

## 学位論文審査結果の概要

氏 名	齋 藤 禎 也
学位論文審査委員氏名	主査 澤 田 英 夫
	副査 岡 崎 雅 明
	副査 阿 部 敏 之
	副査 川 上 淳
	副査 北 川 文 彦
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)
審査結果の概要（2,000字以内）	
<p>当該学位論文は、(1) 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、(2) 800℃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、(3) 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、(4) 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、および(5) パーフルオロカルボキサミド/炭酸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-油分離膜への応用についてそれぞれ記載されている。特に、当該論文(1)においては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る、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とこれらナノコンポジット類の興味深い熱安定性に関して述べられている。当該論文(2)においては種々の芳香族化合物(<i>ArH</i>)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/<i>ArH</i>ナノコンポジットの調製を行っており、これらナノコンポジット中にカプセル化された芳香族化合物の構造と耐熱性との関係について詳細に検討がなされた。これら一連の芳香族化合物において、酸性を示す水酸基を含まない芳香族化合物さらには水酸基を含まない芳香族化合物は800℃焼成後において可燃性を示すのに対して、酸性を示すフェノール性水酸基を有する芳香族化合物は800℃焼成後においても不燃性を示す結果が得られた。当該論文(3)においては、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った。その結果、これら一連の含フッ素アルコール類において、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 <math>[\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2(\text{CF}_2)_5(\text{CH}_2)_2\text{OH}]</math> 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に成功した。さらにこのナノコンポジットは、800℃焼成後においてもコンポジット中の含フッ素アルコールに対応する熱重量減少を全く示さず、コンポジット中の含フッ素アルコールが不燃性を示すことを明らかにさせた。当該論</p>	

文(4)においては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、新規な対応する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  $[R_F-(VM-SiO_2)_n-R_F/CaSi_2]$  の調製を行なった。興味深いことに、本ナノコンポジット類により改質された改質膜表面に超親水・超撥油性を付与させることに成功した。さらに、本ナノコンポジットを 460 °C以上で焼成させることにより、フッ化水素が系外へ揮散することなくフッ化カルシウムが効率良く生成することから、本焼成プロセスはフッ素の有効なリサイクルシステムとして興味深い。当該論文(5)においては、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/炭酸カルシウムナノコンポジットの調製を行った。これら一連のナノコンポジットにより改質された改質膜表面は超撥水・超撥油性すなわち超両疎媒性さらには超親水・超撥油性を示すことを明確にさせ、特に、これらナノコンポジット調製時の仕込み比をコントロールさせることにより、これら表面の濡れ性を制御させることに成功した。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汙紙の表面改質へ応用でき、超親水・超撥油性を示す改質布および改質汙紙は、水/油混合溶液さらには oil-in-water エマルション中の水と油の分離をも可能とさせた。

このように、本研究では種々の有機フッ素化合物とカルシウムとのナノコンポジット化を可能とさせることにより、数多くの興味深い機能創成を可能とさせた点は高く評価できる。さらに、当該学生の予備審査、本審査さらには公聴会における本研究成果に関するプレゼンテーション内容および口頭試問の結果は学位論文審査試験に合格するものと判断された。

#### 学位論文の基礎となる参考論文

- 1) T. Saito, H. Kakehi, Y. Kato, M. Miura, N. Isu, and H. Sawada, “Fluoroalkyl End-capped Oligomers Possessing Nonflammable Characteristic in Calcium Carbonate Nanocomposites”, *Polym. Adv. Technol.*, **24**, 532 - 540 (2013).
- 2) T. Saito, M. Nishida, H. Fukaya, H. Kakehi, Y. Kato, M. Miura, N. Isu, and H. Sawada, “Low Molecular Weight Aromatic Compounds Possessing Nonflammable and Flammable Characteristics in Calcium Fluoride Nanocomposite Matrices after Calcination at 800 °C”, *Colloid Polym. Sci.*, **291**, 945 - 953 (2013).
- 3) T. Saito, Y. Tsushima, and H. Sawada, “Facile Creation of Superoleophobic and Superhydrophilic Surface by Using Fluoroalkyl End-capped Vinyltrimethoxysilane Oligomer/Calcium Silicide Nanocomposites - Development of These Nanocomposites to Environmental Cyclical Type-Fluorine Recycle through Formation of Calcium Fluoride”, *Colloid Polym. Sci.*, **293**, 65 - 73 (2015).
- 4) T. Saito, Y. Tsushima, T. Honda, T. Kamiya, M. Fujita, and H. Sawada, “Facile Creation of Modified Surface Possessing the Controlled Wettability between Superamphiphobic and Superoleophobic-Superhydrophilic Characteristics by Using Perfluorocarboxamides/Calcium Carbonate/Calcium Fluoride Nanocomposites: Application to the Separation of Oil and Water”, *J. Composites Mater.*, DOI: 10.1177/0021998315626257, in press.