

令和 6 年 6 月 26 日現在

機関番号：12101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21K05163

研究課題名(和文)フルオロアルケンをビルディングブロックとする低屈折率透明フッ素樹脂の開発

研究課題名(英文) Development of transparent fluoropolymers with low index from fluoroalkene as a building block

研究代表者

福元 博基 (Fukumoto, Hiroki)

茨城大学・理工学研究科(工学野)・教授

研究者番号：70313369

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：フルオロアルケンの前駆体である2H,3H-デカフルオロペンタン、ヘプタフルオロシクロペンタンの求核剤に対する反応性を巧みに利用してフルオロアルケンの高効率合成プロセスを開発した。2H,3H-デカフルオロペンタンを用いた場合、ラジカル重合可能なフルオロアルケン部位とアニオン重合可能なオレフィン部位を含むモノマーを得た。合成したモノマーのアニオン重合によって得た有機溶媒に可溶性プレポリマーをガラス基板上に塗布し、固相ラジカル重合を行うことで、有機溶媒に不溶性透明ポリマーを得ることを見出した。また、ヘプタフルオロシクロペンタンを原料として合成したポリマーも可視領域で透明性を示すことも明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

使用したフルオロアルケンはハイドロフルオロカーボン(HFC)であり、代替フロンとして洗浄剤などに使われている一方、地球温暖化係数が高いため、将来的にはHFCの利用規制が予想される。本研究成果はフルオロアルカンの特異な反応性を巧みに利用することで機能性材料を創り出せる学術的意義を示しただけでなく、フルオロアルカンの有効利用法を提案していることから、社会的意義も大きいと言える。

研究成果の概要(英文)：We have investigated the synthesis of transparent fluoropolymers using available fluoroalkanes such as 2H,3H-decafluoropentane and heptafluorocyclopentane. In the case of 2H,3H-decafluoropentane as a starting material, the obtained monomer proceeded anionic polymerization to give the soluble prepolymer. The prepolymer was re-polymerized with no solvents under radical polymerization condition to afford the transparent polymer.

研究分野：高分子合成

キーワード：フルオロポリマー フルオロアルケン 透明ポリマー 撥水性ポリマー

## 様式 C-19、F-19-1 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

耐熱性、耐薬品性に優れた透明フッ素樹脂は、光ファイバーなどの光通信材料や半導体部品の防塵材料などに利用され様々な分野で需要が高い。透明フッ素樹脂の高い透明性は一般の透明樹脂に共通な非晶質の構造であることに加え、C-H 結合に比べて振動吸収が格段に低い C-F 結合を多数有することに起因する。さらにフッ素の原子屈折も他の原子に比べて低いため、一般的な透明フッ素樹脂の屈折率は代表的な透明樹脂であるポリメタクリル酸メチル (PMMA) ( $n = 1.493$ ) よりも低い。

高い透明性と低い屈折率を示すフッ素樹脂としてサイトップ™ (AGC) ( $n = 1.34$ )、テフロン™AF (三井・ケマーズ) ( $n = 1.29$ ) がすでに上市されている。いずれもペルフルオロアルケンのラジカル重合で得られるが、前者はモノマー合成に多段階を要しかつ高圧下でフッ素ガスを用いる工程を含み、後者は爆発性の高いテトラフルオロエチレンの共重合を必要とする。製造コストを抑え、低価格で流通させるためには、温和な反応条件でモノマーや樹脂を安全に合成できる経路を確立することが望まれる。

### 2. 研究の目的

既存と少なくとも同程度の低屈折率を示す透明フッ素樹脂の高効率合成法の確立ならびに開発した樹脂の製膜化と透明性、屈折率などの基礎物性の評価を行い、光学材料への応用可能性を明らかにすることを本研究の目的とする。

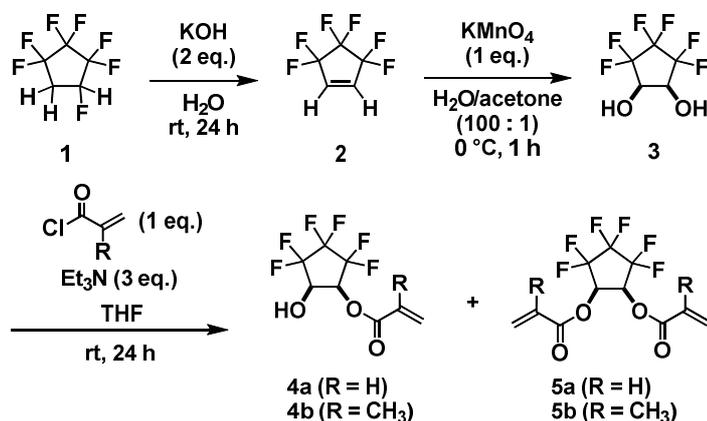
### 3. 研究の方法

入手可能なフルオロアルケンの求核剤に対する反応性を巧みに利用した低屈折率光学材料への応用展開を指向する透明フッ素樹脂の高効率合成プロセスを開発する。具体的な原料のフルオロアルケンにはオクタフルオロシクロペンテン (OFCP) またフルオロアルケンの前駆体としてヘプタフルオロシクロペンタン (ゼオローラ<sup>®</sup>H)、2*H*,3*H*-デカフルオロペンタン (HFC-4310) を用いる。具体的な研究の方法は研究成果と併せて述べる。

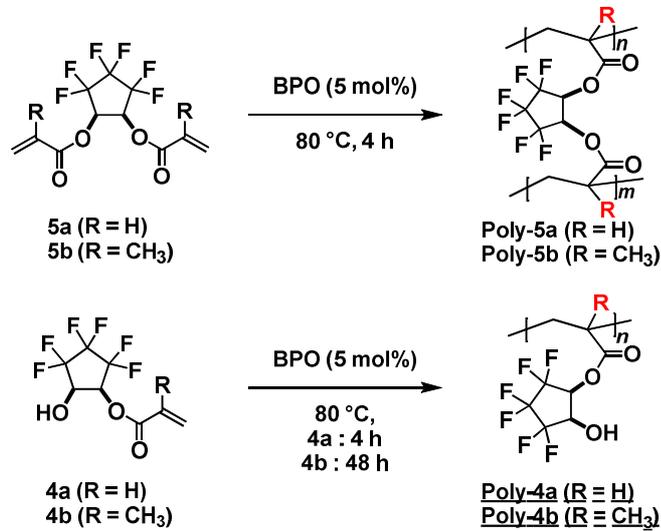
### 4. 研究成果

(1)ヘプタフルオロシクロペンタン(ゼオローラ<sup>®</sup>H)を原料とする含フッ素ポリアクリレート

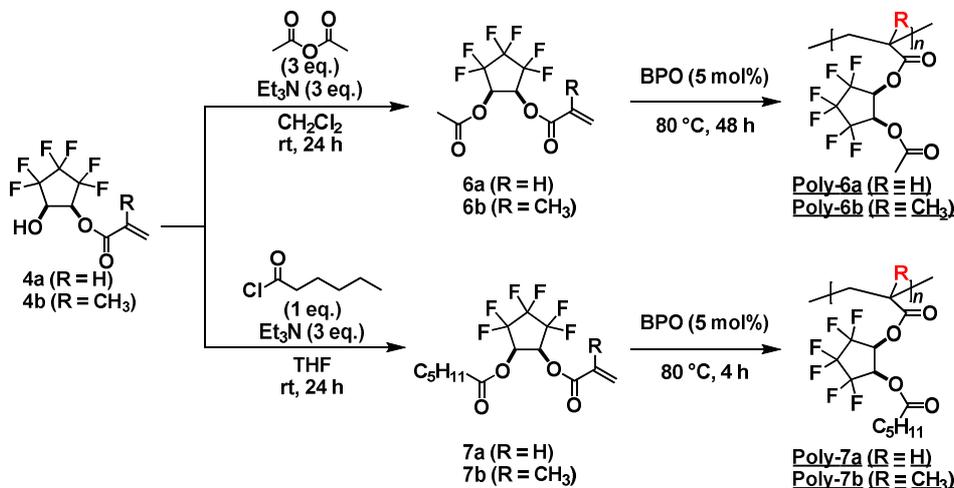
の合成  
まずヘプタフルオロシクロペンタン **1** に対して塩基を作用させることで鍵となるヘキサフルオロシクロペンテン **2** を合成し、次いで過マンガン酸カリウムで酸化することで、2つのヒドロキシ基を有する環状フルオロアルカン **3** を合成した。この前駆体の2つのヒドロキシ基に対し重合部位となるアクリレートユニット、メタクリレートユニットを1つないし2つ導入することでモノマー **4a**、**4b** ならびに **5a**、**5b** を合成した。



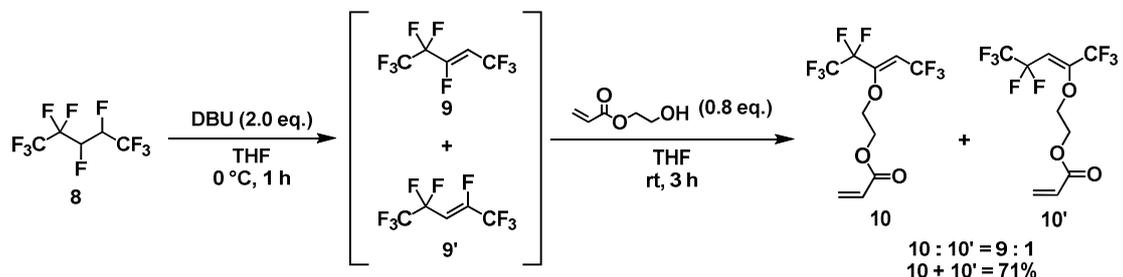
次に合成したモノマー(4種類)のラジカル重合を無溶媒で行ったところ、いずれも有機溶媒に不溶なポリマー **Poly-4a**、**Poly-4b**、**Poly-5a**、**Poly-5b** が得られた。固体 <sup>13</sup>CNMR、IR 測定により目的ポリマーであることを確認した。重合度の高いポリマーが得られたと判断したため、ポリマーの可溶化として溶液重合も検討したが重合は進行せず目的のポリマーは得られなかった。



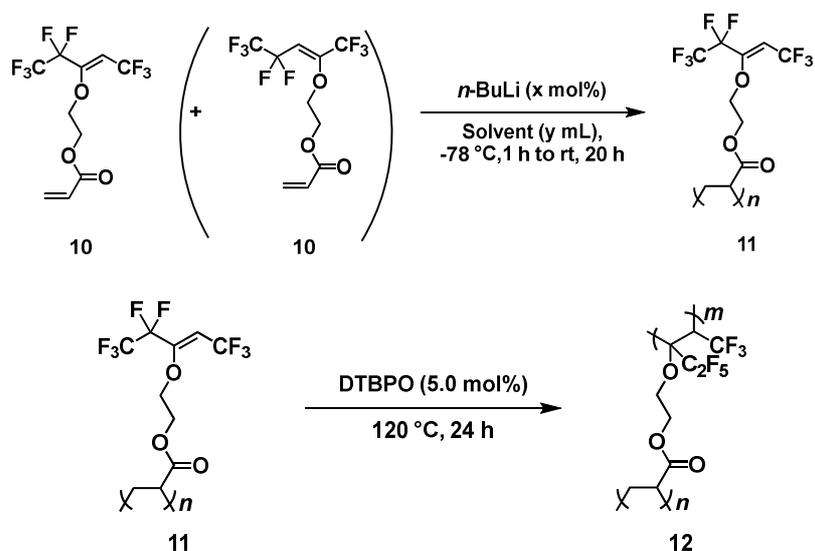
このままでは成形加工が困難であることから、ポリマーの可溶化を行うためヘキサフルオロシクロペンテンに対してアクリレートまたはメタクリレートが1つ含まれるモノマー4a または4b に可溶性置換基としてアセチルクロライドならびにヘキサノイルクロリドを反応させ、アセチル基が結合したモノマー6a、7a ならびにヘキサノイル基が結合したモノマー6b、7b を合成した。これら4種類のモノマーについて過酸化ベンゾイルを開始剤とするラジカル重合を行ったところ対応するポリマーを得た。有機溶媒に対する溶解性は Poly-6a が低かった以外は可溶であり、Poly-6a、Poly-7a はやや黄色に着色してはいたが、Poly-6b、Poly-7b 可視領域ではほぼ透明であった。



(2) 2*H*,3*H*-デカフルオロペンタン (HFC-4310) を原料とする含フッ素ポリアクリレートの合成  
 まず前駆体の 2*H*,3*H*-デカフルオロペンタン 8 に対して塩基を作用させることで鍵となる 2*H*-ノナフルオロペンテン 9 を合成した後、単離せずに塩基存在下、2-ヒドロキシエチルアクリレートと反応させることで、同一分子内に重合性の異なる2つの二重結合を有するフルオロアルケン 10 を合成した。8 から 9 の反応で引き抜かれる F の位置の違いで異性体 10' が 10% の割合で生成するが分離困難であったため、以降の重合では混合物として用いた。



合成したモノマーのアニオン重合を行ったところ、有機溶媒に可溶性プレポリマー**11** が得られた。開始剤 5 mol%、エーテル 5 mL の時に分子量が一番高かった ( $M_n = 42,000$ )。次にラジカル開始剤を用いたラジカル重合を無溶媒で行ったところ、不溶性ポリマー**12** が得られた。固体  $^{13}\text{C}$ NMR、IR 測定により目的ポリマーであることを確認した。



また、ラジカル重合開始剤を含むプレポリマー**11** をガラス板上に塗布した後、加熱による固相重合を行ったところ、基板上に透明な薄膜が形成された。静的接触角は  $110^\circ$  であり高い撥水性を示し、UV-vis 測定では紫外領域まで高い透明性を示すことを明らかにした。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

|  |                         |
|--|-------------------------|
| 1. 著者名<br>Fukumoto Hiroki, Shiitsuka Kazuki, Yamada Keisuke, Yamada Shigeyuki, Konno Tsutomu, Kubota Toshio, Agou Tomohiro                                   | 4. 巻<br>71              |
| 2. 論文標題<br>Synthesis and photoluminescence properties of fluorine containing poly(phenylene vinylene) bearing hexafluorocyclopentene fused phenanthrene unit | 5. 発行年<br>2022年         |
| 3. 雑誌名<br>Polymer International  | 6. 最初と最後の頁<br>117 ~ 123 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子）<br>10.1002/pi.6291   | 査読の有無<br>有              |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難   | 国際共著<br>-               |

〔学会発表〕 計13件（うち招待講演 3件／うち国際学会 0件）

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>小林 暖佳、永井 かなえ、佐藤 郁也、近藤 健、吾郷 友宏、福元 博基 |
| 2. 発表標題<br>環状フルオロアルカンを原料とする高透明性ポリアクリレートの合成     |
| 3. 学会等名<br>日本化学会第103春季年会                       |
| 4. 発表年<br>2023年                                |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>眞崎 有佳、椎塚 香月、塚田 大翔、吾郷 友宏、福元 博基 |
| 2. 発表標題<br>含フッ素環状骨格を有する新規ポリイミドの合成        |
| 3. 学会等名<br>第30回 日本ポリイミド・芳香族系高分子会議        |
| 4. 発表年<br>2022年                          |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>佐藤 郁也、野村 尚信、麻生 大祐、吾郷 友宏、福元 博基、久保田俊夫  |
| 2. 発表標題<br>フルオロアルケンをビルディングビルブロックとする高透明性フッ素樹脂の合成 |
| 3. 学会等名<br>第45回フッ素化学討論会                         |
| 4. 発表年<br>2022年                                 |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>福元博基                              |
| 2. 発表標題<br>フルオロアルケンをビルディングブロックとする有機・高分子材料の開発 |
| 3. 学会等名<br>第17回フッ素相模セミナー（オンライン）（招待講演）        |
| 4. 発表年<br>2021年                              |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>福元博基                                  |
| 2. 発表標題<br>環状フルオロアルケンを原料とする含フッ素多環芳香族炭化水素の合成と高分子化 |
| 3. 学会等名<br>第29回日本ポリイミド・芳香族系高分子会議（招待講演）           |
| 4. 発表年<br>2021年                                  |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>永井 かなえ・福元 博基・吾郷 友宏・近藤 健            |
| 2. 発表標題<br>環状フルオロアルカンを原料とする新規アクリレートモノマーの合成と重合 |
| 3. 学会等名<br>第11回CSJ化学フェスタ2021（オンライン）           |
| 4. 発表年<br>2021年                               |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>山口 朋輝・福元 博基・吾郷 友宏           |
| 2. 発表標題<br>側鎖に含フッ素環状骨格を有するポリビニルエーテルの合成 |
| 3. 学会等名<br>第11回CSJ化学フェスタ2021（オンライン）    |
| 4. 発表年<br>2021年                        |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>椎塚 香月・福元 博基・山田 重之・今野 勉・久保田 俊夫・吾郷 友宏 |
| 2. 発表標題<br>含フッ素フェナントレン骨格を持つ発光性高分子の合成           |
| 3. 学会等名<br>第11回CSJ化学フェスタ2021（オンライン）            |
| 4. 発表年<br>2021年                                |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>佐藤 世良・中崎 駿・福元 博基・吾郷 友宏・近藤 健  |
| 2. 発表標題<br>含フッ素多環芳香族分子をモノマーとする 共役高分子の合成 |
| 3. 学会等名<br>第11回CSJ化学フェスタ2021（オンライン）     |
| 4. 発表年<br>2021年                         |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>福元 博基                            |
| 2. 発表標題<br>フルオロアルケンをビルディングブロックとする含フッ素高分子の合成 |
| 3. 学会等名<br>日本化学会第104春季年会（招待講演）              |
| 4. 発表年<br>2024年                             |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>小林 暖佳・永井 かなえ・佐藤 郁也・近藤 健・吾郷 友宏・福元 博基 |
| 2. 発表標題<br>環状フルオロアルカンを原料とした透明性を有するポリアクリレート合成   |
| 3. 学会等名<br>第72回高分子討論会                          |
| 4. 発表年<br>2023年                                |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>秋原 克樹・椎塚 香月・眞崎 有佳・近藤 健・吾郷 友宏・福元 博基 |
| 2. 発表標題<br>オクタフルオロシクロペンテンを原料とした含フッ素ポリイミドの 合成  |
| 3. 学会等名<br>第72回高分子討論会                         |
| 4. 発表年<br>2023年                               |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>Synthesis and Properties of -Conjugated Benzodithiophene-based Polymers Containing Fluorinated Polycyclic Aromatic Unit |
| 2. 発表標題<br>Hidetoshi Okuzaki, Sera Sato, Tomohiro Agou, Toshio Kubota, Hiroki Fukumoto   |
| 3. 学会等名<br>第72回高分子討論会  |
| 4. 発表年<br>2023年  |

〔図書〕 計1件

|  |                 |
|--|-----------------|
| 1. 著者名<br>日本化学会 編（分担執筆）                                      | 4. 発行年<br>2024年 |
| 2. 出版社<br>化学同人   | 5. 総ページ数<br>200 |
| 3. 書名<br>〔CSJカレントレビュー47〕フッ素の特性が織りなす分子変換・材料化学 フッ素化学の新たな飛躍に向けて |                 |

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

| 氏名<br>(ローマ字氏名)<br>(研究者番号) | 所属研究機関・部局・職<br>(機関番号) | 備考 |
|---------------------------|-----------------------|----|
|---------------------------|-----------------------|----|

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

| 共同研究相手国 | 相手方研究機関 |
|---------|---------|
|---------|---------|