず、G.M. Mrevlishvili教授(Tbilisi大学)が蛋白質やDNAの低温カロリメトリーを中心に話された。次に、P.L. Privalov教授(Johns Hopkins大学)が蛋白質構造の熱力学的安定性と水和について講演され、新作の高精度カロリメータも紹介された。

その後、「生体」セッションが第2会場始まり、蛋白質関係3件、理論1、リン脂質・生体膜3、DNA 6、生物個体・細胞・水各1と続いた。

最近、遺伝子工学の発展により微量蛋白質を大量に(mg以上)得ることができ、さらに、アミノ酸を置換した変異蛋白質を容易につくることができるようになって、蛋白質の安定性や機能の理解のためには熱力学的解析が不可欠であることが広く認識されるに至り、この分野における熱測定への期待は大きい。討論会でも、やはり、生体高分子の安定性や相互作用についての研究が多数報告された。実際の測定に即した理論的取扱いの発表には、測定屋として大変心強いものを感じた。また、細胞や生物個体という「生きている」状態をそのまま捉える方法論として熱測定は非常に有用であり、その分野での報告もあった。マウス一匹を装置の中へ入れ、何ヶ月もその運動や生理状態をモニターすることも試みられている。この様に、分子レベルから生物個体に至る生物の持つ特有の階層性に応じた各段階での研究が活発に行われていることがうかがわれた。

生体高分子のキャラクタリゼーションに始まり、構造安定性と機能的側面の研究と続き、そして、細胞・個体さらに水と生存まで大変多様な内容のセッションであった。この生体セッションの最初と最後の講演のみが従来のDSCを用いた測定であり、十数年前まではこの様なDSC研究のみであったが、その後水溶液系を対象とした高感度断熱型DSCによる研究が盛んとなった中、それでもやはり従来のDSC法も健在でありかつ重要な位置付けにある……そんなことを考えさせられた。討論にはMrevlishvili教授も加わり、大変楽しまれた様子であった。(深田はるみ)

セラミックス関係

熱測定討論会で「セラミックス」のセッションができ3会場に分かれて討論が行われたのは筆者の知る限り初めてである。「長岡現象」とも言える本討論会の特徴は

セラミックスのセッションの発表件数が21件もあったことにあると思う。筆者は講演の全てを拝聴したわけではなく、また筆者の興味のある領域に偏った報告となることをお許し頂きたい。

セラミックス工業はその製造プロセスにおいてノウハウの蓄積に負う所が多く、なかなか「科学」になり得なかった領域である。本セッションでは、それを「科学」にする試み—toolの開発と基礎特性の測定に関する発表が数件あった。セラミックス工業のプロセスの中で、スラリー状態での混合、成形、焼成、焼結が重要である。スラリーに関しては、スラリー特性の温度依存性、ゼータポテンシャルの温度依存性の発表があった。破壊特性はセラミックスの重要な特性の一つであるが、破壊源発生機構についてはその解析の手法が十分ではなかった。その意味で「成形—加熱プロセス時における欠陥生成メカニズム」の発表はtool開発の例として注目に値する。焼結に関しては、HIPを用いた緻密化、Alアルコキシド添加によるジルコニアの焼結性を改善する発表があった。また、セラミックスでは粒界の性質が諸特性に大きな影響を与えることが知られているが、模擬粒界を用いた熱弾性的性質の測定、低温熱容量を測定することによる粒界相中の結晶相とガラス相の分離測定の試みなどが注目された。

TG-DTA/GC-MSを用いた成形体の脱脂過程のシミュレーションの発表は、分析機器を単なる分析手段として用いるだけでなくシミュレーションの手段として用いている点が興味を引いた。本セッションでは、熱容量関係の発表は上記のものと、 Cu_3BiS_3 に関する2件だけであったが、基本的な熱力学量である熱容量の測定がより広汎な化合物で行なわれることを期待したい。同様に、双子型高温微量熱量計を用いた固溶体の溶解エンタルピー測定の発表が1件だけあった。このような基礎熱力学量の測定は世界的にも数が少なく貴重であると思う。 MnZn フェライトの高温蒸発、熱天秤を用いた硫化物中の酸素拡散、銅型モルテナイトへの窒素吸着などそれぞれ特徴ある観測手段を用いての材料の性質の解明には興味を引かれた。これらの領域での研究者の輪が広がることを期待したい。またCu, Auを添加した FeSi_2 の相変態の発表は熱分析を利用した相変態解明の典型的な例である。この種の研究は、あちこちで行われているはずであるが、本討論会での発表が少ないのを疑問に思った。本討論会そのものが企業ではあまり知られていないせいだろうか？

全体として、本セッションでは従来にない新鮮さが感じられたが、それぞれの参加者の関心の対象の物質と測定手段が異なるせいか、討論はかなりあったものの掘り

下げた内容にはなりにくかったように思う。その辺は今後に期待したい所であるが、今年だけの「長岡現象」に終ることなく、セラミックスのセッションが今後も続くことを望むものである。(稲場秀明)

相転移・相変化関係

「相転移・相変化」のセッションは、第一日目午後第一会場で行われた。熱分析手法を主に用いた研究が6件、低温熱容量を中心とする精密熱測定による研究が9件発表された。前者では、熱分析と構造解析を組み合わせたギ酸ルビジウムおよびギ酸セシウムの相転移機構の研究、アコースティックエミッションと光学顕微鏡観察を組み合わせた硝酸カリウムの相転移に関する研究、磁場存在下でのDSC測定による塩化ナトリウム—水共晶系の凍結融解現象の研究、DSC、動的粘弾性測定および小角X線散乱測定によるゾル・ゲル転移への熱処理効果の研究、吸収および蛍光スペクトル測定および偏光顕微鏡観察によるリオトロピック液晶の相転移の研究、DSCおよび透過電子顕微鏡観察による中性リン脂質の相転移現象の研究など、温度による状態変化を高感度で検出できる熱分析と各相での状態を正確に観測するそれぞれの測定手法を有効に組み合わせた研究が報告された。低温熱容量測定による研究発表は主に構造相転移に関連したものであり、ヘキサクロロセレン酸アンモニウムの相転移におよぼす軽水素—重水素置換効果、蛋白質含水結晶におけるガラス転移現象、テトラキス(メチルチオ)メタンの分子配向に関する相転移、4,4'-ジフルオロ-*p*-クオーターフェニルの分子ねじれに関係した相転移、臭素酸コバルト6水和物の低温熱容量、 K_2ZnBr_4 の相転移、反強誘電性液晶の相転移、5,5'-ジフェニルヒダントインの相転移、 MF_6 型分子結晶における相転移現象の研究が報告された。秩序—無秩序型相転移における転移エントロピーの解析などについて活発な議論が行われ、従来型の配置のエントロピーだけでなく運動の寄与を含めた総合的な解析の試みなど興味深い報告もなされた。

(川路 均)

ガラス、熱容量関係

今回の討論会のミニシンポジウム「ガラスと熱測定」では2つの特別講演と18の一般講演が行われた。特別講演は作花教授による珪酸塩ガラスを中心とする無機ガラスの熱挙動、とりわけ結晶化に関する総合報告と、S.Z. D. Cheng教授による棒状高分子異方的集合体の異方的熱物性に関する講演であった。ともにたいへん興味深く、作花教授の説いて諭す口調とCheng教授のダイナミックな英語という異なるスタイルの講演を聴衆は楽しく拝聴

した。

シンポジウムの一般講演ではまずガラスの緩和に関する純理論的および実験的研究が7件発表された。東工大理学部のグループは断熱法による緩和測定に一ひねりを加え、断熱条件ではなく等温条件下で測定を行った。これは緩和時間の意味づけにとって重要な成果である。このセッションでは固溶体におけるガラス転移、粉碎ガラス化、熱と誘電性・直流伝導との関係などの理論的色彩の強い研究が低分子ガラス系について報告された。これらの研究が本討論会でも出されたガラスのエントロピーや無秩序系の動力学という難問とやがては関係づけられることを期待したい。

ガラスの結晶化と反応性についても理論、応用両面の興味を反映して5件の報告があった。ガラスのしにせとも言うべき高分子分野では測定法の原理に関するものと個々の物質の緩和機構に関する化学的な研究をあわせていずれも興味深い5件の報告があった。また電池および原子力燃料への応用という明確な工学的目的をもつ研究も報告されたが、専門の違う参加者との議論もうまく噛み合っていた。

熱容量のセッションでは熱異常の測定値にもとづいて相転移の機構を論じる研究(吸着系、包接水和物、水素結合系、固溶体)と格子振動による高温熱容量の報告があった。相転移の研究では構造、分子運動などと熱データの関連が重要な論点である。熱容量の正常部分と異常部分の分離について、熱測定以外の分野の研究者にとっても意義の明白なベースラインの決定法が今後も求められるであろう。

高温では熱容量測定が急激に難しくなるが、それでも、断熱走査型熱量計、トリプルセルDSC、サーモパイルDSC等の熱量計によって、1000~1800K領域の熱容量が決定できるようになってきた。現在±3%の精度が報告されているが、いずれは同じように高い確度が到達されるであろう。

新しい熱容量測定法として、交流加熱DSC、振動モードDSC、モジュレイテッドDSCと3通りに呼ばれる測定法が発表されたが名前から想像されるとおり、DSCに温度振幅を重畳させて時間依存性応答を測定するものである。いずれも急速に進歩しつつある数値データ解析法の恩恵を熱測定研究者にもたらし、とくにガラス転移の研究に今後活躍するであろう。

ワープロやコピー機の機能が多様になって、要旨集原稿は作り易く、また読み易くなったのはよろこばしい。ただコピー機の縮小機能を駆使した高密度の図の中には、そろそろ近いところが不便になってきた眼にすこしつらいものもあった。図中の文字にも2mm位の大きさが

必要ではないでしょうか。

(松尾隆祐)

熱分解関係

「熱分解」のセッションは、第3日目(10月29日)第2会場で午前と午後にわたり開催された。まず、TG-DTA/MS同時測定法、およびTG-GC/MS法による物質の熱分解挙動の解析について3件の発表があった。MSの同時測定によって、TG-DTAだけでは観測できない情報が入手できることとなった。この貴重な情報と試料の構造との関係を探ることは興味ある問題であり、今後のこの分野における進展が期待される。DSCによって固体試料の高温熱容量を測定する場合の問題点や、クロロフィルaの熱分解挙動およびアクチニド系元素の水素化反応に関する報告が続いた。この後、酢酸亜鉛水和物、硫酸ニッケル水和物、硫酸リチウム水和物の脱水反応を速度論に解析した詳細な結果、および各種明ばんの系統的な熱分析についての報告があった。また、ダイナミックな温度制御法を用いた水和物の高分解能TG分析により、従来の熱分析では識別できなかった中間水和物が確認できたという報告には興味を引かれた。

さらに、トランスピレーション法による水和物の平衡水蒸気圧の測定について報告があり、この種の熱力学的基本データの蓄積の重要性を改めて感じさせられた。この後、カチオン電極塗膜への熱分析の報告が続き、最後にダブルショット・パイロライザーを用いたポリマーの熱分解ガス分析について報告があった。最後の講演では、分解ガスの詳細な分析からポリマーのキャラクタリゼーションができることが示され、興味深い内容であった。このように基礎から応用までをカバーする幅広い分野で、15件の講演がなされ、活発な議論が展開された。来年以降もこの分野での一層活発な討論を期待したい。

本討論会の発表件数は例年約100件で、今回もこの数を念頭に置いて立案・計画に参加した。いざ、蓋を開けてみると講演件数は150件に及び、この対応が大変であった。講演件数の増加は、学会にとっては嬉しいことに違いないが、一挙に1.5倍となるといろいろな問題が生ずる。初日だけ3会場方式を採用してしのいだが、日程的には非常に苦しかった。休憩時間を設けることができなかつたため、討論が白熱して長引いた場合でも、昼食時間を切り詰めるしか方法がなく、参加者の方々にはご迷惑をお掛けしたことが反省される。今回は30回目の記念討論会、講演数がさらに増加することが予想される。増加傾向にある講演数を如何にうまく処理し、討論会を活発なものにするかは早急に検討すべき重要な課題であろう。実質的な討論ができるポスターセッションの復活や、あらかじめ配布された予稿集を参加者が熟読し

ておくことによって講演時間を切り詰め、討論の時間をできるだけ多く確保する等の方策も考えられよう。

最後に、時間的にはやや窮屈ではあったが、3日間を無事に運営できたことは、本討論会をお世話した者の一

人として嬉しいことであった。参加者の皆様のご協力、座長として協力して下さった方々および事務局に対して、この場を借り厚く御礼申し上げたい。(増田芳男)