

学位論文審査結果の概要

氏 名	ありさら らっちや Arissara Ratcha
学位論文審査委員氏名	主査 澤 田 英 夫
	副査 糠 塚 い そ し
	副査 萩 原 正 規
	副査 北 川 文 彦
	副査 鷺 坂 将 伸
論 文 題 目	Preparation and Application of Fluoroalkyl End-Capped Vinyltrimethoxysilane Oligomeric Silica/Butadiene Copolymers Nanocomposites (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/シリカ/ブタジエンコポリマー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) 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シリカ/ポリ(アクリロニトリル-co-ブタジエン)ナノコンポジットの調製と熱安定性 - 油/水分離への応用、(2) 開始剤フラグメント含有オリゴマー/シリカナノコンポジット類の調製と耐熱性、および(3)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シリカ/ポリ(スチレン-co-ブタジエン)ナノコンポジットで処理された改質超撥水性表面における超撥油-超親油性の濡れ性制御：油/水分離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NBR [ポリ(アクリロニトリル-co-ブタジエン)]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のアルカリ性条件下におけるゾル-ゲル反応による新しいタイプの含フッ素オリゴマーシリカ/NBR ナノコンポジット類の調製とその熱安定性さらには界面特性の解明について検討を行った。具体的には、含フッ素シリカナノコンポジットコア内におけるニトリルユニットを含むポリマーの高い熱安定性を見だしており、これら含フッ素ナノコンポジット類の超親油-超撥水性を活かした油/水分離剤への応用展開もなされた。当該論文 (2) においては先に示したニトリルユニットを含むポリマーの高い耐熱性をより明確にさせるため、ニトリルユニットおよび他のセグメントを高分子主鎖両末端に含むオリゴマー類の合成さらにはこれら一連のオリゴマーおよびシリカナノ粒子存在下におけるテトラエトキシシランのアルカリ性条件下でのゾル-ゲル反応による対応するオリゴマー/シリカナノコンポジット類の調製を行った。さらに本研究では、これらナノコンポジット類の熱安定性について検討がなされており、ニトリルユニットを含むシリカナノコンポジットにおいては 800 °C焼成後においてもナノコンポジットコア内にカプセル化されたニトリルユニット含有オリゴマーは熱重量減少を示さず不燃性を示すことも示された。一方、ヒドロキシユニットが高分子主鎖に直接導入されたオリゴマーにおいてはシリカナノコンポジットコア内において可燃性を示すものの、ヒドロキシユニットがアミド結合を介して高分</p>	

子鎖両末端に導入されたオリゴマーにおいてはニトリルユニット含有オリゴマーと同様に、不燃性を示すことが明らかとなった。これらの結果は、末端に導入されたニトリルユニットさらにはアミド結合を介して導入されたヒドロキシユニットはニトリルユニット間での相互作用さらにはヒドロキシユニット間での水素結合がそれぞれ効率よく作用し、剛直なシリカマトリックスコアを構築することに起因するためである。このように、シリカナノコンポジットコア内におけるニトリルユニットはオリゴマーの耐熱性を高めうる官能基であることを明確にさせた。当該論文(3)においては、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シリカ/SBR [ポリ(スチレン-co-ブタジエン)ナノコンポジットの調製とその界面特性の解明および油/水分離剤への応用について検討がなされている。特に、これらナノコンポジット類の調製において、ゾル-ゲル反応条件をコントロールさせることにより得られるナノコンポジット類の濡れ性を制御させることができた。具体的には、アルカリ性条件下でのゾル-ゲル反応では超撥油/超撥水性改質膜が調製できるのに対して、酸性条件下では超親油/超撥水性改質膜の作製が可能となった。この超親油/超撥水性を示すナノコンポジット類は油/水分離剤へ展開ができた。

このように、本研究では汎用のゴム材料として種々の分野に多用されている NBR さらには SBR を含フッ素オリゴマーとそれぞれナノコンポジット化させることにより、NBR および SBR の新たな機能創出を行った点は種々の分野へのプラクティカルな応用展開を可能とさせるもので大いに評価できる。ニトリルユニットを含むポリマーおよびオリゴマーのシリカナノコンポジットコア内における高い耐熱性の解明を行った点も高く評価できる。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) A. Ratcha, T. Saito, R. Takahashi, S. Kongparakul, and H. Sawada, "Preparation and Applications of Fluoroalkyl End-Capped Vinyltrimethoxysilane Oligomeric Silica/Butadiene Copolymers Nanocomposites", *Colloid Polym. Sci.*, **294**, 1529 - 1539 (2016).
- 2) H. Sawada, M. Kabutomori, A. Ratcha, S. Kongparakul, and M. Nishida, "Preparation and Thermal Stability of Fluoroalkyl End-Capped Vinyltrimethoxysilane Oligomeric Silica/Poly(acrylonitrile-co-butadiene) Nanocomposites - Application to the Separation of Oil and Water", *Colloid Polym. Sci.*, **294**, 1173 - 1186 (2016).
- 3) A. Ratcha, R. Takahashi, S. Kongparakul, and H. Sawada, "Wettability Control between Superoleophobic and Superoleophilic Characteristics on the Modified Superhydrophobic Surfaces Treated with Fluoroalkyl End-Capped Vinyltrimethoxysilane Oligomeric Silica/Poly(styrene-co-butadiene) Nanocomposites: Application to the Separation of Oil and Water" *J. Coat. Technol. Res.*, **15**, 211 - 222 (2018).