

論文の内容の要旨

論文題目「誘電分光法によるポリエチレングリコール水溶液の
凍結と融解に関する研究」

学位申請者 宮良 政彦

キーワード：水、高分子、共晶、凍結、融解

水は、我々の周りに液体として最も多く存在する物質であり、生命活動において不可欠なものである。水は凝固点以下で結晶化し氷となるが、従来行われてきた凍結した水溶液の研究によると、水の凝固点以下で、一部の水が凍結するが、一部の水は液体状態で存在する不凍水となり、溶質とともに不凍溶液相を形成することが分かっている。凍結した水溶液の融解に関する研究の多くは熱分析によって行われてきた。しかし凍結および融解は、水分子と溶質分子の分子運動を伴う再配置によって引き起こされるが、分子運動と凍結および融解現象を結びつける知見はほとんどない。

ポリエチレングリコール(PEG)は、水に溶解する直鎖状の合成高分子である。その化学構造は $\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{H}$ で、疎水的小よび親水的小部位を持つ。熱分析による高分子水溶液の融解に関する従来の研究では、氷の融解が観測された。一方 PEG 水溶液では、氷の融解に加え PEG と水との共晶の融解も観測された。

誘電分光法は、物質に印加した電圧と流れる電流の関係から物質の様々な周波数の複素誘電率を得る。双極子モーメントを持つ物質の分子運動を誘電緩和として観測し、誘電緩和に寄与する分子数や分子運動の速さおよびその分布に関する情報を得ることができる。水溶液の凍結に関する誘電分光法を用いた研究が合成高分子水溶液およびタンパク質水溶液で行われ、不凍水の分子ダイナミクスについて議論されてきた。本研究は誘電分光法を用いて、PEG 水溶液中の不凍水の分子ダイナミクスと、氷と共晶の形成および融解との関係を明らかにすることが目的である。

論文の構成は、以下の通りである。

第 1 章では、本研究の背景である様々な高分子水溶液で観測された誘電緩和について述べた。また解説として水や氷の誘電緩和など、本研究に関する基礎知識および物理現象について述べた。

第 2 章では、誘電緩和現象や複素誘電率の計測原理について述べた。

第 3 章では、実験方法と題し、試料と誘電率測定の方法について述べた。

第 4 章では PEG 水溶液の降温過程における水の誘電緩和に関する研究について述べた。1 MHz–50 GHz の周波数範囲、25 °C から–60 °C の温度範囲で 10~50 wt% PEG 水溶液の複素誘電率の測定を行った。全ての PEG 水溶液で、主に水の分子運動による緩和が観測された。10~40 wt% PEG 水溶液では、–5 °C から–20 °C の温度範囲で氷の結晶形成が起こり、–20 °C から–25 °C の温度範囲で水と PEG との共晶が形成された。50 wt% PEG 水溶液は、共晶形成による凍結のみが起こり、氷を形成する水がないことが判った。また、氷と共晶が形成されている–25 °C 以下でも不凍水の緩和が観測され、氷の結晶にも共晶にも含まれない水が存在することが判った。さらに PEG 水溶液中の不凍水の緩和は、従来研究されてきた高分子水溶液中の不凍水の緩和よりも緩和時間が小さいことが判った。

第 5 章では PEG 水溶液の昇温過程における水の誘電緩和に関する研究について述べた。1 MHz–50 GHz の周波数範囲、–60 °C から 25 °C の温度範囲で 10~50 wt% PEG 水溶液の複素誘電率の測定を行った。全ての PEG 水溶液で、主に水の分子運動による緩和が観測され、水と PEG との共晶の融解による緩和強度の急激な増加が–20 °C から–10 °C の範囲で観測された。氷の融解は 10~40 wt% PEG 水溶液において–35 °C から–2 °C の範囲で観測された。50 wt% PEG 水溶液は、共晶の融解のみが観測された。氷と共晶の融解は、緩和強度の温度微分の温度依存性の 2 つのピークによって明確に区別することができた。その結果、PEG 水溶液の水は「氷に含まれる水」、「共晶に含まれる水」、「液体状態のままの水」に分類され、それらの量的関係が判った。多くの氷は結晶化したままで全ての共晶が融解した不凍水の–15 °C から–10 °C における緩和時間が PEG 濃度に依存しないことから、共晶に含まれていた水の構造が PEG 濃度で変化しないことを示した。PEG 水溶液中の不凍水の緩和時間は、従来観測された高分子水溶液中のものよりも小さい。これは、PEG 鎖上の酸素間距離が水分子 2 個分の距離とほぼ同じで特殊な水和構造を持つためか、あるいは PEG 鎖の運動の緩和時間が水の緩和時間と同等で小さいことが原因であると推測した。降温および昇温過程のそれぞれで観測した不凍水の緩和の比較により、過冷却により氷と共晶の凝固点が融解温度よりも低いこと以外は共通な特徴を示すことが確認された。

第 6 章は、本研究の総括である。本研究によって明らかになった不凍水の分子ダイナミクスと凍結および融解の関係は、医療、食品などの分野を含む物質科学の未解明な現象を明らかにする手掛かりとなることが期待される。