



Title	The Synthesis of Phosphonic Acid-Functionalized Polymeric Spherical Particles by Heterogeneous Polymerization Method and Their Adsorption Properties of Metal Ions
Author(s)	Fernandez, Rio Benny
Citation	大阪大学, 2022, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/87822
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

Abstract of Thesis

Name (BENNY RIO FERNANDEZ)	
Title	The Synthesis of Phosphonic Acid-Functionalized Polymeric Spherical Particles by Heterogeneous Polymerization Method and Their Adsorption Properties of Metal Ions (不均一重合法によるホスホン酸官能化高分子球状粒子の合成とそれらの金属イオンの吸着特性)
<p>The heterogeneous polymerization is widely applied for producing a vast amount of polymeric particles, where emulsion and suspension polymerization are a part of such a process. As for its components, the emulsion method enables to production oil-in-water (O/W) system, while the suspension method is possible to produce a water-in-oil (W/O) system. Functionalization of polymers with functional desire groups, i.e., phosphonic acid group, are useful in various fields. It is also well known that phosphonic acid-containing polymers could be used as a good sorbent for metal ions adsorption due to their high affinity for many metal ions.</p> <p>This thesis focused on the synthesis of phosphonic acid-functionalized polymeric spherical particles through either the O/W emulsion or W/O suspension polymerization method, and adsorption study for divalent and trivalent metal ions.</p> <p>Firstly, the synthesis of phosphonic acid-functionalized on styrene and divinylbenzene nanoparticles was successfully conducted by the O/W emulsion polymerization method. This method comprising two basic components, they are (1) the aqueous phase (water, water-soluble initiator, and functional agent) as the continuous phase and (2) the oil phase (monomer and crosslinker) as a droplet. FT-IR results revealed that phosphonic acid groups were successfully grafted onto polymer main chains. SEM image showed that the functionalized nanoparticles were uniform and spherical. In the adsorption study, there is no significantly difference between the presence and absence of phosphonic acid functional groups on the polymer surface. These findings were probably attributed to there are not having high enough phosphonic acid grafted onto polymer, elemental analysis shown that less than 0.5 wt% phosphorous content on polymer particles.</p> <p>Secondly, crosslinked poly(vinylphosphonic acid) particles were synthesized with varying molar ratios of poly(ethylene glycol) diacrylate (PEGDA) as a crosslinker by W/O suspension polymerization method. The PEGDA content was varied from 5% to 20 % molar ratio concerning VPA. In this term, the aqueous phase (monomer, crosslinker, stabilizer, and water) as a droplet and the oil phase (silicon oil and oil-soluble initiator) as the continuous phase. The structure and morphology of the particles were confirmed by FT-IR spectroscopy, SEM, and optical microscope. Batch adsorption experiments were conducted to determine the adsorption capacity of the obtained particles. As a result, the 10% molar ratio of PEGDA (PVPA-10) gave the highest adsorption capacity than the others. The adsorption performance of Cu^{2+}, Zn^{2+}, La^{3+}, Tb^{3+}, and Lu^{3+} showed pH-dependent due to charged state of the adsorbent surface. The adsorption kinetics was well described by either pseudo-first-order (PFO) or pseudo-second-order (PSO) kinetic model according to the correlation coefficient (R^2) values, which were enough high for both kinetic models. However, the R^2 value does not guarantee the model acceptability and the criterion for choosing the suitable model does not rely solely on R^2. Therefore, to avoid the spurious conclusion, the residues resulting from a linear fit kinetic model should be evaluated using other validation methods to exhibit how low the model error is. Assessment results for the validation methods revealed that PFO kinetic model was more appropriate to describe the adsorption kinetics of metal ions onto PVPA-10 particles. Furthermore, from the viewpoint of chemical reaction, PFO kinetic model was more reasonable to explain the reaction mechanism since one metal ion is exclusively adsorbed onto one unoccupied adsorption active site through either by ion exchange or adsorption or by both depending on the charged state of the adsorbent surface. The adsorption isotherms were investigated by applying Freundlich and Langmuir's non linear model. The maximum adsorption of Cu^{2+}, Zn^{2+}, La^{3+}, Tb^{3+}, and Lu^{3+} predicted using Langmuir adsorption isotherm model to be 0.045, 0.135, 0.185, 0.097, and 0.088 mmol g^{-1}, respectively.</p>	

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (Benny Rio Fernandez)		
	(職)	氏 名
論文審査担当者	主 査	教授 塚原 聡
	副 査	教授 吉村 崇
	副 査	教授 中野 元裕

論文審査の結果の要旨

高分子球状微粒子は、3次元的に架橋された高分子構造を持つことから注目され、様々な分野で数多くの用途に使用されている。高分子球状微粒子を得るために、不均一重合がよく用いられている。不均一重合とは、2つ以上の非混和性相を用いる重合手法であり、乳化重合、懸濁重合、分散重合、析出重合などが知られている。本研究では、主に **water-in-oil (W/O)** エマルションを使う懸濁重合に着目し、ホスホン酸基を有する微粒子の合成とそれに対する金属イオンの吸着性に着目して、研究を行った。

モノマーであるビニルホスホン酸 (VPA)、架橋剤であるポリエチレングリコールジアクリレート (PEGDA)、安定剤であるポリビニルアルコール (PVA) を溶かした水溶液を懸濁させた有機溶媒 (連続相) に、有機性の重合開始剤である過酸化ベンゾイル (BPO) を添加して微粒子の合成を試みた。有機溶媒に、粘性率や密度、水との界面張力が異なる6種類を用いて検討した結果、シリコンオイルが適していることを初めて見出した。粘性率の異なる3種類のシリコンオイルを試みたが、いずれのシリコンオイルでも微粒子は合成された。Taylor は、攪拌による懸濁時のエマルションの大きさに関する理論式を提案しており、それに基づいて考察した結果、シリコンオイルの高い粘性率が懸濁重合の成功には重要であることがわかった。

上記の方法によって合成した架橋ポリ (ビニルホスホン酸) (PVPA) 微粒子の構造と形態は、フーリエ変換赤外分光法 (FT-IR)、走査型電子顕微鏡 (SEM)、および光学顕微鏡により確認した。FT-IR では、PVPA に特有の化学結合に由来するシグナルが観測された。また、微粒子の大きさは 10 ~ 200 μm であり、またその表面は滑らかではなく、多孔性であった。

ホスホン酸基は、金属イオンに対して高い親和性を示すことが知られており、本研究でも、水溶液からの金属イオンの吸着をバッチ法によって検討した。用いたのは、2価および3価の金属イオン (Cu^{2+} , Zn^{2+} , La^{3+} , Tb^{3+} , Lu^{3+}) である。攪拌時間、金属イオンの初濃度、pH を変えた条件下で、吸着量を検討した。

まず、攪拌時間については、30 分以上の攪拌で、吸着平衡に達することがわかった。次に、pH に依存した吸着が観察され、解離したホスホン酸と金属イオンとの静電的な相互作用による吸着であることがわかった。さらに、吸着等温線を作製したところ、いずれの金属イオンに対しても、Langmuir 型の吸着等温線を示すことが明らかになった。

以上のように、本研究では、W/O エマルションを用いた懸濁重合の連続相としてシリコンオイルを初めて用い、PVPA 微粒子の合成に成功した。さらに、合成した PVPA 微粒子に対する上記5種の金属イオンの吸着特性は、すでに報告のある他の方法で合成した PVPA と同程度であった。したがって、本研究で見出したシリコンオイルを用いた W/O 懸濁重合は、今後、他の微粒子の合成法として有望であると思われる。

したがって、本論文は博士 (理学) の学位論文として十分価値あるものと認める。