



Title	Conformation and Dynamics of the Cellulose Chain in Ionic Liquids
Author(s)	前田, 綾香
Citation	大阪大学, 2014, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/34039
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

論文内容の要旨

氏 名 (前 田 綾 香)

論文題名

Conformation and Dynamics of the Cellulose Chain in Ionic Liquids
(イオン液体中におけるセルロース分子鎖のコンフォメーションとダイナミクスに関する研究)

論文内容の要旨

本研究は、イオン液体中におけるセルロース分子鎖の静的および動的剛直性を明らかにし、両者を比較することでセルロース鎖のコンフォメーションとダイナミクスの相関を包括的に理解することを目的とした。イオン液体を溶媒としたことは、新規セルロース溶剤として工業的にも学術的にも注視され、かつその溶液物性については未解明の部分が多いという点において、本研究の意義を深めるものである。静的剛直性はセルロース/イオン液体溶液について、光散乱測定により評価した。動的剛直性は粘弾性と複屈折の同時測定によって見積もった。また、セルロース以外のいくつかの直鎖状多糖についても同様の議論を行い、セルロースと比較することで、グリコシド結合の様式の違いが動的および静的剛直性にどのように影響するかについても検討した。

本論文II章では、静的および動的な光散乱法によるイオン液体中セルロースのコンフォメーション解析について述べた。イオン液体系の光散乱法への適応には、(i)イオン液体に含まれるわずかな不純物による蛍光、(ii)光学精製を行うのに適さない高い粘度、(iii)セルロースとの屈折率差が小さい、という主に3つの問題点があった。そこで、数種のイオン液体系について、問題点(i)～(iii)の観点から検討し、光散乱測定に適応できるイオン液体として1-ethyl-3-methylimidazolium dimethyl phosphate (EmimDMP) および 1-ethyl-3-methylimidazolium methyl phosphonate (EmimMP)を見出し、セルロース溶媒として用いた。流体力学的半径の分子量依存性についてみみず鎖モデルに基づく解析を行い、セルロースの持続長(静的剛直性)を約7 nmと評価した。この値は既報の他溶媒中セルロース鎖の持続長に近く、セルロースはイオン液体EmimDMPおよびEmimMP中においても半剛直性高分子であることが分かった。

III章では、溶媒にEmimMPおよび1-butyl-3-methylimidazolium chloride(BmimCl)を用い、セルロース溶液についての流動光学的測定結果を述べた。この測定により、セルロース鎖のRouseセグメントサイズ(動的剛直性)を見積もることを目的とした。溶媒EmimMPを用いた溶液について、RouseセグメントはII章で得られたKuhnセグメント長(= 持続長の2倍)とほぼ同じ値であり、セルロースの動的剛直性と静的剛直性がほぼ等しいことが分かった。また、溶媒にBmimClを用いた溶液について、Rouseセグメントサイズは濃度依存性をほぼ示さないことが分かった。屈曲性高分子であるポリスチレンの溶液について、希薄溶液のRouseセグメントは溶融体におけるそれより5倍大きく、Kuhnセグメント長は溶融体におけるRouseセグメントサイズと一致することが知られている。したがって、動的および静的剛直性の相関性は分子の剛直性に依存し、本章で得られた動的剛直性≒静的剛直性という結果は、セルロースの半剛直性を反映していると考えられる。

IV章では、セルロース誘導体であるセルロースアセテートブチレート(CAB)およびセルロースアセテートプロピオネート(CAP)の溶融体について流動光学的手法を用い、Rouseセグメントサイズを見積もった。誘導体の置換基を溶媒と見なすことで、CABおよびCAPのRouseセグメントを仮想的なセルロース溶融体のRouseセグメントに換算することができ、この値はIII章で求めたセルロース/BmimCl溶液におけるRouseセグメントとほぼ一致した。したがって、III章で議論した動的および静的剛直性の一致は、実際に測定した希薄～準希薄領域だけでなく、溶融体に近い非常に高濃度の濃度域まで及んでいると言える。

V章では、セルロース以外の多糖、アミロースとプルランについてBmimCl中のRouseセグメントを見積もった。屈曲性の多糖であるアミロースとプルランのRouseセグメントには濃度依存性があり、上記の分子の屈曲性との対応関係が成立している。また、プルランについて、高濃度域で得られたRouseセグメントサイズは、II章で得られた持続長の値と矛盾しない。

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (前 田 綾 香)			
論文審査担当者	(職)		
	氏 名		
	主 査	教授	佐藤尚弘
	副 査	教授	井上正志
	副 査	教授	今田勝巳

論文審査の結果の要旨

本論文は、新規セルロース溶剤として学術的にも工業的にも注目され、かつその溶液物性については未解明の部分が多いイオン液体中におけるセルロース分子鎖の静的および動的剛直性を定量的に評価し、そのコンフォメーションとダイナミクスの相関を包括的に理解することを目的としている。イオン液体中でのセルロースの静的剛直性 (Kuhn セグメント長) は、光散乱測定により評価し、その動的剛直性 (Rouse セグメント長) は粘弾性と複屈折の同時測定によって見積もった。また、セルロース以外のいくつかの直鎖状多糖についても同様の測定を行い、セルロースの結果と比較して、グリコシド結合の様式の違いが動的および静的剛直性にどのように影響するかについても検討している。以下にその概要を述べる。

1) イオン液体を溶媒とするセルロース溶液に対する光散乱測定は、(i)イオン液体に含まれるわずかな不純物による蛍光、(ii)光学精製を行うのに適さない高い粘度、(iii)セルロースに近い屈折率という 3 つの問題点があった。そこで、数種のイオン液体体系について、問題点(i)～(iii)を吟味し、1-ethyl-3- methylimidazolium dimethyl phosphate (EmimDMP) および 1-ethyl-3-methylimidazolium methyl phosphonate (EmimMP) が光散乱測定に適したイオン液体であることを見出した。光散乱測定より得られた流体力学的半径の分子量依存性から、上記 2 種類の溶媒中でのセルロースの Kuhn セグメント長を約 14 nm と評価した。この値は他の溶媒中での値に近く、セルロースはイオン液体 EmimDMP および EmimMP 中においても半剛直性高分子であることが分かった。

2) EmimMP を溶媒とするセルロースの希薄溶液について動的粘弾性測定と流動光学測定を同時に行って、セルロース鎖の Rouse セグメント長を見積もり、EmimMP 希薄溶液中では Kuhn セグメント長とほぼ一致することを見出した。また、1-butyl-3-methylimidazolium chloride (BmimCl) 中でのセルロースの Rouse セグメント長には、ほとんど濃度依存性がないことを見出した。これらの結果は、屈曲性高分子であるポリスチレンの Rouse セグメント長が、溶融体中では Kuhn セグメント長とほぼ一致するが、希薄溶液中ではそれより 5 倍程度大きいという結果と対照的である。この違いは、セルロースとポリスチレンの鎖の剛直性の違いを反映していると考えられる。

3) セルロース誘導体であるセルロースアセテートブチレートとセルロースアセテートプロピオネートの溶融体およびアミロースとプルランの BmimCl 溶液についても動的粘弾性・流動光学測定を行い、Rouse セグメント長を見積もった。前者の溶融体に対する結果から、仮想的なセルロース溶融体の Rouse セグメントを見積もり BmimCl 中でのセルロースの Rouse セグメント長とほぼ一致すること、および後者の屈曲性多糖の Rouse セグメント長には、セルロースの場合とは違い濃度依存性があることを見出した。

以上の成果は、イオン液体中でのセルロース分子のコンフォメーションとダイナミクスに関する基礎的な理解をもたらし、セルロース科学に多大な学術的貢献を成した。よって、本論文は博士 (理学) の学位論文として十分価値あるものと認める