

氏 名	うらもと ひろし 浦 本 弘
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	博 甲 第 56 号
学位授与の日付	平成 6 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研 究 科・専 攻	工芸科学研究科材料科学専攻
学 位 論 文 題 目	ポリビニルピリジンの機能を活用した新素材に関する研究
審 査 委 員	(主査) 教 授 川 端 成 彬 教 授 今村成一郎 教 授 寺 本 正 明 京都大学 教 授 梶 谷 信 三

論 文 内 容 の 要 旨

ポリビニルピリジンは炭素-炭素結合を主鎖とする高分子化合物で、側鎖にピリジル基が結合したものである。高分子化合物としての様々な特性に加えて、側鎖のピリジル基に由来する特異な機能を有している。1例をあげると、ピリジンは塩基であるがアルキルアミンやアニリンなどの一般的なアミノ基を有する化合物と比較すると塩基性が格段に弱い。この特徴を活用した高分子吸着剤が開発されている。アミノ基を有する高分子はアニオン交換作用を行う。弱塩基性アニオン交換樹脂はこの機能を利用したものである。しかしポリビニルピリジンはピリジル基の塩基性が弱いためにアニオン交換作用を示さない。しかしピリジル基の塩基性のために酸性の物質を強く吸着する。このためポリビニルピリジンは無機塩類が共存していても酸性の物質を選択的に吸着する選択的高分子吸着剤となる。本論文ではポリビニルピリジンが示す様々な特異な機能に着目し、この特色ある機能を活用してこれまで知られていない高分子新素材の開発を試みた結果について述べられている。

これまでの文献に記載されている報告にはポリビニルピリジンを薄膜として利用した研究は知られていないので、まず初めにポリビニルピリジンより成る薄膜を合成し、この新素材を分離技術の分野に応用し、膜抽出及びパーバレーションの分野に新たに貢献することが試みられ、得られた成果が第1編の3つの章にまとめられている。

第1章では多孔性架橋ポリビニルピリジン薄膜を用いたフェノール水溶液の液-液抽出について述べられている。架橋ポリビニルピリジンは水溶液中のフェノールに対する優れた高選択性吸着剤であるが、吸着剤として用いた場合にはフェノールを吸着する操作と吸着されたフェノールを溶出させて吸着剤を再生する操作を交互に行わなければならない、吸着操作中常に処理水の分析を行う必要がある。膜を隔ててフェノール水溶液と有機溶媒を対峙させる液-液抽出法を用いると、水溶液中のフェノールを有機溶媒中に連続的に抽出することができる。ポリビニルピリジン薄膜を用いるとフェノール透過速度が驚異的に大きく、膜厚、多孔度、孔径の類似したポリエチレン薄膜を用いた場合の約12倍の透過速度を示すことが見いだされている。第2章では架橋型ポリビニルピリジン多孔薄膜のフェノールに対する透過係数と吸着機構の解明について述べられている。ポリビニルピリジン薄膜を用いた液-液抽出における驚異的に大きいフェノール透過速度について論じられ、ポリビニルピリジン薄膜のフェノール吸着性が薄膜中のフェノールの濃度を高め、このためにフェノール透過速度が異常に高められたと結論されている。第3章では強化架橋型ポリビニルピリジン薄膜を用いたアルコール/水混合溶液の浸透気化膜法による分離について述べられている。ポリビニルピリジンのしなやかさを水とアルコールの混合物を分離する膜の耐久性の向上に利用することが試みられ、ポリエステル不織布で強化した架橋型ポリビニルピリジン薄膜を用い、常圧炭酸ガ

スを透過相とした浸透気化分離を行ったところ、この膜は水選択性を示し、1,000時間の連続運転を行っても機能の低下は全く認められず、今後の実用化に向けて大きく前進したことが論じられている。

第2編は2つの章から成り、ポリビニルピリジンの特異な機能を電池の分野に応用する研究の成果が述べられている。第4章ではポリビニルピリジン固体電解質の応用について述べられている。リチウム電池は大きいエネルギー密度を持ちながら、適当な固体電解質が開発されていないために十分な電流を取り出すことができず、実用上の価値を十分に発揮できないでいる。このためにリチウム電池に用いる固体電解質の電気抵抗の通減が重要な課題となっている。ポリビニルピリジンに含まれるピリジル基が塩基性を示すことから、ポリビニルピリジンが金属塩に強く配位することが期待される。本研究ではポリビニルピリジンにリチウム塩を配位し、ピリジン又はジメチルホルムアミドを可塑剤として加えると、 10^{-2} S/cmのオーダーのイオン伝導性を示すことを見いだしている。この値はこれまでに知られているリチウム塩にポリアルキレンオキシドを配位して得られる固体電解質の場合よりも遙かに大きく、ピリジル基のリチウム塩への強い配位が反映されている。第5章ではポリビニルピリジン固体電解質を応用したリチウム電池について研究した結果が述べられている。ヨウ化リチウムを配位したポリビニルピリジン固体電解質にチタニウムを加えてリチウム電池を作製したところ、従来のリチウム電池と比較してはるかに高い放電電流が観測されたと述べられている。

論文審査の結果の要旨

学位審査の対象論文に書かれている内容は、ポリビニルピリジンの持つ様々な特異な機能を活用した新しい高分子材料の開発である。第1編の3つの章はポリビニルピリジンを薄膜として用いた研究の成果である。これまでに公開されている文献にはポリビニルピリジンを薄膜として用いた報告はない。第1章に書かれている研究成果は、分離膜を用いた液-液抽出の分野に新しい可能性を開いたものである。すなわち抽出される物質に対して吸着する性質を示す素材を分離膜として用いると、問題の移動物質の膜透過速度が驚異的に高められることを実証した研究である。第2章では吸着機能を有する分離膜を用いると、膜内の移動物質の濃度が高められる結果、透過速度も高められることを明らかにしている。第3章ではポリビニルピリジンのしなやかさを水とアルコールの混合物を分離するための膜の耐久性を高めるために活用した結果が述べられており、膜の耐久性が著しく高められ、実用化に向けて大きく道が開かれたことが論じられている。第2編の2つの章ではポリビニルピリジンの特異な機能を電池の分野に応用する研究の成果が述べられてる。第4章ではリチウム塩を配位したポリビニルピリジンが従来の固体電解質をはるかに凌ぐ高いイオン伝導性を示すことが述べられている。第5章ではリチウム塩を配位したポリビニルピリジンを固体電解質として用いたリチウム電池について論じられ、従来のリチウム電池と比較して遙かに高い放電電流の観察されたことが述べられている。これらの研究成果は実用化に際して有用な指針を与えるものである。

本論文の内容はすべて以下の通り5編の論文として既に公開の手続きが取られており、いずれも申請者が筆頭著者となっている。いずれも英文で書かれており、3報が公表済みであり、1報が印刷中であり、1報が投稿準備中であり、論文審査基準を満足している。

(1) Transport of phenol from aqueous solution to organic solvent through a microporous membrane made of crosslinked poly (4-vinylpyridine), H. Uramoto, N. Kawabata and M. Teramoto, *J. Membrane Sci.*, 62, 219-232 (1991).

(2) Contribution of adsorptive or acid-base interaction between phenol molecules and polyvinylpyridine membrane to the large permeability of phenol through the membrane, H. Uramoto and N. Kawabata, *J. Appl. Polymer Sci.*, 49, 799-805 (1992).

(3) Separation of alcohol-water mixture by pervaporation through a reinforced polyvinylpyridine

membrane, H. Uramoto and N. Kawabata, J. Appl. Polymer Sci., 50, 115-121 (1993).

(4) Ionic conductivity of poly (4-vinylpyridine) complexed with lithium salts, H. Uramoto and N. Kawabata, Electrochimica Acta, in press.

(5) Lithium battery based on poly (4-vinylpyridine)/iodine adduct as the electrode and poly (4-vinylpyridine) complexed with lithium salts as a polymer electrode, H. Uramoto and N. Kawabata, manuscript in preparation.

学位論文公聴会における申請者の説明は論理的で明確であり、審査委員の試問に対する回答も適切であったので、申請者が論文内容に関連する分野において十分な学識を有しており、最終試験に合格であると判定した。

論文審査及び最終試験の結果を総合し、申請者より提出された学位論文は博士の学位授与に関する内規及び同内規の運用方針を満足しているので、審査委員は全員一致して本論文が博士の学位授与に値する内容のものであると判断した。

本論文は、単に基礎的な学術的研究に止まるのではなく、開発した新しい素材の実用的価値の評価に力点を置き、実用化に際して問題となると考えられる技術的な諸問題についても広く吟味した研究であるので、博士に付記する専攻分野を工学とするのが適当であると判断した。