

修士論文

含フッ素高分子/酸化チタン  
ナノコンポジットの調製とその応用

弘前大学大学院 教育学研究科  
教科教育専攻 博士前期課程

澤田 恵理

2010 年 3 月

## 目次

	頁
第 1 章：序論	・・・ 1
第 2 章：チタンアルコキシドのゾルーゲル反応によるフルオロアルキル基含有オリゴ マー/酸化チタンナノコンポジットの調製と応用	・・・ 10
2-1 緒言	・・・ 10
2-2 実験	・・・ 12
2-2-1 分析	・・・ 12
2-2-2 試薬	・・・ 12
2-2-3 チタンテトライソプロポキシドのゾル-ゲル反応によるフルオロアルキル基含 有オリゴマー/酸化チタンナノコンポジットの調製	・・・ 13

2-2-4 チタンテトライソプロポキシドのゾル-ゲル反応により調製された含フッ素オリゴマー/酸化チタンナノコンポジットによる PMMA 改質フィルムの作成	・・・14
2-4 結果と考察	・・・15
2-4-1 イオン液体を溶媒としたフルオロアルキル基含有オリゴマー存在下におけるチタンテトライソプロポキシドの加水分解による、含フッ素オリゴマー/酸化チタンナノコンポジットの調製	・・・15
2-4-2 チタンテトライソプロポキシドのゾル-ゲル反応による含フッ素 DOBAA オリゴマー/酸化チタンナノコンポジットの調製	・・・18
2-4-3 チタンテトライソプロポキシドのゾル-ゲル反応による含フッ素 DMAA オリゴマー、ACA オリゴマー/酸化チタンナノコンポジットの調製	・・・29
2-4-4 チタンテトライソプロポキシドのゾル-ゲル反応により調製された含フッ素オリゴマー/酸化チタンナノコンポジットの汎用の有機高分子材料の表面改質への応用	・・・32

2-4-5 チタンテトライソプロポキシドのゾル-ゲル反応による含フッ素 ACA オリゴ マー/酸化チタンナノコンポジットの最適な調製条件の検討	・・・ 37
2-4-6 チタンテトライソプロポキシドのゾル-ゲル反応による架橋性含フッ素アクリ ル酸オリゴマー/酸化チタンナノコンポジットおよび架橋性含フッ素スルホン 酸オリゴマー/酸化チタンナノコンポジットの調製と応用	・・・ 47
2-4-7 チタンテトライソプロポキシドのゾル-ゲル反応による含フッ素 VM オリゴマー /酸化チタンナノコンポジットの調製と応用	・・・ 52
2-4-8 まとめ	・・・ 56
第 3 章: 酸化チタンナノ粒子を用いたフルオロアルキル基含有オリゴマー/酸化チタ ンナノコンポジットの調製と応用	・・・ 58
3-1 緒言	・・・ 58
3-2 実験	・・・ 59
3-2-1 分析	・・・ 59

3-2-2 試薬	・・・59
----------	-------

3-2-3 酸化チタンナノ粒子を用いたフルオロアルキル基含有オリゴマー/酸化チタン ナノコンポジットの調製	・・・60
--	-------

3-3 結果と考察	・・・61
-----------	-------

3-3-1 酸化チタンナノ粒子を用いたフルオロアルキル基含ビニルメトキシシランオ リゴマー/酸化チタンナノコンポジットの調製	・・・61
---	-------

3-3-2 酸化チタンナノ粒子を用いたフルオロアルキル基含有 ACA オリゴマー/TiO <sub>2</sub> ナノコンポジットの調製	・・・69
--	-------

3-3-3 酸化チタンナノ粒子を用いたフルオロアルキル基含有 VM オリゴマー+フル オロアルキル基含有 ACA オリゴマー/酸化チタンナノコンポジットの調製	・・・74
--	-------

3-3-4 酸化チタンナノ粒子を用いた架橋性含フッ素 ACA オリゴマーの調製と応用	・・・79
--	-------

3-3-5 酸化チタンナノ粒子を用いたフルオロアルキル基含有 DOBAA オリゴマー/酸 化チタンナノコンポジットの調製と応用	・・・82
--	-------

3-3-6 酸化チタンナノ粒子を用いたフルオロアルキル基含有 DMAA オリゴマー/酸化チタンナノコンポジットの調製と応用	・・・ 86
---	--------

3-3-7 まとめ	・・・ 89
-----------	--------

第4章: 焼成前後におけるフルオロアルキル基含有オリゴマー/酸化チタンナノコンポジット中の酸化チタンの結晶構造	・・・ 90
---	--------

4-1 緒言	・・・ 90
--------	--------

4-2 実験	・・・ 90
--------	--------

4-3 結果と考察	・・・ 91
-----------	--------

4-3-1 チタンテトライソプロポキシドのゾル-ゲル反応により調製されたフルオロアルキル基含有オリゴマー/酸化チタンナノコンポジットの焼成前後における XRD 測定	・・・ 91
--	--------

4-3-2 チタンテトライソプロポキシドのゾル-ゲル反応により調製された架橋性フルオロアルキル基含有オリゴマー/酸化チタンナノコンポジットの焼成前後における XRD 測定	・・・ 99
---	--------

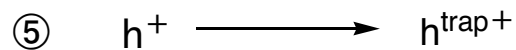
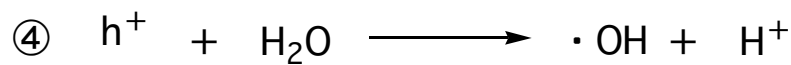
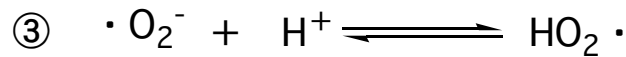
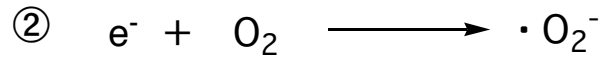
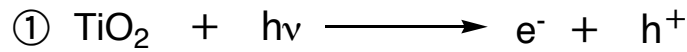
4-3-3 酸化チタンナノ粒子を用い調製されたフルオロアルキル基含有オリゴマー/酸化チタンナノコンポジットの焼成前後における XRD 測定	・・・101
4-4 まとめ	・・・114
第5章 フルオロアルキル基含有オリゴマー/酸化チタンナノコンポジットの光触媒活性	・・・116
5-1 緒言	・・・116
5-2 実験方法	・・・116
5-3 結果と考察	・・・117
5-4 まとめ	・・・122
研究成果	・・・123
参考文献	・・・128
謝辞	・・・130

## 第1章：序論

酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ )は白色顔料や紫外線吸収剤として、ペンキや化粧品などの原料に幅広く使用されており、食品添加物としても認められている安価で安全な材料である。<sup>1)</sup> 常温常圧の通常の使用条件では酸、アルカリ、水、有機溶媒に溶解せず、フッ化水素、塩素、硫化水素など反応性の強いガスとも反応しないきわめて安定な物質である。<sup>1)</sup> 酸化チタンは、光触媒として耐久性、耐摩耗性に優れ、経済性、安全性、実用性において多くの利点を持つ。<sup>1)</sup> 酸化チタンの結晶構造には、ブルッカイト、アナターゼ、ルチルの3種類があり、このうちルチルが最も安定した結晶形態であり、アナターゼとブルッカイトは高温になると、ルチルに変わる。いったんルチルになると不可逆で、温度を下げても元に戻らない。<sup>1)</sup> 密度はアナターゼが  $3.89 \text{ g/cm}^3$ 、ルチルが  $4.25 \text{ g/cm}^3$ 、ブルッカイトが  $4.13 \text{ g/cm}^3$  で、比重はアナターゼが  $55.52 \text{ J}^\circ\text{C}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、ルチルが  $55.06 \text{ J}^\circ\text{C}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  と他の物質に比べ特に大きな違いはないが、ルチル型結晶の硬度が高いため、硬い物質の部類に入る。<sup>2,3,4)</sup> 酸化チタンは室温では完全な絶縁体であるが、光を当てたり、加熱すると半導体になる。アナターゼとブルッカイトのバンドギャップは  $3.2 \text{ eV}$ 、ルチルのバンドギャップは  $3.0 \text{ eV}$  である。<sup>5)</sup>

酸化チタンの大きな特徴の一つとして、光触媒機能があげられる。その仕組みは、酸化チタン表面での酸化還元反応により、種々の活性酸素が以下の Scheme 1-1 に示した②～⑤のように生成し、それらが反応中間体として作用し、表面に吸着した種々の分子を酸化、または還元すると考えられる。<sup>6)</sup>





Scheme 1-1

Scheme 1-1 に示すように、酸化チタンが紫外線を吸収して、電子 ( $e^-$ )と正孔 ( $h^+$ )が酸化チタン内部に生成する (①)。この電子および正孔のうち、表面近くに拡散してきたものが、反応に関与する。電子は、表面吸着酸素と反応して、スーパーオキシドアニオン ( $\cdot\text{O}_2^-$ )が生成する (②)。この  $\cdot\text{O}_2^-$  は、水が存在するとき、プロトン ( $\text{H}^+$ )と結合したペルオキシラジカル ( $\text{HO}_2\cdot$ )と平衡にある (③)。一方、正孔は吸着水と反応して、ヒドロキシラジカルを生じる (④)か、表面の原子に捕捉された状態、すなわち表面捕捉正孔( $h^{\text{trap}+}$ )となる (⑤)。そのため、光触媒活性を示す酸化チタン表面は、紫外線吸収後 OH 基がつくため親水性となっている。伝導帯に励起された電子の持つ還元力よりも、正孔の持つ酸化分解力が強力である点が特徴的である。水との接触角は 0 度で、水滴を落としても一様な膜になって曇りがつかない。表面 OH 基濃度の理論的飽

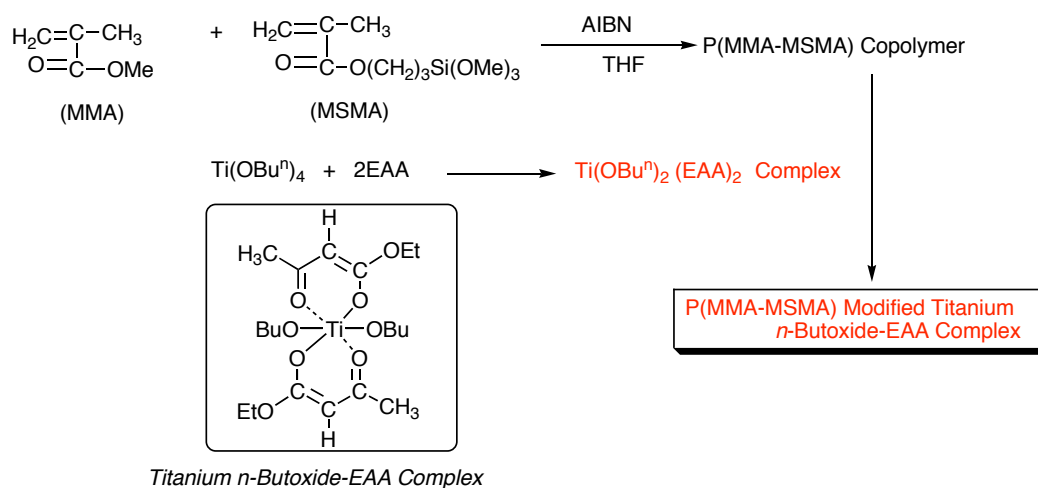
和値はアナターゼが表面  $1 \text{ nm}^2$  当たり 12~14 でルチルが 9~11 といわれており、アナターゼの方がルチルに比べ OH 基濃度が高く、より親水的となっている。<sup>7)</sup> 一般的に、光触媒としてはアナターゼの方がルチルより高性能であることが知られている。<sup>6)</sup> 屈折率はアナターゼが 2.52、ルチルが 2.76 でダイヤモンドの 2.4 よりも大きく、隠蔽力、着色力に優れている。<sup>6)</sup> 酸化チタンを水に浸けると水の pH が酸性側では表面がプラスの電気を帯び、アルカリ性側ではマイナスに帯電する。この表面の電位が 0 となる等電点はアナターゼでは 6.1、ルチルでは 5.6 である。<sup>7)</sup> Table 1 に酸化チタンの性質をまとめる。

7)

Table 1 Characteristics of titanium oxide.

結晶形	温度による変化	バンドギャップ	表面 OH 基濃度	屈折率	等電点
ルチル		3.0 eV	9-11 / $\text{nm}^2$	2.76	5.6
アナターゼ	高温でルチルに変化	3.2 eV	12-14 / $\text{nm}^2$	2.52	6.1
ブルッカイト	高温でルチルに変化	3.2 eV			

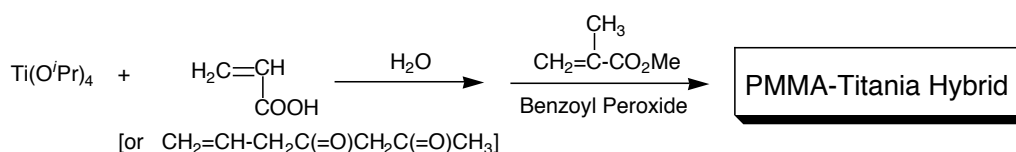
このような興味深い特性を示す酸化チタンと有機ポリマーとのコンポジット化は、酸化チタンの機能と有機ポリマーとの機能を複合化させた新しい機能の創出につながることから、興味深い検討課題である。 実際、Scheme 1-2 に示すように、メチルメタクリレート (MMA) とメタクリロイルオキシプロピルトリメトキシラン (MSMA) との共重合生成物を、チタンテトラブトキシドとエチルアセトアセテートとの反応により得られる錯生成物とコンポジット化させる報告がなされている。<sup>8)</sup>



Scheme 1-2

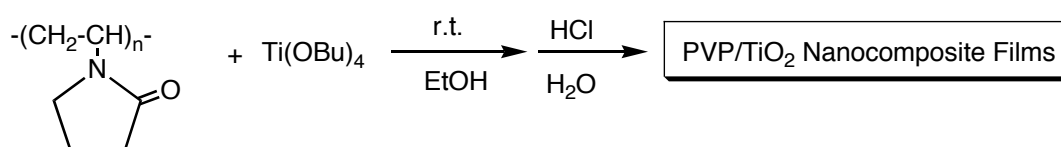
特に、このコンポジット化においては、チタンテトラブトキシドの加水分解反応をエチルアセトアセテートを添加させ錯形成させることにより温和な条件下で進行させる点が特徴となっている。

同様に、チタンテトライソプロポキシドをアクリル酸もしくはアリルアセチルアセトンで処理させ、次いで、メタクリル酸メチルと共重合反応させることにより、ポリメチルメタクリレート/チタンハイブリットが調製されている。(Scheme 1-3 参照)<sup>9)</sup>



Scheme 1-3

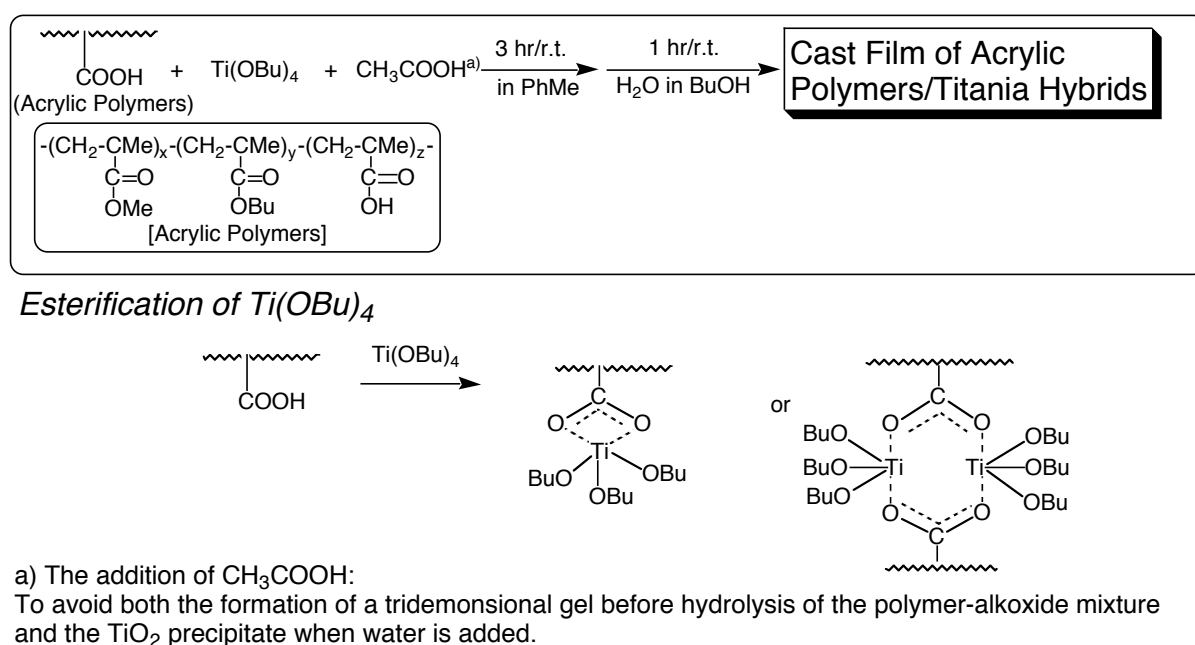
ポリメチルメタクリレートではなく、ポリビニルピロリドンもまた、酸化チタンナ



Scheme 1-4

ノコンポジットの調製に有効である。(Scheme 1-4 参照)<sup>10)</sup>

酸化チタン/有機ポリマーコンポジットの調製を行うためには、先に示したように、加水分解性の高いチタンアルコキシドの加水分解を抑制させることが重要である。アクリル酸モノマー以外に、Scheme 1-5 に示すように、酢酸あるいはカルボキシル基を有する有機ポリマーを用いることにより、酸化チタン/有機ポリマーコンポジットが調製できる。さらに、このコンポジットはキャストフィルムの作成に応用されている。<sup>11)</sup>



Scheme 1-5

このように、酸化チタン/有機ポリマーナノコンポジットの調製に関しては、最近数多くの報告がなされているものの、酸化チタン/有機ポリマーナノコンポジット粒子の調製に関する研究報告はあまりされていない。しかしながら、これらナノコンポジット粒子の調製が実際に可能となれば、種々の分野への応用展開が大いに期待できる。酸化チタン/有機ポリマーナノコンポジット粒子の調製が困難である理由の一つに、使用する有機

ポリマーの界面活性能の低さが考えられる。高分子界面活性剤は溶液中において互いに絡み合い、気/液界面に配向しにくく、高い界面活性な性質を一般に示しにくい。有機ポリマーにおいて、高い界面活性な性質を示す有機高分子化合物を用いることが可能となれば、新しいタイプの酸化チタン/有機ポリマーナノコンポジットの調製が期待できる。高い界面活性な性質を示す高分子界面活性剤の創製においては高分子化合物にフッ素を導入させることが有効であり、実際、長鎖のフルオロアルキル基が高分子主鎖に導入されたフッ素系高分子活性剤が数多く報告されている。<sup>12)</sup> しかしながら、フルオロアルキル基が高分子主鎖にランダムに導入されたフッ素系高分子活性剤は Fig. 1-1 に示すように、フルオロアルキル基が互いに絡み合い、気/液界面に配向しにくい欠点がある。<sup>12)</sup> これに対して、Fig. 1-2 に示すように、フルオロアルキル基が高分子主鎖の両末端に直接導入された ABA-トリブロック型のフルオロアルキル基含有オリゴマーにおいては、フルオロアルキル基が気/液界面に効率良く配向し、フッ素に起因した高い界面活性な性質を効率良く発現させることができる。<sup>12)</sup> このフルオロアルキル含有オリゴマーは、AB-ブロック型の対応するフルオロアルキル含有オリゴマーよりも、より高い界面活性な性質を示す。<sup>13)</sup>

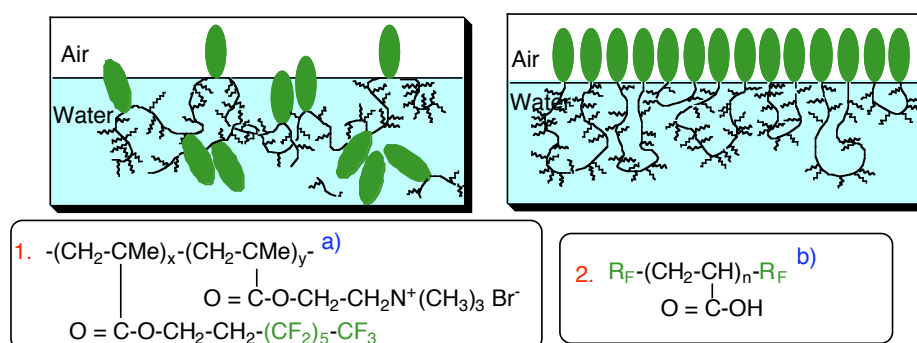


Fig. 1-1 Surface arrangements of randomly fluoroalkylated (1.) and fluoroalkyl end-capped acrylic acid oligomers (2.) in aqueous solutions.

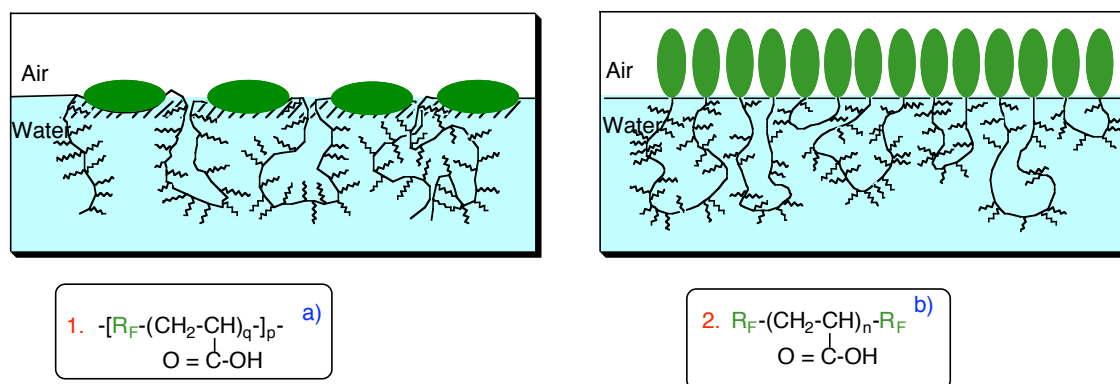
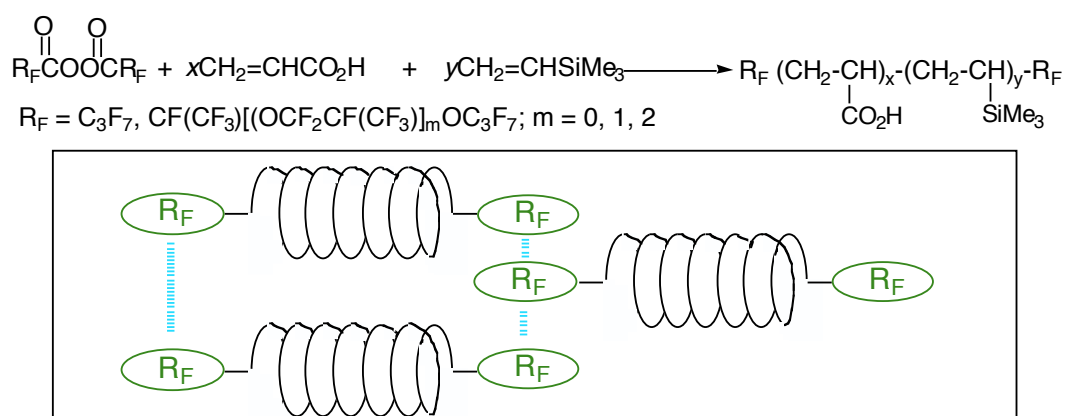


Fig. 1-2 Surface Arrangements of AB Block-type Fluoroalkylated Polysoap (1.) and Fluoroalkyl End-capped Acrylic Acid Oligomers (2.) in Aqueous Solutions.

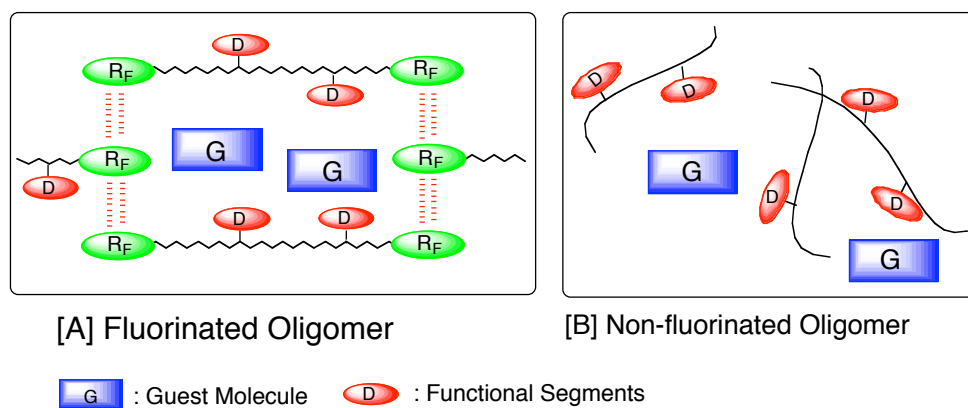
ABA-トリブロック型フルオロアルキル含有オリゴマーのこの高い界面活性な性質を活かすことにより、Scheme 1-6 に示すように末端に導入されたフルオロアルキル基同士の凝集効果が効率良く作用し、ナノサイズで制御されたフッ素系高分子集合体を形成する。<sup>14)</sup>



Scheme 1-6

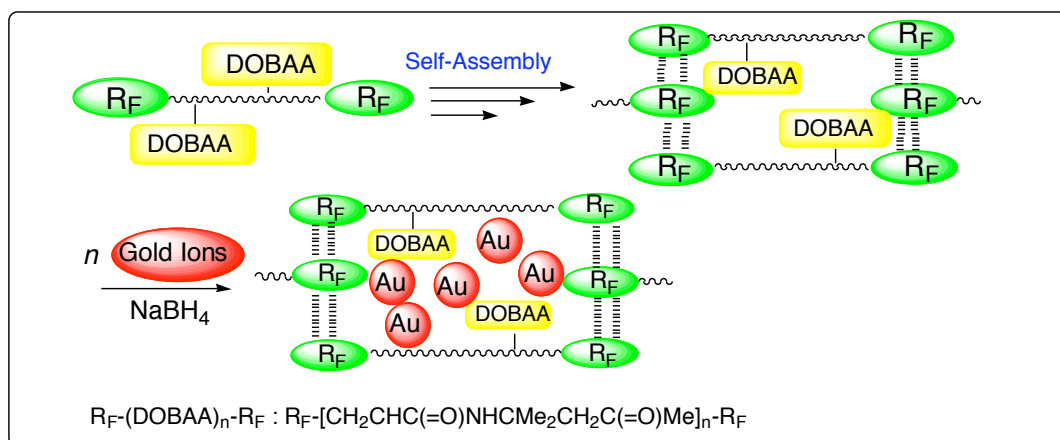
従って Scheme 1-7 に示すように、対応するフッ素を含まない高分子界面活性剤 [B]が

このようなホスト場を形成できないのに対して、このフッ素系高分子集合体 [A]をホスト場とすることにより、種々のゲスト分子がカプセル化された新しいタイプのフッ素系高分子/ゲスト分子ナノコンポジットが開発された。<sup>15)</sup>



Scheme 1-7

実際、このフッ素高分子集合体をホスト場とすることにより、金ナノ粒子がカプセル化された分散安定性の高い含フッ素高分子/金ナノコンポジットが調製されている (scheme 1-8 参照)。<sup>16)</sup>



Scheme 1-8

従って、このようなユニークな界面活性な性質を示すフルオロアルキル基含有オリゴマーと酸化チタンとのナノコンポジット化は、酸化チタンの機能とフッ素の機能が複合化された新しい機能の創出につながることから大いに興味深い検討項目である。

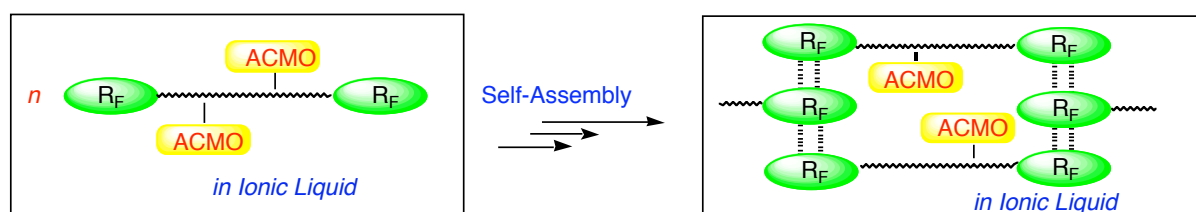
そこで本研究では、含フッ素高分子化合物としてフルオロアルキル基含有オリゴマーに注目し、フルオロアルキル基含有オリゴマー/酸化チタンナノコンポジットの調製とその応用について、第2章において、チタンアルコキシドのゾルーゲル反応によるフルオロアルキル基含有オリゴマー/酸化チタンナノコンポジットの調製と応用、第3章において、酸化チタンナノ粒子を用いたフルオロアルキル基含有オリゴマー/酸化チタンナノコンポジットの調製と応用、第4章において、焼成後におけるフルオロアルキル基含有オリゴマー/酸化チタンナノコンポジットの結晶構造および第5章において、フルオロアルキル基含有オリゴマー/酸化チタンナノコンポジットの光触媒活性について、それぞれ述べる。



## 第2章:チタンアルコキシドのゾルゲル反応によるフルオロアルキル基含有オリゴマー/酸化チタンナノコンポジットの調製と応用

### 2-1 緒言

イオン液体は、常温で液体であり、不燃性、不揮発性、高伝導性等の優れた特徴を示すことから、揮発性有機溶媒 (VOC: volatile organic compound) に変わるグリーンな溶媒として注目されている。<sup>17)</sup> フルオロアルキル基含有オリゴマーは Scheme 2-1 に示すように、イオン液体中においても含フッ素高分子集合体を形成することが最近報告された。<sup>18)</sup> イオン液体は Scheme 2-1 に示すように、分極した構造を有した溶媒であるため、酸化チタンをより効率良く分散させることが期待できる。



Scheme 2-1

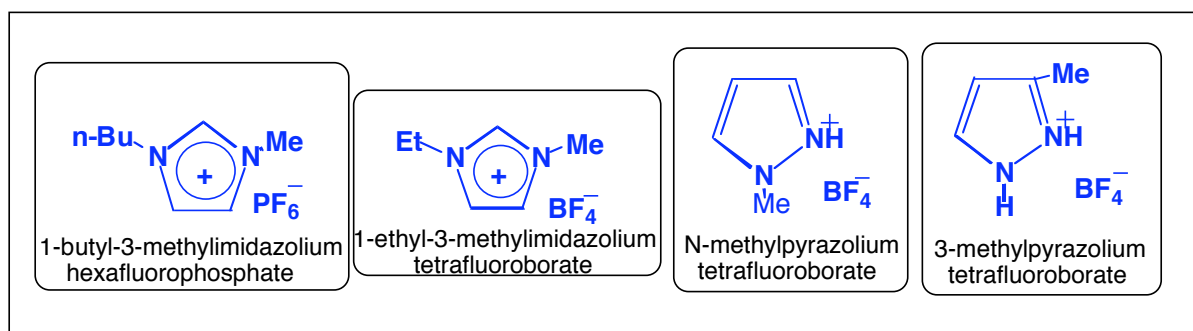
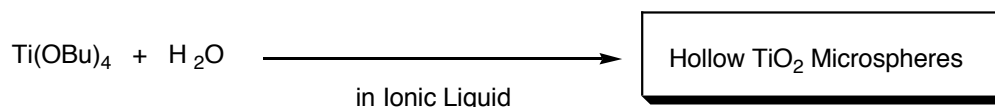


Fig. 2-1 Typical ionic liquids and their structures

実際、君塚らは Scheme 2-2 に示すように、イオン液体中におけるチタンテトラブトキシドの加水分解反応により、ミクロンサイズの酸化チタン中空粒子を調製している。<sup>19)</sup>



Ionic Liquid: 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate

Scheme 2-2

そこで本研究では、ナノサイズで制御された新しいタイプの酸化チタン/有機ポリマーナノコンポジット粒子の開発を目的とし、まず界面活性性能の高い有機ポリマーとして、ABA-トリブロック型のフルオロアルキル基含有オリゴマーに注目し、イオン液体を溶媒としたフルオロアルキル基含有オリゴマー存在下におけるチタンテトライソプロポキシドの加水分解反応による、新しいタイプのフッ素系高分子/酸化チタンナノコンポジット粒子の調製について検討を行った。本研究ではイオン液体を使用せず、汎用の有機溶媒であるテトラヒドロフランさらにはメタノール溶媒中における含フッ素高分子/酸化チタンナノコンポジット粒子の調製についても併せて検討を行った。

## 2-2 実験

### 2-2-1 分析

FT-IR は島津製 FTIR-8400 を使用した。 粒径測定には、動的光散乱 (Dynamic light scattering: DLS) (大塚電子製 DLS-6000HL)を使用した。熱重量分析 (Thermogravimetric analysis: TGA) には、ブルカー・エイエックスエス製の TGA-DTA2000SA を用いた。 粒子の微細構造観察には、電解放射型走査電子顕微鏡 (Field emission-scanning electron microscopy: FE-SEM) (日本電子株式会社製 JSM-7000F)を使用した。 酸化チタンの同定には X 線回折(X-ray diffraction: XRD) (Mac Science M18XHF-SRA)を用いた。 接触角測定には、協和界面科学株式会社製の Drop Master300 (液滴量: 2.0  $\mu$ L) を用いた。 遠心分離器は AS ONE 製 CN-820 を用いた。

### 2-2-2 試薬

アクリル酸(ACA)、*N,N*-ジメチルアクリルアミド(DMAA)、*N*-(1,1-ジメチル-3-オキシソブチル)アクリルアミド(DOBAA)は、東亜合成株式会社製、興人株式会社製および協和発酵ケミカル株式会社製のものをそれぞれ使用した。ビニルトリメトキシシラン(VM)は、東レ・ダウコーニング株式会社製のものを使用した。  $[\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CO}_2]_2$  は、澤田研究室で合成されたものを使用した。フルオロアルキル基含有 ACA オリゴマー  $[\text{R}_\text{F}-(\text{ACA})_n-\text{R}_\text{F}; \text{R}_\text{F}=\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OC}_3\text{F}_7, \text{M}_\text{n}=1620]$ 、フルオロアルキル基含有 DMAA オリゴマ

ー  $[R_F-(DMAA)_n-R_F; R_F=CF_3CF_2OC_3F_7, M_n=1690]$ 、フルオロアルキル基含有 DOBAA オリゴマー  $[R_F-(DOBAA)_n-R_F; R_F=CF_3CF_2OC_3F_7, M_n=12160]$  およびフルオロアルキル基含有ビニルメトキシシランオリゴマー  $[R_F-(VM)_n-R_F; R_F=CF_3CF_2OC_3F_7, M_n=1620]$  は、過酸化フルオロアルカノイルとモノマーとの反応により、既に澤田研究室で調製されたものをそれぞれ使用した。<sup>10)</sup> 架橋性含フッ素アクリル酸コオリゴマー  $[R_F-(PDE)_x-(ACA)_n-R_F; R_F=CF_3CF_2OC_3F_7]$ 、架橋性含フッ素 MES コオリゴマー  $[R_F-(PDE)_x-(MES)_n-R_F; R_F=CF_3CF_2OC_3F_7]$  は過酸化フルオロアルカノイルと 2 官能性メタクリレートモノマー (PDE) およびアクリル酸もしくは 2 メタクリロイルオキシエタンスルホン酸 (MES) とのコオリゴメル化反応により調製したものをそれぞれ使用した。

### 2-2-3 チタンテトライソプロポキシドのゾル-ゲル反応によるフルオロアルキル基含有オリゴマー/酸化チタンナノコンポジットの調製

$R_F-(DOBAA)_n-R_F$  オリゴマー (250 mg) をテトラヒドロフラン (THF : 20 ml) に可溶化させた。この均一溶液中に  $Ti(O^iPr)_4$  (853  $\mu$ mol) を添加させ、さらに 25 wt %  $NH_3$  水 (0.25 ml) を加え、マグネチックスターラーにより、室温下で 2 hr 攪拌を行った。攪拌後、遠心分離器により目的物を分離させ、得られた白色沈殿物を THF へ再分散させ、1 日室温下で十分に攪拌を行った。次いで、遠心分離により目的物を単離し、真空乾燥させることにより、白色の粉末状生成物が 103 mg の収率で得られた。

他のフルオロアルキル基含有オリゴマー/酸化チタンナノコンポジットの調製さらに

は他の溶媒中におけるナノコンポジットの調製も同様な条件下で行った。フルオロアルキル基含有オリゴマーは以下の 6 種類をそれぞれ使用した。

1. フルオロアルキル基含有 ACA オリゴマー $[R_F-(ACA)_n-R_F; R_F = CF_3CF_2OC_3F_7]$
2. 架橋性含フッ素アクリル酸オリゴマー $[R_F-(PDE)_x-(ACA)_n-R_F; R_F = CF_3CF_2OC_3F_7]$
3. 架橋性含フッ素 MES オリゴマー $[R_F-(PDE)_x-(MES)_n-R_F; R_F = CF_3CF_2OC_3F_7]$
4. フルオロアルキル基含有ビニルメトキシシランオリゴマー $[R_F-(VM)_n-R_F; R_F = CF_3CF_2OC_3F_7]$
5. フルオロアルキル基含有 DMAA オリゴマー $[R_F-(DMAA)_n-R_F; R_F = CF_3CF_2OC_3F_7]$
6. フルオロアルキル基含有 DOBAA オリゴマー $[R_F-(DOBAA)_n-R_F; R_F = CF_3CF_2OC_3F_7]$

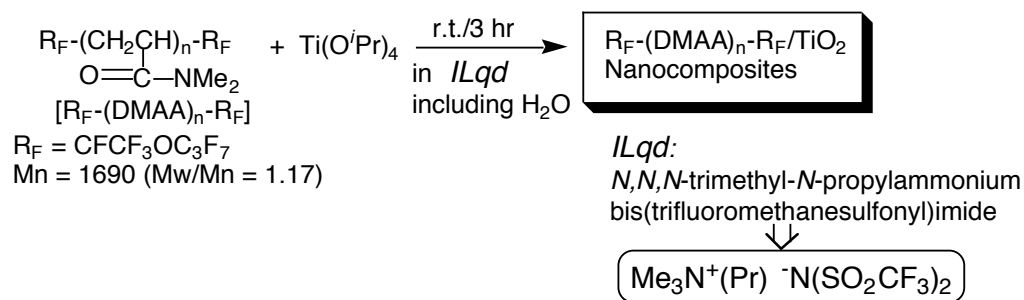
#### 2-2-4 チタンテトライソプロポキシドのゾル-ゲル反応により調製された含フッ素オリゴマー/酸化チタンナノコンポジットによる PMMA 改質フィルムの作成

ビーカー中に  $R_F-(DOBAA)_n-R_F/TiO_2$  ナノコンポジット 10 mg を PMMA 990 mg を含んだ 1,2-ジクロロエタン均一溶液 (20 ml) 中に加え、室温下/1 日、マグネチックスターラーで攪拌を行った。得られた均一分散溶液をシャーレに入れ、室温下 3 日間放置し、キャスト法により改質フィルムを作成させた。作成したフィルムをさらに真空下で 1 日乾燥させ、ドデカンの接触角の測定に供した。

## 2-4 結果と考察

### 2-4-1 イオン液体を溶媒としたチタンテトライソプロポキシドの加水分解による含フッ素オリゴマー/酸化チタンナノコンポジットの調製

イオン液体として、*N,N,N*-トリメチル-*N*-プロピルアンモニウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドに注目し、イオン液体を溶媒とした含フッ素ジメチルアクリルアミドオリゴマー[ $R_F-(DMAA)_n-R_F$ ]存在下におけるチタンテトライソプロポキシドの加水分解反応について検討を行った。これらの結果について、Scheme 2-4 および Table 2-1 に示した。



Scheme 2-4

Table 2-1 Preparation of Fluoroalkyl End-capped Oligomers/TiO<sub>2</sub> Nanocomposites in Ionic Liquid

R <sub>F</sub> -(DMAA) <sub>n</sub> -R <sub>F</sub>	Ti(O <sup>i</sup> Pr) <sub>4</sub> (μmol)	<i>ILqd</i> including water	Product Yield <sup>a)</sup> (%)	size of composites <sup>b)</sup>
0.8 mg	2.8	1.8 ml (0.5 % H <sub>2</sub> O)	75	77.1 ± 10.4 nm
0.8 mg	5.6	1.8 ml (0.5 % H <sub>2</sub> O)	79	24.7 ± 2.5 nm
0.8 mg	14	1.8 ml (0.5 % H <sub>2</sub> O)	67	23.5 ± 1.5 nm (11.1 ± 1.2 nm) <sup>c)</sup>
----	25	5.4 ml (0.5 % H <sub>2</sub> O)	93	245 ± 52 nm
0.8 mg	5.6	hexane 1.8 ml (0.5 % H <sub>2</sub> O)	8	73.0 ± 13.5 nm
R <sub>F</sub> -[CH <sub>2</sub> CHC(=O)NCMe <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C(=O)Me] <sub>n</sub> -R <sub>F</sub> ; R <sub>F</sub> = CF(CF <sub>3</sub> )OC <sub>3</sub> F <sub>7</sub> ; Mn = 12160				
0.8 mg	5.6	hexane 1.8 ml (0.5 % H <sub>2</sub> O)	13	34.5 ± 6.2 nm (112 ± 29.8 nm) <sup>c)</sup>

a) yield based on R<sub>F</sub>-(DMAA)<sub>n</sub>-R<sub>F</sub> and TiO<sub>2</sub>

b) determined by dynamic light scattering measurements

c) size of parent fluorinated oligomeric aggregates

Scheme 2-4 および Table 2-1 に示すように、イオン液体中における酸化チタンのナノコンポジット化反応は、R<sub>F</sub>-(DMAA)<sub>n</sub>-R<sub>F</sub> オリゴマーを用いることにより、室温下/3 hr で進行し、目的とする含フッ素高分子/TiO<sub>2</sub> ナノコンポジットが単離収率 67 ~ 79 % の収率で得られた。コンポジット粒子の粒子サイズを動的光散乱法(DLS)により、水中において測定したところ、24 ~ 77 nm のナノサイズで制御された微粒子であることがわかった。しかしながら、R<sub>F</sub>-(DMAA)<sub>n</sub>-R<sub>F</sub> オリゴマーを用いない場合においては、目的物が 93 % の収率で得られたものの、コンポジットの粒子サイズは 245 nm のサブミクロンサイズの粒子であった。

一方、イオン液体ではなく汎用の溶媒であるヘキサンを用いた場合においても、目的とする粒子サイズが 35 ~ 73 nm の TiO<sub>2</sub> ナノコンポジットが得られたが、収率は 8 ~ 13 % と極端に低下することがわかった。従って、酸化チタンナノコンポジットを調製するためには、イオン液体さらには含フッ素オリゴマーを用いる系が最適であることが理解できる。

得られた含フッ素オリゴマー/TiO<sub>2</sub> ナノコンポジット中における含フッ素オリゴマーの含有量を測定するため、熱重量分析 (TGA) 測定を行った。結果を Fig. 2-1 に示した。

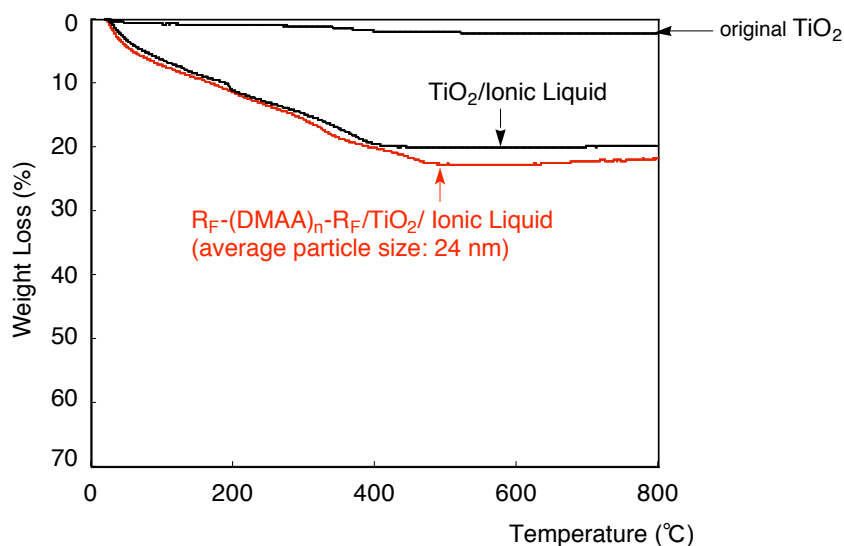


Fig. 2-1 Thermogravimetric analyses of R<sub>F</sub>-Oligomer/TiO<sub>2</sub> nanocomposites

Fig. 2-1 に示すように、R<sub>F</sub>-(DMAA)<sub>n</sub>-R<sub>F</sub>/TiO<sub>2</sub> ナノコンポジットは 800 °C において、22 % 程度の重量減少を示すものの、含フッ素系オリゴマーを添加させずに同様に調製した TiO<sub>2</sub> 微粒子においても、800 °C において 20 % 程度の重量減少を示す結果が示された。これは、イオン液体を用いた場合においては、TiO<sub>2</sub> 粒子を単離させる際にイオン液体が含有され、除去させることが困難であることを示唆している。従って、含フッ素オリゴマー/TiO<sub>2</sub> ナノコンポジットを調製させる場合においても、溶媒として使用したイオン液体がコンポジット中に含有することが示唆されるため、純度の高い目的とする含フッ素オリゴマー/TiO<sub>2</sub> ナノコンポジットを調製する方法としてイオン液体を用いる方法は適当ではない。

そこで、以下において反応溶媒としてテトラヒドロフランを用いた含フッ素オリゴマ



ー/TiO<sub>2</sub> ナノコンポジットの調製について検討を行った。

## 2-4-2 チタンテトライソプロポキシドのゾル-ゲル反応による含フッ素 DOBAA オリゴマー/酸化チタンナノコンポジットの調製

反応溶媒として、テトラヒドロフラン(THF)を用いたフルオロアルキル基含有 *N*-(1,1-ジメチル-3-オキソブチル)アクリルアミドオリゴマー [R<sub>F</sub>-(DOBAA)<sub>n</sub>-R<sub>F</sub>]存在下における、チタンテトライソプロポキシドのアルカリ性条件下における加水分解について検討を行った。結果を Scheme 2-5 および Table 2-2 に示した。

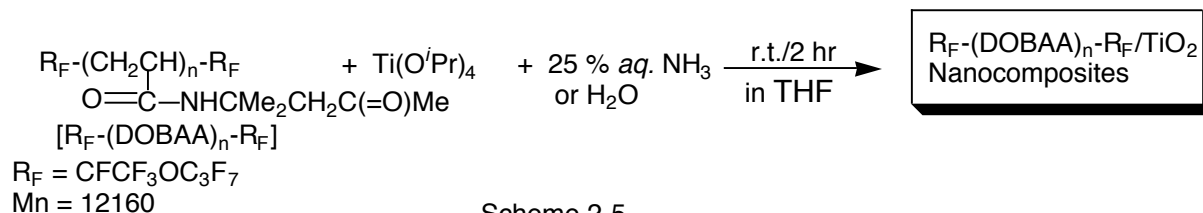


Table 2-2 Preparation of  $R_F-(DOBAA)_n-R_F/TiO_2$  nanocomposites in THF [ $R_F = CF(CF_3)OC_3F_7$ ]

Run	$R_F-(DOBAA)_n-R_F$ (mg)	$Ti(O^iPr)_4$ ( $\mu$ mol)	25w% aq. $NH_3$ or $H_2O$ (ml)	Yield <sup>a)</sup> (%) (mg)	Particles Size <sup>b)</sup> (nm)
1	250	853	$H_2O$ (0.25)	24 (76)	$254 \pm 66$ $(112 \pm 39)^{c)}$
2	375	853	$H_2O$ (0.25)	5 (23)	$27 \pm 4.7$
3	250	853	$NH_3$ (0.25)	33 (103)	$284 \pm 71$
4	375	853	$NH_3$ (0.25)	24 (106)	$27.4 \pm 4.9$

a) Yield based on  $R_F-(DOBAA)_n-R_F$  and  $Ti(O^iPr)_4$  ( $TiO_2$ )

b) Size of redispersed nanocomposites in MeOH by Dynamic Light Scattering Measurements

c) Size of parent fluorinated oligomeric aggregates

Scheme 2-5 および Table 2-2 に示すように、本コンポジット化反応は温和な条件下で進行し、目的とする  $R_F-(DOBAA)_n-R_F/TiO_2$  ナノコンポジットが 5 ~ 33 % の単離収率で得られることがわかった。なお、加水分解反応としてアンモニアを触媒として用いることにより (Run 3, 4)、目的物の単離収率が若干高まる傾向が得られた。得られたコンポジットの平均粒子サイズを DLS により測定したところ、27 ~ 284 nm に制御されたコンポジットであることがわかった。これらコンポジットの粒子サイズは、 $R_F-(DOBAA)_n-R_F$  オリゴマーの自己組織化により形成される集合体のサイズ (112 nm) に比べ変化していることから、確実にナノコンポジット化されていることが示唆される。

得られた  $R_F-(DOBAA)_n-R_F/TiO_2$  ナノコンポジットの分散安定性について検討を行った。その結果を Table 2-3 に示した。

Table 2-3 Dispersibility of Fluoroalkyl End-capped Oligomers/TiO<sub>2</sub> Nanocomposites [R<sub>F</sub> = CF(CF<sub>3</sub>)OC<sub>3</sub>F<sub>7</sub>]

Nanocomposites	H <sub>2</sub> O	MeOH	EtOH	THF	AcOEt	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHOH	Acetone	CH <sub>2</sub> ClCH <sub>2</sub> Cl
R <sub>F</sub> -(DOBAA) <sub>n</sub> -R <sub>F</sub> /TiO <sub>2</sub> (size: 284 ± 71 nm)	× <sup>a)</sup>	○ <sup>b)</sup>	○	○	△ <sup>c)</sup>	○	×	○

a) × not dispersed

b) ○ : well-dispersed

c) △ : dispersed

Table 2-3 に示すように、R<sub>F</sub>-(DOBAA)<sub>n</sub>-R<sub>F</sub>/TiO<sub>2</sub> ナノコンポジットは H<sub>2</sub>O、アセトンに対しては分散性を示さないものの、MeOH、EtOH、THF、CH<sub>2</sub>ClCH<sub>2</sub>Cl、<sup>i</sup>PrOH 等の汎用の有機溶媒に対して高い分散性を示すことがわかった。このように本研究により調製された酸化チタンナノコンポジットの種々の有機溶液に対して高い分散性を示す結果は、種々の分野への幅広い応用性の高さを示すものであり、極めて興味深い。

得られたナノコンポジットを走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察を行った。その結果を Fig. 2-2 に示した。

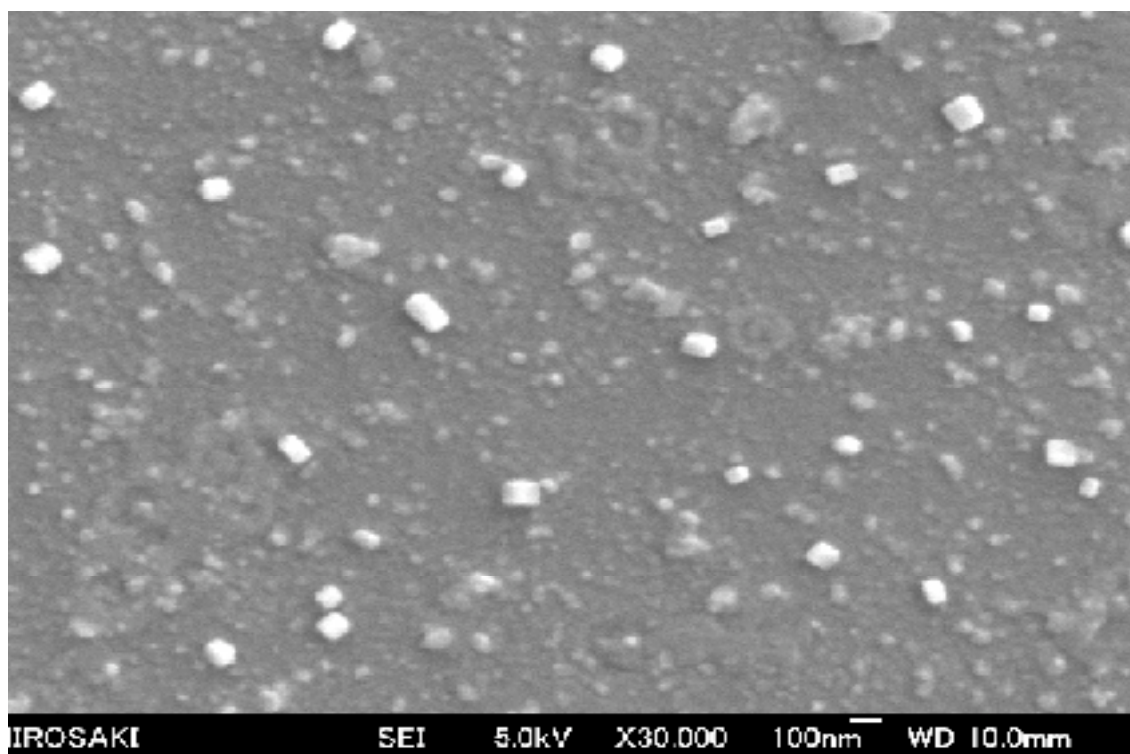


Fig. 2-2 SEM (scanning electron microscopy) Images of Methanol Solution of  $R_F$ -(DOBAA) $_n$ - $R_F$ /TiO $_2$  Nanocomposites (Run 3 in Table) [ $R_F$  = CF(CF $_3$ )OC $_3$ F $_7$ ]

Fig. 2-2 に示すように、 $R_F$ -(DOBAA) $_n$ - $R_F$ /TiO $_2$  ナノコンポジットはナノサイズの均一な微粒子であり、その平均粒子サイズは 107 nm であり、DLS で測定された 200 nm レベルと類似した値を示すことがわかった。

Table 2-2 に示された含フッ素酸化チタンナノコンポジットの TGA 測定を行った。これらの結果を Fig. 2-3 に示した。

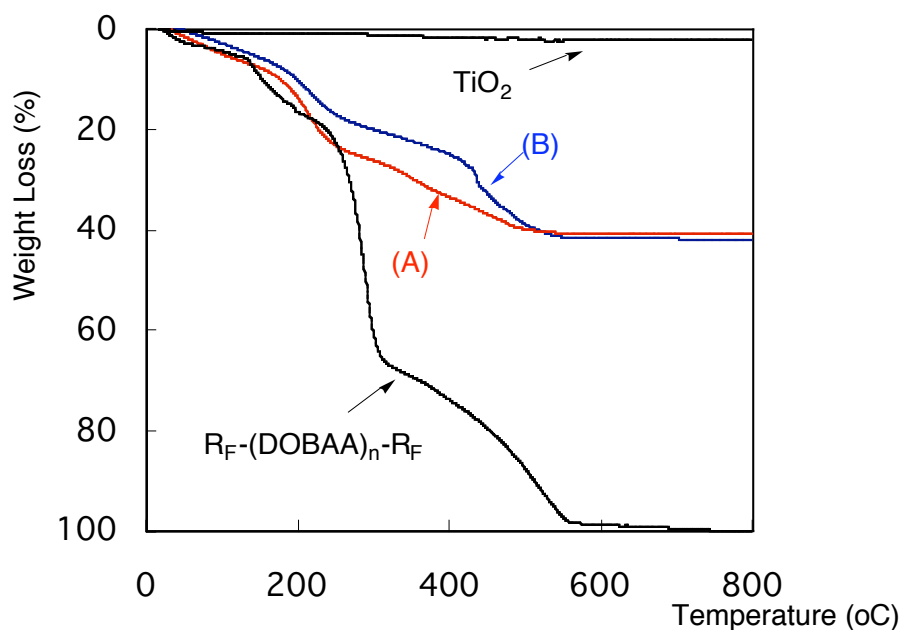


Fig. 2-3 Thermogravimetric analyses of original TiO<sub>2</sub>, R<sub>F</sub>-(DOBAA)<sub>n</sub>-R<sub>F</sub>, and R<sub>F</sub>-(DOBAA)<sub>n</sub>-R<sub>F</sub>/TiO<sub>2</sub> nanocomposites [RF = CF(CF<sub>3</sub>)OC<sub>3</sub>F<sub>7</sub>]

(A) : prepared by the use of H<sub>2</sub>O (Run 1 in Table 2)

(B) : prepared by the use of aq. NH<sub>3</sub> (Run 3 in Table 2)

Fig. 2-3 に示すように、市販の TiO<sub>2</sub> ナノ粒子 (50 nm) が 800 °C においてもほとんど熱重量減少を示さなのに対して、本研究により調製された R<sub>F</sub>-(DOBAA)<sub>n</sub>-R<sub>F</sub>/TiO<sub>2</sub> ナノコンポジットは Fig. 2-3 の (A) もしくは (B) に示すように、800 °C において 40 % 程度の熱重量減少を示すことがわかった。すなわち、R<sub>F</sub>-(DOBAA)<sub>n</sub>-R<sub>F</sub>/TiO<sub>2</sub> ナノコンポジットにおいては含フッ素オリゴマーを約 40 % 程度含有していることが明らかとなった。

R<sub>F</sub>-(DOBAA)<sub>n</sub>-R<sub>F</sub>/TiO<sub>2</sub> ナノコンポジットの FT-IR 測定を行った。その結果を Fig. 2-4 に示した。

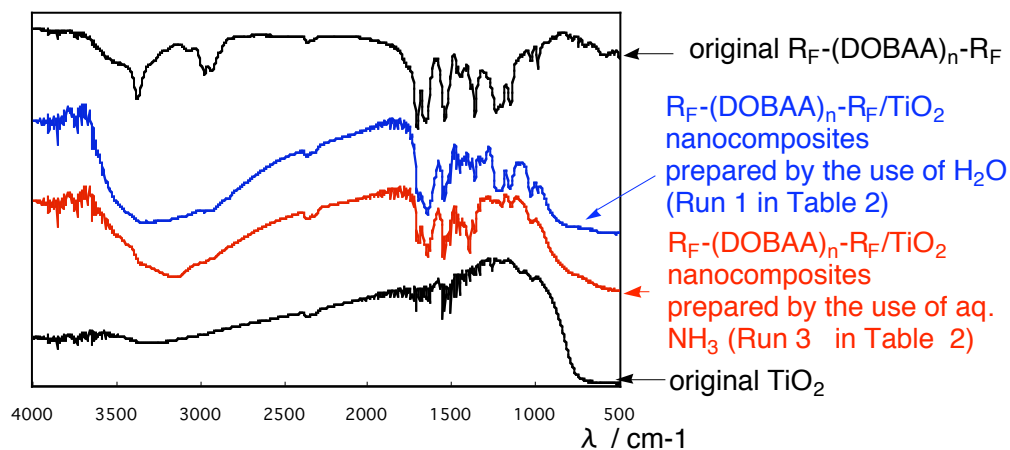


Fig. 2-4 FT-IR Spectra of  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{R}_\text{F}-(\text{DOBAA})_n-\text{R}_\text{F}$  and  $\text{R}_\text{F}-(\text{DOBAA})_n-\text{R}_\text{F} / \text{TiO}_2$  nanocomposites

Fig. 2- 4 に示すように、 $\text{TiO}_2$  ナノ粒子においては  $500 \text{ cm}^{-1}$  付近に酸化チタンに起因した特徴的な吸収が観測されている。一方、オリジナルな  $\text{R}_\text{F}-(\text{DOBAA})_n-\text{R}_\text{F}$  オリゴマーにおいては、 $500 \text{ cm}^{-1}$  付近に  $\text{TiO}_2$  に起因する吸収が観測されていないものの、本研究により調製された含フッ素  $\text{TiO}_2$  ナノコンポジット (Run 1, 2 in Table 2) においては、 $\text{TiO}_2$  に起因した特徴的な  $500 \text{ cm}^{-1}$  付近の吸収がそれぞれ観測された。従って、これらの結果はナノコンポジット中に  $\text{TiO}_2$  が確実に含有されていることを示唆している。

そこで、本研究では Table 2-2 に示された含フッ素  $\text{TiO}_2$  ナノコンポジット中における  $\text{TiO}_2$  の結晶構造を明らかにさせるため、XRD 測定を行った。この結果を Fig. 2-5 に示した。

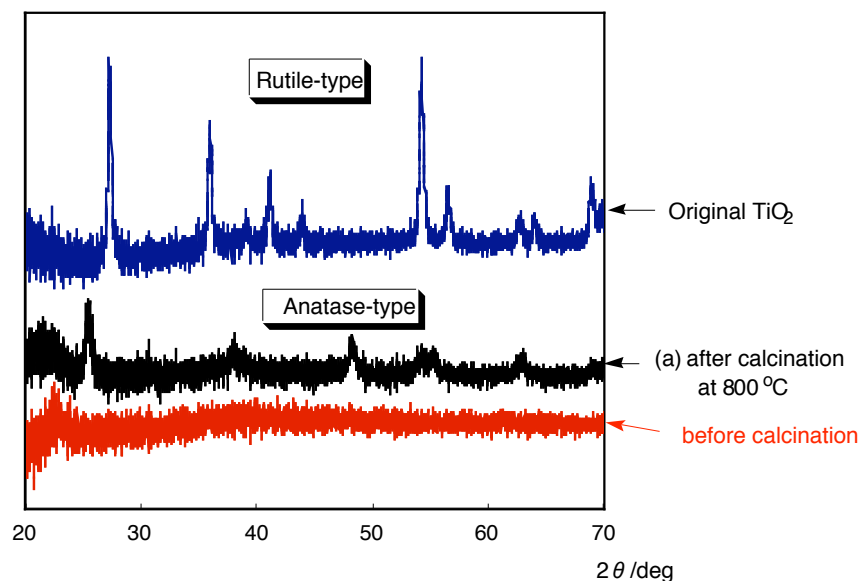


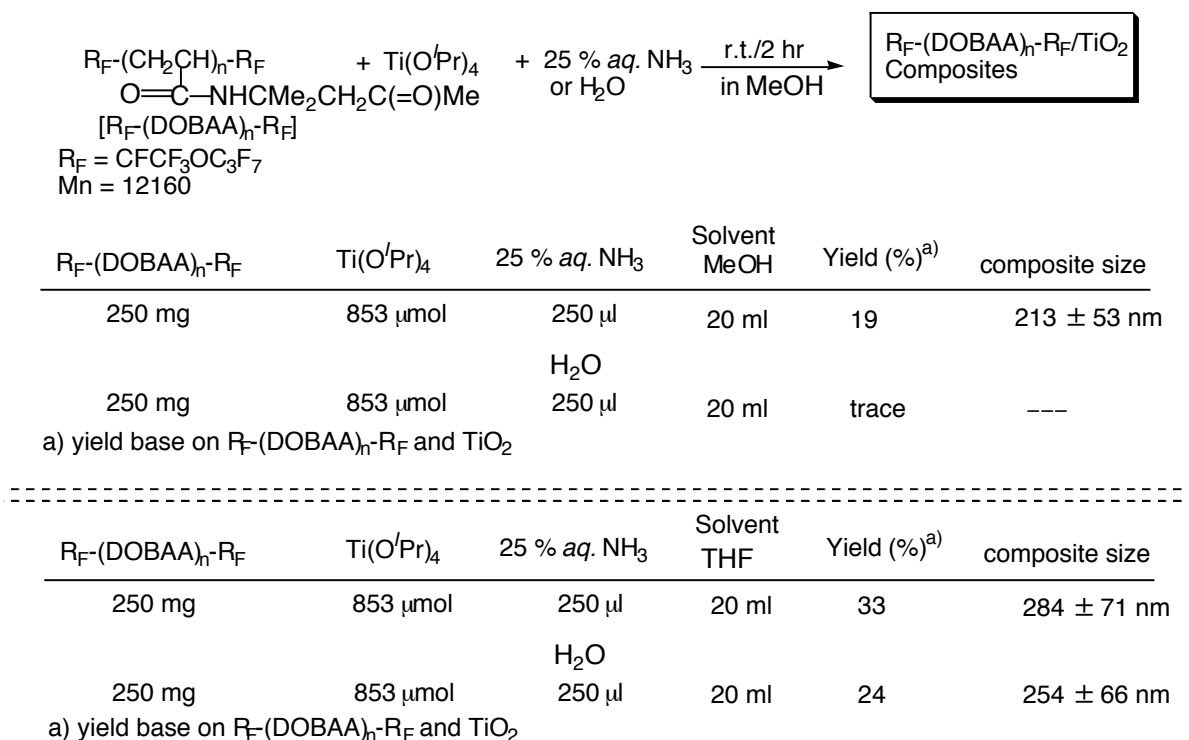
Fig. 2-5 X-ray diffraction patterns of  $\text{TiO}_2$  and  $\text{R}_F\text{-(DOBAA)}_n\text{-R}_F/\text{TiO}_2$  nanocomposites (a) after calcination at  $800^\circ\text{C}$  and (b) before calcination

Fig. 2-5 に示すように、焼成前の  $\text{R}_F\text{-(DOBAA)}_n\text{-R}_F/\text{TiO}_2$  ナノコンポジットにおいては XRD スペクトルが観測されないことから、このナノコンポジット中における  $\text{TiO}_2$  はアモルファスであることが示唆される。そこで、このナノコンポジットを  $800^\circ\text{C}$  において焼成させた後に、XRD 観測を行った。その結果を Fig. 2-5 に併せて示した。焼成後においては XRD スペクトルが観測されており、その結晶構造は、 $\text{TiO}_2$  の一般的な結晶構造であるルチル型ではなく、アナターゼ型の結晶構造であることが示唆された。

このように、XRD スペクトルの測定から、本研究により調製されたナノコンポジットにおいては、含フッ素オリゴマーさらには  $\text{TiO}_2$  が含まれていることが明らかとなった。

$\text{R}_F\text{-(DOBAA)}_n\text{-R}_F/\text{TiO}_2$  ナノコンポジットは反応溶媒として THF を用いることより、温和な条件下で効率良く調製できることが明らかとなった。そこで、THF 以外の溶媒として MeOH に注目し、MeOH 中における含フッ素  $\text{TiO}_2$  ナノコンポジットの調製について、

先の Scheme 2-4 と同様な条件下で検討を行った。これらの結果を Scheme 2-6 に示した。



Scheme 2-6

Scheme 2-6 に示すように、反応溶媒として MeOH を用いることにより、目的とする含フッ素 TiO<sub>2</sub> ナノコンポジットは得られるものの、先に示した THF を用いた系と異なり、目的とするコンポジットの収率が 33 から 19 %にまで低下する傾向が得られた。特に、触媒としてアンモニアを使用しない系において、THF 溶媒中においては 24 %の収率で目的物が得られるものの、メタノール中では目的物がほとんど得られなかった。なお、メタノール中において得られた含フッ素 TiO<sub>2</sub> ナノコンポジット（平均粒子サイズ: 213 nm）の TGA カーブは、Fig. 2-6 に示すように THF により調製されたコンポジットと同様、含フッ素オリゴマーを約 30 %含有していることがわかった。



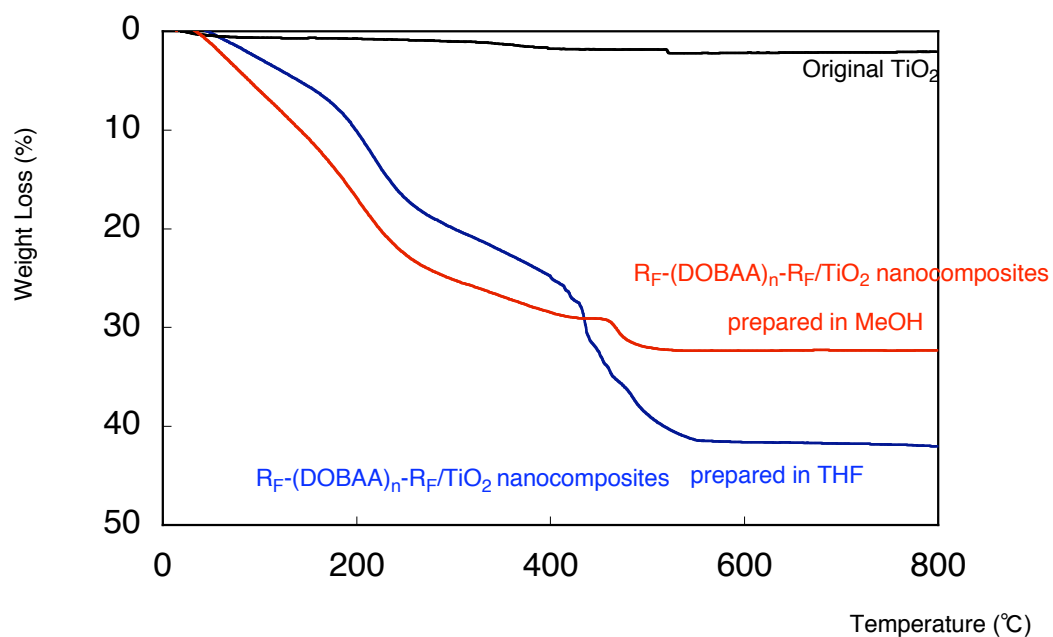
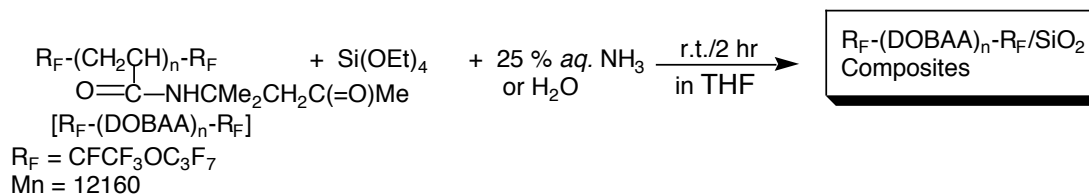


Fig. 2-6 Thermogravimetric Analyses of TiO<sub>2</sub>, R<sub>F</sub>-(DOBAA)<sub>n</sub>-R<sub>F</sub>/TiO<sub>2</sub> nanocomposites

[R<sub>F</sub> = CF(CF<sub>3</sub>)OC<sub>3</sub>F<sub>7</sub>]

このように、THF が含フッ素酸化チタンナノコンポジットの調製に最適な溶媒であることがわかった。これは、THF は MeOH と異なり非プロトン性溶媒であり、水分子を溶媒内へ効率良くカプセル化させるため、Ti(O<sup>i</sup>Pr)<sub>4</sub> の加水分解反応が温和に進行するためと考えられる。

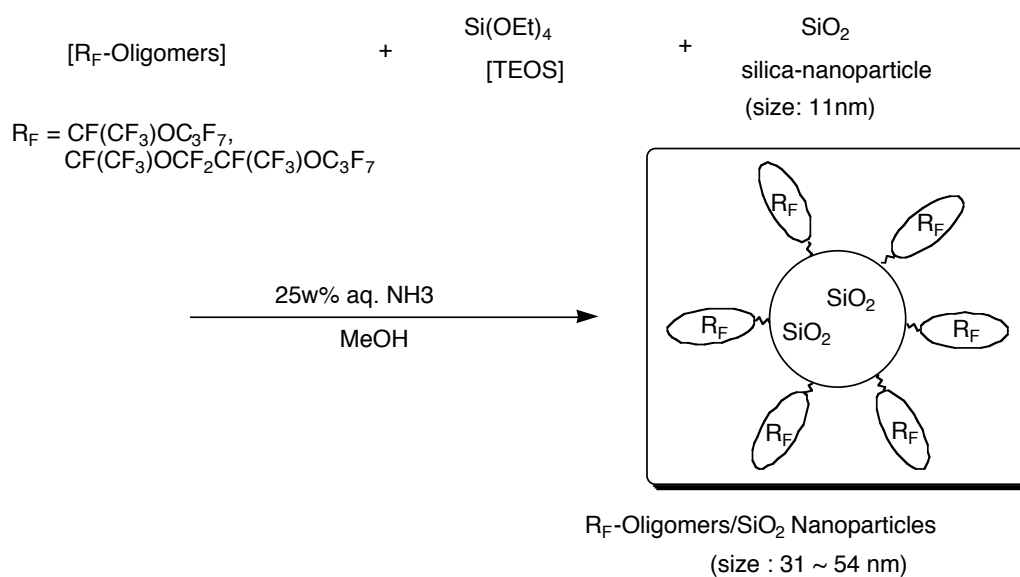


$\text{R}_F-(\text{DOBAA})_n-\text{R}_F$	$\text{Si}(\text{OEt})_4$	25 % aq. $\text{NH}_3$	Solvent THF	Yield (%) <sup>a)</sup>	composite size
250 mg	848 $\mu\text{mol}$	250 $\mu\text{l}$	20 ml	23	201 $\pm$ 41 nm
250 mg	848 $\mu\text{mol}$	H <sub>2</sub> O 250 $\mu\text{l}$	20 ml	22	1.9 $\mu\text{m}$
a) yield base on $\text{R}_F-(\text{DOBAA})_n-\text{R}_F$ and $\text{SiO}_2$					
=====					
$\text{R}_F-(\text{DOBAA})_n-\text{R}_F$	$\text{Si}(\text{OEt})_4$	25 % aq. $\text{NH}_3$	Solvent <i>MeOH</i>	Yield (%) <sup>a)</sup>	composite size
250 mg	848 $\mu\text{mol}$	250 $\mu\text{l}$	20 ml	27	4.2 $\mu\text{m}$
250 mg	848 $\mu\text{mol}$	H <sub>2</sub> O 250 $\mu\text{l}$	20 ml	trace	---
a) yield base on $\text{R}_F-(\text{DOBAA})_n-\text{R}_F$ and $\text{SiO}_2$					

Scheme 2-7

一方、Scheme 2-7 に示すように、 $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$  ではなく、テトラエトキシシラン  $[\text{Si}(\text{OEt})_4]$  を用いた同様な条件下における  $\text{R}_F-(\text{DOBAA})_n-\text{R}_F/\text{SiO}_2$  ナノコンポジットの調製においては、THF を溶媒とし、触媒としてアンモニアを用いることによりナノサイズ（平均粒子サイズ: 201 nm）の含フッ素オリゴマー/シリカコンポジットが得られることが初めて明らかとなった。一方、この反応系においてアンモニアを使用していないケース、あるいは THF ではなく MeOH を用いたケースにおいては、ミクロンサイズのコンポジットがそれぞれ得られた。従って、本研究により初めて見いだされた THF を溶媒とした含フッ素  $\text{TiO}_2$  もしくは  $\text{SiO}_2$  ナノコンポジットの調製方法は極めて興味深い知見といえる。

従来、含フッ素オリゴマー/ $\text{SiO}_2$  ナノコンポジットの調製においては、Scheme 2-7 に示すように、メタノールを反応溶媒とした調製方法が報告されている。<sup>13)</sup>



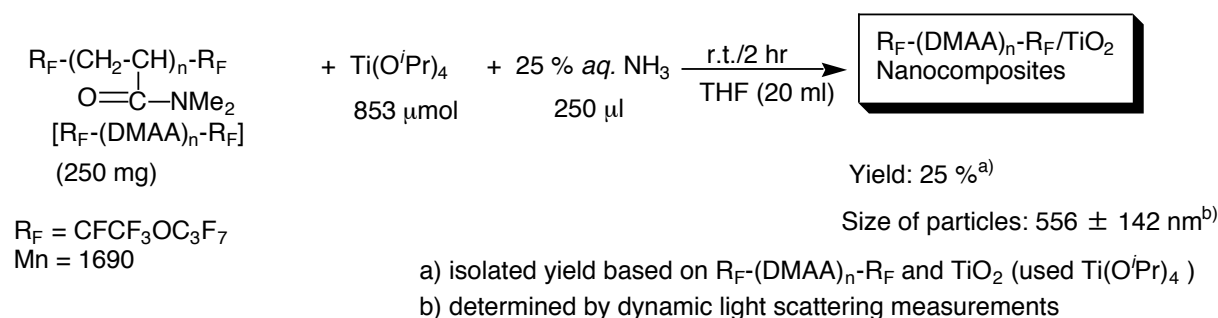
Scheme 2-7

しかしながら、この調製方法においてはメタノールを溶媒として使用しているため、ナノサイズのコンポジット粒子の調製は先の Scheme 2-6 に示すように困難である。従って、シリカナノ粒子をコアとしたコア-コロナ型含フッ素オリゴマーシリカナノ粒子の調製方法が検討されている。<sup>20)</sup>

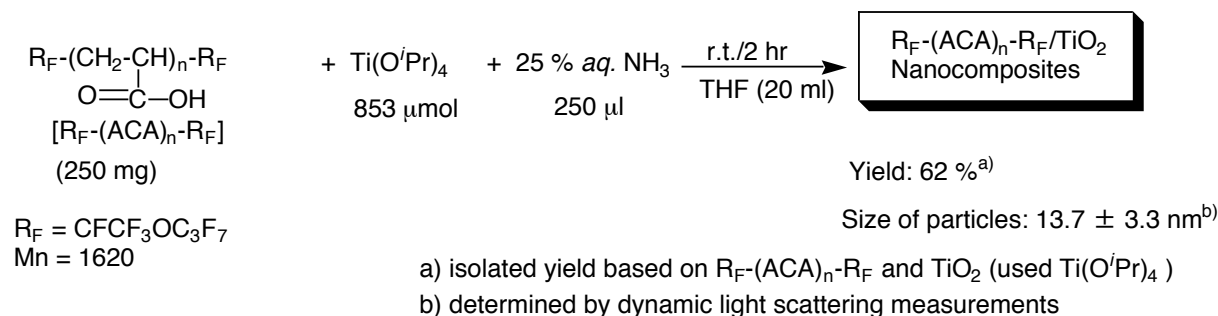
このような点からも、本研究により初めて見いだされた、THF を反応溶媒とした含フッ素オリゴマー/TiO<sub>2</sub> さらには SiO<sub>2</sub> ナノコンポジットの調製方法は、プラクティカルな観点からも大いに興味深いものである。

### 2-4-3 チタンテトライソプロポキシドのゾル-ゲル反応による含フッ素 DMAA オリゴマー、ACA オリゴマー/酸化チタンナノコンポジットの調製

フルオロアルキル含有 *N*-(1,1-ジメチル 3-オキソブチル)アクリルアミドオリゴマー [R<sub>F</sub>-(DOBAA)<sub>n</sub>-R<sub>F</sub>]以外のオリゴマーとして、フルオロアルキル含有 *N,N*-ジメチルアクリルアシドオリゴマー [R<sub>F</sub>-(DMAA)<sub>n</sub>-R<sub>F</sub>]およびフルオロアルキル含有アクリル酸オリゴマー [R<sub>F</sub>-(ACA)<sub>n</sub>-R<sub>F</sub>]に注目し、これらオリゴマーを用いた含フッ素酸化チタンナノコンポジットの調製について、THF 溶媒中において検討を行った。これらの結果を Scheme 2-8 および Scheme 2-9 に示した。



Scheme 2-8



Scheme 2-9

Scheme 2-8 に示すように、 $R_F-(DMAA)_n-R_F$  オリゴマーを用いることにより、目的とする  $R_F-(DMAA)_n-R_F/TiO_2$  ナノコンポジットが  $R_F-(DOBAA)_n-R_F$  オリゴマーを使用した場合と同様に 25 % の単離収率で得られた。

一方、Scheme 2-9 に示すように、 $R_F-(ACA)_n-R_F$  オリゴマーを用いた場合においては、非常に興味深いことに、目的とする  $R_F-(ACA)_n-R_F/TiO_2$  ナノコンポジットが 62 % の単離収率で得られ、さらにコンポジットの平均粒子サイズは 14 nm であり、他の含フッ素  $TiO_2$  ナノコンポジットより粒子サイズのより小さな微粒子の調製に成功した。これは、 $R_F-(ACA)_n-R_F$  オリゴマー中におけるカルボキシル基が  $Ti(O^iPr)_4$  と効率良く相互作用し、 $Ti(O^iPr)_4$  の加水分解反応がマイルドに進行するためと推定される。 $R_F-(DMAA)_n-R_F/TiO_2$  ナノコンポジットおよび  $R_F-(ACA)_n-R_F/TiO_2$  ナノコンポジットの TGA 測定を行った結果を Fig. 2-7 に示した。

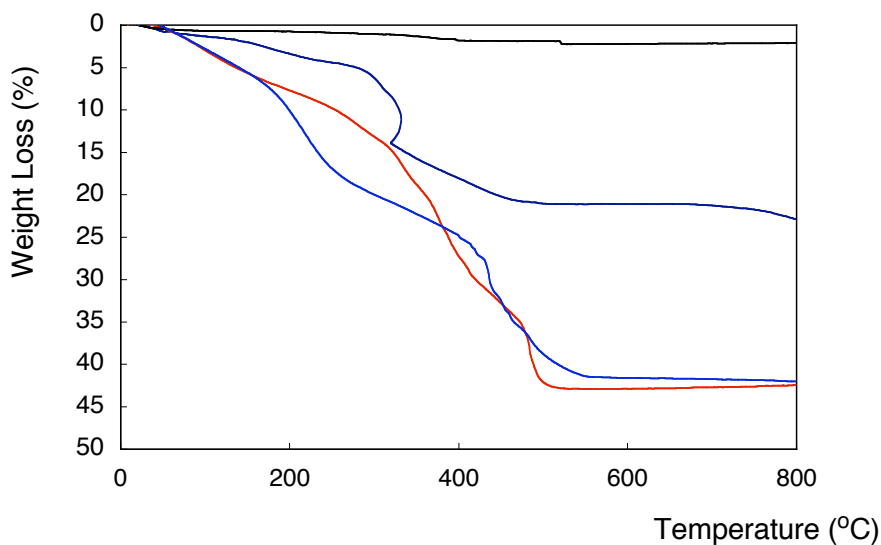


Fig. 2-7 Thermogravimetric analyses of original  $\text{TiO}_2$  and  $\text{R}_\text{F}$ -Oligomer/ $\text{TiO}_2$  nanocomposites  
[ $\text{R}_\text{F} = \text{CF}(\text{CF}_3)\text{OC}_3\text{F}_7$ ]

- (a) :  $\text{R}_\text{F}$ -(ACA)<sub>n</sub>- $\text{R}_\text{F}$ / $\text{TiO}_2$  nanocomposites  
 (b) :  $\text{R}_\text{F}$ -(DOBBA)<sub>n</sub>- $\text{R}_\text{F}$ / $\text{TiO}_2$  nanocomposites  
 (c) :  $\text{R}_\text{F}$ -(DMAA)<sub>n</sub>- $\text{R}_\text{F}$ / $\text{TiO}_2$  nanocomposites

Fig. 2-7 に示すように、これらナノコンポジットはクリアーな熱重量減少カーブを示すことから、含フッ素オリゴマーがそれぞれ確実に含有されていることが明らかとなった。特に、 $\text{R}_\text{F}$ -(ACA)<sub>n</sub>- $\text{R}_\text{F}$ / $\text{TiO}_2$  ナノコンポジットにおける熱重量減少は、他のオリゴマー (b)、(c) に比べ低く、 $\text{TiO}_2$  の含有率が約 80 % ときわめて高いことがわかった。これは、 $\text{R}_\text{F}$ -(ACA)<sub>n</sub>- $\text{R}_\text{F}$  オリゴマー中におけるカルボキシル基と  $\text{TiO}_2$  との相互作用が他のオリゴマーと比べて強いため、 $\text{TiO}_2$  がコンポジット中により効率良くカプセル化されるためと思われる。

Scheme 2-8 および Scheme 2-9 に示されたフルオロアルキル基含有オリゴマー/ $\text{TiO}_2$  ナノコンポジットの種々の溶媒に対する分散性について検討を行った。これらの結果を以下の Table 2-4 に示した。

Table 2-4 Dispersibility of Fluoroalkyl End-capped Oligomers/TiO<sub>2</sub> Nanocomposites [R<sub>F</sub> = CF(CF<sub>3</sub>)OC<sub>3</sub>F<sub>7</sub>]

Nanocomposites	H <sub>2</sub> O	MeOH	EtOH	THF	AcOEt	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHOH	Acetone	CH <sub>2</sub> ClCH <sub>2</sub> Cl
R <sub>F</sub> -(DMAA) <sub>n</sub> -R <sub>F</sub> /TiO <sub>2</sub>	○ <sup>a)</sup>	○	× <sup>b)</sup>	×	×	×	×	×
R <sub>F</sub> -(ACA) <sub>n</sub> -R <sub>F</sub> /TiO <sub>2</sub>	○	○	○	○	○	○	○	○

a) ○ : well-dispersed

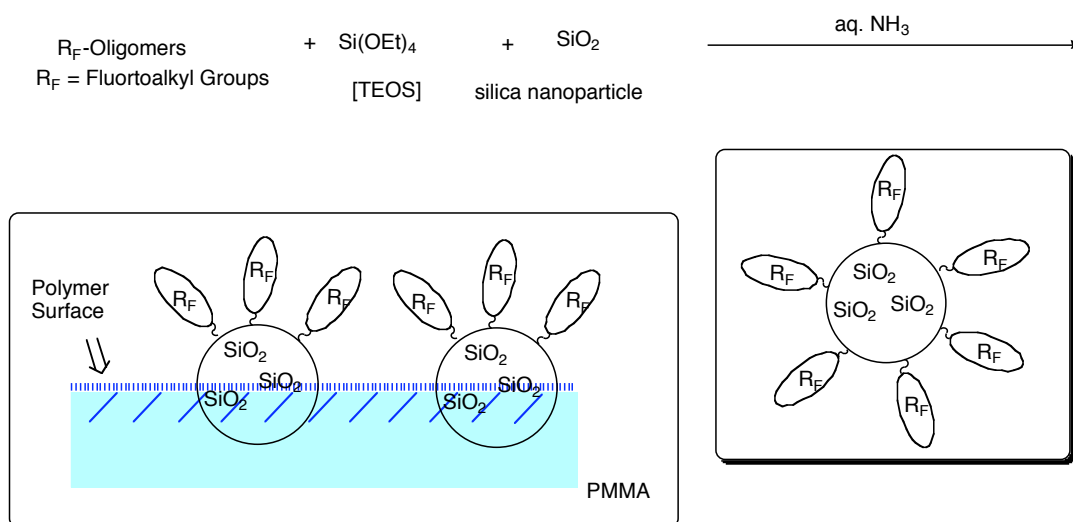
b) × not dispersed

Table 2-4 に示しように、R<sub>F</sub>-(DMAA)<sub>n</sub>-R<sub>F</sub>/TiO<sub>2</sub> ナノコンポジットは先の Table 2-3 に示した R<sub>F</sub>-(DOBAA)<sub>n</sub>-R<sub>F</sub>/TiO<sub>2</sub> ナノコンポジットと異なり、水に対して高い分散性を示すものの、EtOH, THF および(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHOH 等の汎用の有機溶媒に対して分散性を示さないことがわかった。一方、興味深いことに、R<sub>F</sub>-(ACA)<sub>n</sub>-R<sub>F</sub>/TiO<sub>2</sub> ナノコンポジットは水さらには汎用の有機溶媒に対しても高い分散性を示すことが明らかとなった。特に、このコンポジットにおいてはコンポジット中に約 80 %の酸化チタンが含まれているにもかかわらず、このように著しく高い分散性を示した結果は極めて興味深い。

#### 2-4-4 チタンテトライソプロポキシドのゾル-ゲル反応により調製された含フッ素オリゴマー/酸化チタンナノコンポジットの汎用の有機高分子材料の表面改質への応用

本研究により、新たに調製された含フッ素オリゴマー/TiO<sub>2</sub> ナノコンポジットにおいては、界面活性なフルオロアルキルセグメントが含有されている。従って、このフッ素の優れた機能を効率良くこれら一連の酸化チタンナノコンポジットにおいて発現させることは、新しいフッ素系機能性材料の開発の観点から重要である。

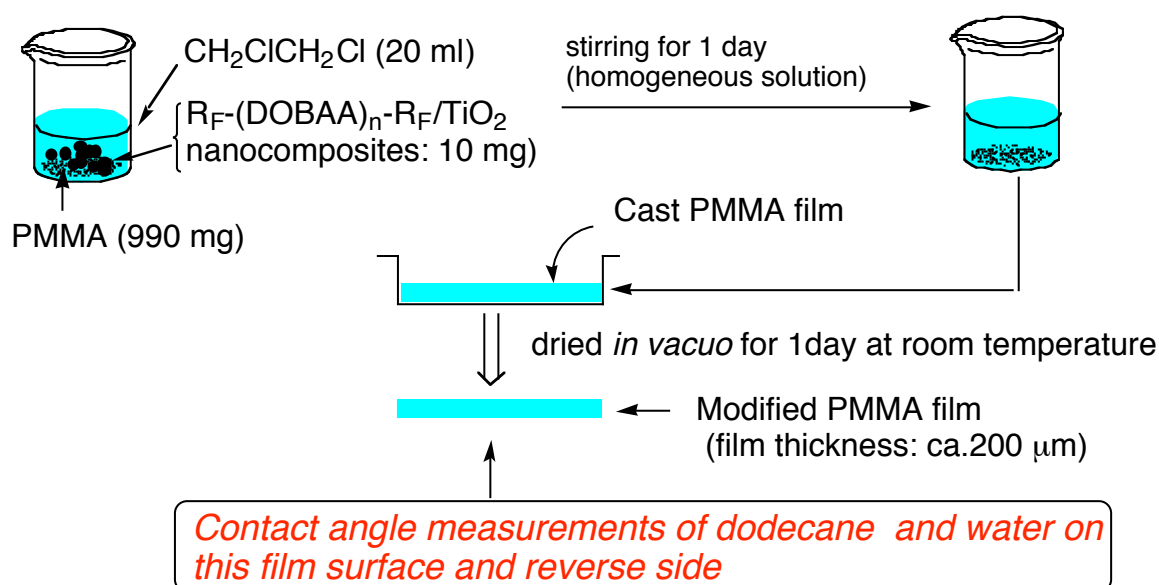
従来、Scheme 2-10 に示すように、フルオロアルキル含有オリゴマー/SiO<sub>2</sub> ナノコンポジットは汎用の高分子材料である PMMA への表面改質剤として有用であることが報告されている。<sup>13)</sup>



Scheme 2-10

そこで、本研究では、含フッ素オリゴマー/TiO<sub>2</sub> ナノコンポジットを用いた PMMA の表面改質について検討を行った。なお、表面改質は Scheme 2-11 に示すように、含フッ素 TiO<sub>2</sub> ナノコンポジットを、PMMA を含むジクロロエチレン溶液に均一に分散させ、次いで、シャーレに注ぎ込みキャスト法により PMMA のキャストフィルムを作成させた (Scheme 2-11 参照)。次いで、そのフィルムの表面さらには裏面のドデカンの接触角を測定した。さらに、これらフィルムの表面の水の接触角も同様に測定し。これらの結果を以下の Table 2-5 に示した。





Scheme 2-11

Table 2-5 Contact angles of dodecane and water on the modified PMMA film surface and reverse sides treated with fluoroalkyl end-capped oligomers/TiO<sub>2</sub> nanocomposites [ $R_F = CF(CF_3)OC_3F_7$ ].

Nanocomposites	Contact Angle (Degree)								
		Dodecane	Water						
			0min	5min	10min	15min	20min	25min	30min
$R_F-(DOBAA)_n-R_F/TiO_2$ film thickness:289 μm	surface side	25	95	87	76	68	57	40	28
	reverse side	0							
$R_F-(DMAA)_n-R_F/TiO_2$ film thickness:209 μm	surface side	12	75	65	56	53	52	51	57
	reverse side	0							
$R_F-(ACA)_n-R_F/TiO_2$ film thickness:264 μm	surface side	22	98	90	84	75	67	56	37
	reverse side	0							
$R_F-(DOBAA)_n-R_F$ film thickness:239 μm	surface side	21	55	52	46	44	42	41	40
	reverse side	0							

Table 2-5 に示すように、含フッ素 TiO<sub>2</sub> ナノコンポジットで改質された PMMA フィルム表面のドデカンの接触角は 12 ~ 25° であり、フッ素に起因した高い撥油性を示ことがわかった。一方、興味深いことに、裏面のドデカンの接触角の値はそれぞれ 0° であり、フッ素に起因した撥油性を示さず、逆に親油性を示すことがわかった。なお、

$R_F-(DOBAA)_n-R_F$  オリゴマーのみで処理された PMMA フィルムの表面および裏面のドデカンの接触角の値は  $21^\circ$  および  $0^\circ$  であることから、 $R_F-(DOBAA)_n-R_F/TiO_2$  ナノコンポジットは、 $R_F-(DOBAA)_n-R_F$  オリゴマーと同様、フィルム表面に効率良く配向することが示唆された。

一方、 $R_F-(DOBAA)_n-R_F$  オリゴマーのみで処理された PMMA フィルムの水の接触角においては水滴を改質フィルム表面に滴下後 30 min 経過しても  $55^\circ$  から  $40^\circ$  とほとんど変化せず親水性を示さないのに対して、 $R_F-(ACA)_n-R_F/TiO_2$  で処理された改質フィルム表面は  $98^\circ$  から測定 30 min 後に  $37^\circ$  と撥水性から親水性を示すことがわかった。この結果は  $R_F-(DOBAA)_n-R_F$  オリゴマーは疎水性のオリゴマーであるため、このオリゴマーで改質されたフィルム表面はフッ素の高い撥水性のため親水性を示さないのに対して、 $R_F-(ACA)_n-R_F/TiO_2$  ナノコンポジットで処理された改質フィルム表面は親水性のカルボキシル基が存在するため、改質フィルム表面に水滴を滴下直後はフッ素の高い撥水性のため水の接触角は高いものの、コンポジット中に存在する親水性のカルボキシル基が時間の経過とともに flip-flop 運動により膜内部から表面に配向し親水性を示すものと思われる。この撥水性から親水性を示すのに 30 min 必要とするものである。

$R_F-(DOBAA)_n-R_F$  オリゴマーのみで処理されたフィルム表面が親水性を示さないのに対して、興味深いことに、 $R_F-(DOBAA)_n-R_F/TiO_2$  ナノコンポジットで処理された改質フィルム表面の水の接触角は経時変化を受け、撥水性(水の接触角： $95^\circ$ )から 30 min 後において親水性(水の接触角： $28^\circ$ )を示すことがわかった。これは、 $R_F-(DOBAA)_n-R_F/TiO_2$  ナノコンポジット中に存在する酸化チタンユニットが接触角測定時に水を含有し親水性を示すためと推定される。なお、 $R_F-(DMAA)_n-R_F/TiO_2$  ナノコンポジットで処理された改

質フィルム表面においては高い親水性を示す結果が得られなかったが、これはドデカンの接触角の値が  $12^\circ$  と他のコンポジットで改質されたフィルム表面のドデカンの値に比べ著しく低いことから、コンポジットの表面配向性が低いことが示唆され、この点に関しては今後さらなる検討が必要である。

さらに、Fig. 2-7 に示すように、含フッ素オリゴマー/シリカナノコンポジットは改質膜表面で、油污れに対してはフルオロアルキル基が、水に対してはカルボキシル基が相互作用することにより環境の変化に順応し、防汚性さらには親水性を flip-flop 運動により示すことが報告されている。

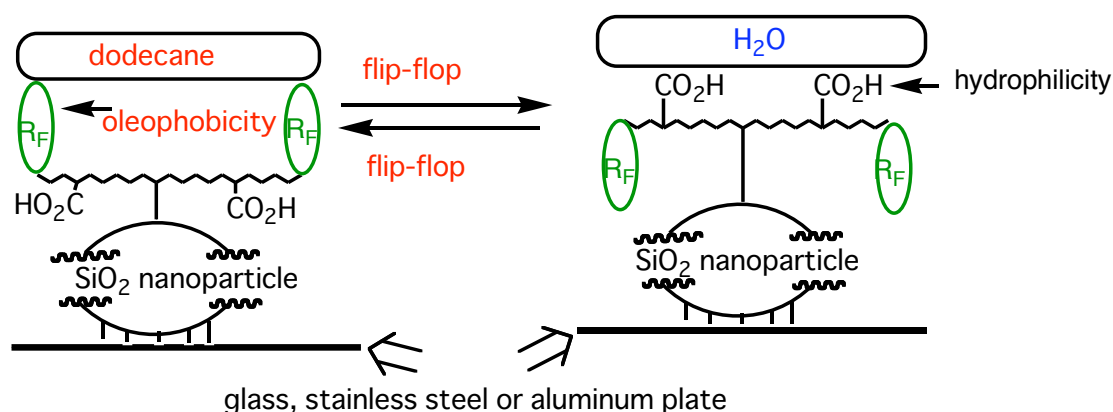


Fig. 2-7 Oleophobic to Hydrophilic Switching Behavior Adapted to the Environmental Change on the Modified Aluminum Plate Surface Treated with  $R_F-(CH_2CHCOOH)_n-R_F/SiO_2$  Nanocomposites

そこで本研究では含フッ素オリゴマー/酸化チタンナノコンポジットゾル溶液によるガラスの表面改質について検討を行った。得られた改質ガラスの改質膜表面のドデカンおよび水の接触角測定を行った。これらの結果を Table 2-6 に示した。

Table 2-6 Contact angles of dodecane and water on the modified glass surface treated with R<sub>F</sub>-Oligomers/TiO<sub>2</sub> nanocomposites

[R<sub>F</sub> = CF(CF<sub>3</sub>)OC<sub>3</sub>F<sub>7</sub>]

R <sub>F</sub> -Oligomers/TiO <sub>2</sub>	Contact Angle (Degree)							
	Dodecane	Water						
		0min	5min	10min	15min	20min	25min	30min
R <sub>F</sub> -(DMAA) <sub>n</sub> -R <sub>F</sub> 250 mg	45	14	2	0	0	0	0	0
after washing with water	33	51	40	31	22	17	8	0
R <sub>F</sub> -(DOBAA) <sub>n</sub> -R <sub>F</sub> 250 mg	29	67	57	46	36	21	0	0
after washing with water	22	79	63	53	41	29	22	9

Table 2-6 に示すように、ドデカンの接触角の値は 22～45° と高い撥油性が観測された。一方、水の接触角の値は経時変化を受け、30 分後に、79～14° から 0° と flip-flop 運動により、親水性を示すことが明らかになった。従って、これらナノコンポジットは新しいタイプのフッ素系表面処理剤としての展開が期待できる。

#### 2-4-5 チタンテトライソプロポキシドのゾル-ゲル反応による含フッ素 ACA オリゴマー/酸化チタンナノコンポジットの最適調製条件の検討

先の Scheme 2-9 に示したように、R<sub>F</sub>-(ACA)<sub>n</sub>-R<sub>F</sub> オリゴマーは他のオリゴマーに比べ、酸化チタンとのナノコンポジット化が効率良く進行し、目的とする含フッ素オリゴマー/酸化チタンナノコンポジットが高い収率で得られたことを示した。そこで、本反応をより詳細に検討を行い、最適な調製条件の検討を試みた。具体的には、種々の基質の仕込み量を変化させ、反応溶媒としてテトラヒドロフラン (THF)を用いたフルオロアルキル基含有 ACA オリゴマー [R<sub>F</sub>-(ACA)<sub>n</sub>-R<sub>F</sub>]存在下における、チタンテトライソプロポキシ

ドのアルカリ性条件下における加水分解について検討を行った。結果を Scheme 2-12 および Table 2-7 に示した。

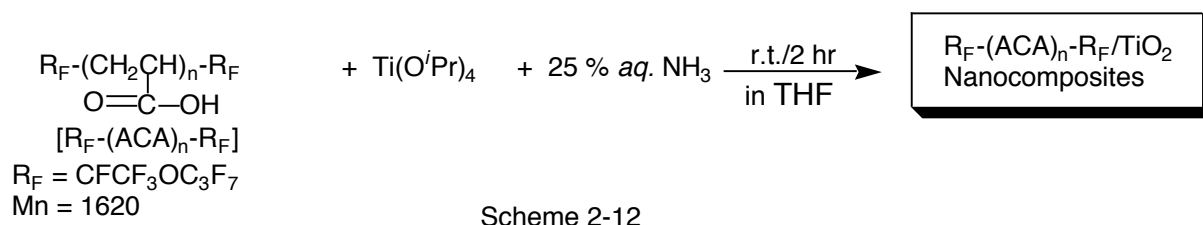


Table 2-7 Preparation of  $\text{R}_F\text{-(ACA)}_n\text{-R}_F/\text{TiO}_2$  nanocomposites in THF

Run	$\text{R}_F\text{-(ACA)}_n\text{-R}_F$ (mg)	$\text{Ti(O}^i\text{Pr)}_4$ (mg)	25w% aq. $\text{NH}_3$ (ml)	Yield <sup>a)</sup> (%) (mg)	Particle Size <sup>b)</sup> $\pm$ STD (nm)	Crystal type <sup>c)</sup> after calcination at 800 °C
1	125	0.853	0.25	quant (196)	$48.0 \pm 4.6$	Rutile-type
2*)	250	0.853	0.25	62 (197)	$13.7 \pm 3.3$	Rutile-type
3	500	0.853	0.25	93 (531)	$34.1 \pm 0.0$	Rutile-type

a) Yield based on  $\text{R}_F\text{-(ACA)}_n\text{-R}_F$  and  $\text{TiO}_2$  (used  $\text{Ti(O}^i\text{Pr)}_4$ )

b) Size of redispersed nanocomposites in MeOH by Dynamic Light Scattering Measurements

c) Determined by X-ray diffraction patterns



\*) see Scheme 2-9

Scheme 2-12 および Table 2-7 に示すように、THF 中における酸化チタンのナノコンポジット化反応は、 $\text{R}_F\text{-(ACA)}_n\text{-R}_F$  オリゴマーを用いることにより、室温下/2 hr で進行し、目的とする含フッ素高分子/ $\text{TiO}_2$  ナノコンポジットが、 $\text{R}_F\text{-(ACA)}_n\text{-R}_F$  の仕込み量 : 250 mg を 125 mg もしくは 500 mg に変化させることにより、目的とする含フッ素 ACA オリゴマー/ $\text{TiO}_2$  ナノコンポジットを定量的に調製できることが明らかとなった。すなわち、仕込み量として含フッ素オリゴマーを 125 mg もしくは 500 mg にすることにより、目的と

するナノコンポジットをほぼ定量的に調製できることがわかった。さらに興味深いことに、得られたコンポジット粒子の粒子サイズを動的光散乱法 (DLS)により、水中において測定したところ、14～48 nm と数十 nm に制御された微粒子であることがわかった。

得られた含フッ素オリゴマー/TiO<sub>2</sub> ナノコンポジット中における含フッ素オリゴマーの含有量を測定するため、熱重量分析 (TGA) 測定を行った。結果を Fig. 2-8 に示した。

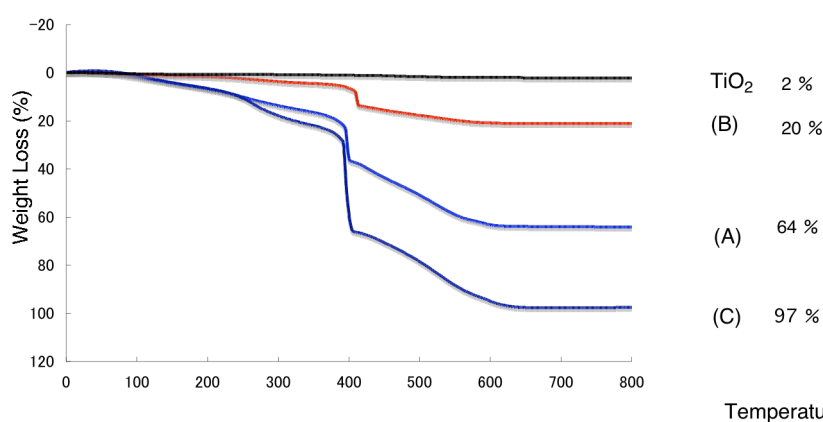
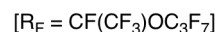


Fig. 2-8 Thermogravimetric analyses of TiO<sub>2</sub> and R<sub>F</sub>-Oligomer/TiO<sub>2</sub> nanocomposites



(A) : R<sub>F</sub>-(ACA)<sub>n</sub>-R<sub>F</sub>/TiO<sub>2</sub> nanoparticles [Used R<sub>F</sub>-(ACA)<sub>n</sub>-R<sub>F</sub> 125mg]

(B) : R<sub>F</sub>-(ACA)<sub>n</sub>-R<sub>F</sub>/TiO<sub>2</sub> nanoparticles [Used R<sub>F</sub>-(ACA)<sub>n</sub>-R<sub>F</sub> 250mg]

(C) : R<sub>F</sub>-(ACA)<sub>n</sub>-R<sub>F</sub>/TiO<sub>2</sub> nanoparticles [Used R<sub>F</sub>-(ACA)<sub>n</sub>-R<sub>F</sub> 500mg]

Fig. 2-8 に示すように、R<sub>F</sub>-(ACA)<sub>n</sub>-R<sub>F</sub>/TiO<sub>2</sub> ナノコンポジット中に含フッ素アクリル酸オリゴマーが、20～97 %の割合で含まれていることが明らかとなった。

得られたナノコンポジット中における酸化チタンの結晶構造を明らかにさせるため、XRD 測定を行った。これらの結果を Fig. 2-9 に示した。

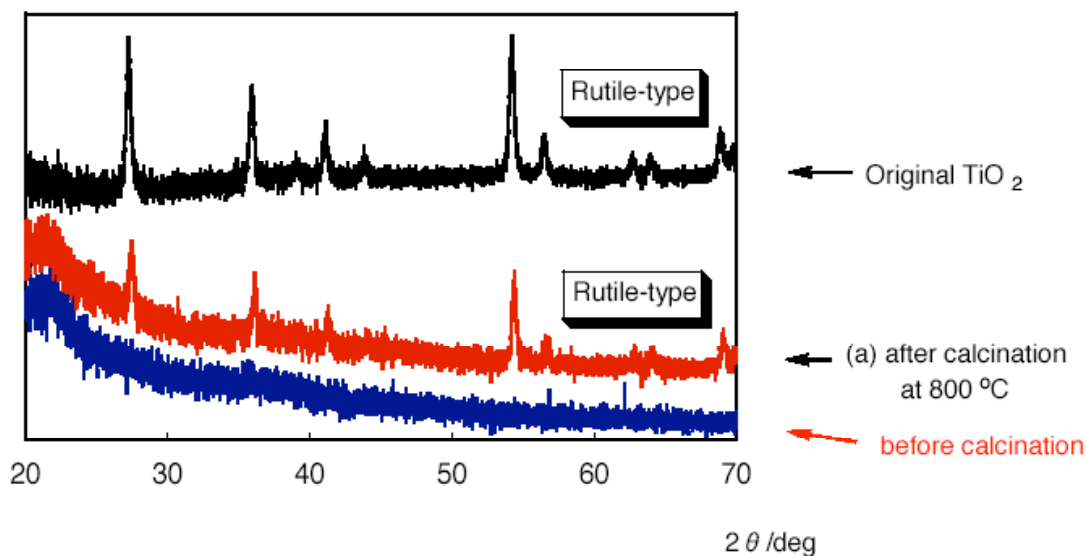


Fig. 2-9 X-ray diffraction patterns of  $\text{TiO}_2$  and  $\text{R}_F-(\text{ACA})_n-\text{R}_F/\text{TiO}_2$  nanocomposites  
(a) after calcination at  $800^\circ\text{C}$  and before calcination

Fig. 2-9 に示すように、焼成前のナノコンポジットにおいては XRD スペクトルが観測されないことから、このナノコンポジット中における酸化チタンはアモロファスであることが示唆される。一方、 $800^\circ\text{C}$  で焼成させた後においては XRD スペクトルが観測されており、その結晶構造は、酸化チタンの熱的に安定な結晶構造であるルチル型であることが明らかとなった。

得られたナノコンポジットの分散性について検討を行った。それらの結果を Table 2-8 に示した。

Table 2-8 Dispersibility of  $R_F-(ACA)_n-R_F/TiO_2$  nanocomposites

Run	H <sub>2</sub> O	MeOH	EtOH	THF	AcOEt	Acetone	AK225	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHOH	CH <sub>2</sub> ClCH <sub>2</sub> Cl
$R_F-(ACA)_n-R_F$ 125mg/ $TiO_2$ nanoparticle	○ <sup>a)</sup>	○	○	○	○	○	○	○	○
$R_F-(ACA)_n-R_F$ 500mg/ $TiO_2$ nanoparticle	△ <sup>b)</sup>	△	△	○	○	△	△	△	△
$R_F-(ACA)_n-R_F$ 250mg/ $TiO_2$ nanoparticle	○	○	○	○	○	○	○	○	○

a) ○ : well-dispersed

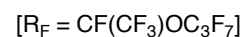
b) △ : dispersed

Table 2-8 に示すように、これらナノコンポジットは水さらに汎用の溶液に対して高い分散性を示すことが明らかとなった。

先の Fig. 2-9 に示すように、カルボキシル基を有する  $R_F-(ACA)_n-R_F/SiO_2$  ナノコンポジットは、ガラス等の種々の基盤との密着性が高く、改質膜表面に防汚・親水機能を環境の変化に対応して示すことができる。本研究において調製された  $R_F-(ACA)_n-R_F/TiO_2$  ナノコンポジットも同様に、コンポジット中にカルボキシル基を有するため、種々の材料への表面改質剤としての応用が期待できる。本研究では  $R_F-(ACA)_n-R_F/TiO_2$  ナノコンポジットによるガラスの表面改質について検討を行った。これらの結果を Table 2-9 に示した。



Table 2-9 Contact angles of dodecane and water on the modified glass surface treated with  $R_F-(ACA)_n-R_F/TiO_2$  nanocomposites



$R_F-(ACA)_n-R_F/TiO_2$	Contact Angle (Degree)							
	Dodecane	Water						
		0min	5min	10min	15min	20min	25min	30min
$R_F-(ACA)_n-R_F$ 125 mg	23	78	52	48	43	39	35	27
after washing in water	16	86	78	69	58	44	37	25
$R_F-(ACA)_n-R_F$ 250 mg	50	61	45	33	20	9	0	0
after washing in water	32	56	38	32	19	19	11	0
$R_F-(ACA)_n-R_F$ 500 mg	62	64	34	25	16	8	5	0
after washing in water	72	52	33	23	11	0	0	0

Table 2-9 に示すように 改質されたガラス表面におけるドデカンの接触角は  $32 \sim 72^\circ$  と高い撥油性を示した。一方、水の接触角は経時変化を受け、30 分後に  $52 \sim 86^\circ$  から  $27 \sim 0^\circ$  と高い親水性を flip-flop 運動により示すことがわかった。特に興味深いことに、改質ガラスを水で洗浄させた後でも、このようにほぼ同等に高い撥油性、さらには親水性が観測されたことから、本コンポジットはガラス基盤との密着性が極めて高いことが明らかとなった。

本研究では、ナノコンポジットの調製条件をより詳細に検討を行うため、触媒さらには溶媒の種類を変えて検討を行った。これらの結果を Table 2-10 に示した。

Table 2-10 Preparation of  $R_F-(ACA)_n-R_F/TiO_2$  nanocomposites

Run	$R_F-(ACA)_n-R_F$ (mg)	$Ti(O^iPr)_4$ (mmol)	25w% aq. $NH_3$ (ml)	reaction solvent	Yield <sup>a)</sup> (%) (mg)	Particle Size <sup>b)</sup> $\pm$ STD (nm)
A0TN	250	0.853	0.25	THF	62 (197)	$13.7 \pm 3.3$
1	250	0.853	$H_2O$ 0.25	THF	17 (55)	$27.9 \pm 2.7$
2	250	0.853	0.25	MeOH	64 (204)	$633.0 \pm 153.3$
3	250	0.853	$H_2O$ 0.25	MeOH	12 (37)	$31.9 \pm 3.1$

a) Yield based on  $R_F-(ACA)_n-R_F$  and  $TiO_2$ 

b) Size of redispersed nanocomposites in MeOH by Dynamic Light Scattering Measurements

 $R_F=CF(CF_3)OC_3F_7$ 

Table 2-10 に示すように、触媒としてアンモニアを使用しない場合は目的物の収率が 62 %から 17 %まで極端に低下した。反応溶媒を THF から MeOH に変えることにより、目的物の収率に変化は見られるものの、粒子サイズが 14 nm から 633 nm と著しく増加し、触媒としてアンモニアを使用しない場合、生成物の収率は 64 %から 12 %まで低下することが明らかとなった。

従って、ナノコンポジットの調製において、反応溶媒として非プロトン性の THF を使い、触媒としてアンモニアを使用する系が最も適した調製条件といえる。これは、THF は MeOH と異なり非プロトン性溶媒であり、水分子を溶媒内へ効率良くカプセル化させるため、 $Ti(O^iPr)_4$  の加水分解反応が温和に進行するためと考えられる。一方 MeOH はプロトン性溶媒であるため、水との相互作用が極めて高く、チタンテトライソプロポキシドとの加水分解反応、すなわちゾル-ゲル反応が瞬時に進行してしまうため、対応する酸化チタンナノコンポジットが生成しにくいと考えられる。なお、含フッ素オリゴマー存在下においては、酸化チタンはオリゴマーとの相互作用が高いため、結晶性ではなくア

モロファスな状態で分散性の高い含フッ素オリゴマー/酸化チタンナノコンポジットとして存在するものと見られる。

得られたナノコンポジットの TGA 測定を行った。これらの結果を Fig. 2-10 に示した。

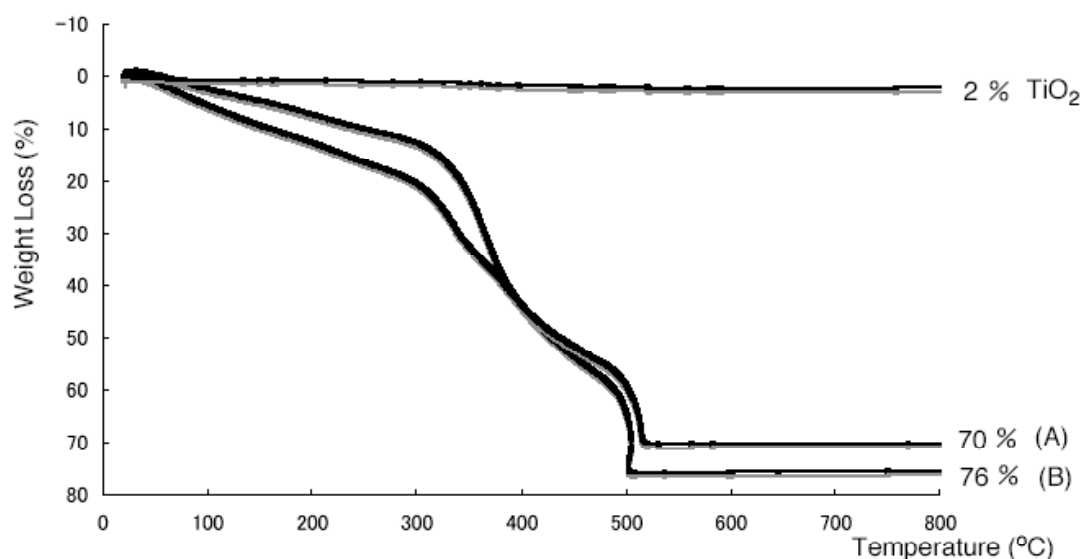


Fig. 2-10 Thermogravimetric analyses of original  $\text{TiO}_2$  and  $\text{R}_\text{F}-(\text{ACA})_n-\text{R}_\text{F}/\text{TiO}_2$  nanocomposites  
[ $\text{R}_\text{F} = \text{CF}(\text{CF}_3)\text{OC}_3\text{F}_7$ ]

(A) : prepared by the use of  $\text{H}_2\text{O}$  in THF

(B) : prepared by the use of aq.  $\text{NH}_3$  in MeOH

Fig. 2-10 に示すように、ナノコンポジット中に含フッ素アクリル酸オリゴマーが 70 ~ 76 % 含まれていることが明らかとなった。そこで、本研究では、これらナノコンポジット中における酸化チタンの構造をより明確にさせるため、XRD 測定を行った。これらの結果を Fig. 2-11 に示した。

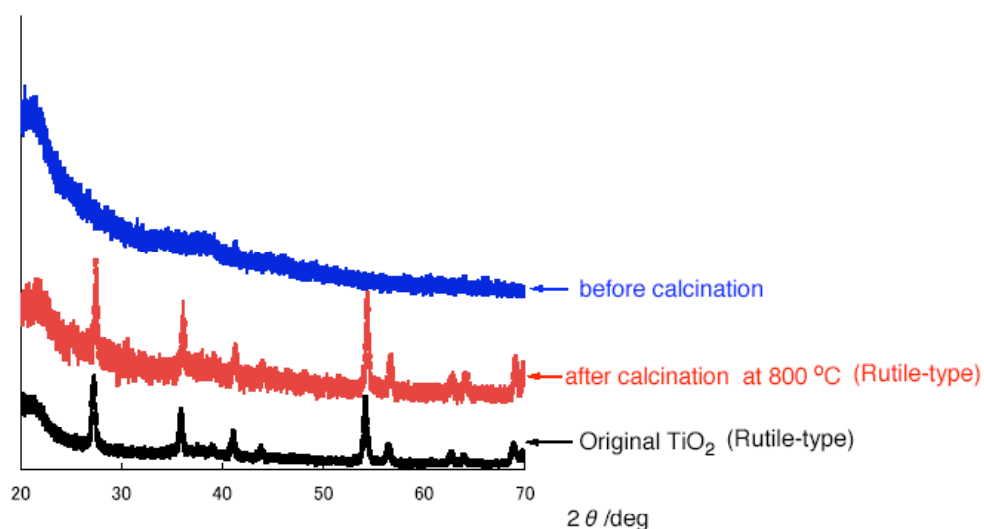


Fig. 2-11 X-ray diffraction patterns of  $\text{TiO}_2$  and  $\text{R}_F\text{-(ACA)}_n\text{-R}_F/\text{TiO}_2$  nanocomposites prepared by the use of aq.  $\text{NH}_3$  in MeOH

Fig. 2-11 に示すように、焼成前のナノコンポジットにおいては XRD スペクトルが観測されないことから、このナノコンポジット中における酸化チタンはアモルファスであることが示唆される。一方、800 °C で焼成させた後においては XRD スペクトルが観測されており、その結晶構造は酸化チタンの熱的に安定な結晶構造であるルチル型の結晶構造であることが明らかとなった。

そこで、これら一連のナノコンポジットの種々の溶媒に対する分散性について検討を行った。これらの結果を Table 2-12 に示した。

Table 2-12 Dispersibility of R<sub>F</sub>-(ACA)<sub>n</sub>-R<sub>F</sub>/TiO<sub>2</sub> nanocomposites

Run <sup>*)</sup>	H <sub>2</sub> O	MeOH	EtOH	THF	AcOEt	Acetone	AK225	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHOH	CH <sub>2</sub> ClCH <sub>2</sub> Cl
1	×	×	×	×	×	×	×	×	×
2	×	×	×	×	×	○	×	×	
3	×	×	×	×	×	×	×	×	△

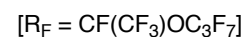
a) × not dispersed

b) ○ : well-dispersed

c) △ : dispersed

\*) Each different from those in Table2-7

Table 2-12 に示すように、これらナノコンポジットは水さらに汎用の有機溶媒に対して一部フッ素系脂肪族溶媒; Ak-225 を除き、分散性を示さないことが明らかとなった。そこで、ナノコンポジット調製時のゾル溶液中にガラスをディップさせ、改質ガラスを調製し、これらガラス表面のドデカンおよび水の接触角測定を行った。

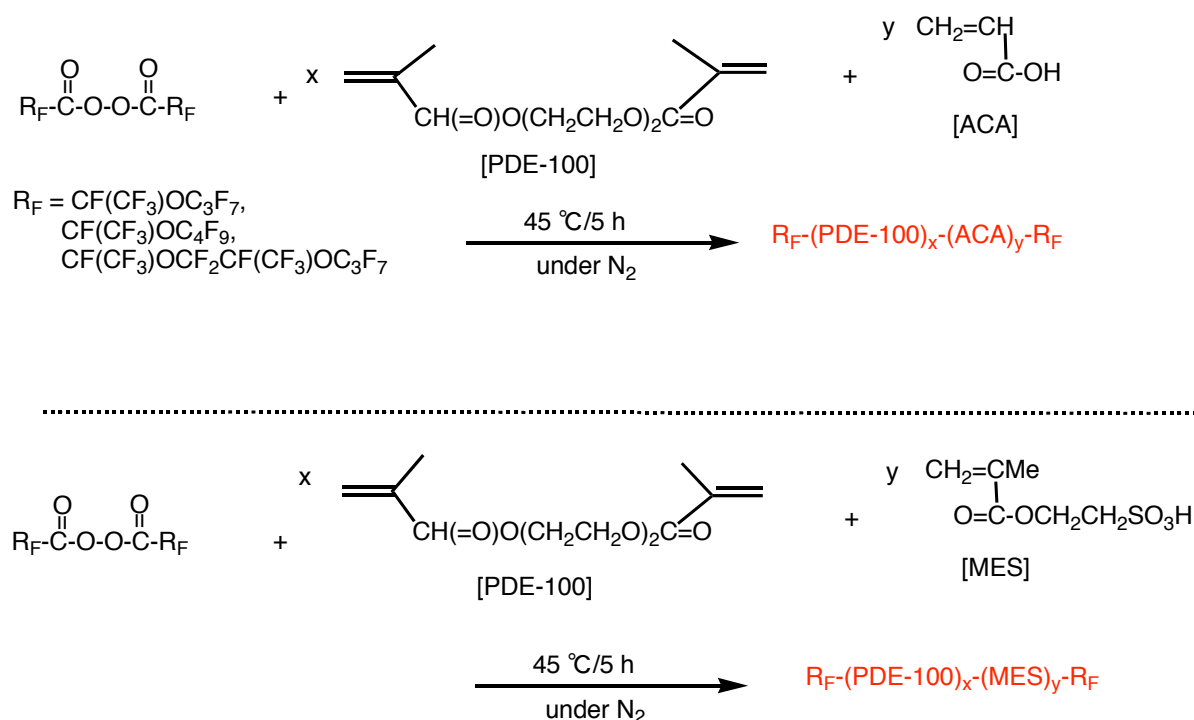
Table 2-13 Contact angles of dodecane and water on the modified glass surface treated with R<sub>F</sub>-(ACA)<sub>n</sub>-R<sub>F</sub>/TiO<sub>2</sub> nanocomposites

R <sub>F</sub> -(ACA) <sub>n</sub> -R <sub>F</sub> /TiO <sub>2</sub>	Contact Angle (Degree)							
	Dodecane	Water						
		0min	5min	10min	15min	20min	25min	30min
Reaction solvent THF, Catalyst 25 % aq. H <sub>2</sub> O	53	57	35	22	8	0	0	0
after washing with water	45	93	65	55	46	37	25	17
Reaction solvent MeOH, Catalyst 25 % aq. NH <sub>3</sub>	49	102	97	90	62	36	7	0
after washing with water	37	105	99	95	87	67	52	36
Reaction solvent MeOH, Catalyst 25 % aq. H <sub>2</sub> O	56	119	107	95	84	59	17	0
after washing with water	37	97	73	63	47	27	19	0

Table 2-13 に示すように、ドデカンの接触角は  $37 \sim 56^\circ$  と比較的高い撥油性を示した。一方、水の接触角は経時変化に伴い 30 分後に、 $57 \sim 105^\circ$  から  $36 \sim 0^\circ$  と高い親水性を flip-flop 運動により示すことがわかった。さらに、改質ガラスを水で洗浄した後でも、このようにほぼ同等に高い撥油性さらには親水性が観測されたことから、本コンポジットはガラス基盤との密着性が極めて高いことが明らかとなった。

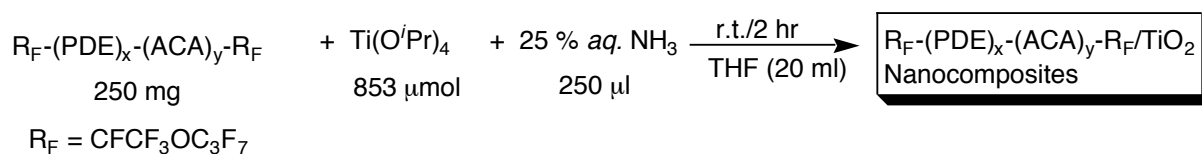
#### 2-4-6 チタンテトライソプロポキシドのゾル-ゲル反応による架橋性含フッ素アクリル酸コオリゴマー/酸化チタンナノコンポジットおよび架橋性含フッ素スルホン酸コオリゴマー/酸化チタンナノコンポジットの調製と応用

含フッ素アクリル酸オリゴマーよりも、より酸化チタンナノ粒子を安定にかつカプセル化しやすい架橋性含フッ素アクリル酸コオリゴマーナノ粒子さらにはスルホン酸コオリゴマーナノ粒子に注目し、THF を用いたチタンテトライソプロポキシドのアルカリ性条件下における加水分解反応について検討を行った。なお、これらナノ粒子は以下の Scheme 2-13 に示すように、過酸化フルオロアルカノイルと 2 官能性メタクリレートモノマー (PDE) およびアクリル酸 (ACA) もしくは 2 メタクリロイルオキシエタンスルホン酸 (MES) とのコオリゴメル化反応によりそれぞれ合成した。

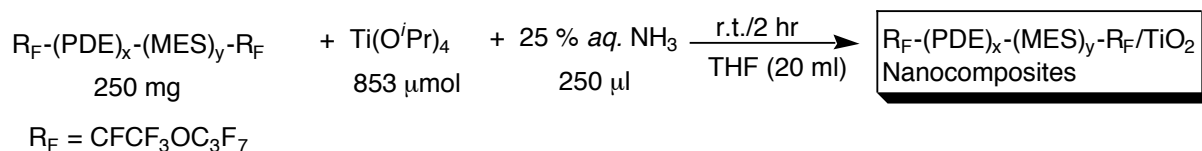


Scheme 2-13

これらの結果を以下の Scheme 2-14 および Scheme 2-15 に示した。



Scheme 2-14



Scheme 2-15

Scheme 2-14 および Table 2-14 に示すように、架橋性含フッ素アクリル酸コオリゴマーナノ粒子を用いることにより、目的とする含フッ素オリゴマー/TiO<sub>2</sub> ナノコンポジットが

90 %の収率で、同様に架橋性スルホン酸コオリゴマーナノ粒子を用いることにより、89 %の収率で目的とするナノコンポジットボジットの調製にそれぞれ成功した(Scheme 2-15、Table 2-14 参照)。

Table 2-14 Preparation of  $R_F$ -oligomers/ $TiO_2$  nanocomposites in THF

Run	$R_F$ -Oligomers (mg)	$Ti(O^iPr)_4$ (mmol)	25w% aq. $NH_3$ (ml)	Yield <sup>a)</sup> (%) (mg)	Particle Size <sup>b)</sup> $\pm$ STD (nm)	Crystal type <sup>c)</sup> after calcination at 800 °C
1	$R_F-(PDE)_x-(MES)_y-R_F$ 250	0.853	0.25	89 (283)	$81.8 \pm 7.3$	Rutile-type
2	$R_F-(PDE)_x-(ACA)_y-R_F$ 250	0.853	0.25	90 (284)	$24.5 \pm 2.7$	Rutile-type

a) Yield based on  $R_F$ -Oligomers and  $TiO_2$

b) Size of redispersed nanocomposites in MeOH by Dynamic Light Scattering Measurements

c) Determined by X-ray diffraction patterns

$R_F = CF(CF_3)OC_3F_7$

これら架橋性ナノコンポジット類の TGA 測定を行った。結果を Fig. 2-12 に示した。

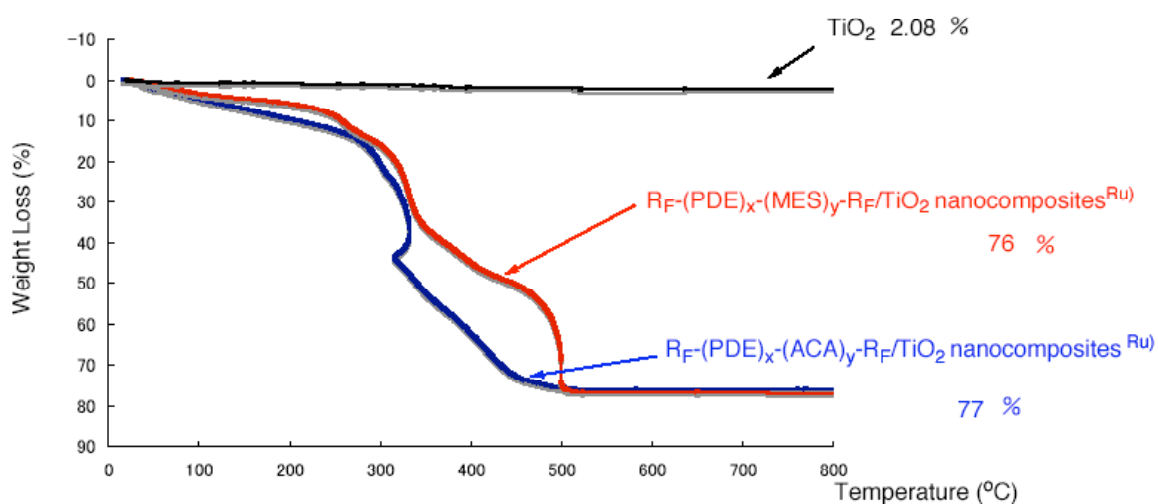


Fig. 2-12 Thermogravimetric analyses of original  $TiO_2$ ,  $R_F-(PDE)_x-(ACA)_y-R_F/TiO_2$  nanocomposites and  $R_F-(PDE)_x-(MES)_y-R_F/TiO_2$  nanocomposites

Ru) : Crystal type after calcination is Rutile-type

$[R_F = CF(CF_3)OC_3F_7]$



Fig. 2-12 に示すように、ナノコンポジット中に架橋性含フッ素オリゴマーナノ粒子が 76～77 %含まれていることが明らかになった。

含フッ素アクリル酸オリゴマー/酸化チタンナノコンポジットの XRD 測定を行った。

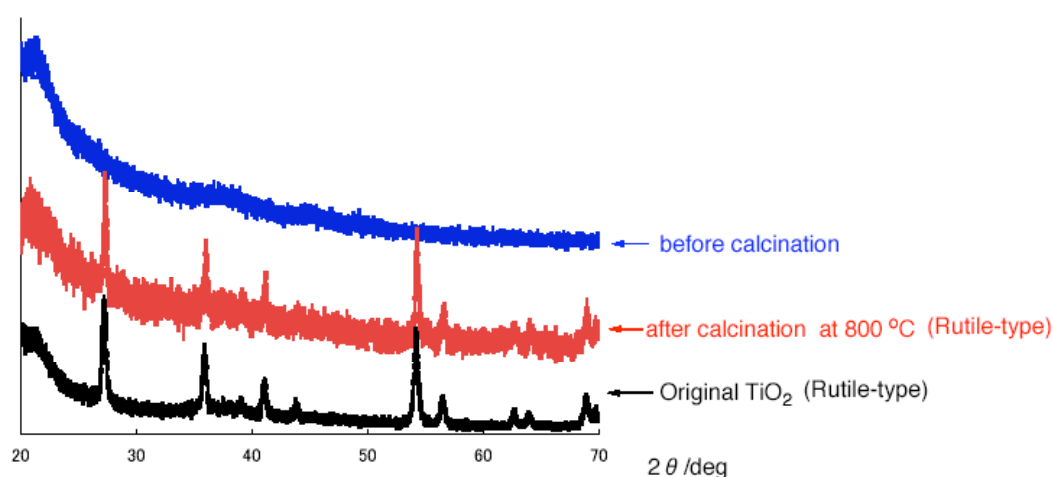


Fig. 2-13 X-ray diffraction patterns of  $\text{TiO}_2$  and  $\text{R}_f\text{-(PDE)}_x\text{-(ACA)}_y\text{-R}_f/\text{TiO}_2$  nanocomposites

Fig. 2-13 に示すように、焼成前のナノコンポジットにおいては XRD スペクトルが観測されないことから、このナノコンポジット中における酸化チタンはアモルファスであることが示唆される。一方、800 °C で焼成させた後においては XRD スペクトルが観測されており、その結晶構造は酸化チタンの熱的に安定な結晶構造であるルチル型であることが明らかとなった。

同様に、架橋性含フッ素スルホン酸コオリゴマー/ $\text{TiO}_2$  ナノコンポジットの XRD 測定について検討を行った。結果を Fig. 2-14 に示した。

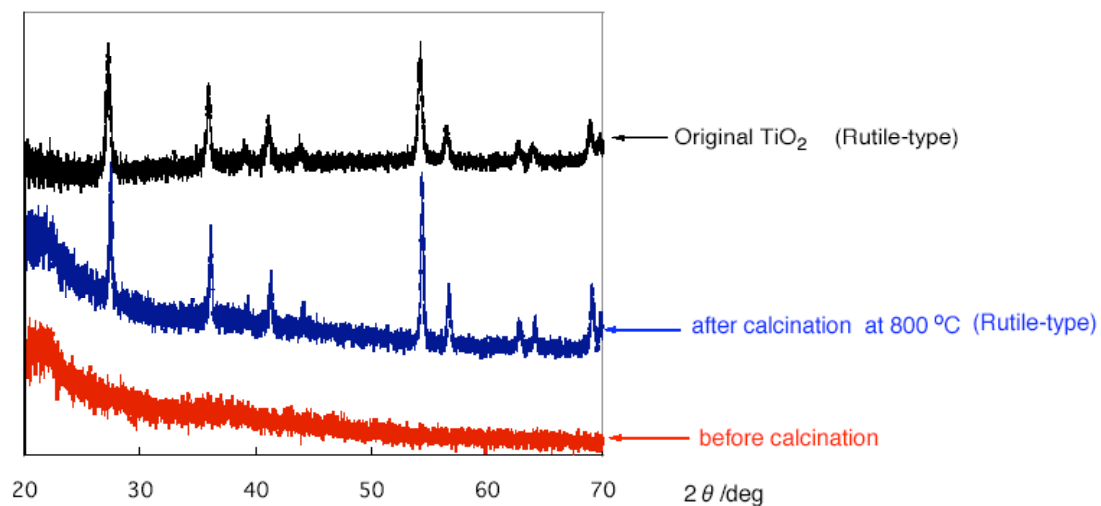
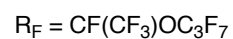


Fig. 2-14 X-ray diffraction patterns of  $\text{TiO}_2$  and  $\text{R}_F\text{-(PDE)}_x\text{-(MES)}_y\text{-R}_F/\text{TiO}_2$  nanocomposites

Fig. 2-14 に示すように、焼成前はアモルファスであるが、800 °C で焼成させた後においては、熱的に安定な酸化チタンの結晶構造であるルチル型であることが明らかになった。

Scheme 2-14 および Scheme 2-15 に示す架橋性含フッ素オリゴマー/酸化チタンナノコンポジットの種々の溶媒に対する分散性について検討を行った。

Table 2-15 Dispersibility of  $R_F-(PDE)_x-(ACA)_y-R_F/TiO_2$  and  $R_F-(PDE)_x-(ACA)_y-R_F/TiO_2$  nanocomposites

Run	H <sub>2</sub> O	MeOH	EtOH	THF	AcOEt	Acetone	AK225	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHOH	CH <sub>2</sub> ClCH <sub>2</sub> Cl
$R_F-(PDE)_x-(ACA)_y-R_F/TiO_2$ nanoparticle	○ <sup>b)</sup>	○	△ <sup>c)</sup>	△	△	△	○	△	△
$R_F-(PDE)_x-(MES)_y-R_F/TiO_2$ nanoparticle	gelation	○	× <sup>a)</sup>	×	×	×	×	×	×

a) × not dispersed

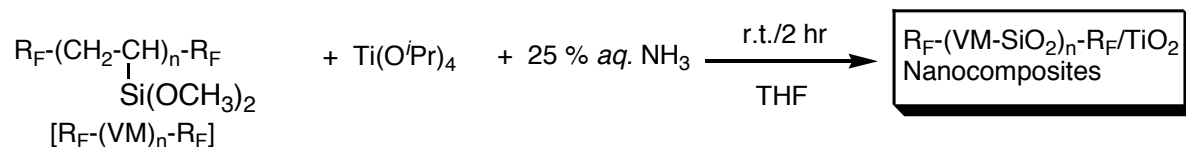
b) ○ : well-dispersed

c) △ : dispersed

Table 2-15 に示すように、興味深いことに、スルホン基を有するナノコンポジットにおいては、水をゲル化させることができた。

#### 2-4-7 チタンテトライソプロポキシドのゾル-ゲル反応による含フッ素 VM オリゴマー/酸化チタンナノコンポジットの調製と応用

THF を溶媒としたフルオロアルキル基含有 VM オリゴマー  $[R_F-(VM)_n-R_F]$  存在下におけるチタンテトライソプロポキシドのゾル-ゲル反応について、以下検討を行った。



Scheme2-16

Scheme 2-16 に示すようにゾル-ゲル反応が進行し、目的とするナノコンポジットが温活  
な条件下で Table 2-16 に示すように 33 ~ 49 %の収率で、さらには 45 ~ 49 nm の粒子サ  
イズで調製できることが明らかとなった。

Table 2-16 Preparation of  $R_F-(VM)_n-R_F/TiO_2$  nanocomposites in THF

Run	$R_F-(VM)_n-R_F$ (mg)	$Ti(O^iPr)_4$ (mmol)	25w% <i>aq.</i> $NH_3$ (ml)	Yield <sup>a)</sup> (%) (mg)	Particle Size <sup>b)</sup> $\pm$ STD (nm)
1	250	0.853	0.25	49 (157)	$48.6 \pm 4.8$
2	460	0.853	0.25	33 (156)	$44.9 \pm 6.4$

a) Yield based on  $R_F-(VM)_n-R_F$  and  $TiO_2$

b) Size of redispersed nanocomposites in MeOH by Dynamic Light Scattering Measurements  
 $R_F=CF(CF_3)OC_3F_7$

得られたナノコンポジットの TGA 測定を行った。なお、 $R_F-(VM)_n-R_F$  は 800 °C にお  
いて 67 %の熱重量減少を示す。従って、Fig. 2-14 に示すようにナノコンポジット中に  
酸化チタンが(a)のコンポジットにおいて 18 %、(b)のコンポジットにおいて 19 %含ま  
れていることが明らかとなった。

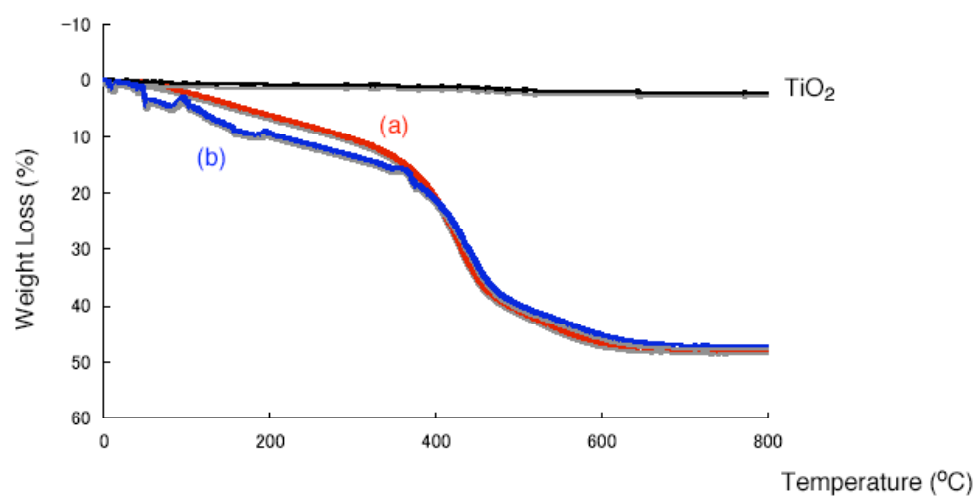


Fig. 2-14 Thermogravimetric analyses of original  $\text{TiO}_2$  and  $\text{R}_F\text{-(VM-SiO}_2\text{)}_n\text{-R}_F/\text{TiO}_2$  nanocomposites

(a) : See Run 1 in Table 2-11

$[\text{R}_F = \text{CF}(\text{CF}_3)\text{OC}_3\text{F}_7]$

(b) : See Run 2 in Table 2-11

Table 2-16 に示したナノコンポジットの XRD 測定を行った。結果を Fig. 2-15 に示した。

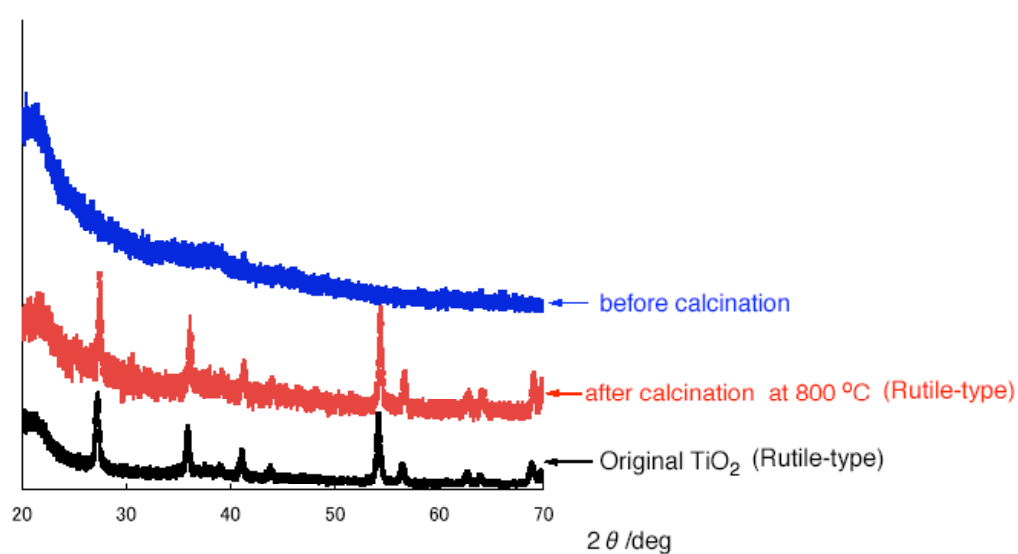


Fig. 2-15 X-ray diffraction patterns of  $\text{TiO}_2$  and  $\text{R}_F\text{-(VM-SiO}_2\text{)}_n\text{-R}_F/\text{TiO}_2$  nanocomposites

Fig. 2-15 に示すように、焼成前はアモロファスであるが、800 度で焼成した後においては、熱的に安定な酸化チタンのルチル型の結晶構造をとることが明らかになった。

得られたナノコンポジットの種々の溶媒に対する分散性について検討を行った。

Table 2-17 Dispersibility of $R_F-(VM-SiO_2)_n-R_F/TiO_2$ nanocomposites									$R_F = CF(CF_3)OC_3F_7$
Run <sup>*)</sup>	H <sub>2</sub> O	MeOH	EtOH	THF	AcOEt	Acetone	AK225	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHOH	CH <sub>2</sub> ClCH <sub>2</sub> Cl
1	gelation	× <sup>a)</sup>	×	×	×	×	×	×	×
2	gelation	×	×	×	×	×	×	×	×

a) ×: not dispersed

\*) see Run 1, and Run 2 in Table 2-10

Table 2-17 に示すように、興味深いことに、水に対してはゲル化能を示すものの、汎用の有機溶媒に対しては分散性を示さないことが明らかになった。

そこで、ナノコンポジット調製時に得られたメタノールゾル溶液中にガラスをディップさせ、得られた改質ガラス表面のドデカンおよび水の接触角を測定した。得られた結果を Table 2-18 に示した。

Table 2-18 Contact angles of dodecane and water on the modified glass surface treated with  $R_F-(VM-SiO_2)_n-R_F/TiO_2$  nanocomposites  
[ $R_F = CF(CF_3)OC_3F_7$ ]

$R_F-(VM)_n-R_F/TiO_2$	Contact Angle (Degree)							
	Dodecane	Water						
		0min	5min	10min	15min	20min	25min	30min
$R_F-(VM)_n-R_F$ 250mg	47	180	180	180	180	180	180	180
after washing with water	47	180	180	180	180	180	180	180
$R_F-(VM)_n-R_F$ 400mg	54	180	180	180	180	180	180	180
after washing with water	58	180	180	180	180	180	180	180

Table 2-18 に示すように、ドデカンの接触角は 47 ~ 58 度と高い撥油性を示した。一方、水の接触角は興味深いことに経時変化を受けず、180 度と超撥水性を示した。この結果は、改質膜表面がフラクタルな構造を構築しているためと思われる。

#### 2-4-8 まとめ

THF を反応溶媒としたフルオロアルキル基含有オリゴマー存在下チタンテトライソプロポキシドのゾル-ゲル反応により、目的とする含フッ素オリゴマー/酸化チタンナノコンポジットが温和な条件下で調製できることがわかった。一連のフルオロアルキル基含有オリゴマー類において、フルオロアルキル基含有アクリル酸オリゴマーを用いることにより、比較的収率よく、さらには粒子サイズのより小さな含フッ素オリゴマー/酸化チタンナノコンポジットの調製に成功した。これら一連の含フッ素オリゴマー/酸化チタンナノコンポジットの生成は、TGA 測定、FT-IR 測定、XRD 測定さらには SEM 観察によりそれぞれ確認され、これらコンポジット中に酸化チタンが 60 ~ 90 %程度含まれていることが示唆された。また、これら一連の含フッ素酸化チタンナノコンポジットは種々の溶媒に対して良い分散性を示し、汎用の有機高分子材料であるポリメチルメタクリレート (PMMA) の表面改質への応用も可能となり、改質された表面にフッ素に起因した高い界面活性な性質 (撥油性) を付与させることができた。

さらに、これらナノコンポジットにより改質されたガラス表面において、フッ素に起因した高い撥油性さらにはコンポジット中に存在するカルボキシル基による親水性を

flip-flop 運動により示すことが明らかになった。しかしながらフルオロアルキル基含有ビニルトリメトキシシランオリゴマー/酸化チタンナノコンポジットによって改質されたガラス表面においては、これらナノコンポジット中においては親水性基を含まないため、親水性を示すことができず、逆に撥水性を、特に水の接触角は  $180^\circ$  と超撥水性を示す結果が得られた。



### 第3章: 酸化チタンナノ粒子を用いたフルオロアルキル基含有オリゴマー/酸化チタンナノコンポジットの調製と応用

#### 3-1 緒言

酸化チタンは白色顔料や紫外線吸収剤として、ペンキや化粧品などの原料に幅広く使用されている。<sup>1),2)</sup> 従って、酸化チタンと有機ポリマーとのコンポジット化は、それぞれの機能が複合化された新しい機能の創出につながることから興味深い検討課題である。特に、これらコンポジット類にフッ素の機能を新たに付与させることは、新しいフッ素系機能性材料の開発の観点から大いに興味深い。実際、先の章に示したように、フルオロアルキル基含有 *N,N*-ジメチルアクリルアミドオリゴマー、*N*-(1,1-ジメチル-3-オキシソブチル)アクリルアミドオリゴマーおよびアクリル酸オリゴマー等の一連のフルオロアルキル基含有オリゴマー類とチタンテトライソプロポキシドとのテトラヒドロフラン (THF) 中、アルカリ性条件下におけるゾル-ゲル反応により、対応する含フッ素オリゴマー/酸化チタンナノコンポジットが調製できる。<sup>22)</sup> そこで本章では、チタンテトライソプロポキシドを用いた方法ではなく、酸化チタンナノ粒子を直接用いた新しい含フッ素オリゴマー/酸化チタンナノコンポジットの調製とその応用について検討を行った。

## 3-2 実験

### 3-2-1 分析

粒径測定には、動的光散乱 (dynamic light scattering: DLS)(大塚電子製 DLS-6000HL)を使用した。熱重量分析 (thermogravimetric analysis: TGA) には、ブルカー・エイエックスエス製の TGA-DTA2000SA を用いた。粒子の微細構造観察には、電解放射型走査電子顕微鏡 (Field emission-scanning electron microscopy: FE-SEM)(日本電子株式会社製 JSM-7000F)を使用した。コンポジット中の酸化チタンの同定には X 線回折 (X-ray diffraction: XRD)(Mac Science M18XHF-SRA)を用いた。接触角測定には、協和界面科学株式会社製の Drop Master300 (液滴量: 2.0  $\mu$ L) を用いた。遠心分離器は AS ONE 製 CN-820 を用いた。

### 3-2-2 試薬

フルオロアルキル基含有 ACA オリゴマー [ $R_F$ -(ACA) $_n$ - $R_F$ ;  $R_F$ = CF(CF<sub>3</sub>)OC<sub>3</sub>F<sub>7</sub>,  $M_n$ =1620]、フルオロアルキル基含有 DMAA オリゴマー [ $R_F$ -(DMAA) $_n$ - $R_F$ ;  $R_F$ = CF(CF<sub>3</sub>)OC<sub>3</sub>F<sub>7</sub>,  $M_n$ =1690]、フルオロアルキル基含有 DOBAA オリゴマー [ $R_F$ -(DOBAA) $_n$ - $R_F$ ;  $R_F$ = CF(CF<sub>3</sub>)OC<sub>3</sub>F<sub>7</sub>,  $M_n$ =1620]、およびフルオロアルキル基含有ビニルメトキシシランオリゴマー [ $R_F$ -(VM) $_n$ - $R_F$ ;  $R_F$ = CF(CF<sub>3</sub>)OC<sub>3</sub>F<sub>7</sub>,  $M_n$ =890]は、過酸化フルオロアルカノイルと対応するモノマーとの反応により、澤田研究室で合成されたものを使用した。架橋性含フッ素アクリル酸コオリゴマー [ $R_F$ -(PDE) $_x$ -(ACA) $_n$ - $R_F$ ;  $R_F$ = CF(CF<sub>3</sub>)OC<sub>3</sub>F<sub>7</sub>]

および、架橋性含フッ素 MES コオリゴマー  $[R_F-(PDE)_x-(MES)_n-R_F]$  ( $R_F = CFCF_3OC_3F_7$ )は、過酸化フルオロアルカノイルと 2 官能性メタクリレートモノマー (PDE)およびアクリル酸もしくは 2 メタクリロイルオキシエタンスルホン酸 (MES)とのコオリゴメル化反応により調製したものをそれぞれ使用した。

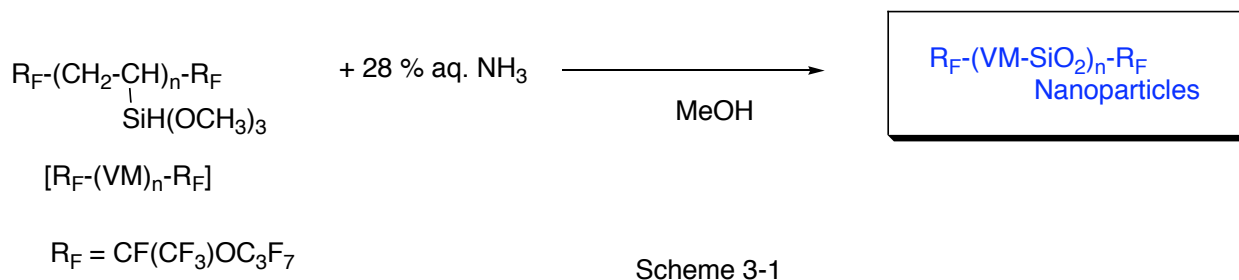
### 3-2-3 酸化チタンナノ粒子を用いたフルオロアルキル基含有オリゴマー/酸化チタンナノコンポジットの調製

$R_F-(VM)_n-R_F$  オリゴマー (400mg)をテトラヒドロフラン (THF) (20 mL)に攪拌し溶解させた。この溶液に、 $TiO_2$  (500 mg)を直接添加させ、さらに 25 wt%  $NH_3$  水 (0.25 mL)を加え、マグネチックスターラーにより、室温下で 2 hr 攪拌させた。その後、エバポレーターで減圧下、溶媒を除去させ、MeOH 中に分散させ、1 hr 攪拌を行った。攪拌後、遠心分離器により、目的物を分離させ、真空乾燥させたところ、531 mg の収率でナノコンポジットが得られた。他のナノコンポジットも同様な条件で調製した。

### 3-3 結果と考察

#### 3-3-1 酸化チタンナノ粒子を用いたフルオロアルキル基含ビニルメトキシシランオリゴマー/酸化チタンナノコンポジットの調製

フルオロアルキル基含有ビニルトリメトキシシランオリゴマーはアンモニアを触媒とすることにより、メタノール中においてゾル-ゲル反応が進行し、含フッ素オリゴマーナノ粒子が収率良く得られることがすでに報告されている。<sup>23)</sup>



そこで、本研究では以下の Scheme 3-2 に示すように、TiO<sub>2</sub> ナノ粒子 (ルチルタイプ：平均粒子サイズ 35 nm；アナターゼタイプ：平均粒子サイズ 20 nm)存在下、含フッ素ビニルトリメトキシシランオリゴマーのアンモニアを触媒とした THF 中におけるゾル-ゲル反応について、以下検討を行った。結果を Table 3-1 に示した。

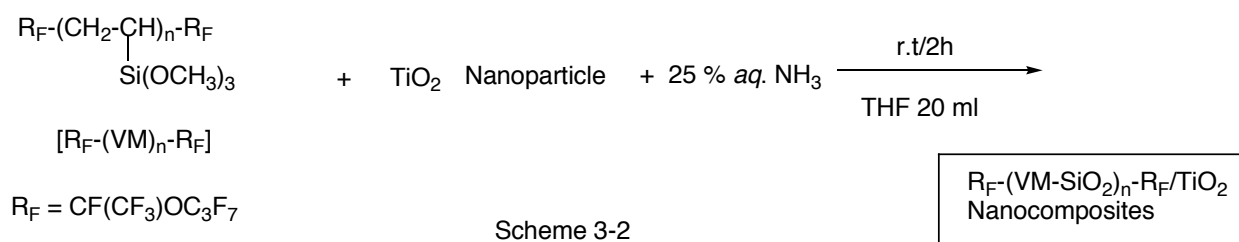


Table 3-1 に示すように、目的とするコンポジットが 50 ~ 62 % の収率で、さらには 12 ~ 247 nm の粒子サイズのナノコンポジットが調製できることが明らかとなった。

Table 3-1 Preparation of  $R_F-(VM-SiO_2)_n-R_F/TiO_2$  nanocomposites in THF

Run	$R_F-(VM)_n-R_F$ (mg)	$TiO_2$ nanoparticle (mg)	25w% aq. $NH_3$ (ml)	Yield <sup>a)</sup> (%) (mg)	Particle Size $\pm$ STD (nm)	Content of oligomer in composite <sup>c)</sup> (%)
1	400	500*	0.25	59 (531)	$20.7 \pm 5.8$	39
2	400	500**	0.25	62 (558)	$12.1 \pm 3.4$	44
3	400	250*	0.25	50 (323)	$246.8 \pm 56.3$	54
4	400	250**	0.25	55 (359)	$231.5 \pm 54.5$	58

a) Yield based on  $RF-(VM)_n-RF$  and  $TiO_2$

b) Size of redispersed nanocomposites in MeOH by DLS

c) Determined by thermogravimetric analyses measurements

\*) Size of original anatase-type  $TiO_2$  nanoparticles

\*\*) Size of original rutile-type  $TiO_2$  nanoparticles

$R_F = CF(CF_3)OC_3F_7$

得られたナノコンポジットの粒子をより明確にさせるため、走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察を行った。これらの結果を以下の Fig. 3-1 および 3-2 に示した。

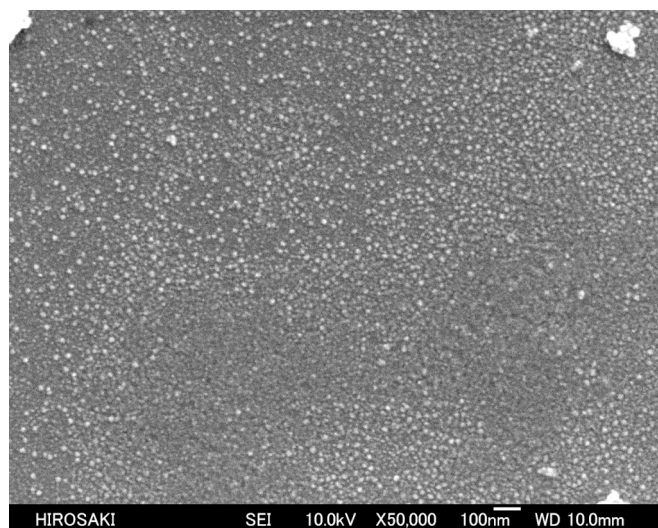


Fig. 3-1 SEM (scanning electron microscopy) Images of Methanol Solution of  $R_F-(VM-SiO_2)_n-R_F/TiO_2$  Nanoparticles used by Anatase-type  $TiO_2$  (Run1 in Table 3-1)

Fig. 3-1 に示すように、アナターゼタイプの酸化チタンナノ粒子を用いて調製された  $R_F-(VM-SiO_2)_n-R_F/TiO_2$  ナノコンポジット(Run 1 in Table 3-1)はナノサイズの均一な微粒子であり、その平均粒子サイズは 25 nm であり、DLS で測定された 21 nm レベルと類似した値を示すことがわかった。

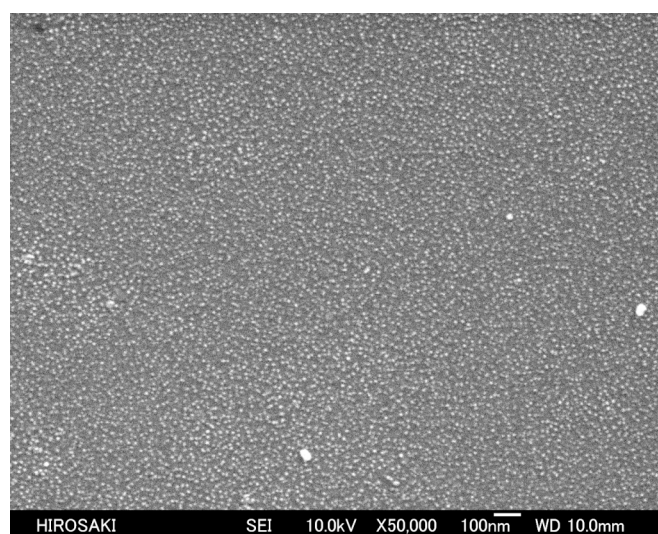


Fig. 3-2 SEM (scanning electron microscopy) Images of Methanol Solution of  $R_F-(VM-SiO_2)_n-R_F/TiO_2$  Nanoparticles used by Rutile-type  $TiO_2$  (Run 2 in Table 3-1)

同様に、ルチルタイプの酸化チタンナノ粒子を用いて調製された  $R_F-(VM-SiO_2)_n-R_F/TiO_2$  ナノコンポジット(Run 2 in Table 3-1)もナノサイズの均一な微粒子であり、その平均粒子サイズは 12 nm で、DLS で測定された 12 nm レベルと類似した値を示すことがわかった(Fig. 3-2 参照)。なお、コンポジット化によりコンポジットの粒子サイズが使用した酸化チタンより低下する傾向が得られた。これは、原料の酸化チタンが一部、合一しているためと考えられる。従って、コンポジット化により酸化チタンナノ粒子が効率よく 1 次粒子に再生され、コンポジット化反応が効率よく進行し、微粒子を与えたものと推定される。

Scheme 3-2 に示された、 $R_F-(VM-SiO_2)_n-R_F/TiO_2$  ナノコンポジット中における含フッ素オリゴマーの含有率を明確にさせるため、これらナノコンポジットの TGA 測定を行った。結果を以下の Fig. 3-3 に示した。

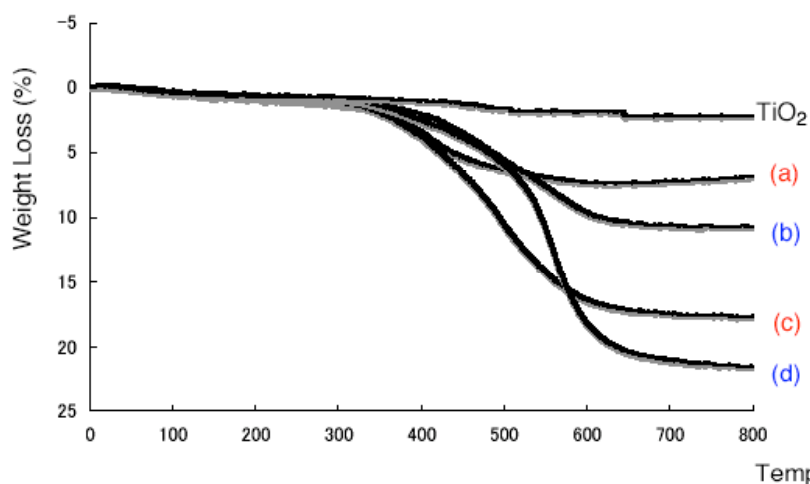


Fig. 3-3 Thermogravimetric analyses of original  $\text{TiO}_2$  and  $\text{R}_F\text{-(VM-SiO}_2\text{)}_n\text{-R}_F/\text{TiO}_2$  nanocomposites

$[\text{R}_F = \text{CF}(\text{CF}_3)\text{OC}_3\text{F}_7]$

(a) : See Run 1 in Table 3-1

(b) : See Run 2 in Table 3-1

(c) : See Run 3 in Table 3-1

(d) : See Run 4 in Table 3-1

Fig. 3-3 に示すように、これら一連のナノコンポジットの 800 °C における熱安定性は、コンポジット化に用いた  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子に比べ低く、明確な熱重量減少が観察された。そこで、800 °C における  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子および  $\text{R}_F\text{-(VM)}_n\text{-R}_F$  オリゴマー単独の熱重量減少カーブ（熱重量減少率: 67 %）より、ナノコンポジット中の含フッ素オリゴマー含有量を算出したところ、Table 3-1 に示すように 39 ~ 58 %であった。

Table 3-1 において調製された  $\text{R}_F\text{-(VM-SiO}_2\text{)}_n\text{-R}_F/\text{TiO}_2$  ナノコンポジットの種々の溶媒に対する分散性について検討を行った。結果を Table 3-2 に示した。



Table 3-2 Dispersibility of  $R_F-(VM-SiO_2)_n-R_F/TiO_2$  nanocomposites

[R <sub>F</sub> =CF(CF <sub>3</sub> )OC <sub>3</sub> F <sub>7</sub> ]										
Run*	H <sub>2</sub> O	MeOH	EtOH	THF	AcOEt	Acetone	AK225	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHOH	CH <sub>2</sub> ClCH <sub>2</sub> Cl	
1	×	○ b)	○	○	○	○	○	○	△ <sup>c)</sup>	
2	×	○	○	○	○	○	○	○	×	a)
3	×	○	○	○	○	○	○	○	△	
4	×	△	×	△	×	○	△	△	△	

a) × : not dispersed

b) ○ : well-dispersed

c) △ : dispersed

\*) Each different from these of Table 3-1

Table 3-2 に示すように、これらナノコンポジットは水には分散しないものの、汎用の有機溶媒に対して比較的良い分散性を示すことがわかった。

本研究により調製された  $R_F-(VM-SiO_2)_n-R_F/TiO_2$  ナノコンポジットのガラスの表面改質剤への応用について検討を行った。ガラスの改質は先の Scheme 3-2 に示したゾル-ゲル反応時に調製した THF ゾル溶液中にガラスをディップさせ、次いで得られた改質ガラスを水に浸漬させ、超音波照射により十分な洗浄を行ない、改質ガラス表面の水およびドデカンの接触角測定を行った。得られた結果を Table 3-3 および 3-4 に示した。なお、使用したアナターゼタイプおよびルチルタイプの  $R_F-(VM-SiO_2)_n-R_F/TiO_2$  ナノコンポジットは Table 3-1 に示した Run 1 および Run 2 をそれぞれ使用した。

Table 3-3 Contact angles of dodecane and water on the modified glass surface treated with  $R_F-(VM-SiO_2)_n-R_F/TiO_2$  nanocomposites\*

Cycles		Contact Angle (Degree)							
		Dodecane	0	5	10	15	20	25	30
1	(a)*	43	180	180	180	180	180	180	180
	(b)*	37	180	180	180	180	180	180	180
		↓ UV irradiation for 50 min							
	(a)	43	108	97	83	76	73	70	20
	(b)	36	180	180	180	180	180	180	180
		↓ the dark for 50 min							
2	(a)	43	180	180	180	180	180	180	180
	(b)	26	180	180	180	180	180	180	180
		↓ UV irradiation for 50 min							
	(a)	42	105	103	86	79	78	75	0
	(b)	21	180	180	180	180	180	180	180
		↓ the dark for 50 min							
	(a)	41	180	180	180	180	180	180	180
	(b)	26	180	180	180	180	180	180	180

\*) (a): anatase-type nanocomposite (Run 1 in Table 3-1)

(b): rutile-type nanocomposite (Run 2 in Table 3-2)

Table 3-3 に示すように、アナターゼ型酸化チタンを含むナノコンポジットにより改質された改質ガラス表面は、ドデカンの接触角が 43 度と高い撥油性（防汚性）を示すことが明らかとなった。一方、興味深いことに、水の接触角は 180 度となり、超撥水性を示すことが初めて明らかとなった。さらに興味深いことに、356 nm の UV 照射後においては、撥油性は保持されるものの、超撥水の接触角は 180 度から 20 度にまで低下し、親水性を示すことがわかった。このプロセスには再現性があることがこの表から理解できる。この超撥水性から親水性を示す結果は、酸化チタン粒子表面が UV 照射により親水性を示すためと考えられる。

一方、ルチルタイプの酸化チタンを含むナノコンポジットを用いて改質された改質ガ

ラス表面のドデカンの接触角は 37 度と高く撥油性（防汚性）を示すことが明らかとなった。一方、興味深いことに、水の接触角は 180 度となり、超撥水性を示し、356 nm の UV 照射後においては、撥油性さらには超撥水性が保持されることが明らかになった。これは、ルチル型の酸化チタンは光触媒活性を示さないためと考えられる。

改質ガラス表面が超撥水性を示す結果はこの写真から明らかであるように、

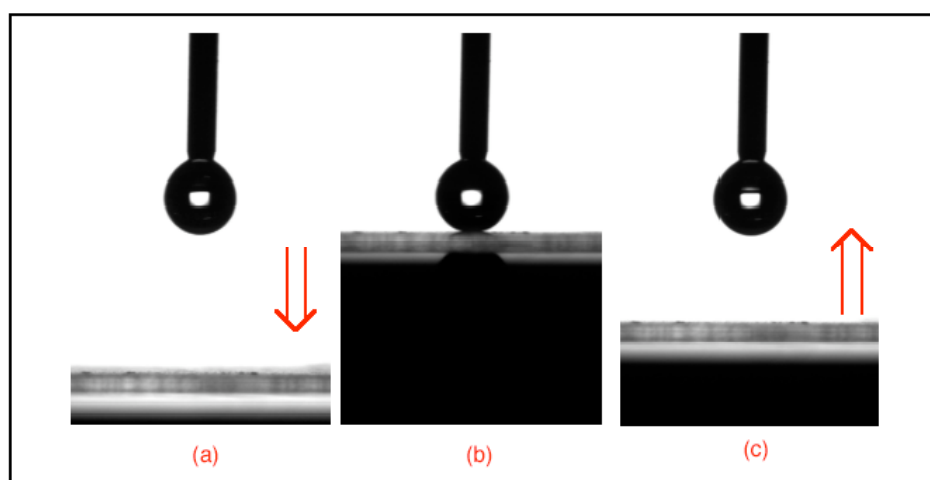


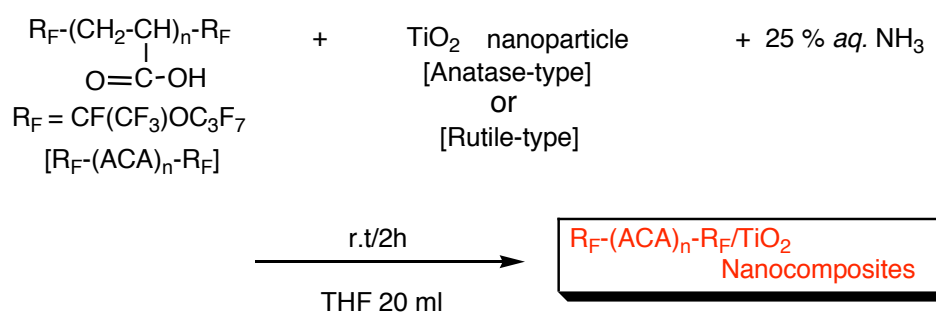
Fig. 3-4 CCD (Charge Coupled Device) Camera Images of the Water Droplets:  
(a) water droplet which adhered in needle tip (process before adhesion of the water droplet on the modified glass surface)  
(b) water droplet on the modified glass surface;  
(c) pull-up process of the needle from the modified glass surface

すなわち、シュリンジ先端の水 (a)がガラス表面へ濡れず (b)、シュリンジを上げると、水滴が改質ガラス表面に濡れず、シュリンジの先に付着する現象 (c)からも明らかである。

### 3-3-2 酸化チタンナノ粒子を用いたフルオロアルキル基含有 ACA オリゴマー/TiO<sub>2</sub>

#### ナノコンポジットの調製

フルオロアルキル基含有アクリル酸オリゴマーと酸化チタンナノ粒子の THF 中におけるアンモニアを触媒とした反応により、対応する含フッ素オリゴマー/酸化チタンナノコンポジットの調製を行った。結果を以下の Scheme 3-3 および Table 3-4 に示した。



Scheme 3-3

Table 3-4 Preparation of  $R_F-(ACA)_n-R_F/TiO_2$  nanocomposites in THF

Run	$R_F-(ACA)_n-R_F$ (mg)	$TiO_2$ nanocomposites (mg)	25w% aq. $NH_3$ (ml)	Yield <sup>a)</sup> (%) (mg)	Particle Size <sup>b)</sup> $\pm$ STD (nm)	Content of Oligomer in nanocomposites (%)
1	125	75 <sup>An)</sup>	0.25	81 (161)	84.5 $\pm$ 21.2	--
2	125	75 <sup>Rn)</sup>	0.25	75 (150)	143.7 $\pm$ 31.1	--
3	500	312.5 <sup>An)</sup>	0.25	64 (522)	212.1 $\pm$ 48.5	--
4	500	312.5 <sup>Rn)</sup>	0.25	85 (690)	289.1 $\pm$ 61.6	--
5	250	156.25 <sup>An)</sup>	0.25	34 (137)	84.7 $\pm$ 15.5	70
6	250	156.25 <sup>Rn)</sup>	0.25	80 (324)	66.5 $\pm$ 9.4	76

a) Yield based on  $R_F-(ACA)_n-R_F$  and  $TiO_2$ 

b) Size of redispersed nanocomposites in MeOH by Dynamic Light Scattering Measurements

An) Anatase-type with the photocatalyst activity

Rn) Rutile-type with the photocatalyst activity

 $R_F=CF(CF_3)OC_3F_7$ 

Scheme 3-3 および Table 3-4 に示すように、目的とするコンポジットが 34 ~ 85 % の収率で得られた。メタノール溶液中における粒子サイズを DLS により測定したところ、67 ~ 289 nm サイズに制御された微粒子であることが明らかになった。

得られたナノコンポジットの TGA 測定を行った。結果を Fig. 3-4 に示した。

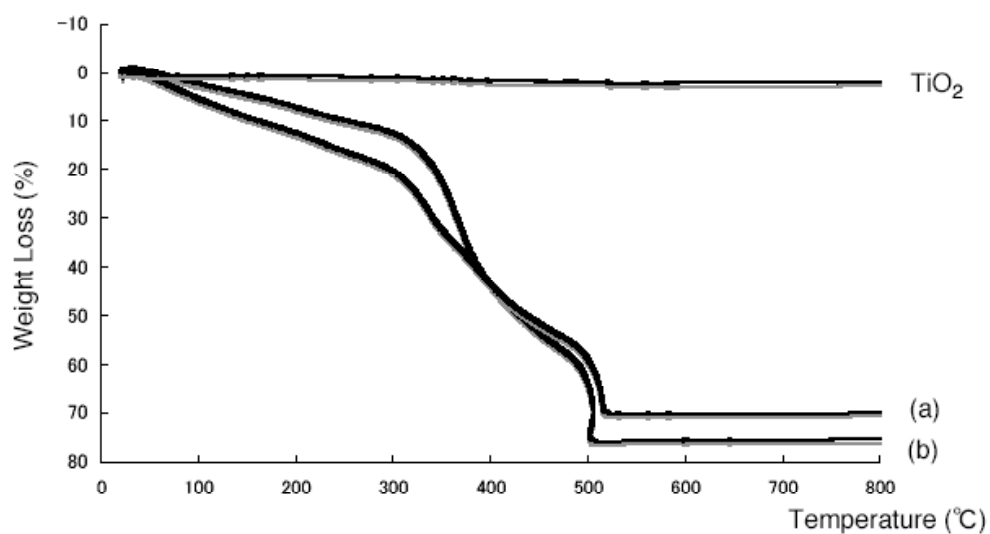


Fig. 3-4 Thermogravimetric analyses of original TiO<sub>2</sub> and R<sub>F</sub>-(ACA)<sub>n</sub>-R<sub>F</sub>/TiO<sub>2</sub> nanocomposites



(a) : See Run 5 in Table 3-4

(b) : See Run 6 in Table 3-4

Fig. 3-4 に示すように、ナノコンポジット中に含フッ素オリゴマーが 70 % (アナターゼタイプ)、76 % (ルチルタイプ)含まれていることが明らかになった。

これらナノコンポジットの種々の溶媒に対する分散性について検討を行った。結果を Table 3-5 に示した。

Table 3-5 Dispersibility of  $R_F-(ACA)_n-R_F/TiO_2$  nanocomposites

Run <sup>*)</sup>	H <sub>2</sub> O	MeOH	EtOH	THF	AcOEt	Acetone	AK225	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHOH	CH <sub>2</sub> ClCH <sub>2</sub> Cl
1	○ <sup>a)</sup>	△ <sup>c)</sup>	×	×	×	○	×	×	○
2	○	△	×	×	×	×	×	×	×
3	○	○	○	○	○	○	○	○	○
4	○	△	×	×	×	×	×	×	×
5	○	○	○	○	○	○	○	○	○
6	○	△	×	×	×	×	×	×	×

a) ○ : well-dispersed

c) △ : slightly-dispersed

b) × : not dispersed

\*) Each different from those in Table 3-4

Table 3-5 に示すように、アナターゼ型  $TiO_2$  を用い調製されたナノコンポジット (Run 1、3、5) は、水および汎用の有機溶媒に対して高い分散性を示すのに対して、意外なことに、対応するルチル型コンポジット (Run 2、4、6) においては、水に対して分散性を示すものの、有機溶媒に対してメタノールを除き分散性を示さない結果が得られた。

調製されたフルオロアルキル基含有アクリル酸オリゴマー/酸化チタンナノコンポジットテトラヒドロフランゾル溶液にガラスをディップさせ、改質ガラスを作製させた。得られた改質ガラス表面の水およびドデカンの接触角測定を行った。これらの結果を Table 3-6 に示した。

Table 3-6 Contact angles of dodecane and water on the modified glass surface treated with  $R_F-(ACA)_n-R_F/TiO_2$  nanocomposites [ $R_F = CF(CF_3)OC_3F_7$ ]

Used $R_F-(ACA)_n-R_F/TiO_2$ nanocomposites	Dodecane	Contact Angle (Degree)						
		Water						
Run*		0min	5min	10min	15min	20min	25min	30min
1	45 21**	45 77**	32 66	22 54	13 42	0 36	0 26	0 4
2	52 31**	20 93**	2 88	0 77	0 69	0 69	0 68	0 65
3	46 13**	40 73**	5 62	3 53	0 41	0 24	0 21	0 7
4	42 13**	49 62**	38 49	31 40	23 27	17 13	7 8	0 0
5	55 52**	39 65**	3 56	0 49	0 39	0 28	0 21	0 20
6	54 38**	24 84**	6 74	2 66	0 58	0 48	0 36	0 35

\* : Each different from those in Table 3-4

\*\* : After washing with water

Table 3-6 に示すように、改質されたガラス表面におけるドデカンの接触角の値は 42 ～ 55 度とフッ素に起因した高い撥油性を示すことがわかった。特に、改質ガラスを水中に浸し、超音波で洗浄を行った後において、ドデカンの値は 13～52 度とそれほど低下せず、ガラス表面に対して比較的密着性が高い結果が得られた。一方、水の接触角は水洗浄後においても経時変化を受け、30 分後に 20 ～ 93 度から 65 ～ 0 度と親水性を flip-flop 運動により示すことがわかった。





Table 3-7 Preparation of  $R_F-(VM-SiO_2)_n-R_F / R_F-(ACA)_n-R_F/TiO_2$  nanocomposites in THF

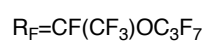
Run	$R_F-(VM-SiO_2)_n-R_F$ (mg)	$R_F-(ACA)_n-R_F$ (mg)	$TiO_2$ nanocomposites (mg)	25w% aq. $NH_3$ (ml)	Yield <sup>a)</sup> (%) (mg)	Particle Size <sup>b)</sup> $\pm$ STD (nm)	Content of $TiO_2$ in composites (%)
1	200	200	250 <sup>An)</sup>	0.25	38 (245)	115.4 $\pm$ 16.1	48
2	200	200	250 <sup>Rn)</sup>	0.25	33 (215)	248.2 $\pm$ 54.0	30
3	200	500	437.5 <sup>An)</sup>	0.25	71 (802)	73.7 $\pm$ 8.2	27
4	200	500	437.5 <sup>Rn)</sup>	0.25	37 (424)	101.7 $\pm$ 14.1	--

a) Yield based on  $R_F-(VM)_n-R_F$ ,  $R_F-(ACA)_n-R_F$  and  $TiO_2$ 

b) Size of redispersed nanocomposites in MeOH by Dynamic Light Scattering Measurements

An) Anatase-type

Rn) Rutile-type



Scheme 3-4 および、Table 3-7 に示すように、コンポジット化反応が温活な条件下で進行し、目的とするナノコンポジットが 33 ~ 71 %の収率で得られた。さらに得られたナノコンポジットの粒子サイズは 74~249 nm であり、ナノサイズに制御された微粒子であることがわかった。

得られたナノコンポジットの TGA 測定を行った。

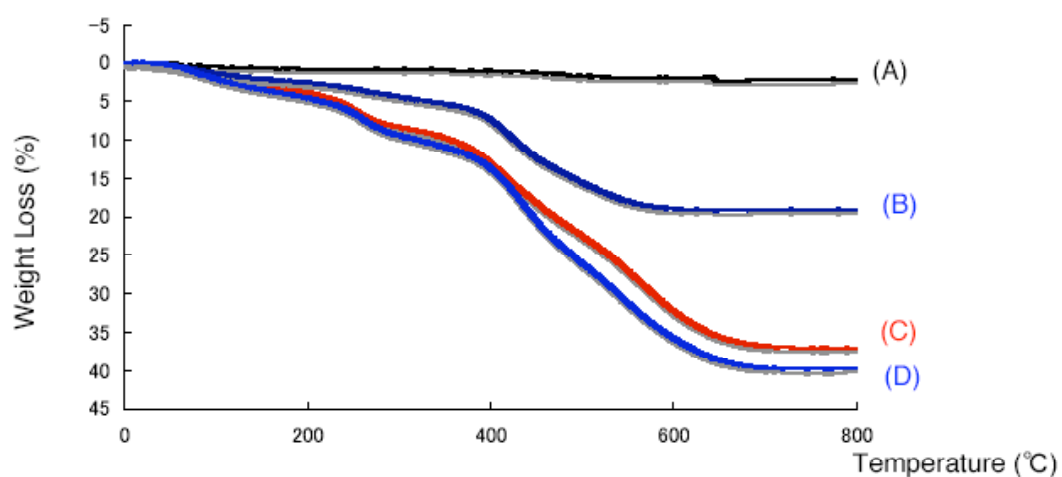


Fig. 3-5 Thermogravimetric analyses of  $R_F-(VM-SiO_2)_n-R_F/R_F-(ACA)_n-R_F/TiO_2$  nanocomposites

- (A) :  $TiO_2$  [ $R_F = CF(CF_3)OC_3F_7$ ]  
 (B) : Run 1 in Table 3-7  
 (C) : Run 2 in table 3-7  
 (D) : Run 3 in table 3-7

Fig. 3-5 に示すように、ナノコンポジット中に酸化チタンが 48 % (Run 1)、30 % (Run 2)および 27 % (Run 3)含まれていることが明らかになった。

これらナノコンポジットの分散性について検討を行った。結果を Table 3-8 に示した。

Table3-8 Dispersibility of  $R_F-(ACA)_n-R_F / R_F-(ACA)_n-R_F / TiO_2$  nanocomposites [ $R_F = CF(CF_3)OC_3F_7$ ]

Run *)	H <sub>2</sub> O	MeOH	EtOH	THF	AcOEt	Acetone	AK225	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHOH	CH <sub>2</sub> ClCH <sub>2</sub> Cl
1	gelation	○ <sup>a)</sup>	○	○	○	○	○	○	○
2	gelation	○	○	○	○	○	○	○	○
3	gelation	○ <sup>a)</sup>	○	○	○	○	○	○	○
4	gelation	○	○	○	○	○	○	○	○

a) ○ : well-dispersed

\*) Each different from those in Table 3-7

Table 3-8 に示すように、これらナノコンポジットは興味深いことに水をゲル化させるものの、汎用の有機溶媒に対して高い分散性を示すことが明らかになった。

そこで、ナノコンポジット調製時に得られたナノコンポジット THF ゾル溶液中にガラスをディップさせ、ガラスの表面改質を行った。得られた改質ガラス表面のドデカンおよび水の接触角測定を行った。結果を Table 3-9 に示した。

Table 3-9 Contact angles of dodecane and water on the modified glass surface treated with  $R_F-(VM-SiO_2)_n-R_F/R_F-(ACA)_n-R_F/TiO_2$  nanocomposites  
[ $R_F = CF(CF_3)OC_3F_7$ ]

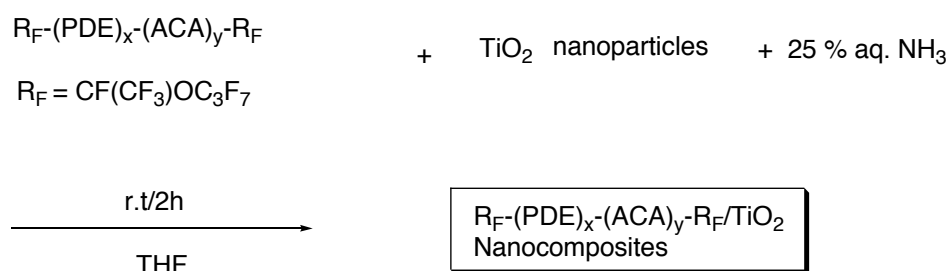
Run <sup>*)</sup>	Contact Angle (Degree)							
	Dodecane	Water						
		0min	5min	10min	15min	20min	25min	30min
1	51	63	57	51	44	34	24	16
after washing with water	42	99	85	72	58	53	42	0
2	51	56	50	43	37	30	23	12
after washing with water	43	91	82	75	71	70	64	57
3	49	81	56	47	32	8	0	0
after washing with water	44	101	101	98	92	86	96	97
4	53	32	12	6	0	0	0	0
after washing with water	39	98	85	79	67	65	65	49

\*) Each different from those in Table 3-7

Table 3-9 に示すように、改質されたガラス表面のドデカンの接触角は 51 ~ 53 度と高い撥油性を示すことがわかった。特に改質させたガラスを水に浸し、超音波洗浄を行った後の改質膜表面のドデカンの接触角は 39 ~ 43 度と、洗浄前の値 (51 ~ 53 度)と比較しても、基盤との密着性の高い撥油性膜の作成に成功した。一方、水の接触角は経時変化を受け、30 分後においてほぼ 0 度となり、高い親水性を flip-flop 運動により示すことがわった。水洗浄後における水の接触角も若干高まるものの、30 分経過後においては、Run 1 における 0 度と超親水性を示す結果が得られた。このようなことから、 $R_F-(VM-SiO_2)_n-R_F/R_F-(ACA)_n-R_F/TiO_2$  ナノコンポジットはガラスの表面改質として有用であり、基盤との密着性に優れ、改質膜表面に撥油および親水性機能を付与させることができた。

### 3-3-4 酸化チタンナノ粒子を用いた架橋性含フッ素 ACA オリゴマーの調製と応用

架橋性含フッ素アクリル酸オリゴマーと酸化チタンナノ粒子との THF 中、アンモニアを触媒とした反応により、含フッ素オリゴマー/酸化チタンナノコンポジットの調製を行った。結果を Scheme 3-5 および、Table 3-10 に示した。



Scheme 3-5

Table 3-10 Preparation of  $\text{R}_F\text{-(PDE)}_x\text{-(ACA)}_y\text{-R}_F/\text{TiO}_2$  nanocomposites in THF

Run	$\text{R}_F\text{-(PDE)}_x\text{-(ACA)}_y\text{-R}_F$ (mg)	$\text{TiO}_2$ nanocomposites (mg)	25w% aq. $\text{NH}_3$ (ml)	Yield <sup>a)</sup> (%) (mg)	Particle Size <sup>b)</sup> $\pm$ STD (nm)	content of oligomer in nanocomposites (%)
1	250	156 <sup>An)</sup>	0.25	63 (257)	$54.5 \pm 9.8$	35
2	250	156 <sup>Rn)</sup>	0.25	71 (287)	$108.0 \pm 25.2$	36

a) Yield based on  $\text{R}_F\text{-(PDE)}_x\text{-(ACA)}_y\text{-R}_F$  and  $\text{TiO}_2$

b) Size of redispersed nanocomposites in MeOH by DLS

An) Original anatase-type  $\text{TiO}_2$  nanoparticles: 20 nm

Rn) Original rutile-type  $\text{TiO}_2$  nanoparticles: 35 nm

$\text{R}_F = \text{CF}(\text{CF}_3)\text{OC}_3\text{F}_7$

Scheme 3-5 および Table 3-10 に示すように、目的とするナノコンポジットが 63 ~ 71 % と比較的高い収率で得られることがわかった。特に、アナターゼ型酸化チタンを用いた

場合、数十ナノレベルに制御されたナノコンポジットが得られることがわかった。

得られたナノコンポジットの TGA 測定を行った。

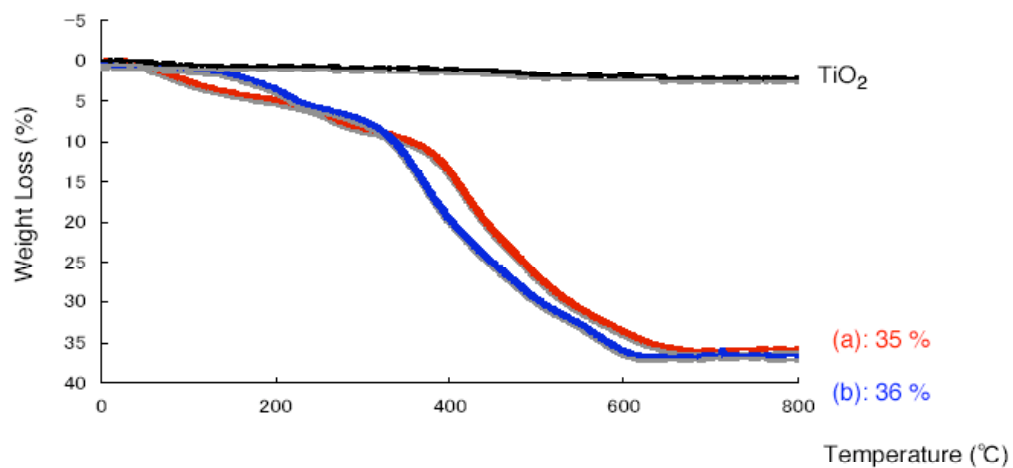


Fig. 3-6 Thermogravimetric analyses of original  $\text{TiO}_2$  and  $\text{R}_\text{F}-(\text{PDE})_\text{x}-(\text{ACA})_\text{y}-\text{R}_\text{F}/\text{TiO}_2$  nanocomposites

(a) : Used  $\text{TiO}_2$ : Anatase-type

(b) : Used  $\text{TiO}_2$ : Rutile-type

$[\text{R}_\text{F} = \text{CF}(\text{CF}_3)\text{OC}_3\text{F}_7]$

Fig. 3-6 に示すように、ナノコンポジット中に含フッ素オリゴマーが 35 ~ 36 % 含まれていることが明らかとなった。

これらナノコンポジットの種々の溶媒に対する分散性について検討を行った。

Table 3-11 Dispersibility of  $R_F-(PDE)_x-(ACA)_y-R_F/TiO_2$  nanocomposites

[ $R_F = CF(CF_3)OC_3F_7$ ]									
Run	H <sub>2</sub> O	MeOH	EtOH	THF	AcOEt	Acetone	AK225	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHOH	CH <sub>2</sub> ClCH <sub>2</sub> Cl
5	○ a)	○	○	○	○	○	○	○	○
6	○	○	○	○	○	○	○	○	○

a) ○ : well-dispersed

Table 3-11 に示すように、これらナノコンポジットは興味深いことに、水さらには汎用の有機溶媒に対して高い分散性を示すことができた。

架橋性含フッ素アクリル酸コオリゴマー/酸化チタンナノコンポジット調製時に得られた THF ゾル溶液にガラスをディップさせ、ガラスの表面改質を行った。結果を Table 3-12 に示した。

Table 3-12 Contact angles of dodecane and water on the modified glasses surface treated with  $R_F-(PDE)_x-(ACA)_y-R_F/TiO_2$  nanocomposites

[ $R_F = CF(CF_3)OC_3F_7$ ]								
$R_F-(PDE)_x-(ACA)_y-R_F/TiO_2$ nanocomposites	Contact Angle (Degree)							
	Dodecane	Water						
		0min	5min	10min	15min	20min	25min	30min
Used TiO <sub>2</sub> : anatase-type	45	32	5	4	0	0	0	0
after washing with water	23	57	43	35	22	12	0	0
Used TiO <sub>2</sub> : rutile-type	52	43	37	32	20	17	9	0
after washing with water	23	80	55	46	34	19	6	0

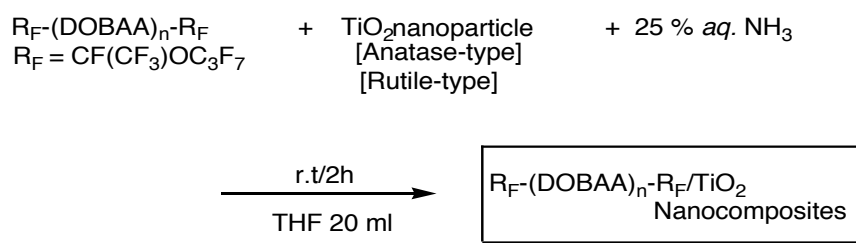
Table 3-12 に示すように、改質されたガラス表面のドデカンの接触角は 45 ~ 52 度とフッ素に起因した高い撥油性を示すことがわかった。一方、水の接触角は経時変化を受け、



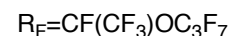
30 分後において 32 ~ 43 度から 0 度と高い親水性を flip-flop 運動により示すことがわかった。さらに興味深いことに、改質ガラスを水で十分洗浄した後においても、ほぼ同等の高い撥油性さらには親水性が観測されたことから、これらコンポジットはガラス基盤との密着性が極めて高いことがわかった。

### 3-3-5 酸化チタンナノ粒子を用いたフルオロアルキル基含有 DOBAA オリゴマー/酸化チタンナノコンポジットの調製と応用

TiO<sub>2</sub> 存在下における含フッ素 DOBAA オリゴマーのアンモニアを触媒とした THF 中における反応について検討を行った。結果を Scheme 3-6 および Table 3-14 に示した。



Scheme 3-6

Table 3-13 Preparation of  $R_F-(DOBAA)_n-R_F/TiO_2$  nanocomposites in THF

Run	$R_F-(DOBAA)_n-R_F$ (mg)	$TiO_2$ nanocomposites (mg)	25w% aq. $NH_3$ (ml)	Yield <sup>a)</sup> (%) (mg)	Particle Size <sup>b)</sup> $\pm$ STD (nm)	Contents of oligomer in nanocomposites (%)
1	250	156 <sup>*</sup>	0.25	34 (136)	50.2 $\pm$ 9.5	7
2	250	156 <sup>**</sup>	0.25	35 (140)	171.9 $\pm$ 42.0	7

a) Yield based on  $R_F-(DOBAA)_n-R_F$  and  $TiO_2$ 

b) Size of redispersed nanocomposites in MeOH by Dynamic Light Scattering Measurements

\* ) Anatase-type

\*\*) Rutile-type

Scheme 3-6 および Table 3-13 に示すように、ナノコンポジット化反応は温和な条件下で進行し、目的とするナノコンポジットが 34 および 35 %の収率で得られた。さらに、得られたナノコンポジットの粒子サイズは 50 および 172 nm の微粒子であることがわかった。

TGA 測定を行った。結果を Fig. 3-7 に示した。

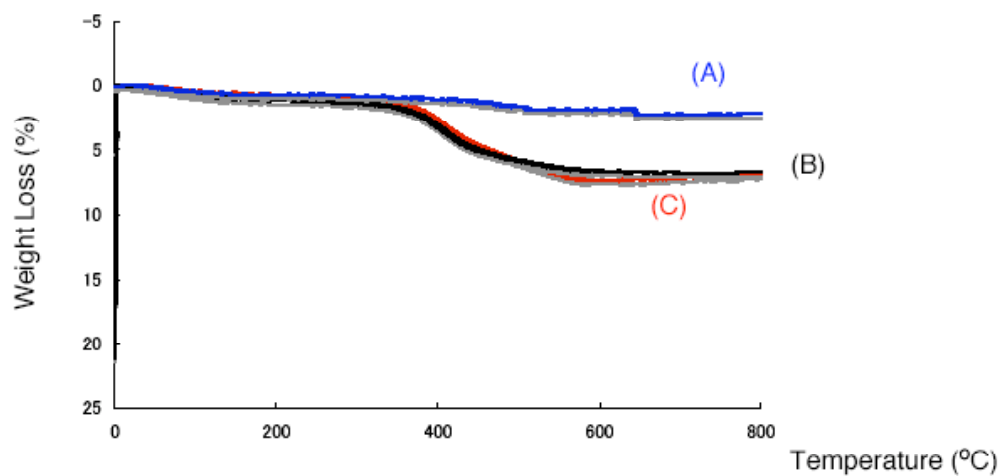


Fig. 3-7 Thermogravimetric analyses of  $R_F$ -(DOBAA) $_n$ - $R_F$ /TiO $_2$  nanocomposites  
 $[R_F = CF(CF_3)OC_3F_7]$   
 (A) : TiO $_2$   
 (B): Run 1 in Tale 3-13  
 (C): Run 2 in Tale 3-13

Fig. 3-7 に示すように、ナノコンポジット中に含フッ素オリゴマーがそれぞれ 6 % 含まれていることがわかった。

得られたナノコンポジットの種々の溶媒に対する分散性を調べた。結果を Table 3-14 に示した。

Table 3-14 Dispersibility of  $R_F$ -(DOBAA) $_n$ - $R_F$  /TiO $_2$  nanocomposites

$R_F = CF(CF_3)OC_3F_7$

Run	H $_2$ O	MeOH	EtOH	THF	AcOEt	Acetone	AK225 (CH $_3$ ) $_2$ CHOH	CH $_2$ ClCH $_2$ Cl
Used TiO $_2$ Anatase-type	gelation	○ a)	○	○	○	○	○	○
Used TiO $_2$ Rutile-type	gelation	○	○	○	○	○	○	○

a) ○ : well-dispersed

これらナノコンポジットは水をゲル化でき、さらには汎用の有機溶媒に対して高い分散性を示すことがわかった。

Scheme 3-6 に示したコンポジット化反応により得られたゾル溶液中にガラスをディップさせガラスの表面改質を行った。得られたガラス表面のドデカンおよび水の接触角測定を行った。

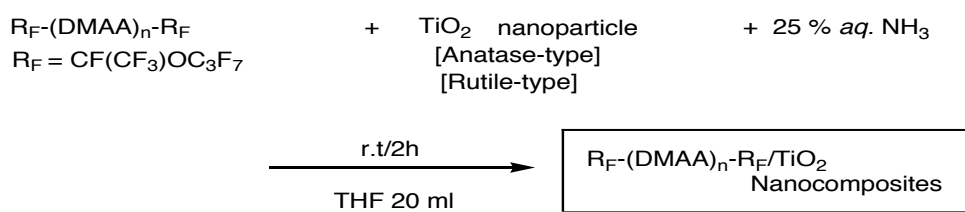
Table3-15 Contact angles of dodecane and water on the modified glass surface treated with  $R_F-(\text{DOBAA})_n-R_F/\text{TiO}_2$  nanocomposites  
[ $R_F = \text{CF}(\text{CF}_3)\text{OC}_3\text{F}_7$ ]

$R_F-(\text{DOBAA})_n-R_F/\text{TiO}_2$	Contact Angle (Degree)							
	Dodecane	Water						
		0min	5min	10min	15min	20min	25min	30min
Anatase-Type	29	89	63	52	36	20	2	0
after washing with water	23	90	60	37	14	0	0	0
Rutile-Type	29	85	63	50	25	8	0	0
after washing with water	20	80	55	35	20	5	0	0

Table 3-15 に示すように、改質ガラス表面はドデカンの接触角がそれぞれ 29 度であることから、フッ素に起因した撥油性を示し、さらには水の接触角は経時変化を受け、測定 25 分後には 0 度となり、親水性を flip-flop 運動により示すことがわかった。改質ガラスを水で十分に洗浄させた後においても、ほぼ同等な値を示したことから、ガラスとの密着性が高いナノコンポジットであることがわかった。

### 3-3-6 酸化チタンナノ粒子を用いたフルオロアルキル基含有 DMAA オリゴマー/酸化チタンナノコンポジットの調製と応用

TiO<sub>2</sub> 存在下における含フッ素 DMAA オリゴマーとアンモニアを触媒とした THF 中におけるゾルーゲル反応について検討を行った。これらの結果を Scheme 3-7 および Table 3-16 に示した。



Scheme 3-7

Table 3-16 Preparation of R<sub>F</sub>-(DMAA)<sub>n</sub>-R<sub>F</sub>/TiO<sub>2</sub> nanocomposites in THF

R<sub>F</sub>=CF(CF<sub>3</sub>)OC<sub>3</sub>F<sub>7</sub>

Run	R <sub>F</sub> -(DMAA) <sub>n</sub> -R <sub>F</sub> (M <sub>n</sub> = 1028) (mg)	TiO <sub>2</sub> nanocomposites (mg)	25w% aq. NH <sub>3</sub> (ml)	Yield <sup>a)</sup> (%) (mg)	Particle Size <sup>b)</sup> ±STD (nm)	Contents of oligomers in nanocomposites (%)
1	250	156 <sup>An)</sup>	0.25	30 (122)	11.6 ± 1.7	6
2	250	156 <sup>Ru)</sup>	0.25	28 (113)	10.8 ± 1.1	6

a) Yield based on R<sub>F</sub>-(DMAA)<sub>n</sub>-R<sub>F</sub> and TiO<sub>2</sub>

b) Size of redispersed nanocomposites in MeOH by Dynamic Light Scattering Measurements

An) Anatase-type

Ru) Rutile-type

Scheme 3-7 および Table 3-16 に示すように、コンポジット化反応は温和な条件下で進行し、目的とするナノコンポジットが 28～30 %の収率で得られた。得られたナノコンポジットの粒子サイズは 11～12 nm とナノサイズに制御された微粒子であることが明

らかになった。

これらナノコンポジットの TGA 測定を行った。結果を Fig. 3-8 に示した。

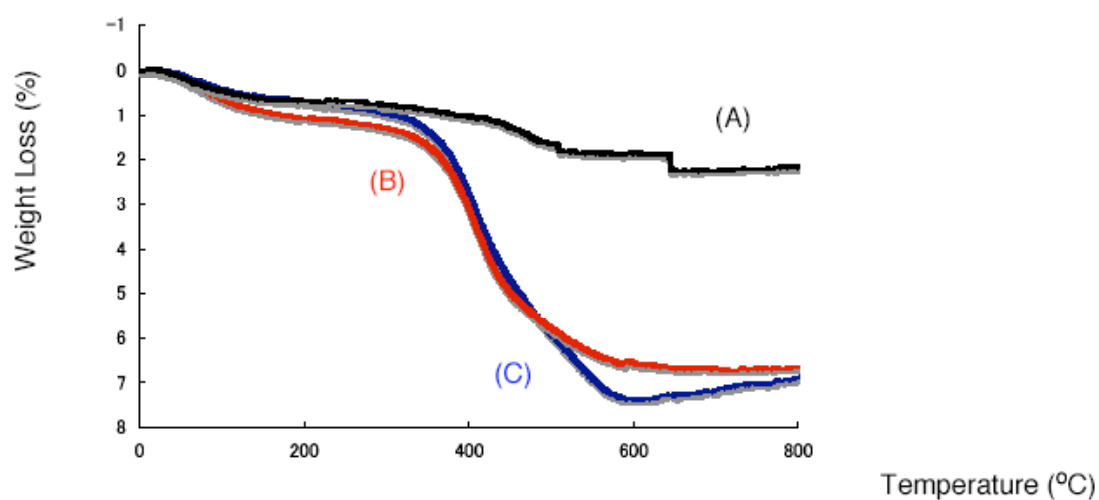


Fig. 3-8 Thermogravimetric analyses of  $R_F-(DMAA)_n-R_F/TiO_2$  nanocomposites



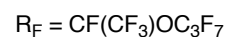
(A) :  $TiO_2$

(B): Run 1 in Tale 3-13

(C): Run 2 in Tale 3-13

Fig. 3-8 に示すように、ナノコンポジット中に含フッ素オリゴマーがそれぞれ 7 %含まれていることが明らかになった。

これらコンポジットの種々の溶媒に対する分散性について検討を行った。結果を Table 3-17 に示した。

Table 3-17 Dispersibility of  $R_F-(DMAA)_n-R_F/TiO_2$  nanocomposites

Run	H <sub>2</sub> O	MeOH	EtOH	THF	AcOEt	Acetone	AK225	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHOH	CH <sub>2</sub> ClCH <sub>2</sub> Cl
Used TiO <sub>2</sub> : Anatase-type	gelation	○ <sup>a)</sup>	○	○	○	△ <sup>b)</sup>	○	○	○
Used TiO <sub>2</sub> : Rutile-type	gelation	○	○	○	○	△	○	○	○

a) ○ : well-dispersed

b) △ : dispersed

Table 3-17 に示すように、これらナノコンポジットは水をゲル化させ、されには汎用の有機溶媒に対して高い分散性を示す結果が得られた。

コンポジット化反応において調製されたゾル溶液中にガラスをディップさせ、改質ガラスの作成を行った。得られた改質ガラスのドデカンおよび水の接触角を測定した。結果を Table 3-18 に示した。

Table 3-18 Contact angles of dodecane and water on the modified glass surface treated with  $R_F-(DMAA)_n-R_F/TiO_2$  nanocomposites

$R_F-(DMAA)_n-R_F/TiO_2$	Contact Angle (Degree)							
	Dodecane	Water						
		0min	5min	10min	15min	20min	25min	30min
Anatase-Type	47	17	5	0	0	0	0	0
after washing with water	40	26	2	0	0	0	0	0
Rutile-Type	47	27	5	0	0	0	0	0
after washing with water	42	47	36	25	11	0	0	0

Table 3-18 に示すように、フッ素に起因した高い撥油性、flip-flop 運動による親水性を先の  $R_F-(DOBAA)_n-R_F/TiO_2$  ナノコンポジットと同様に示すことが明らかになった。さらに水洗浄後においても、ほぼ同等な値を示すことから、ガラス基盤との密着性が高い

コンポジットであることがわかった。

### 3-3-7 まとめ

THF 中、アンモニアを触媒としたフルオロアルキル基含有オリゴマーと酸化チタンとのナノコンポジット化反応により、含フッ素オリゴマー/酸化チタンナノコンポジットの調製に成功した。これら一連の含フッ素オリゴマー/酸化チタンナノコンポジットにおいて、 $R_F-(VM-SiO_2)_n-R_F/TiO_2$  ナノコンポジットは水に対して分散性を示さないものの、汎用の有機溶媒に対しては高い分散性を示すことがわかった。一方、架橋性含フッ素 PDE コオリゴマー/酸化チタンナノコンポジットは水さらにはフッ素系脂肪族溶媒を含めた汎用の有機溶媒に対して高い分散性を示すことが明らかになった。これらナノコンポジット調製時に得られたゾル溶液中にガラスをディップさせ、ガラスの表面改質を行った。次いで、得られた改質ガラス表面のドデカンおよび水の接触角測定を行ったところ、架橋性含フッ素 PDE コオリゴマー/酸化チタンナノコンポジットにより改質されたガラス表面は高い撥油性さらには親水性を示すのに対して、 $R_F-(VM-SiO_2)_n-R_F/TiO_2$  ナノコンポジットにより改質された表面は高い撥油性以外に、興味深いことに水の接触角は 180 度を示し、超撥水性を示すことがわかった。一方、この改質膜表面に UV (356 nm)照射を行ったところ、撥油性は保持されるものの、超撥水性から親水性を示す結果が得られた。



## 第 4 章: 焼成前後におけるフルオロアルキル基含有オリゴマー/酸化チタンナノコンポジット中の酸化チタンの結晶構造

### 4-1 緒言

本研究により調製された一連のフルオロアルキル基含有オリゴマー/酸化チタンナノコンポジット中の酸化チタンの結晶構造を明確にさせることは、これらナノコンポジットを種々の分野へ応用させる点からも重要な検討課題である。そこで、本章においては、第 2 章および第 3 章において調製されたナノコンポジットの XRD および示差熱分析 (DTA)により、これらコンポジット中の酸化チタンの焼成前後における結晶構造について検討を行った。

### 4-2 実験

一連のフルオロアルキル基含有オリゴマー/酸化チタンナノコンポジットの XRD 測定は、X 線回折 (X-ray diffraction: XRD)(Mac Science M18XHF-SRA)を用い測定した。ナノコンポジットの 1000℃における焼成後の XRD 測定は RINT 2000-UltimaⅢ により測定した。ナノコンポジットの DTA 測定はブルカー・エイエックスエス製の TGA-DTA2000SA を用いた測定した。

## 4-3 結果と考察

### 4-3-1 チタンテトライソプロポキシドのゾル-ゲル反応により調製されたフルオロアルキル基含有オリゴマー/酸化チタンナノコンポジットの焼成前後における XRD 測定

第 2 章において示した  $R_F-(\text{DOBAA})_n-R_F/\text{TiO}_2$  ナノコンポジット、 $R_F-(\text{DMAA})_n-R_F/\text{TiO}_2$  ナノコンポジットおよび  $R_F-(\text{ACA})_n-R_F/\text{TiO}_2$  ナノコンポジットの XRD 測定を行った。これらの結果を Figs. 4-1、4-2 および 4-3 に示した。

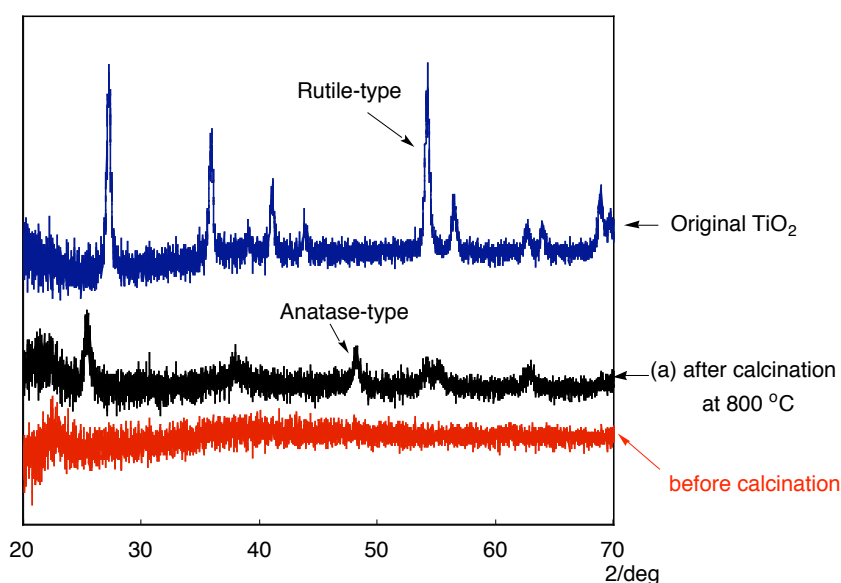


Fig. 4-1 X-ray diffraction patterns of  $\text{TiO}_2$  and  $R_F-(\text{DOBAA})_n-R_F/\text{TiO}_2$  nanocomposites (Run 1 in Table 2-1) (a) after calcination at 800 °C and (b) before calcination

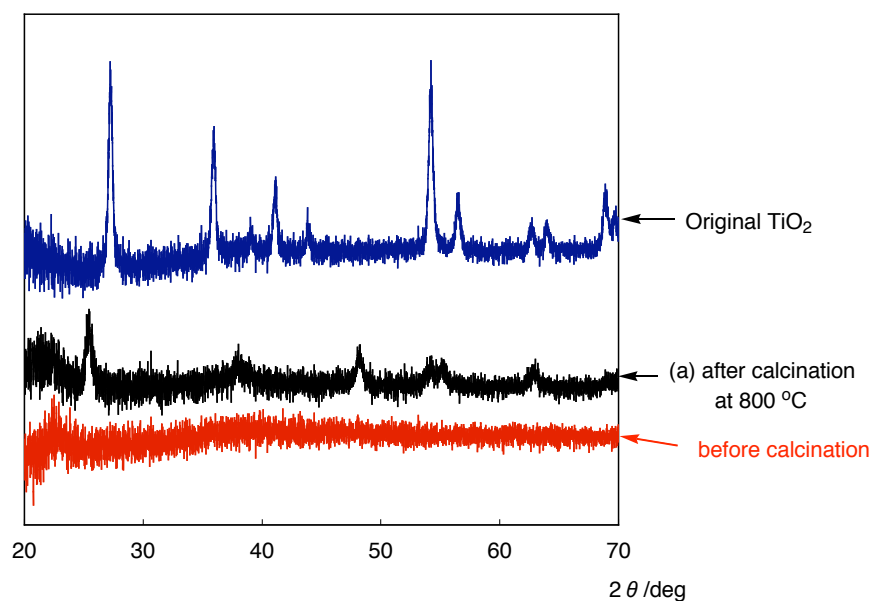


Fig. 4-2 X-ray diffraction patterns of  $\text{TiO}_2$  and  $\text{R}_\text{F}-(\text{DMAA})_n-\text{R}_\text{F}/\text{TiO}_2$  nanocomposites (See: scheme2-7)  
(a) after calcination at 800 °C and (b) before calcination

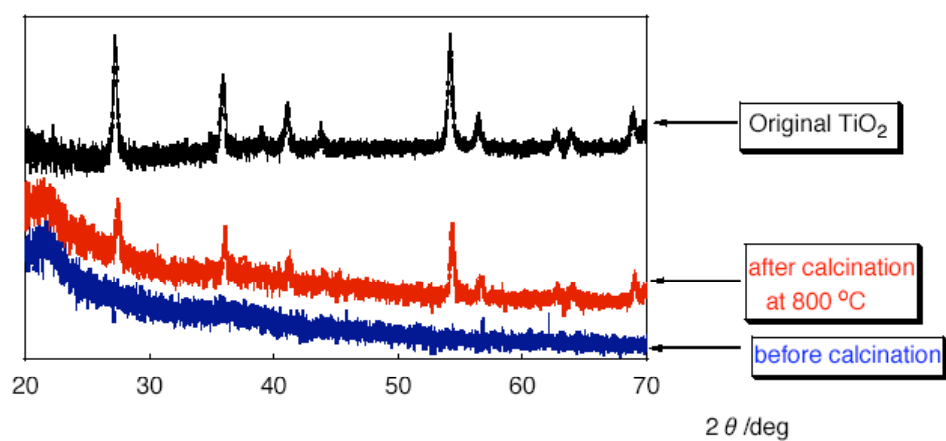


Fig. 4-3 X-ray diffraction patterns of  $\text{TiO}_2$  and  $\text{R}_\text{F}-(\text{ACA})_n-\text{R}_\text{F}/\text{TiO}_2$  nanocomposites (Run 2 in Table 2-7)

Figs. 4-1、4-2 および 4-3 に示すように、 $\text{R}_\text{F}-(\text{DOBAA})_n-\text{R}_\text{F}/\text{TiO}_2$  ナノコンポジット、 $\text{R}_\text{F}-(\text{DMAA})_n-\text{R}_\text{F}/\text{TiO}_2$  ナノコンポジットおよび  $\text{R}_\text{F}-(\text{ACA})_n-\text{R}_\text{F}/\text{TiO}_2$  ナノコンポジットの焼成前の XRD スペクトルは、いずれの場合においてもそれぞれ回折ピークが観測されず、

コンポジット中の酸化チタンはアモロファスな状態であることがわかった。一方、これらナノコンポジットを 800 °C で焼成させた後における XRD スペクトルにおいては、酸化チタン特有の回折ピークがそれぞれ観測された。この結果は、これらナノコンポジットはチタンアルコキシドを原料としたゾル-ゲル反応により調製されるため、酸化チタンが結晶構造をとりにくく、アモロファスな状態で存在するためと思われる。

興味深いことに、 $R_F-(DOBAA)_n-R_F/TiO_2$  ナノコンポジットおよび、 $R_F-(DMAA)_n-R_F/TiO_2$  ナノコンポジットの焼成後における酸化チタンの結晶構造は熱的に不安定なアナターゼ型であるのに対して、 $R_F-(ACA)_n-R_F/TiO_2$  ナノコンポジットにおいては焼成後、熱的に安定なルチル型結晶構造を構築することがわかった。このルチル型の結晶構造は、Fig. 4-4 に示すように、THF 中ではなく、MeOH 中において調製された  $R_F-(ACA)_n-R_F/TiO_2$  ナノコンポジットにおいても同様に焼成後、ルチル型の結晶構造が確認された。

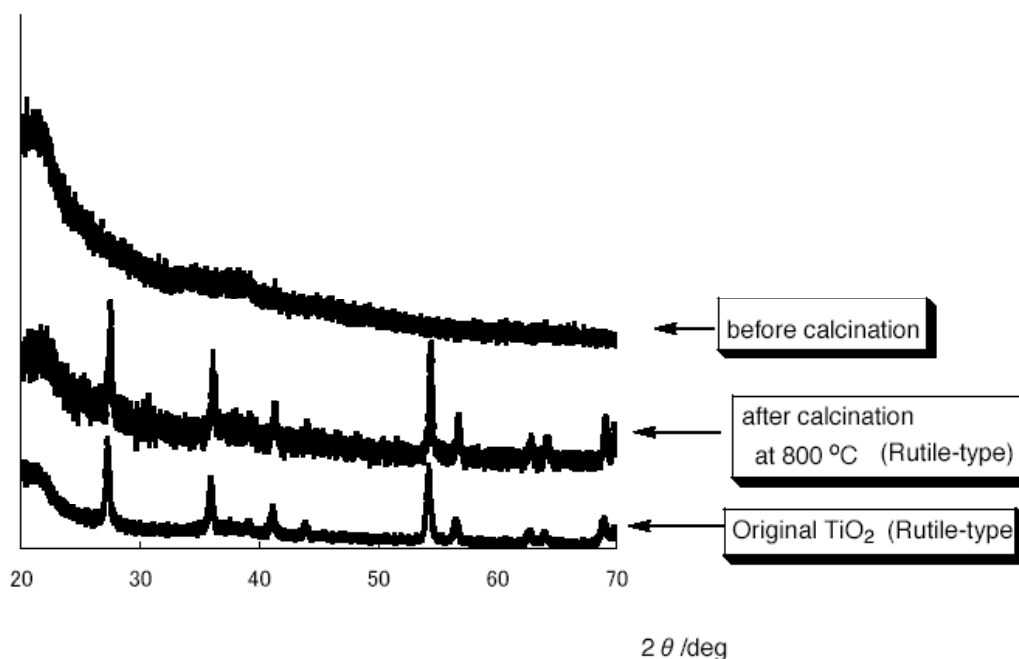


Fig. 4-4 X-ray diffraction patterns of  $TiO_2$  and  $R_F-(ACA)_n-R_F/TiO_2$  nanocomposites (Run 2 in Table 2-10)

そこで、オリゴマーの種類により酸化チタンの結晶構造が異なる点を明確にさせるため、DTA 測定を行った。結果を Fig. 4-5 ~ Fig. 4-7 に示した。

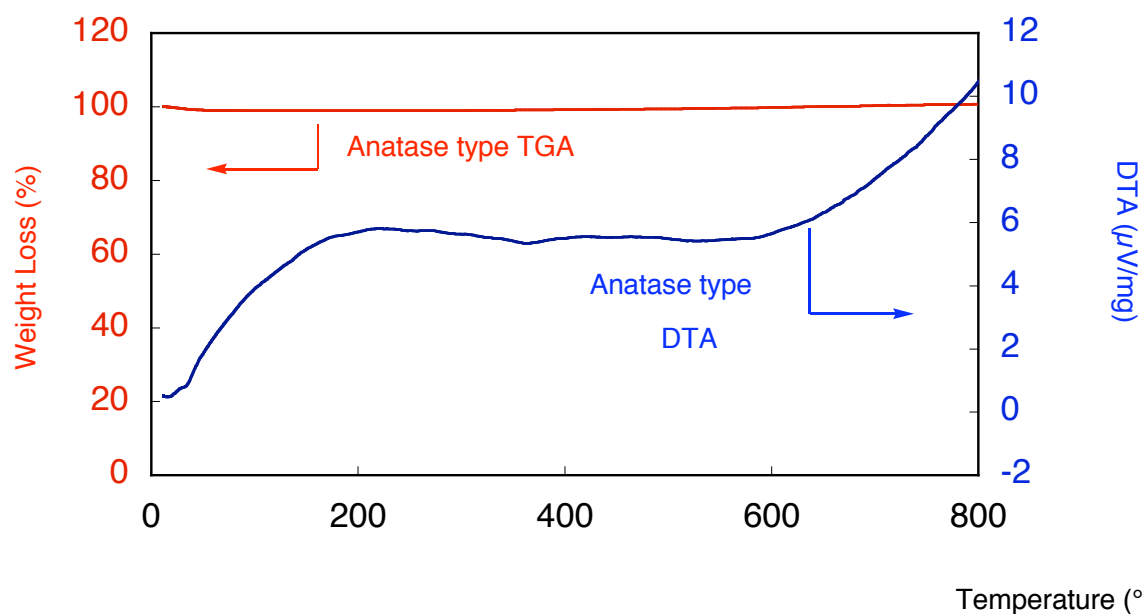


Fig. 4-5 Thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry of anatase-type  $\text{TiO}_2$  nanoparticles (size: 20 nm):

[heating rate: 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  under air conditions]

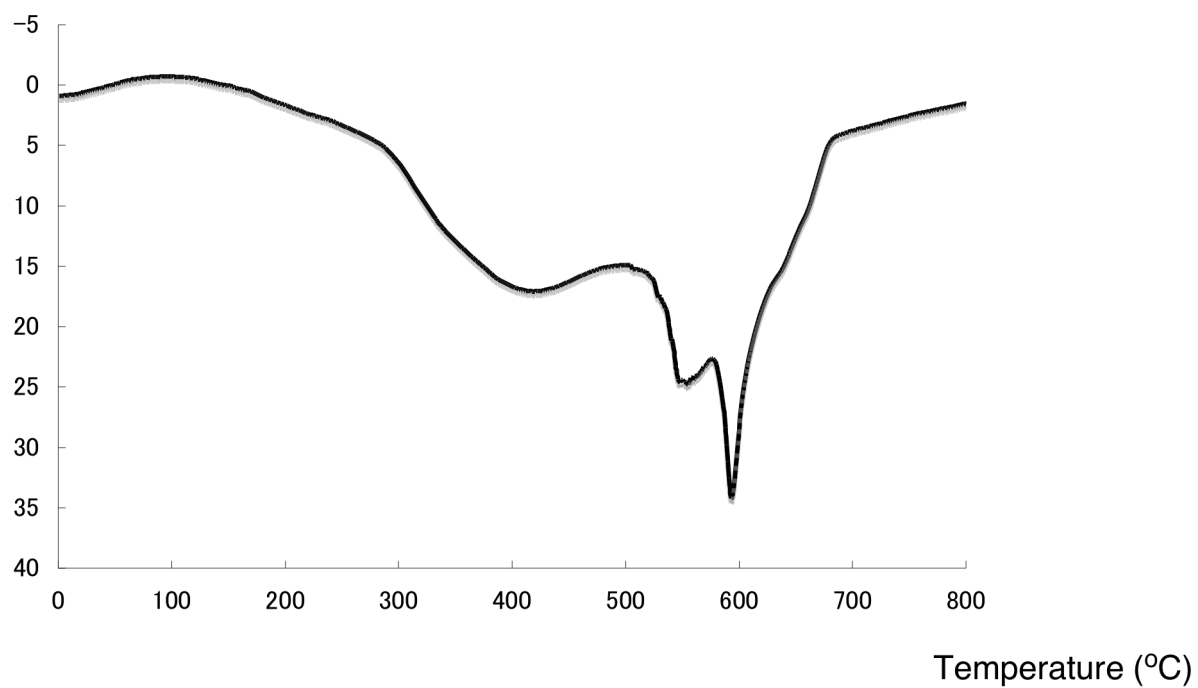


Fig. 4-6 DTA of  $R_F-(DOBAA)_n-R_F/TiO_2$  nanocomposites [ $R_F = CF(CF_3)OC_3F_7$ ]  
(Run 1 in Table 2-2)

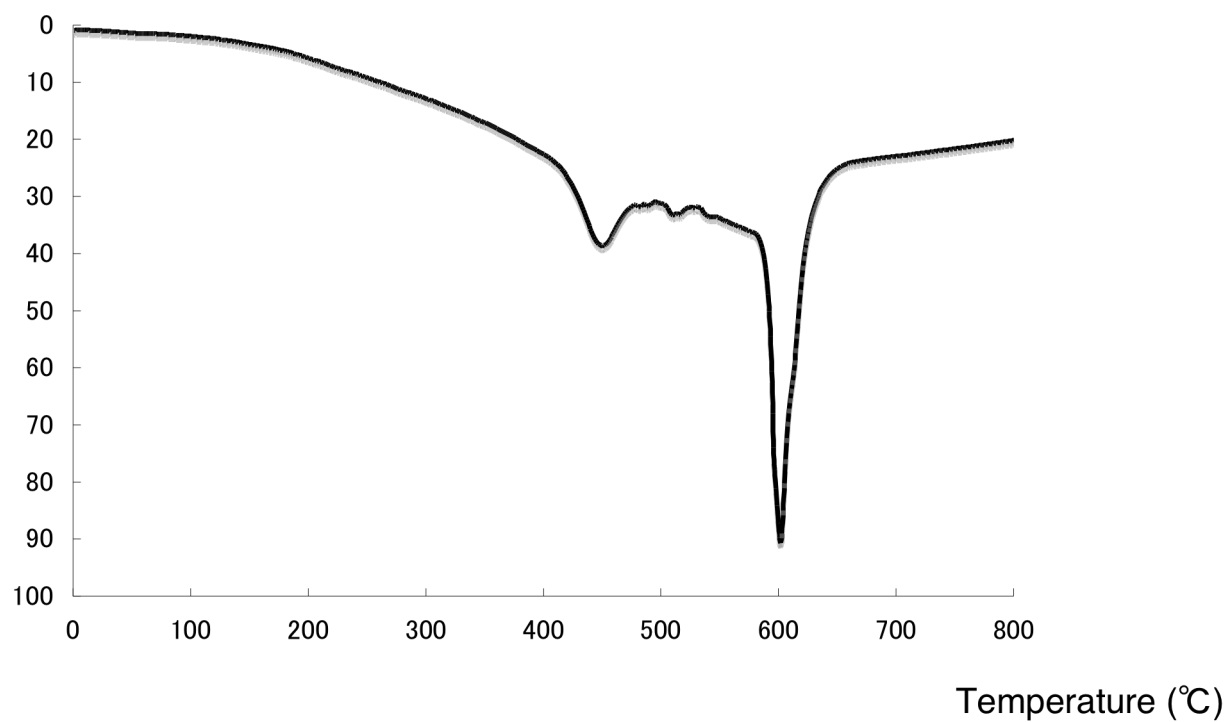


Fig. 4-7 DTA of  $R_F-(DMAA)_n-R_F/TiO_2$  nanocomposites [ $R_F = CF(CF_3)OC_3F_7$ ]  
(See: Scheme 2-8)

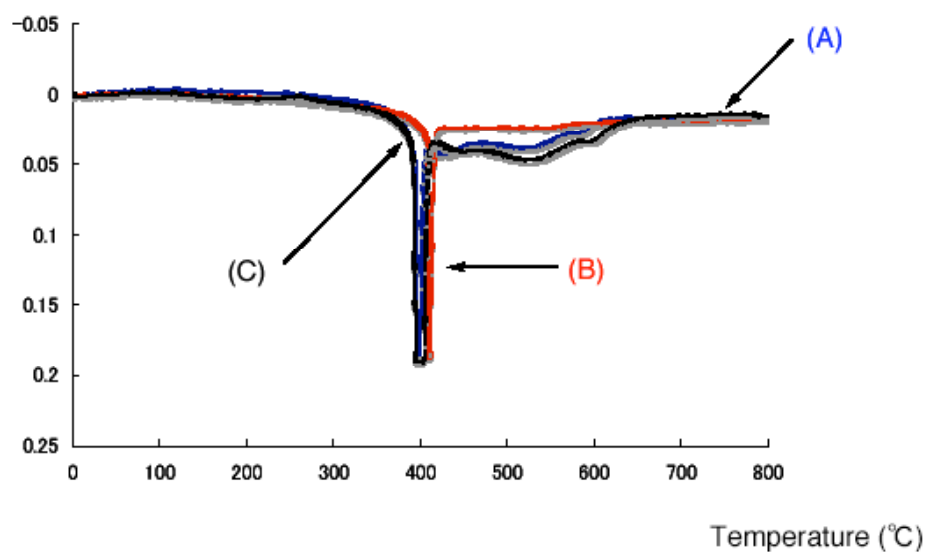


Fig. 4-8 DTA of RF-Oligomer/TiO<sub>2</sub> nanocomposites [R<sub>F</sub> = CF(CF<sub>3</sub>)OC<sub>3</sub>F<sub>7</sub>]

- (A) : R<sub>F</sub>-(ACA)<sub>n</sub>-R<sub>F</sub>/TiO<sub>2</sub> nanoparticles [Run 1 in Table 2-7]
- (B) : R<sub>F</sub>-(ACA)<sub>n</sub>-R<sub>F</sub>/TiO<sub>2</sub> nanoparticles [Run 2 in Table 2-7]
- (C) : R<sub>F</sub>-(ACA)<sub>n</sub>-R<sub>F</sub>/TiO<sub>2</sub> nanoparticles [Run 3 in Table 2-7]

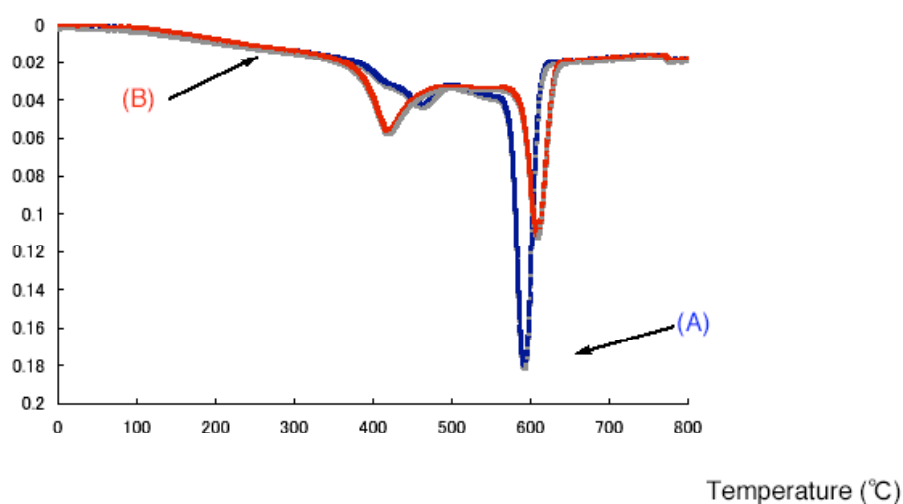


Fig. 4-9 DTA of R<sub>F</sub>-(ACA)<sub>n</sub>-R<sub>F</sub>/TiO<sub>2</sub> nanocomposites

[R<sub>F</sub> = CF(CF<sub>3</sub>)OC<sub>3</sub>F<sub>7</sub>]

- (A) : Run 1 in Table 2-10
- (B) : Run 2 in table 2-10



Fig. 4-5 に示すように、アナターゼ型酸化チタンナノ粒子は 600 °C 以上で発熱ピークが観測され、結晶構造がアナターゼ型からルチル型へ一部、転移することが示唆される。

一方、 $R_F-(DOBAA)_n-R_F/TiO_2$  ナノコンポジットおよび  $R_F-(DMAA)_n-R_F/TiO_2$  ナノコンポジットにおいては、600 °C 付近においてシャープな吸熱ピークが観測され、アモロファスな酸化チタンが結晶性酸化チタンへ転移する様子が示唆される(Fig. 4-6、4-7 参考)。

一方、Fig. 4-8 に示すように、 $R_F-(ACA)_n-R_F/TiO_2$  ナノコンポジットにおいては、400 °C 付近においてシャープな吸熱ピークが観測され、脱アルコール等が起こり、アモルファスな酸化チタンから結晶性の酸化チタンへ転移している様子が理解できる。同様な結果が、テトラヒドロフラン中ではなく、メタノール中において調製された  $R_F-(ACA)_n-R_F/TiO_2$  ナノコンポジットにおいても観測された(Fig 4-9 参照)。

アナターゼは一般に 700 °C でルチルに相転移することが知られており、試料に硫酸イオン等の不純物が含まれていると結晶成長さらにはルチルへの相転移が抑制されることが報告されている。<sup>24)</sup> これらオリゴマーの違いにより、800 °C における焼成後においても熱的に不安定なアナターゼ型結晶構造を構築する理由は現在のところ明確にされてないが、含フッ素オリゴマー中のフッ素とアミド結合がアナターゼ型の結晶構造を保持するものと推定される。

#### 4-3-2 チタンテトライソプロポキシドのゾル-ゲル反応により調製された架橋性フル

オロアルキル基含有オリゴマー/酸化チタンナノコンポジットの焼成前後における XRD 測定

第2章に示したカルボキシル基を有する架橋性フルオロアルキル基含有コオリゴマー/酸化チタンナノコンポジット  $[R_F-(PDE)_x-(ACA)_y-R_F/TiO_2]$  およびスルホ基を有する架橋性フルオロアルキル基含有オリゴマー/酸化チタンナノコンポジット  $[R_F-(PDE)_x-(MES)_y-R_F/TiO_2]$  の XRD 測定を行った。これらの結果を Fig. 4-10 および 4-11 にそれぞれ示した。

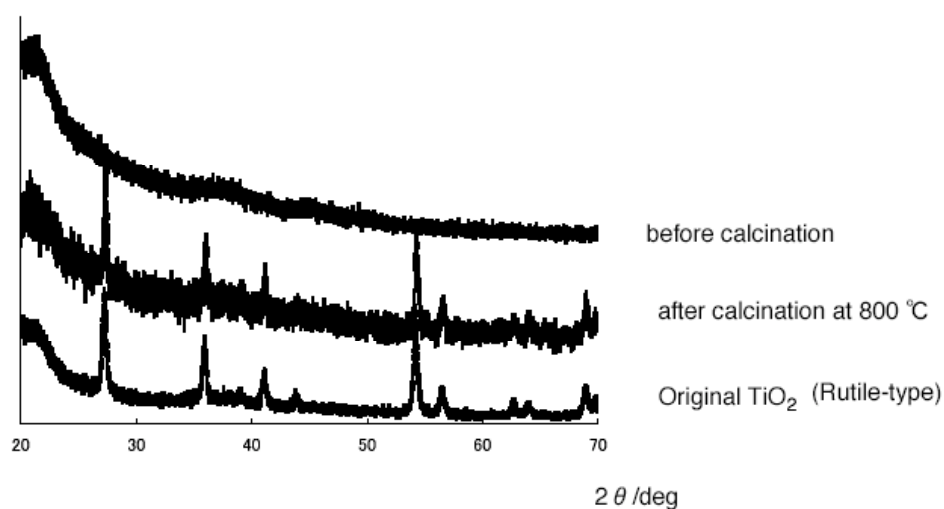


Fig. 4-10 X-ray diffraction patterns of  $TiO_2$  and  $R_F-(PDE)_x-(ACA)_y-R_F/TiO_2$  nanocomposites

(Run 1 in Table 2-14)

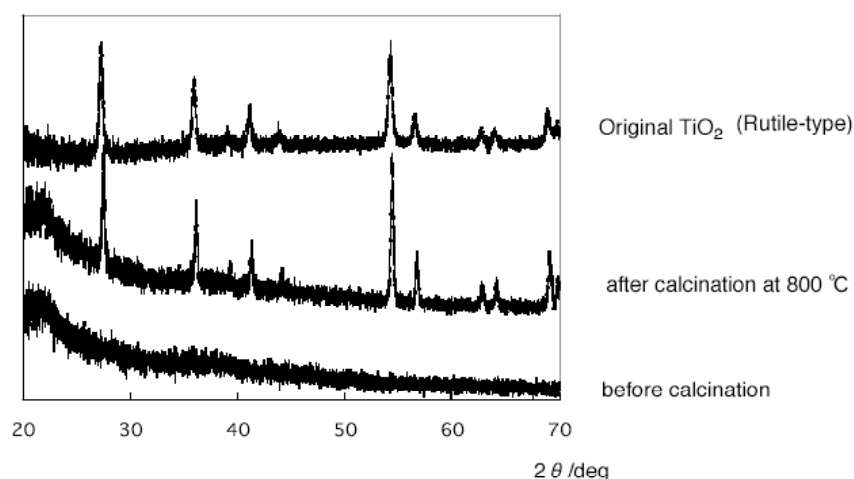


Fig. 4-11 X-ray diffraction patterns of  $\text{TiO}_2$  and  $\text{R}_F\text{-(PDE)}_x\text{-(MES)}_y\text{-R}_F/\text{TiO}_2$  nanocomposites

(Run 2 in Table 2-14)

Figs. 4-10、4-11 に示すように、これらナノコンポジットの焼成前の XRD スペクトルは特徴的な回折ピークを与えないことから、アモロファスであることが示唆される。一方、800 °C で焼成させることにより、ルチル型酸化チタンの回折ピークがそれぞれ観測された。さらに、Fig. 4-12 に示した DTA カーブより、400 °C および 600 °C 付近にそれぞれシャープな吸熱ピークが観測されたことから、これら温度付近でアモロファスな酸化チタンからルチル型酸化チタンへ相転移したと思われる。これらの結果は先に示した  $\text{R}_F\text{-(ACA)}_n\text{-R}_F/\text{TiO}_2$  ナノコンポジットと同様な傾向にある。

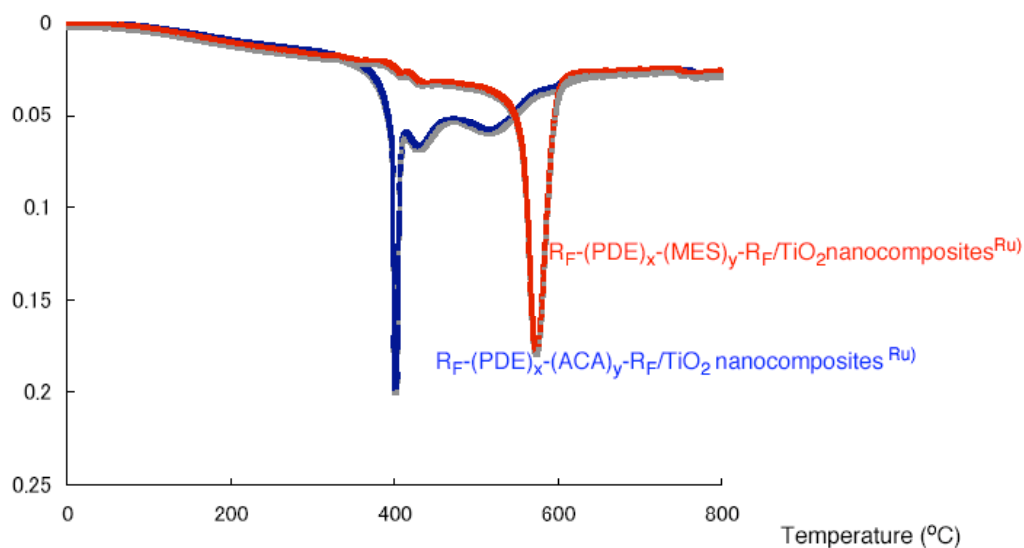


Fig. 4-12 DTA of  $R_F-(PDE)_x-(ACA)_y-R_F/TiO_2$  nanocomposites and  $R_F-(PDE)_x-(MES)_y-R_F/TiO_2$  nanocomposites  
 $[R_F = CF(CF_3)OC_3F_7]$   
 Ru) : Crystal type after calcination is Rutile-type

#### 4-3-3 酸化チタンナノ粒子を用い調製されたフルオロアルキル基含有オリゴマー/酸化チタンナノコンポジットの焼成前後における XRD 測定

第3章において調製された一連のフルオロアルキル基含有オリゴマー/酸化チタンナノコンポジットの 800 °C における焼成前後の結晶構造を明確にさせるため、まず、コンポジット化反応に用いた原料のルチル型および、アナターゼ型酸化チタンの XRD 測定をそれぞれ行った。結果を Fig. 4-13 に示した。

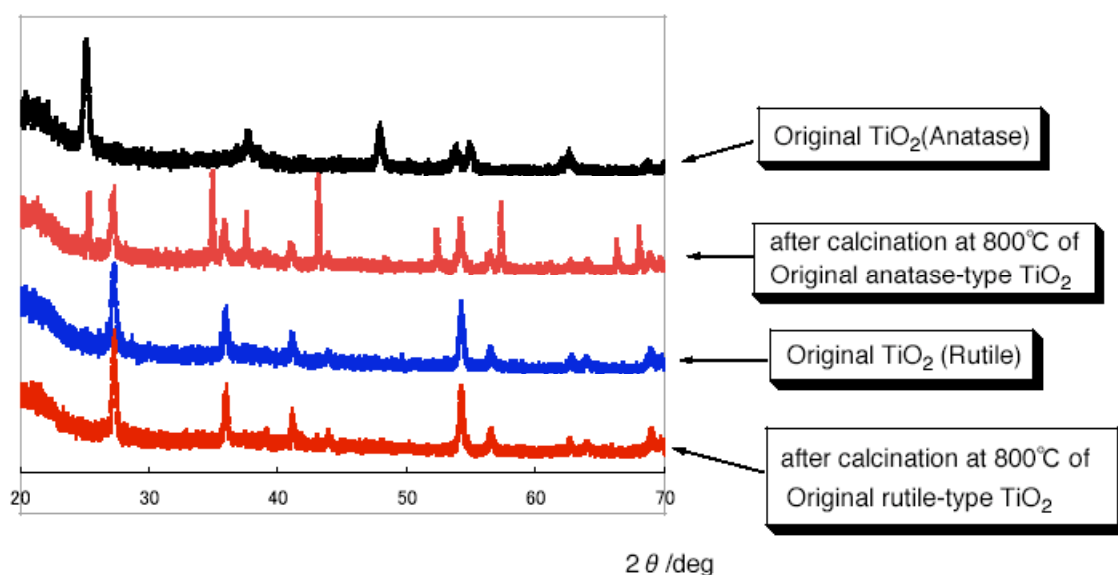


Fig. 4-13 X-ray diffraction patterns of Original  $\text{TiO}_2$  (rutile-type and anatase-type) before and after calcination at  $800^\circ\text{C}$

Fig. 4-13 に示すように、熱的に安定なルチル型酸化チタンは  $800^\circ\text{C}$  における焼成後においてもその結晶構造を保持していることが理解できる。しかしながら、熱的に不安定なアナターゼ型酸化チタンは、 $800^\circ\text{C}$  における焼成後においてアナターゼ型の結晶構造が一部保持されるものの、熱的に安定なルチル型に主に相転移することがわかった。

そこで、Fig. 4-13 に示したコンポジット化反応に使用した原料のアナターゼ型およびルチル型酸化チタンの焼成条件と同様に、一連のフルオロアルキル基含有オリゴマー/酸化チタンナノコンポジットの  $800^\circ\text{C}$  における焼成前後の XRD 測定を行った。これらの結果を以下の Figs. 4-14 ~ 4-22 にそれぞれ示した。

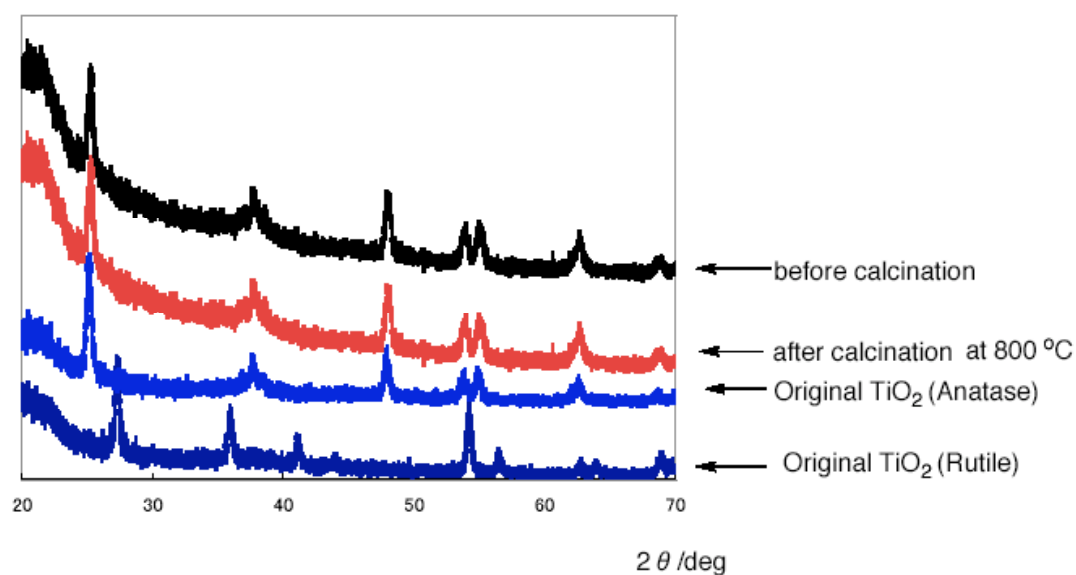


Fig. 4-14 X-ray diffraction patterns of  $R_F-(VM)_n-R_F/TiO_2$  nanocomposites (Run 1 in Table 3-1)

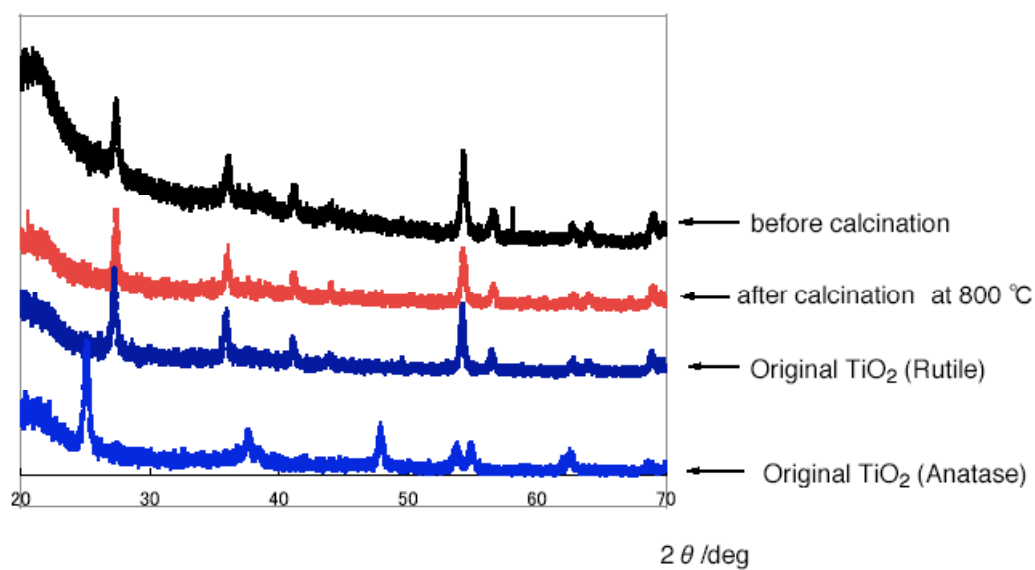


Fig. 4-15 X-ray diffraction patterns of  $R_F-(VM)_n-R_F/TiO_2$  nanocomposites (Run 2 in Table 3-1 )

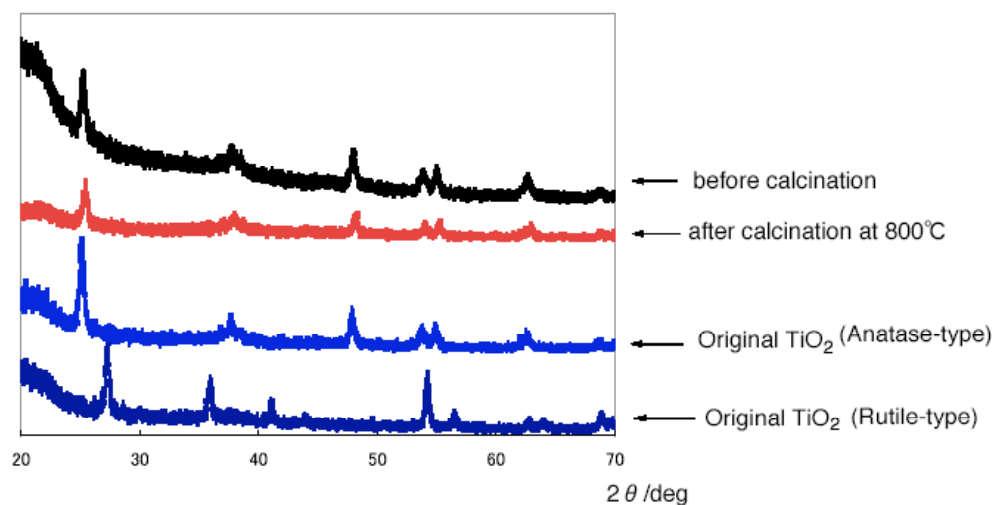


Fig. 4-16 X-ray diffraction patterns of  $R_F-(PDE)_x-(ACA)_n-R_F/TiO_2$  nanocomposites (Run 1 in Table 3-10)

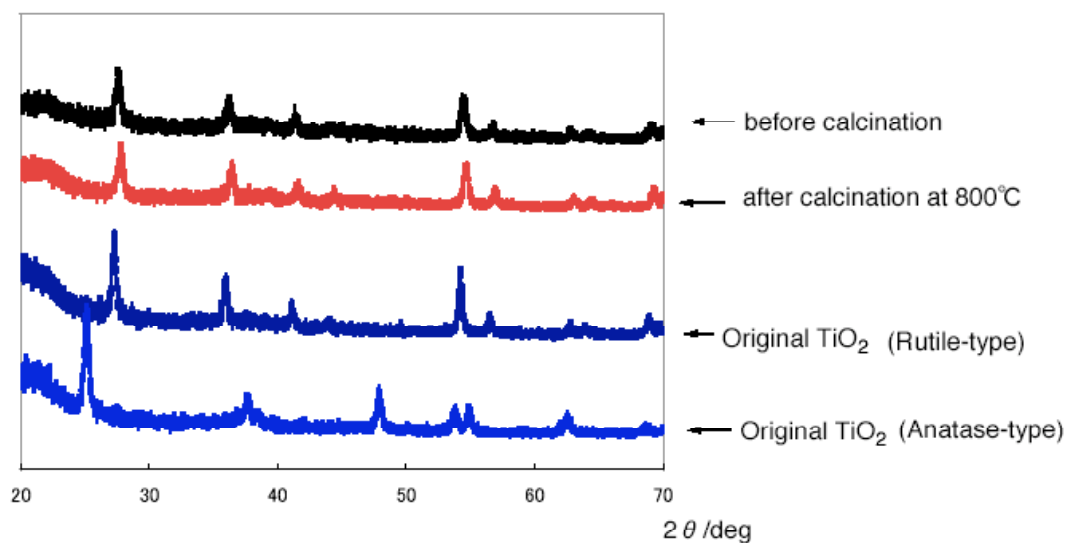


Fig. 4-17 X-ray diffraction patterns of  $R_F-(PDE)_x-(ACA)_n-R_F/TiO_2$  nanocomposites (Run 2 in Table 3-16)

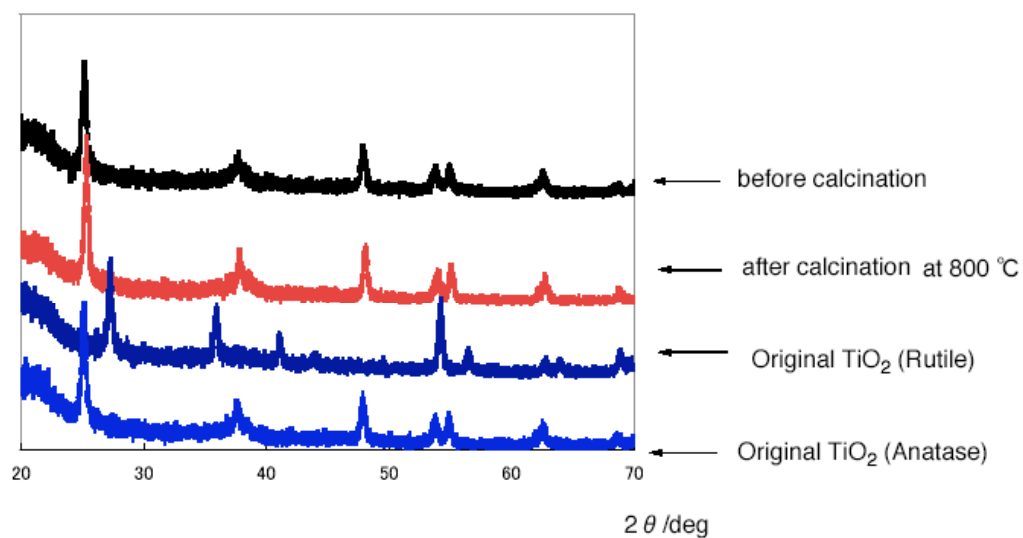


Fig. 4-18 X-ray diffraction patterns of  $R_F-(DMAA)_n-R_F/TiO_2$  nanocomposites (Run 1 in Table 3-16)

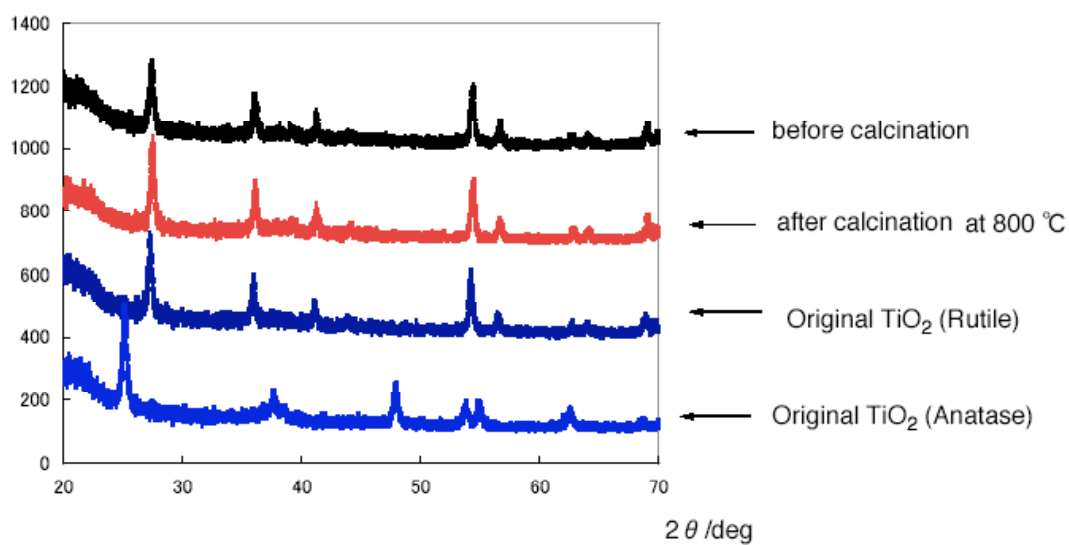


Fig. 4-19 X-ray diffraction patterns of  $R_F-(DMAA)_n-R_F/TiO_2$  nanocomposites (Run 2 in Table 3-16)



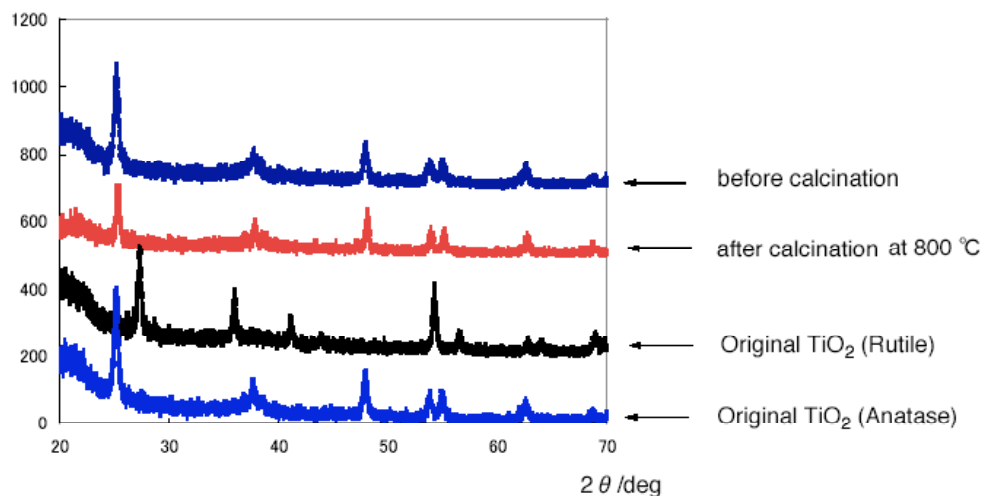


Fig. 4-20 X-ray diffraction patterns of  $R_F-(DOBAA)_n-R_F/TiO_2$  nanocomposites (Run 1 in Table 3-13)

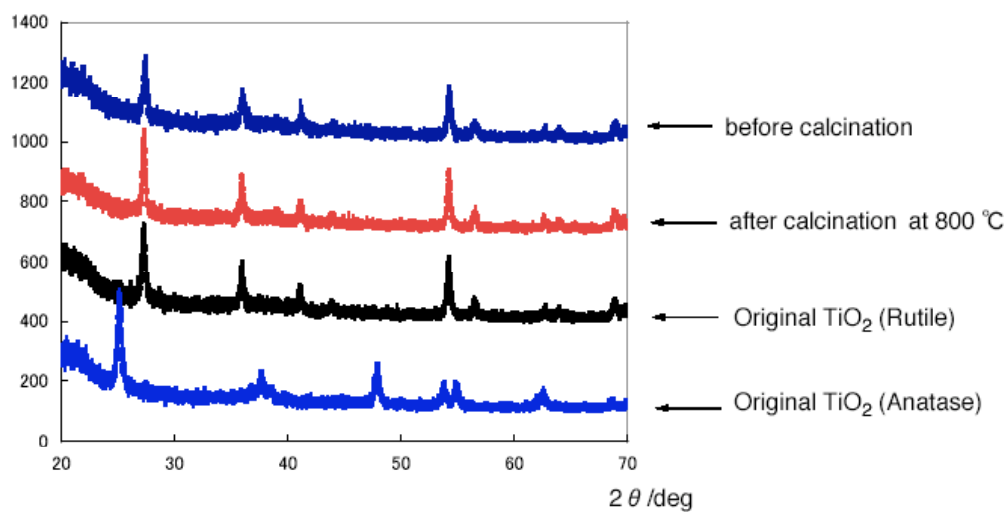


Fig. 4-21 X-ray diffraction patterns of  $R_F-(DOBAA)_n-R_F/TiO_2$  nanocomposites (Run 2 in Table 3-13)

Figs. 4-14 ~ 4-22 に示すように、第 3 章において調製された  $R_F-(VM)_n-R_F/TiO_2$  ナノコンポジット、 $R_F-(PDE)_x-(ACA)_y-R_F/TiO_2$  ナノコンポジット、 $R_F-(DMAA)_n-R_F/TiO_2$  ナノコンポジットおよび  $R_F-(DOBAA)_n-R_F/TiO_2$  ナノコンポジットにおいて、ルチル型酸化チタンにより調製されたナノコンポジットは 800 °C における焼成前後の結晶構造においてい

ずれもルチル型の回折パターンを示すことがわかった (Figs. 4-15、4-17、4-19、4-21 参照)。この結果は、熱的に安定な結晶構造を有するルチル型がコンポジットの焼成後においても熱的に安定なルチル型構造を保持するためである。一方、熱的に不安定なアナターゼ型酸化チタンは Fig 4-13 に示したように、アナターゼ型から熱的に安定なルチル型へ 800 °C における焼成プロセスによりほとんどが相転移することがわかっている。しかしながら、興味深いことに、アナターゼ型酸化チタンを用い調製されたナノコンポジットにおいて、焼成前における熱的に不安定なアナターゼ型結晶構造は 800 °C における焼成後においてもそれぞれアナターゼ型を完全に保持している点は極めて興味深い (Figs. 4-14、4-16、4-18、4-20 参照)。これらの結果は、フルオロアルキル基含有オリゴマーを用いることにより酸化チタンのナノコンポジット化反応が効率よく進行し、酸化チタンとフルオロアルキル基含有オリゴマー中におけるフッ素との強い相互作用により、焼成プロセスにおけるアナターゼからルチルへの相転移を強く抑制するためと推定される。

本研究では、焼成温度についてより詳細に検討を行うため、800 °C ではなく 1000 °C にて焼成を行った。これらの結果を以下の Figs. 4-22 ~ 4-26 に示した。

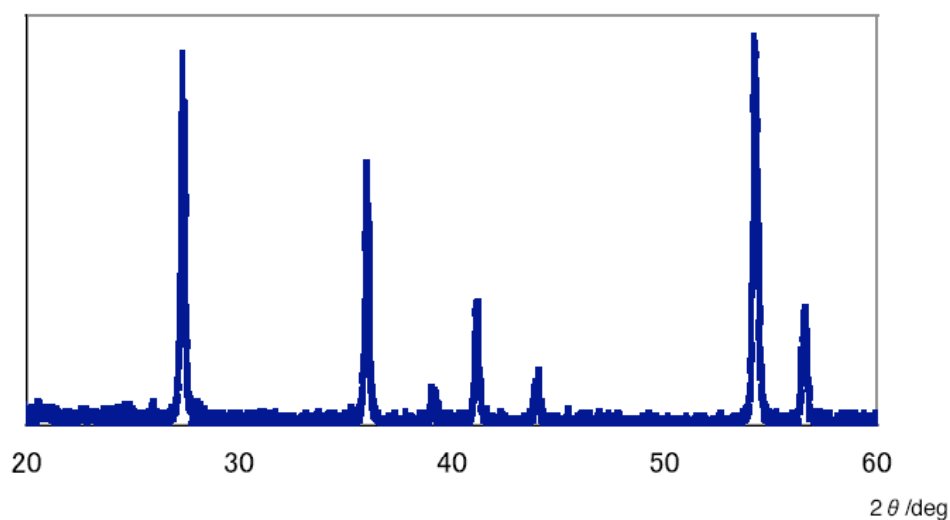


Fig. 4-22 X-ray diffraction patterns of  $R_F\text{-(DMAA)}_n\text{-}R_F/\text{TiO}_2$  nanocomposites by the use of Rutile-type  $\text{TiO}_2$  nanoparticles after calcination at 1000 °C  
(see Run 2 in Table 3-16)

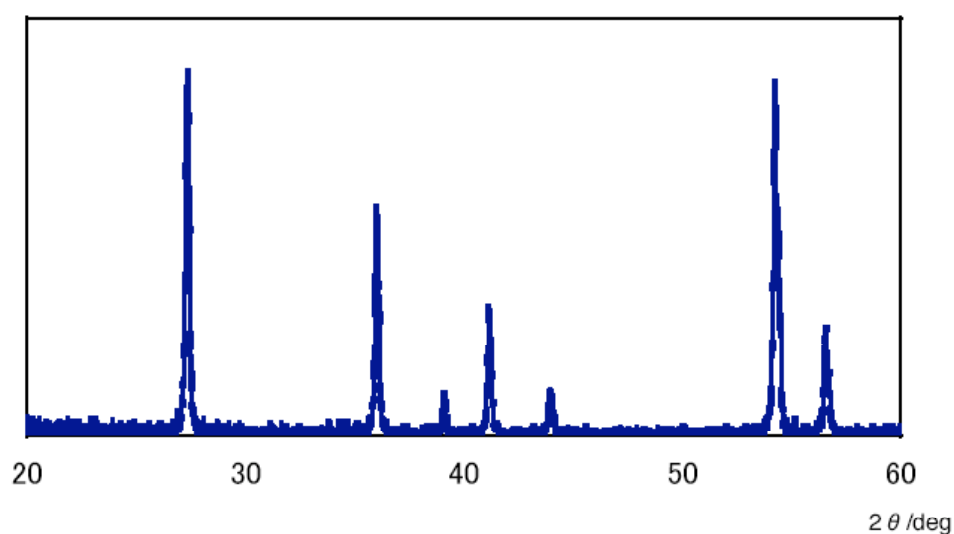


Fig. 4-23 X-ray diffraction patterns of  $R_F\text{-(DOBAA)}_n\text{-}R_F/\text{TiO}_2$  nanocomposites by the use of Rutile-type  $\text{TiO}_2$  nanoparticles after calcination at 1000 °C  
(Run 2 in Table 3-13)

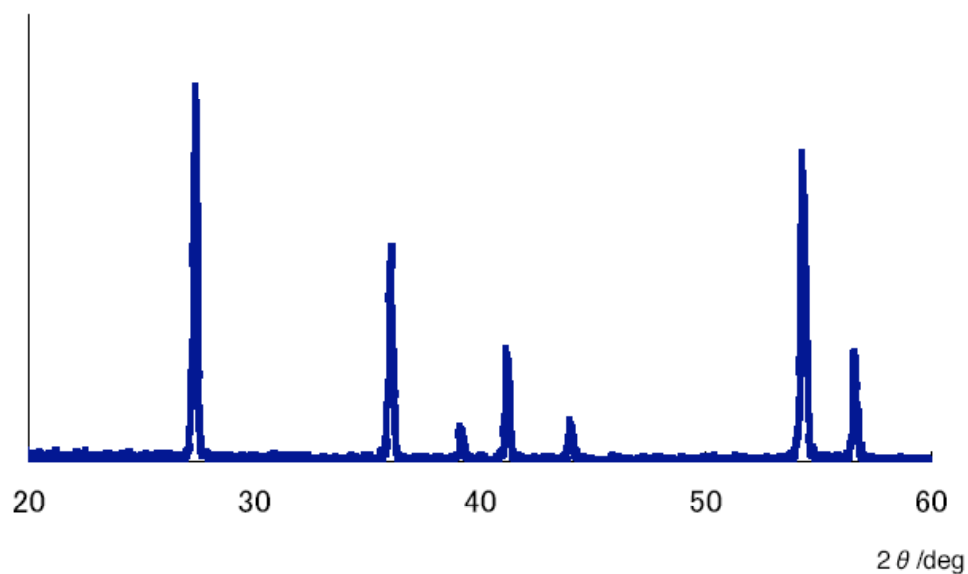


Fig. 4-24 X-ray diffraction patterns of Original Anatase-type  $\text{TiO}_2$  after calcination at 1000 °C

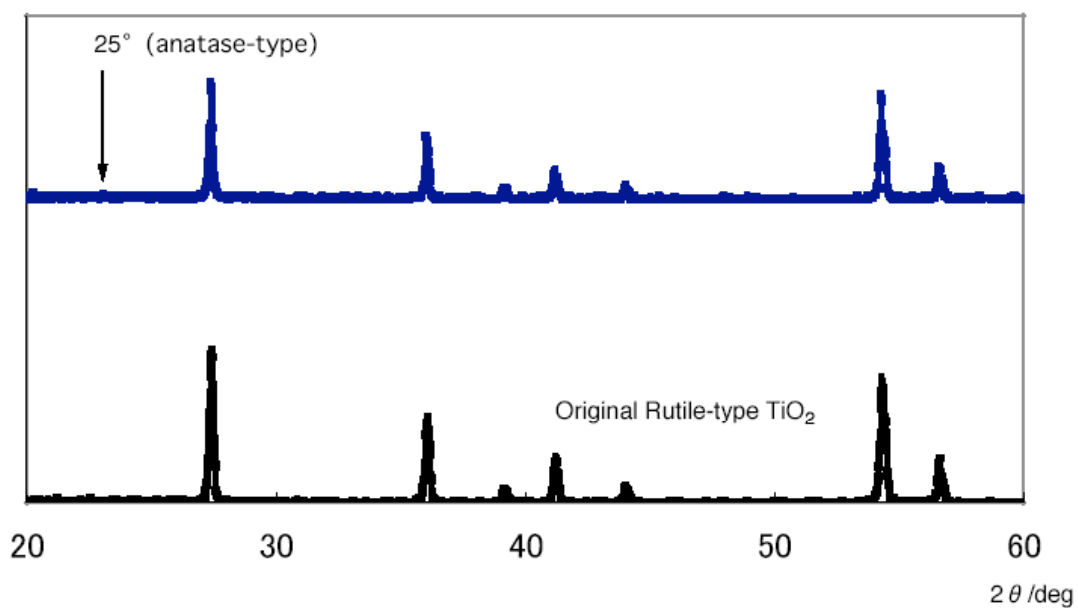


Fig. 4-25 X-ray diffraction patterns of  $\text{R}_F\text{-(DMAA)}_n\text{-R}_F/\text{TiO}_2$  nanocomposites by the use of Anatase-type  $\text{TiO}_2$  nanoparticles after calcinate at 1000 °C

(Run 1 in Table 3-16)

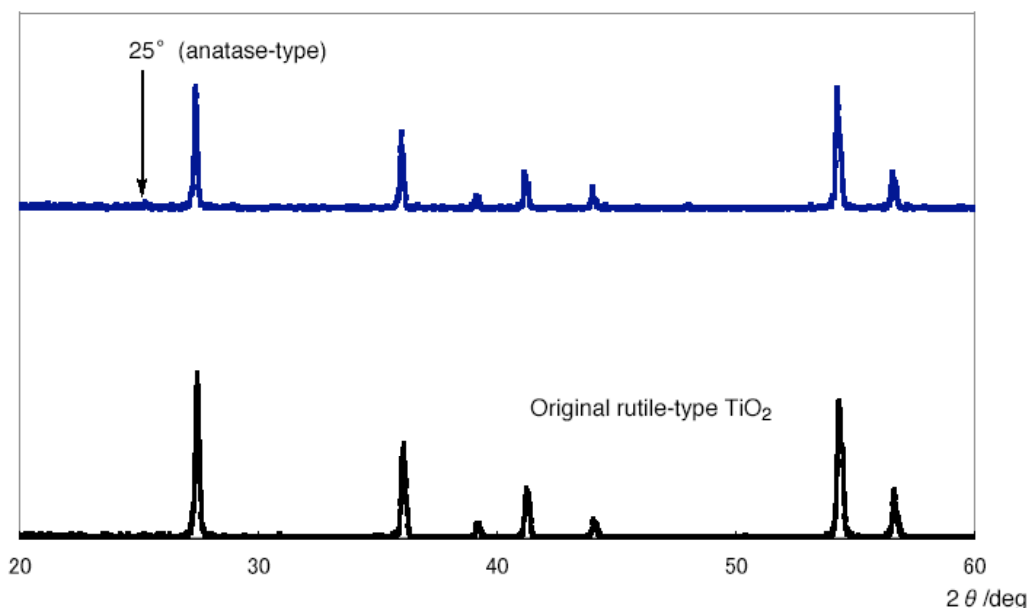


Fig. 4-26 X-ray diffraction patterns of  $R_F-(DOBAA)_n-R_F/TiO_2$  nanocomposites by the use of Anatase-type  $TiO_2$  nanoparticles after calcination at 1000 °C  
(Run 1 in Table 3-13)

ルチル型酸化チタンナノ粒子により調製された  $R_F-(DMAA)_n-R_F/TiO_2$  ナノコンポジットさらには  $R_F-(DOBAA)_n-R_F/TiO_2$  ナノコンポジットは 1000 °C における焼成後においてもその結晶構造を保持しているのに対して(Figs. 4-22、4-23 参照)、コンポジット調製時に使用したアナターゼ型酸化チタンは 1000 °C で焼成させると、800 °C における焼成とは異なり、完全にルチル型に相転移する結果が得られた(Fig. 4-24 参照)。一方、アナターゼ型酸化チタンナノ粒子により調製された  $R_F-(DMAA)_n-R_F/TiO_2$  ナノコンポジットさらには  $R_F-(DOBAA)_n-R_F/TiO_2$  ナノコンポジットは 1000 °C における焼成後における XRD 回折パターンはルチル型を示しているが、一部 25 度付近にアナターゼに起因した回折ピークが痕跡量程度ではあるがそれぞれ観測された(Figs. 4-25、4-26 参照)。

チタンアルコキシドを用い調製された  $R_F-(ACA)_n-R_F/TiO_2$  ナノコンポジットは、800 °C における焼成後においてコンポジット中の酸化チタンがルチル型結晶構造を保持するの

に対して、1000 °Cにおける焼成後においても同じルチル型結晶構造を示すことが XRD 測定から明らかになった(Fig. 4-27 参照)。一方、同様な条件下で調製された  $R_F\text{-(DMAA)}_n\text{-}R_F/\text{TiO}_2$  ナノコンポジットおよび  $R_F\text{-(DOBAA)}_n\text{-}R_F/\text{TiO}_2$  ナノコンポジットが 800 °Cにおける焼成後においてコンポジット中の酸化チタンが熱的に不安定なアナターゼ型結晶構造を保持するのに対して、Figs. 4-28 および 4-29 に示すように、ルチル型の結晶構造へ完全に相転移することがわかった。 $R_F\text{-(VM-SiO}_2)_n\text{-}R_F/\text{TiO}_2$  ナノコンポジットにおいて、ルチル型酸化チタンを用い調製されたナノコンポジットは 1000 °Cにおける焼成後において酸化チタンの結晶構造はルチル型を保持しているのに対して (Fig. 4-30)、極めて興味深いことに、アナターゼ型酸化チタンを用い調製されたコンポジットにおいては、1000 °Cにおいても熱的に不安定なアナターゼ型構造を主に保持しており (Fig 4-31 参照)、ルチル型への相転移が著しく抑制されることが初めてわかった。

このように、本研究により調製された含フッ素オリゴマー/酸化チタンナノコンポジットにおいて、1000 °Cで焼成させた後においても熱的に不安定なアナターゼ型結晶構造がナノコンポジット中に存在する結果は今までにその報告がないことから極めて興味深い知見である。

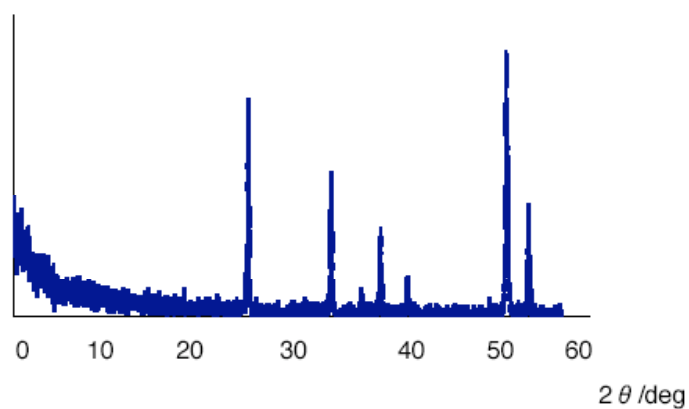


Fig. 4-27 X-ray diffraction patterns of  $R_F-(ACA)_n-R_F/TiO_2$  nanocomposites after calcination at 1000 °C  
(Run 2 in Table 2-7)

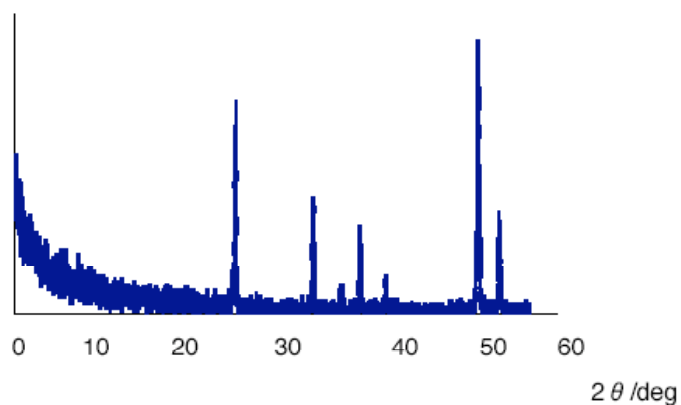


Fig. 4-28 X-ray diffraction patterns of  $R_F-(DMAA)_n-R_F/TiO_2$  nanocomposites after calcination at 1000 °C  
(see Scheme 2-7)

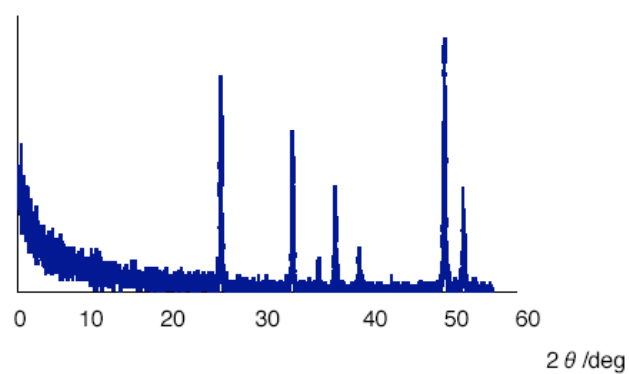


Fig. 4-29 X-ray diffraction patterns of  $R_F-(DOBAA)_n-R_F/TiO_2$  nanocomposites after calcination at 1000 °C  
(Run 1 in Table 2-1)

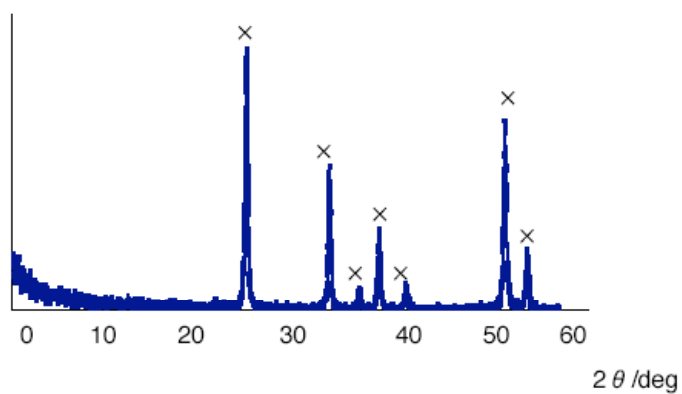


Fig. 4-30 X-ray diffraction patterns of  $R_F-(VM-SiO_2)_n-R_F/TiO_2$  nanocomposites after calcination at 1000 °C  
× : rutile-type  
(Run 2 in Table 3-1)



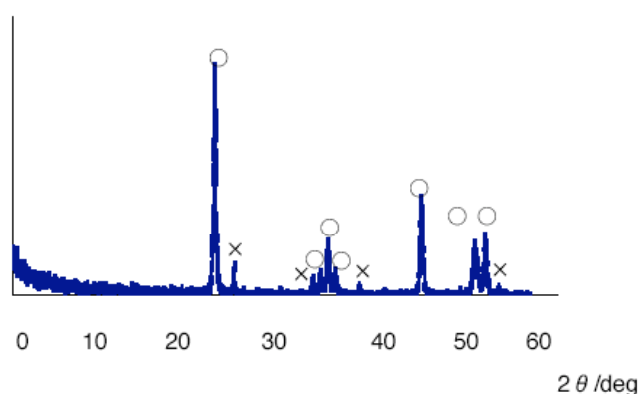


Fig. 4-31 X-ray diffraction patterns of  $R_F-(VM)_n-R_F/TiO_2$  nanocomposites after calcination at 1000 °C

(Run 1 in Table 3-1)

○ :anatase-type  
× :rutile-type

#### 4-4 まとめ

本研究により調製された一連のフルオロアルキル基含有オリゴマー/酸化チタンナノコンポジットの焼成前後におけるコンポジット中の酸化チタンの結晶構造について検討を行った。その結果、チタンアルコキシドを用い調製された  $R_F-(DMAA)_n-R_F/TiO_2$  ナノコンポジットおよび  $R_F-(DOBAA)_n-R_F/TiO_2$  ナノコンポジットは、これらコンポジットのXRD スペクトル測定により、酸化チタンはアモロファスな状態で存在していることがわかった。しかしながら、これらナノコンポジットを 800 °C で焼成させることにより、コンポジット中の酸化チタンは熱的に不安定なアナターゼ型酸化チタンに相転移することがわかった。一方、 $R_F-(ACA)_n-R_F/TiO_2$  ナノコンポジット中における酸化チタンはアモロ

ファスであるものの、800 °Cにおける焼成後においては、熱的に安定なルチル型酸化チタンに相転移することがわかった。

アナターゼ型およびルチル型酸化チタンを用い調製された一連のフルオロアルキル基含有オリゴマー/酸化チタンナノコンポジットにおいて、ルチル型酸化チタンを用い調製されたナノコンポジット類は 800 °Cにおける焼成後においても同じルチル型を保持することがわかった。しかしながら、コンポジット調製時に使用した原料のアナターゼ型酸化チタンが 800 °Cにおける焼成プロセスにより主にルチル型に相転移するのに対して、アナターゼ型酸化チタンにより調製されたフルオロアルキル基含有オリゴマー/酸化チタンナノコンポジットは 800 °Cにおける焼成後においてもアナターゼ型結晶構造を保持することがわかった。これらの結果より、本研究により調製された含フッ素オリゴマー/酸化チタンナノコンポジット中におけるアナターゼ型酸化チタンはオリゴマー中のフッ素さらにはオリゴマー中のアミド結合と強く相互作用し、アナターゼからルチルへの相転移を効率よく抑制されることが示唆された。特に興味深いことに、アナターゼ型酸化チタンにより調製された  $R_F-(VM-SiO_2)_n-R_F/TiO_2$  ナノコンポジットは原料のアナターゼ型酸化チタンが 1000 °Cにおける焼成後においてルチル型へ完全に相転移するのに対して、熱的に不安定なアナターゼ型結晶構造を主に保持する結果が得られた。この知見は今までに見られない極めて興味深い結果であり、今後新しいフッ素系機能性材料としての応用展開が大いに期待できる。

## 第5章: フルオロアルキル基含有オリゴマー/酸化チタンナノコンポジットの光触媒活性

### 5-1 緒言

本研究により調製された一連のフルオロアルキル基含有オリゴマー/酸化チタンナノコンポジットの光触媒活性を明確にさせることは、これらナノコンポジットの新しいタイプのフッ素系機能性材料への展開の観点からも興味深い。従来、アナターゼ型酸化チタンは序論において示したように光触媒活性を示すことが知られている。<sup>25)</sup> 例えば、アナターゼ型酸化チタンを光触媒とした芳香族化合物のペルフルオロアルキル化反応が最近報告された。<sup>25)</sup> そこで、本研究ではフルオロアルキル基含有オリゴマー/酸化チタンナノコンポジットを用いたキシレンの光ペルフルオロヘキシル化反応について、以下検討を行った。

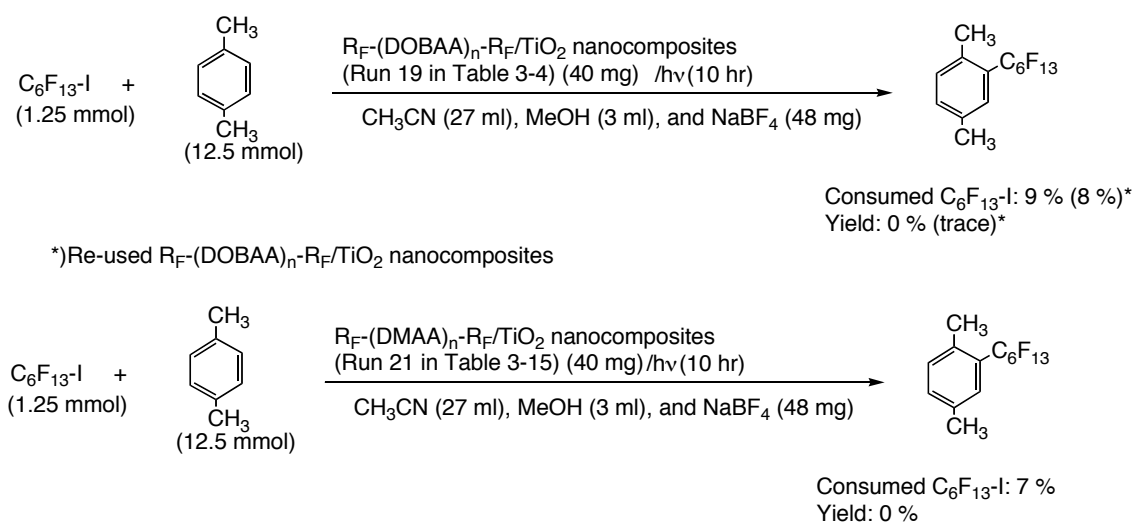
### 5-2 実験方法

$R_F-(DOBAA)_n-R_F/TiO_2$  ナノコンポジット (23 mg) をアセトニトリル (14 ml) 中に超音波照射下で分散させた。得られた分散溶液にメタノール (1.5 ml)、 $NaBF_4$  (28 mg) およびヨウ化ペルフルオロヘキシルを加え、窒素雰囲気下で攪拌を行った。次いで2つのメタルハライドランプ (National Sky-beam MT-70) で室温下、光照射を10時間行った。得られた反応溶液の濾過により、ナノコンポジットを分離させ、HPLCによりヨウ化ペルフルオロヘキシルの変化率および反応生成物の収率をそれぞれ測定した。

### 5-3 結果と考察

先の第2章に示したチタンテトライソプロポキシド  $[\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4]$  を用い調製された  $\text{R}_\text{F}-(\text{DOBAA})_n-\text{R}_\text{F}/\text{TiO}_2$  および  $\text{R}_\text{F}-(\text{DMAA})_n-\text{R}_\text{F}/\text{TiO}_2$  ナノコンポジットを触媒としたキシレンの光ペルフルオロヘキシル化反応について検討を行った。

結果を以下の Scheme 5-1 に示した。



Scheme 5-1

光触媒活性を示すアナターゼ型酸化チタン (40 mg) を用い、Scheme 5-1 に示した反応を検討したところ、 $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{I}$  の減少率は 62 % であり、ペルフルオロヘキシル化キシレンの消費された  $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{I}$  に対する収率は 51 % であった。しかしながら、Scheme 5-1 に示すように、 $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$  を用い調製された  $\text{R}_\text{F}-(\text{DOBAA})_n-\text{R}_\text{F}/\text{TiO}_2$  (以下の A 参照) および  $\text{R}_\text{F}-(\text{DMAA})_n-\text{R}_\text{F}/\text{TiO}_2$  ナノコンポジット (以下の B 参照) においては  $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{I}$  の減少率は 7 ~ 9 % と低く、さらには目的とする生成物は得られなかった。 $\text{R}_\text{F}-(\text{DOBAA})_n-\text{R}_\text{F}/\text{TiO}_2$  を用いた光触媒反応においては、反応後、本ナノコンポジットを回収し、同様に光反応を検

討したが目的物が生成しなかった。これらの結果は、第2章に示したように、 $R_F-(DOBAA)_n-R_F/TiO_2$  および  $R_F-(DMAA)_n-R_F/TiO_2$  ナノコンポジット中の酸化チタンがアモルファスであるため、触媒活性を示さなかったためと思われる。

そこで、本研究では酸化チタンナノ粒子を直接用い調製されたフルオロアルキル基含有オリゴマー/ $TiO_2$  ナノコンポジットを触媒とした光ペルフルオロヘキシル化反応について、以下検討を行った。結果を Table 5-1 に示した。なお、ナノコンポジットは以下 C～G に示したものを使用した。

A:  $R_F-(DOBAA)_n-R_F/TiO_2$ (anatase-type: content of  $TiO_2$  in composites 7%: see Run 19 in Table 3-4 )

B:  $R_F-(DMAA)_n-R_F/TiO_2$ (anatase-type: content of  $TiO_2$  in composites 6%; see Run 21 in Table 3-15 )

C:  $R_F-(VM-SiO_2)_n-R_F/TiO_2$  (anatase-type; content of  $TiO_2$  in composites 6%; see Run 13 in Table 3-5)

D:  $R_F-(DOBAA)_n-R_F/TiO_2$ (rutile-type: content of  $TiO_2$  in composites 7%: see Run 20 in Table 3-14)

E:  $R_F-(DMAA)_n-R_F/TiO_2$ (rutile-type: content of  $TiO_2$  in composites 6%; see Run 22 in Table 3-15)

F:  $R_F-(ACA)_n-R_F/TiO_2$ (rutile-type; content of  $TiO_2$  in composites 76%; see Run 14 in Table 3-15)

G:  $R_F-(VM)_n-R_F/TiO_2$  (rutile-type; content of  $TiO_2$  in composites 11%; see Run 2 in Table 3-1)

Table 5-1 Photochemical reaction of perfluorohexyl iodide (0.6 mmol) with p-xylene (6 mmol) in the presence of fluoroalkyl end-capped oligomers/TiO<sub>2</sub> nanocomposites in CH<sub>3</sub>CN (14 ml), MeOH(1.5 ml), and NaBF<sub>4</sub> (28 mg)

Run	additive	Conversion of C <sub>6</sub> F <sub>13</sub> I / %*	Yield of ArC <sub>6</sub> F <sub>13</sub> / %***
1	parent anatase-type TiO <sub>2</sub> (20 mg)	62 (10) <sup>a)</sup>	51 (0) <sup>a)</sup>
2	R <sub>F</sub> -(DMAA) <sub>n</sub> -R <sub>F</sub> /TiO <sub>2</sub> (anatase) (22 mg)	50 (4) <sup>a)</sup>	53 (0) <sup>a)</sup>
3	R <sub>F</sub> -(DOBAA) <sub>n</sub> -R <sub>F</sub> /TiO <sub>2</sub> (anatase) (23 mg) (20 mg)***	49(24)***	52(43)***
4	R <sub>F</sub> -(VM) <sub>n</sub> -R <sub>F</sub> /TiO <sub>2</sub> (anatase) (20 mg)	51	48
5	R <sub>F</sub> -(DOBAA) <sub>n</sub> -R <sub>F</sub> /TiO <sub>2</sub> (anatase)**** (20 mg)	27 (10) <sup>a)</sup>	44 (0) <sup>a)</sup>
6	R <sub>F</sub> -(DMAA) <sub>n</sub> -R <sub>F</sub> /TiO <sub>2</sub> (rutile)**** (15 mg)	4	0
7	R <sub>F</sub> -(ACA) <sub>n</sub> -R <sub>F</sub> /TiO <sub>2</sub> (rutile)**** (20 mg)	4	0
8	R <sub>F</sub> -(VM) <sub>n</sub> -R <sub>F</sub> /TiO <sub>2</sub> (anatase)**** (20 mg)	29 (26) <sup>a)</sup>	39 (42) <sup>a)</sup>
9	R <sub>F</sub> -(ACA) <sub>n</sub> -R <sub>F</sub> /TiO <sub>2</sub> (anatase)**** (22 mg)	41	47
10	R <sub>F</sub> -(VM) <sub>n</sub> -R <sub>F</sub> /TiO <sub>2</sub> (rutile) (20 mg)	21 <sup>a)</sup>	43 <sup>a)</sup>

a) after calcination at 1000 °C

\*Determined by HPLC

\*\* Yields were determined by HPLC based on the consumed C<sub>6</sub>F<sub>13</sub> I

\*\*\*Re-used composites after reaction

\*\*\*\*after calcination at 800 °C

Table 5-1 に示すように、アナターゼ型酸化チタンより調製された含フッ素ナノコンポジット (Run 2, 3, 4)において、アナターゼ型酸化チタンナノ粒子単独の触媒活性 (Run 1 in Table 5-1 参照)と同様な活性が見られ、目的とするペルフルオロヘキシル化キシレンが 48 ~ 53 %の収率で得られた。Run 3 に示すように、反応終了後に使用したナノコンポジットを回収し、再度、触媒として使用しても類似の触媒活性を示し、目的物が 43 %の収率で得られた。一方、ルチル型の酸化チタンを用い調製されたナノコンポジット (Run 6, 7)においては、触媒活性が見られず、目的物は得られなかった。これは、ルチル型酸化チタンが光触媒活性を示さない結果によるものである。

先の章で Run 2 ~ 4 に示されるアナターゼ型ナノコンポジットを 800 °Cで焼成させ

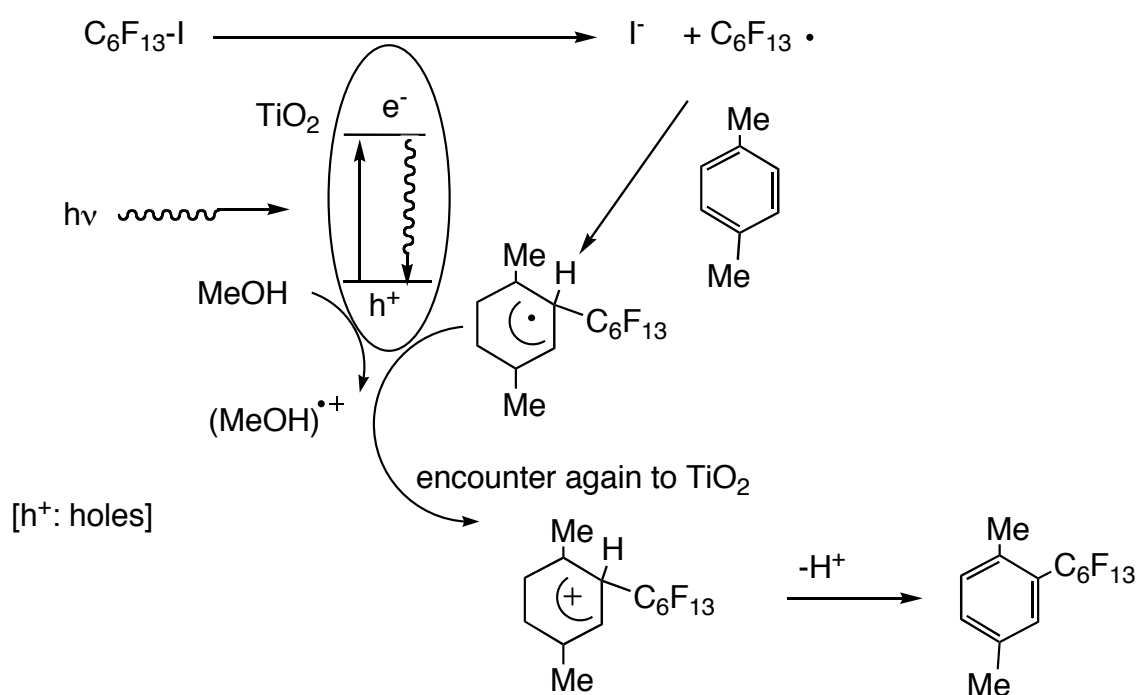
ると、アナターゼ型からルチル型へ一部結晶構造が転移するものの、アナターゼ型構造を保持することを明確にさせている。従って、Runs 8, 9 に示したように、800 °Cにおける焼成後においてもこれらナノコンポジットが光触媒活性を示し、目的物であるペルフルオロヘキシル化キシレンを 39 ~ 47 % の収率で得られた結果は、ナノコンポジット中の酸化チタンが焼成後においてもアナターゼ型結晶構造を一部保持していることを強く示唆している。

先の章の Fig. 4-10 に示したように、ルチル型  $R_F-(VM-SiO_2)_n-R_F/TiO_2$  ナノコンポジットは 1000 °C における焼成後においても、ルチル型結晶構造を保守に保持していることを示した。そこで本研究では、本コンポジットの 1000 °C における焼成後の酸化チタンの光触媒活性について同様に検討を行った。

その結果、Table 5-1 に示すように、ナノコンポジット調製時に使用したアナターゼ型酸化チタン (Run 1a) 参照)、アナターゼ型  $R_F-(DMAA)_n-R_F/TiO_2$  ナノコンポジット (Run 2 a) 参照) および  $R_F-(DOBAA)_n-R_F/TiO_2$  ナノコンポジット (Run 5-a) 参照) を 1000 °C でそれぞれ焼成させ、光触媒活性を検討したところ、目的とする生成物は全く得られず触媒活性を示さなかった。しかしながら興味深いことに、Table 5-1 の Run 8 の a) に示すように、1000 °C で焼成させた後のルチル型  $R_F-(VM-SiO_2)_n-R_F/TiO_2$  ナノコンポジットにおいては触媒活性が見られ、目的物が 42 % の収率で得られることがわかった。さらに興味深いことに、アナターゼ型ではなくルチル型の  $R_F-(VM-SiO_2)_n-R_F/TiO_2$  ナノコンポジットにおいても 1000 °C における焼成後においても光触媒活性が見られ、目的物が 43 % の収率で得られた。これらの知見は、1000 °C で焼成させた後において、ルチル型酸化チタンがルチル型結晶構造を保持するものの、含フッ素オリゴマーとの相互作用で新たに

触媒機能を発現することを示唆するもので、極めて興味深い知見といえる。

本研究に示されたフルオロアルキル基含有オリゴマー/酸化チタンナノコンポジットによる光オペルフルオロヘキシル化反応の反応機構は、酸化チタンによるフルオロアルキル化反応<sup>22)</sup>と同様に、ヨウ化ペルフルオロヘキシルが酸化チタンの光反応により一電子還元を受け、生成したペルフルオロヘキシルラジカルがキシレンと反応することにより進行するものと思われる (Scheme 5-2 参照)。



Scheme 5-2



#### 5-4 まとめ

本研究により調製されたフルオロアルキル基含有オリゴマー/酸化チタンナノコンポジットにおいて、ルチル型酸化チタンを用い調製されたナノコンポジットにおいては光触媒活性を示さないものの、アナターゼ型酸化チタンを用い調製されたフルオロアルキル基含有オリゴマー/酸化チタンナノコンポジットにおいては光触媒活性を示すことがわかった。特に、800 ℃もしくは 1000 ℃において焼成させた後においてもアナターゼ型結晶構造を保持する場合もしくはルチル型結晶構造を保持する場合においても光触媒活性を示すことがわかった。従って、本研究により新規に調製されたフルオロアルキル基含有オリゴマー/酸化チタンナノコンポジットはフッ素の高い界面活性な機能と酸化チタンに起因した高い光触媒活性を兼備した新しいフッ素系機能性材料として有用である。特に、本研究により開発されたフルオロアルキル基含有オリゴマー/酸化チタンナノコンポジット中におけるフルオロアルキル基含有オリゴマーは汎用の有機ポリマーさらにはガラス等の無機材料への表面処理剤として有用であることから、これらナノコンポジットは材料表面へフッ素による優れた界面活性な機能の付与以外に酸化チタンに起因した光触媒活性機能をも付与しうる材料として種々の分野への幅広い展開が今後大いに期待できる。

## 研究業績

### 1. 学会発表

#### (1) 日本化学会第 88 春季年会（立教大学池袋キャンパス）、2008 年 3 月

澤田恵理、苅谷拓郎、麦沢正輝、掛樋浩司、三浦雅嗣、井須紀文、長南幸安、

沢田英夫、「含フッ素高分子/酸化チタンナノコンポジットの調製と応用」

口頭発表 講演予稿集 1L6-35

#### (2) 第 57 回高分子学会年会大会（パシフィコ横浜）、2008 年 5 月

澤田恵理、苅谷拓郎、麦沢正輝、掛樋浩司、三浦雅嗣、井須紀文、長南幸安、

沢田英夫、「含フッ素高分子/酸化チタンナノコンポジットの調製と応用」

ポスター発表 講演予稿集 2Pf034

#### (3) 7<sup>th</sup> International Symposium on Polyelectrolytes, pp187, Coimbra, Portugal, 2008.

E. Sawada, T. Kariya, M. Mugisawa, H. kakehi, M. Miura, N. Isu, Y. Chounan, and H.

Sawada, “Preparation and Applications of Novel Fluorinated Oligomers/Titanium

Oxide Nanocomposites”

ポスター発表 講演予稿集 P#95

(4) Macro- and Supramolecular Architectures and Materials Synthesis, Dusseldorf,  
Germany, September, 2008.

E. Sawada, T. Kariya, M. Mugisawa, H. Kakehi, M. Miura, N. Isu, Y. Chounan, and H.  
Sawada, "Preparation and Applications of Novel Fluorinated Oligomer/ Titanium  
Oxide Nanocomposites"

ポスター発表 講演予稿集 P088

(5) 平成 20 年度化学系学協会東北大会（八戸工業大学）2008 年 10 月

澤田恵理、荻谷拓郎、麦沢正輝、掛樋浩司、三浦雅嗣、井須紀文、長南幸安、  
沢田英夫、「含フッ素高分子/酸化チタンナノコンポジットの調製と表面改質  
剤への応用」

ポスター発表 講演予稿集 3P027

(6) 2008 高分子学会東北研究発表会（東北大学）2008 年 11 月

澤田恵理、荻谷拓郎、麦沢正輝、掛樋浩司、三浦雅嗣、井須紀文、長南幸安、  
沢田英夫、「含フッ素高分子/酸化チタンナノコンポジットの調製と表面改質  
剤への応用」

口頭発表 講演予稿集 B10

(7) 第 32 回フッ素化学討論会（名古屋国際会議場）2008 年 11 月

澤田恵理、荻谷拓郎、麦沢正輝、掛樋浩司、三浦雅嗣、井須紀文、長南幸安、

沢田英夫、「含フッ素高分子/酸化チタンナノコンポジットの調製と表面改質剤への応用」

ポスター発表 予稿集 P-61

(8) 材料技術研究協会討論会（東京理科大学野田キャンパス）2008 年 12 月

澤田恵理、荻谷拓郎、麦沢正輝、掛樋浩司、三浦雅嗣、井須紀文、長南幸安、沢田英夫、「含フッ素高分子/酸化チタンナノコンポジットの調製と表面改質剤への応用」、材料技術研究協会討論会（東京理科大学野田キャンパス）

ポスター発表 講演予稿集 P-56

(9) 日本化学会第 89 春季年会（日本大学船橋キャンパス）、2009 年 3 月

澤田恵理、荻谷拓郎、麦沢正輝、掛樋浩司、三浦雅嗣、井須紀文、佐藤有亮、長南幸安、沢田英夫、「酸化チタンナノ粒子を用いた含フッ素オリゴマー/酸化チタンナノコンポジット類の調製と応用」

ポスター発表 講演予稿集 1P-165(2009).

(10) 日本化学会第 89 春季年会（日本大学船橋キャンパス）、2009 年 3 月

澤田恵理、荻谷拓郎、麦沢正輝、掛樋浩司、三浦雅嗣、井須紀文、佐藤有亮、長南幸安、沢田英夫、「酸化チタンナノ粒子を用いた含フッ素オリゴマー/酸化チタンナノコンポジットによるガラスの表面改質」

口頭発表 講演予稿集 2L2-41(2009).

(11) 第 58 回高分子学会年次大会（神戸国際会議場）2009 年 5 月

澤田恵理、荻谷拓郎、麦沢正輝、掛樋浩司、三浦雅嗣、井須紀文、佐藤有亮、長南幸安、沢田英夫、「フルオロアルキル基含有アクリル酸オリゴマー/酸化チタンナノコンポジットによるガラスの表面改質」

口頭発表 講演予稿集 1H25 （インフルエンザのため中止）

(12) 17<sup>th</sup> International Conference on Composites or Engineering, Honolulu, Hawaii,

USA,2009.

E. Sawada, T. Kariya, M. Mugisawa, H.Kakehi, M.Miura, N. Isu, Y. Chounan, and H. Sawada, “Preparation and Applications of Novel Fluorinated Oligomer/ Titanium Oxide Nanocomposites”

口頭発表

(13) 色材研究発表会（エル・おおさかキャンパス）、2009 年 11 月

澤田恵理、掛樋浩司、三浦雅嗣、井須紀文、佐藤有亮、長南幸安、沢田英夫、「含フッ素オリゴマー/酸化チタンナノコンポジットの調製とその応用」、

ポスター発表 講演予稿集 P05

(14) 日本化学会第 90 回春季年会（近畿大学本部キャンパス）、2010 年 3 月

澤田恵理、飯塚真理、吉田正人、掛樋浩司、三浦雅嗣、井須紀文、佐藤有亮、長南幸安、沢田英夫、「フルオロアルキル基含有オリゴマー/酸化チタンナノコンポジットの光触媒への応用」、ポスター発表予定

## 2. 受賞

- (1) 2008 年材料技術研究討論会におけるポスター発表に対して、ゴールドポスター賞を受賞(2008 年 12 月)
- (2) フッ素系機能性材料に関する研究に対して弘前大学学長表彰を受賞(2009 年 2 月)
- (3) 2009 年色材協会研究発表会におけるポスター発表に対して、優秀ポスター賞を受賞(2009 年 10 月)

## 3. 研究論文

- (1) H. Sawada, E. Sawada, H. Kakehi, T. Kariya, M. Mugisawa, Y. Chounan, M. Miura, and N. Isu 「 Efficient preparation of novel fluoroalkyl end-capped oligomer/titanium dioxide nanocomposites」 , *Polym. Composites*, **30**, 1848 ~ 1853 (2009).
- (2) Eri Sawada, Hiroshi Kakehi, Yukiyasu Chounan, Masashi Miura, Yusuke Sato, Norifumi Isu, and Hideo Sawada, 「 UV-induced Switching Behavior of Novel Fluoroalkyl End-capped Vinyltrimethoxysilane Oligomer/Titanium Oxide Nanocomposite between Superhydrophobicity and Superhydrophobicity with Good Oleophobicity」 , submitted (現在投稿中)

## 参考文献

- 1) 橋本和仁・藤嶋昭編、「酸化チタンの光触媒のすべて」、シーエムシー (1998).
- 2) 清野学、技報堂、「酸化チタン」(1991).
- 3) Landolt-Bornstein, Numerical Data and Functional Relationship in Science and Technology, Ed, Madelug, 9. 15. 2. 1, Springer-Verlag.
- 4) M.Voinov, J.Augustynski, in “Heterogeneous Photocatalysis” Ed. By M. Schiavello, John Wiley & Sons (1995).
- 5) L. Kavan, et al. , *J.Am. Chem. Soc.* , **118**, 6716 (1996).
- 6) 藤嶋昭・橋本和仁・渡部俊也著、「光触媒のしくみ」、日本実業出版社 (2000).
- 7) 埴田博史、「トコトンやさしい光触媒の本」、B&T ブックス日刊工業新聞社 (2003).
- 8) T. C. Chang, Y. T. Wang, Y. S. Hong, and Y. S. Chiu, *Thermochimica Acta*, **390**, 93 (2002).
- 9) J. Zhang, S. Luo, and L. Gui, *J. Mater. Sci.*, **32**, 1469 (1997).
- 10) M.-P. Zhang, Y.-P. Jin, G.-L. Jin, and M.-Y. Gu, *J. Mater. Sci. Lett.*, **19**, 433 (2000).
- 11) F. Perrin, V. Nguyen, and J. Vernet, *Polym. Int.*, **51**, 1013 (2002).
- 12) a) D. Cochon, P. Hendlinger, and A. Laschewsky, *Colloid Polym. Sci.*, **273**, 1138 (1995);  
b) H. Sawada, *J. Fluorine Chem.*, **121**, 111 (2003).
- 13) a) H. Sawada et al., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 143 (1994);  
b) H. Sawada et al., *J. Fluorine Chem.*, **74**, 21 (1995);  
c) H. Sawada, *Prog. Polym. Sci.*, **32**, 509 (2007).
- 14) a) H. Sawada, N. Itoh et al., *Langmuir*, **10**, 994 (1994);

- b) H. Sawada, K. Tanba et al., *J. Fluorine Chem.*, **77**, 51 (1996);
- c) J. Nakagawa, H. Sawada, M. Abe, et al. *Langmuir*, **14**, 2055 (1998);
- d) J. Nakagawa, H. Sawada, M. Abe, et al. *Langmuir*, **14**, 2061 (1998).
- 15) H. Sawada, K. Ikeno, and T. Kawase, *Macromolecules*, **35**, 4306 (2002).
- 16) 北爪、淵上、沢田、伊藤、「イオン液体-常識を覆す不思議な塩-」、コロナ社 (2005).
- 17) H. Sawada, A. Sasaki, K. Sasazawa et al., *Colloid Polym. Sci.*, **283**, 583 (2005).
- 18) H. Sawada and R. Kasai, *Polym. Adv. Technol.*, **16**, 655 (2005).
- 19) T. Nakashima and N. Kimizuka, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 6386 (2003).
- 20) H. Sawada. T. Narumi et al., *Colloid Polym. Sci.*, **284**, 551 (2006).
- 21) H. Yoshida, T. Narumi, and H. Sawada, *J. Oleo Sci.*, **56**, 377 (2007).
- 22) H. Sawada, E. Sawada, H. Kakehi, T. Kariya, M. Mugisawa, Y. Chounan, M. Miura, and N. Isu, *Polym. Composites*, **30**, 1848 (2009).
- 23) H. Sawada, T. Suzuki, H. Takashima, and K. Takishita, *Colloid Polym. Sci.*, **286**, 1569 (2008).
- 24) 古南博・大谷文章、電気化学, **66**, 966 (1998).
- 25) M. Iizuka and M. Yoshida, *J. Fluorine Chem.*, **130**, 926 (2009).



## 謝辞

本研究を行うにあたり、ご指導下さいました教育学研究科教授 長南幸安 博士、理工学研究科教授 澤田英夫 博士に心から感謝致します。

また、触媒活性に関するご助言を下さいました島根大学医学部教授 吉田正人 博士、XRD、TGA に関してご助言を下さいました（株）INAX 掛樋浩司 博士に心から感謝致します。

SEM 観察に関してご支援下さいました弘前大学 対馬 技官に感謝致します。

本実験を遂行するにあたり、実験方法などをご指導下さいました元理工学研究科 澤田研究室 麦沢正輝 博士、苅谷拓朗 修士に感謝致します。

最後に、研究生生活を送るにあたり、さまざまなご支援を下さいました長南研究室、澤田研究室の皆様にお礼申し上げます。