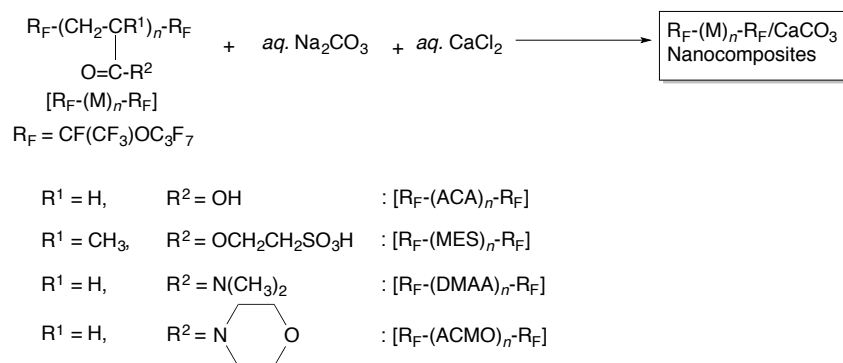


様式第2号（第5条，第11条関係）

学位論文の要旨

専攻	機能創成科学 専攻	ふりがな 氏名	さいとう ともや 齋藤 禎也
学位論文題目	Preparation and Applications of Organofluorine Compounds/Calcium Nanocomposites (有機フッ素化合物/カルシウムナノコンポジット類の調製と応用)		
<p>【緒言】</p> <p>有機/無機コンポジット材料は、有機物と無機物の機能を兼ね備え、さらにはそれら個々には見られない新たな機能を示すため、種々の分野において応用されている材料である。¹⁾ 一方、有機フッ素化合物は、炭化水素化合物に比べユニークな性質を示すものが多いため種々の分野で注目されている材料である。²⁾ これら有機フッ素化合物の中で、フルオロアルキル基が高分子主鎖両末端に導入されたフルオロアルキル基含有オリゴマー類 $[R_F-(M)_n-R_F]$ は、高い界面活性な性質さらには種々の溶媒中におけるナノレベルの分子集合体形成など、優れた性質を示すため注目されている。³⁾ $R_F-(M)_n-R_F$ オリゴマーが形成する分子集合体は、シリカナノ粒子や酸化チタンなどの無機微粒子をゲスト分子として分子集合体コア内にカプセル化することができ、有機/無機ナノコンポジット材料の調製が可能となる。³⁾ 例えば、$R_F-(M)_n-R_F$ オリゴマー存在下、シリカナノ粒子とテトラエトキシシラン (TEOS) とのアルカリ性条件下におけるゾル-ゲル反応により、$R_F-(M)_n-R_F$/シリカナノコンポジットが調製できる。得られたナノコンポジット中の $R_F-(M)_n-R_F$ オリゴマーは、アルカリ性条件下におけるゾル-ゲル反応時に、結合エネルギーの強い Si-F 結合 (129 kcal or 540 kJ/mol)⁴⁾ を有するアンモニウムヘキサフルオロシリケート $[(NH_4)_2SiF_6]$ が副生するため、800 °C 焼成後においても不燃性を示すことが併せて報告されている。⁵⁾ 従って、Si-F 結合よりも強い結合エネルギーを有する Ca-F 結合 (132 kcal or 552 kJ/mol)⁶⁾ に起因した強い相互作用を活かした新規なフッ素系機能性材料の創製は、極めて興味深い検討項目である。そこで本研究では、新しいタイプの有機フッ素化合物/カルシウム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なった。</p> <p>【実験・結果・考察】</p> <p>【I】 種々のフルオロアルキル基含有オリゴマー/炭酸カルシウムナノコンポジット類の調製と熱安定性⁷⁾</p> <p>Scheme 1 に示す一連のフルオロアルキル基含有オリゴマー存在下、塩化カルシウムと炭酸ナトリウムとの反応により、対応する含フッ素オリゴマー/炭酸カルシウムナノコンポジット類の調製を行なった (Scheme 1 参照)。得られたコンポジット類の熱安定性について検討を行った結果、特定の条件下において調製されたコンポジットにおいては、コンポジット中の含フッ素オリゴマーに対応する明確な</p>			

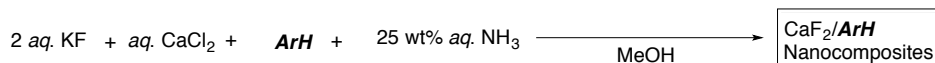
熱重量減少を示さず、800 °C 焼成後においてコンポジットコア内の含フッ素オリゴマーが不燃性を示すことを明らかにさせた。さらに、これら熱重量減少を示さない 800 °C 焼成前後のコンポジットは、汎用の有機高分子材料であるポリメチルメタクリレート (PMMA) の表面改質に応用することができ、800 °C 焼成後のコンポジットを用いて改質された PMMA フィルム表面に、汎用のフッ素系高分子材料である PTFE 表面と同等なフッ素に起因した高い撥油性を付与させることに成功した。



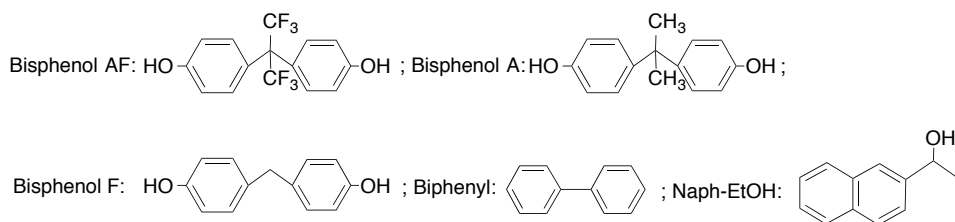
Scheme 1

[II] 800 °C 焼成後において可燃性および不燃性を示すフッ化カルシウム/低分子芳香族化合物ナノコンポジット類の調製⁸⁾

種々の低分子芳香族化合物 (*ArH*) として、bisphenol AF、bisphenol A、bisphenol F、biphenyl および 1-(2-naphthyl)ethanol (Naph-EtOH) にそれぞれ注目し、これら *ArH* 存在下、塩化カルシウムとフッ化カリウムとのアルカリ性条件下における反応により、対応するフッ化カルシウム/*ArH* ナノコンポジットの調製を行なった (Scheme 2 参照)。



ArH: Bisphenol AF, Bisphenol A, Bisphenol F, Biphenyl, 1-(2-naphthyl)ethanol [Naph-EtOH]



Scheme 2

得られたコンポジット類の熱安定性を熱重量分析 (TGA) 測定により検討を行なった。その結果、酸性を示すヒドロキシル基を含まない Naph-EtOH もしくはヒドロキシル基を含まない biphenyl においては、800 °C 焼成後においてコンポジット中の芳香族化合物に対応する明確な熱重量減少を示すのに対し、酸性を示すヒドロキシル基を有する bisphenol AF、bisphenol A および bisphenol F においては、コンポジット中の芳香族化合物に対応する明確な熱重量減少を 800 °C 焼成後においても示さず、不燃

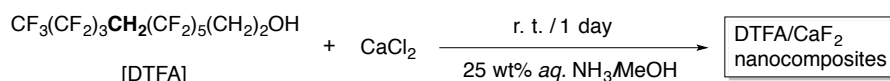
性を示すことを明らかにさせた。従って、フッ化カルシウムによる不燃性の付与には、酸性を示すヒドロキシル基が必要であることがわかった。

[Ⅲ] 種々の含フッ素アルコール類と塩化カルシウムとの反応による含フッ素アルコール/フッ化カルシウムナノコンポジットの調製と熱安定性およびこれらナノコンポジットの表面改質剤への応用⁹⁾

Fig. 1 に示す種々の構造を有する含フッ素アルコール類と塩化カルシウムとのアルカリ性条件における反応により、対応する含フッ素アルコール/フッ化カルシウムナノコンポジットの調製について検討を行なった。その結果、これら含フッ素アルコール類の中で、フルオロアルキル鎖内部にメチレン基を有する含フッ素アルコール [CF₃(CF₂)₃CH₂(CF₂)₅(CH₂)₂OH; DTFA] においてのみ、目的とする含フッ素アルコール/フッ化カルシウムナノコンポジット白色粉末を得ることができた (Scheme 3 参照)。

Abbreviation	Structure	Abbreviation	Structure
FA-4:	CF ₃ (CF ₂) ₃ (CH ₂) ₂ OH	PO-3-OH:	CF ₃ CF ₂ CF ₂ O-CF(CF ₃)CF ₂ O-CF(CF ₃)CH ₂ OH
FA-6:	CF ₃ (CF ₂) ₅ (CH ₂) ₂ OH	PO-6-OH:	CF ₃ CF ₂ CF ₂ O-(CF(CF ₃)CF ₂ O) ₄ -CF(CF ₃)CH ₂ OH
FA-8:	CF ₃ (CF ₂) ₇ (CH ₂) ₂ OH		
DTFA:	CF ₃ (CF ₂) ₃ CH ₂ (CF ₂) ₅ (CH ₂) ₂ OH		

Fig. 1 Molecular structures and abbreviations of fluorinated aliphatic alcohols used

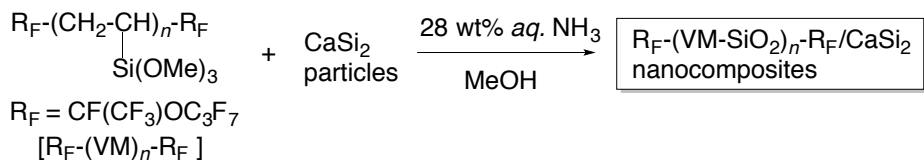


Scheme 3

DTFA においてのみ目的とするコンポジットが得られた結果は、フルオロアルキル鎖内部に導入されたメチレン水素の酸性度が、同一アルコール中の他の水素、さらには他の含フッ素アルコール中のエチレン水素およびヒドロキシル水素よりも酸性度がより高く、フルオロアルキル鎖内部に導入されたメチレンと隣接するフッ素との脱 HF 反応が効率良く進行し、目的とするフッ化カルシウムナノコンポジットが得られるためであり、この結果は分子軌道法による計算結果からも強く示唆される。得られた DTFA/CaF₂ ナノコンポジットは、800 °C 焼成後においてもコンポジット中の DTFA に対応する熱重量減少を全く示さず、コンポジット中の DTFA が不燃性を示すことが明らかとなった。さらに、800 °C 焼成前後におけるこのコンポジットは PMMA の表面改質剤へ応用することができ、改質 PMMA フィルム表面にコンポジット中のフルオロアルキル基に起因した高い撥油性および低屈折率性を付与させることができた。

[Ⅳ] 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/カルシウムシリサイドナノコンポジットによる超親水・超撥油性改質ガラスの作製 - これらナノコンポジットの焼成プロセスによるフッ化カルシウムの生成¹⁰⁾

カルシウムシリサイド微粒子存在下、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 [R_F-(VM)_n-R_F] のアルカリ性条件下におけるゾル-ゲル反応により、含フッ素オリゴマー/カルシウムシリサイドナノコンポジット [R_F-(VM-SiO₂)_n-R_F/CaSi₂] の調製を行なった (Scheme 4 参照)。



Scheme 4

得られた $\text{R}_F\text{-(VM-SiO}_2)_n\text{-R}_F/\text{CaSi}_2$ ナノコンポジットをガラスの表面改質へ応用させた。その結果、コンポジット中のカルシウムシリサイド微粒子の含有率が 67 %のコンポジットにより改質されたガラス表面は、水の接触角が滴下直後には 129° となる撥水性を示すものの、水の接触角は徐々に低下し、経時変化を受け滴下 5 分後には 0° となる超親水性を示すことがわかった (Fig. 2-[I]参照)。一方、ドデカンの接触角の値は、経時変化を受けることなく、滴下 5 分後においても 118° となる超撥油性を示し、ガラス表面に超親水・超撥油性を付与させることができた (Fig. 2-[II]参照)。

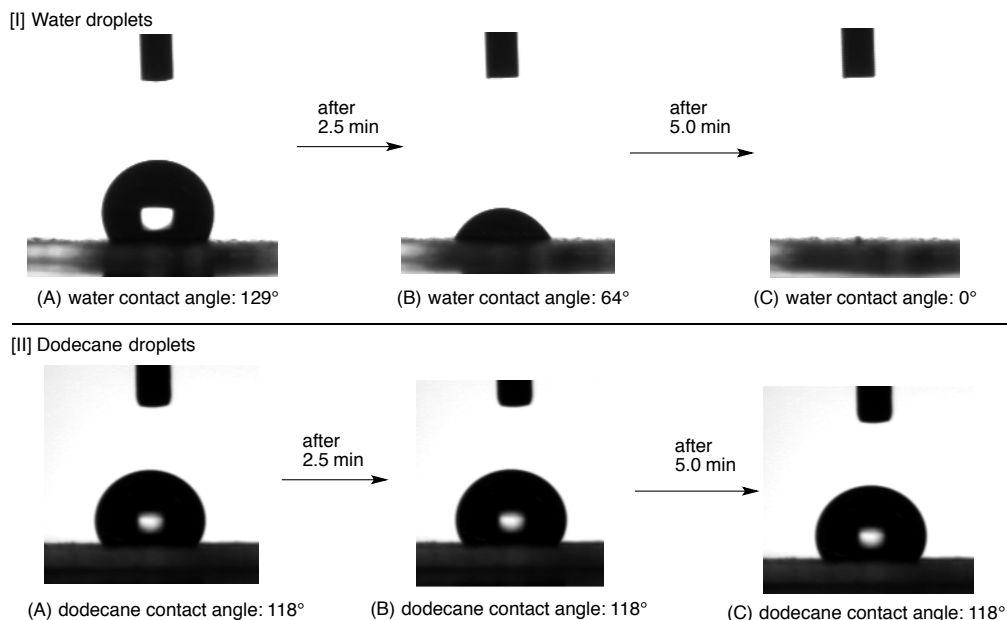
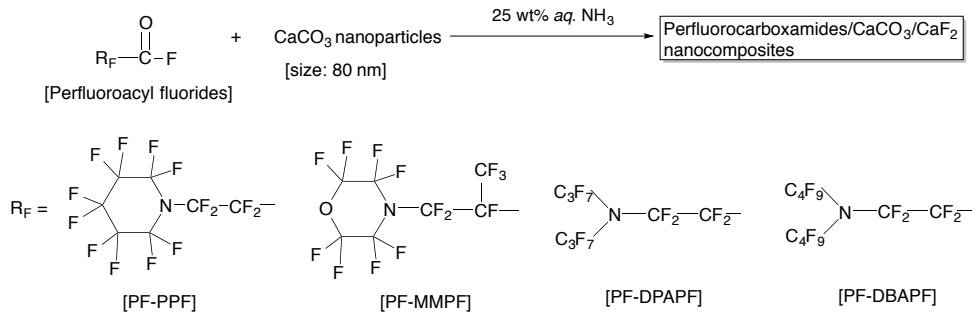


Fig. 2 Charge coupled device camera images of the water and dodecane droplets on the modified glass surface treated with $\text{R}_F\text{-(VM-SiO}_2)_n\text{-R}_F/\text{CaSi}_2$ nanocomposites [initial contact angle (A), contact angle after 2.5 min (B), and contact angle after 5.0 min (C)]

さらに、 $\text{R}_F\text{-(VM-SiO}_2)_n\text{-R}_F/\text{CaSi}_2$ ナノコンポジットを 480°C 以上で焼成させることにより、副生するフッ化水素を有機フッ素化合物の原料となるフッ化カルシウムとして回収することができた。

[V] パーフルオロカルボキサミド/炭酸カルシウム/フッ化カルシウムナノコンポジットにより濡れ性が制御された超両疎媒性および超親水・超撥油性改質表面の作製 - これら改質表面の水-油分離膜への応用¹¹⁾

種々の含フッ素酸フルオリド類と炭酸カルシウムナノ粒子とのアルカリ性条件下における反応により、対応するパーフルオロカルボキサミド/炭酸カルシウム/フッ化カルシウムナノコンポジットの調製を行なった (Scheme 5 参照)。



Scheme 5

得られたナノコンポジットによるガラスの表面改質により改質された表面の水およびドデカンの接触角測定を行なった。その結果、環状のパーフルオロアルキル基を有する PF-PPF および PF-MMPF を用いたナノコンポジットにより改質されたガラス表面は、超親水・撥油性を示すのに対し、直鎖状のパーフルオロアルキル基を有する PF-DPAPF および PF-DBAPF を用いたナノコンポジットにより改質されたガラス表面は、含フッ素酸フルオリドおよび炭酸カルシウムナノ粒子の仕込み比率を変化させることにより、超撥水・超撥油性すなわち超両疎媒性もしくは超親水・超撥油性を示し、改質表面の濡れ性を制御させることができた。特に、コンポジット調製時に、酸フルオリドに対して炭酸カルシウムの仕込み比を増加させることにより、超両疎媒性改質ガラス表面の作製が可能となった。

これら濡れ性が制御されたナノコンポジット類は、ポリエステル布および沓紙の表面改質へ応用することができ、超親水・超撥油性を示す改質布および改質沓紙は、水と油の混合溶液だけでなく、oil-in-water エマルション中の水と油を分離させることができた (Fig. 3 参照)。さらに、超両疎媒性を示す改質沓紙においては、フッ素系溶媒 (1H-tridecafluorohexane) と炭化水素油 (dodecane) との混合液を分離させることもできた。

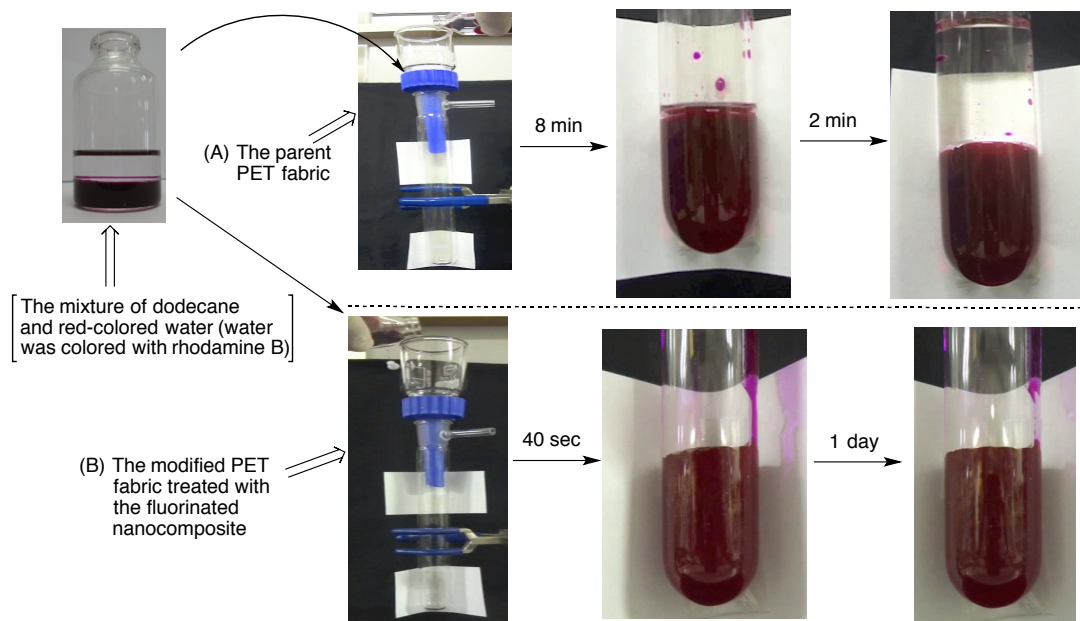


Fig. 3 Separation of oil (dodecane)/water (red-colored with rhodamine B) by using the parent PET fabric swatch (A) and the modified PET fabric swatch treated with the fluorinated nanocomposite under atmospheric conditions

[参考文献]

- 1) a) P. Gomez-Romero and C. Sanchez (Eds), *Functional Hybrid Materials*, Wiley, Weinheim (2004);
b) C. J. Brinker and G. W. Scherer, *Sol-gel Science*, Academic, Boston (1990);
c) M. Pedroso, M. Dias, C. Azuma, G. R. San, and C. Mothe, *Colloid Polym. Sci.*, **281**, 19 (2003);
d) O. Sel, A. Soules, B. Ameduri, B. Boutevin, C. Laberty-Robert, G. Gebel, and C. Sanchez, *Adv. Funct. Mater.*, **20**, 1090 (2010).
- 2) a) K. Johns and G. Stead, *J. Fluorine Chem.*, **104**, 5 (2000);
b) T. Imae, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **8**, 307 (2003);
c) Z. Xu, Y. Zhao, H. Wang, X. Wang, and T. Lin, *Angew. Chem.*, **127**, 4610 (2015).
- 3) a) H. Sawada, *Chem. Rev.*, **96**, 1779 (1996);
b) H. Sawada, *J. Fluorine Chem.*, **101**, 315 (2000);
c) H. Sawada, *Polym. J.*, **39**, 637 (2007);
d) H. Sawada, *Polym. Chem.*, **3**, 46 (2012).
- 4) R. Walsh, *Acc. Chem. Res.*, **14**, 246 (1981).
- 5) H. Sawada, T. Tashima, H. Kakehi, T. Nishiyama, M. Kikuchi, M. Miura, Y. Sato, and N. Isu, *Polym. J.*, **42**, 167 (2010).
- 6) G. D. Blue, J. W. Green, R. G. Bautista, and J. L. Margrave, *J. Phys. Chem.*, **67**, 877 (1963).
- 7) T. Saito, H. Kakehi, Y. Kato, M. Miura, N. Isu, and H. Sawada, *Polym. Adv. Technol.*, **24**, 532 (2013).
- 8) T. Saito, M. Nishida, H. Fukaya, H. Kakehi, Y. Kato, M. Miura, N. Isu, and H. Sawada, *Colloid Polym. Sci.*, **291**, 945 (2013).
- 9) T. Saito, S. Yamazaki, Y. Tsushima, K. Sato, and H. Sawada, *J. Coat. Technol. Res.*, in press.
- 10) T. Saito, Y. Tsushima, and H. Sawada, *Colloid Polym. Sci.*, **293**, 65 (2015).
- 11) T. Saito, Y. Tsushima, T. Honda, T. Kamiya, M. Fujita, and H. Sawada, *J. Composites Mater.*, in press.

注) 和文 2,000 字以内又は英文 800 語以内

続紙 有 無