

【 レポート 】

第 49 回熱測定討論会報告

第 49 回熱測定討論会は 2013 年 10 月 31 日～11 月 2 日まで千葉工業大学津田沼キャンパスにて開催された。以下に各セッションの報告を記す。

「学会賞・奨励賞受賞講演」

1 日目最初の講演として戸田昭彦先生（広大）の学会賞受賞講演「熱測定による状態遷移過程のキネティックス解析手法の開発」、2 日目に城所俊一先生（長岡技大）の学会賞受賞講演「タンパク質の熱力学的安定性と分子機能の精密重量測定」、3 日目の最初の講演として清水由隆先生（産総研）の奨励賞受賞講演「標準化のための熱的研究とそのイオン液体への応用」が実施された。講演詳細については本号の解説記事に譲る。何れの講演も熱測定の高度の応用あるいは新たな熱測定技法を解説しており、受賞に相応しいものであった。三先生の今後の益々のご活躍をお祈り申し上げる。（日大・橋本 拓也）

「高分子・有機物」

討論会初日に行われた「有機・高分子」セッションでは 6 件の口頭発表が行われた。

2 件は高速走査測定による高分子の融解に関する発表で、ポリエチレンの融解キネティックスとナイロン 6 の「結晶化時に形成された構造由来の融点」を評価する方法である。準安定な高分子結晶は昇温過程で再組織化や再結晶化が起こるため、もともとの結晶の融点を熱分析で決定することが難しい。高速走査測定によって、再組織化や結晶化を伴わない結晶の Zero-Entropy-Production Melting を評価できることは、学術的にも工学的にも関心が高い。

「発生ガス分析/GC/MS による可塑剤の分析」では、測定対象は限定されるが定量性の高い分析法として紹介された。液晶の配向方向の変化を伴う「アンカリング転移」を熱拡散率によって検出する方法が報告された。分子鎖に平行と垂直では熱拡散率が異なることを利用して評価する方法である。「非相溶高分子ブレンドの混合界面の評価」は、古典的な解析ではあるが熱分析の応用範囲が多成分系の評価に広がることを示した。「長鎖アルコール薄膜」の発表では、試料質量が天秤の測定限界である 1 μg 付近での測定が汎用 DSC で可能になったことで、相転移に対する容器/試料界面や空気/試料界面の効果が評価できることを示した。（首都大・吉田 博久）

「生体・医薬シンポジウム」および「医薬・薬品・食品(1)」

シンポジウムでは、最初に福岡大の池田先生から、くすりとお茶の相互作用についての講演があった。星薬大の小幡先生より皮膚角層微細構造の熱特性について発表され、経皮吸収型製剤の開発に熱測定が有用であると説明された。物材機構の川上先生からは、非晶質医薬品の物理的安定性評価への熱分析の応用例が紹介された。リガクの平山先生からは熱刺激電流測定法による高結晶化度医薬品中の非晶質の検出方法についての報告があった。最後に、アステラス製薬の山下先生から、共結晶スクリーニングへの熱分析法の応用例が示された。

午後には一般講演(1)が行われ、元群馬大の天谷先生からはゆらぎから生まれた生命について、福岡大の川原先生からは、薬物と緑茶ポリフェノールとの相互作用におけるシクロデキストリン類の添加効果について発表された。国立

衛研の伊豆津先生からは、医薬品の凍結乾燥の製造条件最適化への熱分析の応用例が紹介され、リガクのセリズ先生からは、スキマー型 TG-MS によるオリーブ油の評価について発表された。本シンポジウムとセッション(1)を通じて、生体分子から結晶まで非常に幅広い試料について、熱分析法が利用されていることが実感できた。

（星薬科大・米持 悦生）

「生体・医薬・食品(2)」

玉城（京府大）は、立体構造に基づいた糖結合蛋白質各部位の安定性や機能への影響を熱力学的に評価し、例えば分子内ジスルフィド結合の寄与を報告した。松木（徳島大）は、麻酔薬の牛血清アルブミンへの効果を、従来からの DSC を用いた解析に加えて、ITC や圧力摂動熱量法を用いて解析し、麻酔薬が非特異的に結合することなどを報告した。さらに続く演題においては、DSC を用いたホタル発光酵素に対する同効果の解析結果を報告した。中村（長岡技大）は、ATP や ADP と Mg^{2+} との複合体形成について、ITC や質量分析を用いた解析を行い、各複合体が 1:1 だけでなく、1:2 や 2:1 も存在する結果を報告した。越智（長岡技大）は、蛋白質分解酵素の熱変性について、DSC を用いた速度論的安定性解析を行い、同酵素の自己消化の寄与も加味したモデル系での解析結果を報告した。東（阪大）は、抗体 IgG とそのパパイニン消化物について、含水率の異なる各種条件下での熱容量測定を行い、抗体ヒンジ部分の運動性を報告した。以上、全 6 題を通じて、熱測定を中心とした解析結果に基づき、蛋白質科学など生命系全般にわたる討論が行われた。（京大・織田 昌幸）

「エネルギー・環境シンポジウム」および「金属・無機固体・セラミックス」

「エネルギー・環境シンポジウム」は炭素・炭酸ガスをテーマとする講演 4 件、新発電素子、燃料電池・リチウム二次電池材料の講演 3 件で構成された。いずれの講演も「金属・無機固体・セラミックス」と深い関係があるため、本シンポジウムはこのセッションと組み合わせて 2 日目および 3 日目の 2 日に分けて実施された。

2 日目の最初の講演として広島大学の古賀先生のグループから、TG を用いたシュウ酸鉄の脱水反応および水酸化リチウムの多段階炭酸化反応の速度論の講演があった。その後、シンポジウムでは法政大学の明石先生より $(\text{Ce,Zr})\text{O}_2$ 固溶体粒子および Ag 系粒子の黒鉛酸化触媒特性の熱分析を用いた評価の報告があり、反応速度測定の方法論に関する質問が多くあった。中央大・大石先生、高知大・藤代先生からは CO_2 吸収材料の開発および評価の講演があり、反応速度評価に熱分析が有効であることが示された。元群馬大の天谷先生からはグラフェンとヨウ素を用いた発電について報告された。午後には燃料電池材料の作製方法の評価には熱分析が有効であることが日大・丹羽先生から示され、さらに燃料電池で問題となっている機械的な強度を in-situ で判定する装置の作製および実際の評価が東北大・佐藤先生によってなされた。

3 日目には高分子のプロトンダイナミクスおよび水素吸蔵金属の相転移の比熱測定よりの知見をまとめた報告が東大・山室先生のグループより発表され、東工大川路先生のグループからは金属ガラスの比熱測定からの知見が出

された。また日大・橋本グループからは燃料電池の電極材料の安定性を TG を用いて解析した結果が出された。最後のシンポジウム講演では Li 二次電池電極材料について、合成方法による違いをカロリメトリーや回折法、電子密度解析によって詳細に解析した結果が東京理科大・井手本先生から報告された。

何れの報告でも熱分析が非常に役に立っていることが報告された。また本シンポジウムでは、これまで熱測定学会員にはファミリアでなかった研究分野の講演もあり、今後の分野拡大につながる事が大いに期待できる。

(日大・橋本 拓也)

「熱測定基盤(1), (2)」

熱測定基盤のセッションは 2 日間にわたって行なわれ、7 件の研究発表があった。初日の基盤(1)において、織江氏(東工大)は、AFM のヘッドに取り付けた極細の熱起電力型温度プローブにより、薄膜試料内を伝播する温度波の位相変化を、ミクロスケールの空間分解能で定量的に測定する方法について提案した。トポグラフ像との同時測定により、局所領域の熱拡散率を定量的に測定する方法である。塩野氏(フロンティア・ラボ)は種々の高分子材料について、多機能パイロライザーを用いた発生ガス分析(EGA)と熱重量分析(TG)の各々のピーク頂温度の相関を見いだした。鈴木氏(パーキンエルマージャパン)は、DSC-Raman, および TG-IR 複合装置による、生分解性プラスチック PLLA-MeCD コンプレックスの結晶性と耐熱性について、特に主成分分析の手法を含めて詳細に報告した。山田氏(日大)は、DTA/ ^7Li or ^1H NMR 同時測定により、 $\text{LiCl}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ のガラス状態を解析し、水分子が Rigid lattice を形成していること、TG と NMR の結果の比較から、ガラス転移に伴う分子運動性の変化温度に 20K ほどの相違があることを示した。西山氏(日立ハイテック)は、光学観察下の TG/DTA 同時測定により、PET 樹脂成型品の熱分析下の変形や着色について報告した。このように初日のセッションでは複合装置の開発とその測定事例の報告が多くなされ、より広範囲な応用が期待された。参加人数も多く、活発な質疑がなされた。2 日目は、菊地氏(JAEA)から、Na 冷却高速炉の安全対策に関連して、Na-コンクリート反応の化学反応およびその速度論的解析について報告があった。1000°C に達する高温実験での貴重なデータ報告であった。天谷氏からは、液体のサーモクロミズム素子の高感度化についての、詳細な提案があった。このように基盤セッションでは、新しい熱分析法に関する提案が活発に行なわれた。

(東工大・森川 淳子)

「溶体・溶液・集合体・界面(1)」

3 日目 B 会場 10 時 10 分から行われた溶体・溶液・集合体・界面(1)のセッションでは 5 件の報告があり、前半の 2 件は溶液の過剰エンタルピーの測定と解釈に関する発表、後半の 3 件の内容はそれぞれ異なっていたが、分子集合体のエンタルピーをきちんと考察することの重要性を示唆していた。1 件目は塩素置換メタンを含む二成分系における過剰体積と過剰エンタルピーの相関関係が、塩素置換メタンの極性と分極した水素の存在で異なる原因について考察されていた。2 件目は水+アルカノール系の高圧状態での混合エンタルピーの測定結果が報告された。これら前半 2 件の発表は溶液の熱力学量の精密測定の重要性を示唆すると共に、さらに測定者に分子論的な定量的解析の必要性を投げかけているように思われる。3 件目の発表では THF 水溶液の溶質溶存状態が疎水性、親水性、両親媒性のどれに属するかを、ギブスエネルギーの高次微分量の

濃度依存性から検討されたもので、測定精度向上の工夫、熱力学的取り扱いと溶液の統計力学を用いたモデル化と解釈など測定と考察共に緻密さが求められるものであった。4 件目の発表はアモルファスフッ素樹脂表面上のサーモトロピック液晶のアンカリング転移を熱測定から明らかにしたもので、市販の熱分析装置内では再現できない現象を、独自の装置で実現し、熱分析されており実験熱測定の原点を見た思いがした。最後の阪大の稲葉先生のご発表は、グラファイト表面に吸着した同位体メタン単分子膜のエンタルピーを熱容量測定から明らかにされたもので、同位体メタンが研究室にあったとしても、グラファイトを用いて興味深いテーマを設定され、しかも非常に多忙な中で実験された結果とのこと、同じ熱力学的量の実験と解析を行う者として頭が下がる思いであった。これら 5 件の発表に対してはいずれも活発な質疑応答があり、正に討論会にふさわしい発表であった。

(東京電機大・小川 英生)

「溶体・溶液・集合体・界面(2)」

3 日目午後の本セッションでは、最終日最後のセッションということもあり、会場には多くの参加があった。講演は近畿大を中心とするグループの混合溶液に関する講演が 3 件、東工大を中心とするグループの種々の細孔内での物質の挙動に関する研究が 6 件であった。混合溶液の発表では、包接化機構を利用したホストとゲストの相互作用から親水性と疎水性の官能基の役割を熱力学的に示す発表、分子と溶媒の相互作用を擬二成分系として混合エンタルピーを求め構造と安定性について議論する発表、両親媒性の溶媒と脂肪族アルコールの濃度とクラスター形成の関係についての発表であった。細孔内での物質の挙動の発表では、メソポーラスシリカ中のシクロヘキサンの新規な相転移の提案、MCM-41 中での四塩化炭素のガラス転移挙動の観測、多孔性シリカ表面でのエチルシクロヘキサンの膜厚とガラス転移挙動の相関の研究、AIBA および ACIBA の熱測定によるプロトン配置の変化とトンネリングの関連性の研究、MOF-5 中に吸蔵させた有機分子の相転移挙動の変化の報告、アミノアルコール水溶液のガラス転移温度の組成依存性の研究が行われた。全体としては、相互作用に関連性のある官能基や構造の解明に、熱測定によるエネルギー決定が重要であると感じたセッションであった。

(東工大 内田 敦子)

「磁性体・錯体」

3 日目の午後から行われたこのセッションでは、6 件の発表があった。内訳は、クロムスピネル酸化物の熱膨張率・磁気相転移、高スピンコバルト(II)錯体の磁気変化を伴う構造相転移、バイレイヤー系ジチオレン錯体の磁気熱異常、ジチオレン錯体の格子熱容量、プロトン-電子運動を示す水素結合型ダイマー錯体の熱容量、磁性伝導体 BETS 塩の磁場下熱容量と、磁性現象に関する内容のものが大部分を占めた。とりわけ、マルチフェロイック物質としてよく知られているクロムスピネル酸化物 CoCr_2O_4 単結晶の熱膨張率測定では、熱容量測定では観測しにくい特異な磁気相転移を明瞭に観測でき、熱容量データと組み合わせることによって、非常に興味深い議論がされていたのがとても印象的であった。また、プロトン-電子運動を示す水素結合型ダイマー錯体 $[\text{Re}^{\text{III}}\text{Cl}_2(\text{PPr}_3)_2(\text{Hbim})] \cdot [\text{Re}^{\text{IV}}\text{Cl}_2(\text{PPr}_3)_2(\text{bim})]$ で見出されたショットキー熱異常とプロトン-電子移動との関係についても、多くの聴衆の関心を引いていた。他の発表も含め、今後の研究の展開が楽しみなものばかりであった。

(阪大・宮崎 裕司)

「ポスターセッション」

ポスターセッションは、1日目の午後4時10分から(奇数番号)と2日目の午後3時半(偶数番号)から、それぞれ、1時間ずつ行われた。発表件数は58件で、熱測定基盤9件、磁性体・錯体2件、液体・溶液・集合体・界面13件、金属・無機固体・セラミックス6件、生体・医薬・食品10件、高分子・有機物18件であった。どの分野においても、熱心な議論が行われ、1時間の発表時間が終わっても議論が続いている発表が多く見られた。会場は、各ポスターの間隔が広くとられ、落ち着いて発表を聞くことができ、ポスター間の移動も容易であった。また、企業展示と無線LANの可能な休憩スペースが併設され、可能な限り3日目午後までのポスターの掲示をお願いしており、2日目でも撤収される方も多かったが、発表時間外においてもゆっくりポスターを見ることができた。

ポスター賞の投票は、学会委員、幹事、編集委員および拡大編集委員により、1日目、2日目の発表ごとに行われた。千葉県の花にちなんだ「なのはな賞」には「P27 負の熱膨張物質 $\text{Sc}_2(\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x)_3\text{O}_{12}$ の構造相転移」を発表した筑波大の猪端 沙希さんが、習志野市の木にちなんだ「アカシア賞」には「P06 トップローディング方式による冷凍機付断熱型熱量計の開発」を発表した千葉工大の西山 枝里さんが選ばれた。(千葉大・林 英子)

「シニアの会・市民講座」

討論会の初日にシニアの会主催の講演会を開催した。

まず、猿山靖夫会長から学会 HP を使って、わかりやすく学会の紹介をしていただいた後、「千葉県に特徴的なヨウ素について—生命科学から材料科学まで」の表題で横山正孝先生(千葉大名誉教授、ヨウ素学会顧問)に講演をお願いした。開催地「千葉県」に特徴的なヨウ素を題材にした。内容はヨウ素研究のきっかけ、地球上の千葉県におけるヨウ素生産量と用途、生成(地球化学・環境化学)、工業生産とリサイクル、ヨウ素原子について・無機化合物・金属化合物・有機化合物、ヨウ素の工業的利用など、小学校理科から研究者レベルの専門性の高い内容まで、巧みに雑談をまじえながらの1時間であった。最後に、本討論会実行委員長の寺田勝英教授が閉会の辞を述べられた。

参加者はシニア世代が比較的多いように見受けられたが、若い世代の討論会出席者や千葉工大の学生さんもあり出席された。千葉県在住の方からは、知らなかったとのことのお言葉も聞かれた。出席者は約45名。企画の段階から最後の片づけに至るまで、お世話になったすべての方々に心から感謝します。(会員・藤枝 修子)

「第14回熱測定若手の会」

討論会の初日に「第14回熱測定若手の会」を開催した。

今回の若手の会には、さまざまな年齢・立場の若手研究者が当初の想定人数を超えて60名程度も参加をいただいた。参加者が持ち寄った30ほどのポスターに囲まれて、にぎやかに研究内容に関する意見交換をすることができた。また、同じ熱測定に関わっていても、異なる大学に所属していて普段会うことがない学生たちが、知り合うきっかけとなったり、久しぶりに会って歓談したりするよい機会となった。熱測定に関係した若手研究者の交流を図り、研究内容や研究生活についての情報を交換し、研究活動の活性化に寄与するという目的に合致する有意義な時間となった。大学・企業・研究所を問わず、多くの若手研究者の方々にご参加いただき、感謝する。また、開催にあたりご尽力いただいた林英子・筑紫格両先生に深く感謝する。(日大・名越 篤史)

「懇親会など」

懇親会は2日目の総会后、千葉工業大学の1号館20階展望室で開催された。東京スカイツリーも展望できる場所に参加された方にはご満足いただけるロケーションであったと思う。前会長の猿山先生(京都工繊大)、新会長の木村先生(近畿大学)にご挨拶をいただき、乾杯となった。会場には評判のケーキが用意され、特に女性の参加者には好評であった。

閉会の前に次回の討論会は大阪大学・中澤先生を委員長として開催されること、また首都大・吉田先生を委員長とする熱測定学会50周年の記念行事と併せて実施することが発表され、両先生からご挨拶をいただいた。

本討論会実施にあたって駅から1-2分という立地および会場の設備には自信を持っていたが、例年より1月ほど遅い日程となっており参加者数に不安はあった。しかしながら例年並みの200名程度のご参加を頂戴、上記の事項は杞憂に終わることが出来た。会場を提供して下さった千葉工業大学・小宮学長、および千葉工大・東邦大の学生諸氏に感謝する。



一般講演の風景。活発な議論が行われた。



ポスターセッションの様子。広いスペースがとれたために、混雑はほとんどなく議論できた。