フロギストン

熱細孔サイズ測定（thermoporosimetry）

水を吸着させた多孔質シリカゲルでは，細孔に吸着した水は界面効果のために融点が降下する。このため，DSCを利用して，シリカに吸着した水の融点を測定し，融点降下からGibbs-Thomson式により求めた細孔サイズと融解熱量から求めた細孔の数により細孔サイズ分布を得ることが出来る。これを熱細孔サイズ測定（thermoporosimetry）と呼ぶ。無機多孔質材料では，一般的にガス吸着法や水銀圧入法による細孔サイズ測定が用いられるが，膨潤した高分子では熱細孔サイズ測定が有効な手段となる。特に，疎水鎖と親水性の側鎖末端からなる高分子では，乾燥状態では均一状態で細孔は存在しない。水を含んで膨潤すると相分離により高分子内部に水分子の凝集構造（クラスター）が出来る。これを細孔として取り扱いDSCで熱細孔サイズ分布を求めることが可能となる。場合によっては，高分子中の液体の凝集構造やネットワーク構造までを解析することが出来るため，現在，他の膨潤高分子でもDSCによる熱細孔サイズ測定が進められている。　（東京都市大学知識工学部　飯島正徳）

剛直非晶（rigid amorphous）

結晶性高分子では，融解状態から融点以下に冷却すると，結晶と非晶による積層ラメラが形成される。高分子鎖はひも状であるため，分子鎖の一部が結晶部分に取り込まれ，残りの部分が非晶部分にある状態が起こりうる。一部が拘束された分子鎖では，自由度が失われ運動性が低下する。そのため，結晶と非晶の界面では，拘束された分子鎖による剛直非晶（rigid amorphous）が形成されることになる。Wunderlichによれば，剛直非晶は通常見られる高分子のガラス転移には寄与しないため，ガラス転移前後での比熱測定から結晶状態，剛直非晶状態，可動非晶状態（通常の非晶状態）による3相モデルを仮定して剛直非晶量を求めることが出来る。一般的に剛直非晶量を求めるにはTMDSCが使われている。現在，剛直非晶と力学特性の関係や変形過程での剛直非晶の振る舞いに関して注目が集められ，複合材料の界面評価への応用も行われている。

（東京都市大学工学部　酒井信哉）

協同運動領域サイズ（cooperative rearranging region size）

ガラス転移の統一的解釈のために，Adam-Gibbsが最初に導入した概念によれば，高温では液体であるため分子は独立に運動できるが，冷却に伴って過冷却状態になると分子は互いに協同的に運動を行う。この協同運動を行う領域を協同運動領域（Cooperatively Rearranging Region：CRR）と呼ぶ。CRRはガラス転移温度T_gに近づくにつれて大きくなり，最終的には系全体に広がりT_gで発散する。Adam-Gibbsの理論は熱容量測定と結びついているために，Donthが提出したFluctuation Approachによれば，TMDSCの複素比熱やTotal Heat FlowからCRRサイズV_αを求めることが出来る。その他，このようなCRRの振る舞いを確認する実験として，細孔や薄膜など，次元やサイズを制限した実験があるが，現在までのところCRRの存在に関して実験的な確証は得られていない。　（東京都市大学工学部　杉本竜一）

スラグ（slag）

スラグは製錬分野では★（からみ）とも呼ばれ，鉱石中の脈石成分であるSiO_2やAl_2O_3や目的金属に残存させたくない不純物成分の酸化物が溶け合って生成する酸化物の均一融体である。非鉄金属製錬のスラグは酸化鉄が主成分の一つとなる。Look after the slag, and the metal will look after itself.（良い金属をつくろうと思えば，良いスラグをつくれ）と古くから言われているように，スラグは製錬の目的に沿うマットや粗金属をつくるために非常に重要な役割を果たしている。一般に銅製錬ではFeO_x-SiO_2系ないしはCaO-FeO_x系の二元系スラグが用いられ，鉛製錬ではCaO-SiO_2-FeO_x三元系スラグが用いられている。スラグを構成する酸化物は，酸性酸化物，塩基性酸化物，およびその中間の性質を示す中性（両性）酸化物に分類される。これらの分類は酸素イオンのやりとりに関係し，他の酸化物に酸素イオンを与える酸化物は塩基性酸化物（例えば$CaO = Ca^{2+} + O^{2-}$）であり，逆に酸素イオンを他の酸化物から奪う酸化物は酸性酸化物（例えば$SiO_2 + 2O^{2-} = SiO_4^{2-}$）である。酸素イオンのやり取りは，酸化物間の相対的な関係から生じるものであり，酸素イオンの活量を測定することは困難なため，絶対的な尺度は未だ確立していない。

（岩手大学工学部　山口勉功）

フロギストン

マット
（matte）

マットは製錬分野では★（かわ）とも呼ばれ，いくつかの硫化物が溶け合って生成する人工的な均一融体である。銅，ニッケル製錬では重要な中間産物である。銅製錬で生成されるマットはCu_2S-FeS系である。一方，ニッケル製錬で生成されるマットは原料により異なり，ニッケル硫化鉱を原料としたマットはNi_3S_2-Cu_2S-FeS系，ニッケル酸化鉱を用いたマットはNi_3S_2-FeS系である。1473 Kにおける60 mass%CuのCu_2S-FeS系マットの密度は4.7×10^3 kg m^{-3}程度であり，スラグの密度より大きく，金属銅の密度より小さい。そのため溶融状態では，金属銅とスラグの中間相と位置する。マットは一般にスラグよりも液相線の温度が低く，溶融しやすい傾向がある。また状態図は単純共晶系が多く，熱力学的には理想溶液に近い挙動をとる。

（岩手大学工学部　山口勉功）

疎水的相互作用
（hydrophobic interaction）

タンパク質の立体構造形成に大きくかかわる相互作用の一つであり，W. Kauzmannにより提唱された。水との親和性が少ない非極性分子（疎水性残基）が水に溶けると，水分子は非極性分子と水素結合を形成できないため，非極性分子周りの水分子間で水素結合のネットワーク構造が形成される。この構造化によって，室温付近ではエントロピーが大きく減少し不安定化するため，非極性分子は水に対して難溶性を示すことになる。疎水的相互作用とは，非極性分子が水中において水との接触面積を減少させる（不安定性を減少させる）ために互いに凝集する作用を意味しており，水素結合のような分子間に結合が形成されるエンタルピー的な相互作用ではなく，いわばエントロピー的な相互作用といえる。アミノ酸の疎水性の尺度は，C. Tanfordらにより非極性溶媒から水への移行に伴う自由エネルギー変化として表現されている。球状タンパク質の天然状態では，疎水性側鎖の多くが疎水的相互作用によってタンパク質の内部に集まり，疎水クラスター（コア）と呼ばれる疎水基の集合体を形成している。

（近畿大学理工学部　神山 匡）

リゾチーム
（Lysozyme）

リゾチーム（Lysozyme）は真正細菌の細胞壁を構成する多糖類（N-アセチルグルコサミンやN-アセチルムラミン酸）の1,4-β-グリコシド結合を加水分解する酵素である。ニワトリ卵白由来のリゾチームは129個のアミノ酸残基により構成されるモノマータンパク質であり，分子量は14,307，等電点は10.5～11.0，S-S結合が4本存在する。α-ヘリックスの領域とβ構造の領域が離れて存在する$\alpha+\beta$タンパク質に属し，X線結晶構造解析により世界で初めてβ構造の存在が確認されたタンパク質である。6個のトリプトファンが存在しており，その内の数個は天然状態において部分的に溶媒に露出している。比較的安価で，純度や可逆性，溶解度も高く，分子量も小さいことから，球状のモデルタンパク質としてその構造，安定性，機能について多くの研究がなされている。天然状態の部分比容は0.712 cm^3 g^{-1}であり，球状タンパク質の中では中間的なコンパクトさを持つ部類に属する。

（近畿大学理工学部　神山 匡）

フィブロイン
（fibroin）

カイコガが吐く繭糸の主成分である。繭糸は，フィブロインとセリシンの2成分から構成されており，これらの主成分であるフィブロインはその約70 %を占めている。一般的に繭糸は熱湯中で精練することによりセリシンを除去し，シルク繊維（絹糸）として衣類などの原料に広く利用されている。また，絹以外の天然繊維は単細胞あるいはその集合体から形成されているのに対し，絹繊維は分泌タンパク質が繊維化されたものであり天然繊維の中では最も人造繊維に近い構造を有している。絹繊維はフィブロインの完全に引き伸ばされたβ型分子鎖が平行配列した結晶化部分，非結晶化部分，中間相部分からなる二次構造をもち，繊維軸方向への配向度も非常に高いことが特徴的である。この様に，フィブロイン分子が高度に配向した内部構造を有しており，分子鎖間の凝集力もセルロースやナイロンと比較して大きいことから，優れた強度特性と吸湿特性を示すことが知られている。

（京都工芸繊維大学伝統みらい研究センター 山田 和志）

フロギストン

超薄膜
（ultrathin film）

数原子層または数分子層から形成される薄膜であり，通常の薄膜とは異なった構造・物性・機能を持つ。膜厚はサブナノメートルから数十ナノメートル程度である。超薄膜は，通常のバルク状態や薄膜には見られない物性や機能を発現することから，有機・無機ナノデバイス分野では超薄膜の作製やナノ構造制御に関する研究が盛んに行われている。例えば，シリコン基板表面上に形成した超薄膜グラファイトは室温で量子ホール効果を示すことが見出されている。高分子あるいはフィブロイン超薄膜は，有機・無機・金属薄膜と比較して，柔軟なフィルム形成が可能であり，さらにフィブロインのような生物由来素材はもともと生体との親和性が高いものが多く，再生医療分野の基盤技術として重要になり，インプラント材料としてだけでなく生体外で組織を構築し移植するための足場材料として，さらには組織再建能を持ち生体内劣化に対応できるような材料の発展が期待される。

（京都工芸繊維大学伝統みらい研究センター　山田和志）

熱測定討論会 講演要旨集 頒布のお知らせ

第45回熱測定討論会講演要旨集　価格 3,150円（税込，送料別）

会期：　2009年9月28日～30日

会場：　首都大学東京

内容：　シンポジウム“ナノ材料・ナノ計測”，“環境調和材料・エネルギー”

ミニシンポジウム“企業における熱測定”

お申込は，下記事務局まで，（1）書名，（2）送付先郵便番号・住所，（3）所属・部署，（4）氏名，（5）電話番号をご記入の上，書面にてご連絡下さい。電子メールにても受付いたしております。折り返し，現品と請求書をお送りいたします。見積書などご必要な方はお申込の際に記載願います。

日本熱測定学会　事務局　〒101-0032　東京都千代田区岩本町1-6-7　宮沢ビル601

TEL. 03-5821-7120　FAX. 03-5821-7439　E-mail: netsu@mbd.nifty.com