

学位論文題名

Syntheses and Electrical Responses of Ionic
Polymer Networks in Aqueous and Organic Media

(水溶液及び有機溶媒中におけるイオン性高分子網目の合成とその電気応答)

学位論文内容の要旨

高分子ゲルは生命活動を維持する主要な場であり、そのために必要な物質・エネルギー・情報の生成・伝達・変換を効率的かつベクトル的に行なっている。このような高分子ゲルを理解するためには1) 平衡状態における高分子網目の構造と溶媒との相互作用、2) 外部刺激(電気、圧力など)を加えた時の溶媒中における高分子網目の相互作用と応答に関するダイナミックスを明らかにすることが重要である。

しかしながら高分子ゲルに対する基礎的な知見、特にイオン性高分子網目の基本物性、例えば、低分子イオンの拡散・移動係数、伝導度、解離定数、網目の広がりとの相互作用パラメーター、変形のダイナミックスと緩和現象など、いずれも未解明の状態である。

本研究は電場下におけるイオン性高分子網目の相互作用と変形挙動を動電現象の理論と実験から解明し、網目の電気応答のモデルを提案しようとしたものである。そのため、筆者はまず有機溶媒中で電荷移動錯体を形成することによって、高い電導性を有する有機ゲルを初めて合成し、電気刺激による変形収縮特性を実験的に評価した。次にこの知見を基礎にハイドロゲル中におけるイオンの移動過程を一次元キャピラリモデルから理論的に導出し、実験と比較することによって、これが動電現象であることを初めて証明した。イオン性高分子網目に関するこのモデルを用いると、電気収縮現象のみでなく、ゲルに関する様々の異常現象、例えば、ゲル中における水の不凍現象、低温における高分子ゲルの高い伝導性、ゲルの電流発振現象などを統一的に説明できることも明らかにした。

1) 有機溶媒中におけるTCNQ電荷移動錯体ゲルの合成と機能

N,N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド (DMAF) をラジカル重合により架橋高分子ゲル化し、次いで7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン (TCNQ) をドーピングするという新しい手法により電荷移動相互作用に基づく高導電性オルガノゲルを合成した。UVスペクトルの解析やFloryの理論に基づく定量的な膨潤挙動の解析によって、これらの分子はゲル中で電荷移動錯体を形成し、それがほとんど解離したイオンの状態で存在すること、そして、それがジメチルホルムアミド (DMF) という有機溶媒中であるにもかかわらず $10^4\text{S/cm} \sim 10^3\text{S/cm}$ という高い電導率を示すことが分かった。このゲルに電場を印加すると、電極表面から気体を発生することなしにハイドロゲルより二十倍もはやく溶媒を放出しながら収縮するという現象を見出した。この際、収縮に必要なエネルギーはハイドロゲルの五分之一であった。電荷移動錯体ゲルの電気刺激による収縮のメカニズムは、電気運動学的な現象 (electrokinetic phenomenon) によって起こるものと考え、電極-ゲル界面におけるレドックス反応に基づいて動力学的な運動方程式を導出した。すなわち、収縮速度 v はTCNQドーパ量 i 、ゲルの架橋点間のモノマーセグメント数 n および印加電場 E と次の関係にある。

$$v = \kappa (n i)^{3/2} (E - E_0) \quad (1)$$

ここで κ はポリマーと溶媒に依存する定数で、 E_0 はDMFの過電圧である。

この関係式は実験結果と良く一致し、ゲルの電気収縮がイオンの移動を伴った電極反応、すなわち、ゲル中の電荷の数によって一義的に決定されることを示している。

2) イオン性高分子網目の電気応答のダイナミクスとモデリング

本研究は電場下におけるイオン性網目の電気収縮を一次元キャピラリモデルを用いたイオンの移動現象という立場から数理解析し、ゲルの電気収縮実験と比較することにより、収縮機構を解明しようとするものである。筆者はゲルの電気収縮現象がキャピラリにおける電気浸透現象と本質的に同じものであると考え、動電現象の理論解析を行った。まず、イオン性網目を棒状モデルで近似することにより、網目中の静電ポテンシャル分布をDebye-Huckelの理論を基礎にして理論的に導いた。次に、Poisson方程式を通して網目中の可動イオンの分布を計算した。さらに、電場下における可動イオンの電気泳動とそれに伴う溶媒の電気浸透の理論計算をNavier-Stokesの方程式により行った。この一次元モデルは外電場と平行方向にある高分子鎖のみを考慮に入れているが、

電場方向に垂直の高分子鎖の影響を無視した近似を採用している。このモデルにより、ゲルの収縮速度 v 及び効率 η_{eff} （単位クーロン量あたりのゲルの収縮量）は次の式で表われることがわかった。

$$v = \frac{2\epsilon E k T}{e \eta l_0 (r_0^2 - r_1^2)} \int_{r_1}^{r_0} r \log \frac{r \sin [-\tan^{-1} \beta + \beta \log \frac{r}{r_0}]}{r_1 \sin [-\tan^{-1} \beta + \beta \log \frac{r_1}{r_0}]} dr \quad (2)$$

$$\eta_{\text{eff}} = \frac{1}{(r_0^2 - r_1^2)} \int_{r_1}^{r_0} \frac{2r}{\rho(r)} dr \quad (3)$$

ただし、 r は高分子鎖の中心からの距離、 r_1 は鎖の直径、 $2r_0$ は隣り合う2本の鎖の距離、 E は電場、 k はボルツマン定数、 T は温度、 ϵ は誘電率、 e は電子の電荷量、 η は粘度である。 β はゲルの構造、温度及溶媒に依存するパラメーターで、 l_0 はゲルの長さである。

上式(2)はゲルの収縮速度は電場に比例し、粘度に反比例するを表わしている。また、式(3)は収縮効率は印加電場に依存せずに、ゲル中の電荷密度 $\rho(r)$ に反比例することを示している。また、この理論に基づいて、イオンの電導にあずかるキャピラリの位置および形状を計算すると、それが高分子鎖近傍に集中していること、網目のジョイント毎に深いポテンシャル井戸を有していることが明らかとなった。このモデルによれば、これまで実験的に観察されていて、その機構が不明であったイオン性網目の電気収縮、電導度の異常性、電気振動などさまざまな現象を理論的に裏づけることができる。

以上まとめると、本研究により、明らかになった知見は以下の通りである。

- 1) 電荷移動錯体の形成により高導電性オルガノゲルを合成した。
- 2) そのイオン化状態、膨潤状態、電導度を計算した。
- 3) ゲルの電気収縮挙動を動電現象に基づいて解析し、動力学式を導出した。
- 4) ゲル内におけるイオンの移動過程を一次元キャピラリモデルで解析し、これが動電現象で説明できることを証明した。
- 5) イオン電導にあずかるキャピラリの特性を解析した。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 長 田 義 仁
副 査 教 授 引 地 邦 男
副 査 教 授 戸 倉 清 一
副 査 教 授 山 岸 皓 彦

学位論文題名

Syntheses and Electrical Responses of Ionic Polymer Networks in Aqueous and Organic Media

(水溶液及び有機溶媒中におけるイオン性高分子網目の合成とその電気応答)

高分子ゲルは生命活動を維持する主要な場であり、そのために必要な物質・エネルギー・情報の生成・伝達・変換を効率的かつベクトル的に行なっている。このような高分子ゲルを理解するためには1) 平衡状態における高分子網目の構造と溶媒との相互作用、2) 外部刺激(電気、圧力など)を加えた時の溶媒中における高分子網目の相互作用と応答に関するダイナミックスを明らかにすることが重要である。

本研究は電場下におけるイオン性高分子網目の相互作用と変形挙動を動電現象の理論と実験から解明し、網目の電気応答のモデルを提案しようとしたものである。申請者はまず有機溶媒中で電荷移動錯体を形成することによって、高い電導性を有する有機ゲルを初めて合成し、電気刺激による変形収縮特性を実験的に評価した。次にこの知見を基礎にハイドロゲル中におけるイオンの移動過程を一次元キャピラリモデルから理論的に導出し、実験と比較することによって、これが動電現象であることを初めて証明した。イオン性高分子網目に関するこのモデルを用いると、電気収縮現象のみでなく、ゲルに関する様々の異常現象、例えば、ゲル中における水の不凍現象、低温における高分子ゲルの高い伝導性、ゲルの電流発振現象などを統一的に説明できることも明らかにした。

1) 有機溶媒中におけるTCNQ電荷移動錯体ゲルの合成と機能

N,N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド (DMPAA) をラジカル重合により架橋高分子ゲル化し、次いで7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン (TCNQ) をドーピングするという新しい手法により電荷移動相互作用に基づく高導電性オルガノゲルを合成した。UVスペクトルの解析やFloryの理論に基づく定量的な膨潤挙動の解析によって、これらの分子はゲル中で電荷移動錯体を形成し、それがほとんど解離したイオンの状態で存在すること、このゲルに電場を印加すると、電極表面から気体を発生することなしにハイドロゲルより二十倍もはやく溶媒を放出しながら収縮するという現象を見出した。電荷移動錯体ゲルの電気刺激による収縮のメカニズムは、電気運動学的な現象 (electrokinetic phenomenon) によって起こるものと考え、電極-ゲル界面におけるレドックス反応に基づいて動力学的な運動方程式を導出した。この関係式は実験結果と良く一致し、ゲルの電気収縮がイオンの移動を伴った電極反応、すなわち、ゲル中の電荷の数によって一義的に決定されることを示している。

2) イオン性高分子網目の電気応答のダイナミックスとモデリング

本研究は電場下におけるイオン性網目の電気収縮を一次元キャピラリモデルを用いたイオンの移動現象という立場から数理解析し、ゲルの電気収縮実験と比較することにより、収縮機構を解明しようとするものである。筆者はゲルの電気収縮現象がキャピラリにおける電気浸透現象と本質的に同じものであると考え、動電現象の理論解析を行った。このモデルにより、ゲルの収縮速度は電場に比例し、粘度に反比例することが明らかになった。また、収縮効率は印加電場に依存せずに、ゲル中の電荷密度に反比例することがわかった。また、この理論に基づいて、イオンの電導にあずかるキャピラリの位置および形状を計算すると、それが高分子鎖近傍に集中していること、網目のジョイント毎に深いポテンシャル井戸を有していることが明らかとなった。このモデルによれば、これまで実験的に観察されていて、その機構が不明であったイオン性網目の電気収縮、電導度の異常性、電気振動などさまざまな現象を理論的に裏づけることができる。

本論文はイオン性網目の静電ポテンシャルによる効果を初めて明らかにしたもので、今後の研究に指針を与えるものとして高く評価される。

参考論文はいずれも本論文に関係深いものである。審査員一同は申請者が博士(理学)の学位を得る十分な資格があると認めた。