

学 位 論 文 の 要 旨

専 攻	機能創成科学 専攻	ふりがな 氏 名	かたやま しんすけ 片 山 慎 介
学位論文題目	Synthesis and Applications of Fluoroalkyl End-Capped Oligomer Gels (フルオロアルキル基が末端に導入されたオリゴマーゲルの合成と応用)		

〔緒言〕

フルオロアルキル基がオリゴマー主鎖両末端に直接炭素-炭素結合により導入された ABA トリブロック型オリゴマー類は、対応するフッ素を含まない高分子やフルオロアルキル基がランダムに高分子主鎖もしくは側鎖に導入された高分子化合物には見られない興味深い性質を示す。¹⁾ 高分子主鎖両末端にフルオロアルキル基が直接導入されたアクリル酸-トリメチルビニルシランコオリゴマーは、水中もしくは有機溶媒中においてミセルに相当した高分子集合体を形成することが報告されている。²⁾ この分子集合体の形成は炭化水素オリゴマー主鎖に対する静電的な反発を避けるため、末端に導入されたフルオロアルキル基同士が互いに反発するのではなく、van der Waals 力により凝集することに起因すると考えられている (Fig. 1 参照)。²⁾

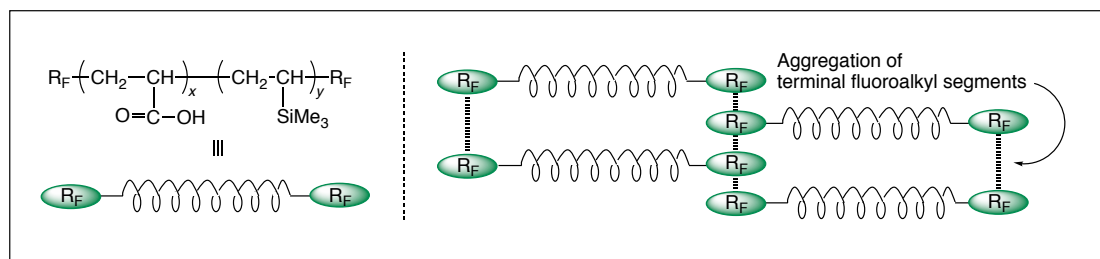


Fig. 1 Schematic model of micelles formed with fluoroalkyl end-capped acrylic acid - trimethylvinylsilane cooligomers

従って、Fig. 1 に示されるフルオロアルキル基の凝集作用により構築される含フッ素オリゴマー集合体の新たな機能創成は興味深い検討項目である。

そこで本研究では、含フッ素オリゴマー集合体の新たな機能創出を目的とし、フルオロアルキル基含有オリゴマー主鎖に新たな官能基を導入させ、得られる種々の含フッ素オリゴマー類の分子集合体形成さらにはその性質について、以下検討を行なった。

〔実験・結果・考察〕

〔I〕 生理活性を有するフッ素系機能性材料：非架橋条件下におけるフルオロアルキル基含有 2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸オリゴマーのゲル化^{3, 4)}

新たな官能基としてスルホベタインタイプセグメントに注目し、スルホベタインタイプモノマーである 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid (AMPS) と過酸化フルオロアルカノイルとのオリゴメル

化反応により、フルオロアルキル基が直接炭素-炭素結合にて高分子主鎖両末端に導入された対応する含フッ素 AMPS オリゴマー類 $[R_F-(AMPS)_n-R_F]$ の合成を行なった。これら含フッ素 AMPS オリゴマー類は、フルオロアルキル基同士の凝集作用、さらにはベタインセグメント間のイオンの相互作用が相乗的に作用し、非架橋条件下にもかかわらず水や極性有機溶媒をゲル化させることができた。これら含フッ素オリゴマー類はまた、高選択的な抗 HIV-1 活性、さらには黄色ブドウ球菌に対する抗菌活性を示すことも明らかとなった。

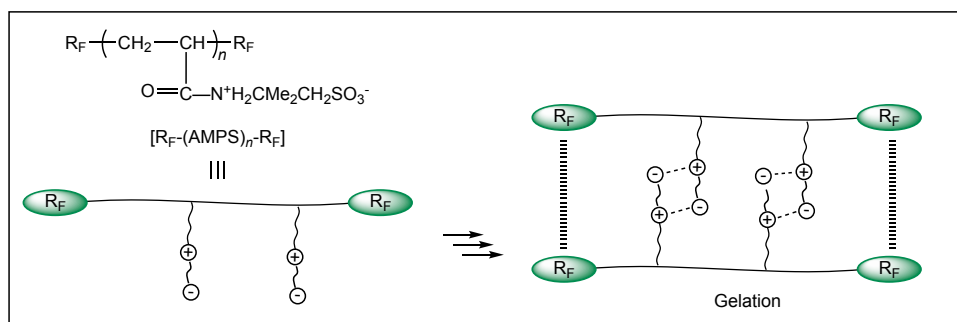


Fig. 2 Schematic illustration for the gel formation of $R_F-(AMPS)_n-R_F$ oligomers

〔Ⅱ〕 非架橋条件下におけるトリオールセグメントを含むフルオロアルキル基含有オリゴマーのゲル化および金属イオンの吸脱着能⁵⁾

新たな官能基としてトリオールセグメントに注目し、トリオールセグメントを有する *N*-tris(hydroxymethyl)methylacrylamide (NAT) と過酸化フルオロアルカノイルとのオリゴメル化反応により、対応する含フッ素 NAT オリゴマー類 $[R_F-(NAT)_n-R_F]$ の合成を行なった。これら一連の含フッ素オリゴマー類は、水さらには MeOH、DMF および DMSO などの極性有機溶媒をゲル化させることができた。これら含フッ素オリゴマーハイドロゲルの Cr^{3+} イオンに対する吸脱着能は、最小ゲル形成濃度 (C_{min}) の値が小さいゲルにおいて高い Cr^{3+} イオン吸着能を示し、 C_{min} の値が大きいゲルでは高い Cr^{3+} イオン脱着能を示すことがわかった。

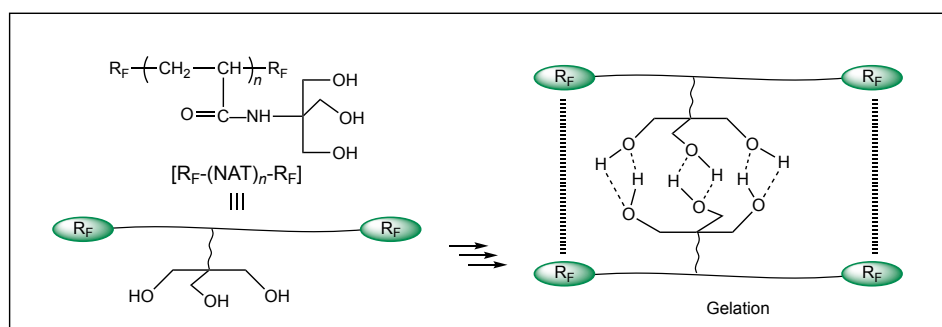


Fig. 3 Schematic illustration for the gel formation of $R_F-(NAT)_n-R_F$ oligomers

〔Ⅲ〕 ヒドロキシセグメントを有するフルオロアルキル基含有オリゴマーゲルの合成と性質^{6, 7)}

新たな官能基としてモノヒドロキシ基およびトリメチルアンモニウムセグメントに注目し、これらセグメントを有する 3-methacryloxy-2-hydroxypropyltrimethylammonium chloride (MHPTA) と過酸化フルオロアルカノイルとのオリゴメル化反応により、対応する含フッ素 MHPTA オリゴマー類

[R_F-(MHPTA)_n-R_F]の合成を行なった。同様に、ヒドロキシ基とカルボキシ基を有する 2-hydroxy-2-[(1-oxoprop-2-enyl)amino]acetic acid (HOPPA) と過酸化フルオロアルカノイルとの反応により、含フッ素 HOPPA オリゴマー類[R_F-(HOPPA)_n-R_F]の合成を行なった。これらオリゴマー類は、非架橋条件下にもかかわらず、フルオロアルキル基同士の凝集作用以外にヒドロキシ基の分子間水素結合が相乗的に作用し、水さらには DMF、DMSO などの極性有機溶媒をゲル化さらにはゲルライクな特性を示すことを見出した。さらに、これらオリゴマー類は Cr³⁺イオン、Co²⁺イオンなどの金属イオンに対し高い吸脱着能を有することも明らかとなった。

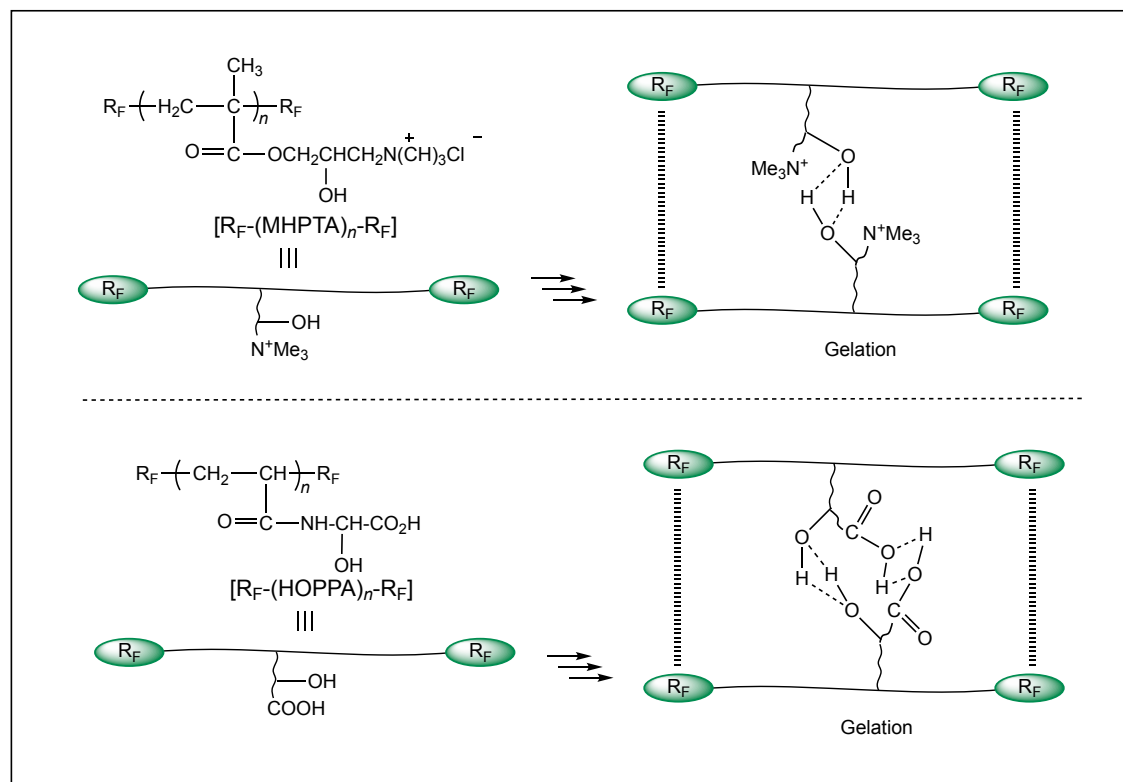


Fig. 4 Schematic illustration for the gel formation of R_F-(MHPTA)_n-R_F oligomers and R_F-(HOPPA)_n-R_F oligomers

[IV] グルコンアミドユニットを有する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 シリカナノコンポジットの調製 — 高撥油/超撥水性、高撥油/超親水性および超親油/超撥水性 改質膜の開発⁸⁾

含フッ素オリゴマー類に対して、新たな分子集合体形成能を付与しうる基質として *N*-(3-triethoxysilylpropyl)gluconamide [Glu-Si(OEt)₃]に注目し、高分子主鎖両末端にフルオロアルキル基を有するビニルトリメトキシシランオリゴマー[R_F-(CH₂CHSi(OMe)₃)_n-R_F: R_F-(VM)_n-R_F]と Glu-Si(OEt)₃ とのアルカリ性条件下におけるゾル-ゲル反応により、対応するナノコンポジット類[R_F-(VM-SiO₂)_n-R_F /Glu-SiO₂]の調製を行なった。これらナノコンポジット類は、水、MeOH に対しゲルを形成することが明らかとなった。これらナノコンポジットの各種基盤に対する表面改質能について検討した結果、コンポジット調製時における Glu-Si(OEt)₃ と R_F-(VM)_n-R_F オリゴマーとの仕込み比率を変化させることにより、改質基板表面のモルフォロジーをコントロールさせることができた。特に、改質 PET (ポリエチレンテレフタレート) 繊維表面においては、ドデカンの接触角が 100°以上、水の接触角が 180°と

なる超両疎媒性を発現させることができ、この改質 PET 繊維を水に 24 時間浸漬させることにより超撥水/超親油性改質膜へと、改質表面のモルフォロジーを変化させることができた。さらに、本コンポジットゲルで改質された PET 繊維はハイドロカーボンオイル-フルオロカーボンオイル分離膜としての応用が可能となった。

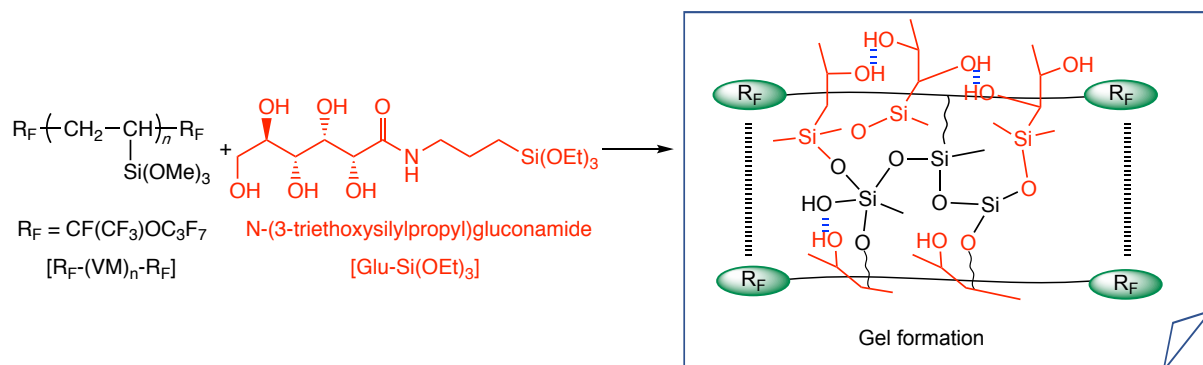


Fig. 5 Schematic illustration for the gel formation of $R_F-(VM-SiO_2)_n-R_F/Glu-SiO_2$ composites

[V] フルオロアルキル基含有 2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸オリゴマー/ポリビニルアルコールコンポジットフィルムの調製と特性⁹⁾

新たな基質としてポリビニルアルコール[PVA]に注目し、PVA とフルオロアルキル基含有 AMPS オリゴマー $[R_F-(AMPS)_n-R_F]$ とのゾル-ゲル反応により、対応する $R_F-(AMPS)_n-R_F/PVA$ コンポジット類の調製を行なった。これらコンポジット類は水をゲル化させることができた。本コンポジットゲルにより作成された無色透明なコンポジットゲルフィルムは耐水性に優れ、さらには、塩酸存在下での PVA メタノール溶液から作製された PVA/HCl フィルムと比較し、機械的特性に優れることが明らかとなった。特に、ゲル化能の高いコンポジットゲルフィルムにおいては、弾性率、最大応力および破断点伸度が向上することから、これらコンポジットゲルは、 $R_F-(AMPS)_n-R_F$ オリゴマーのゲルネットワークに新たに PVA のゲルネットワークが組み合わされたダブルネットワークゲルを形成することが示唆された。また、本コンポジットゲルフィルムは水に溶解することなく、水を効率よく吸着し、さらには吸着した水を完全にリリースさせることも可能であり、そのプロセスには繰り返し特性が見られた。

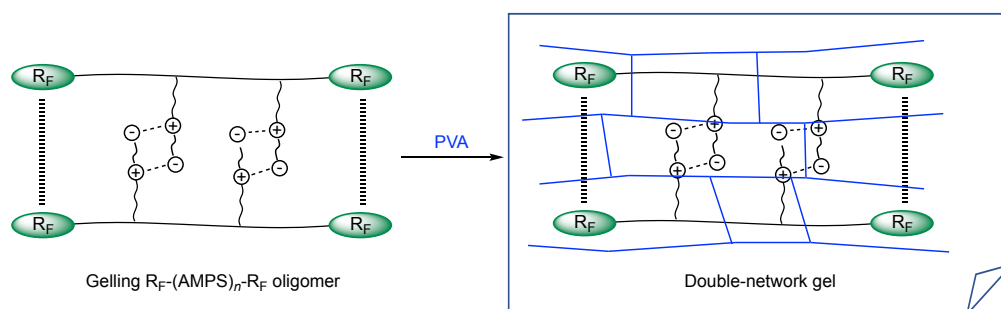


Fig. 6 Schematic illustration for the double-network gel formation of $R_F-(AMPS)_n-R_F/PVA$ composites

[参考文献]

- 1) H. Sawada, *Polym. Chem.*, **3**, 46 (2012).
- 2) a) J. Nakagawa, K. Kamogawa, H. Sakai, T. Kawase, H. Sawada, J. Manosroi, A. Manosroi, and M. Abe, *Langmuir*, **14**, 2055 (1998);
b) J. Nakagawa, K. Kamogawa, N. Momozawa, H. Sakai, T. Kawase, H. Sawada, Y. Sano, and M. Abe, *Langmuir*, **14**, 2061 (1998).
- 3) H. Sawada, S. Katayama, Y. Nakamura, T. Kawase, Y. Hayakawa, and M. Baba, *Polymer*, **39**, 743 (1998).
- 4) H. Sawada, S. Katayama, Y. Ariyoshi, T. Kawase, Y. Hayakawa, T. Tomita, and M. Baba, *J. Mater. Chem.*, **8**, 1517 (1998).
- 5) H. Sawada, Y. Nakamura, S. Katayama, and T. Kawase, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **70**, 2839 (1997).
- 6) H. Sawada, T. Tanimura, S. Katayama, and T. Kawase, *Chem. Commun.*, 1391 (1997).
- 7) H. Sawada, T. Tanimura, S. Katayama, T. Kawase, T. Tomita, and M. Baba, *Polym. J.*, **30**, 797 (1998).
- 8) S. Katayama, S. Fujii, T. Saito, S. Yamazaki, and H. Sawada, *Polymers*, **9**, 292 (2017).
- 9) S. Katayama, M. Yasuta, and H. Sawada, *J. Coat. Technol. Res.*, **17**, 219 (2020).