

## 学位論文審査結果の概要

氏 名	須 藤 良 隆
学位論文審査委員氏名	主査 澤 田 英 夫
	副査 糠 塚 い そ し
	副査 岡 崎 雅 明
	副査 宮 本 量
	副査 萩 原 正 規
論 文 題 目	Development and Applications of Fluorinated Oligomeric Nanocomposites Imparted by Ionic Liquids （イオン液体の機能が活かされた含フッ素オリゴマーナノコンポジット類の開発と応用）
審査結果の概要（2,000字以内）	
<p>当該学位論文は、(1) フルオロアルキル基含有オリゴマー/チトクローム <i>c</i> ナノコンポジットの調製と応用、(2) フルオロアルキル基含有ビニルトリメトキシシランオリゴマー/トリ-<i>n</i>-ブチル-[(3-トリメトキシシリル)プロピル]ホスホニウムクロリド/シリカナノコンポジットにより改質された表面における超親水性および撥油性スイッチング挙動、(3) フルオロアルキル基含有ビニルトリメトキシシランオリゴマーナノ粒子アイオノゲルの調製と応用、および (4) フルオロアルキル基含有オリゴマー/ポリアニリンナノコンポジットを用いたイオン液体のゲル化についてそれぞれ記載されている。特に、当該論文 (1) においては過酸化フルオロアルカノイルと 2 官能性メタクリレートモノマー (PDE-100)、およびアクリル酸 (ACA) とのコオリゴメル化反応により合成した架橋性含フッ素コオリゴマーナノ粒子 <math>[R_F-(PDE-100)_x-(ACA)_y-R_F]</math> をチトクローム <i>c</i> と相互作用させることにより、水に対して分散安定性の高い目的とする含フッ素オリゴマー/チトクローム <i>c</i> ナノコンポジットの調製を行った。特に、イオン液体中における本ナノコンポジットは水中に比べ、極めて高い触媒活性を示すことを見いだした。当該論文 (2) においてはフルオロアルキル基含有オリゴマーとして、フルオロアルキル基含有ビニルトリメトキシシランオリゴマー <math>[R_F-(VM)_n-R_F]</math> に注目し、<math>R_F-(VM)_n-R_F</math> オリゴマーとトリメトキシシリル基を有するリン系イオン液体とのアルカリ性条件下における反応により、対応する含フッ素オリゴマー/イオン液体ナノコンポジットの調製を行った。本ナノコンポジットにより改質されたガラス表面はフッ素に起因した高い撥油性を付与させるものの、改質膜表面の環境が水雰囲気下に変化することにより、その環境の変化に順応しイオン液体に起因した超親水性を示すことを明確にさせた。当該論文(3)においては、フルオロアルキル基含有ビニルトリメトキシシランオリゴ</p>	

マーのアルカリ性条件下におけるゾル-ゲル反応により、対応する含フッ素オリゴマー/シリカナノ粒子の調製を行った。本含フッ素ナノ粒子は種々のイオン液体をゲル化させることができ、新規に調製されたこれらイオン液体ゲル（アイオノゲル）はオリジナルな対応するイオン液体とほぼ同等の導電率を示すことも見いだされた。当該論文（4）においては、種々のフルオロアルキル基含有オリゴマー/ポリアニリン[PAn]ナノコンポジット類を用いたイオン液体のゲル化について検討を行った。その結果、本ナノコンポジットは油溶性イオン液体ではなく親水性イオン液体をゲル化させることができた。さらに、得られた含フッ素ナノコンポジットアイオノゲルは、対応するオリジナルなイオン液体に比べ電気伝導率を高めることも明確にさせた。

従来、炭化水素系有機ポリマーによるイオン液体のコンポジット化に関しては数多くの報告がなされているものの、フッ素系ポリマー、特に界面活性な性質を示す含フッ素オリゴマー類とイオン液体とのコンポジット化さらにはそれらユニークな機能解明に関してはその報告があまりなされていないことから、これら一連の興味深い研究成果はそれぞれ高く評価できる。特に、含フッ素オリゴマー/シリカナノ粒子によるイオン液体のゲル化およびこれらアイオノゲルの表面処理剤および伝導性材料等への展開に関する研究成果は、今後種々の分野へのプラクティカルな応用展開をも可能とさせるもので興味深い。さらに、当該学生の予備審査、本審査さらには公聴会における本研究成果に関するプレゼンテーション内容および口頭試問の結果は学位論文審査試験に合格するものと判断された。

#### 学位論文の基礎となる参考論文

- 1) Y. Okada (Sutoh) and H. Sawada, “Preparation of novel cross-linked fluoroalkyl end-capped cooligomeric nanoparticles-encapsulated cytochrome *c* in water and ionic liquids”, *Colloid Polym. Sci.*, **287**, 1359 ~ 1363 (2009).
- 2) H. Sawada, Y. Okada (Sutoh), Y. Goto, T. Fukui, T. Shibukawa, S. Kodama, and M. Sugiya, “Application of ionic liquid as surface modifier: Switching behavior of novel fluoroalkyl end-capped vinyltrimethoxysilane oligomer - tri-*n*-butyl-[(3-trimethoxysilyl)propyl]phosphonium chloride silica nanocomposites between superhydrophilicity and oleophobicity”, *J. Jpn. Colour Mater.*, **83**, 368 ~ 373 (2010).
- 3) Y. Sutoh, T. Tsuzuki-ishi, M. Sugiya, and H. Sawada, “Preparation and applications of fluoroalkyl end-capped vinyltrimethoxysilane oligomeric nanoparticle ionogels”, *J. Sol-Gel. Sci. Technol.*, **79**, 210 ~ 219 (2016).
- 4) Y. Sutoh, T. Tsuzuki-ishi, M. Sugiya, and H. Sawada, “Gelation of ionic liquids by the use of fluoroalkyl end-capped oligomers/polyaniline composites”, *Polymer Composites*, DOI 10.1002/pc.23921, pp 1 – 8 (2016).