T2R2 東京科学大学 リサーチリポジトリ
Science Tokyo Research Repository

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	感応性ポリマーブラシの物理化学的特性の解明とランタノイド分離への応用
Title(English)	Evaluation of Physicochemical Properties of Thermoresponsive Polymer Brushes and Its Application to Lanthanide Separation
著者(和文)	YokachuksuNutthon
Author(English)	Yokachuksuse Nutthon
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第11019号, 授与年月日:2018年12月31日, 学位の種別:課程博士, 審査員:塚原 剛彦,大貫 敏彦,竹下 健二,鷹尾 康一朗,松本 義久
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11019号, Conferred date:2018/12/31, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

Powered by T2R2 (Science Tokyo Research Repository)

（博士課程）
Doctoral Program

論 文 要 旨

THESIS SUMMARY

専攻： Department of	Nuclear Engineering 専攻	申請学位（専攻分野）： Academic Degree Requested	博士 Doctor of (Engineering)
学生氏名： Student's Name	Yokajaksusri Nutthon	指導教員（主）： Academic Supervisor(main)	Takehiko Tsukahara
		指導教員（副）： Academic Supervisor (sub)	Toru Obara

要旨（和文 2000 字程度）
Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

本論文は、「Evaluation of Physicochemical Properties of Thermoresponsive Polymer Brushes and Its Application to Lanthanide Separation」と題し、6 章より構成されている。

第 1 章「Background」では、先進核燃料再処理プロセスの構築において重要な高レベル放射性廃液からのランタノイド(Ln)及びマイナーアクチノイド(MA)の分離回収技術について概説すると共に、既存の分離回収法に付随する課題を指摘している。その上で、感応性ポリマーpoly(N-isopropylacrylamide)[poly(NIPAAm)]が、廃棄物を出さず環境に優しい分離材に成り得ることを述べ、多孔質シリカ(P-SiO2)上に poly(NIPAAm)を固定化した Ln 分離用 poly(NIPAAm)ブラシを合成・評価し、それらの物理化学的特性を解明するという本研究の意義と目的を示している。

第 2 章「Preparation of poly(NIPAAm)-based copolymer brushes grafted onto P-SiO2 and characterization」では、表面開始原子移動ラジカル重合法を用い、poly(NIPAAm)及び poly(NIPAAm)を骨格とし配位子 1-Vinyl-1,2,4-triazole (TZ)を組み込んだ共重合ポリマーpoly(NIPAAm-co-TZ)を P-SiO2 上に合成すると共に、NMR, AIR-IR, XPS, MALDI-TOF 測定から、合成したポリマーブラシの構造及び分子量を同定することに成功したことを示している。また、紫外可視分光光度計によるポリマーブラシ粒子分散液の透過光測定により、poly(NIPAAm)及び poly(NIPAAm-co-TZ)ブラシの相転移温度(LCST)はそれぞれ 30・C と 38・C であり、TZ 付与により親水度が増すことを見出している。

第 3 章「Investigation of adsorption/desorption Ln3+ using thermoresponsive polymer brushes」では、第 2 章で合成した poly(NIPAAm)及び poly(NIPAAm-co-TZ)ブラシを用いて、硝酸水溶液中からの 14 元素のランタノイドイオン Ln3+(Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, and Lu) の吸・脱着試験を実施し、その分離性能を評価している。LCST 前後における各 Ln3+の濃度変化を ICP-MS 装置により定量したところ、poly(NIPAAm)ブラシでは最大 40%程の Ln3+吸着が起こるものの、温度変化に関わらず脱着現象は起こらないこと、反面、poly(NIPAAm-co-TZ)ブラシでは、最大 60%の Ln3+吸着が起こることに加え、LCST 以上に昇温するだけで吸着した Ln3+がほぼ 100%脱離されることを見出した。同じ Ln 種であるにも関わらず、吸・脱着率は Ln の原子番号に応じて異なることから、poly(NIPAAm-co-TZ)ブラシの Ln3+吸・脱着特性は、ポリマーブラシが持つ官能基と個々の水和 Ln イオン種との相互作用の違いに依存すると結論付けている。

第 4 章「Small-angle neutron scattering (SANS) study of structural phase transition in thermoresponsive polymer brushes grafted onto P-SiO2」では、SANS 法を用いて、様々な温度と D2O/H2O モル比における poly(NIPAAm)及び poly(NIPAAm-co-TZ)ブラシの中性子散乱スペクトルを得ると共に、Guinier 則及び Porod 則による解析を組み合わせることで、温度変化に伴うポリマーのミクロ構造変化を評価している。その結果、poly(NIPAAm)ブラシは、LCST での相転移に応じてポリマー鎖が凝集するシンプルな構造変化を起こすが、poly(NIPAAm-co-TZ)では、LCST でポリマーが凝集したときに、TZ 同士によるナノキャビティ構造を形成することを明らかにしている。

第 5 章「Study on water dynamics in polymer brushes grafted onto P-SiO2」では、低磁場パルス NMR を用いた緩和時間測定から、poly(NIPAAm)及び poly(NIPAAm-co-TZ)ブラシ間隙中における水分子のダイナミクスを解析している。その結果、poly(NIPAAm)ブラシでは、LCST 近傍でのポリマー相転移に伴う水素結合組換えによって、水分子の運動性は一時的に制限されるだけだが、poly(NIPAAm-co-TZ)ブラシでは、LCST 近傍での水分子運動の阻害のみならず、TZ ナノキャビティ内への水分子の取込みによって、運動性が更に低下することを明らかにしている。また、La3+添加によって、poly(NIPAAm-co-TZ)ブラシにおける緩和時間の温度依存性は劇的に変化することを見出している。これらの結果を元に、poly(NIPAAm-co-TZ)ブラシによる Ln3+の吸・脱着メカニズムを提案している。

第 6 章「Conclusions」では、各章において得られた結果を総括し、本論文の結論としている。

これを要するに、本論文は温度変化のみで Ln イオンを吸脱着できる新しい分離材 poly(NIPAAm)ブラシを創製すると共に、そのミクロ構造及びブラシ内部の水分子ダイナミクスについて明らかにしており、工学上及び工業上貢献するところが大きい。よって本論文は、博士（工学）の学位論文として十分価値あるものと認められる。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。
Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。
Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

（博士課程）
Doctoral Program

論 文 要 旨

THESIS SUMMARY

専攻： Department of	Nuclear Engineering 専攻	申請学位（専攻分野）： Academic Degree Requested	博士 Doctor of (Engineering)
学生氏名： Student's Name	Yokajaksusri Nutthon	指導教員（主）： Academic Supervisor(main)	Takehiko Tsukahara
		指導教員（副）： Academic Supervisor(sub)	Toru Obara

要旨（英文 300 語程度）
Thesis Summary（approx.300 English Words ）

To develop effective technique for separaing lanthanide (Ln) from high-level liquid wastes (HLLWs) is one of the most important tasks in an advanced nuclear fuel cycle, in order to reduce radiotoxicity, secondary radioactive waste, and time storage in the deep geological disposal. In this research work, we synthezied thermoresponsive poly(N-isopropylacrylamide) [poly(NIPAAm)]-based 1-Vinyl-1,2,4-triazole (TZ) copolymer brushes grafted onto porous silica (P-SiO_2) and investigated adsorption/desorption trivalent Ln (Ln^{3+}) by temperature swing. Finally, ambiguous adsorption/desorption Ln^{3+} mechanisms by the temperature can be studied Small-angle nuetron scatering (SANS), water molecular motion measurement by Low-field pulsed 1H-NMR. The contents of the Thesis are structured in the following chapter.

Chapter I: Background, describes the backgrounds, motivation, literature review, objective, and research approach.

Chapter II: Preparation of poly(NIPAAm)-based copolymer brushes grafted onto P-SiO_2 and characterization, demonstrates ATRP and SI-ATRP methods for synthesizing bulk polymer brushes and polymer brushes on P-SiO_2, respectively. The resulting polymer brushes were characterized by a variety of techniques such as ^{1}H-NMR, GPC, MASDI-TOF mass analysis, UV-vis spectrophotometry etc.

Chapter III: Investigation of adsorption/desorption Ln^{3+} using thermoresponsive polymer brushes, demonstrate batch experiment of P-SiO_2 grafted poly(NIPAAm)and poly(NIPAAm-co-TZ) in Ln^{3+} solution under controlled temperature, and discussed efficiencies of adsorption and desorption.

Chapter IV: Small-angle neutron scattering (SANS) study of structural phase transition in thermoresponsive polymer brushes grafted onto P-SiO_2, Obtainable neutron scattering results were interpreted to radius gyration, Rg using Guinier's law and Porod law to illustrate polymer brushes immobilized in Nano space of porous material.

Chapter V: Study on water dynamics in polymer brushes grafted onto P-SiO_2, Low-field pulsed ^{1}H-NMR in term of spin-lattice (T_1) and spin-spin relaxation time (T_2) measured water behavior inside Nano confinement geometry where polymer brushes immobilization in the presence and absence of trivalent Lanthanum (La^{3+}).

Chapter VI: Conclusions, summarized the finding obtained from this study, and provide prospects. Thermoresponsive polymer brushes grafted on P-SiO_2 have significant potential for separation Ln^{3+}. The novel environmentally-friendly thermoresponsive polymer brushes was presented as a new separation technique for radioactive nuclides in the advanced nuclear fuel cycle and reduce secondary radioactive waste.

備考 ： 論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。
Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ（T2R2）にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。
Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).