

Title	Conformation and Dynamics of Cellulosic and Amylosic Chains in Solution
Author(s)	蒋, 昕悦
Citation	大阪大学, 2017, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/67053
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

論文内容の要旨

氏名 (蔣 昕 悦)

論文題名

Conformation and Dynamics of Cellulosic and Amylosic Chains in Solution
(セルロース、アミロース、およびそれらの誘導体の溶液中におけるコンホメーションとダイナミクス)

論文内容の要旨

高分子の分子形態を決定する一要素である高分子主鎖の剛直性は、そのバルクや濃厚溶液の代表的な物性である粘弾性にも顕著な影響を及ぼす。高分子のコンホメーションと局所的なダイナミクスの関係を明らかにすることにより、高分子の物性と化学構造との相関を知る上で重要な手掛かりが得られることが期待されるが、鎖の局所的動力学を調べる粘弾性や流動—光学的な測定に適する高粘性溶媒は分子形態を決める測定には不向きであることが多く、静的な剛直性と動的な剛直性を同じ溶媒条件で決定したのはポリスチレン以外ほとんど報告されていない。そこで本研究では、高粘性溶媒中でのセルロース、アミロース、およびそれらの誘導体の静的な剛直性を表すKuhnのセグメントサイズや動的な剛直に対応するRouseセグメントサイズを同じ溶媒条件で決定し、高分子の分子形態と局所的なダイナミクスの関係について調べた。

セルロース、アミロースおよびそれらの誘導体は、多種多様な鎖の剛直性を有するため、異なる鎖の剛性を持つポリマー鎖の分子形態と局所的なダイナミクスの関係を調べるのに適している。第II章では、イオン液体BmimCl中のセルロース、アミロースおよびアミローストリス（エチルカルバメート）（ATEC）について行ったSAXS測定および得られたデータのミズ鎖モデルによる解析について述べた。セルロース、アミロース、およびATECのKuhnセグメント長（剛直性を表すパラメータ）をそれぞれ 7 ± 1 nm、 3.5 ± 0.5 nm、 7.5 ± 0.5 nmと決定した。

アミロースカルバメート誘導体のコンホメーションは、溶媒および置換基の種類に強く依存する。特にアミロースアルキルカルバメート誘導体のコンホメーションは置換基のアルキル鎖長に依存する。同様の現象はセルロース誘導体にも期待されるため、第III章ではセルロースカルバメート誘導体のコンホメーションのアルキル鎖の鎖長依存性を調べ、アミロースアルキルカルバメート誘導体と比較した。同様の側鎖を持つアミロース誘導体に類似して、アルキル鎖長が中間的な長さをもつときに最も主鎖軸方向に縮んだらせん構造をとり、剛直になることが明らかになった。ただし、分子内水素結合率は同種のアミロース誘導体に比べて幾分低く、有機溶剤への溶解性も低い。セルロースアルキルカルバメート誘導体同志の分子間水素結合がアミロース誘導体に比べて形成しやすいことが原因であると考えられる。

多くの溶解性試験を重ねた結果、セルローストリス（フェニルカルバメート）（CTPC）—トリクレジルホスフェート（TCP）系が、同じ溶媒条件におけるコンホメーションとダイナミクスの比較に適している系であることを見出した。第IV章では、この系のコンホメーションに関する研究について述べた。さらに、第V章にこの系のレオロジーと流動複屈折により得られた高分子溶液のダイナミクスについてまとめた。

第VI章では、第II章で得られたBmimCl中のセルロースおよびアミロースのコンホメーションの結果と前田らによって研究された同じ系の局所的なダイナミクスの結果を比較した。ポリスチレンとは大きく異なり、希薄溶液中のセルロース、アミロース、およびCTPCのKuhnのセグメントサイズとRouseセグメントサイズが比較的近い値となった。局所的なポリマー鎖のダイナミクスは、ポリマーの化学構造だけでなく、溶媒分子の大きさにも影響されていることを示した。

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (蔣 昕 悦)		
	(職)	氏 名
論文審査担当者	主 査	教 授 佐藤 尚弘
	副 査	教 授 井上 正志
	副 査	教 授 中川 敦史
	副 査	准教授 寺尾 憲

論文審査の結果の要旨

高分子材料を様々な用途に応用する際の最適化条件を検索するうえで、その材料物性を分子論的に理解することは重要である。しかしながら、高分子鎖の分子形態とダイナミクスは低分子と比べて非常に複雑で、その材料物性の分子論的な理解は容易ではない。本学位論文では、これまでに主として研究されてきた高分子主鎖が炭素-炭素単結合でできているビニルポリマーとは主鎖骨格の異なる多糖類（セルロース、アミロース、およびそれらの誘導体）について、分子形態とダイナミクスの関係を詳細に調べた。高分子鎖の分子形態とダイナミクスの関係、特に溶液中における高分子鎖の静的剛直性と動的剛直性の関係については、これまでにまだあまり研究例がなく、本学位論文で得られた研究成果は学術的に重要と認められる。以下に、その要旨を述べる。

(1) **多糖類の静的剛直性** これまでに、高分子鎖の静的剛直性と動的剛直性を同じ溶媒条件下で調べられた例はあまりない。静的剛直性は主として光散乱法で調べられるのに対して、動的剛直性は粘弾性・動的複屈折により調べられるが、後者の測定に用いられる粘稠な溶媒を使って光散乱測定を行うことが困難なためである。本学位論文では、実験的な困難を克服し、小角X線散乱法(SAXS)を利用して、粘稠な溶媒中での多糖類の静的剛直性を決定した。具体的に研究対象とした系は、セルロース、アミロース、およびアミローストリス(エチルカルバメート)をそれぞれ粘稠なイオン液体(1-butyl-3-methyl-imidazolium chloride; BmimCl)に溶解した溶液、およびセルローストリス(フェニルカルバメート)(CTPC)をやはり粘稠な溶媒である tricresyl phosphate (TCP)に溶解した溶液系で、SAXS測定より得られた散乱関数から静的剛直性を表す Kuhn セグメントサイズ(モル質量) M_K を見積もった。さらに、セルローストリス(アルキルカルバメート)の静的剛直性のアルキル鎖長依存性を調べる目的で、エチル基、ブチル基、およびオクタデシル基をもつ3種類のセルローストリス(アルキルカルバメート)についても、テトラヒドロフラン中での M_K を SAXSにより決定した。その結果、セルローストリス(アルキルカルバメート)の静的剛直性のアルキル鎖長依存性は、アミロース(アルキルカルバメート)のそれに比べて弱いことが見いだされた。

(2) **多糖類の動的剛直性および静的剛直性との比較** 上述の静的剛直性を決定した CTPC の TCP 溶液について、動的粘弾性と動的複屈折測定を行い、動的剛直性を表す Rouse セグメントサイズ(モル質量) M_s を見積もった。得られた M_s には、高分子濃度・分子量依存性がほとんどなく、さらに M_s は静的剛直性を表す M_K とほぼ一致した。また、イオン液体 BmimCl に溶解されたセルロースとアミロースに対しても、上述の SAXS により決定した M_K は、既報の M_s とやはりほぼ一致しており、高分子鎖の分子形態とダイナミクスを理解するために導入された粗視化モデルであるみみず鎖モデルと Rouse モデルとが首尾一貫していることが実証された。

以上述べたように、本論文では多糖類の溶液中での静的剛直性と動的剛直性とがほぼ一致するという結果を得た。これは、これまでビニルポリマーで得られた結果とは異なっており、高分子鎖の主鎖骨格の違いが、分子形態とダイナミクスの関係に影響を与えているという重要な結論を導いた。

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。