

氏 名	あ だ ち か お る 足 立 馨
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 2428 号
学位授与の日付	平 成 16 年 11 月 24 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	Effect of External Stimuli on the Synthesis of Organic - Inorganic Polymer Hybrids (有機-無機ポリマーハイブリッド合成における外部刺激の効果)
論文調査委員	(主 査) 教 授 中 條 善 樹 教 授 増 田 俊 夫 教 授 伊 藤 紳 三 郎

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、有機高分子と無機ガラスをナノレベルで複合化した、有機-無機ポリマーハイブリッドの新規合成手法を開発するとともに、光や熱、マイクロ波などの外部刺激を利用してポリマーハイブリッドの合成を行った結果をまとめたものであり、3部11章からなっている。

第1部は第1章から第4章までの4章からなり、有機-無機ポリマーハイブリッドの新規合成手法の開拓について述べている。第1章では、電子供与性のカルバゾール基をポリ(メタクリル酸メチル)に導入し、電子受容性のジニトロフェニル基をアルコキシシランに導入することにより、両官能基間の電荷移動相互作用を利用したポリマーハイブリッドの合成を行っている。第2章では、立体規則性ポリ(メタクリル酸メチル)のステレオコンプレックスによって構築される三次元ネットワークと、ゾルーゲル反応から生じるシリカゲルのネットワークを三次元的に絡め合わせることで、選択的耐溶剤性を有するポリマーハイブリッドの合成を行っている。第3章では、フェニルトリメトキシシラン由来のフェニル基とポリ塩化ビニル由来の活性メチンプロトンとの間のCH/ π 相互作用を利用したポリマーハイブリッド合成について述べている。第4章では、アルコキシシランのゾルーゲル反応の代わりに、無機成分としてカゴ型シルセスキオキサンをポリビニルピロリドンに分散させた、ゾルーゲル反応を伴わないポリマーハイブリッドの合成について述べている。

第2部は第5章から第7章までの3章からなり、外部刺激を利用した有機-無機ポリマーハイブリッドの合成について述べている。第5章では、pH 感応性の蛍光色素 BCECF をポリマーハイブリッド中に均一に分散させることで、pH 感応性ポリマーハイブリッドの合成を行い、その特性について検討を行っている。第6章では光二量化特性を有するシンナモイル基をポリ(メタクリル酸メチル)及びアルコキシシラン両方に導入し、ポリマーハイブリッドの合成時に紫外光照射を行い、有機-無機間に光架橋を行うことにより、ポリマーハイブリッドの均一性を光によって制御をしている。第7章では、熱によっておこるフランとマレイミドの Diels-Alder 反応を利用し、フランを導入したポリスチレンとマレイミドを有するアルコキシシランからのポリマーハイブリッドの合成において、反応温度を変えることで、得られるポリマーハイブリッドの均一性の制御を行っている。

第3部は第8章から第11章までの4章からなり、マイクロ波を利用した有機-無機ポリマーハイブリッドの合成について述べている。第8章では、溶媒としてメタノールを用いたポリマーハイブリッドの合成をマイクロ波加熱によって行い、反応時間の短縮と、得られたポリマーハイブリッドの均一性について検証している。第9章では、マイクロ波をあまり吸収しない Diglyme を溶媒として用いることで、マイクロ波のゾルーゲル反応への直接の影響について検証している。その結果、500nm から700nm の大きさで、粒径の揃った球状のコロイダルシリカが得られることを見いだしている。第10章ではマイクロ波による球状コロイダルシリカの合成において、マイクロ波の照射時間やアルコキシシランの濃度、溶媒の分子量を変化させることで、コロイダルシリカの粒径への影響を検討し、300nm から1000nm の間で、コロイダルシリカの粒径の制御を行っている。またそれと同時に、球状コロイダルシリカの合成メカニズムについて検討を行っている。第11章では、ポリ

エチレングリコール存在下、マイクロ波による球状コロイダルシリカの合成を行い、粒子内にポリエチレングリコールが分子レベルで取り込まれた、新規球状ポリマーハイブリッドの合成について述べている。

論文審査の結果の要旨

本論文は、有機高分子と無機ガラスをナノレベルで複合化した、有機—無機ポリマーハイブリッドの新規合成手法を開発するとともに、光や熱、マイクロ波などの外部刺激を利用してポリマーハイブリッドの合成を行ったものであり、得られた主な結果は次のとおりである。

1. 有機—無機ポリマーハイブリッドの新規合成手法の開拓においては、電荷移動相互作用が、有機高分子と無機ガラスとのハイブリッド化に有用であることを見いだした。また、立体規則性ポリ（メタクリル酸メチル）のステレオコンプレックスによって構築される三次元ネットワークを利用したポリマーハイブリッドの合成に成功した。さらに、CH/ π 相互作用を利用したポリマーハイブリッドや、カゴ型シルセスキオキサンを用いたポリマーハイブリッドの合成に成功した。

2. 外部刺激を利用した有機—無機ポリマーハイブリッドの合成において、まず pH 感应性の蛍光色素を用いて pH 感应性ポリマーハイブリッドの合成に成功した。また、有機高分子と無機ガラスの間に光架橋を導入することにより、ポリマーハイブリッドの均一性を光によって制御することに成功した。さらに、有機高分子と無機ガラスの間に熱による架橋反応を導入することにより、ポリマーハイブリッドの均一性を熱によって制御できることを見いだした。

3. マイクロ波を用いた有機—無機ポリマーハイブリッドの合成においては、マイクロ波による加熱を用いてポリマーハイブリッドの合成を行い、反応時間が大幅に短縮されることを見いだした。また、Diglyme を溶媒として用い、テトラメトキシシランのゾル—ゲル反応をマイクロ波加熱によって行うことにより、粒径の揃った球状のシリカ粒子が得られることを見いだした。また、この方法をポリエチレングリコール共存下で行うことにより、球状のポリマーハイブリッドの合成に成功した。

以上、本論文は新規ハイブリッド材料の合成手法の開発と外部刺激の影響について述べられており、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16年9月24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。