

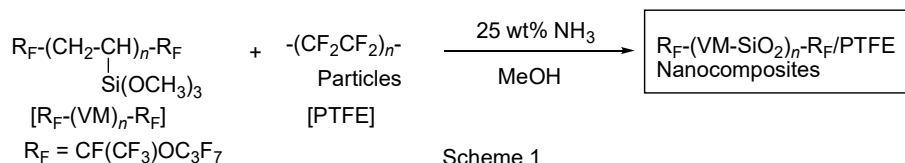
学 位 論 文 の 要 旨

専攻	機能創成科学 専攻	ふりがな 氏 名	すずき じゅんいち 鈴木 純一
学位論文題目	Preparation and Applications of Fluoroalkyl End-Capped Vinyltrimethoxysilane Oligomeric Composites – Encapsulated a Variety of Polymeric Compounds Possessing a Superoleophilic/superhydrophobic Characteristic (超親油/超撥水性を示す種々の高分子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コンポジット類の調製と応用)		
<p>[緒言]</p> <p>フルオロアルキル基が高分子側鎖にランダムもしくはブロック的にエステル結合を介して導入されたポリソープ(polysoap)に比べ、フルオロアルキル基が高分子主鎖両末端に直接、炭素-炭素により導入されたフルオロアルキル基含有オリゴマー型ポリソープ$[R_F-(M)_n-R_F]$; R_F = フルオロアルキル基, M = ラジカル重合性モノマー] は、気/液界面においてオリゴマー末端に導入されたフルオロアルキル基の配向性が高く、低分子フッ素系界面活性剤と同等もしくはそれ以上に高い界面特性を示す。¹⁾ 特に、この含フッ素オリゴマー類は水さらには汎用の有機溶媒中において末端に導入されたフルオロアルキル基同士の凝集作用が駆動力となり、ナノサイズに制御された高分子集合体を構築できる。¹⁾</p> <p>これら一連の含フッ素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 $[R_F-(CH_2CHSi(OMe)_3)_n-R_F]$ もメタノール等の有機溶媒中において自己組織化したナノメートルサイズに制御された分子集合体を構築できる。²⁾ 興味深いことに、自己組織化したこの分子集合体は種々のゲスト分子を分子集合体コア内へカプセル化でき、新しいタイプのナノコンポジット類へと誘導できる。³⁾ このナノコンポジット類のアルカリ性条件下におけるゾル-ゲル反応により、種々のゲスト分子がカプセル化された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の調製も可能となる。³⁾ このナノコンポジットにより改質された改質膜表面は、フッ素に起因したユニークな濡れ性を示す。例えば、ゲスト分子をカプセル化させないナノコンポジット類により改質させた表面は、撥油/超撥水性を示すのに対して、タルク微粒子さらには低分子芳香族化合物をカプセル化させたナノコンポジットにおいては改質膜表面に超親油性/超撥水性を付与させることができる。^{2,4)} しかしながら、低分子芳香族化合物をカプセル化させたコンポジット類においては耐溶剤性が低下することが危惧される。従って、低分子芳香族化合物ではなく、耐溶剤性に優れた種々の高分子化合物をカプセル化させ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シリカコンポジット類の開発はプラクティカルな応用の観点からも興味深く、特にこれら一連のコンポジット類の表面濡れ性の検討、さらにはこれらユニークな表面濡れ性を活かした種々の分野への応用は興味深い研究項目である。そこで、本研究では種々の高分子化合物をカプセル化させ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シリカコンポジット類の調製と、表面濡れ性さらにはその応用について、以下検討を行った。</p>			

[実験・結果・考察]

[1]超親油性/超撥水性を示す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/ポリ(テトラフルオロエチレン)[PTFE]ナノコンポジット類の調製と油/水分離への応用⁵⁾

高分子ゲスト分子として PTFE に注目し、PTFE 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 $[R_F-(CH_2-CHSi(OMe)_3)_n-R_F]$ のアルカリ性条件下におけるゾル-ゲル反応により、 $R_F-(VM-SiO_2)_n-R_F/PTFE$ ナノコンポジット類の調製を行った (Scheme 1)。得られたナノコンポ

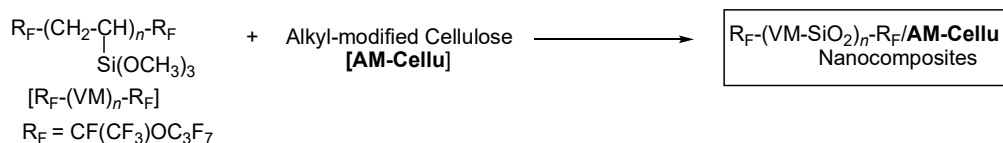


ジット粒子の熱安定性を TGA 測定により検討した。その結果、PTFE 微粒子の仕込み量に対応する明確な熱重量減少を示すことから、PTFE がコンポジット中に確実に導入されていることが明らかとなった。 $R_F-(VM-SiO_2)_n-R_F$ オリゴマーナノ粒子により改質された PTFE シート改質膜表面は水の接触角が 180° となる超撥水性、さらにドデカンの接触角が $21 \sim 73^\circ$ となるフッ素に起因した高い撥油性を示すことがわかった。一方、 $R_F-(VM-SiO_2)_n-R_F/PTFE$ ナノコンポジット粒子により改質された PTFE シート表面は水の接触角が同様に 180° となる超撥水性を示すのに対して、意外にも撥油性を示すのではなく、ドデカンの接触角は 0° を示し、超親油性を示すことがわかった。 $R_F-(VM-SiO_2)_n-R_F/PTFE$ ナノコンポジットはまた、PTFE シート以外に濾紙の表面改質への応用も可能となり、改質濾紙表面に超親油/超撥水性を付与させることができた。

そこで本研究では、得られた改質濾紙膜を分離膜とした油/水混合液の分離について検討を行った。その結果、本改質濾紙を分離膜とすることにより、効率よく水/1,2-ジクロロエタン混合液を分離させることができた。さらに、本ナノコンポジット粒子を充填剤としたカラムクロマトグラフィーにより、2 種類の W/O (water-in-oil) (油: 1,2-ジクロロエタン、トルエン) エマルション中の油をそれぞれ無色透明な状態で分離、回収させることができた。

[2]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/アルキル変性セルロース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による改質ガラスおよび改質濾紙の作製: 温度依存性を示す改質ガラス表面の創製と分離濾紙膜への応用⁶⁾

高分子ゲスト分子としてアルキル変性セルロース (AM-Cellu) に注目し、AM-Cellu 存在下、 $R_F-(CH_2-CHSi(OMe)_3)_n-R_F$ オリゴマーの無触媒下におけるゾル-ゲル反応により、 $R_F-(VM-SiO_2)_n-R_F/AM-Cellu$ ナノコンポジット類の調製を行った (Scheme 2)。得られた $R_F-(VM-SiO_2)_n-R_F/AM-Cellu$ ナ



ノコンポジットにより改質したガラス表面の濡れ性は温度依存性を示し、 20°C から 70°C に温度を上昇

させることにより、高い撥油性/超親水性から超親油性/超撥水性へとその濡れ性を変化させることができた (Figure 1)。この濡れ性の変化は、LCST 挙動を 70℃付近で示す **AM-Cellu** に起因すると考え

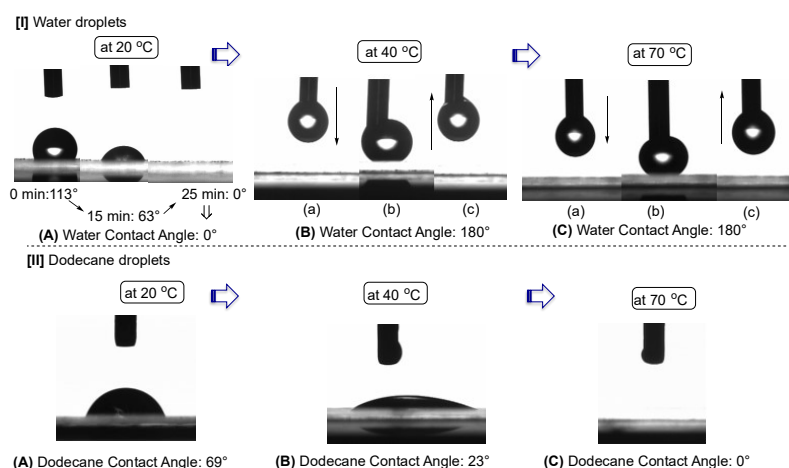
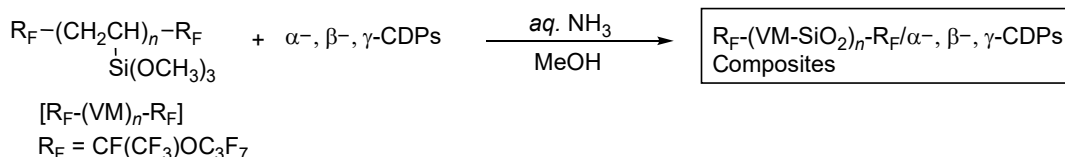


Figure 1 Charge coupled device camera images of the water and dodecane droplets on the modified glass surfaces treated with the $R_F-(VM-SiO_2)_n-R_F/AM-Cellu$ nanocomposites

られる。さらに、 $R_F-(VM-SiO_2)_n-R_F/AM-Cellu$ ナノコンポジットは、濾紙の表面改質へも応用でき、改質濾紙表面に超親油/超撥水性を付与させることができた。特に興味深いことに、この改質濾紙表面は未改質濾紙と同等な形状を示し、改質濾紙膜に物理的な強度を与えてもコンポジット粒子が剥がれることがなく、極めて耐久性に優れた改質濾紙膜であることがわかった。従って、この超親油/超撥水性を示す改質濾紙膜は水/油分離膜への応用が期待でき、実際、減圧下での W/O (water-in-oil) エマルジョンの分離へ応用でき、エマルジョンから無色透明な油を分離、回収させることができた。

[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/シクロデキストリンポリマーコンポジット類の調製: 有機化合物分子に対して高い吸着能を有する含フッ素コンポジット類の開発⁷⁾

α -, β -, γ -シクロデキストリンポリマー (α -, β -, γ -CDP) 存在下、 $R_F-(CH_2-CHSi(OMe)_3)_n-R_F$ オリゴマーのアルカリ性条件下におけるゾル-ゲル反応により、 $R_F-(VM-SiO_2)_n-R_F/\alpha$ -, β -, γ -CDP コンポジット類の調製を行った (Scheme 3)。得られたコンポジット粒子は、マイクロサイズに制御された微粒子であり、

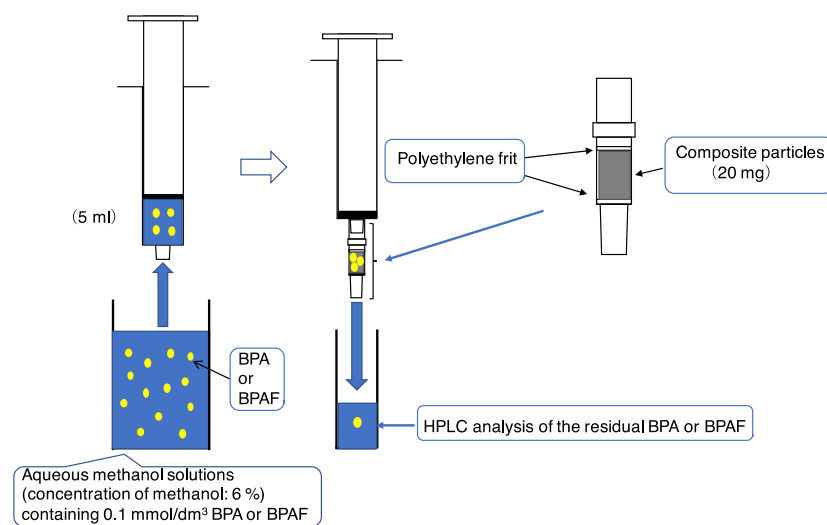


Scheme 3

本粒子により改質されたガラス表面は超親油性/超撥水性を示すことがわかった。含フッ素コンポジット粒子を充填剤としたカラムクロマトグラフィーにより油/水混合液さらには W/O (water-in-oil) エマルジョンを効率よく分離でき、無色透明な油を効率よく回収することが可能となった。

さらに、Scheme 4 に示すように、本研究に示した超親油/超撥水性を示す含フッ素コンポジット粒子を固相抽出用カートリッジに充填させ、ビスフェノール A さらにはビスフェノール AF 等の芳香族化合物に対する吸着能を検討した。その結果、オリジナルな CDP に比べその吸着能が著しく高まること

がわかり、特にビスフェノール A においてはその吸着率が 100%に達することが明らかとなった。



Scheme 2 Schematic outline for the analysis of the adsorption ratios of bisphenol A (BPA) or bisphenol AF (BPAF) by using the solid-phase extraction cartridge connected with the polyethylene frit packed with the $R_F-(CH_2CHSiO_2)_n-R_F$ /CDPs composite powders

[参考文献]

- 1) a) H. Sawada, *Prog. Polym. Sci.*, **32**, 509 (2007);
- b) D. Cochlin, P. Hendlinger, and A. Lachewsky, *Colloid Polym. Soc.*, **273**, 1138 (1995);
- c) T. Imae, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **8**, 307 (2003)
- 2) H. Sawada, T. Suzuki, H. Takashima, and K. Takishita, *Colloid Polym. Sci.*, **286**, 1569 (2008)
- 3) H. Sawada, *Polym. Chem.*, **3**, 46 (2012).
- 4) Y. Oikawa, T. Saito, S. Yamada, M. Sugiya, and H. Sawada, *ACS. Appl. Mater. Interfaces*, **7**, 13782 (2015)
- 5) J. Suzuki, Y. Takegahara, Y. Oikawa, M. Chiba, S. Yamada, M. Sugiya, H. Sawada, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **81**, 611 (2017).
- 6) H. Sawada, Y. Suto, T. Saito, Y. Oikawa, K. Yamashita, S. Yamada, H. Sugiya, and J. Suzuki, *Polymers*, **9**, 92; doi:10.3390/polym9030092.
- 7) J. Suzuki, Y. Takegahara, Y. Oikawa, Y. Aomi, and H. Sawada, *J. Encapsulation Ads. Sci.*, **8**, 117 (2018).