

## 【2019 年度学会賞等選考結果報告】

## [学 会 賞]



受賞者名：松木 均 氏（徳島大学大学院社会産業理工学研究部）  
業績題目：リン脂質二重膜相転移の熱力学的研究  
"Thermodynamic Study on Phase Transitions of Phospholipid Bilayer Membranes"

リン脂質は生体膜の主要成分であり、水中に分散させると自発的にベシクルやリポソームと呼ばれる二重膜構造による分子集合体を形成する。このため、リン脂質二重膜は生命科学だけでなく物理化学の研究対象として広く用いられている。しかし、これらの二重膜は、温度・圧力などの条件変化に鋭敏に応答し、様々な安定相や準安定相を示すため、その相挙動は非常に複雑である。

松木氏は、様々な種類のリン脂質が形成する二重膜構造や温度と圧力による分子集合体の構造変化を、示差走査熱量測定のほか、蛍光プローブ法、高圧下における光透過法などを駆使して測定した。また、同氏は、リン脂質の疎水鎖の鎖長・不飽和度・非対称性および極性頭部の大きさ・荷電状態などを変えたリン脂質を用いることで、リン脂質の化学構造の効果に着目した。

まず、極性頭部がホスファチジルコリン (PC) のリン脂質が形成する二重膜については、不飽和ジアシル PC において、水和結晶相と液晶相間の相転移を同定するとともに、非対称飽和 PC では、2本の疎水鎖末端メチル基の整列具合が各相の安定性に影響を与え、非対称不飽和 PC では、不飽和鎖のグリセロール骨格における結合位置が水和結晶相形成に影響を与えることを示した。次に、極性頭部に強い引力が働く飽和ホスファチジルエタノールアミン(PE)二重膜では、水和結晶相が支配的であり、ゲル相は常圧では準安定相で、高圧下で安定相に転移すること、および、極性頭部に弱い斥力が働く飽和ホスファチジルグリセロール (PG) 二重膜では、水和結晶相に多形が現れ、球状や棒状など様々な形態の分子集合体が出現することを明らかにした。また、大きな極性頭部を持つ飽和 PC 二重膜では、高圧下で現れるゲル相の指組み構造に疎水鎖長の依存性があり、この構造を形成する疎水鎖の炭素数の下限と上限とを明確にし、その形成機構に極性頭部の配向が影響していることを明らかにするなど、二重膜が形成する特異な分子集合構造についてもリン脂質の化学構造との関係を明確にした。さらに、リン脂質二重膜に対して対照的な挙動を示すリガンドである、吸入麻酔薬および長鎖脂肪酸に着目し、前者は液晶相への親和性が高く、結合により液晶相の体積を増加させるのに対し、長鎖脂肪酸はゲル相への親和性が高く、結合によってゲル相の体積を減少させること、高圧下の指組み構造形成に対しては、前者は促進し、後者は抑制することを示した。

このように、松木氏は、リン脂質の化学構造を系統的に変化させ、それらの二重膜の多形を同定し、温度・圧力による二重膜相図を比較検討することで、分子構造・温度・圧力—分子集合体構造相関を明らかにし、熱測定の重要な学術分野である、リン脂質二重膜の物性研究を牽引してきたといえる。以上のように、松木均氏の業績は日本熱測定学会学会賞に値するものと認められた。

## [奨 励 賞]



受賞者名：古島 圭智 氏（株式会社東レリサーチセンター）  
業績題目：高速カロリメトリーを用いた高分子の結晶化・融解・反応キネティクスに関する研究  
"Melting, Crystallization, and Reaction Kinetics of Polymeric Materials Studied with Fast Scanning Calorimetry"

高分子の融解・結晶化・化学反応過程の解明は、基礎研究および技術開発のいずれにおいても重要なテーマである。その研究には示差走査熱量計 (DSC) が有効な測定法として使われているが、測定可能な昇降温速度が十分に大きいとは言えない場合があり、研究上の制約となっていた。近年開発された高速カロリメトリー (FSC) は  $10^6 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  の昇降温速度の測定を実現し、この問題を解決する方法として期待されている。

結晶性高分子の融解は昇降温速度が問題になる典型的な現象である。結晶性高分子の固体は熱力学的準安定状態であり、温度上昇に伴って非可逆的安定化が起こる。そのため、昇降温速度が十分に大きくない場合には、融点に到達したときには試料の状態は測定開始時とは異なっているという問題がある。一方、等温結晶化の測定では、急冷の速度が不十分である場合には、熔融状態から結晶化温度までの冷却中に結晶化が始まってしまう可能性がある。古島氏は FSC を用いることでこれらの問題を解決できることを実証してきたが、同氏の研究は実験技術の可能性を示すことに止まらず、FSC の

特徴を踏まえた説得力のある解釈に踏み込んでいることが注目に値する。FSC による融解曲線から結晶厚み分布曲線を求めるための、デコンボリューション法を提案したこと、6 桁にわたる昇降温速度の測定結果を小沢法で解析し、結晶化の冷却速度と融解熱の関係を定式化したこと、などの成果を上げている。

古島氏は FSC を化学反応を含む系に適用した研究も行っている。ポリアクリロニトリル (PAN) は融点より低温で閉環反応が進行して化学組成が変化するため、通常の DSC では PAN 結晶の融点を直接検出することができなかった。古島氏は FSC を用いて高速昇降温測定を行い、閉環反応を抑制し化学組成が変化しない条件で、融解・結晶化を捉えられることを見出した。この方法を用いて得られた FSC データを融解キネティクスの理論に基づいて解析し、PAN 結晶の平衡融点を 465 °C と見積もった。また、熱硬化性エポキシ樹脂の硬化反応過程の解析では、反応途中のエポキシ樹脂を高速 (2000 °C s<sup>-1</sup>) で昇温測定した後、直ちにもとの温度に戻すという方法で、硬化反応中の任意の瞬間のガラス転移温度を測定できることを示した。この方法を用いて、硬化反応を起こすため熱処理プログラムに高速昇降温を挿入していくことで、硬化反応の進行に伴うガラス転移温度の変化を擬リアルタイムで追跡する解析手法を確立した。

新しい実験技術を研究方法として発展させるためには、実験の技術的な面と共に、その技術を適用する対象についての知識と洞察力が欠かせない。古島氏の研究にはそれらの要素をはっきりと見て取ることができ、今後の FSC による研究の発展にさらなる貢献をされることが期待される。以上により、古島圭智氏の業績は日本熱測定学会奨励賞に値するものと認められた。

## [奨励賞]



受賞者名：山田 秀人 氏 (防衛大学校応用化学科)

業績題目：速度制御熱分析の開発とポリマーの熱分解反応速度論

"Development of Controlled Rate Thermal Analysis and Kinetics of Thermal Degradation of Polymer"

固体の熱分解等に伴う化学反応の速度論的解析は、熱分析の開発当初からの重要な研究課題であり、より信頼性の高い解析結果を得るため、現在でも実験手法と数学的な解析法の双方から研究が進められている。これらの反応の理解には、単一過程に対する速度論的解析では十分でなく、重複した多段階反応に対する速度論的解析への展開が必要である。化学変化の多段階性に加え、不均一反応による反応幾何学的挙動を考慮しなければならない複雑さが伴う困難さがある。

山田氏は、熱分析を用いた固体の反応の速度論的解析研究において、速度制御熱分析手法と多段階反応の速度論的な分離解析手法の開発面での研究に大きく貢献し、さらにそれらの手法や考え方を高分子の熱分解反応に適用することを目指した研究を進めた。速度制御熱分析手法の開発では、まず、二種類以上の気体の生成物を生じる固相反応において、各気体の発生量を濃度計でモニターすることでガス濃度をフィードバック信号として熱重量測定 (TG) における試料温度を変化させる速度制御発生気体—熱重量分析 (CREGA-TG) の開発に寄与し、炭酸水素ナトリウムの熱分解反応などを例に、雰囲気水蒸気の増加による反応温度の低下する現象を見出すことに成功した。多段階反応の速度論的な分離解析手法の開発では、塩基性炭酸亜鉛と炭酸亜鉛の共沈物の CO<sub>2</sub> 気流中の熱分析など、部分的に重なりあった固体の熱分解過程に対しても、気体発生量を制御しながら多段階の過程を非線形最小二乗法によってモデル分離することで、各種、速度論パラメータを信頼性高く評価することに成功した。複数の反応プロセスが重複した固体の熱分解でも、各プロセスが速度論的に独立している限り各種過程へ分離解析が可能であることを示した。

さらに同氏は、高分子の熱分解過程にもこれらの解析方法の考え方を利用することを考え、ポリ (L-乳酸) (PLLA) の熱分解反応において、TG-DTA, TG-FTIR, 熱分解 GC/MS 等から得られた熱分析データに対して速度論的な分離解析を行った。ここから、この分解が二つの独立したプロセスに分離できることを示すと同時に、そのパラメータ解析を詳細に行うことで、反応機構は無秩序な開裂モデルだけでは説明できないことを指摘した。熱分解中の試料融液に生じる物理幾何学的変化の様子を捉えるために、同氏は、光学顕微鏡観察を行い、分解過程が試料表面の反応とそれに続く連続的な気泡の形成を伴う複雑なプロセスであることも明らかにした。こうした実験から、高分子の熱分解反応を速度論的に解釈する際に物理幾何学的な観点を考慮することの重要性を指摘している。

山田氏のこれらの研究は、複雑な固体の熱分解反応において固相の物理幾何的構造を考慮し、多段階の反応をモデル化することの重要性を強く示すと同時に、それらを外的に制御して分離解析することで機構の詳細に迫ることができることへの道筋を示したものとして高く評価でき、今後のさらなる発展・展開が期待される。以上から山田秀人氏の業績は日本熱測定学会奨励賞に値するものと認められた。