

Title	Fundamental and Applied Studies on Self-assembling of Polymer-brush-modified Nanoparticles in Ionic Liquid(Abstract_要旨)
Author(s)	Nakanishi, Yohei
Citation	Kyoto University (京都大学)
Issue Date	2018-03-26
URL	https://doi.org/10.14989/doctor.k21124
Right	許諾条件により本文は2019-03-23に公開
Type	Thesis or Dissertation
Textversion	ETD

京都大学	博士（工学）	氏名	中西 洋平
論文題目	Fundamental and Applied Studies on Self-assembling of Polymer-brush-modified Nanoparticles in Ionic Liquid（イオン液体中におけるポリマーブラシ付与微粒子の自己組織化に関する基礎と応用研究）		
<p>（論文内容の要旨）</p> <p>本論文は、表面開始リビングラジカル重合法により合成されたポリマーブラシ付与微粒子（PSiP）の良溶媒イオン液体中における自己組織化（コロイド結晶化）に着目し、極小角 X 線散乱法（USAXS）ならびに各種顕微鏡法を駆使して、濃厚ブラシ（CPB）から準希薄ブラシ（SDPB）の膨潤最外層を有する PSiP の高次構造の系統的解明と機能材料応用を企図したもので、序論と 6 章から構成されている。</p> <p>第 1 章は序論で、研究目的とその背景および本論文の概要がまとめられている。</p> <p>第 2 章では、イオン液体型ポリマーをコア粒径の 1/10 程度の長さで付与した CPB 系 PSiP を、溶媒揮発法により広い濃度範囲でイオン液体に分散させ、その高次構造を解析している。粒子濃度の増大に伴い、短距離秩序を持った液体状態からランダム六方最密充填（rhcp）構造、面心立方格子（fcc）構造へと転移することを見出している。その形成機構について、rhcp 構造形成はいわゆるハード系コロイド結晶形成モデルで理解され、高濃度での fcc 構造形成は膨潤層の部分圧縮・変形と反発力の不均衡化に起因すると考察している。考察にあたり、粒子間干渉を含む、適切な粒子濃度の散乱強度プロファイルから PSiP の有効粒径を定量的に求めることにも成功している。</p> <p>第 3 章では、CPB/SDPB 閾値を十分に超える分子量のポリメタクリル酸メチル（PMMA）を付与した SDPB 系 PSiP を対象として、イオン液体中で形成する高次構造を解析している。動的散乱測定により膨潤層構造を評価するとともに、この PSiP が結晶化閾濃度近傍で bcc 構造を、これを超えて fcc 構造を、更なる高濃度域ではアモルファス構造を形成することを見出している。bcc 構造形成とともに高濃度域の規則構造化阻害は SDPB 系ゆえの特徴であると位置づけ、CPB 系との違いを明確化している。</p> <p>第 4 章では、第 2 章、第 3 章に加えて、新たに合成した PMMA 系 PSiP に対する実験結果をもとに、イオン液体中における PSiP の高次構造形成について、微粒子濃度、ポリマーブラシ分子量、ポリマーブラシ種の観点から総合的に検討している。これにより、(i) ポリマーブラシ種の違いは良溶媒条件下での高次構造形成に影響しない、すなわち、エントロピー駆動による粒子間相互作用が支配的である、(ii) 結晶化閾値は、有効粒径を加味すると概ね Kirkwood-Alder 転移で理解できる、(iii) CPB 系では結晶化閾濃度域ではハード</p>			

系コロイド結晶系と見なしうる、(iv) 分子量増大 (粒子間ポテンシャルのソフト化) あるいは粒子濃度増大 (系の圧力増大) による fcc 構造の形成が膨潤層の部分圧縮と不均衡化に由来すると考察している。

第 5 章では、CPB 系 PSiP / イオン液体複合体に、種々のせん断振動を印加して、その高次構造ならびに形成プロセスを時分割 USAXS 測定により評価している。静的には rhcp 構造を形成する複合体について、印加するせん断振動の条件を制御することにより、試料作製履歴の消去に対応する無秩序化 (周波数 $\omega=2$ Hz、せん断ひずみ $\gamma=200\%$)、ならびに、その状態からの配列化プロセスの追跡に成功している。CPB 特性から期待されるように、高い粒子濃度とイオン液体粘度にも関わらず、弱いせん断印加により配列化を促進し、高配向・高配列化を達成している。

第 6 章では、ディップコート法による CPB 系 PSiP / イオン液体複合体の高次構造形成プロセスを明らかにすべく、時分割での USAXS / X 線吸収度同時測定により、粒子配列構造と粒子濃度を定量している。主な成果として、ディップコートメニスカス内部において、PSiP の急激な濃度上昇が起こり、結晶化・配向化が誘発されること、その後に溶媒の揮発が進むにつれて更なる配列・配向化が進行することを明らかにしている。

第 7 章では、イオン液体型ポリマーおよび両親媒性ポリマーの 2 種類をそれぞれ付与した PSiP について、ディップコート法を用いて、ヨウ素レドックス系イオン液体中における PSiP の規則配列化を試みている。前者 PSiP では微粒子の高度な規則配列化には至らなかったが、後者 PSiP では規則配列化を達成し、その鍵がポリマーブラシ種とイオン液体の親和性にあり、良溶媒条件の担保が重要であると考察している。また、得られたヨウ素レドックス系擬似固体膜が電解質として高いイオン伝導度を有していることを示すとともに、色素増感太陽電池として、従来の液体系電解液の課題を克服し、これに匹敵する特性を示すことを実証している。

最後に、本論文で得られた成果について要約している。

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、ポリマーブラシ付与微粒子 (PSiP) の良溶媒イオン液体中における自己組織化 (コロイド結晶化) に着目し、極小角 X 線散乱法を駆使して、濃厚ブラシ (CPB) から準希薄ブラシ (SDPB) の膨潤最外層を有する PSiP の高次構造の系統的解明と機能材料応用に関する研究をまとめたもので、得られた成果は以下の通りである。

自己組織化構造に及ぼす粒子濃度、ブラシ分子量およびブラシ種の影響を検討し、CPB 系においては、粒子濃度の増大に伴い、短距離秩序を持った液体状態からランダム六方最密充填 (rhcp) 構造、面心立方格子 (fcc) 構造へと転移すること、さらにブラシ分子量の増加が fcc 構造を安定化させることを示した。加えて、SDPB 系では結晶化閾濃度域のごく狭い範囲で体心立方格子 (bcc) 構造を形成することを見出し、ブラシ種による自己組織化構造の違いを明らかにした。これらの構造形成について、ポリマーブラシ膨潤層の特性を加味して考察し、PSiP 系コロイド結晶の高次構造形成という観点で統一的理解を与えた。

さらに、構造形成プロセス制御を目的として、せん断振動印加およびディップコーティングを検討し、100 μm スケールで PSiP が高度に配列・配向した構造を形成させることに成功するとともに、その構造形成過程を明らかにしている。

これらの成果はポリマーブラシを三次元的に積層させた材料としてデバイスなどへの実用的な応用の可能性を示すもので、実際に、ポリマーブラシの適切設計により、ヨウ素レドックス系を含むイオン液体において PSiP が高度に配列した微粒子積層型擬似固体電解質膜を創製、この電解質膜を用いた色素増感太陽電池のデバイス駆動に成功している。

以上、本研究によって得られた成果は、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士 (工学) の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 30 年 2 月 16 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。