

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	振動分光法を用いた人工および天然高分子近傍の水分子の水素結合状態の解析
Title(English)	
著者(和文)	千頭俊太
Author(English)	Shunta Chikami
出典(和文)	学位:博士(理学), 学位授与機関:東京科学大学, 報告番号:甲第251号, 授与年月日:2025年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:林 智広,柘植 丈治,児島 千恵,田中 祐圭,石田 忠
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Institute of Science Tokyo, Report number:甲第251号, Conferred date:2025/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	要約
Type(English)	Outline

振動分光法を用いた人工および天然高分子近傍の水分子の水素結合状態の解析

東京科学大学 物質理工学院 材料系
ライフエンジニアリングコース 林研究室
千頭 俊太

第1章「序論」では、高分子近傍の水の挙動が材料機能や特性に密接に関わっていることを述べ、従来の研究手法による水分子の水素結合状態の解析における課題についてまとめた。その後、高分子近傍の水の水素結合状態を解析する意義と本研究の目的を記述した。

第2章「赤外分光法と多変量解析を組み合わせた高分子薄膜の水和構造の解析」では減衰全反射赤外分光法(ATR-IR)と多変量スペクトル分離(MCR)法を組み合わせた振動分光法を用いた、高分子ブラシ薄膜近傍の水和構造の解析について述べた。本章では、一般的な非イオン性高分子である PEG と双性イオン性高分子である PCBMA の高分子ブラシ薄膜の水和構造について議論を行った。本手法によって得られた高分子近傍の水のスペクトルと高分子ブラシ薄膜を構成する分子の化学構造との関係から、非イオン性高分子と双性イオン性高分子の水和構造は異なっていることが明らかとなった。また、膜厚の異なる高分子ブラシ薄膜の近傍水のスペクトルから、化学構造だけでなく膜構造のパラメータも水和構造に影響を及ぼしていることがわかった。本研究結果により、本章で用いた赤外分光法と多変量解析を組み合わせた振動分光法を用いることで、バルク水とは異なる試料近傍の水を選択的に解析できることが示された。

第3章「赤外分光法と多変量解析を組み合わせた人工高分子の水和構造の解析」では、高分子水溶液の濃度変化で測定した ATR-IR スペクトルを、MCR 法によって高分子近傍の水分子に由来するスペクトル成分を抽出し、解析した高分子近傍の水の水素結合状態について記述した。本章では、非イオン性高分子の PEG と双性イオン性高分子の PMPC を用いて、高分子の化学構造高分子近傍の水の水素結合状態の関係を議論した。また、本研究では、先行研究での議論を参照しながらも、様々なクラスターサイズの水クラスターの密度汎関数理論によるシミュレーションを行い、OH 伸縮振動および OD 伸縮振動領域における水素結合状態と水分子の振動エネルギーの関係から、高分子の近傍水の水素結合状

態の議論を行った。PEG 近傍水では、分子内のエーテル基の酸素原子によって、DDA の水素結合の水分子が多くなり、PMPC の近傍では、バルク水のような水（四面体構造 DDAA の水分子からなる水）が多くなることがわかった。これらの結果は、これまで振動分光法や X 線吸収発光などによる結果と一致している。また、解析したスペクトルから計算されるそれぞれ高分子の水和数を見積もることに成功し、PMPC は PEG よりも多くの水分子を保持することが振動分光法によっても明らかとなった。先行研究では、PMPC は PEG よりも高い潤滑性を示すことが知られており、本研究結果から PMPC 近傍のバルク水のような水がその潤滑性に寄与していることが明らかとなった。

第 4 章「赤外分光法と多変量解析を組み合わせた水和構造解析の天然高分子への応用」では、化学的処理を行うことで容易に表面官能基を変えられる、毛髪表面の近傍水スペクトルの結果について議論を行った。毛髪の場合には、水に不溶性なので濃度摂動を用いるために水の蒸発過程で測定を行った。また、得られたスペクトルのデータセットを第 3 章と同様に MCR 法を用いて近傍水スペクトルとバルク水スペクトルに分離し、解析を行った。毛髪表面の分子構造の違いにより、近傍水の水素結合状態を反映する OD 伸縮振動領域のスペクトル形状が異なることがわかった。また、第 3 章で議論した OD 伸縮振動領域における水分子の水素結合状態と振動エネルギーの関係から、ブリーチ毛近傍では、表面のスルホ基と水素結合した DDA の水素結合状態の水分子が多くなることが明らかとなった。ブリーチ処理により毛髪表面では、潤滑性が低くなり毛髪が絡まりやすくなる。そのため、スルホ基と水素結合した DDA の水素結合状態の水分子がブリーチ毛特有の低い潤滑性に寄与していることが考えられる。

第 5 章「総括と今後の展望」では、総括として本博士論文の研究成果をまとめた。今後の展望では、本研究によって確立された OH 伸縮振動領域における水素結合状態の帰属を用いることで、これまで曖昧に評価されていたバルク水の水素結合状態だけでなく、高分子近傍の水の水素結合状態の解析が可能となり、高分子の機能や特性に関わる水分子の水素結合状態の理解への寄与を述べた。