

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月15日現在

機関番号：11101

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21550179

研究課題名（和文） 環境応答型フッ素系高分子ナノ粒子の開発とその複合機能化生活材料設計

研究課題名（英文） Development of Novel Fluorinated Polymeric Nanoparticles According to the Environmental Changes and Design of Their Composite Functionalized Life Materials

研究代表者

澤田 英夫（SAWADA HIDEO）

弘前大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：50259909

研究成果の概要（和文）：

本研究では、新しいタイプのフッ素系高分子ナノ粒子表面改質剤として、一連の含フッ素オリゴマー/シリカナノ粒子の調製を行い、これらナノ粒子の分散安定性さらには熱安定性に関して詳細に検討を行った。さらに、これら得られた研究成果を基にフッ素系高分子ナノ粒子により改質された材料表面における環境の変化に順応したflip-flop運動による防汚-親水機能をより明確にさせることに成功した。

研究成果の概要（英文）：

A variety of fluorinated oligomers/silica nanocomposites, which are useful for new fluorinated polymeric nanoparticle surface modifiers, have been prepared in this study, and their dispersibility and thermal stability have been also studied in detail. Furthermore, based on these results, we have succeeded in the elucidation of the oleophobic-hydrophilic characteristics through the flip-flop motion according to the environmental change on the modified surface treated with these fluorinated polymeric nanoparticles.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,100,000	630,000	2,730,000
2010年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2011年度	200,000	60,000	260,000
年度			
年度			
総計	3,800,000	1,140,000	4,940,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・有機工業材料

キーワード：含フッ素オリゴマー/ナノコンポジット/シリカナノ粒子/表面処理/防汚・親水/超親水/超撥油性/抗菌活性

1. 研究開始当初の背景

現在の清潔志向の強い生活環境下においては、多用される洗剤による環境汚染をはじめ、カビ・ダニによるアレルギー問題、医療機関における MRSA や緑膿菌による院内感染さらには集団ウイルス感染、現在の高齢化社会における寝たきり老人の衛生医療等、生活環境の衛生は極めて身近な問題となっている。このような時代の要請に対応すべく、我々の生活に密着した材料であるプラスチック類、ガラス食器類、繊維等の表面への防汚・親水機能の付与による洗剤を必要としない高い洗浄性を示す表面処理剤の開発、さらには防汚・親水機能以外に抗菌、抗ウイルス性をも併せて示す新しいタイプの表面処理剤の開発は極めて重要な検討課題である。

2. 研究の目的

このような背景をもとに、本研究目的は我々の生活に深く関連した材料表面への実用レベルでの表面処理を可能とさせ、改質された材料表面にフッ素に起因した高い防汚性さらには高い水洗浄性を発現させ、抗菌活性、抗ウイルス活性等の機能をも併せて発現しうる複合機能化生活材料の設計を可能とさせうる新しいタイプの環境応答型フッ素系高分子ナノ粒子を開発することにある。特に高い水洗浄性の発現により、改質された材料表面の油汚れを雨水により容易に除去できるメンテナンスフリーシステムの構築へ展開させることもその目的である。

3. 研究の方法

本研究課題である環境応答型フッ素系高分子ナノ粒子の開発とその複合機能化生活材料設計を、以下の[I]～[IV]に示した項目に従い、効率よく研究を遂行させた。

[I] 高い洗浄性を有するガラス質フッ素系高分子ナノ粒子表面処理剤の開発

[II] フルオロアルキル基含有オリゴマー/ハイドロゲネット、/酸化亜鉛、/酸化チタンナノコンポジットナノ粒子の開発

[III] スルホ基さらにはホスホニウムセグメントを有する一連のフルオロアルキル基含有オリゴマー/シリカナノコンポジットの

調製とその表面処理技術の開発

[IV] フッ素系高分子ナノ粒子により改質された材料表面のキャラクタリゼーションと本研究の総括

4. 研究成果

平成21年度の研究では、高い洗浄性を有するガラス質フッ素系高分子ナノ粒子表面処理剤の開発に関して検討を行った。その結果、カルボキシル基を含めた種々の親水性官能基を有するフルオロアルキル基含有オリゴマー類とテトラエトキシシランおよびシリカナノ粒子との反応による一連のフルオロアルキル基含有オリゴマー/シリカナノ粒子の合成を成功させ、次いでこれらナノ粒子の分散安定性さらには熱安定性を含めたキャラクタリゼーションに関する検討を行った。さらに本研究では、シリカナノコンポジット類以外に、フルオロアルキル基含有オリゴマー/ハイドロゲネット、/酸化亜鉛、/酸化チタンナノ粒子等の合成にも初めて成功した。次いで、これら新規に得られた含フッ素ナノ粒子のガラスさらには汎用の有機ポリマーへの表面改質に関する検討を行い、これら基材への密着性とこれら含フッ素ナノ粒子との構造との関係について検討を行った。

平成22年度では、スルホ基さらにはホスホニウムセグメントを有する一連のフルオロアルキル基含有オリゴマー/シリカナノコンポジットの調製とその表面処理技術の開発に成功した。特に、スルホ基を有する含フッ素ナノコンポジットにおいては、改質された膜表面に超撥水性、超撥油性さらには超親水性等の機能を環境の変化に応じて発現させることに成功した。ホスホニウムセグメントを有する含フッ素ナノコンポジットにおいては、親水性さらには撥油性以外に抗菌活性をもその改質膜表面に発現させることに成功した。

平成23年度においては、今までに得られた研究成果を基にフッ素系高分子ナノ粒子により改質された材料表面における環境の変化に順応したflip-flop運動による防汚-親水機能をより明確にさせることを目的とし、改質

膜表面のFE-SEMおよびDFM(dynamic force microscope)測定の詳細に行った。その結果、環境の変化に順応した防汚-親水機能を発現させるためには、改質膜表面のモルホロジーが環境の変化に対応し、効率よく変化することが明らかとなった。特にフッ素セグメント以外にビフェニレン等の油溶性基を新たに導入させることにより、超撥油性を発現させることに初めて成功した。この結果は今後、新しいフッ素系表面処理剤としての展開を可能とさせるものであり、種々の分野への波及効果は計り知れない。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 27 件)

- (1) H. Sawada, "Preparation and Application of Novel Fluoroalkyl End-capped Oligomeric Nanocomposites", *Polym. Chem. (RSC)*, 査読有, 3 巻, 2012, pp. 46 – 65.
- (2) H. Sawada, S. Izumi, K. Sasazawa, and M. Yoshida, "Coloring–Decoloring Behavior of Amphiphilic Fluoroalkyl End-Capped N-(1,1-dimethyl-3-oxobutyl)acrylamide – Acryloylmorpholine Cooligomer/Fluorescein Nanocomposites in Protic and Aprotic Solvents", *J. Colloid Interface Sci.*, 査読有, (2012),<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2012.03.017>.
- (3) H. Sawada, T. Sasaki, M. Nishida, S. Kodama, M. Sugiyama, "Preparation of Ionic Liquid/Silica Nanocomposites Possessing No Weight Loss Characteristic after Calcination at 800 °C", *Colloid Polym. Sci.*, 査読有, DOI10.1007/s00396-012-2608-z.
- (4) T. Kijima, I. Javakhishvili, K. Jankova, S. Hvilsted, S. Kodama, M. Sugiyama, and H. Sawada, "Controlled Immobilization of Palladium Nanoparticles in Two Different Fluorinated Polymeric Aggregate Cores and Their Application in Catalysis", *Colloid Polym Sci.*, 査読有, DOI 10.1007/s00396-011-2567-9.
- (5) Y. Goto, N. Otsuka, and H. Sawada, "Preparation and Applications of Novel Fluoroalkyl End-capped Oligomers/Polyimide/Silica Nanocomposites", 査読有, *Polym. Adv. Technol.*, 23 巻, 2012, pp. 290 – 298.
- (6) Y. Goto, Y. Matsuki, M. Nishida, S. Oyama, K. Chikama, and H. Sawada, "Biphenylene Units Possessing Flammable and Non-flammable Characteristics in Fluoroalkyl End-capped Vinyltrimethoxysilane Oligomeric Silica Gel Matrices after Calcination at 800 °C", *Colloid Polym. Sci.*, 査読有, 290 巻, 2011, 11 – 21.
- (7) Y. Goto, K. Yoshida, and H. Sawada, "Preparation and Properties of Novel Cross-linked Fluoroalkyl End-capped Cooligomeric Nanoparticles Possessing Double Decker-type Aromatic Silsesquioxane Segments as Core Units", *Colloid Polym. Sci.*, 査読有, 289 巻, 2011, pp. 1493-1502.
- (8) Y. Goto, H. Takashima, K. Takishita, and H. Sawada, "Creation of Coating Surfaces Possessing Superhydrophobic and Superoleophobic Characteristics with Fluoroalkyl End-capped Vinyltrimethoxysilane Oligomeric Nanocomposites Having Biphenylene Segments", *J. Colloid Interface Sci.*, 査読有, 362 巻, 2011, pp. 375-381.
- (9) H. Sawada, M. Kikuchi, and M. Nishida, "Low Molecular Weight Aromatic Compounds Possessing a Nonflammable Characteristic in Fluoroalkyl End-capped Acrylic Acid Oligomer/Silica Nanocomposite Matrices after Calcination at 800 °C under Atmospheric Conditions", *J. Polym. Sci. Part A; Polym. Chem.*, 査読有, 49 巻, 2011, 1070 – 1078.
- (10) H. Sawada, X. Liu, Y. Goto, M. Kikuchi, T. Tashima, and M. Nishida, "Preparation of Perfluoro-1, 3-Propanedisulfonic Acid/Silica Nanocomposites-Encapsulated Low Molecular Weight Aromatic Compounds Possessing a

- Nonflammable Characteristic”, *J. Colloid Interface Sci.*, 査読有, 356 卷, 2011, pp. 8 – 15.
- (11) H. Sawada, T. Tashima, Y. Nishiyama, M. Kikuchi, G. Kostov, Y. Goto, and B. Ameduri, “Iodine Transfer Copolymerization of Vinylidene Fluoride, α -Trifluoromethacrylic Acid and Hexafluoropropene for Exceptional Thermostable Fluoropolymers/Silica Nanocomposites”, *Macromolecules*, 査読有, 44 卷, 2011, pp. 1114 – 1124.
- (12) H. Sawada and K. Takahashi, “Facile Preparation of Gold Nanoparticles through Autoreduction of Gold Ions in the Presence of Fluoroalkyl End-capped Cooligomeric Aggregates: LCST-triggered Sol-Gel Switching Behavior of Novel Thermoresponsive Fluoroalkyl End-capped Cooligomeric Nanocomposite-encapsulated Gold Nanoparticles”, *J. Colloid Interface Sci.*, 査読有, 351 卷, 2010, pp. 166 - 170.
- (13) H. Sawada, Y. Okada, 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 Vinytrimethoxysilane Oligomer - Tri-n-butyl-[(3-trimethoxysilyl)propyl]phosphonium Chloride Silica Nanocomposites between Superhydrophilicity and Oleophobicity”, *J. Jpn. Soc. Colour Mater.*, 査読有, 83 卷, 2010, pp. 368 - 373.
- (14) E. Sawada, H. Kakehi, Y. Chounan, M. Miura, Y. Sato, N. Isu, and H. Sawada, “UV-induced Switching Behavior of Novel Fluoroalkyl End-capped Vinyltrimethoxysilane Oligomer/Titanium Oxide Nanocomposite between Superhydrophobicity and Superhydrophilicity with Good Oleophobicity”, *Composites Part B*, 査読有, 41 卷, 2010, pp. 498 - 502.
- (15) H. Sawada, T. Kijima, and M. Mugisawa, “Selective Preparation of Novel Fluoroalkyl End-capped Cooligomeric Nanocomposites-Encapsulated Magnetites and Magnetite-adsorbing Cooligomeric Nanoparticles”, *Polymer J.*, 査読有, 42 卷, 2010, 494 - 500.
- (16) M. Mugisawa, A. Orita, J. Otera, and H. Sawada, “Synthesis and Applications of Novel Fluoroalkyl End-capped Cooligomers Containing Diphenylacetylene Segments: a New Approach to the Surface Arrangement of Diphenylacetylene Segments on the Traditional Organic Polymer”, *Polym. Adv. Technol.*, 査読有, 21 卷, 2010, pp. 158 - 163.
- (17) H. Sawada, Y. Goto, and T. Narumi, “Surface Functionalization of Fluoroalkyl End-Capped Oligomer/Silica Nanocomposites via Graft Polymerization: Application to the Dispersion of Fullerene and Single-walled Carbon Nanotube in Water with These Nanocomposites”, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 査読有, 83 卷, 2010. pp. 82 - 91.
- (18) H. Sawada, Y. Matsuki, Y. Goto, S. Kodama, M. Sugiya, and Y. Nishiyama, “Preparation of Novel Fluoroalkyl End-capped Trimethoxyvinylsilane Oligomeric Nanoparticles-Encapsulated Binaphthol: Encapsulated Binaphthol Possessing a Thermally Stable Characteristic Even at 800 °C”, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 査読有, 83 卷, 2010, pp. 75 - 81.
- (19) H. Sawada, T. Tashima, H. Kakehi, Y. Nishiyama, M. Kikuchi, M. Miura, Y. Sato and N. Isu, ”Fluoroalkyl End-capped Oligomers Possessing Nonflammable and Flammable Characteristics in Silica Gel Matrices after Calcination at 800 °C”, *Polym. J.*, 査読有, 42 卷, 2010, pp. 167 - 171.
- (20) H. Sawada, A. Sasaki, and K. Sasazawa, “Preparation of Size-controlled Cross-linked Fluoroalkyl End-capped Oligomer/Gold Nanocomposites”, *Colloid Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, 査読有, 337 卷, 2009, pp. 57 - 60.
- (21) Y. Goto and H. Sawada, 「Selective Encapsulation-Release and Photodegradation

Characteristics of Organic Dyes by Cross-linked Fluoroalkyl End-capped Oligomeric Nanocomposites Possessing Aromatic Siloxane Segments as Core Units」, Colloid Polym. Sci., 査読有, 287 卷, 2009, pp.1317 - 1323.

(22) Y. Okada and H. Sawada, "Preparation of Novel Cross-linked Fluoroalkyl End-capped Cooligomeric Nanoparticles-Encapsulated Cytochrome c in Water and Ionic Liquids", Colloid Polym. Sci., 査読有, 287 卷, 2009, pp. 1359 - 1363.

(23) Y. Goto, M. Mugisawa, and H. Sawada, "Preparation and Applications of Novel Cross-linked Fluoroalkyl End-capped Oligomeric Nanocomposites Possessing Aromatic Siloxane Segments as Core Units", Polym. Adv. Technol., 査読有, 20 卷, 2009, pp.1076 - 1081.

(24) H. Sawada, H. Kakehi, T. Tashima, Y. Nishiyama, M. Miura, and N. Isu, "Fluoroalkyl End-capped Oligomer Possessing a Nonflammable Characteristic in Silica Gel Matrices even at 800 °C under Atmospheric Conditions」, J. Appl. Polym. Sci., 査読有, 112 卷, 2009, pp. 3482 - 3487.

(25) H. Sawada, S. Sekiguchi, H. Kakehi, T. Mori, M. Miura, and N. Isu, "Preparation and Properties of Novel Fluoroalkyl End-capped Oligomers/Hydrogarnet Nanocomposites", J. Composite Mater., 査読有, 43 卷, 2009, pp. 3291 - 3301.

(25) H. Sawada, S. Sekiguchi, H. Kakehi, T. Mori, M. Miura, and N. Isu, "Preparation and Properties of Novel Fluoroalkyl End-capped Oligomers/Hydrogarnet Nanocomposites", J. Composite Mater., 査読有, 43 卷, 2009, pp. 3291 - 3301.

(26) 掛樋浩司、鹿内康史、三浦正嗣、井須紀文、佐藤有亮、沢田英夫、"フルオロアルキル基含有オリゴマー/ポリビニルアルコール/炭酸カルシウムナノコンポジットの調製とその応用」、材料技術, 査読有, 27 卷, 2009, 151 - 162.

(27) K. Sasazawa, Y. Hirayama, and H.

Sawada, "Facile Preparation and Characterization of Novel Fluoroalkyl End-capped Oligomer/Zinc Oxide Nanocomposites", Polym. Int., 査読有, 58 卷, 2009, pp.177 - 182.

[学会発表] (計 5 件)

(1) H. Sawada, "Self-assembly of Ketones in Fluoroalkyl End-capped Betaine-type Oligomeric Gel Network Cores", 242nd American Chemical Society National Meeting & Exposition, Denver, Colorado, USA, August, 2011.

(2) H. Sawada, 「Low Molecular Weight Aromatic Compounds Possessing a Nonflammable Characteristic in Fluoroalkyl End-capped Oligomers/Silica Nanocomposite Matrices after Calcination at 800 °C», 14th IUPAC International Symposium on Macromolecular Complexes, MMC-14, Helsinki, Finland, August, 2011.

(3) H. Sawada, "Fluoroalkyl End-capped Oligomers Possessing Nonflammable and Flammable Characteristics in Silica Gel Matrices」, Fluoropolymer (ACS Division of Polymer Chemistry) 2010. Meze, France, June, 2010.

(4) H. Sawada, "Preparation and Applications of Fluoroalkyl End-capped Oligomer/Silica Nanocomposites Possessing a Potent and Selective Anti-HIV-1 Activity", Particles 2010: Medical/Biochemical Diagnostic, Pharmaceutical, and Drug Delivery Applications of Particle Technology, Lake Buena Vista, Regal Sun Resort, Florida, USA, May, 2010.

(5) H. Sawada, "Invited Keynote Speaker: Preparation of Novel Fluoroalkyl End-capped Oligomer/Silica Nanocomposites Possessing No Weight Loss Behavior Even at 800 °C", 11th Pacific Polymer Conference 2009, Cairns, Australia, December, 2009.

[図書] (計 1 件)

(1) 沢田英夫, "非金属材料のコーティング技術辞典 : フッ素系高分子ナノコンポジット

類の合成・物性・応用”, (株)産業技術サービスセンター, 2010, pp. 235 ~ 246.

[その他]

ホームページ等

<http://www.st.hirosaki-u.ac.jp/~fsaw/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

澤田 英夫 (SAWADA HIDEO)

弘前大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：50259909