

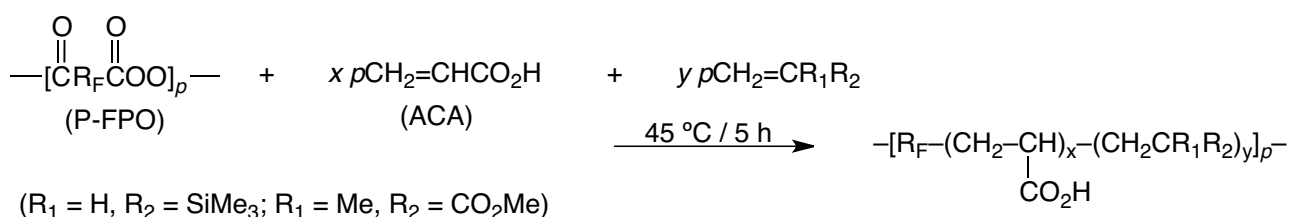
学 位 論 文 の 要 旨

専攻	機能創成科学 専攻	ふりがな 氏 名	すみの えいさく 角 野 栄 作
学位論文題目	Development of perfluoro-oxaalkylene units-containing compounds: Application to preparation of silica nanocomposites with these fluorinated compounds (ペルフルオロオキサアルキレンユニット含有化合物の開発: これら含フッ素化合物を用いたシリカナノコンポジット類の調製への応用)		
【諸言】			
<p>過酸化フルオロアルカノイルをラジカル重合性モノマーと反応させることにより、両末端にフルオロアルキル基が直接炭素-炭素結合で導入されたオリゴマー類が合成される。¹⁾ これらオリゴマー類において、例えばフルオロアルキル基含有アクリル酸オリゴマーは水溶性であり、水の表面張力を効率良く低下させ、さらに生理活性を示すことが報告されている。^{1,2)} フルオロアルキル基含有アクリル酸オリゴマーとシリカとのゾルーゲル反応により調製されるナノコンポジットにより改質されたガラス表面は、環境応答型の表面特性を示し、水雰囲気下ではオリゴマーのカルボキシル基に起因した親水性を、油雰囲気下ではフッ素に起因した撥油性を示す。³⁾ フルオロアルキル基含有 <i>N</i>-(1,1-ジメチル-3-オキソブチルアクリルアミド)オリゴマー [R_F-(DOBAA)_n-R_F] とシリカとのゾルーゲル反応により調製されるナノコンポジットにおいては、800 °C 高温下においても R_F-(DOBAA)_n-R_F オリゴマー含有率に対応する熱重量減少を示さず、コンポジット中のオリゴマーは不燃性を示す。^{4,5)} さらに、低分子芳香族化合物を含フッ素ナノコンポジットコア内へカプセル化させることもでき、カプセル化させた芳香族化合物は不燃性を示すことができる。^{6 ~ 8)}</p> <p>そこで本研究では、フルオロアルキル基 (R_F-) ではなくフルオロアルキレンユニット (-R_F-) が直接炭素-炭素結合で導入された化合物類の創成を目的とし、新規な含フッ素ポリメリックペルオキシドを合成し、次いでラジカル重合性モノマーであるアクリル酸との反応により分子内にフルオロアルキレンユニットを直接導入させたアクリル酸オリゴマー類の合成とその性質について検討を行った。さらにアクリル酸よりも極性が高く、表面活性や生理活性がより期待されるカチオン及びアニオンタイプのフルオロアルキレンユニットが導入されたオリゴマー類の合成とその性質についても検討を行った。本研究ではまた、フルオロアルキルユニット (R_F-) が導入された化合物とフルオロアルキレンユニット (-R_F-) が導入された化合物の特性、特に界面特性の違いについてより明確にさせるため、フルオロアルキルユニット (R_F-) 含有およびフルオロアルキレンユニット (-R_F-) がそれぞれ導入されたカルボン酸類: R_F-COOH および HOOC-R_F-COOH にそれぞれ注目し、これらカルボン酸類とシリカとのゾルーゲル反応による対応する含フッ素シリカナノコンポジット類をそれぞれ調製し、これらナノコンポジット類の特性についても詳細に検討を行った。</p>			

[実験、結果、考察]

[I] ペルフルオロ-オキサアルキレンユニット含有アクリル酸オリゴマー類の合成と性質および抗エイズアッセイへの応用^{9, 10)}

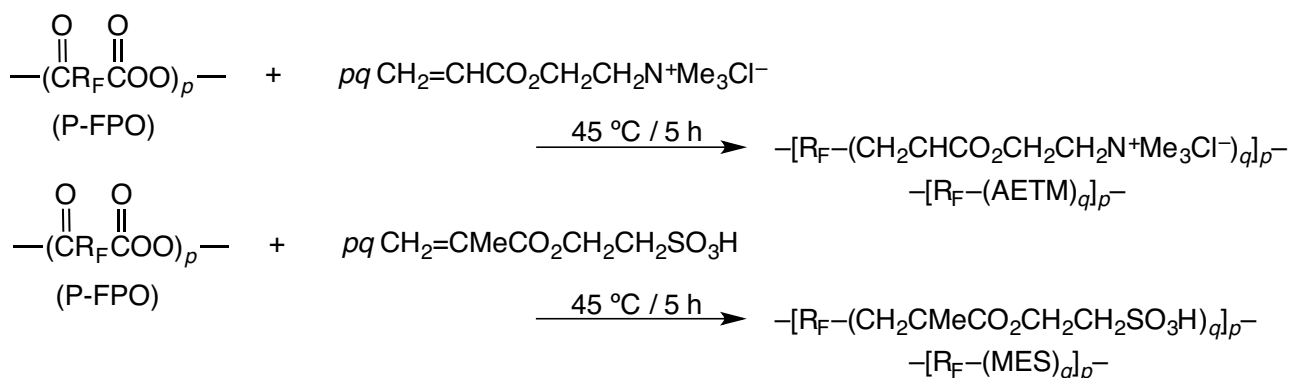
ペルフルオロ-オキサアルカンジアシッドフルオリドと過酸化水素との反応により、新規な含フッ素ポリメリックペルオキシド(P-FPO)の合成を行った。本過酸化物はフルオロアルキレンユニット(-R_F-)の導入化剤として有用であることが明らかとなり、実際、フルオロアルキレンユニットがオリゴマー主鎖へ直接炭素-炭素結合で導入されたアクリル酸オリゴマー類さらにはアクリル酸コオリゴマー類の合成に成功した(Scheme 1 参照)。これらフルオロアルキレンユニットが導入されたオリゴマー類は水の表面張力を効率良く低下させ、撥油性、さらには抗エイズ活性を有することを明らかにさせた。



Scheme 1

[II] ペルフルオロ-オキサアルキレンユニット含有 2-アクリロオキシエチルトリメチルアンモニウムクロリドおよび 2-(メタクリロオキシ)エタンスルホン酸オリゴマー類の合成と性質¹¹⁾

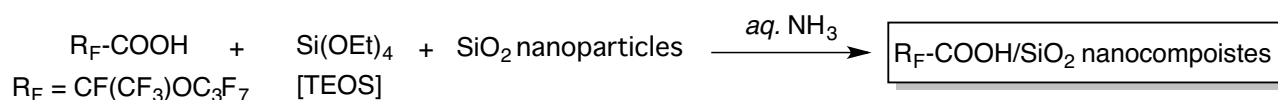
含フッ素ポリメリックペルオキシド(P-FPO)と 2-アクリロオキシエチルトリメチルアンモニウムクロリドおよび 2-(メタクリロオキシ)エタンスルホン酸との反応により、フルオロアルキレンユニット(-R_F-)含有カチオンおよびアニオン系オリゴマー類が温和な条件下で合成できた(Scheme 2 参照)。これらオリゴマー類は水溶性極性有機溶媒に可溶であり、水の表面張力を効率良く低下させることができた。スルホセグメントを有する含フッ素オリゴマー類は抗エイズウイルス活性を示し、トリメチルアンモニウムセグメントを有する含フッ素オリゴマー類は抗菌活性をそれぞれ示すことが明らかとなった。



Scheme 2

[Ⅲ] 種々の低分子有機化合物をカプセル化させた含フッ素カルボン酸/シリカナノコンポジット類の調製と耐熱性材料および表面改質剤への応用 ¹²⁾

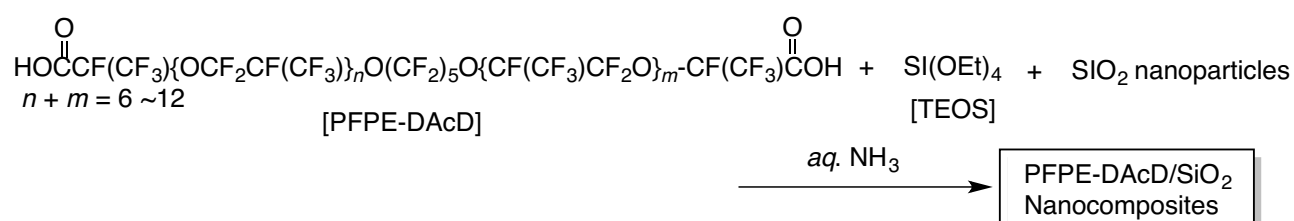
ペルフルオロ-2-オキサヘキサン酸とテトラエトキシシラン (TEOS) およびシリカナノ粒子のアルカリ性条件下におけるゾル/ゲル反応により、含フッ素カルボン酸/シリカナノコンポジット類の調製を行った (Scheme 3 参照)。種々の低分子有機化合物がカプセル化された含フッ素カルボン酸/シリカナノコンポジット類も同様な条件下で調製を行った。ナノコンポジットコア内へカプセル化させた酸性度の高いヒドロキシル基を含む低分子芳香族化合物は、酸性度を示さないヒドロキシル基を含む化合物もしくはヒドロキシル基を含まない化合物とは異なり 800 °C 焼成後においても熱重量減少を示さず、不燃性を示すことが明らかとなった。これらコンポジット類により改質されたガラス表面は親水性および撥油性を示すことから、新しいタイプの親水および撥油性を示す表面処理剤への展開が大いに期待できる。



Scheme 3

[Ⅳ] 種々の低分子有機化合物をカプセル化させた含フッ素ジカルボン酸/シリカナノコンポジット類の調製と耐熱性材料および表面改質剤への応用 ¹³⁾

フルオロアルキルユニット (R_F -) ではなく、フルオロアルキレンユニット ($-\text{R}_\text{F}-$) を有する有機化合物として、ペルフルオロポリエーテルジカルボン酸(PFPE-DACD)に注目し、対応するジカルボン酸とテトラエトキシシラン (TEOS) およびシリカナノ粒子のアルカリ性条件下におけるゾル/ゲル反応により、含フッ素ジカルボン酸/シリカナノコンポジット類の調製を行った。酸性度の高い低分子芳香族化合物がカプセル化された含フッ素ジカルボン酸/シリカナノコンポジット類も同様の条件下で調製を行ったところ、カプセル化された低分子芳香族化合物は 800 °C 焼成後においても不燃性を示すことがわかった。さらに本研究では、これらコンポジット類によるガラスの表面改質を行ったところ、改質ガラス表面は超撥油および超親水性を示すことがわかった。特に、これらユニークな界面特性は対応する含フッ素カルボン酸 ($\text{R}_\text{F}\text{-COOH}$)/シリカナノコンポジットでは見られない特性であり、極めて興味深い。さらに、これらコンポジット類はポリエステル不織布の表面改質へ応用でき、油/水分離膜への応用をも可能とさせた。



Scheme 4

【参考文献】

- 1) H. Sawada, *J. Fluorine Chem.*, **61**, 253 (1993), and references cited therein.
- 2) H. Sawada, Y. -F. Gong, Y. Minoshima, T. Matsumoto, M. Nakayama, M. Kosugi, and T. Migita, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 537 (1992).
- 3) H. Kakehi, M. Miura, N. Isu, and H. Sawada, *Polym. J.*, **11**, 1081 (2008).
- 4) H. Sawada, T. Narumi, S. Kodama, M. Kamijo, R. Ebara, M. Sugiya, and Y. Iwasaki, *Colloid Polym. Sci.*, **285**, 977 (2007).
- 5) a) H. Sawada, T. Tashima, and S. Kodama, *Polym. Adv. Technol.*, **19**, 739 (2008);
b) H. Sawada, *Polym. J.*, **39**, 637 (2007).
- 6) H. Sawada, T. Tashima, H. Kakehi, Y. Nishiyama, M. Kikuchi, M. Miura, Y. Sato, and N. Isu, *Polym. J.*, **42**, 167 (2010).
- 7) H. Sawada, T. Tashima, Y. Nishiyama, M. Kikuchi, G. Kostov, Y. Goto, and B. Ameduri, *Macromolecules*, **44**, 1114 (2011).
- 8) H. Sawada, M. Kikuchi, and M. Nishida, *J. Polym. Sci.: Part A. Polym. Chem.*, **49**, 1070 (2011).
- 9) H. Sawada, E. Sumino, M. Oue, M. Mitani, H. Nakajima, M. Nishida, and Y. Moriya, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 143 (1994)
- 10) H. Sawada, E. Sumino, M. Oue, M. Baba, T.Kira, S. Shigeta, M. Mitani, H. Nakajima, M. Nishida, and Y. Moriya, *J. Fluorine Chem.*, **74**, 21 (1995).
- 11) 沢田英夫, 角野栄作, 早川由夫, 富田敏夫, 馬場昌範, 材料技術, **15**, 79 (1997).
- 12) E. Sumino, S. Ise, T. Saito, M. Nishida, T. Noguchi, and H. Sawada, *Colloid Polym. Sci.*, **292**, 369 (2014).
- 13) E. Sumino, T. Saito, T. Noguchi, and H. Sawada, *Polym. Adv. Technol.*, **26**, 345 (2015).