

# 学 位 論 文 の 要 旨

論 文 名

Surface Functionalization of Polymer Substrates through Radiation-Induced Graft Polymerization: Conventional and Controlled Polymerization Techniques

(放射線誘起グラフト重合による高分子基材の表面官能化：簡便かつ構造制御可能な重合法の開発)

氏名 Jordan F. Madrid 印

The formation of functional hybrid polymeric materials by attaching graft polymer chains with desirable and advantageous tailored properties to the surface of a base polymer with desirable bulk character is an attractive application of graft polymerization. The grafting process allows us to modify, tune and alter the characteristics of base polymers and to control their wettability, biocompatibility, adsorption capacity and behavior, conductivity, antimicrobial property, and reactivity. The resulting graft copolymer creates significant opportunities to develop new hybrid platforms for a number of applications.

The purpose of this thesis is to functionalize natural and synthetic polymers through radiation-induced graft polymerization techniques, such as simultaneous and pre-irradiation grafting, and to evaluate the effects of RAFT chain transfer agent in the emulsion phase graft polymerization. The applications of the graft copolymers in adsorbing different heavy and rare earth metals, and in imparting hydrophobic surface are also explored.

Chapter 1 explores the solution- and emulsion-mediated radiation-induced graft polymerization of the oxirane group-containing monomer glycidyl methacrylate (GMA) on microcrystalline cellulose, delignified water hyacinth fibers and abaca/polyester nonwoven fabrics. These trunk polymers were radiation grafted using the proposed technique for the first time; hence their successful epoxy group functionalization opens doors to a variety of new applications. The conventional “grafting from” approach was utilized and both simultaneous irradiation and pre-irradiation methods for grafting were employed in synthesizing the grafted cellulosic and lignocellulosic materials, emphasizing on the effects of the reaction parameters on the amount of grafted chains. The radiation-grafted water

hyacinth fibers and abaca/polyester polymers were tested for their heavy metal adsorption capacity, while the radiation-grafted microcrystalline cellulose was tested for its wettability in two immiscible solvents. The techniques utilized in Chapter 1 primarily proceed through the free radical polymerization process, which suffers from lack of control on the molecular weight and molecular weight distribution of the graft chains. We imparted control to the radiation-grafting process by addition of RAFT agent to the monomer mixture to suppress irreversible termination reactions.

Chapter 2 analyzes, for the first time, the effects of adding RAFT agent in the industry relevant emulsion-mediated radiation-induced graft polymerization of glycidyl methacrylate (GMA) on the synthetic polymer backbone polyethylene/polypropylene. The union of the two techniques, i.e. RAFT-mediation and radiation induced grafting in emulsion phase, was motivated by the prospective combination of the merits and advantages offered by the individual methods. Both simultaneous irradiation and pre-irradiation techniques were applied and the results, in terms of the amount of grafted polymer chain and molecular weight distribution of homopolymers, from the two techniques were discussed.

Chapter 3 focuses on the comparison of the chemical reactivity and the europium adsorption capacity of the poly(glycidyl methacrylate) (PGMA) modified polymers prepared in emulsion phase via RAFT-mediated radiation-induced grafting with those synthesized using the conventional radiation-induced grafting. The synthesized radiation-grafted polymers are suitable as precursor material and it can be tailor fit to meet the desired properties of the target applications, which in this case, as rare earth element adsorbent.

All the results and important insights were synthesized in Chapter 4, together with the recommendations and suggestions for future research.

論 文 名

Surface Functionalization of Polymer Substrates through Radiation-Induced Graft Polymerization: Conventional and Controlled Polymerization Techniques

(放射線誘起グラフト重合による高分子基材の表面官能化：簡便かつ構造制御可能な重合法の開発)

氏名 Jordan F. Madrid 印

グラフト重合の魅力は、優れた特性を有する汎用の高分子基材表面に、種々の異なる特性をグラフト高分子側鎖として結合させることにより多機能型ハイブリッド高分子材料を創製できる点にある。グラフト重合は、高分子基材の特性を保持したまま新たな化学修飾・改良ができる上、濡れ性、生体適合性、種々の吸着機能、導電性、抗菌性、反応性などの機能を制御することができるため、得られるグラフト共重合体は、多くの新しい用途展開が図れる材料である。

本博士論文は、天然高分子や合成高分子に機能性基を導入するという目的のため、放射線同時照射グラフト重合法と前照射グラフト重合法を駆使して研究を進めた検討内容についてまとめたものである。特に、これまで検討されていなかった、乳化状態（エマルジョン）グラフト重合に **RAFT** 連鎖移動剤を添加して新たに発現する効果を見極めることである。加えて、グラフト重合体に様々な重金属や希土類金属を吸着可能な官能基を導入したり疎水性基を基材表面に付与したグラフト共重合体の特性を評価した結果について述べている。

第 1 章では、微結晶セルロース、脱リグニン・ウォーターヒヤシンス繊維およびマニラ麻/ポリエステル不織布上へエポキシ基含有モノマーであるグリシジルメタクリレート (**GMA**) 溶液、およびエマルジョン化したモノマー溶液を用いた放射線グラフト重合について言及した。上述のポリマー基材を使った放射線グラフト重合はこれまでに誰も試行していない初めての検討であり、結果として **GMA** のグラフト鎖の導入に成功している。そして、**GMA** に含まれるエポキシ基が導入されたことで、エポキシ基を起点として様々な機能化が可能となり、様々な新しい用途適応の可能性を秘めている。セルロースおよびリグノセルロースへのグラフト鎖の導入検討では、同時照射法および前照射法の両方のグラフト重合手法を用いて試行した結果、両手法とも従来グラフト重合法に比較して、導入されたグラフト鎖量が極端に異なることが明らかとなった。グラフト重合によりグラフト鎖が導入されたウォーターヒヤシンス繊維およびマニラ麻/ポリエステルの重金属吸着能力についても評価するとともに、放射線グラフト化微結晶セルロースに関しても 2 つの非混和性溶媒中での濡れ性を評価した。

第 1 章で活用したグラフト重合法は、導入するグラフト鎖の分子量および分

分子量分布の制御が困難なフリーラジカル重合で主として進行することが知られている。そこで、第 2 章では RAFT 剤をモノマー混合溶液に添加して不可逆的停止反応を抑制することにより、放射線グラフトプロセスの制御を試みた。具体的には、合成高分子であるポリエチレン・ポリプロピレン基材に GMA の放射線エマルジョングラフト重合を実施し、その際の RAFT 剤の添加有無の効果を評価した。2 つの技術すなわち RAFT 剤および放射線グラフト重合技術をエマルジョン状態で融合させることは、分子量及び分子量分布の制御につながると考えられたからである。本章における検討では、同時照射および前照射グラフト重合技術の両方を適用し、生成するホモポリマー鎖の分子量および分子量分布を評価することで、グラフトした高分子側鎖の分子量及び分子量分布に関する知見を得ることができている。

第 3 章では、放射線エマルジョングラフト重合と RAFT グラフト重合の 2 つの重合技術で得られた材料を比較するため、双方で導入した GMA グラフト鎖 (PGMA) の化学反応性および化学修飾後のユーロピウム吸着性能を評価した。PGMA を側鎖とするグラフト高分子はエポキシ基を有することから、その後の官能基の導入など、更なる化学修飾のための前駆体として非常に良好な高分子鎖であり、目的別の用途に対して最適な官能基の導入が可能である。その特徴を生かし、本章ではユーロピウムのような希土類元素吸着材として高い性能を発揮するように PGMA 中のエポキシ基にアミノ基を導入することでその評価を進めた。

第 4 章では、すべての結果から総括するとともに、今後の研究のための提言を行った。