

平成 29 年 6 月 14 日現在

機関番号：12605

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26288055

研究課題名(和文) THz域誘電スペクトル測定による高分子溶液の超高速ダイナミックスの研究

研究課題名(英文) Extremely high frequency dynamics study of polymer solutions using THz spectroscopic techniques

研究代表者

四方 俊幸 (Shikata, Toshiyuki)

東京農工大学・(連合)農学研究科(研究院)・教授

研究者番号：10178858

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,200,000円

研究成果の概要(和文)：周波数帯域1M～3THzの誘電スペクトル測定システムを構築した。親水性高分子水溶液の誘電スペクトルでは、水素結合のないダングリング水酸基をもつ水分子の緩和が、濃度増加に伴い減少した。一方、水和に起因する緩和が新たに観察され、その強度を増した。水分子のダングリング水酸基を親水性基に水素結合させることで、水和が生じることが明らかになった。

水溶液中でニトロ基やシアノ基の近傍に偏在する水分子の水酸基は、双極子-双極子相互作用は生じるものの、官能基との間に水素結合を形成せず、ダングリング水酸基になることが分かった。これらの官能基は親水性と疎水性の中間の性質を有するので、中間親水性基に分類した。

研究成果の概要(英文)： We established a broadband dielectric spectrum measuring system covering a frequency range from 1 M to 3 GHz. The obtained dielectric spectra of aqueous solution of hydrophilic polymers revealed that the relaxation mode assigned to dangling water hydroxy groups without forming hydrogen bonding to other water molecules decreased with increasing concentration. On the other hand, a relaxation mode was newly found, and its intensity increased with increasing the concentration. These proposed that the (hydrophilic) hydration is resulted from hydrogen bond formation between a dangling water hydroxy group and a hydrophilic one.

Dielectric spectra demonstrated that water hydroxyl groups adjacent nitro and cyano groups do not form hydrogen bonds to the groups, but cause only dipole-dipole interactions, then they become dangling ones. Since nitro and cyano groups possess intermediate characteristics between hydrophilic and hydrophobic groups, they are classified into hydroneutral groups.

研究分野：高分子物理化学

キーワード：テラヘルツ分光 水溶性高分子 親水性基 中間親水性基 誘電スペクトル 水和 水素結合

1. 研究開始当初の背景

これまでの高分子溶液研究においては、溶媒は一定の誘電率と粘性率を有する連続媒体でその中に溶解した高分子がブラウン運動しているという描像を基本に、平均的な高分子の形態と自己拡散が主に議論されてきた。実際、溶液中の高分子の形態は、散乱実験から求めた粒子散乱関数の散乱ベクトル依存性を理論的に計算されたものと比較することや、固有粘度の分子量依存性を理論計算の結果と比較することでかなり正確に決めることができるようになった。しかし、モノマーオーダーの分子運動や、溶媒と溶質の相互作用の強さが分子運動に与える影響についての理解には至っていなかった。

2. 研究の目的

高分子溶液中で生じる分子運動の内、溶媒分子の運動よりも十分に遅いものについては、これまでの研究によって既に明らかになっている。水和或いは溶媒和の寿命についての情報も集積されつつあるが、水和や溶媒和が分子オーダーで完全に理解されたとは言いがたい。溶媒分子は溶媒和寿命の間、溶質分子の特定部位で溶媒和ポテンシャルによる拘束を受けながら運動する。その分子運動の様式がどのようなものなのかは明らかではないし、溶媒和ポテンシャルの大きさが分子運動にどの様に影響するのかも分かっていない。一方、溶液中で溶媒和されていない溶媒分子は、溶質を含まない純粋な状態と同じ運動様式を保つと考えるのは単純であるが、そうである保証はない。これらの未解決な溶媒分子の分子運動についての情報が、本研究で注目する THz 域誘電スペクトルの中にぎっしりと詰め込まれている。

研究期間内の達成目的は、水やアルコール、アセトン、アセトニトリル等の汎用極性溶媒の分子運動を THz 域誘電スペクトル測定の結果に基づいて解析し、それらに高分子物質を溶解させた際に起こる分子運動の変化の内、() 溶媒和(或いは水和)した溶媒分子の運動は共鳴的なのか或いは緩和的なのか？() 溶媒和していない自由な溶媒分子の運動様式は純粋な状態のものから変化するのか或いはしないのか？の二点について明瞭な結論を出し、水和あるいは溶媒和がどのような状態なのかを定量化することである。

3. 研究の方法

溶液中の溶媒分子の超高速分子運動が終息する THz 域までの周波数帯域をカバーできる高精度誘電スペクトル測定システムの構築が必要不可欠であった。そこで、研究開始の初年度にはその測定システムの導入と、それをういた精密測定技術の確立、さらに極性純溶媒の超高速分子運動の完全な理解を目指した。次年度以降は、構築された THz 域誘電スペクトル測定システムを用いて、低分子および高分子物質を溶かした溶液の測

定に着手し、水和や溶媒和を起こした溶媒分子の運動についてのデータを収集し、「水和」や「溶媒和」なる現象の定量的かつ統一的解釈の確立を試みた。得られた成果に基づき、物質が溶媒に溶けるという事実を根本から理解する努力を行った。

4. 研究成果

平成 26 年度中に、100GHz - 3THz の周波数域で誘電スペクトルが測定可能な装置が予定通りに納入されたので、水や他の純溶媒の広帯域誘電スペクトルの測定を開始した。測定に際して明らかになった装置の問題点をその都度修正することで、装置の性能向上も図った。

(1) 平成 27 年度には、導入された THz 誘電スペクトル測定装置を使った溶液の研究を開始した。本来の対象物質である水分子の挙動を調べる前に、周波数に依存する誘電分散をほとんど示さない非極性のベンゼンや弱い極性を有するジメチル炭酸を溶媒、高い極性を有する炭酸エチレンを溶質とした溶液中で炭酸エチレンが示す誘電スペクトルの変化を濃度の関数として議論した。炭酸エチレンは、リチウムイオン電池の電解液に含まれる主要成分であり、溶液中での会合性等の基礎物性を明らかにすることは、産業的な意味合いからも重要である。

並行して行っていたラマン散乱の測定結果から、炭酸エチレンの電気双極子を反対方向に配置した反平行二量体を形成し、濃度上昇に伴って反平行二量体を形成する分率が増加することが既に明らかにされていた。また、反平行二量体の形成は、極性の低いベンゼンを溶媒に使った溶液の方がより顕著であった(図 1 参照)。¹ 同じ濃度域で広帯域誘電スペクトル測定を行うと、低周波数側で観測される誘電緩和強度に明瞭な減衰が認められ、緩和強度の濃度依存から、反平行二量体の形成が単純な二次反応の動力学で表現されることが明らかになった。また、THz 域に共鳴型の誘電スペクトルとして観測される炭酸エチレン分子の振動モードが、濃度増加に伴う反平行二量体形成に伴い徐々にシャープなスペクトルに変化することが明らかになった。¹ 従って、溶質分子の誘電スペクトルは、分子の会合状況に依存して緩和型も共鳴型のスペクトルも敏感に変化すると結論付けられた。

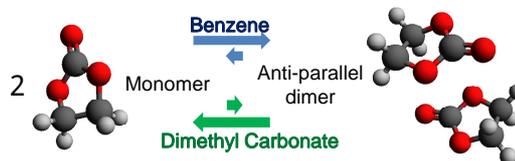


図 1 炭酸エチレンの(非極性溶媒)ベンゼンあるいは(弱極性溶媒)ジメチル炭酸中での反平行二量体形成の模式図。

(2) 平成 27 年度から最終年度である 28 年度には、研究の対象を本来の目的であった水溶液に転じ、高い親水性を有する物質や親水性と疎水性の中間の性質を有する物質の水溶液、さらに温度に依存して水溶性が変化する「感温性高分子」とそのモノマーやダイマー等の水溶液にも拡張した。研究の手法は全ての水溶液試料においてほぼ同様で、調整した水溶液に対する 50GHz までの或いは THz 域までの広帯域誘電スペクトル測定を様々な温度で行った。幾つかの高分子は、温度に依存して水和数を明瞭に減少させ、溶解性を無くして白濁化した。特に化学修飾セルロースの水溶液は、白濁温度付近でゲル化する場合もあった。

感温性高分子物質の中でも比較的高い水溶性を水溶性のポリエチレングリコールは、低温域においてモノマー（エーテル基）当り 4 個程度の水和数を有し、その水和寿命が 25 ピコ秒程度であることが既に知られているので、水和現象を議論するには好都合な高分子である（図 2 参照）。² ポリエチレングリコールの水溶液には水和水と自由水が濃度に依存したモル分率で存在し、それらの分子運動が独立に観測されると期待された。濃度を変化させながら THz 域までの誘電スペクトルを観測すると、自由水中で 0.2 ピコ秒程度に明瞭に観測される（水素結合を形成していない）ダングリング水酸基をもつ水分子の運動モードに関係した誘電緩和モードが減少することが観察された。その一方、高分子に片方の水酸基が水素結合した水和水分子の他方の水酸基の運動に相当すると考えられる 1 ピコ秒程度に観測される誘電緩和モードが新たに生じ濃度増加に伴ってその緩和強度を徐々に増すことが明らかになった。これらのことから、エーテル基に水和した水分子に新たに生じる運動モードは、共鳴型ではなく、緩和型であるとまず結論付けられた。従って、研究目的の()が、強い親水性基であるエーテル基の水和挙動の議論において達成されたと言える。

誘電スペクトル測定の結果に基づいて明らかにされたこれらの現象は、ポリエチレングリコール水溶液について既に行っていた水酸基の伸縮モードの第一倍音の振動数に相当する 7000 cm^{-1} 付近の近赤外スペクトル測定の結果³に基づいて描かれた水分子が有する水酸基の振動状態変化に対する描像に良く対応した。図 2 に模式的に示すように、エーテル基に直接水素結合している水和水の水酸基は、第二水和層の水分子に水素結合していると考えられる水酸基が示す振動数 $2\nu_2$ に比べると明らかに低い $2\nu_1$ なる振動数で伸縮振動をしていることが明らかになっている。³ 第二水和層の水分子と交わす水素結合の寿命が、通常の水分子間の水素結合寿命である（室温で）8 ピコ秒に比べると、1 ピコ秒程度と短いと仮定すると、合理的な理解が可能である。

以上の結果は、ポリエチレングリコールのエーテル基の様に親水性が高い官能基の水和過程では、水分子に存在するダングリング水酸基を選択的にエーテル基に水素結合させて水和することを示す。また、水和している水分子の運動や振動に特別な変化が生じ、溶液中の自由な水分子の運動には何ら変化を生じることがないことを意味する。従って、研究目的の()についても明瞭な結論が得られたと言える。

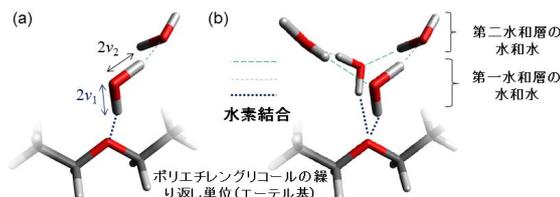


図 2 ポリエチレングリコールのエーテル基に水素結合した水和水分子が有する水酸基の振動モードの模式図。

(3) 一方、ニトロ基やシアノ基を有するニトロメタンやアセトニトリル等の物質は、水中にある程度溶解するが、アルキル基が大きくなるに従って溶解度が著しく低下することが知られている。これらの水溶液の 50GHz までの誘電スペクトルと 7000 cm^{-1} 付近の近赤外吸収スペクトル測定の結果、ニトロ基やシアノ基は自由水の回転緩和時間以上の水和寿命を有した水和水をもたないことが明らかになった。ニトロ基やシアノ基の極近傍に存在する水分子の水酸基は、双極子-双極子相互作用を生じるものの、水素結合を形成しないので、ダングリング水酸基に成ることも分かった。⁴ この官能基は、親水性と疎水性の中間の性質をもつ官能基と言う意味で、中間親水性の官能基に分類した。⁴ 図 3 は、中間親水性のニトロ基やシアノ基と疎水性のアルキル基の極近傍に存在し、それらの官能基と相互作用する水分子が有する水酸基の振動状態を模式的に表す。水素結合せずに相互作用する水酸基は、ダングリング水酸基と同じ振動数で伸縮振動を生じる。⁴

このような中間親水性物質の水溶液に対して THz 域誘電スペクトル測定を行った結果、親水性のポリエチレングリコールの水溶液で観察された水和水の水酸基の内、第二水和層の水分子との間に水素結合を生じた水酸基の運動に相当する 1 ピコ秒程度の緩和時間を有する誘電緩和モードは、全く観測されなかった。その一方、0.2 ピコ秒程度に観測されるダングリング水酸基をもつ水分子の運動モードに関わる誘電緩和モードが、濃度増加に伴って明らかに増加することが確認された。上で述べた様に、ニトロ基やシアノ基を有する中間親水性物質の水溶液には、水素結合を生じた水和水が存在しないので、それらの物質（官能基）の極近傍に存在する水分子のことを相互作用水と名付けることにす

る。相互作用水は、自由水とは明瞭な区別ができるので、中間親水性物質の水溶液中の水分子の運動を以下の様にまとめることができる。

研究目的の()を相互作用水分子の運動と読み変えると、相互作用水分子の運動は、緩和モードの変化として検出される。

一方、()自由な溶媒分子の運動様式は、純粋な状態の水分子ものから変化することはないと結論付けられる。

上に述べた研究成果の様に、溶質分子に水和或いは相互作用している水分子のダイナミックスの特徴の本質を明らかにすることができたと結論付けられる。水以外の極性溶媒が生じる溶媒和の現象に対しても、相互作用の強さが異なる溶質分子を系統的に選択することで、上で述べた水和と同様な議論を展開することができるかと期待される。しかし、本研究期間内では、残念ながらそこまで研究を進展させることが出来なかった。

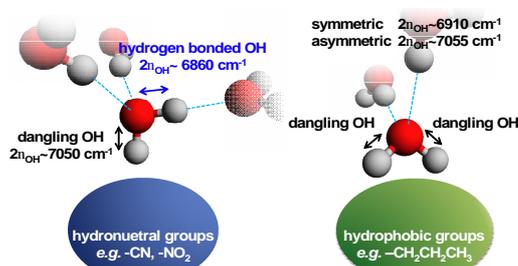


図3 中間親水性や疎水性基の極近傍に存在する相互作用水分子の水酸基が有する振動モードの模式図。

<参考文献>

1)Shunzo Takabatake, Naoya Sagawa and Toshiyuki Shikata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2016**, *89*, 237-242. *ibid.*, 1018-1025.

2)Toshiyuki Shikata, Misumi Okuzono, and Natsuki Sugimoto, *Macromolecules*, **2013**, *46*, 1956-1961.

3)Naoya Sagawa and Toshiyuki Shikata, *J. Phys. Chem. B.* **2015**, *119*, 8087-8095.

4)Naoya Sagawa and Toshiyuki Shikata, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 13262-13270.

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計14件)

1) 佐川直也, 山西なお, 四方俊幸, 動的光散乱法を用いた化学修飾セルロース希薄水溶液の粘弾性挙動に関する研究, *日本レオロジー学会誌*, vol.45, **2017**, pp.57-63. 査

読有

Doi.org/10.1678/rheology.45.57.

2) Kengo Arai, Naoya Sagawa, Toshiyuki Shikata, Garrett L. Sternhagen, Xin Li, Li, Guo, Changwoo Do, Donghui Zhang, Pronounced Dielectric and Hydration/Dehydration Behaviors of Monopolar Poly(N-alkylglycine)s in Aqueous Solution, *J. Phys. Chem. B*, Vol.120, **2016**, pp.9978-9986. 査読有
Doi.10.1021/acs.jpcc.6b005379.

3) Naoya Sagawa, Shunzo Takabatake, Toshiyuki Shikata, A Dielectric Study of Ethylene Carbonate in Solution, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, Vol. 89, **2016**, pp. 1018-1025. 査読有
Doi.10.10246/bcsj.20160126

4) Ami Fujiwara, Kohei Itsuki, Naohiko Shimoda, Atsushi Maruyama, Naoya Sagawa, Toshiyuki Shikata, Shin-Ichi Yusa, Preparation of Ureido Group Bearing Polymers and Their Upper Critical Solution Temperature in Water, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. Ed.*, Vol.54, **2016**, pp.2845-2854. 査読有
Doi.10.1002/pola.28183

5) Shunzo Takabatake, Naoya Sagawa, Toshiyuki Shikata, Quantitative Antiparallel Dimer Formation Analysis of Ethylene Carbonate in Solution, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, Vol. 89, **2016**, pp. 237-242. 査読有
Doi.10.1246/bcsj.20150346

6) 四方俊幸, 高分子の水和現象, *高分子*, Vol. 64, **2015**, pp. 211-216. 査読無し

7) 四方俊幸, 多糖類の水和現象, *Cellulose Commun.*, Vol.22, **2015**, pp.125-130. 査読無し

8) Naoya Sagawa, Toshiyuki Shikata, Dangling OH Vibrations of Water Molecules in Aqueous Solutions of Aprotic Polar Compounds Observed in the Near-Infrared Regime, *J. Phys. Chem. B*, Vol.119, **2015**, pp.8087-8095. 査読有
Doi.10.1021/acs.jpcc.5b02886

9) Kengo Arai, Misumi Okuzono, Toshiyuki Shikata, Reason for the High Solubility of Chemically Modified Poly(vinyl alcohol)s in Aqueous Solution, *Macromolecules*, Vol.48, **2015**, 1573-1578. 査読有
Doi.10.1021/ma502602r

10) Shunzo Takabatake, Toshiyuki Shikata, Evidence of anti-parallel dimer formation of 4-cyano-4'-alkyl biphenyls in isotropic cyclohexane solution, *Phys. Chem. Phys.*, Vol.17, **2015**, 1934-1942. 査読有
Doi.10.1039/C4CP04933K

11) 四方俊幸, 非共有結合によるソフトマターの高次構造発現とその粘弾性・分子ダイナミクスに関する研究, *日本レオロジー学会誌*, Vol.42, **2014**, 271-278. 査読有
Doi.org/10.1678/rheology.42.271

12) 四方俊幸, 誘電緩和による水溶性高分子の水和に関する研究, *色材協会誌*, Vol.87, **2014**, 403-409. 査読有
Doi.org./10.4011/shikizai.87.403

13) Toshiyuki Shikata, Yuji Sakai, Junji Watanabe, Nitrobenzene anti-parallel dimer formation in non-polar solvents, *AIP Advances*, Vol.4, **2014**, 067130-1~3. 査読有
Doi.org/10.1063/1.4884393

14) Naoya Sagawa, Toshiyuki Shikata, Are all polar molecules hydrophilic? Hydration numbers of nitro compounds and nitriles in aqueous solution, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Vol.16, **2014**, 13262-13270. 査読有
Doi.10.1039/C4CP01280A

〔学会発表〕(計 15 件)

1) 四方俊幸, 山西なお, 佐川直也, 動的光散乱法を用いた高分子溶液の高周波数域粘弾性測定, 第 64 回レオロジー討論会, 大阪大学豊中キャンパス, 2016 年, 10 月, 28-30 日.

2) Toshiyuki Shikata, Temperature Dependent Hydration/Dehydration Behavior and Rheology of Aqueous Solution of Chemically Modified Celluloses, The XVIIth International Congress on Rheology, Kyoto Terrsa, 2016 年, 8 月, 8-13 日. 招待講演

3) Toshiyuki Shikata, Kengo Arai, Temperature Dependent Hydration/Dehydration Behavior of Chemically Modified Celluloses in Aqueous Solution, 17th International Symposium on Solubility Phenomena and Related Equilibrium Processes, University of Geneva, 2016 年, 7 月, 24-29 日.

4) 四方俊幸, 小瀬亮太, 新井健悟, セルロースナノファイバーの水和挙動, セルロー

ス学会第 23 回年次大会, つくばカピオ, 2016 年, 7 月, 14-15 日.

5) 四方俊幸, 佐川直也, 動的光散乱法を用いた高分子水溶液の高周波数域粘弾性測定, 日本レオロジー学会第 43 回年会, 東京大学生産技術研究所, 2016 年, 5 月, 12-13 日.

6) Kengo Arai, Toshiyuki Shikata, Reason for the High Solubility of Chemically Modified Poly(vinyl Alcohol)s in Aqueous Solution, PACIFICHEM, Honolulu Convention Center, 2015 年, 12 月, 15-20 日.

7) 佐川直也, 四方俊幸, 動的光散乱法を用いた高分子溶液の粘弾性評価, 第 63 回レオロジー討論会, 神戸大学, 2015 年, 9 月, 23-25 日.

8) 四方俊幸, 新井健悟, 化学修飾セルロースの水和数とレオロジー, 第 64 回高分子討論会, 東北大学, 2015 年, 9 月, 15-17 日.

9) 四方俊幸, 新井健悟, 化学修飾セルロースの水和数とレオロジー, プラスチック成型加工学会第 147 回講演会, 東京工業大学, 2015 年, 6 月, 23 日. 招待講演

10) 四方俊幸, 続・やさしいレオロジー入門, 第 26 回ハイドロコロイドセミナー, 京都大学宇治キャンパス, 2015 年, 5 月, 21 日. 招待講演

11) 四方俊幸, 化学修飾セルロースの水和数とレオロジー, 東京理科大学総合研究機構平成 26 年度界面化学部門シンポジウム, 東京理科大学大森戸記念館, 2015 年, 3 月, 23 日. 招待講演

13) 四方俊幸, 新井健悟, 佐川直也, 化学修飾セルロースの水和挙動 -温度依存性-, 第 62 回レオロジー討論会, 福井市交流プラザ, 2014 年, 10 月, 15-17 日.

14) Toshiyuki Shikata, Naoya Sagawa, Hydration State and Number of Highly Polar Compounds in Aqueous Solution, The 23rd International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy, University of Bologna, 2014 年, 6 月, 2-6 日.

15) 四方俊幸, 非共有結合によるソフトマターの高次構造発現とその粘弾性・分子ダイナミクスに関する研究, 日本レオロジー学会第 41 回年会, 東京大学生産技術研究所, 2014 年, 5 月, 15-16 日. 招待講演

〔その他〕

ホームページ等

<http://web.tuat.ac.jp/~shikata/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

四方俊幸 (SHIKATA, Toshiyuki)
東京農工大学・大学院農学研究院・教授
研究者番号： 10178858

(2) 研究分担者

田中文彦 (TANAKA, Fumihiko)
京都大学・大学院工学研究科・名誉教授
研究者番号： 50107695