

氏名(本籍)	木村圭介(愛知県)
学位の種類	博士(工学)
学位授与番号	甲第 251 号
学位授与日付	平成 17 年 3 月 25 日
専攻	物質工学専攻
学位論文題目	Drying Dissipative Structure of Solutions and Suspensions (溶液および分散液系の乾燥散逸構造)
学位論文審査委員	(主査) 教授 土田 亮 (副査) 教授 元島 栖二 教授 糸村 知之 教授 大久保 恒夫

## 論文内容の要旨

第1章では、散逸構造についての概念と実験系の設定について述べられている。この散逸系に現れる巨視的及び微視的な構造を散逸構造という。本論文で扱っている系は大きく分けて2つに分類できる。球状および非球状(異方性)コロイド粒子の水および有機溶媒分散液が乾燥する過程で形成される散逸構造のパターン(分散液系)、そして高分子電解質、イオン性および非イオン性界面活性剤水溶液における乾燥散逸構造(溶液系)である。これら様々な条件下で形成されるパターンの違いや発現メカニズムを明らかにすることを目的とした。

第2章では、単分散ポリスチレン水分散液を用いて、乾燥散逸構造を発現させた結果について述べられている。観察されたパターンはマクロなパターンとしてスポーク状クラックとブロードリング、ミクロなパターンとしてフラクタルパターンが見られた。親水性であるコロイダルシリカ水分散液でも同様に乾燥パターンが観察された。クラックの入り方に差異があったが、ブロードリング、フラクタルパターンと共通点が多く、粒子の親水性疎水性よりも、粒子形状がパターン形成に大きく関わっていることが判明した。

第3章では、コロイダルシリカ水分散液を乾燥させたときに形成されるパターンについて、粒径を 29 nm から 1  $\mu\text{m}$  まで変化させ粒径依存性を調査した。粒径が大きくなると、クラック間角度が大きくなるということがわかった。またポリスチレン水分散液を用いた場合と同様に、粒子濃度が高いほど、クラック間角度が大きくなることも分かった。

第4章では、ベントナイト水分散液を用いた場合の乾燥散逸構造発現について述べられている。扁平楕円形のベントナイトの場合、形成フィルムの断面形状は中心が厚く、外周部が薄かった。球状粒子の場合はベントナイトの場合とは逆に中心部が薄く、外周部が厚くなった。異方形の粒子は対流による運搬で運ばれにくく、中心付近に粒子が堆積したと考えられる。また、ベントナイトの場合クラックが観察されなかったが、マクロなしわ状パターンが観察された。このことから粒子形状がパターン形状に大きく影響することが判明した。

第5章では、墨汁を用いた場合の乾燥パターン発現について述べられている。コロイダルシリ

カヤポリスチレン粒子を用いた場合と似たスポーク状のパターンが観察された。このスポーク状パターンは水の蒸発によって対流が生じ、中心部から外周に向かって粒子が運搬されるため形成されると考えられる。また本系においては、乾燥過程において、細胞渦が観察された。

第6章では、カチオン性高分子電解質であるポリアリルアミンヒドロクロライド (PAL) を用いた場合に形成される乾燥パターンも調査した結果について述べられている。マクロなパターンとしてブロードリング、マイクロなパターンとしてフラクタルパターンが観察された。フラクタルパターンは乾燥直前に形成されることが明らかとなった。また本系ではクラックは観察されなかった。高分子の場合には、高分子鎖同士の会合がマイクロパターン形成に重要な役割を果たしていると考えられた。

第7章では、カチオン性界面活性剤としてドデシルトリメチルアンモニウムクロライド (DTAC) を中心に述べられている。マクロパターンについてはブロードリング、マイクロパターンについては十字状、樹状など、高分子電解質である PAL とよく似ていた。このことから疎水性相互作用や静電的相互作用がパターン形成に大きく影響していると考えられた。また、添加塩効果も調査された。

第8章では、アニオン性界面活性剤水溶液を乾燥させた場合について述べた。濃度が低いとき基質と水との接触角は大きく、乾燥後のパターンの面積は滴下直後の基質に接している面積に比べて小さくなった。乾燥後のパターンはスター状、樹状、ひも状パターンが観察された。

以上、本研究によって球状、異方形粒子の如何に関わらず、コロイド分散液においては粒子が外周に堆積し、ブロードリングが形成することが明らかとなった。また、ほとんどの領域で粒子は最密充填していることが分かった。乾燥散逸構造の発現には、粒子、溶媒双方の重力対流の効果、乾燥フロンティア部での水の蒸発による毛細管力の効果等が重要であることが判明した。スポーク状クラックは球状粒子特有のパターンであることから、パターン形成には粒子の形状が大きく関わっていることも判明した。溶液系のパターン形成には分子の形状、分子間の相互作用、乾燥速度などが重要な因子となっていることが判明した。またマクロなパターンではブロードリング、マイクロなパターンではフラクタルパターンが球状のコロイド粒子分散液と共通している。粒状、スター状パターンは溶液系に特有な構造である。また、溶質の分子形態がパターンに大きな影響を与えていることも判明した。

## 論文審査結果の要旨

散逸系に現れる巨視的及び微視的な構造を散逸構造という。本論文で扱っている系は大きく分けて2つに分類できる。球状および非球状（異方性）コロイド粒子の水および有機溶媒分散液が乾燥する過程で形成される散逸構造のパターン（分散液系）、そして高分子電解質、イオン性および非イオン性界面活性剤水溶液における乾燥散逸構造（溶液系）である。これら様々な条件下で形成されるパターンの違いや発現メカニズムを明らかにすることを目的としている。実験はカバーガラス上にピペットにてサンプルを滴下し、乾燥させることによって発現するパターンを観察することによって行われた。

分散系の例として、単分散ポリスチレン水分散液、コロイダルシリカ水分散液、ベントナイト水分散液、墨汁について調査している。ポリスチレン粒子は球状で疎水性を持った粒子

であり、同じく球状ではあるが、親水性であるシリカ粒子との共通点と相違点について比較検討している。また扁平楕円形の粒子であるベントナイト粒子を用いた場合の結果と球状粒子の結果と比較することによって乾燥パターンに対する形状の寄与を調査している。これら比較から粒子形状がパターン形状に大きく影響することが判明している。本研究に大きな影響を与えた寺田寅彦の研究でも用いられた、墨汁の乾燥パターンについても調査している。コロイダルシリカやポリスチレン粒子を用いた場合と似たスポーク状のパターンが観察された。このスポーク状パターンは水の蒸発によって対流が生じ、中心部から外周に向かって粒子が運搬されるため、形成されると考えており、球状粒子系で見られたクラックの形成の一因とも推測している。中心から外周に向かう粒子の動きはブロードリング形成の要因でもあるとしている。

溶液系として、カチオン性高分子電解質であるポリアリルアミンヒドロクロライド (PAL)、カチオン性界面活性剤としてドデシルトリメチルアンモニウムクロライド (DTAC)、アニオン性界面活性剤水溶液について調査している。PAL を用いた場合、マクロなパターンとしてブロードリング、ミクロなパターンとしてフラクタルパターンが観察された。フラクタルパターンは乾燥直前に形成されることが明らかとなった。また本系ではクラックは観察されなかった。高分子の場合には、高分子鎖同士の会合がミクロパターン形成に重要な役割を果たしていると考えている。DTAC の場合、マクロパターンについてはブロードリング、ミクロパターンについては十字状、樹状など、高分子電解質である PAL とよく似ていた。このことから疎水性相互作用や静電的相互作用がパターン形成に大きく影響しているのではないかとしている。界面活性剤水溶液を乾燥させた場合の濃度依存性として、CMC (臨界ミセル濃度) を境界として劇的にパターンが変化することを明らかにした。乾燥後のミクロなパターンとしてスター状、樹状、ひも状パターンが観察された。

以上、本研究によって球状、異方形粒子の如何に関わらず、コロイド分散液においては粒子が外周に堆積し、ブロードリングが形成することを明らかにした。また、ほとんどの領域で粒子は最密充填していることが分かった。乾燥散逸構造の発現には、粒子、溶媒双方の重力対流の効果、乾燥フロンティア部での水の蒸発による毛細管力の効果等が重要であることが判明した。スポーク状クラックは球状粒子特有のパターンであることから、パターン形成には粒子の形状が大きく関わっていることも判明した。溶液系のパターン形成には分子の形状、分子間の相互作用、乾燥速度などが重要な因子となっていることが判明した。またマクロなパターンではブロードリング、ミクロなパターンではフラクタルパターンが球状のコロイド粒子分散液と共通している。粒状、スター状パターンは溶液系に特有な構造である。また、溶質の分子形態がパターンに大きな影響を与えていることも判明した。

以上のように、本論文は学位論文として十分に価値があり、学位授与に相当するものと判定した。

## 最終試験結果の要旨

平成17年1月31日午前11時より1時間に渡って最終試験を実施した。論文内容が約40分で手際良く講演され、この後約20分程度の質疑応答を行った。質問としては、1) クラックの形成理由について、2) 液相中の対流の様子について、3) 今後の研究の発展、応用について等であった。論文申請者からは、十分な内容を持った回答が得られた。

以上の点から、最終試験では、博士としての資格が十分であるとの判定をした。