

(続紙 1)

京都大学	博士 (工 学)	氏名	金 鎮雄
論文題目	Preparation of Porous Materials with Aligned Pores by Unidirectional Freezing and Freeze-Drying (一方向凍結乾燥法による配向制御された多孔構造体の形成)		
(論文内容の要旨)			
<p>本研究では、最も簡単な多孔質体作成手法の一つである一方向凍結乾燥法を高分子溶液とコロイド溶液に適用し、さまざまな形態をもつマイクロ・ナノスケールの多孔構造を持つ高分子多孔質体やセラミック多孔質体が創製できることを示している。また、従来から、一方向凍結乾燥法により作製可能とされる樹状、セルラー、ラメラ、ファイバー構造などの多孔構造の形態が、操作条件や凍結溶液のどのような違いにより出来るのかについて、本研究の実験結果も含めて、統一的な形成メカニズムを提示することにより答えている。その成果は、以下のようにまとめられている。</p> <p>第一章では、一方向凍結乾燥法を含め、発泡法、抽出法など多孔質体の様々な作製方法についてまとめている。</p> <p>第二章では、生分解性を持っているためバイオ分野で幅広く利用されているポリ乳酸 (PLLA) と無水 1,4-ジオキサンの二成分溶液の一方向凍結乾燥により、マイクロハニカム構造が作製可能であることを示している。また、第三成分として水の存在により、多孔形態が表面が滑らかなマイクロサイズのチャンネル状のものから、表面がある秩序で凸凹する樹状のマイクロサイズのチャンネルに変化することを明らかにしている。</p> <p>第三章では、第二章の研究を構造の制御の面から発展させたものである。ポリ乳酸と非相溶でかつ水に可溶性なポリエチレングリコール (PEG) を混合した高分子・高分子・溶媒の三成分溶液を一方向凍結し、海島構造を多孔体壁面で形成したのち、ポリエチレングリコールを水抽出することでマイクロハニカムのチャンネル壁をナノオーダーの孔で多孔化できることを示している。</p> <p>第四章では、大きさの異なる単分散性の PSHMA 粒子 (poly [styrene-(co-2-hydroxyethyl metacrylate)]) とシリカ粒子の混合コロイド溶液を一方向凍結することにより、逆オパール構造を持つシリカのハニカム構造体が作製できることを示している。</p> <p>第五章では、本研究の理論的な総括として、今まで凍結乾燥法の様々な論文をまとめ、作製される多孔体の孔構造と凍結条件との関連を一方向凍結時の溶媒の成長メカニズムとして、統一的にまとめている。</p> <p>第六章は、本研究を総括し、今後の課題についてまとめている。</p>			

氏名

Kim, Jin Woong
(金 鎮雄)

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、一方向凍結乾燥法による配向性の高いマイクロ・ナノスケールの多孔構造を持つ高分子やセラミックの多孔質体の創製に関する実験的、原理的研究の成果をまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. 生分解性高分子として幅広く利用されているポリ乳酸 (PLLA) と無水 1,4-ジオキサンの二成分溶液の一方向凍結乾燥により、マイクロハニカム構造が作製可能であることを示し、その構造が、凍結速度、高分子溶液濃度により制御可能であることを明らかにした。また、第三成分の水の存在により、マイクロサイズのチャンネルの壁面が、滑らかなものから、樹状の氷晶に由来する凸凹を有するものに変化することを実験的に示し、界面の不安定性理論 (マリーンズ・セカーカ理論) によりその現象が原理的に起こり得ることを明らかにしている。
2. マイクロサイズのチャンネルの壁面にそれらを連結するナノスケールの細孔を形成させる手法として、高分子の相分離現象を利用する方法を考案した。具体的には、互いに非相溶な高分子であるポリ乳酸とポリエチレングリコール (PEG) を、双方を可溶性溶媒に溶解させた後、その溶液を一方向凍結し、海島構造をチャンネル壁面で形成させる。この多孔体からポリエチレングリコールを水により抽出することで、チャンネル壁にナノスケールの連結孔構造を付与できることを実験的に示している。
3. 一方向凍結乾燥法は高分子溶液のみならず、コロイド粒子の溶液にも原理的に適用可能である。凍結時に誘起される粒子パッキング現象を利用して、チャンネル壁にさらに高秩序な連通細孔構造を有するセラミック多孔体を作製することを試みた。具体的には、単分散性の PSHEMA 粒子 (poly [styrene-(co-2-hydroxyethyl methacrylate)]) とシリカ粒子という大きさの異なる 2 種類の粒子の混合コロイド溶液を一方向凍結することにより、逆オパール構造を持つシリカのハニカム構造体が作製できることを示している。
4. 本研究で得られた実験結果、ならびに一方向凍結乾燥法に関する従来論文で報告されている実験結果を、界面の不安定性理論であるマリーンズ・セカーカ理論と、共晶・偏晶合金の凝固理論である Jackson/Hunt 理論で整理し、作製される多孔体の細孔構造と凍結条件との因果関係を一方向凍結時の溶媒の成長メカニズムに着目して統一的にまとめた。この結果に基づき、同一種のコロイド溶液から、コロイド粒子の濃度、不純物の添加により、ファイバー (繊維) 状、ラメラ (層) 状、ポーラスラメラ (多孔層) 状、セルラーハニカム (層状ハニカム) 状、デンドライトハニカム (樹状ハニカム) 状などの多様な構造が創製できることを予見し、アルミナ粒子・PEG・水のコロイド溶液からの多孔体作製により上述の予見を実証している。

以上、本論文は、一方向凍結乾燥法を使って、配向性の高い多孔構造の成形体を、高分子溶液ならびにコロイド溶液から創製する実験的、原理的研究をまとめたもので、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 22 年 1 月 15 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。