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) | ヨカチャッスセ ナットン |
| Author(English) | Yokachuksuse Nutthon |
| 出典(和文) | 学位:博士(工学),<br>学位授与機関:東京工業大学,<br>報告番号:甲第11019号,<br>授与年月日:2018年12月31日,<br>学位の種別:課程博士,<br>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),<br>Conferring organization: Tokyo Institute of Technology,<br>Report number:甲第11019号,<br>Conferred date:2018/12/31,<br>Degree Type:Course doctor,<br>Examiner:,,,, |
| 学位種別(和文) | 博士論文 |
| Category(English) | Doctoral Thesis |
| 種別(和文) | 審査の要旨 |
| Type(English) | Exam Summary |

Powered by T2R2 (Science Tokyo Research Repository)

（博士課程）

# 論文審査の要旨及び審査員

| 報告番号 | 甲第　　号 | | 学位申請者氏名 | | Yokajaksusri Nutthon | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 論文審査<br>審 査 員 | | 氏　名 | 職　名 | | 氏　名 | 職　名 |
| | 主査 | 塚原　剛彦 | 准教授 | 審査員 | 松本　義久 | 准教授 |
| | 審査員 | 大貫　敏彦 | 教授 | | | |
| | | 竹下　健二 | 教授 | | | |
| | | 鷹尾　康一朗 | 准教授 | | | |

論文審査の要旨（2000 字程度）

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-$SiO_2$)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-$SiO_2$ 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-$SiO_2$ 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 $Ln^{3+}$ 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 $Ln^{3+}$（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 $Ln^{3+}$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 $Ln^{3+}$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 $Ln^{3+}$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 $Ln^{3+}$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 $Ln^{3+}$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-$SiO_2$」では、SANS 法を用いて、様々な温度と $D_2O/H_2O$ 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-$SiO_2$」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、$La^{3+}$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 $Ln^{3+}$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。

注意：「論文審査の要旨及び審査員」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。