

論文内容要旨 (和文)

2022年度入学 大学院博士後期課程

有機材料システム専攻

氏 名

名

う 田 遥 基



論 文 題 目

パーフルオロアルキル基を有する耐熱・撥水撥油性芳香族ポリケトンの開発

本論文は、耐熱樹脂である芳香族ポリケトンの分子鎖両末端にパーフルオロアルキル(R_f)基であるC₄F₉基を導入することで、高い耐熱性と優れた撥水・撥油性を兼ね備えた芳香族ポリケトンの開発について述べられている。

第一章では、本論文の背景である芳香族非共平面構造を有する芳香族ポリケトン、撥水撥油性材料、R_f基の性質、フルオロカーボン有するポリマーおよび分子鎖両末端にR_f基を導入する目的について述べられている。

第二章では、側鎖にC₄F₉基を導入した場合のR_f基のフィルム表面への配向の調査を目的に、4,4'-ジヒドロキシベンゾフェノンと9,9-(4-ヒドロキシフェニル)-2,7-ビス(ノナフルオロブチル)フルオレンから合成される芳香族ポリケトンのキャストフィルムのXPS測定が行われたことについて述べられている。

第三章では、エンドキャッピング化合物である複数のブロモ基を有するフェノール化合物と、R_f基を有する化合物の合成について述べられている。また、合成した化合物の構造解析を¹H-NMRスペクトルから行われたことについても述べられている。

第四章では、主鎖にベンゼン環、ケトンカルボニル単位、エーテル結合、9,9-(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン構造を有し、高分子鎖両末端に複数のC₄F₉基またはCF₃基が導入された芳香族ポリケトンの合成について述べられている。まず、NMP溶媒中、K₂CO₃存在下、ジオールモノマーと過剰量のジフルオリドモノマーとの求核置換重合後、*p*-ブロモフェノールや第三章で合成された複数のBr基を有するフェノール化合物を加えたエンドキャッピング反応が行われた。続いて、Pd触媒を用いてC₄F₉基またはCF₃基を有するホウ酸エステルとの鈴木-宮浦カップリング反応が行われ、対応する芳香族ポリケトンが得られている。また、各段階における生成ポリマーの構造解析が、¹H-NMRスペクトルと¹H-¹H COSYスペクトルから行われたことについても述べられている。

第五章では、芳香族ポリケトン分子鎖末端に分岐構造を導入し、第四章よりも多くのC₄F₉基をポリマー鎖末端に有する芳香族ポリケトンの合成について述べられている。まず、NMP溶媒中、K₂CO₃存在下、ジフルオリドモノマーと過剰量のジオールモノマーとの求核置換重合後、分岐構造である1,3,5-トリス(4-フルオロベンゾイル)ベンゼンを加えて求核置換重合が行われた。続いて、*p*-ブロモフェノールや第三章で合成された複数のBr基を有するフェノール化合物を加えたエンドキャッピング反応が行われた。次に、Pd触媒を用いてC₄F₉基を有する化合物との鈴木-宮浦カップリング反応が行われ、対応する芳香族ポリケトンが得られている。各段階における生成ポリマーの構造解析が、¹H-NMRスペクトルと¹H-¹H COSYスペクトルから行われたことについて述べられている。

第六章では、ポリケトン主鎖の分子運動性が末端のC₄F₉基の配向に及ぼす影響を調査するために、フルオレン構造を二つのメチル基やシクロヘキサン単位に置き換え、ポリマーの分子鎖両末端にC₄F₉基を有する芳香族ポリケトンの合成について述べられている。各段階における生成ポリマーの構造解析が、¹H-NMRスペクトルと¹H-¹H COSYスペクトルから行われたことについて述べられている。

第七章では、第四章から第六章で合成された各種芳香族ポリケトンのフィルム作製試験(溶液キャスト法・スピンコート法)、および得られたフィルムの光線透過率測定、水および*n*-ドデカンに対する静的接触角測定、XPS測定、さらに熱物性測定(TGA測定、DSC測定)による芳香族ポリケトンの諸物性の評価について述べられている。まず、溶液キャスト法およびスピンコート法を用いてフィルムが成形できることが明らかとされた。得られた芳香族ポリケトンは、CHCl₃、THF、NMPといった有機溶媒に対して優れた溶解性を示すとともに、高い耐熱性を有していた。また、一部のポリケトンについては、少量のC₄F₉基であっても効果的にポリマーの表面張力を低下させ、PTFEを上回る優れた表面特性を示すことが確認された。さらに、XPS測定によりフィルム表面の元素定量分析を行った結果、フィルム表面におけるフッ素原子の割合が顕著に高いことが観測された。このことから、末端に導入されたC₄F₉基がフィルム表面に局所的に集中して配置されていることが示唆された。さらに、C₄F₉基の導入、分岐構造の導入、ポリマー鎖の短縮、および主鎖構造の柔軟性の向上がいずれも、ポリケトンの撥水撥油性の向上に寄与することが明らかとされた。これらの結果により、C₄F₉基の導入がポリケトンフィルムの性能に与える効果が詳細に解明された。特に、少量のC₄F₉基で表面特性を大幅に向上させることが可能である点は、材料設計の新たな指針を示すものとなった。

第八章では、本論文の総括が述べられている。

第九章では、実験項について述べられている。使用した試薬、測定機器、各モノマーおよびポリマーの合成における実験操作について述べられている。

論文内容要旨 (英文)

2022年度入学 大学院博士後期課程

有機材料システム専攻

氏 名

山田 遥希



論 文 題 目 Development of Heat-Resistant and Water/Oil Repellent
Aromatic Poly(ether ketone)s With Perfluoroalkyl chains

This study discusses the development of high-heat-resistant and excellent water/oil repellent aromatic poly(ether ketone)s by introducing perfluoroalkyl groups (C_4F_9) at both polymer ends. This paper consists of nine chapters. The outline is shown below.

Chapter 1 introduces the research background, including aromatic poly(ether ketone)s with aromatic non-coplanar structures, water/oil-repellent materials, the properties of R_f groups, fluorocarbon-polymers, and the purpose of introducing R_f groups at polymer chain ends.

Chapter 2 describes X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) measurements toward a cast film of aromatic polyketone, which were polymerized between 9,9-(4-hydroxyphenyl)-2,7-bis(nonafluorobutyl)fluorene and 4,4'-dihydroxybenzophenone to investigate the arrangement of C_4F_9 groups on the film surface.

Chapter 3 discusses the synthesis of phenolic compounds with multiple bromo groups as end-capping reagents and boronic esters with C_4F_9/CF_3 groups. Structural analyses of the synthesized compounds were performed using 1H -NMR spectrum.

Chapter 4 describes the synthesis of aromatic poly(ether ketone)s, which consist of benzene rings, ketone carbonyl units, ether linkages, and 9,9-(4-hydroxyphenyl)fluorene structures in the main chain, and multiple C_4F_9/CF_3 groups at the both ends. First, nucleophilic aromatic substitution polymerization were performed in NMP with K_2CO_3 using diol monomers and an excess amount of difluoride monomers. Next, end-capping reactions were performed using *p*-bromophenol or the phenolic compounds with multiple Br groups, which were synthesized in Chapter 3. Subsequently, Suzuki-Miyaura coupling reactions were carried out with boronic esters with C_4F_9/CF_3 groups using a Pd catalyst to yield the corresponding aromatic poly(ether ketone)s. Structural analyses of the resulting polyketones at each stage were performed using 1H -NMR spectrum and 1H - 1H COSY spectrum.

Chapter 5 describes the synthesis of aromatic poly(ether ketone) with branched structures at the both ends to incorporate of a higher number of C_4F_9 groups at the polymer chain ends than polyketones in Chapter 4. First, nucleophilic aromatic substitution polymerization were performed in NMP with K_2CO_3 using a difluoride monomer and an excess amount of diol monomer. Subsequently,

1,3,5-tris(4-fluorobenzoyl)benzene was added and polymerized. Next, end-capping reactions were performed using *p*-bromophenol or the phenolic compounds containing multiple Br groups synthesized in Chapter 3. Last, Suzuki-Miyaura coupling reactions were carried out with boronic esters with C₄F₉ groups using a Pd catalyst to yield the corresponding aromatic poly(ether ketone)s. Structural analyses of the resulting polyketones at each stage were performed using ¹H-NMR spectrum and ¹H-¹H COSY spectrum.

Chapter 6 describes the synthesis of aromatic poly(ether ketone), which were replaced from a fluorene unit to two methyl groups or a cyclohexane unit, with C₄F₉ groups at both ends to investigate the effects of polymer backbone mobility on the arrangement of C₄F₉ groups at polymer ends. Structural analyses of the resulting polyketones at each stage were performed using ¹H-NMR spectrum and ¹H-¹H COSY spectrum.

Chapter 7 describes the evaluation of light transmittance measurements, static contact angle measurements with water and *n*-dodecane, XPS measurements, and thermal measurements (TGA and DSC measurements) of the obtained polyketones in Chapters 4-6. The films of the polyketones were obtained from solution casting method and spin coating method. The obtained polyketones exhibited excellent solubility in organic solvents such as CHCl₃, THF, and NMP, along with high thermal stability. Furthermore, some polyketones demonstrated effective surface tension reduction with even small amounts of C₄F₉ groups, achieving superior surface properties compared to PTFE. XPS measurements revealed a significantly high concentration of fluorine atoms on the film surface, indicating that the introduced C₄F₉ groups were locally concentrated on the film surface. Additionally, it was shown that the introduction of C₄F₉ groups, branched structures, and increased flexibility of the main chain structure contributed to the improvement of water/oil repellency in polyketones. These results provided reveals that the effects of the introducing of C₄F₉ group at the ends of polyketones. In particular, the ability to significantly enhance surface properties with a small amount of C₄F₉ groups offers a new guideline for polymer design.

Chapter 8 summarizes the overall conclusions of this study.

Chapter 9 describes experimental procedures. This includes information about the reagents used, measurement instruments, and the experimental procedures for synthesizing various monomers and polymers.

学位論文の審査及び最終試験の結果の要旨

2025 年 2 月 4 日

有機材料システム研究科長 殿

課程博士論文審査委員会

主査 前山 勝也 印
副査 森 秀晴 印
副査 香田 智則 印
副査 印
副査 印

学位論文の審査及び最終試験の結果を下記のとおり報告します。

記

論文申請者	有機材料システム専攻 氏名 今田 遥基		
論文題目	パーフルオロアルキル基を有する耐熱・撥水撥油性芳香族ポリケトンの開発		
学位論文審査結果	合格	論文審査年月日	2025 年 1 月 24 日～ 2025 年 1 月 31 日
論文公聴会	2025 年 1 月 31 日	場 所	工学部 2 号館 301 教室
最終試験結果	合格	最終試験年月日	2025 年 1 月 31 日
学位論文の審査結果の要旨 (1,000 字程度)			
<p>本学位論文では、高耐熱性を有することを特徴とする芳香族ポリケトンの側鎖もしくは高分子鎖末端にパーフルオロアルキル基を導入することで、耐熱性に加え、溶剤可溶性および撥水・撥油性を有する含フッ素芳香族ポリケトンの合成および物性評価について論じられている。高分子鎖末端のみにパーフルオロアルキル基を導入することにより、耐熱性を低下させることなく、PTFE に匹敵する撥水・撥油性を有する材料が得られることを明らかにしている。</p> <p>第 1 章では、芳香族ポリケトンやフッ素材料に関する背景および本研究の目的が述べられている。</p> <p>第 2 章では、側鎖にパーフルオロアルキル基を導入した芳香族ポリケトンの静的接触角測定ならびにポリケトンフィルム表面の XPS 測定が行われたことについて述べられており、この芳香族ポリケトンにおける撥水・撥油性の発現は、ポリケトン全体の表面張力が低下したためであり、フィルム表面にパーフルオロアルキル基が配向したためではないことが説明されている。</p> <p>第 3－4 章では、ポリケトン末端にパーフルオロアルキル基を導入した芳香族ポリケトン、第 5 章ではポリケトン末端により多くのパーフルオロアルキル基を導入した芳香族ポリケトン、第 6 章では、前章までに合成した芳香族ポリケトンの主鎖骨格を 9,9-フルオレンビスフェノール骨格からビスフェノール A 骨格やビスフェノール Z 骨格に変更した芳香族ポリケトンの合成および構造同定について述べられている。</p> <p>第 7 章では、前章までに合成した芳香族ポリケトンのフィルム作製・透明性評価・撥水撥油性評価・XPS 測定・熱特性・引張試験評価が行われ、得られたフィルムは、いずれも優れた透明性・耐熱性・撥水撥油性を有することが明らかにされた。この要因として、高分子鎖末端にのみパーフルオロアルキル基を導入することにより、フッ素原子がフィルム表面に局所的に存在することで十分表面自由エネルギーを下げることでできたためと考察されている。</p> <p>本研究成果については、申請者を筆頭著者とする学術論文 2 報の査読付き論文が掲載済みであり、投稿選考基準を満たしている。また、研究テーマには新規性・独自性があり、自ら研究を計画・遂行するための専門的知識をもとに、研究背景・目的が正しく述べられている。学位論文の構成は適切で、体裁も整っており、研究テーマに沿った明確な結論が述べられている。以上のことから、合格と判断した。</p>			
研究内容に関する研究倫理又は利益相反に係る手続き			
<input type="checkbox"/> 本論文は、研究倫理又は利益相反に係る手続きを要する研究内容を含んでいます。 <input checked="" type="checkbox"/> 本論文は、研究倫理又は利益相反等に係る学内規則に基づく手続きは必要ありません。			
最終試験の結果の要旨			
<p>最終試験を公聴会終了後に主査及び副査 2 名により実施した。学位論文を中心とし、関連する分野について口頭試問を 30 分行った。その結果、学位論文および関連事項について十分な理解度を有していた。以上より、博士の学位を授与するのに十分な知識と能力を有していると判断されたため、合格と判定した。</p>			