

## 論文内容の要旨

博士論文題目

Studies on environmentally friendly  $\alpha$ -substituted  
fluoroalkyl acrylate polymers

環境適合型  $\alpha$ -置換フルオロアルキルアクリレートポリマーに関する研究

氏名 山本育男

### (論文内容の要旨)

撥水撥油材料は、衣料・食料包装・医療・住居など多分野に用いられ、重要な材料である。特に、フッ素化合物は分子構造に由来した優れた撥水撥油性を有する。しかし、環境への負荷が懸念されており、中でも炭素数 8 を超える長鎖フルオロアルキル基、つまり Long-chain perfluorinated chemicals (LCPFC) の利用が制限されている。そのため、LCPFC を用いずに優れた撥水撥油性を示す新しい高分子材料の開発が必要である。本学位論文では、炭素数 6 以下のフッ素化合物を用いた高分子材料により、撥水撥油性を付与するための分子設計、合成、および評価を行ない、これをまとめている。

第 1 章では、研究背景と本学位論文の位置づけを述べている。フッ素化合物を用いた撥水撥油性材料とフッ素化合物開発の背景を紹介し、LCPFC を代替する高分子の分子設計を述べている。撥水撥油性が発現する機構を説明し、最表面のフルオロアルキル基の結晶化がかかわっていることを記述している。LCPFC を用いずに優れた撥水撥油性を達成するためには、側鎖に導入した短いフルオロアルキル基の分子運動性を抑制することが重要であると考え、ビニルポリマーにおいて、共重合モノマー、 $\alpha$ -置換基、側鎖のスペーサー、フルオロアルキル基、を分子設計する手法を説明した。

第 2 章では、炭素数 4 のフルオロアルキル基を用いたアクリレート系ポリマーにおいて、分子運動性を抑制することを目的とし、様々な  $\alpha$  置換基を導入したホモポリマーについて調べた。 $\alpha$ -メチル基を導入した場合ガラス転移点よりも  $\alpha$ -位にフッ素基や塩素基を導入したものでは、高い値を示した。撥水性および撥油性を示す転落角から評価した結果、優れた撥水撥油表面を構築できることを見出した。

第 3 章では、様々な  $\alpha$  置換基を導入したモノマーにおいて、共重合反応性を調べた。Q 値および e 値で評価するビニル基の電子状態が重合反応性に影響し、 $\alpha$ -位に塩素基を導入したものはメチル基を導入したものに比べて、長鎖アルキル基を有するアクリル酸エステルとの共重合反応性が早いことを明らかとした。

第 4 章では、共重合体の撥水撥油性を評価した。第 2 章における  $\alpha$ -塩素基のホモポリマーでは表面自由エネルギーが、25% の通常のモノマーを用いた  $\alpha$ -塩素基の共重合体と同等の値を維持した。この結果、水およびヘキサデカンの転落角について、ホモポリマーおよび共重合体は、通常のアクリル系ポリマーと比べると、高い撥水撥油性能を維持していることが分かった。

以上のように、本学位論文は、高い撥水撥油性を有する LCPFC を代替する、高分子設計に関するものである。LCPFC を使わずに短いフルオロアルキル基を用いた場合でも、 $\alpha$ -塩素基の共重合体を用いれば、高い撥水撥油性を発現できることを明らかとした。

## (論文審査結果の要旨)

撥水撥油材料は、衣料・食料包装・医療・住居など多分野に用いられ、重要な材料である。特に、フッ素化合物は分子構造に由来した優れた撥水撥油性を有する。しかし、環境への負荷が懸念されており、中でも炭素数8を超える長鎖フルオロアルキル基、つまり Long-chain perfluorinated chemicals (LCPFC) の利用が制限されている。そのため、LCPFC を用いずに優れた撥水撥油性を示す新しい高分子材料の開発が必要である。山本育男氏は、炭素数6以下のフッ素化合物を用いた高分子材料により、撥水撥油性を付与するための分子設計、合成、および評価を行ない、これをまとめている。本論文で得られた主要な成果は以下の通りである。

第1章では、研究背景と本学位論文の位置づけを述べている。フッ素化合物を用いた撥水撥油性材料とフッ素化合物開発の背景を紹介し、LCPFC を代替する高分子の分子設計を述べている。撥水撥油性が発現する機構を説明し、最表面のフルオロアルキル基の結晶化がかかわっていることを記述している。LCPFC を用いずに優れた撥水撥油性を達成するためには、側鎖に導入した短いフルオロアルキル基の分子運動性を抑制することが重要であると考え、ビニルポリマーにおいて、共重合モノマー、 $\alpha$ -置換基、側鎖のスペーサー、フルオロアルキル基、を分子設計する手法を説明している。

第2章では、炭素数4のフルオロアルキル基を用いたアクリレート系ポリマーにおいて、分子運動性を抑制することを目的とし、様々な $\alpha$ -置換基を導入したホモポリマーについて調べた。 $\alpha$ -メチル基を導入した場合ガラス転移点が37°Cであったのに対して、 $\alpha$ -位にフッ素基や塩素基を導入したものでは、それぞれ80°Cおよび89°Cと高い値を示した。その結果、撥水性および撥油性を示す転落角はそれぞれ43° および12° となり、優れた撥水撥油表面を構築できることを見出した。

第3章では、様々な $\alpha$ -置換基を導入したモノマーにおいて、共重合反応性を調べた。Q値およびe値で評価するビニル基の電子状態が重合反応性に影響し、 $\alpha$ -位に塩素基を導入したものはメチル基を導入したものに比べて、長鎖アルキル基を有するアクリル酸エステルとの共重合反応性が早いことを明らかとした。

第4章では、共重合体の撥水撥油性を評価した。第2章における $\alpha$ -塩素基のホモポリマーでは表面自由エネルギーが11.62 mN/mであったのに対し、25%の通常のモノマーを用いた $\alpha$ -塩素基の共重合体では12.34 mN/mを示し、同等の値を維持した。この結果、水およびヘキサデカンの転落角について、ホモポリマーが32° および10° であったのに対して共重合体でも41° および14° という結果となり、通常のアクリル系ポリマーが90° および90° であることと比べると、高い撥水撥油性能を維持していることが分かった。

以上のように、本論文は、高い撥水撥油性を有する LCPFC を代替する、高分子設計に関するものである。LCPFC を使わずに短いフルオロアルキル基を用いた場合でも、 $\alpha$ -塩素基の共重合体を用いれば、高い撥水撥油性を発現できることを明らかとした。これらはまた、高分子設計や高分子材料など、学術的にも大きな意義がある。よって、審査委員一同は本論文が博士(工学)の学位論文として価値のあるものと認めた。