

研究助成研究成果報告書

令和 6 年 9 月 26 日

公益財団法人江野科学振興財団
理事長 江野 真一郎 殿

貴財団より助成のありました研究の成果について下記のとおり報告します。

申請者名 吾郷 友宏



記

1.研究課題名

和 文 ペルフルオロアルキレン構造を有する熱可塑性エラストマーの開発
英 文 Development of thermoplastic elastomers bearing perfluoroalkylene units

2.申請者名(代表研究者)

氏 名 吾郷 友宏	ローマ字表記 Tomohiro Agou
所属大学・機関名 兵庫県立大学	英訳表記 University of Hyogo
学部・部課名 大学院理学研究科・物質科学専攻	英訳表記 Department of Material Science, Graduate School of Science
役職名 教授	英訳表記 Professor

3.共同研究者（下段 英訳表記）

氏 名	所属機関名・学部名・役職
(氏 名) 福元 博基	茨城大学・大学院理工学研究科・教授
(英訳表記) Hiroki Fukumoto	(英訳表記) Ibaraki University, Graduate School of Science and Engineering, Professor
(氏 名)	
(英訳表記)	(英訳表記)
(氏 名)	
(英訳表記)	(英訳表記)
(氏 名)	
(英訳表記)	(英訳表記)

4. 英文抄録 (300 語以内)

In this study, the development of new thermoplastic elastomer materials containing perfluoroalkylene structures showing good material properties such as heat resistance and water and oil repellency. The target thermoplastic fluoroelastomers contain perfluoroalkylene units as hard segments (HSs) and alkylene or polyether units as soft segments (SSs). The synthesis of fluoroelastomers was investigated using the Mizoroki-Heck reaction of vinylperfluoroalkanes with halobenzenes, which was previously reported by the authors. Monomers having halobenzene moieties at both ends of alkylene or polyether moieties corresponding to the SSs was treated with divinylperfluoroalkane corresponding to the HSs under the Mizoroki-Heck coupling condition reported by the authors. However, the polymerization reaction did not proceed, and the desired fluoroelastomer could not be obtained, although various SS units were examined. The authors are continuing the research for more active catalyst systems for the Mizoroki-Heck reaction of divinylperfluoroalkane compounds to synthesize the desired fluoroelastomer. In addition, fluorine HS units other than divinylperfluoroalkanes are also being investigated to develop new fluoropolymers showing the thermoplastic elastomer characteristics.

5. 研究目的

本研究では、フルオロエラストマーの耐熱性や撥水・撥油性等の物性を維持しつつ、フッ素含有率を低減化した新規エラストマー材料の開発を行う。具体的には、ペルフルオロアルキレン構造を主鎖に導入し、芳香族ユニットを介してポリエーテルまたはアルカンユニットと複合した共重合体を目的分子とする。ペルフルオロアルキレン構造はポリテトラフルオロエチレンと同様に剛直な直線構造を持ち、さらにフルオラス性に起因して固体中で自己集合する。一方、ポリエーテルやアルカン部位は柔軟であり、加えてポリフルオロ化合物とは相溶性が低いため、目的分子においては、ペルフルオロアルキレン部位がエラストマーのハードセグメント (HS)、ポリエーテル・アルカン部位がソフトセグメント (SS) としてはたらくと考えられる。

ペルフルオロアルキレン部位とポリエーテル・アルカン部位の連結は、代表研究者が報告した溝呂木-Heck 反応を用いて検討する。すなわち、 α, ω -ジビニルペルフルオロアルカン ($\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_n\text{CH}=\text{CH}_2$) と、2 つの芳香族ハライドユニットを SS セグメントで連結したコモノマーとのカップリング重合により行う。HS および SS 部位の構造や、両者をつなぐ芳香環の種類を変更した高分子を系統的に合成し、耐熱性、撥水・撥油性を調査することで、フルオロエラストマーに求められる物性発現に必要なフッ素導入量を明らかにする。また、合成したフルオロエラストマーを解重合することで、ペルフルオロアルキレンユニットの回収再利用についても検討を行う。

6.研究内容及び成果の本文

別紙に作成添付してください。(冒頭に所属、氏名、研究課題を記載ください)

7.今後の研究の見通し

HS となる α, ω -ジビニルペルフルオロアルカンと、SS となる芳香族ハライドモノマーとの溝呂木-Heck 重合の進行が極めて悪くポリマーを得ることができなかったため、目的としたフルオロエラストマーの物性検討までを期間内に行うことができなかった。今後は、 α, ω -ジビニルペルフルオロアルカンと芳香族ハライドの溝呂木-Heck 反応をより効率的に行える新規触媒の探索を進める予定である。また、 α, ω -ジビニルペルフルオロアルカン以外のフルオラス HS ユニットについても検討を進める。具体的には、ペルフルオロアルカンの両端に芳香環を備えた新規モノマー ($\text{Ar}-(\text{CF}_2)_n\text{-Ar}$) を開発し、このものと SS ユニットとのクロスカップリング重合を行う予定である。この場合は芳香族ユニット同士のカップリングとなるため、鈴木宮浦カップリングを始めとした種々のピアリアル骨格構築法が適用できるため信頼性が高いものと考えている。

8.本助成金による主な発表論文、著書名

1. P. Yang, M. Nagata, H. Fukumoto, K. Nakashima, T. Yasuda, and T. Agou, "Synthesis and optical properties of tris(2,4,6-trichlorophenyl)methyl-type luminescent radicals bearing multiple carbazole substituents", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **97**, uoae045 (2024).
2. T. Agou, S. Kuroiwa, H. Fukumoto, and T. Nabeshima, "Synthesis and optical properties of antimony(v) complexes of a trianionic N2O2-type tetradentate dipyrin ligand", *Chem. Commun.*, **60**, 4557-4560 (2024).
3. T. Agou, S. Hayama, N. Takano, S. Yamada, T. Konno, T. Oshiki, H. Komatsuzaki, and H. Fukumoto, "Synthesis and optical properties of dithieno-1,4-thiaborins bearing electron-donating amino groups", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **97**, uoae014 (2024).

[注1] 本報告書は、助成金を受けた翌年9月末までに必ず提出してください。

[注2] (お願い)印刷物の郵送と電子媒体の添付ご提供をお願いします。インターネットメールでの送付を歓迎します。<E-Mail: enozaidan@kokoku-intech.com>

[注3] この報告書を当財団のホームページに掲載させていただきますので、予めご了承ください。