京都工芸繊維大学

氏　　名	り れいな LI LINA
学位(専攻分野)	博　士（工学）
学位記番号	博甲第 991 号
学位授与の日付	令和 3 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研究科・専攻	工芸科学研究科　物質・材料化学専攻
学位論文題目	Development of hybrid polymers based on 3,3,3-trifluoropropyl substituted open cage silsesquioxanes （含フッ素置換不完全かご型シルセスキオキサンを基盤としたハイブリッドポリマーの創出）
審査委員	(主査)教授　中　建介 教授　箕田雅彦 教授　今野　勉

論文内容の要旨

シルセスキオキサン材料は優れた熱特性、電気特性、光学特性を有することから学術研究のみならず実用化レベルに至るまで精力的な研究開発が進められている。かご型シルセスキオキサン（POSS）は分子レベルで構造が制御されたシルセスキオキサンであり、特に完全縮合かご型構造の POSS 化合物（CC - POSS）は、無機コアとそれの 8 つの頂点に配置された有機置換基を含む明確な構造を持つナノビルディングブロックとしてこれまで研究が盛んに行われている。この中で含フッ素 POSS 化合物はその低い表面自由エネルギーと化学的安定性のために多様な分野で利用されている。しかしそれらの多くは高い結晶性に起因して透明性が付与できないなどいくつかの望ましくない問題があるため、さらなる高機能化の達成は困難であった。一方、CC - POSS の一つの頂点が開いた不完全縮合かご型構造の POSS 化合物（IC - POSS）は、CC - POSS と同程度の熱安定性を有しつつ、結晶化性が低く、開口部のさらなる修飾が可能なため、新たなナノビルディングブロックとして注目されている。しかし、IC - POSS を基盤とした高分子材料への応用はほとんど進んでいない。

本論文は、上記のような背景を踏まえ、開口部に種々の重合反応性基を導入したヘプタ（トリフルオロプロピル）置換 IC - POSS 化合物（TFP - IC - POSS）を開発し、それらの重合方法の検討と特性について検討したものである。本論文は序論および次の 3 章から構成されている。序論ではシルセスキオキサン材料から、ランダムネットワーク型シルセスキオキサン材料、かご型シルセスキオキサン（POSSs）及びフッ素化 POSSs などについて紹介し、それらの特性、応用および関連の問題点を述べたうえで、論文の概要を述べている。

第 1 章では、開口部に Si-H 基を導入した TFP - IC - POSS に対してビニル基を開口部に導入したトリフルオロプロピル基、イソブチル基、またはフェニル基置換 IC - POSS 化合物と組み合わせたヒドロシリル化重合による 3 種のネットワークポリマーの合成、同定、および特性評価を行い、以下の知見を得ている。得られたネットワークポリマーは高変換率な A3+B3 型重合にも関わらず、有機溶剤に対して良好な溶解性を示し、優れたフィルム形成性を示した。得られたキャストフィルムは、良好な光学的透明性を示した。さらに、ポリメチルメタクリレート（PMMA）

に得られたポリマーを添加して作製したキャストフィルムは PMMA の表面自由エネルギーを効果的に低減し、疎水性表面をもたらし、表面改質剤としての可能性を実証した。

第 2 章では開口部にリンカー長が異なる 3 種類のトリメトキシシリル基を三つ導入した TFP - IC - POSS 化合物の合成、同定、およびこれらを用いたゾルーゲル反応と、得られた材料の特性評価を行い、以下の知見を得ている。ゾルーゲル反応により得られた材料の耐熱性はリンカー長によって異なり、これはゾルーゲル反応により形成されたシロキサン骨格のランダム性が高いほど耐熱性が高いことを明らかにした。さらに、ゾルーゲル反応により得られた材料の表面弾性率はリンカー長が長くなるほど低くなるものの、表面吸着力はシロキサン骨格のランダム性が高いほど高くなることを示した。本章は分子構造を設計することで、得られたポリマーのシロキサン骨格が異なる構造に由来して、異なる熱安定性とナノメートルの表面機械的特性を示すことを初めて明らかにした。

第 3 章では開口部にリンカー長が異なる 3 種類のジメトキシシリル基を三つ導入した TFP - IC - POSS の合成、同定、およびこれらを用いたゾルーゲル反応と得られた材料の特性評価を行い、以下の知見を得ている。第 2 章においてゾルーゲル反応により得られた材料が硬くて脆いのに対して、本章では柔軟性に優れた自立透明フィルムが得られることを示した。固体 NMR 測定によってそれらの構造がゾルーゲル反応温度とリンカー長によってランダム構造と環状構造の比を制御できることを明らかにした。ゾルーゲル反応により得られた材料は IC－POSS 構造とトリフルオロプロピル置換基、および柔軟なシロキサン結合により、優れた光学的透明性、熱安定性、疎水性を示すのみならず、優れた耐紫外線性を示すことを明らかにした。耐紫外線性を有する耐熱透明材料は LED 素子の封止剤として期待されている。本章では、フッ素化 IC－POSS 構造を基盤とすることで、良好な成形加工性とともに優れた材料特性を追求できる材料を創出できることを示した例である。

論文審査の結果の要旨

含フッ素かご型シルセスキオキサン（POSS）化合物はその低い表面自由エネルギーと化学的安定性のために多様な分野で利用されているが、それらの多くは高い結晶性に起因して透明性が付与できないなどいくつかの望ましくない問題があるため、さらなる高機能化の達成は困難であった。本論文では、このような背景を踏まえ、開口部に種々の重合反応性基を導入したヘプタ（トリフルオロプロピル）置換 IC - POSS 化合物（TFP - IC - POSS）を開発し、それらの重合方法の検討と特性について検討している。

開口部に Si-H 基を導入した TFP - IC - POSS に対してビニル基を開口部に導入したトリフルオロプロピル基、イソブチル基、またはフェニル基置換 IC - POSS 化合物とヒドロシリル化重合により得られたネットワークポリマーが良好な溶解性と光学的透明性を示した。ポリメチルメタクリレート（PMMA）に得られたネットワークポリマーを添加して作製したキャストフィルムは PMMA の表面自由エネルギーを効果的に低減し、疎水性表面をもたらし、表面改質剤としての可能性を示した。また、開口部にリンカー長が異なる 3 種類のトリメトキシシリル基を三つ導入した TFP - IC - POSS 化合物を合成し、これらを用いたゾルーゲル反応により得られた材料が、異なる構造を有し、異なる熱安定性とナノメートルの表面機械的特性を示すことを明らかにした。

さらに、開口部にリンカー長が異なる 3 種類のジメトキシシリル基を三つ導入した TFP - IC - POSS を合成し、これらを用いたゾルーゲル反応により得られた材料が、良好な柔軟性、優れた光学的透明性、熱安定性、疎水性を示すのみならず、優れた耐紫外線性を示すことを明らかにした。

以上のように、本博士論文は不完全縮合かご型構造の含フッ素 POSS 化合物の開口部に種々の重合反応性基を導入したモノマーの開発を基盤としたこれまでにないシルセスキオキサン材料の創出を検討し、高機能化材料（表面改質剤、耐紫外線性材料）への応用の可能性を示しており、高く評価される。なお、論文の基礎となっている学術論文は、レフェリー制度の確立した雑誌 3 編に掲載され、うち 3 編は申請者が筆頭著者である。

【公表論文】

1) Li, L.; Imoto, H.; Naka, K. "Soluble network polymers based on trifluoropropyl-substituted open-cage silsesquioxane: Synthesis, properties, and application for surface modifiers" *J Appl Polym Sci.*, **2021**, *138*, e50167. DOI: 10.1002/app.50167.

2) 2) Li, L.; Imoto, H.; Okada, A.; Kanaori, K.; Naka, K. "UV-Resistant Trifluoropropyl-Substituted Open-Cage Silsesquioxane-Pendant Polysiloxanes" *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2021**, in press. DOI: 10.1021/acsapm.0c01236.

3) 3) Li, L.; Imoto, H.; Naka, K. "Tris(trimethoxysilyl)-hepta(trifluoropropyl)-substituted open cage silsesquioxanes and their silsesquioxanes materials" *J. Adhes. Soc. Jpn.*, **2021**, in press.