

審査の結果の要旨

氏 名 符 騰 飛

リグニンとは木材に含まれる高分子であり、自然界に存在する有機物の約 30% を占める。化学的にはフェノール構造を多く含む架橋構造を持ち、化学的・機械的強度に優れる事が知られている。また、近年リグニンには抗酸化作用や抗菌・抗ウイルス作用も見いだされており、新しい機能性材料の原料としても注目されている。しかしながらリグニンは架橋高分子であるが故に天然から得られるものは粉末のみであり、そこからの成形加工が極めて難しい。本論文では、フェノール構造を多く含むという構造類似性からフェノール樹脂に注目し、それを電極上に形成される電気二重層中の pH 勾配を利用することで初めてのフェノール樹脂超薄膜を得る方法について述べられている。また、この膜の用途として、ろ過膜としての利用や、リグニン類似の抗ウイルス作用、極薄炭化膜作成のための原料としての利用法について述べている。

第一章では、主要論文を紹介しながらリグニンの構造的、機能的特徴について、概観し、機能性材料としての期待とその実現の困難さについて述べている。また、リグニンとの構造的類似性が高いフェノール樹脂に関して最新の研究成果も含め他機能性材料への応用を述べ、リグニンを含むフェノール骨格を有する架橋高分子の材料としての可能性について述べている。

第二章では、純水中で形成される電気二重層による pH 勾配を利用した人工リグニン超薄膜の合成について述べられている。所属研究室における先行研究において、純水中で電圧をかけると電極表面には電気二重層に基づく pH 勾配が形成され、その中にある塩橋の会合挙動を制御出来る事を見いだしていた。本論文ではその知見を元に、塩基性の電気二重層中でレゾルシノールとホルムアルデヒドの付加縮合反応を行う事で、初めて架橋フェノール骨格を持つ厚さ~60 nm 程度の超薄膜を得る事に成功している。熱硬化性を持つ架橋高分子は一般に加工が困難であり、100 nm 以下の薄さの超薄膜が得られたのは、リグニン類似物質としてもフェノール樹脂としても本手法が初である。また、得られた超薄

膜は電極を水に沈めるだけで簡単に自立膜として得る事が可能であり、それを利用して各種測定を実施し、化学構造および膜形成のメカニズムについて議論している。本手法は、電気二重層における pH 勾配を利用するというこれまでにない全く新しい発想を利用した超薄膜の合成法であり、基礎科学的にも材料科学的にも大変意義深い。

第三章では、第二章で得られた超薄膜の応用として、ろ過膜、抗ウイルス膜、炭化膜への展開を行っている。ろ過膜に関して、水中に溶かした種々の色素の分離について検討し、分子量~350 以上の色素はほぼ完全に濾別出来る事を示している。また、カチオン性の色素とアニオン性の色素では分離能に差があり、酸性のフェノール性水酸基が分離能に大きな影響を与えていることが示唆された。本超薄膜の抗ウイルス性についても P1 フェージを用いた実験によりその効果が確認されており、今後のさらなる検討を行うことでより大きな効果が期待される。また、本超薄膜を窒素気流下で 800 度にまで加熱することで、厚さ~2 nm の極めて薄い炭化膜が形成出来る事が確認されている。本研究で示された種々の興味深い性質は本超薄膜のもつ大きな可能性を示唆するものであり、今後の機能性超薄膜材料における新しい指針を示したという点で大変意義深い。

第四章では、上記研究の過程で見いだされた電極基板上における自己組織化単分子膜が、水中で極めて遅い動的挙動を持っていることの発見について述べている。疎水表面上の水はバルクの水と比較して分子運動が遅くなっており、その結果として粘性の増大や誘電率の低下が起こることが報告されている。本研究ではそのような疎水表面上の特異な水中に存在する有機分子も、極めて遅い分子運動を行うということを初めて実証した。本研究は、疎水性ドメインと極性アミノ酸残基が重要な働きをするタンパク質-タンパク質相互作用やタンパク質-リガンド相互作用の理解に大きく貢献すると考えられる成果である。

以上、本論文において著者は、電気二重層中の pH 勾配を利用したこれまでに無い重合法を利用した超薄膜合成法を開発した。この合成法により通常超薄膜として得る事が困難な架橋フェノール構造を有する高分子膜を得る事に成功している。この合成法はろ過膜やウイルス保護膜等の応用が期待される薄膜の材料科学において全く新しい方法論を提供するものであり、当該分野の発展に大きく貢献するものと考えられる。

よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。