

ふりがな うへだ じゅん
氏名 上田 純
学位 博士(工学)
学位記番号 新大院博(工)第262号
学位授与の日付 平成20年3月24日
学位授与の要件 学位規則第4条第1項該当
博士論文名 Grafting of Polymers onto Nanoparticle Surfaces in a Solvent-free Dry-System and in an Ionic Liquid (溶媒を用いない乾式系およびイオン液体中におけるナノ粒子表面へのポリマーのグラフト反応)

論文審査委員
主査 教授 坪川 紀夫
副査 教授 青木 俊樹
副査 教授 田中 真人
副査 教授 萩原 久大
副査 準教授 山内 健

博士論文の要旨

本論文は、ポリマーグラフト化ナノ粒子の大量合成を目的とし、溶媒を用いない乾式系ならびにイオン性液体(IL)中におけるポリマーグラフト化ナノ粒子の合成について検討したものであり、6章から構成されている。

第1章では、この論文の背景、および目的について述べられている。

第2章では、溶媒を用いない乾式系における重合開始基を導入したナノ粒子表面からのビニルモノマーのラジカルグラフト重合について検討した。その結果、アゾ基を導入したシリカを攪拌している系へビニルモノマーを噴霧すると、シリカ表面からビニルモノマーのラジカル重合が開始され、粒子表面へ対応するポリマーがグラフトすることを見出した。また、乾式系では溶媒系と比較して、非グラフトポリマーの生成を抑制できることを明らかにし、グラフト重合機構について考察を加えた。さらに、乾式系におけるビニルモノマーの原子移動重合によるグラフト重合について検討した。また、溶媒を用いない乾式系では重合操作が簡略化でき、ポリマーグラフトシリカの大量合成に適していることを指摘した。

第3章では、乾式系におけるシリカナノ粒子表面へカチオングラフト重合について検討した。その結果、ヨードプロピル基を導入したシリカの系にメイルオキサゾリンを噴霧すると、粒子表面でカチオン重合が開始され、粒子表面へ対応するポリマーがグラフトすることを見出した。また、カチオン重合系においても溶媒系と比較して、非グラフトポリマーの生成を抑制できることを明らかにするとともに、その重合機構を解明した。

第4章では、イオン性液体(IL)中におけるシリカナノ粒子表面へ導入した重合開始基からのビニルモノマーのラジカルグラフト重合について検討した。その結果、IL中においてもシリカナノ粒子表面へ導入した重合開始基からラジカルグラフト重合が開始され、粒子表面へ対応するポリマーがグラフトすることを明らかにした。また、ILの系におけるグラフト重合の方が有機溶媒の系に比べて重合率及びグラフト率が共に大きくなることを見出した。これは、IL中では粒子表面のラジカルが安定化し寿命が延びるためと考察した。

第5章では、カーボンブラック (CB) の存在下、開始剤を用いるビニルモノマーのラジカルグラフト重合に及ぼす IL の影響について検討した。その結果、トルエン中では CB は著しい重合遅延剤として作用するのに対し、IL 中では CB の重合遅延作用が大幅に緩和されることを見出した。これは、IL 中では生長ポリマーラジカルの寿命が延びるため、高分子量の大きなポリマーが粒子表面へグラフトするためと推察した。また、IL を溶媒に用いた系では未反応モノマーは減圧により、容易に除去できるため、IL の回収再利用が可能であることを指摘した。

第6章では上記の結論を要約して述べている。

審査結果の要旨

本論文は、以下のような学術的、および工学的に有用な新しい知見を含んでいる。

1. 溶媒を用いない乾式系における重合開始基を導入したナノ粒子表面からのビニルモノマーのラジカルグラフト重合法を確立した。さらに、乾式系では溶媒系と比較して、非グラフトポリマーの生成を抑制できることを見出し、その機構を究明した。

2. 乾式系で、原子移動重合法によるナノ粒子表面官能基からのビニルモノマーのグラフト重合に初めて成功した。

3. 乾式系におけるシリカナノ粒子表面へのカチオングラフト重合法を確立し、カチオン重合系においても溶媒系と比較して、非グラフトポリマーの生成を抑制できることを見出した。ついで、これは粒子表面からの成長鎖の連鎖移動反応が抑制されるためであることを究明した。

4. 乾式系におけるグラフト重合は溶媒系と比較して、実験操作が簡略化でき、廃液の量を著しく減少できるので、ポリマーグラフトシリカの大量合成に適していることを指摘した。

5. イオン性液体(IL)中におけるシリカナノ粒子表面へ導入した重合開始基からのビニルモノマーのラジカルグラフト重合では、有機溶媒の系に比べて重合率及びグラフト率が共に大きくなることを見出した。さらに、IL 中では溶液系と比較して、グラフト鎖の数が非常に大きくなり、これは IL 中では粒子表面のラジカルが安定化し寿命が延びるためと解析した。

6. IL を溶媒に用いた系では未反応モノマーは減圧により、容易に除去できるため、IL の回収再利用が可能であることを指摘した。

したがって、本論文は博士 (工学) の博士論文として十分であると認定した。