

氏 名	こ ばやし とし あき 小 林 稔 明
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	論 工 博 第 3824 号
学位授与の日付	平 成 17 年 1 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	Self-Assembling Processes and Sol-Gel Transition of 1,3: 2,4-bis- O-(<i>p</i> -methylbenzylidene)-D-sorbitol (1,3:2,4-ビス-O-(<i>p</i> -メチルベンジリデン)-D-ソルビトールの自己組織化 過程およびゾル-ゲル転移)
論文調査委員	(主 査) 教 授 橋 本 竹 治 教 授 糊 谷 信 三 教 授 瀧 川 敏 算

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、低分子ゲル化剤1,3:2,4-ビス-O-(*p*-メチルベンジリデン)-D-ソルビトール (PDTS) が有機溶媒, オリゴマー, 高分子融液の中で形成する自己組織化過程およびゾル-ゲル転移の機構に関する研究結果をまとめたものである。序章, 第1章から第5章の本論および概要から構成されている。

序章において, 本研究の背景およびゾル-ゲル転移にともなう PDTS の自己組織化過程を研究する工業的意義および学術的意義ならびに本研究の目的を記述している。

第1章において, 巨視的スケールにおける PDTS/有機溶媒系のゲルおよびゾル-ゲル転移の特徴を明らかにしている。PDTS は, PDTS の濃度 (Φ_{PDTS}) 0.2~6 重量%程度で, 物理ゲルを形成する。マトリックスの溶解度パラメーター (SP) が PDTS の SP 値に近いほど, マトリックスの溶媒としての特性が良好となるので, PDTS 溶液は安定になり, ゾル-ゲル転移温度 (T_{ig}) が低下し, ゾル-ゲル転移濃度 (Φ_{ig}) が増大し, PDTS の凝集発熱量は $43.1 \sim 109.7 \text{ Jmol}^{-1}$ の範囲で小さな値をとる。また, ゲル中の PDTS の結晶構造はマトリックスの SP に依存しないで, 同一の結晶構造を形成する。

第2章において, PDTS/ジブチルフタレート (DBP) 系について, 温度 T と Φ_{PDTS} をパラメータとするゾル-ゲル転移とゲル形態の相図を作成した。そして, 周期的濃度ゆらぎが凍結されたゲル形態について, ゾル-ゲル転移の機構を解明した。はじめに, スピノーダル分解 (SD) により PDTS がリッチな液相とプアーな液相の相分離構造が形成される。続いて, PDTS リッチ相内部で固体 (固) /液体 (液) 相転移により PDTS 結晶フィブリルのパーコレーション構造を形成してゲル化し, 液/液相分離構造の時間発展は停止する。この結果, 約 $10 \mu\text{m}$ の周期をもつ液/液相分離構造がゲル中に凍結される。凍結される周期長の大きさは, SD あるいは固/液相転移プロセスに依存することを明らかにしている。PDTS フィブリルのパーコレーションは, 下限の大きさが約 16 nm , 上限の大きさが凍結される周期長の大きさのマスフラクタル構造である。

第3章において, PDTS 濃度2.5重量%の PDTS と単分散ポリスチレン (PS-60, $M_w = 6.4 \times 10^4$) との系 PS-60/2.5 について, ゾルおよびゲルの粘弾性的特長を明らかにしている。1) 分子分散した PDTS 分子は溶融 PS の粘弾性関数に何の影響も及ぼさない。2) ゲルのマスターカーブは, ゾルのそれとはまったく異なり, 観測した換算周波数領域で, PDTS フィブリルのネットワーク構造を反映した粘弾性挙動を示す。

第4章および第5章において, PS-60/2.5 について, ゾル-ゲル転移の過程およびゾル-ゲル転移点近傍の特徴を解明している。

ゲル形成過程におけるゲル化点 (GP) において, 貯蔵弾性率 G' および損失弾性率 G'' は角周波数 ω の指数則 $G' \sim G'' \sim \omega^n$ で表示され, パーコレーション理論の予測値 $n=2/3$ を満足する。 $G'(\omega)$ および $G''(\omega)$ の時間発展について, GP 近傍のゾル状態で, G' および G'' のマスターカーブが得られる。よって, i) PDTS フィブリル構造の自己相似性を反映した力学応答が成立しており, ii) シフトファクターから, 零せん断粘度の臨界指数 $k=1.4 \pm 0.1$ および平衡弾性率の臨界指数 $z=3.1 \pm 0.1$ が算出される。さらに, 散乱法および粘弾性により得られた結果を比較して, GP における PDTS フィブリ

ル構造の特徴を解明している。1) PDTS フィブリルは、3次元空間において $d_f=2.5$ のマスマフラクトルである。2) クエンチ温度の深さが大きくなるにつれて、 d_f は変化しないがフラクタル構造の下限の大きさは小さくなる。架橋点間距離が短くなり、架橋密度が大きくなり、ゲル強度が増大する。そして、パーコレーション理論によれば、 $n=2/3$ および $d_f=2.5$ を満足するクラスターモデルは、ゲル中で次の2つの条件を満たす；1) 排除体積効果を認め、2) 流体的相互作用は完全に遮蔽される。

概要において、本論文で得られた成果の要約を記述している。第1～5章に記載された成果は、有機液体中および高分子融液中での低分子ゲル化剤 PDTS の自己組織化過程および物理ゲル形成の機構をはじめて明らかにしたものであり、注目に値する。

論文審査の結果の要旨

本論文は、有機溶媒あるいは高分子融液中での低分子ゲル化剤1,3:2,4-ビス-*O*-(*p*-メチルベンジリデン)-D-ソルビトール (PDTS) の自己組織化過程および物理ゲル形成の機構を研究した結果についてまとめたものであり、得られた主な結果は次のとおりである。

1. PDTS ゲルの形成には、ゾル-ゲル転移の臨界温度および臨界濃度からのクエンチの深さに応じて、次の2通りの相転移プロセスがある。i) 固体-液体 (固/液) 相転移；クエンチが浅い時、PDTS は固/液相転移により PDTS 結晶フィブリルのパーコレーション構造からなる球晶を形成する。この密度の低いフィブリルのパーコレーション構造の間の空間に多量の有機液体を包含して、巨視的スケールで均一な構造を有するゲルを形成する。ii) 液体-液体 (液/液) 相転移と固/液相転移との競争；クエンチが深い時、はじめに、スピノーダル分解により PDTS がリッチな液相とプアーな液相から成る相分離構造が形成される。続いて、PDTS リッチ相内部で、固/液相転移により、PDTS 結晶フィブリルのパーコレーション構造を形成してゲルを形成し、液/液相分離構造の時間発展は停止する。このため、約 $10\mu\text{m}$ の周期をもつ相分離構造がゲル中に凍結された、二つの相転移に由来する二重構造が形成される。
2. PDTS フィブリル構造は、断面の直径が約 10 nm の表面が平滑なプロトフィブリルを基本構造単位とし、この基本単位からなるマスマフラクトル構造であり、ゲル化点 (GP) およびその近傍のゾル状態でパーコレーション理論にしたがう。このフラクタル構造の特徴は、フラクタル次元 d_f およびフラクタル構造の上限 (1-ii) の凍結された液/液相分離の周期長) と下限の大きさにより特徴づけられる。GP において、 d_f はクエンチ温度 (ΔT) の深さによらず一定である。他方、 ΔT が深いほどフィブリル構造の架橋点間距離が短くなり、架橋密度が大きくなるため、ゲル強度は増大する。

以上、本論文は、ゾル-ゲル転移にともなう PDTS 分子の自己組織化機構および物理ゲルのゲル化点ならびにゲル形成機構をはじめて解明したものであり、学術上、實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16年12月22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。