

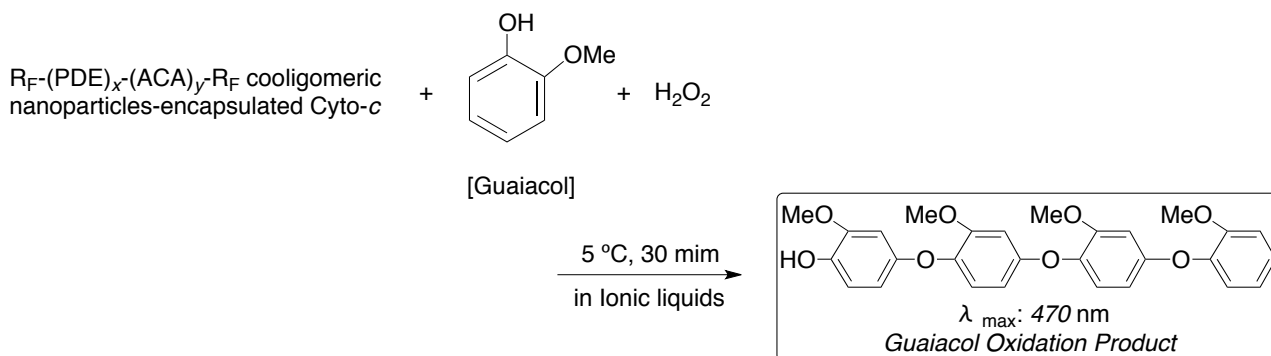
Title	Development and Applications of Fluorinated Oligomeric Nanocomposites Imparted by Ionic Liquids
Author(s)	Sutoh, Yoshitaka
Citation	
Issue Date	2017-03-23
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10129/6035">http://hdl.handle.net/10129/6035</a>
Rights	
Text version	author



<http://repository.ul.hirosaki-u.ac.jp/dspace/>

## 学位論文の要旨

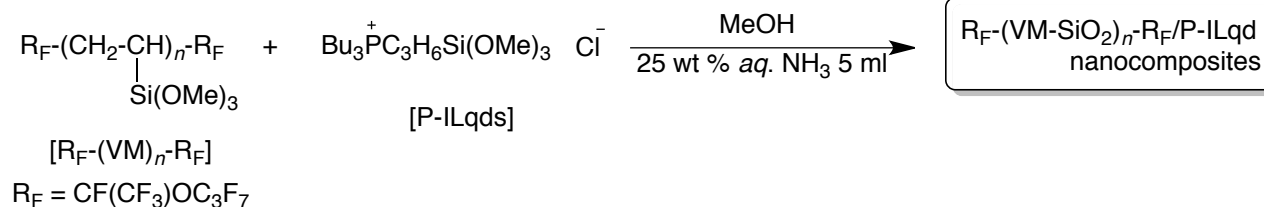
専攻	機能創成科学 専攻	ふりがな 氏名	すとう よしたか 須藤 良隆
学位論文題目	Development and Applications of Fluorinated Oligomeric Nanocomposites Imparted by Ionic Liquids （イオン液体の機能が活かされた含フッ素オリゴマーナノコンポジット類の開発と応用）		
<p><b>【諸言】</b></p> <p>揮発性有機化合物 (Volatile Organic Compound : VOC) に代わる新しい溶媒としてイオン液体が注目されており、これらイオン液体は、常温・常圧で液体、不燃性、不揮発性および高伝導性を示し、特に、不揮発性であることから沸点を示さない新しい溶媒として、グリーンケミストリーの観点から注目されている。<sup>1)</sup> 一方、フッ素系高分子化合物は、対応する炭化水素系高分子化合物には見られない数多くのユニークな性質を示す。これらフッ素系高分子化合物の中でも、特に、フルオロアルキル基含有オリゴマー類は低分子フッ素系界面活性剤と同等、もしくはそれ以上の高い界面活性な性質を示し、対応する高分子集合体を形成することから種々の分野において注目されている。<sup>2,3)</sup> 従って、水と同様、グリーンな溶媒として注目されているイオン液体と、フルオロアルキル基含有オリゴマーが形成する高分子集合体との相互作用に関する研究は興味深い。そこで本研究では、イオン液体の機能が付与された新しいタイプの含フッ素オリゴマーナノコンポジット類の開発とその応用について検討を行った。</p> <p><b>【実験、結果、考察】</b></p> <p><b>[I] フルオロアルキル基含有オリゴマー/チトクローム <i>c</i> ナノコンポジットの調製と応用<sup>4)</sup></b></p> <p>過酸化フルオロアルカノイルと 2 官能性メタクリレートモノマー (PDE-100)、およびアクリル酸 (ACA) とのコオリゴメル化反応により合成した架橋性含フッ素コオリゴマーナノ粒子 [R<sub>F</sub>-(PDE-100)<sub>x</sub>-(ACA)<sub>y</sub>-R<sub>F</sub>] をチトクローム <i>c</i> と相互作用させることにより、水に対して分散安定性の高い目的とする含フッ素オリゴマー/チトクローム <i>c</i> ナノコンポジットの調製を行った。得られた含フッ素オリゴマー/チトクローム <i>c</i> ナノコンポジットは、イオン液体中において、水中における対応するナノコンポジットに比べ、Scheme 1 に示したグアイアコールの酸化反応に対して極めて高い触媒活性を示すことが見いだされた。</p>			



Scheme 1

**[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/トリ-*n*-ブチル-[(3-トリメトキシシリル)プロピル]ホスホニウムクロリド/シリカナノコンポジットにより改質された表面における超親水性および撥油性スイッチング挙動<sup>5)</sup>**

フルオロアルキル基含有オリゴマーとして、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 $[R_F-(VM)_n-R_F]$ に注目し、 $R_F-(VM)_n-R_F$ オリゴマーとトリメトキシシリル基を有するリン系イオン液体(P-ILqd)とのアルカリ性条件下における反応により、対応する含フッ素オリゴマー/イオン液体ナノコンポジットの調製を行った。



Scheme 2

その結果、Scheme 2 に示すように、本反応は温和な条件下で進行し、目的とする新しいタイプのフルオロアルキル基含有オリゴマー/イオン液体/シリカナノコンポジット類が調製できた。得られたナノコンポジットによるガラスの表面改質について検討を行ったところ、改質されたガラス表面のドデカンの接触角は  $40 \sim 50^\circ$  の高い値を示したことから、改質ガラス表面に撥油性を付与させることができた。一方、水の接触角は水滴滴下後においては  $10 \sim 20^\circ$  の値を示すものの、経時変化を受け測定 5 分後には  $0^\circ$  となり超親水性を示すことがわかった。従って、改質ガラス表面の環境が空気から水へ変化することにより、フルオロアルキル基とコンポジット中の親水性イオン液体セグメント間でのフリップフロップ運動により、親水性イオン液体に起因した超親水性を示すことが示唆された。このように、本研究に示された含フッ素高分子/イオン液体/シリカナノコンポジットは、撥油・超親水機能を示す新しいタイプのフッ素系高分子表面処理剤として有用である。

### [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ナノ粒子アイオノゲルの調製と応用<sup>6)</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のアルカリ性条件下における反応により、対応する含フッ素オリゴマー/シリカナノ粒子の調製を行った。これらナノ粒子による種々のイオン液体のゲル化について検討を行った。その結果、これらナノ粒子をイオン液体中に添加させ、次いで、室温下で超音波照射させることにより効率良くイオン液体ゲル（アイオノゲル）が生成することがわかった。さらに、電界放出型走査電子顕微鏡観察より得られたゲルは、Fig. 1に示すように、繊維状会合体を形成することが観測できた。これら新規に調製された含フッ素アイオノゲルの導電率測定を室温下で行ったところ、オリジナルなイオン液体とほぼ同等の値を示すことがわかった。

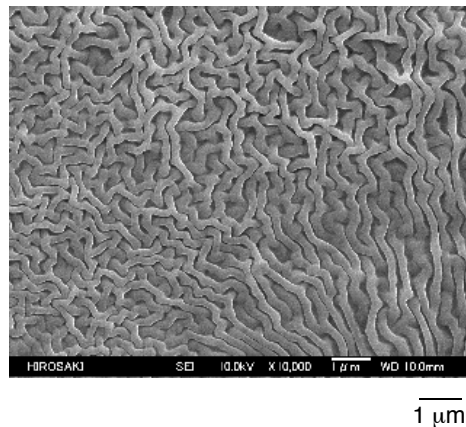


Fig. 1 FE-SEM (field emission scanning electron microscopy) images of  $R_F-(VM-SiO_2)_n-R_F/SiO_2/TBMP-DMP$  ionogels.

[TBMP-DMP: tributylmethylphosphonium dimethylphosphate]

### [Ⅳ] フルオロアルキル基含有オリゴマー/ポリアニリンナノコンポジットを用いたイオン液体のゲル化<sup>7)</sup>

スルホ基を有するフルオロアルキル基含有オリゴマー存在下におけるペルオキシ二硫酸アンモニウムを開始剤としたアニリンのレドックス重合により、種々の溶媒に対して高い分散性を示すフルオロアルキル基含有オリゴマー/ポリアニリン[PA<sub>n</sub>]ナノコンポジットが調製できる。<sup>8)</sup> そこで本研究では、これらナノコンポジット類を用いたイオン液体のゲル化について検討を行った。その結果、Fig. 2に示すようにイオン液体のゲル化が観測された。

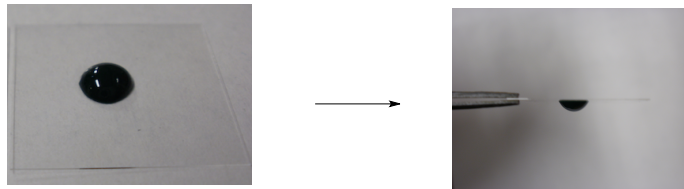
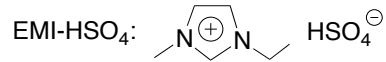


Fig. 2 Photograph of  $R_f-(MES)_n-R_f/PAn$  nanocomposite ionogel (ionic liquid: EMI- $HSO_4$ )



さらに、得られた含フッ素オリゴマー/PAn ナノコンポジットアイオノゲルの電気伝導率は、対応するオリジナルなイオン液体に比べ、高まることがわかった。

#### 【参考文献】

- 1) 北爪, 淵上, 沢田, 伊藤, “イオン液体-常識を覆す不思議な塩-”, コロナ社 (2005).
- 2) H. Sawada, *Prog. Polym. Sci.*, **32**, 509 (2007).
- 3) H. Sawada, *Polym. Chem.*, **3**, 46 (2012).
- 4) Y. Okada (Sutoh) and H. Sawada, *Colloid Polym Sci.*, **287**, 1359 (2009).
- 5) H. Sawada, Y. Okada (Sutoh), Y. Goto, T. Fukui, T. Shibukawa, S. Kodama, and M. Sugiya, *J. Jpn. Soc. Colour. Mater.*, **83**, 368 (2010).
- 6) Y. Sutoh, T. Tsuzuki-sihi, M. Sugiya, H. Sawada, *J. Sol-Gel. Technol.*, **72**, 210 (2016).
- 7) Y. Sutoh, T. Tsuzuki-sihi, M. Sugiya, H. Sawada, *Polym. Composites.*, DOI 10.1002/pc.23921, pp 1 – 8 (2016).
- 8) H. Sawada, T. Tsuzuki-ishi, T. Kijima, M. Iizka, and M. Yoshida, *Colloid Polym Sci.*, **289**, 1103 (2011).