

博士論文を要約したもの

博士論文題目

π 共役高分子の物理吸着挙動の解明と吸着構造の同定

氏 名

中尾 亜矢子

(要約)

物理吸着現象の歴史は古く、有史以前から我々の生活の中で利用されてきた。1700年代に科学的に物理吸着現象が観察された。1900年代に入ると重要な発見がいくつもされ、吸着現象が学問として体系化され始めた。1950年代には、経済復興により科学と技術は一体となって著しく進歩し、物理吸着現象は、脱臭剤、浄水器、太陽電池や電子光学技術などに幅広く利用されるようになった。近年、大きな比表面積を持つ金属有機構造体 (MOF: Metal Organic Frameworks) が注目され、ガス吸着技術や分離技術への応用に期待が寄せられている。

一方、低分子物理吸着現象とは分野を異にする高分子物理吸着現象の研究分野では、1953年 Frish らが表面近傍でランダムコイル構造の形態が変化すると理論予測が契機となっている。1965年頃までにいくらかの進歩はあったが、高分子物理吸着研究において分子論的知見に関する検証実験は極めて困難で、理論研究に比べると大きく遅れを取っていた。1980年代になって、高分子物理吸着現象を利用した新機能材料の開発が活発に行われてきたものの、実験と理論の整合性という点で未解明の課題が数多く残されている。そこで本博士論文では、発光機能や導電材料として期待されている π 共役高分子を用いて、 π 共役高分子の物理吸着現象の全体像を把握し、吸着高分子構造の同定を主たる目的とした。

1. 発光性高分子を用いた物理吸着量手法と測定手法の確立

これまで高分子物理吸着の分野では、(非発光性の) ポリスチレンやポリエチレンオキシドなどの汎用高分子を用いて、シリカ、金属表面、高分子ラテックスへの吸着実験や交互積層膜の実験が数多く報告がなされてきた。いずれも、水素結合や静電相互作用に由来する選択的な物理吸着現象を扱っている。近年、二つの異なる形状の物体間に働く長距離 van der Waals 相互作用が注目されて

いる。これは、原子同士では距離(r)の r^{-7} で相互作用が起こり、分子同士では r^{-6} 、金属平面間では $r^{-3}\sim r^{-4}$ 、 μm サイズの球体間では r^{-2} の距離依存性を有することが理論的に知られている。さらに van der Waals 力は、普遍的に存在する力であるため液体中に存在する物質間の相互作用において非常に重要な力となる。

このような背景のもと筆者は、電氣的に中性の π 共役高分子と真球状シリカを長距離 van der Waals 相互作用により物理吸着させ、未だ確固たる理論体系が確立していない高分子物理吸着現象の理論を実験的に検証することにより、汎用性に富む新機能性材料の創成法を提案できると考えた。

本研究では、高い正孔移動度や高い蛍光量子収率を有し、熱的・化学的な安定性に優れた青色発光性の π 共役高分子であるポリフルオレン (PF8) と粒径や粒径分布が明確にわかっている真球状シリカを用いた。それらの吸着量の時間依存性と濃度依存性を測定し、吸着平衡時間と吸着平衡濃度を検討した。さらに、分散溶媒を変え、シリカ表面への吸着量とシリカ表面での PF8 構造の変化を比較した。また、シリカの粒径サイズや濃度依存性を検討した。その結果、約 3 時間の液相吸着時間で吸着飽和状態に達する事を明らかにした。また、吸着量の PF8 濃度依存性が、Langmuir 型の吸着等温線に類似していたため、Langmuir 吸着等温式より Langmuir プロットを行い、解析を試みた。しかしながら、プロットからは良好な直線を得られず、飽和吸着量を算出できなかった。これは、高分子鎖の吸着時には必ず鎖の形態を変化を伴うこと、吸着後には高分子鎖同士が互いに強く相互作用しているなどの要因が考えられる。さらに、高分子物理吸着現象により得られたシリカコア/PF8 シェル複合体の蛍光スペクトル測定と蛍光励起スペクトルから、物理吸着した PF8 の β 相 (発光極大 440nm)分率が 56% (従来、熱アニール膜で最高 45%) にも達した。

2.高分子物理吸着現象における高分子らしさとは

高分子物理吸着現象における高分子性を追求した。高分子吸着現象では、鎖状高分子固有の動的な構造ゆらぎのため、低分子とは吸着挙動が大きく異なると予想される。しかしながらこれまでに高分子の物理吸着と低分子の物理吸着の相違については明確に議論されてこなかった。さらに分子量分布を有する高分子鎖が固体表面に吸着した際、表面構造に与える分子量依存性の研究も殆どなされてこなかった。

そこで種々の分子量を持つ PF8 を用いて、分子量の違いが与える物理吸着量、物理吸着構造への影響、高分子性が発現する分子量範囲の特定を目的とした。その結果、ある分子量範囲以下では高分子物理吸着では得られない吸着挙動を示した。さらに、幅広い分子量分布を持つ PF8 を合成し、優先的に吸着する分子量を GPC (ゲル浸透クロマトグラフィー) で追跡したところ、高分子量 PF8 が低分子量 PF8 よりも優先的に吸着することがわかった。現在までに高分子吸

着における吸着挙動や吸着挙動の分子量効果を定量的に議論する上で、低分子と高分子を同一構造同族体で直接比較した研究例が皆無であった。

本研究は鎖状高分子吸着科学の分野において新しい物理吸着の概念を提示し、物理吸着現象の本質の理解につながる新たな知見を提示した。さらに、本研究により初めて詳細な高分子の吸着挙動や形態、統一な吸着機構が理解でき、新しい学術分野の確立と発展につながる。さらに、地球環境、省エネルギーの活用・リサイクル・リユース、高収率・短工程・簡便プロセスの観点から、資源の乏しい日本において、入手が容易で安価な高分子から高付加価値を持つコア・シェル構造が簡便に創成できる。本知見は化学・物理・機能物質など広い領域にわたる学術分野において、高分子物理吸着現象に対する新たな描像を提示できる。