

論文審査の結果の要旨

氏名 橋本 慧

本論文は「Gelation process of homogeneous polymer network iongel and application to CO₂ separation membrane (均一高分子網目イオンゲルの形成過程解析とその二酸化炭素分離膜への応用)」と題し8章より成る。

四分岐高分子鎖を末端間架橋させて作製される Tetra-PEG 網目からなるハイドロゲルは、不均一性のないモデル網目からなり、応力が均一に分散されるため、高分子濃度が極めて低い条件においても高い力学強度を示す。この Tetra-PEG 網目と、不揮発性・不燃性・熱化学的安定性・高イオン伝導性・気体溶解選択性などの特徴をもつイオン液体を組み合わせた Tetra-PEG イオンゲルは、同高分子濃度の従来イオンゲルに比べて優れた力学強度・高い電気伝導率を示すことが報告されている。本研究では、イオン液体中における特異な酸塩基性と溶液反応論に基づいてゲル化過程を調べ、イオン液体中で利用可能な緩衝溶液法を独自に開発し、ゲル化反応過程の解析と制御を行うことで、高強度なイオンゲルの作成に成功している。加えて、そのイオンゲルが応用用途に耐えうることの証明として、CO₂分離実験への適用を行っている。

第一章では、イントロダクションとしてイオン液体とその応用であるイオンゲルについて概観し、それらの課題を確認した。加えて、Tetra-PEG ゲルの反応機構について触れ、イオン液体中における酸塩基反応が重要であることを指摘した。

第二章では、解離性のプロトンを持つプロトン性イオン液体中における酸塩基反応（自己解離反応）について研究を行った。様々なアルキル鎖長・温度条件下において自己解離定数を電位差滴定法により直接的に決定することで、イオン液体系における酸塩基反応機構について議論を行い、イオン液体の自己解離定数が、水系における酸解離定数から求められる値と大きく異なることを指摘した。

第三章では、解離性のプロトンを持たない非プロトン性イオン液体中における塩基、*N*-ブチルアミンの酸塩基反応について研究し、水系で示す値よりも遥かに大きな酸解離定数を与えることを明らかにした。

第四章では、イオン液体中における *N*-ブチルアミンの溶媒和構造を X 線高角散乱実験と MD シミュレーションによって明らかにすることを試みた。X 線散乱の結果と MD の結果を組み合わせることで、塩基周辺のカチオン・アニオン分子の距離相関・分布を明らかにし、イオン液体のアニオンの溶媒和が重要であることを明らかにした。

第五章では、これまでのイオン液体中における特異な酸塩基反応に関する研究から得た知見に基づき、プロトン性イオン液体を用いたゲル化反応の制御を試みた。非プロトン性イオン液体中にプロトン性イオン液体を添加することで、系中にプロトンを供給することでゲル化時間が長くなることを明らかにした。加えて、イオン液体中における Tetra-PEG ゲルのゲル化反応が系中のプロトン濃度に強く依存し、そのゲル化までの時間がプロトン性イオン液体の添加量によって自由に制御できることを示している。

第六章では、イオン液体中で緩衝効果を発現させることに着目した研究を展開した。プロトン性イオン液体とその共役塩基を組み合わせることで、ゲル化反応中の非プロトン性イオン液体中の酸濃度を一定に保つことに成功した。UV 測定を用いてゲル化反応速度定数を算出することで水系と同様の二次反応でゲル化が進行することを明らかにし、その反応機構が反応律速であり、ゲル化制御によって均一網目構造の実現が可能であることを主張している。実際に、ゲル化制御を行って作製したイオンゲルは水系に匹敵する力学強度を持ち、ゲル化反応の制御と高い力学強度の両立に成功した。

第七章では、Tetra-PEG イオンゲルの応用研究をおこない、その一例として CO₂ の分離実験を行った。Tetra-PEG イオンゲルは高分子濃度が極めて低いためにイオン液体の性質 (CO₂ 分離・吸収特性、イオン伝導率など) をほぼ 100% 反映した材料であり、今後のイオン液体を利用した材料において、理想的な材料の一つであることを示した。

第八章では、これまでの研究成果を概観するために、各章の総括を記述した。

なお、本論文第二～七章は、下記の方々との共同研究であるが、すべて論文提出者が主体的に行ったもので、論文提出者の寄与が十分であると判断する。

(敬称、所属略)

第 2 章：藤井健太，柴山充弘

第 3 章：藤井健太，酒井崇匡，梅林泰宏，柴山充弘

第 4 章、第 6 章：藤井健太，西健吾，酒井崇匡，柴山充弘

第 5 章：藤井健太，西健吾，酒井崇匡，吉本信子，森田昌行，柴山充弘

第 7 章：藤井健太，牧野貴至，酒井崇匡，金久保光央，柴山充弘

したがって、博士 (科学) の学位を授与できるものと認める。

以上 1992 字