

2019 年度 修士論文

ジエチル(1,10-フェナントロリン- $N_1, N_{10}$ )亜鉛  
(II)錯体を開始剤に用いた親水性または疎水性  
高分子の表面改質

Surface modification of hydrophilic or hydrophobic  
polymers by graft polymerization using  
diethyl(1,10-phenanthroline  $N_1, N_{10}$ )zinc(II)  
complex as an initiator

高知工科大学大学院  
工学研究科 基盤工学専攻 化学コース  
1225091  
岡田 啓

指導教員  
杉本 隆一 教授

## 目次

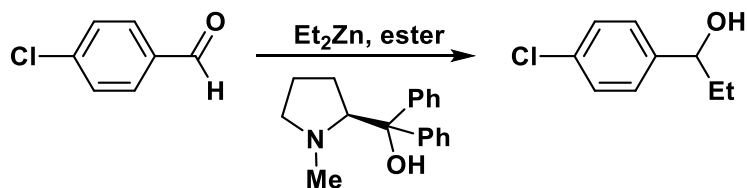
第1章 序論 .....	4
1-1 ジエチル亜鉛について .....	4
1-2 ジエチル(1,10-フェナントロリン- $N_1, N_{10}$ )亜鉛(II)錯体について .....	5
1-3 セルロースについて .....	5
1-4 フッ素樹脂について.....	6
1-5 研究目的.....	8
第2章 メタクリル酸メチルのセルロースナノファイバーへの乳化グラフト重合 .....	9
第3章 1H,1H,2H,2H-トリデカフルオロ-n-オクチルアクリレートのセルロースナノファイバーへのグラフト重合 .....	20
第4章 ビニルモノマーのフッ素樹脂へのグラフト重合 .....	25
4-1 ETFE へのグラフト重合 .....	25
4-1-1 Phen-DEZ を用いた MMA のグラフト重合 .....	25
4-1-2 AIBN を用いた MMA のグラフト重合 .....	33
4-1-3 BPO を用いた MMA のグラフト重合 .....	34
4-1-4 TBB を用いた MMA のグラフト重合.....	35
4-2 その他のビニルモノマーの ETFE へのグラフト重合 .....	36
4-2-1 Phen-DEZ を用いた 1-ビニル-2-ピロリドン (VP) のグラフト重合 .....	36
4-2-2 メタクリル酸グリシジル (GMA) の ETFE へのグラフト重合 .....	39
4-2-3 TBB を用いたアクリル酸の ETFE へのグラフト重合 .....	41

4-3	その他のフッ素樹脂へのグラフト重合 .....	43
4-3-1	Phen-DEZ を用いた MMA の PVDF、PFA へのグラフト重合 .....	43
4-3-2	TBB を用いた MMA の PVDF、PFA へのグラフト重合 .....	44
4-3-3	Phen-DEZ、TBB を用いた MMA の PTFE へのグラフト重合 .....	46
	参考文献.....	48
第 5 章	総括.....	51
第 6 章	実験の部 .....	52
第 7 章	謝辞.....	54

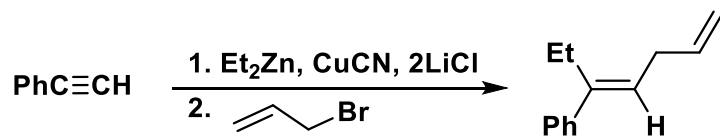
## 序論

### 1-1 ジエチル亜鉛について

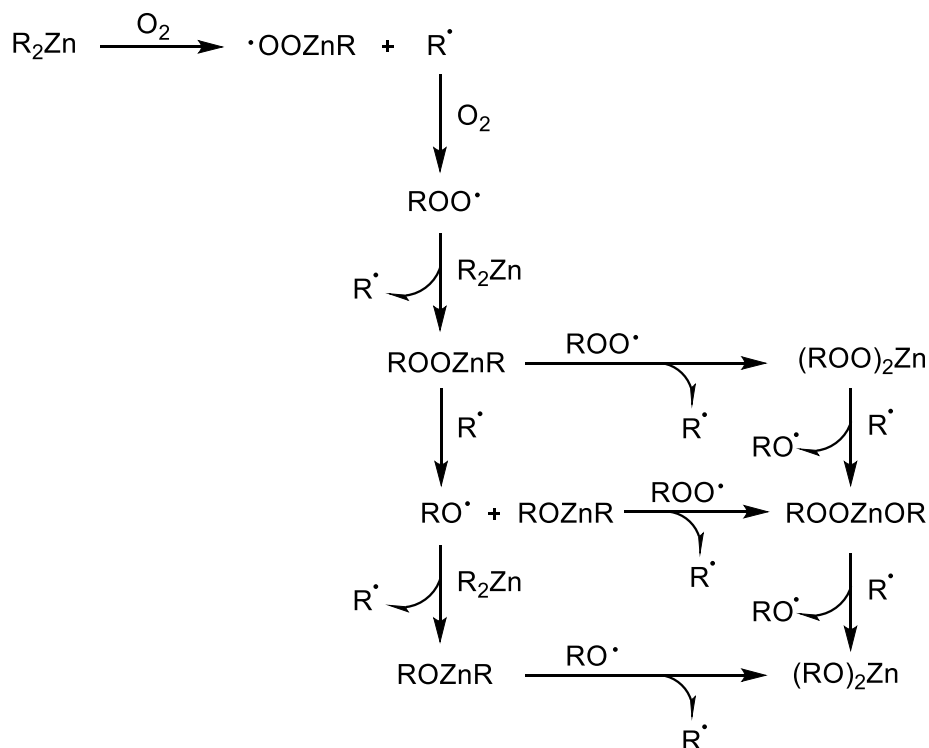
有機金属化合物であるアルキルアルミニウムやアルキルボラン、そしてアルキル亜鉛などは、ルイス酸として作用する性質を持っており、またさまざまな重合開始剤や有機合成におけるアルキル化剤として用いられている。その中でもジエチル亜鉛 (DEZ) は、アルケン、アルキン、ケトン、アルデヒド、イミンなどのカルボニル基への付加に広く使用されている [1][2][3][4][5]。



Scheme 1. ジエチル亜鉛を用いたカルボニル化合物への付加反応[6]



Scheme 2. ジエチル亜鉛を用いた三重結合を有する化合物への付加反応[7]



Scheme 3. ジアルキル亜鉛と酸素の反応メカニズム[8]

またジエチル亜鉛は、室温で酸素と反応することでフリーラジカルを生成することができるため、重合開始剤として使用可能である[8]。例えばジエチル亜鉛から生成されるフリーラジカルは、スチレン、メタクリル酸メチル（MMA）などのビニルモノマーの重合に、またルイス酸としてL-ラクチドの開環重合に使用可能であることが報告されている[9][10][11][12]。ただし、ジエチル亜鉛は空気中で自己発火性を示す化合物であり、発火した場合には現在のところ消火する方法がない。さらには加水分解がすぐに起こるため、安全面の考慮から水やメタノールなどの極性溶媒を使用した報告例はほとんどない。このような厳しい反応性を有することや技術な取り扱いの困難性などにより、ジエチル亜鉛の利用法が制限されている。

### 1-2 ジエチル(1,10-フェナントロリン- $M_1, M_{10}$ )亜鉛(II)錯体について

ジエチル亜鉛はルイス酸化合物であり、ドナー-アクセプター相互作用によって構成されるルイス塩基化合物との錯形成が可能であると考えられる。ジエチル亜鉛を $\alpha$ -イミノケトン、ジアミン化合物などのさまざまな種類のルイス塩基化合物と反応させることでジエチル亜鉛錯体の合成が可能であることが報告されている[13][14][15][16]。その中でもジエチル亜鉛と1,10-フェナントロリン（Phen）との錯体（Phen-DEZ）に着目した[17]。しかしながら、この錯体について報告された論文には Phen-DEZ 錯体の安定性に関する情報は、ほとんど記載されていなかった。この Phen は2つの電子供与性窒素原子を含む非常に剛直な構造を持ち、Phen と亜鉛原子間の結合は強く結合していることが考えられる。このことから、この Phen-DEZ 錯体は、空气中・水中でも比較的安定であると考えられる。実際に本研究室においてスチレンの乳化重合の重合開始剤として高い重合活性を有していることが明らかになっている。

### 1-3 セルロースについて

植物細胞壁の主成分であるセルロースは、地球上で豊富に存在する有機物質のひとつである。またセルロースは生体高分子であり、多くのグルコース分子がグリコシド結合により直線的に重合した構造を有している。さらに、セルロースは木材だけでなく、ハーブ、海藻、竹、稲わらなどからも取り出すことが可能であり、これらは太陽光、水、CO<sub>2</sub>の存在下であれば再生可能である[18][19]。多くの研究者によって、食物繊維、再生繊維、バイオマスエタノールなどにセルロースを使用することを目的に研究が行われている[20][21]。環境にやさしい材料であるセルロース資源を先端材料として利用できれば、地球温暖化の防止や循環型社会への貢献も可能であると考えられる。

特にセルロースナノファイバーは、近年注目を集めている機能性材料の1つである[22]。従来、樹木からナノレベルのセルロースを分離するには、亜鉛塩素酸ナトリウムによる脱リグニン処理やアルカリ処理、解繊処理が必要とされ、非常に困難であった。しかし、磯貝らの手法によって従来の生産エネルギーコストよりも約20分の1以下に低減することが可能

となったため、セルロースナノファイバーの研究が飛躍的に広まった。また、セルロースの構造をナノレベルまで分離・制御することで、比重は 5 分の 1 という軽量でかつ鋼鉄の 5 倍にもおよぶ高強度の性能を持つようになることが示されている。また、低熱膨張、生分解性、生体適合性などの優れた特性もある[23]。セルロースナノファイバーに由来する材料の研究は、パーソナルケア製品、食品などを含む幅広い目的で行われている。セルロースナノファイバーの機能化には、樹脂との錯体形成およびグラフト重合法が取り入れられている[24][25]。グラフト重合法は、セルロースナノファイバーの機能改善を行うための典型的かつ効果的な方法の一つである。

いくつかの機能性モノマーをセルロースにグラフトさせることにより、物理的および化学的特性などの特性を変更することが可能である[26][27]。セルロース化合物としてカルボキシセルロース、またはヒドロキシプロピルセルロースを使用したグラフト重合が報告されている[28]。この反応では、あらかじめセルロースに官能基を付加してグラフト率を向上させたが、この方法では、セルロースの化学的な前処理が必要となってしまう。一方でビニルモノマーのグラフト重合には、開始剤としてアゾビスイソブチルニトリル (AIBN) [29] または過酸化水素[30]を使用することで、セルロース上に直接グラフト重合が可能であると報告されている。ただし、ラジカルを発生させるには、70 °Cあるいは 90 °C以上に加熱する必要があるため、副反応が進行してしまう可能性がある。そのため、副反応を防ぎ、省エネルギー化を図るためにも、より低い温度条件での高機能化を行うことが必要であると考えられる。また、セルロースナノファイバーを化学処理することなく、高分子量の機能性ポリマーをグラフトすることが可能になれば、セルロースナノファイバーの更なる用途拡大を期待できる。例えばグラフト重合反応によってセルロースナノファイバーの性質を改善することにより、鉄鋼製品や炭素繊維に代わる材料として利用できるようになると考えられる。再生可能資源であるセルロースナノファイバーの汎用的な高機能化が実現すれば、化石燃料由来の材料の代替材料として、自動車をはじめ身の回りの製品に利用することで環境にやさしい循環型社会の実現が可能となり、現在深刻化している地球温暖化問題の解決の糸口になり得るかもしれない。そのため、高機能化を可能にする方法を検討することが今後の課題である。

#### 1-4 フッ素樹脂について

ポリテトラフルオロエチレンやエチレン-テトラフルオロエチレン共重合体などに代表されるフッ素樹脂には、多くの優れた特性がある。これらの樹脂は、耐熱性および耐寒性、耐薬品性、不燃性、電気的特性、低摩擦および耐候性を有しており、自動車部品、調理機器、環境および美的建物に使用されている[31-33]。ここで、身近に使用されている例を一部紹介する。本州と四国結ぶ重要なインフラを担っている明石海峡大橋の主塔、桁、ワイヤーなどの鋼材の部分を錆から守るためにフッ素樹脂が使用されている。また、シンガポールのマリーナベイサンズの最上階部分の外装パネルにも使用されている。そして、旅客機にも利用

されている。時速 900 km、高度 10000 m を飛行する旅客機は、紫外線が強く、耐衝撃性が求められる環境下にさらされている。このような環境下においても、高い耐候性を持つフッ素樹脂塗料による塗装によってメンテナンスのサイクルを延ばすことが可能となっている。ただし、ポリテトラフルオロエチレンやエチレン-テトラフルオロエチレン共重合体などのフッ素樹脂は官能基を持たないため、接着性や染色性に欠けている。

特に ETFE は非粘着性と柔軟性に優れており、200℃の高温に耐えることが可能であり、半導体や燃料電池の中心部品に適している[34-40]。さらに、樹脂に添加剤や可塑剤が含まれていないため、装置を汚染しない。また、機械的強度や耐候性、耐不純物性などの特性があるため、膜構造の材料としても適している[41-42]。そして、フィルムが柔軟であることから明るさを利用する自由形式の構造物や、光を使用したオープンスペースなど、明るさと快適さを必要とする施設にも使用される。これらの特性を有する ETFE へのさらなる機能の付与の研究がされている。

一般的に使用される技術は、表面特性の改善のためのグラフト重合である。窒素モノマーやクロロメチルスチレン (CMS) などのモノマーの導入は、主に ETFE のグラフト重合用の電子ビームと放射線を使用して可能であることが知られている[43-52]。J. Chen 氏と N. Seko 氏は、 $\gamma$  線源同時照射下での ETFE フィルムへの CMS のグラフト重合の研究について報告している[53]。照射の増加が 15 kGy から 80 kGy の場合、重量の差を計算することにより求めたグラフト率は 75% から 334% に増加した。グラフト率の値は、照射線量とともに増加した。また、T. Hamada 氏らは、放射線を使用した ETFE へのアニリン含有ポリマーのグラフト重合について報告した[54]。 $\gamma$  線の誘導が 30 kGy のとき、反応温度と反応時間の増加とともにグラフト率が増加した。これらの手法により、高いグラフト率でモノマーを ETFE に導入できることが確認された。しかし、電子ビームと放射線を使用する技術にはいくつかの問題が挙げられる。1 つ目は、これらの重合法には大きなエネルギーが必要となり、人体と環境への負荷が大きい可能性を有していることである。2 つ目は、ETFE への放射線の照射が多すぎるとフィルムが劣化することである。これらのことから、より温和な条件下で、機能性の付与を行うことが重要であると考えられる。

## 研究目的

ジエチル亜鉛は、古くから利用されてきたが、その高すぎる反応性のため取り扱いが困難であることから、近年では重合開始剤に使用する検討はほとんどされていなかった。ジエチル亜鉛を安全に汎用的に使用するためには、安定な錯体として用いる必要がある。そこで、本研究では 1,10-フェナントロリンとの錯形成によって安定化されたジエチル亜鉛錯体をセルロースナノファイバーや反応性の低いフッ素樹脂にビニルモノマーをグラフト重合するための重合開始剤として用いることが可能ではないかと考えた。

さらにジエチル亜鉛と同様に高い反応性を有するトリブチルボランは一般的なラジカル開始剤である AIBN や BPO よりも比較的穏やかな条件でもグラフト重合反応が進行することから、ジエチル亜鉛錯体と同様にセルロースナノファイバーやフッ素樹脂へのグラフト重合開始剤の比較として検討することでジエチル亜鉛錯体によるグラフト重合反応の特徴を知ることが可能となる。特に水を溶媒として用いることができる TBB によるセルロースナノファイバーへのグラフト重合と同様にジエチル亜鉛をラジカル開始剤として用いて水のような極性溶媒中でグラフト重合反応が進行するのか確認することも重要である。

一方、親水性のセルロースナノファイバーに対して疎水性のフッ素樹脂への機能性付与にジエチル亜鉛錯体を用いることにより温和な条件下でのグラフト重合の可能性についても非常に興味深い。

以上のような考えから本研究では、ジエチル(1,10-フェナントロリン- $N_1, N_{10}$ )亜鉛(II)錯体をラジカル開始剤として用いて、簡易的かつ省エネルギーな手法によるグラフト反応を試みることでセルロースナノファイバーの高機能化及び、フッ素樹脂の表面改質を行うことを目的として、ビニルモノマーの直接グラフト重合の検討を行った。



## 第2章 メタクリル酸メチルのセルロースナノファイバーへの乳化グラフト重合

### ・実験方法

乳化溶液の調製は、過去の論文を参考にして準備した[55]。脱気した脱イオン水(10 mL)にドデシル硫酸ナトリウム (SDS) (0.70 mmol) を加えた。 MMA (15 mmol) を SDS 溶液に滴下して、乳化溶液を調製した。CNFs (50 mg) と Phen—DEZ 錯体 (0.3、0.15、0.10、0.075、0.06 mmol) の入ったフラスコに調整した乳化溶液および開始剤に対して当量の酸素をフラスコに加え、反応を開始させた。グラフト重合は、23～70 °Cの不活性ガス雰囲気下で2時間行った。また過剰のメタノールを加えることにより、反応を終了させた。吸引ろ過により、グラフトした CNFs と PMMA に分けた。得られた生成物をメタノールで洗浄し、グラフトしていない PMMA を濾過により除去した。

次に、クロロホルムを抽出溶媒に使用したソックスレー抽出器での溶媒抽出により、グラフトしていない PMMA ホモポリマーを反応混合物から除去した。CNFs にグラフトされた PMMA を真空下で12時間乾燥させた。グラフト率や各種収率は、次の式で決定した。

$$\text{Grafting yield (\%)} = \frac{\text{weight of (grafted CNFs-original CNFs)}}{\text{weight of original CNFs}} \times 100(\%)$$

$$\text{Homopolymer yield (\%)} = \frac{\text{weight of PMMA}}{\text{weight of MMA}} \times 100(\%)$$

$$\text{Grafting efficiency (\%)} = \frac{\text{weight of grafted PMMA}}{\text{weight of (grafted PMMA+homopolymer)}} \times 100(\%)$$

PMMA ホモポリマーの収率と分子量を測定した。また、フーリエ変換赤外分光法 (FT-IR)、熱重量分析 (TGA)、および走査型電子顕微鏡 (SEM) を使用して、得られた CNFs-g-PMMA を分析した。

・結果と考察

CNFs への PMMA のグラフト共重合は、実験方法で説明した条件下で実行した。表 1 は、さまざまな反応条件下で得られたグラフト重合の結果をまとめたものである。

Table 1. MMA の CNFs への乳化グラフト重合の結果

Entry	Temp. (°C)	MMA : Initiator	Grafting Yield (%)	Homopolymer Yield (%)	Grafting Efficiency (%)	Mw ( $\times 10^6$ )	PDI
1	23	50 : 1	1.1	61	0.06	1.3	2.3
2	40	50 : 1	0.63	51	0.63	1.0	1.9
3	50	50 : 1	16	88	0.98	1.0	2.6
4	60	50 : 1	7.3	68	1.2	1.5	2.0
5	70	50 : 1	2.0	89	0.086	1.3	2.1
6	50	100 : 1	13	64	1.4	2.5	2.6
7	50	150 : 1	11	52	1.7	2.1	2.6
8	50	200 : 1	9.6	63	1.0	2.7	2.9
9	50	250 : 1	9.6	26	2.2	2.0	2.6

## 重合温度の影響について

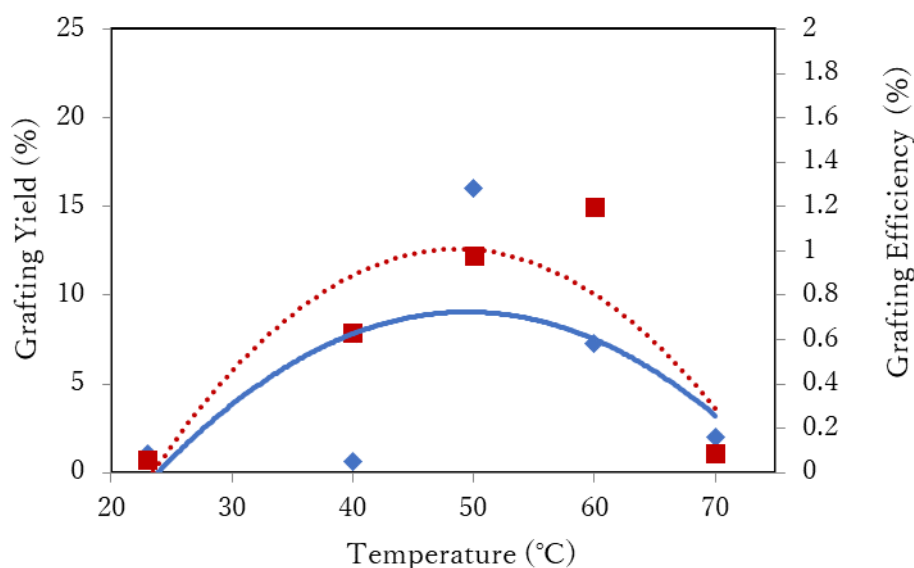


Figure 1. グラフト重合への温度の影響(◆) Grafting Yield ; (■) Grafting Efficiency

Figure 1 に、グラフト率とグラフト効率に及ぼす反応温度の影響を示した。反応温度が 23 °C、40 °C の場合、セルロースに生成されるラジカルの量が不十分であったため、反応は主にグラフト重合ではなく MMA のホモ重合で進行したと考えられる。一方、反応温度を 50 °C に上げた場合、ラジカル生成速度が増加し、モノマー分子の動的エネルギーが増加する。これらのポリマー主鎖上のモノマー分子の拡散によって、グラフト収率とグラフト効率の両方が向上したと示唆される。これらの結果は過去に報告されている硝酸セリウムアンモニウムによるセルロースへのアクリル酸のグラフト重合において、反応温度がグラフト収率とグラフト効率に対して影響を与える結果と同様であった[56]。

さらに温度を 70 °C に設定した場合、グラフト率とグラフト効率の両方が低下し、反応温度が 23 °C の場合とほぼ同様のグラフト結果が得られた。70 °C まで上昇すると、ラジカル間の反応が生じやすくなり、連鎖移動反応や停止反応が起こりやすくなったためであると考えられる。結果としてグラフト共重合に寄与するラジカルの割合が減少し、グラフト率が減少したと示唆される。

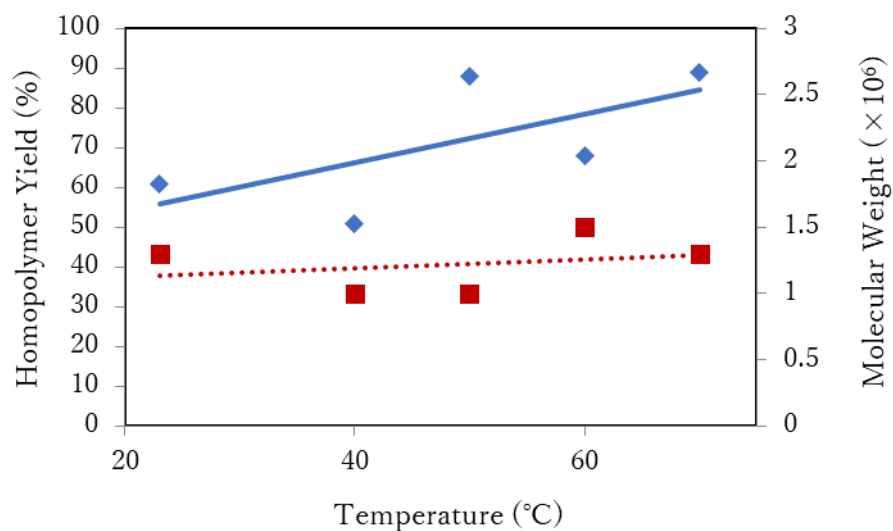


Figure 2. ホモ重合への反応温度の影響(◆) yield ; (■) Molecular Weight

Figure 2 は、ホモ重合における反応温度の影響をグラフしていない PMMA の収率、分子量について示したものである。反応温度が上昇するにつれて、ホモポリマーの収率が向上したことを確認した。しかしながら分子量は、収率ほど向上してはいなかった。

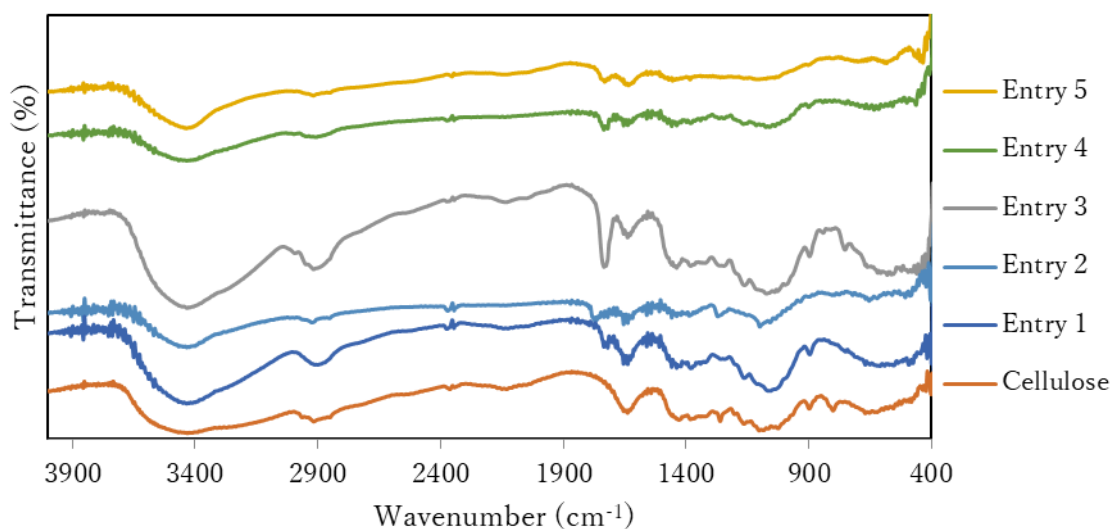


Figure 3. CNFs と PMMA がグラフトした CNFs の FT-IR の測定結果

Figure 3 に示すように、カルボニルの吸収ピークの有無によって MMA のグラフト重合の進行の確認を行った。セルロースの特徴的なピークは  $2899\text{ cm}^{-1}$  および  $3250\sim 3500\text{ cm}^{-1}$  の範囲に確認され、それぞれ CH および OH 伸縮振動による吸収ピークである [57][58]。また C-H および C-O 由来の吸収ピークが  $1314\sim 1372\text{ cm}^{-1}$  の範囲で確認される [57][58]。グラフトポリマーのスペクトルは、PMMA 由来の C=O カルボニル伸縮振動に起因する  $1732\text{ cm}^{-1}$  付近の吸収ピーク、および C-O 伸縮に対応する  $1275\text{ cm}^{-1}$  の弱い吸収ピークが確認される。グラフト重合後の CNFs の IR 測定結果より、カルボニルの吸収ピークが確認されたことから MMA が CNFs にグラフトしたと考えられる。

#### 重合開始剤濃度のグラフト重合への影響

温度を 50 °C に固定し、MMA と重合開始剤のモル比を 50 : 1 から 250 : 1 まで変化させ、その影響について調べた。

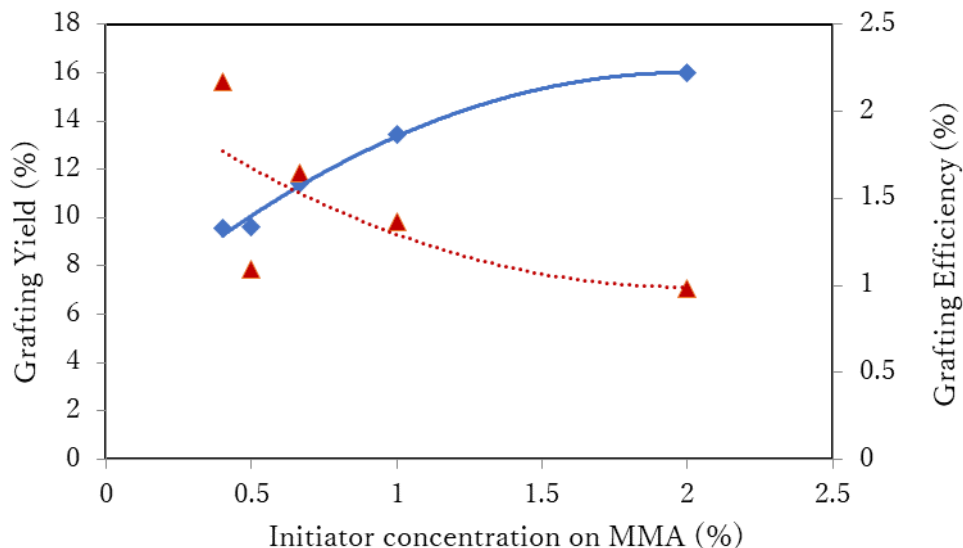


Figure 4. 重合開始剤濃度のグラフト重合への影響(◆) Grafting Yield ; (▲) Grafting Efficiency

Figure 4 に、グラフト率とグラフト効率に対する重合開始剤濃度の影響を示している。グラフト率は、重合開始剤濃度が増加するにつれて増加した。重合開始剤濃度の増加によりセルロースに生成されたラジカルが増加したためであると考えられる。しかし、重合開始剤濃度が増加したにもかかわらず、グラフト効率はほとんど変化しなかった。これは生成されたラジカルが増加し、副反応が促進されたためであると考えられる。

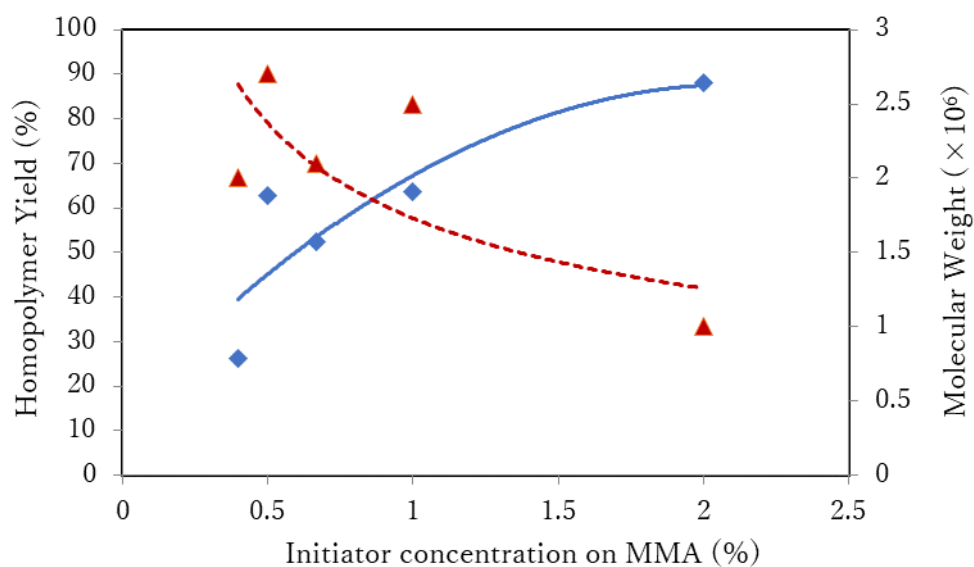


Figure 5. 重合開始剤濃度のホモ重合への影響: (◆) Yield ; (▲) Molecular Weight.

Figure 5 にホモポリマーの収率と分子量に対する開始剤濃度の影響を示している。一般に、開始剤濃度が低くなると、分子量が増加し、収率が低下する。収率は、開始剤濃度によって大きく異なり、分子量もまた著しく変化した。これは、開始剤濃度がある程度増加したときに、グラフト重合を開始するために過剰な開始剤が使用されたためであると考えられる。一方、開始剤濃度がある程度低下したとき、停止反応などの副反応が起こりにくくなり、分子量の増大が確認されたと思われる。

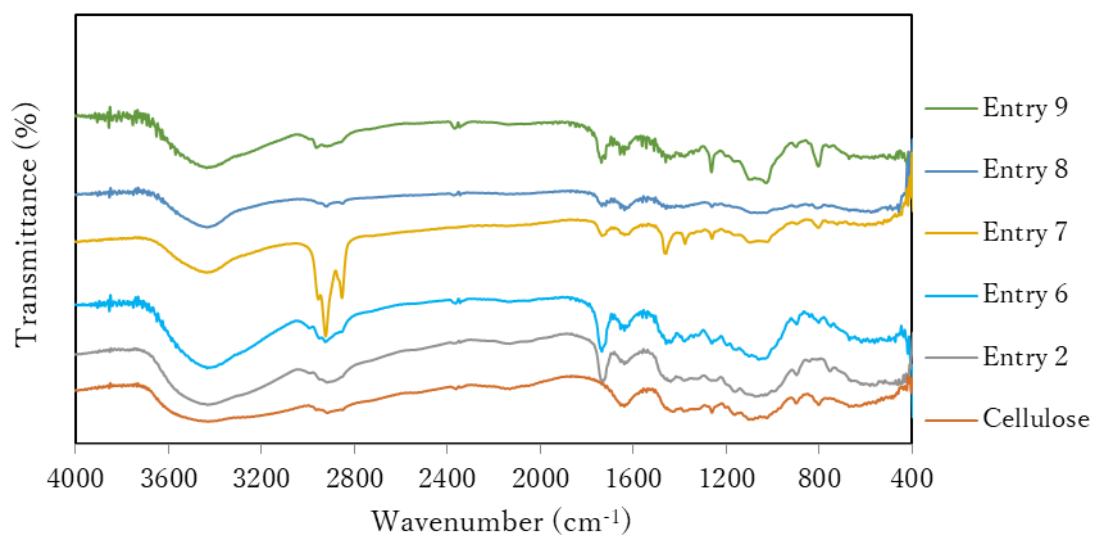


Figure 6. CNF と PMMA がグラフトした CNF の FT-IR の測定結果

Figure 6 に、CNF と PMMA がグラフトした CNF の FT-IR スペクトルを示している。Figure 3 の CNFs と PMMA がグラフトした CNFs の FT-IR スペクトルで説明したように、C=O カルボニル伸縮振動に起因する吸収ピークが 1750  $\text{cm}^{-1}$  付近で見られ、MMA の CNF へのグラフト重合が進行したことを確認した。Figure 6 から分かるように、グラフト率が増加すると、カルボニルの吸収ピーク強度は徐々に増加した。



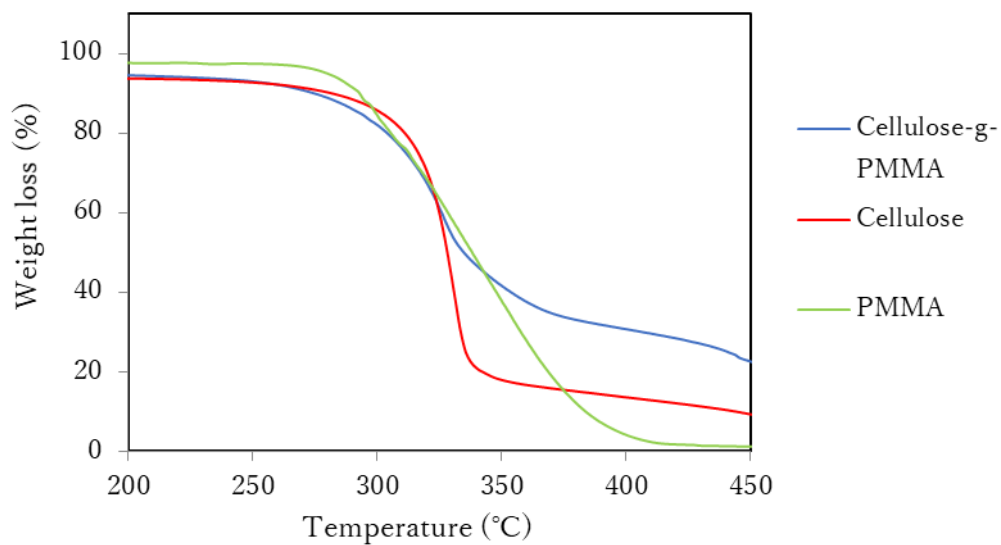


Figure 7. 熱重量測定の結果

Figure 7 に CNF、PMMA、および PMMA がグラフトした CNFs の TGA 測定結果を示す。CNFs は約 300 °C で分解を開始し、温度が 350 °C を超えるまで急速に分解し、その温度以上では重量変化はほとんど見られなかった。PMMA の場合では、温度が 400 °C に達すると、ほぼ完全に分解した。PMMA と同様に、CNFs-g-PMMA は約 300 °C から分解が開始した。これは、グラフトした PMMA の分解によるものであると考えられる。また約 330 °C 付近ではわずかながら CNFs と同様の重量変化が見られた。これらの熱重量測定から、CNFs-g-PMMA には PMMA と CNFs の両方の特性があることが確認された。

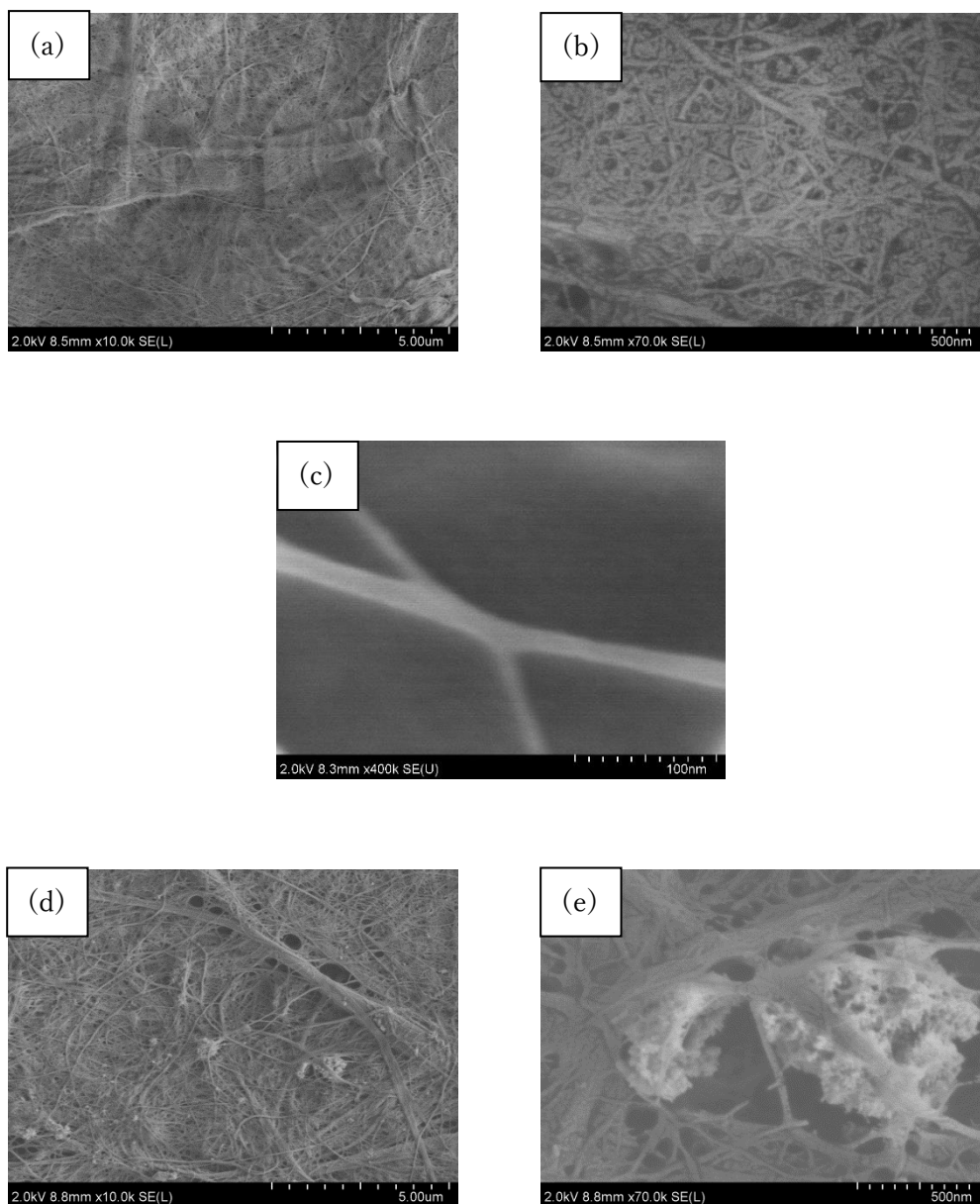


Figure 8. CNFs (a, b, c)と PMMA がグラフトした CNFs (d, e)の SEM 画像

Figure 8 に CNFs と PMMA がグラフトした CNFs の SEM 画像を示す。これらの測定結果から使用したセルロースナノファイバーの直径が約 20～30 nm であった。(d) と (e) から白い部分であるグラフト化 PMMA が局所的に存在していたことが確認された。この理由はミセルのサイズによる影響が考えられる。今回の実験では水に対する SDS の濃度を 0.02 g / mL に設定し行った。論文によると、重合開始剤として 9-BBN を使用し、水に対する SDS の濃度が 0.03 g / mL の場合、ミセルの平均粒径は 110 nm であることが明らかになっている[59]。これは、CNFs の一部がミセル内に存在したことを示唆している。そして、CNFs にグラフトされた部分はミセルの一部と考えられる。 El-Naggar 氏は、

低いグラフト率のグラフト繊維の表面は、グラフト部分と非グラフト部分を区別するのが困難であると示しており、また、グラフト率が増加すると、ポリマーが局所的に基材にグラフトされることを確認している[60]。以上の理由から、PMMA 全体のグラフト重合の進行よりも局所的なグラフト重合の進行が示唆される。

### 第3章 1H,1H,2H,2H-トリデカフルオロ-n-オクチルアクリレート (TDFOA) のセルロースナノファイバーへのグラフト重合

#### ・実験方法

10 mL 二口ナスフラスコに 10 mg のセルロースナノファイバーを加え、アルゴン雰囲気下で Phen-DEZ 錯体を 0.222 mmol 加えた。そして、トルエンを 1.5 mL、5.55 mmol の TDFOA を加え、Phen-DEZ 錯体に対して 1 当量分の酸素を加え、反応を開始させた。過剰のメタノールを加えることにより、反応を終了させた。反応後のセルロースナノファイバーは、アセトンを洗浄溶媒に用いてソックスレー抽出を行い、ホモポリマーの除去をした。今回は、重合温度、反応時間について検討を行った。

#### ・結果と考察

Table 1. PTDFOA のセルロースナノファイバーへのグラフト重合の結果

Entry	Temperature (°C)	Solvent	Time (h)	Grafting yield (%)
1	23	Toluene	8	6.2
2	40	Toluene	8	4.6
3	50	Toluene	8	21
4	60	Toluene	8	2.9
5	70	Toluene	8	2.3
6	50	-	8	35

上記の表では、重合温度の検討及び溶媒有無の条件の結果をまとめた。重合温度を 23 °C から 50 °C まで上昇したとき、グラフト率も向上することが確認され、50 °C のときが最も高いグラフト率であった。しかし、60 °C、70 °C に上昇させたとき、グラフト率は低下したことが確認された。この結果は、MMA のグラフト重合の場合と同様の結果であった。また、溶媒を用いない場合、グラフト率が 35% で最も高くなることが分かった。これは、グラフト重合においては、開始剤から生成されたラジカルがモノマー中により多く存在する場合のほうが溶媒中に分散している場合よりも、グラフト率が向上することを意味していると考えられる。

Table 2. PTDFOA のセルロースナノファイバーへのグラフト重合の時間検討の結果

Entry	Temperature (°C)	Time (h)	Grafting yield (%)
1	50	1	7.8
2	50	2	8.1
3	50	4	12
4	50	6	13
5	50	8	21

上記の表は、トルエン溶媒中で重合時間のグラフト重合への影響を検討した結果をまとめたものである。重合時間が増加するにしたがって、グラフト率も向上したことが確認された。これは、時間経過するにつれて開始剤から生成されるラジカルの量とセルロース表面に生成されるラジカルの量が増加したからであると考えられる。

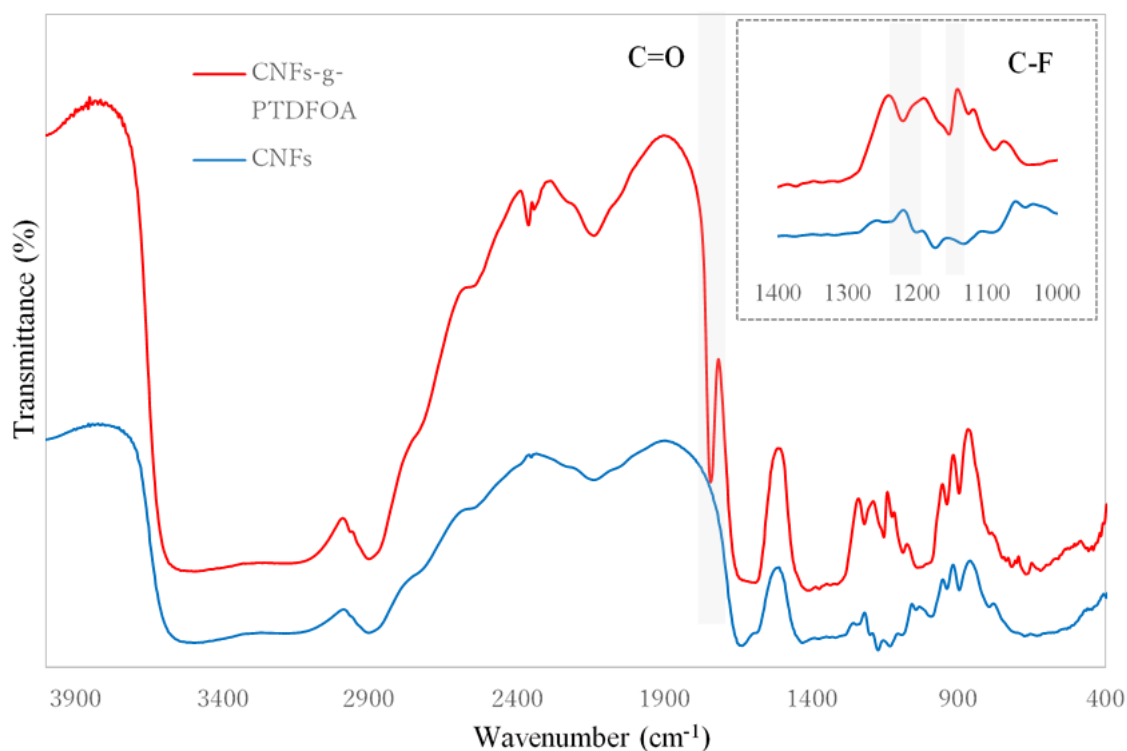


Figure 1. グラフト重合前後の FT-IR の測定結果

上記の図は、グラフト重合前後の FT-IR の測定結果を示している。グラフトしたセルロースナノファイバーには、PTDFOA 由来と考えられる吸収ピークが確認できた。まず、 $1750\text{ cm}^{-1}$  付近にカルボニル由来の吸収ピークが確認され、 $1200\text{ cm}^{-1}$  付近に C-F 由来の吸収ピークが確認された[61][62][63]。これらの結果から、TDFOA のセルロースナノファイバーへのグラフト重合が進行したと判断した。

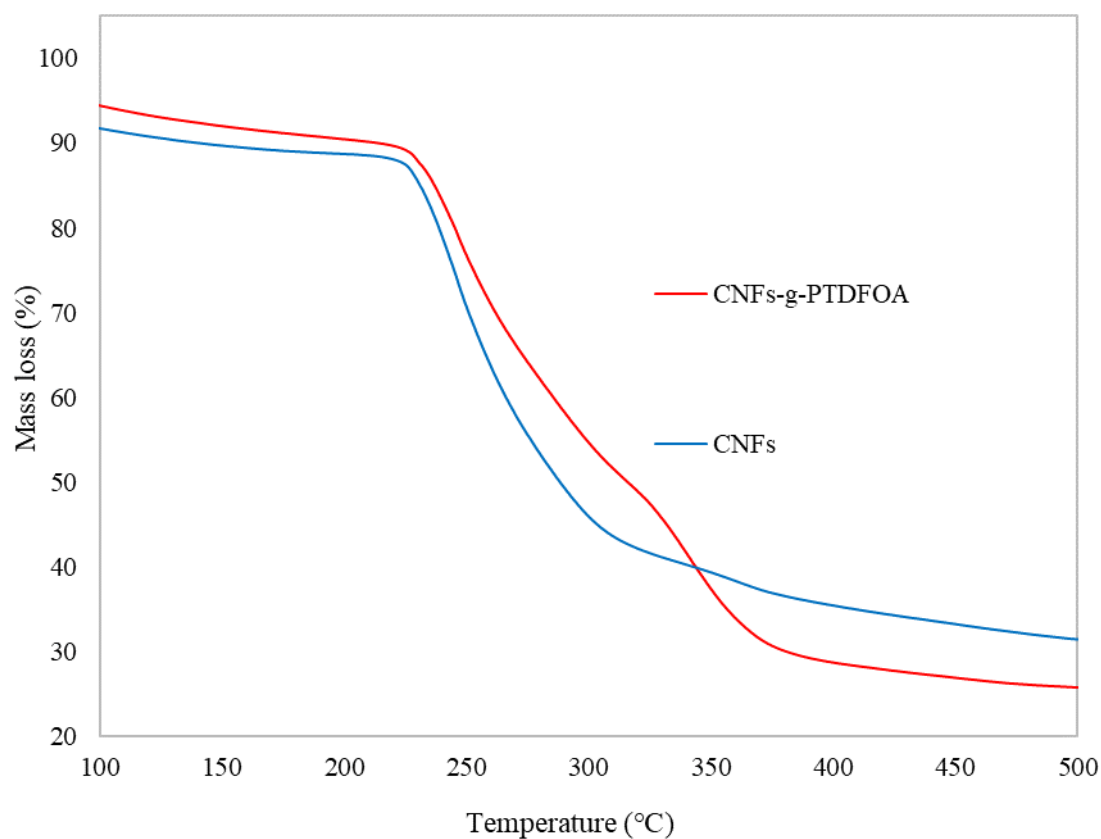


Figure 2. グラフト重合前後の TG-DTA 測定結果

上記の図は、熱重量測定の結果を示している。CNFs の熱重量測定の結果については前項に記した。PTDFOA がグラフトした CNFs では、2 段階に分けて熱分解したことが確認できた。第 1 段階の分解は約 250 °C から約 320 °C の間で確認され、これはセルロース由来の熱分解であると考えられる。第 2 段階の分解は、約 320 °C から 380 °C の間で確認され、これは CNFs にグラフトしていた PTDFOA 由来であると考えられる。

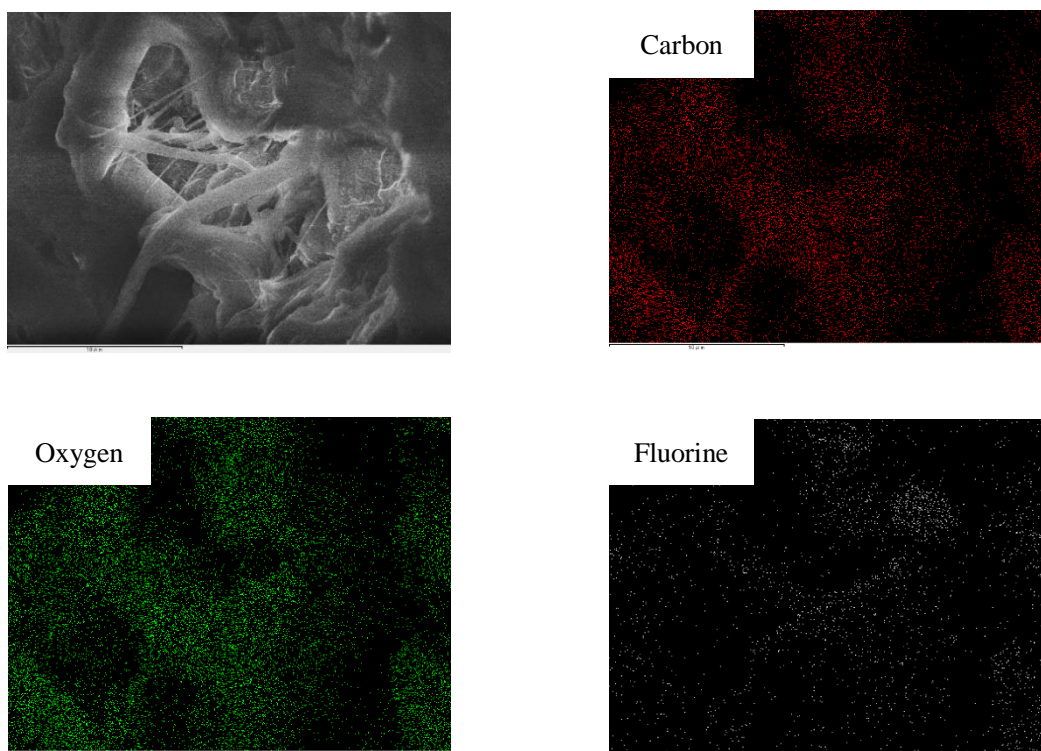


Figure 3. CNFs-g-PTDFOA の SEM-EDX mapping 画像

上記の Figure 3 は、グラフトした CNFs の SEM-EDX mapping 画像を示している。セルロースの構造に含まれている炭素原子や酸素原子が繊維上に分布している一方で、PTDFOA が CNFs にグラフトしたことによりフッ素原子が繊維上に分布していることが確認できた。

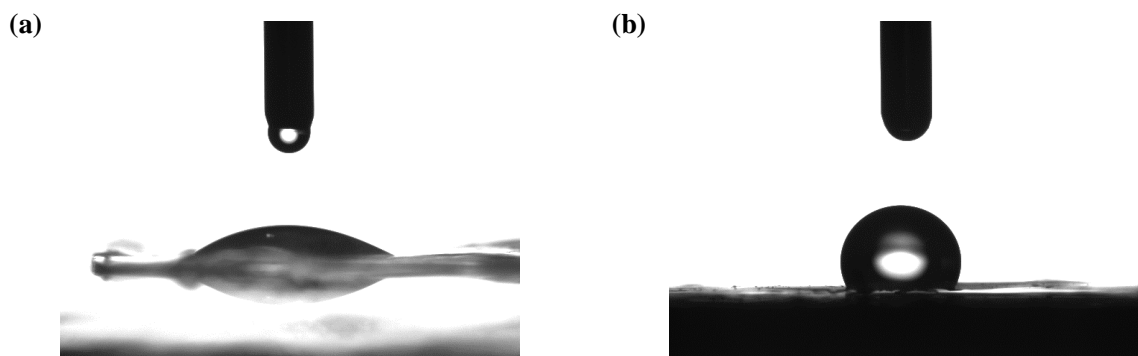


Figure 4. グラフト重合前後の水の接触角測定  
(a ; CNFs =  $18.8^{\circ}$  、 b ; CNFs-g-PTDFOA =  $114.3^{\circ}$  )

上記の Figure 4 は、水の接触角測定結果を示している。表面改質を行っていない CNFs の接触角は  $18.8^{\circ}$  を示し、親水性であることが確認できる。PTDFOA によって表面改質を行った CNFs の接触角は  $114.3^{\circ}$  を示し、撥水性を付与できたことを確認できた。これは、CNFs 表面に PTDFOA のグラフト体の膜が生成されたことにより、撥水性を付与されたと考えられる。これは親水性である CNFs 表面を撥水性に変えることで機能性を付与できた例である。



## 第4章 ビニルモノマーのフッ素樹脂へのグラフト重合

### 4-1 ETFE へのグラフト重合

#### 4-1-1 Phen-DEZ を用いた MMA のグラフト重合

##### ・実験方法

グラフト重合操作は、全てアルゴン雰囲気下で実施した。各フッ素樹脂フィルムを約 60 mg (1.0 × 1.0 cm にカットした試料を数枚、厚さ 100 μm あるいは 250 μm) をナスフラスコに入れた。Phen-DEZ (120 mg ; 0.4 mmol)、脱酸素トルエン (2.0 mL) および MMA (4.0 mL ; 40 mmol) をフラスコに加えた。次に、Phen-DEZ に対し一当量に相当する酸素を攪拌しながら溶液に空気バブリングにて加え、反応を開始させた。また、乳化グラフト重合では、脱イオン水を 6 mL、ドデシル硫酸ナトリウムを水に対して 4% (wt/wt) 加え、凍結脱気を 2 回行った。その後の重合操作については、前記した方法と同様に行った。Phen-DEZ を使用した MMA のグラフト重合では、メタノールを用いて反応を停止させ、グラフト化 PMMA および非グラフト化 PMMA が生成し、クロロホルムを洗浄溶媒に用いたソックスレー抽出を 12 時間行い、未グラフト化 PMMA を除去した。グラフト率は重量変化によって以下の式から算出した。

$$\text{Grafting yield (\%)} = \frac{\text{weight of (grafted film-original film)}}{\text{weight of original film}} \times 100(\%)$$

## ・結果と考察

ETFE へのグラフト重合は、23 °Cのトルエン溶液を除いて、トルエン溶液とバルクシステムで進行することが明らかとなった。溶媒、重合時間、温度の変化など、さまざまな反応条件の影響を検討した。表 1 に結果の要約を示す。Phen—DEZ 錯体を用いることで、簡単な操作で穏やかな条件下で ETFE フィルムの表面に MMA をグラフト重合することが可能であった。

Table 1. ジエチル亜鉛錯体を用いた ETFE への MMA のグラフト重合の結果

Entry	溶媒	重合時間 (h)	温度 (°C)	グラフト率 (%)	Homopolymer	
					収率 (%)	分子量
1	Toluene	18	23	-	47	430000
2	Toluene	18	50	2.9	31	510000
3	-	1	50	1.4	12	130000
4	-	3	50	1.7	46	430000
5	-	6	50	5.0	47	400000
6	-	18	23	2.1	65	660000
7	-	18	50	8.0	57	320000

トルエン溶媒中、23 °C、18 時間においてはグラフト重合の進行を確認することはできなかった。しかし、反応温度を 50 °C に上昇させるとグラフト重合が進行して、2.9% のグラフト率でグラフト体が得られた。また、バルク重合条件下でも MMA の ETFE フィルムへのグラフト重合が進行し、グラフト率は 23 °C で 2.1% であった。50 °C に温度を上げると、グラフト率は 8.0% に上昇した。反応時間を 1 時間、3 時間、6 時間に変更すると、グラフト率はそれぞれ 1.4%、1.7%、5.0% に向上した。反応時間と温度は、グラフト重合に大きな影響を及ぼすことが分かった。また溶液系とバルク系のグラフト収率の比較から、モノマー濃度が重要な要素であると示唆される。また、バルク条件下において 50 °C で処理された PMMA の分子量 (Mw) は 320000 であったが、23 °C で行われた重合反応から得られた分子量 660000 よりも低かった。これは、反応温度を上げるとラジカルの活性が高まり、停止反応が起こりやすくなったためと考えられる。

Table 2. ジエチル亜鉛錯体を用いた ETFE への MMA の乳化グラフト重合の結果

Entry	溶媒	重合時間 (h)	温度 (°C)	グラフト 率 (%)	Homopolymer	
					収率 (%)	分子量
8	Water	18	23	-	70	1400000
9	Water	18	50	7.9	65	2600000

乳化グラフト重合でも 23 °C の温度下では MMA のグラフト重合の進行は確認できなかった。しかし、温度を 50 °C まで上昇させることによってバルク重合条件と同様にグラフト率 7.9% まで向上することが確認できた。また、乳化重合を行ったこともあり約 2600000 の高分子量のポリマーが生成した。このことから ETFE にグラフトしている PMMA も同様の高分子量であることが示唆される。

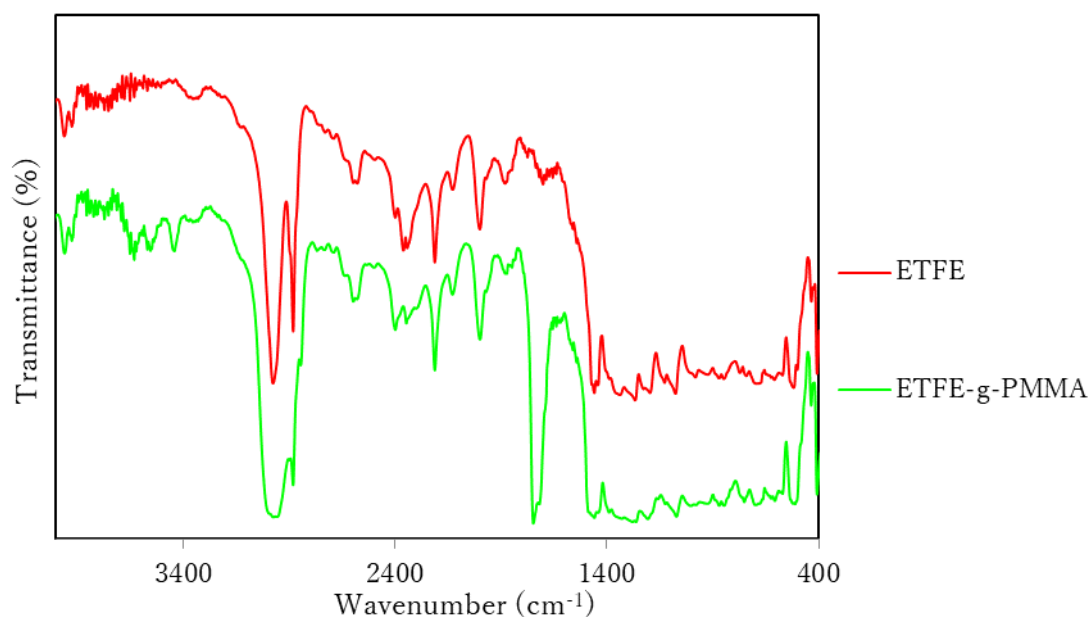


Figure 1. ETFE と PMMA がグラフトした ETFE の FT-IR の測定結果

FT-IR スペクトルから PMMA が ETFE の表面にグラフトしているかどうかの確認を行った。ETFE にはいくつかの特徴的な吸収ピークが確認されている[64][65]。1481  $\text{cm}^{-1}$  および 1448  $\text{cm}^{-1}$  付近に確認される特徴的なピークは、 $-\text{CH}_2$ -基の変角振動に起因する。また、 $-\text{CH}_2$ -基の伸縮振動は 735  $\text{cm}^{-1}$  および 780  $\text{cm}^{-1}$  で吸収が確認される。FTIR 分析により、1737  $\text{cm}^{-1}$  付近での PMMA のカルボニルに由来する吸収ピークが確認されたことから ETFE へのグラフト重合が進行したと判断した[66]。

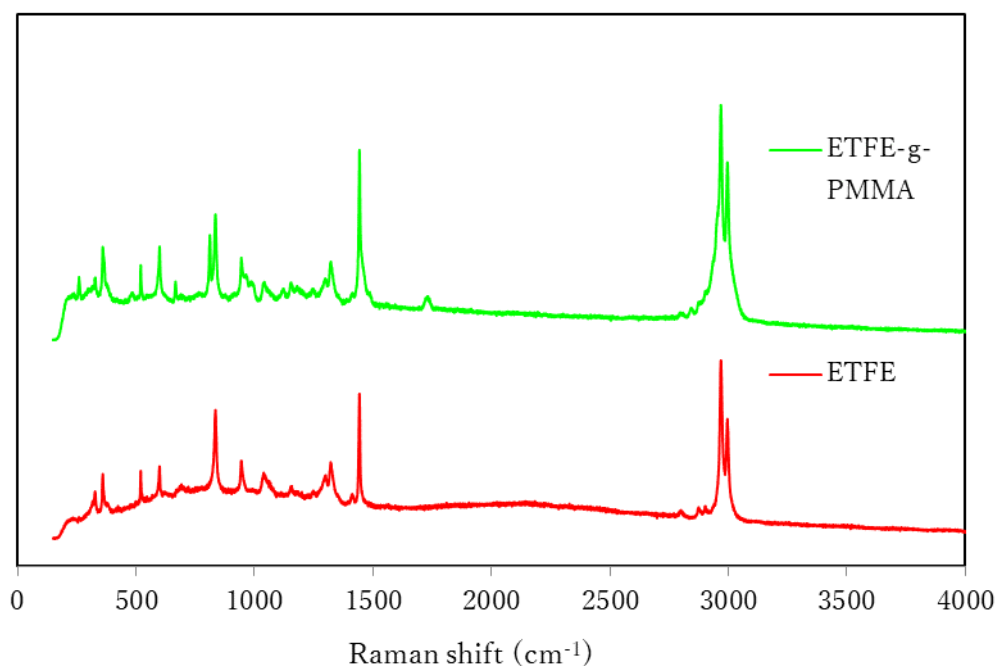


Figure 2. ETFE と PMMA がグラフトした ETFE のラマン分光の測定結果

Figure 2 は、ETFE フィルムとグラフトされた ETFE フィルムのラマンスペクトルを示しており、PMMA がフィルムにグラフトした証拠を示している。ETFE のラマンスペクトルは、 $200 \sim 3500 \text{ cm}^{-1}$  の間で特徴的なピークが観察される[64][65]。ETFE には、 $\text{CF}_2$  および  $\text{CH}_2$  伸縮振動にそれぞれ対応する約  $833 \text{ cm}^{-1}$  および  $2965 \text{ cm}^{-1}$  に 2 つの強いピークがある。また PMMA の  $\text{C}=\text{O}$  伸縮振動と  $\text{O}-\text{C}=\text{O}$  変角は、 $1730 \text{ cm}^{-1}$  および  $660 \text{ cm}^{-1}$  で確認される[67][68]。グラフトされた ETFE の測定結果から、これらの PMMA 由来のピークが確認された。このことからグラフト重合の進行が示唆された。

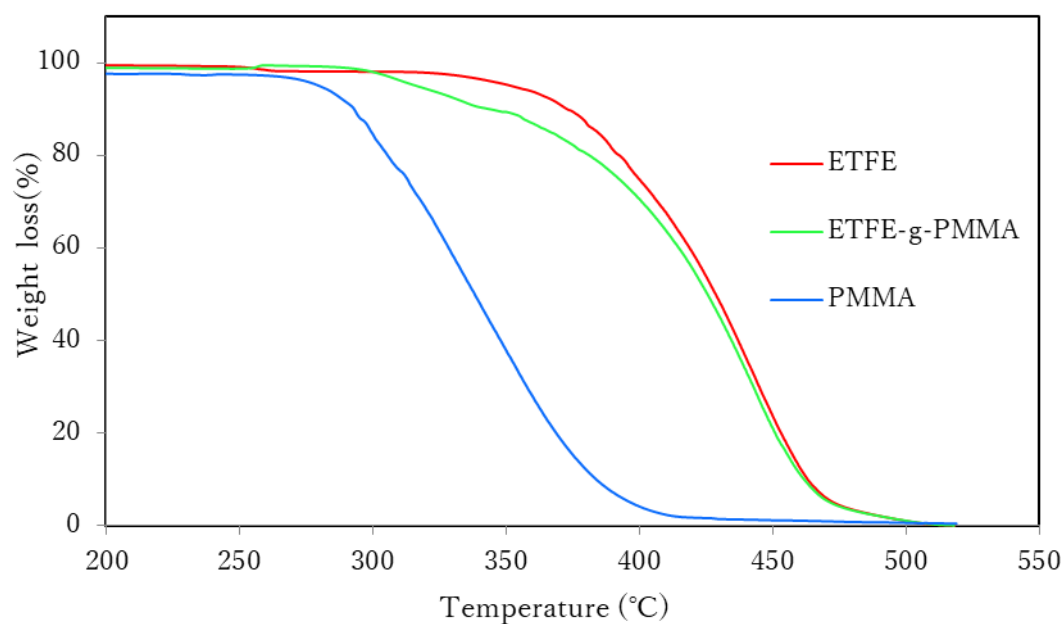


Figure 3. TG-DTA の測定結果

ETFE の熱安定性に対するグラフト化の効果は、空气中で TGA 測定することによって調べた。Figure3 は、純粋な ETFE、ETFE-g-PMMA、および PMMA の TG-DTA 測定結果を示している。ETFE-g-PMMA は、2 段階に分けて熱分解することが確認された。最初の段階では、290 °C～350 °Cの間で 2%から 12%の重量減少が確認された。第 2 段階では、温度が 350 °Cから 470 °Cに上昇したとき、12%から 99%の重量が減少した。最初の分解段階は、グラフトした PMMA に由来すると示唆される。一方、2 番目の分解段階は、おそらく ETFE の熱分解によるものである。ETFE フィルムの熱安定性は、PMMA のグラフトによって変化した。

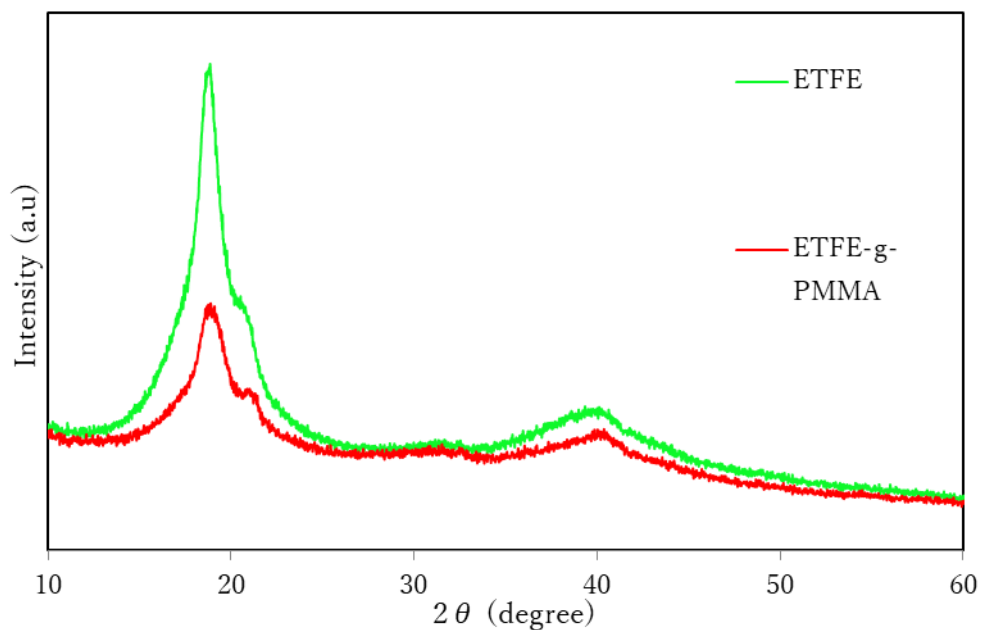


Figure 4. XRD の測定結果

Figure 4 は、ETFE および ETFE-g-PMMA の XRD スペクトルを示している。ETFE の半結晶構造には、 $18^{\circ}$  ～ $20^{\circ}$  および  $40^{\circ}$  の範囲に特徴的なピークが確認された。一方で、PMMA によってグラフトされた ETFE の回折パターンは、ピーク強度を除いて ETFE の回折パターンと類似していた。この強度の低下の理由としては、ETFE 表面にグラフトした PMMA の互いに絡み合った分岐鎖による影響が考えられる。これらの結果は、ETFE の結晶構造を破壊することなく、PMMA が ETFE の表面にグラフトしたことを示している。

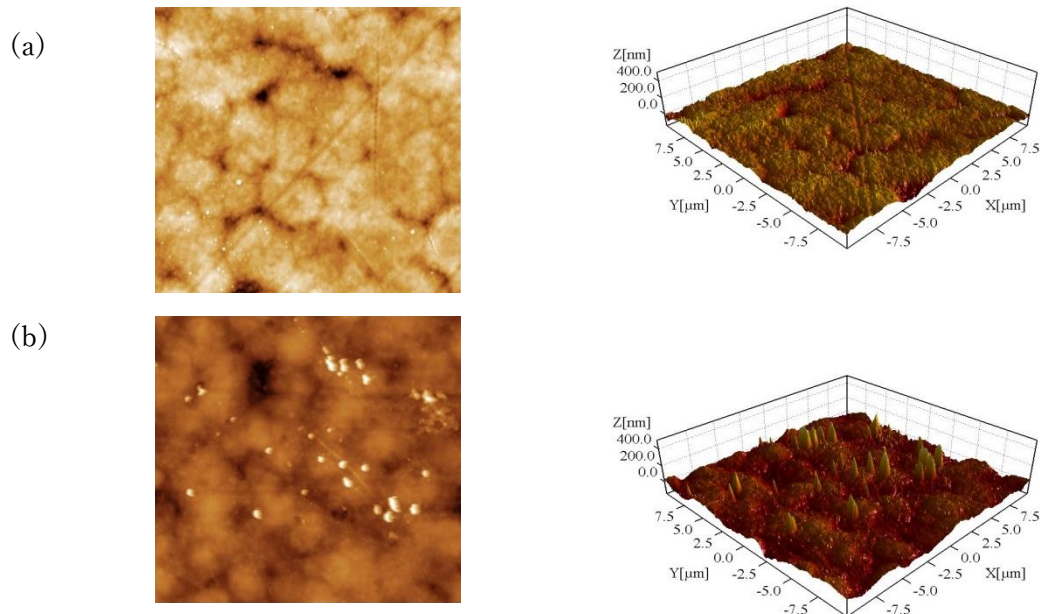


Figure 5. AFM の測定結果

Figure 5 は、ETFE フィルム (a) とグラフトされた ETFE フィルム (b) の表面形態を示している。ETFE フィルム表面の粗さは 20.1 nm であった。一方、ETFE-g-PMMA は、粗さの値が 39.1 nm に増加した。また、ETFE フィルムは比較的平坦な表面構造をしていたが、グラフトされた ETFE フィルムには数か所の突起が確認できた。また、グラフトされた ETFE フィルムの透明度は、ETFE の表面に MMA がグラフトしたことによって、ETFE フィルムの 透明度より低くなった。これらの結果から、MMA が ETFE フィルムにグラフトしたことが示唆される。

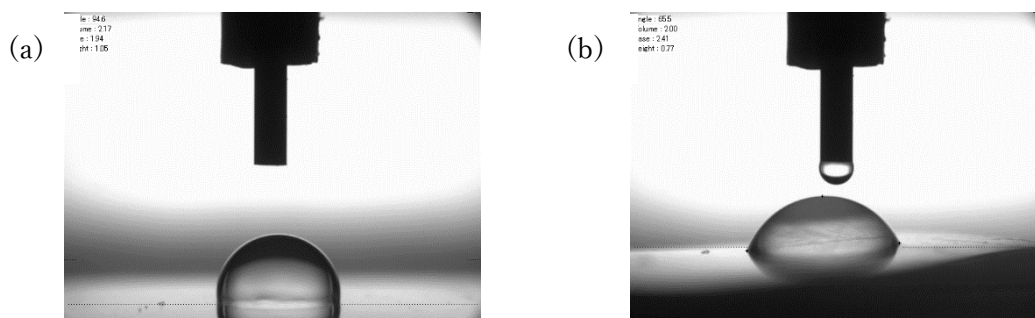


Figure 6. ETFE (a ; contact angle = 94.6° ) と PMMA が  
グラフトした ETFE (a ; contact angle = 65.5° ) の水の接触角の測定結果

Figure 6 は、水の接触角測定を行い、ETFE の表面に PMMA をグラフト化した効果を調べた結果を示しており、ETFE の接触角は 94.6° であった。PMMA が ETFE の表面にグラフトすることにより 65.5° に変化した。これは、PMMA のエステル基の比率が ETFE 表面で増加したためであると考えられる。したがって、グラフトした ETFE フィルムの親水性が向上したといえる。

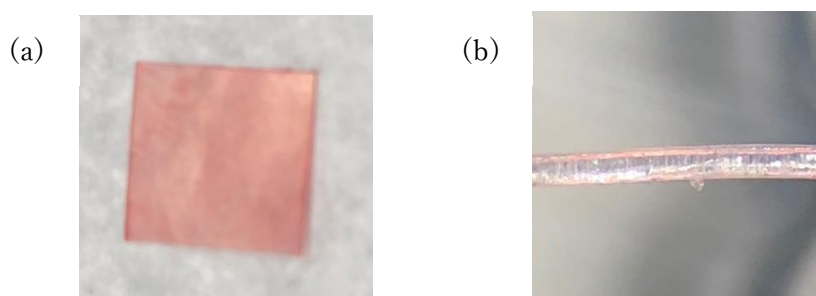


Figure 7. PMMA がグラフトした ETFE の染色性  
(a ; フィルム表面、b ; フィルム断面)

Figure 7 に、表面 (a) と断面 (b) のグラフトした ETFE フィルムの染色性の検討の結果を示した。グラフトした ETFE フィルムには明確に染色性があることが確認された。断面 (b) から内部は染色されていなかったが、ETFE の表面からフリーラジカルが発生し、表面に PMMA がグラフトできたため、表面のみが染色されていることが確認された。

以上のように Phen—DEZ 錯体を用いることで穏やかな条件下で ETFE フィルムの表面に MMA をグラフト重合することが可能であることが分かった。さらに ETFE フィルムの表面の性質を変え、染色が可能になるなど、高機能性の導入に成功した。



#### 4-1-2 AIBN を用いた MMA のグラフト重合

##### ・実験方法

アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) を用いた場合、重合温度を 23 °Cあるいは 70 °C、重合時間を 8 h、トルエンを 4 mL、MMA を 10 mmol、AIBN を 0.1 mmol、以上のような条件でグラフト重合の検討を行った。

##### ・結果と考察

Table 3. AIBN を用いた MMA の ETFE へのグラフト重合の検討結果

Entry	重合温度 (°C)	浸漬*	グラフト率 (%)
10	23	あり	0.0
11	23	なし	0.0
12	70	あり	12.46
13	70	なし	32.70

\*浸漬) AIBN をアセトンに溶解させ、AIBN の濃度を 5% (wt/wt)に調整し、15 分間フィルムを浸漬させた後、真空乾燥によりアセトンを除去し、重合反応を開始させた。

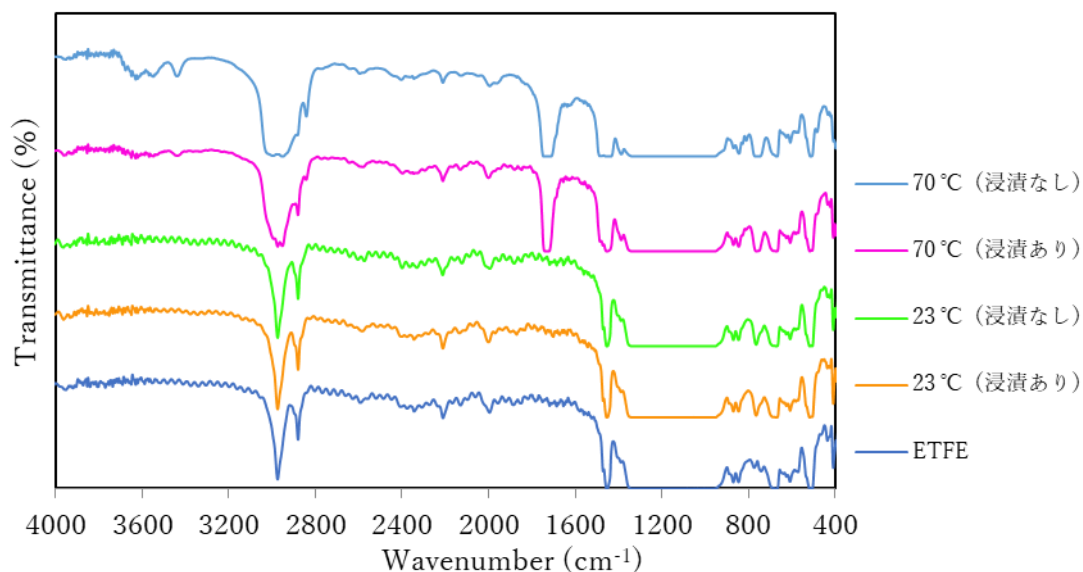


Figure 8. FT-IR の測定結果

AIBN のアセトン溶液に浸漬させない条件が最もグラフト率が高くなった。しかし、Figure 3 に示すように、以下の BPO を用いてグラフト重合を行ったときほどではないが形状が変化した。浸漬させた後に重合を開始したフィルムの形状変化はごくわずかだった。23 °Cの温度条件では、浸漬ありなしに関わらずグラフト重合の進行は確認されなかった。

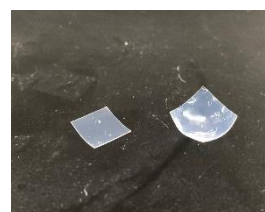


Figure 9. 重合後のフィルムの形状の変化 (左；浸漬あり、右；浸漬なし)

### 4-1-3 BPO を用いた MMA のグラフト重合

#### ・実験方法

過酸化ベンゾイル (BPO) を用いた場合、トルエンを 6 mL、MMA を 40 mmol、BPO を 0.4 mmol、重合温度を 23 °Cあるいは 85 °Cに設定し、重合時間を 8 h でグラフト重合の検討を行った。

グラフト率は、FT-IR 測定にて PMMA 由来の C=O の吸収ピークを確認したうえで、重量変化によって求めた。

#### ・結果と考察

Table 4. BPO を用いた温度検討の結果

Entry	温度 (°C)	グラフト率 (%)
14	23	0.0
15	85	68.2



Figure 10. 重合前後のフィルムの形状の変化 (左；重合前、右；重合後)

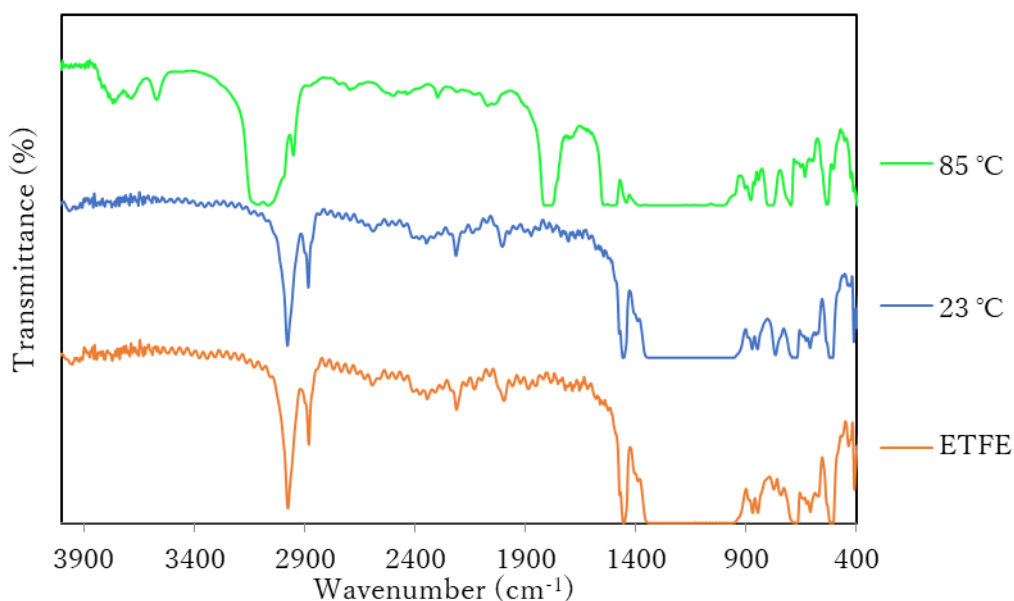


Figure 11. FT-IR の測定結果

ジエチル亜鉛錯体を用いた場合と比較すると、重合温度の違いがあるが、グラフト率が向上することが明らかとなった。しかしながら、23 °Cの温度条件ではグラフトと重合の進行は確認されなかった。また、Figure 1 に示しているように重合後には、フィルムの形状が大きく変化したことが確認された。このフィルムの形状の変化は、85 °Cにおけるトルエンのみでは確認されず、BPO を用いた重合でのみ確認された。



Figure 12. 重合後のフィルム  
の染色後

次に PMMA がグラフトしたフィルムの染色性について調べた。Figure 2 に示しているように、表面のみが染色されていることが分かる。このことから、重合中の形状変化は、フィルム内部への影響はなく、フィルム表面のみの影響であると示唆される。

#### 4-1-4 TBB を用いた MMA のグラフト重合

##### ・実験方法

MMA を 40 mmol、TBB(ヘキサン溶液；1M)を 0.4 mL、重合温度を 50 °C、重合時間を 8 h、以上の条件で検討を行った。重合後、クロロホルムを洗浄溶媒に用いてソックスレー抽出を行い、グラフト重合後のフィルムの洗浄を行った。

##### ・結果と考察

Table 5. TBB を用いた MMA の ETFE へのグラフト重合の結果

Entry	重合時間 (h)	温度 (°C)	グラフト率 (%)
16	8	50	22.15

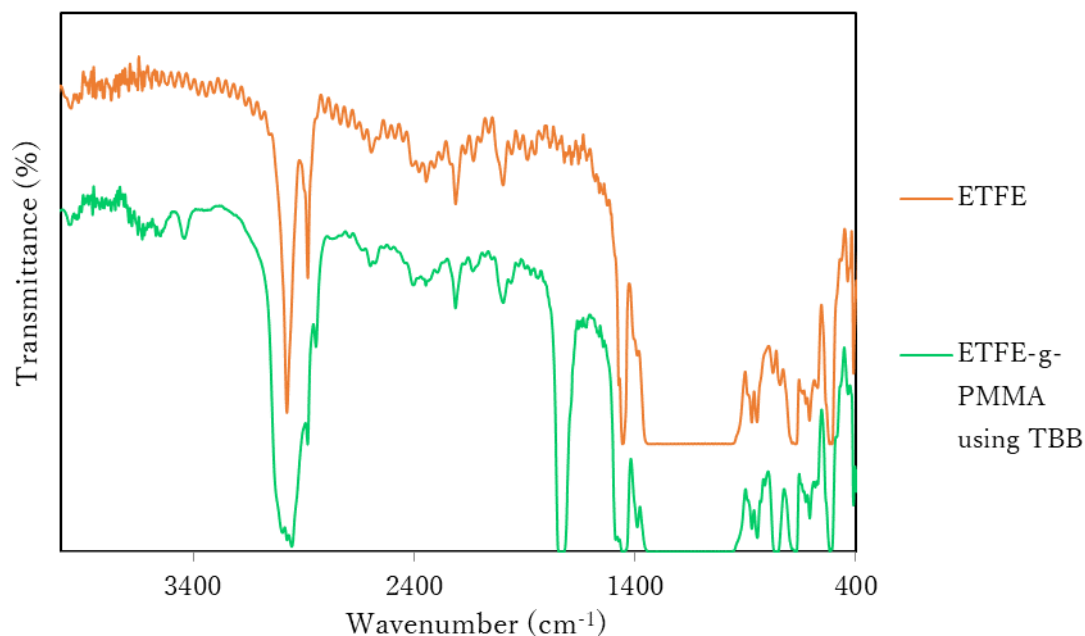


Figure 13. グラフト重合前後の ETFE の FT-IR の測定結果

FT-IR 測定結果から、重合後の ETFE フィルムには PMMA 由来のカルボニル基の吸収ピークが確認されたため、グラフト重合が進行したと考えられる。

・MMA の ETFE フィルムへのグラフト重合後の膜厚

Table 6. グラフト重合前後の膜厚の変化

Entry	開始剤	グラフト率 (%)	膜厚 (μm)	
			before	After
17	BPO	68.20	100	120
18	BPO	43.13	250	320
19	AIBN	32.70	100	115
20	TBB	22.15	100	120
21	Phen—DEZ	10.36	100	110

各開始剤を用いて MMA の ETFE へのグラフト重合をさせた結果、膜厚はそれぞれ増加していたことが分かった。このことから ETFE フィルムの表面に PMMA が付与されていることが示唆される。

#### 4-2 その他のビニルモノマーの ETFE へのグラフト重合

##### 4-2-1 Phen—DEZ を用いた 1-ビニル-2-ピロリドン (VP) のグラフト重合

・実験方法

VP を 40 mmol、Phen—DEZ 錯体を 0.4 mmol、重合温度を 50 °C、重合時間を 18 h、以上の条件で検討を行った。重合後、エタノールを洗浄溶媒に用いてソックスレー抽出を行い、グラフト重合後のフィルムの洗浄を行った。

・結果と考察

Table 9. ジエチル亜鉛錯体を用いた VP の ETFE へのグラフト重合の結果

Entry	重合時間 (h)	温度 (°C)	グラフト率 (%)
22	18	50	-

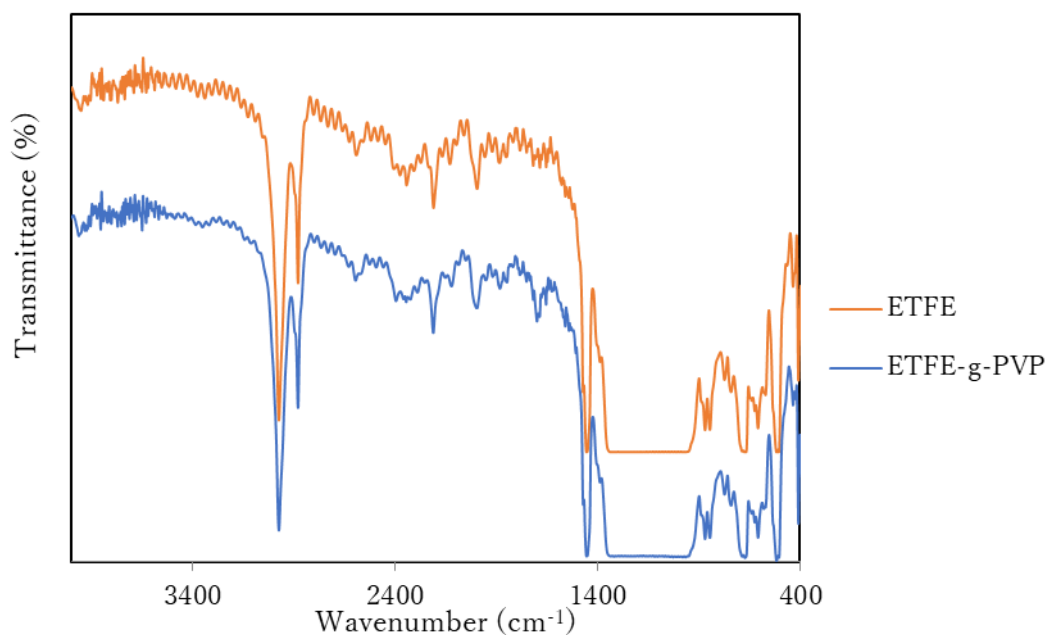


Figure 20. グラフト重合前後の ETFE の FT-IR の測定結果

重量変化からはグラフト量の計算ができなかった。しかし、FT-IR の測定結果から、グラフト重合後の ETFE フィルムから PVP 由来であると考えられるカルボニルの吸収ピークが確認された。これは、ごく微量のグラフトした PVP が IR の測定によって検出されたものであると考えられる。

#### 4-2-2 メタクリル酸グリシジル (GMA) の ETFE へのグラフト重合

##### ・実験方法

TBB を用いた場合では、1 M の TBB ヘキサン溶液を 0.3 mL、トルエンを 4.0 mL、GMA を 7.5 mmol をナスフラスコに加え、反応を開始させた。重合温度を 50 °C、重合時間を 24 h に設定し、重合を行った。

ジエチル亜鉛錯体を用いた場合では、ジエチル亜鉛錯体を 0.3 mmol 加え、その他の条件は TBB を用いた場合と同様の条件で行った。重合後は、アセトンを洗浄溶媒に用いてソックスレー洗浄を行った。

##### ・結果と考察

Table 10. GMA の ETFE へのグラフト重合検討の結果

Entry	重合開始剤	重合時間 (h)	温度 (°C)	グラフト率 (%)
23	TBB	24	50	16.78
24	Phen-DEZ	24	50	0.23

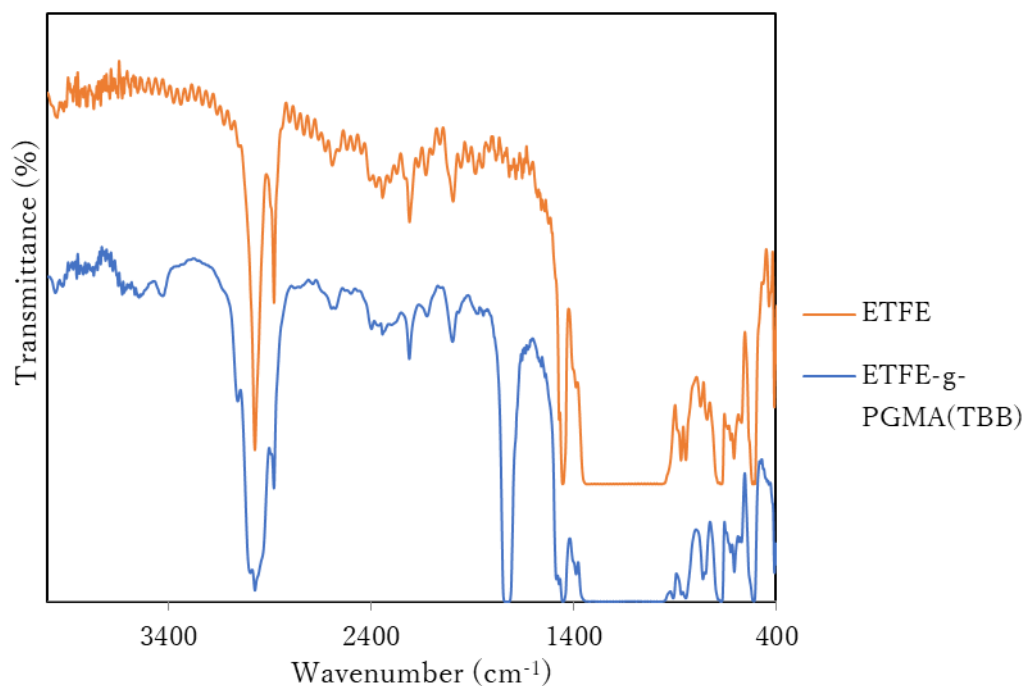


Figure 21. TBB を用いた場合の GMA のグラフト重合前後の FT-IR 測定結果

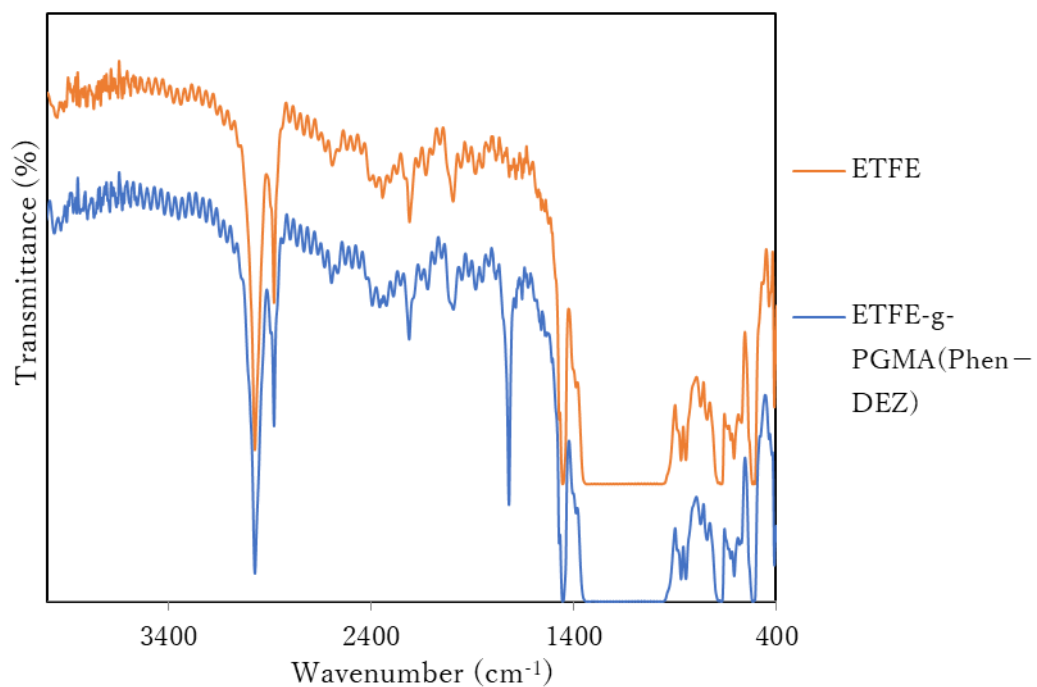


Figure 22. Phen-DEZ を用いた場合の GMA のグラフト重合前後の FT-IR 測定結果

FT-IR の測定結果から、TBB を用いた場合、ジエチル亜鉛錯体を用いた場合とも GMA のグラフト重合が進行することが明らかとなった。グラフト率は、TBB を使用した場合は高く、約 17% であった。ジエチル亜鉛錯体を使用した場合は、約 0.2% であった。

### 4-2-3 TBB を用いたアクリル酸の ETFE へのグラフト重合

#### ・実験方法

トリブチルボラン (TBB) を用いた場合、AA を 10 mmol、TBB(ヘキサン溶液; 1M) を 0.1 mL、溶媒として水を用い、重合温度の検討とモノマー濃度の検討を行った。さらにフィルム表面と AA の親和性の向上を図るため乳化剤としてドデシル硫酸ナトリウム (SDS) を水に対して 0.2% (wt/wt) 加えた。重合後は、エタノールを洗浄溶媒に用いてソックスレー洗浄を行った。

#### ・結果と考察

Table 7. TBB を用いた AA の ETFE へのグラフト重合の検討結果

Entry	重合時間 (h)	重合温度 (°C)	AA (mol/l) in H <sub>2</sub> O	グラフト率 (%)
25	1	23	3.1	0
26	1	40	3.1	0.014
27	1	50	3.1	0.38
28	1	60	3.1	0.46
29	1	70	3.1	0.73
30	1	60	1.8	0.45
31	1	60	1.4	0.44
32	1	60	1.2	0.22
33	24	60	0.94	0.64

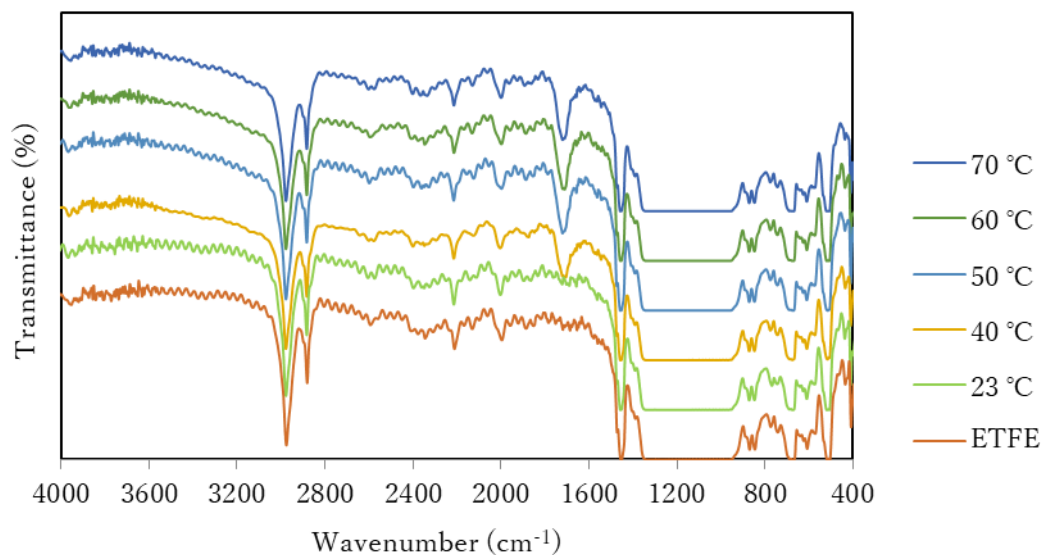


Figure 14. 温度変化における FT-IR の測定結果

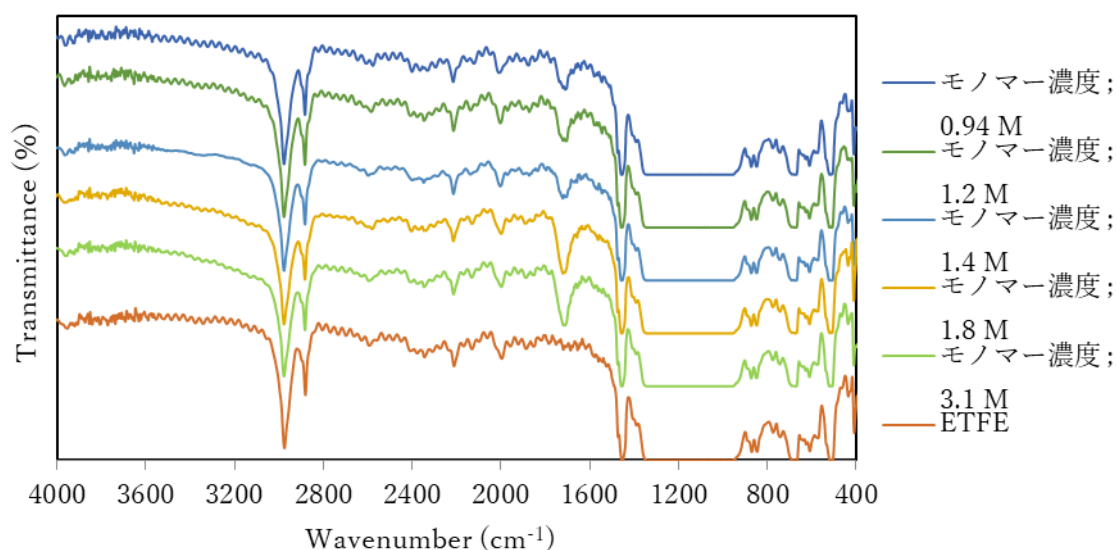


Figure 15.モノマー濃度変化における FT-IR の測定結果

TBB を用いることによって ETFE への AA のグラフト重合が進行することを確認した。上記に FT-IR の測定結果を示す。PAA がグラフトした ETFE には C=O 由来のピークが確認された。次に、JIS 規格を参考に吸水量の測定を行った。その結果を次に示す。

Table 8. PAA がグラフトした ETFE の吸水量の測定結果

Entry	サンプル	グラフト率 (%)	吸水量 (g/g)
34	ETFE	-	0.02929
35	PAA がグラフトした ETFE*	1.1	0.4725

\*実験条件) 重合時間 ; 3 h、重合温度 ; 50 °C、AA のモル濃度 ; 3.1 mol/L、AA と TBB のモル比 ; 100 : 1

$$\text{吸水量 (g/g)} = \frac{\text{浸漬させた後の重量} - \text{浸漬させる前の重量}}{\text{浸漬させる前の重量}}$$

吸水量を測定した結果、わずかなグラフト率であっても、PAA がグラフトしたことによって約自重の半分の重さの水を保持することができることを確認できた。



## ・AA の ETFE パウダーへのグラフト重合

### ・実験条件

アルゴン雰囲気下にて二口ナスフラスコに ETFE パウダーを約 400 mg、水 5.0 ml を加えた。さらに、パウダー表面と水との親和性を向上させるためドデシル硫酸ナトリウムを 100 mg 加えた。そして、1.4 M の TBB/ヘキサン溶液を 1.0 ml を加え、反応温度を 60 °C に設定し、24 時間反応させた。重合後、エタノールを用いてソックスレー抽出を行い、ホモポリマーを除いた。

洗浄後のサンプルと未反応の ETFE パウダーのそれぞれに各種溶媒を加え、その分散性あるいは拡散性の違いについて観察した。

### ・結果と考察

#### 1. 水を加えた場合

＜条件＞各サンプル 50 mg に水 5.0 ml を加えた。



Figure 16. 水への挙動（左； ETFE パウダー、右；グラフト重合後のサンプル）

未反応の ETFE パウダーは、激しく攪拌あるいは振るなど行っても、Figure 16.左図のように壁面に付着するか水中に沈殿するかのどちらかであった。また、攪拌しても粒同士が付着し、大きな粒が舞っていた。一方で、グラフト重合後のサンプルでは、壁面に付着する量が減り、未反応のパウダーに比べ細かい粒が舞っていた。

#### 2. エタノールと水を加えた場合

＜条件＞各サンプル 50 mg にエタノール 5.0 ml、水 3.0 ml を加えた。



Figure 17. エタノールと水の混合溶媒への挙動（左； ETFE パウダー、右；グラフト重合後のサンプル）

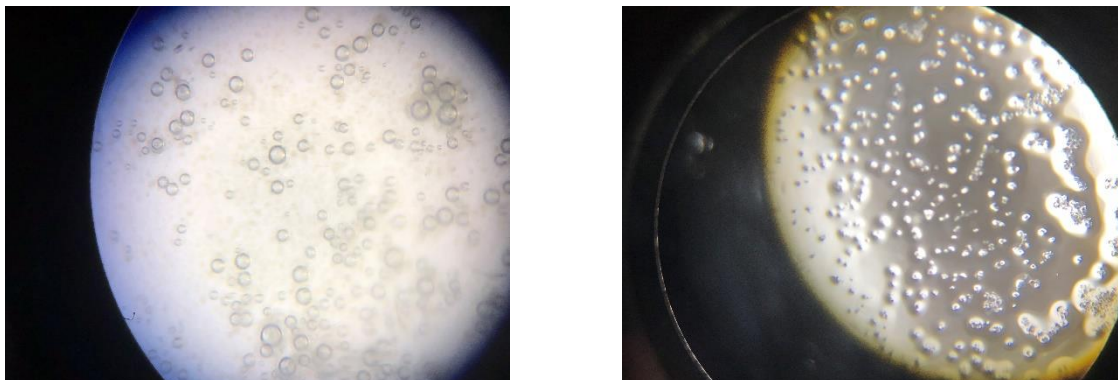


Figure 18. 激しく攪拌したときのエタノールと水の混合溶媒への挙動  
(左； ETFE パウダー、右； グラフト重合後のサンプル)

未反応の ETFE パウダーは、上記の溶媒中で激しく攪拌した際、Figure 18.左図のように気泡が確認され、この気泡はある程度の時間中、それ保持していたことが確認された。一方、グラフトしたサンプルの場合、ほとんどそのような気泡は確認されなかった。PAA が ETFE パウダー表面にグラフトしたためこのような挙動を示したと考えられる。

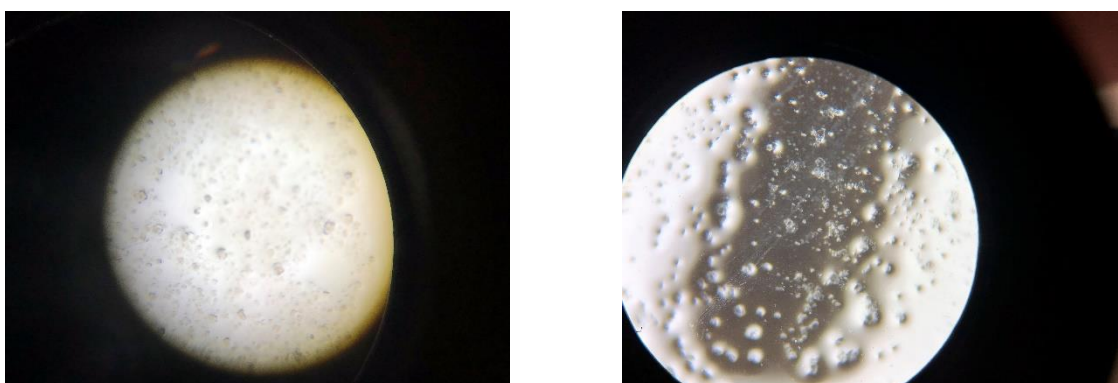


Figure 19. 約 30 分静置させたときのエタノールと水の混合溶媒への挙動  
(左； ETFE パウダー、右； グラフト重合後のサンプル)

約 30 分静置しておいても、Figure 19 のように未反応の ETFE パウダーとグラフト重合後のサンプルでは見た目上の変化が見られなかった。

### 4-3 その他のフッ素樹脂へのグラフト重合

#### 4-3-1 Phen-DEZ を用いた MMA の PVDF、PFA へのグラフト重合

##### ・実験方法

MMA を 40 mmol、Phen-DEZ 錯体を 0.4 mmol、重合温度を 50 °C、重合時間を 8 h、以上の条件で検討を行った。重合後は、クロロホルムを洗浄溶媒に用いてソックスレー洗浄を行った。

##### ・結果と考察

Table 11. Phen-DEZ を用いた各種フッ素樹脂へのグラフト重合の結果

Entry	フッ素樹脂	グラフト率 (%)	膜厚 (μm)	
			before	after
36	PVDF	7.829	120	130
37	PFA	0.0	-	-

ジエチル亜鉛錯体を用いて PVDF、PFA への MMA グラフト重合を行ったところ、PVDF には FT-IR の測定から PMMA 由来のカルボニル基の吸収ピークが確認された。しかし、PFA の場合では、カルボニルの吸収が確認されず、グラフト重合が進行しなかった。また、グラフトした PVDF フィルムの膜厚は、重合前後で 10 μm ほど増加していることが分かった。これらのことから、ジエチル亜鉛錯体を重合開始剤として用いた場合、MMA の PVDF へのグラフト重合は進行するが、PFA へのグラフト重合は進行しないことが明らかとなった。

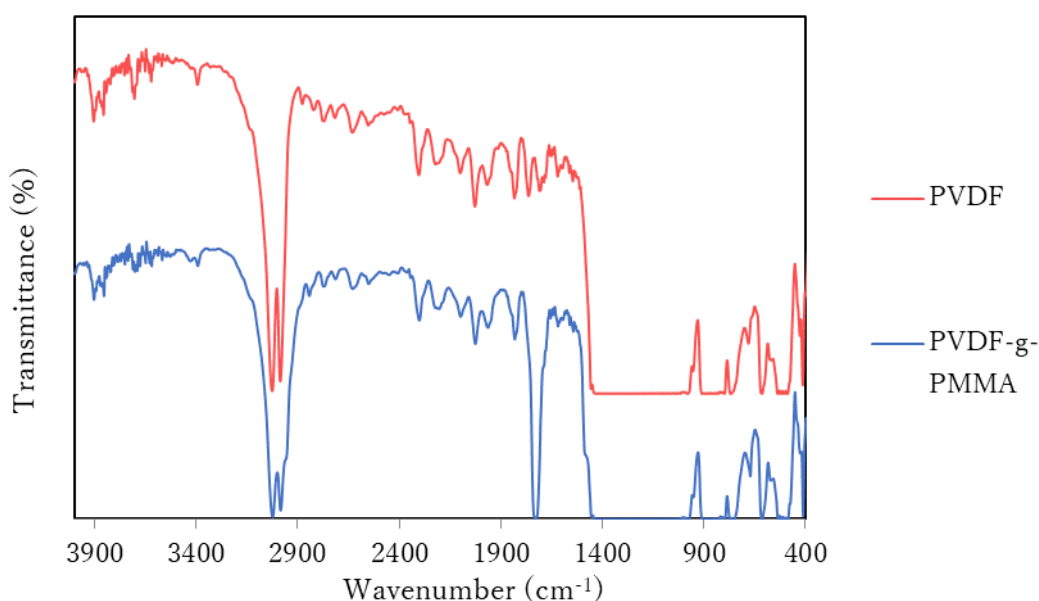


Figure 23. グラフト重合前後の PVDF の FT-IR の測定結果

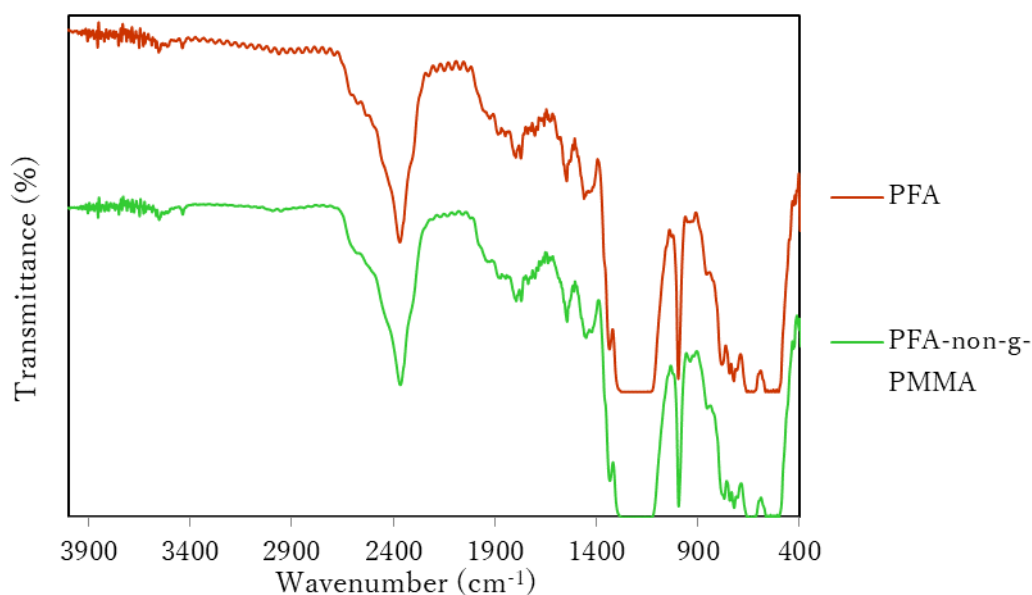


Figure 24. グラフト重合前後の PFA の FT-IR の測定結果

#### 4-3-2 TBB を用いた MMA の PVDF、PFA へのグラフト重合

##### ・実験方法

MMA を 40 mmol、TBB(ヘキサン溶液；1M)を 0.4 mL、重合温度を 50 °C、重合時間を 8 h、以上の条件で検討を行った。重合後は、クロロホルムを洗浄溶媒に用いてソックスレー洗浄を行った。

##### ・結果と考察

Table 12. TBB を用いた各種フッ素樹脂へのグラフト重合の結果

Entry	フッ素樹脂	グラフト率 (%)	膜厚 (μm)	
			before	after
38	PVDF	7.643	120	132
39	PFA	2.158	100	105

TBB を用いてグラフト重合を行ったところ、PVDF、PFA ともに FT-IR の測定から PMMA 由来のカルボニル基の吸収ピークが確認された。また、グラフトした PVDF フィルムの膜厚は、重合前後で 12 μm ほど増加し、PFA の膜厚は 5 μm ほど増加した。これらのことから、TBB を重合開始剤として用いた場合、MMA の PVDF、PFA へのグラフト重合は進行することが明らかとなった。

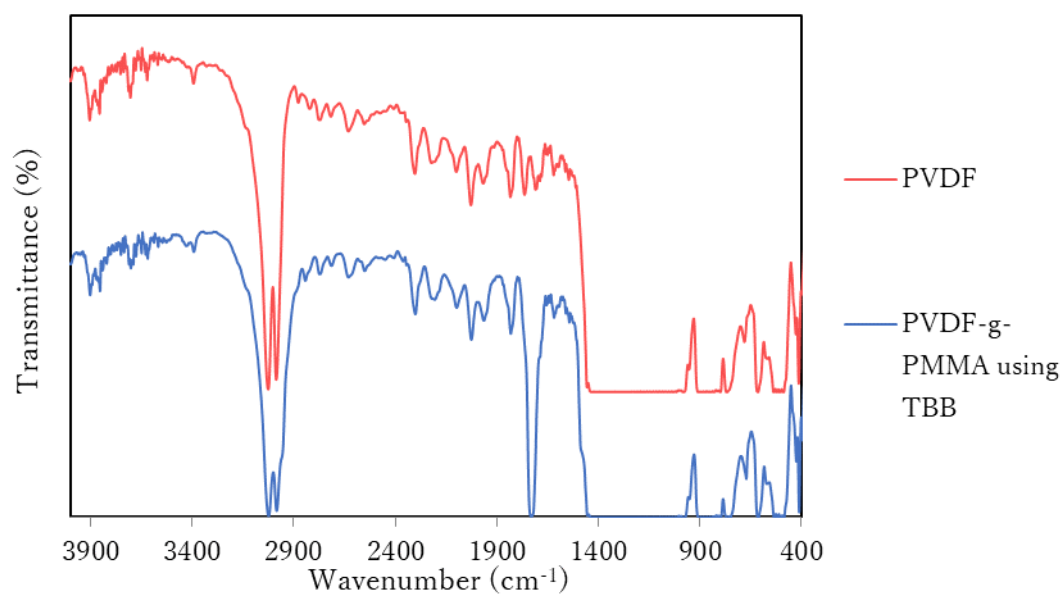


Figure 25. グラフト重合前後の PVDF の FT-IR の測定結果

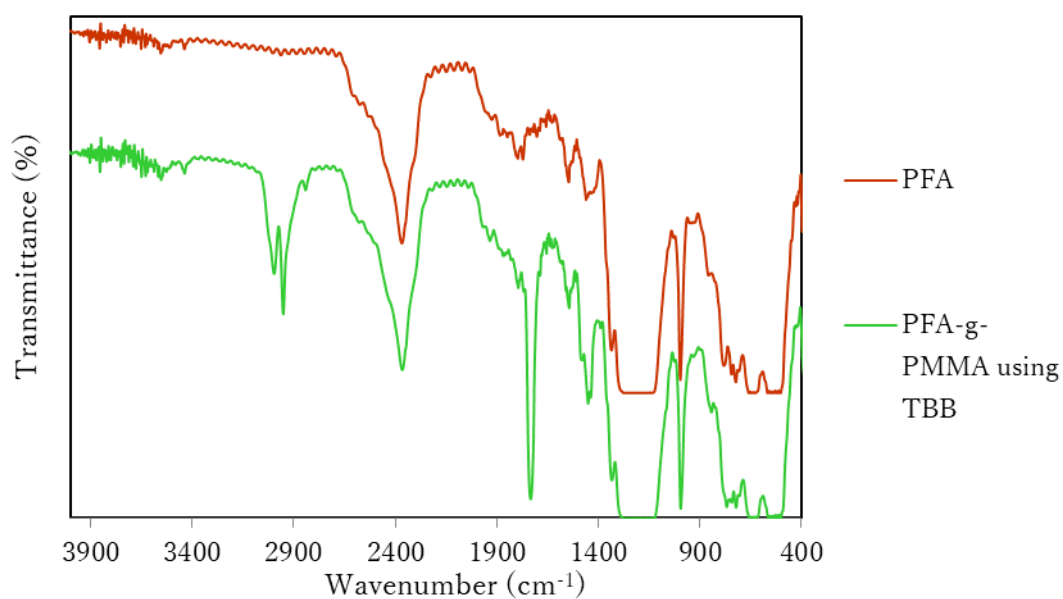


Figure 26. グラフト重合前後の PFA の FT-IR の測定結果

### 4-3-3 Phen-DEZ、TBB を用いた MMA の PTFE へのグラフト重合

#### ・実験方法

20 mL ナスフラスコに PTFE フィルム (1 cm×1 cm) を 60 mg 加え、グローブボックス中でジエチル亜鉛錯体を 0.4 mmol、あるいは 1 M の TBB を 0.4 mmol 加えた。またトルエンを 2.0 mL、MMA を 4 mL 加え、ジエチル亜鉛錯体に対し一当量分の酸素を加えた。そして、反応温度 50 °C、反応時間を 24 時間に設定し、重合を行った。重合後、クロロホルムを洗浄溶媒に用いてソックスレー抽出を行い、ホモポリマーを除去した。

#### ・結果と考察

Table 13. MMA の PTFE へのグラフト重合検討の結果

Entry	重合開始剤	重合時間 (h)	溶媒	温度 (°C)	グラフト率 (%)
40	Phen-DEZ	24	トルエン	50	0
41	Phen-DEZ	24	-	50	0
42	TBB	24	トルエン	50	1.4
43	TBB	24	-	50	3.5

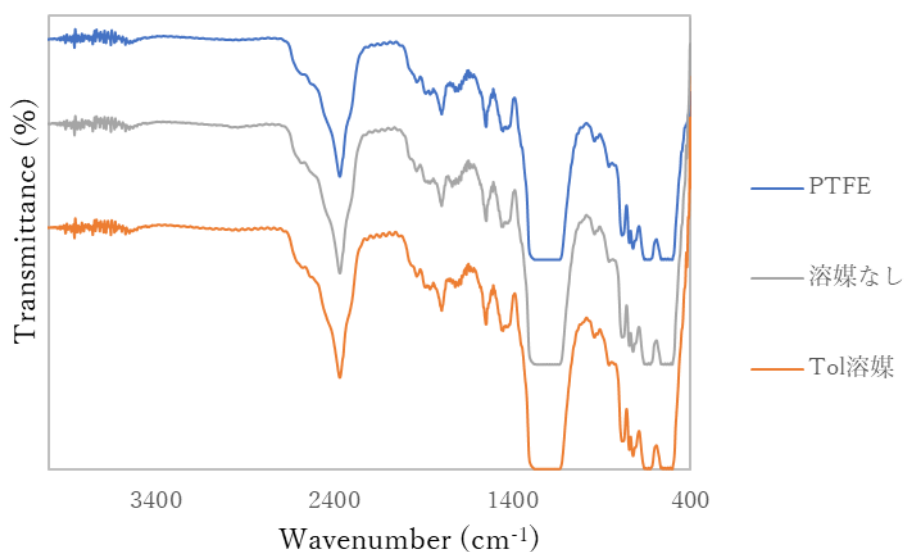


Figure 27. Phen-DEZ を用いた PTFE へのグラフト重合前後の FT-IR の測定結果

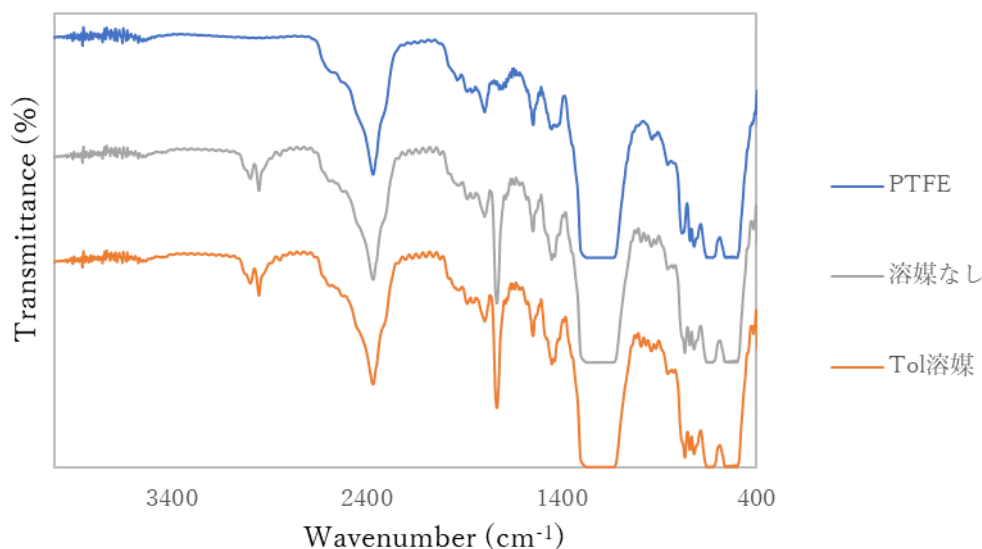


Figure 28. TBB を用いた PTFE へのグラフト重合前後の FT-IR の測定結果

Figure 27 に示したように Phen-DEZ を用いた PTFE へのグラフト重合後の FT-IR には PMMA 由来のカルボニルの吸収ピークが確認されなかったため、ジエチル亜鉛錯体を用いた MMA の PTFE へのグラフト重合は進行しないことが分かった。これは、PTFE 上にグラフト重合の起点となるラジカルが非常に生成しづらかったためと考えられる。一方、TBB を用いた PTFE へのグラフト重合では、グラフト重合後のサンプルから PMMA 由来のカルボニルの吸収ピークが確認された。これは、おそらく  $1400\text{ cm}^{-1}$  付近に確認されている吸収ピークに該当する構造部分に TBB が反応したことによってグラフト重合が進行した可能性が考えられる。

以上の結果より Phen-DEZ 錯体や TBB を用いることによってさまざまな機能性モノマーを温和な条件下でフッ素樹脂に導入可能であることが分かった。TBB を使用した場合、Phen-DEZ 錯体に比べ、より多くのモノマーを導入することができると分かったが、重合収縮によって基質の形状を変化させてしまうということが明らかとなった。これは、表面だけではなくフィルム内部にもグラフトが進行している可能性を示唆するものであり、強度などの物性に影響を与える可能性があると考えられる。一方で、Phen-DEZ 錯体を用いた場合、重合収縮による形状変化はほとんど確認されなかった。このことは Phen-DEZ 錯体では表面にのみグラフト重合が進行していることを示唆しており、基材の形状に変化を与えずに表面の改質を行うためには Phen-DEZ 錯体のほうがより優れていると考えられる。

## 参考文献

- [1] K. Soai, S. Yokoyama, T. Hayasaka, K. Ebihara, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 4149.
- [2] E. Negishi, D. E. VanHorn, T. Yoshida, C. L. Rand, *Organometallics*, **1983**, *2*, 563.
- [3] B. Eistert, L. Klein, *Chem. Ber.* **1968**, *101*, 900.
- [4] M. Bhupathy, T. Cohen, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 2619.
- [5] K. Soai, T. Hatanaka, T. Miyazawa, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, *16*, 1097.
- [6] R. Noyori, S. Suga, K. Kawai, S. Okada, M. Kitamura, N. Oguni, M. Hayashi, T. Kaneko, Y. Matsuda, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *382*, 19.
- [7] S. AchyuthaRao, P. Knochel, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5735.
- [8] J. Maury, L. Feray, S. Bazin, J. L. Clement, S. R. A Marque, D. Siri, M. P. Bertrand, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 1586.
- [9] M. Tomoi, H. Kurita, T. Onozawa, H. Kikuchi, *Nippon Kagaku kaishi*, **1976**, *2*, 356.
- [10] R. Sakata, T. Tsuruya, T. Saegusa, J. Furukawa, *Makromol. Chem.* **1960**, *63*, 10.
- [11] T. Saegusa, H. Imai, J. Furukawa, *Makromol. Chem.* **1964**, *79*, 207.
- [12] W. J. Chuang, H. Y. Chen, W. T. Chen, H. Y. Chang, M. Y. Chiang, H. Y. Chen, S. C. N. Hsu, *RSC. Adv.* **2016**, *6*, 36705.
- [13] M. R. P. van Vliet, J. T. B. H. Jastrzebski, G. van Koten, K. Vrieze, A. L. Spek, J. *Organomet. Chem.* **1983**, *251*, c17.
- [14] E. Wissing, E. Rijnberg, P. A. van der Schaaf, K. van Gorp, Boersma, G. van Koten, *Organometallics*, **1994**, *13*, 2609.
- [15] Y. Han, A. Gao, Y. Zhang, W. Yao, H. Guan, *Polyhedron*, **2018**, *139*, 243.
- [16] D. E. Stasiw, A. M. Luke, T. Rosen, A. B. League, M. Mandal, B. D. Neisen, C. J. Cramer, M. Kol, W. B. Tolman, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 14366.
- [17] J. G. Noltes, J. W. G. Van Den Hurk, *J. Organomet. Chem.* **1964**, *3*, 222.
- [18] H. A. Krassing, *Cellulose-Structure, Accessibility and Reactivity*, Gordon and Breach Science Publisher, Yverdon, **1993**.
- [19] D. Klemm, B. Heublein, H. P. Fink, A. Bohn, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 3358.
- [20] Y. Takahashi, *Journal of the Japanese Society for Food Science and Technology*, **2011**, *58*, 186.
- [21] K. A. Selim, D. E. El-Ghwas, S. M. Easa, M. I. A. Hassan, *Fermentation*, **2018**, *4*, 1.
- [22] A. Isogai, T. Saito, H. Fukuzumi, Y. Okita, T. Isogai, *Appita Annual Conference and Exhibition*, **2010**, 64th.
- [23] A. N. Nakagaito, H. Yano, *Applied Physics A.* **2004**, *547*, 78.



- [24] H. Yano, J. Sugiyama, A. N. Nakagaito, M. Nogi, T. Matsuura, M. Hikita and K. Handa, *Advanced Materials*, **2005**, *153*, 17.
- [25] J. Zhang, S. Fujizawa, A. Isogai, T. Hikima, M. Takata, T. Iwata, *Polym. Degrad. Stab.* **2014**, *529*, 110.
- [26] A. Bhattacharya, B. N. Misra, *Orog. Polym. Sci.* **2004**, *29*, 177, 767.
- [27] H. G. Borner, K. Matyjaszewski, *Macromol. Symp.* **2002**, *177*, 1.
- [28] H. Kubota, S. Kuwabara, *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, *64*, 2259.
- [29] B. N. Misra, J. K. Jassal, C. S. Pande, *J. Polym. Sci.* **1978**, *295*, 16.
- [30] N. Ketata, C. Sanglar, H. Waton, S. Alamercury, F. Delome, G. Raffin, M. F. Grenier-Loustalot, *Polymers & Polymer Composites*, **2005**, *13*, 105-116.
- [31] C. Schwitter, *ASCE*, **1994**, 622.
- [32] S. Robinson-Gayle, M. Kolokotroni, A. Cripps, S. Tanno, *Constr. Build. Mater.* **2001**, *15*, 323.
- [33] K. Moriz, R. Barthel, *Detail*, **2002**, *12*, 1620.
- [34] G. Schmidt - Naake, M. Böhme, A. Cabrera, *Chem. Eng. Technol.* **2005**, *28*, 720.
- [35] C. Scchmidt, G. Schmidt-Naake, *Macromol. Master. Eng.* **2007**, *292*, 1164.
- [36] L. I. Şanlı, S. A. Gürsel, *J. Appl. Polym. Sci.* **2011**, *120*, 2313.
- [37] M. M. Nasef, A. A. Ali, H. Saidi, *High Perform. Polym.* **2013**, *25*, 198.
- [38] M. M. Nasef, E. Shamsaei, H. Saidi, A. Ahmad, K. Z. M. Dahlan, *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, *128*, 549.
- [39] C. Monticelli, *International Association for Shell and Spatial Structural Symposium*, **2009**, 200.
- [40] J. Chilton, S. Pezeshzadeh, S. Afrin, *Re-Thinking Lightweight Structures*, **2016**, 457.
- [41] A. Whalley, *Widespan Roof Struct.* **2000**, 75.
- [42] W. Chen, *China Building Industry Press*. **2010**.
- [43] F. Takrori, *J. Radional. Nucl. Chem.* **2016**, *308*, 1089.
- [44] C. Scchmidt, G. Schmidt-Naake, *Macromol. Master. Eng.* **2007**, *292*, 1164.
- [45] L. Sanli, S. A. Gursel, *J. Appl. Polym. Sci.* **2011**, *120*, 2313.
- [46] L. I. Sanli, S. Tas, Y. Yurum, S. A. Gursel, *Fuel Cells*, **2014**, *14*, 914.
- [47] T. Dargaville, G. George, D. Hill, A. Whittaker, *Prog. Polym. Sci.* **2003**, *28*, 1355.
- [48] N. Kinger, B. Ko, J. Sohn, Y. Nyo, J. Shin, *J. Appl. Polym. Sci.* **2012**, *126*, E349.
- [49] J. Chen, M. Asano, T. Yamaki, M. Yoshida, *J. Membr. Sci.* **2006**, *269*, 194.
- [50] J. Varcoe, R. Slade, E. Yee, S. Poynton, D. Driscoll, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 2686.
- [51] Y. Wang, J. Qiao, R. Baker, J. Zhang, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 5768.
- [52] J. Chen, M. Asano, Y. Maekawa, *Adv. Mater. Res.* **2014**, *881*, 1157.
- [53] J. Chen, N. Seko, *Polymers*, **2017**, *9*, 307.

- [54] T. Hamada, K. Yoshimura, A. Hiroki, Y. Maekawa, *J. Appl. Polym. Sci.* **2018**, 46886.
- [55] C. Zhao, H. Okada, R. Sugimoto, *Polymer*, **2018**, 154, 211.
- [56] A. Singha, A. Rana, *Iranian Polymer Journal*, **2011**, 20, 913.
- [57] A. Khalil, H. Ismail, MN. Ahmad, A. Ariffin, K. Hassan, *Polym. Int.* **2001**, 50, 395.
- [58] A. C. Vieira, R. M. Guedes, A. T. Marques, *Journal of Biomechanics*, **2009**, 42, 2421.
- [59] C. Zhao, R. Sugimoto, Y. Naruoka, *Chinese J. Polym. Sci.*, **2018**, 36, 5, 592.
- [60] A. M. El-Naggar, M. B. El-Hosamy, A. H. Zahran, M. H. Zondy, *Am. Dyestuff Rep.*, **1992**, 81, 40–44.
- [61] M. Kobayashi, K. Tashiro, H. Tadokoro, *Macromolecules*, **1975**, 8, 158
- [62] I. Banik, S. K. Dutta, T. K. Chaki, A. K. Bhowmick, *Polymer*, **1999**, 40, 447
- [63] S. Mitra, A. Ghanbari-Siahkali, P. Kingshott, K. Almdal, H. K. Rehmeier, A. G. Christensen, *Polym. Degrad. Stab.*, **2004**, 83, 195
- [64] S. Radice, N. Del Fanti, C. Castiglioni, M. Del Zoppo, G. Zerbi, *Macromolecules*, **1994**, 27, 2194.
- [65] G. Calleja, A. Houdayer, S. Etienne-Calas, D. Bourgogne, V. Flaud, G. Silly, S. Shibahara, A. Takahara, A. Jourdan, A. Hamwi, B. Ameduri, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2011**, 49, 1517.
- [66] V. K. Thakur, D. Vennerberg, S. A. Madbouly, *RSC. Adv.*, **2014**, 4, 6677.
- [67] K. J. Thomas, M. Sheeba, V. P. N. Nampoori, C. P. G. Vallabhan, P. Radhakrishnan, *J. Opt. A: Pure Appl. Op.*, **2008**, 10.
- [68] A. Matsushita, Y. Ren, K. Matsukawa, H. Inoue, Y. Minami, I. Noda, Y. Ozaki, *Vib. Spectrosc.*, **2000**, 24, 171.

## 第5章 総括

ジエチル亜鉛と 1,10-フェナントロリンの錯体 (Phen-DEZ) をラジカル開始剤として使用して、温和な条件下でメタクリル酸メチルのセルロースナノファイバー (CNFs) へのグラフト重合反応が進行することが明らかとなった。サイズ排除クロマトグラフィー (SEC) 測定の結果から、同時に生成された非グラフト化 PMMA の分子量は 100 万以上であった。PMMA がグラフトした CNFs は、FT-IR、熱重量分析 (TGA)、走査型電子顕微鏡 (SEM) によって分析を行い、PMMA が各ナノファイバーの表面にグラフトされていることを確認した。これらの結果から、Phen-DEZ と  $O_2$  を重合開始剤に用いた乳化重合法によって高分子量の PMMA が CNFs 上にグラフトすることが確認された。

また、1H,1H,2H,2H-トリデカフルオロ-n-オクチルアクリレート (TDFOA) をモノマーとして用いた CNFs の表面改質では、Phen-DEZ を使用することで、温和な条件かつ簡易的な手法で CNFs の表面改質が可能であることを見出した。PTDFOA がグラフトした CNFs は、FT-IR、TGA、SEM-EDX 及び水の接触角の分析を行うことによってグラフトしたことの確認をした。SEM-EDX から、本来 CNFs に含まれていない TDFOA ポリマー由来のフッ素原子が確認され、その原子が繊維に沿って分布していることが分かった。水の接触角測定から、PTDFOA が CNFs にグラフトすることによって  $110^\circ$  を超える撥水性が付与されたことも確認された。

メタクリル酸メチル (MMA) は、Phen-DEZ とラジカル開始剤としての酸素分子を使用した単純なラジカル重合により、エチレンとテトラフルオロエチレンコポリマー (ETFE) フィルムの表面にグラフトすることができた。グラフト率は、モノマー濃度、反応温度、および反応時間を変更することにより変化させることが可能であった。グラフトした ETFE フィルムは、FT-IR、ラマンスペクトル、X 線回折測定および TGA によって分析を行った。グラフトした ETFE の表面形態を原子間力顕微鏡で分析した。一般に、ETFE は疎水性だが、PMMA が表面にグラフトすることにより水の接触角が  $94.6^\circ \sim 65.5^\circ$  に変化し、親水性が向上した。また、染色結果から ETFE フィルムが表面のみにグラフトしていることが確認された。これらの分析から、ラジカル開始剤として Phen-DEZ と  $O_2$  を使用することにより、MMA を ETFE フィルムの表面にグラフトできることが見出された。また、PVDF などのその他のフッ素樹脂に対しても、Phen-DEZ などの重合開始剤を用いることで、種々のビニルモノマーのグラフト重合が進行することも明らかとなった。

## 第6章 実験の部

### 試薬、測定機器について

#### ・モノマー等について

・メタクリル酸メチルは、富士フィルム和光純薬株式会社から購入したものを、減圧蒸留を行い、重合禁止剤と水を取り除いて使用した。

・1H,1H,2H,2H-トリデカフルオロ-n-オクチルアクリレートは、東京化成工業株式会社から購入したものを、精製を行うことなく用いた。

・アクリル酸は東京化成株式会社から購入したものを使用し、シリカゲルを用いて精製を行った。

・メタクリル酸グリシジルは、東京化成株式会社から購入し、減圧蒸留を行った後に重合反応に使用した。

・1-ビニル-2-ピロリドンも同様に東京化成株式会社から購入し、精製を行うことなく重合反応に使用した。

・ドデシル硫酸ナトリウムは、富士フィルム和光純薬株式会社から購入したものを使用した。

・1,10-フェナントロリン（無水物）は、富士フィルム和光純薬株式会社から購入したものを配位子として用いた。

・溶媒として用いたトルエン、ヘキサンは、富士フィルム和光純薬株式会社から脱酸素されたものを購入して使用した。

#### ・重合開始剤

ジエチル亜鉛は、日本アルキルアルミ株式会社から提供されたものを使用した。ジエチル(1,10-フェナントロリン  $N_1$ ,  $N_{10}$ )亜鉛(II)錯体は下記に示す方法で合成した。アルゴン雰囲気下のグローブボックス内で、50 mL 二口ナスフラスコに 1,10-フェナントロリンを 1080 mg、15 mL の脱酸素ヘキサンを加えた。そこに 0.7 mL のジエチル亜鉛をゆっくり滴下し、24 時間攪拌し、反応させた。その後、加圧ろ過にて錯体を回収し、真空乾燥を行うことで、ジエチル亜鉛錯体を得た。

トリブチルボランは、日本アルキルアルミより提供されたものを使用した。重合反応の際は、脱酸素されたヘキサンを用いて適切な濃度に希釈したものを使用した。

アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) は、富士フィルム和光純薬株式会社から購入したものを使用した。

過酸化ベンゾイル (BPO) は、ナカライテスク株式会社から購入したものを使用した。

・基質について

セルロースナノファイバーは、MMA の乳化グラフト重合の場合、中越パルプ工業株式会社から購入したものを使用した。また、1H,1H,2H,2H-トリデカフルオロ-n-オクチルアクリレートのグラフト重合の場合、TEMPO 酸化されたセルロースナノファイバーを用いた。

ETFE フィルムは、AGC 株式会社より提供された「アフレックス」を使用した。また、PVDF, PFA, PTFE についても AGC 株式会社より提供されたものを用いた。

・測定機器

・GPC には、スペクトル用クロロホルム溶媒を用い、分析用カラムは Shodex 社製の KF-806L と KF-804L を直列に連結し、ポンプは日本分光製の PU-2080、UV 検出器は TOSOH 製の UV-8020、RI 検出器は日本分光製の RI-2031、カラムヒーター及び標準サンプルは TOSOH 製の CO-8020、PS(polystyrene) Standard を使用した。

・熱重量測定には、日立製の STA 7200 RV を使用した。測定条件は、空気中で 25 °C から 700 °C (10 °C/min)、Air 流量 25 mL/min で行った。

・XRD の測定は、シリコン無反射試料板上に試料を載せ、全自動水平型多目的 X 線回折装置を用いて測定を行った。測定装置は Rigaku 製のものを使用した。

・ラマン分光には、HORIBA 製の HR 800 を使用した。試料をシリコン無反射試料板に少量載せ、測定した。

・SEM (電界放出型走査電子顕微鏡) 測定では、まず生成した試料を洗浄後にサンプル管に脱イオン水を加え、試料を超音波照射で十分に分散を行った。次にこの溶液をカーボンテープへ滴下し、室温で真空乾燥にかけ乾燥を行った。その後、そのカーボンテープに 5 秒間の金蒸着を行い、電界放出型走査電子顕微鏡を用いて分析を行った。さらに、エネルギー分散型 X 線分光法 (EDX) を用いて分析した。使用した機器を以下に示す。真空金蒸着装置は JEOL 製の JFC-1200、電界放出型走査電子顕微鏡は HITACHI 製の SU-8020 を使用した。

・染色検討には、大阪化成株式会社から購入した樹脂用染料 SDN を使用した。染色方法は以下に示すように行った。まず原液を水で 20 倍に希釈し、その中にサンプルを加え、ウォーターバスを約 70 °C に設定し、約 5 分間加熱しつつ染色を行った。

## 第7章 謝辞

本研究を行うにあたり、ご指導してくださった杉本隆一教授には心よりお礼申し上げます。また日本アルキルアルミ株式会社の福村さん、高橋さんにはジエチル亜鉛およびトリブチルボランをご提供いただくと共に、非常に危険性の高い物質を使用する際に安全に使用する方法や注意すべきことなどを指導していただきありがとうございました。また AGC 株式会社の星野さん、音澤さんには、フッ素樹脂を提供していただくとともに、本研究に必要な測定やアドバイス等の指導をしていただきありがとうございました。さらに、高知工科大学システム工学群牧野教授には、接触角の測定にご協力していただきありがとうございました。そして、実験方法や研究で使用した測定機器等の操作を丁寧に指導してくださった先輩方、同期の方々に心より感謝申し上げます。