

## 【学位論文審査の要旨】

高分子ならびに有機材料は多くの産業で利用されており、高度な特性と機能を求めて、微細化、薄膜化、複合化が進められている。これらの材料は物質が単一で使用されることは少なく、多成分系で粒子や繊維と複合化されて使用される。そのため、多成分・複合系材料の物性に対する表面や材料間の界面の効果を明らかにすることは重要である。本研究では、高分子薄膜ならびに有機ナノ結晶の構造と物性に対する表面と界面の効果を、新たに開発した高感度示差走査熱量計（DSC）と精密制御走査型プローブ顕微鏡（SPM）を用いて相転移ならびに構造・携帯の観点から評価した。

主な研究成果は以下の通りである。

- 1) 材料物性や構造に対する表面・界面の効果を検討するには、微小ならびに微量試料の定量的な計測が重要である。そのための新たな計測機器を開発した。DSC を高感度にするため、熱電対を多重化し熱流束経路を収束し、従来装置の 1000 倍の高感度 DSC を実現した。また、SPM の走査制御システムを改良し、分子レベルの空間分解能を実現した。
- 2) 高感度 DSC を用いて、質量 3  $\mu\text{g}$  3 mg のポリエチレンオキシド（PEO）薄膜の相転移を、SPM を用いて薄膜結晶を観察した。溶液から作成した PEO 薄膜は顕著な融点降下を示す多重融解吸熱ピークであった。融点から Thomson-Gibbs 式を用いて算出した結晶ラメラ厚は最小で 7 nm で、これは SPM で観察された値と一致した。熔融状態から冷却で得た結晶厚は均一で、高感度 DSC でも単一融解ピークとして観察された。薄膜になると結晶核生成は起こるが、結晶成長が阻害され、界面による物質拡散阻害効果と考えられる。高分子薄膜では、表面ならびに界面には非晶層が形成されていると結論づけた。
- 3) 固相転移を示す 1 級長鎖アルコールの相転移と構造の質量依存性とアルキル炭素数依存性を評価した。結晶厚による固相転移と融点の降下の程度は、固相転移が大きく、各転移温度の質量依存性から 3 グループに分類され、各グループで特徴的な結晶形態が観察された。融点降下はわずかで、界面による融点降下の阻害が生じていると考え、界面効果を考慮した拡張 Thomson-Gibbs 式を提案した。界面による結晶化阻害効果が確認された。固相転移温度降下は表面によるもので、偶数アルコールでは低温安定□晶と高温安定□晶が共存し、どちらも表面層の活発な分子運動が影響すると予想された。
- 4) DSC で観察された表面と界面の効果を結晶形態の観点から SPM で評価した。偶数・奇数どちらの結晶でも、界面が結晶形態に及ぼす効果は結晶単位である二分子層で 60 層まで及ぶことが明らかになった。
- 5) 結晶の表面層は分子運動が活発で、SPM では分子像として観察することはできない。熱的、力学的刺激を表面層に与えると、結晶面で分子鎖の再配列が起こり、安定な結晶面を再構築した。表面層を除去して露出した新しい表面でアルコールの分子像を世界で初めて観察することに成功した。
- 6) 分子運動の活発な表面と分子運動が制限される界面で構成される微小空間を反応場として用い、金ナノ粒子とプルシアンブルーナノ結晶の合成を行った。直径 10 nm の親水性シ

リンダーで合成した金ナノ粒子は、直径 6 nm で粒子径が揃いシリンドー表面に存在していた。羊毛表面の膜厚 200 nm の親水性キューティクル層でプルシアンブルーの合成を行い、結晶サイズが 30 nm のプルシアンブルー結晶を得た。表面と界面で制限された空間を反応場として利用することで、結晶サイズが揃ったナノ結晶を得ることができた。

新たに開発した高感度 DSC と精密制御 SPM を駆使して、高分子薄膜と長鎖アルコールナノ結晶の相転移と形態解析から、物質の表面と界面の効果を明らかにした。これらの知見は材料設計の分野に新たな方向性を示す。

その工学的価値は高く、本論文は博士（工学）の学位を授与するに十分に価値あるものと認められる。