

(論文内容の要旨)

セルロース系多糖はゲル化、錯形成、液晶相発現能などの分子集合体特性を有している。これら自発的組織構造体の形成挙動の解明と制御は、該バイオマス系高分子を新規高機能材料の主成分として利活用を図る上できわめて重要である。本論文では、水溶性セルロース誘導体であるヒドロキシプロピルセルロース (HPC) を液晶形成成分 (メソゲン) とした溶液 (リオトロピック系) を主対象に、第三成分として種々のイオン性物質を共存させ、メソゲン-イオン間の相互作用効果を機軸とした分子集合系を新しくデザインし、その構造や光学的性質をダイナミックに制御しうるモダンな材料システムの構築を試みている。すなわち、HPC 水溶液に無機塩またはイミダゾリウム塩を共存させたりオトロピック試料を調製し、高分子濃度、塩の種類・濃度、および温度を変数として溶液の光学的性質に及ぼすイオン効果を定量的に体系化し、かつ、光学特性を支配する超分子周期構造と相分離挙動について、HPC の分子鎖構造と関連づけて詳細な検討を行っている。また、メタクリル系高分子と HPC との複合化により、架橋網目鎖を母体とする液晶ゲル・フィルムの作製を試みている。さらに、液晶系の光学的性質を電場刺激により動的制御可能とするシステムを提案し、その挙動を詳細に解析評価している。論文は 6 章より構成されており、内容は以下の通りである。

第 1 章では、セルロース系多糖をベースとした材料設計の手段として、種々のハイブリッド化法について概説している。とりわけセルロース誘導体のコレステリック型液晶相の形成能について詳述し、その構造解析と制御により光学機能材料等へ利活用することの意義を示した上で、液晶相構造の制御法の一手法としてイオン共存の有効性と本研究の目的について述べている。

第 2 章では、HPC 濃厚水溶液を対象として、無機系のリチウム塩並びに硝酸塩共存下における溶液の光学的性質 (呈色・透明度) を定量的に体系化し、コレステリック周期と相分離温度 (下限臨界溶液温度 (LCST)) が、イオンの塩溶強度の指標である「カオトロピック序列」に対応して、それぞれ増減、昇降することを明らかにしている。また、塩イオンの適宜選択により、液晶の色彩・色調や溶液の透明度を自在に制御可能であることを実証している。さらに、 ^2H NMR 分光法を用いた分子配向解析により、塩イオンの共存がコレステリック液晶相における単位薄層内の分子配列秩序を乱すことなく HPC 分子鎖のコンホメーション変化を誘起しうることを明らかにし、疎水性相互作用と水和作用に関連づけて説明している。

第 3 章では、前章で対象とした HPC/無機塩/水系の光学的性質を外部電場刺激によって動的制御する新たな手法を提示している。具体的には、白金板もしくは炭素板を電極対とした試料セルを試作し、これに封入した液晶系への低電場印加により、

コレステリック相の選択光反射に基づく呈色や LCST 型相分離に基づく白濁化を定温下で外部制御しうることを実証している。直流電場によって系内にイオン濃度の分布変動が生じ、これに同期して HPC 分子鎖のコンホメーションおよび凝集状態が変化した結果であると考察している。電場印加後の液晶セルの両極間電位差測定により、本系が高抵抗の電解質でありキャパシタ的挙動を示すことを確認している。また、ITO 透明ガラス電極と炭素板の間に試料を挟み込むタイプの実験セルを考案し、定温下での視野全面の「透明⇔白濁」高速変換も例証している。

第 4 章では、HPC の側鎖末端水酸基の反応を介した分子間架橋と、リオトロピック溶媒としてのメタクリルモノマーの光重合架橋反応を併用することにより、液晶相固定化フィルムの作製に成功している。また、そのフィルムを無機塩水中に浸漬膨潤させることで、溶液系同様のイオン共存効果により膨潤体および再乾燥フィルムの光学的性質を制御できることを例証している。さらに、膨潤ゲルの両端に微弱の直流電場刺激を印加することでゲル内部でのイオン泳動現象を誘起し、非溶液系でありながらも試料全体の色彩・色調が動的変化することを実証している。

第 5 章では、イオン液体としての代表的有機塩であるイミダゾリウム塩を第三成分として共存させた HPC 濃厚水溶液を対象として、コレステリック液晶構造と相分離挙動に及ぼす塩共存効果について系統的に評価している。1-アルキル-3-メチルイミダゾリウムハロゲン化物 ($[\text{CnMim}][\text{X}]$; $n=2, 4, 6$; $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) と 1-ヒドロキシアルキル-3-メチルイミダゾリウム臭化物 ($[\text{CnOHMim}][\text{Br}]$; $n=2, 6$) を各々合成し、これらの塩が共存した HPC/水系について分光測定を行い、コレステリック周期と LCST を体系的に整理している。イミダゾリウム塩は、コレステリック構造に対しては周期の増大因子として、LSCT に対しては概して等方相域 (HPC 濃度 < 約 45%) で上昇因子、異方相域 (HPC > 約 50%) で降下因子として振る舞うことを明らかにしている。第 2 章における無機塩共存系の結果と対比しつつ、イミダゾリウム塩共存効果の複雑な挙動について、イミダゾリウムカチオンの疎水性アルキル鎖の構造と HPC 分子に対する界面活性強度、およびセルロース分子鎖の等方相-異方相間のコンホメーションの差違に関連づけて考察を展開している。

第 6 章では、本研究で得られた成果をまとめるとともに、液晶性セルロース誘導体の今後の機能展開の可能性について述べ、本論文を総括している。

(論文審査の結果の要旨)

セルロース系多糖の特性の一つに濃厚溶液系における液晶相の発現能がある。その液晶相では分子鎖がラセン積層配列したコレステリック周期構造が発達しやすいため、系全体は特定波長の光を選択反射して呈色化するなど独特の光学的性質を示す。本論文は、液晶性セルロース誘導体であるヒドロキシプロピルセルロース (HPC) の水溶液系を主対象に、相分離温度 LCST と液晶の超分子周期構造に及ぼす各種塩イオンの共存効果をセルロース誘導体分子鎖の親疎水性相互作用と水和構造の観点から体系的に解析評価し、さらに外部電場刺激によって液晶系全体の光学的性質を動的制御しうる新しい機能材料の設計指針について論じたものである。成果として評価できる点は以下の通りである。

1. HPC/水系の液晶構造と相挙動に及ぼす塩共存効果の体系化

無機塩およびイミダゾリウム塩を共存させた HPC 水溶液について、コレステリック周期と LCST (または曇点) を高分子濃度、塩の種類と濃度、および温度を関数として系統的に測定評価し、各特性値が、無機塩共存系についてはカオトロピックイオン序列に対応して変化すること、イミダゾリウム塩共存系では修飾アルキル鎖構造と界面活性効果に大きく依存して変化することを明確にしている。これにより、共存させるカチオン/アニオン対の組み合わせを適宜選択することによって本液晶系を所望の呈色状態・透明度に制御できることを実証した。

2. 塩共存下における HPC 分子鎖のキャラクタリゼーション

HPC/水系液晶の超分子周期構造と相挙動に及ぼす無機塩の共存効果がイオンによる水構造の破壊あるいは促進に伴うセルロース誘導体の疎水性相互作用と分子コンホメーションの変化に起因することを、分光学的手法によって裏付けるとともに振れ分子鎖モデルを援用した説明に成功している。また、イミダゾリウム塩が共存する場合には、両親媒性カチオンの界面活性作用による HPC 分子鎖の静電的相互作用の変化が誘起されていることを明らかにしている。

3. 液晶相固定化フィルム・ゲルの作製

メタクリル系モノマーを含有した HPC 液晶について光重合架橋反応の最適化を図り、一様なコレステリックカラーを呈する液晶相固定化フィルム・ゲルの作製に成功している。さらに、本固定化試料に塩水浸漬処理を施し、溶液系と同様のイオン共存効果を介してフィルムの色彩と透明度を制御できることを例証している。

4. HPC 液晶系の光学特性の電場制御

HPC 液晶系 (溶液およびゲル系) について、光学的性質 (呈色・透明度) を電場刺激の下、共存塩イオンの泳動による分布変動に同期させて外部制御する新しいコンセプトと実証データを提示している。特に、セルロース系液晶の構造や性質をイ

オン媒介により低電界で動的制御可能とした機構は非常にユニークな発案であり、特筆に値する。

以上のように、本論文は、天然由来のセルロース誘導体をベースとしたリオトロピック液晶系を対象に、超分子構造と相挙動に及ぼす塩イオンの共存効果と光学特性の制御に関して多くの基礎的な知見を得るとともに、セルロースをモダンな機能材料の主成分として利活用する新しい設計指針を提示したものであり、セルロース化学、天然高分子化学、および生物材料機能学に寄与するところが多い。

よって、本論文は博士（農学）の学位論文として価値あるものと認める。

なお、平成 21 年 2 月 6 日、論文並びにそれに関連した分野にわたり試問した結果、博士（農学）の学位を授与される学力が十分あるものと認めた。