

学 位 論 文 題 名

Space- and Time-Resolved Fluorescence Spectroscopic
Study on Ion-Exchange Processes
in Polymeric Resin Particles

(時間・空間分解蛍光法を用いたポリマー樹脂内部における
イオン交換過程の研究)

学位論文内容の要旨

イオン交換樹脂は分離科学の分野において重要な材料であり、水の脱塩処理、金属イオンの分離、生体高分子の分析、触媒など非常に広い分野で利用されている。樹脂中におけるイオン交換過程は、主としてイオンの樹脂表面（境界膜）における拡散、樹脂内部における拡散、イオン交換点における交換反応の3つの過程より成り立っていることが知られており、一般的には、粒子内拡散が反応の律速段階となっている。従って、樹脂中におけるイオンの拡散挙動を明らかにすることは、イオン交換過程全体を理解する上で非常に重要である。イオンの粒子内拡散を対象とした研究は数多く行われてきたにも関わらず、この過程の完全な理解には至っていない。ほとんどの研究が間接的な手法により樹脂内部のイオンの拡散を測定していることがその大きな原因であると考えられる。また、樹脂のミクロ構造、樹脂内部の微環境が明らかになっていないことも、樹脂内イオン拡散過程が明らかにされていない原因の一つと考えられる。有機イオン交換樹脂の多くは三次元架橋構造を基本骨格とし、イオンは、ポリマーに固定されたイオン交換基間を移動することによって内部に拡散していく。従って、ポリマー鎖のミクロ構造、イオン/イオン交換基間の相互作用、イオン/ポリマー鎖間の相互作用等が、イオンの樹脂内拡散を律する重要な因子となっていると考えられる。さらに、樹脂内部の溶媒は、網目構造中に閉じ込められることにより、バルク溶液中とはその構造が大きく異なっていることが予想されるが、詳細についてはほとんど明らかになっていない。本研究では、時間・空間分解蛍光法を用いることにより、イオンの樹脂内拡散過程の直接測定、及び樹脂内拡散過程を律する因子をミクロスコピックに調べることを目的とした。

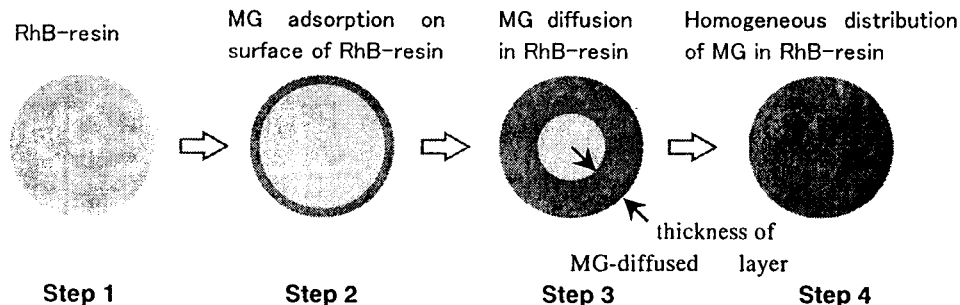
時間・空間分解蛍光測定システムの構築

レーザー捕捉・顕微分光システムをピコ秒時間分解分光法と組み合わせることで、時間・空間分解蛍光測定システムを作製し、ピコ秒の時間分解能とマイクロメーターの空間分解能を有することを確かめた。また、このシステムを単一微粒子毎の測定に適用することにより、この測定手法が、微粒子の化学的、物理的特徴を調べる上で非常に有効であることを示した。

樹脂内イオン拡散過程の直接測定

以下のスキームに示したように、励起エネルギー移動消光を利用して、カチオン交換樹脂内におけるカチオン性色素の拡散を樹脂一粒ずつに対して直接測定した。用いた樹脂は、スチレン・ジビニル

ベンゼン系樹脂で、イオン交換基としてスルホン酸基を持っている。あらかじめ、エネルギードナーとなるカチオン性色素、Rhodamine B (RhB) を均一に吸着させた樹脂をエネルギーアクセプターとなるカチオン性色素、Malachite Green (MG) 水溶液中に浸漬させる (step 1)。溶液中の全ての MG が樹脂に吸着するよう条件を設定し、粒子の表面のみに MG を吸着させる (step 2)。吸着した MG は時間とともに樹脂内部に拡散し (step 3)、拡散した部分では RhB の蛍光が消光される。従って、RhB の蛍光強度の時間変化を測定することにより、樹脂内における MG の拡散を直接測定できる。本手法を上記の顕微分光システムと組み合わせることで、MG の拡散を樹脂一粒毎に検討し、樹脂内拡散係数を $7.6 \times 10^{-11} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ と見積もることができたとともに、本手法の有用性を明らかにした。



時間分解蛍光法を用いたイオン交換樹脂内ミクロ構造の検討

動的蛍光異方性とエネルギー移動ダイナミクスのフラクタル次元解析を基に、樹脂のミクロ構造を検討した。樹脂に対するイオンの吸着状態を RhB の動的蛍光異方性から評価した。樹脂中では、RhB の蛍光異方性減衰は観測できなかったことから、樹脂中において RhB は分子運動を大きく抑制されていることを明らかにした。この結果は、RhB がイオン交換基であるスルホン酸基に強く捕捉されていることを示すものである。

ポリマー鎖の網目構造、及び樹脂中でのイオン交換基の分布状態を、RhB から MG へのエネルギー移動ダイナミクスのフラクタル次元解析から検討した。樹脂中におけるフラクタル次元は 3 より小さく、架橋度の低い樹脂ではより小さな値となった。これは、樹脂中におけるイオンの分布が 100 Å 程度の空間サイズで不均一であることを示している。イオン交換樹脂は、三次元網目構造にイオン交換基が固定された構造をとっている。イオンは網目構造が造る water pool の周辺部に分布する交換基に捕捉されているので、網目の構造がエネルギー移動の次元を決めていると考えられる。架橋度の高い樹脂では網目サイズが小さくなり、交換基の分布が三次元的になる。一方、架橋度の低い樹脂では網目サイズが大きくなり、交換基の分布は数十 Å 程度の空間サイズにおいては二次元的になる。従って、エネルギー移動のフラクタル次元は、網目構造の違いによりもたらされた交換基の分布特性を反映していることを明らかにした。

樹脂中における水構造の検討

溶媒和ダイナミクスの測定から、樹脂内部、特に交換基周辺における水構造について、樹脂の架橋度とイオン交換基の対イオンに着目して検討した。蛍光プローブ分子として、カチオン性の極性プローブである Nile Blue A (NB) を用いた。樹脂中における NB の時間分解蛍光スペクトルは、時間と共に低エネルギー側にシフトした。このようなスペクトルシフトは溶媒緩和によるものであり、ピーク位置のシフトから溶媒緩和時間 (τ_s) を見積もった。樹脂中における τ_s (27 - 264 ps) は水中 ($\tau_s < 1$ ps) の値と比較して 2-3 桁長い値となっていることから、樹脂中における水分子は分子運動を著しく抑制されていることが明らかとなった。樹脂の網目サイズは 60 - 100 Å と見積もられており、この空間サイズはその大きさ自身によって水分子の運動を抑制することはないと考えられる。従って、樹脂中における水分子は、交換基の対イオンに水和することによって運動を大きく抑制されていると考えられる。架橋度の異なる樹脂で測定した結果、架橋度の高い樹脂ほど τ_s が長くなった。本測定に用いた樹脂は架橋度が高いほどイオン交換基どうしの距離が短くなる。この結果は、架橋度の高い樹脂ほど対イオ

ンに水和した水分子の割合が増加し、内部の水分子の運動が抑えられていることを示すものである。イオン交換基の対イオンを変えて測定した結果、アルカリ金属イオンについては τ_s に差は見られなかった。一方、対イオンがテトラエチルアンモニウムイオンの場合、 τ_s は2成分となった。対イオンによって樹脂内部の水構造が変化していることを明らかにした。

本論文では、時間・空間分解蛍光法を用いて、イオンの樹脂内拡散過程の直接測定を行った。その結果、イオン/イオン交換基相互作用、イオン交換基の分布状態、樹脂内水構造など、これまで直接的に明らかにされていなかったイオンの樹脂内拡散に影響を与える因子について、イオン交換樹脂の構造的特徴を基にミクロスコピックな視点から、その詳細を明らかにした。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 喜多村 昇

副 査 教 授 魚 崎 浩 平

副 査 教 授 下 村 政 嗣

学 位 論 文 題 名

Space- and Time-Resolved Fluorescence Spectroscopic Study on Ion-Exchange Processes in Polymeric Resin Particles

(時間・空間分解蛍光法を用いたポリマー樹脂内部における
イオン交換過程の研究)

イオン交換樹脂は分離科学の分野において重要な材料であり、水の脱塩処理、金属イオンの分離、生体高分子の分析、触媒など非常に広い分野で利用されている。樹脂中におけるイオン交換過程は、主としてイオンの樹脂表面における拡散、樹脂内部における拡散、イオン交換点における交換反応の 3 つの過程より成り立っていることが知られており、一般的には、粒子内拡散が反応の律速段階となっている。従って、樹脂中におけるイオンの拡散挙動を明らかにすることは、イオン交換過程全体を理解する上で非常に重要である。イオンの粒子内拡散を対象とした研究は数多く行われてきたにも関わらず、この過程の完全な理解には至っていない。また、樹脂のミクロ構造や樹脂内部の微環境が明らかになっていないことも、樹脂内イオン拡散過程が明らかにされていない原因である。本研究では、時間・空間分解蛍光法を用いることにより、イオンの樹脂内拡散過程の直接測定、及び樹脂内拡散過程を律する因子をミクロスコピックに検討することを目的としている。

まず、励起エネルギー移動消光を利用して、カチオン交換樹脂内におけるカチオン性色素の拡散を樹脂一粒毎に直接測定した。用いた樹脂はスチレン・ジビニルベンゼン系樹脂で、イオン交換基としてスルホン酸基を持っている。あらかじめ、エネルギードナーとなるカチオン性色素である Rhodamine B (RhB) を均一に吸着させた樹脂を、エネルギーアクセプターとなるカチオン性色素の Malachite Green (MG) 水溶液中に浸漬させた。溶液中の全ての MG が樹脂に吸着するよう条件を設定し、粒子の表面のみに MG を吸着させた。吸着した MG は時間とともに樹脂内部に拡散し、拡散した部分では RhB の蛍光が消光される。従って、RhB の蛍光強度の時間変化を測定することにより、樹脂内における MG の拡散を直接測定できる。本手法を顕微分光システムと組み合わせることで、MG

の拡散を樹脂一粒毎に検討し、樹脂内拡散係数を $7.6 \times 10^{-11} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ と初めて見積もることに成功した。

次に、動的蛍光異方性とエネルギー移動ダイナミクスのフラクタル次元解析を基に、樹脂のミクロ構造を検討した。樹脂に対するイオンの吸着状態を RhB の動的蛍光異方性から評価した結果、樹脂中では RhB の蛍光異方性減衰は観測できなかったことから、樹脂中において RhB の分子運動は大きく抑制されていることを明らかにした。この結果は、RhB がイオン交換基であるスルホン酸基に強く捕捉されていることを示すものである。ポリマー鎖の網目構造、及び樹脂中でのイオン交換基の分布状態を、RhB から MG へのエネルギー移動ダイナミクスのフラクタル次元解析から検討した。樹脂中におけるフラクタル次元は 3 より小さく、架橋度の低い樹脂ではより小さな値となった。これは、樹脂中におけるイオンの分布が $100 \text{ \AA}$ 程度の空間サイズで不均一であることを示している。イオン交換樹脂は、三次元網目構造にイオン交換基が固定された構造をとっている。イオンは網目構造が造る water pool の周辺部に分布する交換基に捕捉されているので、網目の構造がエネルギー移動の次元を決めていると考えられる。架橋度の高い樹脂では網目サイズが小さくなり、交換基の分布が三次元的になる。一方、架橋度の低い樹脂では網目サイズが大きくなり、交換基の分布は数十 $\text{\AA}$ 程度の空間サイズにおいては二次元的になる。従って、エネルギー移動のフラクタル次元は、網目構造の違いによりもたらされた交換基の分布特性を反映していることを明らかにした。

更に、溶媒和ダイナミクスの測定から、樹脂内部、特に交換基周辺における水構造について、樹脂の架橋度とイオン交換基の対イオンの種類に着目して検討した。蛍光プローブ分子として、カチオン性の極性プローブである Nile Blue A (NB)を用いた。樹脂中における NB の時間分解蛍光スペクトルは、時間と共に低エネルギー側にシフトした。このようなスペクトルシフトは溶媒緩和によるものであり、ピーク位置のシフトから溶媒緩和時間(τ_s)を見積もった。樹脂中における τ_s (27 - 264 ps)は水中($\tau_s < 1 \text{ ps}$)の値と比較して2 - 3桁長い値となっていることから、樹脂中における水分子は分子運動を著しく抑制されていることが明らかとなった。樹脂中における水分子は、交換基の対イオンに水和することによって運動を大きく抑制されていると考えられる。さらに、架橋度の高い樹脂ほど τ_s が長くなった。架橋度の高い樹脂ほど対イオンに水和した水分子の割合が増加し、内部の水分子の運動が抑えられている。

これを要するに、著者は、時間・空間分解蛍光法を用いて、イオンの樹脂内拡散過程の直接測定を行い、イオン/イオン交換基相互作用、イオン交換基の分布状態、樹脂内水構造など、これまで直接的に明らかにされていなかったイオンの樹脂内拡散に影響を与える因子について、イオン交換樹脂の構造的特徴を基にミクロスコピックな視点から、その詳細を明らかにした。このような結果はイオン交換樹脂を利用する分離・分析化学の進展に対する貢献大なるものがある。

よって著者は、北海道大学博士(理学)の学位を授与される資格あるものと認める。