

## 学位論文審査結果の概要

氏 名	片 山 慎 介
学位論文審査委員氏名	主査 澤 田 英 夫
	副査 岡 崎 雅 明
	副査 宮 本 量
	副査 川 上 淳
	副査 北 川 文 彦
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)
審査結果の概要（2,000字以内）	
<p>当該学位論文は、(1) 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、(2) 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、(3) 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、(4) 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 — 超両疎媒性、高撥油/超親水性および超親油/超撥水性改質膜の開発、および(5)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調製の調製と特性についてそれぞれ記載されている。特に、当該論文(1)においてはスルホベタイン型セグメントを有する新しいタイプのフルオロアルキル基含有オリゴマー類の合成とこれらオリゴマー類の抗エイズウイルス活性さらには抗菌活性等の生理活性を含めた性質に関して述べている。次いで、得られたオリゴマー類は非架橋条件下にもかかわらず水さらには極性有機溶媒をゲル化させることを見いだした。従来、フルオロアルキル基含有化合物はフッ素の高い電気陰性度のため互いに反発するのが一般的であったが、これらフルオロアルキル基含有オリゴマー類は末端に導入されたフルオロアルキル基が互いに反発するのではなく、逆に凝集することを初めて見いだした。当該論文(2)および(3)においては、種々のヒドロキシ基を有するフルオロアルキル基含有オリゴマー類の合成とその応用、特にゲル化能について述べている。このゲル化挙動においても、ヒドロキシ基間の分子間水素結合がオリゴマー両末端に導入されたフルオロアルキル基同士の凝集作用をアシストすることにより非架橋条件下にもかかわらず水さらには極性有機溶媒をゲル化させることを述べている。当該論文(4)においては当該論文(2)さらには(3)において得られた知見を基に、含フッ素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に注目し、ペンタオールユニット含有シランカップリング剤とのゾル-ゲル反応による対応するペンタオールユニットを有する含フッ素オリゴマーシリカナノコンポジット類の調製に関してその研究を展開させ</p>	

ている。本ナノコンポジット類はペンタオール間の分子間水素結合さらにはゾル-ゲル反応により得られたシロキサンネットワークが含フッ素オリゴマー両末端に導入されたフルオロアルキル基同士の凝集作用をアシストすることによりナノコンポジットゲルを形成することが見いだされている。さらに、このナノコンポジットゲルはポリエステル繊維の表面改質へ応用でき、得られた改質繊維は hidrocarbon oil/フルオロカーボンオイル分離膜としての応用がなされた。当該論文(5)においては当該論文(1)に示された含フッ素スルホベタイン型オリゴマー類のゲル化能に注目し、含フッ素スルホベタイン型オリゴマーとポリビニルアルコール [PVA]とのコンポジット化について検討がなされた。その結果、PVA は酸性度の高い含フッ素スルホベタイン型オリゴマー存在下でゲルを形成し、含フッ素オリゴマーが形成するゲルネットワークと PVA ゲルネットワークが相乗的に作用したダブルネットワークゲルが調製でき、次いでこのゲルにより作製されたフィルムは強靱性さらには柔軟性に優れた特性、すなわち相反する性質を兼備することも見いだしている。

このように、本研究では新しいタイプの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が合成され、末端に導入されたフルオロアルキル基が互いに反発するのではなく、逆に凝集する作用を初めて見いだした知見は高分子化学の分野における初めての事例であり、興味深い。さらに本研究ではこのフッ素の凝集作用が活かされたナノコンポジットゲルの調製に成功し、これらナノコンポジットゲルの分離膜への応用さらにはダブルネットワークゲルの調製とその応用への展開がなされており、これら一連の研究成果はいずれも高く評価できる。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) H. Sawada, T. Tanimura, S. Katayama, and T. Kawase, "Aggregation of fluoroalkyl units: synthesis of gelling fluoroalkylated end-capped oligomers containing hydroxy segments possessing metal ion binding and releasing abilities", *Chem. Commun.*, 1391 ~ 1392 (1997).
- 2) H. Sawada, T. Tanimura, S. Katayama, T. Kawase, T. Tomita, and M. Baba, "Synthesis and properties of gelling fluoroalkylated end-capped oligomers containing hydroxy segments", *Polym. J.*, **30**, 797 ~ 804 (1998).
- 3) H. Sawada, Y. Nakamura, S. Katayama, and T. Kawase, "Gelation of fluoroalkylated end-capped oligomers containing triol segments under non-crosslinked conditions, and binding or releasing of metal ions by these oligomers", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **70**, 2839 ~ 2845 (1997).
- 4) H. Sawada, S. Katayama, Y. Nakamura, T. Kawase, Y. Hayakawa, and M. Baba, "Gelation of fluoroalkylated 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid oligomers as potential for prevention of HIV-1 transmission", *Polymer*, **39**, 743 ~ 745 (1998).
- 5) H. Sawada, S. Katayama, Y. Ariyoshi, T. Kawase, Y. Hayakawa, T. Tomita, and M. Baba, "Fluorinated functional materials possessing biological activities: gel formation of novel fluoroalkylated end-capped 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid polymer under non-crosslinked conditions", *J. Mater. Chem.*, **8**, 1517 ~ 1524 (1998).
- 6) S. Katayama, S. Fujii, T. Saito, S. Yamazaki, and H. Sawada, "Preparation of fluoroalkyl end-capped vinyltrimethoxysilane oligomeric silica nanocomposites containing gluconamide units possessing highly oleophobic/superhydrophobic, highly oleophobic/superhydrophilic, and superoleophilic/superhydrophobic characteristics on the modified surfaces", *Polymers*, **9**, 292 ~ 308 (2017).
- 7) S. Katayama, M. Yasuta, and H. Sawada, "Preparation and properties of fluoroalkyl end-capped 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid oligomer/poly(vinyl alcohol) composite film", *J. Coat. Technol. Res.*, **17**, 219 ~ 230 (2020).