

氏名	かな もり かず よし 金 森 主 祥
学位(専攻分野)	博士(工学)
学位記番号	工博第2472号
学位授与の日付	平成17年3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	工学研究科材料化学専攻
学位論文題目	STUDIES ON PHASE SEPARATION IN SILOXANE SOL-GEL SYSTEMS IN CONFINED GEOMETRY (制限空間におけるシロキサンゾル-ゲル系の相分離に関する研究)
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、相分離を伴うゾル-ゲル法を用い、様々な微小空間内における有機-無機ハイブリッド型シロキサンゲルの共連続多孔構造形成時における容器壁界面の影響について調べるとともに、多孔構造とクロマトグラフィー特性の関係を詳細に検討した結果をまとめたもので、序論、本論5章および結論から構成されている。

序論では、ゾル-ゲル法を用いて作製される多孔材料の例を示し、相分離を利用して作製されるマクロ多孔性シリカゲルが高速液体クロマトグラフィー(HPLC)担体として応用されてきた経緯を説明している。また、この方法で作製されるマクロ多孔性ゲルの、マイクロHPLCやLab-on-a-chipへの適用可能性と、考えられる問題点を提起している。

第1章では、3官能性アルコキシドであるメチルトリメトキシシラン(MTMS)を出発原料とするゾル-ゲル系の相分離・構造形成挙動や、構造観察・解析技術についてまとめた。ホルムアミドやメタノールのような極性溶媒を出発組成に導入することにより、ゾル-ゲル反応中に相分離を誘起・制御している。ゲルの構造観察に用いた共焦点レーザースキャン顕微鏡(LSCM)は、対物レンズの共焦点位置にピンホールを導入し、試料を光軸方向に動かしながら観察することによって、連続的な2次元スライス画像を取得することが可能である。LSCMによって得られたスライス画像を画像処理によって再構成し、微分幾何に基づく3次元構造解析によって、周期長など相分離構造の大まかな特徴についてのみならず、界面曲率といった局所的な特徴についても詳しく検討できることを示している。

第2章では、2次元制限空間、すなわち2枚の平行ガラス基板によって制限された空間内におけるゲルのLSCM観察および解析を行った。重縮合反応の緩慢なMTMS-ホルムアミド(FA)系(MF系と略す)から作製したゲルの場合は、局所構造解析により、相分離後期の流体力学的粗大化時におけるシロキサンリッチ相の鑄型界面への濡れが、得られる相分離構造に大きな影響を与えると結論された。また、より重縮合反応の急峻なMTMS-メタノール(MeOH)系(MM系と略す)では、濡れが十分に進行し、最も安定な構造に移る前に構造が凍結されるため、構造変形が著しく抑制されることが明らかとなった。また、基板表面を疎水化することにより、濡れの駆動力として疎水性相互作用の影響も加わるため、より変形が大きくなることが明らかとなった。

第3章では、1次元制限空間、すなわち円筒状キャピラリーや、ガラスチップ上に微細加工された矩形断面の溝中での構造変化について述べられている。MF系においては、鑄型表面の親水性・疎水性にかかわらず、バルクの周期長が鑄型のサイズよりも長くなると、完全に濡れる、いわゆる「濡れ転移」が観察された。MM系では、前述のように重縮合反応が急峻なため、MF系よりも流体力学的な変形および濡れ転移は抑制される一方、鑄型界面の化学的性質の影響を受けやすくなることが明らかとなった。また、矩形溝中では、共連続構造から柱状構造への鋭い転移、すなわち「ウェブ-ピラー転移」が見出され、その構造形成メカニズムが提案された。

第4章では、共連続構造のマクロ多孔性シリカを0次元鑄型として用いた場合のゲルの構造変化を観察した。MF系では2次元、1次元と同様の傾向を示したが、MM系では疎水性鑄型の場合に、著しく濡れ転移を起こしやすいことが明らか

となり、相分離初期過程における、拡散による界面への強い凝集が原因であると推察された。

第5章では4章までで得られた微小空間における構造制御に関する知見を用いて収縮や変形を抑えたマクロ多孔性シロキサンゲルをキャピラリー内に作製し、HPLC担体としての評価を行った。ニトロベンゼン系の混合試料に対して順相クロマトグラフィーで優れた分離性能が実証され、さらに出発溶液にポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル系の界面活性剤を加えることによってゲルの表面極性も容易に制御できることも明らかとなった。

結論では、本研究の結果の概要を述べ、相分離構造形成に与える鑄型界面の影響因子を明らかにし、それを排除することで優れたHPLC性能を示す可能性を示した。

以上、本研究は、相分離と界面の動的相互作用の解明という学術的な意義ばかりでなく、鑄型界面を利用した異方性構造の発現や、マイクロHPLCへの適用可能性をも明らかにしたという点で工学的な意義も大きいと考えられる。

### 論文審査の結果の要旨

本論文は、相分離を伴うゾル-ゲル法によってマクロ多孔性有機-無機ハイブリッド型シロキサンゲルを様々な形や大きさの微小鑄型内に作製し、相分離構造形成過程、及び微小鑄型界面の共存に起因する共連続相領域の変形挙動を詳細に調べたものである。また、微小流路内に作製したマクロ多孔性シロキサンゲルについて、高速液体クロマトグラフィー(HPLC)担体としての適用可能性の評価も行った。本研究で得られた成果は次の通りである。

1. 2次元微小空間内における相分離構造を、共焦点レーザースキャン顕微鏡を用いて3次元観察を行い、ゲル構造は界面付近で大きく変形することを明らかにしている。変形部分の平均曲率を調べることにより、ゲルの変形は相分離中にシロキサン成分が界面へ優先的に濡れることによって起きることを示している。また、鑄型サイズとゲルの構造周期長の比がある閾値よりも小さくなると、完全に濡れるといった現象、いわゆる「濡れ転移」が起きることを明らかにしている。
2. 1次元、0次元空間におけるゲルの構造変化は2次元の場合とほぼ同様に起きるが、鑄型の表面積/体積比がより増大するため、鑄型表面の親水性や疎水性などの影響が顕著に現れることを示している。また、ガラスチップ上に作製された溝中においては、構造周期長と溝幅の比に依存して、共連続構造から柱状構造へと鋭く構造が変化することを明らかにしている。
3. キャピラリー中に作製したマクロ多孔性シロキサンゲルをHPLC分離担体として性能評価を行った結果、同等の圧力損失を示す粒子充填カラムに比べて非常に高い理論段数を示すことを明らかにしている。また、出発組成に界面活性剤を導入することにより、細孔表面の性質を容易に変えられることを明らかにし、同ゲルを分離担体として応用することが可能であることを示している。

以上要するに、本論文は共連続多孔構造を有する有機-無機ハイブリッド型シロキサンゲルが微小空間において構造変化を起こすことに関して新たな知見を提供するとともに、マイクロHPLCへの応用可能性の検討を行ったもので、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あるものと認める。また、平成17年1月21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。