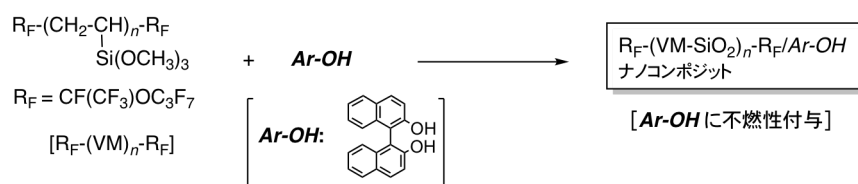


# 学 位 論 文 の 要 旨

専攻	機能創成科学 専攻	ふりがな 氏 名	あおみ ゆうた 青海 雄太
学位論文題目	Preparation and Applications of Fluoroalkyl End-Capped Vinyltrimethoxysilane Oligomer/Boric Acid Composites (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/ホウ酸コンポジット類の調製と応用)		

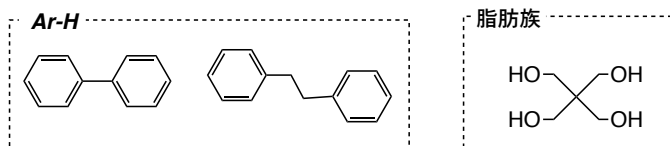
## 〔緒言〕

オリゴマー主鎖両末端にフルオロアルキル基が直接、炭素-炭素結合で導入されたオリゴマー類は、フルオロアルキル基がランダムに、さらにはブロック的に高分子側鎖に導入された高分子化学物には見られない数多くのユニークな性質を示すことができる。<sup>1)</sup> これら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ビニルトリメトキシシランオリゴマー  $[R_F-(VM)_n-R_F]$  はその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/シリカナノ粒子  $[R_F-(VM-SiO_2)_n-R_F]$  を与えることができる。<sup>2)</sup> 興味深いことに、このナノ粒子コア内へ 1,1'-bi-2-naphthol [BINOL] 等の低分子芳香族化合物をゲスト分子としてカプセル化でき、カプセル化された BINOL は不燃性を示すことも報告されている (Scheme 1 参照)。<sup>2)</sup>



Scheme 1

この不燃性の発現は、ケイ素とフッ素との強い結合エネルギーに起因すると考えられている。<sup>1, 2)</sup> しかしながら、 $R_F-(VM)_n-R_F$  オリゴマーコア内へカプセル化させたゲスト分子が不燃性を示す化合物はフェノール性水酸基を有する化合物に限られている。従って、以下に示されるフェノール性水酸基を含まない芳香族化合物 ( $Ar-H$ ) さらには水酸基を有する脂肪族化合物への不燃性の発現は困難であることも併せて報告されている。<sup>1, 2)</sup>



一方、ホウ素とフッ素との結合エネルギー ( $B-F$ : 757 kJ/mol)<sup>3)</sup> はケイ素とフッ素との結合エネルギー ( $Si-F$ : 540 kJ/mol)<sup>3)</sup> よりも著しく高く、この強固な相互作用を利用することにより新たなフッ素系機能性材料の創成が大いに期待できる。実際、ケイ素/フッ素/ホウ素無機ハイブリッド材料としてフッ化ホウケイ酸ナトリウムガラスが知られている。<sup>4)</sup> しかしながら、有機セグメントが導入され

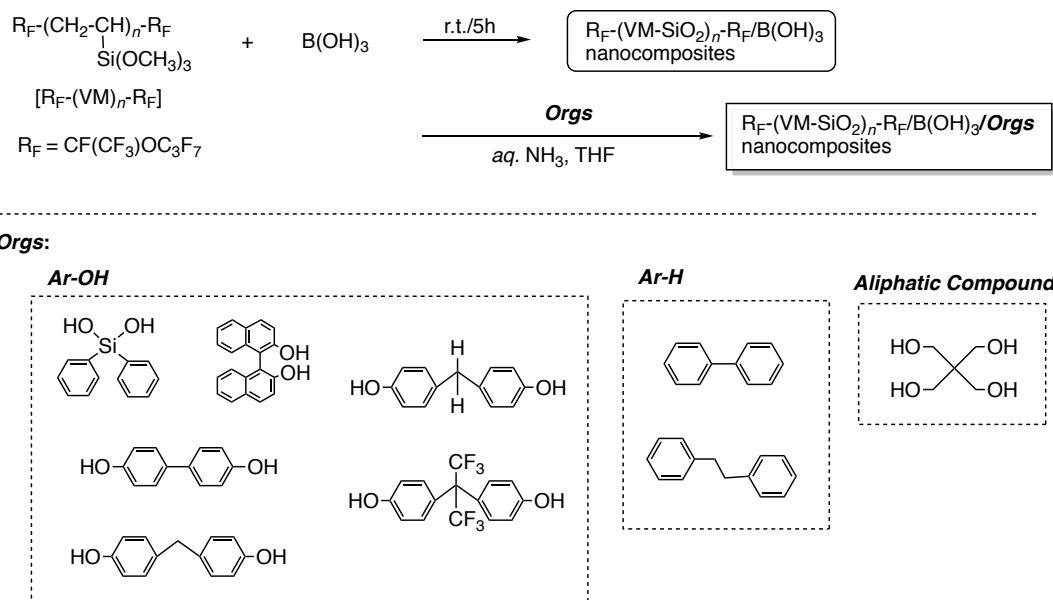
たケイ素/フッ素/ホウ素複合材料の報告例は極めて少ないのが実情である。そこで本研究では、ホウ素源としてホウ酸に注目し、 $R_F-(VM)_n-R_F$  オリゴマー/ホウ酸ナノコンポジット類の調製、さらには本ナノコンポジット類への種々の芳香族化合物さらには脂肪族化合物のカプセル化および得られたコンポジット類の応用について検討を行った。

## [実験・結果・考察]

### [I] 種々の低分子有機化合物がカプセル化された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/ホウ酸ナノコンポジット類の調製と耐熱性<sup>5)</sup>

無色透明な  $R_F-(VM)_n-R_F$  オリゴマー溶液へホウ酸粉末を直接添加させ、ゾル-ゲル反応を行うことにより目的とする含フッ素オリゴマー/ホウ酸ナノコンポジット類  $[R_F-(VM-SiO_2)_n-R_F/B(OH)_3]$  の調製を行なった。次いで、ゲスト分子としてヒドロキシ基を有する低分子芳香族化合物 (*Ar-OH*) 以外に、ヒドロキシ基を含まない低分子芳香族化合物 (*Ar-H*) さらにはヒドロキシ基含有脂肪族化合物に注目し、これらゲスト分子の含フッ素オリゴマー/ホウ酸ナノコンポジットコア内へのカプセル化について検討を行なった (Scheme 2 参照)。

次いで、本研究では得られたナノコンポジット類の耐熱性について検討を行なった。その結果、Scheme 2 に示されたナノコンポジットコア内へカプセル化されたゲスト分子は、それぞれ 800℃ 焼成後においても熱重量減少を示さないことがわかった。特に興味深いことに、先の Scheme 1 に示されたナノコンポジットとは異なり、これらコンポジットは精製プロセスを経ず単離されているにもかかわらず、カプセル化されたゲスト分子がそれぞれ熱重量減少を示さない知見は極めて興味深い。

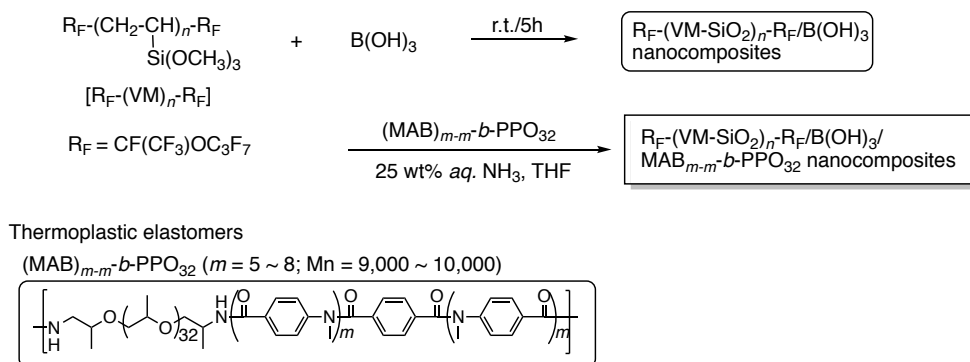


Scheme 2

### [II] 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/ホウ酸/ポリ(*N*-メチルベンズアミド)-*b*-ポリ(プロピレンオキシド)ブロックコポリマーナノコンポジットの調製 — 800℃ 焼成後においてもナノコンポジット中で重量減少を示さないブロックコポリマー<sup>6)</sup>

[I]に示したように、 $R_F-(VM-SiO_2)_n-R_F/B(OH)_3$  ナノコンポジットは、ナノコンポジットコア内へカプ

セル化させた種々の低分子有機化合物に 800℃焼成後においても熱重量減少を示さない特性を付与できる。従って、低分子化合物以外に、高分子化合物のカプセル化さらにはカプセル化させた高分子化合物の熱安定性について検討を行なうことは興味深い。そこで、本研究では高分子化合物として芳香族系熱可塑性エラストマー; poly(*N*-methyl benzoic amide)-*block*-polypropylene oxide (MAB<sub>*m-m*</sub>-*b*-PPO<sub>32</sub>; *m* = 5 ~ 8) に注目し、R<sub>F</sub>-(VM-SiO<sub>2</sub>)<sub>*n*</sub>-R<sub>F</sub>/B(OH)<sub>3</sub> ナノコンポジットコア内へのカプセル化、次いで得られたコンポジットの耐熱性について検討を行なった。

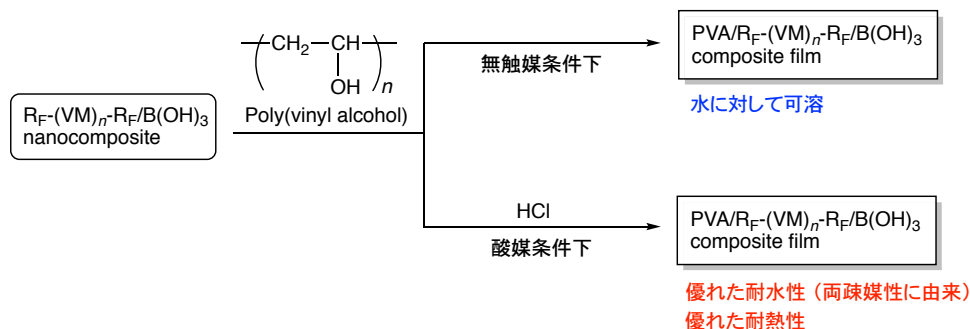


Scheme 3

その結果、Scheme 3 に示すように、目的とするナノコンポジットが温和な条件下で調製でき、コンポジットコア内へカプセル化されたエラストマーは 800℃焼成後においても熱重量減少を示さないことがわかった。特に興味深いことに、先に示した低分子有機化合物と同様、精製プロセスを経ずに単離されたコンポジットコア内のエラストマーが 800℃焼成後においても熱重量減少を示さない知見はプラクティカルな観点からも興味深い。

### [Ⅲ] 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/ホウ酸ナノコンポジットにより改質された両疎媒性ポリ(ビニルアルコール)改質フィルムの作製<sup>7)</sup>

R<sub>F</sub>-(VM-SiO<sub>2</sub>)<sub>*n*</sub>-R<sub>F</sub>/B(OH)<sub>3</sub> ナノコンポジットは低分子有機化合物、さらには熱可塑性エラストマーをそのコア内へカプセル化でき、これら有機化合物に極めて高い耐熱性を付与できる。従って、Scheme 2 に示されたヒドロキシ基含有低分子脂肪族化合物と同様、ヒドロキシ基含有脂肪族高分子化合物においても R<sub>F</sub>-(VM-SiO<sub>2</sub>)<sub>*n*</sub>-R<sub>F</sub>/B(OH)<sub>3</sub> ナノコンポジットと強く相互作用することが期待できる。この相互作用を巧みに活かすことにより、汎用の脂肪族高分子材料として種々の分野において多用されているポリビニルアルコール(PVA)への表面改質が可能となることが強く示唆される。すなわち、R<sub>F</sub>-(VM-SiO<sub>2</sub>)<sub>*n*</sub>-R<sub>F</sub>/B(OH)<sub>3</sub> ナノコンポジットにより PVA 表面の改質を可能とさせることにより、PVA の新たな用途展開が大いに期待できる。そこで、本研究では R<sub>F</sub>-(VM-SiO<sub>2</sub>)<sub>*n*</sub>-R<sub>F</sub>/B(OH)<sub>3</sub> ナノコンポジットによる PVA の表面改質について検討を行なった。結果を Scheme 4 に示した。



Scheme 4

Scheme 4 に示すように、無触媒条件下での  $R_F-(VM-SiO_2)_n-R_F/B(OH)_3$  ナノコンポジットによる PVA の表面改質では得られた PVA 改質フィルムは水に対して溶解性を示すものの、酸性条件下における表面改質により作製された PVA フィルムにおいては優れた耐水性さらにはコンポジット中のフルオロアルキル基に起因した撥油性、すなわち両疎媒性を改質表面に付与できた。特に興味深いことに、得られた改質 PVA の耐熱性はオリジナルな PVA フィルム、ホウ素ユニットを含まない  $R_F-(VM-SiO_2)_n-R_F$  ナノコンポジットにより改質された PVA フィルムよりも高まる傾向が見られた。このように、 $R_F-(VM-SiO_2)_n-R_F$  ナノコンポジットにホウ素ユニットを新たに組み込ませることにより、PVA への新たな両疎媒性の付与さらには高い耐熱性の付与を可能とさせた知見は興味深い。

[参考文献]

- 1) H. Sawada, *Polym. Chem.*, **3**, 46 (2012).
- 2) H. Sawada, Y. Matsuki, Y. Goto, S. Kodama, M. Sugiya, and Y. Nishiyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **83**, 75 (2010).
- 3) a) R. Walsh, *Acc. Chem. Res.*, **14**, 246 (1981);  
b) W. J. Zhang, C. Y. Chan, X. M. Meng, M. K. Fung, I. Bello, Y. Lifshitz, S. T. Lee, and X. Jiang, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 4749 (2005).
- 4) B. Ryu and I. Yasui, *J. Ceramic Soc. Jpn.*, **101**, 693 (1993).
- 5) Y. Aomi, M. Nishida, and H. Sawada, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **54**, 3835 (2016).
- 6) Y. Aomi, Y. Oishi, Y. Shibasaki, Y. Aikawa, M. Jikei, M. Nishida, S. Yamazaki, and H. Sawada, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **85**, 318 (2018).
- 7) Y. Aomi and H. Sawada, *J. Coat. Technol. Res.*, <https://doi.org/10.1007/s11998-018-0148-2>.