

氏名（本籍）	清水 哲 男（大阪府）
学位の種類	博士（工学）
学位記番号	甲第 22 号
学位授与年月日	平成 7 年 3 月 24 日
専攻	物質工学専攻
学位論文題目	ポリ α -置換アクリル酸フルオロアルキルの構造と物性に関する研究
学位論文審査委員	（主査）教授 矢 野 紳 一 （副査）教授 川 村 尚 教授 塗 師 幸 夫 助教授 宮 田 幹 二

論文内容の要旨

ポリ α -置換アクリル酸フルオロアルキルは低表面エネルギー、低屈折率、負帯電性、酸素溶解性などの機能性を有し、各種含フッ素ポリマーの中でも工業的に極めて重要な位置を占めている。本論文は、ラジカル重合によって合成したポリ α -置換アクリル酸フルオロアルキル； $[-(\text{CH}_2-\text{CX})_m-]$ （ただし、 m は1または2、 n は1

$\text{COO}(\text{CH}_2)_m(\text{CF}_2)_n\text{Y}$ ~ 11 、 α -置換基の X はフッ素、塩素、メチル、水素の4種、側鎖末端の Y はフッ素または水素）について、X線回折・DSC測定・赤外スペクトル分析・粘弾性試験・誘電緩和測定などを行って得た構造と物性に関する研究成果をまとめたものである。

まず、側鎖のフルオロアルキル基が直鎖状の1H,1H-フルオロアルキル基 $[-\text{CH}_2-(\text{CF}_2)_n-\text{Y}]$ について、 CF_2 単位(n)が1～4の短い側鎖の場合に、 α -置換基がメチルまたは水素であるポリメタクリル酸（およびアクリル酸）フルオロアルキル（PMF、PAFと呼ぶ）が通常知られるように非晶性であるのに対して、ポリ α -フルオロアクリル酸フルオロアルキル（PFFと呼ぶ）はラジカル重合で得られたアタクチックなポリマーにもかかわらず、結晶性を示すことを初めて明らかにした。同時に、X線回折に現われる長周期が主鎖に直角に側鎖が配位した二層パッキング構造の形成を示すものであること、および、赤外スペクトルにおけるカルボニル領域のダブルピークに関する考察から $\alpha\text{C}-\text{F}$ と $\text{C}=\text{O}$ がシス-コンホメーションをなすこと、赤外カルボニル吸収の垂直二色性から $\text{C}=\text{O}$ が分子鎖に垂直であることを示した。半経験的分子軌道法で計算して得た構造はX線回折の結果を支持するものであった。PFFの結晶性は、PFF分子の大きな極性によって分子間の双極子-双極子相互作用が強まり主鎖が秩序化することによって考えられる。誘電緩和の測定ではPFFの α 吸収の誘電損失がPMFよりもはるかに大きく、PFF主鎖が大きな極性を有することを示していた。

一方、結晶性は側鎖の種類にも依存し、側鎖末端が $-\text{CF}_2\text{H}$ の場合($Y=\text{H}$)は $-\text{CF}_3$ の場合($Y=\text{F}$)より結晶性がかなり低下すること、また、側鎖が分岐を有すると非晶性

になることを見いだした。前者では側鎖末端基の極性や場合によっては水素結合によって、後者は立体障害によって、主鎖の秩序化が妨げられるものと考えられる。PFFの結晶性は、そのホモポリマーは非晶性である α -フルオロアクリル酸アルキルと共重合することによって効果的に低下させることも示した。他方、PFFの主鎖結晶性は側鎖中のアルキレン基にも明らかに依存した。エチレン鎖($m=2$)の1H,1H,2H,2H-フルオロアルキル基の場合にはメチレン($m=1$)の場合に比べて結晶性が大きく低下した。

つぎに、フルオロアルキル基の n を7以上に長くした場合、PMFやPAFでは主鎖に直角に配位した側鎖が結晶化することが知られているが、PFFにおいても同じ側鎖長さで、同様に結晶化が起こることを明らかにした。しかしPFFでは(特にアルキレン基がメチレンの場合に顕著であるが)、側鎖結晶に加えて、上述した主鎖秩序化に基づく結晶性が同時に存在するという特徴を有していた。その影響を受け、PFFの側鎖結晶はPMFやPAFに比べて結晶性が低いものであった。

長い側鎖を有するポリ α -置換アクリル酸フルオロアルキルの側鎖結晶について、4種の α -置換基の影響をX線的に構造を比較すると、既報告のようにPAFは二層ラメラ構造、およびPMFは一層ラメラと二層ラメラが共存した構造を示すが、PFFおよびポリ α -クロロアクリル酸フルオロアルキル(PCFと呼ぶ)では一層ラメラ構造を示した。PCFはPFFと同様の主鎖秩序化がある程度認められるが、主鎖の剛直性の影響が大きいものと考えられる。一方、昇温X線回折において相転移挙動にも顕著な違いを見いだした。PMFやPAFでは側鎖のラメラ構造が融点で等方融体に転移するが、PFFやPCFはその一層ラメラ構造が側鎖結晶の融解とともに二層構造へ転移した。特にPFFは融点以上の温度でもその長周期が残存し、スメクチック液晶性を示した。PFFにおける主鎖間相互作用の強さを示すものと考えられる。

論文審査の結果の要旨

含フッソアクリル系ポリマーは透明性に優れ、屈折率、表面自由エネルギー及び透湿性が低い等、特異な性質をもつ機能性フッソ高分子である。工業的にはこれらの性質を利用して撥水・撥油剤、防湿コート剤、プラスチック系工学繊維の鞣剤及びポジ型レジスト等に使用されている。本研究は代表的な含フッソアクリル系ポリマーである一連のポリ α -置換アクリル酸フルオロアルキル $[-(\text{CH}_2-\text{CX}-(\text{COO}(\text{CH}_2)_m(\text{CF}_2)_n\text{Y}))_p-]$ 、ここで $\text{X}=\text{H}, \text{CH}_3, \text{Cl}, \text{F}, \text{Y}=\text{H}, \text{F}, m=1-2$], 特に $\text{X}=\text{F}$ のポリ α -フルオロアクリル酸フルオロアルキル(PFF)の構造及び結晶構造さらに相転移について詳細に検討し、これらがポリマーの特異な諸物性と密接に関係していることを明らかにしている。主な成果を以下に示す。

(1) ポリアクリル酸フルオロアルキル($\text{X}=\text{H}$)(PAF)及びポリメタクリル酸フルオロアルキル($\text{X}=\text{CH}_3$)(PMF)はフルオロアルキル側鎖の炭素数($m+n$)が7以上の長鎖同族体では側鎖が配列した結晶が存在することが報告されている。ここでPAFでは側鎖の二層ラメラ結晶、PMFでは一層と二層ラメラ結晶が共存している。PMFでは温度

を上昇させると二層ラメラは一層ラメラへ転移する。申請者はPFFでは側鎖の炭素数が7以下の短鎖同族体でも結晶化していることを発見している。さらにこの結晶では側鎖だけでなく主鎖も配列し結晶に組み込まれていることを見出している。

(2)長鎖PFF同族体($m+n>7$)ではPAF及びPMFと同様に側鎖による結晶が見られるが、その結晶は側鎖の一層ラメラ構造である。しかし温度を上昇すると一層ラメラ配列の秩序は増加した後、融点で二層ラメラ構造へと変わる。しかし融点より高温域にも二層ラメラ構造は存在し、これは液晶相であることを指摘している。申請者はPFFのこのような特異な結晶構造と転移は長鎖PFFでも側鎖とともに主鎖の配列が存在するためであることを明らかにした。

(3)PFFについてフルオロアルキル側鎖の末端が $Y=H$ と $Y=F$ のものについて結晶構造及び物性を検討している。 $Y=H$ 同族体は $Y=F$ のものより結晶性が低いことを見出している。これは末端の $-CF_2H$ の水素結合によることを指摘している。

(4)PFFの電氣的性質、力学的性質、耐熱性及び表面特性等の諸特性を調べている。それらの特異な特性は α -置換基、フルオロアルキル側鎖の分子構造、さらにはF原子の性質等に起因することを明らかにしている。特に注目すべきことはエステル基のカルボニル赤外吸収 $[\nu(C=O)]$ についての新しい知見である。従来PMF等で見られた $\nu(C=O)$ は2本に分裂している。これは主鎖の立体規則性によることが多くの研究者により指摘された有名な研究である。申請者はこの分裂は結晶中の主鎖のコンフォメーションによることを初めて見出している。

このように本研究は独創的で、フッ素高分子化学に記録される基本的な仕事であり十分に博士の学位に値すると判定した。