

論文内容要旨 (和文)

2020 年度入学 大学院博士後期課程

有機材料システム専攻

氏 名 HASAN MD. KAMRUL



論文題目 Developments of Organic-Inorganic Hybrid Particles with High Whiteness and Hiding Power

(高い白色度と隠蔽力を有する有機-無機ハイブリッド微粒子の開発)

二酸化チタン (TiO_2) 粒子は、高い白色度、輝度、屈折率から、白色顔料として水性塗料や印刷、製紙、プラスチック、繊維、医薬、化粧品産業などで広く使用されている。しかしながら、 TiO_2 は長期分散安定性が低くフィルム乾燥工程で凝集し、光散乱効率が低下することが問題となっている。 TiO_2 の周りに高分子シェル相を形成させ、 TiO_2 コアを物理的に分離して凝集を防ぎ、分散安定性を高めることが解決策の一つとして期待されている。本研究では、 TiO_2 乾燥粉末の水系分散体の調製法から、乳化重合法を用いた高カプセル化手法の開発、さらにはインクジェット印刷による印刷物の白色度の測定までの一連の研究を行い、高白色度、隠蔽力を有する様々な有機-無機ハイブリッド微粒子を高収率で合成する手法を新たに見いだした。また、得られたハイブリッド微粒子は従来の TiO_2 に比べて分散安定性が高く、10%以上も高い白色度と隠ぺい率を示すことを明らかにした。本論文はそれらの研究成果をまとめたものであり、以下のように全六章から構成されている。

第一章では、研究背景を説明するための緒言を述べた。

第二章では、結晶性で高屈折率のビニルモノマーである2-ビニルナフタレン(2-VNp)の乳化重合挙動を調査し、スチレンとメタクリル酸メチルとの比較検討を行った。また、2-VNpの粒子核形成機構を検討し、水中で形成されたオリゴラジカルのミセル内への侵入が核形成機構であることを明らかにした。

第三章では、高分子分散剤としてイソブチレンとマレイン酸の交互共重合体(ISBAM-600)を用いて、乾燥 TiO_2 粒子の水系媒体中への分散方法について、高出力超音波、ペイントシェーカー、

ポットミルローテーター (PMR) 法により詳細に検討を行い、最適条件を見いだした。高出力超音波は少量の TiO_2 に対して適切な分散法であるが、不純物の混入や大量の TiO_2 の分散には不向きであった。一方、ペイントシェーカーおよびポットミルローテーター法は、用いる ZrO_2 ビーズのサイズに関係なく、過分散を与え、 TiO_2 表面の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 殻を大きく破壊することが分かった。最終的には、PMR法を用いて固形分40 wt%、0.3 mmの SiO_2 ビーズ、ISBAM-600 0.25 wt% (中和度 $\alpha = 0.7$)、回転数100 rpm以下、回転時間4 h以下という非常に穏やかな分散条件にすることによって、 TiO_2 分散液を得ることに成功した。

第四章では、水中に分散した TiO_2 粒子を、種々の実験条件でメタクリル酸エステル of 2段階セミバッチ乳化共重合によりカプセル化の検討を行った。カプセル化効率に影響を与える要因として、モノマーおよび開始剤の種類、熱応答性重合性非イオン界面活性剤NE-10 (曇り温度、 $T_{cp} = 47^\circ\text{C}$) およびドデシルスルホン酸ナトリウム(SDS)の濃度が検討された。コアシェル構造を形成するためには、重合温度を T_{cp} 以上にすることによってNE-10分子を析出させて TiO_2 表面に重合性二重結合を形成させて、水中で生成したオリゴラジカルとの相溶性を高めることが重要であることが明らかとなった。カプセル化効率は反応成分、モノマーや開始剤種類、重合条件によって大きく影響を受け、 TiO_2 とNE-10の比率が重要であり、 TiO_2 1.0 gに対してNE-10を1.4–2.5 mg程度にすることによって90 %以上のカプセル化効率が達成されることを見いだした。

第五章では、 TiO_2 とポリマーからなる多層構造粒子を作製し、その反射率および分散安定性を検討している。インクジェット印刷用のインクを調合し、PETフィルム上にインクジェット印刷を行った結果、PMMAでカプセル化した TiO_2 粒子のインクからの印刷物は、通常の TiO_2 粒子よりもはるかに高い反射率および隠蔽力を示すことが明らかとなった。SEMおよびTEM観察から、ポリマーでカプセル化された TiO_2 粒子は乾燥過程で凝集せず、個々によく分散していることが分かった。また、高分子でカプセル化した TiO_2 分散液の分散安定性は、通常の TiO_2 分散液に比べて向上することも明らかとなった。以上の結果より、高分子被覆は顔料の分散、印刷・印字特性を増加させる有望な方法であることが明らかとなった。

第六章では、本研究の総括および今後の展望について論じた。

論文内容要旨 (英文)

2020 年度入学 大学院博士後期課程

有機材料システム専攻

氏 名 HASAN MD. KAMRUL



論 文 題 目 Developments of Organic-Inorganic Hybrid Particles with High Whiteness and Hiding Power

Because of high whiteness, brightness, and refractive index (2.5 – 2.7 at 599 nm), titanium dioxide (TiO₂) particles have been widely used as a white pigment in water-based paint and printing, pharmaceutical and cosmetic industries. Among those, inkjet printing technology has recently attracted much attention due to the advantages of high resolution, low pollution, quick response, and low energy consumption. However, the main limitation to the efficient use of TiO₂ is that it aggregates during the film drying process, reducing the light scattering efficiency. One promising solution is to keep it separate by forming a polymeric shell around the TiO₂, which prevents agglomeration of the TiO₂ core and increases the dispersion stability. In the present studies, the emulsion polymerization technique has prepared various organic-inorganic hybrid submicron-sized particles with a high reflection and hiding power.

The emulsion polymerization behavior of vinyl monomer 2-vinylnaphthalene (2-VNp) was studied and compared with styrene and methyl methacrylate. In addition, the particle nucleation mechanism of 2-VNp was studied and revealed that micellar entry of an oligoradical formed in water is the nucleation mechanism. The dispersion method of dried TiO₂ particles into aqueous media was studied using a polymeric dispersant, poly(isobutylene-*alt*-maleic acid) (ISBAM-600) through ultra-sonication, paints shaker, and pot mill rotator methods, and the dispersion conditions were optimized. The TiO₂ particles dispersed in water were directly encapsulated by the two-step emulsion copolymerizations of acrylates at various experimental conditions. A key point in the present polymerization, which successfully formed the core-shell structure, is that above T_{cp50} (clouding temperature, $T_{cp50} = 47\text{ }^{\circ}\text{C}$) of a thermoresponsive polymerizable nonionic surfactant NE-10 molecules precipitated to adsorb and deposit onto the TiO₂ surface, and provides polymerizable double bonds are located on the TiO₂ surface which increases the compatibility of the TiO₂ surface with the oligoradical produced in water. The factors which affect the encapsulation efficiency are the monomer and initiator species, NE-10 concentration, and SDS. The encapsulation efficiency of more than 90 % was achieved at about 1.4-2.5 mg of NE-10 to 1.0 g of TiO₂. Different types of multilayered particles consisting of TiO₂ and polymers were prepared, and their reflectance and dispersion stability were also studied as inkjet inks. The reflection and hiding power of the inks printed on a polyethylene terephthalate (PET) film were measured, and the encapsulated TiO₂ particles with PMMA and PMMA/PSt showed much higher brightness than the bare TiO₂ particles. In addition, the dispersion stability of the encapsulated TiO₂ increases compared to the bare TiO₂ dispersion.

学位論文の審査及び最終試験の結果の要旨

令和 5 年 2 月 6 日

有機材料システム研究科長 殿

課程博士論文審査委員会

主査 川口 正剛

副査 熊木 治郎

副査 岡田 修司

副査 鳴海 敦

副査



学位論文の審査及び最終試験の結果を下記のとおり報告します。

記

論文申請者	有機材料システム専攻 氏名 HASAN MD. KAMRUL		
論文題目	Developments of Organic-Inorganic Hybrid Particles with High Whiteness and Hiding Power (高い白色度と隠蔽力を有する有機-無機ハイブリッド微粒子の開発)		
学位論文審査結果	合格	論文審査年月日	令和 5 年 1 月 20 日～ 令和 5 年 2 月 2 日
論文公聴会	令和 5 年 2 月 2 日	場 所	工学部 11 号館 201 室 未来ホール
最終試験結果	合格	最終試験年月日	令和 5 年 2 月 2 日

学位論文の審査結果の要旨 (1,000 字程度)

サブミクロンサイズの二酸化チタン (TiO_2) 粒子は高い白色度、輝度、屈折率を有することから、無機の白色顔料として水性塗料、印刷、製紙、プラスチック、繊維、医薬、化粧品産業などで広く使用されている。しかしながら、 TiO_2 は長期分散安定性が乏しく水中で容易に凝集することから、白色度の低減や利用方法などに大きな制限があった。 TiO_2 表面を高分子シェル相でカプセル化した有機-無機ハイブリッド微粒子は、これらの問題を克服できる1つの有望な方法であると期待されていた。

本学位論文は、 TiO_2 乾燥粉末の水系分散体の調製法から乳化重合法を用いたカプセル化手法の開発、さらにはインクジェット印刷法を用いた印刷や印刷物の白色度の測定までの一連の研究を行い、高白色度、隠蔽力を有する様々な有機-無機ハイブリッド微粒子を高効率で合成する手法を見いだしたものであり、以下のように 6 章から構成されている。

第1章では、本研究の背景や目的が詳細に記述されている。第2章では、高屈折率ビニルモノマーである2-ビニルナフタレンの乳化重合や得られた水分散液の反射率に関して研究が行われており、モノマーの水溶解性と微粒子核の形成機構との関連性が明らかにされている。第3章では、高分子電解質分散剤を利用した粉末 TiO_2 の水への分散方法の最適条件が見いだされている。4章では、熱応答性の重合性界面活性剤を利用した TiO_2 の高効率カプセル化について重合方法、モノマー種、開始剤種、各種濃度について検討を行い、最適条件を見いだしている。第5章では、合成したカプセル化 TiO_2 を用いてポリエステルフィルム上にインクジェット印刷を行い、高分子被覆した TiO_2 インクの方が通常の TiO_2 インクよりも高い白色度と隠ぺい性および長期分散安定性を与えることを明らかにしている。第6章では、総括として本研究のまとめおよび展望が述べられている。

本学位論文は、水中乳化重合法によってサブミクロンサイズの TiO_2 を高効率かつ安価にカプセル化できる手法を明らかにし、高分子カプセル化が TiO_2 に長期分散安定性を与えること、さらにはインクジェット印刷において高い白色度と隠ぺい性を与えることを実験的に明らかにしたものであり、新規性・独自性が極めて高く、当該分野の学術的知見を広げるだけでなく、印刷業界などの工業的応用に対して大きなインパクトを与える内容を多く含んでいる。研究背景・目的が適切に記述されていること、論文の体裁が整っていること、記述が論理的で、かつ設定した研究テーマに沿った明確な結論が述べられている。また、本学位論文の内容は筆頭著者として2報の査読付学術論文、1報が投稿準備中、国内発表4件で報告されている。以上より、本学位論文は学位論文審査基準を満たしており、合格と判断した。

なお、本学位論文は研究倫理又は利益相反等に係る学内規則に基づく手続きは必要ありません。

最終試験の結果の要旨

最終試験は、公聴会終了後に学位論文および関連する専門分野に関して、4名の審査委員会の審査員による口頭試問を30分程度行った。その結果、当該分野の学力、論理的思考力および研究推進能力において博士の学位を授与するのに十分な知識と技能・能力を有していると判断し、合格とした。