

学位論文題名

Fabrication of Functional Materials by Controlling
Electrostatic Interaction in Lower Polar Media

(極性の低い環境下での静電相互作用を利用した機能性材料の開発)

学位論文内容の要旨

高分子電解質は溶液中で高分子イオンと多数の低分子イオンに解離可能な高分子と定義され、静電反発に伴う高分子鎖の伸長など他の高分子には見られない特徴的な溶液挙動を示す。一般的な高分子電解質は、アルカリ金属イオンやハロゲン化物イオンのようなイオン半径が小さいイオン対から構成されているため、媒質は水や一部の高極性有機溶媒に限られていた。その一方、イオン半径が0.5 nmを超えるテトラアルキルアンモニウム-テトラアリアルボレートのような嵩高いイオン対は非極性溶媒中でも解離することが知られ、これを修飾した高分子はクロロホルムを代表とする非極性溶媒中(誘電率 $\epsilon < 10$)でも高分子電解質(親油性高分子電解質)として機能することが当研究室によって近年見出された(ACS MacroLett. 2012)。これによって高分子電解質の機能が極性の低い溶媒中へと拡張できるばかりでなく、従来分子設計には取り入れられなかった極性の低い環境下での静電相互作用が積極的に利用可能であることが示された。本研究では、親油性高分子電解質を交互積層法、アイオノマーブレンド、らせん高分子へと応用し、極性の低い環境下での静電引力や静電斥力を制御した機能性材料の開発を目的とした。

第一章では、イオン性高分子の研究背景から本研究の位置付けを明らかにした。イオン性高分子の構造や機能がイオン性部位と高分子骨格、媒質の三者の組み合わせによって規定され、媒質-高分子骨格と媒質-イオンの親和性を化学構造の観点から定量的に考察することによって、親油性高分子電解質に代表されるように任意の媒質中での構造や機能が設計可能であることを示した。同時に、親油性高分子電解質の材料としての新たな可能性と取り組むべき課題を明らかにした。

第二章では、親油性高分子電解質を用いることによって、従来の高分子電解質では困難だった低極性溶媒中での交互積層法の確立を目的とした。交互積層法は、ポリカチオンとポリアニオンの溶液に交互に基板を浸漬、洗浄することによって各層がナノオーダーの厚みを持つ交互積層膜を作製する手法である。ポリスチレンを主鎖とする親油性ポリカチオンとポリアニオンを調製し(図1(a)(b))、低極性溶媒であるアセトンを溶媒、金平板やシリカナノ粒子を基板として交互積層操作を行った。金平板に関してはQCM測定によって積層状態の評価を行った結果、QCM周波数の単調減少が確認され、各層の厚みは数nmと見積もられた(図1(c))。また、シリカナノ粒子を基板とした場合、積層に伴って表面電荷が反転する様子がゼータ電位測定によって示された(図1(d))。10層積層後のナノ粒子のTEM観察の結果、粒子表面に薄膜の存在が確認され、EDXスペクトルにおいて親油性高分子電解質のイオン部位に由来するホウ素とリンのピークが得られたことから薄膜が親油性高分子電解質であることがわかった。これらの結果から、極性の低い媒質中でもその媒質中で機能する高分子電解質を用いることによって高極性溶媒と同様の交互積層が可能であることが明らかとなった。また、従来の交互積層法に必要なイオン量よりも少ない5 mol%で交互積層が可能という特徴から、溶媒の極性が下がることで静電相互作用が長距離化する効果が確認された。

第三章では、親油性ポリスチレンアイオノマーと、

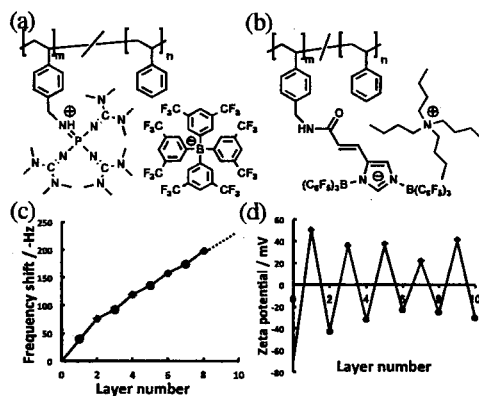


図1. (a) 親油性ポリカチオンと (b) 親油性ポリアニオンの構造式、(c) 交互積層に伴うQCM周波数変化、(d) 交互積層に伴うシリカナノ粒子のゼータ電位変化

ポリスチレン (PS) とは本来非相溶であるポリ(*n*-ブチルメタクリレート) (PBMA) とのポリマーブレンドに関して検討を行い、その相溶性が対イオンの嵩高さに依存して変化する現象を見出した。イオン半径が小さいクロライドやテトラフルオロボレートに対イオンとした場合は PS とのブレンドと同様に全ての混合比とアニーリング温度で PBMA と非相溶だった一方、直径が 1 nm を超えるテトラアリールボレーートの時のみ分子レベルで完全相溶した (図 2)。ガラス転移温度の混合比依存性や IR スペクトル、X 線回折などによって相溶メカニズムの検証を行った結果、対アニオンが大きくなることによって、固体中での静電引力が弱まり (イオン間の会合が抑えられ)、PBMA 側鎖のアルキル鎖とイオン性部位のアルキル鎖との引力的な相互作用を誘起していることが明らかとなった。つまり、通常イオンクラスタのような強い凝集を伴う静電引力を、置換基の嵩高さにによって強制的に電荷間距離を離すことによって弱め、通常は静電引力と拮抗するほど強くないファンデルワールス相互作用へとバランスを切り替えることによって相溶性を変えることに成功した。このようなメカニズムによって相溶状態を制御した例はこれまでにないばかりでなく、1 mol% というごく少量のイオン部位で相溶性が変化することから、相溶性パラメータを大きくシフトさせる有効な手法の一つになると考えられる。また、相溶したブレンドの引張試験の結果、PS の高弾性と PBMA の高靱性の両者の長を兼ね備えるなど物性面においても優れた材料であることが示された。

第四章では、らせん状親油性高分子電解質の合成を行い、有機溶媒中での静電反発によってらせん主鎖の構造変化を誘起する材料の開発を試みた。ポリフェニルアセチレンは主鎖に一定のねじれを有するらせん状高分子である。この側鎖に嵩高いイオン対を修飾することで (図 3(a))、誘電率や共通塩添加、温度といった外的刺激によってイオン反発を制御しらせんの構造転移を誘起する高分子材料の開発を目指した。円偏光二色性及び紫外可視吸収スペクトルによって主鎖のポリエンの共役長から外部刺激に対するらせんのねじれを評価した結果、温度を変化させることによってらせん長を、高分子濃度と添加塩濃度によってらせんの巻方向の割合を可逆的に制御することに成功した (図 3(b))。この変化はらせん高分子側鎖のイオン部位の静電反発によって誘起されたと考えられる。つまり、有機溶媒中での静電斥力を制御することによってらせん構造転移を誘起させることに成功した。

第五章では、本研究で焦点を当てた極性の低い環境下での静電相互作用を分子間相互作用の観点から整理し、第 2 章から第 4 章における各系の相互作用を検証しなおした。極性の低い環境下での静電相互作用は、Bjerrum 長が高極性溶媒の数倍から十倍近くにもなることからわかるように、他の分子間相互作用と比べて制御が困難と思われる。非極性溶媒中でも解離可能な嵩高いイオン対を数 mol% 持つ親油性高分子電解質は、電荷を高分子鎖中に固定することによってその相互作用の制御を可能にしたと捉えることができる。したがって、本研究で示した親油性高分子電解質を用いた機能性材料の開発を通して、イオン性高分子と極性の低い環境下での静電相互作用の両面からその有用性が示された。今後従来の高分子電解質が利用されているポリマーブラシやイオン伝導体など他分野においても、その特徴を活かした材料開発が期待される。

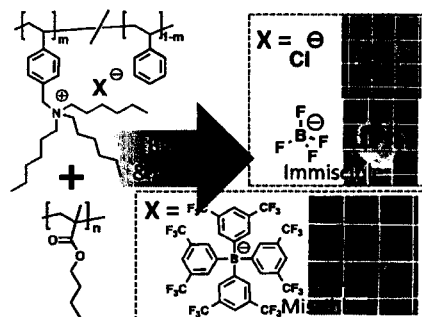


図 2. イオン導入率 2 mol% の親油性ポリスチレンイオンマーと PBMA を 1/1 (w/w) で混合した場合の相溶性の対イオン依存性

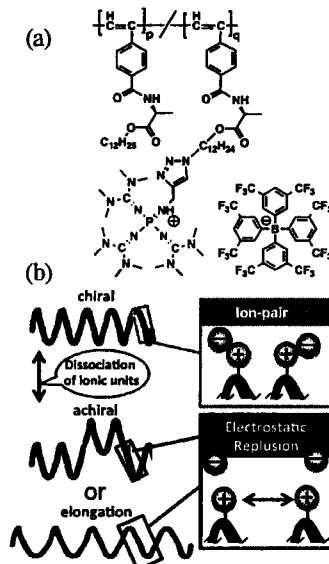


図 3. (a) らせん状親油性高分子電解質の分子構造、(b) 分子鎖内静電反発によって誘起される動的らせん変化の模式図

学位論文審査の要旨

主 査	教 授	居 城 邦 治
副 査	教 授	佐 田 和 己
副 査	教 授	長谷川 靖 哉
副 査	教 授	村 越 敬

学 位 論 文 題 名

Fabrication of Functional Materials by Controlling Electrostatic Interaction in Lower Polar Media

(極性の低い環境下での静電相互作用を利用した機能性材料の開発)

近年、イオン液体やカルボランアニオンのように、嵩高く疎水的な有機置換基で電荷中心が覆われたイオン性高分子に関する研究が盛んに行われている。しかし、その多くはリチウムイオン電池の電解質膜やイオン交換樹脂など、イオンの伝導と交換の支持体としての利用に限られていた。その一方著者らは、これらの高分子が従来のイオン性高分子とは大きく異なり、非極性溶媒に対して高い溶解性を示すばかりでなく、高分子電解質として機能することを明らかにした。この性質を利用すれば、高分子電解質材料の適用範囲を多様な有機溶媒へと飛躍的に拡張できることが期待されていた。

本論文は、これらの高分子がクロロホルムやトルエン、さらには高分子固体中のような極性の低い環境下における静電相互作用を制御することによって高分子鎖のモルフォロジーを多様に変化可能であることに着目し、高分子電解質を含めたそれらの機能を活かした新たな材料を開発することを目的としている。全五章のうち第一章においては、イオン性高分子の研究背景から研究の位置づけが明らかにされるとともに、完遂した場合に期待される学術的、産業的価値に関してまとめられ、研究の新規性と独自性が明確に示されている。

第二章では、嵩高い親油的なイオン性高分子が極性の低い溶媒中においてもイオン解離し、それに伴うイオン交換が起こる性質を利用することによって、従来の高分子電解質では困難だった低極性有機溶媒中での交互積層法の確立を目的としている。新規なアニオン性及びカチオン性親油性高分子電解質を合成し、金基板やシリカナノ粒子上へのこれらの高分子電解質の交互積層を、水晶振動子マイクロバランスやゼータ電位測定、透過型電子顕微鏡観察、エネルギー分散型X線分光測定から多角的に評価している。有機溶媒中で操作できる点や必要なイオン量などの点で従来の交互積層法との大きな差異が見出されており、交互積層法の適用範囲を大きく広げたと評価できる。

第三章では、本来非相溶な二種類の高分子鎖の一方に嵩高い親油性のイオン対を導入することによってその相溶性が大きく変化するという、従来の高分子ブレンドでは予想できなかった現象を見出している。ガラス転移温度の混合比依存性やIRスペクトル、X線回折などによってその相溶性変化のメ

カニズムの検証が行われており、通常のイオン性高分子が形成するイオンクラスタのような強い凝集を伴う静電引力を置換基の高さによって強制的に電荷間距離を離すことによって弱め、アルキル鎖間のファンデルワールス相互作用による相溶化のメカニズムを提唱している。これは、嵩高いイオン独自の性質を巧みに利用したものであり、新しい相溶化の手法に発展する可能性を示している。さらに、引張強度などの物性面においても優れた材料であることを示しており工学的観点からも高く評価できる。

第四章では、ポリ（フェニルアセチレン）に嵩高い親油性のイオン対を導入し、有機溶媒中での静電反発によって主鎖のらせん構造の変化を誘起する材料の開発を試みている。円偏光二色性及び紫外可視吸収スペクトルによって外部刺激に対する主鎖のポリエンのねじれが評価されており、温度を変化させることによってらせん長を、高分子濃度と添加塩濃度によってらせんの巻方向の割合を可逆的に制御することに成功している。従来用いられてこなかった有機溶媒中での静電斥力に着目し、それを制御することによってらせん高分子の構造転移を誘起した独自性の高い研究であると評価できる。

第五章では、本論文で焦点を当てた極性の低い環境下での静電相互作用が分子間相互作用の観点から再度整理されている。本研究を通して、他の分子間相互作用と比べて制御が困難と思われる静電相互作用が極性の低い環境下において、高分子間で利用可能となることが実証され、ポリマーブラシやイオン伝導体など材料への展開について述べられている。

これを要するに、著者は極性の低い環境下での静電相互作用が、分子設計を行う上で重要な分子間相互作用の一つとなることを示したものであり、超分子化学や高分子化学に対して新たな設計指針を与えたという点でこれらの研究領域に貢献するところ大なるものがある。

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。