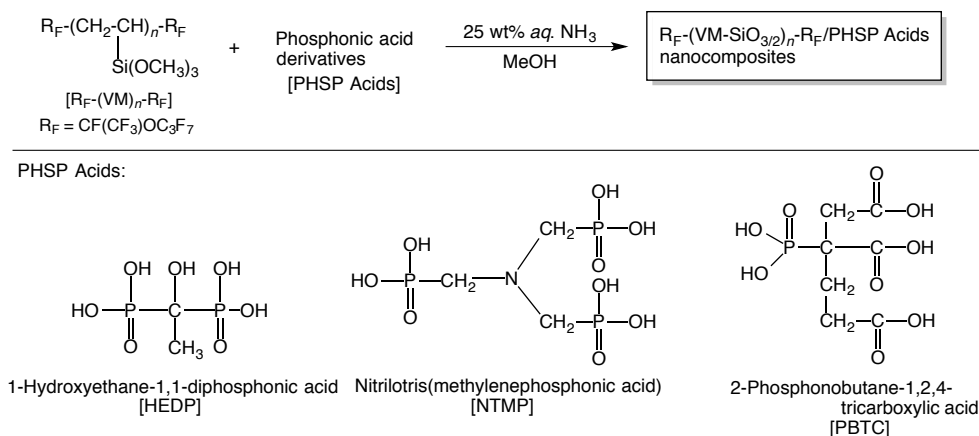


## 学 位 論 文 の 要 旨

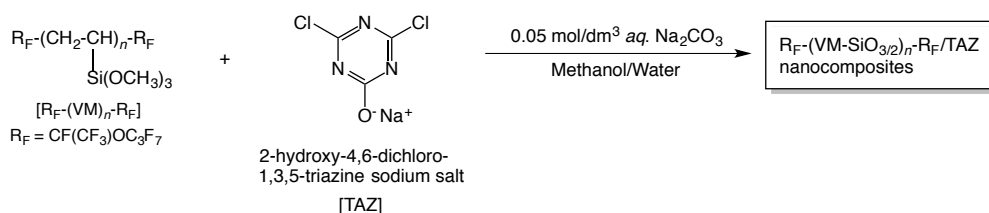
専 攻	機能創成科学 専攻	ふりがな 氏 名	やました かつみ 山下 黄
学位論文題目	Preparation of Fluoroalkyl End-Capped Vinyltrimethoxysilane Oligomeric Composites – Application to Oil/Water Separation and Removal of Aromatic Compounds (フルオロアルキル基含有ビニルトリメトキシシランオリゴマーコンポジット類の調製 – 油/水分離および芳香族化合物除去への応用)		
<p><b>[緒言]</b></p> <p>アルコキシシラン類によるコンポジット材料の開発は、簡便なゾル-ゲル反応を利用できることから、幅広く研究が行われてきた。<sup>1)</sup> 一方、有機フッ素化合物は対応するフッ素を含まない化合物には見られないユニークな性質を示すことから種々の分野で応用がなされている。<sup>2)</sup> 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 <math>[R_F-(CH_2CHSi(OMe)_3)_n-R_F]</math> (<math>R_F-(VM)_n-R_F</math>) は、末端に環境適応型フルオロアルキル基 <math>[-CF(CF_3)OC_3F_7]</math><sup>3)</sup> および分子中に複数のトリメトキシシリル基を有することから、従来の一鎖型シランカップリング剤 <math>[R_F-CH_2CHSi(OMe)_3]</math> では発現できない数多くの興味深い特性を示すことができ、<sup>4)</sup> 新しいタイプのオリゴマー型シランカップリング剤として大いに期待出来る。従って、<math>R_F-(VM)_n-R_F</math> オリゴマーを用いたコンポジット材料の開発は、新たなフッ素系機能性材料創成の観点から興味深い。実際、ゲスト分子存在下における <math>R_F-(VM)_n-R_F</math> オリゴマーのゾル-ゲル反応は、コンポジット表面のモルフォロジーをコントロールでき、コンポジット表面に超疎水性、超撥油/超親水性、および超親油/超撥水性等の特異な濡れ性を付与できる。<sup>5)</sup> 特に、超親油/超撥水性が付与されたコンポジット類は、水/油分離剤への応用がなされている。<sup>6,7)</sup> さらに、このようなコンポジットは、水中に存在する有機分子を効率よく除去できることも報告されている。<sup>7)</sup> しかしながら、これらコンポジット類による水油分離剤への応用については、そのいずれにおいても分離方法がガラスカラムおよび膜分離による方法で行なっており、より実用的な方法・材料の開発が必要である。<sup>6,7)</sup> 一方、化合物除去剤への応用については、シクロデキストリンポリマーを用いたコンポジットの応用例のみの報告であることから、新しいコンポジット材料による化合物除去剤の開発が必要である。<sup>7)</sup> そこで本研究では、簡便で高効率かつリサイクル可能な水/油分離剤、水/空気界面に存在する油吸着剤さらには水中に存在する微量有機物質除去剤の開発をそれぞれ目的とし、キーマテリアルである <math>R_F-(VM)_n-R_F</math> オリゴマーと低分子有機化合物、無機微粒子、シランカップリング剤および高分子化合物等の種々のゲスト分子とのコンポジット類の調製および得られた一連のコンポジット類による先に示した機能創成に関して検討を行なった。</p> <p><b>[実験・結果・考察]</b></p> <p>本博士論文は、以下に示す第1章から第6章より構成されている。</p> <p>第1章では、<sup>8)</sup> ゲスト分子として一連のホスホン酸誘導体 (PHSP Acids) に注目し、対応する <math>R_F-(VM-SiO_{3/2})_n-R_F</math>/PHSP Acids ナノコンポジット類の調製を行なった (Scheme I 参照)。得られたナノコンポジット類による改質ガラス表面は超撥油/超親水性を示すのに対し、改質汙紙表面においては全く逆に</p>			

超親油/超撥水性を示すことがわかった。改質ガラス表面において超撥油/超親水性を示した結果は、高いラフネスの形成によりコンポジット中のホスホン酸セグメントと長鎖フルオロアルキル基間のフリップ-フロップ運動に起因するものと考えられる。一方、改質汙紙表面においては、その表面に部分的な空孔を形成することにより表面張力が低い油滴が空孔内へスムーズに吸収され超親油性を示し、セルローズ(汙紙)中のヒドロキシル基とホスホン酸セグメント間の分子間水素結合が原因でフルオロアルキル基がラフネス表面に配向することで超撥水性が付与されるものと考えられる。さらに、調製された改質汙紙は、水/油混合液分離用の分離膜へ応用させることができた。



Scheme I. Preparation of  $\text{R}_F\text{-(VM-SiO}_{3/2})_n\text{-R}_F\text{/PHSP Acids}$  nanocomposites.

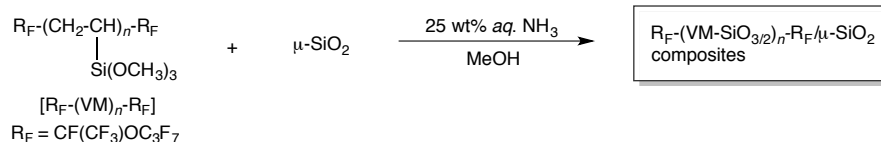
第 2 章では,<sup>9)</sup> Scheme II に示すトリアジン誘導体 (TAZ) に注目し、対応する  $\text{R}_F\text{-(VM-SiO}_{3/2})_n\text{-R}_F\text{/TAZ}$  ナノコンポジット類の調製および超親油/超撥水性改質コットン布の作製を行なった (Scheme II 参照)。得られた改質コットンは、超親油/超撥水性を示すことができ、水洗浄サイクルを 10 回繰り返しても同様な超親油/超撥水性を示すことが明らかとなった。これら改質布による水上の油滴の回収について検討を行なった結果、オリジナルなコットン布を用いた場合、水も油も吸収してしまうのに対し、本改質布においてはその超親油/超撥水性により水を全く吸収せずに油滴のみを吸収し、水と油を分離させることに成功した。



Scheme II. Preparation of  $\text{R}_F\text{-(VM-SiO}_{3/2})_n\text{-R}_F\text{/TAZ}$  nanocomposites.

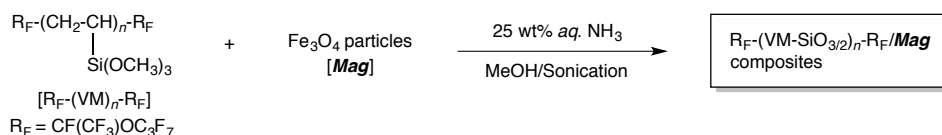
第 3 章では,<sup>10)</sup> マイクロメートルサイズに制御されたシリカ粒子 ( $\mu\text{-SiO}_2$ ) 存在下、 $\text{R}_F\text{-(VM)}_n\text{-R}_F$  オリゴマーのアルカリ性条件下におけるゾル-ゲル反応により、超親油/超撥水性  $\text{R}_F\text{-(VM-SiO}_{3/2})_n\text{-R}_F/\mu\text{-SiO}_2$  コンポジット類の調製を行なった (Scheme III 参照)。得られたコンポジットは、固相抽出用カラムカートリッジ充填剤へ応用させることにより、Water-in-Oil (W/O) 型エマルジョンを 94–96 % の高い油回収率で効率よく分離させることができた。特に興味深いことに、同様な操作により水中に存在する汎用の合成色素であるローダミン B を効率よく除去させることもできた。この結果は、色素分子と  $\mu\text{-SiO}_2$  粒子表面との静電相互

作用を、コンポジットの超親油/超撥水性が疎水性相互作用により相乗的にアシストしたためであると考えられる。一方、ナノサイズに制御されたシリカ粒子 ( $n\text{-SiO}_2$ ) を用い調製されたナノコンポジットでは撥油/超撥水性を示し、超親油/超撥水性が発現できないことから本コンポジットは新しいタイプのフッ素系機能性材料であるといえる。



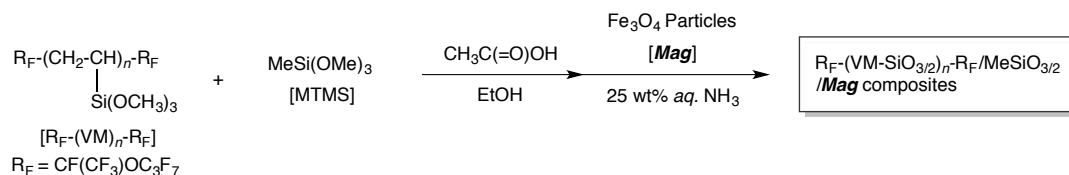
Scheme III. Preparation of  $\text{R}_F\text{-(VM-SiO}_{3/2}\text{)}_n\text{-R}_F/\mu\text{-SiO}_2$  composites.

第 4 章では,<sup>11)</sup> マグネタイト ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; **Mag**) 粒子がカプセル化された超親油/超撥水性  $\text{R}_F\text{-(VM-SiO}_{3/2}\text{)}_n\text{-R}_F$  /**Mag** コンポジット類の調製を行なった (Scheme IV 参照)。得られたコンポジット類は、永久磁石を用いることにより水/空気界面に存在する油滴のみを簡便でかつ瞬時に回収できた。本コンポジットは Water-in-Oil (W/O) 型エマルションの解乳化へも応用でき、永久磁石を用いることによりこのエマルションから油のみを瞬時にかつ高効率で回収させることに成功した。このような解乳化は、本コンポジット粒子が、水滴表面の界面活性剤油溶性基との油溶性相互作用およびフッ素に由来した界面活性な性質により水滴表面に効率的に吸着することで達成されたものと考えられる。特に、このプロセスには繰り返し特性があり、先と同様 5 回繰り返しても同様に油のみをそれぞれのサイクルにおいて 97%以上の高効率で回収できた。



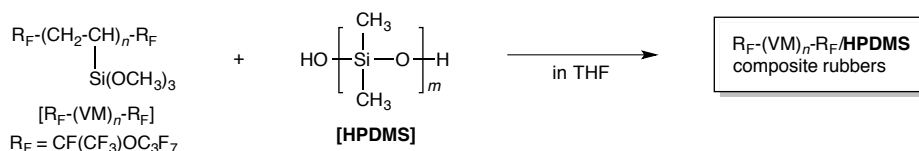
Scheme IV. Preparation of  $\text{R}_F\text{-(VM-SiO}_{3/2}\text{)}_n\text{-R}_F/\text{Mag}$  composites.

第 5 章では,<sup>12)</sup> **Mag** 粒子およびメチルトリメトキシシラン (MTMS) 存在下、 $\text{R}_F\text{-(VM)}_n\text{-R}_F$  オリゴマーの酸-塩基二段階ゾル-ゲル反応により、対応する  $\text{R}_F\text{-(VM-SiO}_{3/2}\text{)}_n\text{-R}_F/\text{MeSiO}_{3/2}/\text{Mag}$  コンポジット類の調製を行なった (Scheme V 参照)。その結果、モノリス構造を有する含フッ素 VM オリゴマー/MTMS コンポジット粒子コア内へマグネタイト粒子をカプセル化させることに成功し、磁場応答性および超親油超撥水性だけでなくモノリス構造に起因した低い嵩密度 ( $0.33 \text{ g/cm}^3$ ) および高い比表面積 ( $149 \text{ m}^2/\text{g}$ ) を有することが明らかとなった。また、得られたモノリス型コンポジット類は永久磁石を用いることにより水中に存在するフッ素系芳香族化合物 (BPAF) を対応するフッ素を含まない化合物 (BPA) に比べ簡便かつ高選択的に除去できることも明らかにさせた。この結果は、コンポジット中のフルオロアルキル基と BPAF 中の  $\text{-CF}_3$  セグメント間のフッ素-フッ素相互作用が効率よく作用した結果であると考えられる。



Scheme V. Preparation of  $\text{R}_F\text{-(VM-SiO}_{3/2}\text{)}_n\text{-R}_F\text{/MeSiO}_{3/2}\text{/Mag}$  composites.

第6章では,<sup>13)</sup>  $\alpha$ ,  $\omega$ -ジヒドロキシポリ(ジメチルシロキサン) [HPDMS] に注目し, 対応する  $\text{R}_F\text{-(VM)}_n\text{-R}_F\text{/HPDMS}$  コンポジットゴムの調製を行なった (Scheme VI 参照). その結果, 汎用のアルコキシシラン類を用い同様な反応を行なったケースにおいては, オリジナルな **HPDMS** と同等な油状生成物のみが得られたのに対し,  $\text{R}_F\text{-(VM)}_n\text{-R}_F\text{/HPDMS}$  コンポジット類はゴム状の生成物を得ることができた. このような  $\text{R}_F\text{-(VM)}_n\text{-R}_F$  オリゴマーと **HPDMS** との特異的な反応は, オリゴマー主鎖両末端にフルオロアルキル基および側鎖に複数のトリメトキシシリル基を有する  $\text{R}_F\text{-(VM)}_n\text{-R}_F$  オリゴマーの構造に起因するものであると考えられる. 得られたコンポジットゴムは, 水中に存在するアセトフェノン, 特にフッ素を含むアセトフェノンを高選択的かつ容易に除去させることができた.



Scheme VI. Preparation of  $\text{R}_F\text{-(VM)}_n\text{-R}_F\text{/HPDMS}$  composite rubbers.

## [結言]

$\text{R}_F\text{-(VM)}_n\text{-R}_F$  オリゴマーをキーマテリアルとした第1-6章に示した研究成果は以下のように纏められる.

第1章:  $\text{R}_F\text{-(VM-SiO}_{3/2}\text{)}_n\text{-R}_F\text{/PHSP Acids}$  ナノコンポジット類・・・

改質汙紙膜による水/油混合液分離用分離膜への応用.

第2章:  $\text{R}_F\text{-(VM-SiO}_{3/2}\text{)}_n\text{-R}_F\text{/TAZ}$  ナノコンポジット類・・・

改質コットン布による水/空気界面に存在する油滴の選択的な回収.

第3章:  $\text{R}_F\text{-(VM-SiO}_{3/2}\text{)}_n\text{-R}_F\text{/}\mu\text{-SiO}_2$  コンポジット類・・・

固相抽出用カートリッジによる簡便な W/O エマルションの分離システムおよび水中に存在する微量有機色素の高効率的な除去システムの開発.

第4章:  $\text{R}_F\text{-(VM-SiO}_{3/2}\text{)}_n\text{-R}_F\text{/Mag}$  コンポジット類・・・

- 永久磁石によるリサイクル可能な簡便かつ瞬時に水/空気界面に存在する油滴の選択的な回収システムの確立.
- 永久磁石によるリサイクル可能な W/O エマルションの解乳化による油の高効率かつ簡便な回収システムの確立.

第5章: モノリス型  $\text{R}_F\text{-(VM-SiO}_{3/2}\text{)}_n\text{-R}_F\text{/MeSiO}_{3/2}\text{/Mag}$  コンポジット類・・・

永久磁石による水中に存在するフッ素系芳香族化合物の簡便かつ高選択的な除去システムの開発.

フッ素系コンポジットゴムの簡便な調製および水中に存在する  
フッ素系芳香族化合物の高選択的かつ簡便な除去プロセスの確立.

[参考文献]

- 1) C. Sanchez, P. Belleville, M. Popall, and L. Nicole, *Chem. Soc. Rev.*, **40**, 696–753 (2011).
- 2) P. Kirsch, *Modern Fluoroorganic Chemistry: Synthesis, Reactivity, Applications*, Second Edition, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim (2013).
- 3) J. Shen, Y. Bai, X. Tai, W. Wang, and G. Wang, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **6**, 6183–6191 (2018).
- 4) a) H. Sawada and M. Nakayama, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 677–678 (1991);  
b) T. Kawase, T. Fuji, M. Minagawa, H. Sawada, T. Matsumoto, and M. Nakayama, *J. Adhesion Sci. Technol.*, **10**, 1031–1046 (1996).
- 5) H. Sawada, “Creation of Superamphiphobic, Superhydrophobic/Superoleophilic and Superhydrophilic/Superoleophobic Surfaces by Using Fluoroalkyl End-Capped Vinyltrimethoxysilane Oligomer as a Key Intermediate”. in B. Ameduri and H. Sawada (Eds.), *Fluorinated Polymers: Volume 2: Applications*, RSC, Cambridge (2016).
- 6) a) Y. Oikawa, T. Saito, S. Yamada, M. Sugiya, and H. Sawada, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7**, 13782–13793 (2015); b) J. Suzuki, Y. Takegahara, Y. Oikawa, M. Chiba, S. Yamada, M. Sugiya, and H. Sawada, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **81**, 611–622 (2017); c) A. Ratcha, T. Saito, R. Takahashi, S. Kongparakul, and H. Sawada, *Colloid Polym. Sci.*, **294**, 1529–1539 (2016); d) A. Ratcha, R. Takahashi, S. Kongparakul, S. Yamazaki, and H. Sawada, *J. Coat. Technol. Res.*, **15**, 211–222 (2018).
- 7) J. Suzuki, Y. Takegahara, Y. Oikawa, Y. Aomi, and H. Sawada, *J. Encapsul. Ads. Sci.*, **8**, 117–138 (2018).
- 8) K. Yamashita, S. Sasahara, and H. Sawada, *J. Coat. Technol. Res.*, **14**, 1183–1193 (2017).
- 9) K. Yamashita, A. Yasukawa, and H. Sawada, *Coatings*, **10**, 174–184 (2020).
- 10) H. Sawada, M. Chiba, G. Honma, K. Yamashita, and J. Suzuki, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **96**, 636–648 (2020).
- 11) K. Yamashita, S. Okada, and H. Sawada, *Colloid Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, **581**, 123668 (1-11) (2019).
- 12) K. Yamashita, S. Sasahara, and H. Sawada, *Composites Part C: Open Access*, **1** 100003 (1-9) (2020). DOI: 10.1016/j.colsurfa.2019.123668.
- 13) K. Yamashita, T. Yokouchi, and H. Sawada, *J. Coat. Technol. Res.*, **18**, 63–73 (2021).