

第30回記念熱測定討論会報告

討論会の企画概要

日本熱測定学会は、前身の熱測定研究会発足時から「熱測定」と「熱分析」を共に擁し、両者の協奏効果を見事に醸し出してきた世界でも類をみない学会となっている。その学会が平成6年にめでたく第30回目の討論会を迎えることになった。時を同じくして東海道新幹線が開通30周年を迎えた。世界の交通史に特筆すべき無事故の偉業を成し遂げ、ひた走りに走り、路線を延長して今日に至っている。熱測定討論会の会場も新幹線の延長にあわせて、南へ北へと広がったことが懐かしく思い出される。

故あって、討論会の世話を大阪が引き受けることになった。実行委員会は松尾隆祐、稲葉 章(学会企画幹事)、深田はるみ(学会会計幹事)、山室 修(学会委員)と祖徠のメンバーでスタートした。プログラム編成時には大阪市立大・理の村上幸夫教授と東レリサーチセンターの十時稔氏の協力を得た。

25回とか50回というのは「四半世紀」や「半世紀」という大きな節目に当たり、個人のレベルでも「銀婚」とか「金婚」の慶事に対応する。30回は確かに一つの区切りではあるが、これらと較べると記念性には乏しい。したがって当初は極く自然体で企画するつもりであった。しかし世話人仲間での議論の結果、熱測定・熱分析そのものと、それを取りまく状況が大きな節目を迎え、討論会そのものに新しいコンセプトが求められているとの認識から、討論会に「記念」を冠し、新たなる出発の足掛りにしたいということになった。記念討論会としての企画のポイントは以下のようなものであった。

- (1) 完成度の高い研究をポスター発表とし、3分間のプレビューを口頭発表会場で行う。
- (2) 口頭発表は一律に20分間(13分発表+7分討論)とし、討論時間を長くし、討論会本来の姿に戻す。
- (3) 口頭発表とポスター発表の割合を6対4とする。
- (4) 記念論文選集を発行する。
- (5) 機器の展示を実のあるものにする。
- (6) 懇親会に趣向をこらす。

十分に趣旨説明をせずに討論会の講演公募したこともあり、ふたを開けたら口頭希望94件、ポスター希望17件、招待7件(合計118件)であった。口頭発表の中から13件をポスターに変更してもらい、ポスターを30件、口頭を81件とした。企画段階でのポスター予定件数は

45件だったので、講演時間を20分から15分(12分講演+3分討論)に短縮し、休憩時間も割愛せざるをえなかった。これは全くの誤算であった。ポスター発表への偏見を捨て、その良さを今一度認識してほしいと思つたことである。

記念討論会ということで例年より多くの特別講演を組んだ。全体講演者にはフッ素を用いた燃焼熱測定というユニークな分野を開拓された米国NISTのPatrick O'Hare博士、溶液化学で著名なカナダ McGill 大学の Donald Patterson教授、熱測定への期待と提言を願って大阪大名誉教授の長谷田泰一郎先生、熱分析を代表して広島大・学校教育の田中春彦教授、熱測定を代表して大阪大・理の稲葉 章博士の5氏を選んだ。セッション特別講演者には生物熱力学で著名なスウェーデン Lund 大学の Ingemar Wadsö教授と、科学技術庁招聘研究員として無機材質研究所に滞在されているチェコの若手のホープ Jiri Málek博士の2氏を選んだ。特別講演の多さが一般講演の時間割を窮屈にしたことは否めないが、「記念」討論会ということでご理解いただきたい。

本討論会から要旨集に著者索引を付けた。従来から強い要望があったことでもあり、次回以降も是非実行していただきたい事項である。討論会の参加者は259名(一般203名、学生51名、招待5名)であった。Patterson, O'Hare 両氏は本討論会の活気、とりわけ若い世代の参加者の多さに驚嘆されていた。少なくとも北米カリメリーでは若者離れが激しいと嘆いておられた。確かに51名の学生参加者数は全体の2割にも当たり、日本熱測定学会が健全な状態にあることを如実に示しているといえよう。

30回目の記念討論会ということで、会場には少し贅沢な千里ライフサイエンスセンターの9階を借り切った。好天に恵まれ北摂の山並や大阪平野の展望も十分楽しんでいただけたものと思う。ところで熱測定学会の特徴の一つは、熱分析・熱測定の研究者・ユーザーと機器メーカーの連携の良さであろう。「熱測定応用研究グループ」の活動、年2回の「熱測定講習会」や「熱測定討論会における機器の展示」にその活動の一端を見ることができる。しかしながら機器展示については会場の制約などのため、従来は研究発表会場と展示会場が離れていることが多く、討論会出席者が展示会場を訪れる割合が極めて低かったといえよう。本討論会の企画に当

たつては、この点を大いに改善するため、ポスター発表会場・機器展示会場・休憩場所を同一にした。感想を是非伺いたいものである。

懇親会は立食パーティ形式が一般的であるが、それなりの理由とメリットがあるからである。今回は広い会場が見当たらなかったこともあるが、着席形式にした。腰を落ち着け、抽選で巡りあったテーブル仲間とひとときを楽しく過ごしていただき、熱測定討論会のあり方にも話の花を咲かせていただくというのが魂胆であった。本討論会の生みの親であり、30回の皆勤を成し遂げられた関集三先生が乾杯の音頭を取られた。「30にして立つ」諺を引用され、熱測定討論会の新たな質的發展を鼓舞された。

記念事業の締めくくりとしての論文選集は、雑誌 *Thermochimica Acta* の一冊を借り切って、目下、編集作業が進行中である。質の高い論文が数多く集まり、本学会の層の厚さと力量を感じた次第である。ゲストエディターには熱分析の十時稔氏、熱測定の祖徠、学会誌編集委員長の村上幸夫氏の3名が当たっている。

討論会のセッション報告を猿山靖夫、伊佐公男、田村勝利、児玉美智子、吉田博久、斎藤一弥、小國正晴の諸先生方をお願いした。多忙な中、原稿を早速送って下さったことに感謝したい。討論会運営に当たって予算面でおおいにご支援いただいた熱測定振興会にお礼を申し上げます。(徠道夫)

装置・測定法・表面-2

今回の討論会で装置・測定法分野の発表は、ポスターセッションを含めて24件であったが、これは全発表数の20%以上にあたる。本討論会は熱測定という実験方法を共通点として行われている。装置・測定法はその基礎となる分野であることを思えば、同分野に多くの発表があることは、学会全体の層の厚さとアクティビティの高さを示しているといえる。基礎研究の充実による研究者の視野の拡大が、熱測定による研究の新しい領域を切り開き、さらに高いアクティビティへとつながることを期待したい。

装置・測定法分野では動的DSC(モデュレイテッドDSC, 振動温度モードDSC)に関する報告が最も多く、8件行われた。動的DSCはごく最近に開発された方法であるが、ダイセル化学の小沢氏が発表の中で言われた、「この方法は優れた新しい可能性を秘めていると思われるが、可能性と限界を明らかにしておくことがきわめて重要である。」という言葉が、現状を端的に表している。その他の装置に関する報告としては、測定器メーカーによる報告が5件、研究室での自作装置が6件で

あった。メーカーから高性能の装置が供給されることは研究の大きな力となるが、大学の研究室にいる報告者としてはメーカーと企業内ユーザーの方々をお願いしたいことがある。メーカーの開発者の方々には、コンピューターを使用した場合、どのような装置制御とデータ処理を行っているのかを明らかにして頂きたい。企業内ユーザーの方々には、新しい装置から得られたデータを公表して頂きたい。これらの情報は基礎研究にとって非常に重要なものであると思うが故のお願いである。自作装置の中では、報告者がX線による構造研究に携わった経験がある関係上、X線散乱とDSCの同時測定装置(都立大:吉田氏ら)に興味を引かれた。相転移の研究に大きな寄与をするものと期待される。装置に関する研究をハードウェア的とするならば、上記以外の5件は測定法・解析法等のソフトウェア的な研究であった。電池丸ごとの熱容量測定の報告(電総研:斎藤氏ら)は、報告者にとって新鮮な驚きであった。

表面-2の報告は3件あった。少数ではあったが、機能性材料として有用な細孔を持った物質と、宇宙における測定という、先端技術と直接に結びついた研究であった。熱測定という方法の汎用性と有用性をよく示しているといえよう。(猿山靖夫)

熱分解・速度論

田中の「熱分析と固相反応速度」の特別講演は、熱分解/速度論のかなりの部分をカバーしており、田中の研究を知るだけでなく、熱分析全般中でのタイトルテーマの位置づけまで明らかにされており、大いに参考になる講演であった。

速度論については、他に、ジルコニア/イットリアのゲルの結晶化の問題と、昇温速度の変動の取り扱いの問題の発表があった。熱現象が加わるとなんらかの非定速昇温を経ているため、実験やシミュレーションを行う問題に対する考え方の示唆を与えた。

熱分解では、プロピオン酸ユウロピウム・2.5水和物や、 α -FeO(OH)、芳香族ポリホルマール等の熱分解の各検討があったが、多くの他の手法とのデータを総合的に検討していた。昨年に引き続きTG-MS法を主とする発生気体分析は、本年もかなり多く、手法が着実になってきたようである。コバルタジチオレン錯体の熱分解挙動、燃料電池用ペロブスカイト酸化物の相図の詳細検討のためのTG-MSによる発生気体分析は、ガス分析の今後の用途としても期待できる。さらに、自生雰囲気熱分解反応としてのアンモニア雰囲気下での、アクアおよびアンミン錯体の発生気体分析の検討は、アンモニア/水分子のMSによる分離等の問題解決を含めて手法及

び解釈に興味ある現象が示された。高分解能TG-GC/MS法は、熱分析のここ数十年かけて開発してきた手法を複合して使用した温度制御TGと発生気体分析(TG-MS)各手法を連結したもので、その結果、TGの分離の高性能化がはかれたことと、その発生気体分析が高分解能TGのチェックにも使えることを示した画期的な研究であろう。ダブルショットパイロライザーを用いた発生気体分析の有効性の報告は、各種発生気体分析のインターフェイスへの新たな問題点の指摘になった。T-Jump/FT-IR法も発生気体分析としての可能性を示した。

ポスターセッション部では、昇温速度制御TG法により脱水反応や、高分解能TG-MS法による成形品脱脂反応の解析、ポリマーの分解の初期過程の発生気体分析の検討を行っている。ブレンドポリマーの解析のためにモデュレイテッドDSCを用いて、反応をより詳細に分離した報告や、高分子残存の溶媒や水分をTG-GC/MS法を用いた高感度で検討していた。

熱分解(含速度論)のセッションは講演を1日目、3日目、さらに、ポスター発表という様に、かなりばらばらな時間帯に分かれて計画されていた。講演は14件、ポスター8件で、どの研究にも討論が多かったように思う。かなり多くの参加者を得、立ち見がでたことも、この分野が、基礎と応用のどちらにも依然として興味深い問題を持っていることを示したものと思われる。しかし、東京工芸大の北村以外に若い研究者の発表がなかったことは、発表が荒削りにならなかった点では評価できるが、この分野の将来性を考えた場合は問題となろう。

(伊佐公男)

溶液

今年の溶液関連の発表は装置2件を含めポスターセッションで5件、口頭発表では中止が1件あったため7件であった。そのほか数件の生体関係の溶液を加えることができる。さらにMcGill大のD. Patterson博士とLund大のI. Wadsó博士の特別講演2件があり、例年に比べると若干充実しているような気がした。

溶液関係のポスターセッションは1日目に設定されていたが、折角のポスター説明が2会場に分かれたため、溶液関係のポスター説明は生体関係の溶液と分断された。しかも説明時間が3分間なので会場の行き来はできなかった。興味の対象が違うかもしれないとはいえ、ポスター説明は一会場にまとめて欲しかった。ポスターを直に見に行けといわれればそれまでだが、折角のポスター説明の意味がなくなると思った。

生体関係を除いた溶液のポスターでは装置の校正に関するPO6(大阪市大・理: 藤井晋哉)が遅い時間まで質

問を受けていた。他のポスターもそれぞれ聴衆があったように思う。3件は非反応二成分混合系の熱力学量の測定だったが、なかでもギブズエネルギーの2次微分量の測定が今年の特徴のようであった。

口頭発表は2日目の午前に、A会場で行われた。前半の4件の講演は非反応二成分混合系の熱力学量の関係でエンタルピーの測定が中心だった。後半3件の講演では溶質の周りの溶媒の、あるいは、共晶の間の気体の影響のようなマイクロなドメインの溶解の様子の熱的測定、溶液でのバルチエ熱の測定、など面白かったのではないだろうか。討論も時間いっぱい使って活発になされたように思う。

Wadsó博士の講演については生体関連のレポートの方にお任せするとして、Patterson博士の講演はギブズエネルギーの高次微分量の重要性、高次微分量と溶液に存在する規則性あるいは構造との関連についてであった。溶液を扱っているわれわれにとって非常に興味のある話であった。特に熱容量が中心であったと思うが、これを機会に溶液の熱容量についての測定の講演がこの討論会でも増えることを期待したい。

溶液のセッションの講演は例年少なく発表グループも固定化してきているのが気になる。講演が少なくと議論が少なくなり、発表する意義が薄れる。ただ、これまで何回か溶液のからだ特別企画が持たれたにもかかわらず、そこから毎年討論会に発表してもらえないのが残念な気がする。午前だけでなくせめて一日一会場を溶液関係で独占できればと思った。

世界的にも、熱力学を研究しているグループが減少していく中で日本はまだましなようだ。公的な研究所からも少しづつ消えていっているように思う。元々少ない溶液の熱力学関係が心配である。

(田村勝利)

生体

生体熱力学関係のセッションでは、初日(10月31日)と中一日を挟んでの最終日(11月2日)との計2日間で講演が行われたが、講演件数は口頭発表8件、ポスター発表4件の計12件である。このセッションはLund大学(スウェーデン)のIngemar Wadsó教授の特別講演から始められた。その関係からか講演件数12件のうちの半数以上が恒温型熱量計を用いた研究報告であり、これが、本年の生体熱測定セッションでの一つの特色であると考えられる。Wadsó教授の講演は、恒温型熱量計から得られる熱力学量の解釈から始まり、薬物と生体系物質との相互作用に関する応用例へと話は進展して行ったが、複雑な系を研究対象としているにもかかわらず、問題点を鋭く掘り下げた研究目的が極めて明確な講演であったことが、

Wadsö 教授のお人柄とも合わせて、筆者の印象として残っている。

一般講演の中で反応熱測定に関する7件の講演内容を紹介すると以下ようになる：酵母増殖に伴う代謝熱測定；ヌクレオチド-ペプチド(核酸-タンパク質)相互作用エネルギー測定；抗原-抗体相互作用エネルギー測定；酵素反応に伴う熱量測定；リボソーム(リン脂質集合体)-カチオン相互作用エネルギー測定；高分子集合体-タンパク質相互作用エネルギー測定；糖脂質集合体-タンパク質相互作用エネルギー測定。

その他、タンパク質・酵素の熱構造転移に関する講演が3件で、スーパーオキシドジスムターゼ；黒コウジカビ耐性プロテアーゼA；大腸菌RNaseHIが対象物質として取り扱われていた。その他2件はリボソームの相転移に関する講演である。生体系熱測定においては微小熱量測定が要求されるが、日本における近年の高感度型熱量計の普及と相まって上述のような極めて内容のあるセクションになったものと考えられる。今後のこの分野での益々の研究の進展が期待される。

(児玉美智子)

高分子

高分子関係は、2日目のポスターに4件、3日目の口頭発表に11件、さらに他のセクションで6件が発表された。内容の内訳は、高分子中と水7件、相転移5件、分解・反応5件、ブレンド4件であった。紙面の関係で詳細な点は要旨集を参考にして頂きたいが、個人的な感想を述べ討論会のレポートとしたい。

「多糖ゲルフィルムの熱的性質に及ぼす架橋密度の影響」(大妻女子大:中村邦夫他)はカルボキシメチルセルロースとアルギン酸のナトリウム塩水溶液から得たフィルムを二値と三価イオンに交換し、ガラス転移温度ならびに熱容量の架橋密度依存性から、多糖フィルムの架橋構造を議論したものであった。「高分子の転移と気体発生挙動の関係について」(東レリサーチ:高井良浩他)は高分子中にトラップされていた気体がガラス転移や溶融などによって出てくる現象を利用して、TG-GCMSとDSCを比較検討した研究で、とりわけポリエチレンテレフタレートからの水の発生がガラス転移、冷結晶化、融解の各現象を反映している点に興味を覚えた。水の吸着サイトや吸着状態にまで検討が進めばこの分野での新たな展開が期待される。「高純度超長鎖 n -アルカンの結晶化と融解挙動」(九大:占部美子他)は長年手がけている一連の研究で、今回は炭素数80, 102, 120, 160の n -アルカンを合成しそれらの融解挙動と構造(特に折りたたみ構造)との関連を検討した。主鎖の折りたたみが炭素数

120付近で起こる事が明らかになった。高純度の試料を用いているため、平衡融点ならびに結晶の表面自由エネルギーが実験的に求められ、折りたたみ結晶の方が延びきり結晶よりも表面自由エネルギーが小さい可能性が指摘され興味深かった。「ジアミノ-S-トリアジン基を含む樹形高分子に関する熱分析的研究」(埼玉大:柴崎芳夫他)はイオンの選択捕捉性が期待される樹形高分子の分解機構を検討した研究で、TG-DTA/FTIRの機能が発揮された。高分子の様に分解過程で複雑な生成物が現れる場合には、FTIRによる多岐の情報が有力である事が示された。「PEO/PMMAブレンドの等温結晶化課程の分子量依存性II」(信州大:高橋正人他)は数年に亘る著者らの研究の集大成とも呼べる発表であった。ブレンド系での結晶化課程は、結晶成分の分子量には依存せずに非晶成分の分子量に依存する事が明らかにされ、結晶化のスキームが描かれつつある。また地味な点ではあるが、等温結晶化解析で用いられる結晶化時間($t_{0.5}$)が不均一核生成条件下では結晶の線成長速度 G と良く対応している事が、DSCと顕微鏡観察とで実験的に確認されたのは、DSCで同様の解析を行う者にとっては朗報である。

「PPO/PS混合系の熱拡散率に及ぼす相溶性の影響」(東工大:橋本寿正他)は従来から著者らが行ってきた非定常法による熱拡散率測定法をブレンド系に展開した研究で、装置的にはほぼ完成したとの印象を受けた。熱拡散率とブレンド状態との関係などさらに新しい展開が期待される。また、「結晶化ダイナミクスから見たPVDF/PMMA系の相溶性評価」(都立大:佐々木穂純他)はブレンドの相溶性を検討する上で、従来とは異なった熱分析の応用が期待できる研究であった。他の研究では「多糖ヒドロゲルの構造形成に伴う水の相転移変化」(物資研:畠山立子他)と「ジェランガム水溶液のゾル-ゲル転移に対する塩添加の影響」(大阪市大:三好恵真子他)は天然高分子にとどまらず、生体分子と水やイオンとの関わりを議論する上で示唆的な発表であり、他分野の研究者からの関心も高かった。

全体に常連の方々による研究は示唆に富む内容であった一方で、一部ではあるが新たな主張点が明確でない発表も見られ残念であった。是非討論会の主旨を念頭に研究グループ内での議論を深めてもらいたい。最後に、討論時間が十分でないために会場での質疑応答が制約されたが、ロビーやポスター会場で活発な議論が行われていた事をご報告する。(吉田博久)

熱容量・相転移・表面・1・フラーレン

初日先頭を切って始まった熱容量のセッションでは、1Kの低温から1500Kの高温まで広い温度範囲にわたる測

定が発表された。研究対象も多岐にわたった。低温でTの1乗に比例する熱容量寄与や表面・微粒子の熱的性質は十分に解明された段階になく、今後の展開が期待される。ジフルオロベンゾフェノン結晶の相転移現象における記憶効果は、本討論会でも過去にいくつかの系において報告された現象と類似しており、今後それらを結合した議論は一次相転移の理解を一層進めるものと考えられる。高温での熱容量測定は大変難しい実験であるが、1000Kまでの断熱法とレーザーフラッシュ法の結果の比較、またHf-O固溶体におけるHeガスの吸収は特に興味をひいた。

フラーレンのセッションでは、いずれも発想豊かな香りが漂う興味深い5件の発表があった。ともに柔粘性結晶層を示すC₆₀とシクロヘキサンがAB₁₃型分子間化合物結晶を形成するという発見、また分子半径比の考察に基づいた合金との類似性の指摘は注目される。炭素電極のアーク放電によるC₆₀の生成機構の解明に燃料熱測定により挑んだ研究は痛快であった。C₆₀の科学が、C₆₀を含む分子間化合物や錯体、C₆₀の生成過程、C₆₀関連化合物の研究など急速に広がっていることを教えられた。

表面-1のセッションでは、吸着2次元系の分子配向に関係した相転移現象の熱容量測定による研究2件、ゼオライトへの窒素および一酸化炭素の吸着状態を吸着熱測定を初めとする種々の手法を組み合わせで検討した研究1件が発表された。吸着2次元系とバルク固体の共通点、相違点が何に起因するのか、今後の検討が待たれる。

相変化のセッションでは、地球科学的に重要な鉱物の相平衡と熱容量に関する研究2件、AE-DTA同時測定法による無機化合物の相転移の研究1件、原子炉材料として期待されているリチウムセラミックスの高温相転移の熱分析を用いた研究1件、液晶関連物質の相関系と相転

移挙動についての研究3件、ガラス転移に関する研究3件、有機磁性体の磁気転移の熱容量測定に関する研究1件が発表された。身近な鉱物の熱力学データが確立されていないことを今さらのように実感し、その確立に向けた取り組みに敬服した。ガラス転移についての報告では、現象としてのガラス転移の理解を越えて、本質をつかもうとする努力が感じられた。

ポスターセッションでは、精密熱容量測定による相転移現象関連の研究7件、ガラス転移に関する研究1件、ガラス転移の研究のための装置開発1件が発表された。無機塩における重水素置換に伴う相転移の出現、p-ポリフェニル分子の原子置換に伴う変位型あるいは再配向型相転移の出現あるいは消失は、ともに微妙なポテンシャルあるいは振動準位の変化と配向自由度の相関に基づくものと考えられ、大変興味深く、相転移現象解明の展開における新しい糸口を与えるものと期待される。水溶液の異常を精密熱容量測定で捉えた研究は異色であり、定量的解釈が可能になればと興味もたれる。ガラス転移に関連して過冷却液体の熱容量から見積られたアルコール類の配置エントロピーが自由度ごとにほぼ一定値を取るという実験的知見は、配置エントロピーの起源について具体的イメージを提供するものであった。また、エンタルピーと体積を同時測定できる高圧断熱型熱量計は、両物理量の緩和課程を統一的に捉えることを目的としたもので、ガラス転移現象の理解に向けて新たな知見を提供するものと期待される。

理論的展開からみると、総じて、ガラス転移の研究が現象の理解を指向したものになってきているのに対し、相転移の研究では個々の物質についての研究にとどまっているような印象を受けた。新しい視点や新しい実験手法に基づく研究が求められているのではなかろうか。

(斎藤一弥, 小國正晴)