

レポート

第33回熱測定討論会報告

はじめに (討論会当日までを振り返って)

第33回熱測定討論会は、1997年11月1日(土)から11月3日(月)の3日間にわたり、岡山理科大学で行なわれました。本年度は大阪地域の一環として岡山の地が選ばれましたが、新幹線で大阪から50分程度かかります。したがって、地の利を活かしてと言う訳にはいきませんので、参加者数の減少を予測しておりました。しかしながら、本討論会の参加者数は240名(登録者数227名、招待者数13名)に達し、その内の半数の方々が懇親会に出席下さり、盛会の内に本討論会を終わらせることができましたことを厚くお礼申し上げます。

「討論会当日までが大変で、当日はそれなりに進んでいきますから」と言うお言葉を多くの方々から頂きました。実際、1997年1月から準備を始めて、討論会前日の10月31日までは、山あり谷ありの連続で、むしろこの準備期間での思い出の方が多かったように思われます。討論会当日の内容については、セッション毎にそれぞれの先生方に執筆して頂きますので、“討論会当日までを振り返って”と言うことで若干の思いを記述します。

1997年1月早々、木村隆良先生(近畿大)に実行委員会のメンバーとして加わって頂き、事務局が未確定のままで、討論会までの運びをどうするかと言うことを話し合いました。この時点では、最悪の場合は事務局の手をいっさいお借りできないと言うことも覚悟しておりました。しかしながら、前会長村上幸夫先生、さらに前幹事木村隆良先生および吉田博久先生(東京都立大)の寝食を忘れての御努力により、3月に新事務局開設の運びとなり、安堵の胸を撫でおろしたものです。

第33回熱測定討論会を引き受けるに当たって、前会長村上先生から、「討論会の企画、運営は実行委員会におまかせ致します」と言うお言葉を頂戴しておりました。

したがって、本討論会の独自の方向性をまず、決めることから始めました。結論としては、“多くの人がもっと気軽に参加できる、もっと開かれた方向の熱測定討論会”と言うことを本討論会のキャッチフレーズに掲げ、その後はこれに沿って計画を立てて行きました。その結果、ミニシンポジウムのテーマとして、(1)熱測定と他測定、(2)企業



研究開発における熱測定を選びました。(2)に関しては、熱測定応用研究グループの世話人でおられる中村邦雄先生(大妻女子大)にお世話をお願い致しました。(1)のテーマに関連して、米国からJ. F. Nagle先生(カーネギメロン大)と日本から吉田博久先生(東京都立大)、さらに地元から長尾眞彦先生(岡山大)に招待講演をお願いしました。

熱測定学会は装置メーカーとともに歩んで来たという長い歴史があります。この1つの表われとして、毎年、討論会に併設して装置メーカー展示会が開催されております。そこで、この良い伝統(?)をさらに一歩前進させて、メーカー側と参加者ユーザー側がお互いにこの展示会をもっと有効に活用できるようにするにはどうしたら良いのかと言うことを模索しました。結論としましては、招待講演を1つ削除して、その時間帯に“メーカーによる装置説明”を組み入れるという方法を取りました。この新しい試みに関しては、いろいろ問題点もあると思われ、これも含めて次回実行委員会の方々へ御検討をお願いする次第です。

1997年、日本熱測定学会は事務局を新設し、21世紀に向けての新しい第一歩を踏み出しました。ちょうど、この過渡期に討論会をお引受けした我々33回実行委員会のメンバーは、忘れることのできない貴重なメモリーを授かることができました。最後に、実行委員会のメンバーとして本討論会をお世話下さいました先生方の氏名を記し、お礼の言

業にかえさせていただきます。木村隆良（近畿大）、青木宏之（岡山理大）、高原周一（岡山理大）、坂本尚史（岡山理大）、長尾眞彦（岡山大）。

（第33回熱測定討論会実行委員長

岡山理科大学 児玉美智子）

有機・高分子

有機・高分子のセッションは討論会初日のB会場で合計10件の発表が行われた。

このセッションでは1) 有機化合物に分類される高純度 *n*-アルカン結晶の高次構造、1-octadecyl vinyl etherの多形現象、ジメソゲン液晶化合物の高圧DTAと微細組織のその場観察、2) 天然高分子系の糖類が組み込まれたポリウレタンの生分解過程、アルギン酸-ポリリシン分子複合体の高次構造、ゼンタン-水系の熱処理誘起ゲル化による構造形成、そして3) 熱硬化性のフェノール・アルデヒド樹脂の硬化挙動、エポキシ樹脂の動的粘弾性に及ぼす水酸基の影響、4) 熱可塑性のエチレン-プロピレン ランダム共重合体の熱可逆ゲルの構造形成、さらにポリスチレン/ポリ2-クロロスチレン ブレンドの相溶状態のエンタルピー緩和と多彩な発表が行われた。純物質から多成分複合系（ブレンド、ゲル、複合系）に及ぶ各種の有機・高分子化合物の結晶多形、高次構造の解析あるいは反応過程の解析で、DSCの長所である簡便性しかも高感度さを駆使して解析された内容が報告され、興味ある発表がなされた。熱測定の対象がより複雑な系に向けられていくことは研究の流れや熱分析装置の進歩からみて当然なことと思われるが、一方で複雑系の高次構造や反応を総合的に理解するためには熱測定だけでなく、他の研究手段による情報と合わせて解析することが今後ますます求められていることが改めて痛感させられた。

（物質工学工業技術研究所 前田洋治）

生 体

生体セッションでは午前と午後に分かれ、蛋白質の熱力学的安定性に関するもの3題、脂質相転移の研究が1題、高分子多糖ゲルについて2題、微生物細胞に関するもの3題の計9題の研究発表が行われた。

千葉（相模中研）らはシトクロムcの熱転移のpH依存性を詳細に解析し報告した。データ解析に際し、転移前後の比熱容量の温度依存性の在り方を検討し、天然状態ならびに熱変性状態のいずれについても、その熱容量関数が二次関数で与えられ、しかもその曲率が同じで、 ΔC_p が温度にもpHにも依存しないとした時にもっともフィッティングの

良い結果が得られることを示した。なお、 T_m の温度依存性から得られた ΔC_p とカーブ・フィッティングで得られたものが一致しないことも重要な知見として述べられた。柚木（広島大理）らはジヒドロ葉酸還元酵素（DHFR）のGly67、Gly121、Ala145を部位特異的にアミノ酸置換した変異体について変性に伴う過剰熱容量曲線を比較し、これらの残基を含むフレキシブル・ループがDHFRで重要な役割を担っていることを示すとともに、アミノ酸置換により転移の機序が微妙に変化することを示した。さらに城所（相模中研）らは、T4ファージ由来の4量体蛋白質gq57Aの熱転移を精密に解析して報告した。観測された転移に伴う熱容量曲線のデコンボリューション（double deconvolution）から、4量体が安定な中間状態を経て、さらに高温側で単量体に解離するという転移モデルでうまく記述できることを示した。

松尾（名大工）らはモノエライジンの水分散系における体心立方から単純立方への相転移について高感度DSC法により、非常に小さいながらエンタルピー変化を観測できたことを報告した。これは従来、脂質炭化水素鎖の自由度が変わらないことから、わずかなエンタルピー変化しか伴わないと推測されてきたものである。渡瀬（静岡大農）はアガロース・ゲルの低温における挙動を低温DSCの手法により、各種ポリオールならびに糖類を添加して詳細に検討した。ゼラチン・ゲルとの一般的な比較をするとともに、ガラス転移温度がポリオールならびに糖類の分子量により変化する模様を定量的に示した。さらに渡瀬（静岡大農）らは、フラノン、 λ -カラギナンゲルのゲル形成能を動的粘弾性ならびにゾル-ゲル転移温度の立場から整理し、糖残基中のOH基の立体配置がこれと密接な関係にあることを示した。

微生物細胞を対象にした熱測定では、田村（徳島大工）らが細胞の圧カストレスに対する応答を増殖サーモグラムの形で観測した結果について報告した。ストレス耐性の獲得に重要な役割を演ずるとされるトレハロースの効果が熱測定法で明瞭に示されており、加圧下における微生物増殖サーモグラムの観測という新しい試みとあわせ、今後の発展が期待される。また、森（感光社）らは、化粧品にしばしば配合される溶剤としての1,3-butanediolならびに1,2-pentanediolが持つ抗微生物作用を6種の微生物種について熱測定法を用いて定量的に解析した結果を示した。化粧品の製造に防腐剤の添加が避けられない現状から、その最小有効濃度を正確に把握するために必要不可欠な情報であるとの認識に立った研究である。同じグループの青野（大阪府大農）らは熱測定法を応用して、食品の腐敗の仕易さを評価する試みについて紹介した。多成分よりなる不均一混合系としての食品が示す腐敗現象を、非破壊の立場から定量的に把握するというのがその特徴であり、適切な数学モデルを導入することにより、予測食品微生物学の分野を発

展させることが可能であろうという主張を述べた、

(大阪府立大学 高橋克忠)

ミニシンポジウム：企業研究開発における熱測定

企業において開発研究、工程管理、品質管理、物性測定などにたずさわっている研究者に、現場における実践的熱測定について事例を発表していただき活発な議論と情報交換を行い、活性化を計ろうと企画したミニシンポジウムである。13件の申込が有り、第1日目の11月1日9時から午後3時30分まで、長時間にわたり活発な議論が続いた。発表は、装置メーカー6件、企業5件、公設研究機関2件であった。内容は、TGおよびTG-MSによる分解挙動の測定が4件、低圧下における熱分解反応のTG-シュウ酸カルシウムの場合―(真空理工) 笈川直美らは、シュウ酸カルシウムの脱水反応が低圧により低温側に、脱CO₂反応は高温側に、脱CO₂反応は低温側に移行することなど常圧における分解挙動と異なることを明らかにした。熱分析の電子材料への応用―利点と問題点―(東レリサーチ) 十時稔ら、TG-MS法による液晶ディスプレイ部材の加熱時発生気体分析(東レリサーチ) 谷川幸登ら、TG-MSによる還元脱炭の研究(希土類磁石粉末成形体の加熱脱脂過程において)(理学電機) 千田哲也らの発表が行われた。TMAによる熱膨張測定が2件、収縮速度制御熱膨張計の開発と応用(理学電機) 岸証らは、セラミックスの膨張率をTMAを用いて、一定収縮速度下で測定し、得られた試料の比誘電率の改善が認められることを明らかにした。TMAによる封止樹脂硬化歪み評価法の検討(松下通信工業) 佐々木努らの発表、またレーザー熱膨張計が1件、レーザー熱膨張計による石英ガラスの熱膨張測定(真空理工) 笈川直美らの発表があった。DSC測定が3件、熱分析による繊維難燃効果の解析(群馬繊維工試) 久保川博夫らは、PET布の難燃効果をDSC測定から評価し、難燃剤の取着濃度と融解ピークの温度、エンタルピーによる相関があることを明らかにしている。また、小麦素材を組込んだポリウレタンの熱的性質(日東製粉) 玉井洋介らの発表、マイクロファイブリル化セルコース(MFC)-水系のDSC測定(ダイセル化学) 尾道浩らはMFC-水系の熱分析から不凍水を定量し、結晶化と融解過程でその値が大きく異なり、これがMFCの高次構造の変化に起因していることを明らかにした発表があった。熱量計が3件、混合熱量計から新しい滴定熱量計への開発(SE-TARAM) Pierre Le Parlouerによる英語の発表が行われた。カロリメーターの混合試料容器に特徴を持たせ、例えば酸の塩基による滴定時の発熱量を経時的に把握できることなどを示した。多点式伝導型熱量計の開発(東京理工) 堤健児らは、12点を独立に測定できるカロリメーターを開

発し、ベースラインの安定性、熱量の精度など利点を述べた。リチウムイオン電池の充放電と熱挙動(電総研) 齋藤喜康らは、リチウムイオン電池の充放電時の熱量を測定し、電極反応機構の解明に役立つことを述べている。以上の13件の発表が行われたが、内容的にも関心の高さが反映され、沢山の聴講者が集まった。一時は椅子が不足して立っている人が目立つこともあった。このミニシンポジウムは“応用熱測定グループ”の企画で行われたが、発表後の委員会では、大変盛況であり、今後もチャンスがあれば同様の企画を行なったらどうかという意見が多数聞かれた。ご協力いただいた、委員の皆様、また、この企画を快く受け入れ、会場その他いろいろな面でご協力下さいました岡山理大、児玉美智子先生に心よりお礼申し上げます。

(大妻女子大学 中村邦雄)

特別講演1S

吉田博久氏(都立大工)により「同時測定による高分子の相転移過程の解析」と題する特別講演が第1日に行われた。近年、熱分析において、TG/DTAの他にFTIR、GC、MS、X線回折などを組み合わせた同時測定の重要さが指摘され、どの測定法を組み合わせれば有効な知見が得られるか、装置メーカーも我々ユーザも種々検討している段階なので、この講演は時宜を得たものである。内容も吉田先生自身が取組んできたことをかなり率直に話題提供して下さったものであり、中身の濃い聴きごたえのある講演であった。

高分子物質は、巨大な分子のセグメントが運動しているために、融解も結晶化も単純ではない。融解温度以下の領域で、準安定結晶の融解と安定な結晶への再結晶化あるいは再組織化(ラメラ構造の成長)などのさまざまな現象が観察される。これは前駆融解現象と呼ばれている。また、高分子試料の熱履歴により高分子結晶の安定性が異なり、場合によっては別の結晶型を示すこともある。高分子鎖のコンフォメーションおよび配向の秩序化過程が関与した、高分子の熱的挙動の解明のために、吉田先生は鋭いアイデアと精密な加工・組立技術を駆使して、FTIRおよび広角X線回折(WXRD)と小角X線散乱(SAXS)の同時測定DSCを作成した。何よりもまず、試料中に赤外線やX線を透過させるためにDSCのサンプルセルに穴をあけて光路を設けるのであるから(第30回熱測定討論会講演要旨集、p.123)、DSC装置の基本である断熱性が損なわれるので、大変な苦勞のうえで困難を克服したものと推定される。とにかく、DSCの感度は市販の装置と同じ程度であり、1~2mgの試料でDSC測定ができるのでFTIRとの同時測定が可能になったそうである。

アイソタクチックポリプロピレン (iPP), ポリフッ化ビニリデン (PVDF), 高密度ポリエチレン (HDPE), ヘキサトリアコンタン ($C_{36}H_{74}$), ポリエチレンテレフタレート (PET), フェナンスレンポリエステル (PEN) などの高分子試料を用いて、融解過程、結晶化過程、液晶転移およびガラス転移について、同時測定を行った。同時測定をして初めて明らかになったことを以下で紹介する。iPP の DSC 曲線は三つの吸熱ピークとひとつの発熱ピークが重なっているが、XRD との同時測定により、低温安定型の β 結晶 (単斜) は融解と同時に高温安定型の α 結晶 (六方) に結晶化し、最初から β 結晶と共存していた α 結晶がそれぞれ独立に融解する結果であることが明らかになった。HDPE の融解過程では、融点以下でもトランス (T) とゴウシュ (G) の比率が変化するぐらい激しい運動が起こり、結晶内分子のコンフォメーションが減少する。融解の吸熱と結晶の反射の減少は比例している。長周期は大きくなったり小さくなったり複雑な振る舞いをする。HDPE の結晶化過程では、DSC の発熱ピークの立上がりより早い時点で T コンフォメーションが形成される。結晶面からの回折ピークは DSC の発熱ピークより遅れて観察されることが明らかになった。PET の結晶化の初期 (誘導期) ではコンフォメーションの秩序化が起こり分子鎖が互いに並びはじめ、いわゆるネマチック転移が存在する可能性が示唆された。高分子ガラスのエンタルピー緩和は、プラスチック成型品の残留応力をどのように逃がすかという問題に関連する。ガラス状態で長時間保存した PET 分子は、エンタルピー緩和により、T コンフォメーションの割合が増加し冷結晶化がおきやすいが、ガラス転移の前後で明らかな違いは検出されなかった。吉田らは、光散乱やラマン散乱と DSC の同時測定も試みている。窓材を工夫すれば、生体物質-水系、ミセル系、低分子など種々の物質の測定が可能とのことで、期待したい。

(埼玉大学 柴崎芳夫)

熱分解

熱分解関係では、第1日目に6件の発表があった。内容は高分子から無機化合物にわたっており、依然として熱分解手法が各分野で広く利用されていることを実感した。冒頭に速度制御法に関する発表が2件なされた。ひとつは高分子の熱分解反応機構を Rate-Jump 法によって解析した内容で、他のひとつは等圧 CRTA による炭酸カルシウムの熱分解速度論解析についての発表であった。高分子や無機塩の熱分解や脱水反応の速度論的解析法として CRTA 法が有力であることが明らかにされた。今後、いろいろな分野で利用されることを期待したい。

引き続き、複雑な過程を経て分解する、7モリブデン酸6

アンモニウム4水和物の熱分解に関する発表では、トランスピレーション法により各分解過程の固相-気相系の平衡反応を分離して、それらの熱力学的諸量を求めた内容が報告された。トランスピレーション法はもう1件の発表、酢酸銅カルシウム6水和物および酢酸カドミウムカルシウム6水和物の脱水反応においても利用されていた。同法は目新しい方法ではないが、他の熱分析手段では区別できない水分子の脱水過程が識別できる可能性が示唆された。水和物の脱水挙動や物質の熱分解挙動の解明に向けて、速度論とならんで平衡論の立場からアプローチする手段として、同法が利用されることを期待したい。

この他、Cu-S 系硫化物の酸化熱分解速度についての発表があり、酸素分圧によって異なる生成物とその反応の速度論的解析結果が紹介された。さらに、 $K-H_3O$ 系ミョウバン石の合成と熱分析についての発表があり、 $K-H_3O$ 系ミョウバン石でも Na-K 系のそれと同様に連続的な固溶体が形成されること、および K 型ミョウバン石と H_3O 型ミョウバン石では熱分解過程が異なる等の興味深い結果が報告された。

従来に比べてやや発表件数が少ない印象を受けたが、発表の一部がミニシンポジウム「熱測定と他測定」に移動したこともあり、全体としてはほぼ例年なみの発表件数であったと思われる。発表者の顔ぶれが固定化する傾向が見られる。CRTA 法等の新しい手法に加え、若くて新しい方の参加でこの分野のさらなる発展を期待したい。

(新潟大学 増田芳男)

薄膜・表面・燃焼熱

薄膜・表面のセッションの発表は2件と少なかった。ゼオライトと水の系を蓄熱材としてヒートポンプに利用し、太陽熱・工場排熱などの低温熱源を有効利用しようというもの (溝田他) およびアルミナ粉体表面へのポリアクリル酸 (PAA) の吸着熱を双子等温型熱量計によって測定し吸着メカニズムを解明しようとするもの (内田他) であった。前者は、自作の断熱型水和熱測定装置を用いて、各種のゼオライトの蓄熱材としての評価を行い、ゼオライト-水系の利点を示し、交換性陽イオンと水のサイトについて X 線粉末 Rietveld 法によって検討を行った。後者は、小さな吸着熱を測定するために、液性、双子の両方の状態、浸漬熱、希釈熱等の影響を考慮して実験を行い、この吸着反応が吸熱反応であり、エントロピー支配の機構でなければならないことを示した。

燃焼熱のセッションの発表件数は4件であった。電解コンデンサー用アルミニウム薄膜のエッチング表面の状態を熱抵抗、厚さを熱容量と表現し、DSC 装置で加熱昇温を開始する過渡状態の曲線の立ち上がりから、これらを評価し

た(小棹・落合)。銀電極表面に蒸着した金属の酸化によるナノグラムオーダーの微小重量変化を水晶振動子微小重量測定法により、温度変化させて測定し、酸化反応の活性化エネルギーを求め、アルミニウム、鉄、チタンの酸化機構を論じた(関口・山崎)。清林他はtetramethyl-di(H)-biphenyl (TMDHB)の燃焼熱を微小燃焼熱量計を用いて精密測定し、25℃におけるこの結晶の標準生成エンタルピー等を求めた。気相の標準生成エンタルピーを得るには昇華熱の値がないが、他の同程度の炭化水素の値等から推定してTMDHBが、共鳴エネルギーを持たないオレフィンであるとした。Gouali他はレーザー研磨法で作ったフラーレン煤の微小燃焼熱量計による燃焼熱測定を行った。室温で作ったものは、1473Kで作ったものより酸素の含有量が10%程度多かった。このことは、両者の表面基の状態の違いを示す。TGおよびNaOH処理・塩酸滴定法により表面基の評価を行った。空気中のCO₂の吸着が考えられる。

(山口大学 溝田忠人)

測定法

測定法のセッションでは、2日目の午前から午後にかけて7件の報告があった。いずれも機器メーカーによるものであったが、内容は新型装置の開発や既存の装置の機能の拡張、応用や熱拡散率の補正に関するもの、そして同時測定、インターネット、プローブ顕微鏡まで幅広く、熱測定の守備範囲の広がりを感じさせられた。

セイコーインスツルメンツの市村らは「雰囲気制御型熱機械的分析装置の応用」について報告した。この報告は水蒸気雰囲気や各種溶媒中でのTMA,DMA測定に関するもので、新開発のアタッチメントの使用で、実際に使用される条件に近い状態で測定が行える。実験室の熱分析と現場の要求との橋渡しのひとつとなろう。基礎データの蓄積が待たれよう。同社の中村らの報告は「粘弾性測定装置の温度拡張と応用」に関するものであった。 $-50^{\circ}\text{C}\sim 800^{\circ}\text{C}$ の温度範囲が測定できる。熱測定の中の粘弾性測定装置が高分子以外の無機、金属の分野に広がる可能性が示されたといえようか。

島津製作所の森田らは「熱分析データ処理とインターネット」について報告した。熱分析は他の分析手法と比較して、数値より得られた曲線そのものが意味を持つことが圧倒的に多い。その意味でもインターネットによるデータのやりとりは便利であろう。同時にデータの一人歩きの危険性も否定はできない。今後のあり方について考えさせられた講演であった。同社の太田らの報告は「DSC-ラマン分光同時測定法の応用」に関するもので、レーザーラマンとの同時測定が行える試作システムによるPET試料の測定結果

が示された。DSC-FTIRと相補的に用いれば、さらに得られる情報が広がろう。また同社の西野らは「新型示差走査熱量測定装置の開発」についての報告で、冷却方法を工夫した新しいDSCについて示した。温度追従性がよく、分解能が良く、S/Nが良いというまさに良いことづくめのDSCのような気がする。入力補償と熱流束の一見相反するそれぞれのメリットを積極的に取り込んだという開発思想に惹かれた講演であった。

真空理工の安積氏の報告は「レーザーフラッシュ法においてIRセンサを用いた場合の熱拡散率補正(一般的な場合)」についてであった。熱拡散率などの基本的な物性値を正確に得るためのこのような研究は、地味ではあるが重要なものであろう。

このセッションの最後の報告はセイコーインスツルメンツの山岡氏らによる「温度制御型走査プローブ顕微鏡とその応用」であった。真空下または導入ガス雰囲気中で $-150^{\circ}\text{C}\sim 300^{\circ}\text{C}$ における試料の形状観察や表面物性の解析が行えるとのことで、熱分析の苦手な面をひとつ克服した装置といえようか。

以上紹介した講演は、内容的にも幅広く、聴衆は素早い頭の切り替えが求められたのではなかろうか。熱測定を行うものは、他の測定においてもしばしば温度変化の測定を行いたい衝動に駆られる。そして、他測定での温度制御や試料の温度分布などに不満を持つことが多いのではなかろうか。これらの講演でその不満が少し解消されたように思う。正確な温度制御を行った他測定をどんどん熱測定のフィールドに引き入れて、熱測定の守備範囲を広げていくことが今後の熱測定の発展につながる。大きな言い方ではあるがそんなことを感じさせられたセッションであった。

(神奈川大学 西本右子)

ミニシンポジウム：熱測定と他測定

熱力学の一般性は誰もが認めるところだが、熱測定もきわめて一般性に富む方法である。あらゆる物理化学変化に熱変化が付随するのであるから、熱測定はあらゆる現象を相手にして活躍できる研究手段である。しかしこれは言い換えれば、見たくないものも熱測定では見てしまうということである。そこで本当に見たいものがどこに見えているかを知る手段がほしくなる。また、もっとよく経験するのは、熱測定でそこに何かが見えているのだが、何だかわからないという状況である。今回のミニシンポジウムのひとつ「熱測定と他測定」は熱測定と他の測定手段を組み合わせると熱現象および物理化学現象一般をシャープに見ようと言う人の集りである。会期の3日間を通じてこのミニシンポのセッションがあり、合計25の発表があった。これは全

講演数の20%に当たる。実際はもっと多いのだが、発表者の意向にしたがって、またプログラム委員会で他のセッションに置くほうが編成上適切と考えられたものはこのシンプオに入っていない。

「他測定」の内容はさまざま多様である。以下に概観してみよう。第1日目には熱分解反応の顕微鏡観察、相転移と結晶構造、相転移と結晶構造と電気伝導、中性子散乱、これらと組み合わせられる熱測定のほうはDTA, DSC, 極低温熱容量であった。第2日目の前半はゼオライトへの吸着とグラファイト界面現象の熱測定で、吸着熱と吸着種の熱容量のミクロスコピックな内容を赤外、可視紫外および中性子分光法で探る研究、後半は同時測定が本質的に重要となる多手段測定、および食品関連物質の熱測定、熱変性とレオロジーであった。振動化学反応、水和物結晶の脱水熱分解、高分子の結晶化・多形転移など時間経過、温度変化に伴って起こる不可逆現象は、熱、電気化学的測定、X線回折、振動分光法などで同時測定することによって、熱測定への射影だけを眺めるときに比べて次元の高い考察ができる。また複雑なハイドロゲル系でも熱測定と粘弾性の組み合わせは強力であった。第3日前半には高分子系の同時多種測定、包接現象の熱、NMR、シミュレーションによる研究、複雑な食品関連物質のDSC, TMA, TG, IR, X線回折による解析が発表された。後半は生体関連物質の熱測定と他測定であった。生体関連物質の熱測定では系が複雑であるだけに他測定との組み合わせがとくに威力を発揮する。NMR、円偏光2色性と熱測定による蛋白質の安定性の研究、結晶化蛋白質のDSCとX線、リン脂質-水系ゲルの転移と副転移（これらは包晶反応である）のX線-DSC同時測定、DSC, NMRの組み合わせ等で多くの新しいことが分かってきた。準安定相の安定化が絡むときにはとりわけ同時測定が威力を発揮する。リン脂質二重膜の多様な多形現象を熱と電子顕微鏡像とNMRで捉えた岡山理科大学グループの研究はとくに注目すべき成果であった。

以上「熱測定と他測定」と銘打ったセッションを見たのであるが、3つの特別講演でも他測定、多測定、同時測定は重要なキーワードであった。また他のセッションでも、(蒸気圧、起電力測定は熱力学プロパーとして) マススペクトル、粘弾性、X線、顕微鏡観察、磁化率、誘電率、赤外、ラマン、MC・MDシミュレーション等が熱測定と組み合わせられて有効に使われていた。いろいろな研究方法を駆使するとそれだけ多くの知見が得られることは明らかであり、熱測定の今後の方向を示しているが、それには難題も伴っている。熱測定討論会プロパーの方法(DSC, DDSC, DTA, TG, TMA, 反応熱、熱容量、蒸気圧、起電力、熱膨張、密度、熱伝導度)を一通り理解することがすでにたいへんであるが、それに加えて電子スペクトル、振動スペクトル、

NMR、電気伝導度、磁化率、誘電率、粘弾性、X線回折、中性子散乱等の意味を心得てはじめて各講演を十全に理解できることになる。例えばJohn F. Nagle教授が講演で理解させなかったことを本稿の筆者は理解したとは言えない。他にも理解できなかったテーマはいくつも挙げることができる。他方発表する側に身を置くと、「多測定」を駆使して成果を上げるには、それぞれの使い方を理解するだけでよいこともあれば、基本原理から最終結果に至るまで完全に我がものとすることによって、はじめて真に新しいことが発見される場合もあるだろう。この分野に入る若い研究者は「多測定」、「同時測定」のおかげで多くの基礎知識を要求されることになってきた。若くない研究者も新しい方法を学ぶよう求められる。そして熱測定も他測定もコンピューター化され、便利すぎるソフトウェアで操作されるという山口大学 溝田先生ご指摘の問題もある(熱測定誌, 24巻, 104, (1997))。これは物理化学教育の問題でもあり、「多測定」を少数の原理の応用として使いこなすに十分な、能動的な基礎原理の教育をするべきなのであろう。

(大阪大学 松尾隆祐)

特別講演S2

物質の全体像は、ミクロな構造と熱力学的状態を知ることによって、はじめて明らかになる。構造についての知見無しに、その自由エネルギーを知ったからといって物質の中で何が起きているかは判らない。一方、構造を詳しく知ったからといって、それが安定な状態の構造であるかどうかは判らない。このような研究において、とりわけX線構造解析と熱測定は重要な役割を果たす。Nagle教授の特別講演は、彼が精力的に研究を進めている脂質膜の状態に関するものであった。ここで取り上げたジパルミトイルホスファチジルコリン(DPPC)多重層膜は、まさに彼が言うようにこの分野のbench markと言えるものであるにもかかわらず、その構造はというと、まだまだ問題のあるところである。ここでとくに強調された点は、生物学的に意味のある(biologically relevant)過剰水下の液晶相(L α 相)の構造には問題があるということであった。

この相を、液晶相と呼ぶべきかどうかについては議論のあるところである。DPPC分子は親水性頭部と疎水性尾部より成っており、水中に多数の分子を分散させると自発的に親水性頭部側を水に向け、疎水性尾部側はもう一方の疎水性尾部側と向かい合わせになるように2分子膜を形成し、それが水層を介して積み重なりラメラ構造(多重層膜構造)を形成する。いわゆる液晶相では、疎水性尾部にある炭化水素鎖はオールトランスではなく乱れている。したがって、一方向に密度が周期的に変化するという点では、スメクチ

ッス相と似ている点があるが、構造形成機構からすると違うものとするべきである。このような液晶相の精密構造解析を行うには、高次のX線ラメラ反射強度が必要となるが、シンクロトロン放射光をもってしてもせいぜい3次反射までしか観測できない。したがって、簡単には膜面に直角の方向の電子密度分布と求めることができない。すなわち、膜中の頭部間の距離をもとめることができない。また、炭化水素鎖部の充填構造を反映するいわゆるX線広角反射は乱れのために観測できない（これは液晶のス멕チック相で言われている乱れとは異なる）。

Nagle教授によると、DPPC 1分子が占める断面積（炭化水素鎖2本当たりの鎖と直角方向の断面積）は報告されている値が、58から71 Å²まで分布している。すなわち、これだけの不確定さがある。この大きさは、脂質膜面と水中にある分子等の相互作用を考えるうえで重要な点となる。この特別講演では、この大きさをいかに決定したかについて話された。まず、液晶相で多重層膜は揺らいでいることを取り入れて考えることが重要であるとの指摘があった。液晶相でX線ラメラ反射が高次まで観測できないことはこのことに依っている。この実験は、CHESSEにおいて、X線回折強度分布が定量的に評価できるように十分に注意して行われた。また、このときの強度はいわゆるブラッグ反射強度ではない。揺らぎを考慮したX線回折理論としてCaillé理論があり、Nagle教授のグループがそれを改良した理論を提案した。それに基づき、構造因子 $F(q)$ を求めることができることを示した。さらに、膜間の水分量を減らしたとき、膜中の頭部間は変わらないことを測定したすべてのデータにおいて、 $F(q)$ の q 依存性が滑らかな関数で表されることから、水分量を減らしたとき（膜の厚さを反映する）頭部間の距離は不変で水層の幅が変化すると捉えることができることを示した。したがって、水分量を減らし、4次反射まで測定し、その解析から得た構造因子を使って電子密度分布を求めた。この結果に基づき、最終的に62.9 Å²であることを導いた。この一連の研究は、この分野の研究を圧巻するものである。

(名古屋大学 八田一郎)

出展メーカーによる装置説明

今討論会の特別企画のひとつとして実行委員長の児玉先生の御提案で展示会に参加頂いた企業の方に現在最もアピールしたい製品を説明頂きました。討論会2日目の午後第一番でありましたが実行委員会では予想もしなかった盛会で、準備した会場（200人教室）を溢れてしまい、参加して頂いた方にお願ひし、席を譲って頂き、満席状態まで詰めて頂きましたが見えがでてしまいました。

発表は質問を展示会場でお受けするという事で交代時間を入れて7分という時間ではありましたが、いずれの発表も時間を守って頂き、非常に効率よく、機器の特徴、従来機からの改良点、企業の装置開発のコンセプトなどをまとめられておりました。

参加頂いた会員方々から従来の展示会では多くの企業がいる前で1社に丁寧に聞き難かった。また同じことを各社に聞いて回るわけにもいかないなどの問題があったが一同に会して説明して頂くと分かり良かった。今回の新製品の特徴が効率よく伺えた。他社にない特徴を日本式で強調され、どの製品に各社の特徴があるのかが効率よく理解できた。発表頂いた各社が強調された要点を以下に述べます。

島津製作所：感度が2倍に向上したDSCについての性能と特徴について。

真空理工：100K・min⁻¹の高速走査速度DSCと顕微鏡DSCについて。

セイコーインスツルメンツ：EXTRA6000シリーズのマルチタスクの熱分析機能と拡張性について。

ティ・エイ・インスツルメント・ジャパン：プラグインタイプの拡張性と冷凍機を組込んだ低温用DSCについて。

日製産業：生体分子系用高感度DSC (nano DSC) とその他のラインアップについて。

日本シベルヘグナー：高感度、高精度DSC (VP-DSC) による3K・h⁻¹での高い安定性について。

パーキンエルマージャパン：Pyris DSC (入力補償) と低温測定に便利なサーマルガードについて。

マック・サイエンス：熱分析の自動測定に多機能を有する自動サンプラーについて。

リガク：熱分析装置の開発コンセプトと100から1000倍感度が向上したTG-DTA-MSの性能について。

発表頂いた企業の方からアンケートを頂き、一応の成果があり今後も継続の希望が全社からあり、10分程度まで時間を増やすことができないか、PCを使ったプレゼンテーションにできないかなどの希望があった。今回の企画は熱測定討論会としては初めての企画で参加頂いた先生方、企業の方ともに有効性を認めて頂いた。実行委員会は予想もできなかった盛会であり、あわせて今後の検討課題が明らかになり、改善されることを願ひしたい。

(近畿大学 木村隆良)

溶 液

溶液のセッションでは9件の発表とそれに関する活発な討論がなされた。実験系で分類すれば無機塩-水系 2件、液体-液体混合系 6件、有機化合物-水系 1件、実験手法で分類すれば熱重量-示差熱分析 1件、DSC 1件、種々熱



量計 7 件であった。レポートをもとめられましたので、以下に発表の要約と勝手な私見を述べますが、的外れや間違いがありましたら、ご容赦をお願い致します。

無機塩-水系。遠藤・菅 (近畿大学) は無機塩-水系の固体-液体相図における塩の溶解度曲線をTGの微分曲線から求める方法を提案し、DTA 曲線上の微小な変化との対応も示した。硫酸ナトリウム-水系で観測された均一溶液組成での非調和融点温度におけるシグナルは何であるのか。気になる興味のもたれる点である。西本・藤原 (神奈川大) は、ハロゲン化アルカリの酸素飽和水溶液では水との共晶が酸素付加体を形成しDSC 融解曲線がダブルピークとなることを示した。多くの系についての系統的な実験結果が得られているようなので、塩-水-酸素 3 成分の相図の立場からの説明や酸素付加体の構造などについての考えを教えてくださいました。

液体-液体混合系。大路 (東海大) らと大崎・田村 (大阪市大) は、アルコキシエタノール-有機液体混合系の溶存状態と分子間相互作用を、過剰エンタルピー-溶液組成曲線および過剰定圧熱容量-溶液組成曲線に基づいて議論した。アルコキシエタノール同種分子間水素結合がアルカンとの混合により壊れること、ベンゼン系ではOH-p などによる異種分子間相互作用が重要であることなどを示した。また過剰定圧熱容量の結果も併せて考えて、完全なランダム混合ではなくマクロ相分離にいたる前段階の微視的相平衡状態を示唆した。光散乱法による揺らぎに関する情報からKirkwood-Buff 理論への展開そして上部臨界溶解点近傍での溶液構造へと発展していくのかなと思いつつ座長をつとめた。武田 (鳴門教大) らは、1,2-プロパンジアミンと1,3-プロパンジオール 2 成分の混合が水素結合構造変化に起因する大きな過剰配置エントロピーをもつことを示すために、純成分および等モル混合物の過剰熱容量および過剰配置熱容量の温度依存性を求め、これをカウツマン温度における過剰配置エントロピーの結果と併せることにより、室温付

近での過剰配置エントロピーを評価した。得られた結果は、混合により構造形成がおこることを示唆し、また等モル付近における混合が発熱であることと矛盾しないと結論した。Adam-Gibbs 理論検証への可能性について少し踏み込んでくれるとありがたかったと感じている。太田 (九州大学) らは、非イオン性界面活性剤と水の混合熱測定と結果の熱力学的解析を行い、純界面活性剤、水中での単量体とミセル状態などの部分モルエンタルピーの差から活性剤の水和状態とミセル形成を議論した。系統的な実験・解析からえられる熱力学量によりかなり微視的などころまで議論できたと思われる。木村 (近畿大) らは、アルキルベンゼンとFAMSO およびDMSO 系の過剰エンタルピー組成曲線に基づき、FAMSO あるいはDMSO 同種分子間の双極子-双極子への影響は概してアルキル鎖長が長いほど大きいこと、またDMSO への影響の方がやや大きいことを示した。双極子間相互作用への影響はどのような因子をとおしておこるのだろうか。同じグループは同一化合物のS-体とR-体の混合エントロピーを、3-chloro-1,2-propanediol, 1,2-propanediol, methyl lactate について示した。過剰エンタルピーは3-chloro-1,2-propanediol と1,2-propanediol では負であり、methyl lactate では正であることが示された。過剰エンタルピーの絶対値は小さいがこのような有意の差が見い出されることは、熱測定が分子間相互作用を知る重要な手法であることを再認識させてくれる。キラルな分子のパッキングなどとの関連がみえてくればさらに興味は増すと思われる。有機化合物-水系。木村 (近畿大) ・菅原 (北里大) らは、相対湿度の異なる環境下では水和状態の異なる guanosine 結晶が存在し、それらの水和状態のエネルギーについての情報を得るために、水への溶解熱を測定したことを報告した。実験環境を整え再現性のあるデータを得ることが難しいことが報告されたが、信頼できるデータが得られれば、水和固体と水蒸気との平衡や水和固体の溶解機構や溶解エネルギーなど興味ある情報が得られると考えられる。

(九州大学 荒殿 誠)

相 転 移

相転移のセッションは3日目B会場で行われ、午前中6件、午後3件の発表があった。常に30~50名の参加があり、活発な議論がなされた。発表の内容はいつもながら多岐にわたっている。物質の凝集状態変化の解明に熱分析、熱測定がいかに有効かを物語るものである。二次元性の強い磁気系、固溶体系の研究では熱測定により初めて相転移が決定され、協同現象性の存在が示された。圧力印加による強磁性-反強磁性転移の観測は構造変化と磁気相互作用のカップリングの問題として興味深い。溶解熱と熱容量の測定を組

み合わせ、電荷移動に伴う結晶の熱力学的安定性の変化を解明した仕事は物質研究の基本をみた思いであり、貴重である。光学的等方性を示す液晶相の熱的特性化はその分子凝集構造の観点から興味深く、研究の今後の工夫に興味を持った。柔粘性結晶、固溶体の熱測定はガラスを含む無秩序系の全体像の形成に少しずつながら近づいている感を持たせる。相転移の同位体効果も各転移機構と結合しながら解明すべき重要な課題である。結晶内不定比酸素の規則-不規則化過程は、不定比性ゆえに、その静的および動的挙動は複雑であり、熱測定によってのみ解明可能な側面は多い。ヘリウムガスの吸蔵、長い測定時間等、多くの困難を伴うが、その解明は科学の一分野の形成に寄与するものと期待される。研究の対象は多岐にわたっているが、熱測定に共通の(考え方としての)攻め口が横たわっている気がする。セッションで交わした議論がそれぞれの対象の解明を一層促進することを期待したい。

(東京工業大学 小國正晴)

特別講演3S

学会3日目の特別講演は、地元、岡山大学理学部の長尾眞彦教授による「粉体表面における吸着現象と熱測定」であった。化学的に活性な“場”である固体表面をさまざまな粉体に求め、これに対する吸着現象を追求することによって得られた極めて興味深い結果が披露された。

まず、ご自身の研究の“場”である大学の紹介から始まり、聴衆の気持ちや和んだところで、「なぜ微粒子化された固体表面なのか」、「その表面はどの程度の活性(エネルギー)をもつ場なのか」、「その活性を安定化させる現象としての吸着」という矢継ぎ早の問いかけと、それに対する平易な解説があった。本討論会は“熱”を専門とする人たちの集まりであり、表面や界面になじみの少ない聴衆に対しての心憎いばかりの気遣いと感じられた。こうして、聴衆は魔法をかけられたかのようにして、いつの間にか本題に引き込まれていった。

先生の「吸着現象」に対する研究の立場は実に明確である。固体表面のエネルギー状態を直接反映する(マクロな)熱力学量としての吸着熱に注目する。そのために、あらかじめ丹念な吸着等温線測定を行い、つぎに独特な断熱型の吸着熱測定を行う。一方で、こうして得られた情報は、赤外分光法をはじめとする各種分光法によって得られる(ミクロな)原子間やイオン間の相互作用と結合状態に関する情報と関係づけられるべきものであるとされる。そして、これらを背景として結合状態の量子力学的な検討へと展開しようという姿勢である。

このような視点から一貫して行ってこられた研究の一端

が紹介された。具体的には、金属酸化物粉体を主とした各種粉体の表面における吸着現象を吸着等温線と吸着熱の測定によって検討された結果と、銅イオン交換ゼオライトの窒素吸着の特異性(窒素はふつう、常温で固体表面に吸着されることはない)に関してFTIRやXAFS、発光スペクトルなどの分光学的測定を併用した結果が示された。後者の結果の一部は、前日のミニシンポジウムで3件にわたって関連の発表があったばかりで、聴衆もそのポイントがよく理解できたようである。前者については、地道な検討を重ねて遂に完成された吸着熱測定装置が紹介された。結論として、こうして得られたマクロな情報とミクロな情報の結合や相補的な関係が、今後の表面研究に極めて重要であることが指摘された。

最後に、表面・界面に関する実験研究につきものの特有の“壮大な無駄”について言及された。講演では特に具体例を挙げての苦心談は述べられなかったものの、一見無駄と思える相当の時間を費やし、さまざまな(無駄な)実験、測定を通してしか本質に迫り得ないこの分野の厳しい状況を、いかにも先生らしくサラリと述べられたのであった。この辺りに先生の研究に対する真摯な姿勢が感じられた。同じく吸着研究に従事するものとしていたく共感したものであった。

(大阪大学 稲葉 章)

DDSC, ACカロリメトリー

DDSC, ACカロリメトリーのセッションでは、11件の研究発表があった。昨年の熱測定討論会の7件に比較してかなり増えている。ただしこの中には、加熱ヒーターを温度検出器としても用いる、いわゆる3 ω 法による熱容量分光と、試料中の温度波伝播を用いる温度波熱分析法が1件ずつ含まれている。DDSC, ACカロリメトリー, 3 ω 法, 温度波熱分析法等は、温度変調を用いる方法として共通の基礎に基づいており、今回のようにひとつの場で討論が行われるのは、望ましいことであると思う。変調法熱測定というような名前で、ひとまとめにできるのではないだろうか。3 ω 法と温度波熱分析法の報告は、次の通りであった。阿竹(東工大)らは、固体高分子に3 ω 法を適用し、ゴム弾性を有する固体では、ヒーター兼温度検出器に試料をしつけることで、ガラス転移に伴う熱容量分散が観測可能であることを示した。単純な低分子系では、熱容量分散は誘電分散等と同じ現象を見ていることが報告されているが、高分子のような複雑な構造の分子でも同様かは興味ある点である。橋本ら(東工大)は、自研究室で開発した温度波熱分析と、大きな昇温速度でのDSC測定を行い、DSCの昇温速度と変調周波数の換算則を検討した。このような換算則の確立は

実用上非常に有用であろう。

DDSCあるいは温度変調DSCの報告は、方法および装置の基礎に関するものが5件、応用に関するものが4件であり、応用研究が今後次第に増加してゆくものと期待される。基礎的研究は次の通りであった。八田ら(名大)は、一次相転移温度における測定結果は、転移が鋭い場合には解釈に十分な注意が必要であることを指摘した。このような指摘は八田らの報告のように、実際の測定例を示すことが重要である。猿山(京工繊大)は、光変調DSCの改良装置について2件の報告をした。小沢(千葉工大)らは、温度変調DSCの熱系の解析を行い、試料温度が制御されるシステムの場合には、解析的な解が求められることを示した。解析的な解にはシミュレーションにはない見通しのよさがあり、実際のデータ解析への応用が待たれる。石切山(東レリサーチ)らは、試料容器の非対称性等を含めた装置校正について報告した。実際の測定における具体的手法に配慮した報告であり、多くの参考になる指摘がなされた。一方、応用研究に属するものは次の通りであった。土屋ら(防衛大)は、ポリオキシテトラメチレン鎖を有する高分子固体中に、

複数の結晶形が共存している可能性を、温度変調DSCにより検討することを試みた。新しい方向の試みとして今後を期待したい。戸田(広大)らは高分子のガラス転移と、結晶融解に温度変調DSCを適用した研究を、各1件報告した。ポリエチレンテレフタレート(PE)のガラス転移温度が、水分の脱離に伴って上昇する過程の観測は、複素熱容量の実部と虚部の特徴をうまく捉えており、明解な結果であった。またポリエチレンおよびポリエチレンテレフタレート結晶の融解温度で得られるデータの周波数依存性から、有用な情報を得る方法を提案した。石切山らはポリ-*p*-ダイオキサンの比熱容量測定を行い、TMDSCの方がDSCより妥当な結果が得られる可能性を指摘した。

応用研究はすべて高分子物質に関するものであったが、この傾向は外国における研究発表でも同様である。医薬品等、他の物質への応用も試みられているようであるが、実際のデータが学会等で報告され、色々な事例の検討を積み重ねることによって、適用範囲が広がることを期待したい。

(京都工芸繊維大学 猿山靖夫)