

氏 名	志 保 浩 司
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	論 工 博 第 3546 号
学位授与の日付	平 成 12 年 11 月 24 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 2 項 該 当
学位論文題目	Novel Approaches for Preparation of Some Functional Polymers (機能性高分子の新規合成アプローチ)

論文調査委員 (主 査) 教 授 植 村 榮 教 授 澤 本 光 男 教 授 西 本 清 一

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、超臨界二酸化炭素を反応媒体としたラジカル重合反応の特性を見出すことを目的とした研究、並びにポリマー粒子表面に特定の無機化合物をコーティングして高機能性ポリマー粒子を得ることを目的とした研究結果をまとめたもので、2部10章から構成されており、各部に序論が付記されている。

第1部では、超臨界二酸化炭素中でのラジカル重合反応について述べている。

序論では、超臨界二酸化炭素の性質とそれらの特性を生かした超臨界二酸化炭素中での重合反応に関して、これまで開発された主な研究を概観するとともに、本研究の意義と目的を述べている。

第1章では、シリコンモノマーとメチルメタクリレート、スチレンおよびフッ素化メタクリレートのラジカル重合反応性を超臨界二酸化炭素溶媒系およびバルク系と比較し、反応性の差異が、二酸化炭素がアクリルモノマーのカルボニル基に対してルイス酸—塩基相互作用を及ぼし、アクリルモノマー同士の反応性に变化が生じるためであることを明らかにした。

第2章では、超臨界二酸化炭素中で、シリコンマクロモノマーの単独重合、およびフッ素化メタクリレートとの共重合を検討し、それらの反応性の差異を明らかにした。

第3章では、超臨界二酸化炭素中でミクロンサイズのポリスチレン粒子の合成を行い、分散安定剤としてフッ素化アクリレートホモポリマーを用いると、安定性良くスチレンの分散重合が進行し、高収率でポリスチレン粒子が得られることを明らかにした。さらに、分散安定剤量により粒子径制御が可能であることを示した。

第4章では、超臨界二酸化炭素中でフッ素化アクリルモノマーとシリコンモノマーとからなる種々のランダム共重合体を分散安定剤としたスチレンの分散重合を行い、ミクロンサイズのポリスチレン粒子が得られることを明らかにした。分散安定剤量、ランダム共重合体中のフッ素化メタクリレート含有量により得られるポリスチレン粒子の粒子径をミクロンサイズ領域で制御可能であることを明らかにした。

第5章では、超臨界二酸化炭素中でアクリルモノマーの分散重合を行い、フッ素化アクリレートホモポリマーとポリスチレンとのブロック共重合体が分散安定剤として有効に働き、サブミクロン～ミクロンサイズのポリマー粒子が得られることを明らかにした。分散安定剤量、モノマー量、並びに反応圧力により粒子径の制御が可能であることを明らかにした。

第6章では、超臨界二酸化炭素中でアクリロニトリルの分散重合を行い、サブミクロンサイズのポリアクリロニトリル粒子が得られることを明らかにした。ここでも、フッ素化アクリレートホモポリマーとポリスチレンとのブロック共重合体が分散安定剤として有効であることを明らかにした。

第7章では、超臨界二酸化炭素中で官能基を有するアクリルモノマー誘導体の分散重合を行い、フッ素化アクリレートホモポリマーとポリスチレンとのブロック共重合体が分散安定剤として有効に働き、分散安定性良く重合反応が進行することを明らかにした。ポリマー粒子の粒子径はサブミクロン領域で制御可能であった。

第2部では、有機無機複合粒子、中空無機粒子の合成について述べている。

序論では、有機無機複合粒子、中空無機粒子の合成法およびそれらの性質に関して、これまで開発された主な研究を概観

するとともに、本研究の意義と目的を述べている。

第8章では、酸化鉄のポリマー粒子へのコーティングを行い、ヘマタイトをポリマー粒子上に均一に被覆できることを明らかにしている。得られた複合粒子を空气中、高温で焼成してポリマーを熱分解させることにより、中空ヘマタイト粒子が得られ、さらに、この中空ヘマタイト粒子を水素還元することにより中空マグネタイト粒子が得られることを明らかにした。

第9章では、ミクロンサイズの高架橋粒子の存在下で塩化鉄の加水分解反応を制御し、その後還元処理を施すことにより、ミクロンサイズの磁性複合粒子が得られることを明らかにしている。被覆層の厚みは塩化鉄の仕込量により制御することができることも明らかにした。

第10章では、ポリスチレン粒子のエタノール分散体中でテトラブトキシチタネートの加水分解反応を行うことにより、アモルファス酸化チタンをポリスチレン粒子表面に被覆できることを明らかにした。得られた複合粒子を空气中で加熱することによりアナターゼ型中空酸化チタン粒子が得られることも明らかにした。

論文審査の結果の要旨

本論文は、超臨界二酸化炭素を反応媒体としたラジカル重合反応の特性を見出すことを目的とした研究、並びにポリマー粒子表面に特定の無機化合物をコーティングして高機能性ポリマー粒子を得ることを目的とした研究結果をまとめたもので、得られた主な成果は次の通りである。

- 1) 超臨界二酸化炭素中でシリコン含有アクリルモノマーのラジカル共重合反応を行い、無溶媒反応系とは異なる反応性比を示す場合があることを明らかにすると共に、グラフト共重合体の構造について解析した。
- 2) フッ素化アクリレート重合体およびランダム共重合体を分散安定剤として超臨界二酸化炭素中でスチレンの分散重合を行い、ミクロンサイズのポリスチレン粒子を得るとともに、分散安定剤の量により粒子径制御が可能であることを明らかにした。
- 3) フッ素化アクリレートとスチレンのブロック共重合体を分散安定剤として用いると、グリシジルメタクリレート、アクリロニトリル、2-ヒドロキシエチルメタクリレートについても安定性良く超臨界二酸化炭素中で分散重合できることを発見した。
- 4) ポリマー粒子の存在下で塩化鉄の加水分解反応を行うことにより、ポリマー粒子表面にヘマタイトを均一にコーティングするとともに、この複合粒子を焼成することにより磁性粒子が得られることを見出した。
- 5) ポリスチレン粒子表面に無定形酸化チタンを均一にコーティングすると共に、この複合粒子を焼成することによりアナターゼ型中空酸化チタン粒子の合成に成功した。

以上要するに、本論文は、超臨界二酸化炭素を反応媒体としたラジカル重合反応の開発、並びに高機能性ポリマー粒子を得る新しい合成法の開発を行ったものであり、学術上、実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12年9月25日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。