

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 7 日現在

機関番号：11101

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24550220

研究課題名(和文) 有機物に不燃性を付与させる含フッ素ナノコンポジット類の創製

研究課題名(英文) Development of Fluorinated Nanocomposites which can impart the nonflammable characteristic toward the organic compounds

研究代表者

澤田 英夫 (Sawada, Hideo)

弘前大学・理工学研究科・教授

研究者番号：50259909

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、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コア内ヘカプセル化された種々の低分子芳香族化合物に不燃性を発現しうる因子としてのアンモニウムヘキサフルオロシリケートの生成を明確にさせた。さらにフッ化カルシウムナノコンポジットコア内ヘカプセル化された低分子芳香族化合物の不燃化にも成功した。

このように、本研究課題を遂行させることにより、種々の有機物への不燃性付与剤としてヘキサフルオロシリケートアニオンさらにはフッ化カルシウムが重要な無機成分であることを明らかにさせた。

研究成果の概要(英文)：In this study, it was demonstrated that ammonium hexafluorosilicate can be effectively formed as the by-product during the encapsulation of low molecular weight aromatic compounds into the fluoroalkyl end-capped oligomers/silica nanocomposite cores, and the ammonium hexafluorosilicate was also important as a factor which may exhibit the nonflammable characteristic toward these aromatic compounds. In addition, the low molecular weight aromatic compounds, which were encapsulated into the calcium fluoride nanocomposite cores, can afford the nonflammable characteristic. In this way, this study shows that the hexafluorosilicate anions and the calcium fluorides are very important inorganic materials for imparting the nonflammable behavior for a variety of organic compounds.

研究分野：有機フッ素化学、高分子合成化学

キーワード：含フッ素オリゴマー ナノコンポジット シリカ フッ化カルシウム 低分子芳香族化合物 不燃性
フッ素系ポリマー ヘキサフルオロシリケートアニオン

1. 研究開始当初の背景

我々の生活に深く関連するプラスチック、ゴム、木材、繊維等の有機高分子材料の難燃化、特に不燃化は火災による人的・経済的損失の防止に繋がることから種々の分野において大いに注目されている。社会の発展と技術の高度化に伴い、特に電気・電子機器の使用が益々増大するにつれ、電気・電子機器は潜在的に回路の短絡、劣化等による発火の危険性を有しており、これらの分野において使用されている有機高分子材料に対する難燃化、特に不燃化の要求は益々高まっている。最近では、自動車産業さらには宇宙産業においても軽量化材料としての有機高分子材料の不燃化は強く要望されている。高分子材料へのこのような要求に対して、実際、ハロゲンおよびリン系の有機難燃剤、金属水酸化物、アンチモン系さらには赤リン系の無機難燃剤が開発されているものの、不燃化の技術は未だ開発されていないのが実状である。従って、有機化合物が可燃性であるという常識的な知見を覆す革新的な発見、すなわち有機化合物の難燃化ではなく有機化合物を完全に不燃化させる機能を付与させる研究成果がはじめて得られれば、現在の生活レベルを革新的に向上させることが可能となる。

2. 研究の目的

本研究目的は、我々の生活に深く関連した有機材料の難燃化ではなく、有機化合物を完全に不燃化させる機能を創製させることにある。具体的には、有機材料すなわち有機化合物をシリカナノコンポジットのマトリックス内にアンモニウムヘキサフルオロシリケート等の無機分子を介して分子レベルで強固に相互作用させ、有機化合物の分子運動を束縛させることにより酸素との接触を完全に遮蔽させ有機化合物の不燃化を達成することである。

3. 研究の方法

本研究課題である有機物に不燃性を付与させる含フッ素ナノコンポジットの創製を、以下

の[I]～[IV]の項目に従い、効率よく研究を遂行させた。

[]種々の不燃性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類の開発

[]ゲスト分子として低分子有機化合物をカプセル化させた含フッ素ナノコンポジット類の開発と不燃性評価および焼成前後のゲスト分子の構造と機能の解明

[]含フッ素ナノコンポジット類の不燃性付与に関する機構の解明

[]有機物に対して不燃性を付与させる含フッ素ナノコンポジット類の表面改質剤への応用と改質膜表面の耐熱性に関する基礎的な評価に関する研究

4. 研究成果

平成24年度の研究では、フルオロアルキル基含有オリゴマー類とテトラエトキシシラン (TEOS)およびシリカナノ粒子とのアルカリ性条件下における反応により、種々の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類の調製とこれらコンポジット類の耐熱性を含めたキャラクタリゼーションを行った。次いで、シリカナノナノコンポジット以外に、含フッ素オリゴマー/フッ化カルシウムナノコンポジット類の調製を同様な条件下で行い、これらナノコンポジット類の耐熱性に関するキャラクタリゼーションを対応する含フッ素オリゴマー/シリカナノコンポジット類と比較させ、検討を行った。本研究では、これら一連の含フッ素ナノコンポジット類において、不燃性および可燃性を示すナノコンポジット類にそれぞれ分類させることができ、さらに含フッ素オリゴマーの構造と不燃性との関係について検討を行うこともできた。本研究では、これらコンポジットコア内へカプセル化させた低分子芳香族化合物の構造と不燃性との関係についても明確にさせた。

平成25年度においては、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およびフルオロアルキル基含有オリゴマー/

フッ化カルシウムナノコンポジット類の不燃性付与に関する機構を解明させることを目的として、研究を進めた。その結果、Nafionは可燃性を示すフッ素系高分子としてよく知られているが、ヘキサフルオロシリケートアニオンを生成し不燃性を示すペルフルオロ-1,3-プロパンジスルホン酸/シリカナノコンポジットコア内へこのNafionをカプセル化させることによりNafionの不燃化に成功した。特に、800 焼成後においてもNafion中のスルホ基は酸として触媒活性さらにはプロトン伝導性を示すことを初めて見いだした。この知見は極めて興味深い研究成果である。アンモニウムヘキサフルオロシリケートの生成による不燃性の発現はまた、含フッ素オリゴマー/シリカナノコンポジットコア内へカプセル化させた低分子芳香族化合物の不燃性付与以外に、耐光性を著しく高めることにも成功した。これらの研究成果は、今後、新しいフッ素系機能性材用としての展開を大いに可能とさせるものである。

平成 26 年度においては、有機物への不燃性付与剤として有用なペルフルオロ-1,3-プロパンジスルホン酸(PFPS)/シリカナノコンポジットに注目し、PFPS/シリカナノコンポジットによるセルロース濾紙膜の表面改質への応用について検討を行った。その結果、改質されたセルロース膜は不燃性を示すことが確認された。このように、本研究課題を遂行させることにより新しいタイプのフッ素系ナノコンポジット類の開発を成功させ、さらに種々の有機物への不燃性付与剤としてヘキサフルオロシリケートアニオンさらにはフッ化カルシウムが重要な無機成分であることを明らかにさせた。これらの結果は、ヘキサフルオロシリケートアニオンさらにはフッ化カルシウムの生成が有機物への不燃化に重要であるばかりではなく、フッ素化合物中のフッ素源が焼成プロセスによりフッ化水素として系外に排出することなく、フ

ッ化金属物として回収できることを強く示唆している。実際、本研究課題ではシリカナノコンポジットコアにおいて不燃性ではなく可燃性を示すフルオロアルキル基含有オリゴマー類とカルシウムシリサイド微粒子とのナノコンポジット化について検討を行った。その結果、得られたナノコンポジットは 800 焼成後において、含フッ素オリゴマーに起因したフッ素源をフッ化カルシウムとして定量的に回収できることを見いだした。このように、本研究課題では有機物への不燃性を発現させる因子を解明させることに成功するとともに、フッ素の新しいタイプの環境循環型リサイクルシステムへの展開を可能とさせうる知見をも見いだした点は高く評価できる。

5 . 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 23 件)

- (1) T. Kijima, M. Nishida, H. Fukaya, M. Yoshida, and H. Sawada, "Coloring-Decoloring Behavior of Fluoroalkyl End-capped 2-Acrylamido-2-methylpropanesulfonic Acid Oligomer/Acetone Composite in Methanol", *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 査読有, 51 巻, 2013, pp. 2555 – 2564.
- (2) T. Saito, H. Kakehi, Y. Kato, M. Miura, N. Isu, and H. Sawada, "Fluoroalkyl End-capped Oligomers Possessing Non-flammable Characteristic in Calcium Carbonate Nanocomposites", *Polym. Adv. Technol.*, 査読有, 24 巻, 2013, pp. 532 – 540.
- (3) T. Saito, M. Nishida, H. Fukaya, H. Kakehi, Y. Kato, M. Miura, N. Isu, and H. Sawada, "Low Molecular Weight Aromatic Compounds Possessing Nonflammable Characteristic in Calcium Fluoride Nanocomposite Matrices after Calcination at 800 °C", *Colloid Polym. Sci.*, 査読有, 291 巻, 2013, pp. 945 – 953.
- (4) Y. Goto, M. Shiosaki, T. Hanamoto, M. Yoshida, and H. Sawada, "Synthesis and Properties of Polyfluoro(silyl)acetylene Nanoparticles by Reaction of Fluoro(silyl)acetylenes with Triethylamine", *Colloid Polym. Sci.*, 査読有, 291 巻, 2013,

- pp. 1211 – 1217.
- (5) H. Sawada, T. Sasaki, M. Nishida, S. Kodama, M. Sugiya, "Preparation of Ionic Liquid/Silica Nanocomposites Possessing No Weight Loss Characteristic after Calcination at 800 °C", *Colloid Polym. Sci.*, 査読有, 290 巻, 2012, pp. 987 – 995.
- (6) H. Sawada, S. Izumi, K. Sasazawa, and M. Yoshida, "Coloring–Decoloring Behavior of Amphiphilic Fluoroalkyl End-Capped N-(1,1-dimethyl-3-oxobutyl)acrylamide – Acryloylmorpholine Cooligomer/Fluorescein Nanocomposites in Protic and Aprotic Solvents", *J. Colloid Interface Sci.*, 査読有, 377 巻, 2012, pp. 76 – 80.
- (7) S. Guo, H. Yoshioka, H. Kakehi, Y. Kato, M. Miura, N. Isu, B. Ameduri, and H. Sawada, "Fluoroalkyl end-capped Vinyltrimethoxysilane Oligomer/anatase Titanium Oxide Nanocomposites Possessing Photocatalytic Activity even after Calcination at 1000°C", *J. Colloid Interface Sci.*, 査読有, 387 巻, 2012, pp. 141 – 145.
- (8) M. Iizuka, S. Fukushima, Y. Goto, M. Okazaki, H. Sawada, and M. Yoshida, "Synthesis and Application of Head-to-head Type Styrene Dimers Bearing Two Fluoroalkyl End-groups", *Colloid Polym. Sci.*, 査読有, 291 巻, 2013, pp. 595 – 601.
- (9) S. Guo, T. Ogasawara, T. Saito, H. Kakehi, Y. Kato, M. Miura, N. Isu, and H. Sawada, "Preparation and Photocatalytic Activity of Fluoroalkyl End-capped Vinyltrimethoxysilane Oligomer/Anatase Titanium Oxide Nanocomposite-Encapsulated Low Molecular Weight Aromatic Compounds", *Colloid Polym. Sci.*, 査読有, 291 巻, 2013, pp. 2947–2957.
- (10) E. Sumino, S. Ise, T. Saito, M. Nishida, T. Noguchi, and H. Sawada, "Preparation and Properties of Fluorinated Carboxylic Acid/Silica Nanocomposite-Encapsulated Low Molecular Weight Compounds", *Colloid Polym. Sci.*, 査読有, 292 巻, pp. 369 ~ 379.
- (11) T. Kijima, M. Nishida, H. Fukaya, M. Yoshida, and H. Sawada, "Homoaldol Condensation of Aromatic Ketones in Fluoroalkyl End-Capped 2-Acrylamido-2-Methylpropanesulfonic Acid Oligomeric Gel Network Cores", *Polym. Adv. Technol.*, 査読有, 25 巻, pp. 2555 – 2564.
- (12) H. Sawada, Y. Oikawa, Y. Matsuki, and T. Saito, "UV Resistance of Encapsulated Low Molecular Weight Aromatic Compounds in Fluoroalkyl End-Capped Trimethoxyvinylsilane Oligomer/Silica Nanocomposites", *Polym. Adv. Technol.*, 査読有, 25 巻, 2014, pp. 388 ~ 395.
- (13) S. Soma, Y. Mizuguchi, M. Sugiya, and H. Sawada, "Preparation of Perfluoro-1,3-Propanedisulfonic Acid/Nafion®/Silica Hybrid Nanoparticles – Thermally Stable Nafion® in These Silica Hybrid Nanoparticles even after Calcination at 800 °C", *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 査読有, 52 巻, 2014, pp. 1869 – 1877.
- (14) 續石大気, 澤田英夫, "金属ナノ粒子をカプセル化させたフルオロアルキル基含有オリゴマーナノコンポジット類の開発", *オレオサイエンス*, 査読有, 14 巻, 2014, pp. 55 ~ 66.
- (15) 相馬早紀, 澤田英夫, "新しいフッ素系高分子界面活性剤の開発と機能開発(1) – フッ素系高分子/シリカナノコンポジット類の開発と不燃材料への展開 – ", *ポリファイル*, 査読無, 50 巻, 2013, No 596, pp. 60 ~ 67.
- (16) 井戸向さつき, 澤田英夫, "新しいフッ素系高分子界面活性剤の開発と機能開発(2) – フルオロアルキル基含有オリゴマーと種々の無機微粒子とのナノコンポジット化と機能開発 – ", *ポリファイル*, 査読無, 50 巻, 2013, No 597, pp. 62 ~ 67.
- (17) 澤田英夫, 郭 素娟, "新しいフッ素系高分子界面活性剤の開発と機能開発(3) – フルオロアルキル基含有オリゴマー/酸化チタンナノコンポジット類の開発と機能開発 – ", *ポリファイル*, 査読無, 50 巻, 2013, No 598, pp. 63 ~ 69.
- (18) 及川祐梨, 齋藤禎也, 澤田英夫, "新しいフッ素系高分子界面活性剤の開発と機能開発(4) – 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類の表面改質剤への応用 – ", *ポリファイル*, 査読無, 51 巻, 2014, No 599, pp. 62 ~ 66.
- (19) Y. Oikawa, T. Saito, S. Idomukai, T. Tanaka, M. Nishida, and H. Sawada, "Preparation of Magnesium Carbonate Nanoparticles Encapsulated by Nanocomposite Material Derived from Fluoroalkyl End-Capped Vinyltrimethoxysilane Oligomer – Application to the Surface Modification of Glass and Poly(methyl methacrylate) ", *J. Fluorine Chem.*, 査読有, 2015, doi:10.1016/j.jfluchem.2015.02.003.
- (20) S. Guo, S. Soma, K. Okuno, T. Saito, T. Makagawa, K. Sato, and H. Sawada, "Preparation and Properties of Fluorinated Aliphatic Alcohols/silica Nanocomposites – Application to the Encapsulation of Anatase Titanium Oxide Nanoparticles into These Composite Cores", *Composites: Part B*, 査読有, 70 巻, 2015, pp. 80 – 91.

- (21) E. Sumino, T. Saito, T. Noguchi, and H. Sawada, "Facile Creation of Superoleophobic and Superhydrophilic Surface by Using Perfluoropolyether Dicarboxylic Acid/Silica Nanocomposites", *Polym. Adv. Technol.*, 査読有, 26 巻, 2015, pp. 345 – 352.
- (22) T. Tsuzuki-ishi and H. Sawada, "Color-Changing Behavior of Fluoroalkyl End-Capped 2-Methacryloyloxyethanesulfonic Acid Oligomer/Polyaniline Nanocomposites, Triggered by A Variety of Basic Compounds", *Colloid Polym. Sci.*, 査読有, 293 巻, 2015, pp. 1237 – 1244.
- (23) T. Saito, Y. Tsushima, and H. Sawada, "Facile Creation of Superoleophobic and Superhydrophilic Surface by Using Fluoroalkyl End-Capped Vinyltrimethoxysilane Oligomer/Calcium Silicide Nanocomposites - Development of These Nanocomposites to Environmental Cyclical Type-Fluorine Recycle through Formation of Calcium Fluoride", *Colloid Polym. Sci.*, 査読有, 293 巻, 2015, pp. 65 – 73.

〔学会発表〕(計 10 件)

- (1) H. Sawada, "Fluoroalkyl End-capped Oligomers Possessing Nonflammable Characteristic in Silica Gel Matrices after Calcination at 800 °C under Atmospheric Conditions", *Polymer Networks 2012*, August 12 – 16, Jackson Hole, WY, USA.
- (2) H. Sawada, S. Guo, H. Yoshioka, H. Kakehi, Y. Kato, M. Miura, N. Isu, A. Manseri, and B. Ameduri, "Preparation and Applications of Novel Fluoroalkyl End-capped Oligomers /Titanium Oxide Nanocomposites", *Fluoropolymer 2012*, October 14 - 17, 2012, Las Vegas, Nevada, USA.
- (3) H. Sawada, "Encapsulation of Guest Molecules such as Silica Nanoparticles and Ketones into Fluoroalkyl End-Capped Oligomeric Aggregates Cores", *International Symposium on Fluorous Technologies (ISoFT'13)*, Budapest, Hungary, June 2 – 5 (2013).
- (4) H. Sawada, "Development of Fluoroalkyl End-Capped Oligomers Possessing a Nonflammable Characteristic in Silica Gel Matrices", *IUPAC 9th International Conference on Novel Materials and Synthesis (NMS-IX) & 23rd International Symposium on Fine Chemistry and Functional Polymers (FCFP-XXIII)*, Shanghai, 17-22 October (2013).
- (5) H. Sawada and T. Kijima, "Coloring-decoloring Behavior of

- Fluoroalkyl End-capped 2-Acrylamido-2-methylpropanesulfonic Acid Oligomer/acetone Composite – Application to Polyaldol and Retro-polyaldol Condensation", *4th Japan-Korea-China Joint Seminar on Fluorine Chemistry*, Winc Aichi (Nagoya), April 10 – 12 (2013).
- (6) H. Sawada, "Preparation of Perfluoro-1,3-propanedisulfonic Acid/Nafion[®]/Silica Nanocomposites", *Fluoropolymer 2014*, San Diego, California, USA, October 13 – 16 (2014).
- (7) H. Sawada and T. Saito, "Low Molecular Weight Aromatic Compounds Possessing Nonflammable and Flammable Characteristics in Calcium Fluoride nanocomposite Matrices after Calcination at 800 °C", *The Twenty-Second Annual International Conference on Composites/Nano Engineering (ICCE-22)*, Malta, July 13 – 19 (2014).
- (8) 澤田英夫, "含フッ素オリゴマーナノ粒子の調製と応用", 第 63 回高分子討論会, S17. ナノ・マイクロ粒子の複合化依頼講演、平成 26 年 9 月 24 日、長崎大学。
- (9) 澤田英夫, "含フッ素高分子/無機ナノコンポジット類の開発 — 有機物への不燃性付与", 2014 年材料技術研究協会討論会特別講演、平成 26 年 12 月 5 日。
- (10) 澤田英夫, "含フッ素オリゴマーナノコンポジット類の調製と機能開発", 平成 26 年度化学系学協会東北大会、高分子化学・繊維化学セッション依頼講演、平成 26 年 9 月 21 日、山形大学。

〔図書〕(計 2 件)

- (1) 澤田英夫 (監修), "フッ素樹脂の最新動向", シーエムシー出版, 229 頁 (2013).
- (2) H. Sawada, "Fluoropolymer Nanocomposites", "Handbook of Fluoropolymer Science and Technology", Edited by D. W. Smith Jr., S. T. Iacono, and S. S. Iyer, Chapter 4, pp59 ~ 82 (2014), John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey.

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

名称：
 発明者：
 権利者：
 種類：
 番号：
 出願年月日：
 国内外の別：

○取得状況（計 0 件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.st.hirosaki-u.ac.jp/~fsaw/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

澤田 英夫 (SAWADA HIDEO)

弘前大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号： 50259909

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：