

氏 名	まさ い ひろ かず 正 井 博 和
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学位記番号	工 博 第 2550 号
学位授与の日付	平成 17 年 5 月 23 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	工学研究科分子工学専攻
学位論文題目	Studies on the Organically - Modified Polysiloxane Low - Melting Glasses (有機修飾ポリシロキサン低温熔融ガラスに関する研究)
論文調査委員	(主 査) 教授 横尾俊信 教授 渡辺 宏 教授 金谷利治

論 文 内 容 の 要 旨

本論文はフェニル基を有機置換基として有するポリシロキサン骨格からなる新規有機—無機ハイブリッドガラスの創製、及びその熱軟化挙動、構造、光学特性、耐水性などに関する研究の成果についてまとめたものであり、序論、本編4章、および総括からなっている。

第1章では有機修飾ポリシロキサンを用いたガラス材料の研究について、ゲル溶融法という新規作製手法を提案し、この手法によって得られるハイブリッドガラスの低温熔融ガラスへの応用の可能性について検討を行なっている。フェニル基修飾シルセスキオキサン ($\text{PhSiO}_{3/2}$) を主構造単位とするガラスマトリックスを作製し、ポリフェニルシロキサンが低温熔融ガラスの代替材料となり得る可能性を明らかにしている。

第2章では、有機修飾ポリシロキサンの熱軟化特性・構造に及ぼす有機官能基の効果について報告している。第1節では、2官能性の $\text{Ph}_2\text{SiO}_{2/2}$ ユニットの導入により安定した低温熔融特性を示すガラスを作製し、軟化挙動、NMR および分子量測定などの結果に基づき、その構造について考察を行なった。30mol %以上 $\text{Ph}_2\text{SiO}_{2/2}$ ユニットの置換することで長時間加熱処理後も安定な熔融特性を有するハイブリッドガラスを得ることに成功している。第2節では、1節で得られたガラスの $\text{Ph}_2\text{SiO}_{2/2}$ の一部を $\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2}$ に置換することにより $\text{PhSiO}_{3/2}$ - $\text{Ph}_2\text{SiO}_{2/2}$ - $\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2}$ 3成分系ガラスを作製し、そのネットワーク構造について考察を行なっている。 $\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2}$ の添加はネットワークの架橋点として分子量を増大させ、結果としてマクロな軟化挙動を大きく変化させることを示した。第3節では、熱硬化特性を与える $\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2}$ および $\text{MePhSiO}_{2/2}$ ユニットの導入した試料の軟化挙動を $\text{PhSiO}_{3/2}$ - $\text{Ph}_2\text{SiO}_{2/2}$ 系と比較して議論している。

第3章では、ゾル—ゲル法を用いて作製した $70\text{PhSiO}_{3/2}$ - $30\text{Ph}_2\text{SiO}_{2/2}$ ゲルをジエチルエーテル—NaOH 水溶液の二相溶液処理を行なった後加熱熔融することにより、シラノール量の極めて少ないハイブリッドガラスを得る作製法について報告している。TMA (熱機械分析) により得られる熱膨張曲線より求めた試料の軟化温度は 200°C の熱処理開始時からほぼ一定であり安定な低温熱軟化特性を示した。GPC 測定の結果から、二相溶液処理を行なうことにより、加熱開始に増加した分子量が、長時間加熱処理後においてもほとんど変化していないことが明らかとなった。NMR の結果は、シロキサンの重縮合反応がほぼ完結していることを示しており、この手法を用いることにより重縮合反応がほぼ完結したシロキサン分子が効率よく生成したために安定した低温熔融性が発現したと考えられる。この結果は、組成が同じでも上述の処理によりシラノールの含有量の異なるハイブリッドガラスを容易に得ることができることを示唆している。また、二相溶液処理を行なった水溶性不純物をガラス系から除くことにより、透明性の向上にも成功している。

第4章では、前章で作製したジエチルエーテル—NaOH 水溶液の二相溶液処理を行なった $70\text{PhSiO}_{3/2}$ - $30\text{Ph}_2\text{SiO}_{2/2}$ ガラスと、オルトリン酸とジフェニルジクロロシランとの無水酸塩基反応によって得られる P_2O_5 - $\text{Ph}_2\text{SiO}_{2/2}$ ガラスを混合してゲル溶融法—無水酸塩基反応法によるハイブリッド低温熔融ガラスを作製した結果について述べている。シラノールをほとんど含まないポリフェニルシロキサン低温熔融ガラスは非極性でイオン性に乏しく、希土類イオンなどの導入は困難であっ

た。一方、無水酸塩基反応法で作製したガラスは、種々のイオン性要素を含むことができるという特徴を有するが、その耐水性に問題があった。この2種類の極性の異なるガラスを不活性雰囲気、加熱下で熔融混合することにより、均一で透明なハイブリッドガラスを得ることに成功している。混合することによりケイリン酸塩ガラスの見かけの耐水性を向上させることに成功している。さらに、ポリフェニルシロキサンガラスの極性を変化させ、極性色素をガラス中に導入させることにも成功している。このことは、複数成分のハイブリッドを均一に混合させることでその材料特性を制御できる可能性を明確に示している。

最後の章では、結論として本論文で得られた成果について要約している。

論文審査の結果の要旨

本論文はフェニル基を有機置換基として有するポリシロキサン骨格からなる新規有機—無機ハイブリッドガラスの創製、及びその熱軟化挙動、構造、光学特性や耐水性などに関する研究成果についてまとめたものであり、得られた主な成果は次の通りである。

1. フェニルシルセスキオキサン($\text{PhSiO}_{3/2}$)を主成分とする有機—無機ハイブリッド低温熔融ガラスの作製法として、ゲル溶融法を開発した。
2. ゲル溶融法を用いて作製したガラスは、従来のゾルーゲル法によって得られるハイブリッドゲルに比べ、化学的耐久性が向上した。
3. ゲル溶融法を用いて作製した $\text{PhSiO}_{3/2}$ - $\text{Ph}_2\text{SiO}_{2/2}$ ガラスは、30mol% $\text{Ph}_2\text{SiO}_{2/2}$ 以上の添加量において安定した低温溶融性を示した。 $\text{MeSiO}_{2/2}$ を添加した試料の軟化挙動と比較することにより官能基が軟化挙動に大きな影響を及ぼすことを示した。
4. ゾルーゲル法で得られたハイブリッドゲルに対して、 Et_2O - $\text{NaOH}(\text{aq.})$ 二相溶液処理を行なうことにより、重縮合反応の高収率化を達成した。ゲル溶融法に比べ、短時間で反応が進行し、透過率にも優れるという特徴がある。
5. 酸塩基反応を用いて作製したケイリン酸塩ガラスと混合することにより、ケイリン酸塩ガラスの見かけの耐水性を向上させ、かつ、ポリフェニルシロキサンの極性をケイリン酸塩ガラスの添加により制御することに成功した。
6. 有機修飾シロキサンにおける軟化温度は主に分子量に依存し、安定した低温溶融性を得るためには、ガラスの構成成分として重縮合反応の完結した、換言すると未反応-OH基のできるだけ少ない、低分子量のシロキサン分子を効率よく生成させる必要があることを示した。

以上要するに本論文は、有機置換基修飾ポリシロキサン骨格を有する新規な有機—無機ハイブリッド低温熔融ガラスの作製に関する知見を提供したもので、学術上、実際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値のあるものと認める。また、平成17年3月28日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。