

氏 名	藤澤 理枝
学 位 の 種 類	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	博 甲 第 8773 号
学位授与年月日	平成 30年 5月 31日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
審 査 研 究 科	数理解物質科学研究科
学 位 論 文 題 目	セルロース誘導体の非線形光学特性に関する研究
主 査	筑波大学教授 博士(理学) 白木賢太郎
副 査	筑波大学教授 博士(工学) 長谷宗明
副 査	筑波大学教授 博士(理学) 石橋孝章
副 査	筑波大学准教授 博士(理学) 加納英明

論 文 の 要 旨

審査対象論文は、セルロースアセテートフィルムの含水時動的挙動やブレンドポリマーの基材としての特性について、非線形ラマン分光を用いて研究したものである。

第一章は、セルロース誘導体を用いた光学フィルムに関して情報を整理し、産業的な応用について概観したものである。セルロースアセテート(CA)フィルムは様々な産業利用が進んでいるが、吸水性が他のフィルムと比較して課題となっていることが述べられている。セルロースフィルムに更なる機能付加を行う上で、CAフィルムと水との相互作用法を解明することは重要であるにも関わらず、現在十分には解明されていないことが、これまでの研究を引用しながら議論されている。この課題が克服されれば、例えば光学異性体を分離できる安価なフィルム状キラルフィルター等の、高機能 CA フィルムが実現可能であることが述べられている。

第二章では、CA フィルムの吸水性をコヒーレント・アンチストークス・ラマン散乱(coherent anti-Stokes Raman scattering; CARS)を用いて研究した結果が示されている。フィルムへの水の浸透過程をリアルタイムで測定した例はこれまでになかったが、CARS 過程を用いた本研究では、非線形光学過程による高速スペクトル取得により、水浸透過程のリアルタイム測定を実現した。その結果、これまでに報告例のなかった OH 変角振動モードのバンドが、水浸透プロセスの初期段階にのみ出現することを見出した。これは、本手法が水浸透の初期過程を高感度に検出できることを示しており、水浸透過程にてこのバンドをモニタ

することで CA フィルムの耐水特性が定量できることを意味する。従って、このバンドは耐水性 CA の開発に有用な分光学的指標であることが示された。

第三章では、実際に産業利用されている延伸した CA フィルムについて、水浸透過程のリアルタイム CARS 測定を行った結果が示されている。延伸操作により CA フィルムの耐水効果が向上することは知られていたが、このことがリアルタイム測定により明瞭に示されている。具体的には、OH 変角振動モードのバンドが水浸透後即時的に出現し、その後未延伸のフィルムと比べ、ゆっくりとバンド強度を減少させることを見出した。これにより、本研究で発見した OH 変角振動モードのバンドを用いて、CA フィルムの耐水特性をモニタできることが確認できた。

第四章では、耐水剤として *m*-ターフェニル (*m*-TP) を含有する CA フィルムをサンプルとして用い、リアルタイム CARS 解析を行った研究が述べられている。OH 変角振動モードのバンド強度は非常に弱かったものの、第三章同様のバンドの出現を確認した。これに加え、このバンドの出現・減衰する様子が、耐水剤 (*m*-TP) を含まない CA フィルムと比べて有意に異なることが示されている。*m*-TP の耐水剤としての効果が OH 伸縮モードのバンド強度の緩やかな減衰で明瞭に示されており、本研究で見出した OH 変角振動モードのバンドが水浸透プロセスをモニタする上で非常に有用であることが実証された。

第五章では、光学異性体を分離するための高キラルカラム充填剤として用いられているセルローストリス(フェニルカルバメート)(CPC)のキラル分離メカニズムを解析するために、二種類の光学異性体を添加した試料の CARS スペクトルを観察/解析した結果が示されている。CPC 単体ではフィルム状にできなかったものの、CA とブレンドすることでフィルム状にできること、そして枚数を重ねれば目標とする機能を実現できることが述べられている。本章ではさらに、実際にキラル認識の研究を行った結果も示されている。CPC に強く吸着される光学異性体を含む CPC フィルムでは、CPC のフェニルカルバメートに由来する N-H 結合由来のバンドが有意にその形状を変化させた。このことから、CA/CPC フィルム内の N-H 結合とキラル分子との相互作用により、キラル分離能が発現していると結論している。

第六章では、光により損傷しやすい CA/CPC フィルムの性能評価のため、InGaAs ICCD カメラを用いた新たな装置を開発した結果が示されている。開発した装置を用いてテストサンプルであるポリマービーズを測定したところ、シングルショットの測定で CARS スペクトルが得られることが示されている。本装置を用いて CA/CPC フィルムの測定を試みたところ、フィルムが損傷しない低出力のレーザー照射でも測定が可能であること、ブレンドフィルム内のマイクロ相分離構造が明瞭に可視化できることが示された。

審 査 の 要 旨

〔批評〕

審査対象論文は、CA への水浸透プロセスの時間分解非線形ラマン分光を用いた動的挙動観察、

CPC のキラル分離メカニズムの解析、及び CA/CPC ブレンドポリマーのマイクロ相分離構造の可視化などに成功したものである。

キラルフィルターの基材となる CA の水浸透過程を時間分解 CARS により研究した結果、過去に報告例のない OH 変角振動モードに由来するバンドを見出すことに成功した。このバンドは、フィルター成型に必要な、延伸や耐水剤による耐水効果を調べるための分光学的指標として、非常に有用であることが示されている。また、キラルフィルムに用いる CPC のキラル分離メカニズム解析についても、光学異性体との吸着力の差を CARS 測定により観察できることを世界で初めて示し、CPC と光学異性体との相互作用の詳細を密度汎関数計算も援用しながら明らかにした。CA/CPC ブレンドポリマーの微視的構造については、InGaAs ICCD カメラを用いた新しい装置の開発により、そのマイクロ相分離状態を明らかにした。

これらの研究は、セルロース誘導体を用いた新規機能性フィルム開発を可能とするものであり、学術的に価値の高いものと認められる。

〔最終試験結果〕

平成 30 年 4 月 25 日、数理物質科学研究科学学位論文審査委員会において審査委員の全員出席のもと、著者に論文について説明を求め、関連事項につき質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって、合格と判定された。

〔結論〕

上記の論文審査ならびに最終試験の結果に基づき、著者は博士(工学)の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。