

氏名	白井 智大
学位の種類	博士（工学）
学位記番号	博理工 694 号
学位授与年月日	令和4年3月23日
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当
学位論文題目	ビニレン架橋型パーフルオロアルキル化合物の合成と機能性材料への展開
審査会	委員長 福元 博基 小泉 智 吾郷 友宏 山田 重之

論文内容の要旨

フッ素原子を有する有機化合物は、炭素-フッ素結合の性質に起因して、非フッ素化有機化合物には実現できない特徴的な性質を示す。なかでも炭化水素基の水素原子をすべてフッ素原子に置き換えたパーフルオロアルキル基（Rf基）を有する化合物は、撥水撥油性、高い化学的安定性、低摩擦性、低誘電率などの物性を与えることから、撥水撥油剤や表面改質剤、界面活性剤などの機能性材料として広く利用されている。従来、優れた機能を示すパーフルオロアルキル化合物としては、Rf基の炭素数が7以上の長鎖Rf基を有する化合物が用いられてきた。しかし、長鎖Rf基を有する化合物は発がん性や生物濃縮性が懸念されるパーフルオロオクタン酸（PFOA）等に分解する可能性があり、環境影響の観点から近年では実質的に製造が禁止されている。このため、炭素数6以下の短鎖Rf基から構成される化合物による代替が試みられているが、長鎖Rf基を有する化合物と同等以上の機能を達成することは困難であった。そこで、短鎖パーフルオロユニットを適切な非フッ素化炭化水素ユニットで架橋した新規なパーフルオロアルキル化合物を合成し、それらの構造解析および物性評価を実施した。

工業的に入手可能な含フッ素原料であるジヨードパーフルオロアルカンを原料として、炭素数が6以下の短鎖パーフルオロユニットが不飽和炭化水素（ビニレン）ユニットで架橋された含フッ素ビルディングブロックを合成した。この新規なビルディングブロックは、原料にPFOA関連物質を含まず、また環境中での分解等によりPFOAおよびその関連化合物を生成するおそれがない化合物である。また、脱フッ化水素反応により分解する飽和炭化水素ユニット（ $-\text{CH}_2-\text{CF}_2-$ ）と比較して、ビニレンユニット（ $-\text{CF}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CF}_2-$ ）は適切な化学的安定性を示すことが期待できる。さらに、ヨウ素部位を起点とする分子変換により、本ビルディングブロックにさまざまな官能基が導入可能であることを明らかにした。

含フッ素ポリマー材料への展開として、ビニレン架橋型ビルディングブロック（ $\text{C}_6\text{F}_{13}-\text{CH}=\text{CHC}_6\text{F}_{13}\text{I}$ ）を（メタ）アクリレート化合物に誘導し、それらのポリマーの物性評価および構造解析を実施した。ポリマー溶液を基板上にスピコートした膜の撥水撥油性を評価すると、ビニレンユニットを有する新規ポリマーは炭素数が6以下のRf基から構成されるにもかかわらず、従来の炭素数8のRf基からなるポリ（メタ）アクリレートと同等以上の撥水撥油性を示すことを明らかにした。とくに新規ポリメタクリレートは、熱分析および構造解析から、バルク状態で非晶性構造を有するにもかかわらず優れた撥水撥油性を発現し、単純なRf基からなるポリマーとは異なる傾向を示すことを見いだした。さらに、本ポリマーは側鎖のパーフルオロアルキルユニットがビニレンユニットで連結されていることに起因して、実用上適切な熱安定性を有していることが確認できた。

さらに、金属酸化物表面への自己組織化単分子膜（SAMs）形成により機能を発現する材料として、ビニレン架橋パーフルオロユニット（ $\text{C}_6\text{F}_{13}-\text{CH}=\text{CHC}_6\text{F}_{12}$ ）に官能基としてホスホン酸基を導入した化合物を合成し、溶液成膜による金属酸化物表面へのSAMs形成挙動を検証した。本化合物は従来のRf基（ C_4F_9 、 C_6F_{13} 、 C_8F_{17} ）を有するホスホン酸と比較して、低い表面自由エネルギーおよび低い接触角ヒステリシスを与えることに加え、より短時間の溶液成膜で高い撥水撥油性を達成することを明らかにした。また、原子間力顕微鏡による形態観察により、新規ホスホン酸が均一性の高いSAMsを形成することを見いだした。さらに、新規

ホスホン酸化合物はバルクおよび SAMs の両方において、従来の含フッ素ホスホン酸よりも熱安定性に優れることを明らかにした。

本研究で開発した化合物は、PFOA の発生源となる長鎖 Rf 基を含まず、優れた特性を示すことから、環境対応と高機能を両立でき、従来のパーフルオロアルキル化合物を代替する材料としての展開が期待できる。実際に、合成したビニレン架橋型含フッ素ビルディングブロックを基軸とする官能基変換を行うことにより、重合性や基材への結合性といった所望の機能を付与できることを見いだした。さらに、ビニレンユニットの導入が含フッ素材料の構造及び物性に与える独特な効果の一端を明らかにしたことは、含フッ素機能性材料の開発における分子設計に新たな選択肢を与えるものと考えられる。

論文審査の結果の要旨

公聴会、審査会および最終試験すべてに研究外委員を含む全審査委員が出席し、すべてオンライン（Teams）会議で実施した。

白井智大氏の申請した博士学位論文（ビニレン架橋型パーフルオロアルキル化合物の合成と機能性材料への展開）について、以下のような手順で審査を行った。

まず公聴会（令和3年12月22日13：00、オンライン（Teams））において、学位論文の内容に関する発表ならびに、研究科外委員も含めた全審査委員と会場の傍聴者との質疑応答を約1時間行った。本研究の目的や開発した含フッ素機能性分子・高分子の分子設計指針など研究の細部だけにとどまらず、機能性有機フッ素材料の将来像など、本研究を体系的・俯瞰的に捉えているかどうかについての質疑もいくつか発せられた。

その後の審査会にて（令和3年12月22日13：45、オンライン（Teams））、本研究科の博士学位論文の評価基準に基づいて審査を行い、研究内容の独創性、有用性についての明確な記述と実験データの分析・解析の適切性について研究科外委員も含めた全審査委員が評価した。一部の審査委員から、開発した有機フッ素化合物の構造と材料特性の相関や、分子構造の解析において調査・考察の記述がやや明確でない点があるといった指摘が上がった。これらの点について慎重に審査した結果、指摘事項を適切に修正することで博士学位論文に値すると判断した。

また、申請者の当該研究分野ならびに周辺分野に関する学力・幅広い知識力を確認するために、同日に最終試験（令和3年12月22日14：00、オンライン（Teams））として約30分間の口頭試問を行った。研究科外委員も含めた全審査委員からの質問の意図を正確に把握し、明確に応答していたことから、申請者の研究遂行能力は十分に備わっていると判断した。

以上の通り、審査会ならびに最終試験の結果に基づいて総合的に審査を行い、申請者が提出した博士学位論文に対して合格の判定を下した。