

# 制限空間における 無機ゾルーゲル系の秩序形成

(課題番号 12450268)

平成12年度～13年度科学研究費補助金  
基盤研究(B)(2)研究成果報告書

平成14年4月

研究代表者 中西 和 樹  
(京都大学 工学研究科 助教授)

# 制限空間における 無機ゾルーゲル系の秩序形成

(課題番号 12450268)

平成12年度～13年度科学研究費補助金  
基盤研究(B)(2)研究成果報告書

平成14年4月

研究代表者 中西 和 樹  
(京都大学 工学研究科 助教授)

# 平成12年度～13年度科学研究費補助金 基盤研究(B)(2)研究成果報告書

本報告は京都大学大学院工学研究科材料化学専攻および京都工芸繊維大学繊維学部において行われた、制限空間における相分離を伴うゾルーゲル法による無機系多孔質材料の作製と、この過程によって形成される秩序構造の観察および解析に関する研究のうち、特に平成12年度～13年度科学研究費補助金基盤研究(B)(2)による研究成果を報告する。

課題番号 12450268

研究課題 制限空間における無機ゾルーゲル系の秩序形成

研究組織

研究代表者	中西 和樹 (京都大学工学研究科助教授)
研究分担者	藤田 晃司 (京都大学工学研究科助手)
研究分担者	陣内 浩司 (京都工芸繊維大学繊維学部講師)

研究経費

平成12年度	7,500千円
平成13年度	4,900千円
計	12,400千円

## 研究発表

### [1] 学会誌等

1. K. Nakanishi, S. Kumon, K. Hirao and H. Jinnai: "Porous Gel Coatings Obtained by Phase Separation in ORMOSIL System", *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol. **628**, 2000, CC7.6.1-11.
2. K. Nakanishi, R. Takahashi, T. Nagakane, K. Kitayama, N. Koheiya, H. Shikata and N. Soga: "Formation of Hierarchical Pore Structure in Silica Gel", *J. Sol-Gel Sci. & Tech.*, vol. **17**, 2000, 191-210.
3. 中西和樹、宮脇靖享、曾我直弘: 「メチルシリケートゾルーゲル系の相分離に及ぼす非イオン性界面活性剤の影響」, 高分子論文集, vol. 57(6), 2000, 396-401.
4. K. Nakanishi, H. Shikata and K. Hirao: "Deposition of Microcrystalline Silicalite within Sol-Gel Derived Macroporous Silica", *Proc. Joint ISHR & ICSTR*, ed. K. Yanagisawa and Q. Feng (25-28 July 2000, Kochi), 399-402.
5. R. Takahashi, K. Nakanishi and N. Soga: "Aggregation Behavior of Alkoxide-Derived Silica in Sol-Gel Process in Presence of Poly(ethylene oxide)", *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, **17**, 2000, 7-18.
6. K. Cabrera, D. Lubda, H.-M. Eggenweiler, H. Minakuchi, K. Nakanishi: "A New Monolithic-Type HPLC Column For Fast Separations", *J. High Resol. Chromatogr.*, **23**, 2000, 93-99.
7. K. Nakanishi, H. Shikata, N. Ishizuka, N. Koheiya and N. Soga: "Tailoring Mesopores in Monolithic Macroporous Silica for HPLC", *J. High Resol. Chromatogr.*, vol. **23**, 2000, 106-110.
8. N. Tanaka, H. Nagayama, H. Kobayashi, T. Ikegami, K. Hosoya, N. Ishizuka, H. Minakuchi, K. Nakanishi, K. Cabrera, D. Lubda: "Monolithic Silica Columns for HPLC, Micro-HPLC, and CEC", *J. High Resol. Chromatogr.*, **23**, 2000, 111-116.
9. N. Ishizuka, H. Minakuchi, K. Nakanishi, N. Soga, H. Nagayama, K. Hosoya and N. Tanaka: "Performance of a Monolithic Silica Column in a Capillary under Pressure-Driven and Electrodriven Conditions", *Anal. Chem.*, **72**, 2000, 1275-80.
10. K. Nakanishi: "Porous Gels Made by Phase Separation: Recent progress and future directions", *J. Sol-Gel Sci. & Tech.*, **19**, 2000, 65-70.
11. S. Kumon, K. Nakanishi and K. Hirao: "Macroporous Silicate Films by Dip-coating", *J. Sol-Gel Sci. & Tech.*, **19**, 2000, 553-557.
12. N. Ishizuka, K. Nakanishi, K. Hirao and N. Tanaka: "Preparation and Chromatographic Application of Macroporous Silicate in a Capillary", *J. Sol-Gel Sci. & Tech.*, **19**, 2000, 371-375.
13. H. Shikata, K. Nakanishi and K. Hirao: "Preparation of Silicalite-1 within Macroporous Silica Glass", *J. Sol-Gel Sci. & Tech.*, **19**, 2000, 769-773.
14. T. Fuchigami, M. Toki and K. Nakanishi: "Membrane Emulsification using Sol-gel Derived Macroporous Silica Glass", *J. Sol-Gel Sci. & Tech.*, **19**, 2000, 337-341.
15. K. Kajihara and K. Nakanishi: "Macroporous morphology of titania films prepared by sol-gel dip-coating method from a system containing poly(ethylene glycol) and poly(vinylpyrrolidone)", *J. Mat. Res.*, **16**, 2001, 58-66.
16. Y. Sato, K. Nakanishi, K. Hirao, H. Jinnai, M. Shibayama, Y.B. Melnichenko and G.D. Wignall: "Formation

- of ordered macropores and templated nanopores in silica sol - gel system incorporated with EO - PO - EO triblock copolymer”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **187/188**, 2001, 117-122.
17. N. Ishizuka, H. Minakuchi, K. Nakanishi, K. Hirao and N. Tanaka: “Chromatographic characterization of macroporous monolithic silica prepared via sol-gel process”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **187/188**, 2001, 273-279.
  18. N. Tanaka, H. Kobayashi, K. Nakanishi, H. Minakuchi and N. Ishizuka: “Monolithic LC Columns”, *Analytical Chemistry*, **73(15)**, 2001; 420A-429A.
  19. A. Oyane, M. Minoda, T. Miyamoto, K. Nakanishi, M. Kawashita, T. Kokubo and T. Nakamura: “Apatite Formation on Ethylene-vinyl Alcohol Copolymer Modified with Calcium Silicate”, *Transactions of the Sixth World Biomaterials Congress*, Vol. **III**, p. 1304, Ed. by A.F. von Recum and L.C. Lucas, Society for Biomaterials, U.S.A. 2000.
  20. R. Takahashi, S. Sato, T. Sodesawa, K. Suzuki, M. Tafu, K. Nakanishi and N. Soga: “Phase Separation in Sol-Gel Process of Alkoxide-derived Silica-Zirconia in the Presence of Poly(Ethylen Oxide)”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **84(9)**, 1968-76, 2001.
  21. A. Oyane, M. Minoda, T. Miyamoto, K. Nakanishi, M. Kawashita, T. Kokubo and T. Nakamura: “Apatite-Forming Ability of Ethylene-Vinyl Alcohol Copolymer Fibers Modified with a Silane Coupling Agent and Calcium Silicate Solutions”, *"MATERIALS SCIENCE FOR THE 21ST CENTURY"*, vol. B, pp.75-78, 2001.
  22. K. Nakanishi, Y. Sato, Y. Ruyat and K. Hirao: “Supramolecular Templating of Mesopores in Phase-Separating Silica Sol-gels Incorporated with Cationic Surfactant”, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, in press.
  23. A. Itagaki, K. Nakanishi and K. Hirao: “Phase Separation in Sol-Gel System Containing Mixture of 3- and 4-functional Alkoxysilanes”, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, in press.
  24. K. Kanamori, N. Ishizuka, K. Nakanishi, K. Hirao and H. Jinnai: “Phase Separation in Methylsiloxane Sol-Gel Systems in a Small Confined Space”, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, in press.
  25. D. Lubda, K. Cabrera, K. Nakanishi and H. Minakuchi: “Monolithic HPLC silica columns”, *J. Sol-Gel Sci. and Tech.*, **23(2)**, 185-187, 2002.
  26. K. Fujita, K. Tanaka, H. Sasaki, and K. Hirao, "Effect of Sodium Ion on Persistent Spectral Hole Burning in  $\text{Pr}^{3+}$ -Doped Silicate Glasses", *J. Lumin.*, **86**, 2000, 297-304.
  27. K. Fujita, K. Nouti, and K. Hirao, "Local Structure and Persistent Spectral Hole Burning of  $\text{Sm}^{2+}$  in Silica-Based Fibers", *J. Lumin.*, **86**, 2000, 305-310.
  28. K. Fujita, K. Tanaka, K. Yamashita, and K. Hirao, "Room-Temperature Persistent Spectral Hole Burning of  $\text{Eu}^{3+}$  -Doped Sodium Borate Glasses", *J. Lumin.*, **87-89**, 2000, 682-684.
  29. T. Taniguchi, K. Fujita, T. Ishihara, K. Tanaka, and K. Hirao, "Triboluminescence of Rare-Earth-Doped Celsian Polycrystals", *J. Soc. Mat. Sci. Jpn.*, **49**, 2000, 622-624.
  30. K. Tanaka, K. Fujita, T. Taniguchi, K. Hirao, and T. Ishihara, "Triboluminescence of Alkaline Earth Aluminate Polycrystals Doped with  $\text{Dy}^{3+}$ ", *J. Appl. Phys.*, **88**, 2000, 4069-4074.
  31. N. Matsuoka, K. Kitaoka, J. Si, K. Fujita, and K. Hirao, "Second-Order Nonlinearity and Optical Image Storage in Phenyl-Silica Hybrid Films Doped with Azo-Dye Chromophore Using Optical Poling Technique", *Opt. Commun.*, **185**, 2000, 467-472.

32. K. Tanaka, N. Tatehata, K. Fujita, and K. Hirao, "Preparation and Faraday Effect of EuS Microcrystal-Embedded Oxide Thin Films", *J. Appl. Phys.*, **89**, 2001, 2213-2219.
33. K. Fujita and K. Hirao, "Photoinduced Valence Changes of Samarium Ions Inside a Silica-Based Glass with Near-Infrared Femtosecond-Laser Pulses: Materials for Three-Dimensional Optical Memory", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **40**, 2001, 1651-52.
34. K. Fujita, C. Yasumoto, and K. Hirao, "Photochemical Hole Burning of Sm<sup>2+</sup> in Sodium Borate Glasses Induced by Near-Infrared Femtosecond-Laser Irradiation", *J. Ceram. Soc. Japan*, **109**, 2001, 484-488.
35. K. Fujita, M. Nishi, K. Tanaka, and K. Hirao, "Room-Temperature Photochemical Hole Burning of Eu<sup>3+</sup> in Sodium Borate Glasses", *J. Phys.: Condens. Matter*, **13**, 2001, 6411-6419.
36. K. Fujita, M. Nishi, and K. Hirao, "Ultrashort Laser Pulses Induced Persistent Spectral Hole Burning of Eu<sup>3+</sup> in Sodium Borate Glasses" *Opt. Lett.*, **26**, 2001, 1681.
37. K. Fujita, C. Yasumoto, and K. Hirao, "Photochemical Reaction of Samarium Ions within Sodium Borate Glasses Irradiated with Near-Infrared Femtosecond Pulsed Laser", *J. Lumin.*, in press.
38. K. Fujita and K. Hirao, "Temperature Dependence of Homogeneous Linewidths of Eu<sup>3+</sup>-Doped Sodium Aluminosilicate Glasses: High-Resolution Studies by Spectral Hole Burning and Fluorescence Line Narrowing", *J. Lumin.*, in press.
39. M. Nishi, K. Fujita, and K. Hirao, "Persistent Spectral Hole Burning Studies of Optical Linewidths in Eu<sup>3+</sup>-Doped Sodium Borate Glasses", *Phys. Chem. Glasses*, in press.
40. K. Miura, J. Qiu, S. Fujiwara, S. Sakaguchi, K. Fujita, and K. Hirao, "3D Optical Memory with Rewritable and Ultrahigh Density Using Valence State Changes of Samarium Ions" *Appl. Phys. Lett.*, in press.
41. H. Jinnai, Y. Nishikawa, R. J. Spontak, S. D. Smith, D. A. Agard, T. Hashimoto: "Direct measurement of interfacial curvature distributions in a bicontinuous block copolymer", *Phys. Rev. Lett.*, **84**, 2000, 518-521.
42. H. Jinnai, Y. Nishikawa, H. Morimoto, T. Koga, T. Hashimoto: "Geometrical Properties and Interface Dynamics: Time Evolution of Spinodal Interface in a Binary Polymer Mixture at the Critical Composition", *Langmuir*, **16**(9), 2000, 4380-4393.
43. T. Hashimoto, M. Hayashi, H. Jinnai: "Two-step phase separation of a polymer mixture. I. New scaling analysis for the main scattering peak", *J. Chem. Phys.*, **112**, 2000, 6886-96.
44. M. Hayashi, H. Jinnai, T. Hashimoto: "Two-step phase separation of a Polymer Mixture. II. Time evolution of structure factor", *J. Chem. Phys.*, **112**, 2000, 6897-6909.
45. H. Jinnai, Y. Nishikawa, S. H. Chen, S. Koizumi, T. Hashimoto: "Morphological Characterization of bicontinuous structures in polymer blends and microemulsions by inverse clipping method in the context of Clipped Random Wave model", *Phys. Rev. E*, **61**, 2000, 6773-6780.
46. M. Hayashi, H. Jinnai, T. Hashimoto: "Validity of linear analysis in early-stage spinodal decomposition of a polymer mixture", *J. Chem. Phys.*, **113**(8), 2000, 3414-22.
47. R. Hayashi, M. Takahashi, H. Yamane, H. Jinnai, H. Watanabe: "Dynamic Interfacial Properties of Polymer Blends under Large Step Strains: Shape Recovery of a Single Droplet", *Polymer*, **42**, 2001, 757-764.
48. H. Jinnai, K. Nakanishi, Y. Nishikawa, J. Yamanaka, T. Hashimoto: "Three-dimensional structure of a

sintered macroporous silica gel”, *Langmuir*, **17**(3), 2001, 619-625.

49. 西川幸宏、陣内浩司、長谷川博一、「細線化を用いた三次元ネットワーク構造のトポロジー解析」、*高分子論文集*, **58**(1), 2001, 13-21.
50. Y. Nishikawa, T. Koga, T. Hashimoto, H. Jinnai: “Measurements of Interfacial Curvatures of Bicontinuous Structure from Three-Dimensional Digital Images. 2. A Sectioning and Fitting Method”, *Langmuir*, **17**(11), 2001, 3254 – 65.
51. H. Jinnai, H. Yoshida, K. Kimishima, Y. Funaki, Y. Hirokawa, A. E. Ribbe, T. Hashimoto: “Observation of Fine Structure in Bicontinuous Phase-Separated Domains of a Polymer Blend by Laser Scanning Confocal Microscopy”, *Macromolecules*, **34**(15), 2001, 5186-91.
52. H. Jinnai, T. Kajihara, H. Watashiba, Y. Nishikawa, R. J. Spontak: “Direct Topological Measurements of Periodic Bicontinuous Morphologies”, *Phys. Rev. E Rapid Communications*, **64**, 2001, 010803(R)-010806(R).
53. H. Jinnai, H. Watashiba, T. Kajihara, Y. Nishikawa, M. Takahashi, M. Ito: “Surface Curvatures of Trabecular Bone Micro-Architecture”, *BONE*, **30**(1), 2002, 191-194.

## [2] 口頭発表

1. K. Nakanishi, N. Ishizuka, S. Kumon and K. Hirao: “Porous Gel Coatings Obtained by Phase Separation in ORMOSIL System”, MRS Spring Meeting, San Francisco, 24-28 April, 2000 (invited).
2. K. Nakanishi, N. Ishizuka, K. Hirao and N. Tanaka: “Chromatographic Characterization of Macroporous Monolithic Silica Prepared via Sol-gel Process”, The second international TRI/Princeton workshop, Characterization of porous materials: from angstroms to millimeters, Princeton, 19-21 June 2000.
3. K. Nakanishi, H. Shikata and K. Hirao: “Deposition of microcrystalline zeolite within macroporous silica”, Joint Sixth International Symposium on Hydrothermal Reactions & Fourth International Conference on Solve-Thermal Reactions, Kochi (Japan), 25-29 July 2000.
4. K. Nakanishi, Y. Sato and K. Hirao: “Monolithic silica gel-glasses with well-defined macropores and supramolecularly templated mesopores”, XIX International Congress on Glass, Edinburgh, 1-6 July 2001.
5. N. Ishizuka, H. Minakuchi, K. Nakanishi, K. Hirao, K. Hosoya and N. Tanaka, “PREPARATION AND EVALUATION OF MONOLITHIC SILICA WITH WIDE MESOPORES IN POLYPEPTIDE SEPARATION”, 24th International Symposium on High Performance Liquid Phase Separations and Related Techniques (HPLC2000), Seattle, WA, 25-30 Jun, 2000.
6. 板垣篤史, 中西和樹, 平尾一之: 「3官能および4官能ケイ素アルコキシド混合ゾルゲル系の相分離」、日本セラミックス協会2001年年会、早稲田大学(東京)
7. 金森主祥, 中西和樹, 平尾一之: 「微小空間におけるシリカゾルゲル系の相分離」、日本セラミックス協会2001年年会、早稲田大学(東京)
8. N. Ishizuka<sup>1</sup>, K. Nakanishi<sup>1</sup>, K. Hirao, M. Kyou, K. Hosoya, N. Tanaka and H. Minakuchi: “MONOLITHIC SILICA COLUMN APPLIED TO TWO-DIMENSIONAL SEPARATION IN HPLC”, 25th International Symposium on High Performance Liquid Phase Separations and Related Techniques (HPLC2001), Maastricht (The Netherlands), 17-22 Jun, 2001.
9. K. Nakanishi, Y. Sato, Y. Ruyat and K. Hirao: “Supramolecular Templating of Mesopores in Phase-Separating Silica Sol-gels Incorporated with Cationic Surfactant”, 11th Intn'l Workshop on Glasses,

Ceramics, Hybrids and Nanocomposites from Gels, Padova, 16-22 Sept 2001.

10. A. Itagaki, K. Nakanishi and K. Hirao: "Phase Separation in Sol-Gel System Containing Mixture of 3- and 4-functional Alkoxysilanes", 11th Intn'l Workshop on Glasses, Ceramics, Hybrids and Nanocomposites from Gels, Padova, 16-22 Sept 2001.
11. K. Kanamori, N. Ishizuka, K. Nakanishi, K. Hirao and H. Jinnai: "Phase Separation in Methylsiloxane Sol-Gel Systems in a Small Confined Space", 11th Intn'l Workshop on Glasses, Ceramics, Hybrids and Nanocomposites from Gels, Padova, 16-22 Sept 2001.
12. 大和貴充, 中西和樹, 平尾一之: 「長鎖架橋ポリシルセスキオキサン系の相分離と細孔特性」、日本セラミックス協会第14回秋季シンポジウム, 2001年9月26-28日、東京工業大学(東京都)。
13. N. Ishizuka, H. Minakuchi, K. Nakanishi, K. Hirao, M. Motokawa, H. Kobayashi and N. Tanaka: MONOLITHIC SILICA COLUMNS FOR MICRO-HPLC,  $\mu$ TAS2001 (Fifth International Conference on Miniaturized Chemical and Biochemical Analysis Systems), Monterey, CA, 26-29 Oct. 2001.
14. 西 正之、藤田 晃司、平尾 一之、"Eu<sup>3+</sup>ドープガラスの室温永続的スペクトルホールバーニング特性"、日本セラミックス協会 2000 年年会、東北大学(仙台市)
15. 藤田 晃司、西 正之、藤田 晃司、"Eu<sup>3+</sup>ドープガラスの光化学反応による室温スペクトルホールバーニング"、日本化学会第 78 回春季年会(2000 年)、日本大学(船橋市)
16. 荒木 竜平、藤田 晃司、平尾 一之、"多光子過程によるガラス材料の内部改質"、日本化学会第 78 回春季年会(2000 年)、日本大学(船橋市)
17. K. Fujita, C. Yasumoto and K. Hirao, "Valence Changes of Samarium Ions Within a Transparent Glass by Near-Infrared Laser Irradiation For Three-Dimensional Optical Memory", *International Symposium on Optical Memory*, Hokkaido Japan (2000).
18. K. Fujita and K. Hirao, "Room-Temperature Photochemical Hole Burning of Eu<sup>3+</sup>-Doped Inorganic Glasses", International Chemical Congress (PACIFICHEM) Honolulu, Hawaii (2000).
19. 荒木 竜平、藤田 晃司、平尾 一之、"超短パルスレーザーによる非線形光学結晶の析出"、セラミック基礎科学討論会(2001 年)、三重大学(津市)
20. 安本 親文、藤田 晃司、平尾 一之、"フェムト秒レーザー照射したナトリウムホウ酸塩ガラスにおける Sm<sup>2+</sup>の光化学ホールバーニング"、セラミック基礎科学討論会(2001 年)、三重大学(津市)
21. K. Fujita, M. Nishi and K. Hirao, "Room-Temperature Photochemical Hole Burning of Eu<sup>3+</sup>-Doped Glasses", *SPIE - Rare-Earth-Doped Materials and Devices V*, San Jose, USA (2001).
22. 西 正之、藤田 晃司、平尾 一之、"フェムト秒レーザーを照射した Eu<sup>3+</sup>ドープガラスからの永続的スペクトルホールバーニング発現" 日本セラミックス協会 2001 年年会、早稲田大学(東京)
23. K. Fujita, M. Nishi, and K. Hirao, "Room-Temperature Persistent Spectral Hole Burning of Eu<sup>3+</sup>-Doped Glasses", *XIX International Conference on Glass*, Edinburgh, Scotland (2001).
24. M. Nishi, and K. Fujita, and K. Hirao, "Room-Temperature Photochemical Hole Burning of Eu<sup>3+</sup> in Sodium Borate Glasses", *7<sup>th</sup> International Meeting on Hole Burning, Single Molecule, and Related Spectroscopies: Science and Applications*, Taipei, Taiwan, ROC (2001).
25. K. Fujita, C. Yasumoto, and K. Hirao, "Highly Efficient Photochemical Hole Burning of Sm<sup>2+</sup> in Sodium

Borate Glasses Induced by Near-Infrared Femtosecond Laser Irradiation", 7<sup>th</sup> Internatinal Meeting on Hole Burning, Single Molecule, and Related Spectroscopies: Science and Applications, Taipei, Taiwan, ROC (2001).

26. 村井 俊介、藤田 晃司、平尾 一之、"EuTiO<sub>3</sub>の磁気および誘電的性質", セラミック基礎科学討論会 (2002年)、大阪大学 (吹田市)
27. 陣内浩司、塚尾聡彦、阿部成彦、山口政之、高橋雅興: 「共焦点レーザースキャン顕微鏡によるポリエチレン発泡体の構造観察」、第49回高分子年次大会、2000年5月29日 31日、名古屋国際会議場
28. 西川幸宏、陣内浩司、長谷川博一: 「共連続相分離構造の三次元像に適用可能な三次元細線化法の開発」、第49回高分子年次大会、2000年5月29日 31日、名古屋国際会議場
29. 柳田文、陣内浩司、西川幸宏、中西和樹、高橋雅興: 「シリカ多孔体ゲルの三次元構造観察」、第49回高分子年次大会、2000年5月29日 31日、名古屋国際会議場
30. 佐々井幸介、山根秀樹、陣内浩司、高橋雅興: 「ポリ (D-乳酸) を添加したポリ (L-乳酸) の結晶化挙動」、第49回高分子年次大会、2000年5月29日 31日、名古屋国際会議場
31. 渡場秀将、陣内浩司、西川幸宏、山根秀樹、高橋雅興: 「高分子混合系の共連続相分離構造のトポロジ的な特徴について」、第49回高分子討論会、2000年9月27-29日、東北大学
32. 北岸一志、陣内浩司、西川幸宏、高橋雅興: 「拘束空間内における液体二成分混合系の相分離過程における研究」、第49回高分子討論会、2000年9月27-29日
33. 水野耕平、陣内浩司、高橋雅興: 「高分子二成分混合系の粘弾性相分離過程の研究」、第49回高分子討論会、2000年9月27-29日
34. 梶原隆志、陣内浩司、西川幸宏、伊東昌子、山根秀樹、高橋雅興: 「高分子系の相分離構造と海綿骨の構造との類似性について」、第49回高分子討論会、2000年9月27-29日
35. 陣内浩司、西川幸宏、長谷川博一: 「細線化による三次元トポロジーの解析手法の開発」、第49回高分子討論会、2000年9月27-29日
36. 北岸一志、陣内浩司、高橋雅興: 「拘束空間が高分子二成分混合系の相分離構造に与える影響について」、第50回高分子年次大会、2001年5月23-25日
37. 長命正樹、陣内浩司、高橋雅興: 「ブロック共重合体添加による高分子混合系の相分離構造界面の制御に関する研究」、第50回高分子年次大会、2001年5月23-25日
38. 水野耕平、山中清弘、陣内浩司、小山岳人、高橋雅興、田中肇: 「高分子二成分系におけるぬれ (wetting) と試料厚みの構造形成過程に与える影響」、第50回高分子年次大会、2001年5月23-25日
39. 松尾幸治、林利香、陣内浩司、高橋雅興: 「PS/PMMA ブレンド熔融物の連続構造と動的粘弾性および大変形応力緩和挙動」、第50回高分子年次大会、2001年5月23-25日
40. 陣内浩司: 「骨構造の連結性の定量評価法について」、第3回骨強度研究会、2001年5月12日、六甲山ホテル
41. 伊東昌子、西田暁史、林 邦昭、江尻貞一、池田 聡、陣内浩司、八木直人: 「シンクロトロンX

線CTを用いた骨質評価の可能性の検討」、第19回日本骨代謝学会、2001年8月8日、名古屋国際会議場

42. 陣内浩司 (招待講演) : 「骨立体構造の評価法」、骨代謝学会 (イブニングセミナー)、2001年8月10日、名古屋国際会議場
43. 西川幸宏、陣内浩司、Richard J. Spontak : 「ブロック共重合体の共連続ミクロ相分離構造のTEM-CT像の異方性解析」、第50回高分子討論会、2001年9月12-14日
44. 長命正樹、陣内浩司、高橋雅興 : 「高分子混合系の相分離過程のブロック共重合体添加による界面構造制御についての研究」、第50回高分子討論会、2001年9月12-14日
45. 水野耕平、中野貴博、陣内浩司、高橋雅興、高井治、小山岳人、田中肇 : 「粘弾性相分離と表面の濡れの相分離過程に与える影響」、第50回高分子討論会、2001年9月12-14日
46. Hiroshi Jinnai, Masako Ito, Richard J. Spontak: 「Morphological Similarity Between a Trabecular Bone Micro-Architecture and a Phase-Separated Structure in a Polymer Mixture」 "Second International Symposium on Biomimetic Materials Processing", 15-17 January 2002.
47. 陣内浩司 : 「三次元顕微鏡によるナノおよびミクロスケールの高分子材料の構造解析」、第46回高分子材料セミナー、2002年2月8日

### [3] 出版物 (総説論文)

1. 中西和樹 : 「ゾルーゲル法による新しい多孔質ガラスとその表面機能」、化学工業, 51巻12号, 2000年, 52-55.
2. 中西和樹 : 「マクロ多孔性シリカのメソ孔制御と分離媒体への応用」、セラミックス, 36巻(12), 2001年, 940-942.
3. 中西和樹 : 「多重細孔シリカによる一体型液体クロマトグラフィーカラム」、セラミックス, 37巻(3), 2002年, 173-175.
4. 中西和樹 : 「有機無機ハイブリッド多孔体」、ニューガラス, 17巻3号, 2002年.
5. 中西和樹 : セラミック工学ハンドブック、技報堂出版(株)、2002年 (分担執筆)
6. 藤田 晃司 "希土類イオンを添加したガラスの室温永続的ホールバーニング"、新しいフォトニクス時代の材料とデバイス(ティー・アイ・シー出版) (分担執筆) 15章 pp. 98-104 (2000).
7. 藤田 晃司 "希土類イオンの光化学反応を利用したガラスからの新しい機能発現"、「化学と工業」(化学のフロンティア特集号) 54, pp.152-155 (2001).
8. 藤田 晃司, 平尾 一之 "次世代のフォトニックガラス材料の開発"、「機能材料」(21世紀の新材料・新技術、シー・エム・シー出版) 21(8), pp.22-29 (2001).
9. 平尾 一之, 藤田 晃司 "光機能を有する希土類イオン含有ガラス"、「未来材料」(エヌ・ティー・エヌ出版) 1(12), p.20-25 (2001).
10. K. Fujita, K. Tanaka, T. Ishihara, and K. Hirao, "Triboluminescence of Materials and Its Applications to Sensors" in The Encyclopedia of Smart Materials, edited by J.A. Harvey (Wiley, New York) in press.

11. 陣内浩司：「幾何学から見た骨構造解析」、THE BONE 特集「骨梁測定の最近の進歩」、メディカルレビュー社、vol. 15 number 1 57-62 (2001).
12. 陣内浩司：「骨微細構造の幾何学的解析」、腎と骨代謝、日本メディカルセンター、Vol. 14 No. 4、pp. 287 - 294 (2001).
13. 「ナノテクノロジーから宇宙まで「超への挑戦」：高分子構造の評価技術確立へ」、平成13年11月30日日本工業新聞掲載
14. 陣内浩司：「三次元骨梁形態の解析」、骨粗鬆症の椎体骨折—骨の量、構造と強度 中村利孝 編、メディカルカルチュア、第2章3節および第4章5節、印刷中

## 研究成果

シリカおよび有機-無機ハイブリッド組成のゲル試料を、薄膜状、繊維状および微小円柱の形態で相分離を伴うゾル-ゲル反応によって作製した。薄膜状ゲルの作製は向かい合わせた親水性あるいは疎水性修飾した二枚のガラス板の間隔を様々に変えて閉鎖系において、繊維状ゲルの作製はガラスキャピラリー内において、微小円柱状ゲルは連続貫通孔をもつ多孔質シリカ中において、それぞれ行った。30 $\mu\text{m}$ 程度までの薄膜状空間では、シリカ系においても疎水性の高い重合体が生成する有機-無機ハイブリッド系においても、空間サイズの減少とともに同一組成同一条件から生じる秩序構造の平均サイズは大きくなった。また有機-無機ハイブリッド系の試料では、疎水性基板表面におけるスキン層形成が顕著となり、基板近傍ではゲル骨格の欠乏層と円柱型骨格の形成が観察された。フルオレセインを導入したゲルの、共焦点顕微鏡による3次元観察と骨格構造の構造関数への変換によって、基板近傍では表面誘起スピノーダル波が重畳し、異方性の高い構造が生じる可能性が示唆された。また親水性基板表面でも基板近傍でのゲル骨格の欠乏層を伴う同様の構造が観察された。これはガラス表面のシラノール基と、ゲルを形成するシロキサン重合体中のシラノール基との化学結合形成によって、相分離によって形成するゲル骨格の一部が固定されることにより、重合体-基板間の反発相互作用との妥協的な構造として生じたものと推察した。キャピラリー内でも、壁面近傍のゲル骨格欠乏層が顕著に観察されたが、3次元的に拘束された微小円柱上の空間では、自由空間で形成されるものよりもはるかに細かい相分離構造が形成された。

このような知見を用いて、キャピラリー内に連続貫通孔と連続ゲル骨格からなる秩序構造をもつシリカおよびメチルシロキサゲルを作製し、適当なメソ孔形成および表面修飾過程を経た後、液体クロマトグラフィーの分離媒体として応用した。キャピラリー内に形成された多孔体は、気孔率80%以上の非常に透過性の高い構造を持ち、圧力駆動よりも電気浸透流駆動モードにおいて高い分離効率を示した。また1 m以上の長いキャピラリーカラムが容易に作製され、カラムあたり100,000理論段以上の高性能な分離を達成した。