

氏 名	くに よし みのる 国 吉 稔
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	論 工 博 第 3918 号
学位授与の日付	平 成 18 年 11 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	Studies on Phenyl- modified Polysiloxane Low- melting Glass: Preparation through Sol Concentration Method and Rapid Heat Treatment (フェニル修飾ポリシロキサン低融点ガラスの合成に関する研究：ゾル濃縮 法および急速高温熱処理による合成)
論文調査委員	(主 査) 教 授 横 尾 俊 信 教 授 平 尾 一 之 教 授 渡 辺 宏

論 文 内 容 の 要 旨

本論文はフェニル修飾ポリシロキサン低温溶融性ガラスの新規合成方法であるゾル濃縮法 Sol Concentration Method (SCM), 急速高温熱処理 Rapid Heat Treatment (RHT) の開発およびメカニズムの解明, ならびにそれらの手法によって合成されたガラスの熱的, 光学的, 化学的特性(耐水性)及び構造に関する研究の成果についてまとめたものであり, General Introduction, 本編 4 章, Summary から構成されている。

第 1 章では, フェニル修飾アルコキシシランの加水分解, 重縮合の反応速度に及ぼす酸触媒種, 水の添加量, pH, 反応温度等の影響について GPC および ^{29}Si NMR 等に基づいて詳細に調べている。その結果, 酢酸触媒下で原料アルコキシシランに対し水を過剰量添加した場合(ゾルの初期 pH は約 3), 加水分解が完結した後に重縮合が進行することを明らかにしている。従来のゾルーゲル法において加水分解, 重縮合反応速度をそれぞれ独立に制御することは極めて難しいと考えられてきたが, 新しい反応プロセスによりこれまでにない構造ならびに特性を有する材料が創製される可能性が示されている。

第 2 章では, フェニル修飾ポリシロキサン低温溶融性ガラスの新規合成方法である SCM について報告している。前章で得られたゾルの加水分解, 重縮合の反応性に関する知見に基づいてゾルを加熱濃縮すると, ゲル化することなくガラス融液が直接得られることを見出している。SCM では, ゾルーゲル転移に伴う大きな体積収縮がないため, クラックを発生することなくバルク体を容易に作製できることを明らかにしている。さらに, 濃縮過程におけるガラス融液相と水相との間の相分離現象を利用して, 酸触媒などの反応残渣を抽出, 除去し精製できることを見出している。従来のハイブリッド材料は反応残渣の残存あるいは低い耐熱性のため黄変する場合が多いが, SCM により得られたガラスは近紫外-可視光波長領域で極めて高い透過性を示し, 長時間加熱後も黄変しないことが確認されている。また, SCM による処理過程でのネットワーク構造の変化についても考察している。

第 3 章では, フェニル修飾ポリシロキサン低温溶融性ガラスの構造や熱特性に重要な影響を及ぼす急速高温熱処理 RHT について報告している。前章の SCM によって作製されたガラスを 250°C で 1 時間減圧加熱すると, シラノール基がほぼ消失し, 重縮合反応が完結することを見出している。さらに $400-525^{\circ}\text{C}$ で 5 分間 RHT を行うと, $(1-x)\text{PhSiO}_{3/2}-x\text{Ph}_2\text{SiO}_{2/2}$ ガラスの分子量と軟化温度が変化することを見出しているが, これは RHT によりガラス中の D ユニットの Si-O-Si 結合が選択的に開裂することが, RHT 前後のネットワーク構造の変化から実験的に確認されている。また, 500°C 以下の RHT では Si-O-Si 結合の開裂と分子内再配列が起こり, そして 500°C 以上の RHT では Si-O-Si 結合の開裂, 低分子量成分の蒸発, 一部のフェニル基の燃焼およびそれに伴う分子間再配列が起こるものと推察されている。RHT の温度及び時間を変化させることにより, ガラスの組成や架橋度を変化させることなく軟化温度を制御できる可能性が示されている。また, RHT 過程でのガラス構造の変化についても考察している。

第 4 章では, SCM 及び RHT によって作製されたフェニル修飾ポリシロキサン低温溶融性ガラスの耐水性及び光学的特

性について報告している。得られたガラスは親水性のシラノール基をほとんど含有せず、また熔融により緻密化しているため、極めて低い吸水率を示すことを明らかにしている。さらに近紫外－可視光波長領域で極めて高い透過性を示し、屈折率分散特性の温度変化が極めて小さいことを見出している。このような特性を持つ低温溶融性ガラスは従来の鉛含有低温溶融性ガラスや透明樹脂に代わる非常に有用な透明材料として期待される。

以上のように本研究では、フェニル修飾ポリシロキサン低温溶融性ガラスの新規合成方法の提案を行い、その合成法に基づいて、ガラスの作製を行い、得られたガラスの物性及び構造を明らかにしている。作製したガラスは、200℃以下での低温溶融性、優れた光学特性、耐熱性や耐水性により、従来の鉛含有低温溶融性ガラスや透明有機高分子に代わる新たな封止、封着用透明材料や光学用透明材料として期待されるものである。

論文審査の結果の要旨

本論文は、フェニル修飾ポリシロキサン低温溶融性ガラスの新規合成法であるゾル濃縮法 Sol Concentration Method (SCM)、急速高温熱処理 Rapid Heat Treatment (RHT) の開発およびメカニズムの解明、ならびにそれらの手法を用いて合成したガラスの物性及び構造に関する研究の結果をまとめたものであり、得られた主な成果は次の通りである。

1. 酢酸触媒下でアルコキシシランに対して水が過剰量添加されたゾルでは、加水分解が完結した後に重縮合が進行することを見出している。それぞれのプロセスの反応速度を独立に制御できる新しい反応プロセスの開発によりこれまではない構造ならびに特性を有する材料が創製される可能性が示唆されている。
2. ゾルの加水分解、重縮合反応に関する知見に基づいて、ゾルを加熱濃縮するとゲル化することなく、ガラス融液を直接得る合成方法 (SCM) を見出している。SCM 過程におけるネットワーク構造の変化を調べ、SCM のメカニズムを明らかにしている。
3. SCM により得られたガラスを 250℃ で 1 時間減圧加熱することにより、シラノール基が消失し、さらに 400-525℃ という高温で 5 分間急速加熱する急速高温熱処理 (RHT) の適用により、組成を変えることなく分子量と軟化温度を特定の範囲内で制御できることを見出している。RHT 過程でのガラス構造の変化を調べ、RHT のメカニズムを明らかにしている。
4. SCM 及び RHT によって作製されたガラスは親水性のシラノール基を含有せず、熔融により緻密（無孔）化されているため、極めて低い吸水率を示すことを明らかにしている。さらに、近紫外－可視光波長領域で極めて高い透過性を示し、屈折率分散特性の温度変化が極めて小さいことを明らかにしている。

以上要するに本論文は、フェニル修飾ポリシロキサン低温溶融性ガラスの合成、物性ならびに構造に関して貴重な知見を提供したもので学術上、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18年10月24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。