

氏名	さいとう はるこ 齋藤 明子
学位(専攻分野)	博士(工学)
学位記番号	工博第2934号
学位授与の日付	平成20年3月24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	工学研究科材料化学専攻
学位論文題目	Formation Process and Liquid Transport of Sol-gel Derived Monolithic Porous Silica (液相法によるマクロ多孔性シリカの形成過程と流体輸送)
論文調査委員	(主査) 教授 平尾一之 教授 横尾俊信 教授 田中勝久

論文内容の要旨

本論文は、相分離を伴う液相法により作製されるシリカ多孔体のマクロ細孔構造とその形成過程について詳細に調べ、流体輸送特性との相関を述べたものであり、序章と終章を含めた合計6章からなっている。

序章では、本研究の意義及び目的について述べている。

第1章では、相分離を伴う液相法により作製されたシリカゲル骨格と連続貫通孔が周期的に絡み合った共連続細孔構造の観察を行っている。観察手法として、走査型電子顕微鏡、水銀圧入法、共焦点レーザースキャン顕微鏡(LSCM)を用い、これらの比較、検討結果から、LSCMが共連続細孔構造の観察に最も適していることを明らかにしている。さらに、得られたLSCM画像を三次元再構築し、これに基づいた画像解析を行って、連続貫通孔のサイズ、気孔率、比表面積、表面曲率等のパラメータを算出し、共連続細孔の定量的な三次元評価法を確立している。さらに、得られたパラメータを用いて形状係数を算出し、気孔率への依存性を比較検討することによって、共連続細孔における流体輸送特性を考察する上で、ダイヤモンド型構造が共連続構造のモデルとして十分に妥当であることを検証している。

第2章では、異なる細孔サイズ、気孔率をもつように合成した共連続シリカ多孔体について、圧力損失の測定を行い、これより流動抵抗を算出して、流体輸送特性の評価を行っている。同時に、LSCMを用いて細孔構造の三次元解析を行い、流動抵抗を気孔率の関数としてあらわすことにより、細孔構造と流体輸送特性との相関を明らかにしている。さらに、第1章で共連続構造のモデルとしての妥当性を検証したダイヤモンド型構造や、ダイヤモンド型構造の派生構造である不均一性をもたせたダイヤモンド型構造、曲率をもたせたダイヤモンド型構造、ジャイロイド型構造に関して流体輸送特性のシミュレーションを行い、実験結果と比較検討することによって、流体輸送特性に最も大きな影響を及ぼす共連続細孔の特徴は構造不均一性であることを見出している。

第3章では、相分離を伴うゾル-ゲル系の中で、出発原料として加えられる水溶性高分子とシロキサン重合体の間の相互作用が存在する場合と存在しない場合の代表的な二組成から作られた共連続シリカ多孔体の三次元細孔構造を詳細に調べている。これらの比較、検討により、シロキサン重合体と相互作用をもつ水溶性高分子を用いることによりマクロ細孔構造では構造の不均一性が助長されるが、相互作用をもたない水溶性高分子を用いることにより構造の不均一性が抑制されることを検証している。

これにより、シロキサン重合体と相互作用をもたない水溶性高分子を用いることによって、優れた流体輸送特性をもつシリカ多孔体の合成が可能であることを明らかにしている。

第4章では、シロキサン重合体と相互作用をもつ水溶性高分子を出発原料として用いた場合の相分離構造成長過程を、LSCMを用いて実空間観察している。これにより、重縮合反応の進行とともに、相分離に関与する溶媒相と重合体相の中で、溶媒相側の体積分率が増加し、構造サイズが増大することを明らかにしている。さらに、体積分率を変化させた出発組成間の相分離構造成長過程の比較により、ゾル-ゲル系における相分離では、重縮合反応とそれに伴う溶媒相、重合体相の間に

存在する粘弾性の非対称性が細孔構造形成に寄与していることを明らかにしている。

また、シロキサン重合体との間に相互作用をもつ水溶性高分子とまたない水溶性高分子を用いた二組成に関して、同様にLSCMを用いた相分離過程の実空間観察を行い、比較、検討している。得られたLSCM画像の解析を行い、構造サイズや体積分率、溶媒相と重合体相間の界面曲率の時間変化を追跡し、構造成長の定量的な解析も行っている。これにより、シロキサン重合体との間に相互作用をもつ水溶性高分子を用いた場合、相分離の開始が重縮合反応の初期段階で起こるため、構造の粗大化が起こりやすいことや、溶媒相、重合体相間の粘弾性の非対称性が顕著であるため、構造の不均一性が高くなることを明らかにしている。これに対して、シロキサン重合体との間に相互作用をもたない水溶性高分子を用いた場合、重縮合反応が進行してから相分離が開始されるため、構造の粗大化が起こりにくいこと、また、水溶性高分子が溶媒相に優先的に分配されるため、重合体相との粘弾性に大きな差異がなく、構造の均一性が保たれることを明らかにしている。

さらに、これらの細孔構造の均一性の違いは、ゾルーゲル転移や溶媒の除去、乾燥後も保持されることをLSCM観察によって明らかにし、優れた流体輸送特性をもつシリカ多孔体の合成条件を明らかにしている。

終章は結論であり、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、相分離を伴う液相法により作製されたシリカ多孔体のマクロ細孔構造とその形成過程について詳細に調べ、流体輸送特性との相関を述べたものである。本研究で得られた成果は次の通りである。

(1) 共焦点レーザースキャン顕微鏡 (LSCM) 観察画像の三次元再構築および画像解析を行い、シリカゲル骨格と連続貫通孔が絡み合った共連続マクロ細孔の定量的な三次元評価法を確立している。さらに、この評価法を用い、流体輸送特性を考察する上でダイヤモンド型構造が共連続構造のモデルとして妥当であることを検証している。

(2) 共連続シリカ多孔体について、圧力損失の測定を行い、マクロ細孔構造と流体輸送特性との関係を明らかにしている。また、ダイヤモンド型構造に基づいた流体輸送特性のシミュレーション結果との比較から、マクロ細孔構造の不均一性が流体輸送に最も大きな影響を及ぼすことを明らかにしている。

(3) 細孔構造形成過程のLSCM観察と画像解析により、出発原料として加えられる水溶性高分子とシロキサン重合体のシラノール基の相互作用が、相分離に関与している重合体相と溶媒相間に存在する粘弾性の非対称性を助長し、非線形の構造発展を促すことを明らかにしている。また、シラノール基と相互作用しない水溶性高分子を用いることにより、より均一性の高い相分離構造が形成されることを見出している。さらに、これらの出発原料を用いて得られたシリカ多孔体をLSCM観察し、この均一性の違いがゾルーゲル転移や、溶媒の除去、乾燥後も保持されることを確認し、高い均一性をもつ細孔構造が必須である分離媒体への応用に関して、最適な出発原料を提案している。

以上要するに、本論文は、相分離に伴う液相法により作製されたシリカ多孔体の構造とその流体輸送特性を詳細に調べたもので、特に高性能液体クロマトグラフィーの研究分野において、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あるものと認める。また、平成20年2月26日、論文内容とそれに関連した事項について口頭試問を行った結果、合格と認めた。