

審査の結果の要旨

氏名 廣澤 和

本論文は「Molecular Studies of Solvation for Polymers in Ionic Liquids (イオン液体中における高分子の溶媒和に関する分子論的研究)」と題し5章より成る。

イオン液体 (IL) は常温で液体として存在する融解塩の総称である。IL は高いイオン雰囲気をもっており、IL 系でのみ発現する特異な高分子溶解現象が多く存在する。例えば、ある種の IL は難溶性天然高分子であるセルロースを室温下で溶解する。IL は一般に不揮発性であり環境中に有害な蒸気を放出しないため、環境低負荷型のセルロース溶媒として期待されている。別な例として、側鎖に芳香環を有する PBnMA およびその誘導体は IL 中において下限臨界溶液温度 (LCST) 型相分離を示す。LCST 型相分離が非水溶媒系で観測された例は稀有であり、IL が特異的な高分子溶媒和構造を形成していることが示唆される。上述のように高分子/IL 混合系において様々に興味深い現象が観測されているが、IL は一般に複雑な分子構造を持つために構造研究が難航しており、その物性の分子論的理解は未だ不十分である。本研究では高分子/IL 系の物性を分子レベルで理解することを目的とし、先に挙げた2つの系に対して散乱実験による構造解析を行った。

第1章では序論として IL 自体の物性および溶媒としての応用に関する議論を行い、高分子/IL 溶液系に対する構造研究の必要性を指摘した。

第2章ではセルロースを溶解する代表的な IL である $[\text{C}_2\text{mIm}][\text{CH}_3\text{HPO}_3]$ に着目し、セルロース・ $[\text{C}_2\text{mIm}][\text{CH}_3\text{HPO}_3]$ 間相互作用の解析を行った。ミクロな分子間相互作用を近似的に再現するモデル分子としてグルコースを選択し、高エネルギー X 線全散乱 (HEXTS) 実験及び全原子分子動力学 (MD) シミュレーションにより溶媒和構造を Å スケールで調べた。結果としてグルコースのヒドロキシ基に対して $\text{CH}_3\text{HPO}_3^-$ アニオンが水素結合を形成しており、セルロースを溶解する上で IL アニオンの水素結合受容能が重要であることを構造の観点から明らかにした。

第3章では $[\text{C}_2\text{mIm}][\text{CH}_3\text{HPO}_3]$ 中に溶解したセルロース鎖の分子内相互作用及びメゾスケールでの分子形態の解析を行った。まず、グルコースの二量体であるセロビオースに対してミクロ溶媒和構造の解析を行い、 $[\text{C}_2\text{mIm}][\text{CH}_3\text{HPO}_3]$ 中においてもセルロース分子内水素結合が存在していることを指摘した。さらに、セルロース/ $[\text{C}_2\text{mIm}][\text{CH}_3\text{HPO}_3]$ 溶液に対して小角 X 線散乱実験および動的散乱 (DLS) 実験による構造解析を行った。結果として、セルロースは $[\text{C}_2\text{mIm}][\text{CH}_3\text{HPO}_3]$ 中に分子レベルで分散しており、分子内水素結合の存在により剛直な分子形態をとっていることが明らかになった。

第4章からはIL中における高分子のLCST型相分離現象に研究を展開した。高分子/IL系におけるLCST型相転移の特徴として、相転移温度(T_c)が高分子の分子構造に大きく依存することが挙げられる。例えばPBnMAの側鎖にメチレン基を挿入したPPhEtMAは、IL([C₂mIm][TFSA])中においてPBnMAより60 K以上低温で相分離を起こす。第4章ではPPhEtMA/[C₂mIm][TFSA]溶液に対して小角中性子散乱実験による構造解析を行い、既報のPBnMA/[C₂mIm][TFSA]溶液系の結果と比較した。結果として、高分子/IL系においては水溶液系に比べて遥かに小さな自由エネルギー変化が相挙動を支配しており、このためにわずかな化学修飾が大きな T_c の変化をもたらすことが明らかになった。

第5章では高分子/IL溶液系の圧力応答に着目し、水溶液系と比較しながらILによる高分子溶媒和の特性を議論した。具体的にはLCST型相分離を示すPPhEtMA/[C₂mIm][TFSA]溶液に対して静水圧を印加しながら濁点測定およびDLS測定を行った。結果としてPPhEtMA/[C₂mIm][TFSA]系における T_c の圧力依存性は、水溶液系とは質的・量的に異なっていた。さらに、IL溶液系と水溶液系の圧力応答の差異はそれぞれの溶媒が形成する高分子溶媒和構造の特徴に帰属できることが明らかになった。

なお、本論文第2～5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、橋本慧、梅林泰弘、柴山充弘

第3章：藤井健太、橋本慧、柴山充弘

第4章：藤井健太、上木岳士、北沢侑造、Kenneth C. Littrell、渡辺正義、柴山充弘

第5章：藤井健太、上木岳士、北沢侑造、渡辺正義、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 1993 字