

氏 名	お 生	ご し	と も	き
	生	越	友	樹
学位(専攻分野)	博	士	(工	学)
学位記番号	工	博	第 2538 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 高 分 子 化 学 専 攻	
学位論文題目	Synthesis and Characterization of Nano-Structured Organic-Inorganic Polymer Hybrids Based on Sol-Gel Method (ゾル-ゲル法を利用したナノ高次構造を形成する有機-無機ポリマーハイブリッドの合成および解析)			
論文調査委員	(主 査)	教 授 中 條 善 樹	教 授 伊 藤 紳 三 郎	教 授 澤 本 光 男

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、ナノ・高次構造を形成する有機-無機ポリマーハイブリッドの新規合成法の開発とその機能化、さらに得られたハイブリッド材料が有する特性を論じた結果をまとめたものであり、全17章より構成されている。

序論では、ゾル-ゲル法を利用した有機-無機ハイブリッド材料を概観している。その特性・応用について紹介するとともに、本論文の目的や特色、各章の概要が述べられている。

第1章では、新規ハイブリッドの合成法の開発を目的として、ゾル-ゲル法によるシリカゲルの形成と同時に、金属-ビピリジル錯体の架橋による有機高分子のゲル化を行うことで、均一透明なハイブリッドが得られることが示されている。

第2章では、第1章で得られたハイブリッド材料の耐溶剤性や熱安定性が、有機高分子間の架橋点密度や架橋点である金属-ビピリジル錯体の熱的・速度論的安定性にどのように影響するかを明らかにしている。

第3章では、第1章で考案した手法が、ポリフッ化ビニリデンのようなその他のゲル化機構に応用できることを明らかにしている。

第4、5章では、ポリマーアロイの手法である相溶化剤を用いる手法が、ハイブリッド材料の合成にも応用可能であることを示している。第4章では、相溶化剤として、シクロデキストリンを用いることで、これまでの合成法では困難であったポリオレフィンとシリカゲルとのハイブリッドの合成に成功している。第5章では、DMFやDMAcのような両親媒性溶媒を相溶化剤として用いることにより、様々な汎用有機高分子とシリカゲルとのハイブリッドが得られることを明らかにしている。

第6章では、pHコントロールにより、アニオン性高分子とシリカゲルのハイブリッドの合成を示している。

第7章では、ギ酸溶媒下での非加水分解性ゾル-ゲル反応を利用することにより、一般的な汎用溶媒には難溶であるナイロン系高分子とシリカゲルとのハイブリッドの合成が可能であることを示している。

第8章では、無機化合物として、優れた電氣的・光学的特性を有するバナジアを用いたハイブリッドの合成を示している。バナジアの酸化・還元により、ハイブリッド材料の特性が大きく変化することを明らかにしている。

第9章では、フィルム状ではなくコロイド状のハイブリッドが水中においてハイブリッドの合成を行うことにより容易に得られることを示している。

第10章では、不揮発性、不燃性、耐熱性、イオン導電性といった従来の液体にはない特性を有するイオン性液体をシリカゲルと複合化した“有機-無機ハイブリッド型イオン性液体”について示している。

第11、12章では、ケージド化合物(光保護基)を用いることにより、感光性ハイブリッドの創成を行っている。第11章では、有機-無機間の相互作用部分にケージド化合物を導入することにより、光照射の有無で得られる複合体の均一性の制御に成功している。第12章では、ケージド蛍光化合物をハイブリッドに導入することにより、光照射部のみ蛍光発光を示す光パターンニングハイブリッドの創成を行っている。

第13章では、光照射により得られるハイブリッドの構造を *semi*-IPN 構造から IPN 構造への変換を行っている。IPN 化によるハイブリッド材料の特性変化を明らかにしている。

第14、15章では、タッピングモード AFM 測定により、有機-無機ハイブリッド材料のナノ構造観察を行っている。第14章では、有機成分と無機フィラー間のヤング率の違いを利用することで、サンプル表面・内部のゾル-ゲル反応の進行による硬化度を明らかにしている。第15章では、用いる基板のハイブリッド材料への影響をタッピングモード AFM 測定により明らかにしている。

第16、17章では、導電性高分子を用いたハイブリッド材料の開発を行っている。第16章では、導電性高分子をシリカゲル中に分子レベルで分散させたハイブリッドの合成とともに、10nm 程度の導電性高分子からなるミセルとシリカゲルとのハイブリッドの合成についても述べている。第17章では、絶縁体のシリカ骨格からなるシルセスキオキサンを導電性高分子側鎖に導入した新規ハイブリッドポリマーの合成およびその特性について明らかにしている。

論文審査の結果の要旨

本論文は、ゾル-ゲル法を用いたハイブリッド材料の新規合成法の開発とその機能化、さらにハイブリッド材料のナノ構造解析とそのナノ高次構造制御を目的として研究を行ったものであり、得られた主な成果は以下の通りである。

1. 有機-無機ポリマーハイブリッドの新規合成法の開拓を目的として、ゾル-ゲル反応から得られるシリカゲルの形成と同時に、有機高分子のゲル化を進行させることにより、両成分がナノレベルで分散した高分子相互侵入網目 (IPN) 構造を形成するハイブリッドの合成に成功した。この手法を用いることで、これまではナノレベルの複合化が困難であった疎水性高分子や含フッ素高分子のハイブリッド化が可能となった。
2. 機能性ハイブリッドの開発を目的として、光刺激により得られるハイブリッドの均一性・高次構造の制御に成功した。またハイブリッド材料の光レジスト・メモリ材料への応用として、光照射部のみ蛍光発光を示す光パターンニングハイブリッドの合成にも成功した。
3. タッピングモード AFM 測定により、ハイブリッド材料のナノ構造を明らかにした。さらに、ハイブリッドの合成環境により、ハイブリッド表面はその内部とは明らかに異なる構造、組成および特性を示すことを見出した。
4. シリカゲル中に分子レベルで導電性高分子が分散したハイブリッドの合成、および自己組織化を利用することで導電性ナノミセル/シリカハイブリッドの合成に成功した。さらに、絶縁体のシリカ骨格からなるシルセスキオキサンと導電性高分子との分子設計により、自己組織的に導電性高分子を絶縁体のシリカ成分で緻密に被覆した有機-無機ハイブリッド型分子被覆導線の創製にも成功した。

以上の内容から本論文は、ハイブリッド材料の新規合成法を開発および、そのナノ構造の制御を明らかにしたものであり、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17年2月19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。