

氏名	なかにし かず き 中 西 和 樹
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学位記番号	論 工 博 第 2521 号
学位授与の日付	平 成 3 年 9 月 24 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 2 項 該 当
学位論文題目	STUDIES ON MORPHOLOGY CONTROL OF POROUS SILICA THROUGH POLYMER-INCORPORATED SOL- GEL PROCESSES (高分子共存ゾルーゲル法による多孔質シリカのモルフォロジー制 御に関する研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 曾 我 直 弘 教 授 作 花 濟 夫 教 授 小 谷 壽

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は水溶性高分子化合物を共存させたケイ素アルコキシドを加水分解させると、シリカ網目の重合反応の進行とともに分相が起り、様々な形態の構造が現れる現象について系統的な研究を行った結果をまとめたもので、緒言、7章および総括からなっている。

緒言では、ケイ素アルコキシドを用いるゾルーゲル法、分相の理論、有機高分子系における分相組織構造の発現とその固定について概説するとともに本研究の目的を述べている。

第1章では、ポリアクリル酸 (HPAA) を含むテトラエトキシシラン (TEOS) またはテトラメトキシシラン (TMOS) 系酸性水溶液からのゲル生成挙動を、光散乱測定および走査型電子顕微鏡観察により詳細に調べた結果を述べている。適切な条件で分相させるとミクロンオーダーの絡み合い組織がスピノーダル分解によって現れることを明確に示すと同時に、分相組織構造に及ぼす HPAA 濃度と溶媒組成の影響を調べ、系の分相速度やシリカゲルの生成速度などの因子と絡み合い組織の関連を考察している。

第2章では、分相とゲルの組織構造に及ぼす溶媒の組成、HPAA の分子量および反応温度の影響について走査型電子顕微鏡観察によって調べ、その影響を分相の難易度、ポリマーの分率、シリカの重合速度、移動度などの諸因子と関連させて説明している。

第3章では、HPAA を含む TMOS あるいは TEOS 系におけるゲル生成に対する酸触媒の影響について述べている。溶液の pH をシリカの等電点よりも高くするなど溶液の pH を変えるとシリカの重合速度やゲル生成挙動が相当違うにもかかわらず、同じ形態の分相組織構造が現れることを明らかにし、反応条件とゲルの組織構造との関係の変化をシリカ高分子の平均分子量の差によって説明できることを示している。

第4章では、HPAA を含む TEOS 系における多孔質ゲル構造に対する種々の有機溶媒添加の効果について調べている。HPAA の分離の難易度とシリカの重合速度の変化が全体の分相とゲル化過程に影響すること、ホルムアミドのような分離を妨げ重合を促進する溶媒の添加が、広い組成域で絡み合い構造を作

らせることに有効であることを示している。

第5章では、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム (NaPSS) を含む TMOS 系について調べた結果を述べている。絡み合い構造を含む種々の形態と寸法の組織構造を持つゲルが得られることを示し、ゲルの組織構造に及ぼす反応パラメーターの影響が、この系でも HPAA を含む系と類似しているけれども、メタノール-水混合溶媒中における NaPSS の低溶解性を反映した形で現れることを明かにしている。

第6章では、NaPSS を含む TEOS 系について調べ、TMOS 系と同様の分相とゲル化挙動が起こることを明かにしている。さらに小角 X 線散乱法を用いてシリカの重合挙動を追跡し、NaPSS の分離傾向がマイクロオーダーのゲル構造の規則性を決める主要因子であることを見いだしている。さらに、より大きい寸法の規則的なドメインの形成には核生成-成長機構も関与している可能性を示し、シリカ重合体の集合挙動に及ぼす共存高分子化合物の影響をもとに、ゲルのマイクロオーダーの組織構造を支配する因子を明かにしている。

第7章では、連続貫通孔を持つゲルの表面特性を小角 X 線散乱法、窒素吸着および水銀圧入気孔率測定法により調べた結果を述べている。種類の異なる有機溶媒や pH の違う水溶液に湿潤状態のゲルを浸漬処理することによって、乾燥・焼成後のゲルの表面積や細孔径分布が大きく変ることを見だし、有機高分子のみからなる系と同様にシリカ網目の構造単位が緩く橋かけ結合して、それが膨潤する現象と関係することを明かにしている。

総括では、本研究で得た結論を述べるとともに将来の展望を示している。

論文審査の結果の要旨

多孔質セラミックスはその化学的、機械的安定性のため触媒担体やフィルターとして広範囲に利用されている。本論文は有機高分子化合物を含むケイ素アルコキシドを適切な条件で加水分解した場合に生じる分相現象を利用して揃った細孔径を持つ多孔質セラミックスを得るための必要条件を基礎的、系統的に研究した結果をまとめたもので、得られた主な成果は次の通りである。

1. 水溶性高分子化合物を共存させたケイ素アルコキシドを加水分解させると分相が起こり、様々な形態の構造が現れるという著者が見いだした現象は有機相と無機相へのスピノーダル分解によることを光散乱測定および走査型電子顕微鏡観察により明確に示し、この分相がシリカ網目の重合反応の進行とともに反応系のエントロピーが変わることにより誘起されることを明かにしている。

2. ゲル生成の際に現れるマイクロオーダーの絡み合い分相組織構造における骨格寸法を決める最も重要な因子は反応系の分相速度とシリカゲルの生成速度の相対比であることを明かにし、多孔質セラミックスの細孔径を制御する指針を得ている。

3. 分相とゲルの組織構造に及ぼす溶媒の組成、高分子の組成や分子量、反応温度、触媒の影響を調べ、シリカの重合速度やゲル生成挙動が異なっても、適切な条件を選べば類似の絡み合い構造をもつ分相組織構造が現れることを示し、多孔質セラミックスを広い組成域で作らせるための条件を明かにしている。

4. 多孔質ゲルを有機溶媒や pH を変えた溶液中に浸漬処理すると、シリカ網目構造単位の膨潤状況が変わるために連続貫通孔の表面積が大きく変化することを見だし、担体として用いる場合に重要な多孔

質の表面積や細孔径分布を制御する方策を明らかにしている。

以上、要するに本論文は水溶性高分子—ケイ素アルコキシド共存系の加水分解・重合過程で現れる分相機構を究明するとともに、それを利用して揃った貫通細孔を持つ多孔質セラミックスを作製するために必要な系の組成・反応条件、および細孔内表面構造などを明らかにしたもので、学術上、実際上寄与するところが少なくない。よって京都大学博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。

また、平成3年8月3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。