

氏 名	たまき 城 亮
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 1841 号
学位授与の日付	平成 11 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	New Preparative Methods for Organic-Inorganic Polymer Hybrids (有機-無機ポリマーハイブリッドの新規合成法の開発) (主査)
論 文 調 査 委 員	教 授 中 條 善 樹 教 授 光 藤 武 明 教 授 平 尾 一 之

論 文 内 容 の 要 旨

アルコキシシランのゾルーゲル反応に有機ポリマーを共存させることで、有機ポリマーとシリカゲルが分子レベルで組み合わせられた複合材料の合成が可能であることが知られている。本論文は、これらの有機-無機ポリマーハイブリッドの新規合成法の開発とその応用についての研究結果をまとめたもので、その概要は以下の通りである。

まず序論において、分子複合材料について、従来から工業的に広く用いられている有機材料、無機材料の複合材料と構造上の違いについて比較し、さらにこれらの分子複合化によって得られる特性、並びに様々な研究例の現状をまとめ、本研究の意義について述べている。

第1部(第1章, 2章, 3章)は水素結合の相互作用を用いた有機-無機ポリマーハイブリッドの合成法を様々な有機ポリマーへ応用した例について述べている。

第1章では、天然有機ポリマーであるキトサンを有機成分の出発原料として用い、水素結合受容基としてウレタン基を導入し、テトラメトキシシランのゾルーゲル反応溶液に共存させることで、均一なポリマーハイブリッドの合成を試みている。

第2章では、ポリオキサゾリン、ポリビニルピロリドンの二つの有機ポリマーを同時に含有する三元系ポリマーハイブリッドを合成している。さらに、これらのポリマーハイブリッドに対し、水素結合の強度差を利用して、結合強度の弱いポリオキサゾリンの選択的抽出を行い、多孔質ポリマーハイブリッドの合成を行っている。このようにして得られた多孔質ポリマーハイブリッドは、窒素吸着法により、1gあたり数百 m^2 の細孔表面積を有することが確かめられている。

第3章では、ポリ酢酸ビニルを出発原料として、テトラメトキシシランのゾルーゲル反応溶液に共存させ、その反応溶液中で有機ポリマーのアセチル基の加水分解を行い、ポリビニルアルコールとシリカゲルのポリマーハイブリッドの合成について検討している。

第2部(第4章, 5章, 6章)では、新規のポリマーハイブリッドの合成法として、ビニルモノマーを有機成分の出発原料として用い、ゾルーゲル反応系中でラジカル重合反応を行うことで、ポリマーハイブリッドの合成を試みている。

第4章では、ジメチルアクリルアミドを出発原料として用い、テトラメトキシシランのゾルーゲル反応溶液に共存させ、ラジカル開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル(AIBN)を加え、ポリマーハイブリッドの合成を検討している。

第5章では、ポリスチレンとシリカゲルのポリマーハイブリッドを、スチレンモノマーをゾルーゲル反応系中で重合することで合成している。

第6章では、第4章, 5章で用いたビニルモノマーの反応系へ、それぞれ架橋剤として、メチレンビスアクリルアミド、ジビニルベンゼンを混合し、有機成分、無機成分の架橋構造が相互侵入したポリマーハイブリッドの合成を検討している。これらのポリマーハイブリッドは有機溶媒に対し、高い耐溶剤性を示すことが確かめられている。

第3部(第7章, 8章, 9章)では、水素結合に代わる新規の相互作用として、芳香族間の相互作用を用いることでポリマーハイブリッドの合成を検討している。

第7章では、フェニルトリメトキシシランをシリカゲルの出発原料として用い、ポリスチレンとシリカゲルのポリマーハイブリッドの合成を試みている。また、様々なアリアルアルコキシシランを出発原料として用い、芳香族間の相互作用の重要性について述べられている。

第8章では、有機ポリマーとしてポリスチレンと同様に芳香環を繰り返し単位とするポリジアリルフタレート並びにポリカーボネートを用い、フェニルトリメトキシシランより、均一なポリマーハイブリッドを合成している。

第9章では、末端にフェニル基を導入したかご状のシリカゲル（シルセスキオキサン）を無機成分の出発原料として用い、ポリスチレンとのポリマーハイブリッドの合成を検討している。

第4部（第10章）では、有機、無機成分のイオン相互作用を利用して、ポリスチレンとシリカゲルのポリマーハイブリッドの合成を検討している。スルホン酸を導入したポリスチレンのジメチルスルホキシド溶液へ、対カチオンとしてアミノプロピルトリメトキシシランを加え、テトラメトキシシランのゾルーゲル反応を経て、均一なポリマーハイブリッドを合成している。またその均一性はアミノプロピルトリメトキシシランの量の増加とともに、向上することが確認されている。

第5部（第11章）では、ポリビニルピロリドンとシリカゲルのポリマーハイブリッドの、選択的気体分離膜としての応用を検討している。このポリマーハイブリッド膜は、150℃においても、ヘリウム、二酸化炭素に対し、高い選択性を示すことが確認されている。

論文審査の結果の要旨

本論文は、有機ポリマーとシリカゲルがナノメートルレベルで混合した有機-無機ポリマーハイブリッドの新規合成法の開発とその応用についての研究結果をまとめたもので、主な成果は次の通りである。

1) 有機ポリマー、無機成分間の水素結合による相互作用を利用して、天然有機ポリマーであるキトサンとシリカゲルの均一なポリマーハイブリッドを合成した。

2) 二つの有機ポリマーを含有した三元系ポリマーハイブリッドを合成した。さらに、これらのポリマーハイブリッドに対し、水素結合強度差を利用して選択的に有機ポリマーを抽出し、多孔質ポリマーハイブリッドを合成した。

3) ゾルーゲル反応系中における有機ポリマー官能基変換反応を利用して、ポリビニルアルコールとシリカゲルのポリマーハイブリッドを合成した。

4) ゾルーゲル反応系中でのビニル系モノマーの重合反応を用いて、ポリジメチルアクリルアミドとシリカゲル、およびポリスチレンとシリカゲルのポリマーハイブリッドを合成した。

5) ゾルーゲル反応系中におけるビニル系モノマーと架橋剤の共重合反応により、有機成分、無機成分の架橋構造が相互進入した高耐溶剤性のポリマーハイブリッドを合成した。

6) 有機、無機成分のフェニル基間の相互作用を利用して、ポリスチレン等の芳香族有機ポリマーとシリカゲルのポリマーハイブリッドを合成した。

7) ポリビニルピロリドンとシリカゲルのポリマーハイブリッドを選択的気体分離膜として応用した。

以上のように本論文は、従来の方法では困難であった様々な有機ポリマーとシリカゲルのポリマーハイブリッドの新規合成法を開発したものであり、次世代の分子複合材料として利用できる可能性を示しており、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11年2月3日、論文内容とそれに関連した試問を行った結果、合格と認めた。