研究助成研究成果報告書

令和2年9月30日

公益財団法人江野科学振興財団 理事長 江野 眞一郎 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			
	福元	博基	卸
記			

1.研究課題名

和 文

フルオロアルケン類をビルディングブロックとする新規含フッ素エラストマーの創製

英 文

Development of new fluorine-containing elastomers from fluoroalkenes as building blocks

2.申請者名(代表研究者)

氏 名	ローマ字表記
福元 博基	Hiroki Fukumoto
所属大学・機関名	英訳表記
茨城大学	Ibaraki University
学部・部課名	英訳表記
工学部物質科学工学科	Department of Materials Science and Engineering, College of
	Engineering
役職名	英訳表記
教授	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) 吾郷 友宏	茨城大学・工学部物質科学工学科・准教授
(英訳表記) Tomohiro Agou	(英訳表記) Associate Professor, Department of Materials Science and Engineering, College of Engineering, Ibaraki University
(氏 名) 久保田 俊夫	茨城大学・工学部物質科学工学科・名誉教授
(英訳表記) Toshio Kubota	(英訳表記) Professor Emeritus, Department of Materials Science and Engineering, College of Engineering, Ibaraki University
(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)

Flourine-containing polymers have much attention because of their attractive properties such as high heat resistance, water-repellency and transparency, and their application of fluorine-containing polymers is actively investigated. Fluororubbers are also applicable to be seal material, however, their starting fluoroalkenes are still limited to make it difficult to produce new functional flurorubbers.

Our research group previously found that commercial available fluorocompounds, e.g., octafluorocyclopentene (OFCP) and perfluoropentene were excellent building blocks for high transparent polymers and organofluoro compounds, respectively. In this study, we investigated synthetic method for development of new fluoroelastomers by polymerization of the perfluoropentene (2), which was synthesized by reaction of 2H, 3H-perfluoropentane (1) with DBU (1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene).

Reaction of 2 with 2-hydroxyethyl acrylate gave fluorine-containing monomer (4) including its isomer (5) in 67% yield. Molecular structure of 4 has two different type of alkene moieties; fluoroalkene derived from 2 is probably reactive for radical polymerization, and alkene in acrylate framework proceed in both radical and anionic polymerization, indicating that polymerization condition of 4 can control the structure of the obtained elastomers.

Firstly, radical polymerization of 4 (initiator: benzyl peroxide) without solvent was carried out to give insoluble cross-linked polymers, and soluble polymers were obtained using THF as a solvent. In contrast, anionic polymerization of 4 in the presence of n-BuLi as an initiator afforded soluble polymers with low molecular weight ($M_n = 1000 \sim 3000$). These results indicate that anionic polymerization of 4 is able to be prepolymer for the desired fluororubber followed by radical polymerization.

5.研究目的

耐熱性、耐油性、耐薬品性に優れているフッ素ゴムは、Oリングなどのシール材として自動車・航空産業を始めとする様々な分野で需要が高い。これらフッ素ゴムはC-F結合を多数有するフルオロアルケン(フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレンなど)の化学的重合と引き続く架橋反応(加硫)により得られ、すでに工業的に確立された製法である。しかしながら、原料のフルオロアルケンの種類が限定されているため、これまでとは異なる性質(例えば、耐寒性も高い)を示す新たなフッ素ゴムを創製するにはフルオロアルケンの開発が不可欠である。

本申請者の研究グループでは、以前より環状のオクタフルオロシクロペンテン(OFCP)の特異な反応性に着目し、低屈折率かつ高透明性ポリマーならびに高耐熱性 π 共役高分子を開発している。最近では、ハイドロフルオロカーボン(HFC)の一つである 2H,3H-パーフルオロペンタンをビルディングブロックとするフルオロアルケンの合成とその反応性について見出している。これらの反応の鍵は、フルオロアルケンと求核試薬との反応後もアルケン部位が依然として保持されることである。

特に求核試薬にも二重結合が含まれる場合、生成物は性質の異なる一対の二重結合を含む含フッ素モノマーとみなすことができる。すなわち、重合条件をコントロールだけで、主鎖の成長反応と架橋反応を段階的に行うことが可能となる。例えば、先に溶液重合により合成した可溶性ポリマーを基板上に製膜した後、光(または熱)固相重合による架橋化を行うことで、均一な厚さを持ち、かつ伸縮性の高い含フッ素エラストマーを短工程で創製することが十分に期待できる。

本研究では、既存にはない全く新しいタイプの含フッ素エラストマーの創製を目的として、反応性の異なる二重結合のフルオロアルケンへの導入とプレポリマー化ならびに固相重合によるエラストマー化の開発を行う。

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
当初の計画通りにモノマー、プレポリマーまで合成できたので、助成期間中に資なかった目的のエラストマー合成まで行えると考えている。目的にも述べた固相重いては、本研究で合成したプレポリマーとは少し構造が異なる化合物で試験的に行

当初の計画通りにモノマー、プレポリマーまで合成できたので、助成期間中に達成できなかった目的のエラストマー合成まで行えると考えている。目的にも述べた固相重合については、本研究で合成したプレポリマーとは少し構造が異なる化合物で試験的に行ったところ、不溶性のポリマーが得られた。この知見に基づき、本研究で合成したプレポリマーについても同様な固相重合が進行すると期待している。成果が出始めたところであるので、今後も引き続き本研究を継続する予定である。

8.本助成金による主な発表論文、著書名

現在のところ発表論文なし。研究成果がまとまり次第、論文投稿予定。

- [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。

※当財団へのご意見・ご要望がございましたら、下記へご記入ください。 お寄せいただいたご意見・ご要望は今後の参考にさせていただきます。

ちょうど研究費がほとんどない状況でしたので、採択していただきまして心から感謝申 し上げます。使途の制限が厳しくなかったのもありがたかったです。高分子の研究者とし て応募しやすい研究助成だと思います。貴財団の益々のご発展を祈念いたします。

アンケートへのご協力ありがとうございました。

以上