

Title	Dielectric Study on Hydration and Dynamics of Dipolar Molecules in Aqueous Systems
Author(s)	小野, 陽介
Citation	大阪大学, 2007, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/47700
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

氏 名	おのの 野陽 介
博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	第 20891 号
学 位 授 与 年 月 日	平成 19 年 3 月 23 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第 4 条第 1 項該当 理学研究科高分子科学専攻
学 位 論 文 名	Dielectric Study on Hydration and Dynamics of Dipolar Molecules in Aqueous Systems (双極性分子水溶液における水和とダイナミクスに関する誘電的研究)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 佐藤 尚弘 (副査) 教 授 後藤 祐児 教 授 井上 正志 助教授 四方 俊幸

論 文 内 容 の 要 旨

本論文では、さまざまな双極性分子水溶液について 1 MHz~20 GHz に及ぶ高周波誘電緩和測定を行い、水溶液中における双極性分子の水和とダイナミクス、さらに分子間相互作用について調べた。高周波誘電緩和法を用いて、さまざまな双極性分子水溶液について極性基の分子運動および極性基間相互作用を精度良く評価し、それらが相挙動および会合体形状などの溶液物性に対して及ぼす影響について明らかにすることが本論文の目的である。

- 1) さまざまな電荷間距離を有する低分子両性イオン水溶液の誘電緩和挙動を調べ、水溶液中における両性イオン基の電荷間距離、回転緩和時間、水和数、水和水の交換時間を決定した。電荷間距離によらず、カルボキシル基に強く水和する 2 個の水分子の滞在時間がおよそ 0.2 ns であること、また、誘電緩和強度の解析によって極性溶媒中における電気双極子モーメントの見積もりが可能であることを明らかにした。
- 2) さまざまな電荷間距離、またはアルキル鎖長を有する両性イオン界面活性剤ミセル水溶液の高周波誘電緩和挙動を調べた。ミセル表面における極性基の回転運動は、ミセル形態や極性基の電荷間距離に依存せず、それぞれの極性基がランダムな方向を向いて回転運動をすることがわかった。また、極性基の電荷間距離は、水中で分子分散する低分子両性イオンの電荷間距離と一致することを明らかにした。
- 3) UCST を有し、常温で液-液相分離をする両性イオン高分子 (PDMAPS) の高周波誘電緩和測定を行ったところ、相分離溶液中では、PDMAPS 側鎖間での協同的回転運動が示唆された。一方、均一溶液においては、側鎖間での協同的回転運動がほとんどないことを明らかにした。
また、添加塩によって PDMAPS の溶解性が著しく増加することがこれまでに報告されていたが、その溶解性を増加させる原因が、PDMAPS に対して添加アニオンが吸着するためであることを明らかにした。さらには、PDMAPS 添加塩水溶液が、一般的な高分子電解質水溶液と類似した誘電緩和挙動を示すことを見出した。

- 4) およそ 32°C に LCST を有する N-isopropylacrylamide (PNIPAm) 水溶液の誘電緩和測定をさまざまな温度範囲で行った。LCST において、PNIPAm 側鎖に水和する 11 個の水分子が転移的に脱水和することを明らかにした。また、PNIPAm に水和する水分子は、純水に比べて大きな回転緩和時間と誘電率を有することを見出した。

論文審査の結果の要旨

小野陽介君は、低分子両性イオン水溶液、両性イオン型界面活性剤ミセル水溶液、さらに下限臨界相溶温度または上限臨界相溶温度を有する水溶性高分子水溶液について、広範囲な周波数域で誘電緩和挙動を測定することにより、誘電緩和強度と緩和時間を精密に決定した。得られた測定結果を精密に解析することから、以下に示すような重要な物理化学的発見をした。

1) 水中に溶解した両性イオン分子においては、電荷間に存在するメチレン鎖スペーサーの数が 3 以上の場合、Oncley の理論式を用いて誘電緩和強度を解析することによって、水溶液中の両性イオン基が有する電荷間距離の見積もりが定量的に可能であることを見出した。

2) 水中に溶解した両性イオン極性基を側鎖にもつ高分子や両性イオン型界面活性剤が形成するミセルの表面に存在する両性イオン極性基は多くの水和水を保持しており、その水和水は純水に比べて回転緩和時間が 3 倍程度長く、誘電緩和強度については 2 割程高い値を有することを明らかにした。

3) 水中に溶解した両性イオン極性基を側鎖にもつ高分子や両性イオン型界面活性剤が形成するミセル表面では、双極子-双極子相互作用に由来する両性イオン基間の協同的回転運動はほとんど生じないか、或いは、ごくわずかであることを見出した。

4) 水中に溶解した両性イオン極性基を側鎖にもつ高分子では、高分子主鎖の存在によって両性イオン基の回転運動に大きな異方性が現われ、緩和時間に分布が生じる。しかし、全緩和強度は重合前の単量体の示す値と同じであることを見出した。

5) 下限臨界相溶温度を有する水溶性高分子、ポリイソプロピルアクリルアミド、の水溶液では、相分離と同時に水和数が著しく減少することから、それら水和水が高分子の溶解性を支配することを明らかにした。

以上より本論文は、双極性分子の水和という現象について分子運動の観点から具体的描像を与え、双極性分子と水和水の分子運動および水和が分子会合体や水溶性高分子の溶液物性に与える影響について新たな知見を与えたものとして高く評価しうるものである。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。