

氏名 (本籍)	岡本 潤一 (岐阜県)
学位の種類	博士 (工学)
学位授与番号	甲第 362 号
学位授与日付	平成 21 年 3 月 25 日
専攻	物質工学専攻
学位論文題目	Ordered structure formation by colloidal spheres (コロイド粒子による規則構造形成)
学位論文審査委員	(主査) 教授 土田 亮 (副査) 教授 三輪 實 教授 沓水 祥一

論文内容の要旨

本論文では、コロイド微粒子を自己組織化により規則配列させ、コロイド結晶と呼ばれるメゾスコピック領域の機能性構造体を構築するための基礎的研究を行った。この規則構造体として、第二、第三章ではコロイド微粒子表面の電気二重層の電荷反発により液相中に発現したコロイド組織体を、そして第四～第七章では液体の分散媒を持たない微粒子最密充填構造のコロイド組織体をそれらの形成過程も含めて研究した。

第一章では、コロイド結晶発現および散逸構造形成に関する基礎的な概説と、本論文の構成について述べた。

第二章では、ポリスチレンのコアと、長さの異なるオキシエチレン鎖からなるシェル構造を持つコア-シェル型コロイド粒子水分散液のコロイド結晶について、結晶弾性率と結晶成長速度を中心に調査した。粒径 100 nm 程度のコロイド粒子を水などに分散させ不純なイオンを取り除くと、粒子周りの電気二重層と粒子自身のブラウン運動とによってコロイド結晶が発現する。今回、粒径の異なる一連のコア-シェル型粒子からなるコロイド結晶を発現させたところ、それらの間で構造的、動的そして弾性的特性に明確な違いはなく、コア-シェル型粒子とこれまで調査されてきたシリカまたはポリスチレン粒子との明確な違いは現れなかった。この結果は、コロイド結晶の発現メカニズムの本質を明らかにするものとして貴重である。すなわち、粒子表面で拡大した電気二重層の電荷反発とブラウン運動により、閉ざされた容器内でコロイド結晶が形成し、その物性が粒子の硬さや内部構造 (表面特性など) に影響されないという事実が証明された。

第三章では、コロイダルシリカ粒子と、それより大粒径の 2 種類の感温性ゲル (Poly(*N*isopropylacrylamide)) 粒子とを混合することで、感温性のコロイド結晶を発現させた。この感温性結晶は、転移温度 (約 35 °C) より高温にすると粒子間距離を増加させ、また低温にすることで可逆的に粒子間距離を減少させた。このような温度応答性は、コロイド結晶の領域とゲルの領域が分かれて存在していると考えられることで説明できた。また、室温における結晶成長速度と静的結晶弾性率についても調査し、コロイダルシリカ粒子よりも小さな感温性ゲル粒子と混合した系との比較検討を行った。

第四章では、粒径 305 nm のコロイダルシリカ水分散液を時計皿そしてガラスシャーレ上で乾燥させ、発現した沈降散逸構造と乾燥散逸構造について調査した。ナノスケールの微粒子を薄膜として規則配列させる技術は、近年フォトニック材料への応用目的で盛んに研究されてきたが、ディスプレイ、センサー、反射防止膜などへの応用、そして更に身近には、塗料や化粧品への応用にとっても重要である。これまで我々は粒子の自己組織化を用いて、できるだけ簡便に微粒子規則配列薄膜を形成することを試みてきた。乾燥過程においては、本系についてはカバーガラス上では外側から乾燥するのに対し、シャーレでは中心部から乾燥が始まり、容器の外壁部が最後に乾燥した。塩 (NaCl) を添加したところ、コロイド粒子と添加塩が互いに分かれつつも協奏的に相互作用して、美しい乾燥パターンが得られた。

第五章では、粒径 183 nm, 305 nm, そして 1.205 μm のコロイダルシリカ水分散液の中から 2 成分混合物を時計皿、シャーレ、そしてカバーガラス上で乾燥させ、それらが発現する沈降散逸構造と乾燥散逸構造について検討した。重力沈降による排斥効果では一般に大粒子が上部に、小粒子が下部になることが分かっているが、本研究では時計皿中の沈降パターンと乾燥パターンから、小さい粒子ほど対流により外側の上部に運ばれることが判明した。

第六章では、第五章で用いられた 3 種のコロイダルシリカ水分散液の 3 成分混合物を時計皿、ガラスシャーレ、そしてカバーガラス上で乾燥させ、それらが発現する沈降散逸構造と乾燥散逸構造について検討した。沈降および乾燥散逸構造において、同種類だが大きさの異なる 3 種類混合系の粒子の分離と同定が、膜厚、反射スペクトル、走査プローブ顕微鏡測定により可能であることが判明した。

第七章では、ポリメタクリル酸メチル (PMMA) 粒子のコロイド結晶分散液をカバーガラス上で乾燥させ、その乾燥過程と発現する対流散逸構造の直接観察を行った。これまで、シリカ粒子分散液などの乾燥

過程では対流パターンは観測されなかったが、本系で用いた PMMA 粒子では対流散逸構造が見られたことは非常に特徴的である。

最後に、第二章から第七章の要約を示した。コロイド結晶の発現には、電気二重層の静電的斥力とブラウン運動が重要であること、そして、対流、沈降そして乾燥散逸構造のマクロおよびマイクロ構造には、乾燥にともなう液の対流と粒子運搬が大きく寄与していることが主張されている。

論文審査結果の要旨

コロイド分散系とは、粒径が数 nm から数 μm の分散質が分散媒中に分散した系のことであり、牛乳や墨汁など我々の身近にも数多く存在する。近年、コロイド微粒子の自己組織化によりその構造制御を試みる研究が盛んに行われ注目を集めているが、本研究で取り上げられているコロイド結晶とその分散液の乾燥に伴う散逸構造形成に関する実験は、ナノからマイクロオーダーの規則構造形成について基礎的知見を与えるもので、新規光学素子や構造的塗料などの開発に有効な指針を示すものと評価される。

本研究ではまず、コロイド微粒子として新規コア-シェル型構造を持つもの、または感温性ゲルを用いてコロイド結晶を発現させ、これらの結晶化過程について調査している。ポリスチレンのコアと、長さの異なるオキシエチレン鎖からなるシェル構造を持つコア-シェル型コロイド微粒子水分散液のコロイド結晶について、結晶弾性率と結晶成長速度が求められた。粒径の異なる一連の微粒子でコロイド結晶を発現させたところ、これまでに調査されてきたシリカやポリスチレン微粒子の場合と同様な結果が得られた。これは、コロイド結晶が粒子周りの電気二重層とブラウン運動により形成されているという、結晶発現メカニズムの本質を示すものとして興味深い。次に、コロイダルシリカ粒子と、それより大粒径の 2 種類の感温性ゲル (Poly(*N*-isopropylacrylamide)) 粒子とを混合することで、感温性コロイド結晶の発現に成功している。この感温性コロイド結晶は、転移温度 (約 35 $^{\circ}\text{C}$) より高温にすると粒子間距離が増加し、また低温にすると可逆的に粒子間距離が減少した。このような温度応答性は、コロイド結晶の領域とゲルの領域が分かれて存在していると考えられることで説明された。また、室温における結晶成長速度と静的結晶弾性率についても調査され、コロイダルシリカ粒子よりも小さな感温性ゲル粒子と混合した系との比較検討により考察が加えられている。

本研究では次に、シリカまたは Poly(methyl methacrylate)(PMMA)コロイド微粒子の脱塩系水分散液を乾燥させることで、コロイド微粒子の自己組織化により形成される散逸構造の発現メカニズムについて知見を得ている。ナノスケールの微粒子を薄膜として規則配列させる技術は、近年フォトニック材料への応用目的で盛んに研究されてきたが、ディスプレイ、センサー、反射防止膜などへの応用、更に身近には、塗料や化粧品への応用についても重要である。粒径 183 nm, 305 nm, そして 1.205 μm のコロイダルシリカ水分散液の 2 成分、あるいは 3 成分混合物を時計皿、シャーレ、そしてカバーガラス上で乾燥させ、それらが発現する沈降散逸構造と乾燥散逸構造について検討がなされた。重力沈降による排斥効果では、一般に大粒子が上部に、小粒子が下部になることが分かっているが、本研究では時計皿中の沈降パターンと乾燥パターンから、小さい粒子ほど対流により外側の上部に運ばれることが判明した。3 成分混合系においては、偏析効果によりそれぞれの粒子の空間分離が可能であることが、膜厚、反射スペクトル、走査プローブ顕微鏡測定により判明した。PMMA 微粒子水分散液の乾燥過程については、これまでシリカ微粒子分散液では観測されなかった対流散逸構造が見られたことが特徴的である。

以上より、本論文ではコロイド結晶の発現メカニズムと、コロイド分散液が自己組織化により発現する散逸構造について、独創的かつ系統的な研究が行われており、これらはナノからマイクロメートル領域の規則構造形成を簡便に行う基礎技術としても重要であり、博士論文としてふさわしい内容であることを確認した。

最終試験結果の要旨

平成 21 年 2 月 4 日午前 11 時 15 分より、約 1 時間に渡って最終試験を実施した。

論文内容が約 40 分で講演され、その後副査 2 名を含む計 4 名より約 20 分程度の質問を受けた。質問としては、1) 実験で使用された粒径のコロイド粒子が選ばれた理由、2) 本研究の実用的利用法、3) 実験の再現性、4) 偏析効果で分離可能な粒径比の予想、5) コア・シェル粒子の精製法、6) 感温性高分子が温度に膨張収縮する理由、7) 偏析効果に対する温度など環境の影響、8) 散逸構造の発現メカニズム、9) X 線散乱との関連、についてであった。いくつかの質問に対しては回答に曖昧な点があったものの、概ね質問内容に沿った回答がなされた。

以上のことから、最終試験には合格と判定された。