

センターの思い出

大阪大学名誉教授 佐藤尚弘

思い返せば、私が学部3年生の終わりの3月に、関集三先生の最終講義を理学部5階の大講義室で拝聴したのが、センターとの関わりの初めだったかもしれません。私は、1976年に大阪大学理学部に当時まだあった高分子学科に入学しました。高分子学科の授業の多くは化学科と一緒に行われていましたが、私の学年のときには、熱力学の講義は化学科とは別に行われていて、そのため私は関先生の授業を受けたことがありませんでした。それにも関わらず、なぜ関先生の最終講義を拝聴しに行ったのかをよく覚えていませんが、その最終講義の後に、その年の4月から配属が決まっていた藤田研究室の当時助手をしておられた則末先生にお会いして、藤田研究室に顔を出すように言われたのを覚えています。配属が決まっていた藤田博先生は、関先生と平行で開講されていた(高分子学科の)熱力学を教えられ、私が藤田研に配属希望したのは、その藤田先生の熱力学の授業に感銘を受けたのが理由の一つでした。関先生の最終講義でも、藤田先生と寺本明夫先生との共同研究として、ポリペプチドの希薄溶液中でのヘリックスコイル転移に関する熱測定のお仕事を紹介されていたのを覚えています。

関集三先生の停年退官と入れ替わりに理学部に化学熱学実験施設が設置されたのは、ですので私の学部4年次だったと思います。学生時代も、その後教員として残していただいた折も、私自身が熱測定と直接関わりをもったことは、残念ながらほとんどありませんでしたが、センターの運営委員を2009年から昨年の3月までの13年間やらせていただき、構造熱科学研究センターのときには「複雑系熱科学部門」の兼任教員を、熱・エントロピー科学研究センターのときには「非平衡熱科学・ソフトマター研究部門」の兼任教員を務めさせていただきました。

ご存知のように、熱測定は様々な研究対象に利用されます。固体・結晶をはじめ、液晶・高分子などのソフトマターや、表面・界面の研究と非常に幅広い研究分野にわたっています。熱測定によって直接得られる物理量は熱容量ですが、その実験結果を如何に解釈するかについては、研究分野ごとに異なる言語で語られ、同じ熱測定でも異なる分野の研究成果を理解するのは中々容易ではありません。私の研究対象は、低分子の溶媒に溶けた高分子で、兼任教員を務めさせていただいた構造熱科学研究センターの他の部門の先生方との接点が見つけられずに、兼任教員の任務を十分果たせなかったことを今でも後悔しています。それでも、何度かは、センターの宮崎裕司先生に感熱応答性高分子の水溶液について熱測定をお願いしたことがありました。この系では、水和していた水溶性高分子が昇温によって脱水和して疎水化し、相分離が起こります。同じ高分子科学専攻の青島貞人先生からいただいたビニルエーテル系感熱応答性高分子の水溶液に対して、熱測定から熱容量を超遠心機を用いた沈降平衡法からは浸透圧縮率を求め、さらに2相分離した各相の濃度を決定して相図を作成しました。得られたこれらの実験結果は、とある統計熱力学理論により定量的に記述できましたが、目視により決定した曇点曲線は、同理論の予想と一致しませんでした。この理由に関しては、現在に至るも不明のままです(*J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys. Ed.* **2005**, *43*, 2937–2949)。

宮崎先生に熱測定をお願いしたもう一つの例は、アクリルアミド系の感熱応答性高分子(PNIPAM; ピー・ニッパムと読む)で、この高分子の水溶液を昇温すると、体温付近の温度領域で急激な脱水和が起こり、相分離します。様々な用途に応用が期待されている最も有名な感熱応答

性高分子です. この PNIPAM の末端に高温まで水溶性の高分子を結合させたブロック共重合体を, 兵庫県立大学の遊佐真一先生からもらい受け, 水溶液を加熱することにより形成される高分子自己集合体の研究を行いました. 当初は, 高温で PNIPAM ブロック鎖が急激に疎水化と思っていたので, 高温で形成した自己集合体は高分子ミセルだと思っていたのですが, 光散乱の実験データを解析すると, 高分子ミセルではどうしても説明できないことがわかりました. 宮崎先生に, このブロック共重合体の水溶液の熱測定を行ってもらいましたところ, 脱水和に起因する繰り返し単位当たりの吸熱量が PNIPAM ホモポリマー水溶液よりもずっと小さいことがわかり, ブロック共重合体鎖中の PNIPAM ブロック鎖は昇温してもそれほど脱水和せず, 疎水化も弱いことがわかりました. そのため, 高温でもこのブロック共重合体の両親媒性はそれほど強くなく, 高分子ミセルではなく, PNIPAM ホモポリマーと同様な液-液相分離が起こっていると結論しました (*Macromolecules* **2013**, *46*, 226–235). さらに, 溶液中でブロック共重合体は, その両親媒性の強さに従って, ミセル化と液-液相分離が競合することを理論的に実証しました (*Macromolecules* **2019**, *52*, 4812–4819).

高分子鎖に比べて低分子の溶媒分子は非常に小さいので(逆に言うと, 低分子の溶媒分子に比べて高分子鎖は非常に大きく, 溶媒分子と同じ細かさの分子構造を議論するのが難しいので), これまでの高分子溶液の研究者は, 溶媒の低分子を連続体と見なし, その分子構造はほとんど議論の対象とはしてきませんでした. ですので, 上述の感熱応答性高分子の脱水和挙動も, 高分子と水分子との直接的な相互作用に関しては, これまであまり詳細に議論されていません. ただし, 低分子を研究されている化学者には, このような立場は不満足に感じられると思われますし, 今後は高分子と低分子の溶媒分子との相互作用を, 低分子サイズのレベルから議論する必要があると感じています. そのような研究が行えずに退職してしまった身としては, 次の世代にそのような研究を進めてくださるのを期待するしかありませんが, そのような研究には, 熱測定が非常に重要な情報を提供してくれるものと思われます. 引き続き, 熱・エントロピー科学研究センターにおかれましては, 精密な熱測定法の開発と普及にご尽力いただきますようお願い申し上げますとともに, 今後のますますのご活躍を祈念いたしております.