総説

フルオロアルキル基の凝集効果が活かされた新しいフッ素系高分子界面活性剤

沢田 英夫^{*1}・川瀬 徳三^{*2}

^{*1} 奈良工業高等専門学校物質化学工学科
(〒639-1080 奈良県大和郡山市矢田町 22)

^{*2} 大阪市立大学生活科学部
(〒558-8585 大阪府大阪市住吉区杉本)

Novel Fluorinated Oligo-Surfactants Imparted by the Aggregation of Fluoroalkyl Segments

Hideo SAWADA^{*1} and Tokuzo KAWASE^{*2}

^{*1} Department of Chemistry, Nara National College of Technology
(22 Yata-cho, Yamatokoriyama-shi, Nara-ken 639-1080)

^{*2} Faculty of Human Life Science, Osaka City University
(Sugimoto, Sumiyoshi-ku, Osaka 558-8585)

Abstract : Fluoroalkanoyl peroxide was found useful for the synthesis of fluoroalkyl end-capped oligomers having COOH, SO₃H, O=C-NR₁R₂, OH, betaine segments, phosphorous segments and blocked-isocyanato segments. The fluoroalkyl end-capped oligomers were generally soluble not only in water but common organic solvents as well. These oligomers were highly surface active, showing very low surface tensions and clear break points, as in the case of low molecular weight fluorinated surfactants. Self-organization thus occurs to form molecular aggregates. Based on light scattering studies, fluoroalkyl end-capped oligomers having COOH formed ellipsoidal micelles. Fluoroalkyl end-capped oligomers with hydroxy or betaine segments gave rise to gelation owing to hydrophobic interaction of end-capped fluoroalkyl segments in addition to the hydrogen bonding and/or the ionic interaction of betaine segments.

Moreover, as some examples of interesting properties of fluoroalkyl end-capped acrylamide type oligomers, the unique binding power of Ca²⁺ or Cr³⁺, selective recognition of organic color material having -NH₂ or -NMe₂ groups such as methylene blue and/or luminol, and the immobilization of cytochrome *c* are discussed. These features may be due to molecular aggregates produced by the interaction between end-capped fluoroalkyls.

Key words : end-capped fluoroalkyl groups, oligomers, surfactants, surface tension, micelle, gelation, molecular aggregate

1 はじめに

ポリ(テトラフルオロエチレン)に代表されるフッ素系ポリマーは、対応する炭化水素系ポリマーには見られな

い耐薬品性、耐熱性、疎水・疎油性等の優れた特性を有している¹⁾。従って、これらユニークな特性を有するフッ素系ポリマーを高分子界面活性剤として応用することは興味深い。これまでに知られている含フッ素高分子界面活性剤には、[a] フルオロアルキル基がランダムに導入されたポリソープ²⁾、[b] フルオロポリメチレン基

連絡者：沢田英夫

が分子内にブロック的に導入された高分子界面活性剤³⁾, さらには [c] 本稿で紹介するフルオロアルキル基がオリゴマー末端に導入された高分子界面活性剤の3種がある。しかし, 長鎖のフルオロアルキル基が高分子主鎖にランダムに導入された Laschewsky らによるポリソープ²⁾では, 0.1% においても水の表面張力を 50 mN/m 程度までしか低くできず, さらには臨界ミセル濃度 (CMC) に相当するブレイクポイントも示さない。このように, 高分子界面活性剤は乳化力, 分散性・凝集力に優れ毒性の低いものが多い⁴⁾が, 一般に表面張力低下能は低く, ミセルに相当する分子集合体を形成し難い⁵⁾。

従って, 低分子フッ素系界面活性剤に見られる優れた界面特性をフッ素系高分子界面活性剤へ付与させることが可能となれば, 新しいフッ素系機能性材料としての展開が可能となる。しかし, フルオロアルキル基をランダムに導入するのでは, フッ素の優れた機能が発現され難い²⁾。従って, フッ素の機能を効率よく発現させるためにはフルオロアルキル基を分子内に制御された形で導入させる必要がある。

我々はこのような観点から, 過酸化フルオロアルカノイルをキーマテリアルとすることにより, フルオロアルキル基が位置選択的に, すなわち両末端のみに炭素-炭素結合で導入された高分子界面活性剤の合成に成功した⁶⁾。フルオロアルキル基が末端のみに導入された高分子界面活性剤は, 数多くのユニークな特性を示すことが明らかになってきている。そこで, 本稿ではフルオロアルキル基が末端のみに導入された新しいタイプの高分子

界面活性剤の合成とその興味深い特性について紹介する。

2 フルオロアルキル基が末端に導入されたオリゴマー類の合成

2.1 アクリル酸オリゴマー類の合成

過酸化フルオロアルカノイルとアクリル酸との反応により, 以下のスキームに示すようにフルオロアルキル基が両末端に導入されたアクリル酸オリゴマー (COOH) が得られる⁷⁾ (Scheme 1)。

本反応は, アクリル酸に対しほぼ同等モルの過酸化化物を用いており, Scheme 2 に示すように, 過酸化フルオロアルカノイルの熱分解で生成したフルオロアルキルラジカルのアクリル酸へのラジカル付加, さらにはフルオロアルキルラジカルの成長ラジカルへの一次ラジカル停止反応および過酸化フルオロアルカノイルの成長ラジカルへの連鎖移動により効率よく両末端にフルオロアルキル基が導入される⁸⁾。

COOH オリゴマー類は高分子化合物でありながら, 水, メタノール, エタノール, THF, DMF, DMSO 等の水溶性極性有機溶媒に易溶である。さらに, COOH オリゴマー類は, 対応するフッ素を含まないアクリル酸オリゴマーが水の表面張力をそれ程低下させないのに対し, 水の表面張力を効率よく低下させ, CMC に相当する明確なブレイクポイントを示し⁷⁾, これらオリゴマーは水中で分子集合体を形成することが示唆された⁸⁾。詳しくは 3.3 で紹介する。

Scheme 1

Scheme 2

Scheme 3

Scheme 4

トリメチルビニルシラン等をモノマーとして用いると、フルオロアルキル基が末端に導入されたアクリル酸-トリメチルビニルシランコオリゴマー類が合成される (Scheme 3)。これらコオリゴマー類は、水や極性有機溶媒以外にベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族非極性溶媒にも可溶となり、水さらにはキシレンの表面張力を低分子フッ素系界面活性剤と同等レベルにまで低下させる⁹⁾。従来、フッ素系ポリマーは種々の溶媒に難溶なものが一般に多いことから¹⁰⁾、含フッ素シリコンコオリゴマー類は新しいタイプのフッ素系機能性材料としても興味深い。

これらコオリゴマーは、フルオロアルキル基同士が van der Waals 力により凝集した分子集合体を形成する^{11), 12)}。この分子集合体はエイズウイルスをゲスト分子として認識し、*in vitro* の系において高選択的な抗エイズウイルス活性を示す⁹⁾。

2.2 スルホン酸オリゴマー類の合成

スルホ基を有するフルオロアルキル基含有オリゴマー類も同様な条件下で合成できる^{13), 14)} (Scheme 4)。

スルホン酸オリゴマー類 (SO_3H) も、水の表面張力を効率よく低下させ、CMC に相当する明確なブレイクポイントを示す。さらに、これらオリゴマー類は気/液 (水) 界面にて安定な単分子膜をも形成する¹⁵⁾。特に、 SO_3H オリゴマー類は *in vitro* の系において、アクリル酸オリゴマー類に比べ著しく高い高選択的な抗エイズウイルス活性を示した^{13), 14)}。アクリル酸オリゴマーよりスルホン酸オリゴマー類において酸性度が高く、正に帯電したエイズウイルス表面との静電的な相互作用がより高まるためと考えている¹³⁾。

2.3 アクリルアミドオリゴマー類の合成

アクリロイルモルホリン (ACMO), N,N-ジメチルアクリルアミド (DMAA), N-イソプロピルアクリルア

Scheme 5

ミド (NIPAM) 等のアクリルアミドモノマー類を過酸化フルオロアルカノイルと反応させることにより、ノニオンタイプの含フッ素アクリルアミド系高分子界面活性剤を合成することができる^{16), 17)} (Scheme 5)。

アクリルアミドオリゴマー類において、NIPAM オリゴマーが汎用の有機溶媒に可溶で水に不溶となるのに対し、ACMO および DMAA オリゴマー類は水さらには汎用の有機溶媒に可溶である。

一連のアクリルアミドオリゴマー類は、水もしくは m-キシレンの表面張力を効率よく低下させ、水では CMC に相当する明確な break point を示すことから、これら溶媒中での分子集合体の形成が示唆される^{16), 17)}。

一方、N-ビニルピロリドン (NVP) を過酸化フルオロアルカノイルと直接反応させると、NVP から過酸化物への一電子移動反応のためオリゴメライゼーションは進行し

Single Electron Transfer Reaction from NVP to Peroxide

Radical Cooligomerization of NVP and ACA with Peroxide

Scheme 6

Scheme 7

ない¹⁸⁾。しかし、アクリル酸をモノマーとすることにより N-ビニルピロリドン-アクリル酸コオリゴマーが合成できた¹⁸⁾ (Scheme 6)。

これらアミドオリゴマー類は、水中で分子集合体を形成し、カルシウムイオン等の金属イオンを予想をはるかに超えて取り込むことができる^{18), 19)}。

アクリルアミドオリゴマー類として、ジアセトンセグメントを有するオリゴマーの合成も可能である²⁰⁾ (Scheme 7)。

特に、このジアセトンオリゴマー類が形成する分子集合体は、メチレンブルー等の親水性色素²⁰⁾さらには化学発光物質のルミノール²¹⁾をゲスト分子として特異的に認識する。これについては 4・3 で紹介する。

2・4 ヒドロキシ基含有オリゴマー類の合成

一般に、過酸化フルオロアルカノイルはヒドロキシ基を有する化合物に対して高い反応性を示す²²⁾。例えば、過酸化フルオロアルカノイルは、室温下においてもメタノールからの求核反応を容易に受ける²³⁾ (Scheme 8)。

Scheme 8

しかし、2-ヒドロキシアセチルメタクリレート (HEMA) と過酸化フルオロアルカノイルとの反応では、求核反応は進行せず、ラジカルプロセス反応が進行して収率よくフルオロアルキル基含有 2-ヒドロキシアセチルメタクリレートオリゴマーが得られた²³⁾ (Scheme 9)。

HEMA 以外に種々のヒドロキシ基を有するオリゴマー類の合成が過酸化フルオロアルカノイルを用いることにより可能である^{24)~26)} (Scheme 10)。

フルオロアルキル基含有ビニルアルコールオリゴマー

Scheme 9

Scheme 10

Scheme 11

類も、対応する酢酸ビニルオリゴマー類を酸性条件下、加メタノール分解により合成できる²⁷⁾ (Scheme 11)。

ビニルアルコールオリゴマーは水に不溶となるものの、汎用の有機溶媒に可溶であるが、含フッ素 HEMA オリゴマーはあらゆる溶媒に不溶である。

ジオールもしくはトリオール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 $[\text{R}_\text{F}\text{-(DHEAA)}_n\text{-R}_\text{F}$, $[\text{R}_\text{F}\text{-(NAT)}_n\text{-R}_\text{F}]$ 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できる^{24)~26)}。これは、ジオールもしくはトリオールセグメント間の分子間水素結合さらにはオリゴマー末端に導入されたフルオロアルキルセグメント間の凝集作用が相乗的に作用し、ゲルを形成するものと考えられる。

2.5 ベタイン型オリゴマー類の合成

末端にフルオロアルキル基が導入されたヒドロキシ基含有オリゴマーにおいて、フルオロアルキル基同士の凝集効果さらには分子間水素結合が相乗的に作用してゲルを形成する。従って、分子間水素結合の代わりにイオン相互作用を付与することにより、ゲル化能を有するフル

オロアルキル基含有オリゴマー類が期待できる。そこで、同一分子中にカチオンおよびアニオンセグメントを有するベタイン型基質として 2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸 (AMPS) に注目し、過酸化フルオロアルカノイルとの反応を検討した^{28), 29)}。

その結果、フルオロアルキル基が末端に導入された 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

Scheme 12

(AMPS) が温和な条件下で合成できた²⁸⁾ (Scheme 12)。

これらベタイン型オリゴマーは、対応するフッ素を含まないオリゴマー $[-(\text{AMPS})_n-]$ が水をゲル化しないのに対し、非架橋条件下にもかかわらず水およびメタノール、エタノール、DMF、DMSO 等の水溶性極性有機溶媒をゲル化させる。これは、オリゴマー末端のフルオロアルキルセグメント同士の凝集作用とベタインセグメント間でのイオン相互作用が相乗的に作用するためと考えられる^{28), 29)}。詳しくは3・4をご覧ください。

さらに、AMPS オリゴマー類は、興味深いことに高選択的な抗エイズウイルス活性を示し²⁹⁾、抗ヘルペスウイルス活性をも示す³⁰⁾。

ベタイン型基質として、2-(3-アクリルアミドプロピ

ルジメチルアンモニオ) エタノエート (APDMAE) を用いることによっても、フルオロアルキル基含有ベタイン型オリゴマー類が合成できる³¹⁾ (Scheme 13)。

含フッ素 APDMAE オリゴマー類は、水さらにはメタノールに可溶で、フルオロアルキル基の鎖長が短いものはゲルを形成しない。ベタインセグメント間でのイオンの相互作用が、先に示した AMPS オリゴマーよりも低いと思われる。しかし、フルオロアルキル基が長いオリゴマーにおいては、フッ素同士の凝集効果がより高まり水をゲル化することができる。

2・6 リンセグメントを有するオリゴマー類の合成

一般に、有機リン化合物は難燃性、防錆性等の性質を示すものが多い³²⁾。そこで、リン酸セグメント、ホスホ

Scheme 13

Scheme 14

ン酸セグメント, ホスホネートセグメントおよびホスホニウム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類の合成を行った^{33)~35)} (Scheme 14)。

これら一連のリンセグメントを有するオリゴマー類において, リン酸セグメントを有する PEM オリゴマー類は, 水中でゲルに類似した挙動を示すのに対し, ホスホン酸 (VPA) もしくはホスホネートセグメントを有するオリゴマー類 (DEVP) は水もしくは有機溶媒に可溶となる。これは, 末端フルオロアルキル基同士の凝集作用以外に, リン酸セグメント同士の分子間水素結合が立体的に強く作用するためであろう^{33), 34)}。

リン酸セグメントを有する含フッ素オリゴマー類が高選択的な抗エイズウイルス活性を示す。一方, ホスホニウムセグメントを有する含フッ素オリゴマー類は, 汎用の有機溶媒に対して高い溶解性と界面活性な性質を示し, 特に黄色ブドウ球菌に対して高い抗菌活性をも示す^{33)~36)}。

2.7 イソシアナトセグメントを有するオリゴマー類の合成

一般に, イソシアナト化合物は, アミノ基もしくはヒドロキシ基を有する化合物に対して高い反応性を示すため³⁷⁾, イソシアナトセグメントを有するオリゴマー類では種々の基質と容易に架橋反応等の副反応を起こしてしまうことが考えられる。

そこで, 我々はこの反応活性なイソシアナトセグメントが2-ブタノンオキシムでブロックされたメタクリレートモノマーに注目し, 過酸化フルオロアルカノイルによるアクリルアミド類とのコオリゴメル化反応を行い, フルオロアルキル基が末端に導入された IMBO コオリゴマーが比較的よい収率で得られた³⁸⁾ (Scheme 15)。

これらコオリゴマー類は, 水さらには汎用の有機溶媒に可溶であり, 水の表面張力を効率よく低下できることから, フッ素系高分子界面活性剤としても興味深い。特に, 種々の溶媒への溶解性が高いことから, 新しい含フッ素プレオリゴマーとして有望であろう。

実際, 含フッ素 IMBO コオリゴマー類は5-フッ化ウラシルと容易に反応する³⁸⁾ (Scheme 16)。この5-フッ化ウラシルセグメントが導入された含フッ素オリゴマー類は, オリゴ DNA と強い相互作用を示すことがエチジウムブロミドを用いた蛍光分析により分かってきている³⁸⁾。

3 フルオロアルキル基による界面活性

3.1 表面張力

緒言で紹介したように, 含フッ素高分子界面活性剤には3つのタイプが知られている。この中で, フルオロアルキル基をブロック的³⁾あるいは末端のみに導入すると, フルオロアルキルセグメントは効率よく表面に配列

Scheme 15

Scheme 16

Fig. 1 Surface Tension vs. Concentration Curves of Various Oligomer Solutions at 30°C.

できるため、フッ素の効果を低分子界面活性剤と同等に発現する。代表的なフルオロアルキル基を両末端にもつオリゴマー水溶液の表面張力の例を Fig. 1 に挙げる。

AMPS ベタインオリゴマーは別にして、いずれのオリゴマーも、高分子界面活性剤でありながら、表面張力を 20 mN/m 程度にまで低下させ、明確なブレイクポイントが認められる。従って、この濃度で分子集合体を形成すると考えられる。特にフルオロアルキル基を末端のみに有するオリゴマー界面活性剤は、フルオロアルキル基がより緻密に気/液界面に配列出来ると考えられる。

事実、フルオロアルキル基が末端に導入されたスルホン酸オリゴマー類¹³⁾やビニルホスホン酸エステルオリゴマー類³³⁾は、気/液(水)界面で安定な単分子膜を形成する。例えば、 $R_F-(CH_2CH-P(=O)(OEt)_2)_x-(CH_2CH-COOH)_y-R_F$ は分子占有面積が約 $100 \text{ \AA}^2$ であり³³⁾、低分子含フッ素界面活性剤の占有面積 $40 \text{ \AA}^2$ の 2 個分より少し大きい程度である³⁹⁾。

3.2 自己組織化

ところで、森島は、多数の疎水基と親水基が同一鎖上に存在する両親媒性高分子の自己組織化に関して、その構造に依存して (1) closed association によるミセル形成や (2) open association による凝集体形成からの巨視的な相分離やゲル化という低分子界面活性剤には見られない協同的な自己組織化現象を分子内または分子間で示すことを紹介している⁴⁰⁾。また、山岡は化学構造が制御された両親媒性高分子のミセル形成挙動における疎水鎖長とミセル形状について述べている⁴¹⁾。

本稿のフルオロアルキル基含有オリゴマー類は、(1) オリゴマー鎖の両端に疎水性のフルオロアルキル基が存在する、(2) 中央部は親水性基が多数存在する (たとえば、COOH オリゴマーでは 100 個程度) という構造的特徴がある。両端のフルオロアルキル基間の相互作用で連鎖状に集合すれば、1 種の AB ブロック共重合体と類似した組織化の可能性も有る。そこで、オリゴマー水溶液の自己組織化を調べた。

オリゴマー水溶液の粘度を測定した結果、本稿のオリゴマー類は (1) 濃度が増大してもほとんど粘度が上昇しない (COOH, EO, AlAm), (2) ある濃度で粘度が急激に上昇する (SO₃H, APDMAE), (3) 非常に低濃度から粘度が高く、ある濃度でゲル化する (NAT, AMPS) の 3 つのタイプに分類できた。

COOH オリゴマーにおいて、低濃度側では濃度の上昇とともに還元粘度が急激に減少し、ある濃度以上から還元粘度-濃度の関係はほぼ直線になる¹¹⁾。この濃度は、表面張力が一定になる break point とほぼ一致している。これは、濃度の増大に伴いオリゴマー主鎖が linear から random coil へと構造変化をするためであり、従って、界面活性をもたらすオリゴマーは random coil 構造をしていると考えられる。

3.3 COOH オリゴマーのミセル形成

低分子フッ素系界面活性剤は臨界ミセル濃度 (CMC) をもち、ここで一定の数 (会合数) の分子からなるミセルを形成する。一方、COOH オリゴマーも表面張力-濃度曲線に明確な break point が認められたことから、ミセルのような会合体を形成していることが示唆される。

Fig. 2 Relationships between $I/I_{C_6H_6}$ and Concentration of Fluoroalkyl End-capped Acrylic Acid Oligomers (COOH) at 30°C.

阿部らは COOH オリゴマーおよびビニルトリメチルシランとのコオリゴマーについて光散乱により調べ、溶液の散乱強度はある濃度で急激に増大し、その濃度より分子集合体が形成されることを示す結果を得ている¹¹⁾。

この分子集合体を動的散乱により検討すると、散乱光強度の角度依存性が非常に大きく、散乱光間で干渉が生じるほど大きな分子集合体であった。そこで、Zimm Plot 法により集合体の形状を検討した¹²⁾。会合数 N と慣性半径 R_G の結果を Table 1 に示す。

フルオロアルキル基を持たないアクリル酸ホモオリゴマーと比較すると、 R_F 鎖長が長くなると分子の疎水性が増すために凝集力が増加し会合数は大きくなっている。

さらに Zimm Plot 法から求めた分子内干渉因子 ($P(\theta)$) の角度依存性から分子集合体の形状および大きさを検討し、COOH オリゴマーが水溶液中で形成する分子集合体の形状は、フルオロアルキル基 (R_F) 同士が van der Waals 力により凝集した回転楕円体に近似できる事が示されている。一方、単純なポリアクリル酸は球あるいはほぼ球に近い回転楕円体であった。このことから、両末端に存在するフルオロアルキル基間の疎水性相互作用 (凝集力) によりミセルを形成するが、親水部がコイル状をしているため回転楕円体のミセルとなる。山岡の長鎖アルキル基を末端に持つポリビニルエーテルは円盤状会合体を形成するのと比較すると面白い¹¹⁾。

ビレン蛍光プローブ法により分子集合体内部の微視的極性を検討すると、ビレンは分子集合体内に可溶化され CMC を境に I_1/I_3 は減少した。しかし、SDS ミセル可溶化時の値と比べると I_1/I_3 値は大きく、オリゴマーミセル内部は低分子界面活性剤のミセルほど疎水的環境ではないらしい¹¹⁾。

3.4 フルオロアルキル基の相互作用によるゲル形成

ところで、AMPS 単独オリゴマー $[-(AMPS)_n-]$ の 0.5 M NaHPO₃ 溶液の GPC による分子量 ($\overline{M}_w$) は 5400、分散比は $(\overline{M}_w/\overline{M}_n) = 3.25$ であるのに対し、フルオロアルキル基含有 AMPS オリゴマー類の分子量は、1 万から 2 万レベルの値を示し、分散比 $(\overline{M}_w/\overline{M}_n)$ も 20~280 という多分散の値を与える。これはフルオロアルキル基が存在する事でオリゴマー同士が互いに凝集しやすい

ことを示唆している²⁸⁾。

フルオロアルキル基含有 AMPS オリゴマーの凝集・多分散の傾向は、粘度測定からも明らかで、0.5 g/dm³ もしくは 1.0 g/dm³ 以上の濃度で急激に粘度が上昇し、長時間超音波を照射するか 50 °C 以上に加熱すると最終的にゲルを形成する。しかし、高濃度でも温度に注意深く調製すると粘度は非常に高いが均一な溶液となる。

粘弾性の立場から溶液を分類すると、周波数 ω に対する貯蔵弾性率 G' と損失弾性率 G'' の相対的關係⁴²⁾ から、 G' が常に G'' より大きいものがゲルであり、周波数によって逆転する場合は一見ゲルに見えても濃厚溶液とされている。そこで、低温で調製した $R_F = C_3F_7$ の AMPS ベタイン溶液 (0.5, 5, 10%) の周波数依存性を調べた結果、いずれの濃度でも常に $G'' > G'$ であり、ゲル形成濃度以上である 10% 溶液もゲルではなく濃厚溶液であった⁴³⁾。

しかし、10% の試料について測定周波数を固定し、温度を変化させて詳細に検討すると、温度上昇させていく途中、52 °C で両者の逆転 ($G' > G''$) が起こり、ゲル

Fig. 3 Effects of Temperature on G' , G'' and $\tan \delta$ of 10% Solution of AMPS Oligomer ($R_F = C_3F_7$) at Constant ω (10 rad/s).

Table 1 Aggregation Number (N) and Radius of Gyration (R_G) of Fluoroalkyl End-Capped COOH Oligomers at 30 °C.

Oligomer	N	R_G/nm
$R_F = C_3F_7OCF(CF_3)$	8	95.3
$R_F = C_3F_7OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)$	52	119
PAA	12	23.7

PAA : Polyacrylic acid

Fig. 4 Schematic Illustration of Gelation of Fluoroalkyl End-capped AMPS Oligomers.

に変化した (Fig. 3)。いったん形成されたゲルは温度を降下させても壊れることはない⁴³⁾。一方、AMPS 単独オリゴマーや中央部にブロック的にフルオロアルキル基を有する AMPS オリゴマーは加熱しても全くゲル化しない。

ゲル化のドライビングフォースは Fig. 4 に示すように、ベタインセグメント間でのイオン相互作用に加えて、オリゴマー末端のフルオロアルキル基同志の凝集作用の相乗作用であると考えられる。フルオロアルキル基の疎水性相互作用による凝集効果がゲル化に重要な役割をしていることを示す興味深い例であろう。

2 次的なフルオロアルキルセグメントの凝集作用を効率よく発現させるためには、1 次相互作用として分子間水素結合も有効であり、NAT トリオールオリゴマーは非常に強固なゲルを形成し、水以外に DMF, DMSO 等の有機溶媒中でゲルを形成する²⁵⁾。

トリオールオリゴマー以外に、モノオールセグメントを含むオリゴマー²⁴⁾やリン酸セグメントを有するオリゴマー類²⁴⁾もゲルに類似した挙動を示す。

以上を総合して、オリゴマー型界面活性剤の水溶液中での組織化を次のように考えている。親水基を Z とすると、濃度とともにオリゴマーは random coil 構造へと変化し、Z が主鎖に近い場合 (COOH, EO, AIAm) は静電的な反発や水和などで分子同志の絡み合いは妨げられ粘度は大きく上昇しない。この場合、フルオロアルキル基の疎水性相互作用により会合し、ミセルを形成する。一方、主鎖との間にカルボエトキシ基などを挟んで親水基がある場合、静電的な反発が弱められオリゴマー鎖の絡み合いが可能となり、見かけの分子量が増大して高粘度化する。特に、イオン相互作用や水素結合などが

存在すると、低濃度からオリゴマーのペアリングにより高分子量化し、続いてフルオロアルキル基間の疎水性相互作用でゲル化に至ると説明される。

4 フルオロアルキル基含有アミド型オリゴマー類の特異機能

アミドセグメントを有する含フッ素オリゴマー類は水のみではなく有機溶剤にも可溶である。アミド基間にも相互作用が期待できるので、フルオロアルキル基同志の 2 次相互作用による会合体形成の可能性がある。事実、フルオロアルキル基を末端に有するアミドオリゴマーでは特異な現象が認められている。

4.1 Ca^{2+} イオン捕捉能

ポリアクリル酸は Ca^{2+} のような多価イオンに対するキレート能を持つが、結合比は 1 官能基 (モノマー) あたり理論値で 0.5 しかない。フルオロアルキル基含有 COOH オリゴマーの Ca^{2+} 捕捉能も同程度である。ところが、フルオロアルキル基含有 N-アルキルアクリルアミドオリゴマー類¹⁷⁾やビニルピロリドンとアクリル酸とのコオリゴマー類¹⁸⁾は、CMC 以上の濃度で予想を遙かに上回る結合比 (Ca^{2+} 捕捉能) を示した。アミド結合の関与の可能性もあるが、フルオロアルキル基のないアミドオリゴマーやポリビニルピロリドンなどでは結合比は大きくならない。詳細な機構はまだ不明である。

4.2 オリゴマーゲルの金属イオン捕捉

長田らは架橋した AMPS ゲルが金属イオンに対し高い吸着性を示すと報告している⁴⁰⁾。金属イオンに配位可能な OH 基を持つトリオール (NAT) オリゴマーゲルの Cr^{3+} イオン捕捉能を求めると、大体初期 Cr^{3+} イオンの 40% が捕捉され、ゲル形成濃度が低いオリゴマー

ほど高い捕捉能を示す²⁰⁾。一方、 Cr^{3+} を捕捉したゲルを乾燥した後、水と接触させると捕捉された Cr^{3+} の大体20%が水中に放出されてくる。なお、幾つかのOH基含有オリゴマーゲルも同様な Cr^{3+} イオン捕捉を示す。従って、金属捕捉にはOHも重要な役割を果たしていると思われる。

4.3 有機分子の選択的認識

フルオロアルキル基が末端に導入されたジアセトン(DOBAA)オリゴマーは汎用の有機溶媒に可溶で、 m -キシレンの表面張力を15 mN/mにまで低下させ、明確なbreak pointがある²⁰⁾。 $\text{R}_F = \text{CF}(\text{CF}_3)\text{OC}_3\text{F}_7$ の含フッ素DOBAAオリゴマーの静的光散乱測定から、このオリゴマーは m -キシレン中で10量体程度の分子集合体を形成することが分かっている。このオリゴマー集合体による種々の化合物の認識能について検討した。

4.3.1 色素の選択的認識

色素分子の液/液抽出を検討した結果、含フッ素DOBAAオリゴマーは短時間でメチレンブルーをほぼ定量的に水相から有機相に抽出した。一方、フッ素を含まないオリゴマー $[-(\text{DOBAA})_n-]$ では全く抽出できない。種々の親水性色素の抽出結果についてTable 2に示した²⁰⁾。

含フッ素DOBAAオリゴマーはメチレンブルー以外に、メチルオレンジ、アクリフラビン塩酸塩、3-アミノフェニルボロン酸等の化合物を効率よく抽出するが、4-

ヒドロキシアゾベンゼン-4'-スルホン酸ナトリウム塩等は全く抽出できない。これは、DOBAAオリゴマーが形成する分子集合体は、 $-\text{NMe}_2$ 基もしくは $-\text{NH}_2$ 基を有する化合物のみを特異的に認識することを示す。

4.3.2 ルミノールの認識

$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 存在のもとで、塩基性条件下で過酸化水素により化学発光するルミノールもアミノ基を有している。そこで、DOBAAオリゴマー存在下におけるルミノールの化学発光を検討してみると²¹⁾、オリゴマーを存在させない系およびフッ素を持たない $[-(\text{DOBAA})_n-]$ 存在下における発光系に比べ、含フッ素DOBAAオリゴマー存在下ではルミノールの化学発光量が著しく高まった。

一方、 $-\text{NMe}_2$ 基や $-\text{NH}_2$ 基を持たないルシゲニンの場合、含フッ素DOBAAオリゴマー存在下でも $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ のみの系とほとんど発光量は変わらない。これらのことから、含フッ素DOBAAオリゴマーが形成する分子集合体はルミノールを認識して集合体内部に取り込み、ルミノール近傍の環境がより疎水的になって発光量が高まったと思われる。

4.3.3 チトクロームcの固定化

触媒としてチトクロームcを用いると、ルミノールの化学発光量が著しく高まる⁴⁵⁾。そこで、含フッ素DOBAAオリゴマー存在下でチトクロームcを触媒としたルミノールの化学発光についても調べてみると、含

Table 2 Solvent Extraction of Hydrophilic Compounds by Fluoroalkyl End-Capped DOBAA Oligomers.

Run	Hydrophilic compounds	λ max(nm)	Extractability(%)
1	Methylene Blue	644	97
2	Methyl Orange	463	74
3	4-Hydroxyazobenzen-4'-sulfonic Acid Na Salt	362	0
4	2,4-Dihydroxyazobenzen-4'-sulfonic Acid Na Salt	387	0
5	Acridine Hydrochloride	449	54
6	Acridine Hydrochloride	193	0
7	Lucigenin	430	0
8	3-Aminophenylboronic Acid	294	80
9	Phenylboronic Acid	195	0
10	4-Methoxyphenylboronic Acid	234	0

Table 3 Light Intensity of Luminol in the Presence of Fluoroalkyl End-Capped DOBAA Oligomers.

Catalyst	Light intensity ($\times 10^3$ counts/30min)	
	no oligomer	with oligomer
$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6/\text{H}_2\text{O}_2$	26	2074
Cytochrome c/ H_2O_2	278	151

フッ素 DOBAA オリゴマーを添加すると意外にもチトクローム *c* 単独による発光量よりも低下した⁴⁶⁾。

含フッ素 DOBAA オリゴマーを有機相に、チトクローム *c* を水相に用いた液/液抽出から、含フッ素 DOBAA オリゴマーはチトクローム *c* と強く相互作用しチトクローム *c* を固定化 (不溶化) することが判った⁴⁷⁾。一方、フッ素を含まない DOBAA オリゴマーでは、固定化は起こらない。チトクローム *c* レダクターゼ、アルブミン、HRP (horse radish peroxidase) などでは、オリゴマーとの相互作用は全く見られないことから、含フッ素 DOBAA オリゴマーはチトクローム *c* と特異的に相互作用している。なお、この固定化チトクローム *c* はグアヤコールの過酸化水素による酸化反応⁴⁸⁾を触媒する。

5 おわりに

従来、長鎖のフルオロアルキル基を有する化合物の界面活性剤への応用は、撥水性や撥油性を発現させることにその興味が集中していた。しかし、本稿で示したように、高分子鎖の両末端にフルオロアルキルセグメントを導入することにより、含フッ素高分子化合物を新しいタイプの高分子界面活性剤として展開可能であることが分かった。すなわち、これら含フッ素高分子化合物は、フルオロアルキルセグメントの強い凝集作用により分子集合体を形成し、さらにはイオン相互作用もしくは分子間水素結合がフッ素の凝集作用をアシストすることによりゲル形成にまで至る。特に、アミド基を有する含フッ素オリゴマーが形成する分子集合体は、 Ca^{2+} 等の金属イオンを強く捕捉し、メチレンブルー等の色素分子やルミノール等の化学発光物質を特異的に認識する。

従来のフッ素化学では、このフッ素の凝集作用を活かした材料の開発に関しては報告がなされていない。フッ素の凝集力により形成される分子集合体には特異的な分子認識の能力を有するものもあり、今後はその構造を明らかにして行くとともに、新しい反応場を構築できる機能性材料としての応用についても検討して行きたい。

(受付: 2000 年 5 月 31 日, 受理: 2000 年 6 月 30 日)

文 献

- 1) “フッ素系ポリマーの開発と用途展開—高性能、高機能性新フッ素樹脂の開発と応用—”, 技術情報協会 (1991).
- 2) D. Cochran, P. Hendlinger, A. Laschewsky, *Colloid Polym. Sci.*, **273**, 1138 (1995).
- 3) a) H. Sawada, E. Sumino, M. Oue, M. Mitani, H. Nakajima, M. Nishida, Y. Moriya, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 143 (1994); b) H. Sawada, E. Sumino, M. Oue, M. Baba, T. Kira, S. Shigeta, M. Mitani, H. Nakajima, M. Nishida, Y. Moriya, *J. Fluorine Chem.*, **74**, 21 (1995).
- 4) 谷崎義治, 油化学, **34**, 973 (1985).
- 5) P. Anton, O. Koberle, A. Laschewsky, *Makromol. Chem.*, **194**, 1 (1993).
- 6) H. Sawada, M. Nakayama, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 677 (1991).
- 7) H. Sawada, Y.-F. Gong, Y. Minoshima, T. Matsumoto, M. Nakayama, M. Kosugi, T. Migita, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 537 (1992).
- 8) H. Sawada, Y. Minoshima, H. Nakajima, *J. Fluorine Chem.*, **65**, 169 (1992).
- 9) a) H. Sawada, N. Itoh, T. Kawase, M. Mitani, H. Nakajima, M. Nishida, Y. Moriya, *Langmuir*, **10**, 994 (1994); b) H. Sawada, K. Tanba, N. Itoh, C. Hosoi, M. Oue, M. Baba, T. Kawase, M. Mitani, H. Nakajima, *J. Fluorine Chem.*, **77**, 51 (1996).
- 10) Z.-Y. Yang, A. E. Feiring, B. E. Smart, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 4135 (1994).
- 11) J. Nakagawa, K. Kamogawa, H. Sakai, T. Kawase, H. Sawada, J. Manosroi, A. Manosroi, M. Abe, *Langmuir*, **14**, 2055 (1998).
- 12) J. Nakagawa, K. Kamogawa, N. Momozawa, H. Sakai, T. Kawase, H. Sawada, Y. Sano, M. Abe, *Langmuir*, **14**, 2061 (1998).
- 13) H. Sawada, A. Ohashi, M. Baba, T. Kawase, Y. Hayakawa, *J. Fluorine Chem.*, **79**, 149 (1996).
- 14) H. Sawada, A. Ohashi, M. Baba, T. Kawase, Y. Hayakawa, “*Biomedical Functions and Biotechnology of Natural and Artificial Polymers*”, ed by M. Yalpani, ATL Press, 1996, p207.
- 15) 沢田英夫, 大橋朝妃, 吉水道朗, 京兼 純, 川瀬徳三, 吉野勝美, 材料技術, **15**, 25 (1997).
- 16) H. Sawada, T. Kawase, Y. Ikematsu, Y. Ishii, M. Oue, Y. Hayakawa, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 179 (1996).
- 17) a) H. Sawada, Y. Yoshino, Y. Ikematsu, T. Kawase, *Eur. Polym. J.*, **36**, 231 (2000). b) H. Sawada, Y. Yoshino, M. Itoh, T. Kawase, Y. Hayakawa, *J. Fluorine Chem.*, **83**, 183 (1997).
- 18) H. Sawada, T. Kawase, K. Yamashita, Y. Hayakawa, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 827 (1996).
- 19) H. Sawada, K. Yamashita, T. Kawase, T. Tomita, M. Baba, Y. Hayakawa, *J. Fluorine Chem.*, **84**, 155 (1997).
- 20) H. Sawada, Y. Yoshino, M. Kurachi, T. Kawase, K. Takishita, T. Tanedani, *Polymer*, **41**, 397 (2000).
- 21) H. Sawada, Y. Yoshino, T. Kawase, K. Fujimori, *Eur. Polym. J.*, **36**, 1533 (2000).
- 22) H. Sawada, *Chem. Rev.*, **96**, 1779 (1996).
- 23) H. Sawada, Y.-F. Gong, T. Matsumoto, M. Kosugi, T. Migita, *Chem. Lett.*, 531 (1992).
- 24) 沢田英夫, 吉野美子, 池末由香, 川瀬徳三, 日本油化学会誌, **48**, 601 (1999).
- 25) H. Sawada, T. Tanimura, S. Katayama, T. Kawase,

- J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1391 (1997).
- 26) H. Sawada, Y. Nakamura, S. Katayama, T. Kawase, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **70**, 2839 (1997).
- 27) H. Sawada, K. Yamaguchi, M. Mitani, H. Nakajima, M. Nishida, Y. Moriya, *Polymer*, **35**, 444 (1994).
- 28) H. Sawada, S. Katayama, Y. Nakamura, T. Kawase, Y. Hayakawa, M. Baba, *Polymer*, **39**, 743 (1998).
- 29) H. Sawada, S. Katayama, Y. Ariyoshi, T. Kawase, Y. Hayakawa, T. Tomita, M. Baba, *J. Mater. Chem.*, **8**, 1517 (1998).
- 30) M. Fujiwara, N. Ashida, M. Okamoto, T. Mizuta, T. Ide, Y. Hanasaki, K. Katsuura, H. Sawada, S. Shigeta, K. Konno, T. Yokota, M. Baba, *Antiviral Res.*, **38**, 141 (1998).
- 31) H. Sawada, M. Umedo, T. Kawase, T. Tomita, M. Baba, *Eur. Polym. J.*, **35**, 1611 (1999).
- 32) 橋本 悟, 材料技術, **6**, 206 (1997).
- 33) H. Sawada, D. Tamada, T. Kawase, Y. Hayakawa, M. Baba, *Macromolecules*, **30**, 6706 (1997).
- 34) H. Sawada, D. Tamada, T. Kawase, Y. Hayakawa, K. Lee, J. Kyokane, M. Baba, *J. Appl. Polym. Sci.*, in press.
- 35) 沢田英夫, 河井義和, 杉谷 正, 渡辺 努, 川瀬徳三, 色材, **71**, 686 (1998).
- 36) H. Sawada, Y. Ikematsu, T. Kawase, Y. Hayakawa, M. Sugiya, T. Watanabe, *J. Jpn. Res. Institute Mater. Technol.*, **16**, 257 (1998).
- 37) S. Ozaki, *Chem. Rev.*, **72**, 457 (1972).
- 38) H. Sawada, K. Ikeno, T. Kawase, *Eur. Polym. J.*, **36**, 2051 (2000).
- 39) Fluorinated Surfactants : Synthesis · Properties · Applications ; E. Kissa (Ed.), Surfactant Science Series, Vol. 50, Marcel Dekker (1994).
- 40) a) 森島洋太郎, 表面, **34**, 672 (1996). b) 森島洋太郎, 日本油化学会誌, **45**, 951 (1996).
- 41) 山岡仁史, 松本幸三, 松岡秀樹, 中野 実, 表面, **38**, 79 (2000).
- 42) 西成勝好, 矢野俊正編著, 「食品ハイドロコロイドの科学」, 朝倉書店, 1990.
- 43) T. Kawase, E. Miyoshi, K. Nishinari, H. Sawada, S. Katayama, submitted to *Langmuir*.
- 44) Y. Osada, M. Takase, *Nippon Kagaku Kaishi*, 1983, 439.
- 45) T. Miyazawa, K. Yasuda, K. Fujimoto, *Anal. Lett.*, **20**, 915 (1987).
- 46) 沢田英夫, 平田裕子, 川瀬徳三, 藤森 憲, 日本化学会第78春季年会講演要旨集 I, 4B1 34, p.128 (2000).
- 47) H. Sawada, Y. Hirata, T. Kawase, K. Fujimori, *J. Fluorine Chem.*, in press.
- 48) S. Marklund, P. -I. Ohlsson, A. Opara, K. -G. Paul, *Biochim. Biophys. Acta*, **350**, 304 (1974).

日本油化学会誌本号掲載 論文要旨

[総説] フルオロアルキル基の凝集効果が活かされた
新しいフッ素系高分子界面活性剤沢田 英夫^{*1}・川瀬 徳三^{*2}^{*1} 奈良工業高等専門学校物質化学工学科

(〒639-1080 奈良県大和郡山市矢田町 22)

^{*2} 大阪市立大学生生活科学部

(〒558-8585 大阪府大阪市住吉区杉本)

過酸化フルオロアルカノイルをキーマテリアルとすることにより、カルボキシル基、スルホ基、アミド基、ヒドロキシ基、ベタインセグメント、リンセグメント、あるいはブロック化イソシアナト基を有する一連のフルオロアルキル基が末端に導入されたオリゴマー類が合成できる。これら一連のフルオロアルキル基含有オリゴマー類は水さらには汎用の有機溶媒に可溶となり、低分子含フッ素界面活性剤と同様、これら溶媒の表面張力を効率よく低下でき、さらにブレイクポイントが存在するなど非常に界面活性である。このことは、自己組織化による分子集合体の形成を示唆する。光散乱測定により、カルボキシル基を有するフルオロアルキル基が末端に導入されたオリゴマーは回転楕円体ミセルを形成することがわかった。一方、ヒドロキシ基やベタインセグメントを有するオリゴマーでは、水素結合やベタインセグメント間のイオン相互作用に加えて末端のフルオロアルキル基同士の疎水性相互作用による凝集効果によりゲルを生成する。

さらに、フルオロアルキル基含有アクリルアミド型オリゴマーが示す興味深い機能の例として、特異的な Ca^{2+} イオン捕捉能、 Cr^{3+} イオン捕捉、メチレンブルーやリノールのような NH_2 基や NMe_2 基をもつ有機色材の選択的認識、およびチトクローム c の固定化について紹介している。これらの機能は末端のフルオロアルキル基間の相互作用により生じた分子会合体によると説明される。

(連絡者：沢田英夫) Vol.49, No.10, 1021 (2000)

[総説] 糖型界面活性剤

深田 和宏

東京都立大学大学院理学研究科化学専攻 (〒192-0397 東京都八王子市南大沢 1-1)

アルキルグルコシド、アルキルマルトシド、ショ糖脂肪酸エステル、グルコシド脂肪酸エステルなどの糖型界面活性剤の物理化学的な諸性質に関して、親水性頭部の糖が互いにアノマーの関係にあるもの同士の相違に注目して概説した。

界面活性剤固体あるいは水との2成分系におけるアルキルグルコシドの相挙動は、 α 型と β 型とでは顕著な相違を示す。 β 型のアルキルグルコシドと水との2成分系については、疎水鎖長の効果についても検討され、デシル基を持つものでは0.1wt%から17wt%の濃度域で2相に液-液分離するが、オクチル基やノニル基を持つものは相分離しないことが確かめられている。

デシルグルコシドのミセルは濃度増加にともなって成長し、17wt%以上の濃度ではミセルネットワーク構造が形成されると思われる。他の糖型界面活性剤がつくるミセルに関しても大きさと形状について検討されており、デシルマルトシドおよびオクタノイルグルコシドは α 型と β 型とでは異なった大きさのミセルをつくることが確かめられている。

(連絡者：深田和宏) Vol.49, No.10, 1035 (2000)