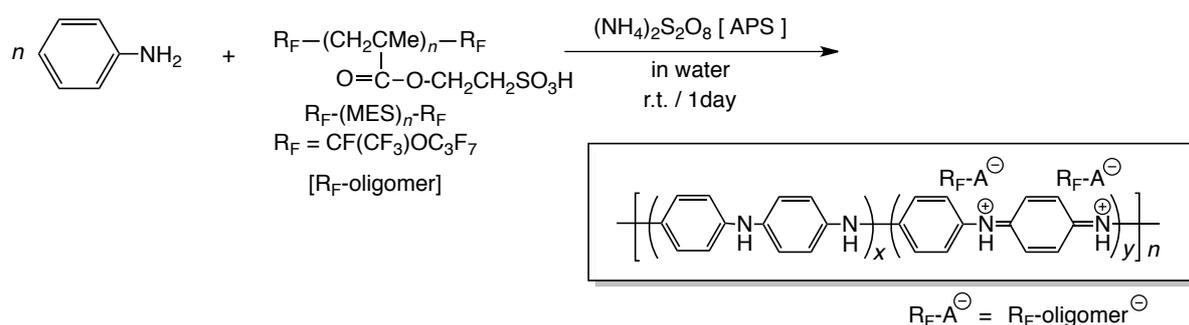


学 位 論 文 の 要 旨

専 攻	機能創成科学 専攻	ふりがな 氏 名	つづきいし たいき 續 石 大 気
学位論文題目	Preparation and applications of fluoroalkyl end-capped oligomers/polyaniline nanocomposites （フルオロアルキル基含有オリゴマー/ポリアニリンナノコンポジット類の調製とその応用）		
<p>[緒言]</p> <p>フルオロアルキル基含有オリゴマー類は末端に導入されたフルオロアルキル基同士の凝集作用により、水やメタノール等の汎用の有機溶媒中においてナノレベルの高分子集合体を形成する。¹⁻³⁾ 特に、これら含フッ素高分子集合体はその分子集合体コア内へフラーレンや金ナノ粒子等のゲスト分子をカプセル化し、種々の溶媒に対して高い分散安定性を示す含フッ素オリゴマーナノコンポジット類へと誘導できる。⁴⁾ 一方、一連の導電性高分子の中でポリアニリン (PAn)は空気や湿気に対する安定性が高く、簡便かつ安価に合成できることから注目されている。⁵⁻⁷⁾ しかしながら、PAn は一般に種々の溶媒に対する溶解性が低く、融点を持たないため、成膜や加工しにくいという欠点を有している。^{7,8)} 従って、フルオロアルキル基含有オリゴマー類と PAn との相互作用による種々の溶媒に対し、高い分散安定性を示すフルオロアルキル基含有オリゴマー/ポリアニリンナノコンポジット類の開発は、フッ素の機能と PAn の機能が融合した新しいフッ素系機能性材料の創成に繋がることから興味深い。^{9,10)} そこで本研究では、フルオロアルキル基含有オリゴマー/PAn ナノコンポジット類の調製とその応用について検討を行った。さらに本研究では、得られた一連のフルオロアルキル基含有オリゴマー/PAn ナノコンポジットと種々の基質との相互作用による、対応する基質がカプセル化された含フッ素オリゴマー/PAn ナノコンポジット類の調製とその応用についても検討を行った。</p> <p>[実験、結果、考察]</p> <p>[1] 新規なフルオロアルキル基含有オリゴマー/ポリアニリン (PAn)、<i>N,N'</i>-ジフェニル-1,4-フェニレンジアミン (An-dimer)ナノコンポジット類の調製とその応用 ¹¹⁾</p> <p>フルオロアルキル基含有2-メタクリロイルオキシエタンスルホン酸オリゴマー [$R_F-(MES)_n-R_F$]存在下におけるペルオキシ二硫酸アンモニウム (APS)を重合開始剤としたアニリンのレドックス重合を行うことにより、緑色の目的とする含フッ素オリゴマー/ポリアニリン (PAn)ナノコンポジットの調製を行った (Scheme 1参照)。カルボキシル基またはスルホベータインタイプセグメントを有する含フッ素オリゴマー類においても同様な条件下で調製を行った。さらに本研究では、ポリアニリンの基本モノマー単位と考えられる<i>N,N'</i>-ジフェニル-1,4-フェニレンジアミン (An-dimer)と含フッ素オリゴマー類</p>			

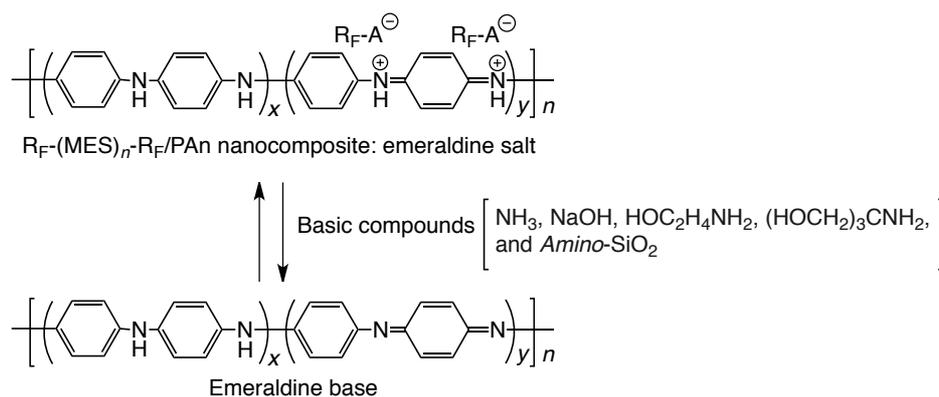
とのナノコンポジット化についても同様に検討を行った。



得られた一連のコンポジット類は、ナノサイズに制御された微粒子であり、水やメタノール等の汎用の有機溶媒に対して効率良く分散することがわかった。得られた一連の含フッ素オリゴマー/**PAn** ナノコンポジットのUV-visスペクトルはプロトン化された**PAn**に起因した吸収が観測されたことから、コンポジット中において含フッ素オリゴマーと**PAn**は効率良く相互作用することが明らかとなった。

[II] 種々の塩基性化合物と含フッ素 2-メタクリロイルオキシエタンスルホン酸オリゴマー/ポリアニリン (**PAn**)ナノコンポジットとの相互作用による着色挙動¹²⁾

フルオロアルキル基含有 2-メタクリロイルオキシエタンスルホン酸オリゴマー [R_F-(MES)_n-R_F]/ポリアニリン (**PAn**)ナノコンポジットとアンモニアさらにはアミノ基含有シリカ微粒子 (**Amino-SiO₂**)等の種々の塩基性化合物との相互作用について検討を行った (Scheme 2 参照)。



R_F-(MES)_n-R_F/**PAn** ナノコンポジットより調製されたキャストフィルム表面にアンモニア蒸気を接触させることにより緑色からワインレッド色へ色変化し、さらにはその後空气中に放置させることにより緑色へと戻るケモクロミック挙動を示すことがわかった (Fig. 1 参照)。

一方、R_F-(MES)_n-R_F/**PAn** ナノコンポジットと **Amino-SiO₂** との相互作用により、紫色を呈した

$R_F-(MES)_n-R_F/PAn/Amino-SiO_2$ ブレンドハイブリッドが得られた。得られたブレンドハイブリッド粉末はフッ素系溶媒中においては青色から灰白色へ変化し、その溶媒を減圧下で除去させ、さらにその後メタノール中に分散させることにより青色へと戻るソルバトクロミック挙動を示すことができた。

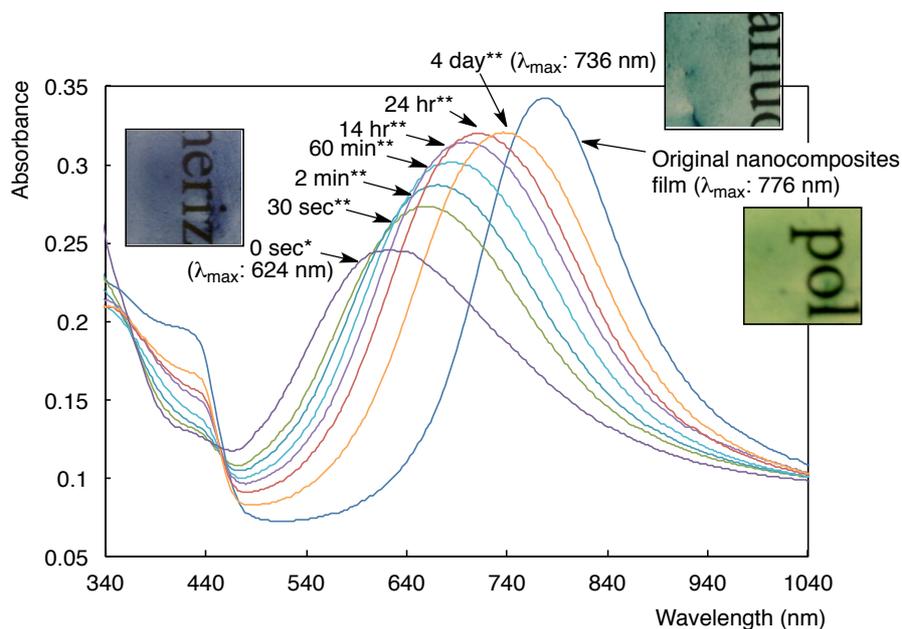
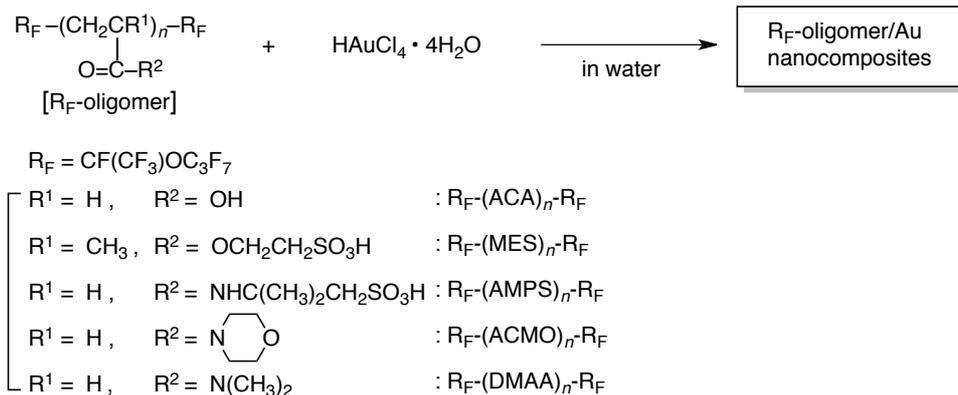


Fig. 1 Changes in the UV-vis spectra of the $R_F-(MES)_n-R_F/PAn$ nanocomposite film after exposure to ammonia vapor and storage in the dark at room temperature.
*Just after exposure to ammonia vapor.
**Storage time in the dark.

[□]フルオロアルキル基含有含オリゴマー、フルオロアルキル基含有オリゴマー/シリカナノコンポジットおよびフルオロアルキル基含有オリゴマー/ポリアニリン (PAn)ナノコンポジット存在下における金ナノ粒子の調製¹³⁾

フルオロアルキル基含有アクリル酸オリゴマー [$R_F-(ACA)_n-R_F$]、アクリロイルモルホリンオリゴマー [$R_F-(ACMO)_n-R_F$]、2-メタクリロイルオキシエタンスルホン酸オリゴマー [$R_F-(MES)_n-R_F$]、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸オリゴマー [$R_F-(AMPS)_n-R_F$]および N,N -ジメチルアクリルアミドオリゴマー [$R_F-(DMAA)_n-R_F$]存在下における金イオンの自動還元により、535 nm 付近にシャープなプラズモン吸収を示す対応する含フッ素オリゴマー/金ナノコンポジット類の調製を行った (Scheme 3 参照)。



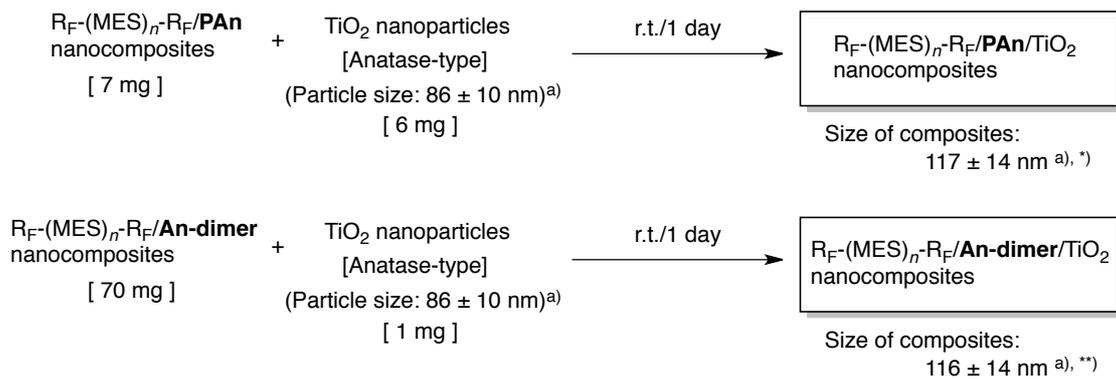
Scheme 3

一連の含フッ素オリゴマー類において、 $\text{R}_F\text{-(ACA)}_n\text{-R}_F$ オリゴマーおよび $\text{R}_F\text{-(ACMO)}_n\text{-R}_F$ オリゴマーは他の含フッ素オリゴマー類や対応するフッ素を含まないオリゴマー類が金ナノ粒子を生成させないのに対し、温和な条件下において金ナノ粒子を効率良く生成させることができた。一方、 $\text{R}_F\text{-(ACA)}_n\text{-R}_F$ オリゴマーおよび $\text{R}_F\text{-(ACMO)}_n\text{-R}_F$ オリゴマーとテトラエトキシシランおよびシリカナノ粒子とのアルカリ性条件下におけるゾル-ゲル反応により調製された対応する含フッ素オリゴマー/シリカナノコンポジットは、室温下における金イオンの自動還元により、そのコンポジットコア内へ金ナノ粒子をカプセル化させることができた。興味深いことに、これら金ナノ粒子をカプセル化させた含フッ素オリゴマー/シリカナノコンポジットは、800°C焼成前後においても 525 nm 付近に同様なプラズモン吸収を示すことができた。

$\text{R}_F\text{-(MES)}_n\text{-R}_F$ オリゴマーおよび $\text{R}_F\text{-(AMPS)}_n\text{-R}_F$ オリゴマーにおいては、金イオンの自動還元が進行しなかった。しかしながら、含フッ素オリゴマー/ポリアニリン (**PAn**) ナノコンポジットは室温下、コンポジット中の **PAn** の酸化により金ナノ粒子が生成した。特にその酸化過程において、コンポジット中の **PAn** はポリエメラルディン塩から酸化型のペルニグリアニリンへの可逆的な構造変化が観測された。

[□] フルオロアルキル基含有オリゴマー/ポリアニリン (**PAn**)/酸化チタンおよび *N,N'*-ジフェニル-1,4-フェニレンジアミン (**An-dimer**)/酸化チタンナノコンポジットの調製とフォトクロミズム挙動¹²⁾

フルオロアルキル基含有 2-メタクリロイルオキシエタンスルホン酸オリゴマー [$\text{R}_F\text{-(MES)}_n\text{-R}_F$]/ポリアニリン (**PAn**) ナノコンポジットおよび $\text{R}_F\text{-(MES)}_n\text{-R}_F$ /*N,N'*-ジフェニル-1,4-フェニレンジアミン (**An-dimer**) ナノコンポジットと酸化チタンナノ粒子との相互作用により、種々の溶媒に対して高い分散安定性を示す $\text{R}_F\text{-(MES)}_n\text{-R}_F$ /**PAn**/ TiO_2 ナノコンポジットおよび $\text{R}_F\text{-(MES)}_n\text{-R}_F$ /**An-dimer**/ TiO_2 ナノコンポジットの調製を行った (Scheme 4 参照)。



a) Determined by dynamic light scattering(DLS) measurements

*) Average particle size of parent of $R_F-(MES)_n-R_F/\mathbf{PAn}$ nanocomposites: 33 ± 5 nm

**) Average particle size of parent of $R_F-(MES)_n-R_F/\mathbf{An-dimer}$ nanocomposites: 11 ± 2 nm

Scheme 4

これら2種類の含フッ素酸化チタンナノコンポジットは異なるフォトクロミック挙動を示すことがわかった。すなわち、 $R_F-(MES)_n-R_F/\mathbf{PAn}/TiO_2$ ナノコンポジットは、UV 光照射と暗所放置により 760 ~ 820 nm 付近におけるポーラロン吸収の可逆的な波長変化を示した (Fig. 2 参照)。一方、 $R_F-(MES)_n-R_F/\mathbf{An-dimer}/TiO_2$ ナノコンポジットは同様な条件下において、青色から無色への可逆的な色変化 (可逆的な吸光度変化)を示すことがわかった (Fig. 3 参照)。

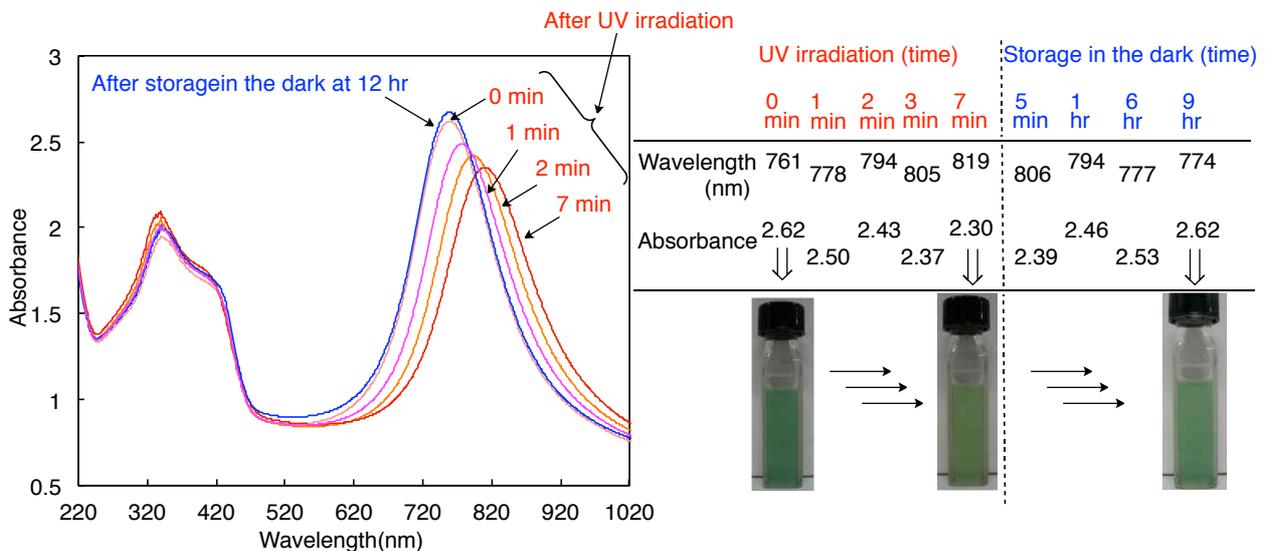


Fig. 2 UV-vis spectra and photographs of aqueous methanol solutions of $R_F-(MES)_n-R_F/\mathbf{PAn}/TiO_2$ nanocomposites after UV irradiation ($\lambda_{max} = 365$ nm) and storage in the dark at room temperature. Concentrations of $R_F-(MES)_n-R_F/\mathbf{PAn}$ nanocomposites 117 mg/dm³; concentrations of TiO_2 nanoparticles 100 mg/dm³.

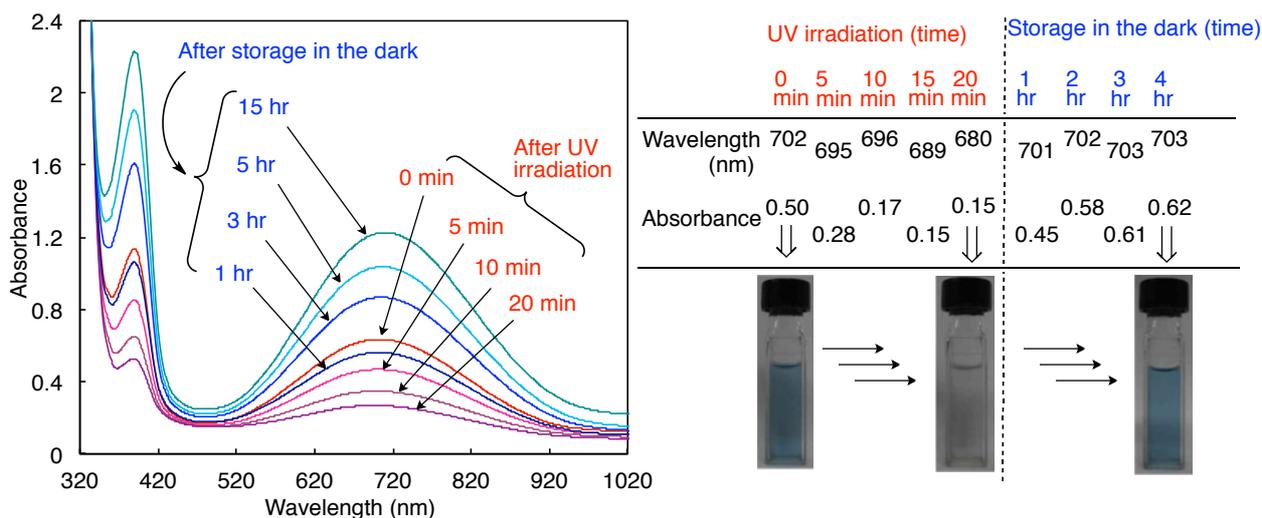


Fig. 3 UV-vis spectra and photographs of methanol solutions of $R_F-(MES)_n-R_F/An-dimer/TiO_2$ nanocomposites after UV irradiation ($\lambda_{max} = 365$ nm) and storage in the dark at room temperature. Concentration of $R_F-(MES)_n-R_F/An-dimer$ nanocomposites 1167 mg/dm³; concentration of TiO_2 17 mg/dm³.

[参考文献]

- 1) H. Sawada, *J. Fluorine Chem.*, **105**, 219 (2000).
- 2) H. Sawada, *Prog. Polym. Sci.*, **32**, 509 (2007).
- 3) H. Sawada, *Polym. J.*, **39**, 637 (2007).
- 4) H. Sawada, *Polym. Chem.*, **3**, 46 (2012).
- 5) J. C. Chaing and A. G. MacDiarmid, *Synth. Met.*, **1**, 193 (1986).
- 6) E. T. Kang, K. G. Neoh, and K. L. Tan, *Prog. Polym. Sci.*, **23**, 277 (1998).
- 7) S. Bhadra, D. Khastgir, N. K. Singha, and J. H. Lee, *Prog. Polym. Sci.*, **34**, 783 (2009).
- 8) W. J. Feast, J. Tsibouklis, K. L. Pouwer, L. Groenendaal, and E. W. Meijer, *Polymer*, **37**, 5017 (1996).
- 9) 續石大気, 沢田英夫, *オレオサイエンス*, **14**, 55 (2014).
- 10) 沢田英夫, 續石大気, *導電性フィラー・導電助剤*, in press.
- 11) H. Sawada, T. Tsuzuki-ishi, T. Kijima, M. Iizuka and M. Yoshida, *Colloid Polym. Sci.*, **289**, 1103 (2011).
- 12) T. Tsuzuki-ishi and H. Sawada, *Colloid Polym. Sci.*, **293**, 1237 (2015).
- 13) T. Tsuzuki-ishi and H. Sawada, *Colloid Polym. Sci.*, **292**, 2959 (2014).
- 14) H. Sawada, T. Tsuzuki-ishi, T. Kijima, J. Kawakami, M. Iizuka and M. Yoshida, *J. Colloid Interface Sci.*, **359**, 461 (2011).